http://pmse.scu.edu.cn

导热绝缘高密度聚乙烯复合材料的制备与性能

王贯春[1]，李 瑶[2]，李吉祥[2]，周生态[2]，梁 梅[2]，邹华维[2]，邱邵宇[1]
（1. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室，四川 成都 610041；2. 四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：文中采用片层状绝缘导热六方氮化硼（h-BN）和高导热导电铜粉（Cu）复配填充来提升高密度聚乙烯（HDPE）的导热性能。控制导热填料总体积分数为30%，通过改变h-BN和Cu在HDPE中的复配比例，实现复合材料中导热网络通路的构建。扫描电镜结果表明，h-BN进入Cu粉无法占据的HDPE基体，起到桥梁作用。h-BN通过连接其周围的Cu粒子，促进了HDPE内部导热网络的形成与构筑。Hot Disk测试结果表明，随着h-BN/Cu比值增加，HDPE复合材料导热系数增大。当V(h-BN):V(Cu)≤1时，大片径h-BN_{30}/Cu体系的热导率高于小片径h-BN_{05}/Cu改性体系；与之相反，当V(h-BN):V(Cu)>1时，相对于大片径h-BN_{30}，小片径h-BN_{05}对复合体系热导率的贡献更明显。通过调控h-BN与Cu的含量，实现了在抑制导电网络形成的前提下大幅改善复合材料的导热性能。其研究工作为导热绝缘复合材料的设计制备提供参考。

关键词：高密度聚乙烯；氮化硼；铜粒子；导热网络；协同效应
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0039-08

随着电子产品朝着智能化、集成化方向迈进，电路元器件的组装密度更高，功率密度也更大。电子设备运行过程中会生热，热量积聚导致局部温度升高，轻则使设备运行不稳定、缩短使用寿命，重则有可能使某些部件失效。因此，如何及时快速散热，确保电子部件工作温度正常，是当前科研和工程领域孜孜以求的目标[1~4]。由于聚合物基体的本征热导率偏低（约0.1 W/(m·K)），不能满足电子设备因功率快速增长带来的散热需求，但其具有比重小、耐腐蚀和电绝缘等优势，还可以方便地模塑成型复杂几何形状的制件，因此，开展聚合物基导热复合材料的结构设计、制备及性能研究具有极为重要的意义[5~7]。

当前，制备高导热聚合物基复合材料的方法主要有2种：(1) 制备本征型导热聚合物材料。目前在本征型导热聚合物的研究制备方面虽已取得了一些成果，但其合成制备工序复杂，难以实现低成本、规模化应用[8,9]；(2) 通过高导热系数填料与聚合物基体共混复合来制备高热复合材料。本方法适用范围广、可设计性强，是目前主要采用的改性手段。例如，Fu等[10,11]系统研究了不同类型导热填料（如天然石墨、Cu、Al、ZnO、BN、Al_2O_3、金刚石、Ag粉）改性环氧树脂复合材料的导热性能。结果表明，片层状填料能够显著改善复合材料的导热性能，其次是球形填料、尖角形填料，说明填料形态结构会影响其在聚合物基体中导热通路的构建。然而，单一导热填料的加入对复合材料导热性能的提升有限，通过多种填料相互搭配，更易在复合材料内部形成导热通路[12]。Park等[13]将六方氮化硼（h-BN）和多壁碳纳米管（MWCNTs）引入聚苯硫醚（PPS）基体内，结果表明，h-BN和MWCNTs复配使用能够在材料内部构筑更为丰富的三维导热网络，进而显著改善其导热性能，PPS/h-BN 50%/MWCNTs 1%复合材料的热导率高达1.74 W/(m·K)，较纯PPS提升了461.3%。何强等[14]研究了CNTs的加入对Al_2O_3/硅橡胶复合材料的

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0060
收稿日期：2024-01-29
通讯联系人：邹华维，主要从事高性能及功能复合材料研究，E-mail: hwzou@163.com

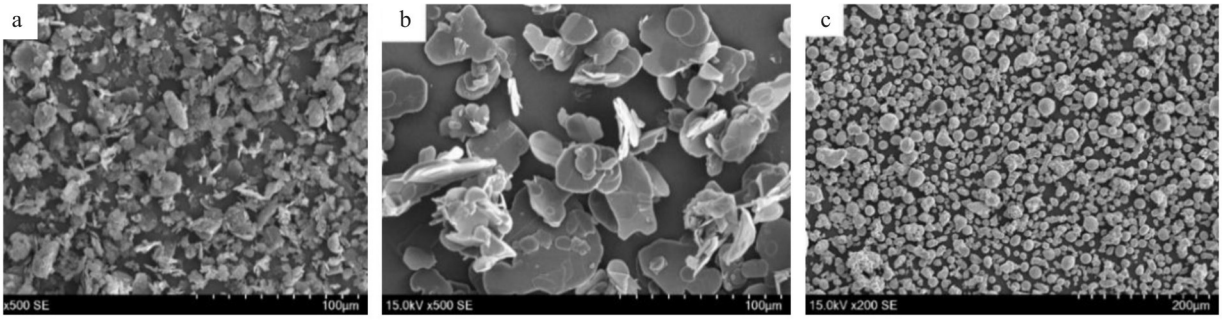


Fig. 1 Morphology of (a) h-BN (5 μm), (b) h-BN (30 μm) and (c) Cu powders

导热性能的影响，结果发现，随着CNTs含量的增加，复合材料的热导率增大，这与大长径比CNTs的引入能够与Al_2O_3产生协同导热作用有关。Guo等[15]报道了金属银粒子（Ag）和还原氧化石墨烯（rGO）改性聚酰亚胺（PI）复合材料的导热性能研究，当总填料质量分数为15%，rGO与Ag的配比为4: 1时，Ag/rGO/PI复合材料的导热系数为2.12 W/(m·K)。因此，上述研究说明不同形态结构导热填料的复配填充可以有效改善聚合物基复合材料的导热性能。

本文选取了片状绝缘导热h-BN和高导热导电铜粉（Cu）为导热填料，利用填料复配的方法来改善高密度聚乙烯（HDPE）的导热性能。研究利用Cu粉与h-BN复配来提高填料粒子的接触，增加导热通路数目，进而从宏观上提升复合材料的热导率。为了保证材料的电绝缘性能，Cu粉粒子的体积分数被控制在其导电逾渗阈值（<30%）之下[16]。本工作系统研究了h-BN与Cu这2种导热绝缘填料和导热导电填料的复配改性对HDPE复合材料导热性能、微观结构、动态力学性能等的影响，通过控制导电填料含量在其逾渗阈值之下，利用引入的第二绝缘导热填料粒子在复合材料内部构筑连续的导热通道网络结构，为高导热绝缘复合材料的结构设计及制备提供新的思路。

1 实验部分

1.1 主要原料

高密度聚乙烯（HDPE）：牌号5000S，熔融指数0.94 g/10 min，购自中国石油化工股份有限公司；雾化铜（Cu）粉：粒径325目，河南漯河市华通粉末新材料有限公司；h-BN：片径分别为5和30 μm，秦皇岛一诺高新材料开发有限公司。h-BN及Cu粉形貌如Fig.1所示。

1.2 样品制备

使用双辊开炼机（LRM-S-150，瑞典Labtech Engineering）进行熔融共混，制备了HDPE/Cu/h-BN导热复合材料。由于实验加工设备的限制，当填料体积分数超过30%后共混困难，难以制样，故实验控制导热填料总添加量为30%（体积分数）。本文所制备的Cu和h-BN在不同填充比例时的复合材料，其配方见Tab.1。

使用双辊开炼机进行熔融混合，前辊温度为165 ℃，后辊温度为160 ℃。雾化Cu粉于无水乙醇中洗涤、干燥后待用。按照配方比例称量各组分，先将HDPE粒料于双辊开炼机进行预热，然后待其完全熔融包辊后，加入Cu粉和h-BN粉，以1.2 mm辊距混炼6次，再以0.8 mm辊距薄通6次。所得共混物用平板硫化仪模压成型，压力设置为10 MPa，模压温度为190 ℃，时间5 min。

Tab. 1 HDPE/Cu/h-BN composites with a total filler volume fraction of 30%

Sample ID	φ(h-BN) /%	φ(Cu) /%	φ(HDPE)/%
1	7.5	22.5	70
2	10	20	70
3	15	15	70
4	20	10	70
5	22.5	7.5	70
6	30	0	70

1.3 测试与表征

1.3.1 热导率测试：采用Hot Disk热常数分析仪（Hot Disk 2500-OT，瑞典Thermtest公司）测量样品的导热系数，探头直径3.189 mm。样品厚度大于4 mm，且表面打磨光滑，保证与探头接触良好。

1.3.2　微观形貌表征:采用JSM-5900LV型扫描电子显微镜(JSM-5900LV,日本电子株式会社(JEOL))观察样品淬断面形貌,分析材料内部导热粒子的分布状况。样品表面经喷金处理,加速电压15 kV。

1.3.3　动态力学热分析:采用动态力学热分析仪(DMA,TA Q800型,美国TA公司)测量黏弹性材料的力学性能与时间、温度或频率的关系。测试采用三点弯曲模式,温度范围为−50～180 ℃,升温速率3 ℃/min,振动频率1 Hz。

1.3.4　动态流变性能分析:采用Bohlin Gemini 2000型旋转流变仪(Bohlin Gemini 2000,英国Malvern仪器有限公司)分析试样动态流变性能,以平板模式进行。测试采用应变控制模式,应变控制为1%,频率扫描范围0.01~100 Hz,测试温度为200 ℃。

1.3.5　体积电阻率测试:采用ZC 36型高阻计(ZST-121,北京中航时代仪器设备有限公司)测试样品的电阻率。测试电压10 V,通过式(1)计算材料的体积电阻率

$$\rho_v = R_x \frac{S}{t} \tag{1}$$

式中:ρ_v——被测材料绝缘电阻,Ω·cm;R_x——绝缘电阻测试结果,Ω;S——内电极圆柱面面积,21.237 cm^2;t——被测材料试样的平均厚度,mm。

2　结果与讨论

2.1　HDPE/Cu/h-BN复合材料的导热性能及微观结构

本文使用了不同粒径的5 μm(h-BN_{05})和30 μm(h-BN_{30})分别与Cu粉复配,制备了一系列不同填料配比的复合材料,并探讨其导热填料配比和h-BN片径对复合材料导热性能的影响。

Fig.2为固定填料体积分数为30%,h-BN与Cu在不同体积比下得到的复合材料热导率测试结果。可以发现,随着V(h-BN):V(Cu)比值增大,即h-BN含量升高,复合材料的热导率呈现上升趋势。分析认为,Cu粉为类球形粒子,其在复合材料内部形成导热通路的能力稍弱于片状h-BN。30% Cu粉填充复合材料的热导率为1.416 W/(m·K),用h-BN取代同等体积份数的Cu粉时,h-BN可以在复合材料内部形成更为丰富的导热通路(如Fig.3所示);h-BN的片径小于Cu粉直径,故可填充到Cu粒子间来构筑导热通道结构,提高复合体系的热导率。

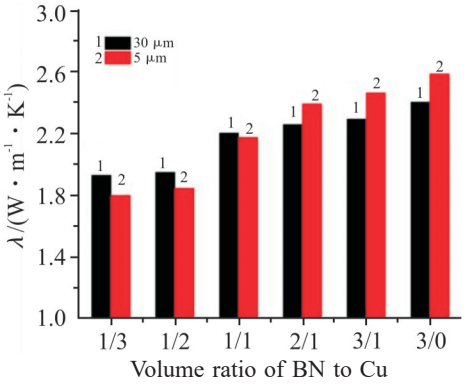


Fig. 2　Thermal conductivity of HDPE/Cu/h-BN composites

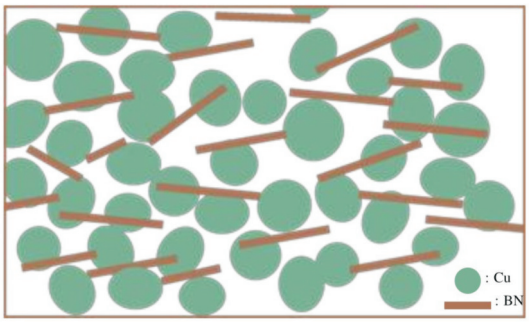


Fig. 3　Schematic illustration of thermal conductive pathways by hybrid loading of h-BN and Cu powders

h-BN的片径大小对复合体系热导率也有一定影响。5 μm的h-BN具有数量优势,30 μm的h-BN则具有更好的搭桥效果(Fig.3)。当V(BN):V(Cu)≤1时,Cu粒子间距较远,5 μm的h-BN处于Cu粒子间的HDPE内,无法在Cu粒子间起到桥梁作用;而30 μm的h-BN则可与邻近Cu粒子相互搭接,从而形成更完善的导热通路,提升复合材料热导率。当V(BN):V(Cu)＞1时,5 μm的h-BN具备数量优势,单位体积内导热粒子的数目更多,已经在Cu粒子间的HDPE内形成较为完善的导热通路,足以抵消30 μm的h-BN的搭桥优势。因此,h-BN_{05}/Cu复配体系的热导率高于h-BN_{30}/Cu复配体系的热导率。

当h-BN体积分数为30%时,以5 μm h-BN填充试样的热导率达到2.590 W/(m·K);而以30 μm h-BN填充试样的热导率仅为2.406 W/(m·K)。Fig.4(a)表明,当导热填料体积分数为30%时,填料粒子足以在复合材料内部构建完善的导热网络。在等体积填料体积分数(30%)时,大片径h-BN的优势体现在其在

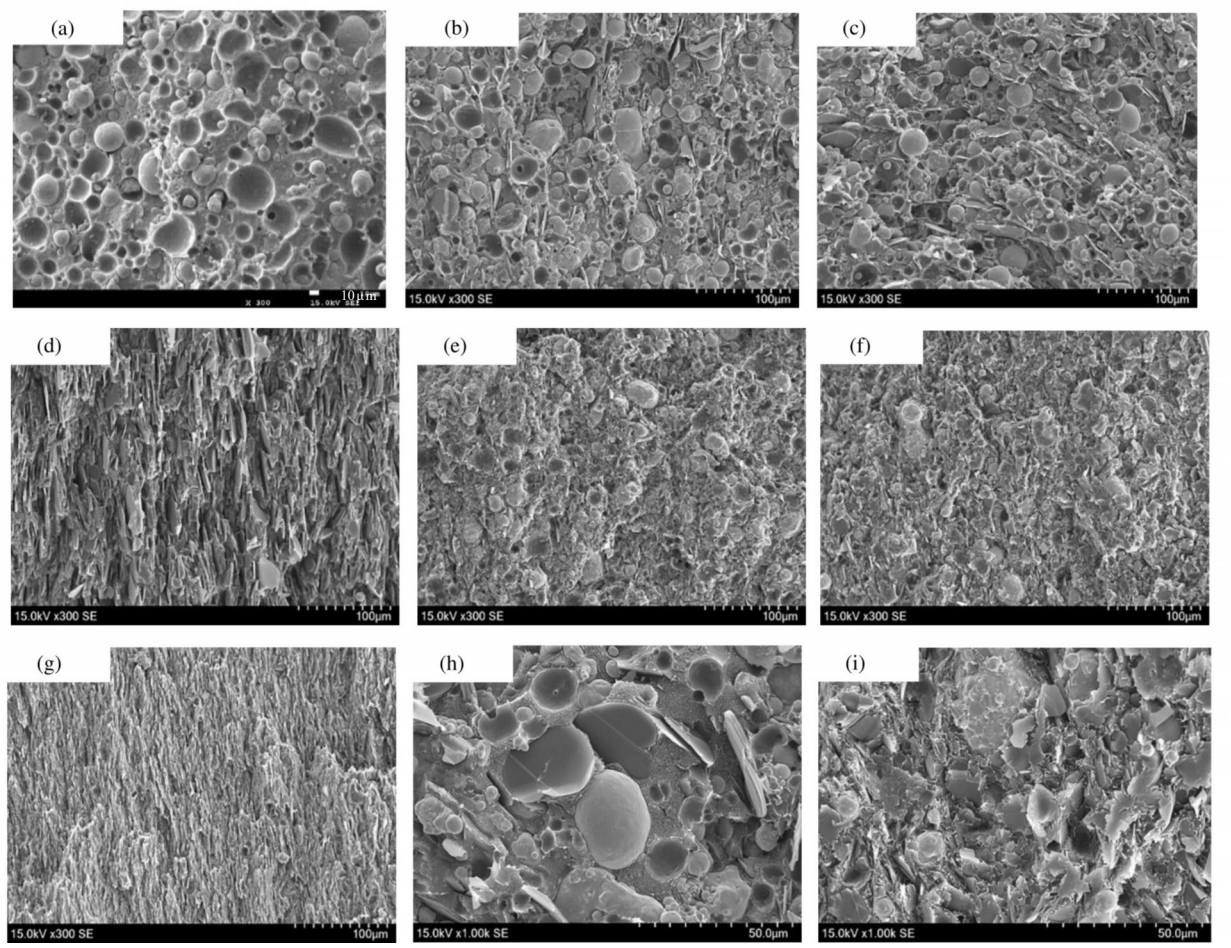


Fig. 4 SEM images of composites with different volume fractions of h-BN/Cu
(a): Cu 30%; (b): h-BN_{30} 7.5%/Cu 22.5%; (c, h): h-BN_{30} 15%/Cu 15% at different magnifications; (d): h-BN_{30} 30%; (e): h-BN_{05} 7.5%/Cu 22.5%; (f, i): h-BN_{05} 15%/Cu 15% at different magnifications; (g): h-BN_{05} 30%

复配体系中相对含量较低时（见Fig.2）。此外，5 μm h-BN片所含填料粒子的数量更多，当h-BN相对含量较高时，其在HDPE复合材料内部更易搭接形成导热通路。同时，h-BN表面呈化学惰性，其与HDPE的界面相互作用弱，故而HDPE较难浸润大片径的h-BN，因此在30 μm h-BN填充的HDPE复合材料内部更易形成空洞缺陷，如Fig.5(a)，这也是其热导率低于5 μm h-BN填充试样的一个重要原因。

2.2 HDPE/Cu/h-BN复合材料的动态流变性能

Fig.6(a)和Fig.6(c)为复合体系的复数黏度（η^*）与频率（ω）的关系图。在测试频率范围内，纯HDPE和HDPE/Cu/h-BN复合体系均展示出不同的频率依赖性。由结果可知，纯HDPE在低频区段（0.01~0.05 Hz）出现牛顿平台，表现出较弱的频率依赖性，而HDPE/Cu/h-BN复合体系则在此低频区段呈现明显的切力变稀现象。复合体系的流变行为明显异于纯HDPE的流变特性，表现出类弹性固体的流变行为，这与h-BN/Cu复合填料体系中形成的无机粒子网络结构有关[17]。

h-BN片径尺寸也显著影响复合体系的黏度。当h-BN含量较低时，30 μm的h-BN具有明显的搭桥效应，其与邻近Cu粒子相互接触而在复合材料内部形成更完善的物理网络结构，在外力作用下，该网络结构遭到破坏；而小片径h-BN位于Cu粒子间的HDPE基体内，粒子间相互摩擦较小。随着复合材料中h-BN含量的增加（V(h-BN)/V(Cu)>1），h-BN_{05}/Cu复合体系的黏度明显增加，这说明小片径h-BN在HDPE树脂内形成了更加复杂、更完善的物理网络结构。

Fig.6(b)和Fig.6(d)表明，HDPE/Cu/h-BN复合材料的G'与纯HDPE表现出不同的流变特性，h-BN/Cu

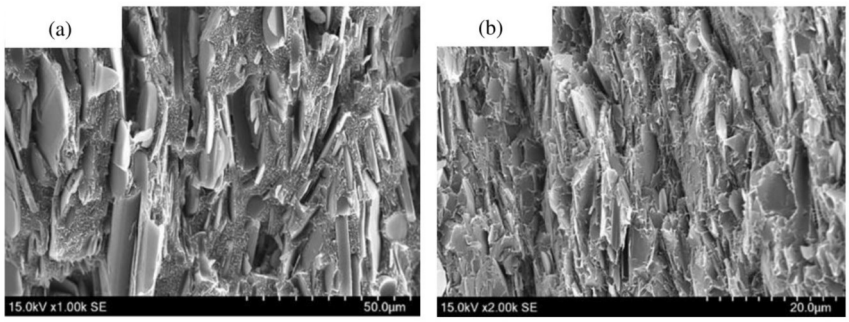


Fig. 5 SEM images of the composite with the h-BN volume fraction of 30%
(a): 30 μm; (b): 5 μm

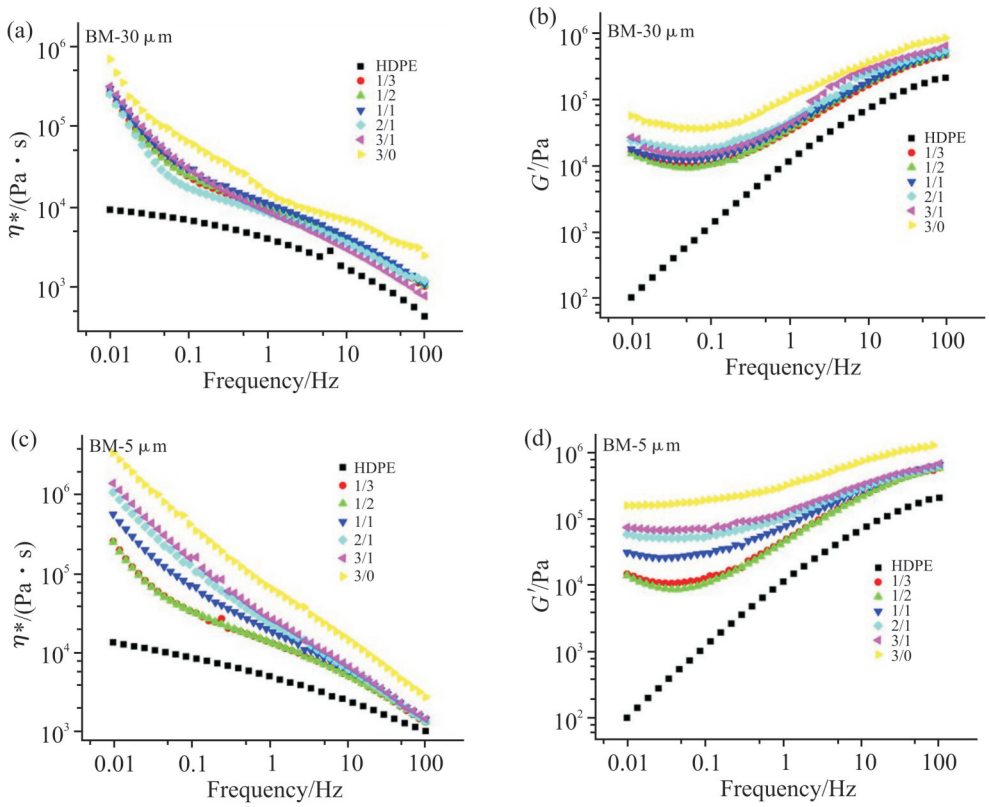


Fig. 6 Complex viscosity (η^*) of (a) HDPE/Cu/h-BN_{30} and (c) HDPE/Cu/h-BN_{05} composites; elastic modulus (G') of (b) HDPE/Cu/h-BN_{30} and (d) HDPE/Cu/h-BN_{05} composites

复合体系的弹性模量(G')在低频区段出现平台。随着h-BN含量的增加,其平台模量显著增大,尤以5 μm h-BN/Cu复合体系防热变化更为明显,并且随着h-BN_{05}含量增加向高频区段扩展。小粒径BN数目多,其主要分布在Cu粒子间的HDPE内,随着BN含量的增加,HDPE的黏度随之增大。在$\omega\rightarrow 0$的末端区,G'与ω的关系偏离经典的线性弹性理论关系$\lg G'\propto 2\lg\omega$,G'的频率依赖性降低[18],这与填料粒子在复合材料内部形成完善的导热网络有关。

2.3 HDPE/Cu/h-BN复合体系的动态力学性能

对于无机填料填充的体系,DMA是表征聚合物的黏弹性特征的有效手段,无机填料的加入会显著影响复合材料的储能模量(E')、损耗模量(E'')和损耗因子($\tan\delta$)。当填料粒子之间相互被聚合物基体隔离,对复合材料的增强效果较小;当填料粒子相互接近,形成由无机粒子相互搭接的物理网络结构,致使复合材料的E'大幅增加。

如Fig.7所示,随着V(h-BN):V(Cu)比值增大,复合材料的E'和E''逐渐增大。这是因为Cu粒子为类球形,其对HDPE的增强效果不如片层状h-BN[19]。

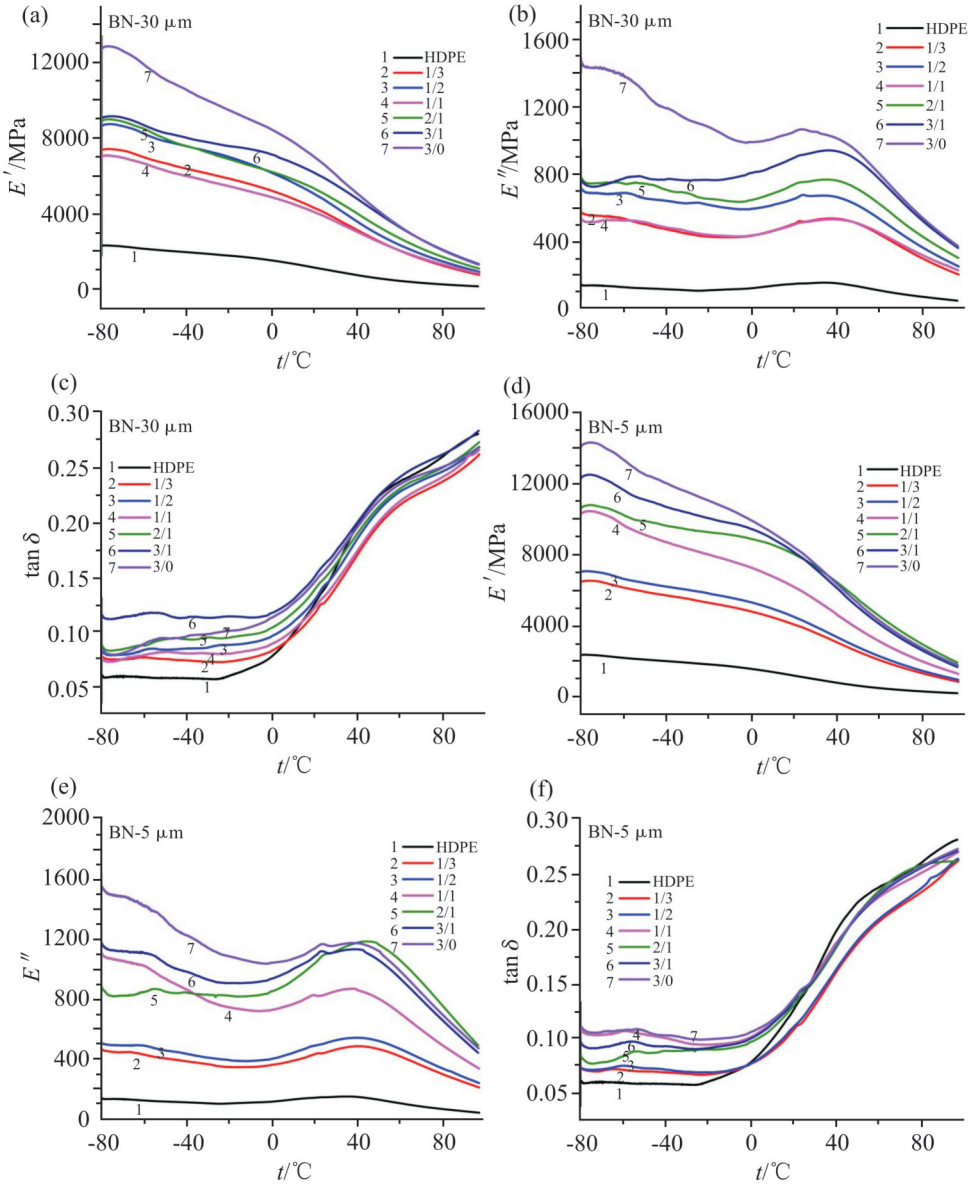


Fig. 7 (a) Storage modulus (*E′*), (b) loss modulus (*E″*) and (c) loss factor (tan*δ*) of HDPE/Cu/h-BN_{30} composites; (d) *E′*, (e) *E″* and tan*δ* of HDPE/Cu/h-BN_{05} composites

片状BN在双辊加工过程中沿外力作用方向上取向分布，因此致使该方向上的模量提高，h-BN含量越多，其增强作用效果越明显。复合材料的tan*δ*提高则归因于复合材料内部填料与基体的内摩擦结果所致。分析其原因：(1) 引入Cu粉和h-BN为导热填料，填料粒子在复合材料内部形成众多HDPE/填料界面，填料含量增多导致界面摩擦作用加剧；(2) h-BN与HDPE间相容性较差，填料粒子无法被基体浸润，因而片状BN与HDPE间存在间隙，在机械振动过程中可以消耗部分能量，使HDPE复合体系的tan*δ*及损耗峰面积相应增加。另外，通过30 μm BN与5 μm BN复合体系的DMA结果对比，发现5μm BN改性体系的*E′*更高，说明小粒径填料粒子具有更好的增强效果。

2.4 HDPE/Cu/h-BN复合体系的体积电阻率

Fig.8为Cu粉与h-BN复配时，HDPE/Cu/h-BN复合材料的体积电阻率结果图。h-BN为绝缘导热粒子，其体积电阻率高于$10^{14}\ \Omega\cdot cm$[20]。由Fig.8可以得出，在复配体系中随着h-BN取代Cu粒子的体积分数越多，复合体系的体积电阻率逐步提高，而且各试样的体积电阻率均保持在$10^{14}\ \Omega\cdot cm$以上水平，说明Cu粒子在HDPE内部并未形成导电通路结构。

另外,不同粒径BN填充复合材料的体积电阻率与h-BN和Cu比值有很大关系。当V(h-BN):V(Cu)≥3:1时,5 μm BN填充复合材料的体积电阻率比30 μm填充体系高,这是因为当BN含量足够在材料内部形成网络时,小尺寸BN能进入更多的由Cu粒子构建的导电网络间隙,从而阻断导电网络、提高电阻率;而当V(h-BN):V(Cu)<3:1时,30 μm BN填充复合材料的体积电阻率比5μm BN改性体系高,这是因为BN含量较少时,大尺寸BN更能对Cu粉的分散起到空间位阻作用,进而阻断导电网络的形成。

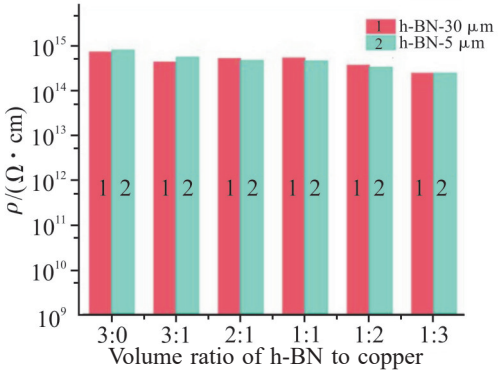


Fig. 8 Volume resistivity of HDPE/Cu/h-BN composites

3　结论

本文以片状氮化硼(h-BN)和球形铜粉(Cu)为导热填料、高密度聚乙烯(HDPE)为树脂基体,在30%的导热填料粒子体积分数下,探究了2种填料配比对复合材料各项性能的影响,研究结论如下。

(1)在熔融共混过程中,h-BN能够进入Cu粒子之间起桥梁作用,连接其周围的Cu粒子而形成完善的导热网络结构,进而提升复合材料的导热性能。

(2)体积电阻率测试结果表明,Cu粉不能在HDPE/Cu/h-BN复合材料内形成导电通路,其体积电阻率均高于10^{14} Ω·cm。

总体来看,通过在导电网络中引入不同形态的绝缘导热填料,可以在抑制导电通路形成的同时,协同构建高效导热网络,进而制备高导热绝缘复合材料。研究结果有望为导热电绝缘复合材料的制备及在芯片封装、电池散热等领域的应用提供参考。

参考文献:

[1] Wang X W, Wu P. Fluorinated carbon nanotube/nanofibrillated cellulose composite film with enhanced toughness, superior thermal conductivity, and electrical insulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 34311-34321.

[2] Kim K, Kim J. BN-MWCNT/PPS core-shell structured composite for high thermal conductivity with electrical insulating via particle coating[J]. Polymer, 2016, 101: 168-175.

[3] Guo Y Q, Ruan K P, Yang X T, *et al*. Constructing fully carbon-based fillers with a hierarchical structure to fabricate highly thermally conductive polyimide nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7: 7035-7044.

[4] Zhang Y, Tang B, Liu Y, *et al*. Dual- direction high thermal conductivity polymer composites with outstanding electrical insulation and electromagnetic shielding performance[J]. Polymer Composites, 2020, 41: 1673-1682.

[5] Li C Z, Xiao L T, Li Y Y, *et al*. Three-dimensional interconnected graphene microsphere as fillers for enhancing thermal conductivity of polymer[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 368: 79-87.

[6] Zhou Y C, Liu F, Chen C Y. Use of BN-coated copper nanowires in nanocomposites with enhanced thermal conductivity and electrical insulation[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2019, 2: 46-50.

[7] Bai Y, Shi Y, Zhou S T, *et al*. Highly thermally conductive yet electrically insulative polycarbonate composites with oriented hybrid networks assisted by high shear injection molding[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 307: 2100632.

[8] 温变英,崔云超. 聚合物本征导热研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 175-182.
Wen B Y, Cui Y C. Progress on research of improving the intrinsic thermal conductivity of polymers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022,38(7): 175-182.

[9] Zheng H T, Wu K, Zhan Y J, *et al*. High intrinsic thermal conductive polymer films by engineered interchain hydrogen bond interactions[J]. Journal of Polymer Science, 2023, 61: 1622-1633.

[10] Fu Y X, He Z X, Mo D C, *et al*. Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 66: 493-498.

[11] 徐万顷, 黄桃青, 李永伟, 等. 聚合物/氮化硼复合导热材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 284-291.
Xu W Q, Huang T Q, Li Y W, *et al*. Progress on thermal conductive polymer/boron nitride composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021,37(1): 284-291.

[12] Bai Y, Zhou S T, Lei X, *et al*. Enhanced thermal conductivity of polycarbonate- based composites by constructing a dense filler packing structure consisting of hybrid boron nitride and flake graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52895.

[13] Pak S Y, Kim H M, Kim S Y, *et al*. Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi- walled carbon nanotube fillers[J]. Carbon, 2012, 50: 4830-4838.

[14] 何强, 卢咏来, 陈琪, 等. 碳纳米管/Al_2O_3/硅橡胶导热复合材料结构和性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(2): 1-6.
He Q, Lu Y L, Chen Q, *et al*. Study on structure and properties of thermal conductive carbon nanotubes/Al_2O_3/silicone rubber composite[J]. Special Purpose Rubber Products, 2009, 30(2): 1-6

[15] Guo Y Q, Yang X T, Ruan K P, *et al*. Reduced graphene oxide heterostructured silver nanoparticles significantly enhanced thermal conductivities in hot- pressed electrospun polyimide nanocomposites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 25465-25473.

[16] Chifor V, Orban R L, Tekiner Z, *et al*. Thermal, mechanical and electrical properties of high density polyethylene composites reinforced with copper powder[J]. Materials Science Forum, 2011, 672: 191-194.

[17] Pötschke P, Fornes T D, Paul D R. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites[J]. Polymer, 2002, 43: 3247-3255.

[18] 李文春, 沈烈, 孙晋, 等. 多壁碳纳米管填充高密度聚乙烯复合材料的导电性和动态流变行为[J]. 高分子学报, 2006(2):269-273.
Li W C, Shen L, Sun J, *et al*. Electrical and dynamic rheological behaviors of multiwalled nanotubes- filled high- density polyethylene composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(2): 269-273.

[19] Chamroune N, Mereib D, Delange F, *et al*. Effect of flake powder metallurgy on thermal conductivity of graphite flakes reinforced aluminum matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 8180-8192.

[20] 徐广锐. 六方氮化硼/碳化硅晶须填充改性聚酰亚胺导热绝缘复合材料的制备及表征[J]. 上海化工, 2020, 45(5): 2-6.
Xu G R. Preparation and characterization of thermal conductive and electrical insulating polyimide molding composites modified by h-BN/AiCw[J]. Shanghai Chemical Industry, 2020, 45(5): 2-6.

Preparation and Properties of Thermally Conductive Electrically Insulative High Density Polyethylene-Based Composites

Guanchun Wang[1], Yao Li[2], Jixiang Li[2], Shengtai Zhou[2], Mei Liang[2], Huawei Zou[2], Shaoyu Qiu[1]
(*1. Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: A combination of layered insulating hexagonal boron nitride (h- BN) and highly thermally conductive copper powder (Cu) was employed as fillers to enhance the thermal conductivity of high- density polyethylene (HDPE). The overall volume fraction of thermal conductive fillers was controlled at 30%, and the construction of thermal conduction pathways in the composite material was achieved by varying the blending ratio of h-BN and Cu powder in HDPE. Scanning electron microscopy results demonstrate that h-BN acts as bridge by entering the HDPE matrix unoccupied by Cu powder. h-BN facilitates the formation and construction of internal thermal conduction networks in HDPE by connecting surrounding Cu powder particles. Thermal conductivity results from HotDisk test indicate that as the h- BN/Cu volume ratio increases, the thermal conductivity coefficient of HDPE composite materials also increases. When V(h-BN):V(Cu)≤1, the thermal conductivity of the large-sized h-BN_{30}/Cu system is higher than that of the small-sized h-BN_{05}/Cu modified system; conversely, when V(h-BN):V(Cu) > 1, the contribution of small-sized h-BN_{05} to the thermal conductivity of the composite system is more pronounced compared to the large-sized h-BN_{30}. By controlling the content of h-BN and Cu, an increase in the thermal conductivity coefficient of composite materials is achieved while suppressing the formation of conductive networks, offering a new solution for the design of thermally conductive insulation materials.

Keywords: high- density polyethylene; boron nitride; copper particles; thermal conductive network; synergistic effect