



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112029199 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

---

(21) 申请号 202010709957.9 *C08K 7/00* (2006.01)  
(22) 申请日 2020.07.22 *C08L 63/00* (2006.01)  
*C08L 83/05* (2006.01)  
(71) 申请人 深圳市飞荣达科技股份有限公司 *C08L 83/07* (2006.01)  
地址 518000 广东省深圳市光明区玉塘街 *C08K 13/06* (2006.01)  
道田寮社区南光高速东侧、环玉路南 *C08K 9/10* (2006.01)  
侧飞荣达大厦1栋、2栋、3栋 *C08K 7/24* (2006.01)  
(72) 发明人 李朋飞 *C09K 5/06* (2006.01)  
(74) 专利代理机构 深圳市瑞方达知识产权事务 *C09K 21/14* (2006.01)  
所(普通合伙) 44314  
代理人 王少虹

(51) Int. Cl.  
*C08L 23/16* (2006.01)  
*C08L 91/06* (2006.01)  
*C08K 13/04* (2006.01)  
*C08K 3/32* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

---

(54) 发明名称

高焓值阻燃相变材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高焓值阻燃相变材料及其制备方法,高焓值阻燃相变材料包括以下质量份数的原料:基材25-55份、经表面处理的相变微胶囊45-70份以及阻燃剂10-55份;所述基材包括三元乙丙橡胶、含磷环氧树脂及加成型硅胶中一种或多种;所述高焓值阻燃相变材料的焓值高于100J/g。本发明的阻燃相变材料实现了阻燃性和高焓值的统一,既提高了相变材料的安全性,又提高了相变材料的储热控温能力,特别适用于大功率充电、高热通量芯片、高密度电池组等应用场景的热管理,保证器件无局部过热区域,提高产品的稳定可靠性。

1. 一种高焓值阻燃相变材料,其特征在于,包括以下质量份数的原料:基材25-55份、经表面处理的相变微胶囊45-70份以及阻燃剂10-55份;

所述基材包括三元乙丙橡胶、含磷环氧树脂及加成型硅胶中一种或多种;

所述高焓值阻燃相变材料的焓值高于100J/g。

2. 根据权利要求1所述的高焓值阻燃相变材料,其特征在于,所述相变微胶囊的相变温度25°C-60°C,相变潜热为180J/g-240J/g。

3. 根据权利要求1所述的高焓值阻燃相变材料,其特征在于,所述相变微胶囊的壳材为薄片石墨、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂及丙烯酸树脂中一种或多种;

所述相变微胶囊的芯材为石蜡。

4. 根据权利要求1所述的高焓值阻燃相变材料,其特征在于,所述加成型硅胶包括原料如下:低粘度乙烯基硅油、高含氢硅油、铂金催化剂和抑制剂;其中,低粘度乙烯基硅油和高含氢硅油的用量通过乙烯基当量和氢基当量的比例计算得到,乙烯基当量:氢基当量比例为1:1.2-1.5;

铂金催化剂的加入量占加成型硅胶总质量的0.1-0.5‰;抑制剂的加入量占加成型硅胶总质量的0.01-0.05‰。

5. 根据权利要求1所述的高焓值阻燃相变材料,其特征在于,所述阻燃剂包括大粒径可膨胀石墨、高磷含量环氧树脂、二乙基次膦酸铝及聚磷酸铵中一种或多种;所述可膨胀石墨的粒径为80-300μm。

6. 根据权利要求5所述的高焓值阻燃相变材料,其特征在于,所述阻燃剂包括质量比为70:30的二乙基次膦酸铝和聚磷酸铵。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的高焓值阻燃相变材料,其特征在于,所述高焓值阻燃相变材料还包括助剂1-10份;所述助剂包括固定剂。

8. 一种权利要求1-7任一项所述的高焓值阻燃相变材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、对相变微胶囊进行表面处理,消除其壳材表面带有的易反应基团;

S2、将基材、相变微胶囊以及阻燃剂混合,固化成型,制得高焓值阻燃相变材料。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤S1包括:

将硅烷偶联剂、水、乙醇、氨水混合搅拌得到混合液,将混合液按比例混入相变微胶囊粉末,烘干获得表面处理后的相变微胶囊;

步骤S2中,当所述阻燃剂为可膨胀石墨时,预先对其进行包覆处理:采用硅烷偶联剂对可膨胀石墨进行初次包覆,采用三聚氰胺甲醛树脂进行二次包覆。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤S2中,所述基材为三元乙丙橡胶时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在开炼机中混合,出料下片,模压固化成型;

所述基材为含磷环氧树脂时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在密炼机中混合,出料下料,模压固化成型;

所述基材为加成型硅胶时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在桨叶式机械搅拌机混合,抽真空脱泡,固化成型。

## 高焓值阻燃相变材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃相变材料技术领域,尤其涉及一种高焓值阻燃相变材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着人们对便携式电子设备集成度和性能要求的不断提高,系统的工作温度预计将继续提高,最终导致电子元器件功能性和可靠性的衰退。在电子行业内,电子元器件的热管理越来越受到重视。随着芯片、电池等设备在工作或充电过程中的热通量越来越大,器件本身的散热问题逐渐凸显,并越发成为进一步提升性能的瓶颈。此外,目前几乎所有的手机或汽车应用领域都要求材料有一定的阻燃性能,防止器件自燃或被引燃。

[0003] 阻燃相变材料是一种能相变吸热且具有阻燃性能的材料。相变材料可以有效吸收短时段内电子元器件产生的热量,保持温度恒定在相变材料的相变温度附近,是一种新型的热管理材料,可广泛适用于快速充电、芯片散热等发热量大、局部环境苛刻的应用场景,有储能、阻燃、防尘、减震、阻水等效果。

[0004] 目前的相变材料焓值较低,阻燃性能只达到UL-94HB级别,阻燃等级较低,用于电子元器件的热管理有一定的火灾风险。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于,提供一种高焓值阻燃相变材料及其制备方法。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:提供一种高焓值阻燃相变材料,包括以下质量份数的原料:基材25-55份、经表面处理的相变微胶囊45-70份以及阻燃剂10-55份;

[0007] 所述基材包括三元乙丙橡胶、含磷环氧树脂及加成型硅胶中一种或多种;

[0008] 所述高焓值阻燃相变材料的焓值高于100J/g。

[0009] 优选地,所述相变微胶囊的相变温度25℃-60℃,相变潜热为180J/g-240J/g。

[0010] 优选地,所述相变微胶囊的壳材为薄片石墨、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂及丙烯酸树脂中一种或多种;

[0011] 所述相变微胶囊的芯材为石蜡。

[0012] 优选地,所述加成型硅胶包括原料如下:低粘度乙烯基硅油、高含氢硅油、铂金催化剂和抑制剂;其中,低粘度乙烯基硅油和高含氢硅油的用量通过乙烯基当量和氢基当量的比例计算得到,乙烯基当量:氢基当量比例为1:1.2-1.5;

[0013] 铂金催化剂的加入量占加成型硅胶总质量的0.1-0.5%;抑制剂的加入量占加成型硅胶总质量的0.01-0.05%。

[0014] 优选地,所述阻燃剂包括大粒径可膨胀石墨、高磷含量环氧树脂、二乙基次磷酸铝及聚磷酸铵中一种或多种;所述可膨胀石墨的粒径为80-300 $\mu\text{m}$ 。

[0015] 优选地,所述阻燃剂包括质量比为70:30的二乙基次磷酸铝和聚磷酸铵。

- [0016] 优选地,所述高焓值阻燃相变材料还包括助剂1-10份;所述助剂包括固定剂。
- [0017] 本发明还提供一种高焓值阻燃相变材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0018] S1、对相变微胶囊进行表面处理,消除其壳材表面带有的易反应基团;
- [0019] S2、将基材、相变微胶囊以及阻燃剂混合,固化成型,制得高焓值阻燃相变材料。
- [0020] 优选地,步骤S1包括:
- [0021] 将硅烷偶联剂、水、乙醇、氨水混合搅拌得到混合液,将混合液按比例混入相变微胶囊粉末,烘干获得表面处理后的相变微胶囊;
- [0022] 步骤S2中,当所述阻燃剂为可膨胀石墨时,预先对其进行包覆处理:采用硅烷偶联剂对可膨胀石墨进行初次包覆,采用三聚氰胺甲醛树脂进行二次包覆。
- [0023] 优选地,步骤S2中,所述基材为三元乙丙橡胶时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在开炼机中混合,出料下片,模压固化成型;
- [0024] 所述基材为含磷环氧树脂时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在密炼机中混合,出料下料,模压固化成型;
- [0025] 所述基材为加成型硅胶时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在桨叶式机械搅拌机混合,抽真空脱泡,固化成型。
- [0026] 本发明的高焓值阻燃相变材料,通过添加相变微胶囊提高相变材料的长期使用条件下的可靠性,避免了相变材料在长期使用过程中焓值降低,芯材泄露等问题的出现;通过相变微胶囊等的表面处理,提高了相变材料的可靠性和绝缘性。
- [0027] 本发明的高焓值阻燃相变材料综合了阻燃、绝缘、储热、可靠等多项性能指标,实现了阻燃性和高焓值的统一,既提高了相变材料的安全性,又提高了相变材料的储热控温能力,特别适用于大功率充电、高热通量芯片、高密度电池组等应用场景的热管理,保证器件无局部过热区域,提高产品的稳定可靠性。

### 具体实施方式

- [0028] 本发明的高焓值阻燃相变材料,包括以下质量份数的原料:基材25-55份、经表面处理的相变微胶囊45-70份以及阻燃剂10-55份。该高焓值阻燃相变材料的焓值高于100J/g。
- [0029] 其中,基材包括三元乙丙橡胶、含磷环氧树脂及加成型硅胶中一种或多种。加成型硅胶可由以下原料制成:低粘度乙烯基硅油、高含氢硅油、铂金催化剂和抑制剂。低粘度乙烯基硅油和高含氢硅油的用量通过乙烯基当量和氢基当量的比例计算得到,乙烯基当量:氢基当量比例为1:1.2-1.5;铂金催化剂用于调节该加成型硅胶体系的硬度,其加入量占加成型硅胶总质量的0.1-0.5%;抑制剂加入量占加成型硅胶总质量的0.01-0.05%,具体加入量可根据制备工艺要求调节。
- [0030] 相变微胶囊经表面处理,消除其壳材表面带有的易反应基团。相变微胶囊的相变温度25℃-60℃,相变潜热为180J/g-240J/g。该相变微胶囊包括芯材以及包覆在芯材外的壳材;其壳材可为薄片石墨、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂及丙烯酸树脂中一种或多种。相比于丙烯酸树脂作为相变微胶囊的壳材,三聚氰胺甲醛树脂作为壳材的热稳定性更高;由于脲醛树脂分子结构上含有极性氧原子,对物面附着力好,所以脲醛树脂作为壳材可提高相变微胶囊表面的粘附力。相变微胶囊的芯材可为石蜡。

[0031] 阻燃剂包括大粒径可膨胀石墨、高磷含量环氧树脂、二乙基次膦酸铝及聚磷酸铵中一种或多种。大粒径可膨胀石墨由于其在燃烧过程中受热会急剧膨胀几百倍,对隔离火焰和材料有显著作用,在相变材料的阻燃中最有效。经过试验,可膨胀石墨的粒径是影响相变材料阻燃的关键指标,可膨胀石墨的粒径为80-300 $\mu\text{m}$ ,优选为100 $\mu\text{m}$ ;粒径越小阻燃效果越差。此外,由于可膨胀石墨自身的导电性,此种相变材料不适用于用在要求绝缘的应用场景,而通过对可膨胀石墨进行表面包覆处理,在其表面包覆一层或两层高分子材料,可大幅提升其绝缘性能,能够用于各种要求绝缘的应用场景。

[0032] 本发明的相变材料中,当基材为三元乙丙橡胶时,相变微胶囊的壳材优选为薄片石墨;芯材为石蜡,焓值200J/g。阻燃剂优选二乙基次膦酸铝及聚磷酸铵,两者的质量比为70:30。

[0033] 当基材为含磷环氧树脂时,含磷环氧树脂同时起粘结和阻燃的作用,可无需加入其他阻燃剂,实现产品的轻量化。相变微胶囊的壳材可为三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂、丙烯酸树脂中的一种或多种;芯材为石蜡,焓值220J/g。

[0034] 当基材为加成型硅胶时,相变微胶囊的壳材优选为三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂、丙烯酸树脂中的一种或多种,芯材为石蜡,焓值220J/g。阻燃剂优选大粒径可膨胀石墨(经过表面包覆处理)。

[0035] 进一步地,本发明的高焓值阻燃相变材料还包括助剂1-10份(质量份数)。助剂包括固定剂。固化剂包括TMCH(1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷)、TAIC(异氰尿酸三烯丙酯)、聚醚胺、DMP-30(2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚)、铂金催化剂和乙炔基环己醇等中一种或多种。

[0036] 当相变材料的基材为三元乙丙橡胶时,固化剂优选TMCH和TAIC,两者的质量比为2:1。当基材为含磷环氧树脂时,固化剂优选聚醚胺和DMP-30。当基材为加成型硅胶时,固化剂优选铂金催化剂和乙炔基环己醇。

[0037] 本发明的高焓值阻燃相变材料的制备方法,可包括以下步骤:

[0038] S1、对相变微胶囊进行表面处理,消除其壳材表面带有的易反应基团。

[0039] 对相变微胶囊进行表面处理包括:将硅烷偶联剂、水、乙醇、氨水混合搅拌得到混合液,将混合液按比例混入相变微胶囊粉末,烘干获得表面处理后的相变微胶囊。

[0040] 具体地,将硅烷偶联剂水、乙醇、氨水以300rpm在烧瓶中搅拌1h得到水解后的硅烷偶联剂混合液,硅烷偶联剂、水、乙醇、氨水的质量比为1:1:1:0.05。然后将混合液按比例混入相变微胶囊粉末(硅烷偶联剂质量:相变微胶囊质量=2:100),二者的混合处理由捏合机完成,捏合时间2h,捏合温度45 $^{\circ}\text{C}$ 。捏合完成后80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干12h,制得表面处理后的相变微胶囊。用偶联剂进行处理的目的是为了消除相变微胶囊壳材表面带有的易反应基团,如伯羟基、氨基、氢基等,提高相变微胶囊的长期稳定性。

[0041] 硅烷偶联剂选自辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十七氟癸基三甲氧基硅烷、十七氟癸基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷以及十三氟辛基三乙氧基硅烷中一种或多种;优选癸基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷及十七氟癸基三乙氧基硅烷中一种或多种。

[0042] S2、将基材、相变微胶囊以及阻燃剂混合,固化成型,制得高焓值阻燃相变材料。

[0043] 该步骤S2中,固化温度可为25℃-100℃,固化时间0.5-3小时。混合方式根据基材所选不同体系而采用不同方式。例如:

[0044] 基材为三元乙丙橡胶时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在开炼机中混合,辊温以低于相变微胶囊的相变点为宜(如40℃),偏心辊距为0.2-0.8mm,混合时间控制在30min以内;出料下片,模压固化成型。固化温度以不超过100℃为宜,否则容易引起石蜡的降解,导致相变材料焓值的下降。

[0045] 基材为含磷环氧树脂时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在密炼机中混合,混合温度以低于相变微胶囊的相变点为宜(如40℃),转子转速为30rpm,混合时间控制在60min以内,不施加压力,否则容易导致相变微胶囊破损,导致相变材料的可靠性下降;出料下料,模压固化成型。固化温度以常温为宜。

[0046] 基材为加成型硅胶时,将基材、相变微胶囊以及阻燃剂在桨叶式机械搅拌机混合,转速为1000-1500rpm,混合时间为30min;完成混合后抽真空脱泡,时间可为30min,固化成型。常温或高温固化均可,固化温度宜低于85℃。

[0047] 此外,对于其中的阻燃剂为可膨胀石墨时,预先对其进行包覆处理,提升其绝缘性能,包覆处理如下:采用硅烷偶联剂对可膨胀石墨进行初次包覆,采用三聚氰胺甲醛树脂进行二次包覆。

[0048] 具体地,将硅烷偶联剂、水、乙醇、氨水以200-300rpm在烧瓶中搅拌1h得到水解后的硅烷偶联剂混合液,硅烷偶联剂、水、乙醇、氨水的质量比为1:1:1:0.05。然后将可膨胀石墨按比例加入水解后的硅烷偶联剂混合液(硅烷偶联剂质量:可膨胀石墨质量=2:100),二者在溶液中共同搅拌反应2h,维持溶液温度为60℃。混合完成后80℃烘干12h,制得表面包覆有硅烷偶联剂的可膨胀石墨。其中,硅烷偶联剂选自辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十七氟癸基三甲氧基硅烷、十七氟癸基三乙氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷以及十三氟辛基三乙氧基硅烷中一种或多种;优选癸基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷及十七氟癸基三乙氧基硅烷中一种或多种。

[0049] 采用微胶囊包覆技术对可膨胀石墨进行二次包覆,处理后的可膨胀石墨悬浮分散在水中,用三聚氰胺、甲醛以及OP-10作为反应剂,在60-80℃的温度下原位反应对可膨胀石墨进行微胶囊包覆处理,得到双层包覆处理的可膨胀石墨。可膨胀石墨经表面处理后,混合进入加成型硅胶,样片的耐击穿电压得到明显提升。

[0050] 以下通过具体实施例对本发明作进一步说明。

[0051] 实施例1

[0052] 采用开炼机将各原料混合,辊温为40℃,开炼时间为20min,偏心辊距为0.2-0.8mm。出料后在平板硫化机压膜硫化,硫化温度120℃,硫化时间为30min,压力为5MPa。具体配方和性能见表1。

[0053] 实施例2

[0054] 采用密炼机将各原料混合,混合温度为40℃,混合时间为2h,上顶盖不下压,转子转速为30rpm。出料后模压成型,85℃固化,固化时间2h,常压。具体配方和性能见表2。

[0055] 实施例3

[0056] 采用桨叶式机械搅拌将各原料混合,转速为1000rpm,混合时间为30min。混合完成后的抽真空脱泡时间为30min。出料后在模具中进行固化,常温常压24h。具体配方和性能见表3。

[0057] 比较例1

[0058] 采用开炼机将各原料混合,辊温为40℃,开炼时间为20min,偏心辊距为0.2-0.8mm。出料后在平板硫化机压膜硫化,硫化温度120℃,硫化时间为30min,压力为5MPa。具体配方和性能见表1。

[0059] 比较例2

[0060] 采用密炼机将各原料混合,混合温度为40℃,混合时间为2h,上顶盖不下压,转子转速为30rpm。出料后模压成型,85℃固化,固化时间2h,常压。具体配方和性能见表2。

[0061] 比较例3

[0062] 采用桨叶式机械搅拌将各原料混合,转速为1000rpm,混合时间为30min。混合完成后的抽真空脱泡时间为30min。出料后在模具中进行固化,常温常压24h。具体配方和性能见表3。

[0063] 表1. 实施例1和比较例1的配方及性能

[0064]

原料	实施例1 (份数)	比较例1 (份数)
EPDM 8550C	50	50
45℃石墨基PCM	150	150
二乙基次膦酸铝	70	0
三聚氰胺聚磷酸盐	0	70
聚磷酸铵	30	30
TMCH	3	3
TAIC	1.5	1.5
阻燃等级	UL94 V0	无级别
焓值 (J/g)	110	110
导热系数 (W/m·k)	0.5	0.5
耐击穿电压 (kv/mm)	0.5	0.5
温循老化七天后焓值 (J/g)	105	105
85℃老化七天后焓值 (J/g)	103	103
双85老化七天后焓值 (J/g)	101	101

[0065] 表2. 实施例2和比较例2的配方及性能

原料	实施例 2 (份数)	比较例 2 (份数)
含磷环氧树脂 (含磷量 5%)	0	50
含磷环氧树脂 (含磷量 10%)	50	0
45°C 相变微胶囊	46	46
聚醚胺	3.9	3.9
DMP-30	0.1	0.1

含磷量 (%)	5	2.5
阻燃等级	UL94 V0	无级别
焓值 (J/g)	103	103
导热系数 (W/m·k)	0.2	0.2
耐击穿电压 (kv/mm)	22	22

[0068] 表3. 实施例3和比较例3的配方及性能

原料	实施例3 (份数)	比较例3 (份数)
乙烯基硅油	34.5	34.5
含氢硅油	2.5	2.5
铂金催化剂	0.05	0.05
抑制剂	0.01	0.01
45°C 相变微胶囊	48	48
大粒径膨胀石墨 (100 $\mu$ m)	0	15
密胺树脂包覆大粒径膨胀石墨	15	0
阻燃等级	UL94 V0	无级别
焓值 (J/g)	108	108
导热系数 (W/m·k)	0.3	0.5
耐击穿电压 (kv/mm)	5	0.5
温循老化七天后焓值 (J/g)	102	102
85°C 老化七天后焓值 (J/g)	105	103
双85老化七天后焓值 (J/g)	98	94

[0070] 从上述表1-表3可知, 本发明实施例1-3的相变材料具有高焓值的同时, 阻燃等级高, 达到UL94 V0, 适用于大功率充电、高热通量芯片、高密度电池组等应用场景的热管理, 保证器件无局部过热区域, 提高产品的稳定可靠性。

[0071] 以上所述仅为本发明的实施例, 并非因此限制本发明的专利范围, 凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换, 或直接或间接运用在其他相关的技术领域, 均同理包括在本发明的专利保护范围内。