



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114163818 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111455661.X *C08G 77/44* (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.01 *C08K 3/22* (2006.01)

(71) 申请人 深圳先进电子材料国际创新研究院 *C08K 3/08* (2006.01)

地址 518103 广东省深圳市宝安区福永街 *C09K 5/08* (2006.01)

道龙王庙工业区

申请人 中国科学院深圳先进技术研究院

(72) 发明人 任琳琳 范剑锋 丁声昌 曾小亮

胡煜琦 何彬

(74) 专利代理机构 北京市诚辉律师事务所

11430

代理人 范盈 李玉娜

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

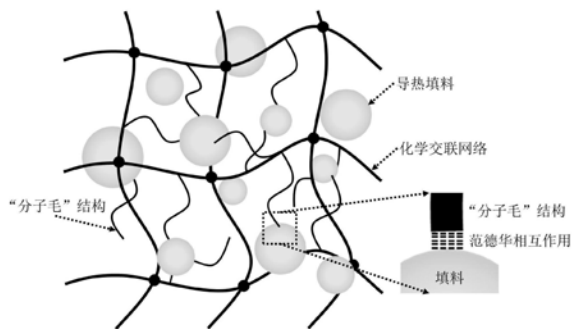
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶及其制备方法和应用,属于仿生物体结构及超分子结构技术领域。该导热凝胶包含以下原料质量份数组成:侧链乙烯基硅油1~70,双端含氢硅油1~20,侧链含氢硅油1~5,单端含氢硅油1~10,催化剂0.1~1.0,抑制剂0.01~0.5,导热填料60~95。本发明还提供了一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶的制备方法和应用。本发明制备的导热凝胶的导热系数为1.0-10.0W/mK,接触热阻为0.5-0.05℃×cm²/W;且在0.1Hz到>100Hz的频率范围都表现出优异的阻尼功能(tan δ > 0.3)。



1. 一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于包含以下原料质量份数组成:

侧链乙烯基硅油1~70

双端含氢硅油1~20

侧链含氢硅油1~5

单端含氢硅油1~10

催化剂0.1~1.0

抑制剂0.01~0.5

导热填料60~95。

2. 如权利要求1所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述催化剂包括氯铂酸、氯铂酸-异丙醇络合物、氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物中的一种或多种,所述抑制剂包括乙炔基环己醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、2-甲基-3-丁炔基-2-醇、3-甲基-1-乙炔基-3-醇、3,5-二甲基-1-乙炔基-3-醇、3-甲基-1-十二炔-3-醇中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述导热填料包括氧化铝、铝、氧化锌、氢氧化铝、氢氧化镁中的一种或多种的混合物,所述导热填料的粒径为0.1-100 μm 。

4. 如权利要求1所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述侧链乙烯基硅油的粘度为30-100 mm^2/S ,乙烯基含量为0.1%-3.0%;所述侧链含氢硅油的粘度为100-500 mm^2/S ,含氢量为0.05%-1.2%。

5. 如权利要求1所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述双端含氢硅油的粘度为300-500 mm^2/S ,含氢量为0.01%-0.5%,所述单端含氢硅油的粘度为5-30 mm^2/S ,含氢量为0.05%-0.3%。

6. 如权利要求1-5任一所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 在保护气氛下,将侧链乙烯基硅油A与单端含氢硅油混合,在催化剂的作用下反应,得到梳状共聚物;称取侧链乙烯基硅油B、双端含氢硅油、侧链含氢硅油、导热填料和抑制剂,与梳状共聚物共混;

或,称取侧链乙烯基硅油、单端含氢硅油、双端含氢硅油、侧链含氢硅油、导热填料和抑制剂共混;

(2) 加入催化剂继续搅拌,得到导热凝胶;

(3) 将步骤(2)得到的导热凝胶模压成型后,高温加热,获得兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶。

7. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中侧链乙烯基硅油或侧链乙烯基硅油A和侧链乙烯基硅油B之和的质量份数为1~70,双端含氢硅油的质量份数为1~20,侧链含氢硅油的质量份数为1~5,单端含氢硅油的质量份数为1~10,催化剂的质量份数为0.1~1.0,抑制剂的质量份数为0.01~0.5,导热填料的质量份数为60~95,所述梳状共聚物与侧链乙烯基硅油B、双端含氢硅油、侧链含氢硅油的质量之和的质量比为40~60:100,所述侧链乙烯基硅油A与单端含氢硅油的官能团含量摩尔比为0.1-1:1,所述反应的条件为:反应温度30~150 $^{\circ}\text{C}$,反应时间3~24h。

8. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中共混的方式包括双行星搅拌机共混,双行星搅拌机共混的条件为:在真空度-80--90.0kPa下,以温度30~150℃条件搅拌0.5~2.0h,转速为50-100rpm,所述继续搅拌的时间为0.5~4h。

9. 如权利要求6所述的制备方法,其特征在于所述步骤(3)中高温加热的条件为:温度80~200℃,时间0.5~4h。

10. 如权利要求1-5任一所述的兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶在作为热界面材料中的应用。

一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于仿生物体结构及超分子结构技术领域,具体涉及一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着电子产品的微型化和电子元器件的集成化,提高电子产品的散热功率已经成为确保电子元器件稳定性、可靠性和耐用性的技术关键和重要考虑因素。在热源和散热器的粗糙接触表面之间填充热界面材料(Thermal interface materials, TIMs)以取代原本的空气间隙,建立有效的热传导通道,成为解决这一问题的关键。同时,近年来,随着5G通信技术的发展,5G终端的应用场景扩展到了汽车、家用电器、智能穿戴、工业设备等,设备在运行过程中(如汽车行驶等)受应用环境的影响而产生的振动也成为影响芯片的可靠性和使用寿命的至关重要的因素,这就要求热界面材料既能高效导热、又能有效减振。利用无机/有机复合技术,通过向有机硅材料中填充无机导热填料是提高其热导性能的有效方法,但目前普遍面临以下两个难题:1)实现有机硅热界面材料的高导热率和低接触热阻;2)同时实现优异的导热性能和阻尼功能。

[0003] 中国发明专利CN111500070A利用震动的方式使一维线性的短切碳纤维沿热界面材料的厚度方向定向排列,公开了一种碳纤维定向排列而形成纵向导热通道,从而制备具有高导热系数的热界面材料。中国发明专利CN 111171381 B利用纳米 α -氧化铝负载的热还原石墨烯制备了一种高导热、电绝缘弹性体热界面材料。但是,二者均未关注到接触热阻,其对热界面材料的导热性能起到至关重要的作用;其次,石墨烯、碳纤维等价格昂贵,这都将限制热界面材料在实际环境中的应用。目前的导热凝胶鲜有关注其阻尼功能,如“阻尼导热 Al_2O_3 、hBN填充硅橡胶复合材料”中以甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)为基体、球形氧化铝(Al_2O_3)和六方氮化硼(hBN)为填料,制备了高阻尼、高导热、绝缘、综合性能较优的阻尼导热硅橡胶复合材料。但所制备的复合材料的导热系数仍然处于比较低的水平,仅为 $2.51\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\tan\delta > 0.5$ 的温度范围在 $37^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ 。所以,兼具高导热率、低接触热阻和阻尼功能的有机硅导热凝胶的研究也将更具有现实意义。

发明内容

[0004] 针对上述现有技术中存在的问题,本发明的目的在于设计提供一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶及其制备方法和应用。本发明从导热凝胶分子链结构的设计出发,通过在有机硅弹性体中引入大量的“分子毛”结构(悬挂链),利用其极易捕捉填料、基板粗糙表面缺陷的特点同时实现有机硅热界面材料的高导热率和低接触热阻;利用体系中“分子毛”结构运动所产生的摩擦内耗和“分子毛”结构/填料间相互作用的形成-解离实现有机硅热界面材料的阻尼功能。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于包含以下原料质量份数组

成:

[0007] 侧链乙烯基硅油1~70

[0008] 双端含氢硅油1~20

[0009] 侧链含氢硅油1~5

[0010] 单端含氢硅油1~10

[0011] 催化剂0.1~1.0

[0012] 抑制剂0.01~0.5

[0013] 导热填料60~95。

[0014] 所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述催化剂包括氯铂酸、氯铂酸-异丙醇络合物、氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物中的一种或多种,所述抑制剂包括乙炔基环己醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、2-甲基-3-丁炔基-2-醇、3-甲基-1-乙炔基-3-醇、3,5-二甲基-1-乙炔基-3-醇、3-甲基-1-十二炔-3-醇中的一种或多种。

[0015] 所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述导热填料包括氧化铝、铝、氧化锌、氢氧化铝、氢氧化镁中的一种或多种的混合物,所述导热填料的粒径为0.1-100 μm 。

[0016] 所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述侧链乙烯基硅油的粘度为30-100 mm^2/S ,乙烯基含量为0.1%-3.0%,所述侧链含氢硅油的粘度为100-500 mm^2/S ,含氢量为0.05%-1.2%。

[0017] 所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,其特征在于所述双端含氢硅油的粘度为300-500 mm^2/S ,含氢量为0.01%-0.5%,所述单端含氢硅油的粘度为5-30 mm^2/S ,含氢量为0.05%-0.3%。

[0018] 任一所述的一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:(1)在保护气氛下,将侧链乙烯基硅油A与单端含氢硅油混合,在催化剂的作用下反应,得到梳状共聚物;称取侧链乙烯基硅油B、双端含氢硅油、侧链含氢硅油、导热填料和抑制剂,与梳状共聚物共混;

[0019] 或,称取侧链乙烯基硅油、单端含氢硅油、双端含氢硅油、侧链含氢硅油、导热填料和抑制剂共混;

[0020] (2)加入催化剂继续搅拌,得到导热凝胶;

[0021] (3)将步骤(2)得到的导热凝胶模压成型后,高温加热,获得兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶。

[0022] 所述的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中侧链乙烯基硅油或侧链乙烯基硅油A和侧链乙烯基硅油B之和的质量份数为1~70,双端含氢硅油的质量份数为1~20,侧链含氢硅油的质量份数为1~5,单端含氢硅油的质量份数为1~10,催化剂的质量份数为0.1~1.0,抑制剂的质量份数为0.01~0.5,导热填料的质量份数为60~95,所述梳状共聚物与侧链乙烯基硅油B、双端含氢硅油、侧链含氢硅油的质量之和的质量比为40~60:100,所述侧链乙烯基硅油A与单端含氢硅油的官能团含量摩尔比为0.1-1:1,所述反应的条件为:反应温度30~150 $^{\circ}\text{C}$,反应时间3~24h。

[0023] 所述的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中共混的方式包括双行星搅拌机共混,双行星搅拌机共混的条件为:在真空度-80--90.0kPa下,以温度30~150 $^{\circ}\text{C}$ 条件搅拌0.5~

2.0h,转速为50-100rpm,所述继续搅拌的时间为0.5~4h。

[0024] 所述的制备方法,其特征在于所述步骤(3)中高温加热的条件为:温度80~200℃,时间0.5~4h。

[0025] 任一所述的兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶在作为热界面材料中的应用。

[0026] 受壁虎脚的启发,一种兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶,由上所述的制备方法制备,该导热凝胶体系中引入大量的“分子毛结构”,兼具高导热率、低接触热阻和阻尼功能,所述的“分子毛结构”是指在化学交联体系中引入的梳状分子链的侧链结构,其就像壁虎脚趾的刚毛结构一样极易捕捉填料、基板粗糙表面缺陷,而且“分子毛”结构运动所产生的摩擦内耗和“分子毛”结构/填料间相互作用的形成与解离将耗散大量的冲击能。

[0027] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0028] (1) 本发明所制备的有机硅导热凝胶体系中具有大量的“分子毛结构”。利用侧链乙烯基硅油和单端含氢硅油间的硅氢加成反应制备含有大量短侧链结构的梳状共聚物,将其引入到化学交联体系中以扮演壁虎脚趾刚毛结构的角色。此结构为本发明的高导热和阻尼功能的实现提供了前提。

[0029] (2) 本发明所制备的有机硅导热凝胶具有优异的导热性能。在制备的有机硅导热凝胶中,所引入的梳状共聚物的大量短侧链结构极易捕捉填料、基板粗糙表面缺陷,实现界面粘附性的改善,从而赋予其高导热率(1.0-10W/mK)和低接触热阻(0.5-0.05℃×cm²/W)。

[0030] (3) 本发明所制备的有机硅导热凝胶具有优异的阻尼功能。由于梳状共聚物的短侧链结构和填料间范德华力的动态特性、梳状共聚物的高柔顺性和宽松弛谱,有机硅导热凝胶可通过连续的断裂-重组有效地耗散冲击能,在较宽的频率范围(0.1Hz到>100Hz)得到优异的阻尼功能(tanδ>0.3)。

[0031] (4) 本发明所制备的有机硅导热凝胶兼具高导热和阻尼功能,在热界面材料中具有巨大的应用潜力,助力消费电子、新能源汽车等产业的发展。

[0032] (5) 本发明的方法反应条件温和,制备工艺简单,实用性强;并且,所制备的有机硅导热凝胶成型赋形容易,能加工成复杂的形状,易于操作。

附图说明

[0033] 图1为侧链乙烯基硅油、单端含氢硅油、双端含氢硅油、侧链含氢硅油的化学结构式;

[0034] 图2为梳状共聚物的合成反应式;

[0035] 图3为本发明制备的导热凝胶的内部结构图;

[0036] 图4为利用T3Ster分别对未使用热界面材料、以实施例1和对比例1作为热界面材料的情况进行导热测试的温度曲线图;

[0037] 图5为实施例1所得到的导热凝胶的点胶结果实物图。

具体实施方式

[0038] 为更好地理解本发明,下面结合实施例和附图对本发明做进一步的说明,但实施例并不构成对本发明要求保护范围的限定。

[0039] 图1所示为实施例所涉及的侧链乙烯基硅油、单端含氢硅油、双端含氢硅油、侧链

含氢硅油的化学结构式;图2所示为实施例1~3的梳状共聚物的合成反应式。

[0040] 实施例1:

[0041] (1) 梳状共聚物的合成:在保护气氛下,将粘度为 $50\text{mm}^2/\text{S}$ 、乙烯基含量0.2056%的侧链乙烯基硅油40.0g和粘度 $20\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.1176%的单端含氢硅油2.1845g混合,加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.01g,在 80°C 下反应12h,得到梳状共聚物;反应式如图1所示。

[0042] (2) 固定步骤(1)中制备的梳状聚合物和其他全部硅油质量比为60:40。将步骤(1)中制备的梳状聚合物9.600g,粘度为 $50\text{mm}^2/\text{S}$ 、乙烯基含量0.2056%的侧链乙烯基硅油11.7206g,粘度 $340\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.02%的双端含氢硅油2.3782g,粘度 $105\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.1%的侧链含氢硅油0.3012g,粒径为 $100\mu\text{m}$ 的氧化铝102.3g、粒径 $50\mu\text{m}$ 的铝102.3g、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化锌11.4g、乙炔基环己醇0.01g加入2.0L的双行星搅拌机。在真空度为 -90.0kPa 下,以50rpm的速度,搅拌2.0h。侧链乙烯基硅油、单端含氢硅油、双端含氢硅油、侧链含氢硅油的化学结构式如图2所示。

[0043] (3) 然后加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.05g搅拌。

[0044] (4) 在真空度 -90.0kPa 下,以100rpm的速度,继续搅拌2h,得到导热凝胶,命名为TIM-60%。

[0045] (5) 将步骤(4)得到导热凝胶模压成型后,在 150°C 下加热2h,最后所得到的有机硅热界面材料按照需要裁出不同尺寸的样条。本发明产品的内部结构如图3所示。

[0046] 实施例2:

[0047] 除步骤2中固定步骤(1)中制备的梳状聚合物和其他全部硅油质量比为60:40更换为固定步骤(1)中制备的梳状聚合物和其他全部硅油质量比为40:60,其余均与实施例1相同,产物命名为TIM-40%。

[0048] 实施例3:

[0049] 除步骤2中固定步骤(1)中制备的梳状聚合物和其他全部硅油质量比为60:40更换为固定步骤(1)中制备的梳状聚合物和其他全部硅油质量比为20:80,其余均与实施例1相同,产物命名为TIM-20%。

[0050] 实施例4:

[0051] (1) 将粘度为 $50\text{mm}^2/\text{S}$ 、乙烯基含量0.2056%的双端乙烯基硅油20.3754g,粘度 $20\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.1176%的单端含氢硅油0.9452g,粘度 $340\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.02%的双端含氢硅油2.3782g,粘度 $105\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.1%的侧链含氢硅油0.3012g,粒径为 $100\mu\text{m}$ 的氧化铝102.3g、粒径 $50\mu\text{m}$ 的铝102.3g、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化锌11.4g、乙炔基环己醇0.01g加入2.0L的双行星搅拌机。在真空度为 -90.0kPa 下,以50rpm的速度,搅拌2.0h。

[0052] (3) 然后加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.05g。

[0053] (4) 在真空度 -90.0kPa 下,以100rpm的速度,继续搅拌2.0h,得到导热凝胶。

[0054] (5) 将步骤(4)得到导热凝胶模压成型后,在 150°C 下加热2h,最后所得到的有机硅热界面材料按照需要裁出不同尺寸的样条。

[0055] 实施例5:

[0056] (1) 将粘度为 $50\text{mm}^2/\text{S}$ 、乙烯基含量0.2056%的侧链乙烯基硅油6.7918g,粘度 $20\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.1176%的单端含氢硅油0.3151g,粘度 $340\text{mm}^2/\text{S}$ 、含氢量0.02%的双端含

氢硅油0.7927g,粘度105mm²/S、含氢量0.1%的侧链含氢硅油0.1004g,粒径为100μm的氧化铝102.3g、粒径50μm的铝102.3g、粒径0.3μm的氧化锌11.4g、乙炔基环己醇0.01g加入2.0L的双行星搅拌机。在真空度为-90.0kPa下,以50rpm的速度,搅拌2.0h。

[0057] (3) 然后加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.05g。

[0058] (4) 在真空度-90.0kPa下,以100rpm的速度,继续搅拌2h,得到导热凝胶。

[0059] (5) 将步骤(4)得到导热凝胶模压成型后,在150℃下加热2h,最后所得到的有机硅热界面材料按照需要裁出不同尺寸的样条。

[0060] 对比例1:

[0061] (1) 将粘度为50mm²/S、乙烯基含量0.2056%的侧链乙烯基硅油19.5344g,粘度340mm²/S、含氢量0.1176%的双端含氢硅油3.9636g,粘度105mm²/S、含氢量0.1%的侧链含氢硅油0.5020g,粒径为100μm的氧化铝102.3g、粒径50μm的铝102.3g、粒径0.3μm的氧化锌11.4g、乙炔基环己醇0.01g加入2.0L的双行星搅拌机。在真空度为-90.0kPa下,以50rpm的速度,搅拌2.0h。

[0062] (3) 然后加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.05g。

[0063] (4) 在真空度-90.0kPa下,以100rpm的速度,继续搅拌2.0h,得到导热凝胶。

[0064] (5) 将步骤(4)得到导热凝胶模压成型后,在150℃下加热2h,最后所得到的有机硅热界面材料按照需要裁出不同尺寸的样条。

[0065] 对比例2:

[0066] (1) 将粘度为50mm²/S、乙烯基含量0.2056%的侧链乙烯基硅油18.8968g,粘度20mm²/S、含氢量0.03%的单端含氢硅油3.3380g,粘度340mm²/S、含氢量0.02%的双端含氢硅油2.1425g,粘度105mm²/S、含氢量0.04%的侧链含氢硅油0.2714g,粒径为100μm的氧化铝102.3g、粒径50μm的铝102.3g、粒径0.3μm的氧化锌11.4g、乙炔基环己醇0.01g加入2.0L的双行星搅拌机。在真空度为-90.0kPa下,以50rpm的速度,搅拌2.0h。

[0067] (3) 然后加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.05g。

[0068] (4) 在真空度-90.0kPa下,以100rpm的速度,继续搅拌2h,得到导热凝胶。

[0069] (5) 将步骤(4)得到导热凝胶模压成型后,在150℃下加热2h,最后所得到的有机硅热界面材料按照需要裁出不同尺寸的样条。

[0070] 对比例3:

[0071] (1) 将粘度为50mm²/S、乙烯基含量0.2056%的侧链乙烯基硅油17.0905g,粘度20mm²/S、含氢量0.02%的单端含氢硅油4.6618g,粘度340mm²/S、含氢量0.02%的双端含氢硅油1.9948g,粘度105mm²/S、含氢量0.02%的侧链含氢硅油0.2526g,粒径为100μm的氧化铝102.3g、粒径50μm的铝102.3g、粒径0.3μm的氧化锌11.4g、乙炔基环己醇0.01g加入2.0L的双行星搅拌机。在真空度为-90.0kPa下,以50rpm的速度,搅拌2.0h。

[0072] (3) 然后加入氯铂酸-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物0.05g。

[0073] (4) 在真空度-90.0kPa下,以100rpm的速度,继续搅拌2h,得到导热凝胶。

[0074] (5) 将步骤(4)得到导热凝胶模压成型后,在150℃下加热2h,最后所得到的有机硅热界面材料按照需要裁出不同尺寸的样条。

[0075] 测试方法:

[0076] (1) 导热性能测试:

[0077] 稳态法测定垂直方向导热的标准试验方法,测试仪器为LW-9389TIM电阻电导率测量仪,具体步骤为:分别将三种不同厚度的热界面复合材料放置于仪表棒之间,通过组件建立稳定的热流,测量得到热阻 R_{Total} 与厚度BLT的关系,根据线形拟合得到热界面材料的导热系数 κ_{TIM} 和接触热阻 R_{Contact} :

$$[0078] \quad R_{\text{Total}} = R_{\text{Contact}} + \text{BLT}/\kappa_{\text{TIM}}$$

[0079] (2) 阻尼性能

[0080] 采用奥地利安东帕MCR302型动态热机械分析仪研究样品的阻尼性能。测试条件及参数:温度为25℃,测试频率为0.01~100Hz,振幅为1%。

[0081] 实施例1、2和3主要涉及梳状聚合物含量的影响,实施例4、5主要涉及不同加工工艺的影响。

[0082] 在以往研究中,研究重点主要是通过增强聚合物/填料相互作用、提高填料用量实现导热率(κ_{TIM})的提高,但这将影响导热凝胶在金属板的铺展性,导致接触热阻提高而损伤其导热性能($R_{\text{Total}} = R_{\text{Contact}} + \text{BLT}/\kappa_{\text{TIM}}$)。同时,高填料用量和减少的可逆单元将严重牺牲导热凝胶的阻尼性能,即难以兼顾优异的导热性能和阻尼性能。受自然界中“飞檐走壁”的高手——壁虎——的启发,其脚趾上有数百万直立的刚毛(setae),且每根刚毛末梢又分支成大量的纳米分支(spatula)(U.S.Patent No.7,132,161.);它们和物体表面形成的范德华力赋予了壁虎脚掌优异的黏附能力。在本发明中,在化学交联体系中引入梳状分子链,其短侧链结构(“分子毛结构”)就像壁虎脚趾的刚毛结构一样极易捕捉填料、基板粗糙表面缺陷,如图3所示;所形成的范德华力作用不仅能起到提高界面黏附力的作用,得到优异的导热性能;而且可以通过其连续的断裂重组、梳状分子链高运动能力的特性耗散大量的冲击能,实现宽频范围内的高阻尼性能。

[0083] 如表1所示为实施例1~5、对比例1~3提供的热界面材料的导热系数、接触热阻和阻尼频率范围($\tan\delta > 0.3$)。对比实施例1和对比例1的导热系数、接触热阻(表1)可知,实施例1(5.1W/m·K)的导热系数明显高于对比例1(3.6W/m·K),而实施例1(0.41W/m·K)的接触热阻明显低于对比例1(0.72W/m·K),可见梳状分子链的短侧链结构(“分子毛结构”)对导热凝胶的导热性能的改善效果。这种现象从实施例2和实施例3中也得到了验证,随着梳状分子链的短侧链结构(“分子毛结构”)添加量的增大(实施例1>实施例2>实施例3),“分子毛结构”和填料之间形成的范德华力作用增大,从而实现更为有效热管理能力。此外,通过不同的加工工艺所制备的导热凝胶(实施例4、5)可知,梳状分子链的短侧链的分子量(“分子毛结构”)的长短)也对导热凝胶的导热性能具有很大的影响。本发明制备的产品导热凝胶导热系数在1.0-10.0W/mK,接触热阻在0.5-0.05℃×cm²/W。为了更好的说明“分子毛结构”作为热界面材料的应用,利用T3Ster分别对未使用热界面材料、以实施例1和对比例1作为热界面材料的情况进行测试,如图4所示。一方面,相较于未使用热界面材料的情况,以实施例1和对比例1作为热界面材料的基板温度将明显降低;另一方面,对比以实施例1和对比例1作为热界面材料的基板温度,梳状分子链(“分子毛结构”)的引入将明显改善导热凝胶的导热能力,即表现为对芯片的明显散热能力。

[0084] 另一方面,本发明所设计的导热凝胶中引入的“分子毛结构”和填料之间形成的范德华力作用具有动态特性,在外力的作用下即可断裂-重组,而且梳状共聚物具有高柔顺性和宽松弛谱,使其在受到冲击时可有效地耗散冲击能,在较宽的频率范围(0.1Hz到>

100Hz) 得到优异的阻尼功能 ($\tan\delta > 0.3$)。通过对比实施例1、实施例2和对比例1及对比实施例5和对比例2、对比例3(表1) 等均可明显观察到上述现象。同时,可以通过调控“分子毛结构”的长短、多少对导热凝胶的导热性能和阻尼性能等进行调控,以满足热界面材料在不同应用环境下对性能的要求。随着5G时代下的物联网应用,5G终端扩展到了新能源汽车、家用电器、智能穿戴、工业设备等,设备在运行过程中产生的振动成为影响芯片(CPU、GPU、芯片组等)的可靠性和使用寿命的重要因素,所以兼具高导热和高阻尼性能的热界面材料将能够更好的应对实际应用需求。

[0085] 表1产品的导热系数、接触热阻和阻尼频率范围结果

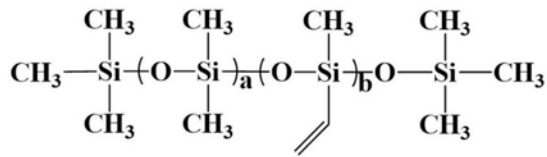
	导热系数 (W/m·K)	接触热阻 (W/m·K)	阻尼频率范围
[0086] 实施例 1	5.1	0.41	[0.5Hz, >100 Hz]
实施例 2	4.5	0.60	[1.5Hz, >100 Hz]
实施例 3	3.9	0.69	[2Hz, >100 Hz]
实施例 4	9.5	0.12	[0.7Hz, >100 Hz]
实施例 5	4.7	0.53	[0.4Hz, >100 Hz]
[0087] 对比例 1	3.6	0.72	[5Hz, >100 Hz]
对比例 2	7.3	0.62	[1.3Hz, >100 Hz]
对比例 3	4.1	0.77	[1.9Hz, >100 Hz]

[0088] 总之,本发明制备了兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶。为了验证其作为热界面材料的应用,我们对实施例1所得到的导热凝胶进行点胶测试,如图5所示。从图上可以观察到,挤出导热凝胶的线形光滑,并且交叉点可以很好的融合。

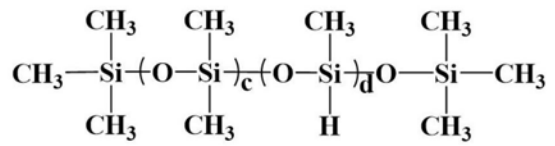
[0089] 本发明所制备的导热凝胶不仅解决了导热性能和阻尼性能难以兼顾的科学问题;而且提出不同于纯聚合物提高导热性能的原理,即:在具有高模量差异的复合材料体系中,引入“分子毛结构”更有助于体系导热性能的改善。本发明制备的导热凝胶表现出优异的热管理能力,包括高导热系数1.0-10.0W/mK,低接触热阻0.5-0.05 $^{\circ}\text{C} \times \text{cm}^2/\text{W}$;且在宽频范围(0.1Hz到>100Hz)内表现出优异的阻尼功能 ($\tan\delta > 0.3$)。所制备的兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶在热界面材料中具有巨大的应用潜力,能够更好的应对消费电子、新能源汽车等实际应用需求,且本发明所提供的制备方法简便有效,产物具有优异的加工性能。

[0090] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明提供的兼具高导热和阻尼功能的导热凝胶及其制备的工艺方法,但本发明并不局限于上述工艺步骤,即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明

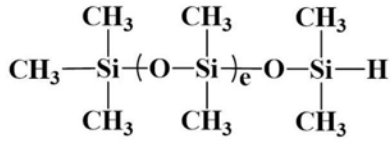
的保护范围和公开范围之内。



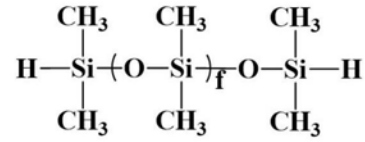
侧链乙烯基硅油



侧链含氢硅油



单端含氢硅油



双端含氢硅油

图1

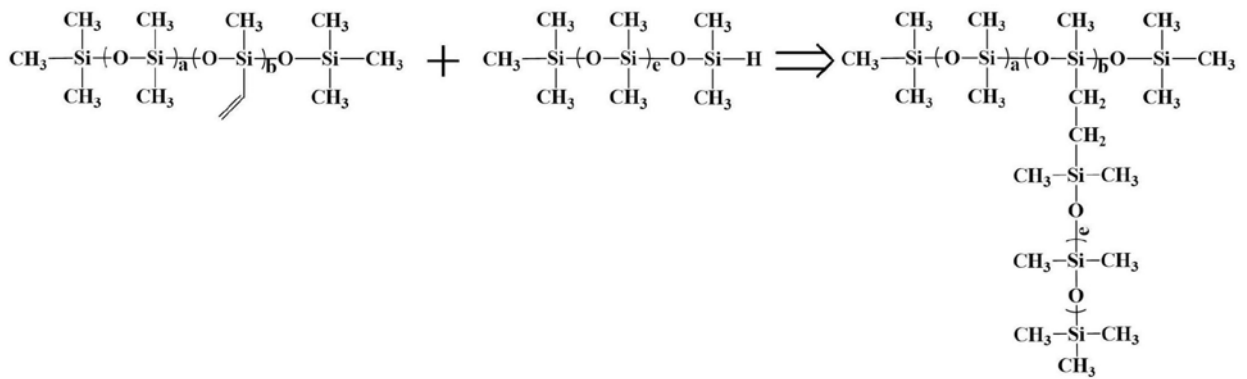


图2

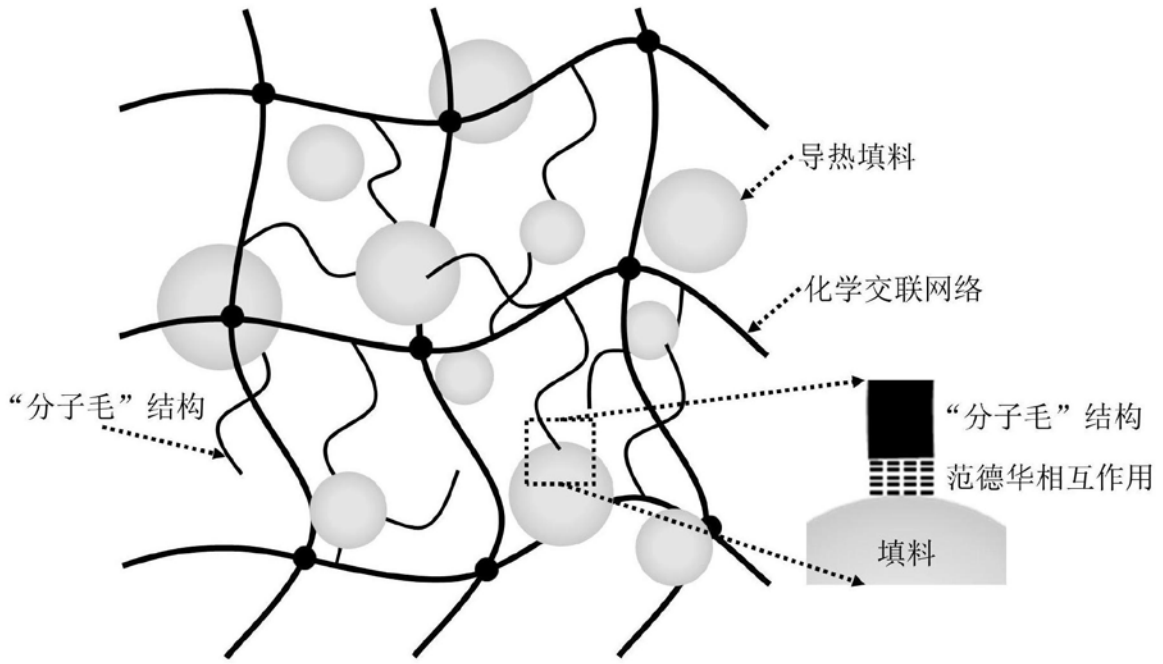


图3

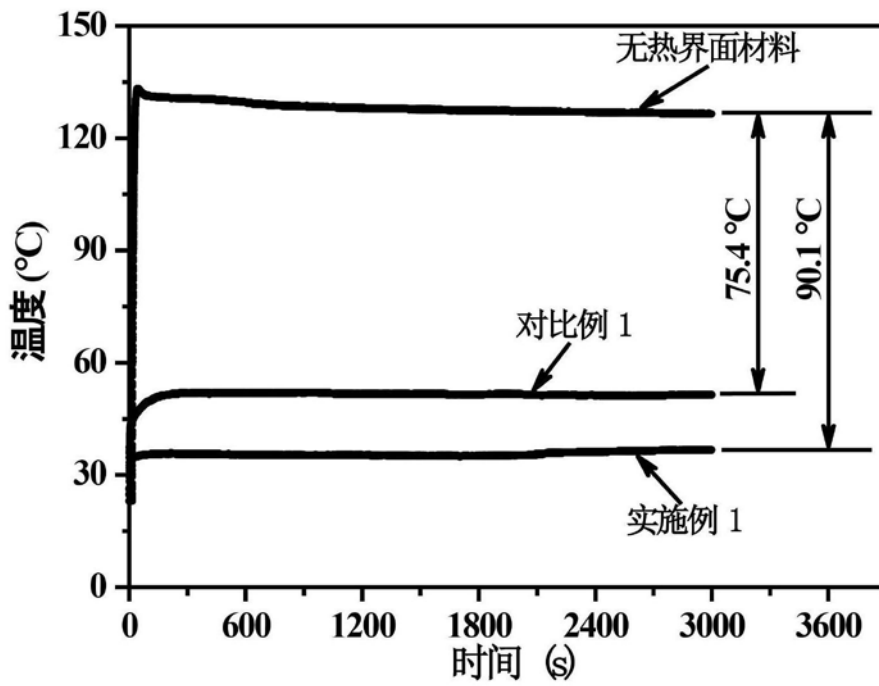


图4

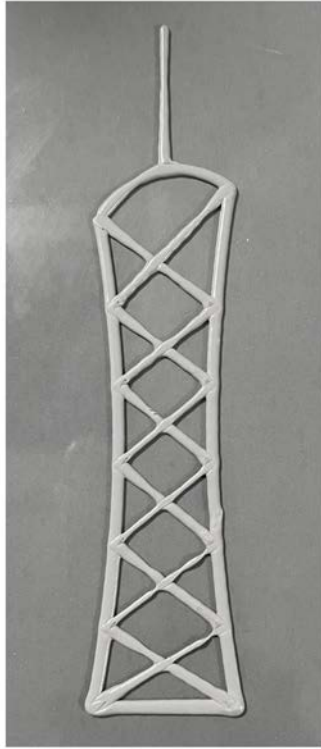


图5