

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.025

导热绝缘聚合物基复合材料的研究进展

马海涛, 高国梁, 张军召, 李锋, 魏小峰, 孟凯

(济南森源控股有限公司, 济南 250011)

摘要:近年来,随着特高压输电系统电压等级和传输容量的不断提升,设备内部因损耗产生的热量急剧增加,对绝缘材料的综合性能提出了更高要求,亟需开发兼具高导热与优异绝缘性能的新型材料,以保障特高压输变电设备在长期高负荷运行下的热稳定性和可靠性。本文系统综述了导热绝缘聚合物基复合材料领域的最新研究进展,重点围绕其热传导与电绝缘机理、关键性能影响因素以及制备方法展开论述。文章分别阐释了本征型与填充型复合材料的导热机理,系统讨论了聚合物基体、填料类型、形状、尺寸、取向及表面改性等因素对复合材料性能的影响。在制备方法方面,综述了表面绝缘化修饰、三维导热通路构建以及多类型杂化填料协同等多种技术策略。文章同时指出,该领域目前面临的填料添加量高、导热网络稳定性差、测试标准不统一以及理论模型不完善等问题,未来研究应致力于低填充量下高效导热网络的结构设计、多功能协同优化,并加强面向工程应用的理论与技术协同创新。

关键词: 导热机理; 绝缘机理; 导热填料; 界面热阻; 导热通路

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0222-08

Research progress on thermally conductive and electrically insulating polymer composites

MA Haitao, GAO Guoliang, ZHANG Junzhao, LI Feng, WEI Xiaofeng, MENG Kuang

(Jinan Senyuan Holdings Co., Ltd., Jinan 250011, China)

Abstract: In recent years, with the continuous improvement of voltage levels and transmission capacity in ultra-high voltage transmission systems, the heat generated by internal losses has increased sharply, imposing higher demands on the comprehensive performance of insulating materials. Therefore, there is an urgent need to develop new materials that combine high thermal conductivity with excellent insulation performance to ensure the thermal stability and reliability of ultra-high voltage transmission and transformation equipment under long-term high-load operation. This article provides a systematic review of recent advances in thermal conductive and insulating polymer matrix composites, with emphasis on their heat transfer and insulation mechanisms, key performance influencing factors, and preparation methods. The mechanisms of intrinsic and filled types of composites are elaborated, and the effects of polymer matrix, filler type, morphology, size, orientation, and surface modification on composite performance are thoroughly discussed. From the fabrication perspective, various technical strategies such as surface insulation modification, construction of three-dimensional thermal pathways, and collaboration of multiple types of hybrid fillers are summarized. The review also points out that the field still faces challenges, including high filler loading, poor stability of thermal networks, lack of standardized testing protocols, and insufficient theoretical modeling. Future researches should be focused on the structural design of highly efficient thermal networks and multi-performance optimization at low filler loadings, and enhanced theory-application collaboration toward engineering innovation.

Keywords: thermal conduction mechanism; electrical insulation mechanism; thermal conductive filler; interface thermal resistance; thermal conduction pathways

基金项目: 济南森源控股有限公司科技项目(520668250002)

通信作者: 张军召, 主要研究方向为电气智能化

收稿日期: 2026-06-28

引用格式: 马海涛, 高国梁, 张军召, 等. 导热绝缘聚合物基复合材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 222-229.

MA Haitao, GAO Guoliang, ZHANG Junzhao, et al. Research progress on thermally conductive and electrically insulating polymer composites[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 222-229.

随着特高压电网向更高电压、更大容量发展,设备热管理已成为制约其可靠运行的关键问题,开发兼具高效散热与绝缘性能的新型复合材料具有重大工程意义^[1]。随着设备功耗和传输速率的不断提高,产生的热量不可避免地增加,这将对系统整体性能产生显著影响^[2]。在多种热管理方案中,开发具备高导热性和良好电绝缘性能的热管理材料(TMMs),被视为解决当前散热问题的一个关键途径^[3]。

目前,导热绝缘聚合物基材料主要包括本征型导热绝缘聚合物与填充型导热绝缘聚合物复合材料两大类。本征型导热聚合物通过分子设计及有序化处理提高结晶性与取向度,从而增强声子传输效率^[4];填充型则借助高导热绝缘填料(如氮化硼、氧化铝等)在基体中构建有效导热网络,提高聚合物材料的热传输效率。尽管已有大量研究致力于优化填料分散性差、界面热阻高、电绝缘性能差以及不适于规模化制备等挑战^[5-6]。本文系统综述了导热绝缘聚合物基复合材料的导热与绝缘机理、关键影响因素及主要制备方法,并对当前存在的问题与未来发展方向进行展望,为高性能导热绝缘材料的设计与应用提供理论参考和技术支持。

1 导热绝缘聚合物基材料的导热机理

高导热聚合物基绝缘复合材料通过赋予聚合物高导热性,同时保留其轻质、耐腐蚀、易加工及电绝缘等本征优势^[7],成功解决了热管理与加工性、成本之间的平衡问题,成为一种满足现代工业应用要求的高性能材料^[8-9]。提高聚合物基材料的热导率主要有两种途径:一种是对聚合物分子链结构进行定向设计与调控,通过提高其结晶度与取向度,实现更有序的链排列和更强的链间相互作用,进一步提高聚合物材料的本征热导率^[10-11];另一种则是将高导热填料添加到聚合物基体中,通过填料构筑连续的热传输路径提高聚合物材料的热导率^[12]。

无论是通过分子结构设计实现本征型高导热聚合物,还是通过添加高导热填料制备填充型复合材料,均是制备高导热绝缘聚合物基材料的有效手段,获得的材料在电子封装、热管理与电气绝缘等领域,具有广泛应用^[13]。下文将对本征型和填充型的聚合物基复合材料的导热机理进行介绍。

1.1 本征型聚合物材料的导热机理

本征型聚合物材料是通过在其合成与加工过程中调控分子与链节结构,形成高度有序的物理形态(如结晶区、取向态或液晶相),从而显著提升导热性能^[14]。热量在材料内部的传递主要依靠分子、声子、电子和光子等载体。声子是聚合物中热传导的主要载体,其散射行为对导热性能具有决定性影响^[15]。声子散射可分为两类:动态散射源于分子链的非谐振动;静态散射则由材料缺陷引起。从分子结构角度分析,极性基团的极化强度与数量对导热性能影响显著,较高的极化程度或更多极性基团可增强分子间相互作用,进而调控声子的传输效率^[16]。

在结晶型聚合物中,热传导依托高度有序的晶格结构所

引发的晶格热振动,如图1a所示^[17]。具体过程为:表面原子吸收热能并转化为振动能,该能量通过晶格的有序排列依次传递至相邻原子,形成波动式、定向传播,逐步向材料内部扩散,最终抵达另一侧表面,并通过传导或辐射释放至外界。这一机制使结晶型聚合物具备较高热导率和传热效率。相比之下,无定形聚合物以无序非晶区为主,其热传递依赖原子或链段的随机热振动与逐步能量传递,如图1b所示,具体表现为:热激发引起表面原子无规振动和旋转,能量通过近邻原子逐级向内传递^[17]。由于缺乏长程有序结构,传热路径混乱且效率低下,无法形成有效的波动传播,因此无定形聚合物通常导热性能较差^[18]。

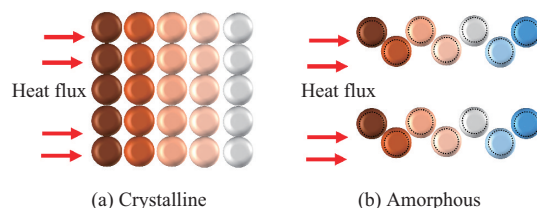


图1 聚合物内部热传导示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal conduction in polymers

1.2 填充型聚合物基复合材料的导热机理

聚合物固有的导热系数(λ)较低[通常为 $0.20 \sim 0.50 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]且热稳定性不足,严重限制了其在电子设备散热等高效热管理领域的大规模应用。通过向聚合物基体引入高导热填料来制备高导热材料仍然是提升导热性能最为普遍和有效的方法。在实际应用中,金属填料、碳系填料、陶瓷填料等常被视作理想的导热填料^[19]。目前,用于解释其导热机理的理论主要包括导热通路(网络)理论、导热逾渗理论及热弹性系数理论,其中前两种接受度较高^[20]。

导热通路(网络)理论如图2所示,在填料含量较低时,颗粒孤立的分布在基体中,难以形成连续的导热通路,因而导热性能提升有限。当填料量增加至一定值后,颗粒间形成连续导热网络,可显著提高热导率。因此,构建完整且取向优化的导热通路或网络是提升复合材料导热性能的关键^[21]。

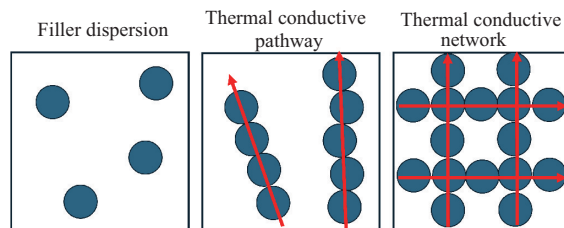


图2 复合材料内部导热网络的构建过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the formed thermal conductive network in composites

导热逾渗理论描述了当填料含量增加到某一临界值(即逾渗阈值)时,复合材料热导率出现显著跃升^[22]。在低于该阈值时,填料颗粒在基体中独立分布,热传导主要依赖基体材料;一旦达到或超过阈值,填料之间相互连接形成导热通路,热量得以沿着这一高导热网络迅速传递,使得整体复合

材料的热导率大幅提升^[23]。然而,一些聚合物复合材料中尚未观察到渗流点^[24]。因此,导热逾渗理论能否充分描述填充型复合材料的导热行为仍存在争议^[25]。许多研究人员认为,如碳纳米管和石墨烯纳米片等导热填料必须具有足够高的 λ 值才能观察到类似于电传导行为的热传导渗流现象^[26]。此外,当 λ 超越渗流阶段的转变点时会变得难以观测,这是由于作为热传导主要载体的声子会在导热填料与聚合物界面处产生严重散射,从而缩短声子的平均自由程、降低热传导效率,最终导致热导率增长缓慢^[27]。

2 导热绝缘聚合物基复合材料的绝缘机理

聚合物基体作为导热绝缘复合材料的连续相,由长链有机分子(高分子链)构成,这些分子链内部以及链间主要通过共价键连接,不存在可自由移动的电子或离子,难以形成导电通道,因而具有极低的电导率($<1\times10^{-9}$ S/cm),是复合材料实现电绝缘的基础。而聚合物基体与填料的协同作用进一步增强了材料的绝缘可靠性,其主要机制为在高填充量下填料颗粒相互接触形成导热网络的同时聚合物基体对填料颗粒形成完整包覆,在颗粒间维持极薄的绝缘聚合物隔离层,从而有效阻隔离离子迁移或电子隧穿,防止宏观导电通路形成,确保材料整体绝缘性能。

3 导热绝缘性能的影响因素

由上文总结可知,通过向聚合物基体中引入高导热绝缘填料构建有效的导热网络与通路是制备导热绝缘复合材料的常用且有效的方法。而复合材料的绝缘性能与导热填料密切相关。通常,材料的体积电导率(σ)主要取决于填料的电学性能和填充量。随着填料填充量的增加,基体内部填料颗粒间的间距不断缩小,当填充量接近或超过电逾渗阈值时,颗粒间相互搭接形成连续的载流子传输通路,最终表现为体系体积电阻率降低、绝缘性能下降。这一变化规律与复合材料热导率的提升机制存在根本性权衡关系:热导率的提高通常依赖高填充量的导热填料以形成完整的声子传输网络,而高填充量又不可避免地会降低绝缘性能,二者因此形成相互制约的矛盾关系,需在设计中寻求最佳平衡点。

因此,复合材料的绝缘性能与热导率均受聚合物基体、填料类型、填料形状和尺寸、填料取向以及填料表面改性等多种因素共同影响。然而,在填充型导热绝缘复合材料中,填料与基体间较差的界面相容性所引发的高界面热阻导致材料实测热导率通常低于理论预测值。因此,通过改变基体类型、填料类型、形貌及其在基体中的分散状态等手段以降低界面热阻、调控导热网络,可制备出具有高导热绝缘性能的聚合物复合材料。

3.1 聚合物基体

聚合物的分子链由许多结构单元经共价键连接构成,链段间呈现无序排布与相互缠结,因而在内部形成晶区与非晶区混杂的形态,两相之间呈无规交错分布,致使整体结构表现出显著的非晶特征。这种高度无序的结构使得聚合物的导热系数普遍低于 $0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。目前导热绝缘聚合物基复

合材料的聚合物分为热塑性塑料、热固性树脂、弹性体(橡胶)等。常见聚合物基体的导热系数见表1^[28],其大多数聚合物固有热导率较低,难以直接应用于电子设备的热管理场景。

表1 常见聚合物基体的导热系数^[28]

Tab. 1 Thermal conductivity of common polymer matrices	
Polymer matrix	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
PP	0.24
PE	0.16–0.24
PA	0.25
PC	0.20
PBT	0.29
PPS	0.30
EP	0.19
PEEK	0.25
PI	0.11
SI	0.15

Note: λ is thermal conductivity.

热塑性塑料具有加热软化、冷却硬化的特性。这种物理变化是可逆的,材料可以反复加热熔融、冷却定型,因此可回收再利用。如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等热塑性通用塑料,凭借极其优异的电绝缘性、耐化学腐蚀性和易加工性,在常温或低温的电子封装、散热壳体等领域仍有应用。但本征导热率极低,且耐热差,不适合高温热管理场景。通常,对使用温度有较高要求时,就需要选用工程塑料作为基体。聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮(PEEK)等工程塑料具有力学性能优良的特点,并具有良好的耐磨性、自润滑性和成型性能。

热固性树脂在固化前是线型或带支链的分子,在加热或加入固化剂后,会发生不可逆的交联化学反应,分子链之间形成化学键,最终构建成三维的网状分子结构。如环氧树脂(EP)、聚酰亚胺(PI)、有机硅树脂(SI)等,具有一系列独特性能。如固化后,再次加热不会软化或熔化,在溶剂中也不会溶解;通常具有高硬度、高刚度,且不易变形。耐热性好,能长期在较高温度下保持性能稳定。然而,热固性树脂目前面临着难以回收的痛点问题。为解决回收难题,研究人员开发了含有动态共价键的环氧树脂。可降解回收:通过引入动态共价键,使树脂在特定条件下可以可控地解聚,实现材料的全组分回收。通过分子结构设计(如引入酸碱离子对)和填料形态调控,开发出兼具高玻璃化转变温度(T_g)和高强韧性的功能树脂。

硅橡胶作为典型的聚硅氧烷类弹性体基体,凭借优异的耐高低温性($-60\sim200\text{ }^{\circ}\text{C}$)、分子体积大、分子间作用力低且分子链具有高柔性、本征高电绝缘性与可控弹性,在实验室研究中较为广泛。但作为一种高柔弹性体,硅橡胶在加工的过程中需要固化,且比塑料基体的导热系数更低,因此适用于大规模工业化加工应用的方法较少。

3.2 填料类型

目前,导热填料主要可分为金属类导热填料、碳基导热

填料和陶瓷导热填料三大类。

金属类导热填料凭借内部大量自由电子运载热流实现高效导热,被广泛用于提升聚合物基复合材料的热导率。传统金属填料如银、铜、铝、镍等通过电子传热显著增强基体导热性能;新兴的液态金属(LM)还可集成至复合材料中,尤其在柔性电子领域,赋予材料更复杂的功能^[29]。然而,自由电子在提高导热性的同时也会导致电导率上升,可能破坏绝缘性、降低击穿强度并引发短路风险。此外,金属填料密度较高,易增加材料重量,限制其在轻量化设备中的应用。

碳基材料作为填充组分,凭借其优异的导热特性,常能在较低的填充量下便能显著提升复合材料的导热能力^[30]。同时,由于其质轻的特点,这类填料尤其适用于对重量敏感的高性能应用场合。常见的碳材料,如石墨(Gr)、金刚石(Dia)、碳纳米管(CNT)、碳纤维(CF)和石墨烯(GN)等,凭借其连续结构和优异导热性能,被公认为构建聚合物基绝缘TMMs的理想填料,近年来在工业界受到广泛关注^[31]。然而,碳材料本身通常具有较高导电性,限制了其在电气绝缘场景中的直接应用。

无机陶瓷填料主要通过晶格振动(声子)传递热量,以其为功能相制备的复合材料通常兼具良好的导热性与电绝缘性^[32]。常见的陶瓷填料可分为氧化物、氮化物和碳化物三类:氧化物(如 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO)成本低、绝缘性好,但导热系数有限,往往需要高填充量^[33];氮化物(如 AlN 、 BN 、 Si_3N_4)和碳化物(如 SiC)导热性能更为优异,同时保持良好绝缘性,是理想的导热填料,但其高昂成本限制了大范围应用^[34]。

单一的填料往往难以在低填充量下构建完整高效的导热网络。一维或二维填料虽然在面内方向具有高导热率,但在垂直方向上导热性能较弱,导致复合材料呈现显著的各向异性^[35]。此外,单一填料之间接触不良会引入较高的界面热阻。因此,研究者常采用两种或多种填料进行混杂填充,以构建三维导热路径,从而显著提高复合材料的整体导热性能。研究表明,杂化填料不仅能改善分散状态、在填料间建立“桥接”、促进导热网络的形成,还可通过调控填料取向促成更完善的热传导结构,有效提升导热率。常用的导热填料热导率汇总于表2。

3.3 填料形状和尺寸

填料的性质是决定聚合物复合材料导热能力的关键因素之一。各类填料的本征导热系数存在较大差别,即使是同一种材料,其晶体结构、几何形态与粒径分布也会引起导热行为的显著变化。其中,填料的维度与形貌所产生的影响更为关键。不同形貌的填料会影响其在基体中的分散程度、相互接触面积以及界面结合方式。通过调整填料从零维至二维的结构形态差异,能够为优化复合材料的热管理功能提供多样的调整空间。图3为不同形状及尺寸填料在复合材料中的热传导。

如图3所示,纤维状与片层状填料之所以能比球形填料更有效地提升热导率,主要归因于其更大的接触面积,这既

表2 常见导热填料的热导系数^[36-37]

Tab. 2 Thermal conductivities of common thermal conductive fillers

Filler type	Filler	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
Metal filler	Ag	450
	Cu	483
	Al	204
	Ni	158
	LM	26.43
Carbon-based filler	Gr	100–400
	Dia	2 000
	CNT	3 180–3 500
	CF	8–70
Ceramic filler	GN	4 840–5 300
	MgO	36
	ZnO	60
	Al_2O_3	20–29
	BN	250–300
	Si_3N_4	180
	SiC	80–120

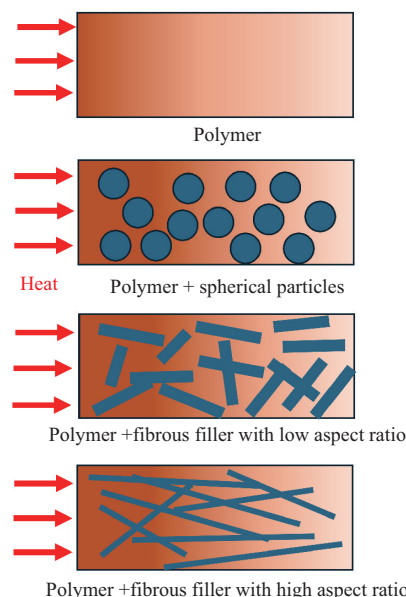


图3 不同形状及尺寸填料在复合材料中的热传导

Fig. 3 Heat transfer of fillers with different shapes and sizes in composites

拓宽了声子传输路径,也降低了界面接触热阻^[38]。高长径比填料可减少界面总数,从而降低整体界面热阻,有助于热导率提升^[39]。填料尺寸亦对热导率影响显著:通常尺寸越大,热导率越高。小尺寸填料会在复合材料中引入更多界面,这些界面作为声子散射点,阻碍热传输,限制热导率提升效果。然而,当填料尺寸降至纳米级别时,可能表现出独特的表面化学性质和物理效应(如量子效应、界面调控等),使其热传输行为区别于微米填料。Zhou等^[40]研究了BN颗粒尺寸与环氧树脂材料热导率的关系,发现未经表面处理的BN在相同体积分数下,热导率随粒径增大而上升。需注意的是,小尺寸填料易发生聚集,增加界面缺陷,甚至引发裂纹,破坏基体连续性,导致力学性能下降。另外,小尺寸填料引入的界面多,导致界面热阻增大,如董丽娜等^[41]的研究表明,以25.0

μm Al_2O_3 为填料的硅橡胶在低填充量下导热性能优于使用 0.5 μm 或 5.0 μm 填料体系,因大尺寸颗粒更易相互接触形成导热网络。

3.4 填料取向

在复合材料制备阶段,借助剪切流动、拉伸作用或电磁场等外部物理场,可引导导热填料在基体内形成有序取向结构,进而实现沿特定方向导热特性的显著增强。实验室中常使用各种手段实现填料定向,例如注射成型、热压成型及静电纺丝等工艺均可促使填料沿某一方向有序排布。

利用外场(如电场、磁场)对高导热填料进行定向排列也是一种有效的策略,该策略可实现填料在基体中的各向异性排布,从而为构筑具有特定方向导热通路的复合材料提供了设计自由度。如,Deng等^[42]通过力场取向作用使CF@间苯二酚-甲醛树脂(RF)填料在硅橡胶(SR)基体中沿传热方向平行排列,从而形成具有卓越导热性和绝缘性能的导热垫片。

此外,还可借助真空辅助抽滤法或热压法实现填料的定向分布。热压成型工艺通常先将填料与聚合物颗粒预混,再通过模压致密化,形成以填料为连续相、聚合物为分散相的包覆型复合结构,使得热量主要通过外部填料网络进行传导。Miao等^[43]采用同轴静电纺丝与热压工艺设计策略,构建了由多巴胺修饰的氮化硼纳米片(PBN)构成的核壳结构聚丙烯腈(PAN)热导网络。通过热压工艺实现材料面内取向排列,最终制备出PBN质量分数10%的复合材料,其面内热导率提升至6.99 W/(m·K),较纯PAN材料增幅达1377.7%,面外热导率更达0.387 W/(m·K)。

3.5 填料的表面改性

导热填料与聚合物基体之间的界面相容性是影响复合材料导热性能的关键因素之一。通常,无机填料与有机聚合物基体相容性较差,在制备过程中易发生填料团聚,且由于未改性填料与基体表面张力差异显著,两相界面处易产生空隙,导致界面热阻增大,阻碍热量传递,进而降低复合材料的导热性能。

改善该问题的关键途径是对填料表面进行针对性改性,旨在提高填料在基体中的分散性与相容性,进而增强界面结合力。详细而言,无机填料表面通常缺乏可与聚合物形成化学作用或强相互作用的官能团,致使声子在界面处发生严重散射,引发较高的界面热阻^[44]。此外,较弱的界面黏附还易引起空隙、微裂纹等缺陷,不仅阻碍热流传递,还会损害材料的力学性能。目前,基于作用机制的不同,改善界面相容性的方法可分为共价功能化和非共价功能化。对填料进行表面功能化的方法包括机械化学法、化学改性、酸碱处理、表面涂层等。偶联剂是常用的填料表面改性剂,常用的偶联剂有硅烷偶联剂和钛酸酯类偶联剂^[45]。硅烷偶联剂包括氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、乙烯基三乙氧基硅烷(A151)、乙烯基三甲氧基硅烷(A171)等^[21],钛酸酯类偶联剂包括铝酸酯、锆酸酯、硼酸酯等。偶联剂通过其烷氧基团在无机组分表面水解并接枝,形成化学键合层;另一端的活性官能团(如胺基)

则与聚合物链发生化学反应或物理交联,从而实现无机相与有机相之间的稳定桥接^[46]。表面改性能有效降低颗粒表面能量,相应约束无机组分之间的相互作用,阻碍其团聚倾向,从而在基体中形成更为均匀的分布状态,最终优化复合材料的整体性能表现。Wang等^[47]开发了聚多巴胺改性氮化硼纳米片(BNNS-PDA)作为聚酰亚胺(PI)复合材料的填料。如PDA改性技术显著增强了氮化硼纳米片(BNNS)与PI之间的界面相互作用和氢键数量,从而提升界面稳定性,使得复合材料的导热性能得到增强[填料质量分数5%时达到0.679 W/(m·K),是纯PI的2.2倍]。非共价功能化借助改性剂与填料表面间的物理相互作用,如静电相互作用、 π - π 相互作用、范德华力和氢键等,实现填料表面功能化^[48]。相较于共价修饰方法,非共价功能化能在维持填料结构完整性的同时,具有过程相对简易的优势。

4 导热绝缘聚合物基复合材料的制备方法

在聚合物基复合材料中构建三维导热网络的关键是通过有序组装与多维复合导热填料并在低填充量下构筑连续、互连的声子传输通路,从而协同优化材料的导热、绝缘及力学等综合性能。因此,运用简便高效的填料结构设计与导热网络构筑方法,不同层面优化声子传输路径与界面特性,对制备导热绝缘聚合物基复合材料具有重要意义。另外需要考虑的是,如何发挥导电的金属基或者碳基填料的高导热性能,是制备高性能导热绝缘复合材料需要解决的首要问题。

4.1 表面涂覆绝缘层

为兼顾复合材料的高导热性与绝缘性能,常通过对高导热但导电的填料表面包裹绝缘材料,利用化学键合或其他相互作用形成完整的“核-壳”构型,可在保留填料高热导率的同时切断其导电通路。其中,绝缘壳层作为物理屏障,能有效阻隔内部导电填料之间的直接接触,从而确保复合材料保持高体积电阻率和击穿强度,同时热量仍可借助壳层进行有效的声子传输。Yang等^[49]利用表面氧化铝层封装铝填料,在提升导热的同时保持极低电导率和介电损耗,实现高导热与高绝缘兼容。Kong等^[50]在球形石墨表面构建BN绝缘包覆层,在显著提高硅橡胶复合材料导热性能的同时,凭借BN的绝缘屏障作用有效提升了击穿强度。Liu等^[51]通过镍纳米颗粒修饰液态金属并经磁场诱导排列,在柔性基体中构建准各向同性导热网络,同时保障高绝缘性与可回收性。由此可见,通过核-壳结构的有序组装,不仅赋予填料新的热学或电性能,也显著提升复合材料整体的导热与电绝缘性能。核-壳”结构策略,确实是目前解决聚合物基复合材料“导热-绝缘”矛盾最主流、最有效的研究路径之一。该方法直接切断了导电填料因相互搭接形成的“渗流网络”,同时保留了填料本征的高导热性能。相比单纯降低填料含量,该策略能在高填充量下依然维持极高的体积电阻率和击穿强度,这是其最不可替代的价值。然而,相比直接共混的策略,该方法的制备周期长,且难以利用现有双螺杆挤出等常规设备连续化生产,限制了工程化应用。另一方面,部分依赖化学键合的壳

层,在高温高湿老化环境下,酯键或氢键易水解断裂,导致壳层剥离。一旦壳层脱落,复合材料不仅绝缘性骤降,脱落的碎片还会成为新的缺陷源。

4.2 构筑三维网络骨架

构筑三维网络骨架是实现高导热复合材料的一种常见方法。首先通过溶胶-凝胶法、冷冻干燥法、模板法等技术,将导热填料预先构筑成具有三维连续贯通结构的网络骨架,随后再与聚合物基体进行复合。该方法能够从根本上确保导热通路的高度连通性与可控取向,从而在基体中显著提升热传递效率,不仅克服了传统共混工艺中填料易团聚、分布随机的缺点,还能够在较低填料负载下形成高效的热量传输路径。Guo等^[52]预先制备了三维石墨烯海绵(GS)支撑的氮化硼骨架(BN@GS)。随后采用环氧树脂浸渍BN@GS海绵制备复合材料并通过调控GS与BN的质量比及BN尺寸,制备出兼具导热与电绝缘特性的聚合物复合材料。Wu等^[53]通过对氮化硼进行硅烷表面修饰,显著改善其与聚氨酯基体的相容性,在提高导热系数的同时保障了材料的电绝缘性和机械耐久性,显示出表面处理对界面热传输的关键作用。Wang等^[54]通过共价键将碳纳米管与氮化碳纳米片结合,在聚酰亚胺中构建有序层状导热通路,大幅提高了声子传输效率与面内热导率。通过这种预先构筑的互连骨架,声子热载流子得以沿连续网络快速传递,同时,骨架的结构取向性使得复合材料的热导率可呈现各向异性,满足特定方向的高散热需求,并实现优异的绝缘性。该方法为制备兼具高导热、良好绝缘性及优异力学性能的复合材料提供了结构设计与工艺上的重要途径。但当前三维网络骨架法仍存在一定应用局限性。多数骨架制备依赖冷冻干燥、模板法等工艺,存在制备周期长、成本高、难以规模化量产的问题。现有取向骨架多以提升面内导热性能为主,垂直方向导热能力提升有限,难以满足芯片垂直散热、电力设备绝缘导热等场景的需求;同时基体浸渍不完全引入的内部孔隙缺陷,会对材料击穿强度与长期绝缘稳定性造成不利影响。后续研究若能进一步优化制备工艺、降低成本并保障长期使用的完全性,将有力推动该方法的规模化应用。

4.3 多类型杂化填料协同

该方法通过设计与复合不同维度及性质的填料,构筑具有多级结构与协同效应的杂化体系,旨在优化填料在聚合物基体中的空间分布、界面结合及导热网络连通性。基于此,可在较低填充量下形成贯穿且高效的导热绝缘通路,从而协同实现复合材料高导热与高绝缘性能的提升。Jing等^[55]利用氨基碳纳米管与六方氮化硼(h-BN)构建h-BN@碳纳米管杂化填料,从而形成杂化体系,显著提高复合材料的热导率的同时保持优异的电绝缘性。Zheng等^[55]合成了银胺络合物,并将其引入Dia@Ag/EP复合材料中,通过低温烧结纳米银声子传输桥,最终制备出三维互连网络结构,提高了导热性能并保持优异的电绝缘性。Hu等^[56]通过机械剥离制备氮化硼纳米片/石墨烯复合填料,既发挥石墨烯的高导热潜力,

又利用氮化硼抑制其导电性,在聚乙二醇中构建绝缘三维导热网络,体现出协同阻导和增强热传输的作用。然而,多数杂化填料制备依赖多步化学反应或特殊处理,工艺复杂度与成本较高,距大规模工业化应用仍有距离。现有研究对杂化体系内部多相界面热阻的微观机制阐释仍不够深入,缺乏定量理论模型指导填料结构的精准设计,使得材料设计多凭经验;同时现有性能表征多集中于室温常压环境,针对高温、高湿、强电场等实际应用条件下的绝缘稳定性与导热耐久性研究相对匮乏。

4.4 诱导填料定向排列

填料定向排列法是通过外场作用诱导各向异性导热填料沿特定方向有序排布,在基体内沿某一方向有序排列,以“线”或“面”的形式构建高效导热通路,即在低填充量下构筑连续的定向声子传输通路,同时抑制填料在垂直导热方向形成导电逾渗网络^[57]。该方法主要分为力场取向与外场(电/磁)取向两大类。力场取向借助刮涂、热压、挤出及双向拉伸等加工过程中的剪切或拉伸流动,使具有高长径比的填料等沿流动方向有序排列,从而大幅提升面内热导率,并通过调控基体黏度、拉伸速率及填料纵横比等,持续优化取向度。Yu等^[58]通过刮涂定向成型结合真空热压规模化制备氮化硼纳米片复合导热膜,借助成型过程的剪切与压力诱导二维高长径比BNNS沿面内有序堆叠搭接,构建连续高效面内导热通路,所得复合膜最高面内热导率可达81.49 W/(m·K),同时兼具高电绝缘性、低介电常数、优异弯折耐久性、高热稳定与低吸水性。Wu等^[59]结合球磨液相剥离、静电纺丝与热压工艺制备夹层结构BNNS/羧基碳纳米管(MWCNT)/聚乙烯醇(PVA)/PS导热绝缘复合材料,依靠静电纺丝射流拉伸作用诱导二维BNNS与一维MWCNT沿纤维取向有序排布,搭配夹层结构隔离导电碳纳米管,实现4.69 W/(m·K)的高面内热导率,同时维持优异电绝缘与低介电损耗。

电场取向基于介电泳效应,在液态预聚物中施加交流或直流电场,利用高介电各向异性填料的极化力实现定向排列。磁场取向因非接触、可穿透和不依赖基体导电性等优势备受青睐。Sima等^[60]结合水平磁场诱导与冰模板定向冷冻工艺制备磁改性SiC/BN双取向环氧复合绝缘导热材料,依靠外磁场极化驱动力实现SiC沿水平电场方向有序排布、冰晶生长驱动BN沿垂直散热方向定向堆叠,构建仙人掌状互穿双填料网络,同步大幅提升复合材料击穿强度与垂直导热系数。Ghai等^[61]采用哈尔巴赫阵列产生均匀强磁场取向工艺制备磁性BN/聚二甲基硅氧烷导热绝缘复合材料,先通过静电吸附在氮化硼纳米片表面负载四氧化三铁赋予磁响应特性,再依托磁场非接触极化驱动力实现高长径BN纳米片精准定向排布,沿热流方向构建连续声子传输通路,大幅提升垂直导热性能且维持优异低损耗介电绝缘特性。目前填料定向排列法已展现出优异的热流定向调控能力,可适配电子器件差异化散热场景,但仍存在厚尺寸样品取向均匀性差、规模化连续制备工艺不成熟等问题。

5 总结与展望

根据导热机制的不同,高导热绝缘聚合物基材料主要分为本征型与填充型两类。本征型导热聚合物通常需借助外场作用或分子内斥力调控链段排列,促进结晶与取向,从而增强导热能力,但由于工艺复杂、成本较高且难以大规模制备,目前仍以学术探索为主。相比之下,填充型材料通过在聚合物基体中添加绝缘导热填料,利用填料构建的导热网络提升整体导热性能,该途径工艺成熟、易于规模化生产,在学术界与工业界均受到广泛关注^[24]。尽管如此,两类材料的导热性能均在持续研究中取得显著进展。

作为当前研究重点的填充型导热复合材料,在实际应用中仍面临若干挑战。

(1)多数填料需较高负载量才能形成连续导热通路,而过量填充会严重损害材料的力学性能与加工柔性。

(2)目前缺乏统一的导热测试标准,不同仪器与方法所获数据之间存在偏差,影响性能评价的准确性。

(3)基于新型纳米填料的导热网络构建受实验条件与加工工艺影响显著,难以在规模化生产中保持稳定,其较高的时间与经济成本限制了其在电子器件中的广泛应用。

因此,设计高导热绝缘聚合物基复合材料仍是未来需要关注的重点,可在以下几个方面继续深入研究。

(1)在理论层面,建立通过结合第一性原理与分子动力学模拟融合填料多维度特征(形貌、尺寸、分布、界面)与加工工艺参数的综合预测模型,深入揭示多相界面处的声子传输微观机制,为材料的理性设计与性能优化奠定理论基础。

(2)在材料设计层面,不断发展低填充、高效率的导热网络构建策略并通过精细的界面工程与可控的三维结构构筑(如仿生模板、定向组装)等方法作为核心,研究重点转向降低填料用量的同时提升声子通路的效率与稳定性,并确保其与规模化加工工艺的兼容性。

(3)在新型交叉材料探索层面,一方面深化对功能化材料绝缘与导热平衡机制的研究;另一方面大力探究发展本征绝缘的新型高导热填料。

综上,绝缘聚合物基导热复合材料将来的研究重心应转向构建具有低导热填料添加量下的导热通路及导热网络以提高材料的综合性能。将高结晶聚合物、高取向度聚合物导热填料、基体与填料界面热阻等核心内容的研究作为未来研究的突破口,加强本征型与填充型聚合物导热材料的深入研究。

参考文献

- [1] ZAHIDUL ISLAM M, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 200. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112543.
- [2] OUYANG Y G, et al. *Materials Today Communications*, 2023, 34. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.105239.
- [3] TAN J N, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1014. DOI:10.1016/j.jallcom.2025.178859.
- [4] PU M Y, et al. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(24). DOI: 10.1002/adfm.202521655.
- [5] YU S Q, et al. *High Performance Polymers*, 2022, 34(10):1 081–1 101.
- [6] GUO Y Q, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 193. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108134.
- [7] LI R, et al. *Materials Today Physics*, 2022, 22. DOI: 10.1016/j.mtphys.2021.100594.
- [8] FAN D H, et al. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(34). DOI: 10.1002/adfm.202531090.
- [9] YANG F, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2026, 8(3):2 175–2 186.
- [10] SHARMA C, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 202. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106009.
- [11] LI Y, et al. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2019, 30(9):8 329–8 338.
- [12] 高健宝,等. *功能材料与器件学报*, 2026, 32(2). DOI:10.3724/jfmd.2505032.
GAO Jianbao, et al. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2026, 32(2). DOI:10.3724/jfmd.2505032.
- [13] YIN M, et al. *European Polymer Journal*, 2026, 242. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2025.114468.
- [14] WANG Z D, et al. *Journal of Energy Storage*, 2025, 134. DOI: 10.1016/j.est.2025.118219.
- [15] MA X, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 231:54–61.
- [16] BURGER N, et al. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61:1–28.
- [17] 杨旭彤. 本征型高导热液晶环氧及其复合材料的制备和导热机理[D]. 西安:西北工业大学, 2021.
YANG Xutong. Preparation and Thermally Conductive Mechanisms of Intrinsic Highly Thermally Conductive Liquid Crystal Epoxy and Their Composites[D]. Xi'an:Northwestern Polytechnical University, 2021.
- [18] 罗昀. 氮化铝增强导热绝缘聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 南昌:南昌大学, 2024.
LUO Yun. Preparation and properties research of aluminum nitride reinforced thermally conductive and insulating polymer matrix composite[D]. Nanchang:Nanchang University, 2024.
- [19] WEI B J, et al. *SusMat*, 2024, 4(6). DOI:10.1002/sus2.239.
- [20] ZHA J W, et al. *Progress in Materials Science*, 2025, 148. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101362.
- [21] 张凯,等. *材料导报*, 2021, 35(S1):571–575.
ZHANG Kai, et al. *Materials Reports*, 2021, 35(S1):571–575.
- [22] CHATTERJEE A, et al. *International Journal of Thermal Sciences*, 2019, 136:389–395.
- [23] MA F, et al. *Energy*, 2015, 87:400–411.
- [24] 倪荣凤. 导热绝缘聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2019.
NI Rongfeng. Study on the preparation and properties of polymer-based thermal conductive and electrical insulating composite[D].

- Nanjing:Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [25] CHEN Q G, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2024, 178. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107998.
- [26] WANG Q, et al. *High Performance Polymers*, 2023, 35(7): 665–685.
- [27] XU W X, et al. *International Journal of Engineering Science*, 2021, 161. DOI:10.1016/j.ijengsci.2021.103456.
- [28] 周文英,等. 导热高分子材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2014.
ZHOU Wenying, et al. *Thermal conductive polymer materials*[M]. Beijing:National Defense Industry Press, 2014.
- [29] MA Y H, et al. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2024, 15(4):743–766.
- [30] ZHU Q, et al. *Nano Materials Science*, 2024, 6(2):115–138.
- [31] TIAN J L, et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2025, 253. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2025.127576.
- [32] DAI S T, et al. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2019, 29(2). DOI:10.1109/tasc.2018.2890752.
- [33] DING T, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2026, 66(2): 648–661.
- [34] SINGH S, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(13):7 411–7 431.
- [35] ZHENG Z Y, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 495. DOI:10.1016/j.ccej.2024.153499.
- [36] ZHANG L, et al. *Composites Communications*, 2018, 8:74–82.
- [37] ROJAS CARDENAS A D, et al. *Applied Composite Materials*, 2025, 32(4):1 399–1 409.
- [38] HOU M D, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 503. DOI: 10.1016/j.ccej.2024.158403.
- [39] 杨静晖,等. 绝缘材料, 2017, 50(8):14–21.
YANG Jinghui, et al. *Insulating Materials*, 2017, 50(8):14–21.
- [40] ZHOU H Y, et al. *Ceramics International*, 2025, 51(18):25 299–25 309.
- [41] 董丽娜,等. 合成树脂及塑料, 2015, 32(6):69–73.
DONG Lina, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2015, 32 (6):69–73.
- [42] DENG E P, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 209. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2025.109559.
- [43] MIAO S C, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2025, 307. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112909.
- [44] JIANG D, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (5). DOI:10.1002/app.53417.
- [45] LIN Z H, et al. *Composites Science and Technology*, 2025, 270. DOI:10.1016/j.compscitech.2025.111257.
- [46] QIAN S Y, et al. *Ceramics International*, 2025, 51(28): 57 079–57 091.
- [47] WANG Y W, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2025, 8(14): 7 360–7 370.
- [48] PARK J, et al. *European Polymer Journal*, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114315.
- [49] YANG S Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (1):1 511–1 523.
- [50] KONG N Z, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.172039.
- [51] LIU Y L, et al. *Composites Science and Technology*, 2025, 270. DOI:10.1016/j.compscitech.2025.111278.
- [52] GUO Y L, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2): E1600–E1611.
- [53] WU X, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2024, 64(4):1 812–1 821.
- [54] WANG F, et al. *Composites Science and Technology*, 2025, 259. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.110963.
- [55] JING X Y, et al. *Polymer Composites*, 2024, 45(17): 15 968 – 15 982.
- [56] HU R P, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(4): 6 783–6 792.
- [57] HO D H, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2025, 305. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112626.
- [58] YU X X, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 222. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109400.
- [59] WU Z J, et al. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 8(1). DOI:10.1007/s42114-024-01162-4.
- [60] SIMA W, et al. *Ceramics International*, 2023, 49(12): 19 950 – 19 959.
- [61] GHAI V, et al. *Advanced Science*, 2024, 12(6). DOI: 10.1002/adv.202408532.