



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109627691 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201811456692.5

(22)申请日 2018.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109627691 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(73)专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 王波 张建飞 李紫璇 周小楠

丁克 智强 黄鑫 杨建锋

史忠旗

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 徐文权

(51)Int.Cl.

C08L 63/00(2006.01)

C08K 9/06(2006.01)

C08K 7/26(2006.01)

审查员 余晓兰

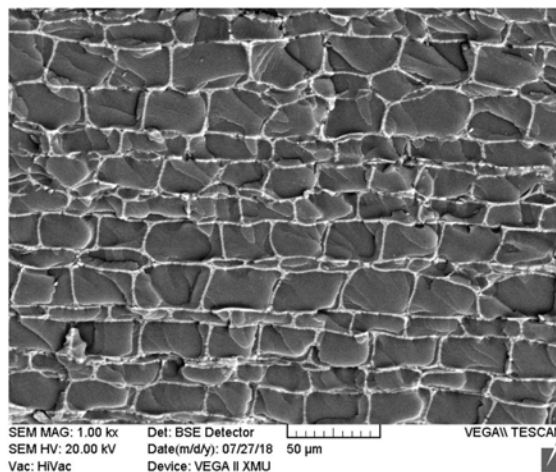
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,该制备方法采用天然木材作为模板,对其进行高温炭化后获得多孔碳材料;再经过高温烧结,SiO₂气体与碳发生原位碳热还原反应,得到了具有木材网状结构的多孔碳化硅陶瓷骨架。再通过真空浸渍法将环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液填充到多孔SiC陶瓷骨架中,经过高温固化,获得碳化硅/环氧树脂复合材料。本发明可通过选择不同种类的木材以及组织部位来调控复合材料中的碳化硅的体积分数;另一方面,复合材料中的多孔碳化硅完全继承了木材的多孔网格状结构,在碳化硅/环氧树脂复合材料中可形成连续的导热网络,同时作为承载骨架,可大幅提高复合材料的热导率、摩擦系数和力学性能。



1. 一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,该碳化硅/环氧树脂复合材料具有“砖泥结构”,通过将环氧树脂、环氧树脂固化剂和促进剂的混合材料浸润至多孔碳化硅骨架中,高温固化后制备得到,其中,碳化硅在碳化硅/环氧树脂复合材料中的体积分数为10vol%~60vol%,具体包括以下步骤:

1) 炭模板的制备:选取不同种类的木材,加工尺寸为(40~60)mm×(8~12)mm×(8~12)mm,放入鼓风干燥箱在80~120℃温度下干燥1~3天,再放入管式炉在1000℃~1200℃下保温2~6h炭化,得到炭模板;

2) 多孔碳化硅陶瓷骨架的制备:将SiO粉末置于坩埚底部,将炭模板置于坩埚中部,再将坩埚放在多功能烧结炉中,通入氩气,在1500℃~1800℃保温1~8小时,进行碳热还原反应生成碳化硅陶瓷骨架,其中SiO和炭模板的质量比为(8~12):1;其中氩气气氛压力为1~20atm,多功能烧结炉中从室温升至1100℃的升温速率为500~700℃/h,从1100℃升温至烧结温度的升温速率为100~300℃/h;

3) 多孔碳化硅骨架表面改性:将步骤2)得到的多孔陶瓷骨架表面打磨平整后,置于含有2~5wt%硅烷偶联剂的无水乙醇中进行表面改性,60~80℃保温2~5h;

4) “砖泥结构”碳化硅/环氧树脂复合材料的制备:将步骤3)表面改性后得到的多孔碳化硅骨架预热到70~90℃;按质量比为1:(0.6~0.9):(0.2~0.4),将环氧树脂、固化剂与促进剂的混合溶液在70~90℃下高速搅拌2~4h,混合均匀后,真空脱泡2~4h;将预热的多孔碳化硅骨架置于环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液中浸渍1~4h;在设定的固化制度下进行固化,得到碳化硅/环氧树脂复合材料,固化制度为:100℃保温2h,升温至150℃保温3h,升温至200℃,保温3h,每个阶段的升温速率均为5℃/min。

2. 根据权利要求1所述的碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中,木材为天然易获取的杉木、松木,炭化工艺特征为从室温到500℃的升温速率为2℃/min,从500℃升温到保温温度的速率为5℃/min。

3. 根据权利要求1所述的碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4)中,环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂或者双酚S型环氧树脂中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4)中,环氧树脂固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐,促进剂为三苯酚。

一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子复合材料领域,具体涉及一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂是一种热固性树脂,具有优异的粘接性、高电绝缘性和耐化学腐蚀性以及低收缩、易加工和低成本等优点,其在胶粘剂、涂料、电子、航天航空、电子封装等领域具有广泛的应用。随着电子器件中的电路系统越来越密集,特别是微电子器件中的散热需求越来越大,亟需具备更高的散热能力的电子封装材料,来消除电子器件积累的热量。但是,环氧树脂属于热的不良导体,导热系数太低,大约在 $0.15\sim 0.25\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$,限制其在电子封装方面的应用,如果能提高其导热性能,用于微电子器件的封装材料,能极大节约产品成本。

[0003] 实现高导热的有效方法是向树脂中添加高导热的无机材料,碳化硅具有高导热、高强度、高模量、耐腐蚀、耐磨损以及耐冲击等优异性能,常被当做填料掺于环氧树脂中制备复合材料。传统的解决方法是往环氧树脂中加入微米或者纳米碳化硅粒子、纤维作为填料,但是细小的粒子、纤维的在复合材料中的分布难以调控,当质量浓度含量低时,无机粒子和纤维孤立分布,在环氧树脂基体中难以形成有效的导热网络和承载骨架,复合材料热导率、耐磨性能和力学性能维持在较低水平;当含量较高时,在基体中的分散性下降,易存在缺陷。相比于传统的制备方法,通过原位气固反应制备得到的多孔碳化硅陶瓷,其完全继承了木材的多孔网格状结构,在碳化硅/环氧树脂复合材料中可形成连续的导热网络,同时作为承载骨架,可大幅提高复合材料的导热性能、摩擦性能和杨氏模量、断裂韧性等力学性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种碳化硅/环氧树脂复合材料及其制备方法,以克服现有技术手段制备环氧树脂复合材料固化后耐热性、质脆、耐摩擦磨损、耐冲击性差和抗应力开裂的等能力明显缺陷。

[0005] 本发明采用如下技术方案来实现的:

[0006] 一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,该碳化硅/环氧树脂复合材料通过将环氧树脂、环氧树脂固化剂和促进剂的混合材料浸润至多孔碳化硅骨架中,高温固化后制备得到,其中,碳化硅在碳化硅/环氧树脂复合材料中的体积分数为 $10\text{vol}\%\sim 60\text{vol}\%$,具体包括以下步骤:

[0007] 1) 炭模板的制备:选取不同种类的木材,加工尺寸为 $(40\sim 60)\text{mm}\times(8\sim 12)\text{mm}\times(8\sim 12)\text{mm}$,放入鼓风干燥箱在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 温度下干燥 $1\sim 3$ 天,再放入管式炉在 $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 下保温 $2\sim 6$ h炭化,得到炭模板;

[0008] 2) 多孔碳化硅陶瓷骨架的制备:将 SiO 粉末置于坩埚底部,将炭模板置于坩埚中

部,再将坩埚放在多功能烧结炉中,通入氩气,在1500℃~1800℃保温1~8小时,进行碳热还原反应生成碳化硅陶瓷骨架,其中SiO和炭模板的质量比为(8~12):1;

[0009] 3) 多孔碳化硅骨架表面改性:将步骤2)得到的多孔陶瓷骨架表面打磨平整后,置于含有2~5wt%硅烷偶联剂的无水乙醇中进行表面改性,60~80℃保温2~5h;

[0010] 4) “砖泥结构”碳化硅/环氧树脂复合材料的制备:将步骤3)表面改性后得到的多孔碳化硅骨架预热到70~90℃;将环氧树脂、固化剂与促进剂的混合溶液在70~90℃下高速搅拌2~4h,混合均匀后,真空脱泡2~4h;将预热的多孔碳化硅骨架置于环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液中浸渍1~4h;在设定的固化制度下进行固化,得到碳化硅/环氧树脂复合材料。

[0011] 本发明进一步的改进在于,步骤1)中,木材为天然易获取的杉木、松木,炭化工艺特征为从室温到500℃的升温速率为2℃/min,从500℃升温到保温温度的速率为5℃/min。

[0012] 本发明进一步的改进在于,步骤2)中,氩气气氛压力为1~20atm,多功能烧结炉中从室温升至1100℃的升温速率为500~700℃/h,从1100℃升温至烧结温度的升温速率为100~300℃/h。

[0013] 本发明进一步的改进在于,步骤4)中,环氧树脂选自双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂或者双酚S型环氧树脂中的任意一种。

[0014] 本发明进一步的改进在于,步骤4)中,环氧树脂固化剂为甲基四氢邻苯二甲酸酐,促进剂为三苯酚。

[0015] 本发明进一步的改进在于,步骤4)中,固化制度为:100℃保温2h,升温至150℃保温3h,升温至200℃,保温3h,每个阶段的升温速率均为5℃/min。

[0016] 本发明进一步的改进在于,步骤4)中,环氧树脂、固化剂与促进剂的质量比为1:(0.6~0.9):(0.2~0.4)。

[0017] 本发明具有如下有益的技术效果:

[0018] 本发明提供了一种碳化硅/环氧树脂复合材料的制备方法,该方法通过复制天然木材有序的多孔网状结构,高温烧结得到相互联通的网状骨架多孔碳化硅陶瓷,通过浸渍树脂法制备碳化硅/环氧树脂复合材料。采用原位气固反应法制备多孔碳化硅陶瓷骨架材料,通过选取不同种类和部位的木材,经过高温炭化后,反应烧结后的多孔陶瓷的气孔率控制在40%~90%;再通过浸渍法将环氧树脂填充到多孔碳化硅陶瓷的孔隙中,获得致密的双连续相碳化硅/环氧树脂复合材料,致密度达到98.5%~99.3%。碳化硅/环氧树脂复合材料中,碳化硅完全继承了木材的多孔网格状结构,形成连续的导热网络,同时作为承载骨架,可大幅提高复合材料的导热性能、摩擦性能和杨氏模量、断裂韧性等力学性能。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例2松木炭化后所得的炭模板的断口SEM图。

[0020] 图2为本发明实施例2炭模板经过原位气固反应之后生成的多孔碳化硅陶瓷的断口SEM图。

[0021] 图3为本发明实施例2碳化硅/环氧树脂复合材料的断口SEM图。

具体实施方式

[0022] 现结合实施例和附图,对本发明作进一步描述,但本发明的实施并不仅限于此。

[0023] 实施例1

[0024] 1.选取天然针叶树木材-松木为原料,机械加工成条状,尺寸为40mm×8mm×8mm,放入鼓风干燥箱干燥1天之后,放入管式炉中在1200℃下保温2h进行高温炭化,得到炭模板,放入多功能炉中进行高温烧结,保温温度为1500℃、保温时间为8h,得到多孔碳化硅陶瓷。

[0025] 2.将多孔碳化硅陶瓷表面研磨平整后,置于含有2wt%硅烷偶联剂的无水乙醇中进行表面改性,60℃保温2h;

[0026] 3.将步骤2表面改性后得到的多孔碳化硅骨架预热到70℃;将双酚A型环氧树脂、固化剂与促进剂按1:0.9:0.2的比例的混合溶液在90℃下高速搅拌2h,混合均匀后,真空脱泡2h;将预热的多孔碳化硅骨架置于环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液中浸渍1h;固化后得到碳化硅/环氧树脂复合材料,致密度为99.1%。

[0027] 实施例2

[0028] 1.选取天然针叶树木材-松木为原料,机械加工成条状,尺寸为50mm×10mm×10mm,放入鼓风干燥箱干燥2天之后,放入管式炉中在1000℃下保温4h进行高温炭化,得到炭模板,放入多功能炉中进行高温烧结,保温温度为1700℃、保温时间为5h,得到多孔碳化硅陶瓷。

[0029] 2.将多孔碳化硅陶瓷表面研磨平整后,置于含有5wt%硅烷偶联剂的无水乙醇中进行表面改性,80℃保温5h;

[0030] 3.将步骤2表面改性后得到的多孔碳化硅骨架预热到90℃;将双酚A型环氧树脂、固化剂与促进剂按1:0.8:0.3的比例的混合溶液在70℃下高速搅拌4h,混合均匀后,真空脱泡4h;将预热的多孔碳化硅骨架置于环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液中浸渍3h;固化后得到碳化硅/环氧树脂复合材料,致密度为99.3%。

[0031] 实施例3

[0032] 1.选取天然针叶树木材-杉木为原料,机械加工成条状,尺寸为60mm×12mm×12mm,放入鼓风干燥箱干燥3天之后,放入管式炉中在1000℃下保温6h进行高温炭化,得到炭模板,放入多功能炉中进行高温烧结,保温温度为1800℃、保温时间为1h,得到多孔碳化硅陶瓷。

[0033] 2.将多孔碳化硅陶瓷表面研磨平整后,置于含有2wt%硅烷偶联剂的无水乙醇中进行表面改性,80℃保温4h;

[0034] 3.将步骤2表面改性后得到的多孔碳化硅骨架预热到80℃;将双酚A型环氧树脂、固化剂与促进剂按1:0.6:0.4的比例的混合溶液在80℃下高速搅拌4h,混合均匀后,真空脱泡4h;将预热的多孔碳化硅骨架置于环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液中浸渍2h;固化后得到碳化硅/环氧树脂复合材料,致密度为99.0%。

[0035] 实施例4

[0036] 1.选取天然针叶树木材-杉木为原料,机械加工成条状,尺寸为50mm×10mm×10mm,放入鼓风干燥箱干燥2天之后,放入管式炉中在1100℃下保温4h进行高温炭化,得到炭模板,放入多功能炉中进行高温烧结,保温温度为1600℃、保温时间为7h,得到多孔碳化

硅陶瓷。

[0037] 2.将多孔碳化硅陶瓷表面研磨平整后,置于含有2wt%硅烷偶联剂的无水乙醇中进行表面改性,80℃保温2h;

[0038] 3.将步骤2表面改性后得到的多孔碳化硅骨架预热到80℃;将双酚A型环氧树脂、固化剂与促进剂按1:0.7:0.3的比例的混合溶液在70℃下高速搅拌3h,混合均匀后,真空脱泡3h;将预热的多孔碳化硅骨架置于环氧树脂、促进剂和固化剂的混合溶液中浸渍1h;固化后得到碳化硅/环氧树脂复合材料,致密度为98.5%。

[0039] 实施例5

[0040] 环氧树脂为双酚F型环氧树脂,其他工艺参数与实施例2相同,最终制得的碳化硅/环氧树脂复合材料的致密度为99.2%。

[0041] 实施例6

[0042] 环氧树脂为双酚S型环氧树脂,其他工艺参数与实施例4相同,最终制得的碳化硅/环氧树脂复合材料的致密度为99.1%。

[0043] 图1为本发明实施例2所得的炭模板的断口SEM图。如图所示,松木经过高温炭化后,细胞壁间层消失、变薄、细胞腔变大且孔隙分布均匀、轮廓清晰,内壁光滑,平整,相互连接。

[0044] 图2为本发明实施例2所得的多孔碳化硅骨架的断口SEM图。如图所示,经过气固原位反应之后得到的多孔碳化硅完整的继承了炭模板的结构,原来光滑的表面反应后变成了碳化硅晶粒。

[0045] 图3为本发明实施例2碳化硅/环氧树脂复合材料的断口SEM图。如图所示,环氧树脂已均匀地浸渍到多孔碳化硅骨架中,多孔纳米碳化硅完全继承了木材的多孔网格状结构,同时碳化硅和环氧树脂界面结合紧密,结构完整有序。

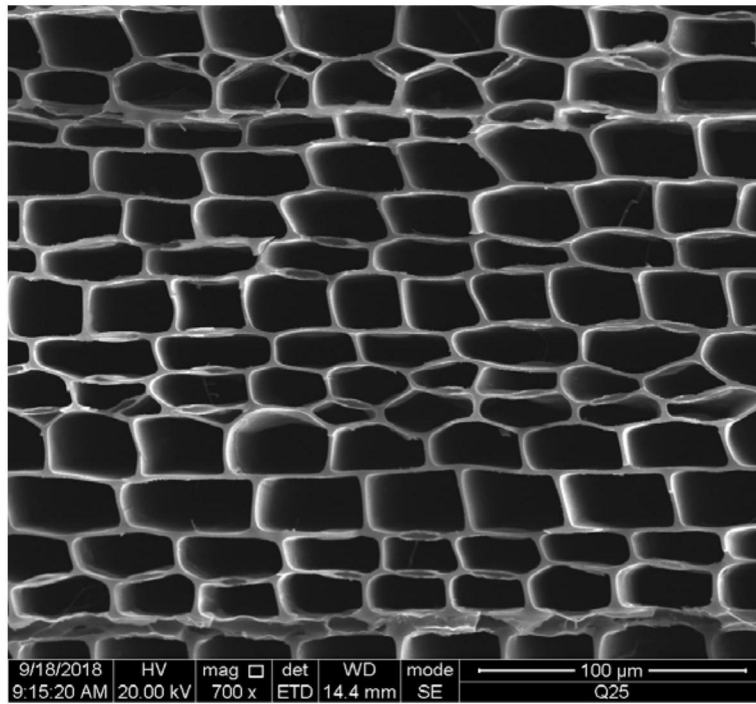


图1

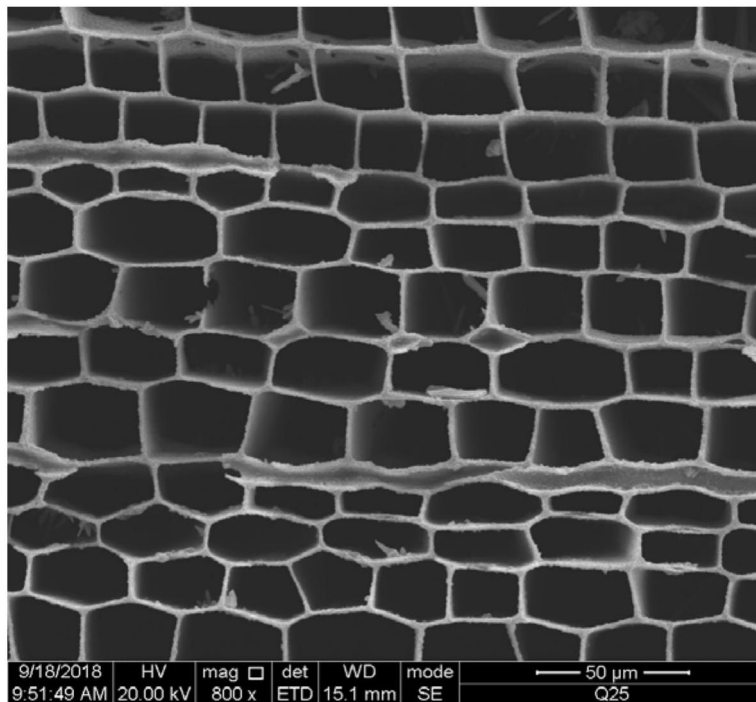


图2

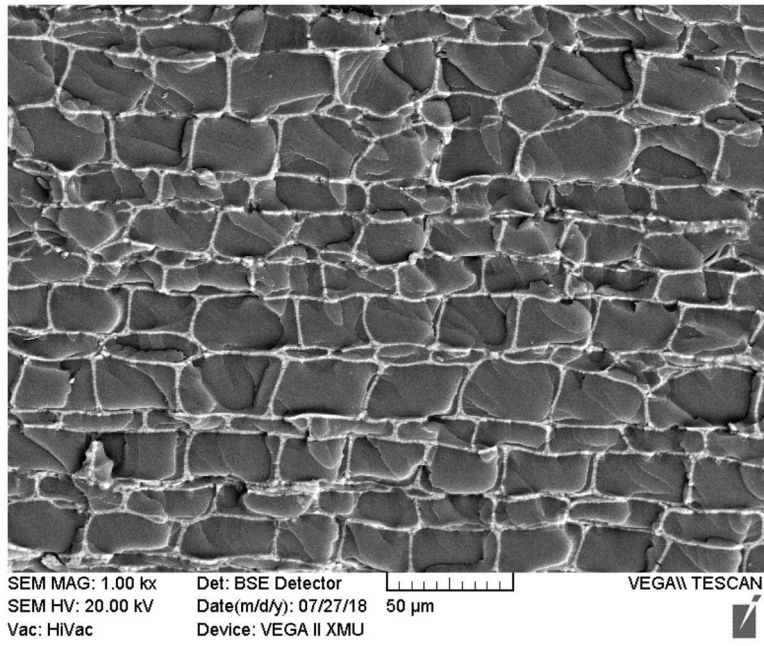


图3