



高导热聚合物复合绝缘材料研究进展

曹金梅¹, 田付强^{1*}, 雷清泉^{1,2}

1. 北京交通大学电气工程学院, 北京 100044;

2. 哈尔滨理工大学电介质工程重点实验室, 哈尔滨 150080

* 联系人, E-mail: fqtian@bjtu.edu.cn

2021-10-26 收稿, 2022-01-04 修回, 2022-01-07 接受, 2022-01-07 网络版发表

中央高校基本科研业务费(E19JB00020)资助

摘要 近年来, 电气电子设备不断向高功率密度化、小型轻量化和高度集成化的方向发展, 设备单位体积发热量和温升急剧增加, 热量积聚将加速绝缘老化并严重影响设备运行的可靠性和寿命. 提高绝缘材料导热能力是提升电气电子设备散热能力的关键. 本文综述了近年来国内外高导热复合绝缘材料的研究现状与进展, 重点讨论了聚合物基体的结晶度、分子链间相互作用、微尺度有序结构和导热填料的粒径、掺杂量及几何形状等因素对绝缘材料导热系数的影响. 通过静电纺丝、外场调控及构建三维骨架等方式增加聚合物的有序结构和使导热填料在聚合物基体中沿热传导方向取向, 是大幅度提升绝缘材料导热系数的有效途径.

关键词 导热系数, 导热填料, 静电纺丝, 三维导热网络, 高分子复合材料

随着电气电子设备集成度的提高和功率密度的不断增大, 设备单位体积内所产生的热量急剧增加, 热量的不断积累及由此产生的温升会加速绝缘电介质的老化失效, 极大地降低了电气电子设备运行的可靠性和寿命^[1~4]. 对电子器件来说, 温度每上升2°C, 可靠性降低10%. 变压器绕组温度每增加6°C, 预期寿命缩短一半. 因此, 散热是制约电气电子设备高功率密度化和高度集成化的瓶颈问题. 在组成电气电子设备的导体材料、磁性材料和聚合物电介质等主要材料中, 聚合物电介质的导热系数远低于其他材料, 因此提高聚合物电介质的导热率是增强电气电子设备散热的根本途径^[5,6].

1 聚合物绝缘材料的导热机理

聚合物绝缘材料是饱和体系, 基体内部无自由电子存在, 分子运动困难, 热量主要依靠固定位置周围分

子或原子的热振动来传递, 声子是主要热能载荷. 高分子电介质的导热系数主要取决于材料结晶性和取向有序性, 从机理上可认为其取决于声子散射程度. 分子和晶格非谐振动、聚合物的界面及缺陷等现象都将引起声子散射(图1)^[7]. 由于高分子链的无规缠结和分子大小不等及分子量的多分散性, 其无法形成完整晶体而含有很多非晶部分和界面缺陷, 大量非晶缺陷和分子链振动对声子的散射导致聚合物导热系数很低, 仅为0.2~0.5 W m⁻¹ K⁻¹, 如表1所示^[8].

目前, 国内外对聚合物电介质的研究主要集中在两个方面: 一是对聚合物本体改性形成本征导热高分子材料, 旨在改变材料分子和链节结构, 以获得具有高度结晶性或取向度的物理结构. 声子散射减少, 在聚合物基体中的传输速率增加, 材料导热系数提升. 但本征导热材料制备工艺繁琐, 目前还处于实验室研究阶段^[7,9,10]. 二是在聚合物基体中填充高导热性填料, 通过

引用格式: 曹金梅, 田付强, 雷清泉. 高导热聚合物复合绝缘材料研究进展. 科学通报, 2022, 67: 640–654

Cao J M, Tian F Q, Lei Q Q. Progress on the polymer composite insulating materials with high thermal conductivity (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 640–654, doi: 10.1360/TB-2021-1103

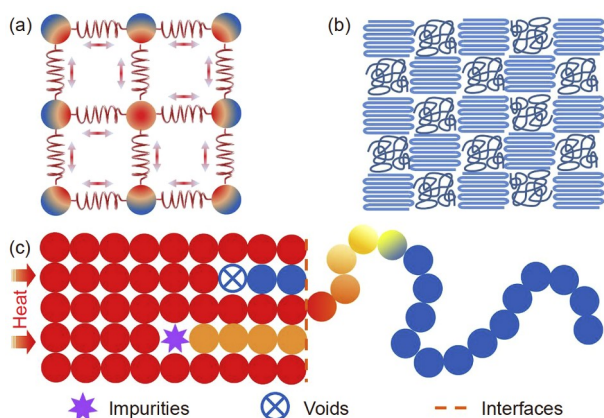


图1 (网络版彩色)聚合物分子结构及导热机理^[7]. (a) 利用质量和弹簧系统演示分子链或原子振动; (b) 聚合物中的结晶和非结晶区; (c) 聚合物中引起声子散射的因素

Figure 1 (Color online) Molecular structure and thermal conductivity mechanism of polymers^[7]. (a) Illustration of molecular chains or atom vibration by the mass and spring system; (b) crystalline and amorphous regions in polymers; (c) factors causing phonon scattering in polymers

表1 常见高聚物的导热系数^[8]

Table 1 The thermal conductivity of common polymers^[8]

材料名称	导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE)	0.30
高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)	0.44
聚对苯二甲酸丁二醇酯(poly(butylene terephthalate), PBT)	0.29
聚对苯二甲酸乙二醇酯(poly(ethylene terephthalate), PET)	0.15
尼龙6(nylon-6, PA6)	0.25
聚丙烯(polypropylene, PP)	0.11
聚苯乙烯(polystyrene, PS)	0.14
聚碳酸酯(polycarbonate, PC)	0.20
环氧树脂(epoxy, EP)	0.19
聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)	0.19
聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)	0.20
聚甲醛(polyformaldehyde, POM)	0.40
聚氨酯(polyurethane, PU)	0.25
聚酰亚胺(polyimide, Thermoplastic, PI)	0.11
聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA)	0.21
尼龙66(nylon-66, PA66)	0.26
聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)	0.27
聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)	0.19
乙烯-醋酸乙烯共聚物(poly(ethylene vinyl acetate), EVA)	0.34

调节填料类型、填料含量、填料形状以及填料在基体中的分布制备高导热复合材料. 这种方法以成本低廉、加工简单且易于实现工业化批量生产等优势被广泛应用于电子封装、电机灌封等领域^[11,12].

2 高导热聚合物绝缘材料的分类

聚合物的结晶性、取向、极性基团极化程度、单位体积原子数、键合强度、支链长度及交联密度等因素均会影响其固有导热系数. 若在有机聚合物基体中填充导热粒子, 所得复合材料的传热过程不仅依靠基体结构和填料的导热系数, 还需要考虑高分子基体和填料之间的协同作用及两相界面结构等的影响. 对比材料基体本身, 填料粒子间热阻较小, 故由填料在基体中相互接触搭建导热通道能够使热量快速传递. 学者多从聚合物基体和导热填料的角度出发来提高复合材料的导热性能.

2.1 本征导热聚合物绝缘材料

作为聚合物中主要的热能载体, 声子传递主要受聚合物的聚集结构如结晶度、取向、分子间相互作用及微观尺度有序性等因素影响. 高聚物晶体区具有比非晶区更密集的链排列, 晶体区的分子链取向方向上声子的平均自由程较大, 界面热阻较小, 声子能够快速传输. 研究者多通过力学拉伸、静电、溶液及熔融纺丝等方式对分子链段进行取向来提升材料的导热系数. 由于共价键比链间氢键和范德华力强, 拉伸后的聚合物具有强烈的各向异性. Huang等人^[13]发现, 金丝蜘蛛织出的用于固定蛛网的牵引丝导热系数高达 $416 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. 主要原因是蛛丝内部含有纳米晶的蛋白质以及连接蛋白质分子的弹簧结构. 蛛丝分子拉伸20%后, 导热系数能够同步提高20%, 拉伸结构如图2(e)~(g)所示. 这种优良的热导性和韧性可应用于柔性散热电子部件和织物等领域. Lu等人^[14]利用静电纺丝法对聚氧乙烯(polyethylene oxide, PEO)纳米纤维分子链进行高度拉伸取向以诱导新的结晶生成, 所得半结晶聚合物材料导热系数达到 $28.84 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 是纯PEO的150倍. 陈刚团队^[15,16]采用原子力显微镜对聚乙烯分子链拉伸得到直径为50~500 nm的聚乙烯纤维, 其导热系数可达 $104 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. 随后, 他们通过解缠结分子链并重新有序排列, 制备得到一种由链间范德华力耦合形成的高导热性聚乙烯薄膜. 结构表征表明, 聚乙烯纤维由晶态和非晶态相间组成, 非晶态区域导热系数可

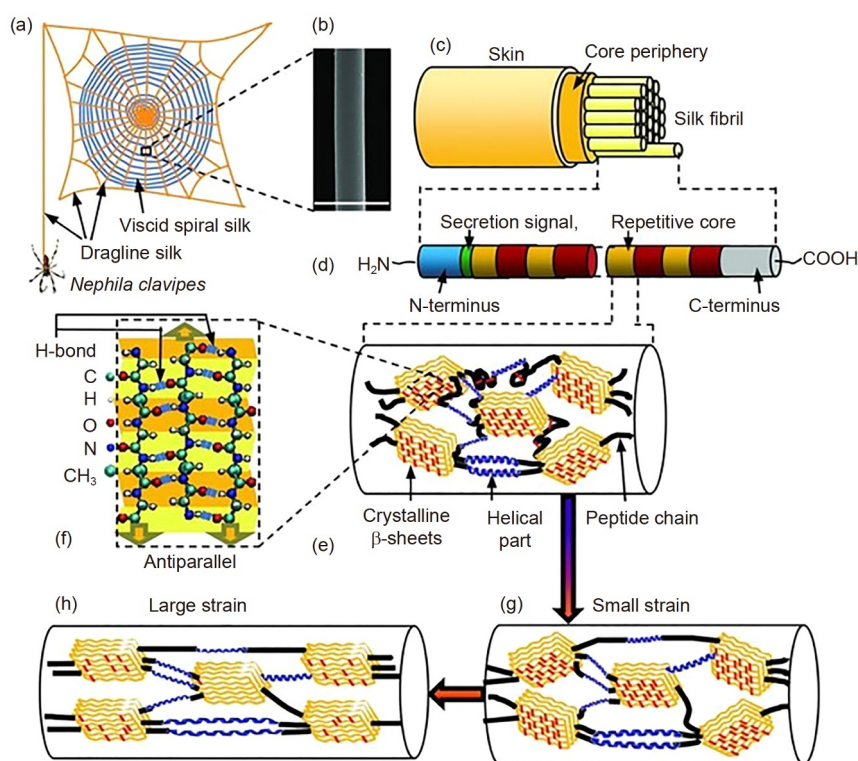


图2 (网络版彩色)蜘蛛网拉伸结构示意图^[13]. (a) *N. clavipes*蜘蛛建造的圆形网示意图; (b) 单个蛛丝的典型扫描电子显微镜图像; (c) 单个蛛丝纤维的皮芯结构; (d) 蛛丝芯纤维的组成; (e) 蛛丝内部基质结构; (f) 由若干反平行肽链组成的 β 折叠晶片; (g, h) 小、大应变下蛛丝内部基质中晶区和非晶区的结构状态

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the spider web tensile structure^[13]. (a) A schematic orb-web built by a spider *N. clavipes*; (b) a typical scanning electron microscope (SEM) image of individual dragline silk; (c) the skin-core structure of individual dragline silk fiber; (d) compositions of spider silk-core fibril; (e) internal matrix structure of spider silk; (f) the crystalline β -pleated sheets are made up of several antiparallel peptide chains; (g, h) the structural states of crystalline and non-crystalline zones in the inner matrix of spider silk under small and large strains

达 $16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 薄膜整体导热系数达到 $62 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 导热性能超过了众多传统金属和陶瓷材料.

分子链交联能够以增加分子链间共价键的形式在非晶体区形成更多的分子导热桥, 在一定程度上可加强材料导热性. 但交联度过高会增加链段分支, 反而使导热系数降低. Kikugawa等人^[17]研究发现, 聚乙烯交联密度增大的同时, 导热系数也在增加. 交联度为80%时, 交联乙烯导热系数是纯聚乙烯的1.6倍. 聚合物分子链间存在的氢键和范德华力等非共价键作用能够限制分子链杂乱无章地运动, 这种束缚力可有效改变链间相互作用及空间结构, 分子链有序排列进而促进热量传递. Mehra等人^[18]利用二甘醇和聚乙烯醇基体间由氢键作用形成的多重桥联结构构筑导热网络, 界面热阻降低, 材料导热性能提高. 通过研究氢键类型、强度、数目等与聚乙烯醇导热系数的关系, 发现较短的有机分子链间阻力较小, 热量传导效果更好.

在热固性聚合物网络中引入具有液晶结构的预聚体, 能够提高无规则网络的微尺度有序性. 液晶聚合物的微观有序结构可以抑制界面声子散射, 声子自由程增大, 聚合物导热性能得到提升. Kang等人^[19]利用原位聚合设计合成了具有液晶结构的热塑性芳香族聚酯, 通过研究液晶诱导的聚合物结构对其导热性能的影响, 发现复合材料具有良好的热致液晶特性. 这种主链液晶聚合物(liquid crystalline polymer, LCP)中的液晶基元与分子链间的非共价作用诱导分子链规则排列, 刚性杆和半刚性链段在液晶相中呈微周期性取向. 微观晶体的局部有序性使材料注塑成型后具有较高的导热系数. Song等人^[20]通过改变初始固化温度来制备含介晶基元的环氧树脂膜. 结果表明, 球晶中包含大量高度有序的片晶, 片晶结构的有序排列有助于形成导热通路(图3). 另外, 导热系数随着球晶尺寸的增大而增加, 最高可达 $1.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

2.2 填充型绝缘材料

用于制备高分子复合材料的填料粒子主要有金属、碳材料及陶瓷材料,具体参数如表2所示^[8]。不同导热填料应用于聚合物材料后具有不同的力学特性。复合材料的导热系数与所掺填料的导热系数呈正相关。然而,当导热填料的导热系数远高于聚合物基体时,在相同填充量下添加不同导热填料制得的聚合物复合材料的导热系数变化并不明显。导热填料的添加含量、粒径大小、复合形态等不仅会影响复合材料的导热系数,还会影响其黏度、机械性能和电气性能等。目前金属和碳材料主要用于制备对电绝缘性要求不高的传热及散热材料。无机导热粒子可作为制备对电绝缘性要求较高的导热材料的填料,如导热绝缘胶、热界面材料及导热铝基覆铜板绝缘层等。

绝缘材料中引入无机粒子会严重改变材料的电阻和击穿强度。无机粒子与材料本体之间的电导率和介电常数相差越大,高导热绝缘材料在应用过程中内部电场畸变越强烈,电场高度集中致使材料击穿强度降低。因此,制备高导热复合绝缘材料时,应当选取电绝缘性能优良、低介电常数和低损耗的与聚合物本体电学性能相近的无机粒子作为导热填料。现有的低介电常数无机粒子主要有AlN、BN、Si₃N₄、Al₂O₃、MgO及SiO₂。其中,高导热BN具有较低的介电常数和损耗、较高的高温电阻和电击穿强度,其电性能和绝缘材料最为相近。

目前针对复合绝缘材料的传热机理理论模型主要有导热通路理论、热弹性系数理论和导热逾渗理论。其中,导热通路理论获得了广泛认可。在复合材料制备

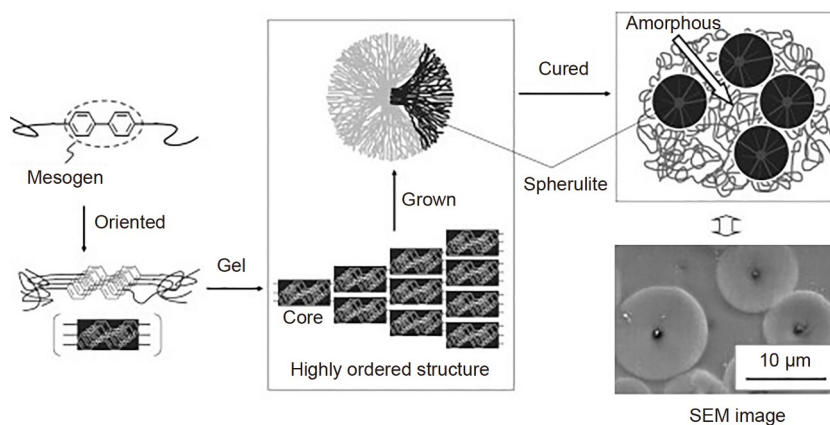


图3 含介晶基元的环氧树脂体系中球晶的微观图^[20]

Figure 3 The microscopic pattern of spherulites in the mesogen-containing resin system^[20]

表2 常用无机导热粒子的导热系数和介电常数^[8a)]

Table 2 Thermal conductivity and dielectric constant of common inorganic thermal conductive particles^[8]

填料	导热系数(W m ⁻¹ K ⁻¹)	介电常数	填料	导热系数(W m ⁻¹ K ⁻¹)	介电常数
Ag	429	—	MgO	40	9.7
Cu	401	—	h-BN	180	4.2~4.5
Ni	90	—	c-BN	1300	4.2
Al	237	—	α-Al ₂ O ₃	33~36	9.3~11.5
碳纤维	100	—	无定型SiO ₂	1.1	3.9
碳黑	6~174	—	结晶型SiO ₂	12.6	4.6
碳纳米管	3000	—	ZnO	30	8.2~11
石墨	100~400	—	SiC	80~120	9.7
石墨烯	5300	—	Si ₃ N ₄	180	4.2
金刚石	2000	5.7	AlN	320	9

a) “—”表示无数值

过程中, 填料所占质量分数较少时容易被聚合物基体包裹, 导热填料之间难以相互接触, 聚合物内部无法形成良好的导热通道, 界面热阻较大, 材料导热系数主要取决于基体导热系数. 当填料所占质量分数增加到一定值时, 填料开始占据主导地位, 粒子之间接触后会在复合材料内部形成导热通路, 此时复合材料中热量通过声子沿着热阻最小的路径, 即导热粒子组成的导热通路传播. 多数研究表明^[5,7,9,12], 复合材料的导热系数随着导热填料的增加持续增加. 因此在复合材料研究早期, 研究人员往往通过在聚合物基体中掺入大量导热填料来获得高导热绝缘材料. 然而, 导热填料过多可能会增加成本, 使材料黏度增大的同时电性能及力学性能也会下降. 部分研究表明, 随着导热填料比例的增大, 复合材料的导热系数呈现先增加后减小的趋势. 下文中所用掺杂量或填充量均为质量分数. 张闯等人^[21]对微纳米氮化硼/环氧复合材料各项性能进行了测试, 发现氮化硼填料超过20%后, 随着掺杂量的增加, 导热系数逐渐减小, 工频电气强度先增加后减小, 试样在8 kV、25 kHz高频双极性方波电压下的耐压时间缩短. Hwang等人^[22]制备环氧基复合胶黏剂时也有类似的结果, 氮化硼与环氧配比为10%时导热系数最优. 这主要是由于高导热填料增加到一定程度后会发生团聚现象, 导热路径被破坏.

导热填料的形状多种多样, 如球形、多面体、线状、片状等, 尺寸从纳米到毫米不等, 不同形状的导热填料对聚合物复合材料的导热系数有不同的影响. Tang等人^[23]发现, 粒径较大的氮化硼更有利于提高环氧复合材料的导热系数. Ren等人^[24]为了解决小粒径氮化硼填料导致复合材料黏度大的问题, 开发了一种喷雾辅助自组合法制备球形氮化硼的工艺. 他们制备的球形氮化硼/聚二甲基硅氧烷的导热系数($2.30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)几乎是片状氮化硼/聚二甲基硅氧烷复合材料的4倍. 不同形态的纤维、晶须以及颗粒状填料混杂使用更容易在复合材料内部搭接形成导热通路. 当导热通路的方向与热能传递方向一致时, 材料界面热阻最小, 导热性能达到最佳状态. Zhu等人^[25]以超声剥离和蒸发自组相结合的方式制备了大小尺寸相连接的氮化硼纳米片/热塑性聚氨酯(boron nitride nanosheets/thermoplastic polyurethane, BNNS/TPU)复合材料. 他们发现, 当大尺寸和小尺寸BNNS比例为1:9时, 堆积紧密性更高, 能够成功构建导热通道, 掺杂10% BNNS时, 复合材料导热系数达 $14.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 然而, 随着填料的增加, 导热系

数逐渐减小. BNNS含量为30%时, 复合材料导热系数降到 $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下.

导热通道在热量传递过程中起主导作用. 研究表明^[10], 若聚合物基体导热系数提高2~3倍, 则同等填料含量下复合材料的导热系数可提高6~10倍. Ota和Harada^[26]将氧化镁填料掺入含有介晶的环氧树脂中制得高导热环氧复合材料. 研究表明, 氧化镁能够有效促进介晶基元自组装形成高度有序的近晶结构. 因此, 选取合适填料掺杂于聚合物基体中, 并对聚合物基体和填料进行同步调控和取向, 促使导热填料在聚合物体系中形成最大密度的、与热传递方向一致的导热通路, 这是获得高导热绝缘材料的关键.

3 高导热聚合物绝缘材料的设计与制备方法

传统复合材料的主要制备方式为共混, 分为溶液共混、熔融共混、机械共混和悬浮/乳液共混4种. 然而, 填料的引入可能会形成界面不相容等缺陷, 致使复合材料不仅达不到理想的导热性能, 其自身力学性能也会下降. 导热粒子在聚合物基体中的分布情况是在复合材料加工过程中形成的, 故研究复合材料的制备工艺对导热网络的形成具有十分重要的意义.

目前, 研究人员主要通过两种加工方式提升复合材料的导热性能: 一是通过对填料进行改性来减小声子散射, 降低界面热阻, 提升填料在聚合物基体中的分散性; 二是通过调控导热填料的分散状态来构建良好的导热网络. 例如, 利用静电纺丝技术对填料取向并使其有效分散在聚合物基体中, 利用电磁场调控使填料按照研究人员希望的方向排列, 利用模板法或3D打印等技术构建三维互联导热网络等. 近期利用不同方法制备得到的复合材料的导热性能如表3所示.

3.1 共混改性

3.1.1 填料表面功能化处理

导热填料引入聚合物基体后会形成许多接触界面, 导热填料的重叠也会形成界面. 如前所述, 声子在界面上的散射会大大降低热传导效率. 因此, 如何减少界面热阻是制备导热高分子复合材料的关键问题. 此外, 由于聚合物基体与导热填料的极性不同, 界面相容性较差, 填料难以在聚合物基体中有效分散. 研究人员通过对填料表面改性来减弱填料与基体之间的界面热阻, 以此达到优化声子传输通道进而提高复合材料导热系数的目的^[42]. 填料改性剂主要包括表面活性剂和偶联

表 3 高导热绝缘材料的制备方法总结

Table 3 Summary of the preparation method of high thermal insulating materials

聚合物基体	填料	制备方式	填充量(%)	导热系数($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	发表年度	参考文献
环氧树脂	球形氮化硼	共混浸渍-热压法	20	3.55	2019	[23]
聚氨酯	氮化硼纳米片	超声剥离-蒸发自组装技术	10	14.70	2019	[25]
环氧树脂	碳化硅/石墨烯	床堆积法	2	0.52	2021	[27]
环氧树脂	氧化铝/氧化锌	共混复合法	11.7/6	2.00	2020	[28]
环氧树脂	金刚石/石墨烯	乳胶复合技术	20	2.48	2019	[29]
纤维素纳米纤维	氮化硼纳米片/氟化石墨烯	真空辅助过滤技术	90	55.65	2021	[30]
聚偏氟乙烯-六氟丙烯	球形氮化硼/银纳米片	共混复合法	20/2	5.38	2020	[31]
纤维素纳米纤维	氮化铝/氮化硼	真空过滤-热压法	50	5.90	2020	[32]
聚偏氟乙烯	氮化硼纳米片	静电纺丝	33	16.30	2018	[33]
环氧/聚乙烯醇	氮化硼纳米片/碳纳米管	静电纺丝-树脂传递模塑技术	27.5/3	6.30	2020	[34]
聚酰亚胺/聚乙烯醇	氮化硼纳米片/碳纳米管	静电纺丝	30/0.3	8.40	2021	[35]
聚丙烯腈	二氧化硅	静电纺丝	15	16.00	2019	[36]
聚碳酸酯	氧化铝/氮化硼	剪切场调控	40/20	1.52	2021	[37]
环氧/聚乙二醇	氮化硼/碳纤维	熔融共混-高温烧结法	15/42	1.70	2021	[38]
环氧树脂	氮化硼纳米片/纳米银线	冰模板-热压技术	20	4.75	2020	[39]
芳纶纤维	氮化硼纳米片	溶胶凝胶法	70	122.50	2020	[40]
环氧树脂	氮化硼纳米片	3D打印技术	20	2.52	2020	[41]

剂等。Pan等人^[43]利用硅烷偶联剂对六方氮化硼进行包覆改性后引入聚四氟乙烯基体中，制备得到的复合材料介电常数和介电损耗降低。此外，填料与基体之间的界面热阻减小，有效提高了材料导热性能。Huang等人^[44]利用不同的改性剂对氮化铝表面进行处理(图4)，深入研究了改性剂的变化对环氧复合材料微观结构、密度、界面附着力以及最终导热性能的影响。研究结果表明，当填料填充量低于临界浓度时，颗粒与基体之间的共价键合作用对提高复合材料的导热系数具有重要作用。然而，填料掺杂量达到一个临界浓度后，粒子在环氧基体中渗透，共价键对复合材料导热性能的改善效果逐渐变差，材料固化过程中容易形成孔洞和气孔等缺陷。另外，他们还发现，当粒子载荷高于临界浓度时，利用端硫醇硅烷对填料进行功能化可以减少材料孔隙和孔洞。此时，相邻粒子之间直接接触构建导热通道，导热系数最高可达 $6 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。Ryu等人^[45]分别用硅烷偶联剂和苯胺三聚体对氮化硼表面进行处理，将其加入热塑性聚氨酯基体中。他们发现，经过苯胺三聚体处理的复合材料的机械强度和导热性能较经过硅烷偶联剂处理的好，弯曲试验后亦表现出绝佳的力学性能。李德玉教授团队^[46]构建的单一氮化硼纳米管-聚

乙烯吡咯烷酮-氮化硼纳米管接触界面，改变了氮化硼纳米管直接接触时声子弹道运输的传输模式，有效减少了声子反射引起的热阻。

3.1.2 粉体复配

聚合物中加入单种导热填料后形成的缺陷、界面等都会引发声子散射，添加过量导热填料则会导致处理困难。研究人员发现，在聚合物基体中加入不同形状的混杂导热填料，制备得到的复合材料导热性能优于单一填料的复合材料。主要原因是复合导热填料有助于减少聚合物基体中的空隙，填料在聚合物基体中的分散性能提高，填料间更容易桥接形成导热路径^[47~53]。Chen等人^[27]通过床堆积法合成了碳化硅晶须/还原氧化石墨烯填料。填料中构建的蓬松结构和高效声子传输路径使环氧复合材料表现出良好的导热性质。这为在碳化硅晶须和还原氧化石墨烯片之间建立可控的声子传输通道提供了新的见解。Wu等人^[28]通过将网状多孔氧化铝与氧化锌晶须掺入环氧树脂中制备得到具有连续互穿网络结构的环氧复合材料。实验结果表明，添加11.7%氧化铝和6%氧化锌晶须时，复合材料导热系数($2.0 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)是相同填充量下氧化锌晶须的3.5倍。同时，热膨胀系数降低了一个数量级，弯曲模量提高了5.7

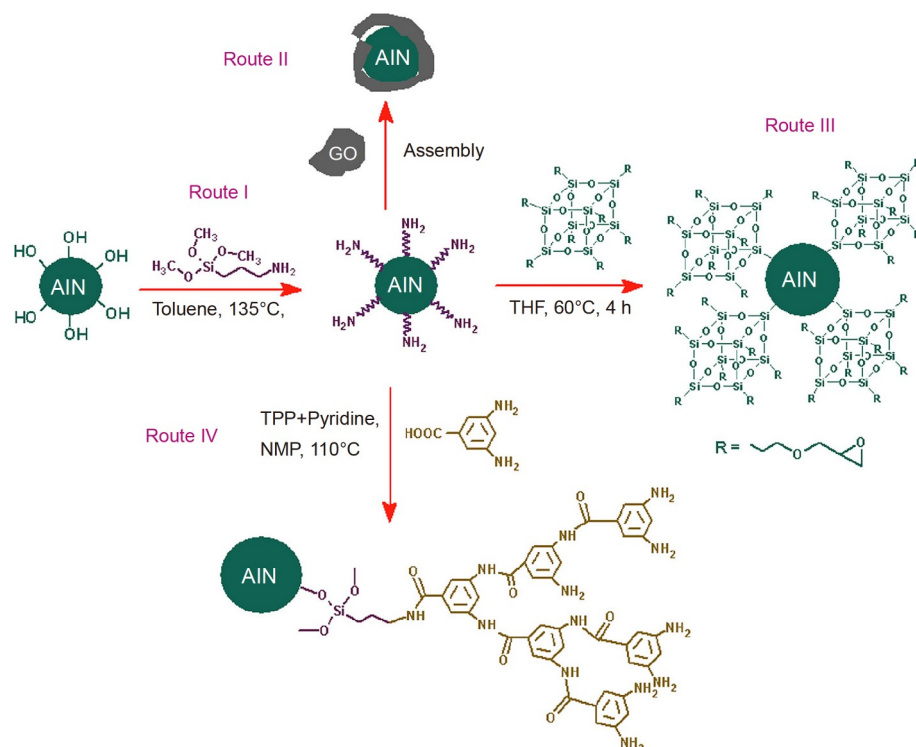


图4 (网络版彩色) AlN粒子的表面处理和组装程序^[44]

Figure 4 (Color online) Surface treatment and assembly procedures of AlN particles^[44]

倍。这种环氧复合材料在较低填料填充量的电子封装应用中较有前景。Zhang等人^[29]设计令纳米金刚石附着在石墨烯纳米片上,将其加入增韧环氧树脂基体中能够增强界面相互作用。楚盛团队^[30]采用真空辅助过滤技术制备得到以纤维素纳米纤维(cellulose nanofiber, CNF)为骨架的填充了氮化硼纳米片(boron nitride nanosheet, BNNS)和二维剥离氟化石墨烯片(graphene fluoride sheets, GFS)的柔性杂化膜,具体制备过程如图5(a)所示。研究发现,三者之间的氢键强度和界面紧密接触程度大幅度提高了复合膜的导热性能。当填料掺杂量为90%时,纳米复合材料的面内导热系数($55.65 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)比仅添加氮化硼时高114%。

Jin等人^[54]通过在聚碳酸酯中添加氮化硼、石墨烯纳米片和碳纳米管来降低材料界面热阻。所得复合材料的导热系数、屈服强度、断裂伸长率、断裂韧性和缺口冲击强度分别比仅添加氮化硼时提高了103%、42%、103%、146%和8%。同时,复合材料可燃性显著降低,防滴性能显著,介电损耗保持在较低水平。Yan等人^[55]利用功能化的微米级氧化铝填充复合材料界面之间的空隙,并添加二氧化硅纳米颗粒使填料分散。所得

复合材料具有较高的平面外导热系数和较低的导电性。Li等人^[31]在聚偏氟乙烯-六氟丙烯基体中填充了少量球形氮化硼和微晶银片,所得复合材料中形成的局部导热网络不仅有利于材料热扩散,而且导热网络之间的不连通性使其具有良好的电绝缘性能。Lee和Kim^[32]利用氮化铝处理氮化硼使其功能化,并以纤维素纳米纤维(cellulose nanofiber, CNF)为基体制备得到导热薄膜。他们发现,混合填料通过氢键相互作用在薄膜基体中表现出很好的分散性,填料与基体之间的界面附着力得到改善。此外,经过处理的粉体有助于在沿平面方向形成传热路径,导热系数可从 $0.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (纯CNF薄膜)提高到 $5.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。北京交通大学电气绝缘课题组对氧化铝进行了合适的粒径配比和表面处理工艺,制备得到的复配导热垫片粉在胶液中具有较好的分散性和工艺性能。利用该粉体制备出的垫片导热系数可以达到 $6\sim 7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

3.2 静电纺丝

静电纺丝法操作简单、适用范围广、生产效率相对较高,利用这种方法制备的材料取向可控,具有大长

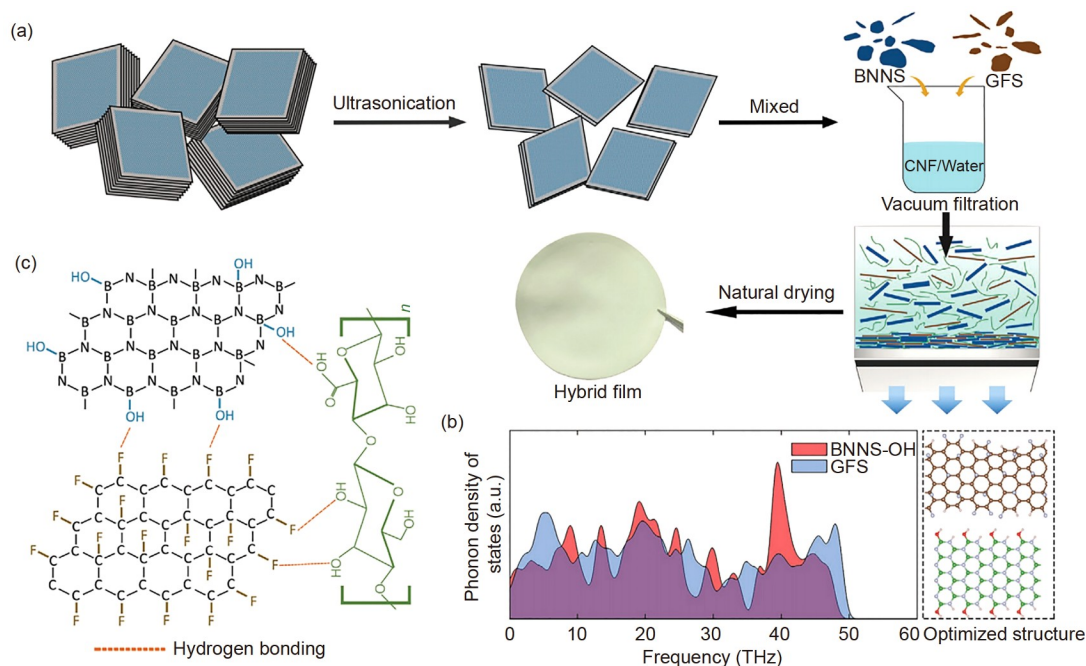


图5 (网络版彩色)BNNS-GFS/CNF复合膜的制备过程及分子链间的作用机理^[30]。(a) BNNS-GFS/CNF复合膜制备过程; (b) BNNS-OH和GFS的声子态密度与频率; (c) BNNS、GFS和CNF之间的相互作用

Figure 5 (Color online) The preparation process of BNNS-GFS/CNF composite films and the interaction mechanism between molecular chains^[30]. (a) Scheme illustrating the preparation process of BNNS-GFS/CNF composite films; (b) the phonon density of states versus frequency of BNNS-OH and GFS; (c) the interaction among BNNS, GFS, and CNF

宽比、高比表面积等优点。纺丝过程中导热填料沿聚合物纤维轴向分散, 填料之间距离减小并相互重叠形成导热通路。此外, 静电纺丝还可以同时改善分子链本身的取向, 分子链高度拉伸, 复合材料结晶度增加, 导热系数大幅度提高。Chen等人^[33]通过静电纺丝对聚合物纳米复合纤维进行垂直折叠并热压后制得纳米复合薄膜。这种薄膜除了具有优越的导热性($16.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)外, 还具有比原始聚合物更好的电绝缘性能。Yang等人^[34]通过静电纺丝和树脂传递模塑法制备了环氧/聚乙烯醇复合膜。填充27.5%的氮化硼和碳纳米管时, 复合膜面内导热系数($6.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)比仅添加氮化硼纳米片的复合膜高88%, 这是因为碳纳米管桥接氮化硼纳米片后降低了相邻填料之间的界面热阻。Zhang等人^[35]在聚酰亚胺/聚乙烯醇复合材料中成功构建了双导热通道, 掺杂0.3%碳纳米管和30%氮化硼纳米片的情况下, 复合材料导热系数($8.40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)是仅添加氮化硼时的2倍。该复合材料具有良好的柔韧性、耐酸碱性和电绝缘性能。Tao等人^[36]采用450 nm的中空二氧化硅球作为填料制备得到二氧化硅/聚丙烯腈纤维纳米复合膜。中空二氧化硅球的加入不仅提高了材料的隔热性能,

还降低了材料的固体导电性。新型复合膜具有良好的柔韧性, 最佳导热系数可达 $16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

3.3 外场调控

多场耦合是使导热填料在电场、磁场或剪切场作用下按特定方向排列, 能够解决导热填料在基体中分散不均的问题, 同时填料之间的接触概率得以提升。这为制备具有高导热系数的聚合物复合材料提供了一种新方法。不同材料在外加电磁场作用下的极化程度不同, 故通过在复合材料固化过程中施加不同频率和强度的场, 可以改变导热填料在聚合物基体中的排列和分布。充分利用热传导填料的电磁性能, 可使复合材料在指定方向获得较高导热系数。任申强团队^[56]通过剪切法制备得到了透明、柔性、高结晶度(93%)、高度取向、低介电常数(4.6)和高导热系数($10.74 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)的聚乙烯(sheared ultrahigh molecular weight polyethylene, SUPE)薄膜。这种薄膜有望进一步大规模应用于柔性高功率电气电子系统中。邹华维团队^[37]成功将片状氮化硼和球形氧化铝在高剪切场作用下构筑成紧密堆积的三维导热网络。其中, 球形氧化铝和片状氮化硼

的桥接作用能够促进面外导热通路的形成。用这种填料注塑得到的聚酯复合材料面内、面外导热系数同步提升到了 1.52 和 $1.09 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。Dong等人^[57]在剪切作用下制备了杜仲胶复合材料(gutta-percha, zinc oxide, and carbon nanotubes nanocomposites, GP/ZnO@CNTs)。他们研究了剪切速率和温度对CNTs取向和纳米复合材料导热系数的影响。实验结果表明, CNTs的取向度随着剪切速率和温度的增加而增加。当取向度为 10.8 时, 复合材料导热系数($2.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)比随机添加CNTs的复合材料提高了 81.2% 。Han等人^[58]在导热硅橡胶固化过程中利用交直流电场对其中的BN填料粒子进行辅助定向。他们发现, 对材料施加交流电之后的取向度高于直流电, 在交流电场作用下掺杂 20% BN时, 复合材料的导热系数比不加电场时提高了约 250% 。早稻田大学与北京交通大学电气绝缘课题组^[59]对环氧复合材料的研究发现, 未施加电场的情况下填料均匀分散, 复合材料导热系数为 $0.34 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 施加交流电场后, 氮化硼填料沿样品厚度方向排列, 所制备的复合材料导热系数为 $0.73 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 施加直流电场进行调控后, 氮化硼填料沿厚度方向取向和聚集更加显著, 填料含量为 20% 时制备的复合材料导热系数($9.87 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)是未施加电场时的 29 倍。

3.4 三维导热骨架构建

为了通过控制填料分布来减小复合材料界面热阻, 研究人员首先利用铸造技术、3D打印技术等方法构建导热填料的三维网络骨架, 进而将环氧树脂、硅橡胶等聚合物基体浇注于骨架中得到高导热绝缘材料^[60~66]。铸造技术主要有金属、冰、糖、盐模板法等。其中, 冰模板法是目前比较常用的方法, 也叫冷冻铸造技术。Huang等人^[67]利用冷冻铸造技术在填充 15% 氮化硼纳米片的情况下制备得到面外导热系数为 $4.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的环氧复合导热材料。Yao等人^[68]制备的氮化硼/环氧复合材料填料掺杂量比Huang等人^[67]的少, 但其导热系数反而更高, 主要原因是Yao等人^[68]对氮化硼纳米片进行了功能化处理, 使得填料间界面热阻进一步减小。他们制备的环氧复合材料在 13.16% 的氮化硼纳米片填充率下具有 $5.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的超高平面导热性能。瞿金平院士团队^[38]采用熔融共混和高温烧结法构筑了碳纤维/氮化硼线面异质结构填料骨架, 该骨架同时具备良好的导热能力和力学强度。他们将聚乙二醇/环氧树脂共混物浇筑到填料骨架中形成复合相变材料。Vu等

人^[69]将环氧浇注于多孔碳化硅泡沫材料中固化后发现, 填料每增加 1% , 材料导热系数提高 8.5 倍。填料含量为 6.59% 时, 材料的导热系数达到 $10.26 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。该复合材料运行 900 s 时, 温度比CPU商用热垫低 5.4°C , 在散热性能方面极具发展前景。Dong等人^[39]通过冰模板法和热压法使BNNS定向分布, 并加入银纳米线(AgNW)作为“导热桥”来降低界面热阻。结果表明, 含 20% 的BNNS-AgNW纳米复合材料的面内导热系数提高了 324% , 为 $4.75 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 表现出优异的电绝缘性能、良好的介电性能以及尺寸稳定性。傅强教授团队^[70]通过模具加工、真空浸渍以及高压水切割的方法对聚乙烯纤维在聚合物基体内部进行定向, 以此来构建高速导热通道, 制得的复合材料垂直导热系数高达 $38.27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 并且具有优异的介电性能和轻量化性。Xiao等人^[40]模拟软体珍珠层的层次结构设计得到氮化硼/芳纶纳米纤维复合膜。三维芳纶纳米纤维骨架中含有 $40\%\sim 70\%$ 取向的氮化硼纳米片时, 复合膜的导热系数可达 $47.4\sim 122.5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。同时, 高强度芳纶纳米纤维在三维框架中的高连通性使复合薄膜具有较大的延展性, 这种材料作为冷却电子元件的柔性衬底具有广阔的前景。Liu等人^[41]报道了一种3D打印技术制备高导热环氧基复合材料的方法。他们通过调整导热相与基体相的打印比例来制备具有特定导热系数的复合材料。研究表明, 氮化硼薄片在环氧基体中沿印刷方向规律排列, 填充量为 20% 时, 复合材料导热系数可达 $2.52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。同时, 材料依然保持着良好的机械性能和绝缘性能。

4 高导热聚合物绝缘材料的应用

高导热聚合物绝缘材料在电工电气、微电子、LED照明、太阳能、交通运输、航空航天、国防军工等现代高科技领域中有着十分广阔的应用前景, 有望大幅度提升相关领域电气电子设备的散热能力, 促进电气设备的高功率密度化和微电子设备的高度集成化, 并极大提高电气电子设备运行的可靠性和工作寿命。

高导热灌封胶广泛应用于电气电子元器件黏结、密封、灌封和涂附保护。目前市场上常见的灌封胶主要有三种: 环氧灌封胶、硅橡胶灌封胶和聚氨酯灌封胶。其中, 环氧灌封胶绝缘性能和耐腐蚀性能优良, 固化收缩率和膨胀系数较小, 对金属等硬质材料黏结力较好。利用高导热胶对电机定子进行整体灌封, 既可消除定子槽中的气隙, 又能提高绝缘系统本身的导热性。

但电机灌封后无法打开,导致设备修复性较差.采用导热系数为 $1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 的环氧灌封胶对伺服电机定子进行灌封,电机温升可比灌封前降低 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$.硅橡胶灌封胶价格适中,耐高低温性能和绝缘性能较环氧灌封胶好,灌封固化后多为软性,故可进行多次修补.将其用于电子电气元件的封装,能够起到防潮、防尘、防腐蚀及防震等作用.采用导热系数为 $2.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 的硅橡胶灌封胶可使电机温升可从 100°C 降到 70°C ,但硅胶与元器件基材的黏结力和自身的机械性能较差.聚氨酯灌封胶具有良好的耐磨、耐腐蚀、耐低温、黏合性及减震能力,用于电子元器件能够使其不受振动、腐蚀以及灰尘等的影响.但聚氨酯胶体气泡较多,灌封时需要真空浇注,应用环境温度不可超过 100°C .国外哈森(Hasuncast)、洛德(Lord)、道康宁(Dowcorning)及住友等公司在全球胶黏剂行业和高导热绝缘领域遥遥领先.其中,哈森超高导热有机硅灌封胶RTVS49多用于功率原件传感器灌封;洛德开发的硅胶灌封胶SC320导热系数为 $3.0\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$;道康宁高导热环氧胶黏剂SE4486具有良好的流动性且可快速固化,导热系数达 $2.8\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$,适用于发热量比较大的电子设备;住友系列环氧树脂胶黏剂导热系数最高,为 $3.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.北京交通大学电气绝缘课题组通过特殊工艺技术解决了高导热与绝缘、高填充与低黏度相矛盾的难题,添加95%质量分数填料的复合材料在 80°C 的环境温度下仍有较好的流动性.课题组开发的超高导热环氧灌封胶和胶黏剂导热系数高达 $5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$,是普通环氧树脂的25倍.

碳纤维硅胶导热片具有导热系数高、质量轻、耐腐蚀、高模量、密度低、抗氧化、耐高温、可反复使用、干燥不黏腻、易施工等优点,适用于各类发热密度高、尺寸精度要求高的设备部件,可作为散热系统部件.日本保力马(Polymatech)采用磁场对碳纤维进行定向制备得到的高热传导散热片具有良好的柔韧性以及黏合性.该导热片应用于CPU、GPU以及发光二极管等高发热部位能够很好地双面黏合,器件中的空气间隙得到了有效填充,界面热阻的减小使其达到快速散热冷却的目的.PT系列产品导热系数可达 $15\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$,MANION系列产品导热系数最高可达 $35\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.天津沃爾提莫公司生产的WT系列碳纤维导热片在沿垂直方向上具备高导热性能,根据不同垫片厚度,导热系数分别可达 15 、 18 、 $25\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.该导热片可用于便携电子设备的散热系统,如5G手机、虚拟现实眼镜等

产品.日本东丽利用碳纤维短纤制备了刚性多孔质碳纤维增强复合材料,将其应用于热传导层上可以实现与金属相当的热传导性能,且不会损及复合材料的力学特性及轻量化.此项新技术有望应用于电池、电子回路及穿戴式装置等器件.工业技术研究院材料与化工研究所针对功率模组开发的薄型热介面材料具有低热阻抗及极佳接著性.他们对材料进行结构筛选、分子量调控、交联以及表面改性的同时,搭配界面黏接行为模拟技术来优化其配方与结构.所得热界面材料厚度为 $100\sim 250\text{ }\mu\text{m}$,导热系数大于 $5.0\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$,破坏电压大于 15 kV/mm .该热界面材料可适用于功率模组散热封装、马达散热封装、智能手机、网通设备等技术应用领域.目前该研究所仍在持续开发 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的高导热绝缘热界面材料,借此应对未来持续薄型化的产品趋势.

高导热覆铜板是电子工业的基础和母版,是搭载元器件并导通元件之间电路的基板.作为功率模块结构中最大的导热屏障,覆铜板绝缘层主要起到黏结、绝缘和导热的功能.绝缘层导热性能越好,越有利于降低器件运行温度,从而达到提高模块功率输出的目的.5G通讯技术蓬勃发展,高频铜基板扮演着关键角色.现今电路板以高品质传输、功能整合、高散热性以及可应用至多层板等特性成为主流技术.在高品质传输方面,基板介电常数和介电损耗严重影响着信号的传输速率.若板材具有高介电特性,容易造成信号传输延迟,因此介电特性必须小才可以提高传播速率,但加速信号传递的同时也将产生较多的热量.目前国内外厂商已针对提高覆铜板的高频传输性能开发了一系列产品,但大多数仅具备高传输效率(低介电特性)或高导热功能,两者皆备的产品较少.材料商以美国Rogers推出较多这类产品,Rogers近几年的产品区分为高功率、毫米波以及天线应用三类.其中,在毫米波材料部分,以更低介电常数、薄型化以及使用热固型材料作为发展趋势,导热系数也成为材料性能的评估项目之一,从 $0.42\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 做到了 $0.55\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.在照明行业,国内外导热绝缘介质层的应用研究以环氧树脂体系为主,也有采用耐热性良好的热塑性树脂.国内华正公司通过对环氧树脂和陶瓷粉末进行特殊工艺处理,开发得到的绝缘层与铝板和铜箔能够很好黏合,基板导热系数为 $3\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.国外松下电工和日立化成采用混炼的方法使鳞片状和非鳞片状的氮化硼填料均匀分散在含有高比例介晶基元有序结构的联苯型环氧树脂等材

料中. 基于该技术推出的高导热散热基板导热系数高达 $5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, 且已量产. 日本日立化成通过特殊方式使液晶环氧单体与固化剂反应后形成具有近晶域的树脂基体, 进而将平均纵横比小于2的六方氮化硼加入树脂基体中, 制备得到的压板材料导热系数最高可达 $6.8\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$. 他们还采用高比例介晶结构的环氧与高导热填料混合, 开发出垂直方向导热系数为 $11.4\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 和绝缘场强为 40 kV/mm 的高导热覆铜板基板材料, 产品性能参数达到了目前业界同类基板材料产品的最高性能指标值.

5 展望

近年来, 填充型高导热绝缘材料由于具有成本低廉、加工简单且易于实现工业化批量生产等优点受到广泛关注, 并被大量应用于电机及充电桩灌封、变压器浇注、电气电子器件封装、大功率电路板基板、导热界面材料等领域. 然而, 随着5G时代的到来, 通讯设备具有更高功率的使用需求. 高导热、低介电性能及电磁屏蔽等在5G材料和电气电子设备绝缘材料应用上成为重要的课题. 因此, 开发新型高导热绝缘材料势在必行.

本文从聚合物本体以及导热填料两方面系统探究了影响高导热复合材料导热系数的因素, 并介绍了目前制备高导热绝缘材料的几种热门方法及研究进展. 其中, 增加聚合物基体的微尺度有序性和结晶度可以从根本上提高本征高分子聚合物导热系数. 当在聚合

物中掺杂填料时, 研究人员首先通过对填料进行改性来提高界面相容性, 譬如用偶联剂使填料表面功能化来降低界面热阻或采用固相包覆技术分散填料等方式, 然后广泛根据自身需求使填料定向并建立导热通道, 以此达到提高复合材料导热系数的目的. 制备工艺主要有: (1) 利用电场、磁场及剪切场等诱导填料取向; (2) 利用静电纺丝技术拉伸分子链并改善分子链取向; (3) 利用冰模板法、3D打印等技术建立三维导热网络骨架等. 然而, 到目前为止, 国内外针对高分子聚合物材料的链结构、界面、晶体分布及缺陷等尚且缺乏清晰的认知. 近日, 东京工业大学^[71]利用荧光将结晶性聚酯的结晶成长过程予以可视化, 成功地实施了定量评估. 此项研究成果有助于理解高分子结晶化的过程, 能够在一定程度上促进结晶性高分子的设计或成形加工法的开发, 以便研究人员从微观上优化材料性能; 材料本身的缺陷以及导热填料对材料导热性能的影响还不明确, 研究人员有必要建立相应的热传导预测模型; 导热系数测试方式和标准多种多样, 致使各学者所测得到的导热系数没有可比性, 需要对其进行标准化; 在实际应用中, 经常需要同时优化多个属性. 在材料导热系数提高的同时, 还要保持其良好的电绝缘性能和力学性能; 从本质上提升材料导热系数往往意味着更加复杂的工艺以及更高的成本, 导致其难以实现批量生产. 因此, 有必要设计在较少填料下用较为简单环保的工序制备得到各个属性都达到标准的导热复合材料.

参考文献

- 1 Zhang L, Deng H, Fu Q. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites. *Compos Commun*, 2018, 8: 74–82
- 2 Li B J, Wang C X, Wu S, et al. The implementation of software and hardware for dynamic thermal management of electronic devices (in Chinese). *Sci Sin-Tech*, 2020, 50: 1298–1315 [李帮俊, 王晨曦, 仵斯, 等. 电子器件动态热管理软硬件实施方法. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1298–1315]
- 3 Tian F, Ren Z. High thermal conductivity in boron arsenide: From prediction to reality. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 5824–5831
- 4 Moore A L, Shi L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics. *Mater Today*, 2014, 17: 163–174
- 5 Xu X, Chen J, Zhou J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705544
- 6 Dan D, Guo S L, Zhang Y J, et al. Prediction of effective thermal conductivity of a porous capillary wick in a vapor chamber (in Chinese). *Sci Sin-Tech*, 2021, 51: 55–64 [丹聃, 郭少龙, 张扬军, 等. 平板热管多孔毛细芯等效导热系数预测. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 55–64]
- 7 Han Z, Fina A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Prog Polym Sci*, 2011, 36: 914–944
- 8 Qian X, Zhou J, Chen G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials. *Nat Mater*, 2021, 20: 1188–1202
- 9 Ruan K, Guo Y, Gu J. Liquid crystalline polyimide films with high intrinsic thermal conductivities and robust toughness. *Macromolecules*, 2021, 54: 4934–4944
- 10 Guo Y, Ruan K, Shi X, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review. *Compos Sci Technol*, 2020, 193: 108134
- 11 Wu M Q, Wu S, Cai Y F, et al. Form-stable phase change composites: Preparation, performance, and applications for thermal energy conversion, storage and management. *Energy Storage Mater*, 2021, 42: 380–417

- 12 Zhao Z, Qu M N, Bai C N, et al. Research progress in preparation of hexagonal boron nitride aerogels and their applications in thermal conductivity and adsorption (in Chinese). *Sci Sin-Chim*, 2020, 50: 891–899 [赵召, 屈孟男, 白常宁, 等. 六方氮化硼气凝胶的制备及其导热和吸附性能的影响. *中国科学: 化学*, 2020, 50: 891–899]
- 13 Huang X, Liu G, Wang X. New secrets of spider silk: Exceptionally high thermal conductivity and its abnormal change under stretching. *Adv Mater*, 2012, 24: 1482–1486
- 14 Lu C, Chiang S W, Du H, et al. Thermal conductivity of electrospinning chain-aligned polyethylene oxide (PEO). *Polymer*, 2017, 115: 52–59
- 15 Shen S, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 251–255
- 16 Xu Y, Kraemer D, Song B, et al. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity. *Nat Commun*, 2019, 10: 1771
- 17 Kikugawa G, Desai T G, Koblinski P, et al. Effect of crosslink formation on heat conduction in amorphous polymers. *J Appl Phys*, 2013, 114: 034302
- 18 Mehra N, Kashfipour M A, Zhu J. Filler free technology for enhanced thermally conductive optically transparent polymeric materials using low thermally conductive organic linkers. *Appl Mater Today*, 2018, 13: 207–216
- 19 Kang Y, Ahn Y, Kim M S, et al. Facile in-situ polymerization of thermotropic liquid crystalline polymers as thermally conductive matrix materials. *Fibers Polym*, 2018, 19: 1143–1149
- 20 Song S, Katagi H, Takezawa Y. Study on high thermal conductivity of mesogenic epoxy resin with spherulite structure. *Polymer*, 2012, 53: 4489–4492
- 21 Zhang C, Cheng Z L, Wang S H, et al. Effect of micro/nano co-doping on thermal conductivity and breakdown characteristics of epoxy/boron nitride composite insulation (in Chinese). *Insul Mater*, 2021, 54: 38–43 [张闯, 程卓林, 王诗航, 等. 微纳掺杂对环氧/氮化硼复合绝缘导热系数和击穿特性的影响. *绝缘材料*, 2021, 54: 38–43]
- 22 Hwang Y J, Kim J M, Kim L S, et al. Epoxy-based thermally conductive adhesives with effective alumina and boron nitride for superconducting magnet. *Compos Sci Technol*, 2020, 200: 108456
- 23 Tang L, He M, Na X, et al. Functionalized glass fibers cloth/spherical BN fillers/epoxy laminated composites with excellent thermal conductivities and electrical insulation properties. *Compos Commun*, 2019, 16: 5–10
- 24 Ren L, Zeng X, Sun R, et al. Spray-assisted assembled spherical boron nitride as fillers for polymers with enhanced thermal conductivity. *Chem Eng J*, 2019, 370: 166–175
- 25 Zhu Z, Li C, Songfeng E, et al. Enhanced thermal conductivity of polyurethane composites via engineering small/large sizes interconnected boron nitride nanosheets. *Compos Sci Technol*, 2019, 170: 93–100
- 26 Ota S, Harada M. Thermal conductivity enhancement of liquid crystalline epoxy/MgO composites by formation of highly ordered network structure. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138: 50367
- 27 Chen J P, Wang Z F, Yi Z L, et al. Sic whiskers nucleated on rGO and its potential role in thermal conductivity and electronic insulation. *Chem Eng J*, 2021, 423: 130181
- 28 Wu B Y, Chen R Y, Fu R L, et al. Low thermal expansion coefficient and high thermal conductivity epoxy/ Al_2O_3 /t-ZnOw composites with dual-scale interpenetrating network structure. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2020, 137: 105993
- 29 Zhang Y, Park M, Park S J. Implication of thermally conductive nanodiamond-interspersed graphite nanoplatelet hybrids in thermoset composites with superior thermal management capability. *Sci Rep*, 2019, 9: 2893
- 30 Qiu W, Lin W, Tuersun Y, et al. Ultra-flexible, dielectric, and thermostable boron nitride-graphene fluoride hybrid films for efficient thermal management. *Adv Mater Interfaces*, 2021, 8: 2002187
- 31 Li J, Yin J, Liu X, et al. Locally connected nano-micro two-dimensional fillers in nanocomposites for advanced thermal management. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2020, 128: 105660
- 32 Lee W, Kim J. Enhanced through-plane thermal conductivity of paper-like cellulose film with treated hybrid fillers comprising boron nitride and aluminum nitride. *Compos Sci Technol*, 2020, 200: 108424
- 33 Chen J, Huang X, Sun B, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability. *ACS Nano*, 2019, 13: 337–345
- 34 Yang L, Zhang L, Li C. Bridging boron nitride nanosheets with oriented carbon nanotubes by electrospinning for the fabrication of thermal conductivity enhanced flexible nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2020, 200: 108429
- 35 Zhang X, Dong J, Pan D, et al. Constructing dual thermal conductive networks in electrospun polyimide membranes with highly thermally conductivity but electrical insulation properties. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4: 1102–1112
- 36 Tao D, Li X, Dong Y, et al. Super-low thermal conductivity fibrous nanocomposite membrane of hollow silica/polyacrylonitrile. *Compos Sci Technol*, 2020, 188: 107992
- 37 Bai Y, Shi Y, Zhou S, et al. A concurrent enhancement of both in-plane and through-plane thermal conductivity of injection molded polycarbonate/boron nitride/alumina composites by constructing a dense filler packing structure. *Macromol Mater Eng*, 2021, 306: 2100267

- 38 Gong S, Li X, Sheng M, et al. High thermal conductivity and mechanical strength phase change composite with double supporting skeletons for industrial waste heat recovery. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 47174–47184
- 39 Dong J, Cao L, Li Y, et al. Largely improved thermal conductivity of PI/BNNS nanocomposites obtained by constructing a 3D BNNS network and filling it with AgNW as the thermally conductive bridges. *Compos Sci Technol*, 2020, 196: 108242
- 40 Xiao G, Di J, Li H, et al. Highly thermally conductive, ductile biomimetic boron nitride/aramid nanofiber composite film. *Compos Sci Technol*, 2020, 189: 108021
- 41 Liu J, Guo Y, Weng C, et al. High thermal conductive epoxy based composites fabricated by multi-material direct ink writing. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2020, 129: 105684
- 42 Wang H, Xing W, Chen S, et al. Liquid metal composites with enhanced thermal conductivity and stability using molecular thermal linker. *Adv Mater*, 2021, 33: 2103104
- 43 Pan C, Kou K, Jia Q, et al. Improved thermal conductivity and dielectric properties of HBN/PtFe composites via surface treatment by silane coupling agent. *Compos Pt B-Eng*, 2017, 111: 83–90
- 44 Huang X, Iizuka T, Jiang P, et al. Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 13629–13639
- 45 Ryu S, Oh H W, Kim J. A study on the mechanical properties and thermal conductivity enhancement through TPU/BN composites by hybrid surface treatment (mechanically and chemically) of boron nitride. *Mater Chem Phys*, 2019, 223: 607–612
- 46 Pan Z, Tao Y, Zhao Y, et al. Bidirectional modulation of contact thermal resistance between boron nitride nanotubes from a polymer interlayer. *Nano Lett*, 2021, 21: 7317–7324
- 47 Aradhana R, Mohanty S, Nayak S K. Novel electrically conductive epoxy/reduced graphite oxide/silica hollow microspheres adhesives with enhanced lap shear strength and thermal conductivity. *Compos Sci Technol*, 2019, 169: 86–94
- 48 Jin X, Li W, Liu Y, et al. Self-constructing thermal conductive filler network via reaction-induced phase separation in BNNS/epoxy/polyetherimide composites. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2020, 130: 105727
- 49 Liu H, Fu R, Su X, et al. Electrical insulating MXene/PDMS/BN composite with enhanced thermal conductivity for electromagnetic shielding application. *Compos Commun*, 2021, 23: 100593
- 50 Guo Y, Ruan K, Gu J. Controllable thermal conductivity in composites by constructing thermal conduction networks. *Mater Today Phys*, 2021, 20: 100449
- 51 Arani A A A, Pourmoghdam F. Experimental investigation of thermal conductivity behavior of MWCNTs-Al₂O₃/ethylene glycol hybrid nanofluid: Providing new thermal conductivity correlation. *Heat Mass Transf*, 2019, 55: 2329–2339
- 52 Wen Y, Chen C, Feng Y, et al. Effects of selective distribution of alumina micro-particles on rheological, mechanical and thermal conductive properties of asphalt/SBS/alumina composites. *Compos Sci Technol*, 2020, 186: 107917
- 53 Yu J H, Chen Y P. Study and preparation of epoxy composite with high thermal conductivity (in Chinese). *Insul Mater*, 2021, 54: 14–19 [虞锦洪, 陈亚鹏. 高导热环氧复合材料的制备与研究. *绝缘材料*, 2021, 54: 14–19]
- 54 Jin X, Wang J, Dai L, et al. Largely enhanced thermal conductive, dielectric, mechanical and anti-dripping performance in polycarbonate/boron nitride composites with graphene nanoplatelet and carbon nanotube. *Compos Sci Technol*, 2019, 184: 107862
- 55 Yan R, Su F, Zhang L, et al. Highly enhanced thermal conductivity of epoxy composites by constructing dense thermal conductive network with combination of alumina and carbon nanotubes. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2019, 125: 105496
- 56 Li Z, An L, Khuje S, et al. Solution-shearing of dielectric polymer with high thermal conductivity and electric insulation. *Sci Adv*, 2021, 7: eabi7410
- 57 Dong M, Zhang J, Hou G, et al. Thermal conductivity of GP/ZnO@CNTs nanocomposites improved greatly by orientation of CNTs under shear field. *Compos Commun*, 2020, 17: 61–65
- 58 Han Y, Lv S, Hao C, et al. Thermal conductivity enhancement of BN/silicone composites cured under electric field: Stacking of shape, thermal conductivity, and particle packing structure anisotropies. *ThermoChim Acta*, 2012, 529: 68–73
- 59 Tian F Q, Wang Z X, Liu X M, et al. High thermal conductive insulating materials and their applications in electric vehicles (in Chinese). *Insul Mater*, 2018, 51: 25–33 [田付强, 王志晓, 刘雪梅, 等. 高导热绝缘材料及其在电动汽车中的应用. *绝缘材料*, 2018, 51: 25–33]
- 60 Shen Z, Feng J. Achieving vertically aligned SiC microwires networks in a uniform cold environment for polymer composites with high through-plane thermal conductivity enhancement. *Compos Sci Technol*, 2019, 170: 135–140
- 61 Jiang W Z, Lin Y, Jiang P K, et al. Three-dimensional structured boron nitride and its thermally conductive and electrically insulating composites (in Chinese). *J Electr Eng*, 2021, 16: 12–24 [姜文政, 林瑛, 江平开, 等. 三维氮化硼结构及其导热绝缘聚合物纳米复合材料. *电气工程学报*, 2021, 16: 12–24]
- 62 He J, Wang H, Qu Q, et al. Self-assembled three-dimensional structure with optimal ratio of GO and SiC particles effectively improving the thermal conductivity and reliability of epoxy composites. *Compos Commun*, 2020, 22: 100448

- 63 Zheng W Y, Ren L L, Wang C, et al. Dielectric and Thermal conductive properties of p(VDF-HFP)-BNNS nanocomposite with sandwich structure (in Chinese). *Insul Mater*, 2021, 54: 32–37 [郑文悦, 任路路, 王璨, 等. 三层结构P(VDF-HFP)-BNNS复合材料的介电与导热性能. *绝缘材料*, 2021, 54: 32–37]
- 64 Sun K, Dong H, Kou Y, et al. Flexible graphene aerogel-based phase change film for solar-thermal energy conversion and storage in personal thermal management applications. *Chem Eng J*, 2021, 419: 129637
- 65 Hu B, Guo H, Wang Q, et al. Enhanced thermal conductivity by constructing 3D-networks in poly(vinylidene fluoride) composites via positively charged hexagonal boron nitride and silica coated carbon nanotubes. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2020, 137: 106038
- 66 Du T, Xiong Z, Delgado L, et al. Wide range continuously tunable and fast thermal switching based on compressible graphene composite foams. *Nat Commun*, 2021, 12: 4915
- 67 Huang T, Li Y, Chen M, et al. Bi-directional high thermal conductive epoxy composites with radially aligned boron nitride nanosheets lamellae. *Compos Sci Technol*, 2020, 198: 108322
- 68 Yao Y, Sun J, Zeng X, et al. Construction of 3D skeleton for polymer composites achieving a high thermal conductivity. *Small*, 2018, 14: 1704044
- 69 Vu M C, Thieu N A T, Choi W K, et al. Ultralight covalently interconnected silicon carbide aerofoam for high performance thermally conductive epoxy composites. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf*, 2020, 138: 106028
- 70 Zhang Y, Lei C, Wu K, et al. Fully organic bulk polymer with metallic thermal conductivity and tunable thermal pathways. *Adv Sci*, 2021, 8: 2004821
- 71 Seshimo K, Sakai H, Watabe T, et al. Segmented polyurethane elastomers with mechanochromic and self-strengthening functions. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 8406–8409

Summary for “高导热聚合物复合绝缘材料研究进展”

Progress on the polymer composite insulating materials with high thermal conductivity

Jinmei Cao¹, Fuqiang Tian^{1*} & Qingquan Lei^{1,2}¹ College of Electric Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;² Key Laboratory of Engineering Dielectrics, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China* Corresponding author, E-mail: fqtian@bjtu.edu.cn

The continuing miniaturization and increasing power density of electrical and electronic equipment have created higher requirements for the heat dissipation capacity of packing and insulating materials. Long-term operation of electronic devices will cause local overheating of core components, which will significantly affect the reliability and service life of the components. Heat dissipation has even become a technical bottleneck in the development of electronic devices with high integration. Therefore, developing new composite materials which offer excellent thermal conductivity has attracted significant interest worldwide in recent years.

To address these issues, researchers improve the thermal conductivity of polymer materials mainly through the following two aspects. One is to modify the polymer body so that the internal molecular and chain structure of the polymer has a high degree of crystallization or orientation, thereby improving its thermal conductivity, but this method is a cumbersome preparation process and is still in the laboratory research stage. Second, inorganic fillers with high thermal conductivity can be filled in the polymer preparation process to form a thermal conductivity channel, thus improving the thermal conductivity. The latter composite material has been widely used in electronic packaging, electric machine potting and other fields because of its low cost, simple processing and convenient industrial production.

This paper reviews the research status and progress of the preparation and application of composites with high thermal conductivity in recent years. Firstly, the factors that affect the thermal conductivity of materials are mainly introduced from two aspects: (1) The crystallinity of polymer matrix, the interaction between molecular chains and the micro-scale ordered structure; (2) the particle size, doping amount and geometry of thermal conductivity filler. Researchers have found that the key to obtaining composites with high thermal conductivity is to increase the ordered structure of the polymer or make the thermal conductivity packing form the maximum density thermal conductivity path consistent with the heat transfer direction in the polymer system. In view of the above key factors, we summarize five preparation methods that significantly improve the thermal conductivity of composites: Functionalized packing surface treatment, random blending, electrostatic spinning, field control and three-dimensional skeleton construction. Among them, constructing the 3D skeleton is considered as the most promising method at present. A large number of papers reported the use of casting technology, 3D printing technology and other methods to prepare three-dimensional thermal conductivity networks. In the casting technology, the 3D thermal skeleton is firstly formed by the ice template method or salt template method, and then the polymer matrix such as epoxy resin and PDMS is poured into the 3D skeleton to obtain the composite material with high thermal conductivity. This method fundamentally improves the thermal conductivity of composites. Finally, in view of the current situation of polymer insulating materials with high thermal conductivity in industry applications, we provide an outlook on the future directions for the development of composite materials. It is hoped that material properties can be optimized from the microscopic point of view in the future to obtain polymer composites with higher thermal conductivity with less filler and lower cost.

thermal conductivity, thermal conductivity packing, electrostatic spinning, three dimensional heat conduction network, polymer composite materials

doi: [10.1360/TB-2021-1103](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1103)