

· 研究论文 ·

## 基于共价自适应网络重排的环氧树脂封装材料应力释放研究

周博<sup>†</sup> 王之昊<sup>†</sup> 周鹏 张新星<sup>\*</sup>

(四川大学高分子研究所 四川大学先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

**摘要** 5G时代高功率电子器件的高集成微型化,要求封装材料兼具高导热、强黏附与高应力释放能力.然而,传统环氧树脂因高度交联网络易积聚内应力导致器件失效,严重制约了高端设备的发展.为此,我们基于共价自适应网络(CANs)的动态拓扑重排特性,从分子结构设计出发设计了一种具有应力释放能力的高导热环氧树脂封装材料.通过将一维碳纳米管与二维三氧化二铝微球进行协同互配,成功构建了三维导热网络,显著提升了材料的导热能力.体系中引入的动态共价键与多重氢键产生协同效应,在实现环氧树脂内应力有效释放的同时,还大幅增强了其界面粘接强度与再加工性能.高过载测试及环境老化实验结果表明,该材料在严苛工况下仍具备优异的服役可靠性.本研究为发展新一代高性能电子封装材料提供了新的设计思路.

**关键词** 共价自适应网络, 环氧树脂, 应力释放, 电子封装, 导热散热

**引用:** 周博, 王之昊, 周鹏, 张新星. 基于共价自适应网络重排的环氧树脂封装材料应力释放研究. 高分子学报, 2025, 56(12), 2441–2451

**Citation:** Zhou, B.; Wang, Z. H.; Zhou, P.; Zhang, X. X. Investigation into stress relief of epoxy resin packaging materials based on covalent adaptable networks rearrangement. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(12), 2441–2451

随着5G时代的到来,电子器件发展越来越趋向于微型化、集成化与多功能化<sup>[1-3]</sup>.但是由于散热面积的压缩,电子设备在运行过程中会累计热量导致其安全性与稳定性受到影响<sup>[4-6]</sup>.电子封装材料对于电子设备至关重要,因为它们不仅为电子元件提供支撑和保护,而且在传输热量方面起着至关重要的作用.环氧树脂由于出色的机械性能和优异的电气性能而被广泛用作电子元件的封装和粘合剂材料,90%以上的集成电路都采用环氧进行封装<sup>[7,8]</sup>.然而,环氧树脂无规分子链振动引起的严重声子散射导致其具有低的导热系数( $\approx 0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ),在热循环过程中易导致界面分层和器件失效,这极大地限制了它们在新一代电子器件封装中的应用<sup>[9]</sup>.

通过导热网络的合理设计制备高导热性的复合材料是一个前沿的科学问题<sup>[10-12]</sup>.例如,Shen等<sup>[13]</sup>通过三维导热网络的构筑加速了声子传输速度将导热性提高了300%.Ma等<sup>[14]</sup>通过磁场诱导优化氮化硼纳米片在聚合物基体中的取向排列将导热系数提高了4.5倍.尽管科研人员在导热环氧树脂封装材料方面已经做了大量的创新工作,然而忽略了一个关键问题,导热填料的加入会导致固化收缩与放热膨胀系数失配,最终不可避免地引起强且无规的残余应力<sup>[15]</sup>.此外,电子设备运行过程中的急剧温度波动、高频振动载荷、高压电场等工况下材料内应力与损伤进一步不断累积,导致封装失效引发灾难性后果<sup>[16]</sup>.

经过不断地摸索总结,发现消除残余应力的

高分子复合材料与自修复材料专辑; 2025-09-02收稿, 2025-09-26录用, 2025-11-12网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52173112, 52373116)和天府永兴实验室(项目号 2023KJGG11)资助.

<sup>†</sup> 共同第一作者.

<sup>\*</sup> 通信联系人, E-mail: xxzwwh@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25231; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7470

最有效方式是将材料加热至玻璃化转变温度( $T_g$ )以上触发分子链的运动从而克服由于加工过程中由非平衡态构象产生的弹性储能<sup>[17]</sup>,但面临的问题在于,尽管在 $T_g$ 以上残余应力可被有效释放,在热固性塑料冷却过程中,也会产生由温度分布不均匀引起分子链局部拉伸和压缩,导致残余应力的再次产生<sup>[18]</sup>.近年来,基于可解离-重构特性的动态键构建的共价自适应网络(CANs)为实现环氧树脂内应力释放提供了一个新的思路.大量实验已经证明,动态键介导的基团与侧链运动在远低于 $T_g$ 的温度下仍然存在,这使得在低温玻璃态下主链被冻结情况下局部键的交换成为可能<sup>[19-21]</sup>.

本研究以商用大宗环氧树脂为基体,以一维大长径比的碳纳米管与二维三氧化二铝微球互配构筑三维导热CANs网络,通过动态共价键与氢键的协同作用在粘接强度的提升的同时实现了环氧树脂内应力的释放.所制备的导热环氧树脂具有优异的粘附强度、可再加工性、高效导热散热及耐老化性能.本研究有望为开发低残余应力多功能电气封装环氧树脂提供新思路.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

环氧树脂E44和环氧树脂E51购自上海麦克林生化科技有限公司;酚醛胺(T-31)环氧树脂固化剂和593环氧树脂固化剂购自广州穗欣化工有限公司;1,4-苯二硼酸(98%)、2,2-双(羟甲基)丙酸(98%)、正丁醇(99.5%)、乙醇(99.7%)、乙酸乙酯(99.9%)、三氧化二铝(200~300目)和碳酸二甲酯(99%)购自上海泰坦科技股份有限公司;碳纳米管购自山东大展纳米材料有限公司.所有试剂未经纯化直接使用.

### 1.2 动态固化剂BDCB的合成

将2.68 g 2,2-双(羟甲基)丙酸溶解在50 mL乙醇中,然后将1.66 g 1,4-苯二硼酸缓慢滴加至体系中,在室温下搅拌24 h.随后通过抽滤除去溶剂,得到白色粉末固体,用乙醇洗涤3次并在60 °C的烘箱中干燥24 h.

### 1.3 导热环氧树脂的合成

以动态交联:共价交联=1:6(摩尔比)为例,首先将8.1 g E44、8.1 g E51、24.3 g 三氧化二铝、0.1 g 碳纳米管、20.1 g 碳酸二甲酯、26.8 g 正丁

醇和1.7 g 乙酸乙酯搅拌分散.随后加入4.6 g T-31固化剂、4.6 g 593固化剂和2.8 g 的动态固化剂BDCB搅拌均匀后放入80 °C烘箱固化8 h.

### 1.4 表征和测试

傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)测试使用美国Nicolet公司,Nicolet is50型傅里叶红外光谱仪.用红外衰减全反射法(ATR)测试样品,测试范围为500~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描32次,室温下进行测试.

温度相关傅里叶变换红外光谱测试使用美国Nicolet公司傅里叶变换光谱仪,配备自制的原位池(可编程加热装置)进行温度相关傅里叶变换红外光谱实验.样品夹在两块氟化钙窗片之间,以5 °C/min的升温速率从30 °C升至180 °C.仪器每隔5 °C采集1个数据点.实验过程中,样品由高纯氮气(200 mL/min)保护.为获得高信噪比,所有傅里叶变换红外光谱均在4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 范围内,以4  $\text{cm}^{-1}$ 的分辨率采集20次.

粘接性能测试:在室温下,用美国Instron-5560万能试验机以50 mm/min的速度测量的粘接性能.将2 cm × 2 cm × 1 mm的树脂置于两个重叠的铁板(2 cm × 7.5 cm)之间制成搭接接头.

核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR):使用布鲁克AVANCE III HD 400 MHz波谱仪在室温下对样品进行测试(溶剂:氘代二甲基亚砷(DMSO- $d_6$ )).

导热系数测试:通过闪射法测量了(LFA 467 NanoFlash, Netzsch)材料的热导率.并根据以下公式计算得出:

$$K = \rho C_p \sigma \quad (1)$$

式中, $\rho$ 为材料的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), $C_p$ 为比热容( $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ),通过示差扫描量热法(DCS TA Instruments, Q2000)测试得出, $\sigma$ 为热扩散率,导热系数单位为 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .纯环氧树脂热扩散系数0.389  $\text{mm}^2/\text{s}$ ,比热容为0.517  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ .热扩散系数分别为1.636与1.701  $\text{mm}^2/\text{s}$ ,比热容为1.285与1.156  $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ .所有数据测量3次后取平均值.

散热性能测试:将环氧树脂涂在长度1 m、质量6.4 kg的玻纤增强的不饱和聚酯管道内壁,保持树脂厚度0.003 mm.将一根500 mm长,额定功率为500 W的石英加热管连接到调压器两端,再放置于管道内,用动圈式调压器调节石英加热管式两端电压大小从而控制加热管的温度.用热电偶测量不同位置的温度以验证散热性能.

**残余应力测试:** 采用静态电阻应变仪(MJY-1, 上海华东电子仪器厂)与应变片(EA-060062AP-120/L, VPG-MM)测试. 用环氧树脂黏合剂将应变片贴装于钢环内侧, 钢环和外框置于铝培养皿内, 并用环氧树脂固定防止其移动. 将整个装置置于恒温环境中. 将环氧树脂按比例混合后, 铸于钢环和外框之间的空腔内在 60 °C 下固化. 采用静态电阻应变仪记录固化过程和降温过程的应变变化, 并通过下列公式计算内应力  $P$ :

$$P = Ed\delta/r \quad (2)$$

式中,  $P$  为内应力,  $E$ ,  $d$ ,  $r$  和  $\delta$  分别为钢环的拉伸模量(MPa)、厚度(mm)、内径(mm)和应变.

**扫描电子显微镜:** 采用扫描电子显微镜观察(JSM-5600, JEOL, Japan)材料表面形态. 用镊子直接将材料在液氮中脆断获得层截面的 SEM 样品, 然后在成像前对样品进行溅射镀金.

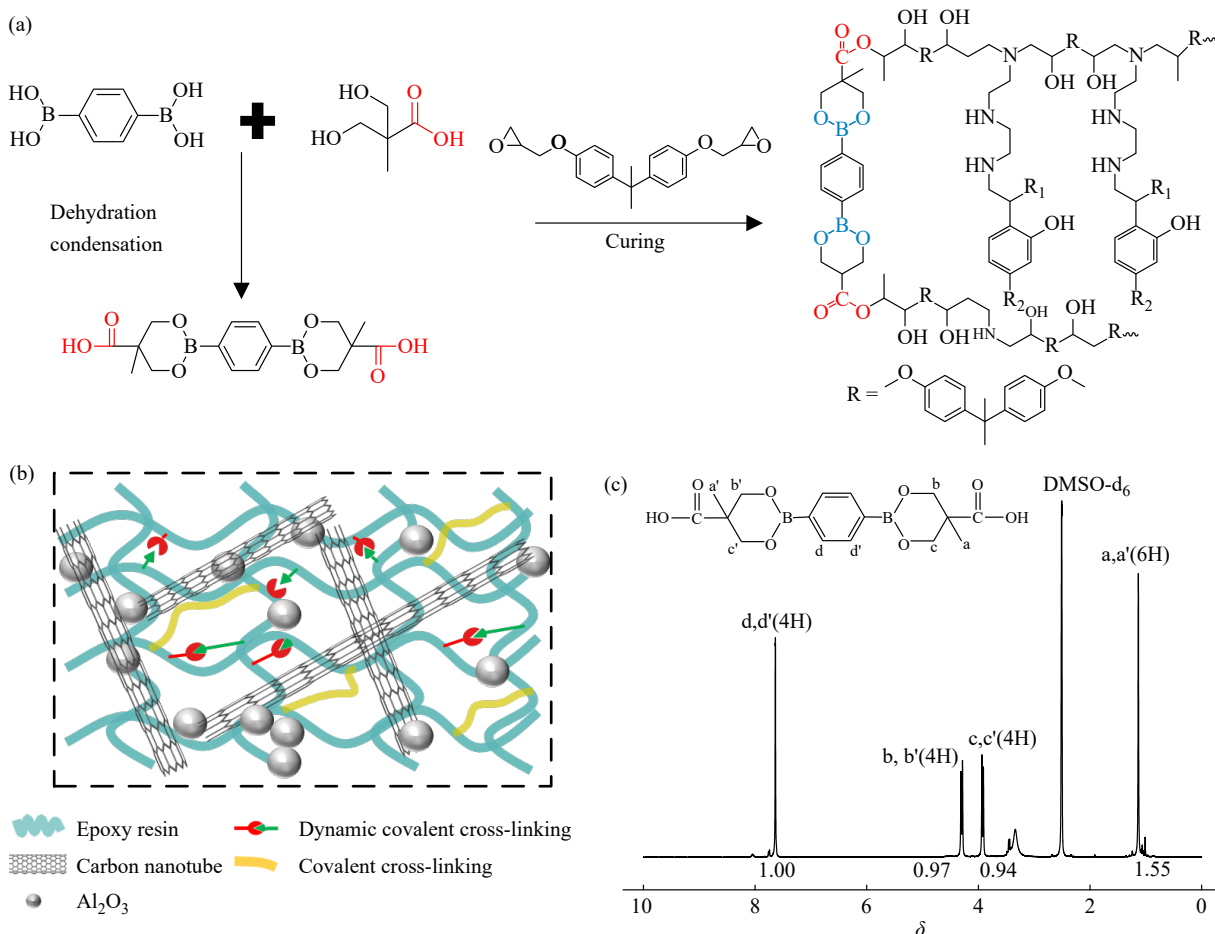
**透射电子显微镜:** 使用透射电子显微镜(JEOL JEM-100CX, Japan)观察碳纳米管的粒径, 将碳纳米管分散在乙醇后涂在铜网上挥发后进行测试.

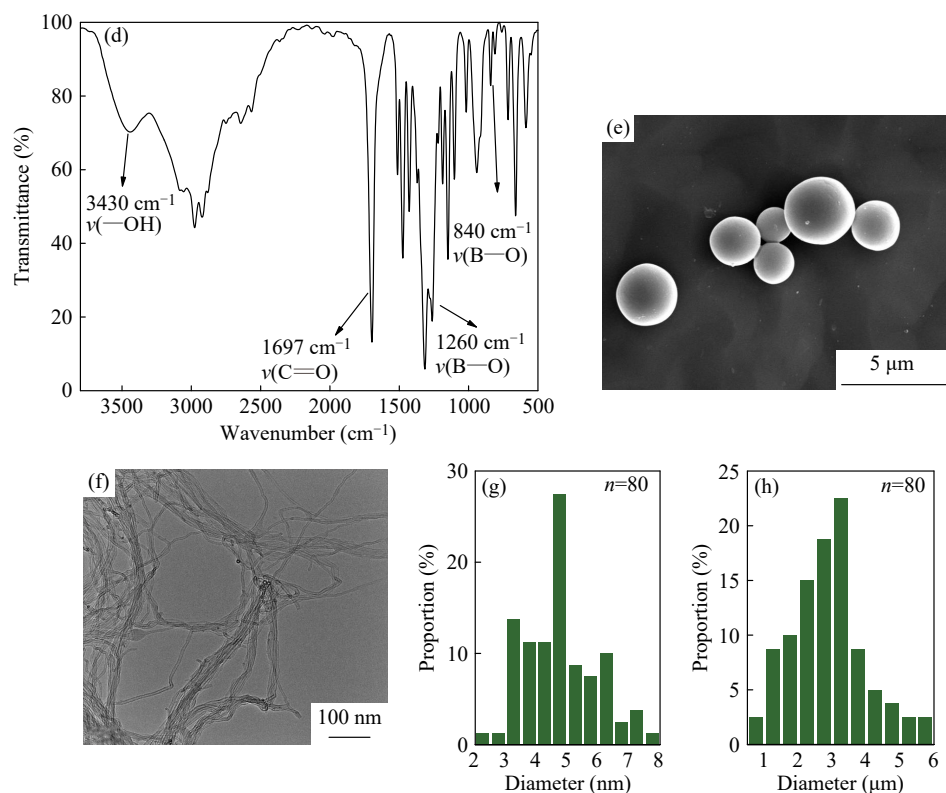
**高过载测试:** 采用分离式霍普金森压杆(SHPB)系统对材料进行了高应变率加载实验, 该系统由气枪、冲击杆、入射杆、传动杆、两个应变片和数据采集系统组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂 CANs 网络结构设计

如图 1(a)所示, 利用 2,2-双(羟甲基)丙酸中的伯羟基作为二醇单元与 1,4-苯二硼酸中硼酸基团脱水缩合生成含硼酸酯的产物, 且两端带有的羧基可作为环氧树脂的交联剂(BDCB). 与其他类别的动态共价键(如氨基甲酸乙酯、亚胺键)相比, 在体系中选择硼酸酯键, 是由于他们动态交换所需温度低、速率高、交换过程中的副反应最小且对于环氧树脂的固化不造成影响<sup>[19]</sup>. 我们利用大宗环氧树脂 E44、E51 与 2 种胺类化合物(酚醛胺 T310 与脂肪胺 T593)来合成环氧树脂. 利用二维球形三氧化二铝与一维碳纳米管互配构筑三维导热网络(图 1(b)). 通过改变 BDCB 与 T310 或 T593 之间的比例, 同时保持反应基团数量和环





**Fig. 1** (a) Synthesis route to BDCB; (b) Schematic diagram of epoxy resin system design; (c)  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of BDCB; (d) FTIR spectrum of BDCB. (e) SEM image of aluminum oxide; (f) TEM image of carbon nanotubes; (g) Size distribution of carbon nanotubes; (h) Size distribution of aluminum oxide.

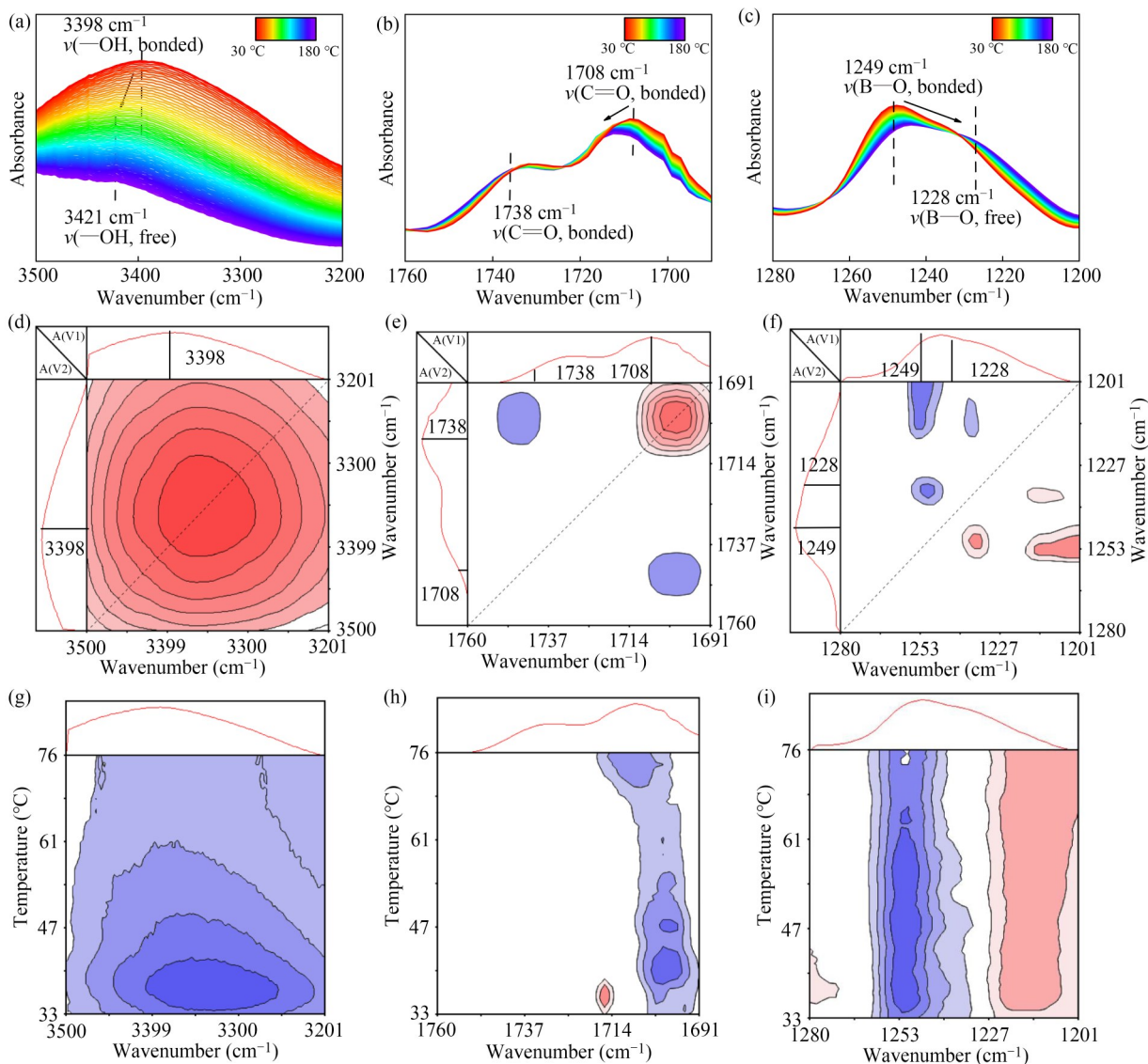
氧基团之间的化学计量平衡, 制备了一系列环氧树脂样品. 为了验证 DBCB 的成功合成, 通过  $^1\text{H-NMR}$  确认其结构<sup>[22]</sup>. 如图 1(c) 所示,  $\delta=7.6$  的峰对应于苯环上的峰,  $\delta=4.3$  和  $3.9$  左右的峰对应于硼酸酯键邻位亚甲基的峰,  $\delta=1.1$  左右的峰对应于甲基的特征峰. 根据谱图中特征峰积分面积也证实了 DBCB 的成功合成. 如图 1(d) 所示, DBCB 的红外光谱中, 波数为  $3430\text{ cm}^{-1}$  的峰对应于  $\text{-OH}$  的伸缩振动强度,  $1697\text{ cm}^{-1}$  的峰对应于  $\text{C=O}$  的吸收峰,  $1260$  和  $840\text{ cm}^{-1}$  的峰分别对应于  $\text{B-O}$  的伸缩振动与  $\text{B-OH}$  的面外弯曲振动<sup>[23]</sup>. 同时, 位于  $1450\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  的几个特征峰对应于苯环的弯曲振动, 上述的结果均证明了 BDCB 的成功合成, 为下一步和环氧树脂的开环反应引入硼酸酯键提供了基础. 同时对原料三氧化二铝粉末与碳纳米管的微观形貌进行了观察 (图 1(e) 和 1(f)) 并进行了尺寸分布分析 (图 1(g); 图 1(h)), 发现碳纳米管的直径大多分布在  $4\sim 6\text{ nm}$  区间内, 氧化铝的直径主要分布在  $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$  之间.

为了更清晰地了解反应体系内的超分子相互作用, 使用温度依赖性 FTIR 和广义二维相关光

谱 (2DCS) 相结合进行了测试. 如图 2(a)~2(c) 所示, 在  $30\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$  的加热过程中,  $3398\text{ cm}^{-1}$  的峰归属于  $\text{-OH}$  的峰蓝移至  $3421\text{ cm}^{-1}$ . 随着温度的上升, 位于  $1708\text{ cm}^{-1}$  归属于  $\text{C=O}$  的峰也蓝移至  $1738\text{ cm}^{-1}$ . 而  $1249\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{B-O}$  动态键的峰红移至  $1228\text{ cm}^{-1}$ , 并且强度在不断降低. 这证明超分子键在升温过程中不断运动, 从而有利于材料的内应力释放 (图 2(d)~2(f)). 此外, 利用移动窗口二维相关光谱 (PCMW2D) 显示了体系中超分子键精确的解离温度. 如图 2(h) 和 2(i) 所示, 不同的超分子键解离温度主要集中在  $30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$  之间. 这些结果表明, 高密度的多个超分子键可以在低温下解离和重构, 使复合材料可以在低温下实现残余应力的释放.

## 2.2 黏附性能与导热散热性能

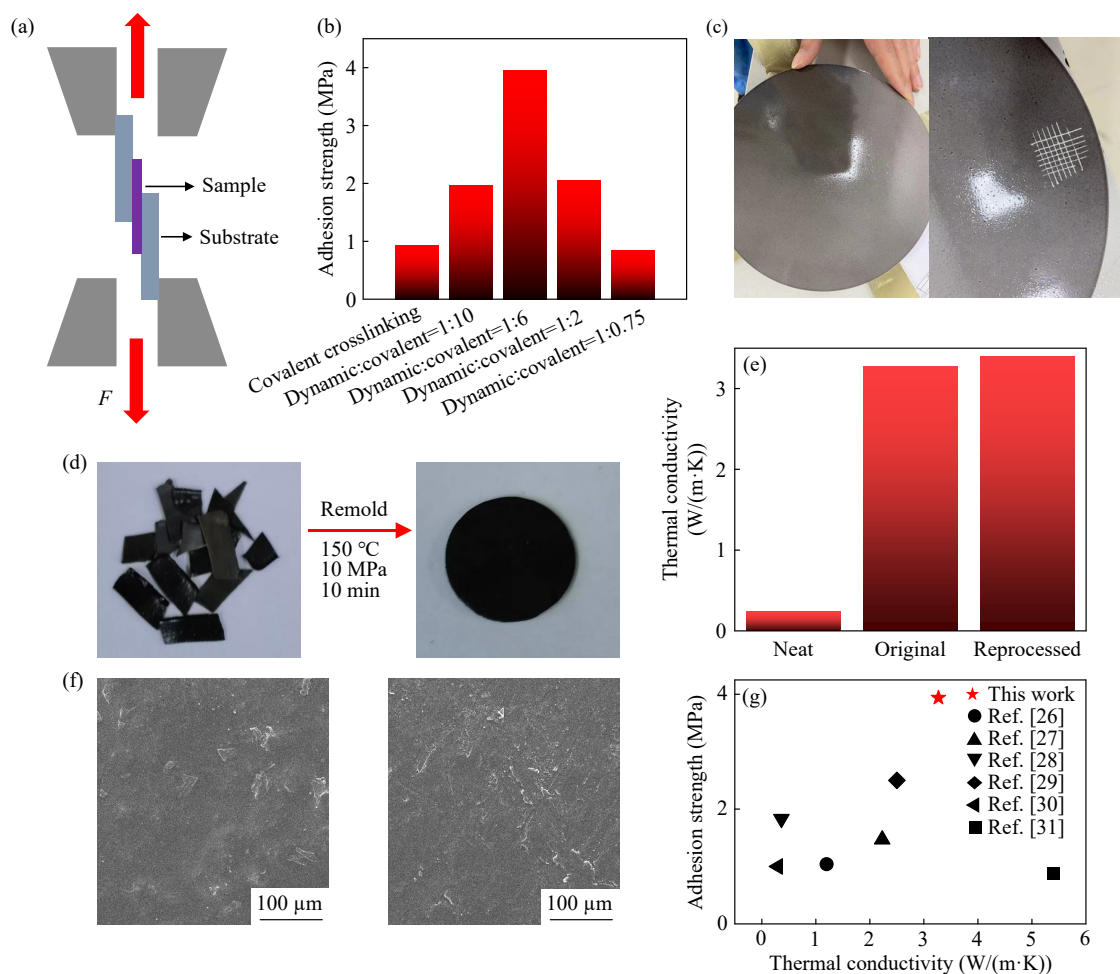
由于电子器件在使用过程中经常会受到外力冲击从而导致界面的脱黏从而导致器件整体失效, 因此对环氧树脂进行黏附性能的测试很有必要. 如图 3(a) 所示, 我们将样品夹在 2 个铁板基材中间固化后通过拉伸来评估其黏附强度. 完全无 CANs 网络结构的共价交联的环氧树脂的剪切



**Fig. 2** (a–c) Temperature-dependent FTIR spectra upon heating from 30 °C to 180 °C; (d–f) Synchronous generalized 2D correlation spectra; (g–i) Asynchronous generalized 2D correlation spectra.

强度仅为0.93 MPa，而加入动态硼酸酯键后剪切强度最高可达到3.94 MPa，这是由于多重的超分子键相互作用增加了体系的黏附性能(图3(b))<sup>[24]</sup>。如图3(c)所示，导热环氧树脂还表现出优异的喷涂加工性能，喷涂固化后表面均匀有光泽。采用画格法测试其对基材的附着强度，在划格漆表面无卷边、起皱等现象，表面附着力为0级，这表明其具有极高的附着强度。且与纯的环氧树脂相比，导热系数从0.24 W/(m·K)急速增长到3.27 W/(m·K)<sup>[25]</sup>。由于在环氧树脂共价交联的体系中引入丰富的超分子相互作用，这种超分子相互作用在高温下的快速解离和低温下的键合能够使得环氧树脂分子链拓扑重排，从而使环氧树脂

网络能够进行热再加工。如图3(d)所示，再加工前后样品表面均匀，无相分离。其截面的微观形貌也没有发生明显的变化(如图3(f))；导热的功能也表现出恢复的特性。如图3(e)所示，所设计的环氧树脂的导热系数相比无填料的纯环氧涂层有显著上升。同时再加工后导热系数相比加工前有细微提升，这可能是温度升至 $T_g$ 以上后的加热加压消除了材料内部一些由于前期固化时溶剂挥发或固化收缩等所产生的内应力微裂纹。温度升高与较高的压力促进了环氧材料内填料的重新均匀分布，打破填料的部分团聚，从而构建出了更高效，更连续的导热通路。与近期发表的其他文章相比，本工作的导热环氧树脂在导热系数和



**Fig. 3** (a) Schematic diagram of adhesion test; (b) Adhesion strength of epoxy resin; (c) Large-scale coating of epoxy resin and grid test method; (d) Remolding under hot pressing conditions; (e) Thermal conductivity of neat epoxy resin; before and after reprocessing; (f) SEM images before and after reprocessing; (g) Comparison with other recent work.

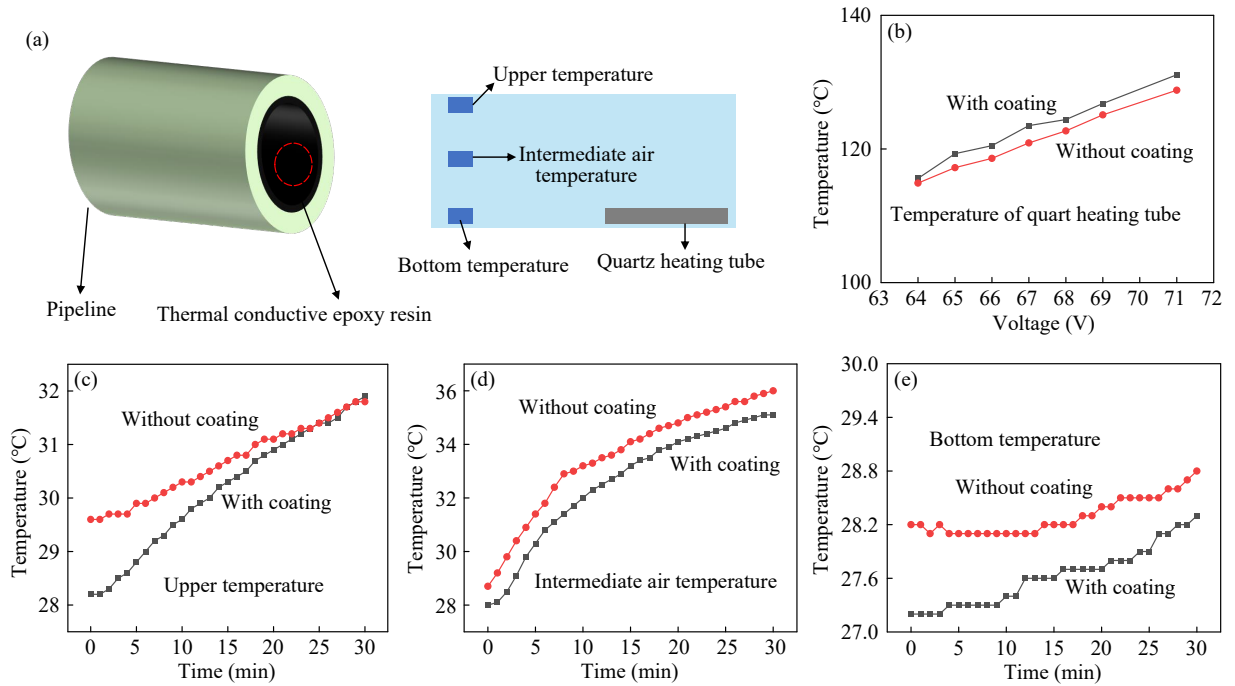
黏附强度之间取得了很好的平衡(图3(g))<sup>[26-32]</sup>.

如图4(a)所示, 将上述的导热环氧树脂喷涂在一个玻璃钢管道内部用于模拟实际应用过程中的导热散热性能. 采用3个热电偶分别测试FRPT管材内部空气温度、上下内壁温度用于评估性能. 如图4(b)所示, 随着电压的升高石英管生热功率增加, 其表面温度快速上升. 但无导热环氧树脂的内的石英管温度始终比导热型管材内的石英管温度要低. 初步推测为, 加入导热环氧树脂之后整体管道散热性能好, 其内部石英管热补偿功率大, 导致温度较高. 如图4(c)~4(e)所示, 加入导热环氧树脂后, 无论是内部空气温度、上下内壁温度都表现出明显的降低. 这说明导热环氧树脂提高了管壁的轴向导热能力, 使热量更快沿管壁传递. 同时也提高了外壁对环境的散热, 使得热量会更快散失到环境中最后表现出宏观的温度的降低.

### 2.3 应力释放与耐久性

为了解固化过程中残余应力的产生及变化情况, 利用应变片精确测量所产生残余应力<sup>[33]</sup>. 如图5(a)所示, 首先将应变片贴装于钢环内侧后固定, 之后60 °C下将环氧树脂浇筑在空腔中固化并计算得到内应力. 如图5(b)所示, 完全共价交联的环氧树脂在固化过程中残余应力不断增大后趋于平稳, 这表明在固化过程中会由于不均匀的收缩所产生残余应力. 而加入超分子键的环氧树脂一开始表现出与共价交联的环氧树脂类似的内应力产生行为, 但是整体内应力远远低于共价交联的环氧树脂. 这是由于在固化的情况下, 完全共价交联的环氧树脂链段的运动在玻璃态下是处于冻结状态, 而动态硼酸酯键可通过拓扑重排来实现残余应力的释放(图5(c)).

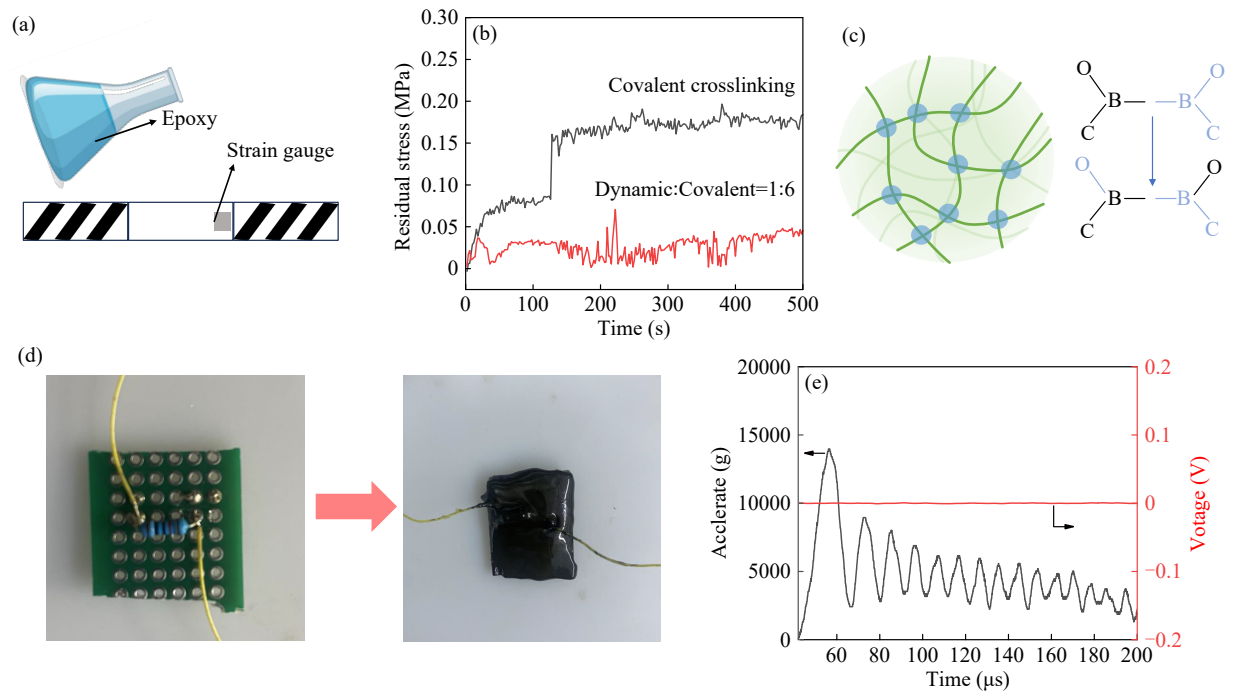
为评估其在实际应用条件下的性能, 利用所设计环氧树脂进行电子封装后进行了高过载实验

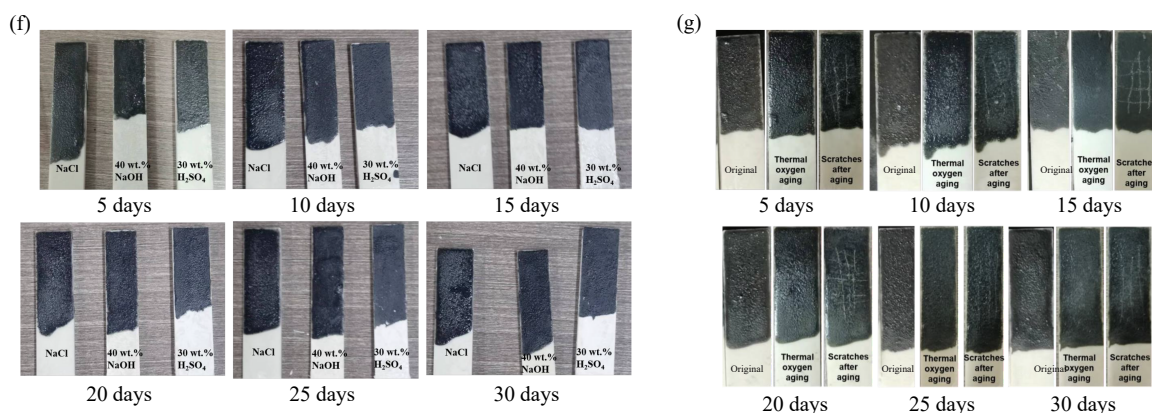


**Fig. 4** (a) Diagram of the heat dissipation test; (b) The temperature of the heated quartz tube; (c) Upper temperature in the testing system; (d) Intermediate air temperature in the testing system; (e) Bottom temperature in the testing system.

(图 5(d)). 如图 5(e)所示, 过载值高达  $1 \times 10^4$  g 的内部电子器件也依旧保持良好的稳定性, 电压没有明显的变化. 另外, 环氧树脂在使用过程中不可避免会存在与酸碱盐溶液的接触, 因此通过采用 NaCl 盐溶液、40 wt% 氢氧化钠(NaOH)溶液、30 wt% 硫酸( $H_2SO_4$ )溶液模拟其耐腐蚀性能. 将环氧树脂浇筑在玻璃钢板材上固化后将样品浸入并

记录样品表观形态变化. 如图 5(f)所示, 可以观察到在溶剂腐蚀后所有样条均无明显变化, 未出现生锈、起泡、变色、开裂、溶胀、软化等现象. 另外, 通过在 90 °C 加速热氧老化条件下每隔 5 天取出样品并记录样品表观形态变化<sup>[34]</sup>. 如图 5(g)所示, 观察到在热氧老化后所有样条均无明显变化. 采用划痕法观察到热氧老化前后涂料硬





**Fig. 5** (a) Schematic diagram of epoxy resin residual stress test; (b) Residual stress results of epoxy resin; (c) Schematic diagram of dynamic key topology rearrangement; (d) Digital photos before and after electronic packaging epoxy coating; (e) The voltage change value across the resistor in the high-load experiment; (f) Tests of the solvent resistance of epoxy resin; (g) Accelerated aging test of epoxy resin.

度、粘附性等性质未变化. 这表明, 所制备的环氧树脂具有优异的耐久性, 在各个领域内均有较广泛的应用前景.

### 3 结论

以结构设计为基础, 以一维大长径比的碳纳米管与二维三氧化二铝微球互配, 构筑了三维导热 CANs 网络, 通过简单的一锅法合成了动态硼

酸酯键和氢键的环氧树脂. 结果表明, 得益于动态硼酸酯键和氢键的协同作用, 环氧树脂的黏附强度提升 4.24 倍并且再加工后性能功能仍保持稳定. 由于 CANs 相互作用的拓扑重排及局部解离和键合可以大幅度降低环氧树脂中残余应力(降低 75.1%). 本研究所设计的环氧树脂为可应力释放多功能电气封装材料提供思路和灵感.

### REFERENCES

- 1 Wu, K.; Dou, Z. L.; Deng, S. B.; Wu, D.; Zhang, B.; Yang, H. B.; Li, R. L.; Lei, C. X.; Zhang, Y. Z.; Fu, Q.; Yu, G. H. Mechanochemistry-mediated colloidal liquid metals for electronic device cooling at kilowatt levels. *Nat. Nanotechnol.*, **2025**, 20(1), 104–111.
- 2 Zhao, X. L.; Li, L. Y.; Li, Y. D.; Zeng, J. B. Biobased thermoset sandwiched composites enabled by dynamic covalent chemistry for electrical insulation, EMI shielding, and thermal management. *SusMat*, **2025**, 5(3), e70012.
- 3 Chen, Q.; Feng, J. B.; Xue, Y. J.; Huo, S. Q.; Dinh, T.; Xu, H.; Shi, Y. Q.; Gao, J. F.; Tang, L. C.; Huang, G. B.; Lei, W. W.; Song, P. G. An engineered heterostructured trinity enables fire-safe, thermally conductive polymer nanocomposite films with low dielectric loss. *Nanomicro Lett.*, **2025**, 17(1), 168.
- 4 Zhao, C. G.; Li, Y. F.; Liu, Y. C.; Xie, H. Q.; Yu, W. A critical review of the preparation strategies of thermally conductive and electrically insulating polymeric materials and their applications in heat dissipation of electronic devices. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2022**, 6(1), 27.
- 5 Hong, H.; Jung, Y. H.; Lee, J. S.; Jeong, C.; Kim, J. U.; Lee, S.; Ryu, H.; Kim, H.; Ma, Z. Q.; Kim, T. I. Anisotropic thermal conductive composite by the guided assembly of boron nitride nanosheets for flexible and stretchable electronics. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(37), 1902575.
- 6 Chen, Q.; Ma, Z. W.; Wang, M. C.; Wang, Z. Z.; Feng, J. B.; Chevali, V.; Song, P. G. Recent advances in nacre-inspired anisotropic thermally conductive polymeric nanocomposites. *Nano Res.*, **2023**, 16(1), 1362–1386.
- 7 Zhou, W. Y.; Wang, Y.; Kong, F. R.; Peng, W. W.; Wang, Y. D.; Yuan, M. X.; Han, X. P.; Liu, X. R.; Li, B. Advances in liquid crystal epoxy: molecular structures, thermal conductivity, and promising applications in thermal management. *Energy Environmental Mater.*, **2024**, 7(4), e12698.
- 8 Chen, Q.; Huo, S. Q.; Lu, Y. X.; Ding, M. M.; Feng, J. B.; Huang, G. B.; Xu, H.; Sun, Z. Q.; Wang, Z. Z.; Song, P. G. Heterostructured graphene@silica@iron phenylphosphinate for fire-retardant, strong, thermally conductive yet electrically insulated epoxy nanocomposites. *Small*, **2024**, 20(31), 2310724.

- 9 Fan, X. R.; Liu, Z.; Wang, S. S.; Gu, J. W. Low dielectric constant and highly intrinsic thermal conductivity fluorine-containing epoxy resins with ordered liquid crystal structures. *SusMat*, **2023**, 3(6), 877–893.
- 10 Xu, S. D.; Gu, S.; Pu, X. L.; Xiao, Y. F.; Lu, J. H.; Wang, Y. Z.; Chen, L. Reaction-induced phase separation towards *in situ* network in epoxy resins for simultaneously improving thermal conductivity and fire safety. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 247, 110326.
- 11 Du, Y. K.; Shi, Z. X.; Dong, S.; Jin, H.; Ke, X.; Zhao, P.; Jiang, B. B.; You, F. Recent progress in fabrication and structural design of thermal conductive polymer composites. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(3), 277–291.
- 12 Chen, Q.; Wu, J. P.; Wang, S. C.; Zhu, K. J.; Wang, Y. X.; Wang, T. L.; Zeng, X. S.; Xu, H.; Zheng, R. H.; Huang, G. B.; Sun, Z. Q.; Zhao, Y.; Song, P. G. Low-cost, scalable, thermally conductive polymer nanocomposite films for dual-mode battery thermal management. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2026**, 254, 145–155.
- 13 Li, M. D.; Shen, X. Q.; Chen, X.; Gan, J. M.; Wang, F.; Li, J.; Wang, X. L.; Shen, Q. D. Thermal management of chips by a device prototype using synergistic effects of 3-D heat-conductive network and electrocaloric refrigeration. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 5849.
- 14 He, Y. F.; Kuang, F. X.; Che, Z. X.; Sun, F. Y.; Zheng, K.; Zhang, J. N.; Cao, X. Y.; Ma, Y. M. Achieving high out-of-plane thermal conductivity for boron nitride nano sheets/epoxy composite films by magnetic orientation. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2022**, 157, 106933.
- 15 Li, Q.; Weinell, C. E.; Kiil, S. Curing-induced internal stress in epoxy coatings: effects of epoxy binder, curing agent, filler, initial solvent concentration, curing temperature, and relative humidity. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 173, 107175.
- 16 Chen, Q.; Wang, Z. Z. A copper organic phosphonate functionalizing boron nitride nanosheet for PVA film with excellent flame retardancy and improved thermal conductive property. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2022**, 153, 106738.
- 17 Wu, K. N.; An, D. X.; Zhang, Z. L.; Zhao, G.; Cui, C. H.; Zhou, F. S.; Li, J. Y. Relief of residual stress in bulk thermosets in the glassy state by local bond exchange. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(9), 2300735.
- 18 Abiko, K.; Kato, Y.; Hohjo, H.; Kishida, Y.; Sudo, E. Raman imaging of residual stress distribution in epoxy resin and metal interface. *J. Raman Spectrosc.*, **2020**, 51(1), 193–200.
- 19 Wu, W. X.; Feng, H. J.; Xie, L. L.; Zhang, A. Y.; Liu, F.; Liu, Z. H.; Zheng, N.; Xie, T. Reprocessable and ultratough epoxy thermosetting plastic. *Nat. Sustain.*, **2024**, 7(6), 804–811.
- 20 Wang, Y. Y.; Shu, R.; Zhang, X. X. Strong, supertough and self-healing biomimetic layered nanocomposites enabled by reversible interfacial polymer chain sliding. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(23), e202303446.
- 21 武彤, 何柳, 郑丹丹, 吴小玲, 罗伟昂, 袁丛辉, 戴李宗. 动态硼酸酯键管控邻苯二酚基团与功能黏附性高分子设计. *高分子学报*, **2022**, 53(7), 796–811.
- 22 Luo, Z. Y.; Yang, B.; Liu, F. Q.; Pan, X. J.; Zeng, Y. N. Recoverable rosin-based epoxy vitrimers with robust mechanical properties and high thermostability. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(10), 8670–8678.
- 23 Zhou, B.; Yang, X.; Liu, J. Z.; Lan, L. D.; Lu, H.; Wang, Y. Y.; Wei, Z. B.; Zhang, X. X. Jellyfish-inspired self-healing luminescent elastomers based on borate nanoassemblies for dual-model encryption. *Nano Lett.*, **2024**, 24(26), 8198–8207.
- 24 Li, X. K.; Liu, J. Z.; Guo, Q. Q.; Zhang, X. X.; Tian, M. Polymerizable deep eutectic solvent-based skin-like elastomers with dynamic schemochrome and self-healing ability. *Small*, **2022**, 18(19), 2201012.
- 25 Chen, Q.; Ma, Z. W.; Wang, Z. Z.; Liu, L.; Zhu, M. H.; Lei, W. W.; Song, P. G. Scalable, robust, low-cost, and highly thermally conductive anisotropic nanocomposite films for safe and efficient thermal management. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(8), 2110782.
- 26 Zhang, C.; Cui, H. Z.; Guo, R. L.; Chen, S.; Li, W. P.; Han, Y.; Wang, S. T.; Jiang, Z. H.; Zeng, X. L.; Sun, R. Adhesion energy-assisted low contact thermal resistance epoxy resin-based composite. *Langmuir*, **2024**, 40(15), 8108–8114.
- 27 Wang, X. Q.; Cai, X. X.; Li, J. Y.; Zhou, R. X.; Gui, X. F.; Hu, J. W.; Lin, S. D. Bio-based eco-friendly coatings with multi-mechanism anticorrosion design and advanced thermal conductivity. *Corros. Sci.*, **2025**, 257, 113276.
- 28 Yue, C. E.; Zhao, L. W.; Guan, L. Z.; Zhang, X. R.; Qu, C. Y.; Wang, D. Z.; Weng, L. Vitrimeric silicone composite with high thermal conductivity and high repairing efficiency as thermal interface materials. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 620, 273–283.
- 29 Zhang, X.; Long, C.; Zhu, X. B.; Zhang, X. L.; Li, J. Z.; Luo, J.; Li, J. C.; Gao, Q. Preparation of strong and thermally conductive, spider silk-inspired, soybean protein-based adhesive for thermally conductive wood-based composites. *ACS Nano*, **2023**, 17(19), 18850–18863.
- 30 Kumar, R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Study on epoxy resin-based thermal adhesive filled with hybrid expanded graphite and graphene nanoplatelet. *SN Appl. Sci.*, **2019**, 1(2), 180.

- 31 Wang, S.; Zhang, J. H.; Yang, P.; Zheng, W. H.; Wang, R. L.; Zhang, R. Y.; Bai, Y. P.; Meng, L. H.; Sun, S. Thermal interface materials with excellent flexibility and adhesion *via* chain segment structure design. *Polym. Compos.*, **2025**, doi: 10.1002/pc. 70140.
- 32 Anoop, V.; Sankaraiah, S.; Chakraborty, S.; Mary, N. L. Enhanced mechanical, thermal and adhesion properties of addition cured polydimethylsiloxane nanocomposite adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2022**, 117, 103177.
- 33 Pashaie, R.; Shokrieh, M. M.; Vahedi, M.; Mirzaei, A. H.; Akbari, S. A comparative study of residual stress measurement of laminated composites using FBG sensor, DIC technique, and strain gauge. *Opt. Quantum Electron.*, **2024**, 56(11), 1790.
- 34 Huang, Z.; Cui, Q. K.; Yang, X.; Wang, F. F.; Zhang, X. X. An evaluation model to predict microplastics generation from polystyrene foams and experimental verification. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 446, 130673.

## Research Article

## Investigation into Stress Relief of Epoxy Resin Packaging Materials Based on Covalent Adaptable Networks Rearrangement

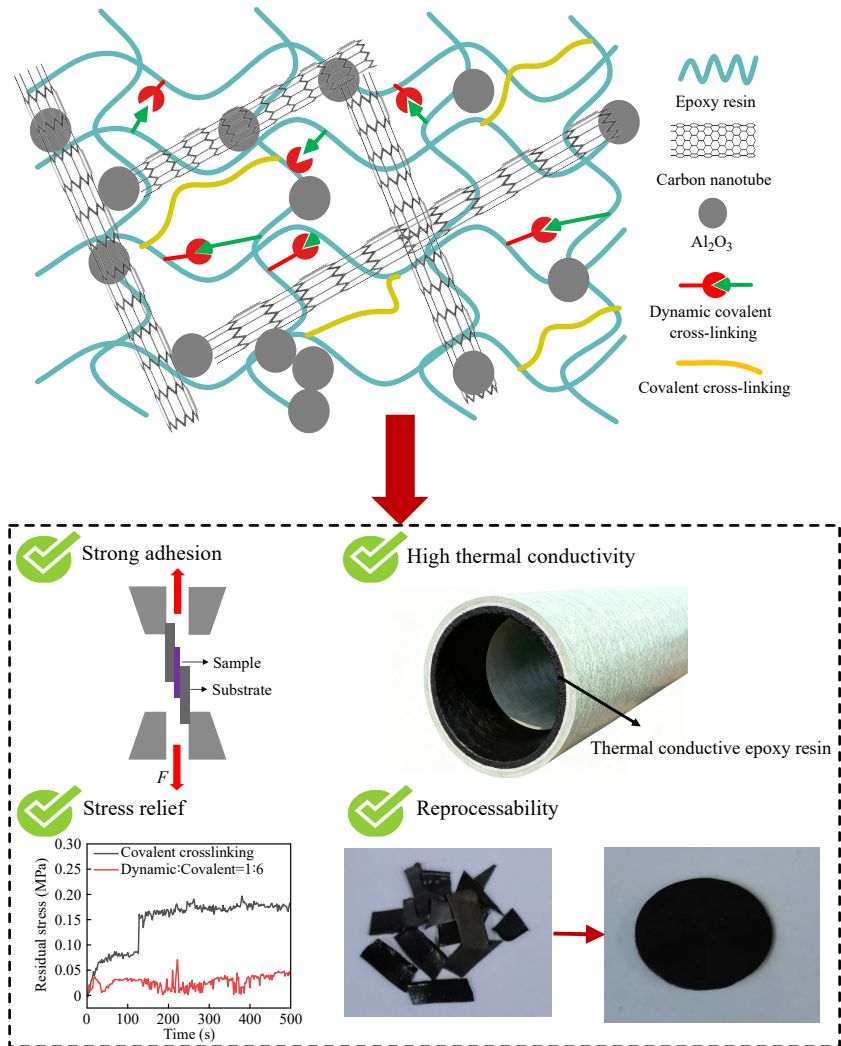
Bo Zhou, Zhi-hao Wang, Peng Zhou, Xin-xing Zhang\*

(Polymer Research Institute, National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** In the 5G era, the high integration and miniaturization of high-power electronic devices require packaging materials to possess excellent thermal conductivity, strong adhesion, and efficient stress release capabilities. However, traditional epoxy resins suffer from the problem of internal stress accumulation due to their highly cross-linked network, which leads to device failure and severely restricts the development of high-end equipment. To address this issue, based on the dynamic topological rearrangement characteristics of covalent adaptive networks (CANs), we designed a high thermal conductivity epoxy resin packaging material with efficient stress release capabilities starting from the molecular structure design. By synergistically matching one-dimensional carbon nanotubes with two-dimensional aluminum oxide microspheres, a three-dimensional thermal conduction network was successfully constructed, significantly enhancing the thermal conductivity of the material. The dynamic covalent bonds and multiple hydrogen bonds introduced in the system produced a synergistic effect, effectively releasing the internal stress of the epoxy resin while significantly enhancing its interface bonding strength and reprocessing performance. The results of high overload tests and environmental aging experiments demonstrated that this material still exhibits excellent service reliability under harsh conditions. This research provides a new design concept for the development of a new generation of high-performance electronic packaging materials.

---

\* Corresponding author: Xin-xing Zhang, E-mail: xxzwwh@scu.edu.cn



**Keywords** Covalent adaptable networks, Epoxy resin, Stress relief, Electronic packaging, Heat conduction and dissipation