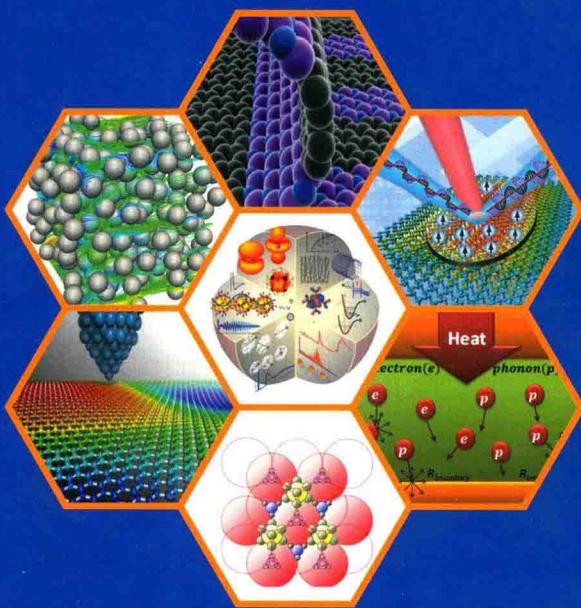




# *Heat Conductive Polymer Composites*

# 聚合物基导热复合材料

周文英 党智敏 丁小卫 等著



国防工业出版社  
National Defense Industry Press

国防科技图书出版基金

# 聚合物基导热复合材料

Heat Conductive Polymer Composites

周文英 党智敏 丁小卫 等著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

聚合物基导热复合材料/周文英等著. —北京: 国防工业出版社, 2017. 6

ISBN 978-7-118-11231-3

I. ①聚… II. ①周… III. ①热塑性复合材料 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 159670 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

\*

开本 710×1000 1/16 印张 19 3/4 字数 350 千字

2017 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 98.00 元

---

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

## 致 读 者

本书由中央军委装备发展部国防科技图书出版基金资助出版。

为了促进国防科技和武器装备发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。这是一项具有深远意义的创举。

**国防科技图书出版基金资助的对象是:**

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在中央军委装备发展部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由中央军委装备发展部国防工业出版社出版发行。

国防科技和武器装备发展已经取得了举世瞩目的成就,国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。开展好评审工作,使有限的基金发挥出巨大的效能,需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金  
评审委员会

## 国防科技图书出版基金 第七届评审委员会组成人员

主任委员 潘银喜

副主任委员 吴有生 傅兴男 赵伯桥

秘书长 赵伯桥

副秘书长 邢海鹰 谢晓阳

委员 才鸿年 马伟明 王小漠 王群书

(按姓氏笔画排序) 甘茂治 甘晓华 卢秉恒 巩水利

刘泽金 孙秀冬 芮筱亭 李言荣

李德仁 李德毅 杨 伟 肖志力

吴宏鑫 张文栋 张信威 陆 军

陈良惠 房建成 赵万生 赵凤起

郭云飞 唐志共 陶西平 韩祖南

傅惠民 魏炳波

# 前　　言

近十年来,导热聚合物复合材料在 LED 照明、太阳能、微电子封装及电气绝缘、大功率电机、航空航天及国防军工等领域获得广泛应用,尤其是 LED(发光二极管)照明技术的快速发展极大地刺激和推动了导热聚合物复合材料的研究、开发和工业应用。相比金属、碳和无机导热材料,导热聚合物具有前者所不具备的优良综合性能:良好的加工性、低成本、卓越的耐化学腐蚀性能、高绝缘电阻及击穿强度、柔韧及良好的耐冲击性能。当前,导热聚合物在各类导热场合发挥着其他材料所不可替代的重要作用,对微电子封装和 LED 照明等领域发展影响深远。

目前,导热聚合物在国内外形成了新的研究热潮,近 2 年报道的 SCI 论文数量出现了“井喷”现象,这与导热聚合物旺盛的工业需求密切相关。当前国内外的导热聚合物的研究出现了一些新动向:①和其他学科相互渗透,运用数学、计算机相关软件开展对聚合物导热过程的动态模拟,构筑和建立精细化导热数学模型;②借助先进的综合测试技术及模拟手段,开展导热粒子表面修饰状况及界面作用力对界面热传递过程的深入研究,从分子角度揭示界面热阻内在物理本质;③对本征导热聚合物的研究开始深入,研究聚合物的 1 级、2 级及 3 级结构对热导率的影响及机理;④注重对导热聚合物工业应用中的工程问题和相关基础研究,促进导热聚合物的工业应用及产品升级换代。

导热聚合物这一新兴分支学科出现时间很短,聚合物导热性能的研究基础相当薄弱,重要基础理论的缺失使得该学科的研究至今仍停留在起始阶段,仍有大量基础工作需要研究和解答,这些问题的解决将对该学科的建立和发展以及工业应用起到巨大的促进作用。在本书撰写过程中,作者力争把最新的重要理论和研究成果囊括其中,力求将零星、散乱的导热聚合物研究报道较全面、有层次地展现给读者。全书内容分上下两篇,上篇系统论述了导热聚合物材料研究的基础理论及各个层面的最新研究进展,在介绍固态物质微观导热机理的基础上重点阐述了导热聚合物概念、结构、性能、制备、加工,加工过程中影响热导率及其他性能的因素,聚合物热导率测试标准及相关设备,导热填料性能及表面改性,本征及填充型高分子研究最新进展,导热机理及导热模拟等内容。本书下篇深入分析和探讨了导热聚合物的工业应用及存在的问题,对导热覆铜板、导热塑

料、导热橡胶及弹性体、导热相变聚合物及导热胶黏剂的结构与性能、制备加工过程、性能指标、加工和应用过程中出现和存在的工程问题进行分析和讨论。

本书第1~3、5~7和第9章由西安科技大学化学与化工学院周文英教授撰写,第4章由国家自然科学杰出青年基金获得者、清华大学电机系党智敏教授撰写,第8章由西安科技大学化学与化工学院任秀斌博士撰写,第10章由中科院深圳先进技术研究院曾小亮博士撰写,第11、12章由深圳市安品有机硅有限公司总经理丁小卫先生撰写,第13章由国家自然科学优秀青年基金获得者、北京科技大学化学与生物工程学院查俊伟副教授撰写,全书由周文英统稿。

本书部分研究内容先后得到了如下基金项目的资助:国家自然科学基金(No.51577154),哈尔滨理工大学工程电介质及其应用教育部重点实验室开放基金(KF20151111),陕西省自然科学基础研究项目(2016JM5014),陕西省教育厅自然科学基金(2014JK1485)。在本书即将出版之际作者及其团队对上述资助基金和项目表示最诚挚的感谢。

作者谨向支持和鼓励本书完成的朋友、诸位同仁致谢,向为本书顺利出版付出辛勤劳动的国防工业出版社的编辑们致以诚挚谢意!本书荣获国防科技图书出版基金资助,在此,衷心感谢国防科技图书出版基金的支持和资助!感谢中国复合材料学会介电高分子复合材料与应用专业委员会支持。鉴于时间有限,加之个人学识浅陋,书中难免存在错误和疏漏之处,望广大读者和同行不吝赐教、斧正。

本书主要面向从事功能导热聚合物材料研究和开发的科研院所的学者、科研人员以及公司企业的相关技术研发人员。本书报道的内容对从事与导热聚合物相关的产业领域如LED照明、微电子封装及电气绝缘、电机、太阳能、航空航天、国防军工等的科研人员具有参考价值。

周文英

2016年8月

# 目 录

## 上 篇

第 1 章 固体物质热传导基础 .....	1
1. 1 概述 .....	1
1. 2 导热基本概念和定律 .....	2
1. 2. 1 温度场和温度梯度 .....	2
1. 2. 2 傅里叶定律 .....	2
1. 3 固体导热性能 .....	4
1. 3. 1 金属 .....	5
1. 3. 2 无机非金属 .....	6
1. 4 影响无机非金属热导率的因素 .....	11
1. 4. 1 化学因素 .....	12
1. 4. 2 物理因素 .....	12
1. 5 碳材料 .....	15
1. 6 聚合物材料 .....	17
1. 6. 1 聚合物分子结构 .....	17
1. 6. 2 聚合物聚集态结构 .....	18
1. 6. 3 温度对聚合物热导率的影响 .....	22
1. 6. 4 本征聚合物热导率理论估算 .....	24
1. 7 导热聚合物材料应用 .....	25
1. 8 本章小结 .....	27
1. 9 参考文献 .....	28
第 2 章 导热性能测试方法及仪器 .....	30
2. 1 概述 .....	30
2. 2 测试方法 .....	30
2. 3 稳态法 .....	32

2.3.1	纵向热流法 .....	32
2.3.2	径向热流法 .....	33
2.3.3	直接通电法 .....	34
2.3.4	典型稳态热流法原理及测试仪器 .....	34
2.4	非稳态法 .....	37
2.4.1	激光法 .....	38
2.4.2	TPS 法 .....	40
2.4.3	$3\omega$ 法 .....	43
2.5	存在的问题 .....	44
2.6	本章小结 .....	45
2.7	参考文献 .....	46
	第 3 章 导热填料及性能 .....	48
3.1	概述 .....	48
3.2	金属填料 .....	48
3.2.1	金粒子 .....	48
3.2.2	银粒子 .....	49
3.2.3	铜粒子 .....	49
3.2.4	铝粒子 .....	50
3.2.5	铁粒子 .....	51
3.2.6	锌粒子 .....	51
3.2.7	镍粒子 .....	52
3.2.8	液体合金 .....	52
3.3	碳材料 .....	52
3.3.1	金刚石 .....	53
3.3.2	石墨 .....	53
3.3.3	碳黑 .....	54
3.3.4	碳纤维 .....	55
3.3.5	碳纳米管 .....	55
3.3.6	石墨烯 .....	56
3.3.7	石墨炔 .....	57
3.4	无机导热粒子 .....	57
3.4.1	氧化铝粒子 .....	57
3.4.2	氮化铝粒子 .....	58
3.4.3	氮化硅粒子 .....	59

3.4.4	氮化硼粒子 .....	60
3.4.5	碳化硅粒子 .....	63
3.4.6	氧化镁粒子 .....	63
3.4.7	氧化锌粒子 .....	64
3.4.8	二氧化硅粒子 .....	64
3.4.9	新型导热填料 .....	65
3.5	导热粒子表面改性处理 .....	66
3.6	本章小结 .....	69
3.7	参考文献 .....	70
<b>第4章</b>	<b>本征型导热聚合物 .....</b>	<b>72</b>
4.1	概述 .....	72
4.2	本征导热聚合物分类及导热机理 .....	72
4.3	热塑性本征导热聚合物 .....	75
4.3.1	聚合物取向和结晶 .....	75
4.3.2	氢键作用力 .....	78
4.3.3	其他制备及加工方式 .....	80
4.3.4	热导率影响因素 .....	83
4.4	热固性本征导热聚合物 .....	84
4.5	生物导热高分子材料 .....	88
4.6	本章小结 .....	89
4.7	参考文献 .....	90
<b>第5章</b>	<b>导体粒子/聚合物导热材料 .....</b>	<b>94</b>
5.1	概述 .....	94
5.2	金属粒子/聚合物体系 .....	94
5.2.1	Ag/聚合物体系 .....	94
5.2.2	Cu/聚合物体系 .....	96
5.2.3	Al/聚合物体系 .....	97
5.2.4	其他金属/聚合物体系 .....	98
5.3	碳粒子填充聚合物体系 .....	99
5.3.1	CNTs/聚合物体系 .....	99
5.3.2	石墨填充聚合物体系 .....	108
5.3.3	石墨烯增强聚合物体系 .....	110
5.3.4	碳纤维/聚合物体系 .....	118

5.3.5 碳黑/聚合物体系 .....	119
5.4 本章小结 .....	120
5.5 参考文献 .....	121
<b>第6章 导热绝缘聚合物复合材料 .....</b>	<b>131</b>
6.1 导热绝缘聚合物 .....	131
6.2 导热绝缘塑料研究进展 .....	133
6.2.1 AlN/聚合物复合塑料 .....	133
6.2.2 BN/聚合物复合塑料 .....	137
6.2.3 Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /聚合物复合塑料 .....	145
6.2.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /聚合物复合塑料 .....	146
6.2.5 其他氧化物/聚合物复合塑料 .....	149
6.2.6 SiC/聚合物复合塑料 .....	150
6.2.7 其他导热粒子/聚合物复合塑料 .....	151
6.3 导热绝缘复合橡胶研究进展 .....	153
6.3.1 弹性热界面材料开发背景 .....	154
6.3.2 界面热阻分析 .....	156
6.3.3 导热绝缘橡胶研究 .....	157
6.4 导热绝缘聚合物复合涂层 .....	162
6.5 本章小结 .....	164
6.6 参考文献 .....	164
<b>第7章 导热聚合物制备、导热性能及机理 .....</b>	<b>174</b>
7.1 概述 .....	174
7.2 本征导热聚合物制备工艺及机理 .....	174
7.3 填充型导热聚合物制备方法 .....	176
7.3.1 共混复合法 .....	176
7.3.2 纳米复合法 .....	176
7.3.3 溶胶-凝胶法及其他 .....	177
7.4 影响聚合物复合材料导热性能因素 .....	177
7.4.1 基体树脂 .....	177
7.4.2 导热填料 .....	178
7.4.3 填料粒子表面改性处理 .....	182
7.4.4 成型工艺研究 .....	183
7.5 聚合物复合材料导热模型 .....	188

7.6 填充聚合物导热机理 .....	189
7.6.1 导热通路理论.....	189
7.6.2 导热逾渗理论.....	190
7.7 本章小结 .....	192
7.8 参考文献 .....	192
<b>第8章 聚合物导热过程计算与模拟 .....</b>	<b>195</b>
8.1 概述 .....	195
8.2 聚合物复合材料热导率计算的数学模型 .....	196
8.2.1 高分子材料传热的理论法则 .....	196
8.2.2 传热物理模型.....	197
8.2.3 传热的数学模型和方程 .....	198
8.2.4 热导率估算 .....	202
8.3 高分子导热材料导热过程的数值模拟 .....	206
8.3.1 导热过程数值模拟方法 .....	206
8.3.2 稳态温度场的有限元分析 .....	207
8.3.3 导热过程的数值模拟软件 .....	208
8.3.4 导热过程的数值模拟 .....	209
8.4 本章小结 .....	213
8.5 参考文献 .....	213

## 下 篇

<b>第9章 导热覆铜板及工业应用 .....</b>	<b>215</b>
9.1 概述 .....	215
9.2 导热覆铜板 .....	215
9.2.1 导热覆铜板制备.....	216
9.2.2 导热覆铜板主要技术指标 .....	221
9.2.3 导热覆铜板常见技术质量问题分析 .....	222
9.3 导热覆铜板研究进展 .....	224
9.3.1 铝基导热覆铜板研究 .....	224
9.3.2 挠性导热覆铜板 .....	225
9.3.3 导热 CEM - 3 .....	226
9.3.4 导热胶膜 .....	226
9.3.5 涂胶铜箔工艺.....	227

9.3.6 超高热导率覆铜板技术 .....	228
9.4 国内导热覆铜板行业现状 .....	229
9.5 导热覆铜板应用、市场及未来发展 .....	233
9.6 本章小结 .....	234
9.7 参考文献 .....	234
<b>第 10 章 复合导热塑料及工业应用 .....</b>	<b>237</b>
10.1 概述 .....	237
10.2 导热复合塑料研究进展 .....	237
10.2.1 金属/聚合物复合塑料 .....	237
10.2.2 碳材料/聚合物复合塑料 .....	238
10.2.3 导热绝缘复合塑料 .....	240
10.2.4 杂化填料填充复合塑料 .....	241
10.3 复合导热塑料制备工艺 .....	241
10.4 复合导热塑料特性及工业应用 .....	242
10.4.1 在 LED 照明中的应用 .....	243
10.4.2 在换热设备中的应用 .....	246
10.4.3 在电气、电子封装领域的应用 .....	247
10.4.4 在航空航天、国防工业的应用 .....	248
10.4.5 导热塑料市场现状及未来预测 .....	249
10.5 本章小结 .....	249
10.6 参考文献 .....	250
<b>第 11 章 导热复合橡胶及工业应用 .....</b>	<b>254</b>
11.1 导热橡胶概述 .....	254
11.2 导热硅橡胶 .....	254
11.2.1 硅橡胶特性 .....	254
11.2.2 导热硅橡胶产品主要性能指标及测试方法 .....	255
11.2.3 导热硅胶软片 .....	257
11.2.4 导热硅胶绝缘片 .....	261
11.2.5 导热邦定胶片 .....	265
11.2.6 石墨烯橡胶复合材料 .....	267
11.3 本章小结 .....	269
11.4 参考文献 .....	269

第 12 章 导热相变聚合物及工业应用	271
12.1 概述	271
12.2 相变材料种类	272
12.3 导热相变材料概述	273
12.4 导热相变聚合物复合材料	274
12.4.1 组份及制备工艺	274
12.4.2 导热相变材料制备实例	275
12.5 导热相变材料性能检测	276
12.5.1 热导率、热阻测定	276
12.5.2 相变温度测试	277
12.5.3 老化测试	277
12.6 导热相变材料研究进展	277
12.6.1 液体金属导热相变材料	277
12.6.2 月桂酸有机导热相变材料	278
12.6.3 聚合物相变导热材料及制备方法	278
12.7 导热相变材料的应用	279
12.8 本章小结	280
12.9 参考文献	280
第 13 章 复合导热胶黏剂及工业应用	283
13.1 概述	283
13.2 复合导热胶黏剂功能	284
13.3 环氧树脂基导热胶黏剂	285
13.4 有机硅树脂基导热胶黏剂	287
13.4.1 导热有机硅胶黏剂研究进展	287
13.4.2 导热有机硅胶黏剂优缺点及发展趋势	289
13.5 其他树脂基导热胶黏剂	290
13.6 导热胶黏剂制备及工艺	290
13.7 本章小结	291
13.8 参考文献	291

# Catalogues

## Part I

Chapter 1 Heat conduction base of solids materials .....	1
1. 1 Introduction .....	1
1. 2 Basic concepts and laws of heat conduction .....	2
1. 2. 1 Temperature field and temperature gradient .....	2
1. 2. 2 Fourier's law .....	2
1. 3 Heat conduction performance of solids .....	4
1. 3. 1 Metal .....	5
1. 3. 2 Inorganic nonmetal .....	6
1. 4 The factors influencing thermal conductivity .....	11
1. 4. 1 Chemical factors .....	12
1. 4. 2 Physical factors .....	12
1. 5 Carbon materials .....	15
1. 6 Polymers .....	17
1. 6. 1 Polymer molecular structure .....	17
1. 6. 2 Aggregation structure of polymers .....	18
1. 6. 3 Temperature effect of thermal conductivity for polymers .....	22
1. 6. 4 Estimation on thermal conductivity of intrinsic polymers .....	24
1. 7 Industrial applications of heat conductive polymer composites .....	25
1. 8 Summary .....	27
1. 9 References .....	28
Chapter 2 Thermal conductivity measurement technique and instruments .....	30
2. 1 Introduction .....	30
2. 2 Measuring methods .....	30
2. 3 Steady-state method .....	32

2.3.1	Axial heat flow method .....	32
2.3.2	Radial heat flow method .....	33
2.3.3	Other measurement techniques .....	34
2.3.4	Typical steady – status thermal flow methods: Principle and test instruments .....	34
2.4	Unsteady – state method .....	37
2.4.1	Laser method .....	38
2.4.2	TPS method .....	40
2.4.3	$3\omega$ method .....	43
2.5	Exsiting problems .....	44
2.6	Summary .....	45
2.7	References .....	46
<b>Chapter 3</b>	<b>Properties of thermally conductive fillers .....</b>	<b>48</b>
3.1	Introduction .....	48
3.2	Metal particles .....	48
3.2.1	Golden particle .....	48
3.2.2	Silver particle .....	49
3.2.3	Copper particle .....	49
3.2.4	Alumunum particle .....	50
3.2.5	Iron particle .....	51
3.2.6	Zinc particle .....	51
3.2.7	Nickel particle .....	52
3.2.8	Liquid metal alloy .....	52
3.3	Carbon materials .....	52
3.3.1	Diamond .....	53
3.3.2	Graphite .....	53
3.3.3	Carbon black .....	54
3.3.4	Carbon fiber .....	55
3.3.5	Carbon nanotube .....	55
3.3.6	Graphene .....	56
3.3.7	Graphdiyne .....	57
3.4	Inorganic particles .....	57
3.4.1	Alumina partilce .....	57
3.4.2	Alumunum nitride particle .....	58

3. 4. 3	Silicon nitride particle .....	59
3. 4. 4	Boron nitride .....	60
3. 4. 5	Silicon carbide particle .....	63
3. 4. 6	Magnesium oxide .....	63
3. 4. 7	Zinc oxide particle .....	64
3. 4. 8	Silica particle .....	64
3. 4. 9	Novel particles .....	65
3. 5	Surface treatments of thermally conductive particles .....	66
3. 6	Summary .....	69
3. 7	References .....	70
<b>Chapter 4</b>	<b>Intrinsic heat conductive polymers .....</b>	<b>72</b>
4. 1	Introduction .....	72
4. 2	Classification and heat transfer mechanism of intrinsic heat conductive polymers .....	72
4. 3	Intrinsic heat conductive thermoplastics polymers .....	75
4. 3. 1	Orientation and crystallization of polymers .....	75
4. 3. 2	Hydrogen bonding force .....	78
4. 3. 3	Other preparation methods .....	80
4. 3. 4	The factors influencing thermal conductivity of polymers .....	83
4. 4	Intrinsic heat conductive thermoset polymers .....	84
4. 5	Heat conductive biological polymers and applications .....	88
4. 6	Summary .....	89
4. 7	References .....	90
<b>Chapter 5</b>	<b>Heat conductive polymers reinforced with conducting particles .....</b>	<b>94</b>
5. 1	Introduction .....	94
5. 2	Metal particles reinforced polymers .....	94
5. 2. 1	Ag filled polymers .....	94
5. 2. 2	Cu filled polymers .....	96
5. 2. 3	Al filled polymers .....	97
5. 2. 4	Other metals filled polymers .....	98
5. 3	Carbon materials filled polymers .....	99
5. 3. 1	CNTs filled polymers .....	99
5. 3. 2	Graphite filled polymers .....	108