

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基导热聚合物中的热逾渗网络\*

徐浩哲 徐象繁†

(同济大学物理科学与工程学院, 声子学与热能科学中心, 上海 200092)

(2022 年 7 月 14 日收到; 2022 年 10 月 24 日收到修改稿)

添加高导热填料的有机聚合物是最常用的一种热界面材料. 其中一种提升热导率的方式是采用不同形貌填料复合添加, 结合各种填料的优点, 取长补短. 然而, 由于有效介质理论的局限性, 以及热逾渗理论的滞后研究, 对于不同形貌填料的协同机制依旧缺乏探索. 为了剔除不同材料的耦合影响, 本文采用不同形貌的同种氧化铝作为填料, 分别制备了添加氧化铝球、氧化铝片以及球/片 1:1 混合的环氧树脂复合材料. 通过稳态法测量样品的热导率, 发现球/片 1:1 混合样品热导率得到显著提升. 结合热逾渗理论, 以及对填料微观分析的观测, 发现片状和球状填料复合添加的协同作用对热逾渗网络有促进作用.

**关键词:** 热导率, 热逾渗, 导热聚合物, 环氧树脂复合材料**PACS:** 44.10.+i, 64.60.ah, 65.80.-g, 62.23.Pq**DOI:** 10.7498/aps.72.20221400

## 1 引言

随着现代半导体行业的高速发展, 电子芯片的功耗和集成度逐渐增加, 这使得功率密度不断提升. 由此带来的散热问题严重影响了产品的稳定性和使用寿命, 并极大程度地制约了该领域的进一步发展<sup>[1-5]</sup>. 单纯提升散热器的性能并不能解决这个问题. 当电子芯片与散热器接触时, 表面的不平整使得材料之间无法紧密结合, 这产生了显著的接触热阻<sup>[6]</sup>. 为了解决这个问题, 需采用热界面材料来填充缝隙. 有机聚合物材料由于其具有机械性能优异、耐腐蚀性强、制造成本低等优点<sup>[7]</sup>, 在热界面材料中广泛应用. 然而, 绝大部分有机聚合物热导率仅为 0.1—0.3 W/(m·K)<sup>[8,9]</sup>, 尽管近年来发现的一些新型有机聚合物材料 (如高密度聚乙烯、水凝胶等) 热导率有所提升, 可以达到 0.5 W/(m·K) 以上<sup>[10]</sup>, 但仍无法满足热界面材料的需求. 因此需添加高热导率的无机材料作为导热填料, 如氮化硼、

氧化铝、石墨烯或金属颗粒等, 以提升聚合物的热导率.

在过去几十年中, 在填料改性、制备工艺及聚合物基质本底热导率等方面, 针对热界面材料的研究并不少见. 黄荣进课题组<sup>[11]</sup>利用硅烷偶联剂氨基丙基三甲氧基硅烷 (APS), 通过溶液凝胶法制备了功能化的氮化硼纳米管填料. 偶联剂可以使填料与基质的结合界面更加紧密, 减少声子散射, 从而降低热阻. 加入改性填料的环氧树脂复合材料, 其导热性能明显优于未改性的氮化硼纳米管/环氧树脂复合材料, 同时热导率比纯环氧树脂高出 6.5 倍. 许建斌和孙蓉课题组<sup>[12]</sup>利用还原法在氮化硼表面沉积纳米银, 制备了 Ag-BN 填料, 并通过热压法合成了 Ag-BN/环氧树脂复合材料. 由于片状氮化硼在热压下形成的高度取向, 样品面内的热导率高达 23.1 W/(m·K). 杜鸿达课题组<sup>[13]</sup>利用静电纺丝合成了聚环氧乙烷 (PEO) 纳米纤维, 在纺丝过程中, 分子链会趋向于沿着纤维轴向排列, 因此使得声子平均自由程增大, 使 PEO 的热导率提升至

\* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2020B010190004) 和国家自然科学基金 (批准号: 12174286, 11890703, 11935010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuxiangfan@tongji.edu.cn

13—19 W/(m·K). 杨诺等<sup>[14]</sup>利用电场诱导极化聚偏氟乙烯 (PVDF), 在电场的导向作用下, PVDF 取向高度一致, 大大减少了声子散射. 极化后的 PVDF 热导率达到了 0.29 W/(m·K), 相比于未极化的 PVDF 提高 53%.

然而, 仅考虑单一填料或是改进工艺并不足以满足对热界面材料导热性能的需求, 且不利于帮助理解填料之间的协同作用. 王勇等<sup>[15]</sup>通过将一维的碳纳米管 (CNT) 和二维的氧化石墨烯 (GO) 复合添加到 PVDF 中成功制备出 PVDF/CNT/GO 复合材料. GO 的存在促进了 CNT 的分散, 并且能更好地形成 CNT/GO 网络结构, 将其向 PVDF 中复合添加时的热导率高于单独添加 GO 或 CNT 时的热导率. 董丽松课题组<sup>[16]</sup>向聚  $\beta$ -羟基丁酸酯 (PHB) 中添加球状的氧化铝和片状的氮化硼, 发现氧化铝可以诱导氮化硼在其表面排列, 更有效地形成导热网络, 最高热导率可达 1.79 W/(m·K), 比单独添加氧化铝或氮化硼高.

这一系列实验说明, 当两种填料复合添加到聚合物中时, 除去填料本身对热导率的贡献外, 还存在一种填料之间的协同作用, 这种协同作用很可能与形貌/空间结构对导热网络形成的促进有关. 然而, 与材料制备方面的广泛研究不同, 对于复合材料内部热运输机制的认识却十分有限. 目前最常见的用于计算复合材料热导率的理论是有效介质理论 (EMT), 如 Maxwell-Garnett 理论和 Bruggeman 理论<sup>[17,18]</sup>. 这些理论在填料体积分数较低的情况下可以很好地拟合实验结果. 但当填料体积分数升高, 开始形成连通网络时, 由于体系不能再视为有效介质, 理论与实验结果的偏离变大<sup>[19]</sup>. 针对这样的实验事实, 部分研究者类比复合材料中电运输的逾渗理论, 提出热运输同样存在逾渗现象: 当填料的体积分数高于临界体积分数时, 填料从孤立的团簇转变为连通在一起的无限团簇, 形成热阻远低于

基质热阻的导热网络, 这使复合材料的热导率迅速增大. 但与电逾渗不同的是, 由于组成复合材料的组分之间热导率相差并不大, 只有几十至几百倍<sup>[20,21]</sup>, 使得实际热逾渗现象并不明显, 因此热逾渗现象的研究相比于电逾渗存在很大的滞后<sup>[22,23]</sup>.

因此, 想要探索这种不同形貌的填料复合添加时产生的协同作用, 需从两方面着手. 一方面是从热逾渗理论出发, 查看实验结果是否符合逾渗理论; 另一方面是先前的实验没有考虑到的, 即应该剔除不同填料本身性质不同造成的耦合影响, 例如不同填料本身的热导率不同, 不同材料之间的声子模式不匹配, 材料之间的声子弱耦合<sup>[24]</sup>等. 因此为了更好地验证并研究这种协同作用, 本文通过制备球形/片状氧化铝/环氧树脂复合材料, 研究了复合添加的协同机制, 并用 EMT 以及逾渗理论进行拟合, 进一步证实了这种机制, 最后通过微观形貌解释了这种协同机制.

## 2 样品制备及热导率测量

制备氧化铝/环氧树脂复合材料的流程如图 1 所示. 以凤凰牌 e44 环氧树脂为基质, 球形 (平均直径为 6  $\mu\text{m}$ ) 以及片状氧化铝 (两种氧化铝都购自郑州三禾新材料有限公司) 为填料, 并使用 T31 固化剂制备复合材料. 首先取一定量环氧树脂, 加入对应比例的氧化铝, 在 70  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 2 h. 待氧化铝充分分散后, 将容器浸入冷水中冷却至室温, 向其中加入 T31 固化剂 (昆山久力美电子材料有限公司) 并搅拌均匀后倒入圆柱形模具, 常温固化 12 h. 脱模后, 用金刚石线切割机将样品切成不同厚度的薄片待测.

对于样品的热导率, 采用符合 ASTM-D5470 标准的稳态法测量, 其测量装置示意和原理如图 2 所示. 两个 304 不锈钢金属圆柱中间夹着薄片状的

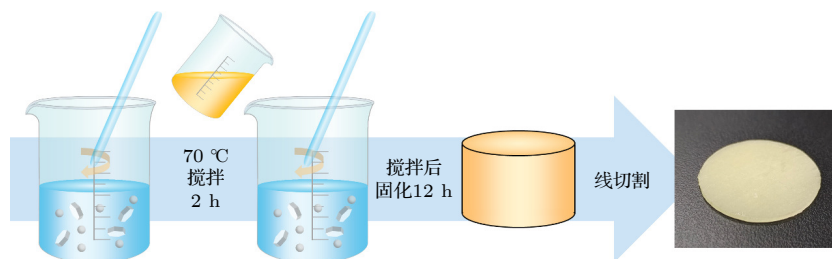


图 1 氧化铝/环氧树脂复合材料的制备流程示意图

Fig. 1. Schematic illustration of the preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /epoxy composites.

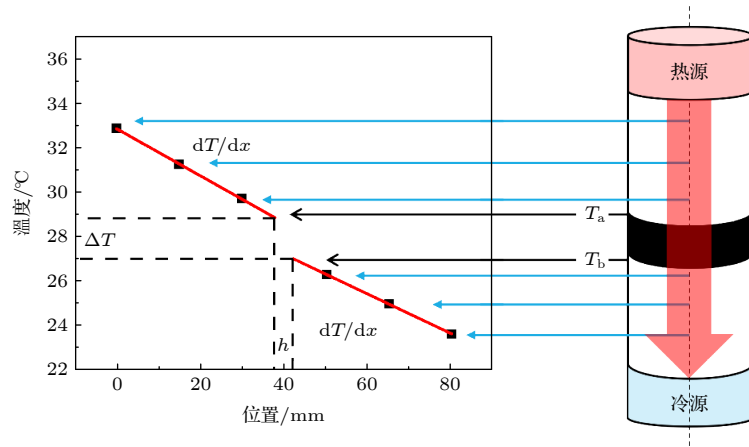


图 2 测试原理

Fig. 2. Testing principle.

样品. 装置的上方是一个恒定功率的加热片, 下方是恒定温度的水冷装置. 测量时, 在装置外围包裹隔热材料尽可能减少热量扩散, 并在样品上下表面涂一层硅脂以保证每次接触状态相似. 对此进行近似处理, 圆柱体轴心的热量传导可看作沿轴心的一维热传导. 根据傅里叶定律可以得出, 实验测量的总热阻  $R$  满足下式<sup>[25]</sup>:

$$R = \frac{T_a - T_b}{A\kappa_m \frac{dT}{dx}}, \quad (1)$$

其中,  $\kappa_m$  为金属圆柱的热导率,  $T_a$  和  $T_b$  为样品上下表面的温度值,  $A$  为样品垂直于热流方向的横截面积. 然而, 在实际测量中, 很难直接测量上下表面的温度, 因此需先测得轴心方向的温度梯度  $dT/dx$ , 如图 2 红色实线所示, 以外推的方式计算出样品上下表面的温度  $T_a$  和  $T_b$ . 通过在金属圆柱上间隔打孔至轴心, 将 6 个 Omega 牌细规格的 K 型热电偶分别嵌入其中, 并用导热胶水粘接, 得以测量圆柱轴心上的温度, 从而计算温度梯度.

但这样外推得到的上下表面温度, 实际上是金属柱表面的温度. 金属柱和硅脂之间的接触热阻、硅脂的热阻以及硅脂与样品之间的接触热阻使得金属柱表面和样品表面存在一个温差. 为了剔除这种影响, 需将样品切成几种不同的厚度, 并分别测量这几种不同厚度样品的总热阻. 当厚度改变且严格控制实验条件的情况下, 接触热阻和硅脂热阻可近似视为固定值, 因此总热阻  $R$  与厚度  $h$  的关系可以写成<sup>[26]</sup>

$$R = h/A\kappa + R_i + R_s, \quad (2)$$

其中,  $R_i$  为接触热阻 (包括金属柱和硅脂之间的接触热阻以及硅脂与样品之间的接触热阻);  $R_s$  为硅脂热阻;  $\kappa$  为样品的热导率. 只需测量不同厚度下的总热阻, 即可求得样品的真实热导率. 以其中一组样品为例, 图 3 是球形氧化铝体积分数为 0.14 的环氧树脂复合材料的热阻-厚度关系图, 可以看出 4 种不同厚度样品的总热阻与厚度的关系几乎在一条直线上, 这也直接验证了实验过程的可控性. 直线斜率为  $1/(A\kappa)$ , 根据方程 (2) 可计算出该组样品的热导率为  $0.414 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 同时, 直线的截距大约都在  $88 \text{ K}/\text{W}$ , 说明各组样品的接触状态相近. 出于对数据准确性的考虑, 最初的 3 组样品均测量了 4 种厚度下的总热阻. 由于样品数据线性度较好, 后续测量中采取了相对简化的测量方式, 每组样品先测量 3 种厚度的数据并进行拟合, 若 3 个点都能处于一条直线上, 便不再测量第 4 种厚度.

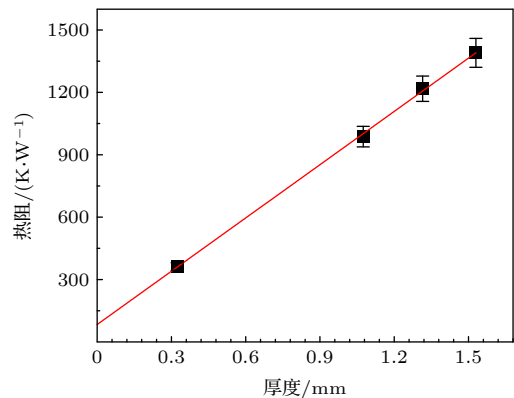


图 3 样品的总热阻-厚度关系图

Fig. 3. Thermal resistance versus sample thickness.



由于每次测量样品并不是精确处于同一温度,有必要讨论温度对氧化铝/环氧树脂复合材料热导率的影响. 环氧树脂与氧化铝的热导率温度依赖性截然不同, 环氧树脂的热导率随着温度上升而缓慢增大, 而氧化铝在 10 K 以上的温度区间里, 归因于声子的 Umklapp 散射, 其热导率随温度上升而减小<sup>[8]</sup>. 因此, 氧化铝/环氧树脂复合材料的热导率温度依赖性取决于氧化铝的体积分数, 在低体积分数下, 复合材料的热导率主要由环氧树脂基质决定, 与温度呈正相关; 随着体积分数增大, 热导率会出现随着温度升高先上升再下降的情况; 当体积分数较高时, 热流主要通过氧化铝填料构成的导热网络传导, 热导率与温度呈负相关<sup>[27]</sup>. 热导率的变化在温度变化很大的时候, 会对测量的准确性产生较大的影响. 但在本实验中, 一方面热导率随温度变化趋势较缓<sup>[27]</sup>, 另一方面温度变化也较小, 样品热导率的变化不超过 1%, 能够满足测量需要.

压力对样品热导率的影响也有必要讨论. 在稳态法测量中, 如果增大轴向压力, 样品的总热阻会随之减小. 这可以归因于两方面, 一方面是样品本身热导率有所提升, 体积压缩增大了样品密度, 并提高了声子群速度, 从而提升热导率<sup>[28]</sup>; 二是压力的增大会改善接触条件, 降低接触热阻<sup>[29]</sup>. 本实验控制压力基本不变, 并在样品与金属柱间增加一层硅脂以控制接触条件相似, 从而满足测量需要.

为了获得更加准确的测量结果, 每组样品进行了 3 次独立的测量, 最终结果的误差棒由这些结果的标准偏差确定. 实际的标准偏差远小于 5%, 但为了谨慎起见, 本文依旧按照 5% 给出.

### 3 结果讨论

通过改变氧化铝的形貌以及添加量, 制备了一系列氧化铝体积分数不同的样品, 并测量了它们的热导率. 为了重点观察热逾渗相关的热导率变化, 样品的填料体积分数主要选取在理论上常见的渗透阈值 0.15—0.20 的区间内. 热导率与氧化铝体积分数的关系如图 4 所示, 黑色点线是球形氧化铝样品的热导率-体积分数曲线. 可以看到, 随着填料体积分数升高, 热导率升高的曲线比较平缓, 曲线曲率没有明显的变化. 紫色点线是片状氧化铝样品的曲线. 在低体积分数的情况下, 添加片状氧化铝的样品热导率与添加球形氧化铝的样品相近. 但当片

状氧化铝体积分数增至 0.2 左右时, 样品的热导率提升幅度变大, 与添加球形氧化铝的样品热导率拉开差距, 这可能与片状填料更易于形成逾渗网络有关. 同时, 片状填料本身更易增加体系黏度, 再加上使用的环氧树脂本身黏度较大且未经稀释, 当其体积分数达到 0.3 左右时, 固化前的液相体系已经难以搅拌, 填料难以分散, 因此可以观察到此时热导率提升幅度大幅放缓.

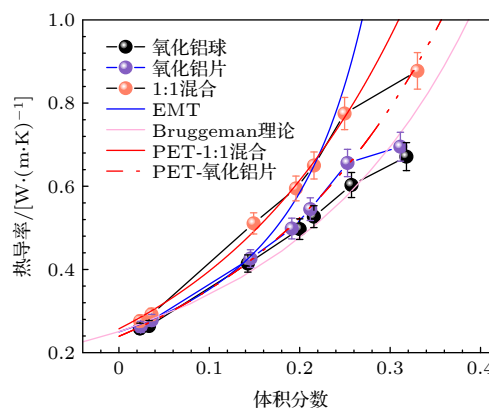


图 4 不同形貌的氧化铝/环氧树脂复合材料的热导率以及理论拟合图线

Fig. 4. The thermal conductivity of different kinds of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /epoxy composites and theoretical fitting line.

片状填料容易形成逾渗网络, 有利于提升热导率, 球形填料拥有更低的体系黏度和更好的分散性, 如果将两者混合添加, 或许可以结合两者优点, 从而进一步促进逾渗网络的形成, 更好地提升复合材料的热导率<sup>[30,31]</sup>. 同时, 这样的复合添加中两种形貌的填料都是氧化铝, 可以排除填料本身性质不同产生的耦合效应, 证明协同效应来自形貌差异. 图 4 中淡红色点线是球/片 1:1 混合样品的曲线. 如图 4 所示, 混合添加的样品热导率明显高于单一添加的样品, 尤其是在填料体积分数达到 0.2 之后, 其热导率提升的幅度更加明显, 与单独添加的样品拉开较大的差距; 同时, 由于球形氧化铝的引入可以一定程度上降低固化前体系的黏度, 相较于单独添加片状氧化铝的样品, 混合添加的样品热导率提升幅度的减缓相对更小. 与预期一致, 两种不同形貌的填料复合添加时, 会产生协同作用, 使得添加后样品的热导率高于单一添加.

为进一步研究复合添加时热导率提升的内在机制, 需对数据进行理论拟合. 首先采用最基本的 EMT 对氧化铝/环氧树脂复合材料进行计算. 该理

论仅仅考虑填料的体积分数, 而不考虑填料与基质的界面热阻, 因此预测的热导率通常要高于样品的真实热导率. 其表达式为 [32]

$$0 = V_f \frac{\kappa_f - \kappa}{\kappa_f + 2\kappa} + V_p \frac{\kappa_p - \kappa}{\kappa_p + 2\kappa}, \quad (3)$$

式中,  $\kappa$ ,  $\kappa_f$ ,  $\kappa_p$  分别为复合材料、填料以及聚合物基底的热导率;  $V_f$  和  $V_p$  为填料和基底分别占复合材料整体的体积分数. 如图 4 中蓝色实线所示, 实验测得的热导率起初与理论预测值相近, 随着填料体积分数增大, 测量值逐渐低于预测值. 这样的结果符合预期, 在不考虑界面热阻的情况下, 由于界面热阻影响逐渐明显, 测量值与预测值的偏离会逐渐增大. 但球/片 1:1 复合添加样品热导率没有遵循该预测, 在填料体积分数较高的部分反而与理论预测重合. 这样反常的现象说明, 有其他的因素提升了热导率, 与界面热阻的影响相互抵消.

为进一步对数据进行分析, 考虑采用 Bruggeman 理论对复合材料的热导率进行计算, Bruggeman 理论采用平均场理论, 进一步考虑随机填料之间的相互作用, 其表达式如下 [18]:

$$(1 - V_f)^3 = \left(\frac{\kappa_p}{\kappa}\right)^{\frac{1+2\alpha}{1-\alpha}} \left[\frac{\kappa - \kappa_f(1-\alpha)}{\kappa_p - \kappa_f(1-\alpha)}\right]^{\frac{3}{1-\alpha}}, \quad (4)$$

式中,  $\alpha = \kappa_p/(Gr)$ ,  $G$  为界面热导;  $r$  为填料粒子的半径. 计算中粒子半径取球形填料的平均半径为 6  $\mu\text{m}$ . 对于界面热导, 由于图线对一定范围内的界面热导并不敏感, 在  $G = 10\text{--}100 \text{ MW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  的区间内, 图线的变化幅度很小, 因此可选取典型的界面热导值  $G = 50 \text{ MW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  [33–35] 进行估算. 如图 4 中粉色实线所示, 可以发现添加球形氧化铝样品的数据与 Bruggeman 模型较为匹配, 而球/片 1:1 复合添加样品的数据则偏差较大. 这是因为 Bruggeman 理论考虑的是球形粒子之间的相互作用, 无法预测填料中球状和片状氧化铝之间协同作用的贡献. 事实上片状的填料相比于球形的填料, 更加有利于导热网络的形成, 从而提升复合材料整体的热导率.

显然, 单从传统的 EMT 出发无法很好地解释球形填料与片状填料之间的协同作用, 需根据热逾渗理论进一步分析. 热逾渗理论认为, 随着填料体积分数变大, 填料间开始形成无限团簇, 构成连通的导热网络, 使得体系的热导率迅速上升. 进一步采用综合考虑了逾渗理论的方程对数据进行分析 [36]:

$$\kappa = \kappa_f(\kappa_c/\kappa_f) \left(\frac{1-V_f}{1-V_c}\right)^n, \quad (5)$$

式中,  $V_c$  为逾渗阈值, 通常为 0.15–0.20, 代表填料体积分数高于  $V_c$  会形成导热网络;  $\kappa_c$  是  $V_f = V_c$  时复合材料的热导率;  $n$  为与填料的形状、大小和取向等有关的参数, 范围为 0–1. 可以根据两个方式共同确定  $V_c$ . 首先通过观察曲线发现体积分数高于 0.2 后热导率开始快速提升, 由此假设  $V_c$  为 0.2, 并以此  $V_c$  进行拟合, 得到符合预期的可信  $n$  值为 0.88; 随后取微小增量  $V_c + \Delta V$  代入 (5) 式计算该体积分数下的热导率  $\kappa$ , 若计算得出  $(\kappa - \kappa_c)/\kappa_c \leq 5$ , 满足判据, 则说明  $V_c$  值可信 [30]. 1:1 混合添加样品的拟合曲线如图 4 的红色实线所示, 可以看到曲线与混合添加的复合材料热导率数据契合度较高, 证明这种情况下确实发生了逾渗. 进一步对添加片状氧化铝的样品数据进行拟合, 得出  $n$  值为 0.77, 根据  $n$  的物理意义, 这正反映了不同形状填料间协同作用的影响.

图 5 直观展示了对球形填料与片状填料协同机制的预测. 如图 5(a) 所示, 球形填料的显著优点是良好的分散性, 能很好地充满体系, 提高填充效率. 然而, 从红色箭头指向的热流示意图可以看出, 热流在通过时并没有一条完整的通路, 依旧需要穿过较多低热导率基质部分, 这严重阻碍了热量的传导. 图 5(b) 则展示了片状填料形成的导热通路. 在这种情况下, 热流沿着高热导率的填料传输, 因此体系热导率大幅提升. 但可以预见的是, 如图 5(c) 所示, 由于片状填料的高表面能, 它们更容易聚集在一起, 这种聚集显然会大大降低填充效率. 而球形填料的引入, 一方面可以降低体系的黏度, 改善流动性, 便于充分的搅拌以增强分散, 另一方面可以产生空间位阻, 阻止片状填料的聚集.

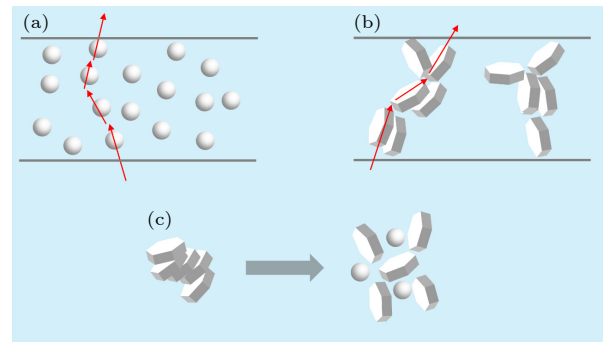


图 5 协同作用机制的示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the synergistic mechanism.



为了更好地了解填料在基质中实际的分布状况,验证球形填料与片状填料的协同机制,使用扫描电子显微镜(SEM)对样品进行表征.图6为3批氧化铝/环氧树脂复合材料的SEM照片.图6(a),(b)给出添加球状氧化铝情况的SEM照片.如图6(a)所示,球形氧化铝的分散性较好,不易团聚在一起,在环氧树脂中能够更好地分散,填充效率更高.但与预测一致,该优点却并没有发挥出来,因为良好的分散也使得球与球之间间隔更远,难以形成有效连通,不利于导热网络的构建.而如图6(b)所示,即使球和球有时候能接触在一起,却也只是以点接触的形式接触,填料与填料之间的界面热阻依旧很大,不利于热流通过.图6(c),(d)为添加片状氧化铝情况的SEM照片.如图6(c)所示,片状氧化铝更容易相互接触构成通路(红色实线所示),形成导热网络,但同时也和预测的一样,片状氧化铝明显发生了团聚,堆叠在一起,形成孤岛,其填充效率也因此降低.而如图6(d)所示,片状氧化铝在接触的时候有机会形成面接触,降低填料之间的接触热

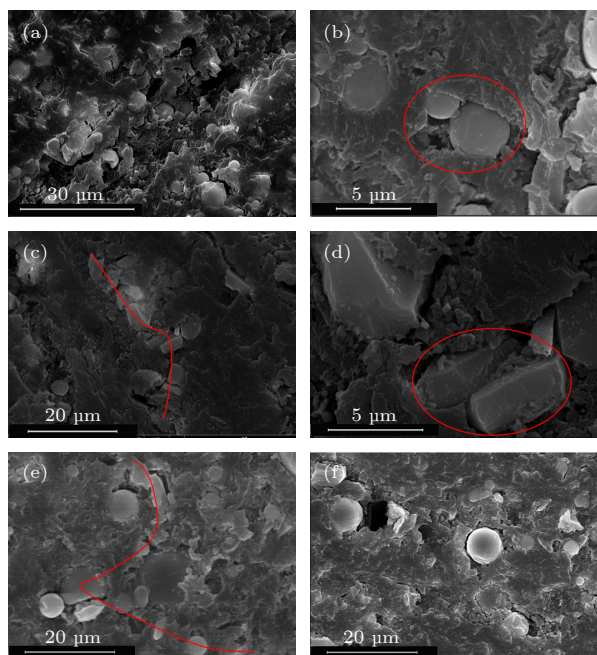


图6 氧化铝/环氧树脂复合材料的SEM照片 (a) 球形氧化铝分散性; (b) 球形氧化铝的接触; (c) 片状氧化铝的导热通路; (d) 片状氧化铝的接触; (e) 1:1混合添加的导热通路; (f) 1:1混合添加的整体分散性

Fig. 6. SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /epoxy composites: (a) The dispersion of spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) the mutual contact of spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c) the thermal conductive pathway of plate-like  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (d) the mutual contact of plate-like  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (e) the thermal conductive pathway of fillers mixed of 1:1 ratio; (f) the dispersion of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  of fillers mixed of 1:1 ratio.

阻.图6(e),(f)为球/片1:1混合添加样品的SEM照片,可以看到,球/片1:1混合的情况下,氧化铝接触依旧较好,能够形成导热通路,而且,片状氧化铝倾向于基于范德瓦耳斯力在球形氧化铝附近排列,使得填料之间的接触更充分.球形氧化铝起到导向作用,更加有利于导热网络的形成.球形氧化铝良好的分散性以及空间位阻,也能促使片状氧化铝更好地分散开,而不是堆叠在一起.

## 4 结论

本文通过研究球形/片状氧化铝/环氧树脂复合材料,采用同种填料的不同形貌复合添加,剔除了不同材料之间的耦合作用,研究了复合材料中不同形貌填料的协同作用.当球形与片状氧化铝混合添加时,复合材料的热导率显著高于单独添加的情况.进一步对其机制进行研究,发现实验结果符合逾渗理论的规律,可以将这种热导率提升归因于复合添加对热逾渗网络的贡献.当混合添加时,由于协同效应,球形填料的高分散性和片状填料易于形成导热网络的优点能同时发挥,且球形填料对片状填料可以形成导向作用,更好地促进热逾渗网络的形成,从而提升材料整体的热导率.

## 参考文献

- [1] Li S, Zheng Q, Lü Y, Liu X, Wang X, Huang P Y, Cahill D G, Lü B 2018 *Science* **361** 579
- [2] Xu X F, Chen J, Zhou J, Li B W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705544
- [3] Tian F, Ren Z F 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 5824
- [4] Chen J, Huang X Y, Zhu Y K, Jiang P K 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604754
- [5] Lin M Y, Li Y H, Xu K, Ou Y H, Su L F, Feng X, Li J, Qi H S, Liu D 2019 *Compos. Sci. Technol.* **175** 85
- [6] Li X X, Yan Y P, Dong L, Guo J, Aiyiti A, Xu X F, Li B W 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 104002
- [7] Wang L M, Liu Y C, Zhang Z M, Wang B R, Qiu J J, Hui D, Wang S 2017 *Compos. B. Eng.* **122** 145
- [8] Choy C L 1977 *Polymer* **18** 984
- [9] Henry A 2014 *Annu. Rev. Heat Transf.* **17** 485
- [10] Feng H, Tang N, An M, Guo R L, Ma D K, Yu X X, Zang J F, Yang N 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 31003
- [11] Zhang C, Huang R J, Wang Y G, Wu Z X, Guo S B, Zhang H, Li J, Huang C J, Wang W, Li L F 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 20663
- [12] Zhang T, Sun J J, Ren L L, Yao Y M, Wang M M, Zeng X L, Sun R, Xu J B, Wong C P 2019 *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **121** 92
- [13] Lu C H, Chiang S W, Du H, Li J, Gan L, Zhang X, Chu X D, Yao Y W, Li B H, Kang F Y 2017 *Polymer* **115** 52

- [14] Deng S C, Yuan J L, Lin Y L, Yu X X, Ma D K, Huang Y W, Ji R C, Zhang G Z, Yang N 2021 *Nano Energy* **82** 105749
- [15] Zhang W B, Zhang Z X, Yang J H, Huang T, Zhang N, Zheng X T, Wang Y, Zhou Z W 2015 *Carbon* **90** 242
- [16] Li Z L, Ju D D, Han L J, Dong L S 2017 *Thermochim. Acta.* **652** 9
- [17] McCue J P 1973 *Coord. Chem. Rev.* **10** 265
- [18] Bruggeman D A G 1935 *Ann. Phys.* **416** 636
- [19] Wang Y W, Weng G J, Meguid S A, Hamouda A M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 193706
- [20] Kim G H, Lee D, Shanker A, Shao L, Kwon M S, Gidley D, Kim J, Pipe K P 2015 *Nat. Mater.* **14** 295
- [21] Coleman J N, Khan U, Blau W J, Gun'ko Y K 2006 *Carbon* **44** 1624
- [22] Zheng R, Gao J, Wang J, Feng S P, Ohtani H, Wang J, Chen G 2012 *Nano Lett.* **12** 188
- [23] Shi B, Dong L, Li M Q, Liu B, Kim K, Xu X F, Zhou J, Liu J 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 041902
- [24] Pan D K, Zong Z C, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- [25] Kempers R, Kolodner P, Lyons A, Robinson A J 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 095111
- [26] Prasher R S, Simmons C, Solbrekken G L 2000 *ASME 2000 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* Orlando, Florida, USA, November 5–10, 2000 p461
- [27] Wu Y M, Ye K, Liu Z D, Wang M J, Chee K W, Lin C T, Jiang N, Yu J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 6494
- [28] Chen X K, Hu X Y, Jia P, Xie Z X, Liu J 2021 *Int. J. Mech. Sci.* **206** 106576
- [29] Liu C Q, Chen C, Yu W, Chen M, Zhou D Y, Xie H Q 2020 *Int. J. Therm. Sci.* **152** 106293
- [30] Mehra N, Mu L W, Ji T, Yang X T, Kong J, Gu J W, Zhu J H 2018 *Appl. Mater. Today* **12** 92
- [31] Fang Z N, Li M, Wang S K, Gu Y Z, Li Y X, Zhang Z G 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **137** 1103
- [32] Eucken A 1940 *Forsch. Ingenieurwes. A* **11** 6
- [33] Chen H Y, Ginzburg V V, Yang J, Yang Y F, Liu W, Huang Y, Du L B, Chen B 2016 *Prog. Polym. Sci.* **59** 41
- [34] Fuller J J, Marotta E E 2001 *J. Therm. Heat Transfer* **15** 228
- [35] Hill R F, Supancic P H 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **87** 1831
- [36] Zhang G Q, Xia Y P, Wang H, Tao Y, Tao G L, Tu S T, Wu H P 2009 *J. Compos. Mater.* **44** 963

## Thermal percolation network in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based thermal conductive polymer\*

Xu Hao-Zhe    Xu Xiang-Fan †

(Center for Phononics and Thermal Energy Science, School of Physics Science and Engineering,  
Tongji University, Shanghai 200092, China)

( Received 14 July 2022; revised manuscript received 24 October 2022 )

### Abstract

Polymers incorporated with high thermal conductivity fillers have numerous applications in thermal interface materials. Plenty of efforts have been made to improve the thermal conductivity of polymer composite. A possible method is to choose fillers with different morphologies, which can combine the advantages of various fillers. However, owing to the limitations of the effective medium theory as well as lack of researches of thermal percolation, there is still little understanding of the synergistic mechanism of fillers with different morphologies. In order to avoid the coupling effect of different materials, this work uses the same kind of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> but with different morphologies to prepare different kinds of epoxy composites incorporated with spherical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plate-like Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and fillers mixed of 1:1 ratio. The thermal conductivity of each sample is measured by the steady state method. With the fitting of the thermal percolation theory, the synergistic effect of plate-like fillers and that of spherical fillers are verified to promote the formation of thermal percolation network. In addition, by observing the microscopic distribution of fillers, we try to explain the mechanism of this synergistic effect.

**Keywords:** thermal conductivity, thermal percolation, thermal conductive polymers, epoxy composites

**PACS:** 44.10.+i, 64.60.ah, 65.80.-g, 62.23.Pq

**DOI:** 10.7498/aps.72.20221400

\* Project supported by the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2020B010190004) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174286, 11890703, 11935010).

† Corresponding author. E-mail: xuxiangfan@tongji.edu.cn



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基导热聚合物中的热逾渗网络

徐浩哲 徐象繁

Thermal percolation network in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based thermal conductive polymer

Xu Hao-Zhe Xu Xiang-Fan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 024401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221400

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221400>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

导热高分子聚合物研究进展

Research progress of polymers with high thermal conductivity

物理学报. 2022, 71(2): 023601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

物理学报. 2022, 71(16): 166501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

基于界面原子混合的材料导热性能

Thermal conductivity of materials based on interfacial atomic mixing

物理学报. 2022, 71(9): 093102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211451>

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展

Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films

物理学报. 2022, 71(23): 233601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221398>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>