http://pmse.scu.edu.cn

热致液晶聚芳酯/六方氮化硼高导热材料的制备及性能

朱传人, 卫志美, 杨家操, 王孝军, 杨 杰
(四川大学高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:热致液晶聚芳酯(TLCP)是一种性能优异的特种工程塑料,但是较低的热导率限制了其在热管理材料中的应用。文中依据乙酰化-熔融酯交换分段反应原理,首先将对羟基苯甲酸和 6-羟基-2-萘甲酸进行乙酰化,成功制备了乙酰化单体——对乙酰氧基苯甲酸(ABA)和 6-乙酰氧基-2-萘甲酸(ANA),并通过熔融缩聚反应成功制备了 TLCP,进一步使用双螺杆挤出机,利用 TLCP 熔融加工过程中的剪切诱导取向效应,构建了各向异性可控的三维导热网络,实现了六方氮化硼(h-BN)与 TLCP 的可控共混,制备了 TLCP/h-BN 高导热复合材料。结果表明,当 h-BN 的质量分数为 30%时,TLCP/h-BN 复合材料面内方向的热导率提升至最高值(0.92 W/(m·K)),同时具有优异的力学性能和热稳定性能,拉伸强度为 152.99 MPa,热分解温度(T_{d5})为 492.33 ℃。研究开发的 TLCP/h-BN 复合材料在热管理材料中具有广阔的应用前景。

关键词:热致液晶聚芳酯;六方氮化硼;取向;高导热
中图分类号:TB332 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)04-0044-08

随着电子信息技术的飞速发展,电子设备向着高功率密度、微型化及集成化方向发展,热管理问题成为制约电子器件可靠性及使用寿命的关键瓶颈[1~5]。高分子材料具有优良的电绝缘性和易于加工性,在现代设备和先进电子产品的制造中不可或缺。然而,常见的高分子材料无规的分子链缠结导致其热导率大都低于 0.3 W/(m·K),无法满足电子设备较高的散热需求,所以需要通过复合材料设计以提高其导热性能[6]。

高导热高分子复合材料的制备核心在于构建连续导热网络并优化界面声子传输,同时兼顾加工性、力学性能及电绝缘性要求。目前,导热填料主要分为金属系材料(银、铜、铝纳米颗粒或纳米线)、陶瓷系材料(氮化硼、三氧化二铝、碳化硅)及碳系材料(石墨、石墨烯、碳纳米管)等[7,8]。添加单一或多种填料使其在聚合物基体中形成导热通路可以显著提高复合材料的热导率,对填料进行表面处理以及提高填料在聚合物基体中的分散可以进一步改善高分子复合材料的导热性能。一些填料具有明显的各向异性,通过对填料进行特定方向的定向排列,可制备在特定方向上具有高热导率的高分子复合材料。Yu 等[9]在聚氨酯中共混氮化硼纳米片(BNNS),通过静电喷涂制备了氮化硼水平取向分布的薄膜,当氮化硼的添加量为 18%时,复合材料在径向方向的热导率为 17.9 W/(m·K)。Yuan 等[10]使用热塑性聚氨酯弹性体作为基体,使用磁性粒子 Fe_3O_4 对 BNNS 进行修饰,通过磁场控制 BNNS 在树脂基体中的取向,得到了热导率为 5.15 W/(m·K)的复合材料。通过上述方法可以实现导热填料的定向排列,尽管可以得到具有高热导率的复合材料,但是高昂的成本

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0061
收稿日期: 2025-05-22
基金项目: 四川省自然科学基金青年基金项目(2025ZNSFSC1407); 四川省新型碳氮高分子新材料工程技术研究中心开放课题(CNP-C-240202); 国家自然科学基金资助项目(52303098); 江苏省科技项目(BE2019008); 四川大学工科特色团(2020SCUNG107)
通讯联系人: 卫志美, 主要从事高性能聚合物的制备及纺丝研究, E-mail: weizm@scu.edu.cn;
杨杰, 主要从事高性能聚芳硫醚研究, E-mail: ppsf@scu.edu.cn

以及繁琐的制备流程限制了其在工业上的大规模应用。

热致液晶聚芳酯(TLCP)由刚性的介晶基元和酯基连接而成,在熔融加工过程中处于液晶相态[11~15],在剪切力的作用下极易沿流动方向取向,其刚性的分子结构具有较长的松弛时间,所以这种取向结构可被保留下来,导致其分子结构高度排列有序,展现出高于普通高分子材料的本征导热能力。此外,这种取向结构还赋予其高强高模、耐高温、低热膨胀系数、尺寸稳定性好等一系列优异的性能,在热管理材料中受到广泛关注[16]。六方氮化硼(h-BN)是一种具有类石墨层状结构的陶瓷填料[17~19],兼具高热导率(面内方向约 300 W/(m·K))、电绝缘性及化学稳定性等优势,成为聚合物基导热复合材料研究中应用最为广泛的填料之一[20]。此外,填料的形貌调控与三维网络构筑策略(如取向排列)也会显著影响导热通路的形成效率[21,22],将 h-BN 与 TLCP 共混时,TLCP 的液晶态有序结构可诱导 h-BN 片层沿特定方向排列,形成协同增强的导热网络。

基于此,本文聚焦于高导热热致液晶聚芳酯/六方氮化硼(TLCP/h-BN)复合材料的设计与制备,首先使用对羟基苯甲酸和 6-羟基-2-萘甲酸通过乙酰化-熔融酯交换分段反应工艺制备了 TLCP 树脂基体,然后使用双螺杆挤出机实现了 h-BN 与 TLCP 的熔融共混,利用 TLCP 熔融加工过程中的剪切诱导取向效应,构建了各向异性可控的三维导热网络,为开发兼具高导热、优异力学性能及加工适应性的新型热管理 TLCP/h-BN 复合材料提供了理论依据与技术支撑。

1　实验部分

1.1　主要原料

对羟基苯甲酸(HBA,≥99%)、6-羟基-2-萘甲酸(HNA,≥99%):上海阿拉丁生化科技有限公司;乙酸酐(分析纯)、浓硫酸(98%):成都市科隆化学品有限公司;六方氮化硼:5 μm,99.9%,上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2　单体的合成

对羟基苯甲酸和 6-羟基-2-萘甲酸分子中的酚羟基含有活泼氢,在酸性条件下可以与乙酸酐发生亲核取代反应,生成乙酸酯产物。将对羟基苯甲酸和乙酸酐按摩尔比 1∶1.5 加入反应器中,开启搅拌,使 HBA 均匀分散在乙酸酐中,在快速搅拌下缓慢向反应体系中滴加少量浓硫酸。通入氮气,在 130 ℃回流 3 h 使反应完全。反应结束后,将反应器内液体倒入去离子水中析出产物。产物用去离子水反复洗涤 5~6 次,将所得固体产物在 110 ℃烘干 24 h 以上,得到对乙酰氧基苯甲酸(ABA)。采用相同的工艺制备得到 6-乙酰氧基-2-萘甲酸(ANA)。

1.3　热致液晶聚芳酯的制备

ABA 与 ANA 在催化剂作用下发生酯交换反应,聚合形成长链分子,聚合过程中释放出的小分子副产物乙酸通过氮气吹扫和后期抽真空的方式排出,以促进反应平衡向聚合方向移动,获得高分子量产物。

将 ABA 和 ANA 按摩尔比 73∶27 加入反应釜中,在氮气氛围中升温至 200 ℃保持 1 h,升温至 250 ℃保持 1.5 h,然后升温至 290 ℃保持 1 h,最后在 290 ℃抽真空 1 h,停止反应,趁热取出聚合物,使用粉碎机粉碎得到粉末状固体产物。

1.4　热致液晶聚芳酯/六方氮化硼复合材料的制备

将 TLCP 树脂和 h-BN 粉末置于 80 ℃的真空烘箱中干燥 24 h。使用高速混合机对 TLCP 树脂和 h-BN 粉末进行预混合,其中 h-BN 的质量分数分别为 5%,10%,15%,20%和 30%,然后使用同向旋转双螺杆挤出机进行熔融共混,挤出机各段的温度分别为 260 ℃,280 ℃,290 ℃,300 ℃,310 ℃,310 ℃,310 ℃和 300 ℃,挤出机转速为 50 r/min。为了比较,未添加 h-BN 的 TLCP 采用相同的条件处理。

1.5　测试与表征

1.5.1　*傅里叶变换红外光谱分析*:使用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)采用衰减全反射模式进行分析。测量范围为 400~4000 cm^{-1},分辨率为 2 cm^{-1},扫描次数为 3 次。

1.5.2　*核磁共振波谱分析*:使用核磁共振波谱仪(NMR,AV Ⅲ HD 型,德国 Bruker 公司)进行结构表征。频率为 400 MHz,溶剂为氘代二甲基亚砜。

1.5.3　*结晶形貌表征*:使用 X 射线衍射仪(XRD,Ultima Ⅳ型,日本 Rigaku Corporation 公司)表征样

品的晶体结构，扫描速率为 10(°)/min。采用偏光显微镜(POM，DM4P 型，德国 Leica 公司)观察样品的液晶形貌，以 10 ℃/min 速率升温至 300 ℃，观察样品的液晶形貌。

1.5.4 热性能分析：使用差示扫描量热仪(DSC，DSC3 型，瑞士 Mettler Toledo 公司)在氮气氛围中测试样品的熔融温度和结晶温度，升温速率和降温速率均为 10 ℃/min。使用热重分析仪(TGA，TGA2 型，瑞士 Mettler Toledo 公司)在氮气氛围中以 10 ℃/min 的速率从室温升温至 800 ℃，测试样品的热稳定性。

1.5.5 力学性能测试：使用微注射成型机(HAAKE™ MiniJet Ⅱ型，美国 Thermo Fisher Scientific 公司)制备力学性能测试所需哑铃型样条，其中，料筒温度为 310 ℃，模具温度为 80 ℃。根据国标 GB/T 1040.1—2000，使用万能材料试验机(Instron 119 型，美国 Instron 公司)测试样品的力学性能，拉伸速率为 10 mm/min，每个样品测试 5 次，取平均值作为最终结果。

1.5.6 导热性能分析：使用闪射法导热系数测试仪(LFA467 型，德国 Netzsch 公司)测试样品的热导率。

2 结果与讨论

2.1 乙酰化单体及热致液晶聚芳酯的结构表征

酚羟基在高温条件下容易被氧化，需要对 HBA 和 HNA 中的酚羟基进行乙酰化保护，通过 FT-IR 和 ^{1}H-NMR 谱图对乙酰化前后的结构进行表征。从 Fig.1(a)FT-IR 谱图可以看出，3360 cm^{-1} 处的峰对应于 HBA 中酚羟基的伸缩振动，乙酰化反应后，酚羟基特征峰消失，在 1756 cm^{-1} 和 1373 cm^{-1} 处出现 2 个新的特征峰，分别对应酯基和甲基的伸缩振动。Fig.1(b)^{1}H-NMR 谱图显示，位于 δ10.2 处的酚羟基质子共振峰消失，在 δ2.26 处出现了 1 个新峰，这归属于甲基氢的共振峰，说明乙酰化过程的进行。FT-IR 和^{1}H-NMR 分析证实，HBA 成功乙酰化为 ABA。在 ANA 的 FT-IR 和^{1}H-NMR 谱图中观察到相同的变化，证明了单体 ANA 的成功制备。

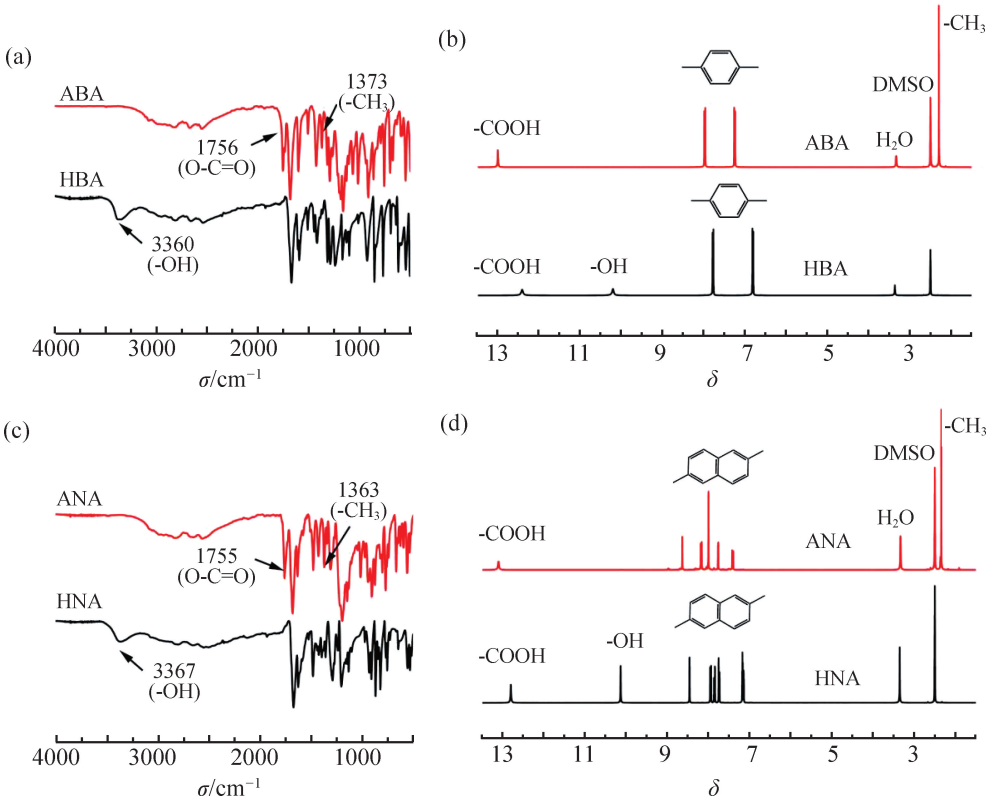


Fig. 1 (a, c) FT-IR and (b, d) ^{1}H-NMR spectra of monomers

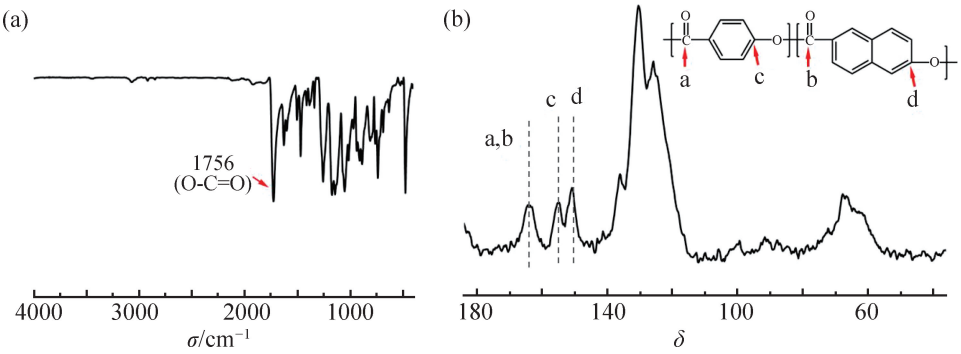


Fig. 2　(a) FT-IR and (b) ^{13}C-NMR spectrum of TLCP

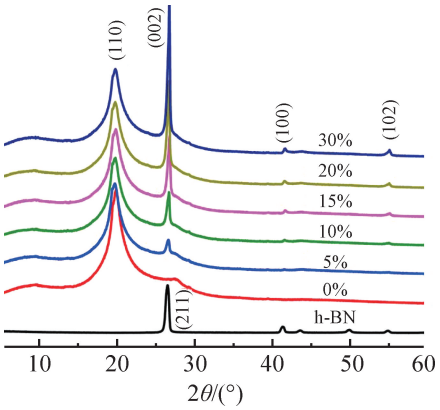


Fig. 3　XRD patterns of TLCP/h-BN composites

Fig.2 为 TLCP 的 FT-IR 谱图和^{13}C-NMR 谱图。从 Fig.2(a)可以看出,1756 cm^{-1} 的特征吸收峰为酯基的伸缩振动,3070 cm^{-1} 的峰是苯环 C—H 的伸缩振动。1629 cm^{-1},1471 cm^{-1} 和 1382 cm^{-1} 的峰归属于萘环的特征吸收峰,1598 cm^{-1},1504 cm^{-1} 和 1413 cm^{-1} 的峰为苯环的特征吸收峰。在^{13}C-NMR 谱图中,δ165 附近的共振峰来自于 TLCP 中的酯羰基碳,δ151 和 δ155 处的共振峰对应于芳香环中与氧原子连接的碳原子,δ115 ~ 140 归属于芳环骨架共振峰。FT-IR 和^{13}C-NMR 谱图证实了 TLCP 的成功合成。

2.2　热致液晶聚芳酯/六方氮化硼复合材料的结晶性能分析

通过 XRD 表征了样品的结晶性能。从 Fig.3 中可以发现,h-BN 在 26.52°,41.38°及 54.93°出现强的

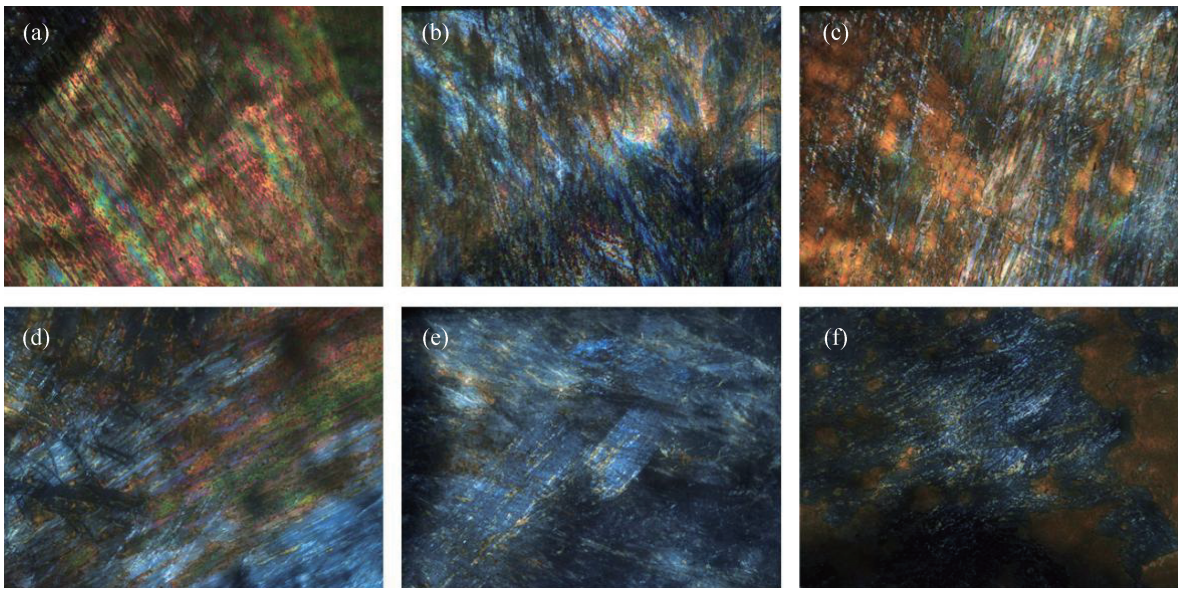


Fig. 4　POM images (magnification:200×) of TLCP/h-BN composites with the h-BN mass fraction of (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20% and (f) 30%

衍射峰，分别归属于（002），（100）及（102）晶面。TLCP 树脂在 19.79°和 27.57°出现 2 个衍射峰，分别归属于（110）晶面和（211）晶面。TLCP/h-BN 复合材料同时出现 TLCP 和 h-BN 的衍射峰，并且随着 h-BN 含量的增加，26.52°，41.38°及 54.93°的衍射峰越来越强，说明了 h-BN 在 TLCP 树脂基体中的含量变化。利用偏光显微镜观察了样品的液晶形貌。从 Fig.4 可以看出，在熔融温度以上，所有样品都显示出颗粒阴影或大理石纹影织构，这是典型的双折射液晶形态，其主要由液晶分子排列中的平移缺陷和取向状态中的缺陷引起，这些鲜艳的颜色则是由样品厚度不同而引起的光学范围差异所造成的。

2.3 热致液晶聚芳酯/六方氮化硼复合材料的热性能分析

使用 DSC 和 TGA 对样品的热性能进行了测试，热失重数据总结于 Tab.1 中。从 Fig.5 DSC 测试结果可以看出，TLCP 树脂的熔融温度和结晶温度分别为 279.0 ℃和 237.5 ℃，氮化硼的加入并没有对 TLCP/h-BN 复合材料的熔融温度和结晶温度产生较大影响。从 Fig.6 的热失重曲线可以看出，TLCP 树脂的热降解温度（T_{d5}）为 484.7 ℃，具有优异的热稳定性能，而 h-BN 加热到 800 ℃时几乎不会分解。通过添加 h-BN 可以进一步提升材料的热稳定性能，当 h-BN 的质量分数分别为 5%，10%，15%，20% 和 30% 时，TLCP/h-BN 复合材料的热降解温度分别为 487.3 ℃，490.2 ℃，491.4 ℃，491.8 ℃和 492.3 ℃，呈现出逐渐上升的趋势。这一方面归因于 h-BN 具有优异的热稳定性，另一方面，h-BN 添加到 TLCP 中可改善基体导热性，使热量分布更均匀，减少局部过热，延迟初始分解。所有样品的最大热降解温度均超过 510 ℃，表现出优异的热稳定性。在 800 ℃时，TLCP 树脂的残余量为 39.21%，TLCP/h-BN 复合材料的残余量随着 h-BN 含量的增加而逐渐增加，当 h-BN 的质量分数分别为 5%，10%，15%，20% 和 30% 时，TLCP/h-BN 复合材料的残余量分别为 39.94%，43.72%，46.52%，49.86% 和 54.99%。这主要是由于 h-BN 自身稳定，且其片层结构可阻隔分解气体逸出，延长气体扩散路径，减缓分解进程，从而使残余

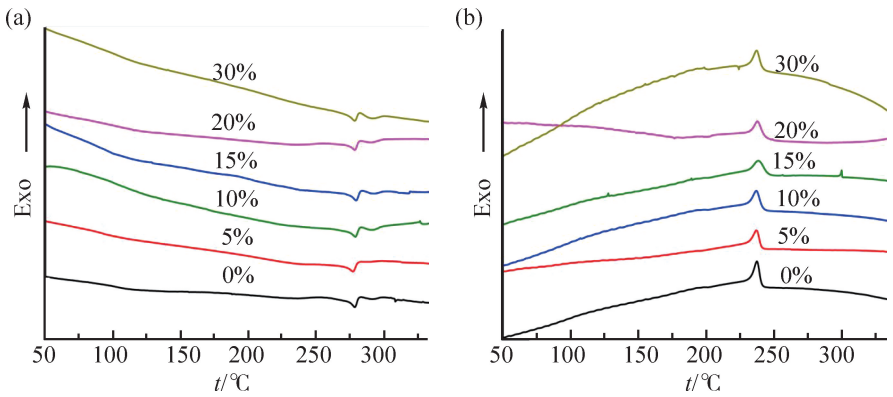


Fig. 5 (a) Second-heating and (b) cooling curves of TLCP/h-BN composites tested by DSC

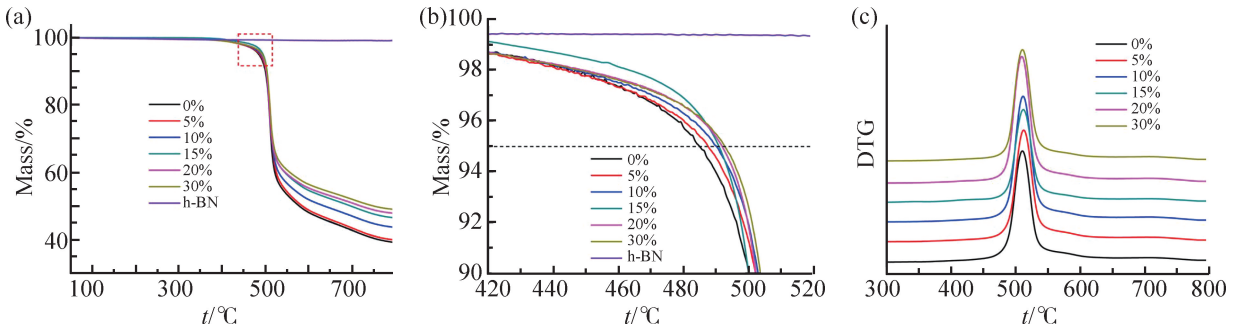


Fig. 6 (a) TGA, (b) local enlarged TGA curves and (c) DTG curves of TLCP/h-BN composites

Tab. 1　Thermal properties of TLCP/h-BN composites

Content of h-BN/%	T_{d5}/℃	T_{dmax}/℃	Char yield/%
0	484.7	510.5	39.21
5	487.3	512.2	39.94
10	490.2	511.2	43.72
15	491.4	511.8	46.52
20	491.8	511.3	49.86
30	492.3	511.2	54.99

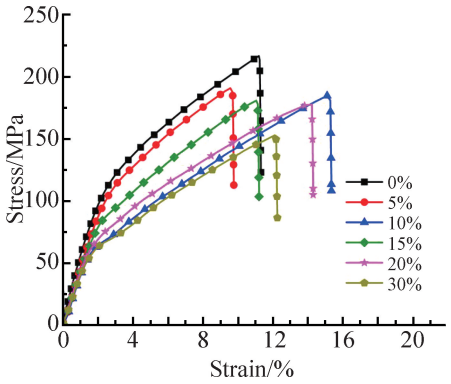


Fig. 7　Stress-strain curves of TLCP/h-BN composites

量提高。

2.4　热致液晶聚芳酯/六方氮化硼复合材料的力学性能分析

对样品的力学性能进行测试,数据总结于 Tab.2 中。从 Fig.7 中的应力-应变曲线可以看出,纯 TLCP 样条的拉伸强度为 216.9 MPa,弹性模量为 5.17 GPa,显示出极为出色的力学性能,这主要和其分子结构有关,刚性的分子结构赋予其液晶性质,在熔融温度以上很容易沿流动方向取向,分子间相互作用力强,力学性能优异。共混 h-BN 会对材料的力学性能产生不利的影响,随着 h-BN 加入量的增多而显著下降。当 h-BN 的添加量为 5% 时,样品的拉伸强度降至 190.92 MPa,弹性模量降至 4.92 GPa,当 h-BN 的添加量为 30% 时,样品的拉伸强度和弹性模量分别降至最低的 152.99 MPa 和 4.06 GPa。这主要是由于 h-BN 表面缺少活性基团,与 TLCP 树脂之间的相互作用力弱导致的。

2.5　热致液晶聚芳酯/六方氮化硼复合材料的导热性能分析

通过激光闪射法对样品的热导率进行了测试。从 Fig.8 可以发现,TLCP 树脂面内方向和垂直方向的热导率分别为 0.41 W/(m·K)和 0.31 W/(m·K),明显高于其他种类的聚合物材料,这主要是由于其刚性的分子结构,在加工过程中分子链沿外力方向高度取向,且芳环的共轭体系也使得分子链之间排列紧密,分子间相互作用强,这种有序排列减少了声子在传递过程中的散射,从而使其具有较高的本征热导率。通过共混 h-BN 可以大幅度提高材料的热导率,当 h-BN 的添加量为 5% 时,TLCP/h-BN 面内方向的热导率为 0.47 W/(m·K),随着 h-BN 的添加量增加至 15%,TLCP/h-BN 面内方向的热导率提升至 0.58 W/(m·K),当 h-BN 的添加量进一步增加至 30% 时,TLCP/h-BN 面内方向的热导率提升至最高的 0.92 W/(m·K),是纯 LCP 树脂的 224.39%。然而,垂直方向上的热导率变化比较小,随着 h-BN 的添加量从 0% 增加至 30%,仅从 0.31 W/(m·K)提升

Tab. 2　Mechanical properties of TLCP/h-BN composites

Content of h-BN/%	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation at break/%
0	216.90±3.96	5.17±0.29	11.31±1.69
5	190.92±5.49	4.92±0.41	9.56±2.59
10	184.87±2.61	4.69±0.32	15.09±1.95
15	180.64±7.30	4.36±0.45	11.04±2.19
20	177.43±6.27	4.23±0.39	14.22±2.45
30	152.99±8.73	4.06±0.46	12.10±2.51

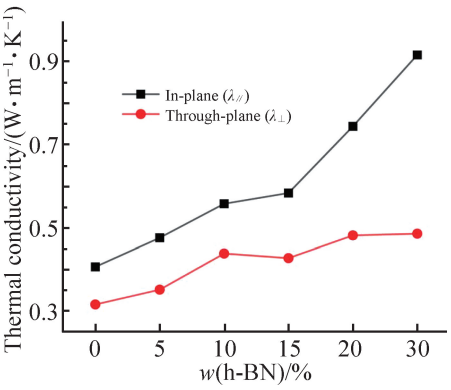


Fig. 8 Thermal conductivity of TLCP/h-BN composites

至 0.48 W/(m·K)。这主要是因为分子链的取向造成了热导率的各项异性,将 h-BN 与 TLCP 共混时,TLCP 的液晶态有序结构会诱导 h-BN 片层沿取向方向排列,导致沿分子链取向方向的热导率显著高于垂直方向的热导率。

3 结论

(1)本文通过熔融缩聚成功制备了 TLCP,并使用双螺杆挤出机实现了 TLCP 和 h-BN 的熔融共混,成功制备了性能优异的 TLCP/h-BN 复合材料。

(2)研究结果表明,将 h-BN 与 TLCP 共混时,TLCP 的液晶态有序结构会诱导 h-BN 片层沿取向方向排列,有效提高 TLCP/h-BN 的热导率。当 h-BN 的质量分数为 30% 时,TLCP/h-BN 复合材料面内方向的热导率提升至最高的 0.92 W/(m·K),热分解温度(T_{d5})为 492.33 ℃,拉伸强度为 152.99 MPa。该制备方法工艺简单,易于实现规模化制备,所开发 TLCP/h-BN 复合材料在热管理材料中具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] Lin Y, Li P, Liu W, *et al*. Application-driven high-thermal-conductivity polymer nanocomposites[J]. ACS Nano, 2024, 18: 3851-3870.

[2] 王兵, 吉海峰, 刘迎春, 等. 功能化氮化硼纳米片的制备及在导热聚氨酯复合材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 1-6.
Wang B, Ji H F, Liu Y C, *et al*. Preparation of functionalized boron nitride nanosheets and their application in thermally conductive composites on the matrix of polyurethane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 1-6.

[3] He X, Ou D, Wu S, *et al*. A mini review on factors affecting network in thermally enhanced polymer composites: filler content, shape, size, and tailoring methods[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022, 5: 21-38.

[4] Li Z, An L, Khuje S, *et al*. Solution-shearing of dielectric polymer with high thermal conductivity and electric insulation[J]. Science Advances, 2021, 7: 1-7.

[5] 郑义, 吴宏, 郭少云. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(8): 53-62.
Zheng Y, Wu H, Guo S Y. Preparation of cyclic olefin polymer/boron nitride nanosheet thermally conductive composites by high elastic state forced flow processing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(8): 53-62.

[6] Huang C, Qian X, Yang R. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering R: Reports, 2018, 132: 1-22.

[7] Xu X, Chen J, Zhou J, *et al*. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1-10.

[8] Lin Y, Kang Q, Liu Y, *et al*. Flexible, highly thermally conductive and electrically insulating phase change materials for advanced thermal management of 5G base stations and thermoelectric generators[J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15: 1-15.

[9] Yu X, Li Y, Wang X, *et al*. Thermoconductive, moisture-permeable, and superhydrophobic nanofibrous membranes with interpenetrated boron nitride network for personal cooling fabrics[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12: 32078-32089.

[10] Yuan F, Jiao W, Yang F, *et al*. Surface modification and magnetic alignment of hexagonal boron nitride nanosheets for highly thermally conductive composites[J]. RSC Advances, 2017, 7: 43380-43389.

[11] Yoshihara S, Tokita M, Ezaki T, *et al*. Main-chain smectic liquid crystalline polymer exhibiting unusually high thermal conductivity in an isotropic composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131: 1-5.

[12] Ishikawa S, Kawahara K, Tomizawa S, *et al*. Thermal conductivity enhancement of liquid crystal polymer-solid particle composites by grafting a main-chain-type liquid crystal polymer onto particle surfaces[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 6908-6915.

[13] Li Y, Gong C, Li C, *et al*. Liquid crystalline texture and hydrogen bond on the thermal conductivities of intrinsic thermal conductive polymer films[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 82: 250-256.

[14] Wu Y, Wu K, Xiao F, *et al*. High thermal conductivity and excellent mechanical properties of liquid crystal co-polyester based on hydron bond[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: 1-13.

[15] Zhang J, Dang L, Zhang F, *et al*. Effect of the structure of epoxy monomers and curing agents: toward making intrinsically highly thermally conductive and low-dielectric epoxy resins[J]. JACS Au, 2023, 3: 3424-3435.

[16] Luo F, Yang S, Yan P, *et al*. Orientation behavior and thermal conductivity of liquid crystal polymer composites based on three-dimensional printing[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 160: 107059.

[17] Guerra V, Wan C, Mcnally T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. Progress in Materials Science, 2019, 100: 170-186.

[18] Mun H J, Cho H B, Choa Y H. High quasi-isotropic thermal conductivity of polydimethylsiloxane nanocomposites with hexagonal-boron nitride microspheres and flakes[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 5058-5069.

[19] Lei W, Mochalin V N, Liu D, *et al*. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization[J]. Nature Communications, 2015, 6: 1-8.

[20] Niu H, Guo H, Kang L, *et al*. Highly thermally conductive and soft thermal interface materials based on vertically oriented boron nitride film[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 272: 111219.

[21] Mani D, Anand S, Kim S R. Polyurethane composite films with self-assembled graphene fluoride: constructing conductive pathways for thermal management with electrical insulation[J]. Composites Communications, 2024, 47: 101853.

[22] Dong X, Wan B, Zheng M S, *et al*. Dual-effect coupling for superior dielectric and thermal conductivity of polyimide composite films featuring "crystal-like phase" structure[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 1-11.

Preparation and Properties of Thermotropic Liquid Crystal Polyarylate/ Hexagonal Boron Nitride High Thermal Conductivity Materials

Chuanren Zhu, Zhimei Wei, Jiacao Yang, Xiaojun Wang, Jie Yang

(*School of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Thermotropic liquid crystalline polyarylate (TLCP) is a high-performance engineering plastic with many excellent properties, but its low thermal conductivity limits its application in thermal management materials. In this study, based on the principle of acetylation-melt ester exchange segmented reaction, the acetylated monomers of p-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthalenecarboxylic acid: p-acetyloxybenzoic acid (ABA) and 6-acetyloxy-2-naphthalenecarboxylic acid (ANA) were prepared firstly, and the thermally liquid crystalline polyarylene ester (TLCP) was prepared from acetylated monomers. A twin-screw extruder was used to build an anisotropic controllable three-dimensional thermal conduction network by utilizing the shear-induced orientation effect during TLCP melt processing, and the controllable blending of hexagonal boron nitride (h-BN) and TLCP was realized. The results show that the thermal conductivity in the in-plane direction of the TLCP/h-BN composites is enhanced to the highest 0.92 W/(m·K) when the mass fraction of h-BN is 30%. The sample also has excellent mechanical properties and thermal stability with a tensile strength of 152.99 MPa and a thermal decomposition temperature (T_{d5}) of 492.33 ℃, which has a wide range of application prospects in thermal management materials.

Keywords: thermotropic liquid crystal polyarylate; hexagonal boron nitride; orientation; high thermal conductivity