

相变微胶囊及导热相变材料的制备与性能研究

王执乾, 马 晨, 范晋锋, 张小刚

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原

收稿日期: 2022年8月3日; 录用日期: 2022年8月22日; 发布日期: 2022年8月29日

摘 要

由于发热电子元器件表面与散热器之间存在着极细微的凹凸不平的界面缝隙, 空气会增加界面热阻, 阻碍了热量传导, 严重影响了电子元器件的整体散热效果。导热界面材料是最佳的解决方案。本文以聚氨酯为囊壁材料, 正十八烷为囊芯, 采用原位聚合法制备了相变微胶囊。相变微胶囊的DSC测试表明, 相变温度在37℃左右, 相变潜热在144 J/g左右, 具有较高的相变温度、相变潜热, 并将其应用于液体硅橡胶中, 制备出导热相变材料, 具有优异的导热、储热、耐电压等特性, 可以为电子元器件的整体散热提供解决方案。

关键词

高导热, 相变微胶囊, 导热相变

Preparation and Properties of Phase Change Microcapsules and Thermal Conductive Phase Change Materials

Zhiqian Wang, Chen Ma, Jinfeng Fan, Xiaogang Zhang

No. 33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi

Received: Aug. 3rd, 2022; accepted: Aug. 22nd, 2022; published: Aug. 29th, 2022

Abstract

Due to the extremely fine uneven interface gap between the surface of heating electronic components and the radiator, air will increase the interface thermal resistance, hinder the heat conduction, and seriously affect the overall heat dissipation effect of electronic components. Thermal conductive interface material is the best solution. Phase change microcapsules were prepared by *in-situ* poly-

*第一作者。

merization with polyurethane as the wall material and n-octadecane as the core. DSC test of phase change microcapsules shows that the phase change temperature is about 37°C and the latent heat of phase change is about 144 J/g. It has high phase change temperature and latent heat of phase change. It is applied to liquid silicone rubber to prepare thermal conductive phase change materials, which have excellent thermal conductivity, heat storage, voltage resistance and other characteristics, and can provide solutions for the overall heat dissipation of electronic components.

Keywords

High Thermal Conductivity, Phase Change Microcapsules, Thermal Conductivity and Phase Change

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电子元器件温度每升高 2°C, 可靠性下降 10%, 50°C 时的寿命只有 25°C 时的 1/6, 导热性能的提高通常伴随着散热性能的优化。可见, 散热对于电子设备的小型化、密集化、提高其精度至关重要[1] [2]。为了解决发热电子元器件的散热问题, 通常使用散热器对元器件进行散热。但是, 限于现有的工业生产技术, 在电子元器件表面与散热器之间存在着极细微的凹凸不平的界面缝隙, 界面缝隙中的空气会增加界面热阻, 阻碍了热量传导, 严重影响电子元器件的整体散热效果。

热界面导热材料是一种普遍用于电子元器件散热的材料, 主要用于填补两种电子元器件表面与散热器接触时产生的微空隙及表面凹凸不平的孔洞, 减少接触热阻, 提高器件散热效率[3]-[8]。相变导热材料是其中主要的一种。相变导热材料是热量增强聚合物, 具有较高导热率、低热阻、高相变潜热等特点, 设计用于使电子元器件和与之相连的散热片之间的热阻值降低到最小, 这一热阻小的通道使散热片的性能达到最佳, 能有效填充界面间的空隙, 祛除界面间空气, 可将散热器功效提高 40% 多。

文中介绍了相变微胶囊及导热相变材料的制备方法与性能研究。

2. 试验部分

2.1. 原材料

正十八烷(纯度: 99.0%、厂家: 上海比阳实业); 聚氨酯(纯度: 98%、厂家: 南通润丰石油化工); 双组份加成型液体硅橡胶(纯度: 99.0%、厂家: 吉林化学股份有限公司); 导热氧化铝粉(纯度: 99.9%、厂家: 上海百图); 硅烷偶联剂(厂家: 南京轩浩); 乙烯基封端硅油(厂家: 湖北隆盛四海化工)。

2.2. 设备

压延机(型号: FDZ6、厂家: 苏州东福来)、真空搅拌机(型号: dz-4、厂家: 上海奎特)。

2.3. 表征方法

差示扫描量热仪(型号: DSC 200F3、厂家: 耐驰)、超高电阻测试仪(型号: ZC36、厂家: 上海第一电表厂)、高压击穿测试仪(型号: ZJC-50KV、厂家: 沈阳变压器厂)、导热系数测定仪(型号: DRP-303、厂家: 日本东京电子工业公司)。

3. 相变微胶囊材料的制备

3.1. 相变微胶囊的制备

本文采用原位聚合法制备相变微胶囊材料，以正十八烷为芯材，聚氨酯为壁材。其合成过程主要分为三部分。包括以下步骤：

1) 聚氨酯预聚体的制备

将小分子二元醇、大分子多元醇和亲水扩链剂加到反应容器中，调节水浴温度为 70℃，脱水冷却到室温后加入二异氰酸酯和催化剂，搅拌过程中粘度增大可适量加入溶剂，降低预聚体粘度在一定温度下，反应若干小时，得聚氨酯预聚体。

2) 含相变材料的聚氨酯预聚体分散液的制备

待预聚体温度降至 50℃ 以下，加入二异氰酸酯，搅拌速度为 400 r/min，搅拌均匀后，逐滴加入正十八烷，搅拌分散，用三乙醇胺水溶液调节溶液的 pH 值为 7~9，最后，加入去离子水，搅拌分散，得含相变材料的聚氨酯预聚体分散液。

3) 以聚氨酯为壁材的相变微胶囊的制备

在上述分散液中，逐滴加入有机胺水溶液，在常温下扩链反应，得到以聚氨酯为壁材的相变微胶囊乳液，乳液的 pH 值(4~5)，逐滴滴入稀盐酸溶液中，升温至 65℃ 保持 1 h，破乳，抽滤，洗涤，干燥，得到聚氨酯为壁材的相变微胶囊颗粒。

3.2. 微胶囊相变潜热和相变温度的测定

采用差示扫描量热仪(DSC)测定相变微胶囊的吸热峰，下图为制备的相变微胶囊 DSC 曲线图。横坐标为微胶囊的温度，纵坐标为热流，并计算出微胶囊的相变温度和相变潜热。相变温度为 37.09℃，相变潜热为 144 J/g，见图 1，基本保留了正十八烷的储热性能，说明相变微胶囊热性能优异。

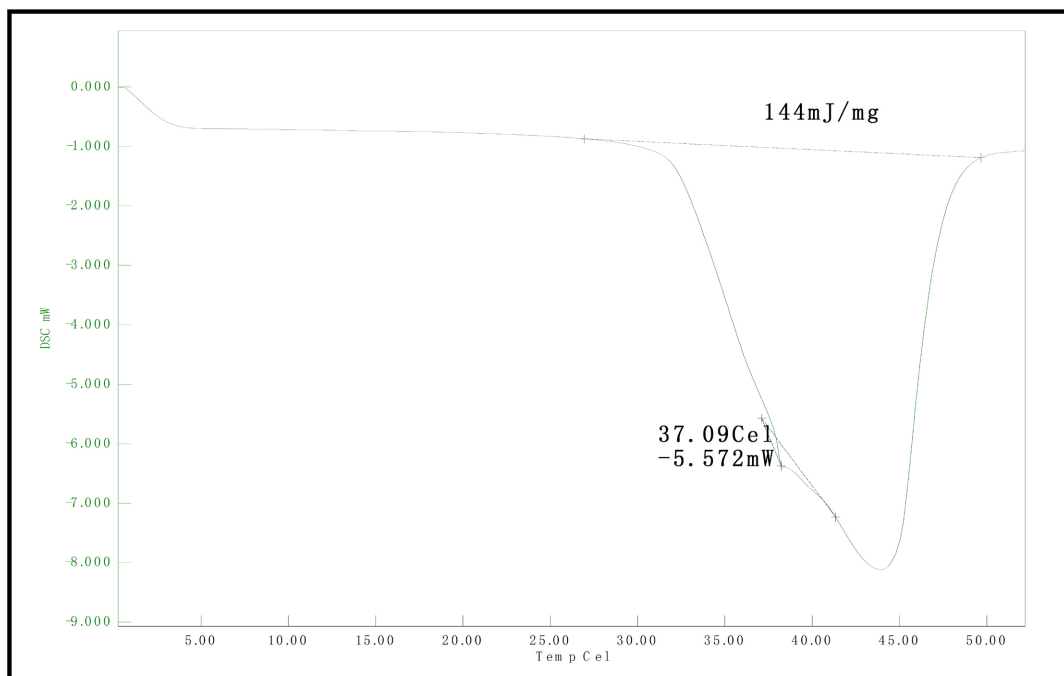


Figure 1. DSC curve of phase change microcapsules

图 1. 相变微胶囊 DSC 曲线图

4. 高导热相变材料的制备

4.1. 高导热相变材料的制备

本文采用真空搅拌、压延硫化成型工艺制备高导热相变材料，以导热粉、相变微胶囊、偶联剂、液体硅树脂、催化剂为主要原料。其合成过程主要分三部分。包括以下步骤：

1) 真空搅拌

称取制备好的相变微胶囊粉末 500 g、导热粉 1200 g，偶联剂 2.5 g，加入真空搅拌机，搅拌速度 20~30 r/min，时间 20~30 分。然后，称取 100 g 液体硅树脂、2.0 g 铂金催化剂，放入混合好的真空搅拌机中。搅拌速度增加到 50~70 r/min，时间 50~60 min，真空度 ≤ -91 kpa。得到混合好的物料。

2) 压延硫化成型

设置好压延机厚度，宽度。将混合好的物料，投入到压延机中。启动压延机，压延速度为 0.3~0.5 r/min，硫化温度为 130℃~140℃。制成片材的导热相变材料。

4.2. 性能测试

1) 导热率测试

将制备得到的导热相变材料制成尺寸为 26 mm × 26 mm × 1 mm 的正方形样品，放置于 LW9389 型导热测试仪的测试台面上，测定其导热系数、热阻，结果见表 1，表明制备的导热相变材料具有高的导热系数、低的热阻系数，适用于对散热要求较高的场合。

2) 储热性能测试

取制备得到的导热相变材料，置于 DZ3335 型 DSC 差式扫描量热仪的坩埚内，测试其相变温度、相变潜热，结果见表 1，表明制备的导热相变材料具有合适的相变温度和较高的相变潜热，适用于缝隙散热的要求，具有较好的储热性能。

3) 击穿电压测试

将制备得到的导热相变材料制成尺寸为 100 mm × 100 mm × 1 mm 的正方形样品，置于 KZT 型工频耐压试验仪的测试台面上，测试其击穿电压，结果见表 1，表明制备的导热相变材料具有较高的击穿电压，适用于缝隙电气绝缘的要求，具有较好的耐电压性能。

Table 1. Performance test results of thermally conductive phase change materials
表 1. 导热相变材料性能测试结果

指标	实施例 1
导热系数, W/mk	6.0
热阻, m ² K/W	3.21×10^{-4}
相变温度, °C	52
相变潜热, J/g	109
击穿电压, Vac/mm	6000

5. 结论

通过原位聚合法制备了包覆较好的相变微胶囊，表面包覆有聚氨酯聚合物，采用 DSC 测试微胶囊具有相变材料的储热性能，并通过真空搅拌、压延硫化成型制备出高导热相变材料，具有较高的导热、储热、耐电压特性。因此，所制备的高导热相变材料可以为电子元器件的整体散热提供解决方案。

高导热相变材料属于热量增强聚合物, 导热系数高, 热阻低, 绝缘性好, 可以使电子元件和与之相连的散热片之间的热阻值降低至最小。当达到电子元件的工作温度时, 电气绝缘相变导热材料发生相变变软(但不会变为液体), 很容易贴合两个表面, 在降低接触热阻、提升导热性能的同时, 起到电气绝缘的效果, 不会造成电子元件的短路, 进而提升电子元件的安全性与可靠性。

参考文献

- [1] 何天白. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 潘大海, 刘梅, 孟岩, 等. 导热绝缘室温硫化硅橡胶的研制[J]. 橡胶工业, 2004, 51(9): 534-536.
- [3] Cheng, Y.F., Yang, W.B., Wei, X., *et al.* (2013) Study on Preparation and Properties of Thermally Conductive and Insulating PA Composites. *Journal of Functional Materials*, **44**, 748-751.
- [4] Biswas, D.R. (2003) Thermal Energy Storage Using Sodium Sulfate Deca-Hydrate and Water. *Solar Energy*, **19**, 99-101. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(77\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0038-092X(77)90094-9)
- [5] 马传国, 容敏智, 章明秋. 导热高分子复合材料的研究与应用[J]. 材料工程, 2002(7): 40-45.
- [6] Wang, Z.J. (2007) 1D Partially Oxidized Porous Silicon Photonic Crystal Reflector for Mid 2 Infrared Application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 4482-4484.
- [7] 张诚, 周平, 等. 高导热绝缘 FEP/AIN 复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(5): 9-12.
- [8] 金宏, 赵春宝, 等. 环氧树脂/氧化锌晶须/氮化硼导热绝缘复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(10): 73-78.