



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109486473 A

(43)申请公布日 2019.03.19

(21)申请号 201910062701.0

(22)申请日 2019.01.23

(71)申请人 深圳航美新材料科技有限公司

地址 518117 广东省深圳市龙岗区龙岗大道1001号通产丽星产业园1栋B座5楼

(72)发明人 黄宏波 路华 李鹏 张洪涛

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种多功能相变复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种多功能相变复合材料及其制备方法。所述多功能相变复合材料,按质量百分比计,包括如下组分制成:三元乙丙橡胶15%~35%、石蜡40%~75%、膨胀石墨5%~25%、阻燃剂5%~25%、交联剂0.5%~5%、交联助剂0.01%~5%、加工助剂0~10%;上述各组分的质量百分比之和为100%。本发明公开的相变储能复合材料具有热硫化橡胶的部分特性,弹性和韧性适中,定型和防渗漏效果良好,同时还具备高相变潜热、高导热系数、阻燃、绝缘等优点,生产工艺简单,在新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个热设计、热管理领域具有良好的应用前景。

1. 一种多功能相变复合材料,其特征在于,按质量百分比计,包括如下组分制成:三元乙丙橡胶15%~35%、石蜡40%~75%、膨胀石墨5%~25%、阻燃剂5%~25%、交联剂0.5%~5%、交联助剂0.01%~5%、加工助剂0~10%;上述各组分的质量百分比之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述三元乙丙橡胶在125℃下的门尼粘度 ML_{1+4} 为30~79,所述三元乙丙橡胶由乙烯、丙烯和亚乙基降冰片烯共聚而成,按质量百分比计,乙烯含量为50~65%,亚乙基降冰片烯为硫化点第三单体,硫化点第三单体占比为3.0~5.9%。

3. 根据权利要求1所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述膨胀石墨为粒度200~600目、膨胀倍率 $\geq 40\text{ml/g}$ 、灰分 $\leq 5.0\%$ 的膨胀蠕虫石墨。

4. 根据权利要求1所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述阻燃剂为膨胀石墨与红磷协效阻燃体系,其中红磷为环保微胶囊化红磷,粒度为1000~8000目。

5. 根据权利要求1所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述交联剂为过氧化物硫化体系或硫磺硫化体系。

6. 根据权利要求5所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述交联剂为硫磺硫化体系时,所述交联助剂为噻唑类促进剂与秋兰姆类促进剂复配使用。

7. 根据权利要求5所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述交联剂为过氧化物硫化体系时,所述交联助剂为双马来酰亚胺、异氰酸酯、硫磺中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的多功能相变复合材料,其特征在于,所述加工助剂为金属氧化物、硬脂酸和硬脂酸盐中的一种或多种。

9. 一种权利要求1-8任一项所述的多功能相变复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

石蜡在完全熔融状态下,加入膨胀石墨并充分搅拌,冷却后得到石墨相变粉体;

在石蜡熔点以上10~20℃条件下,依次将加工助剂、石墨相变粉体、阻燃剂、交联剂、交联助剂加入三元乙丙橡胶中混炼均匀,得到混炼胶料;

将所述混炼胶料进行热硫化成型,得到所述多功能相变复合材料。

10. 根据权利要求9所述的多功能相变复合材料的制备方法,其特征在于,所述热硫化成型的工艺条件:温度120~180℃,压力8~20Mpa,时间5~40min。

一种多功能相变复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热管理材料领域,尤其涉及一种多功能相变复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 相变材料又称潜热储能材料,是一种利用材料本身相态变化,被动式地从周围环境中吸收或释放大热量,从而达到储存热量、提高能源利用率目的的功能材料。相变材料在航空、电子、通信、服装、建筑及锂电等行业应用广泛。

根据化学成分不同,相变材料可分为无机相变材料和有机相变材料。而在100℃以下低温领域,具有适宜相变点的相变材料多以有机相变材料为主。同时有机相变材料还具有无过冷现象、化学性质稳定、无毒无腐蚀等优点。其中石蜡类有机相变材料因具有相变温度范围广、相变潜热高、原材料价格低廉易获取等优点而备受青睐和关注。因此近年来,相变复合材料已经逐步进入新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个领域的热设计、热管理应用领域。

[0003] 以新型锂离子动力电池为例,传统的热管理技术缺点明显,如空气冷却散热效果较差,液体冷却系统复杂、冷却液易泄露而发生短路,而热管冷却技术中热管自身的形状与电池外形无法很好地匹配。而新型的被动式热管理系统——基于相变材料的热管理系统,具有低成本、无需额外功耗、高吸热密度、适用于各种形状电池散热等优点。当然这些热管理领域也对相变材料在性能和安全等方面提出了更高的要求:高焓值、高导热系数、适度弹性和韧性、具有一定阻燃性、相变点以上不易泄露、在某些场合还要求绝缘性较好等。

[0004] 传统石蜡相变材料基本不能同时满足以上要求。单纯石蜡+膨胀石墨相变材料虽然具有较高焓值和高导热系数,但缺乏一定柔性和弹性,很难加工和应用。HDPE、PP、PS、SBS、ABS等树脂与石蜡烷烃分子具有较好相容性,共混体系虽然具有较高焓值,但同样也面临导热系数低、不阻燃、材料呈现脆性、易泄露等诸多缺点。石墨烯等纳米粒子改性的密胺树脂、酚醛树脂、脲醛树脂等包覆石蜡的微胶囊体系,虽然防泄漏效果较好,同时还能在一定程度上提高导热系数,但仍然存在合成工艺复杂、环境污染大、成本高、应用复杂等缺点。

[0005] 云南玮昊公司采用结晶性聚烯烃为基体,将乙烯基硅烷预先接枝到聚烯烃基体上,然后将该接枝物溶解在石蜡基相变材料中形成均匀分散物,然后在热水中进行交联从而制得热固性相变材料(中国专利02133748.9)。该方法制备工艺复杂,且相变材料仍不具备高导热系数和阻燃特性。

[0006] 金发科技公司采用动态硫化法制备以PP/EPDM热塑性弹性体为基体的相变复合材料(中国专利201010603232.8),工艺简单且可反复加工,但该相变复合材料仍存在导热系数低和不阻燃的问题。

[0007] 综上所述,现有的相变储能材料在热设计、热管理应用领域存在诸多不足,不能满足市场应用需求。

发明内容

[0008] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种多功能相变复合材料及其制备方法,具体提供一种应用于新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个热设计、热管理应用领域,并具备高相变潜热、高导热系数、阻燃、具有一定弹性和韧性、相变点以上不易泄露、生产工艺简单等优点的多功能相变储能热固性复合材料。

[0009] 本发明的技术方案如下:

一种多功能相变复合材料,其中,按质量百分比计,包括如下组分制成:三元乙丙橡胶15%~35%、石蜡40%~75%、膨胀石墨5%~25%、阻燃剂5%~25%、交联剂0.5%~5%、交联助剂0.01%~5%、加工助剂0~10%;上述各组分的质量百分比之和为100%。

[0010] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述三元乙丙橡胶在125℃下的门尼粘度 ML_{1+4} 为30~79,所述三元乙丙橡胶由乙烯、丙烯和亚乙基降冰片烯共聚而成,按质量百分比计,乙烯含量为50~65%,亚乙基降冰片烯为硫化点第三单体,硫化点第三单体占比为3.0~5.9%。

[0011] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述膨胀石墨为粒度200~600目、膨胀倍率 $\geq 40ml/g$ 、灰分 $\leq 5.0\%$ 的膨胀蠕虫石墨。

[0012] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述阻燃剂为膨胀石墨与红磷协效阻燃体系,其中红磷为环保微胶囊化红磷,粒度为1000~8000目。

[0013] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述交联剂为过氧化物硫化体系或硫磺硫化体系。

[0014] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述交联剂为硫磺硫化体系时,所述交联助剂为噻唑类促进剂与秋兰姆类促进剂复配使用。

[0015] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述交联剂为过氧化物硫化体系时,所述交联助剂为双马来酰亚胺、异氰酸酯、硫磺中的一种或多种。

[0016] 所述的多功能相变复合材料,其中,所述加工助剂为金属氧化物、硬脂酸和硬脂酸盐中的一种或多种。

[0017] 一种本发明所述的多功能相变复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

石蜡在完全熔融状态下,加入膨胀石墨并充分搅拌,冷却后得到石墨相变粉体;

在石蜡熔点以上10~20℃条件下,依次将加工助剂、石墨相变粉体、阻燃剂、交联剂、交联助剂加入三元乙丙橡胶中混炼均匀,得到混炼胶料;

将所述混炼胶料进行热硫化成型,得到所述多功能相变复合材料。

[0018] 所述的多功能相变复合材料的制备方法,其中,所述热硫化成型的工艺条件:温度120~180℃,压力8~20Mpa,时间5~40min。

[0019] 有益效果:本发明所述多功能相变复合材料具有热硫化橡胶(即三元乙丙橡胶弹性体)的部分特性,弹性和韧性适中,定型和防渗漏效果良好,同时还具备高相变潜热、高导热系数、阻燃、绝缘等优点,生产工艺简单,在新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个热设计、热管理领域具有良好的应用前景。

具体实施方式

[0020] 本发明提供一种多功能相变复合材料及其制备方法,为使本发明的目的、技术方

案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0021] 首先需说明的是，本文中涉及到的百分号“%”，若未特别说明，指质量百分比。

[0022] 本发明实施例提供一种多功能相变复合材料，其中，按质量百分比计，包括如下组分制成：三元乙丙橡胶15%~35%、石蜡40%~75%、膨胀石墨5%~25%、阻燃剂5%~25%、交联剂0.5%~5%、交联助剂0.01%~5%、加工助剂0~10%；上述各组分的质量百分比之和为100%。

[0023] 本发明实施例所述多功能相变复合材料具有热硫化橡胶（即三元乙丙橡胶弹性体）的部分特性，弹性和韧性适中；高膨胀石墨的多孔吸附作用及乙丙橡胶的三维网状交联结构，赋予相变复合材料良好的定型和防渗漏效果良好；石墨本身具备高达140 w/m.k的导热系数，高膨胀石墨的纤维状结构更易形成导热通路，即使填充量较低，仍可赋予相变复合材料较高导热系数；同时相变复合材料还具备高相变潜热、阻燃、绝缘等优点；另外生产工艺简单，采用混炼、热硫化等类似普通橡胶材料的加工方式即可，适合工业化生产。总之，所述多功能相变复合材料在新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个热设计、热管理领域具有良好的应用前景。

[0024] 在一些实施方式中，所述三元乙丙橡胶在125℃下的门尼粘度 ML_{1+4} 为30~79，所述三元乙丙橡胶由乙烯、丙烯和亚乙基降冰片烯共聚而成，按质量百分比计，乙烯含量为50~65%，亚乙基降冰片烯为硫化点第三单体（即ENB型），硫化点第三单体占比为3.0~5.9%。

[0025] 在一些实施方式中，所述膨胀石墨为粒度200~600目、膨胀倍率 $\geq 40\text{ml/g}$ 、灰分 $\leq 5.0\%$ 的膨胀蠕虫石墨。本实施例采用具有多孔结构的高膨胀蠕虫石墨作为导热颗粒和吸附剂，使得相变复合材料不仅具备高导热系数和高相变潜热，而且在相变点以上石蜡不易泄露，定型效果良好。

[0026] 在一些实施方式中，所述阻燃剂为膨胀石墨与红磷协效阻燃体系，其中红磷为环保微胶囊化红磷，粒度为1000~8000目。本实施例采用膨胀石墨与红磷协效阻燃体系作为阻燃剂，石墨膨胀炭层结构的隔绝作用与红磷有良好的协同效应，可赋予相变复合材料良好的阻燃特性。

[0027] 在一些实施方式中，所述交联剂为过氧化物硫化体系或硫磺硫化体系。当所述交联剂为硫磺硫化体系时，匹配交联助剂为中速级噻唑类促进剂与高速级秋兰姆类促进剂复配使用。当所述交联剂为过氧化物硫化体系时，匹配交联助剂为双马来酰亚胺、异氰酸酯、硫磺中的一种或多种。

[0028] 在一些具体实施方式中，所述过氧化物硫化体系为过氧化二异丙苯（DCP）、过氧化苯甲酰（BPO）、1,1-二叔丁基过氧基-3,3,5-三甲基环己烷（BPMC）、1,3-双（叔丁过氧异丙基）苯（BIPB，也称无味DCP）或2,5-二甲基-2,5-双（叔丁基过氧基）己烷（DBPMH）等。与上述过氧化物硫化体系匹配的交联助剂可以为氰尿酸三烯丙酯（TAC）、异氰尿酸三烯丙酯（TAIC）、硫黄、N,N'-间苯撑双马来酰亚胺（HVA-2）等。

[0029] 在一些具体实施方式中，所述硫磺硫化体系为硫磺，与上述硫磺硫化体系匹配的交联助剂（也称促进剂）选用中速级促进剂2-巯醇基苯并噻唑（M）与高速级促进剂二硫化四甲基秋兰姆（TMTD）搭配使用。其他类型噻唑类和秋兰姆类促进剂可替代使用。

[0030] 在一些实施方式中，所述加工助剂为金属氧化物（优选氧化镁、氧化锌等）、硬脂酸和硬脂酸盐（优选硬脂酸锌、硬脂酸钙等）中的一种或多种。加工助剂可改善聚合物体系各

组分分散均匀性,对于硫磺硫化体系,加工助剂还是良好的硫化活性剂。

[0031] 本发明实施例还提供一种所述的多功能相变复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

S10、按照上述配方,石蜡在完全熔融状态下,加入膨胀石墨并充分搅拌,冷却后得到石墨相变粉体;

S20、在石蜡熔点以上10~20℃条件下,依次将加工助剂、石墨相变粉体、阻燃剂、交联剂、交联助剂加入三元乙丙橡胶中混炼均匀,得到混炼胶料;

S30、将所述混炼胶料进行热硫化成型,得到所述多功能相变复合材料。

[0032] 本发明实施例经过石墨相变粉体制备、混炼、热硫化等工艺即可得到多功能相变复合材料。本发明实施例制备的所述多功能相变复合材料具有热硫化橡胶(即三元乙丙橡胶弹性体)的部分特性,弹性和韧性适中,定型和防渗漏效果良好,同时还具备高相变潜热、高导热系数、阻燃、绝缘等优点,生产工艺简单,在新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个热设计、热管理领域具有良好的应用前景。

[0033] 步骤S10中,石蜡在完全熔融状态下,加入膨胀石墨并充分搅拌,利用多孔物理吸附作用将石蜡固定在膨胀石墨中,冷却后即得所述石墨相变粉体。制备所述石墨相变粉体的设备为开炼机、密炼机等混炼设备。共混工艺条件:温度25~90℃,滚筒及转子转速为10~42r/min。

[0034] 步骤S20中,制备所述混炼胶料的设备为开炼机、密炼机等混炼设备。共混工艺条件:温度25~90℃,滚筒及转子转速为10~42r/min。

[0035] 步骤S30中,所述热硫化成型是在特定工艺条件下将所述混炼胶料热固化为具有三维网状交联结构的热固性相变复合材料。所述热硫化成型的设备为热压硫化机,硫化工艺条件:温度120~180℃,压力8~20Mpa,时间5~40min。

[0036] 下面通过具体实施例对本发明实施例进一步详细说明。

[0037] 本发明实施例提供的多功能相变复合材料的性能测试方法如下:

力学性能测试:采用平板硫化机在120~180℃下模压厚度2.0mm的胶片,并裁成哑铃型样条,万能电子拉力试验机下测定材料的拉伸强度和断裂伸长率。

[0038] 相变温度和焓值测定:测定温度范围-20~100℃,升温速率为10℃/min,测试设备为德国耐驰DSC 204C。

[0039] 导热系数测定:采用稳态热流法测定导热系数,依GB/T8722-2008,测试温度为70℃,样品加载压力为200N,测试仪器为湘仪DRL-3型全自动导热系数测试仪。

[0040] 阻燃性能测试:根据UL 94:2017设备和器具中塑料部件的可燃性试验规定的要求,进行V-0,V-1,V-2垂直燃烧分级测试。

[0041] 耐电压测试:依据GB/T1695-2005:《硫化橡胶工频击穿电压强度和耐电压值的测定方法》。测定电压保持时间设置为60s,电流设定包括DC直流电和AC交流电。

[0042] 实施例中采用的三元乙丙橡胶为朗盛化工生产的5469Q生胶,乙烯含量为64%,亚乙基降冰片烯ENB占比为5.8%,门尼粘度ML₁₊₄(125℃)为59;高膨胀石墨采用青岛日升石墨公司生产的,平均粒径分别为48μm和75μm的膨胀石墨;其他原材料均为市售产品。

[0043] 实施例1

按质量比5:2准确称取52#精炼石蜡与平均粒度为75μm的膨胀石墨,两者总质量合计

1kg。将石蜡加入密炼机，70℃下加热，并以20r/min开始搅拌以加快石蜡熔融。待石蜡完全熔融后，分3次缓慢加入膨胀石墨，搅拌速度调大至40r/min，搅拌4min，直至石蜡完全被膨胀石墨吸附为止，然后出料即可得到石墨相变粉体。

[0044] 按质量比将21.1%的EPDM(三元乙丙橡胶)、2.4%的氧化锌和0.2%的硬脂酸加入密炼机混炼，温度为70℃，转速为30r/min，混炼时间为2min。然后加入70%的上述石墨相变粉体，分3次加入，直至石墨完全被吃料，混炼时间为3min。最后加入7.7%的微胶囊包覆红磷，混炼2min，出料得到混炼胶。

[0045] 最后在开炼机上将混炼胶加入0.7%的硫磺、0.2%的促进剂M和0.7%的促进剂TMTD，辊温为60℃，辊子转速为35r/min，待完全吃料后胶料薄通4次以利于充分混匀，出料，得到混炼胶料。

[0046] 将混炼胶料放在热压硫化机压片成型，硫化条件为160℃*30min，压力为12MPa，压片厚度为0.3~3.0mm。需要特别指出的是，采用特定模具也可制得其他具有特殊结构的相变结构件。当结构件厚度>3.0mm，硫化时间应适当延长。

[0047] 实施例1中相变材料的各项性能指标如表1，该相变材料具有一定的拉伸强度、断裂伸长率和邵A硬度，说明相变材料弹性和韧性适中。该相变材料相变点为57.3℃，并具有较高的相变焓值，即105.3 J/g。由于膨胀石墨占比较多，因此复合材料具有极低的渗漏率，极高的导热系数，达1.43 w/m.k；同时膨胀石墨+微胶囊包覆红磷的协效阻燃效果极佳，赋予材料UL94-V1的高阻燃等级。美中不足的是材料的绝缘性能欠佳，可能不太适用于某些绝缘性能要求高的场合。

[0048] 表1

项目	实施例1	实施例2
拉伸强度(MPa)	2.2	1.6
断裂伸长率(%)	257	201
邵A硬度(度)	72	80
相变点(℃)	57.3	63.4
熔融焓(J/g)	105.3	127.5
渗漏率(%)	0.32	0.55
导热系数(w/m.k)	1.43	0.71
阻燃等级	UL94-V1	UL94-V2
直流耐电压值(V/mm)	<500	>2000
交流耐电压值(V/mm)	<500	>1500

实施例2

按质量比6:1准确称取58#精炼石蜡与平均粒度为45μm的高膨胀石墨熔融混合制得石墨相变粉体。熔融温度为75℃，其他工艺参数和操作流程同实施例1。

[0049] 按质量比将21.2%的EPDM、70%的石墨相变粉体、1.4%的1,3-双(叔丁过氧异丙基)苯(BIPB)、1.4%的TAIC和0.5%的HVA-2和7.7%的微胶囊包覆红磷依次混入制得混炼胶料。密炼温度为75℃，开炼温度为65℃，其他工艺参数和操作流程同实施例1。

[0050] 热压硫化条件为170℃*10min，压力为12MPa，压片厚度为0.3~3.0mm。需要特别指出的是，采用特定模具也可制得其他具有特殊结构的相变结构件。当厚度>3.0mm，硫化时

间应适当延长。

[0051] 由表1可知,虽然实施例2中相变材料的拉伸强度、硬度、渗漏率等稍逊色于实施例1,但相变材料仍具有一定弹性、韧性和较好的防渗漏性。相变材料的相变点为63.4℃,并具有极高的相变焓值,达127.5J/g。纯石蜡和乙丙橡胶的导热系数为0.2 w/m.k,相比之下该相变材料仍具有较高的导热系数,同时阻燃性还可达UL94-V2的较高等级。该材料的最大优点是具备较高的耐电压击穿值,特别适用于某些对电绝缘性要求较高的热管理应用场合。

[0052] 综上所述,本发明制备的多功能相变储能热固性复合材料具有热硫化橡胶的部分特性,弹性和韧性适中,定型和防渗漏效果良好,同时还具备高相变潜热、高导热系数、阻燃、绝缘等优点,生产工艺简单,在新能源汽车、轨道交通、通讯基站、激光设备、无人机及智能终端设备等多个热设计、热管理领域具有良好的应用前景。

[0053] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。