

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.003

导热多级相变复合材料的制备及其在热管理中应用

韩咚林¹,王帅鹏^{1,2},曾显清¹,刘锴¹,邓永¹,黄玉川¹,杨露瑶²,白露²,杨洁²,杨伟²

(1. 四川中烟工业有限责任公司,成都 610066; 2. 四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:通过熔融共混法制备了具有石蜡(PW)单一相变特性、高密度聚乙烯(PE-HD)单一相变特性、PW和PE-HD多级相变特性的相变复合材料,探究相变材料的相变特性对电子器件热量管理效果的影响。实验以加热片模拟发热电子器件。结果表明,单一相变复合材料可以使加热片温度降低17.9℃,而多级相变复合材料可以使加热片温度降低27.2℃。在多级相变复合材料的基础上进一步引入导热填料-石墨烯微片(GNPs),可以加快电子器件的热量向多级相变复合材料传递并高效耗散,从而能进一步降低加热片的温度。结果表明,含质量分数10%的GNPs的多级相变复合材料能使加热片温度降低32.8℃。因此,制备得到的导热多级相变复合材料在电子电器热量管理中表现出巨大的应用潜力。

关键词:多级相变复合材料;相变特性;热导率;热量管理

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0014-05

Thermally Conductive Multi-Stage Phase Change Composites and Their Application in Thermal Management

Han Donglin¹, Wang Shuaipeng^{1,2}, Zeng Xianqing¹, Liu Kai¹, Deng Yong¹, Huang Yuchuan¹,
Yang Luyao², Bai Lu², Yang Jie², Yang Wei²

(1. China Tobacco Sichuan Industrial Co., Ltd., Chengdu 610066, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Phase change composites with single phase change characteristics of paraffin wax (PW), single phase change characteristics of high-density polyethylene (PE-HD), multi-stage phase change characteristics of PW and PE-HD were fabricated by melt blending, and the influence of phase change characteristics of phase change materials (PCMs) on the thermal management performance of electronic devices was explored. Taking the heating plate as simulating electronic devices, the results demonstrate that the temperature of the heating plate in combination with phase change composites with single phase change characteristics can be reduced by 17.9℃, while the temperature of the heating plate in combination with phase change composites with multi-stage phase change characteristics can be reduced by 27.2℃. On the basis of multi-stage phase change composites, thermally conductive graphene nanoplatelets (GNPs) were introduced to accelerate the heat transfer and effective dissipation from the heating plate to the multi-stage phase change composites. The results reveal that the temperature of the heating plate in combination with phase change composites containing 10wt% GNPs can be decreased by 32.8℃. Therefore, the thermally conductive multi-stage phase change composites present great application potential in the thermal management of electronic devices.

Keywords: multi-stage phase change composite; phase change characteristics; thermal conductivity; thermal management

随着电子电器行业的发展和5G技术的进步,电子器件朝着微型化、高度集成化、高功率化的方向发展,使电子器件在工作过程中产生大量热量;如果累积的热量无法有效耗散将会降低电子器件的工

作效率,缩短其使用寿命,更甚将会出现安全隐患^[1-2]。因此电子器件及时高效地散热极其重要。相变材料(PCMs)被认为是电子器件热量管理有效的候选材料,其热量管理的机理主要是通过相转变

基金项目: 四川大学高分子科学与工程学院科研项目(2020510107340149),烟草行业重大专项项目(110202101021)

通信作者: 黄玉川,博士,高级工程师,主要从事医用复合材料研究

收稿日期: 2022-01-21

引用格式: 韩咚林,王帅鹏,曾显清,等. 导热多级相变复合材料的制备及其在热管理中应用[J]. 工程塑料应用,2022,50(3):14-18.

Han Donglin, Wang Shuaipeng, Zeng Xianqing, et al. Thermally conductive multi-stage phase change composites and their application in thermal management[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3): 14-18.

过程中吸收和存储热量来达到控温效果,不额外耗电耗能,绿色环保^[3-5]。

以石蜡(PW)、聚乙二醇(PEG)、脂肪酸(FA)、高密度聚乙烯(PE-HD)等为代表的有机相变材料具有储能密度高、化学稳定性好、价格低等优点^[6-9],因此在电子器件、人体和建筑的热量管理方面表现出巨大的应用潜力^[10-12]。如Yang等^[13]通过熔融共混制备得到的(聚烯烃弹性体/氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)/PW/氮化硼相变复合材料可以使电子器件和建筑物的温度分别降低5.5℃和9.3℃;Hemmatian等^[14]通过同轴静电纺丝制得了尼龙6@ (月桂酸/和桐酸)相变复合材料,其熔点为32.17℃,作为智能纺织品使用时能有效降温。

目前有机相变材料领域的研究主要是通过结构设计来实现高储能密度、优异形状稳定性、高热导率等目标,并探究储能密度、热导率等性能对热量管理效果的影响^[15],但是鲜有关于相变特性对热量管理效果的研究。因此采用传统的熔融加工方式,选取了两种相变温度差异较大的相变材料PW和PE-HD为原料,通过配方设计使得各组样品的总体相变焓一致,但分别呈现出单一相变特性和多级相变特性,从而探究了相变特性对电子器件热量管理的影响,为开发高性能电子器件热量管理材料开辟新方向,有望实现规模化生产。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 6098,纯度>98%,中国石油化工股份有限公司;

聚烯烃弹性体(POE): 8180,熔体流动速率为0.50 g/10 min,美国陶氏化学公司;

PW: 熔点为56~58℃,上海华永石蜡有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 纯度98%,南京化学试剂有限公司;

石墨烯微片(GNPs): KNG-FT2002,粒度(D_{50})为90.0~130.0 μm,碳含量>95.0%,厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机: BL-6170-B型,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): Nova Nano

SEM450型,美国FEI有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20型,美国TA公司;

热重(TG)分析仪: TGA 2型,瑞士Mettler Toledo公司;

激光导热仪: LFA467型,德国耐驰有限公司;

数字源表: Keithley 2400型,美国Keithley公司。

1.3 多级相变复合材料的制备

为保证相变复合材料的形状稳定性,将聚合物适度交联,通过“交联聚合物溶胀”策略将PW小分子溶胀进聚合物交联网络中,从而通过3D交联网络结构来限制PW分子链的运动^[16]。转矩流变仪温度设定为150℃,转速设定为60 r/min。首先称取40 g PE-HD加入到转矩流变仪中密炼10 min,然后加入0.2 g DCP继续密炼8 min,从而得到具有交联网络结构的PE-HD,交联POE也按此流程制备得到。随后按照表1中的配方(质量分数)先将其中的交联聚合物加入到转矩流变仪中密炼10 min,随后少量多次地加入PW,待其充分混合均匀后再将GNPs粉末缓慢加入到转矩流变仪中,继续密炼10 min,从而得到最终物料。随后将各配方的物料装入25 mm×25 mm×1 mm的模具中,经平板硫化机150℃热压和25℃冷压后得到测试用样品。

表1 相变复合材料的配方(质量分数)

样品编号	交联 PE-HD	PW	交联 POE	GNPs
1 [#]	0	80	20	0
2 [#]	100	0	0	0
3 [#]	50	40	10	0
4 [#]	50	40	5	5
5 [#]	50	40	0	10

1.4 性能测试与表征

将选取的样品在液氮中脆断后,采用FESEM观察各样品的形态和结构,加速电压为5 kV;

TG分析: 氮气氛围,样品质量为5~10 mg,升温速率为10℃/min,升温范围为30~800℃;

DSC表征: 采用DSC仪对各样品的热物理性质进行表征,50 mL/min氮气氛围保护,样品质量为3~8 mg,使用铝坩埚密封,第1个循环以50℃/min的升温速率消除热历史,第2和第3个循环均以10℃/min的降温/升温速率进行;

采用激光导热仪测试各样品的面内热扩散系数(α),分别通过参比法和排水法得到样品比热容(C_p)和密度(ρ),然后根据面内热导率(k)公式计算 $k=\alpha\times\rho\times C_p$,样品尺寸为直径25.4 mm和厚度

300 μm 的圆片;

将样品置于热台上,拍摄不同温度下样品的数码照片,直观记录样品的形状变化从而反映其形状稳定性;

由数字源表输出 2.8 V 电压使加热片升温,同时由无纸记录仪记录加热片的温度,贴上不同样品后的加热片温度,通过加热片最终平衡温度反映样品的热量管理效果,温度越低,热量管理效果越好。

2 结果与讨论

2.1 热物理性能

各样品的 DSC 结果见图 1,数据列于表 2。

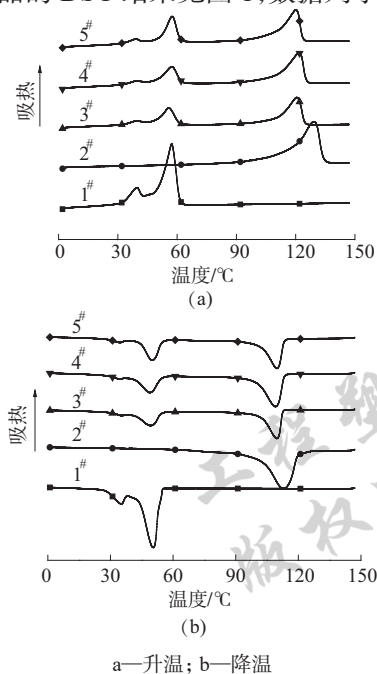


图 1 相变复合材料的 DSC 曲线

表 2 相变复合材料的热物理性能

样品编号	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{c1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1 [#]	57.2	-	152.1	50.5	-	147.5
2 [#]	-	129.3	151.2	-	113.1	149.1
3 [#]	55.8	120.6	151.1	49.0	109.7	147.2
4 [#]	57.2	121.7	151.8	48.8	109.1	146.5
5 [#]	57.4	120.1	152.2	50.1	109.8	146.7

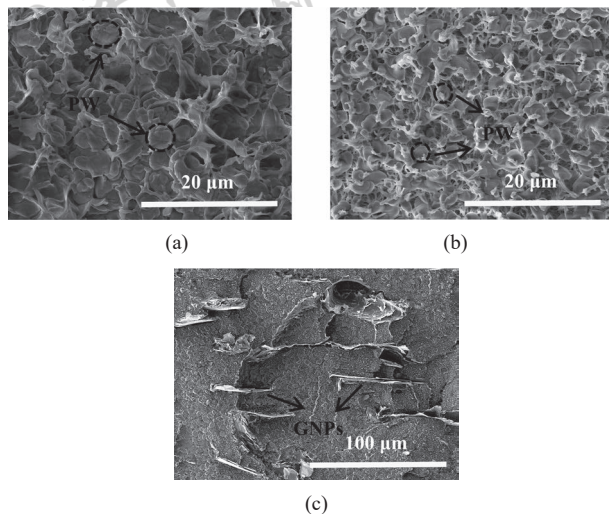
注: T_{m1} 为 PW 熔融峰温度; T_{c1} 为 PW 结晶峰温度; T_{m2} 为 PE-HD 熔融峰温度; T_{c2} 为 PE-HD 结晶峰温度; ΔH_m 和 ΔH_c 分别为总相变熔融焓和结晶焓。

由图 1 可以看出,1[#] 和 2[#] 样品的 DSC 曲线为 PW 和 PE-HD 典型的吸热和放热曲线,呈现单一相变特性;3[#],4[#] 和 5[#] 样品的 DSC 曲线同时出现 PW 和 PE-HD 的吸热和放热峰,显示出多级相变特性,这表明熔融共混的加工方式以及导热填料的引入基本不影响 PW 和 PE-HD 的结晶能力。3[#],4[#] 和 5[#] 样品中 PE-HD 的吸热峰和放热峰均向低温方向偏

移,这可能是因为 PW 和 PE-HD 具有较好的相容性,稀释后的 PE-HD 形成的片晶厚度减小。由表 2 看出,1[#]~5[#] 样品总的熔融相变焓相差不大,分别为 152.1,151.2,151.1,151.8 J/g 和 152.2 J/g,在后续热量管理测试中可忽略相变焓对热量管理效果影响。

2.2 微观结构

相变复合材料的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2 可以看出,相变小分子 PW 被束缚在聚合物的交联网络中,而且在不断的升温过程中交联网络结构仍能稳定存在,这有效降低了 PW 分子链的运动能力,从而有利于改善相变复合材料的形状稳定性;由于 3[#] 样品中 PW 的含量比 1[#] 样品中低,因此 PW 相畴尺寸更小,聚合物交联网络的束缚作用相对更强,从而可以进一步改善其形状稳定性。由图 2c 可以看出,GNPs 在样品中的分散较为均匀,而且通过平板硫化机模压使得片状的 GNP 沿面内方向取向排列,这有利于其在面内方向上构建导热通路。



a—1[#] 样品; b—3[#] 样品; c—5[#] 样品

图 2 相变复合材料的微观结构图

2.3 导热性能

相变复合材料的面内热导率如图 3 所示,1[#]~5[#] 样品的热导率分别为 0.22,0.35,0.31,1.38 和 2.49 W/(m·K)。由于 PE-HD 的分子量较大,并且具有较强的结晶能力,因此在微观上具有较好的长程有序性,有利于声子的传播,使得 2[#] 样品的热导率略高于 1[#] 样品,3[#] 样品的热导率居于两者之间。引入导热填料 GNP 可以使其在基体内形成导热通路,尤其模压过程使得 GNP 在面内方向具有较好的取向结构,从而显著提高样品在面内方向上的热导率,其中引入质量分数 10% 的 GNP 可以使热导率由 0.31 W/(m·K) 增加到 2.49 W/(m·K),提高了

703%。较高的面内热导率可以使得热量能较快的在相变复合材料中传递,从而更大程度地利用相变储能和热对流进行散热。

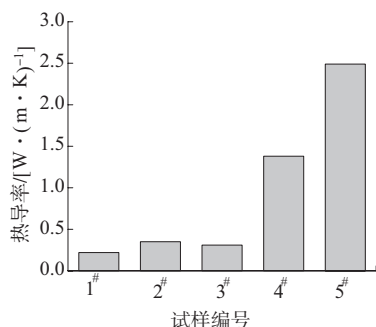
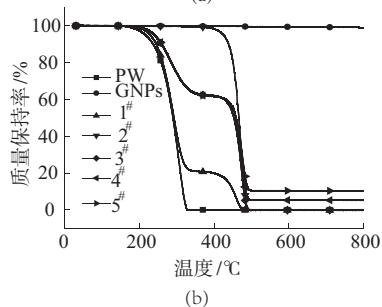
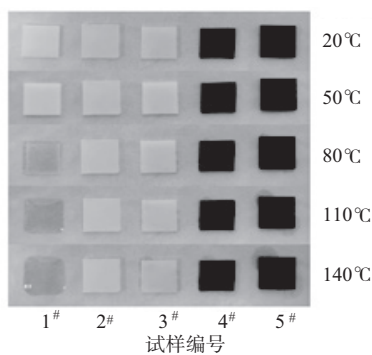


图3 相变复合材料的热导率

2.4 形状稳定性与热稳定性

通过泄漏实验表征相变复合材料的形状稳定性,图4是相变复合材料的形状稳定性和TG。图4a是将样品置于热台上,依次将热台温度设定为20,50,80,110℃和140℃,样品在每个温度下停留5 min后拍摄照片。可看出,所有样品在20℃和50℃下能保持其形状不改变;当温度升至80℃,此时PW熔融但暂未达到PE-HD的熔融温度,因此1#样品变得透明且有少量的PW泄露,而2#~5#样品维持原状;当温度升至110℃,此时达到了PE-HD的起始熔融温度,而样品2#仍能维持其形状稳定,但1#样品已经无法维持其形状,同时在3#,4#和5#样品中,由于聚合物的支撑作用减弱,PW开始发生



a—形状稳定性; b—TG

图4 相变复合材料的形状稳定性和TG

泄漏;当温度升至140℃,2#样品继续维持其形状稳定,3#,4#和5#样品中PW泄露加剧,但仍能维持其整体形状不坍塌,且尺寸不改变,称重后发现质量也仅有微小损失。总的来说,除1#样品外,其余4个样品在低于140℃时具有较好的形状稳定性。

由图4b可见,GNPs在整个升温过程中几乎不发生热分解,PW则在216.5℃便开始分解;单一组分的2#样品呈现出一步热降解,热降解温度为425.3℃,在电子器件使用的温度范围内具有较好的热稳定性;其余4个样品均呈现出两步热降解,第一阶段的热降解归因于PW,第二阶段的热降解归因于聚合物PE-HD。第一阶段的热降解决定了样品的热稳定性,而1#,3#,4#和5#样品的第一阶段热降解温度分别为229.3,239.5,240.7℃和240.7℃,均高于纯的PW,这表明与PE-HD复合可以提高PW的热稳定性,并且在电子器件使用的温度范围内各样品均具有较好的热稳定性。

2.5 热量管理能力

将同样尺寸的1#~5#样品分别与加热片贴合,加热片的温度变化如图5所示。

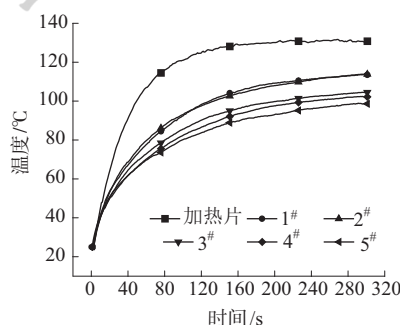


图5 给定电压下,与相变复合材料贴合的加热片的温度

由图5可见,加热片的温度均有明显降低,其中具有单一相变特性的1#样品和2#样品具有相同的热量管理能力,加载5 min后都使加热片的温度降低到113.8℃,降低了17.9℃;而具有多级相变特性的3#样品可以使加热片温度降到更低,为104.5℃,降低了27.2℃;在多级相变的基础上引入GNPs可以加快加热片的热量导出和在相变复合材料内传递,因此4#样品和5#样品可以进一步抑制加热片温度升高,加载5 min后加热片的温度分别为102.4℃和98.9℃,分别降低了29.3℃和32.8℃。由此可见,在多级相变储能和导热散热的协同作用下,导热多级相变复合材料在电子器件热量管理方面表现出巨大的应用潜力。

3 结论

(1) 采用“交联聚合物溶胀”策略制得相变复合

材料具有较高的相变焓,同时聚合物的交联网络结构可以降低PW分子链的运动能力,从而赋予了相变复合材料优异的形状稳定性和热稳定性。

(2) 向具有多级相变特性的复合材料中引入导热填料可以显著提高样品的热导率,其中引入质量分数10%的GNPs可以使热导率从 $0.31\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 增加到 $2.49\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,提高了703%;GNPs的加入不影响相变复合材料的相变行为。

(3) 虽然相变温度相差较大,但是具有相同相变焓的单一相变复合材料的热量管理能力相当,在加载 2.8 V 电压工作 5 min 后,都使加热片的温度降低了 17.9°C ;而多级相变复合材料可以使加热片降低 27.2°C ,优于具有单一相变特性的复合材料,为开发高性能电子器件热量管理材料开辟新方向;导热增强的多级相变复合材料样品可以使加热片的温度进一步降低,可实现温度 29.3°C 和 32.8°C 的降低,展现出突出的热量管理能力。

参考文献

- [1] Feng Changping, Yang Luyao, Yang Jie, et al. Recent advances in polymer-based thermal interface materials for thermal management: A mini-review[J]. *Composites Communications*, 2020, 22. DOI:10.1016/j.coco.2020.100528.
- [2] Cheng Shuaishuai, Duan Xiaoyuan, Liu Xiaoqing, et al. Achieving significant thermal conductivity improvement via constructing vertically arranged and covalently bonded silicon carbide nanowires/natural rubber composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(22):7127–7141.
- [3] Tang Zhaodi, Gao Hongyi, Chen Xiao, et al. Advanced multifunctional composite phase change materials based on photo-responsive materials[J]. *Nano Energy*, 2021, 80:105454. DOI:10.1016/j.nanoen.2020.105454.
- [4] Yang Jie, Tang Lisheng, Bai Lu, et al. High-performance composite phase change materials for energy conversion based on macroscopically three-dimensional structural materials[J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(2):250–273.
- [5] 张建群,李勇,王书平. 自调温相变木塑复合材料挤出工艺与性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(7):70–72.
Zhang Jianqun, Li Yong, Wang Shuping. Study of extruding processing and regulating temperature property of phase change wood plastic composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(7):70–72.
- [6] Huang Jintao, Wu Bangyao, Lyu Sha, et al. Improving the thermal energy storage capability of diatom-based biomass/polyethylene glycol composites phase change materials by artificial culture methods[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 219. DOI:10.1016/j.solmat.2020.110797.
- [7] 吴卫锋,张国庆,李绍君,等. 石蜡基柔性相变材料的制备及其电池热管理应用[J]. *中国新技术新产品*, 2020(21):51–53.
Wu Weifeng, Zhang Guoqing, Li Shaojun, et al. Preparation of paraffin-based flexible phase change material and its battery thermal management application[J]. *New Technology & Products of China*, 2020(21):51–53.
- [8] 王中立,胡先海,吴礼丽,等. 有机硅改性PMMA壁材相变储能微胶囊制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(10):12–16, 23.
Wang Zhongli, Hu Xianhai, Wu Lili, et al. Preparation and properties of phase change energy storage microcapsules based on PMMA capsule shells modified by organosilicon[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(10):12–16, 23.
- [9] 陈立贵,贾仕奎,付蕾,等. 聚乙二醇定形相变材料的热稳定性[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(10):94–97.
Chen Ligui, Jia Shikui, Fu Lei, et al. Thermal stability of PEG-based shape-stability phase change material[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(10):94–97.
- [10] Kou Yan, Sun Keyan, Luo Jipeng, et al. An intrinsically flexible phase change film for wearable thermal managements[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34:508–514.
- [11] 肖昌仁,朱胜天,张国庆,等. 功能高分子在相变蓄热材料中的应用研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(4):336–351.
Xiao Changren, Zhu Shengtian, Zhang Guoqing, et al. Application research progress of functional polymers in phase change thermal storage materials[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(4):336–351.
- [12] 杨瑞芳,周毅英. 节能型高分子材料在建筑工程中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(7):147–150.
Yang Ruifang, Zhou Yiyang. Application of energy-saving polymers on construction engineering[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(7):147–150.
- [13] Yang Luyao, Feng Changping, Bai Lu, et al. Flexible shape-stabilized phase change materials with passive radiative cooling capability for thermal management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425. DOI:10.1016/j.cej.2021.131466.
- [14] Hemmatian B, Heidarzadeh N, Fard G C, et al. Fabrication of phase-change core/shell nanofibers based on a eutectic fatty acid mixture to control body temperature fluctuations[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 245. DOI:10.1016/j.matchemphys.2020.122738.
- [15] 李泽坤,薛锋. 聚乙二醇/聚氯乙烯/废旧PCB非金属粉复合定形相变材料的制备与研究[J]. *塑料工业*, 2021, 49(7):37–41.
Li Zekun, Xue Feng. Preparation and research of PEG/PVC/N-PCB composite shape-stabilized phase change materials[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(7):37–41.
- [16] Wei Fang, Feng Changping, Yang Jie, et al. Scalable flexible phase change materials with a swollen polymer network structure for thermal energy storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49):59364–59372.