



填充型导热环氧树脂复合材料研究进展

侯红伟^{1,2},汪蔚²

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018;2. 嘉兴学院材料与纺织工程学院,浙江嘉兴 314001)

摘要: 环氧树脂(EP)具有优良的综合性能,在电子封装等领域应用广泛,但其自身热导率较低,如何提升环氧树脂的热导率成为了近年来的研究热点。根据制备工艺,目前主要有本征型和填充型两种制备方法。文章综述了填充型导热环氧树脂复合材料研究进展,从填料类别、填料处理方法以及导热机理与路径进行介绍,最后总结了该领域研究的不足,并对其发展趋势进行了展望。

关键词: 环氧树脂;导热;填料;填料处理;导热路径

中图分类号: TQ323.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2023) 03-0176-08

引文格式:侯红伟,汪蔚. 填充型导热环氧树脂复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(2):176-183.

Reference Format: HOU Hongwei, WANG Wei. Research progress of filled thermal conductive epoxy resin composites [J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2023,49(2):176-183.

Research progress of filled thermal conductive epoxy resin composites

HOU Hongwei^{1,2}, WANG Wei²

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Epoxy resin (EP) has excellent comprehensive properties and is widely used in electronic packaging and other fields, but its own thermal conductivity is low. How to improve the thermal conductivity of epoxy resin has become a research hotspot in recent years. According to the preparation process, there are mainly two preparation methods: intrinsic type and filling type. In this paper, we review the research progress of filled thermal conductive epoxy resin composites, and introduce the types of fillers, filler treatment methods, heat conduction mechanism and path. Finally, we summarize the shortcomings of research in this field, and prospect its development trend.

Key words: epoxy resin; thermal conductivity; filler; filler treatment; heat conduction path

0 引言

近些年 5G 通信、人工智能、物联网和云计算等技术迅猛发展^[1-2]。各种电子元件逐渐小型化和集成化,但由此导致热量快速聚集,造成设备稳定性和可

靠性降低,以及使用寿命缩短,因此散热成为必须解决的问题。电子封装材料作为散热过程中重要的介质,是影响设备散热的关键因素,高效传热的电子封装材料对于延长器件使用寿命、提升性能有很大促进作用,因此开发出能够快速传热的材料至关重要^[3-5]。

收稿日期:2022-10-17 网络出版日期:2022-12-05

基金项目:浙江省基础公益研究计划项目(LGG19E030006);嘉兴市应用性基础研究专项(2019AD32004)

作者简介:侯红伟(1997—),男,河南驻马店人,硕士研究生,从事导热环氧树脂方面的研究。

通信作者:汪蔚,Email:zjxuwangwei@163.com

环氧树脂(Epoxy resin,EP)作为三大热固性树脂之一,具有强度高、加工性能好、耐腐蚀、收缩性小和电绝缘性好等优点,被广泛应用于涂料、黏合剂、纤维增强、电子封装材料和层压电路板等领域^[6-8]。然而,纯环氧热树脂的热导率仅为 0.17~0.21 W/(m·K)^[9],远远达不到热管理要求。在过去的几十年中,研究人员通过各种方法改善环氧树脂的导热性能,例如提高环氧树脂的本征热导率,填充高导热填料等^[10-11]。尽管环氧树脂导热性能的研究取得了很大进展,但其性能仍然难以满足各种技术创新带来的日益增长的需求,因此迫切需要提高环氧树脂的热导率。根据目前国内外研究现状,按制备工艺一般有两种方法提高环氧树脂热导率:

a)从环氧树脂本征结构出发,制备本征型高导热环氧树脂。从聚合物分子链段进行改进,使得它在一个或多个方向上形成规则排列的微结构^[12-13];或者通过化学合成将刚性链段和液晶结构等规则结构单元引入环氧聚合物网络中,经聚合或固化后形成部分晶体状结构。含有液晶结构的环氧树脂在微观水平上分子结构高度有序,分子间作用力增加,环氧树脂中的分子缺陷与声子散射减少,环氧树脂的本征热导率提高^[14]。

b)从填料出发,将一些高导热填料添加到环氧树脂基体中,以提高环氧树脂复合材料的热导率。这种方法相比于本征型导热环氧树脂,制备流程相对简单,更适合大批量生产,而且填料可选择性多,通过填料构建导热路径比环氧树脂基体传热效率高得多。因此,通过添加高导热填料提高环氧树脂复合材料的热导率是目前最主要的研究方法。

综合来看,本征型导热环氧树脂制备复杂,反应可控性差,目前仅限于实验室合成阶段,尚无大批量生产的报道。与之相比,利用填充高导热填料提高环氧树脂复合材料热导率的技术相对成熟。本文基于国内外有关填充型导热环氧树脂复合材料的研究现状,探讨填料分类及各种填料的优缺点,分析各种填料处理方法以及导热机理与路径,并总结了该领域研究的不足和未来的发展趋势。

1 填料分类

填料可分为金属类填料、无机陶瓷类填料和碳类填料等。一般填料本身都具有较高的热导率,且常常需要对其改性处理或者多种填料协同作用,表 1 为部分常见填料的热导率。

1.1 金属类填料

金属类填料具有较高的热导率、优异的热稳定性以及低热膨胀系数等^[15],因此常被用作导热填料使用,常见的金属类填料有银(Ag)、铜(Cu)、铝(Al)、锡(Sn)和镍(Ni)等^[16]。金属类填料热量传递的机理是内部自由移动的电子在温度梯度下定向运动,并伴随着热量传递。Chen 等^[17]通过置换反应制备了新型 Zn-Cu 杂化颗粒,把 Zn 与 Cu 按不同质量比填充到环氧树脂中制备了环氧树脂复合材料;当填料质量分数为 20%时,Zn-Cu/EP 的热导率为 0.5 W/(m·K)。Jasim 等^[18]将平均直径为 7 μm 的 Al 填充到环氧树脂中,制备了 Al/EP 复合材料,当填料质量分数为 45%时,复合材料热导率达到 1.46 W/(m·K),比复合前的环氧树脂增加了 117.3%。Chen 等^[19]采用了长径比高达 4000 的单晶铜纳米线对环氧树脂填充改性,当填料体积分数仅为 0.12%时,热导率达到了 2.59 W/(m·K),比普通环氧树脂的提高了 8 倍。这种使用高长径比的填料更容易在树脂基体中形成有效导热路径,而且在低填充量时也能大幅提高复合材料热导率,且对其他性能影响较小。

| 表 1 部分常见填料的热导率 | |
|----------------|---|
| 填料名称 | 热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹) |
| 银 | 429 |
| 铜 | 398 |
| 镍 | 237 |
| 氧化铝 | 30 |
| 氮化硼 | 250~400 |
| 氮化铝 | 310 |
| 碳化硅 | 270 |
| 石墨烯 | 1500~4800 |
| 碳纳米管 | 2800 |

上述研究表明,添加金属填料能显著提高环氧树脂复合材料的热导率,但缺点也很明显:首先,金属与聚合物之间的相容性差会导致界面处声子散射严重。其次,金属的密度过高,导致它们在加工过程中容易发生沉降,难以均匀分散。最后,金属填料高导电性将对所得复合材料的电绝缘性能产生负面影响,限制其在电绝缘领域的应用。因此,如何克服上述缺点将会是未来研究的重点。

1.2 无机陶瓷类填料

陶瓷材料具有优异的电绝缘性和导热性,是制备导热和电绝缘的理想填料,填充到环氧树脂中能有效提高其导热性,在电子电气领域有着广泛应用。常见的陶瓷类填料主要有氧化锌(ZnO)、氮化硼(BN)、氮

化铝(AlN)、氧化铝(Al_2O_3)和碳化硅(SiC)等。

Morad 等^[20]将不同尺寸的 BN 填充到环氧树脂中,测试结果表明,增加 BN 含量和尺寸都会提升复合材料热导率。Guo 等^[21]在环氧树脂中填充了 T-ZnO(T 型氧化锌),发现 T-ZnO/EP 复合材料具有优异的导热性能;当填料质量分数为 50%时,复合材料的热导率达到了 $4.38 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。此外,相对于金属填料,陶瓷填料本身不仅具有良好的热导率,而且电绝缘性好,在电子封装材料领域有不错的前景。

Li 等^[22]制备了一种新型三维网络 SiC(3D-SiC)框架和核壳 $\text{SiC}@\text{SiO}_2$,并制备环氧树脂复合材料,结果发现基于三维填充网络的复合材料表现出更高的热导率。当填料体积分数为 17.0%时, $\text{SiC}@\text{SiO}_2/\text{EP}$ 的热导率为 $0.857 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯环氧树脂高 328.5%;同时,当填料体积分数为 13.8%时,3D-SiC/EP 的热导率为 $1.032 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比纯环氧树脂高 416.0%。这表明, SiO_2 壳层的形成改善了界面相容性,降低了界面热阻,使得复合材料热导率相对于未加填料的环氧树脂有较大提升,但是这种方法效率较低。通过 3D-SiC 构建导热网络相较于核壳 $\text{SiC}@\text{SiO}_2$,能更有效地提高复合材料的导热性能。

1.3 碳类填料

碳有很多同素异构体,且具有许多优良的性质,已应用于多个领域。不同结构的碳,热导率差别很大,使用各种方法对其改性再填充到环氧树脂中,能在较低的填充量下更大程度地提高环氧树脂复合材料的热导率。常见的碳类填料有碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)、纳米金刚石(Nano diamond, ND)、碳纤维(Carbon fibre, CF)和石墨烯(Graphene oxide, GO)等。

Jarosinski 等^[23]将石墨烯纳米片直接填充到环氧树脂中制备了石墨烯/EP 复合材料;当填料质量分数为 4%时,复合材料热导率较添加前提高了 132%。Zhao 等^[24]将 ND 包覆在 CNTs 表面,并将 ND 包覆的 CNTs(CNT-ND)填充到环氧树脂中,制备了 CNT-ND/EP 复合材料。结果表明,复合材料热导率提高了 186%,这是由于 ND 的包覆降低了 CNTs 的表面能,使 CNTs 更好地分散在环氧树脂基体中,除此之外复合材料电绝缘性能变化不大,这为碳材料在高导热电绝缘领域的应用提供了研究思路。

上述研究表明,碳类填料不仅能有效地提高复合材料的热导率,而且具有与金属填料相似的导磁性和导热性,且与无机陶瓷类填料相比,还具有耐热性强和抗氧化等优点。但是,由于碳类填料具有良

好的导电性,限制了其在电绝缘领域的应用。为了充分利用碳类填料的高导热性而不损害复合材料的电绝缘性能,研究人员提出了各种方法,例如在碳类填料的表面覆盖一层绝缘壳,或者将碳类填料与无机陶瓷类填料组合使用^[25-26]。未来如何扩大在电绝缘领域的应用将是研究的重点。

2 填料处理方法

对填料进行处理可以改善填料在基体中的分布并且提高界面相容性,主要方法有物理方法、化学方法以及其他方法^[27]。这类方法通常借用外力、使用一些改性剂或者助剂对填料表面直接进行处理,进而提高在树脂基体中的分散性,降低界面热阻,形成更有效的导热路径,从而提高复合材料的热导率^[28]。

2.1 物理方法

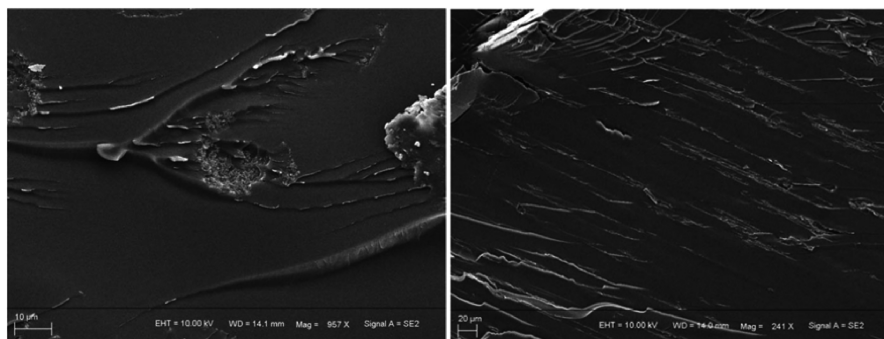
采用物理方法对填料进行处理,主要有施加磁场、电场以及烧结或粉碎等其他方法,其原理主要是利用上述方法优化填料排列分布以及形貌等,使其导热路径更完善,从而提高热导率。

2.1.1 外加磁场

外加磁场通常是指将磁性填料或者填料与带磁性的材料结合,再填充到环氧树脂中,通过外加磁场使填料沿着特定方向排列,完善特定方向上的导热路径,从而提高导热能力。

Geng 等^[29]采用溶剂热法,将还原氧化石墨烯(rGO)与 Fe_3O_4 复合,制备出 $\text{rGO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米复合材料,并将其填充到环氧树脂中,SEM 如图 1 所示。当没有磁场作用时填料在基体中随机分布(见图 1(a)),与纯环氧树脂相比,复合材料的热导率仅增加 8.43%。在磁场作用下填料沿着磁场方向取向,形成有效导热通路。当磁场强度为 100 Gs 时,面内平行磁场方向的热导率为 $0.360 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;当磁场强度增加到 500 Gs 时,面内平行于磁场方向的热导率达到 $0.449 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (见图 1(b))。由此可见,随着磁场的增加,填料取向更规整、导热路径更完整,热导率也进一步提高。

Kim 等^[30]将强顺磁性氧化铁(Fe_3O_4)纳米球修饰在 AlN 表面上,以此控制 Fe_3O_4 的沉积量,然后将被 Fe_3O_4 修饰过的 AlN 填充到环氧树脂基体中,并施加磁场。被修饰过的 AlN 在垂直方向重新排列,当填料体积分数为 20%时,复合材料热导率达到了 $1.754 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,较随机取向的样品提高了 1.92 倍。通过外加磁场使得填料在树脂基体中定向排列并完善导热路径的方法,为以后的研究提供了新的方向。



(a) 没有磁场感应

(b) 平行于磁场方向

图 1 $\text{rGO}@Fe_3O_4/\text{EP}$ 复合材料的横截面 SEM 图^[29]

2.1.2 外加电场

外加电场原理与外加磁场类似,都是借助外场使得填料沿着特定方向取向,完善导热路径,提高该方向上的热导率。Mi 等^[31]通过采用微秒脉冲电场对未经表面处理的 BN 纳米片进行定向处理,在 100 Hz 频率下,填料质量分数为 10% 的 BN/EP 复合材料导热率达到了 $0.588 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是未处理材料的两倍多。

2.1.3 其他

Kim 等^[32]通过将废金属污泥烧结粉碎后再填充到环氧树脂中制备复合材料,填料质量分数为 60% 时,热导率为 $0.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Karthikeyan 等^[33]用热蒸发-冷凝法制备了形貌均匀的 T-ZnO,填充其到环氧树脂中制备了环氧树脂复合材料,并与填充 ZnO 的复合材料进行比较,T-ZnO/EP 的热导率达到了 $2.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比 ZnO/EP 的 $1.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高了 57%。这是由于 T-ZnO 的晶须的臂长为 $15\sim 56 \mu\text{m}$,直径为 $0.5\sim 4.0 \mu\text{m}$,较高的长径比相比于 ZnO 颗粒更容易形成导热通路,对于热导率的提高更明显。Huang 等^[34]对六方氮化硼(h-BN)和氧化石墨(GO)进行表面处理,然后再进行静电组装制备了 h-BN@GO,并填充到 EP 中;当填料质量分数为 40% 时,h-BN@GO/EP 复合材料的热导率达到 $2.23 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是 h-BN/EP 复合材料的 2 倍。

2.2 化学方法

由于填料与树脂之间界面相容性差,直接填充填料会使得复合材料热导率提升不明显,力学性能等也会受到影响。通过化学方法对填料进行处理能降低这种影响,通常使用偶联剂或者其他助剂来改善填料表面。Gao 等^[35]分别对 BN 与 SiO_2 表面进行化学改性,羟基化后的 BN 和偶联剂改性过的 SiO_2 经过不同比例组合,制备了 BN 包覆的 SiO_2 ,

命名为 $\text{SiO}_2@\text{BN}$ 。当 SiO_2 与 BN 为 5:1, $\text{SiO}_2@\text{BN}$ 质量分数为 60% 时, $\text{SiO}_2@\text{BN}/\text{EP}$ 的热导率明显高于 SiO_2/EP ,略高于随机分散的 $\text{SiO}_2\&\text{BN}/\text{EP}$,其原因可能是由于改性过的填料之间的界面热阻较低,促进了导热网络的形成。汪蔚等^[36]使用液相还原法制备了纳米 Sn,并将其沉积到 BN 表面,制备出 BN-Sn NPs 杂化材料,进而填充到环氧树脂中,制备了 BN-Sn NPs/EP 复合材料。当填料体积分数为 30% 时,复合材料的热导率达到 $1.61 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比 BN/EP 复合材料的热导率高了 50%,Sn 的熔点 (231°C) 较低,在固化过程可以熔融,熔融后对导热路径的完善有很大帮助。同时,Wang 等^[37]和 Huang 等^[38]分别将银纳米颗粒沉积到 BN 和 AlN 上,发现填充了银纳米颗粒沉积的 BN 纳米片和 AlN 的复合材料的热导率提高很多,同时电绝缘性能得到了很好的保留,在电绝缘领域将有较好的应用前景。

3 导热机理与路径

3.1 导热机理

导热是指相互接触且温度不同的物体之间通过分子、原子和自由电子等微观粒子的热过程所产生的能量传导过程。对于环氧树脂这种大分子物质而言,声子为主要导热载体^[39]。聚合分子链的不规则纠缠、超大分子量及其多分散性和低结晶度,导致声子在聚合物中易发生散射,因此聚合物的导热性能较差^[40]。对于高分子复合材料,目前公认的热传导机制主要有导热通路理论、逾渗现象理论和热弹性系数理论。导热通路理论是指当加入少量填料时,填料被周围的聚合物隔离,不能相互直接接触,形成“海-岛”结构,如图 2(a) 所示,此时填料对聚合物基体导热的增强作用并不明显;随着填料含量的进一步增加,填料逐渐开始

相互接触形成导热路径或网络,如图 2(b)所示,由于填料之间的界面热阻远小于聚合物基体之间的界面热阻,热流沿填料路径或网络快速传递^[41]。逾渗现象是指当填料的填充量相对较低时,填料随机分布在聚合物基体中,不能形成有效的导热路径,此时聚合物的热导率增加缓慢,如图 2(c)所示,当填料的含量继续增加到逾渗阈值时,填料容易在聚合物基体中形成有效的导热网络,使得聚合物复合材料的热导率急剧增加。然而目前导热复合材料中是否存在逾渗现象仍有争议,根据一些研究发现,热渗流现象仅适用于热导率极高的

填料^[42],而大多数导热填料的热导率仅为聚合物基体的 10~100 倍。热弹性系数理论是指将声子传播过程中的热导率视为热弹性系数,热导率取决于体现复合材料综合性能的宏观性质,其变化规律与经典振动力学和弹性力学中的弹性系数和弹性模数的变化规律相似,如图 2(d)所示,当复合材料的热导率越高,热弹性系数越大,声子传输效率也就越高^[43]。聚合物基体和导热填料是具有不同热弹性系数的两相,与振动和波在弹性系数不同的两相界面上反射、折射和干涉一样,声子也会发生散射,阻碍热传导^[44]。

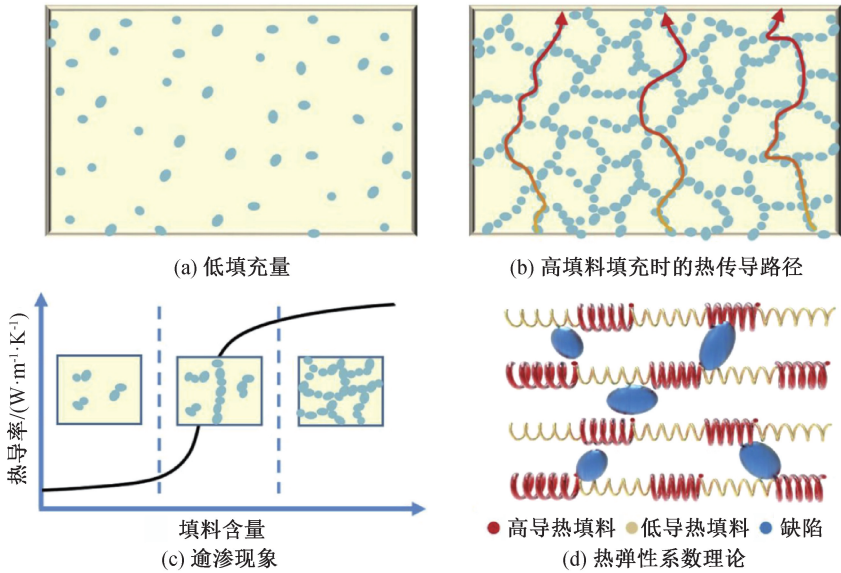


图 2 填料在基体中排布及机制^[41]

3.2 导热路径

除了对填料进行改性,填料在树脂基体中的分散和排列也是不可忽视的因素,填料在基体中导热路径的完整性决定了热量传输效率,研究环氧树脂复合材料内部导热路径能够对材料导热性能进行更好的掌控。同时填料与基体树脂之间的界面热阻也会影响导热,添加多种填料有利于形成更多的相界面类型^[45]。针对以上问题,一些研究人员开始研究如何有效构建三维导热网络。三维导热结构能最大化提升热量传递效率,减少热量传递过程中声子散射和导热路径不完整等问题。Wu 等^[46]通过分解牺牲材料制造 3D-BN 框架,使用真空浸渍法制备导热 EP/3D-BN 复合材料,当 BN 填充质量分数为 55.85%时,EP/3D-BN 的热导率达到 3.53 W/(m·K),3D-BN 框架形成了更完整的导热路径。He 等^[47]使用商业 Ni 泡沫的 3D 模板通过一步高温处理设计并制造了三维磷化硼@镍(3D-BP@Ni)结构,通过

抽真空渗透制备 3D-BP@Ni/EP 复合材料。当填料体积分数为 6.71%时,复合材料热导率达到了 2.01 W/(m·K)。Hu 等^[48]通过浇注和烧结制备了多孔 Al₂O₃ 陶瓷骨架,并通过真空渗透将环氧树脂注入到骨架中,制备了多孔 Al₂O₃/环氧树脂复合材料。尽管 Al₂O₃ 陶瓷的孔隙率较低但平均晶粒尺寸较大,填充体积分数可达到 70%,并且热导率达到了 13.46 W/(m·K)。Guo 等^[49]通过冷冻干燥制备了三维 CF-MXenes(二维过渡金属碳化物)泡沫,CF-M/EP 复合材料制备流程如图 3 所示,可以看到 CF 的垂直排列构建了较好的导热路径。当填料质量分数为 30.2%时,复合材料的热导率达到了 9.68 W/(m·K),与纯环氧树脂相比提高了几十倍。Wei 等^[50]通过两步法制备了 AlN 蜂窝(AlN-H)/EP 复合材料,随着 AlN 含量的增加,垂直排列和相互连接的导热网络有助于提高复合材料的导热性能和热稳定性。当填料体积分数为 47.26%时,复合材料

在平行于 AlN-H 通道的方向的热导率达到了 $9.48 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。当复合材料连接到工作 CPU 时,具有十分优异的散热能力。上述研究表明,构建三维导

热网络能大幅提升复合材料热导率,但由于其大规模加工制作较为不易,限制了其应用,如能实现快捷和高效地生产,将在电子封装领域拥有广阔的前景。

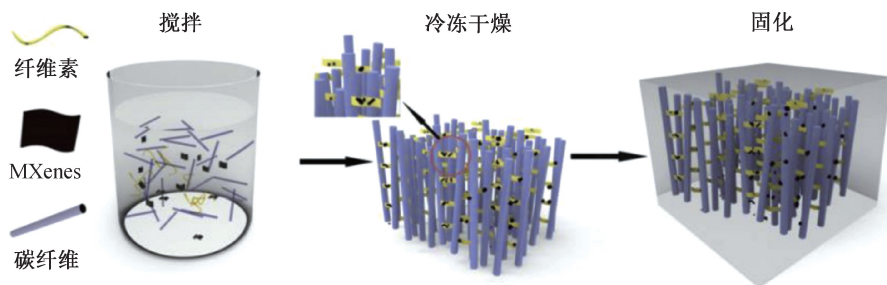


图 3 CF-M/环氧树脂复合材料的制备工艺^[49]

4 结论与展望

本文从填料类别、填料处理方法以及导热机理与路径对近年来环氧树脂复合材料的研究进展进行了综述。对于目前主要使用的填料,金属类填料与碳类填料的导电性不利于其在电绝缘领域使用;与之相比,陶瓷填料的低成本、易加工性和电绝缘性等使其具有很大的优势。在磁场或电场的辅助下完善填料的导热路径已经取得了很大的进展,但目前还缺乏适合大规模生产、低成本、更实用化的工艺。导热聚合物复合材料的导热机理需要更明确的标准来解释。三维导热网络结构能形成更好的导热路径,减少热量传输过程中的损耗,对热导率提升很大,但三维填充物制作费时费力,工艺复杂,需要专用仪器,难以实现工业化生产。

未来需要寻找更高热导率的的填料、更加有效的改性处理方法以及组合方式,使其能在低填充量下更大程度提升热导率。此外,还需要新的三维填充材料的制造方法,以及构建更加有效的三维导热网络结构,降低成产成本并且大规模应用。解决以上问题后,导热环氧树脂将会在电子器件、人工智能、高端设备以及航空航天等领域发挥重要的作用。

参考文献:

[1] 朱晶. 全球工业芯片产业现状及对我国工业芯片发展的建议[J]. 中国集成电路, 2021, 30(S1): 15-19, 48.
 [2] 郑有焘. 第三代半导体迎来新发展机遇[J]. 科技导报, 2021, 39(14): 1-2.
 [3] Shahil K M F, Balandin A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 861-867.
 [4] Chen H Y, Ginzburg V V, Yang J, et al. Thermal

conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.

- [5] Bai X, Zhang C X, Zeng X L, et al. Recent progress in thermally conductive polymer/boron nitride composites by constructing three-dimensional networks [J]. Composites Communications, 2021, 24: 100650.
 [6] 卢林刚, 陈英辉, 赵瑾, 等. DOPOMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃环氧树脂的制备[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 101-107.
 [7] Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29: 1-11.
 [8] Saba N, Jawaid M, Alothman O Y, et al. Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2016, 35(6): 447-470.
 [9] Huang X Y, Jiang P K, Tanaka T. A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2011, 27(4): 8-16.
 [10] Islam A M, Lim H, You N H, et al. Enhanced thermal conductivity of liquid crystalline epoxy resin using controlled linear polymerization[J]. ACS Macro Letters, 2018, 7(10): 1180-1185.
 [11] Jeong I, Kim C B, Kang D G, et al. Liquid crystalline epoxy resin with improved thermal conductivity by intermolecular dipole-dipole interactions[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2019, 57(6): 708-715.
 [12] Chen G K, Zhang Q, Hu Z R, et al. Liquid crystalline epoxies bearing biphenyl ether and aromatic ester mesogenic units: synthesis and thermal properties[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 56(5): 484-495.

- [13] Liu Y, Gao S, Gong X J, et al. Benzoxazine-epoxy thermosets with smectic phase structures for high thermal conductive materials [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(11): 1686-1695.
- [14] Maeda R, Okuhara K, Nakamura A, et al. Higher-order-structure formation in liquid crystal epoxy thermosets investigated by synchrotron radiation-wide-angle X-ray diffraction[J]. *Chemistry Letters*, 2016, 45(7): 795-797.
- [15] Luyt A S, Molefi J A, Krump H. Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7): 1629-1636.
- [16] 常明强, 王春艳, 付晓蓉. 高分子复合材料导热性能研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(7): 31-33.
- [17] Chen T, Deng L W. Thermal conductive and dielectric properties of epoxy resin with bimetal filler of Zn-Cu particle[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2019, 30(10): 9775-9784.
- [18] Jasim K A, Fadhil R N. The Effects of micro Aluminum fillers in Epoxy resin on the thermal conductivity [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1003: 012082.
- [19] Chen W, Wang Z F, Zhi C Y, et al. High thermal conductivity and temperature probing of copper nanowire/upconversion nanoparticles/epoxy composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 130: 63-69.
- [20] Moradi S, Calventus Y, Román F, et al. Achieving high thermal conductivity in epoxy composites: effect of boron nitride particle size and matrix-filler interface [J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1156.
- [21] Guo L C, Zhang Z Y, Kang R Y, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with tetrapod-shaped ZnO [J]. *RSC Advances*, 2018, 8 (22): 12337-12343.
- [22] Li Z L, Zhao T, Yan G J, et al. 0D surface modification and 3D silicon carbide network construction for improving the thermal conductivity of epoxy resins [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (18): 26651-26659.
- [23] Jarosinski L, Rybak A, Gaska K, et al. Enhanced thermal conductivity of graphene nanoplatelets epoxy composites [J]. *Materials Science-Poland*, 2017, 35 (2): 382-389.
- [24] Zhao B, Jiang G H. Thermal conductive epoxy enhanced by nanodiamond-coated carbon nanotubes[J]. *Electronic Materials Letters*, 2017, 13(6): 512-517.
- [25] Shao L B, Shi L Y, Li X H, et al. Synergistic effect of BN and graphene nanosheets in 3D framework on the enhancement of thermal conductive properties of polymeric composites. [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 135: 83-91.
- [26] Su Z, Wang H, Ye X Z, et al. Synergistic enhancement of anisotropic thermal transport flexible polymer composites filled with multi-layer graphene (mG) and mussel-inspired modified hexagonal boron nitride (h-BN). [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 111: 12-22.
- [27] 赵长稳, 马育红, 刘莲英, 等. 聚合物表面光化学改性研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(2): 164-169.
- [28] 吴加雪, 张天栋, 张昌海, 等. 高导热环氧树脂的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(13): 13198-13204.
- [29] Geng J Q, Men Y L, Liu C, et al. Preparation of rGO @Fe₃O₄ nanocomposite and its application to enhance the thermal conductivity of epoxy resin [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(27): 16592-16599.
- [30] Kim K, Kim J. Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content[J]. *Composites Part B*, 2016, 93: 67-74.
- [31] Mi Y, Liu L L, Gui L, et al. Effect of frequency of microsecond pulsed electric field on orientation of boron nitride nanosheets and thermal conductivity of epoxy resin-based composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(20): 205105.
- [32] Kim, K, Lee G, Yoo Y, et al. Recycling of metal sludge wastes for thermal conductive filler via sintering and surface modification [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 1011-1018.
- [33] Karthikeyan L, Desakumaran Suma D, Gopinathan Nair S, et al. Zinc oxide tetrapod-based thermally conducting epoxy systems for aerospace applications [J]. *Transactions of the Indian National Academy of Engineering*, 2021, 6(1): 71-77.
- [34] Huang T, Zeng X L, Yao Y M, et al. Boron nitride@graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(42): 35847-35854.
- [35] Gao C, Shen Y C, Wang T W. Enhanced thermal conductivity for traditional epoxy packaging composites by constructing hybrid conductive network [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(6): 065308.
- [36] 汪蔚, 曹建达, 郑敏敏, 等. BN表面沉积纳米 Sn 对 BN/环氧树脂复合材料导热绝缘性能的影响[J]. *复合材料*

- 学报, 2020, 37(7): 1547-1554.
- [37] Wang F F, Zeng X L, Yao Y M, et al. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity[J]. Scientific Reports, 2016, 6:19394.
- [38] Huang T, Zhang G, Gao Y H. A novel silver nanoparticle-deposited aluminum oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and energy density[J]. Composite Interfaces, 2019, 26 (11): 1001-1011.
- [39] Huang C L, Qian X, Yang R G. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2018, 132: 1-22.
- [40] Choy C L, Chen F C, Luk W H. Thermal-conductivity of oriented crystalline polymers[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18(6): 1187-1207.
- [41] Guo Y Q, Ruan K P, Shi X T, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review [J]. Composites Science and Technology, 2020, 193: 108134.
- [42] Zhang L, Deng H, Fu Q. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites [J]. Composites Communications, 2018, 8: 74-82.
- [43] Bigg D M. Thermally conductive polymer compositions [J]. Polymer Composites, 1986, 7(3): 125-140.
- [44] Yu S Q, Huang M M, Hao R, et al. Recent advances in thermally conductive polymer composites[J]. High Performance Polymers, 2022: 095400832211060.
- [45] Jasmee S, Omar G, Othaman S S C, et al. Interface thermal resistance and thermal conductivity of polymer composites at different types, shapes, and sizes of fillers: a review[J]. Polymer Composites, 2021, 42 (6): 2629-2652.
- [46] Wu X, Liu W, Shi F G, et al. Constructing three-dimensional boron nitride network for highly thermally conductive epoxy resin composites [J]. Polymer Composites, 2022, 43(3): 1711-1717.
- [47] He J, Wang H, Gong Y, et al. A novel three-dimensional boron phosphide network for thermal management of epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 233: 109662.
- [48] Hu Y, Du G P, Chen N. A novel approach for Al_2O_3 /epoxy composites with high strength and thermal conductivity[J]. Composites Science and Technology, 2016, 124: 36-43.
- [49] Guo L C, Zhang Z Y, Li M H, et al. Extremely high thermal conductivity of carbon fiber/epoxy with synergistic effect of MXenes by freeze-drying [J]. Composites Communications, 2020, 19: 134-141.
- [50] Wei Z L, Xie W Q, Ge B Z, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites by constructing aluminum nitride honeycomb reinforcements [J]. Composites Science and Technology, 2020, 199: 108304.

(责任编辑:张会巍)