http://pmse.scu.edu.cn

自修复导热复合材料制备及动态交联机制

李 颖[1], 郑丹龙[1], 黄笑笑[1], 赵 凡[1], 邓泽星[1], 周文英[2], 李会录[1], 耿彦新[1]
(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 通过 KH550 对氮化硼纳米片(BNNS)进行表面修饰(f_{KH550}-BNNS),并与自制液晶基元 4,4′-双环氧基联苯(LC)进行接枝,制备了 LC 接枝的氮化硼纳米片(LC-f_{KH550}-BNNS)。利用镁离子与吲哚基团之间的动态非共价键制备出具有动态交联结构的自修复型聚合物基体(CTBE)。将不同填充量的 LC-f_{KH550}-BNNS 填充到 CTBE 中,通过电场固化得到兼具导热及自修复的复合材料(LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料)。LC-f_{KH550}-BNNS 的质量分数为 40% 时,LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率最高为 2.23 W/(m·K),拉伸强度为 7.37 MPa,自修复率可达 71.57%,与电场作用下 LC-f_{KH550}-BNNS 形成的高效导热通路,及 Mg^{2+} 与吲哚基团之间的动态交联结构能够快速地解除和重构有关。

关键词: 导热聚合物;动态交联;液晶驱动;自修复性能
中图分类号: TB33 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)04-0001-11

5G 时代的到来,对高热导率材料的需求日益迫切[1]。随着电子设备的小型化和集成化,实际应用要求热管理材料(TMMs)不仅要具有较好的导热性能,还需兼具柔韧性、绝缘性及自修复等性能[2]。聚合物基导热复合材料因优异的绝缘性和热稳定性在电气和电子领域具有广泛的应用[3],动态非共价键的引入可赋予其一定的柔韧性和自修复能力[4]。开发具有优异散热能力和自修复性能的材料对于保证器件适应严苛工作环境并呈现最佳性能至关重要[5]。

为了达到更好的散热效果,国内外各类导热聚合物材料层出不穷。聚合物基导热复合材料主要涉及 2 个研究方向[6]:一是构建有序的导热填料通路,实现声子在材料内的高效传输;二是赋予材料优异的力学性能,来适用于多变的应用领域[7]。导热性能提升的关键在于导热填料能否在聚合物基体内部构建有序的导热填料通路,实现声子在复合材料内的高效传输[8]。Luo 等[9]通过乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)处理二氧化硅(SiO_2),并引入到聚苯氧乙烯/丁二烯-苯乙烯/异氰脲酸三烯丙基(PST)共混树脂中,制备了 V-SiO_2/PST 复合材料,采用刮涂-热压工艺辅助 V-SiO_2 沿着刮涂和热压方向形成有序的导热通路,V-SiO_2 质量分数为 80% 时,V-SiO_2/PST 复合材料具有较高的热导率(0.74 W/(m·K))。复合材料优异力学性能的实现,基于具有优异热导率的本征聚合物基体或呈现性能可逆的自修复聚合物分子链结构[10]。前者在少量添加导热填料的同时保证了复合材料热导率的有效提升,且不牺牲聚合物优良的力学性能。后者通过聚合物分子链中可逆非共价键的解除和重构,赋予材料拉伸强度的自修复性。Li 等[11]以柔性的环氧硫醇聚合物为基体,液晶基元(LCM)和 *f*-BNNS 为填料,通过高压定向成型制备了具有高热导率的功能化氮化硼纳米片(*f*-BNNS)/LCM/环氧硫醇薄膜,当*f*-BNNS 质量分

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0058
收稿日期: 2025-04-14
基金项目: 咸阳市科技局重点研发计划(L2025-ZDYF-ZYY-028); 西安市科技局“科学家+工程师”队伍建设项目(23KGDW0013-2023); 陕西省科技厅重点研发计划(S2026-YF-YBWL-2467); 陕西省教育厅服务地方专项项目(25JC061)
通讯联系人: 李颖, 主要从事导热聚合物及复合材料的研究, E-mail: liyingxust@126.com

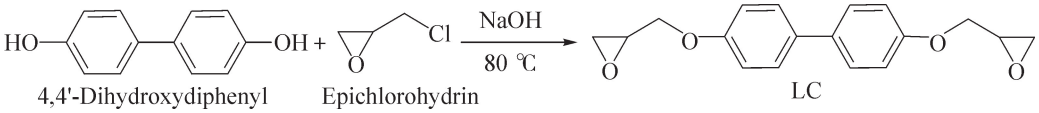


Fig. 1 Synthesis route of LC

数为 30% 时，形成了 *f*-BNNS 导热通路，E-*f*-BNNS/LCM/环氧-硫醇膜的热导率达到 1.65 W/(m·K)，复合材料拉伸强度和断裂伸长率分别为 24.9 MPa 和 47.41%。Zhao 等[12]利用 Diels-Alder(DA)反应的可逆性赋予有机硅树脂自修复性能，以其为聚合物基体，BN 为导热填料[13]，制备了 BN/有机硅复合材料，在 BN 填充量为 35% 时形成了 BN 导热通路，复合材料热导率为 0.90 W/(m·K)，拉伸强度和自修复率分别为 0.42 MPa 和 90%。偶联剂处理的导热填料与聚合物基体之间的界面相容性大大提升，降低了热量传递过程中的界面热阻，提高了复合材料的热导率，但提升效率有限；刮涂法、冰膜版法等虽然可以构建导热通路，但工艺复杂，操作难度较大，成本较高，对复合材料的热导率提升也有限。

本文采用液晶基元接枝改性后的氮化硼纳米片，实现了电场下液晶基元驱动氮化硼纳米片的规整排列，提高了氮化硼纳米片与聚合物基体之间的界面相容性，有效提高了热导率。通过 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)对氮化硼纳米片进行表面修饰(f_{KH550}-BNNS)，并与自制液晶基元 4,4′-双环氧基联苯(LC)进行接枝反应，制备了接枝液晶基元的氮化硼纳米片导热粒子(LC-f_{KH550}-BNNS)。利用阳离子-π(Cation-π interaction)动态非共价键制备了自修复聚合物基体(CTBE)，通过在 CTBE 中填充不同含量的 LC-f_{KH550}-BNNS，利用溶液浇铸、高压电场成型及热压工艺制备了兼具高热导率和自修复性的 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料。研究为导热及自修复聚合物基复合材料的制备提供了新的思路，导热及自修复聚合物基复合材料凭借其优异的导热性能及自修复性能可解决传统电子封装材料在高热量、高功率下所产生的微裂纹，延长高功率芯片的使用寿命，在电子封装领域有着良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

色胺(Tryp)：分析纯，纯度 99.95%，上海皓鸿生

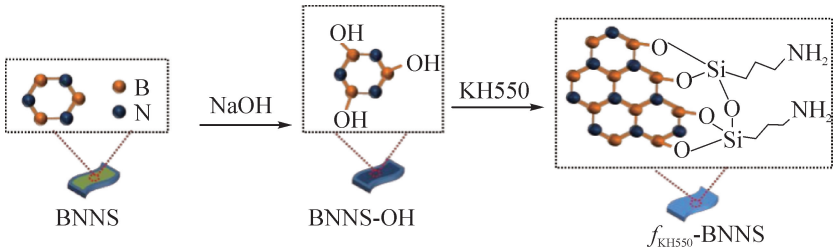


Fig. 2 Synthesis route of f_{KH550}-BNNS

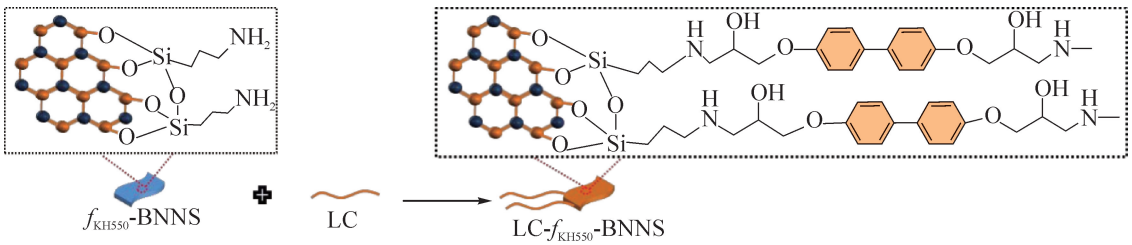


Fig. 3 Synthesis route of LC-f_{KH550}-BNNS

物医药科技有限公司;1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDE):分析纯,纯度 98.00%,安徽泽升科技有限公司;3-氨基丙基三乙氧基硅烷:分析纯,纯度 98.00%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;叔丁醇镁:分析纯,纯度 95.00%,上海麦克林生化科技股份有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,纯度 99.70%,天津市富宇精细化工有限公司;氮化硼纳米片:直径 100 nm,工业级,上海茂果纳米科技有限公司;氢氧化钠:分析纯,纯度 99.50%,天津市大茂化学试剂厂;液晶基元 4,4′-双环氧基联苯:自制。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):TENSOR27,德国布鲁克公司;X 射线光电子能谱仪(XPS):ESCALAB Xi+,Thermo Fisher;微机控制电子万能试验机:LD23.104,力试(上海)科学仪器有限公司;热导仪:TPS2200,瑞典 HotDisk 公司;热成像仪:Fotric 220S,飞础科智慧科技(上海)有限公司;紫外可见光谱仪:U-3900H,日本 HITACHI 公司;紫外可见光谱化:U-3900H,日本 HITACHI 公司。

1.2　实验过程

1.2.1　液晶基元的制备:液晶基元的合成参照笔者课题组已发表文献[14],反应机理如 Fig.1 所示。

1.2.2　LC-f_{KH550}-BNNS 的制备:对 BNNS 进行羟基化处理得到 BNNS-OH;称取 BNNS-OH 0.10 g 分散于 20 mL 无水乙醇中,滴加 KH550 0.05 g,80 ℃反应 12 h,产物用去离子水洗涤抽滤并烘干,得到 f_{KH550}-BNNS。反应过程如 Fig.2 所示。称取 f_{KH550}-BNNS 1.00 g,与 0.10 g LC 分散在 20 mL 无水乙醇中,60 ℃反应 6 h,产物抽滤并烘干得到 LC-f_{KH550}-BNNS。反应过程如 Fig.3 所示。

1.2.3　LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的制备:分别称取 BDE 2.00 g,色胺 1.60 g,DMF 10.00 mL,加入三颈烧瓶,80 ℃反应 8 h 得到吲哚环氧基聚合物(TBE)。称取 0.34 g 叔丁醇镁与 TBE 混合,后倒入聚四氟乙烯模具中,反应 12 h 后得 CTBE,反应过程如 Fig.4 所示。分别称取 LC-f_{KH550}-BNNS 0.39 g,0.79 g,1.18 g 和 1.56 g 分散于 CTBE 溶液中,搅拌均匀,将所得溶液倒入聚四氟乙烯模具中,后置于电压强度为 5 kV 的高压电场下,60 ℃,12 h 后得 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料。

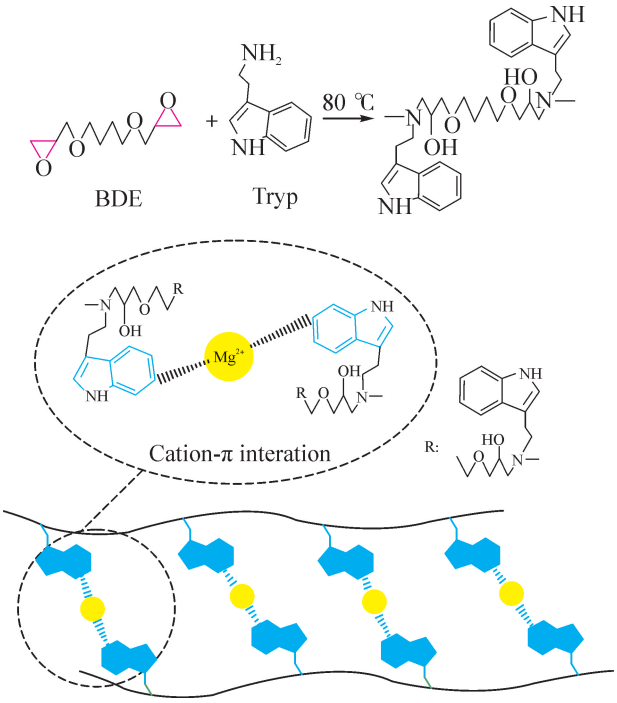


Fig. 4　Synthesis route of CTBE

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪对液晶基元 LC,LC-f_{KH550}-BNNS 和 CTBE 的化学结构进行表征。样品使用 KBr 压片法制备,测试范围为 500 ~ 4000 cm^{-1},扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.2　X 射线光电子能谱表征:采用 X 射线光电子能谱仪分析样品中各元素含量以及不同元素之间的键结合能。范围为 500 ~ 4000 eV,测试深度为 1 ~ 3 nm,可测面积为 0.8 mm×2 mm,最小选区为 15 μm,空间分辨率<3 μm。

1.3.3　自修复性能测试:将 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料(100 mm×10 mm×3 mm)放在聚四氟乙烯板上,在板材中间沿垂直板材方向切开,一分为二。自修复时,在断口两侧施加轻微的力使其紧密接触,然后在损伤处滴加适量的溶剂 DMF,在不同温度放置 3 h,测试聚合物的自修复率。聚合物的自修复率(η_σ)的计算依据式(1)[15,16]:

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_h}{\sigma_p} \tag{1}$$

式中:σ_p 和 σ_h——分别是材料初始和修复后的拉伸

强度,MPa。

1.3.4 力学性能测试:采用万能拉伸机对 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料进行拉伸强度测试。拉伸速率为 100 mm/min,试样为长度 25 mm、宽度 4 mm 的哑铃型试样,按照国标 GB/1040—79 测试,每组数据测试 3 个样品计算平均值。

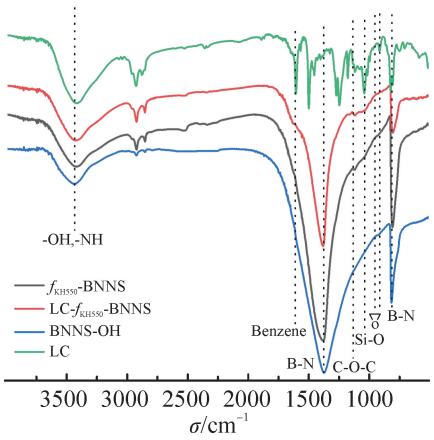


Fig. 5 FT-IR spectra of f_{KH550}-BNNS, LC-f_{KH550}-BNNS, BNNS-OH and LC

1.3.5 热导率测试:通过导热系数测试仪测试 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率。样品厚度小于 0.5 mm。

1.3.6 红外热成像分析:使用红外热成像仪对 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料进行热扩散表征。热源温度为 80 ℃,时间间隔为 10 s。

1.3.7 紫外可见吸收光谱分析:使用紫外可见光谱仪对 TBE 与 CTBE 进行分析。光谱测试范围为 200~800 nm,扫描速度为 300 nm/min,使用空气作为测试背景。

2 结果与讨论

2.1 f_{KH550}-BNNS 与 LC-f_{KH550}-BNNS 的化学结构分析

2.1.1 f_{KH550}-BNNS 与 LC-f_{KH550}-BNNS 的红外分析:Fig.5 为 f_{KH550}-BNNS 与 LC-f_{KH550}-BNNS 的傅里叶变换红外光谱图。f_{KH550}-BNNS 的红外光谱图中,1020 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 出现 Si—O 键红外特征吸收峰,2850 cm^{-1} 和 2980 cm^{-1} 处 —CH_2 和 —CH_3 的红外特征吸收峰增强,证明 KH550 对 BNNS-OH 改性成功。由 LC-f_{KH550}-BNNS 的红外光谱图可知,LC 中的

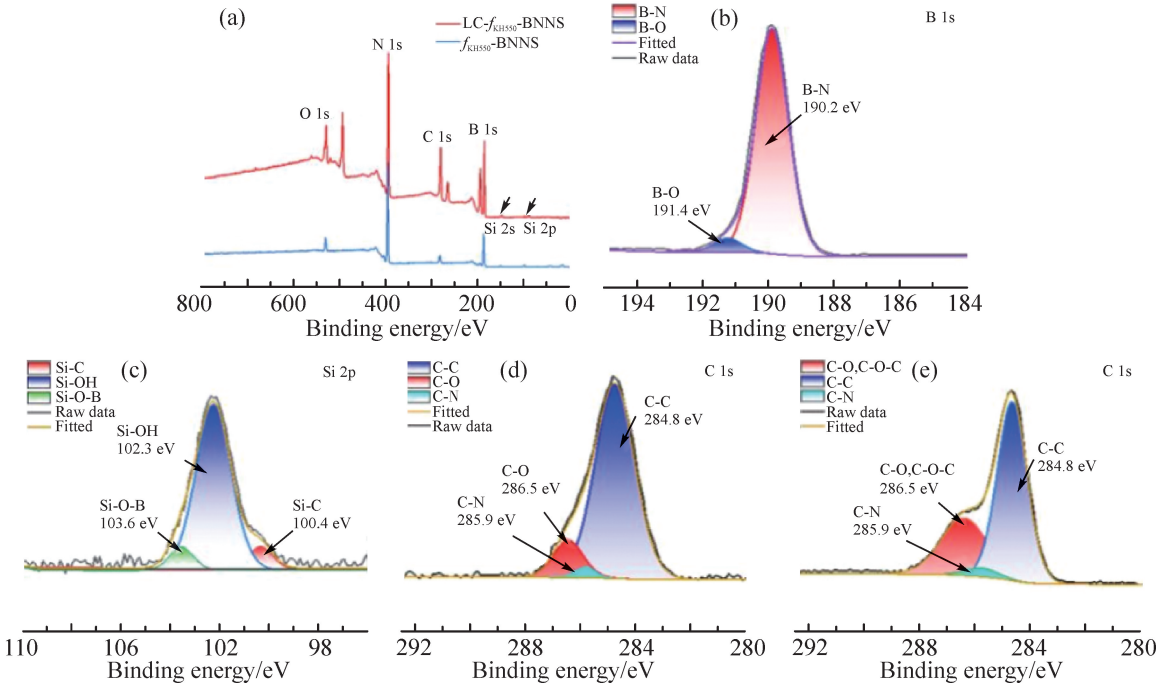


Fig. 6 (a) XPS spectra of f_{KH550}-BNNS and LC-f_{KH550}-BNNS; (b) XPS B 1s core-level spectra of f_{KH550}-BNNS; (c) XPS Si 2p core-level spectra of f_{KH550}-BNNS; (d) XPS C 1s core-level spectra of f_{KH550}-BNNS; (e) XPS C 1s core-level spectra of LC-f_{KH550}-BNNS

与 f_{KH550}-BNNS 表面 —NH_2 发生开环反应后消失,位于 915 cm^{-1} 处的 红外特征吸收峰消失,1650 cm^{-1} 处出现 红外特征吸收峰,以及 1040 cm^{-1} 和 1100 cm^{-1} 处出现 —C—O—C 红外特征吸收峰,证明 f_{KH550}-BNNS 与 LC 接枝成功。

2.1.2　f_{KH550}-BNNS 和 LC-f_{KH550}-BNNS 的 X 射线光电子能谱分析:Fig.6(a)为 f_{KH550}-BNNS 和 LC-f_{KH550}-BNNS 的 XPS 总谱图,Fig.6(b, c)分别为 f_{KH550}-BNNS 的 B 1s 和 Si 2p 分谱图,Fig.6(d, e)分别为 f_{KH550}-BNNS 和 LC-f_{KH550}-BNNS 的 C 1s 分谱图。从 Fig.6(a)可以看出,f_{KH550}-BNNS 和 LC-f_{KH550}-BNNS 总谱中均出现了硅元素,Fig.6(c) f_{KH550}-BNNS 的 Si 2p 分谱中出现 Si—O—B 键,Fig.6(d, e) f_{KH550}-BNNS 和 LC-f_{KH550}-BNNS 的 C 1s 分谱中出现 C—N 键,说明 KH550 对 BNNS-OH 改性成功。对比 f_{KH550}-BNNS 和 LC-f_{KH550}-BNNS 的 C 1s 分谱发现,f_{KH550}-BNNS 经过 LC 接枝后出现醚键,说明 LC 与 f_{KH550}-BNNS 接枝成功。

2.2　CTBE 的化学结构分析

2.2.1　红外分析:Fig.7 为 CTBE 形成动态交联结构前后的红外光谱图。观察 BDE 与色胺反应前后红外谱图可知,BDE 中 —NH_2 和色胺中 发生开环反应生成了 —OH 和 —NH,其红外吸收峰在 3450 cm^{-1} 处出现,915 cm^{-1} 处色胺中的 吸收峰消失,说明 TBE 成功合成。在 TBE 中加入 Mg^{2+} 形成自修复聚合物基体 CTBE,观察 TBE 和 CTBE 的红外光谱图可以看出,TBE 和 CTBE 的红外光谱吸收波数基本一致,根据朗博-比尔定律:$A=\lg(I_0/I)=\varepsilon CL$ 可知[17],CTBE 红外谱图中的苯环峰面积远远大于动态交联前的峰面积,这说明咪唑基团-Mg^{2+}-咪唑基团形成时咪唑基团消光系数变化,证明了 Mg^{2+} 和  之间存在非共价键动态交联作用[18]。

2.2.2　紫外可见吸收光谱分析:对 TBE 与 CTBE 进行液体紫外可见吸收光谱分析,发现 CTBE 中不饱和键的咪唑基团的 π-π * 吸收峰发生蓝移,从 Fig.7 可以看出,咪唑基团的紫外可见光吸收峰从 330 nm

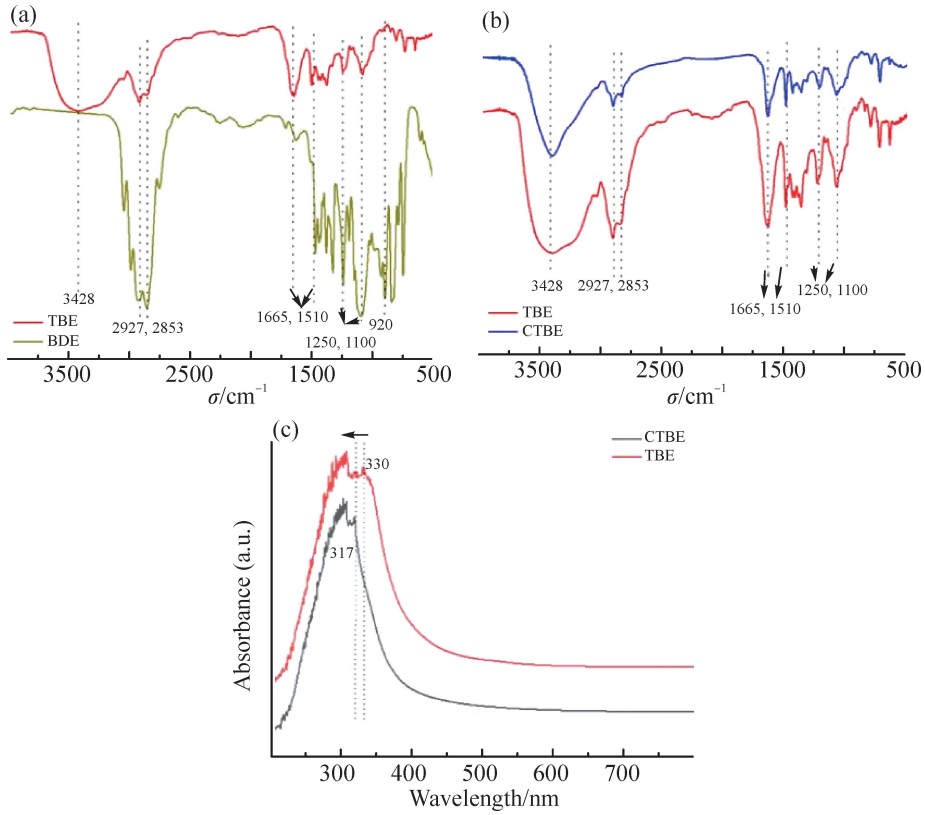


Fig. 7　(a) FT-IR spectra of TBE and BDE; (b) FT-IR spectra of TBE and CTBE; (c) UV-vis spectra of TBE and CTBE

处移动到 317 nm 处,证明吲哚基团苯环上富集的电子与 Mg^{2+} 之间存在非共价键动态交联作用[19]。

2.3 CTBE 及 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的自修复性能分析

CTBE 在受到外力作用时,吲哚基团与 Mg^{2+} 之间形成的非共价键动态交联作用力可以自发且连续的解除与重构,通过动态交联的滑动或牺牲实现 CTBE 的自修复。将 CTBE 和 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料从中间剪断,通过滴加少许溶剂 DMF 并施加一定压力后,放入烘箱 60 ℃,3 h 可实现自修复,对自修复前后的拉伸强度进行测试来计算其自修复率[20,21],得到 CTBE 和 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的自修复率分别达到了 65.67% 和 71.57%。Fig.8 为 CTBE 和 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的自修复实物图,可看出,CTBE 及其复合材料均可在完全断开后进行自修复,修复后均可承受 100 g 的质量,证明 CTBE 及其复合材料中 Mg^{2+} 与吲哚基团之间形成的动态非共价键作用可以解除与重构,修复后可最大限度的恢复原有力学性能。

Fig.9 为 CTBE 自修复前后拉伸强度和应力-应变曲线图,修复后的 CTBE 基体的力学强度为 2.64 MPa,仍能达到修复前(4.02 MPa)的 65.67%,断裂伸长率从 177% 降低到了 157%,仍然表现出良好的韧性。力学性能对比呈现出良好的自修复性。基于 Mg^{2+} 与吲哚基团形成的动态非共价键作用,动态非共价键键能可以媲美传统共价键键能,因此,CTBE 基体的力学性能十分优异。由于 Mg^{2+} 与吲哚基团不断地解除与重构,在受到外部作用力时可以持续分散和吸收受到的外力,提升 CTBE 基体的力学性能。CTBE 基体进行断开后,断口处的 Mg^{2+} 与吲哚基团迅速进行重构,从而恢复 CTBE 基体的力学性能。

Fig.10 为 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料自修复前后的拉伸强度。如图所示,对自修复前后 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的拉伸强度进行测试来

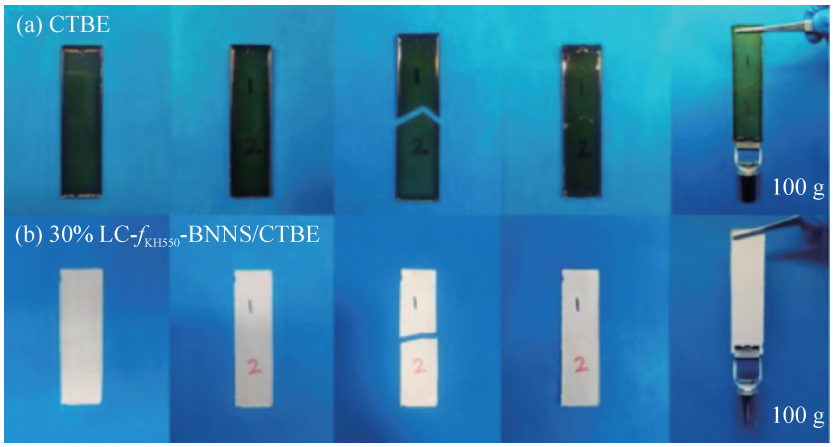


Fig. 8 Self-healing performance of (a) CTBE and (b) 30% LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites

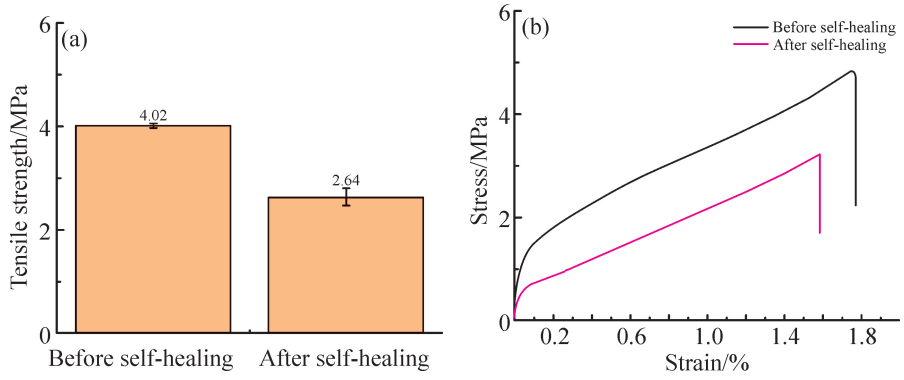


Fig. 9 (a) Tensile strength of CTBE before and after self-healing; (b) stress-strain curves of CTBE before and after self-healing

计算其自修复率[20,21]。随着 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量增加,材料的拉伸强度逐渐增大,当其质量分数达到 30%时,材料自修复前后的拉伸强度分别为 7.37 MPa 和 5.31 MPa,自修复率达 71.57%。优异的拉伸强度是基于 Mg^{2+} 与吲哚基团之间的非共价动态交联作用,该键能可达 311~350 kJ/mol,媲美传统共价键键能(300~800 kJ/mol)[17],而且,在拉伸过程中材料会经历塑性形变,非共价动态交联作用在形变发生时会不断地解除和重构,持续地分散和吸收能量,赋予材料优异的拉伸强度。此外,还与氢键作用有关,LC-f_{KH550}-BNNS 表面富含氨基和羟基基团,会与 CTBE 分子链上的羟基发生氢键作用,增大了分子之间的作用力,提高了材料的拉伸强度。在被破坏的材料接触面滴加微量溶剂进行自修复时,可通过外力作用促使其表面紧密接触,调节合适的压力和温度,促使材料接触面中 Mg^{2+} 与吲哚基团之间已经解除的非共价动态交联作用快速重新构建,以及氢键作用重新生成,实现材料优异的自修复性能。

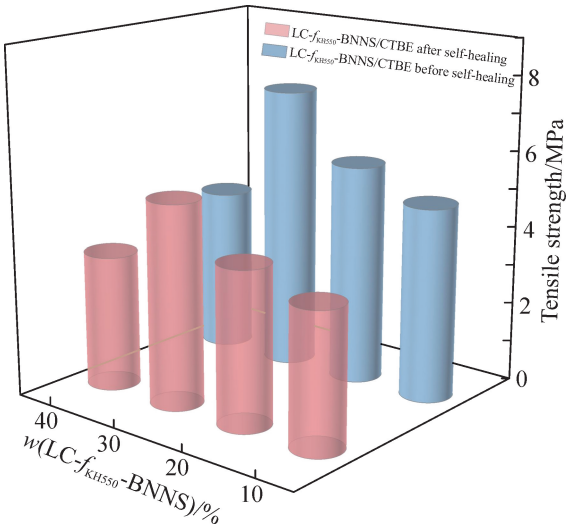


Fig. 10　Tensile strength of LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites before and after self-healing

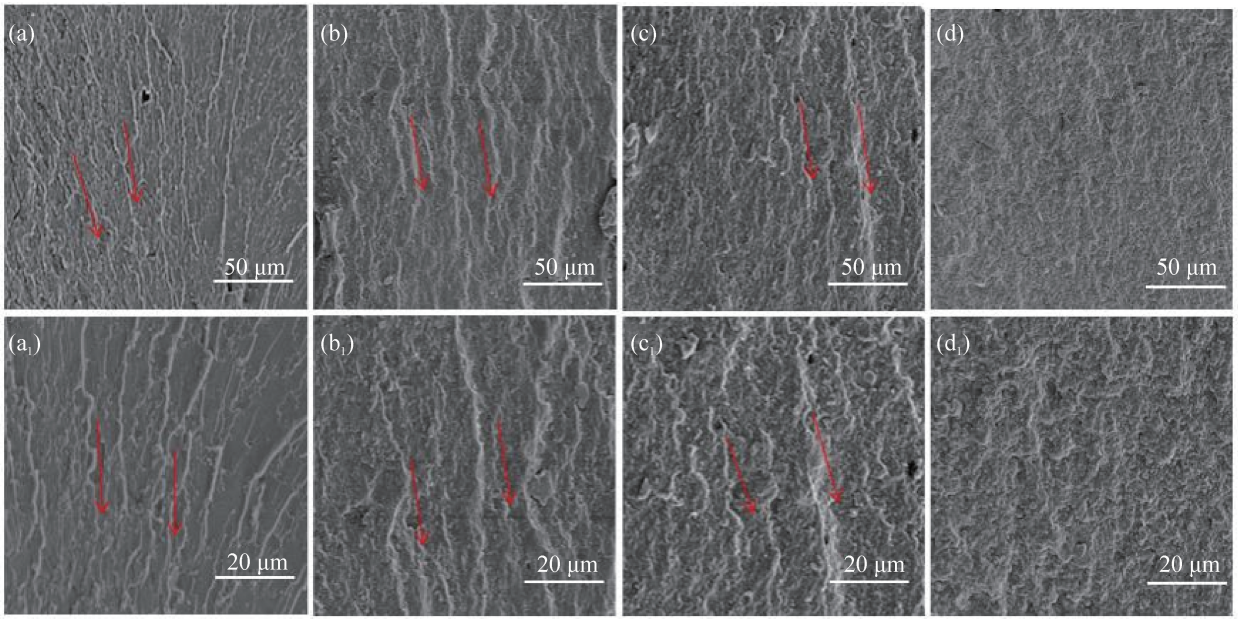


Fig. 11　Microstructure characterization of LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites: (a, a$_1$) 10% LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites; (b, b$_1$) 20% LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites; (c, c$_1$) 30% LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites; (d, d$_1$) 40% LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites

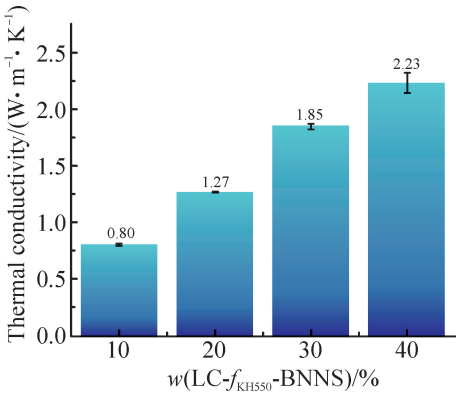


Fig. 12 Thermal conductivity of LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites

2.4 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料微观形貌分析

Fig.11 是 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的脆断面 SEM 图。LC-f_{KH550}-BNNS 填充量较低时(质量分数 10% ~ 30%),LC-f_{KH550}-BNNS 均匀地分散在 CTBE 中,LC-f_{KH550}-BNNS 中 f_{KH550}-BNNS 的氨基和羟基与 CTBE 分子链上的羟基产生氢键作用,赋予 LC-f_{KH550}-BNNS 与 CTBE 优异的界面相容性,可提高 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的力学性能,当 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量为 30% 时,分散性能最好,拉伸强度最高。当 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量为 40% 时,LC-f_{KH550}-BNNS 在 CTBE 基体中的分散性降低,出现团聚现象,导致复合材料力学性能下降。LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料生成动态非共价键的过程中,LC-f_{KH550}-BNNS 在电场下会因 LC 的诱导取向,沿着电场方向排列,形成规整的层状结构(如 Fig.11 中红色箭头所指)。规整的层状结构可提升声子传输效率,提高复合材料的导热性能。

2.5 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率分析

不同填充量 LC-f_{KH550}-BNNS 的 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率测试结果及其导热机理如 Fig.12 和 Fig.13 所示。LC-f_{KH550}-BNNS 填充量为 10% 时,LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率仅为 0.8 W/(m·K),这是因为当 LC-f_{KH550}-BNNS 含量较低时,容易被 CTBE 分子链裹挟,LC-f_{KH550}-BNNS 上的羟基会与 CTBE 分子链上的羟基发生氢键作用而更容易吸附于 CTBE 分子链旁,无法连接成整体,导致无法建立起连续的导热通路。当 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量为 40% 时,LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率最高可达 2.23 W/(m·K),随着 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量增加,吸附在 CTBE 分

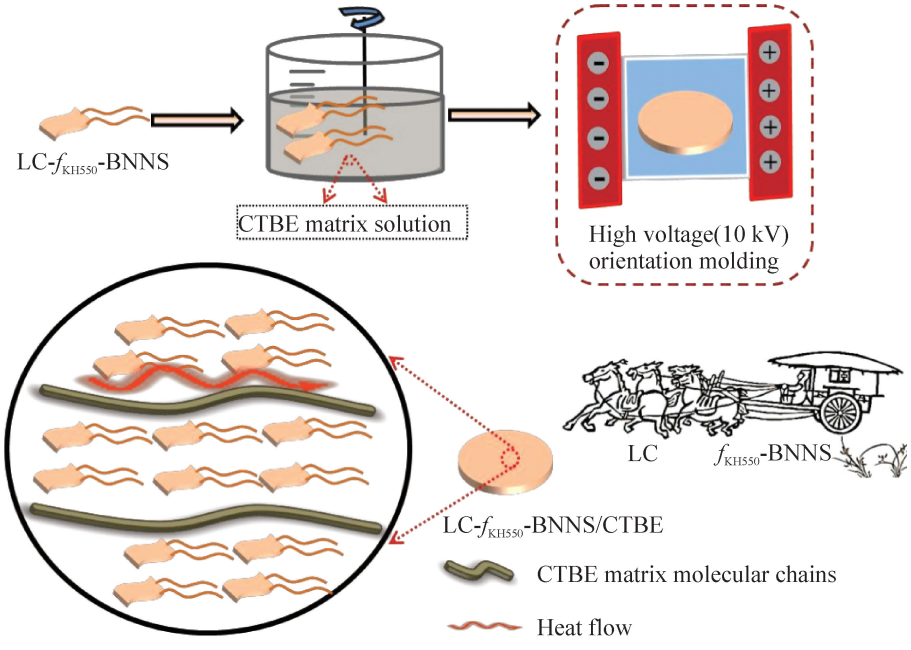


Fig. 13 Thermal conduction model of LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites

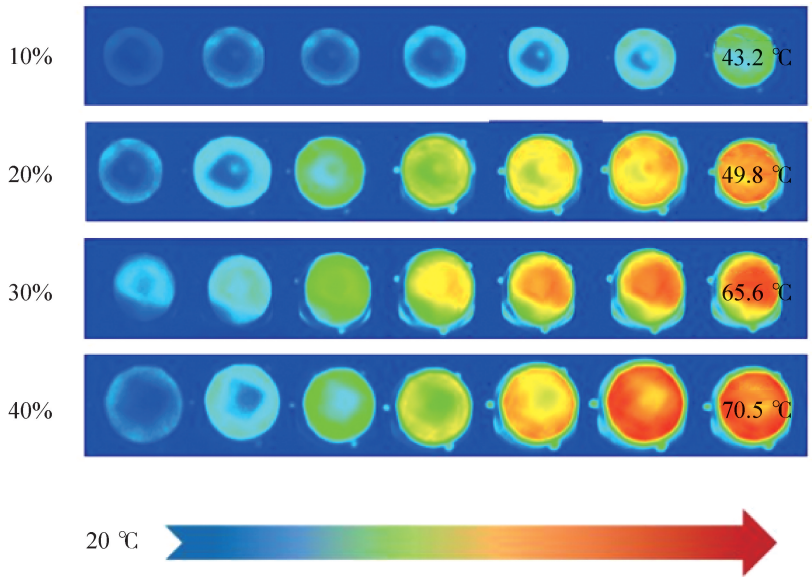


Fig. 14　Infrared thermal images of LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites

子链旁的 LC-f_{KH550}-BNNS 连接起来,形成有序完整的 LC-f_{KH550}-BNNS 导热通路,从而提升了 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率。Fig.13 直观地描述了其导热通路的构建过程。电场下 LC-f_{KH550}-BNNS 因 LC 有序取向,如同很多匹马拉动一辆戎车沿着电场方向进行规整排列,所有戎车朝同一个方向有序移动,即形成了 LC-f_{KH550}-BNNS 的有序排列。KH550 对 BNNS 的表面处理[22]提高了氮化硼纳米片在聚合物基体中的界面相容性,降低了声子在传输过程中的界面损耗;同时,LC-f_{KH550}-BNNS 上的羟基会与 CTBE 分子链上的羟基发生氢键作用,氢键提供桥接作用,为声子传递提供了更为完整的导热通路;此外,LC-f_{KH550}-BNNS 上的羟基会与 CTBE 分子链上的羟基发生氢键作用,LC-f_{KH550}-BNNS 的带动作用促使 CTBE 分子链规整排列,且氮化硼缓慢移动还阻碍了 CTBE 分子链的缠结,进一步提高了 CTBE 分子链的规整排列。LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率变化趋势是随着 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量的增加逐渐增大,在填充量分别为 20%,30% 和 40% 时,LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的热导率分别为 1.27 W/(m·K),1.85 W/(m·K) 和 2.23 W/(m·K)。

2.6　LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的红外热成像分析

Fig.14 为不同填充量的 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的红外热成像图。如图可知,相同加热时间下,随着 LC-f_{KH550}-BNNS 填充量不断增加,LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的中心温度逐渐升高,40% 填充量的 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料中心温度最高,100 s 升温达到了 70.5 ℃,最高热导率为 2.23 W/(m·K),表明此填充量下复合材料的热传递效率更加优异,归因于 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料中 LC-f_{KH550}-BNNS 有序导热通路的形成以及 CTBE 分子链的规整排列。LC-f_{KH550}-BNNS 填充量从 10% 逐渐增加到 30%,相同加热时间下,LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料的红外热成像图中心温度逐渐升高,表明材料的热量扩散能力逐渐增强。

3　结论

采用 KH550 成功改性了氮化硼纳米片,制备了 f_{KH550}-BNNS,将 LC 接枝其上,制备了 LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE 复合材料,热导率最高为 2.23 W/(m·K),归因于 LC-f_{KH550}-BNNS 导热通路的形成和 CTBE 分子链有序性的提升。复合材料的拉伸强度为 7.37 MPa,自修复率可达 71.57%,归因于 Mg^{2+} 与吲哚基团之间的动态交联结构能够快速地解除和重构。本文为氮化硼纳米片增强聚合物基导热复合材料热导率提供了新的思路,并为自修复性能复合材料扩展了应用领域。

参考文献：

[1] Zeng X L. Highly thermal conductive nanocomposites[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 1441-1444.

[2] Zhao K, Chen Y B, Wei S Y, *et al*. Vacuum filtration-assisted design of hierarchical structure in polyimide-BN composite films: toward enhanced thermal conductivity, low dielectric and electrical insulation[J]. Ceramics International, 2024, 50: 19228-19236.

[3] Zhao W J, Tong Y Z, Lu C H, *et al*. Bioinspired construction of size adjustable hollow polydopamine microspheres for ultra-low dielectric polyimide composites[J]. Applied Surface Science, 2024, 643: 158711-158714.

[4] 郝鹏, 陈艳君. 可逆交联聚丁二烯网络的技术进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(6): 152-162.
Hao P, Chen Y J. Technical progress in reversible cross-linked polybutadiene networks[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(6): 152-162.

[5] Hong Z, Xing Y, Xue M S, *et al*. Synergistic effect of BNNS and MgAl layered double hydroxide nanosheets on dielectric properties and thermal conductivity of polyetherimide nanocomposite films[J]. Polymer Composites, 2024, 45: 7411-7426.

[6] 李颖, 李成功, 后振中, 等. 本征型导热液晶聚合物的制备及导热模型构建: 一种提升聚合物基体热导率的方法[J]. 材料导报, 2020, 34(10): 10192-10196.
Li Y, Li C G, Hou Z Z, *et al*. Preparation of intrinsically thermally conductive liquid crystalline polymers and construction of thermal conductivity models: a method to improve the thermal conductivity of polymer matrices[J]. Materials Review, 2020, 34(10): 10192-10196.

[7] Chen C, Liu X, Liu Z L, *et al*. Developing heat-conductive concrete with graphite-modified recycled aggregates[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 284: 111711-111721.

[8] Xu W D, Wang Z Y, Cao H, *et al*. Optimization of the thermally conductive low-k polymer dielectrics based on multisource free-volume effects[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16: 16809-16819.

[9] Luo K, Wang H, Li E Z, *et al*. Polyphenylene oxide/SiO_2 composites: towards ultra-low dielectric loss and high thermal conductivity of microwave substrates[J]. Applied Surface Science, 2024, 672: 160801-160809.

[10] Zhang M Q. Dynamic bonds in polymers[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62: 785-786.

[11] Li Y, Wu Y, Huang X X, *et al*. Flexible and thermally conductive epoxy-dispersed liquid crystal composites filled with functionalized boron nitride nanosheets[J]. Polymer Composites, 2023, 44: 6581-6592.

[12] Zhao L W, Shi X G, Yin Y, *et al*. A self-healing silicone/BN composite with efficient healing property and improved thermal conductivities[J]. Composites Science and Technology, 2020, 186: 107908-107919.

[13] Simpson S, Schelfhout A, Golden C, *et al*. Nanofluid thermal conductivity and effective parameters[J]. Applied Sciences, 2018, 9: 32-87.

[14] Li Y, Huang X X, Deng Z X, *et al*. Influence of microscopic ordered arrangement and high-voltage directional molding in epoxy liquid crystal dispersed membranes on intrinsic thermal conductivity[J]. European Polymer Journal, 2024, 219: 113388-113396.

[15] 俞慧涛. 聚合物基弹性导热复合材料的制备及其自修复性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2022.
Yu H T. Preparation of polymer-based elastic thermally conductive composites and study on their self-healing properties[D]. Tianjin: Tianjin University, 2022.

[16] 耿双, 伍斌, 曹明, 等. 基于双动态网络的导热自修复石墨烯/聚脲复合材料[J]. 复合材料学报, 2025, 42(2): 863-872.
Geng S, Wu B, Cao M, *et al*. Thermally conductive self-healing graphene/polyurea composites based on dual dynamic networks[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(2): 863-872.

[17] Mayerhofer T G, Susanne P, Jurgen P, *et al*. The Bouguer-Beer-Lambert law: shining light on the obscure[J]. Chemistry Europe, 2020, 21: 2029-2046.

[18] Yang L, Li Y C, Du M Q, *et al*. Force-reversible and energetic Indole-Mg-Indole cation-π interaction for designing toughened and multifunctional high-performance thermosets[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2111008-2111021.

[19] Yang L, Wei W, Ma Y, *et al*. Intermolecular channel expansion induced by cation-π interactions to enhance lithium storage in a crosslinked π-conjugated organic anode[J]. Journal of Power Sources, 2020, 449: 227551.

[20] Chang G J, Yang L, Yang J X, *et al*. High-performance Ph-switchable supramolecular thermosets via cation-π interactions[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1704224-1704234.

[21] Yuan R, Huang Y, Ma T, *et al*. Facile construction of recyclable heat-resistant polymers via alkaline-induced cation-π cross-linking[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141: e55980.

[22] 柯雪, 董姗, 刘婵玉, 等. 氮化硼功能化改性高分子导热复合材料的制备及性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 180-190.
Ke X, Dong S, Liu C Y, *et al*. Research progress in preparation and properties of boron nitride functionalized modified polymer thermal conductive composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(3): 180-190.

Preparation and Reversible Cross-Linking Mechanism of Self-Healing Thermal Conductive Polymer Composites

Ying Li[1], Danlong Zheng[1], Xiaoxiao Huang[1], Fan Zhao[1], Zexing Deng[1], Wenying Zhou[2]
Huilu Li[1], Yanxin Geng[1]
(*1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi*)

ABSTRACT: Boron nitride nanosheets (BNNS) were modified by KH550 (f_{KH550}-BNNS) and grafted with liquid crystal monomer 4,4′-diepoxybiphenyl (LC) for preparing boron nitride nanosheets grafted with liquid crystal monomer (LC-f_{KH550}-BNNS). A self-healing polymer matrix (CTBE) with reversible cross-linking structure was prepared by using the non-covalent bonds between magnesium ions and indole groups. Thermal conductive polymer composites with self-healing properties (LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites) were obtained by high voltage orientation molding via filling LC-f_{KH550}-BNNS with different contents into CTBE. The highest thermal conductivity (TC) of LC-f_{KH550}-BNNS/CTBE composites is 2.23 W/(m·K) with 40% mass fraction of LC-f_{KH550}-BNNS, while the tensile strength and the self-healing rate is 7.37 MPa and 71.57%, respectively. This is related to the highly efficient thermal conduction pathway of LC-f_{KH550}-BNNS formed by high voltage orientation molding, as well as the reversible cross-linking structure between Mg^{2+} and indole groups that can be rapidly removed and re-established.

Keywords: thermal conductive polymer; dynamic cross-linking; liquid crystalline driving; self-healing property