文章编号:1674-2869(2025)04-0399-06

环氧树脂/氧化铝导热材料的制备及性能研究

马凯笑,李紫妍,张静茹,张云飞*,杜飞鹏*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:为了解决电子设备散热问题,以环氧树脂(EP)为基体,以酚醛树脂(PF)为固化剂,以微米级氧化铝(Al_2O_3)为无机填料,通过高温固化制备含不同粒径及不同粒径复合的Al_2O_3填充量(Al_2O_3质量分数)为80%的EP/Al_2O_3复合材料。利用扫描电子显微镜表征其微观形貌,运用热重分析仪、导热系数仪、万能试验机和电压击穿试验仪进一步研究Al_2O_3对复合材料热学、力学和电学的影响。研究表明:EP/Al_2O_3为非完全脆性断裂。当20 μm的Al_2O_3与45 μm的Al_2O_3以1∶1的质量比进行级配时,20 μm的Al_2O_3不能很好地填充在45 μm的Al_2O_3的颗粒与颗粒之间的空隙,在提升复合材料综合性能方面,未能起到协同作用。Al_2O_3的加入降低了复合材料的热稳定性。当Al_2O_3粒径为20 μm时,复合材料的力学性能最佳,拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量分别为58.81 MPa、9.32 GPa、99.46 MPa和14.36 GPa,较EP复合材料分别提高了75%、861%、20%和571%;复合材料的电压击穿强度最高,为21.69 kV·mm^{-1},较EP复合材料提高了11%。当Al_2O_3粒径为45 μm时,复合材料的导热系数最高,为2.98 W·m^{-1}·K^{-1}。

关键词:环氧树脂;氧化铝;力学性能;导热性能;电击穿性能
中图分类号:TB332 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202410004

Preparation and performance of epoxy resin/aluminium oxide thermal conductive material

MA Kaixiao, LI Ziyan, ZHANG Jingru, ZHANG Yunfei, DU Feipeng**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: To solve the heat dissipation problem of electronic devices, with epoxy resin (EP) as matrix, phenolic resin (PF) as curing agent, and micron-sized aluminium oxide (Al_2O_3) as inorganic filler, the EP/Al_2O_3 composite filled with Al_2O_3 of different particle sizes and combinations of particles of different sizes at a filling content (mass fraction of Al_2O_3) of 80% were prepared by high-temperature curing. Its microscopic morphology was characterized using a scanning electron microscope, and the effects of Al_2O_3 on the thermal, mechanical and electrical properties of the composites were further investigated by using a thermogravimetric analyzer, a thermal conductivity meter, a universal testing machine and a voltage breakdown tester. The EP/Al_2O_3 composite exhibits incomplete brittle fracture characteristics. When 20 μm Al_2O_3 and 45 μm Al_2O_3 are graded in a mass ratio of 1∶1, 20 μm Al_2O_3 fails to effectively fill the gaps between particles of 45 μm Al_2O_3, and it does not have a synergistic effect on improving the composite's comprehensive performance. The addition of Al_2O_3 reduces the composite's thermal stability. When the particle size of Al_2O_3 is 20 μm, the composite's mechanical properties are optimal, with tensile strength, tensile modulus, flexural strength, and

收稿日期:2024-10-13
基金项目:国家自然科学基金(51803157)
作者简介:马凯笑,硕士研究生。Email:1354599285@qq.com
***通信作者**:杜飞鹏,博士,教授。Email:hsdfp@163.com
张云飞,博士,副教授。Email:zyf3006@126.com
引文格式:马凯笑,李紫妍,张静茹,等. 环氧树脂/氧化铝导热材料的制备及性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(4):399-404.

flexural modulus of 58.81 MPa, 9.32 GPa, 99.46 MPa, and 14.36 GPa, respectively, which are 75%, 861%, 20%, and 571% higher than those of the EP composite. The composite's voltage breakdown strength is the highest, at 21.69 kV·mm^{-1}, which is 11% higher than that of the EP composite. And when the particle size of Al_2O_3 is 45 μm, the composite's thermal conductivity is the highest, at 2.98 W·m^{-1}·K^{-1}.

Keywords: epoxy resin; aluminium oxide; mechanical properties; thermal conductivity; electric breakdown performance

近年来,由于电子产品的耗电量逐渐增大,电子设备向高性能、小型化方向发展,而电子设备中发热元件、散热元件的空气层的存在,使产生的热量不能及时消散,导致电子设备周围温度持续升高,影响设备的正常运行,甚至会对设备造成损害[1-2]。热界面材料在散热方面有很好的发展前景,能够很好地解决因散热问题引发的一系列问题[3]。填充型导热复合材料因其制作工艺简便且成本经济,非常适合大规模工业化生产,因此受到了广泛的关注与研究[4-5]。

环氧树脂(epoxy resin,EP)复合材料具有突出的力学性能和绝缘性能,成为填充型导热复合材料中应用最为广泛的热固性树脂之一[6-7]。因此,环氧基导热复合材料的综合性能的研究具有十分现实的意义[8]。

填充型导热复合材料中,填料自身的导热性、尺寸、外形以及填充量等都是影响填充型导热复合材料导热性能的重要因素[9-11]。微米级球型氧化铝(aluminium oxide,Al_2O_3)价格低廉,热稳定强,导热系数高达35 W·m^{-1}·K^{-1},又具有良好的绝缘性,是制备导热绝缘复合材料理想的填料[12-13]。高填充量的Al_2O_3能够在高分子基体中形成较多连通的导热路径,显著增强声子的传输效率,进而大幅改善复合材料的整体导热性能[14]。在大颗粒填料的间隙中填充小颗粒的填料,不仅可以提高填充量,还可以形成更多的导热路径[15]。填料颗粒大小不匹配会影响材料的加工能力和导热性,因此对不同粒径的填料比例进行优化,是制备高导热复合材料的可行方法[16-17]。曾晓扬[18]通过以单一粒径、复合粒径的Al_2O_3填充法和三维碳纳米管骨架填充法,制备了系列导热EP复合材料。研究表明,在Al_2O_3的填充量(Al_2O_3的质量分数)为75%,20 μm的Al_2O_3与70 μm的Al_2O_3质量比为1∶2时,复合材料的导热系数达到(1.832±0.024) W·m^{-1}·K^{-1},较纯EP提高了816%。

本研究以EP为基体,以酚醛树脂(phenolic resin,PF)为固化剂,以粒径为20和45 μm的Al_2O_3为导热填料,在质量分数为80%的填充量下,制备了EP/Al_2O_3系列复合材料,研究单一粒径和复合粒径的Al_2O_3对EP复合材料的热学性能、力学性能和抗电击穿性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

EP(型号:SQE-102,山东圣泉新材料股份有限公司);PF(型号:SH-4060,山东圣泉新材料股份有限公司);Al_2O_3(粒径为20和45 μm,江苏联瑞新材料股份有限公司);γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,东莞市鼎海塑胶化工有限公司);助剂。

1.2 方 法

1.2.1 EP/Al_2O_3复合材料的制备 按照比例将质量份的EP、PF、助剂、KH550和Al_2O_3(Al_2O_3填充量为0%或80%;填充量为80%时,20 μm的Al_2O_3与45 μm的Al_2O_3质量比为1∶0、1∶1和0∶1),通过粉碎机进行多次(12次)粉碎,每次粉碎10 s,以确保充分粉碎,依次命名为EP、EP/Al_2O_3-20、EP/Al_2O_3-20/45和EP/Al_2O_3-45。先将模具在180 ℃下预热10 min,将样品放入模具中,在20 MPa加压下固化15 min,制得EP/Al_2O_3试样。

1.2.2 结构表征与性能测试 采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)(JSM5510LV,日本电子株式会社)观察复合材料的断面微观形貌。热重分析法(thermogravimetric analysis,TGA)和差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,DSC):采用同步热分析仪(STA449F3,德国耐驰),测试复合材料的TGA和DSC曲线。力学性能:采用万能试验机(CMT4104,美特斯),根据《树脂浇铸体性能试验方法》(GB/T 2567—2021)标准测试复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量。导热性能:采用导热系数仪(DRL-Ⅲ,湘潭湘仪)测试复合材料的导热系数。电压击穿性能:采用电压击穿试验仪(HCCJ-50kV,北京华测)测试复合材料的电压击穿强度。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的SEM

如图1所示,观察EP及其复合材料的断裂形态,可以观察到断裂口并非完全的脆性断裂,说明

助剂[19]和KH550[20]对断裂行为有影响，能改善EP的脆性断裂情况。观察不同粒径的Al_2O_3在基体中的分散性，助剂和KH550的添加有利于Al_2O_3在基体中的分散，Al_2O_3在基体树脂中分散均匀，在复合材料中有较高的空间占有率，且同时发现颗粒尺寸较小的球形Al_2O_3与EP的界面黏结更好，这也有助于改善力学性能。在填充量（质量分数）为80%下，20 μm的Al_2O_3被环氧基体包裹较多，颗粒与颗粒之间连接稀疏，导致复合材料导热性能的提升幅度有限。45 μm的Al_2O_3界面间环氧包裹层较薄[图1(d)]，甚至颗粒间紧密连接，有助于提高复合材料的导热性能。当20 μm的Al_2O_3和45 μm的Al_2O_3的质量比为1∶1时，填料颗粒与颗粒之间的排列方式并非六方最密堆积，彼此间未形成更多的导热路径。

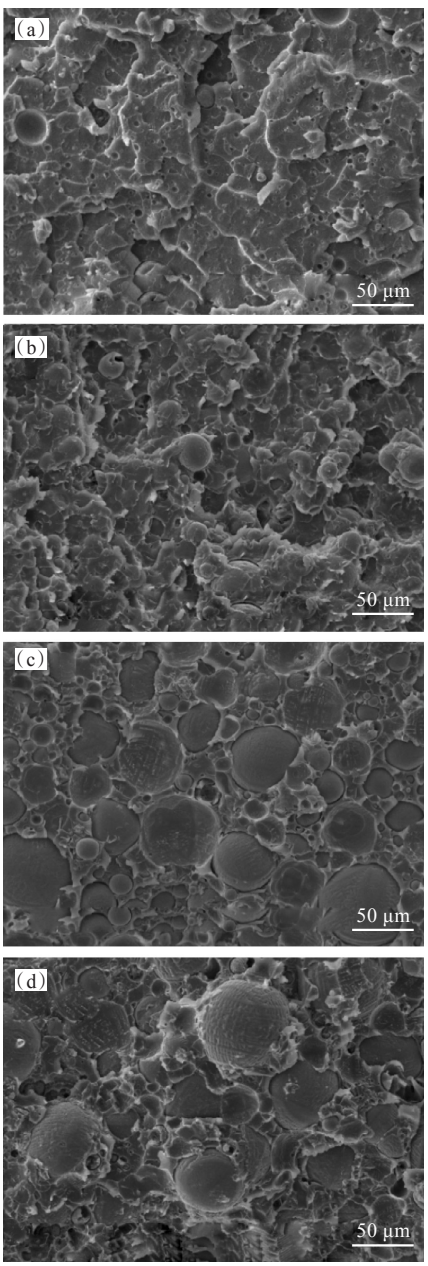


图1　复合材料的断面SEM图：(a)EP，(b)EP/Al_2O_3-20，(c)EP/Al_2O_3-20/45，(d)EP/Al_2O_3-45

Fig. 1　SEM images of the cross-section of the composites: (a)EP, (b)EP/Al_2O_3-20, (c)EP/Al_2O_3-20/45, (d)EP/Al_2O_3-45

2.2　EP/Al_2O_3复合材料的热学性能

如图2(a)所示，EP和EP/Al_2O_3复合材料的TGA曲线在试验温度范围中表现为三段热分解过程。由EP的TGA曲线可以看出，第一阶段热分解过程发生在200~350 ℃，是配方中助剂和KH550的降解过程，由于填充量较少，所以复合材料的质量损失率较小。第二阶段热分解过程发生在350~450 ℃，是EP与PF的交联网络被高温破坏，导致复合材料的质量损失率较大。第三阶段热分解过程发生在450~600 ℃，是第二阶段热分解过程中EP与PF的交联网络的降解残余物被分解，残余物较少，因此质量损失率较小。由EP/Al_2O_3-20、EP/Al_2O_3-20/45和EP/Al_2O_3-45的TGA曲线可以看出，其三段热分解过程与EP热分解的过程相似，但是热分解后剩余质量分数较高，热分解温度降低。因为Al_2O_3的熔点高达2 100 ℃，在实验温度600 ℃下不会受热分解，因此EP/Al_2O_3-20、EP/Al_2O_3-20/45和EP/Al_2O_3-45复合材料的剩余质量分数远高

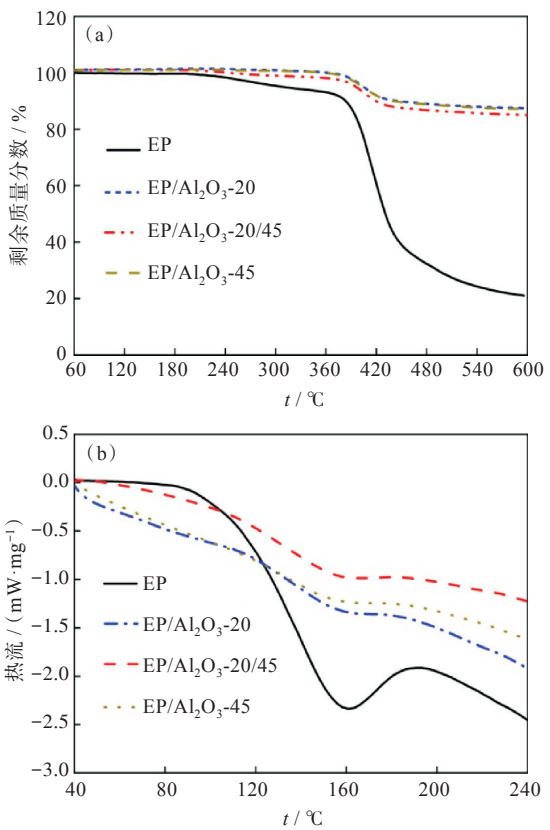


图2　复合材料的TGA曲线(a)和DSC曲线(b)

Fig. 2　TGA curves (a) and DSC curves (b) of the composites

于EP复合材料。同时，Al_2O_3在高填充量下，复合材料中传热更快，导致热分解速率提高，热分解温度降低，热稳定性变差。

如图2(b)所示，复合材料在80~210 ℃时有明显的放热峰。EP复合材料的放热峰曲线面积最大，其他3种复合材料放热峰曲线面积相近，这符合EP在复合材料中的比例。通过分析图2(b)可得复合材料放热峰的起始温度、峰值温度和终止温度，如表1所示。由表1分析可得，相较于EP放热峰，Al_2O_3填充的EP复合材料固化反应的放热峰的位置略微向高温方向移动；但是，无论是单一填料还是复配填料，复合材料的最大放热峰位置几乎相同。

表1 复合材料放热峰的起始温度、峰值温度和终止温度

Table 1 Initial temperature, peak temperature and termination temperature at the exothermic peak for the composite

样品名称	起始温度 / ℃	峰值温度 / ℃	终止温度 / ℃
EP	90	160	203
EP/Al_2O_3-20	108	164	196
EP/Al_2O_3-20/45	76	164	216
EP/Al_2O_3-45	116	164	196

2.3 EP/Al_2O_3复合材料的力学性能

图3为EP及EP/Al_2O_3复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量。EP复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量分别为33.6 MPa、0.97 GPa、83.01 MPa和2.14 GPa。填充Al_2O_3后，EP的力学性能提高。填充20 μm的Al_2O_3时，复合材料的综合力学性能最佳，复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量提高至58.81 MPa和9.32 GPa、99.46 MPa和14.36 GPa，分别提高了75%、861%、20%和571%。20 μm的Al_2O_3和45 μm的Al_2O_3的质量比为1∶1时，复合材料的拉伸强度降低到32.75 MPa，降低了3%，拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量分别提高至4.97 GPa、98.47 MPa和15.86 GPa，提高了412%、19%和641%。填充45 μm的Al_2O_3时，复合材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量分别提高至34.64 MPa、5.72 GPa、87.86 MPa和15.30 GPa，分别提高了3%、490%、6%和615%。Panasonic商品化的CV8540AB的弯曲强度和弯曲模量分别为110 MPa和13 GPa。综合对比，虽然复合材料的弯曲强度仍有较大改善空间，但是EP/Al_2O_3-20/45的弯曲模量相较CV8540AB的弯曲模量提升最为显著，提高了22%。研究结果表明，20和45 μm的Al_2O_3的填充都可以提高复合材料的拉伸模量和弯曲模量。

结合图1可以看出，45 μm的Al_2O_3与EP间的黏接性较20 μm的Al_2O_3与EP的黏接性差，45 μm的Al_2O_3在与EP的连接处形成了较多的缺陷，导致了EP/Al_2O_3-20的力学性能要优于EP/Al_2O_3-45的力学性能。20 μm的Al_2O_3和45 μm的Al_2O_3的质量比为1∶1时，20 μm的Al_2O_3不能填充到45 μm的Al_2O_3在复合材料中形成的间隙中，导致复合材料的力学性能更接近45 μm的Al_2O_3填充的复合材料的力学性能。

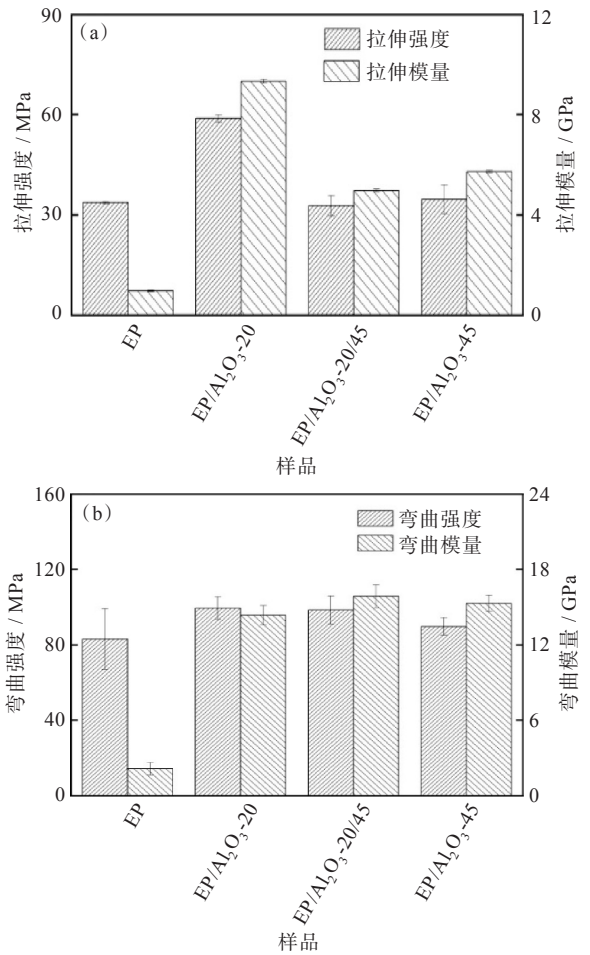


图3 复合材料的力学性能：(a)拉伸强度和拉伸模量，(b)弯曲强度和弯曲模量

Fig. 3 Mechanical properties of the composites: (a) tensile strength and tensile modulus, (b) flexural strength and flexural modulus

2.4 EP/Al_2O_3复合材料的导热性能

如图4所示，EP的导热系数为0.12 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。无论是填充单一粒径还是复合粒径的$Al_2O_3$，复合材料的导热系数都有显著的提升。$Al_2O_3$在较高填充量时，能在EP基体中形成有效的导热路径，

声子沿Al_2O_3形成的网络传导，提高复合材料的导热系数。当填充20 μm的Al_2O_3时，复合材料的导热系数提升到2.35 W·m^{-1}·K^{-1}；当20 μm的Al_2O_3和45 μm的Al_2O_3的质量比为1∶1时，导热系数增大至2.45 W·m^{-1}·K^{-1}；当填充45 μm的Al_2O_3时，复合材料的导热系数最大为2.98 W·m^{-1}·K^{-1}。Panasonic商品化的CV8540AB的导热系数为0.9 W·m^{-1}·K^{-1}。综合对比，复合材料的导热系数普遍比CV8540AB的导热系数高，其中EP/Al_2O_3-45的导热系数相较CV8540AB的导热系数提升最为显著，提高了231%。从界面效应角度分析，20 μm的Al_2O_3被EP包裹，增强界面声子散射，导致界面热阻变大；而45 μm的Al_2O_3在EP中连接紧密，减弱了界面声子散射，导致界面热阻变小，能有效提高复合材料的导热性能。从热传导路径的角度分析，45 μm的Al_2O_3形成的导热路径更大更宽，声子传输更快，能更好地改善复合材料的导热性能。

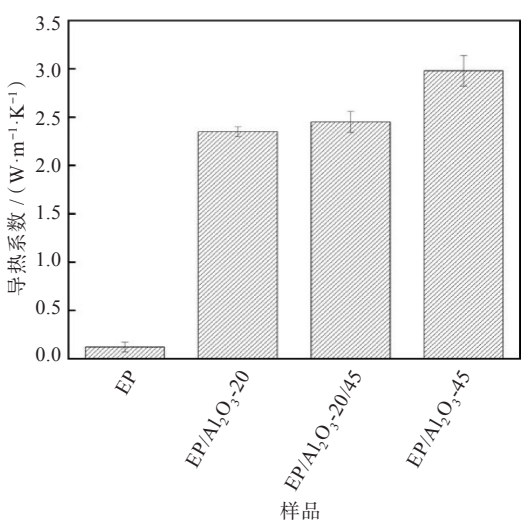


图4　复合材料的导热系数

Fig. 4　Thermal conductivity of the composites

2.5　EP/Al_2O_3复合材料的抗电击穿性能

纯EP和EP/Al_2O_3复合材料的电击穿强度如图5所示，纯EP的电压击穿强度为19.53 kV·mm^{-1}。当填充20 μm的Al_2O_3时，复合材料的电压击穿强度最高为21.69 kV·mm^{-1}，提高了11%。当20 μm的Al_2O_3和45 μm的Al_2O_3的质量比为1∶1时，复合材料的电压击穿强度为21.20 kV·mm^{-1}。当填充45 μm的Al_2O_3时，复合材料的电压击穿强度为10.85 kV·mm^{-1}。因为20 μm的Al_2O_3能减少EP中缺陷，从而提高复合材料的电压击穿强度。45 μm的Al_2O_3由于粒径过大，不能与EP形成紧密结构，无法阻止初始电子在EP中移动，导致复合材料的电压击穿强度降低。

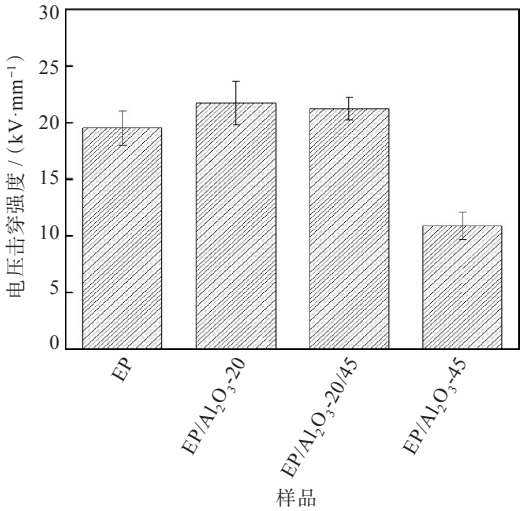


图5　复合材料的电压击穿强度

Fig. 5　Voltage breakdown strength of the composites

3　结　论

（1）20 μm的Al_2O_3和45 μm的Al_2O_3在EP中分散较好，但也使复合材料的热稳定变差。

（2）20 μm的Al_2O_3被环氧基体包裹较好，界面黏结好，能极大改善EP的力学性能，复合材料的拉伸强度和拉伸模最高分别为58.81 MPa和9.32 GPa，复合材料的弯曲强度和弯曲模最高，分别为99.46 MPa和14.36 GPa。而45 μm的Al_2O_3被环氧基体包裹较差，对EP的力学性能的改善效果较20 μm的Al_2O_3弱。

（3）在Al_2O_3的填充量相同时，EP/Al_2O_3复合材料的导热系数随Al_2O_3粒径的增大而增大，而击穿强度随Al_2O_3粒径的增大而减小。当Al_2O_3的粒径为45 μm时复合材料的导热系数最大为2.98 W·m^{-1}·K^{-1}。当Al_2O_3的粒径为20 μm时复合材料的电压击穿强度最高为21.69 kV·mm^{-1}。

（4）对比复合材料的导热性能、力学性能和电压击穿性能，当填充20 μm的Al_2O_3时，复合材料的综合性能最佳。

参考文献

[1] 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.

[2] BAHRU R, ZAMRI M F M A, SHAMSUDDIN A H, et al. A review of thermal interface material fabrication method toward enhancing heat dissipation [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(3): 3548-3568.

[3] ZHANG B, DOU Z L, ZHANG Y Z, et al. Exploring

trade-offs in thermal interface materials: the impact of polymer-filler interfaces on thermal conductivity and thixotropy [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42(7): 916-925.
[4] GUO Y Q, RUAN K P, GU J W. Controllable thermal conductivity in composites by constructing thermal conduction networks [J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100449.
[5] 汪晓雪. 界面热阻对填充型复合材料导热性能的影响机制研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
[6] 胡洋. 高导热微纳米环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2020.
[7] 梁恩, 彭世琼, 唐霞霞, 等. 改性异佛尔酮二胺固化剂的制备与固化性能研究[J]. 武汉工程大学学报, 2024, 46(4): 375-381.
[8] 侯红伟. 基于Al_2O_3改性的导热环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
[9] OUYANG Y G, BAI L Y, TIAN H F, et al. Recent progress of thermal conductive ploymer composites: Al_2O_3 fillers, properties and applications [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 152: 106685.
[10] 徐震, 邱康文, 胡琳, 等. 球形氧化铝粒径对酚醛树脂导热性能的影响[J]. 功能材料, 2024, 55(1): 1229-1236.
[11] 吴银财. 无规氧化铝/环氧复合材料导热绝缘性能的研究[J]. 绝缘材料, 2023, 56(6): 18-22.
[12] 何晋丰. 高导热氧化铝/环氧复合绝缘材料的制备与性能研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2023.
[13] LI Z H, WRAY P R, SU M P, et al. Aluminum oxide nanoparticle films deposited from a nonthermal plasma: synthesis, characterization, and crystallization [J]. ACS Omega, 2020, 5(38): 24754-24761.
[14] 徐浩哲, 徐象繁. Al_2O_3基导热聚合物中的热逾渗网络[J]. 物理学报, 2023, 72(2): 024401.
[15] GAO B Z, XU J Z, PENG J J, et al. Experimental and theoretical studies of effective thermal conductivity of composites made of silicone rubber and Al_2O_3 particles [J]. Thermochimica Acta, 2015, 614: 1-8.
[16] MAO L, HAN J B, ZHAO D, et al. Particle packing theory guided thermal conductive polymer preparation and related properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(39): 33556-33563.
[17] MA J K, SHANG T Y, REN L L, et al. Through-plane assembly of carbon fibers into 3D skeleton achieving enhanced thermal conductivity of a thermal interface material [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122550.
[18] 曾晓扬. 陶瓷基高导热环氧树脂复合材料的制备及其性能研究[D]. 福州: 福州大学, 2021.
[19] 施雪军, 周兴平, 解孝林. 环氧树脂复合材料的制备及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3): 66-72.
[20] 薛笑锋. 氧化铝/环氧树脂复合材料中界面对导热特性的作用机理与应用研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2023.

本文编辑: 苗 变

☆

(上接第398页)

[16] DING C H, DENG Z Q, CHEN J C, et al. One-step microwave synthesis of N, S co-doped carbon dots from 1, 6-hexanediamine dihydrochloride for cell imaging and ion detection [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 189: 110838.
[17] HUANG M D, CHONG J Y, HU C J, et al. Ratiometric fluorescent detection of temperature and MnO_4^- using a modified covalent organic framework [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 119: 108094.
[18] WU L L, HUANG C S, EMERY B P, et al. Förster resonance energy transfer (FRET) -based small-molecule sensors and imaging agents [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(15): 5110-5139.
[19] LI W X, FU Y C, LIU T Y, et al. High-throughput fluorescence quantification method based on inner filter effect and fluorescence imaging analysis [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2024, 318: 124422.
[20] LIN Y, YE S M, TIAN J X, et al. Paper-assisted ratiometric fluorescent sensors for on-site sensing of sulfide based on the target-induced inner filter effect [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 459: 132201.

本文编辑: 苗 变