

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.025

导热聚合物复合材料研究进展

孙喆^{1,2}, 陈金³, 黄其忠², 鲁婷婷³, 张浩², 杨阳², 郑永健²

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201;
3. 中国航发湖南动力机械研究所, 湖南株洲 412002)

摘要: 综述了近些年关于聚合物复合材料导热机理的研究进展, 概述了导热性能预测的理论框架模型, 介绍了声子导热机制对于提升导热聚合物复合材料导热性能的重要性。对比分析 Maxwell 模型、Bruggeman 模型、Every 模型等理论模型的特点, 阐明了这类模型能为预测聚合物复合材料的热导率提供有效途径。同时探究了影响填充型聚合物复合材料导热性能的重要因素, 梳理了填料类型、填料的形状和尺寸分布、填料用量、界面热阻等因素对聚合物复合材料热导率的影响规律。总结了导热聚合物复合材料目前研究存在的挑战, 并对该领域未来研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词: 聚合物; 复合材料; 热导率; 导热填料; 导热机理

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0177-07

Research advances in thermally conductive polymer composites

SUN Zhe^{1,2}, CHEN Jin³, HUANG Qizhong², LU Tingting³, ZHANG Hao², YANG Yang², ZHENG Yongjian²

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

3. AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412002, China)

Abstract: Research progress of the thermal conduction mechanisms of polymer composites in recent years was summarized, the theoretical framework models for predicting thermal conductivity were outlined, and highlights that the phonon conduction mechanism was crucial for enhancing the thermal conductivity of thermally conductive polymer composites were introduced. By analyzing the characteristics of Maxwell model, Bruggeman model, Every model, and other comprehensive models, it became evident that these theoretical models provide effective methods for predicting the thermal conductivity of polymer composites. Additionally, the important factors influencing the thermal conductivity of filler-based polymer composites were explored. The influence law of factors such as filler type, filler shape and size distribution, filler content, and interfacial thermal resistance on the thermal conductivity of polymer composites were investigated. Finally, the challenges currently faced in the research of thermally conductive polymer composites were summarized, and future research directions and development trends in this field were discussed.

Keywords: polymer; composite; thermal conductivity; thermally conductive fillers; thermal conduction mechanism

聚合物复合材料凭借成本低廉、加工简便、轻质高强以及卓越的绝缘性能和出色的耐腐蚀性等显著优势, 在航空航天^[1-3]、化学工业^[4-5]以及电子信息^[6-9]产业等多个关键领域得到了广泛应用。随着科技飞速进步, 各个领域对聚合物复合材料的导热性均提出了更加苛刻的要求。在航空航天领域, 提升高分子材料的热导率成为了应对极端工作环境下高效散热挑战的关键; 面对复杂工况的传统工业领域, 聚合物复

合材料换热器的应用不仅有效规避腐蚀、加工成型困难及环境适应性差等问题, 而且通过增强其热导率, 能显著降低能源消耗和生产成本, 推动了工业生产的绿色化与高效化进程; 在电子信息领域, 提升聚合物复合材料的热导率对于优化电子设备的散热设计、保障其长期稳定运行有不可估量的价值。因此, 深入研究并改进聚合物复合材料的导热性能, 已成为推动现代多领域技术革新与产业升级的重要

基金项目: 宁波市重大科技任务攻关项目(2022Z190)

通信作者: 黄其忠, 博士, 正高级工程师, 博士生导师, 研究方向为复合材料结构设计

收稿日期: 2024-09-28

引用格式: 孙喆, 陈金, 黄其忠, 等. 导热聚合物复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(12): 177-183.

SUN Zhe, CHEN Jin, HUANG Qizhong, et al. Research advances in thermally conductive polymer composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12): 177-183.

方向^[10-12]。

导热聚合物复合材料是一种特殊的复合材料,通过将高导热性能的填料与聚合物基体结合而成。其中聚合物基体为材料提供了良好的力学性能和可塑性,而填料的高导热性能则使得热量在材料中更快更有效地传输,有效地克服了由基体内部无定形结构以及大分子链的振动效应所引起的纯聚合物热绝缘或低热导率问题^[13]。此外,通过精心设计和优化导热聚合物复合材料的配方和制备工艺,可以实现材料的热导率和力学性能的平衡,从而满足不同应用领域对高效传热和散热性能的需求,进一步拓展了导热聚合物复合材料的应用范围。

我国在导热聚合物复合材料的合成领域目前已取得了显著的自主研发成果^[14-16],有效缓解了原料成本高昂的难题,但相较于国外专利^[17-18],整体而言,专利质量仍有待提高。我国的导热聚合物复合材料产业链发展仍处于追赶阶段,特别是在对材料性能要求极高的领域,如航空航天、高端医疗器械、特种工程塑料等方面,我国在这些方面的制造技术和工艺积累相对不足,限制了导热聚合物复合材料在这些高附加值领域的应用拓展,因此在导热聚合物复合材料高端市场应用中仍面临不少挑战。

笔者综述了国内外导热聚合物复合材料发展现状,聚焦于材料微观层面的导热机制,明确了不同导热预测模型和优化策略的适用范围,分析了影响聚合物导热性能的主要因素及其作用机理,并展望了导热聚合物复合材料发展趋势,为导热聚合物复合材料的研发和应用提供参考^[19-21]。

1 聚合物复合材料导热机理

1.1 基体材料导热机制

深入剖析导热聚合物复合材料的导热机制,对于提升其热导率而言,具有至关重要的指导意义。热量的传递机制在物质中可归类为3种主要方式:热传导、热对流以及热辐射,热量传递的根本原因在于其内部微观粒子(分子、电子、声子及光子)之间发生的频繁碰撞与能量交换过程。这些微观粒子是物质导热性能的核心内在因素,决定了热量传递的效率和路径^[22]。根据导热机制的差异性,可以将导热聚合物复合材料大致划分为三个类别。

1.1.1 电子导热

金属基体和某些无机材料(如碳材料)以其内部自由移动的电子作为主要的热量传输媒介,而电子在不受束缚的运动下,是通过无规运动时产生的碰撞实现热量的传导。

1.1.2 声子导热

绝大多数聚合物材料是没有自由电子的饱和系统,热传导主要通过晶格振动进行,声子是主要的传输载体,聚合物的热传递过程主要依赖于其组成单元在相对固定位置附近的微小振动,这些振动通过依次传递给相邻的分子或原子来实现内部的热能传递^[23]。

聚合物材料内部复杂多样,其分子链的不均匀性、内部振动的不均匀性以及树脂与填料界面状态的非理想性,均会诱发声子的无规则运动,进而导致聚合物材料的热导率降

低^[24]。聚合物低导热性的根源在于其微观结构中的多种内在因素,如孔洞、链缠结、链端和杂质等,这些因素导致了声子散射的显著增加,进而阻碍了热能的有效传递。

1.1.3 光子导热

还有一类特殊材料,如具有高透光性的玻璃或单晶体,在特定条件下能够通过光束传递热量。这一过程与声子导热相似,但在理论上称为“光子”导热。

1.2 聚合物复合材料的热传导理论

在聚合物复合材料热传导机理研究中有3大理论——导热通路、导热热逾渗和热弹性系数理论,共同构成了当前被广泛认可的理论体系^[25]。其中,导热通路理论以其直观性和实用性,在解释此类材料热传导特性方面占据了核心地位。该理论的基本观点是,当聚合物基体中嵌入足量的高导热填料时,这些填料颗粒能够相互接触并交织成网络状结构,形成有效的热传导通路。这些通路作为热量传递的“快车道”,为复合材料内部热量的高效、迅速传递提供了理想的路径。因此,导热通路理论在指导聚合物复合材料的设计与应用、优化材料热传导性能方面具有重要的指导意义。

当导热填料含量较低时,填料分离无接触,导致填料颗粒之间有较高热阻且无法形成有效的热传导通路,从而在聚合物基体中形成孤岛结构(图1a)^[26]。随着填料含量的增加,填料之间的接触也对应增加,在聚合物基体内部逐渐构建起热传导通路或网络,声子沿着导热路径或网络传输,热阻降低,而不是单独通过聚合物基体,从而提高了热量在复合材料内部的传导效率(图1b)^[11]。导热热逾渗理论是处理导热复合材料中热传导特性的一种理论方法,它关注当填料填充量达到临界阈值时热导率的显著增加,这种现象类似于电逾渗现象(图1c,其中 λ 为热导率)^[27]。利用导热热逾渗理论,可以预测聚合物复合材料在不同填料含量下的热导率变化,通过控制导热填料的种类、含量和分布,可以优化复合材料的导热性能,也为材料性能的评估和优化提供指导。热弹性系数理论提出将聚合物复合材料视为一个整体,热导率可以取

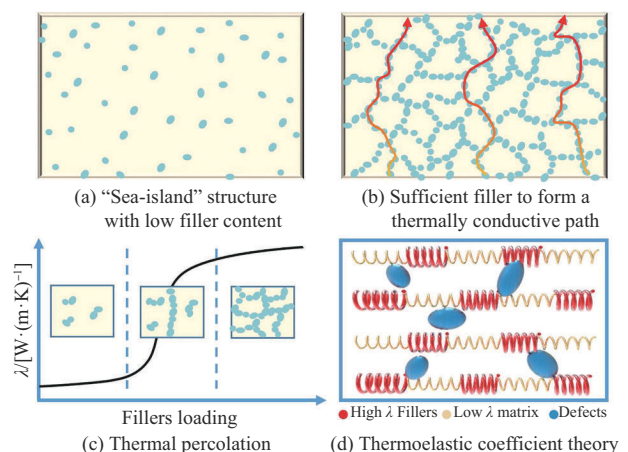


图1 填料型高导热聚合物作用机理^[28]

Fig. 1 Mechanism of action of filler-based high thermal conductivity polymers

决于复合材料的宏观表征,因此,材料的热导率随热弹性系数的增大而增大(图1d)^[28]。利用热弹性系数理论,可以了解材料在温度变化下的力学行为,为航空航天、能源、化工等领域中,许多设备在高温或变温工作环境下的应力和变形情况进行准确预测和分析,从而设计出具有更好热稳定性和耐热性的材料,确保设备的安全性和可靠性。

综上所述,聚合物复合材料的导热性具有不同的机制,这些机理主要取决于复合材料内部的主要热量传输媒介。对于聚合物复合材料而言,了解声子导热机制及其影响因素对于提升这类材料导热性至关重要。

1.3 提高聚合物复合材料导热性能策略

提高聚合物复合材料导热性能的策略有两种,第1种是提升本征型导热材料的热导率,常用聚合物的热导率见表1,通过精细的化学合成方法调控分子结构,以及向聚合物体系中引入特定的化学结构单元等方法,减少分子链段的无序排列和非晶态结构的比例,增强材料的刚性结构或促进结晶过程,从而构建有利于电子或声子传导的通道。通过这些方法,能够显著提升聚合物内部热能传输的效率,最终制备出具有高导热聚合物复合材料^[29]。

第2种则是填充导热聚合物,即将聚合物与导热填料复合,制成填充型聚合物复合材料,其制备方法主要是将具有高导热性能的填料材料巧妙地嵌入聚合物基体之中,以此显著增强聚合物的导热能力。这种设计不仅巧妙地保留了聚合物材料原有的诸多优势,如易加工性、轻质特性以及良好的稳定性,还通过引入高效导热填料,实现了对热传导性能的飞跃性提升。因此,填充型聚合物复合材料成为了在追求

表1 常用聚合物的热导率

Tab. 1 Thermal conductivity of common polymers

Materials	Thermal conductivity/[W·(m·K) ⁻¹]
Epoxy resin	0.2~0.88
Low-density polyethylene	0.32~0.40
High-density polyethylene	0.38~0.51
Polyamide 6	0.29
Polyamide 66	0.23
Polydimethylsiloxane	0.19
Polyether ether ketone	0.25
Polyimide	0.1~0.35
Poly(methyl methacrylate)	0.18
Polypropylene	0.17~0.22
Phenylene sulfide	0.25
Polystyrene	0.18
Polysulfone	0.28
Polytetrafluoroethylene	0.25
Polyvinyl chloride	0.14~0.17

高效导热应用中不可或缺先进材料。

1.4 聚合物热导率预测模型

迄今为止,为了预测和分析复合材料的热导率,研究人员已经推理出了多种不同的理论模型,见表2。这些模型在对应使用要求下,能够精确分析复合材料的热导率,从而为复合材料的设计提供有效指导。由表2中的方程可快速估算复合材料的热导率(K)、连续相(聚合物基体)的热导率(K^m)、分散相(填料)的热导率(K^*)及分散相体积分数(f)间的关系。表2中, α 为界面热阻影响因子、 C_p 为复合材料结晶度的参数、 C_f 为填料之间相互作用的参数。

表2 聚合物热导率预测模型

Tab. 2 Predictive model of thermal conductivity for polymers

Model	Formulas	Scope of use
Maxwell model ^[30]	$K = K^m \left[\frac{K^* + 2K^m + 2f(K^* - K^m)}{K^* + 2K^m - f(K^* - K^m)} \right]$	Uniform distribution, low fill rate
Bruggenman model ^[31]	$1 - f = \frac{K^* - K}{K^m - K} \left(\frac{K^m}{K^*} \right)^{1/3}$	Higher content of thermally conductive fillers
Every model ^[31]	$(1 - f)^3 = \left[\frac{K^* - K(1 - \alpha)}{K^m - K(1 - \alpha)} \right]^{3/(1 - \alpha)} \left(\frac{K^m}{K^*} \right)^{1 + 2\alpha/(1 - \alpha)}$	Higher content of thermally conductive filler, considering thermal resistance
Budiansky model ^[32]	$1 - f = \left(\frac{K^* - K}{k^* - k^m} \right) \left(\frac{k^m}{k} \right)^{1/3}$	Small amount of filler added in a single pass, highly filled, spherical particles
Tandem model ^[33]	$k = (1 - f)k^m + fk^*$	Predicted maximum thermal conductivity
Parallel model ^[33]	$k = \frac{k^m k^*}{fk^m - (f - 1)k^*}$	Predicted minimum thermal conductivity
Agari model ^[33]	$\log K = fC_f \log \left[\frac{K^*}{C_p K^m} \right] + \log(C_p K^m)$	Consider the positional relationship and interaction of the filler with the substrate

Maxwell模型^[30]是用于预测多相材料热导率的经典模型之一。模型基于均匀分布且没有相互作用的球形填料,能够预测含有较少导热填料含量的聚合物复合材料的有效热导率。Bruggenman模型^[31]改进了Maxwell模型的假设,综合考虑了填料与基体间的复合效应,采用积分嵌入原理来预测热

导率,更加适用于高填充比例的复合材料热导率预测。Every模型^[31]是在Bruggenman模型基础上,考虑了接触热阻得到。Budiansky模型^[32]则是基于填料在基体中随机分布的假设,单次增加极少量填料得到高填充下复合材料的热导率,在Maxwell模型通过再积分开发得到。

最初的综合模型是在并联与串联模型^[33]的基础上构建而成的。此模型设想了一个理想化的场景,其中填料与基材以平行方式排列。当热流方向与这一排列方向相同时,热量传递被视为通过并联的导热通路进行,即热量可同时在多个路径上高效流动,可以预测出热导率的最高值;而当热流方向与排列方向垂直时,热量传递则转变为串联模式,可以预测出热导率的最低值。这种模型通过模拟不同的热量传递路径,为理解复合材料中热流的复杂行为提供了框架。Agari模型^[33]是在并联串联模型的基础上形成,考虑了填料与基材的位置关系,填料对基材结晶度的影响和填料之间的相互作用。

聚合物热导率预测模型的研究一直是材料科学领域的一个重要课题,聚合物热导率预测模型为未来的材料设计提供了强大的工具和方法,在高性能聚合物复合材料的设计与应用中尤为重要,未来的研究应多关注开发能够同时预测聚合物的多种物理性能(如热导率、电导率、力学性能等)的综合模型。

2 聚合物复合材料热导率影响因素

2.1 本征型聚合物复合材料热导率影响因素

本征型聚合物复合材料主要通过改善聚合物自身的热导率从而提升体系的热导率,通过优化分子结构、掺杂热传导性官能团或基团、表面处理与界面改性、工艺控制及复合策略等方面入手,提高本征型复合材料的热导性能,进而满足更多高性能导热应用的需求。

影响分子链骨架结构的两个主要参数为骨架刚度和二面角扭转刚度。前者涉及主链的键拉伸和角弯曲特征,而后者涉及二面角弯曲特征^[34-37]。Zhang等^[38]研究了块状非晶聚合物中分子形态与热导率之间的基本关系。讨论了共价键和非键相互作用对热导率的贡献,证明了二面角刚度的影响。Liu等^[39]研究了单延伸高分子链中的声子输运机制,并指出单体类型对单延伸高分子链的热导率有很大的影响。

分子链的另一影响因素是侧链。研究表明,通过在聚合物主链中引入侧链,聚合物的热导率会降低。除了侧链的数目,研究表明它们的长度也很重要。侧链长度越大,热导率值越小。事实上,通过对侧链及其排列的适当调控,人们可以调节聚合物的热导率。Fan等^[40]发现随着含水率的增加,侧链较短的全氟磺酸树脂膜中氧分子的溶解度系数在含水率小于12%时下降较快,长侧链会对PFSA膜中的传热造成损害,因此侧链较短的PFSA膜的热导率较高。

聚合物链的排列方式对聚合物的热性能有着至关重要的影响。一般来说,在聚合物的无定形区,由于其随机的链取向,声子平均自由程降低。这导致了声子的散射和热导率的降低^[41]。Chien等^[42]研究发现在低维聚合物中的高效传热主要是由于低维聚合物中较大的结晶度或改善的聚合物链取向导致的。半结晶聚合物纳米纤维中的热传递依赖于退火时间,从在120 K下不退火到退火162.2 h,可以将纳米纤维的热导率从几乎热绝缘的 $[0.27 \text{ W}/(\text{m K})]$ 提高至退火后的高热导率 $[59.1 \text{ W}/(\text{m K})]$ 。物理老化降低了聚合物中的构型

无序度,提高了半结晶聚合物在退火过程中的传热效率。李颖等^[43]设计并合成了两种侧链液晶聚合物(LCP),通过化学键连接有序与无定型区,从而形成声子传递的互通网络。这一结构使得LCP具备了高有序度、优异的热稳定性以及高热导率。

本征型复合材料的自身导热性能仍低于金属材料或高导热填料增强的填充型聚合物复合材料,目前局限于实验室研究,且难以规模化批量生产,在需要极高导热性能的应用中,无法满足要求,因此,导热性能的研究主要集中在第二类填充型聚合物复合材料。

2.2 填充型聚合物复合材料热导率影响因素

在制备聚合物复合材料时,通过引入良好的导热性能的粒子填料,能够在聚合物基体中构造出有效的导热网络以及通路。这些导热网络优化了热量的传递路径,从根本上改变了材料的导热性能。具体来说,热量在这些导热网络中主要以热传导的方式高效传递,因此,这种方法有效地提高了聚合物材料整体的热导率。对于颗粒填充型导热高分子材料而言,其热导率远低于传统理论预测,这主要是由于基体与填料之间的界面相容性差,界面热阻高^[44-45]。因此,影响聚合物复合材料热导率有各种因素,这些因素包括但不限于填料的种类、尺寸、形状以及聚合物基体与填料之间复杂的相互作用。

2.2.1 填料类型

导热填料以金属材料、陶瓷材料、碳材料为主。一些常见导热填料的热导率列于表3。虽然金属具有较高的热导率和优异的操作性能,但其缺点是在高温下易氧化和热膨胀系数高。此外,当向聚合物中添加大量金属时,密度会增加,从而限制了复合材料在需要轻量化领域中的应用,因此金属填料在高导热复合材料中的应用日渐减少。基于上述情况,笔者重点围绕碳材料和陶瓷基材料展开介绍。

表3 常见导热填料的热导率

Tab. 3 Thermal conductivity of common thermally conductive fillers

Fillers	Type of filler	Thermal conductivity/ [W·(m·K) ⁻¹]
Al	Metal	234
Cu	Metal	386
Ag	Metal	427
Carbon nanotubes	Carbon	1 000~4 000
Carbon fiber	Carbon	300~1 000
Graphene	Carbon	2 000~6 000
Graphite	Carbon	100~400
Hexagonal boron nitride	Ceramic	185~300
AlN	Ceramic	100~300
Diamond	Ceramic	1 000
β-SiC	Ceramic	120
α-Al ₂ O ₃	Ceramic	30

与金属材料相比,碳材料在导热、导电、耐温、耐腐蚀、电磁屏蔽、低密度、力学性能、界面性能等方面具有优异的特性,在导热方面具有潜在的应用价值,是制备具有高导热聚合物复合材料的理想填料材料之一。由于碳可以以各种结

构的形式存在,因此碳材料被广泛应用于电子、信息、能源、计算和激光等多个领域^[46],碳材料的不断发展对高导热聚合物复合材料的应用和高质量发展起到了至关重要的作用^[47]。

碳材料以其卓越的导热性能著称,这一属性显著表明,在维持相同填料填充量的条件下,采用碳材料能够更为有效地增强复合材料的热导率,从而赋予聚合物复合材料更优的导热性能。其次,碳材料的表面改性也更容易实现,这有利于通过促进与聚合物更好的相互作用来降低界面热阻。而且,碳材料的低热膨胀系数可以综合优化复合材料的综合性能^[48],最重要的一个方面就是碳基材料的质量很轻,符合现代电子产品向着轻量化发展的趋势^[49]。

金刚石和石墨是碳元素的两种典型形态。金刚石是自然界中热导率最高的材料,可以用来提高复合材料的热导率^[50]。近年来,纳米金刚石作为聚合物基体的填料引起了人们的极大兴趣,它在一定程度上拥有块体金刚石的优异性能,同时还具有优异的电学性能、力学性能及较高的热导率^[51]。石墨具有优异的导热性能和力学性能,在聚合物基体中分散性好,被公认为是制备导热复合材料的理想导热填料^[52]。

碳纤维也是一种非常优异的碳材料。通过引入少量的碳纤维作为替代部分无机导热填料的策略,可以在不显著增加总体填充量的情况下,同步提升聚合物的导热性能以及关键的力学性能。这种优化方法不仅有效改善了聚合物的热传导效率,还保留甚至增强了其结构强度和耐久性,为开发高性能复合材料提供了新的思路。然而,碳纤维表面光滑,与聚合物基体的界面结合力很弱,因此需要对碳纤维进行表面处理,以增强碳纤维与聚合物之间的相互作用^[53]。

陶瓷材料区别于碳材料与金属材料的显著之处,在于它不仅展现出卓越的导热能力,还兼备了优异的绝缘性能。这一独特特性使陶瓷材料频繁被选作导热填料,得以在聚合物复合材料制备中广泛应用,旨在提高材料热导率。尤为引人注目的是氮化物陶瓷系列,它们因高热导率、非凡的电绝缘性能、出色的强度以及极低的线膨胀系数,而在导热填料领域赢得了研究者的广泛青睐。这使得氮化物成为制备高导热聚合物复合材料的理想选择,特别是在需要高效热传导且保持良好绝缘性的应用场景中。因此,氮化物是一种极具应用潜力的导热填料^[54-55]。

黄彦卓等^[56]以绝缘性能优良的氮化硼(BN)为原料,采用凝胶法与牺牲模板法相结合的新方案构建三维BN网络,并通过高温去除大部分的辅助材料以保证绝缘网络的纯度,再真空浸渍基体后得到环氧树脂(EP)复合材料。测试结果表明,相同填料负载下,该方案制备的3D-BN/EP复合材料的热导率明显高于传统掺杂方案制备的BN/EP复合材料,且最高热导率达到了 $1.50 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相较于纯EP提升了650%。新型导热填料的不断涌现为高导热复合材料的制备提供了更广泛的思路。

2.2.2 填料的形状和尺寸

填料自身的特性对聚合物复合材料热导率会有一些的

影响。不同填料的热导率存在显著差异,同一种物质不同的晶型或不同的形状和尺寸也会使热导率有一定的不同。

值得关注的是,填料的形貌对聚合物复合材料的导热性能具有较大的影响^[57]。不同维度的填料直接决定了填料在复合材料中的分散程度、填料间相互搭接时所形成的接触面积大小及接触模式的复杂性等,这些因素共同作用,不仅影响了导热路径的数量,还极大改变了其质量,即热传导的效率与效果。不同维度的填料对复合材料热导率的贡献程度存在显著差异,为调控和优化复合材料的热传导性能提供了丰富的设计空间。与球形填料相比,纤维状和片层状填料会有更大接触面积,为声子传输提供更宽的路径,并通过降低界面接触热阻来提高复合材料的热导率^[58]。

填料的尺寸对复合材料的热导率也有很大影响,其大小在一定程度上影响着聚合物复合材料的整体热传导性能。一般而言,填料尺寸越大,热导率往往越高,当在聚合物复合材料中填充小尺寸填料时,填料与聚合物之间的界面数量会相对增多。这些增多的界面会成为声子传输过程中的散射源,导致声子散射现象更为频繁。从而阻碍热量的有效传输,降低复合材料的热导率提升效率^[59]。然而,当填料颗粒的尺寸缩小至纳米尺度时,这些纳米粒子往往展现出独特的性质以及多样化的表面化学性能,这可能导致纳米粒子在聚合物基体中产生与微米级填料不同的热传输效应。因此,尽管纳米粒子可能因界面增多而引入更多的声子散射点,但它们也可能通过其他机制(如量子效应、界面热阻的调控等)对热导率产生正面影响。所以,最终加入纳米级填料聚合物复合材料的热导率并不一定比加入微米级填料时低,具体取决于纳米粒子的性质、表面化学性能以及它们在聚合物基体中的分布和相互作用^[60]。

填料的尺寸对填料在基体中的分散状态与聚集行为具有显著影响,这一效应进而影响复合材料的热导率。具体而言,降低整体界面热阻是通过大尺寸填料的引入,这一方法是通过减少填料与聚合物基体之间的直接接触面积,从而实现对复合材料热导率的提升。Sasan等^[61]研究了颗粒的尺寸和填充复合材料热导率之间的关系。为了排除其他因素的干扰,未对BN颗粒进行任何表面处理。研究发现,相同填料体积分数的BN/EP复合材料的热导率随着BN粒径的增大而增大。

不可忽略的是,随填料含量的增加,小尺寸填料在聚合物基体中容易聚集,这增加了界面缺陷数量^[62]。而且,当填料之间的间距进一步减小时,各种微小的缺陷容易形成大的裂纹,破坏聚合物基体的连续性,使复合材料在应力集中下容易发生断裂。考虑到大尺寸填料在聚合物中形成的界面数量远低于小尺寸填料,因此大尺寸填料更有可能导致复合材料中热导率提高^[63]。

2.2.3 填料用量

从导热通路理论来看,在低填料含量下,导热颗粒之间很难彼此接触形成有效的导热网络^[64]。因此,需要一定量填料才能获得较高的热导率。虽然较多的金属、陶瓷、碳材料

等刚性填料的加入可以大幅提高复合材料导热性能,但同时会导致复合材料力学性能下降、成本增加、绝缘性改变等^[65-66]。

Gu等^[67]发现添加质量分数60%的微米氮化硼/纳米氮化硼(mBN/nBN)杂化填料的聚苯硫醚(PPS)复合材料的热导率约为纯PPS基体的10倍。但(mBN/nBN)/PPS复合材料的弯曲强度随着mBN/nBN杂化填料添加量的增加而降低,而少量的mBN/nBN杂化填料可以提升复合材料弯曲强度,添加质量分数5% mBN/nBN杂化填料的PPS复合材料的最大弯曲强度提高到127.0 MPa,比未添加杂化填料的PPS提高了44.3%。

近年来的许多研究不断在低填料含量下实现有效的导热网络,不仅使材料的热导率大幅提高,而且保持了聚合物的多种优异性能^[68-69]。在考量聚合物复合材料在导热与力学性能方面的综合应用需求时,针对各类聚合物所适用的填料最大质量分数,目前尚缺乏普遍适用的指导性结论。因此,为了确定某一特定聚合物体系下的最优填充比例,以满足具体应用场景的需求,建议采取结合计算机理论模拟与实验验证的方法。通过这种方法,可以针对特定聚合物的特性,更好地设定填充物的质量,从而优化复合材料的综合性能,确保其在导热和力学表现上均能达到预期目标。

2.2.4 界面热阻

高导热聚合物复合材料通常是由高导热性填料嵌入到基体聚合物中制成的,在聚合物基体中引入高导热填料会在聚合物和填料之间产生许多界面,从而产生界面热阻,这会影响热量在复合材料内部的传递,进而影响复合材料的整体热导率^[70]。较大的界面热阻是阻碍复合材料热导率提高的关键因素之一^[71]。

界面热阻这一概念可细分为两大类:接触热阻与边界热阻。接触热阻的产生根源在于不同材料表面声子振动的不匹配,其大小受到接触面积的广泛影响,并紧密依赖于填料与聚合物基体之间的黏合紧密程度。边界热阻则是由于聚合物与填料之间材料性质的不同所产生的热阻。这些热阻降低了填料有效传递热量的能力,从而降低了复合材料整体的热导率。它的产生主要是由于不同材料的热导率、热容、声速等性质不同,其存在并不受限于界面粗糙度,即使在原子尺度上“光滑”的界面中,边界热阻也依然会发生,这一特性使其与接触热阻在本质上有区别^[72]。

另外,如果填料与聚合物基体之间相容性差,不仅会存在高的界面热阻,还会导致粉体难以在聚合物中均匀分散,产生团聚现象;在某些情况下,填料与聚合物基体之间可能存在弱的相互作用,例如范德华力或静电力,这些弱相互作用使得界面处的热量传递效率低下。上述这些因素都会影响复合材料的导热性能及力学性能^[73]。

通过优化或改进复合材料中不同相(如填料与基体)之间的界面特性,以提高材料的整体力学性能、热性能或电性能,这一过程称之为界面强化,是提高热导率的有效方法。同时,对填料表面进行改性处理也是一种有效的方法,它能

够改善聚合物基体与填料界面之间的相互作用,从而进一步提高聚合物复合材料的热传导性能。因此,界面强化和填料表面改性被广泛应用于降低界面热阻进而提高填充型聚合物复合材料热导率^[74]。

3 结语与展望

对导热聚合物复合材料进行了总结归纳,详细介绍了导热聚合物复合材料的导热机理、热导率预测模型、热导率影响因素和优化策略,为未来设计和制备导热聚合物复合材料提供了参考。在开发导热聚合物复合材料过程中,目前仍有一些挑战尚未解决,具体如下。

(1)本征型导热聚合物复合材料的制造和加工过程通常较为复杂,需要精确控制材料的组成、结构和工艺参数,以确保理想的导热性能,这可能导致生产成本上升和制造难度增加。

(2)要实现传统方式制备的导热聚合物复合材料的热导率提升,须添加较多的导热填料,而添加过多的导热填料不仅会损害材料的力学性能,还会增加界面热阻。因此,在低填料含量下实现导热聚合物复合材料高热导率依旧是当下的研究热点。

(3)导热聚合物复合材料本身的高熔点使其加工难度较大,添加高填充率的导热填料后,材料的流动性和可成型性进一步下降。因此,未来相关研究可以集中在优化加工工艺参数、改进共混工艺等方面。

(4)大多数关于导热聚合物复合材料的研究仅限于理论和实验室层面。如何在工业化批量生产的层面上加强研发,也是未来亟待解决的问题。

(5)实验室制备的导热聚合物复合材料在工业化生产时面临均匀性差、质量控制难和成本高、效益低等问题,难以大规模推广应用,因此未来需要通过开发新型成型技术、探索成本降低方案来克服此困境。

参考文献

- [1] CAHIT B, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 325. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.129702.
- [2] 谌广昌,等. *航空材料学报*, 2019, 39(5):24-33.
CHEN Guangchang, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(5):24-33.
- [3] XU Y F, et al. *Tribology International*, 2024, 195. DOI: 10.1016/j.triboint.2024.109661.
- [4] ANDREAS J B, et al. *ScienceDirect*, 2020, 28:546-554.
- [5] SAMIT C, et al. *Composite Structures*, 2020, 248. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112562.
- [6] CHEN W, et al. *Composites Communications*, 2024, 49. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101991.
- [7] YU Y J, et al. *Polymer*, 2023, 282. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126191.
- [8] HONG W Q, et al. *Composites Part A*, 2024, 179. DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108043.
- [9] XU Y F, et al. *Tribology International*, 2024, 195. DOI: 10.1016/j.triboint.2024.109661.
- [10] SHAHRIAR G M, et al. *Compos Part B Engineering*, 2016, 85:

- 24–30.
- [11] ZHANG F, et al. *Materials Science and Engineering:R*, 2020, 142. DOI:10.1016/j.mserr.2020.100580.
- [12] MURARI A, et al. *Vacuum*, 2003, 72(3):327–334.
- [13] PAN D. *Composites Part B*, 2021, 222. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109039.
- [14] 刘浩, 等. CN114806090B[P]. 2024-05-24.
- LIU Hao, et al. CN114806090B[P]. 2024-05-24.
- [15] 徐欢, 等. CN111205558B[P]. 2023-04-28.
- XU Huan, et al. CN111205558B[P]. 2023-04-28.
- [16] 曾尤, 等. CN113881228B[P]. 2023-04-07.
- ZENG You, et al. CN113881228B[P]. 2023-04-07.
- [17] LIM H J, et al. US2020/0056094A1[P]. 2020-02-20.
- [18] YOUN E L, et al. US9023462B2[P]. 2015-05-05.
- [19] 熊科, 等. 新型炭材料, 2024, 39(2):271–282.
- XIONG Ke, et al. *New Carbon Materials*, 2024, 39(2):271–282.
- [20] GUO Y, et al. *ACS Applied materials & interfaces*, 2019, 11: 25 465–25 473.
- [21] ZHANG Y F, et al. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 150: 840–848.
- [22] BURGER N, et al. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001.
- [23] CHOY C L, et al. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1980, 18:1 187–1 207.
- [24] KIM S J, et al. *Polymer*, 2019, 176:110–117.
- [25] ZHANG F, et al. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(25). DOI:10.1002/adfm.201901383.
- [26] LI A, et al. *Polymers*, 2017, 9(9). DOI:10.3390/polym9090437.
- [27] RYU S H, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3:1 293–1 305.
- [28] GUO Y Q, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 194. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108134.
- [29] YANG X T, et al. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2018, 1:207–230.
- [30] PROGELHOF R C, et al. *Polymer Engineering & Science*, 1976, 16(9):615–625.
- [31] MCLACHLAN D S. *Journal Physics C:Solid State Physics*, 1985, 18(9):1 890–1 897.
- [32] BRUGGEMAN D A G. *Annals of Physics*, 1935, 24:636–679.
- [33] QIAN L J, et al. *Composites Part B*, 2017, 116:291–297.
- [34] Matsubara H, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 2017, 441:23–32.
- [35] XU Y F, et al. *Science Advances*, 2018, 4(3). DOI:10.1126/sciadv.aar3031.
- [36] MA H, et al. *Materials Research Society*, 34:126–133.
- [37] VAHID R, et al. *Physical Chemistry B*, 2017, 121:4 600–4 609.
- [38] ZHANG T, et al. *Physical Chemistry B*, 2016, 120:803–812.
- [39] LIU J, et al. *Physical Review B*, 2012, 86. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.104307.
- [40] FAN L H, et al. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166 (8):511–518.
- [41] ANDERSON D R. *Chemical Reviews*, 1996, 66:677–690.
- [42] CHIEN H C, et al. *ACS Nano*, 2020, 14:2 939–2 946.
- [43] 李颖, 等. 材料导报, 2020, 34(10):10 192–10 196.
- LI Ying, et al. *Materials Reports*, 2020, 34(10):10 192–10 196.
- [44] GUO Y Q, et al. *Composites Part B*, 2019, 164:732–739.
- [45] WANG Y, et al. *Materials and Design*, 2020, 191. DOI:10.1016/j.matdes.2020.108698.
- [46] LIU Z F, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 72–80.
- [47] LV F, et al. *Carbon*, 2019, 149:281–289.
- [48] ZHANG Y, et al. *Polymer Composites*, 2020, 41:1 147–1 693.
- [49] FU Y F, et al. *2D Materials*, 2020, 7. DOI: 10.1088/2053-1583/ab48d9.
- [50] SATO K, et al. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29:972–976.
- [51] TOMINAGA Y, et al. *Cellulose*, 2018, 25:3 973–3 983.
- [52] XU F, et al. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5: 2 235–2 245.
- [53] YAN F, et al. *Composites Part A*, 2019, 125:1 673–1 682.
- [54] MEHRA N, et al. *Applied Materials Today*, 2018, 12:92–130.
- [55] GUERRA V, et al. *Progress in Materials Science*, 2019, 100: 170–186.
- [56] 黄彦卓, 等. 高电压技术, 2024. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240653.
- HUANG Yanzhuo, et al. *High Voltage Engineering*, 2024. DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20240653.
- [57] 郑襄丹, 等. 航空制造技术, 2020, 63(18):65–73.
- ZHENG Xiangdan, et al. *Mechanics of Composite Materials*, 2020, 63(18):65–73.
- [58] LAO J P, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6:7 151–7 158.
- [59] TSUTSUMI N, et al. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1991, 29:1 085–1 093.
- [60] CHEN H Y, et al. *Progress in Polymer Science*, 2016, 59:41–85.
- [61] SASAN M, et al. *Polymers*, 2019, 11. DOI: 10.3390/polym11071156.
- [62] 王霄, 等. 塑料工业, 2019, 47(10):120–123.
- WANG Xiao, et al. *China Plastics Industry*, 2019, 47(10):120–123.
- [63] XU Z W, et al. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 4 225–4 238.
- [64] HE G S, et al. *Composites Part B*, 2019, 162:678–684.
- [65] CHEN X, et al. *Advanced Materials*, 2022, 34. DOI: 10.1002/adma.202206088.
- [66] ZHANG Y Z, et al. *Advanced Science*, 2021, 8. DOI: 10.1002/advs.202004821.
- [67] GU J W, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95:267–273.
- [68] XIAO C, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 187. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107855.
- [69] WU B Y, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137. DOI:10.1016/j.compositesa.2020.105993.
- [70] 万炜涛, 等. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(5):170–180.
- WAN Weitao, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2024, 40(5):170–180.
- [71] DONG J, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 196. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108242.
- [72] WARZOHA R J, et al. *Nano Energy*, 2014, 6:137–158.
- [73] JIANG F, et al. *Composites Communications*, 2020, 20. DOI: 10.1016/j.coco.2020.04.016.
- [74] GU J W, et al. *RSC Advances*, 2016, 6:35 809–35 814.