http://pmse.scu.edu.cn

高弹态强制流动加工制备环烯烃聚合物/氮化硼纳米片导热复合材料

郑 义，吴 宏，郭少云

（先进高分子材料全国重点实验室（四川大学）四川大学高分子研究所 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心，四川 成都 610065）

摘要：环烯烃聚合物（COP）是一种具有低介电性和低水汽透过性的非晶态聚合物，但是较低的本征热导率限制了其在电子功能材料领域的应用。文中采用高弹态强制流动加工制备COP/氮化硼纳米片（COP/BNNS）导热复合材料，研究了加工循环次数对复合材料形态结构和性能的影响，实现了氮化硼（BN）在COP基体中的原位剥离，并在COP基体中构筑了沿面内取向的BNNS导热网络，明显提高了复合材料的面内热导率。研究表明，在质量分数20%BN含量下，经6次强制流动加工循环后，原位剥离得到的BNNS具有最大的径厚比（31.9）和较高的面内取向度，复合材料面内热导率为2.26 W/(m·K)，相较直接共混提升了25%；同时，复合材料的拉伸强度为35.8 MPa，弹性模量为1740 MPa，相比直接共混分别提升了约17%和20.8%；此外，复合材料保持了优异的介电性能（介电常数低至2.3，介电损耗低至0.0004@1 MHz），且水汽透过率从0.0309 g/(m^2·24 h)降低到0.0288 g/(m^2·24 h)。该研究为聚合物/BNNS导热复合材料的制备与高性能化提供了一种简单高效的策略。

关键字：环烯烃聚合物；氮化硼纳米片；高弹态强制流动加工；导热复合材料

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）08-0053-10

随着科技快速发展，电子设备的小型化、集成化导致热流密度增加，极大影响了产品的性能和使用寿命，提高电子功能材料的热导率成为了研究热点[1~4]。同时，材料高介电性质不仅会导致高频高速信号传输产生明显衰减，还会引起严重的发热问题[5, 6]，此外，水汽侵蚀是导致电子设备失灵的元凶之一[7]，因此，兼具低介电性和低水汽透过性的电子功能材料需求迫切。环烯烃聚合物（COP）是一种新兴的非晶聚合物，具有低介电和低水汽透过率等性能优势，在电子功能材料领域有很好的应用前景[8]，但是COP较低的本征热导率(0.2~0.4 W/(m·K))限制了其在电子功能材料领域的应用。

六方氮化硼（h-BN）是一种具有高热导率和低介电性的二维陶瓷填料，常填充在聚合物中以提升其热导率[9]。目前，对于COP/BN导热复合材料的研究已经取得了一些进展。Wang等[10]在BN表面附着了三氧化二铝，随后将总质量分数为36%的改性填料与COP基体共混再经热压成型，制得的COP/BN复合材料的热导率明显提升。然而，通过填充较高含量的填料来提高热导率不利于复合材料的加工成型和实际应用。为避免这种情况，将BN剥离为BNNS以在聚合物基体中构筑更加密实的导热网络是一种在低填料含量下提升复合材料热导率的有效方法。Zhao等[11]使用单宁酸辅助液相超声工艺将BN剥离为BNNS，后将质量分数为10%的BNNS加入到聚乙烯醇基体中，复合材料的面内导热率大幅提高；Chen等[12]通过蔗糖辅助球磨法制备了BNNS，将质量分数为20%的BNNS填充到聚乙烯醇基体中，复合材料的热导率明显升高。尽管目前在聚合物/BNNS复合材料的制备方面取得了不错的进展，但是如何简单

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0144
收稿日期：2025-03-21
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52473043）
通讯联系人：吴宏，主要从事高分子材料共混复合与先进加工新技术新原理研究，E-mail: wh@scu.edu.cn

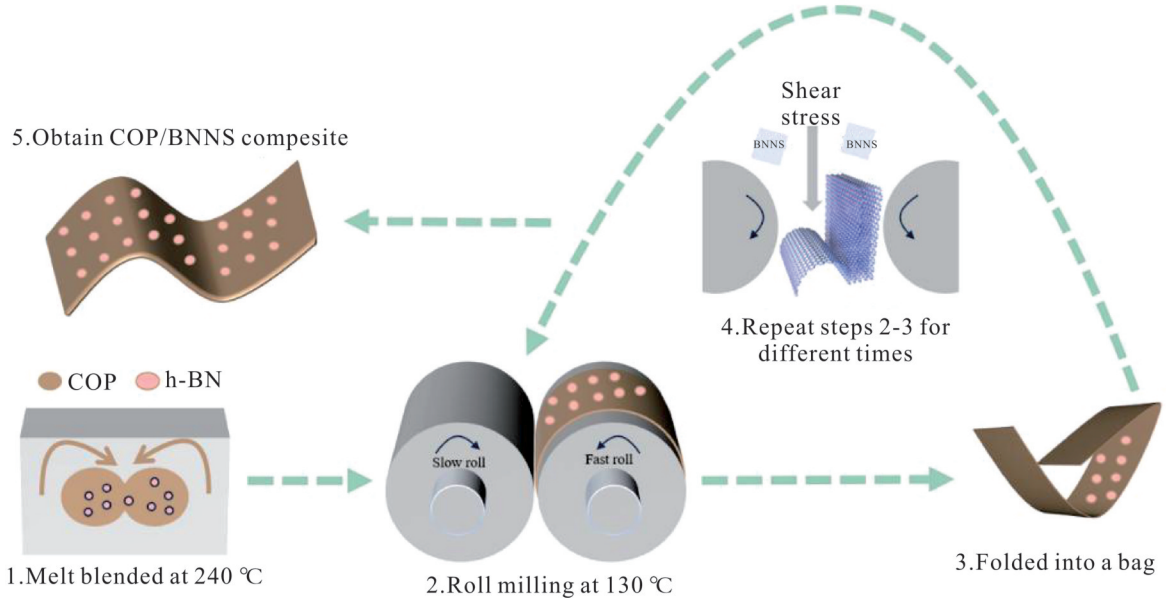


Fig. 1 Schematic diagram of in-situ exfoliation of h-BN by the forced flow processing

高效实现BN的原位剥离仍具有挑战。

高弹态强制流动加工是一种简单快速实现在聚合物基体中原位剥离二维填料的方法，前期研究中已实现了石墨和BN在聚乳酸基体中的原位剥离[13, 14]。在此基础上，本文以h-BN为绝缘导热填料，COP为基体，通过高弹态强制流动加工实现BN的原位剥离制备COP/BNNS复合材料。本文系统研究了高弹态强制流动加工循环次数对BN径厚比和取向度的影响及其对复合材料热导率、力学性能、介电和水汽透过率等性能的影响。该研究为聚合物/BNNS导热复合材料的制备与高性能化提供了一种简单高效的策略。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

COP：牌号ZEONOR®-1020R，玻璃化转变温度为104 ℃，瑞翁株式会社；h-BN：横向尺寸20~25 μm，江西纳朴有限公司。

密炼机：RM200C，哈尔滨哈普电气技术有限责任公司；双辊开炼机：LRMR-S-150/EW，最高辊温可达300 ℃，最高辊速为40 r/min，双辊温度控制精度为±2 ℃，泰国，Labtech Engineering；压制成型机：型号HD-50T/400，青岛华博机械科技有限公司。

1.2 复合材料的制备

在加工前，先将所有原料置于60 ℃真空烘箱中进行12 h的烘干，目的是去除水分。在密炼共混前，先将密炼机的3区温度均提高至240 ℃并等待至少30 min以确保机器温度稳定。随后，将机器转速设置为30 r/min，向密炼机中分别加入32 g COP和8 g h-BN，密炼共混10 min后得到BN质量分数为20%的COP/BN共混物。

在开炼加工前，先将开炼机前辊温度设置为130 ℃，后辊温度设置为125 ℃，并等待至少30 min以确保机器温度稳定，随后将双辊间距调整为0.15 mm，前辊转速设置为10 r/min，后辊转速设置为8 r/min。将50 g COP/BN共混物放于两辊间，待混合物料被双辊碾平后，将物料从辊上取下，折叠成块，再塞入辊间，这个过程被视为1次高弹态强制流动加工循环过程，重复上述过程，得到不同加工循环次数的样品，其过程如Fig.1所示。由于离模膨胀效应，开炼后的样品厚度大约在400 μm。最后，将开炼得到的不同循环加工次数的样品和密炼得到的COP/BN共混物分别在压制成型机上压成400 μm厚的片材，压制成型机的上板温度和下板温度均为240 ℃，压制时间为10 min，由此制得一系列样品，样品名称如Tab.1所示。

Tab. 1 Formulas of sample

Name of sample	*w*(BN)/%	Processing cycle
COP	0	0
20%BN	20	0
20-4	20	4
20-6	20	6
20-8	20	8

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征:将样品置于液氮中冷冻8 h后脆断,断面垂直于流动方向,对材料断面进行喷金处理,随后使用扫描电子显微镜(SEM,JSM5900-LV,日本电子株式会社)观察断面形貌并对BN和BNNS的尺寸进行统计,加速电压15 kV。

1.3.2 填料取向度测试:将样品剪为长宽均为2 cm的片,随后对其进行X射线衍射分析(XRD,Ultima IV,日本Rigaku公司)。扫描角度10°~60°,扫描速度5 (°)/min,电压40 kV。

1.3.3 材料热导率测试:使用差示扫描量热分析(DSC,Q200,美国TA)来测试复合材料的比热容(C_p);使用激光导热系数测试仪(LFA467,德国,NETZSCH)测试复合材料在25 ℃的面内热扩散系数(α);使用密度计以排水法原理(GH 120M, Mazhihak Scientific Instruments)测试复合材料在25 ℃的密度(ρ),最后将三者相乘计算得到复合材料的面内热导率(单位为W/(m·K)),其公式如式(1)所示

$$\lambda = \alpha \times C_P \times \rho \tag{1}$$

1.3.4 力学性能测试:使用万能试验机(Instron5966,美国Instron公司)测试复合材料的力学性能。首先,使用25 mm哑铃型裁刀裁切热压后的复合材料样品,然后将裁好的样品置于25 ℃的恒温房间内24 h以消除应力。之后,将试样置于试验机夹具内,依据国标GB/T1040-2006,设置拉伸速率为50 mm/min,测得复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量。

1.3.5 介电性能测试:将复合材料制成直径25 mm的圆片,并置于2片铜电极之间,使用宽频阻抗松弛谱仪(Concept 50,Novocontrol GmbH,德国)得到复合材料在1 Hz~1 MHz之间的介电常数和介电损耗。

1.3.6 水汽阻隔能力测试:将复合材料制成直径为37 mm的圆片,使用水蒸气阻隔测试仪(C360H,Labthink)得到复合材料的水汽透过率。实验条件设置为温度35 ℃,湿度90% RH。

2 结果与讨论

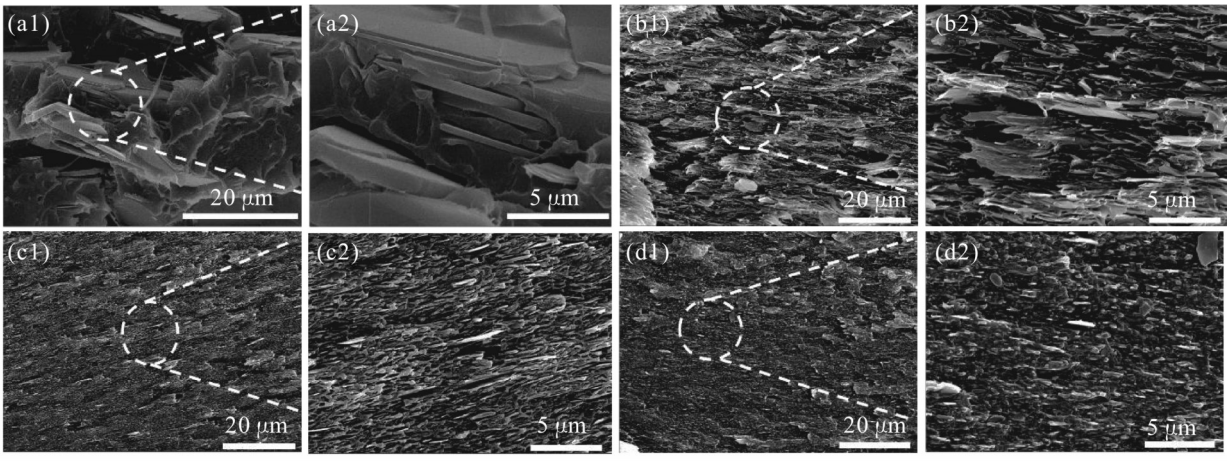
2.1 加工循环次数对剥离效果的影响

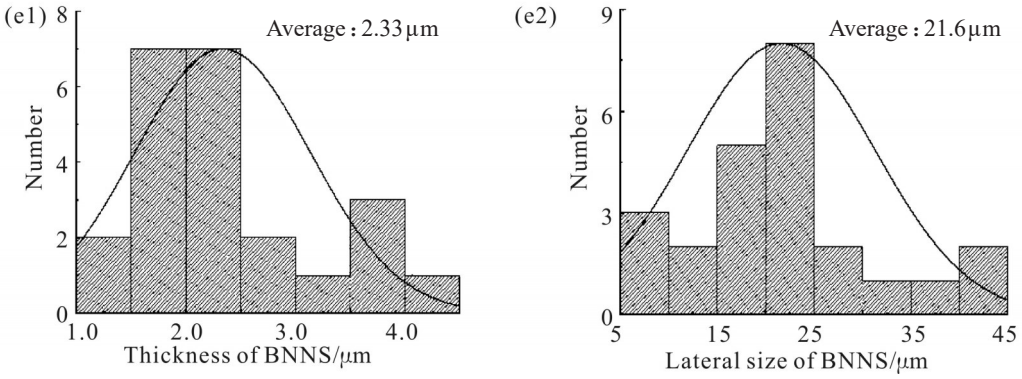
使用SEM对不同加工循环次数下的复合材料的脆断截面进行观察,并通过统计方法得到了不同样品中BN或BNNS的平面尺寸和厚度,其结果见Fig.2。如Fig.2(a1, a2)所示,未经过高弹态强制流动加工的样品20%BN脆断面中BN呈无序分布状态且没有明显的取向。随后对BN尺寸进行统计,结果如Fig.2(e1, e2)所示,BN平均平面尺寸为21.6 μm,平均厚度为2.33 μm,整体呈现大而厚的状态,经计算其径厚比为9.3。用SEM观察了经过4次高弹态强制流动加工循环样品20-4的脆断面,如Fig.2(b1, b2)所示,20-4中BN呈现出一定的取向,与20%BN相比,BN的平面尺寸减小,厚度变薄。对20-4中BN的尺寸进行统计,如Fig.2(f1, f2)所示,20-4中BN的平均面内尺寸为2.69 μm,平均厚度为152.3 nm,计算得到其径厚比为17.7。不难发现,经4次高弹态强制流动加工循环后,复合材料中BN的面内尺寸和厚度均大幅减小,其径厚比提高,结果有力地证实了高弹态强制流动加工能在COP基体中实现BN的原位剥离。为了进一步研究加工循环次数对剥离效果的影响,用SEM观察了经历6次强制流动加工循环的样品20-6。如Fig.2(c1, c2)所示,与20-4相比,20-6中几乎所有的BN都被剥离为BNNS(厚度<100 nm)且取向程度进一步增加。对20-6的BNNS进行尺寸统计,如Fig.2(g1, g2)所示,20-6中BNNS的平均厚度为72.8 nm,平均面内尺寸为2.32 μm,径厚比提升至31.9。当复合材料经历8次高弹态强制流动加工循环后,其脆断截面如Fig.2(d1, d2)所示。20-8中BNNS取向程度进一步提高,但是BNNS的平面尺寸和厚度都出现了明显的减小。对20-8中的BNNS进行尺寸统计,如Fig.2(h1, h2)所示,其平均面内尺寸大幅下降到1.38 μm,平均厚度则减小至60.4 nm,径厚比下降到22.8。整体来看,经6次高弹态强制流动加工循环后,BN在COP基体中被原位剥离为BNNS。但是正如径厚比的变化一样,如Fig.2(i)所示,过多的加工循环次数反而会使剥离效果下降。

这可能是因为20%BN中的BN面内尺寸和厚度都较大，在辊间受到的剪切作用更剧烈，所以经4次加工循环后，20-4中BN的平面尺寸和厚度都出现大幅度的下降。进一步增加过辊次数到6次，由于此时辊间的BNNS平面尺寸较小，所以辊间的剪切作用以剥离为主。因此与20-4相比，20-6中的BNNS平均平面尺寸略有减小，而厚度则明显减薄，其径厚比也最大。当继续增加过辊次数到8次，此时BNNS的平均厚度已经薄至70 nm附近，辊间的剪切作用转而以破碎BNNS平面为主，所以20-8中BNNS的平均平面尺寸明显减小，而平均厚度略有降低，其径厚比下降。以上结果表明，当BN的质量分数为20%时，高弹态强制流动加工能在6次加工循环后在COP基体中原位剥离BN，BN的径厚比呈现先增大后减小的趋势，且经历6次加工循环后，复合材料中BNNS的径厚比最大，与未加工BN相比提升了344%。

2.2 加工循环次数对填料取向度的影响

如前文所述，加工循环次数对复合材料中BN和BNNS的取向程度有明显影响。为了量化这个影响，对经历4，6和8次高弹态强制流动加工循环的样品进行了XRD分析。研究表明，在XRD测试中，BN的主平面方向与厚度方向具有不同的X射线响应，分别对应于位于26°左右的（002）晶面和位于41.5°左右的（100）晶面。因此，在相同BN含量下，2个峰所对应的强度比例(I(002)/I(100))可以准确的反映复合材料内部BN沿面内方向的取向程度，且不同复合材料间也可以通过该值进行直接对比[15]。该理论也适用于尺寸相近的BN和BNNS，基于此理论，不同加工循环次数下样品的XRD分析结果如Fig.3所示，为了清晰明了的对比不同样品中的BN和BNNS面内取向程度的差异，对测试数据进行了计算，结果汇总于Tab.2中。其中，20-4的面内取向程度为147，20-6的面内取向程度提升至253，20-8的面内取向程度达到429。与20-4相比，20-8的面内取向程度提高了292%。当然，这种提升可能不仅得益于加工循环时两辊间巨大的沿辊面的剪应力，也可能与热压时20-8中小尺寸的BNNS更易受熔体流动影响有关。由此可见，高弹态强制流动加工能帮助复合材料中的BN和BNNS沿面内取向，其取向程度随加工循环次数增加而增加，而取向程度的增加对复合材料热





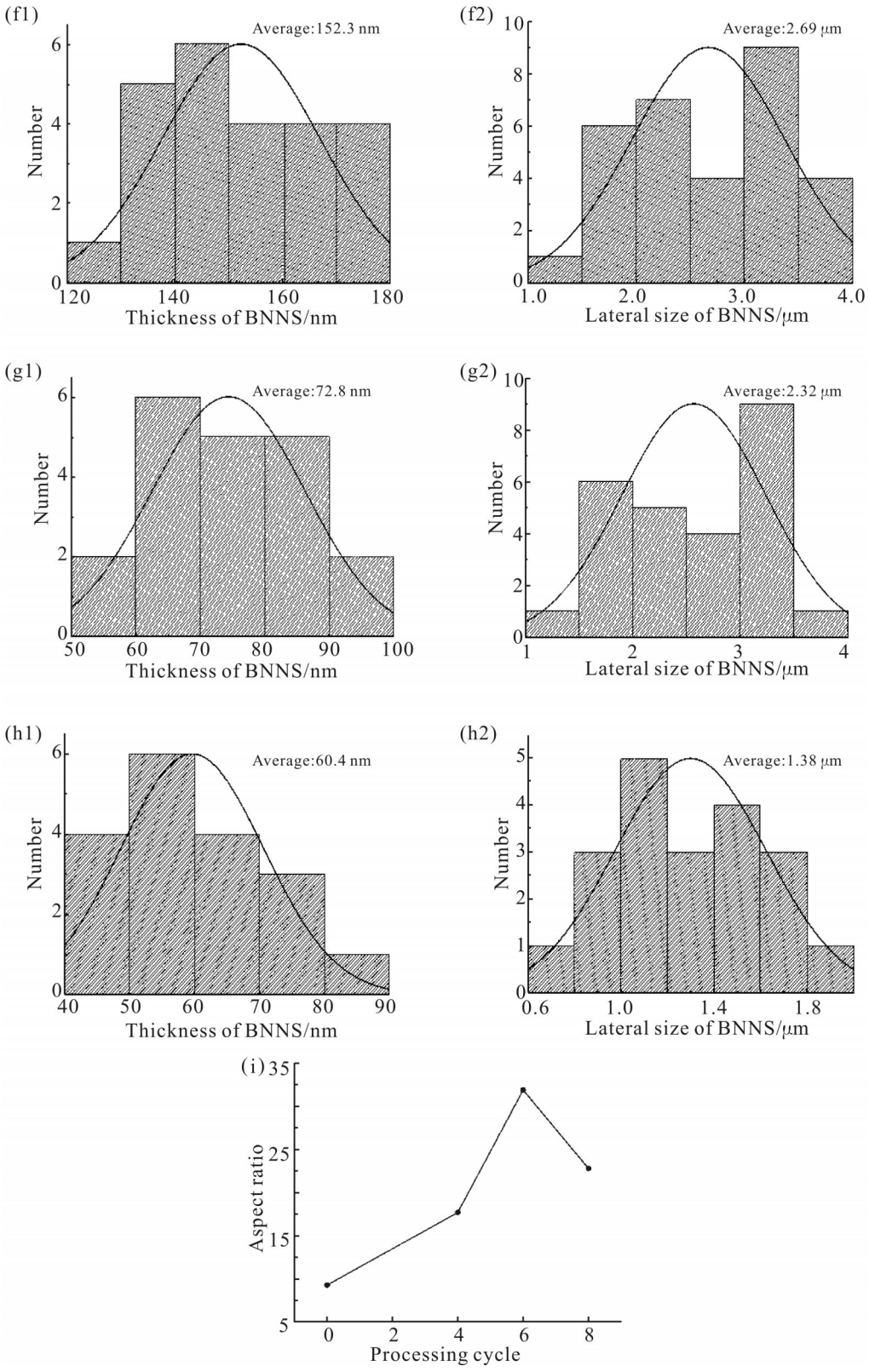


Fig. 2 SEM images of (a1, a2) 20%BN, (b1, b2) 20-4, (c1, c2) 20-6 and (d1, d2) 20-8; statistics of BN diameter: (e1, e2) 20% BN, (f1, f2) 20-4, (g1, g2) 20-6, (h1, h2) 20-8; (i) trend of the aspect ratio

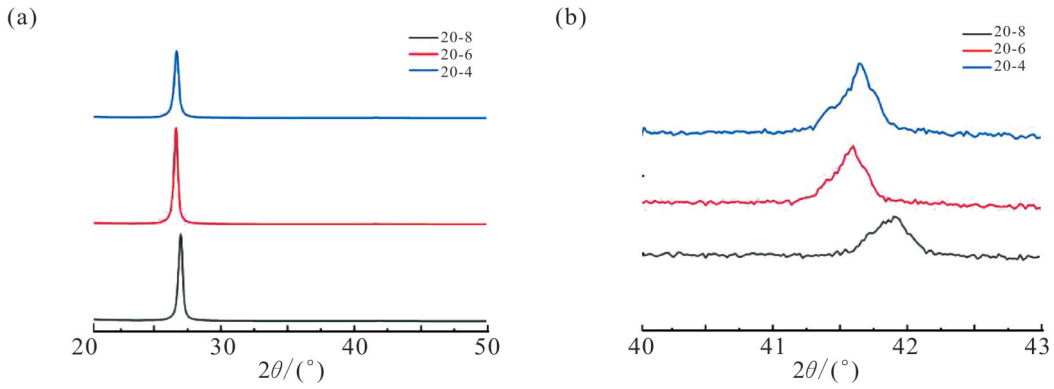


Fig. 3 XRD patterns of BN and BNNS along the in-plane direction with different processing cycle: (a) full graph (20°~50°); (b) local graph (40°~43°)

Tab. 2 Intensity of (002), (001) and ratios between them with different processing cycle

Name of sample	*I*(002)	*I*(100)	*I*(002)/*I*(100)
20-4	6510533	44269	147
20-6	9584387	37824	253
20-8	8665291	20191	429

导率的提升有积极作用。

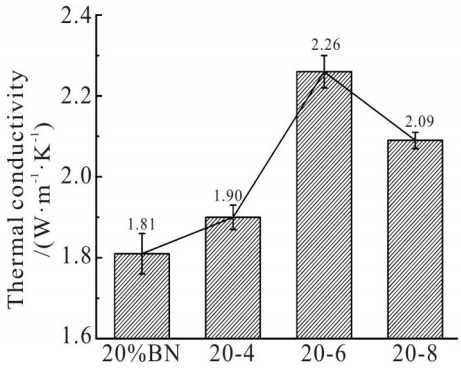


Fig. 4 In-plane thermal conductivity of composite with different processing cycle

2.3 加工循环次数对复合材料导热性能的影响

如前所述，高弹态强制流动加工不仅实现了BN的原位剥离，还诱导COP基体中的BN和BNNS沿面内方向取向。相关研究表明，增大BN的径厚比和面内取向程度对提高复合材料的面内热导率至关重要。相比低径厚比的BN，高径厚比的BNNS有更长的声子平均自由程，并且能增加BNNS之间的接触面积，这都有利于降低声子散射以在复合材料中建立高效的导热路径[16]。同时，BN是一种二维片状填料，热导率具有高度的各向异性；其中，BN面内方向的热导率约为600 W/(m·K)，而面外方向热导率则降低至2~30 W/(m·K)，因此，BN和BNNS的取向对复合材料的面内热导率有重要影响[17]。为了评价高弹态强制流动加工对复合材料面内热导率的贡献，分别利用差示扫描量热分析仪、激光导热系数测试仪和密度计测得不同样品的比热容、面内热扩散系数和密度，并通过式(1)计算得到不同复合材料的面内热导率，结果如Fig.4所示。其中，20%BN的面内热导率最低，为1.81 W/(m·K)，这主要归咎于径厚比较小的BN之间难以形成良好的接触，并且仅通过热压工艺难以诱导复合材料中的BN沿面内高度取向排列。而在经历4次高弹态强制流动加工循环后，BN的平均径厚比从9.3提高至17.7，且沿面内方向的取向程度也有所增加，此时，20-4中的BN逐渐形成取向一致且相互搭接的结构，20-4的热导率提升至1.9 W/(m·K)。当加工循环次数达6次后，20-6中几乎所有的BN都被剥离为BNNS。与20-4中的BN相比，20-6中BNNS的径厚比由17.7提升至31.9，且沿复合材料面内的取向程度也从147提高到253。伴随径厚比和面内取向程度的增大，20-6中的BNNS沿面内方向紧密搭接形成了高效的面内导热网络。20-6的面内热导率也由此进一步提升至2.26 W/(m·K)，与20%BN相比，提高了约25%。当加工循环次数达

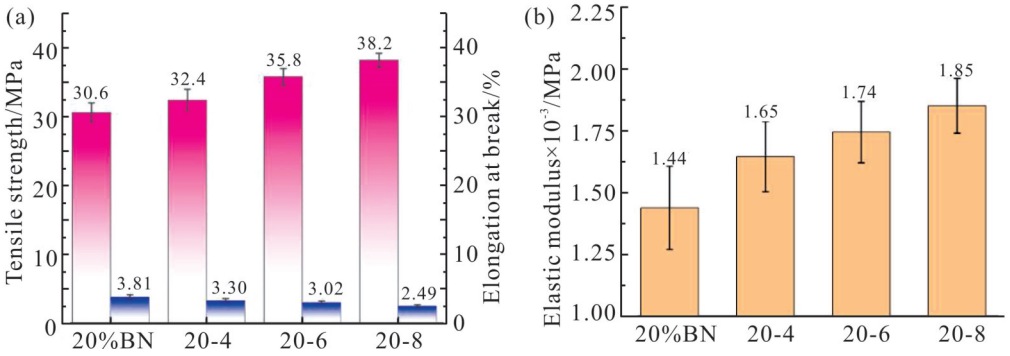


Fig. 5　(a) Tensile strength, elongation at break and (b) elastic modulus of composite with different processing cycle

8次后，与20-6相比，20-8中BNNS的径厚比由31.9下降至22.8，而沿复合材料面内的取向程度则从253提高到429。此时，20-8的面内热导率为2.09 W/(m·K)，相比20-6下降了约8%，这主要是因为BNNS径厚比的减小使其在复合材料面内方向的接触出现空穴，即使取向程度进一步增加也难以掩盖空穴在面内方向导致的传热损失。从结果来看，复合材料的面内热导率变化趋势与BN径厚比的变化趋势保持一致，但也不能忽略BN和BNNS的取向程度对复合材料面内热导率的影响。总体而言，在20%BN含量下，高弹态强制流动加工能在COP基体中原位剥离和取向BN，并通过这2种作用简单有效地提升COP/BNNS复合材料的面内热导率，当加工循环次数为6时，复合材料面内热导率最高。

2.4　加工循环次数对复合材料力学性能的影响

研究表明，二维片状填料的径厚比和取向程度会影响复合材料的力学性能[18]。为了研究高弹态强制流动加工对COP/BNNS复合材料力学性能的影响，通过万能试验机分别测试了不同加工循环次数下复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量，其结果如Fig.5所示。由Fig.5(a)可知，随加工循环次数增加，复合材料的拉伸强度逐渐增大。其中，20-8的拉伸强度为38.2 MPa，相比20%BN提升了约24.8%，这可能得益于拉伸过程中20-8内大径厚比和高取向度的BNNS能将部分载荷通过连续的填料网络直接传递。然而，这种具有高取向度的连续填料网络会减少COP分子链段的自由体积，限制COP分子链的滑移和取向，导致复合材料的韧性下降。这也充分解释了Fig.5(a)中随加工循环次数增加，复合材料的断裂伸长率逐渐下降的原因。Fig.5(b)显示了不同加工循环次数下复合材料的弹性模量，随加工循环次数增加，复合材料的弹性模量逐渐增大。其中，20-8的弹性模量为1850 MPa，相比20%BN提高了约28.5%，这种提升与上述高取向度的连续填料网络的形成密切相关。值得指出的是，经强制流动加工制备的面内热导率最高的复合材料20-6的拉伸强度为35.8 MPa，弹性模量为1740 MPa，相比20%BN分别提升了约17%和20.8%。以上数据充分证实了高弹态强制流动加工能通过在COP基体中原位剥离BN并诱导BN和BNNS沿面内取向来有效提高复合材料的拉伸强度和弹性模量。

2.5　加工循环次数对复合材料介电性能的影响

COP材料有十分优异的低介电性能，为研究高弹态强制流动加工对COP基复合材料介电性能的影响，分别测试了COP和经历4，6和8次加工循环后复合材料的介电常数，结果如Fig.6(a)所示。在1 Hz~1 MHz范围内，4种样品的介电常数保持稳定且均位于2~3之间，属于低介电常数材料。这有力地说明了高弹态强制流动加工不会对COP的介电常数造成消极影响。分别对COP和经历4，6和8次加工循环后的复合材料进行介电损耗测试，结果如Fig.6(b)所示。在1000 Hz~1 MHz范围内，4种样品的介电损耗非常相近且均小于0.001，属于低介电损耗材料。以上结果说明，高弹态强制流动加工能在提高COP/BNNS复合材料热导率的同时维持COP基体优异的低介电性能，这为制备高导热低介电材料提供了新的切实可行的策略。

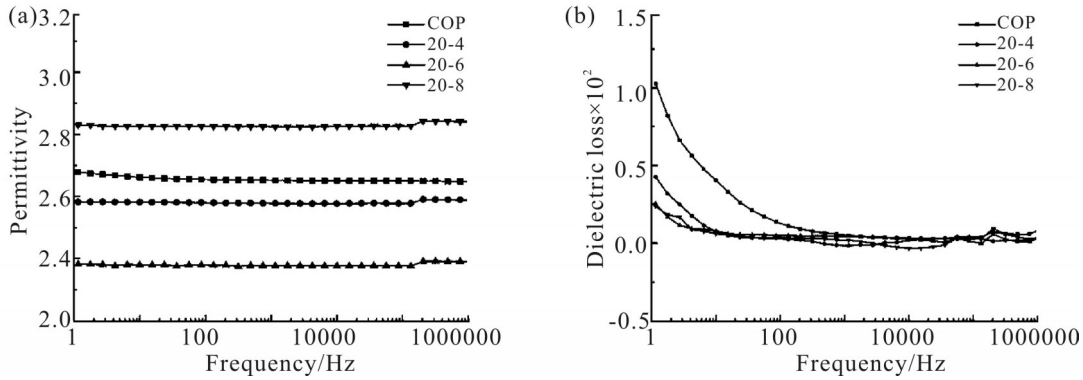


Fig. 6 (a) Permittivity and (b) dielectric loss of COP and composite with different processing cycle

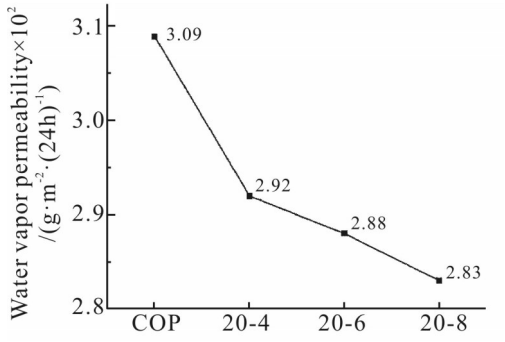


Fig. 7 Water vapor permeability of COP and composite with different processing cycle

2.6 加工循环次数对复合材料水汽透过率的影响

COP不仅有出色的低介电性能，还有极低的水汽透过率，为研究高弹态强制流动加工对COP基复合材料水汽透过率的影响，分别测试了COP和经历4，6和8次加工循环后复合材料的水汽透过率，结果如Fig.7所示。数据显示，COP的水汽透过率为0.0309 g/(m²·24 h)，经历4，6和8次高弹态强制流动加工循环后样品的水汽透过率分别为0.0292 g/(m²·24 h)，0.0288 g/(m²·24 h)和0.0283 g/(m²·24 h)，均属于具有极低水汽透过率的高分子复合材料。其中，经过高弹态强制流动加工循环后样品的水汽透过率略有降低，且随加工循环次数升高而下降。一方面，这种变化可能得益于复合材料中BN和BNNS的片状结构层层叠叠对水汽分子传输通道的破坏；另一方面，由于复合材料水汽透过率的变化趋势与BN和BNNS的取向程度变化保持一致，因而合理推测高取向度的BN和BNNS能构建更好的水汽阻隔屏障，这从侧面反应了高弹态强制流动加工对复合材料的水汽透过率的降低有积极作用。

3 结论

本文通过高弹态强制流动加工实现了BN在COP基体中的原位剥离和取向，成功制备了性能优异的COP/BNNS复合材料。本文的主要结论如下。

（1）在20%BN含量下，复合材料经6次加工循环后，原位剥离得到的BNNS具有最大的径厚比（31.9）和较高的面内取向度。本文拓宽了高弹态强制流动加工的应用范围，为基于COP结构相似的聚合物高弹态强制流动加工的二维功能填料原位剥离提供了新思路。

（2）经6次高弹态强制流动加工循环的COP/BNNS复合材料面内热导率为2.26 W/(m·K)，相较直接共混提升了25%；同时，复合材料的拉伸强度为35.8 MPa，弹性模量为1740 MPa，相比直接共混分别提升了约17%和20.8%；此外，复合材料保持了优异的介电性能（介电常数低至2.3，介电损耗低至0.0004@1 MHz），且水汽透过率从0.0309 g/(m²·24 h)降低到0.0288 g/(m²·24 h)。该工作为聚合物/BNNS导热复合材料的制备与高性能化提供了一种简单高效的策略。

参考文献：

[1] Yang S Y, Zhang Y F, Sha Z, *et al*. Deterministic manipulation of heat flow via three-dimensional-printed thermal meta-materials for multiple protection of critical components[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 39354-63.

[2] Mou P P, Zhao J C, Wang G Z, *et al*. BCN nanosheets derived from coconut shells with outstanding microwave absorption and

thermal conductive properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 10.

[3] Yu H T, Guo P L, Qin M M, *et al*. Highly thermally conductive polymer composite enhanced by two-level adjustable boron nitride network with leaf venation structure[J]. Composites Science and Technology, 2022, 222: 8.

[4] Ruan K P, Gu J W. Ordered alignment of liquid crystalline graphene fluoride for significantly enhancing thermal conductivities of liquid crystalline polyimide composite films[J]. Macromolecules, 2022, 55: 4134-4145.

[5] Hao Y L, Leng Z, Yu C Y, *et al*. Ultra-lightweight hollow bowl-like carbon as microwave absorber owning broad band and low filler loading[J]. Carbon, 2023, 212: 12.

[6] Chao M, Chu N, Zhang B, *et al*. MXene/carbon fiber/polyimide composite aerogel for multifunctional microwave absorption[J]. Composites Communications, 2024, 46: 6.

[7] Cerofolini G F, Rovere C. Role of water-vapor in corrosion of microelectronic circuits[J]. Thin Solid Films, 1977, 47: 83-94.

[8] Wang H, Dong J J, Yao Y Q, *et al*. Flexible substrate based on sandwich-structure hydrocarbon resin/aligned boron nitride composites with high thermal conductivity and low dielectric loss[J]. Composites Science and Technology, 2022, 228: 9.

[9] An L L, Yu Y L, Cai Q R, *et al*. Hexagonal boron nitride nanosheets: preparation, heat transport property and application as thermally conductive fillers[J]. Progress in Materials Science, 2023, 138: 37.

[10] Wang H, Wang Q L, Zhang Q L, *et al*. High thermal conductive composite with low dielectric constant and dielectric loss accomplished through flower-like Al_2O_3 coated BNNs for advanced circuit substrate applications[J]. Composites Science and Technology, 2021, 216: 9.

[11] Zhao L H, Yan L, Wei C M, *et al*. Aqueous-phase exfoliation and functionalization of boron nitride nanosheets using tannic acid for thermal management applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 16273-82.

[12] Chen S H, Xu R Z, Liu J M, *et al*. Simultaneous production and functionalization of boron nitride nanosheets by sugar-assisted mechanochemical exfoliation[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 10.

[13] Ji Y, Song X D, Wu R X, *et al*. In-situ exfoliation and dispersion of graphite via forced flow processing of highly elastic amorphous polylactide[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 11.

[14] Wu R X, Song X D, Ji Y, *et al*. In-situ exfoliation of hexagonal boron nitride during the forced flow of highly elastic polylactide to fabricate electrospun fibrous film with high thermal conductivity and low dielectric loss[J]. Composites Science and Technology, 2024, 251: 10.

[15] Lin Z Y, Liu Y, Raghavan S, *et al*. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 7633-7640.

[16] Yan Q W, Dai W, Gao J Y, *et al*. Ultrahigh-aspect-ratio boron nitride nanosheets leading to superhigh in-plane thermal conductivity of foldable heat spreader[J]. ACS Nano, 2021, 15: 6489-6498.

[17] Yuan C, Duan B, Li L, *et al*. Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 13000.

[18] Liu H, Brinson L C. Reinforcing efficiency of nanoparticles: a simple comparison for polymer nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 1502-1512.

Preparation of Cyclic Olefin Polymer/Boron Nitride Nanosheet Thermally Conductive Composites by High Elastic State Forced Flow Processing

Yi Zheng, Hong Wu, Shaoyun Guo

(*National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Cycloolefin polymer (COP) is an amorphous polymer, which has low dielectricity and low hygroscopicity. However, its low intrinsic thermal conductivity limits its application in electronic functional materials. In this study, cyclic olefin polymer/boron nitride nanosheets (COP/BNNS) thermally conductive composites were prepared by high-elasticity forced-flow processing. The effects of different processing cycles on the morphology and properties of the composites were investigated. In-situ exfoliation of boron nitride (BN) in the COP matrix was achieved. A thermally conductive network of BNNS with in-plane orientation was established in the COP matrix, leading to a notable enhancement in the in-plane thermal conductivity of the composites. At 20% BN content, six forced-flow processing cycles were performed. The BNNS exhibits the highest aspect ratio (31.9) and strong in-plane orientation. The in-plane thermal conductivity of the composite achieves 2.26 W/(m·K), representing a 25% increase compared to direct blending method. Meanwhile, the composite exhibits a tensile strength of 35.8 MPa and a elastic modulus of 1740 MPa, representing approximately 17% and 20.8% improvements compared to direct blending, respectively. And the composites retain excellent dielectric properties, with a dielectric constant as low as 2.3, and a dielectric loss as low as 0.0004@ 1 MHz. Additionally, the water vapor permeability decreases from 0.0309 g/m²·24 h to 0.0288 g/m²·24 h. This research offers a straightforward and effective approach for producing high-performance COP/BNNS thermally conductive composites.

Keywords: cycloolefin polymer; boron nitride nanosheet; high-elasticity forced-flow processing; thermally conductive composites