

http://pmse.scu.edu.cn

# 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

柯雪<sup>1</sup>, 董姗<sup>1</sup>, 刘婵玉<sup>1</sup>, 李梦莎<sup>1</sup>, 游峰<sup>1,2</sup>, 江兵兵<sup>2</sup>, 江学良<sup>1</sup>, 姚楚<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430205;

2. 湖北大学 材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430062)

**摘要:**高导热绝缘材料在应对日益严峻的电子器件领域的热管理问题中的应用广泛,以氮化硼改性高分子基导热复合材料已成为其中的研究热点之一。引入具有高导热系数的氮化硼纳米材料,不仅可以解决高分子材料热导率低的问题,还能使得所制氮化硼改性高分子导热复合材料的力学性能、电绝缘性能和热稳定性得到提升。文中简要介绍了氮化硼的结构特性及各种制备方法,结合课题组的研究工作综述了六方氮化硼从功能化、取向分散、三维导热网络构建3个方面对高分子材料的改性,以及六方氮化硼和零维、一维、多元导热填料协同杂化高分子材料。最终,提出现阶段六方氮化硼改性高分子导热复合材料存在的主要问题,并对未来的研究方向进行了分析与展望。

**关键词:**氮化硼;导热性能;填料杂化;复合材料;功能化改性

中图分类号:TB332

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2024)03-0180-11

随着当代社会科技的飞速发展,电子信息化已经成为这个时代的主旋律。为了满足电子器件轻薄化、集成化及功能化的实用需求,构建优良的热管理体系是解决问题的关键所在。若高频电子器件内部大量热能被及时排出,则能保证器件自身的安全运行。由于高分子材料质量轻、电绝缘性能和抗疲劳性能较好且成本低廉、易于加工,在代替大多数传统材料(如金属、陶瓷)具有一定的优势<sup>[1,2]</sup>。但高分子材料通常是热的绝缘体(热导率为 $0.1\sim 0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )<sup>[3]</sup>,研究者们致力于解决高分子材料导热性能差这一缺陷问题时,目前主流方法是通过引入其他高导热填料对其进行改性。六方氮化硼(h-BN)纳米材料已成为当今最有实际应用潜力的无机纳米材料之一。h-BN除了具备高导热性和电绝缘性外,其机械性、热稳定性及化学惰性都是不可忽略的优势,在纳米电子器件、抗静电器件及导热绝缘材料等领域

显示出巨大的应用潜力<sup>[4,5]</sup>。

本文简要介绍了氮化硼纳米材料的结构特性、分类及制备方法,结合课题组的研究工作从h-BN的功能化、取向分散和三维导热网络构建3个方面综述了近年来h-BN对高分子材料的改性及导热性能的影响,并且总结了h-BN与不同种类、形状导热填料之间通过协同杂化对高分子基复合材料的导热性能、力学性能和电绝缘性能的影响。最后,对h-BN改性高分子导热复合材料的未来研究方向进行了展望。

## 1 氮化硼的分类及制备方法

### 1.1 氮化硼的分类

氮化硼(BN)是由同等数量的氮(N)和硼(B)原子组成,晶体结构与碳体系十分相似。现有六方氮化硼(h-BN)、立方氮化硼(c-BN)、菱方氮化硼(r-

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0044

收稿日期:2023-05-20

基金项目:湖北省大学生创新创业训练项目(S202010490043);功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室(湖北大学)开放基金(202105);湖北省自然科学基金资助项目(2022CFB630);武汉工程大学第十五届研究生教育创新基金

通讯联系人:游峰,主要从事聚合物基复合材料研究,E-mail: youfeng.mse@wit.edu.cn

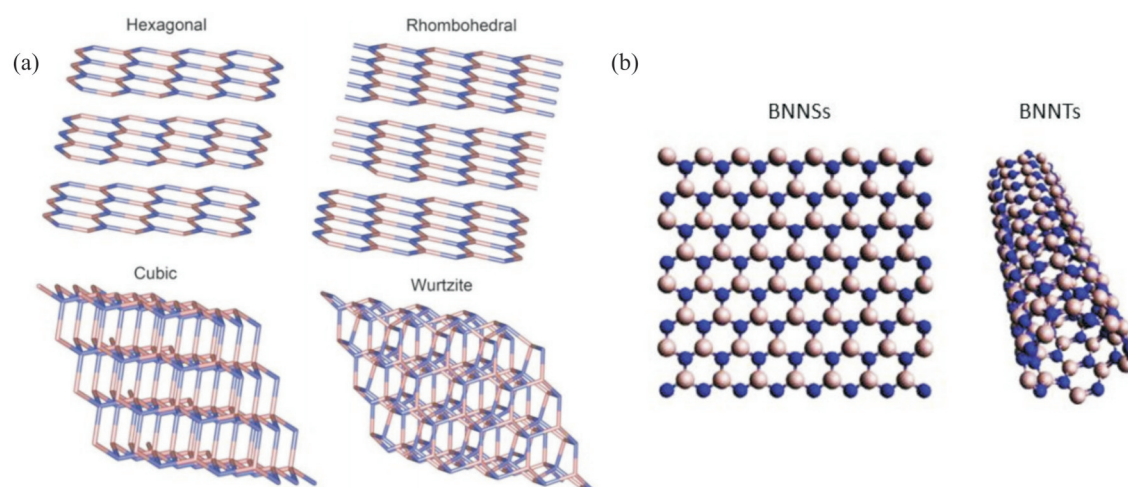


Fig. 1 Schematic of the crystal structure of boron nitride<sup>[6,7]</sup>

Tab. 1 Preparation method and related parameters of boron nitride

Classification	Common method	Auxiliary materials	Product	Lateral dimension/ $\mu\text{m}$	Thickness /nm	Productivity /%	References
“Top-down” systems	Mechanical stripping	Poly-ethyleneimine (PEI)	PEI-BNNS	0.1~0.2	5.0		[8]
		Carboxymethyl cellulose (CMC) and soy protein isolate (SPI)	CMC-SPI-BNNS	0.2~0.5	3.9 (9~10 layers)		[9]
	Ultrasonic stripping	Distilled water (DI)	BNNS	~0.6	3.0~8.0 (~28 layers)	37.0	[10]
		Isopropyl alcohol (IPA) and distilled water (DI)	BNNS	0.6	2.9 (~8 layers)	72.5	[11]
			BNNS	~2.0	~1.2 (3~4 layers)	90.0	[12]
	Ball-milling	Hydroxyethyl cellulose (HEC)	HEC-BNNS	0.4	2.0	95.0~99.5	[13]
Sodium carboxymethylcellulose (CMC-Na)		CMC-BNNS	0.9	0.3		[14]	
Polyisobutylene succinimide (PIBS)		PIBS-BNNS	0.2~0.5	4.5		[15]	
“Bottom-up” systems	CVD	Boron powder and ammonia gas	BNNS	0.5~1.0	5.0~11.0	93.0~97.0	[16]
		Ar (Cu)	h-BN	0.5~5.0	1.7~2.4		[17]
	Surface segregation	$\text{B}_2\text{H}_6$ and $\text{NH}_3$ (Ni, Co)	h-BN	0.2~1.5	0.32		[18]
		NaOH and KOH	BNNS	0.3~0.4	1.4~1.5 (2~3 layers)		[19]
	Hydrothermal (solvothermal)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	BNNS	0.1~0.2	3.0~5.0 (~6 layers)	13.6	[20]
		NaOH and LiCl	BNNS	1.18	1~2.9	75.48	[21]
		Template	$\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{NH}_3$ (NaCl)	BNNS	1.0~4.0	0.3	88.4
			BNNS	2.0~3.0	0.3	77.0	[23]

BN)及纤锌矿型氮化硼(w-BN)4种不同结构的晶型(见Fig.1(a))<sup>[6]</sup>。

其中,h-BN为蜂窝六边片状材料,每层内部由B—N共价键结合,层间由范德华力堆叠结合,结构较为稳定。对h-BN进行剥离、沉积,可以得到氮化硼纳米片(BNNSs)、氮化硼纳米颗粒(BNNPs)、氮化硼纳米管(BNNTs)、氮化硼纳米纤维(BNNFs)等适用于不同实际应用需求的BN纳米材料(见Fig.1(b))<sup>[7]</sup>。

## 1.2 氮化硼的制备

BN纳米材料的制备方法多种多样,常用方法可简单概括为“自上而下”和“自下而上”2种体系。“自上而下”体系中有机械剥离法<sup>[8,9]</sup>、超声波剥离法<sup>[10-12]</sup>和球磨法<sup>[13-15]</sup>;“自下而上”体系中有化学气相沉积法(CVD)<sup>[16]</sup>、离子束溅射沉积法(IBSD)<sup>[17]</sup>、表面偏析法<sup>[18]</sup>、水热(溶剂热)法<sup>[19-21]</sup>及模板法<sup>[22,23]</sup>。不常用方法有湿化学法(CLD)、电弧放电法、激光加热法等<sup>[24]</sup>。

“自上而下”体系中主要使用BN作为基体,通过外力破坏BN的层间相互作用,从而剥离出目标BN纳米材料。“自下而上”体系中,CVD法是将一种或多

种含有B,N原子的物质在高温作用下分解成小分子,小分子在过渡金属衬底上沉积出BN纳米材料。为了进一步实现BN纳米材料的可控生长,优化设计出了IBSD法,即通过惰性气体(如N<sub>2</sub>,Ar)电离的高能电子束轰击高纯h-BN靶材,在过渡金属衬底上沉积获得BN膜,薄膜厚度受离子束能量、束流密度的调控。表面偏析法是通过热处理掺杂B,N原子的合金,金属表面会出现BN富集。水热(溶剂热)法利用水溶液(或有机溶液)作为反应载体,在高温高压条件下使含B,N原子的反应物重结晶。模板法利用具有特殊结构(如多孔)的材料作为模板剂,含B,N原子的前体与模板剂混合,高温蚀刻模板获得BN目标产物。不常用的BN纳米材料制备方法存在价格昂贵、不便操作、产率低等问题,此处不详细介绍。

总之,通过上述方法可以生产出纯BN纳米材料或者是被其他官能团修饰的BN纳米材料,以便于后续的改性高分子材料(如Tab.1)。

## 2 氮化硼改性高分子复合材料的制备及

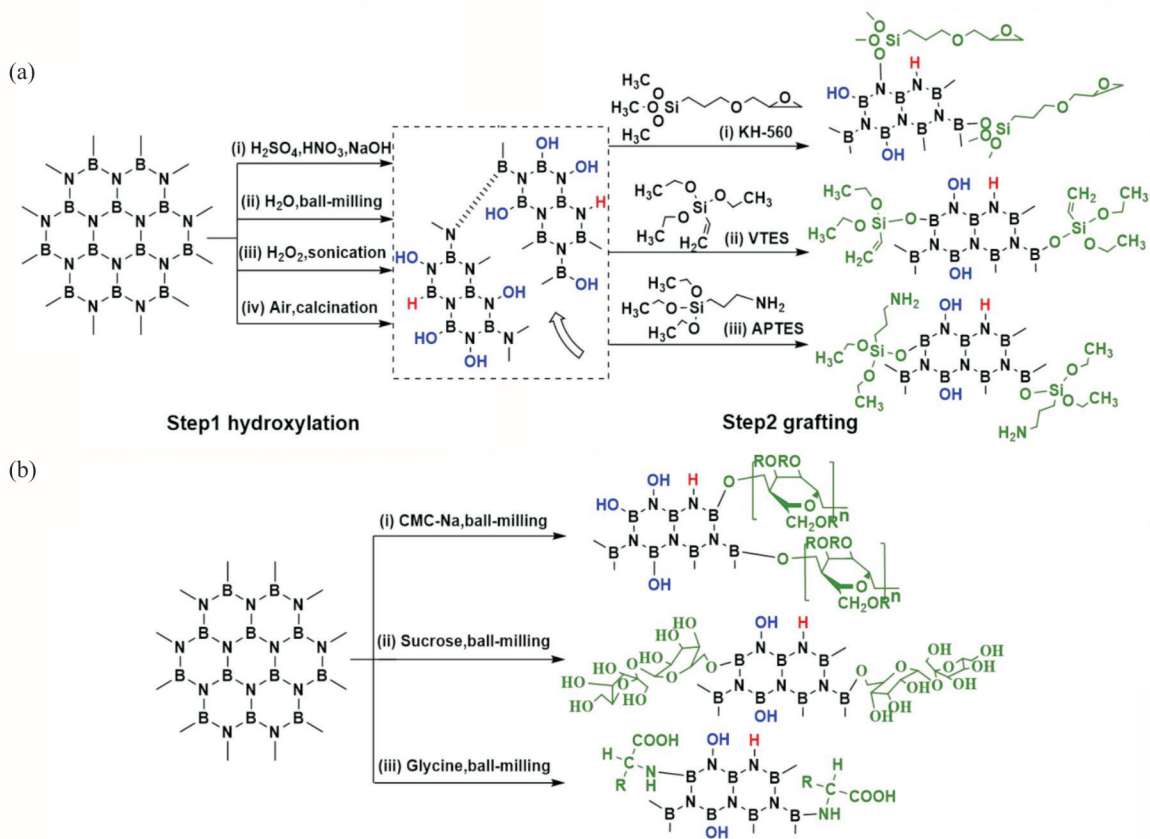


Fig. 2 (a) “Two-step” modification of h-BN; (b) “One-step” modification of h-BN

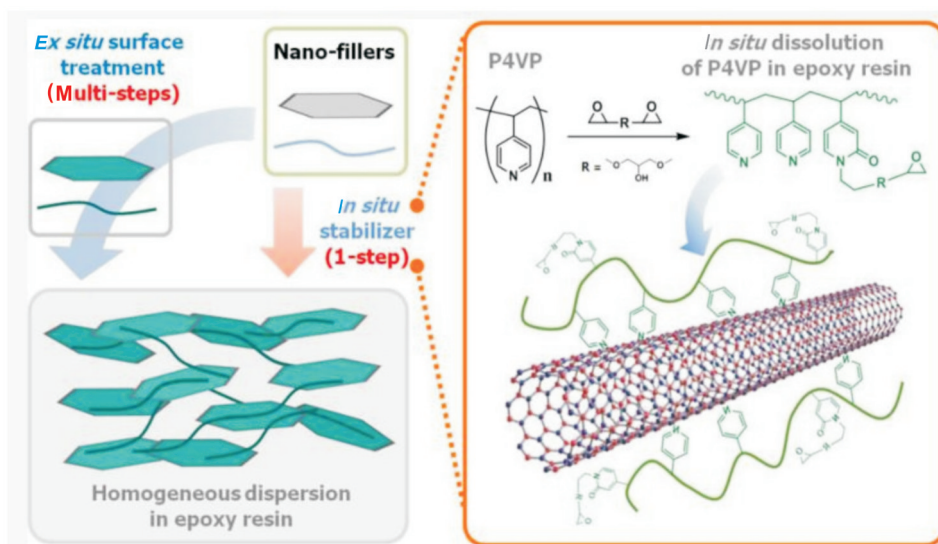


Fig. 3 P4VP adsorbed boron nitride nanotubes<sup>[29]</sup>

## 导热性能

### 2.1 氮化硼的功能化

功能化改性根据是否破坏h-BN的晶体结构,可以分为共价改性与非共价改性。共价改性通过改变h-BN的晶体结构,在其表面引入羟基、氨基或其他极性基团,基团与高分子材料之间相互作用可以提高h-BN与高分子基体间的界面亲和力<sup>[25]</sup>。具体实现方法有酸碱溶剂处理、硅烷化处理、球磨处理等。h-BN的共价改性通常可以归纳为“两步法”和“一步法”,如Fig.2所示。其中“两步法”的主要步骤有:一步羟基化预处理h-BN,可解决h-BN表面极性官能团稀少而导致后续特定官能团难以接枝的问题;二步通过硅烷偶联剂接枝h-BN,使得改性后的h-BN与高分子基体的相容性提高(见Fig.2(a))。Oh等利用氢氧化钠(NaOH)溶液对h-BN羟基化预处理,引入硅烷偶联剂三乙氧基硅烷(VTES)对其共价改性<sup>[26]</sup>。由于强酸、强碱预处理h-BN具有一定的危险性,为寻求更为安全高效、环境友好型的预处理方法,Liu等利用绿色溶剂异丙醇/去离子水(IPA/DIW)超声预处理BNNS,引入硅烷偶联剂3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)作为衔接BNNS和环氧树脂(EP)间的“桥梁”,该复合材料热导率可达到5.86 W/(m·K)<sup>[27]</sup>。

此外,研究者们不断探索简化h-BN共价改性的

方法,发现通过“一步法”即选取特定接枝溶剂搭配球磨法,可以直接得到功能化改性h-BN,避免了“两步法”中繁杂的预处理过程(见Fig.2(b))。如Chen等利用蔗糖辅助球磨的方法直接一步得到蔗糖分子接枝氮化硼纳米片(sucrose-BNNS)<sup>[28]</sup>。本课题组利用羧甲基纤维素钠(CMC-Na)辅助球磨,一步制备了厚度为0.3 nm的CMC-BNNS,引入该接枝产物可大幅提升生物可降解材料聚碳酸丙烯(PPC)的耐热性能<sup>[14]</sup>。为了使h-BN拥有更高的极性基团接枝量,达到理想的功能化改性程度,设计更加安全高效的h-BN预处理方法、选取与高分子基体更加适配的接枝改性剂是未来的研究重点。

非共价改性主要通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、静电相互作用、物理吸附等方式提高h-BN与高分子基体间的界面黏附。Lim等利用聚4-乙烯基吡啶(P4VP)作为原位稳定剂物理吸附在BNNT表面,促进了BNNT在EP中的均匀分散(见Fig.3)<sup>[29]</sup>。本课题组以自制氨基甲基吡啶接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-Py)为h-BN的改性材料,熔融共混使LLDPE-g-Py经 $\pi$ - $\pi$ 相互作用连接LLDPE和h-BN,制得导热复合材料的热导率为0.9 W/(m·K),是纯LLDPE热导率的3倍<sup>[30]</sup>。与共价改性相比,不破坏h-BN的晶体结构正是非共价改性最大的优势,可以极大地保留h-BN自身的高导热能力。但非共价改性用以附着h-BN的改性材料多为杂环聚合物,其热导率往往比h-BN

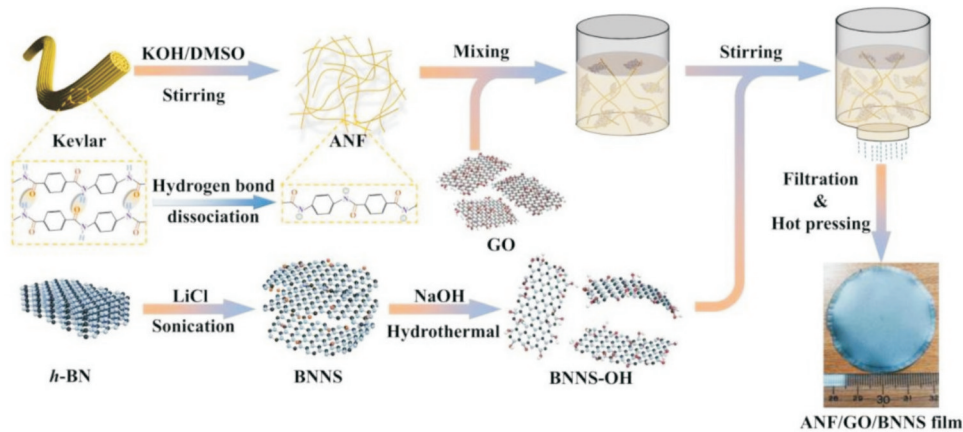


Fig. 4 Preparation process of ANF/GO/BNNS composite membrane<sup>[34]</sup>

低,在用量过高的情况下可能阻碍高分子导热复合材料的热能传递,所以调控改性材料在 h-BN 表面的附着程度是非共价改性的关键。

## 2.2 氮化硼的取向分散

机械取向是通过加工工艺(如3D打印、注射成型)对 h-BN 施加剪切力或压缩力,由此实现 h-BN 的定向排列。Gao 等利用3D打印技术,根据丝状油墨挤压喷嘴产生的剪切力实现了 h-BN 在热塑性聚氨酯(TPU)中沿印刷方向的排列,TPU/L-BN(质量分数60.0%)复合材料热导率为  $6.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[31]</sup>。3D打印技术可分为丝状挤出式和液滴喷射式,通过调节油墨组成和打印参数,实现材料内部导热网络结构的精细控制,在促进 h-BN 的定向排列具有巨大潜力。Gul 等利用双螺杆挤出-注射成型工艺,在复合阶段通过螺杆的强剪切作用实现了 h-BN 在聚醚醚酮(PEEK)基体中的有序排列,通过注射使得 h-BN 进一步沿着成型方向取向分散,制得 PEEK/h-BN(质量分数60.0%)复合材料的热导率高达  $12.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[32]</sup>。

重力取向是一种利用自身重力和垂直方向负压对 h-BN 进行有序排列的常用方法,能有效应用于填料含量较高的情况。Hu 等利用茈功能化的碱木质素(AL-PPBA)羟基化 BNNS,并与纳米纤维素(CNFs)反应形成稳定体系,以真空辅助过滤制得具有高导热性能的 AL-PPBA/CNFs/BNNS 纳米复合薄膜<sup>[33]</sup>。此外,Xu 等将 BNNS-OH 和所制备的芳纶纳米纤维/石墨烯(ANF/GO)混合液进行重力取向,使 BNNS 沿着水平方向堆叠取向(见 Fig.4),热压后制

得热导率为  $33.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  的 ANF/GO/BNNS 复合膜,且该薄膜材料具备优异的韧性<sup>[34]</sup>。

磁场电场取向即通过施加外场,使 h-BN 沿外场的方向重新排列。Liu 等利用自制氧化还原石墨烯/磁性氧化铁纳米颗粒(OG/GF)与 h-BN 填充在聚酰亚胺(PI)基体中,磁场作用下 OG/GF 与 h-BN 协同构建高效导热网络<sup>[35]</sup>。Haruki 等使用直流电(DC)对复合片材 PI/h-BN 进行电场取向,PI/h-BN 复合片材在面外方向上的热导率是无电场取向复合材料的 1.5 倍<sup>[36]</sup>。本文所介绍的3种取向方法皆是利用 h-BN 特殊的高纵横比结构,建立促进热能传播的取向网络,提高 h-BN 填料的利用率,改善高分子基复合材料的导热性能。现如今,制得具有良好取向结构的高分子导热复合材料仍有许多亟待解决的问题,如取向方法应用的局限性、取向程度的调控、取向网络的构建等。

## 2.3 氮化硼在分子基体中三维导热网络的构建

3D 导热网络结构的构建最常见的方法是模板法,其包括冰模板法、盐模板法、泡沫模板法等。Wu 等利用冰模板法,在低温条件下使得 h-BN 被冰晶挤压定型,冷冻干燥技术去除 PVA/BN 中的冰晶,制得具有 3D 导热网络骨架的复合材料<sup>[37]</sup>。由于冰模板法需要在低温条件下实施,研究者们发明了盐模板法解决温度条件的局限性,该方法将建立更为坚固稳定的 3D 骨架结构。Chen 等利用盐模板法,通过温水即可去除包覆在聚偏氟乙烯-氮化硼(PVDF-BN)上的氯化钠盐(NaCl),当 BN 质量分数为 21.0% 时,复合材料的热导率达到  $1.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ <sup>[38]</sup>。此外,3D

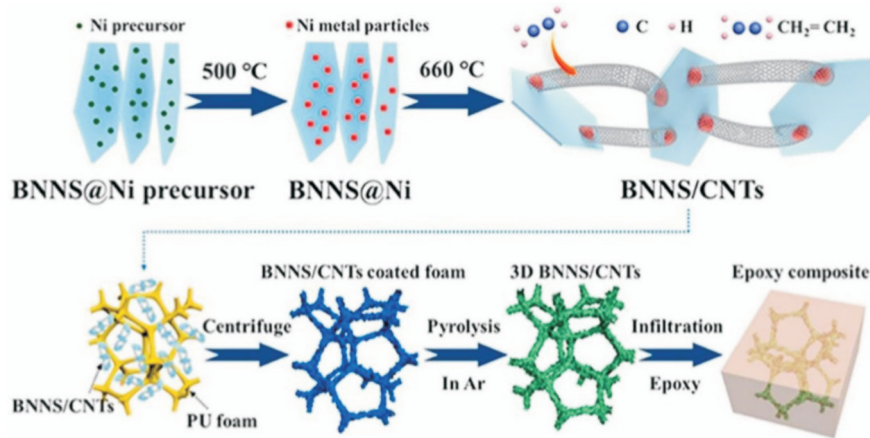


Fig. 5 CNTs/BNNS filler structure and preparation process of EP/CNTs/BNNS composites<sup>[39]</sup>

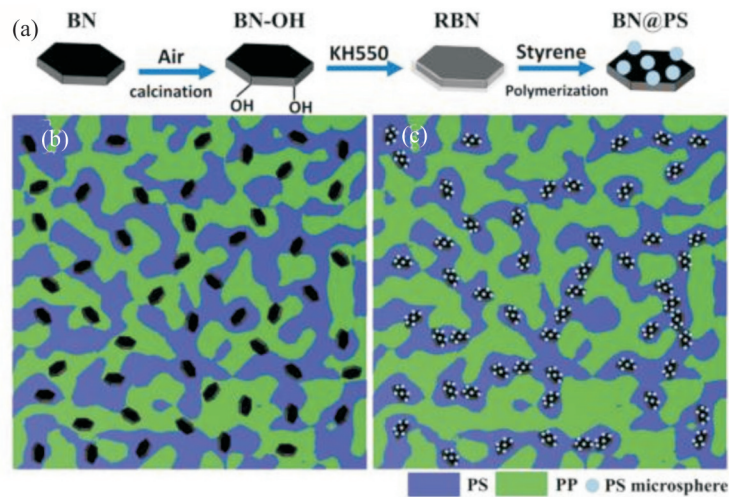


Fig. 6 (a) Schematic diagram of BN modification; (b) (PP/PS)/BN double permeable structure; (c) PS(PP/PS)@BN double permeable structure<sup>[41]</sup>

导热骨架的孔径大小会对高分子导热复合材料的热导率、力学性能造成影响,通过泡沫模板法调整发泡剂和h-BN用量可实现孔径控制,制备出性能优异的高分子导热复合材料。Yang等以聚氨酯(PU)作为可自牺牲的泡沫骨架,外包覆碳纳米管/氮化硼纳米片(CNTs/BNNS)杂化填料制成3D导热骨架结构(见Fig.5)<sup>[39]</sup>。

除了模板法外,Niu等通过多维填料体积排阻和协同效应创建了3D混合网络结构。将不同尺寸的改性氧化铝微球( $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ )嵌入改性氮化硼(mh-BN),最终制得含有3D骨架结构的PVA/ $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ /mh-BN复合材料,热导率高达 $11.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[40]</sup>。本课题组通过高温煅烧预处理h-BN,接枝硅烷偶联剂KH550,促进h-BN在聚苯乙烯(PS)基体中的分散,

制得PS@BN,引入聚丙烯(PP)或PS基体获得三维网络双重渗透结构(见Fig.6)<sup>[41]</sup>。由此可见,3D网络结构的构建可以形成良好的连续导热通路,降低填料与高分子基体间的界面热阻,促进声子的传播,实现高分子基复合材料的优异导热性能。合理的3D网络结构设计可以大大提高导热复合材料的内部热能传递速率、减少h-BN填料的使用成本,在未来电子产品热管理领域具有巨大潜力。

### 3 基于氮化硼的杂化导热填料改性高分子复合材料的制备及导热性能

#### 3.1 氮化硼与零维导热填料

h-BN与零维导热填料是以“点-面”形式相结合,

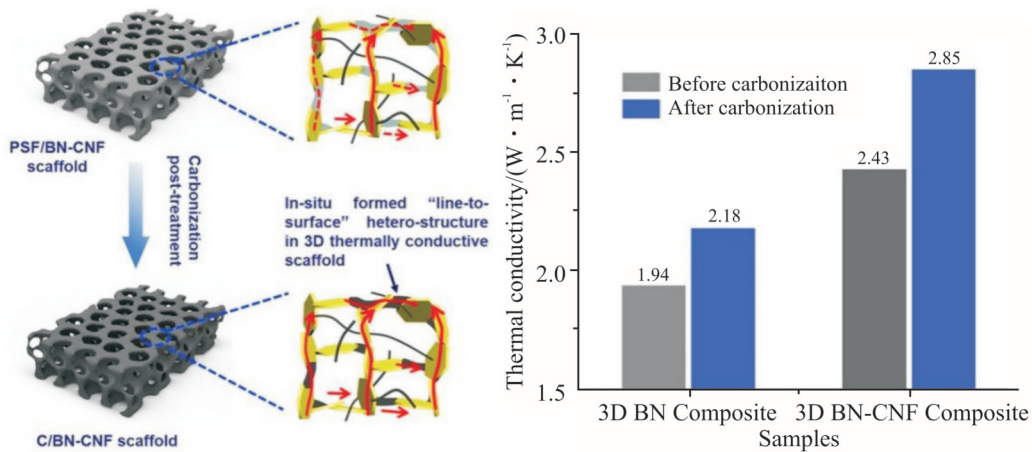


Fig. 7 Carbonization process of PSF/CNF-BN skeleton and thermal conductivity of BN and CNF-BN composites<sup>[46]</sup>

常见与 h-BN 杂化的零维导热填料有碳化硅颗粒 (SiC)、银纳米颗粒 (AgNPs)、氧化铝颗粒 ( $Al_2O_3$ )、二氧化硅颗粒 ( $SiO_2$ ) 等。为了促进杂化填料对高分子基复合材料热导率及综合性能的改进,不同填料之间的组合尤为重要。选择导热性能更为优异的 AgNPs 附着 h-BN 是众多研究者常用的方法,如 Wu 等在 BNNS 表面附着 AgNPs 制得高导热 EP/AgNPs/BNNS 复合材料,当填料体积分数为 25.0% 时,其热导率为  $2.1 W/(m \cdot K)$ ,是单一填料复合材料 EP/BNNS 的 1.9 倍,是纯 EP 的 11.9 倍<sup>[42]</sup>。选择材质较硬的 SiC 与 h-BN 杂化,可以促进复合材料力学性能的提升,如 Chen 等利用 SiC 和 BNNS 杂化,制备出具有高耐磨性、高导热性的尼龙复合材料<sup>[43]</sup>。当填料质量分数为 20.0% 时,复合材料的面内、垂直热导率分别为  $1.3 W/(m \cdot K)$  和  $0.4 W/(m \cdot K)$ ,且磨损率下降了 92.5%。填料杂化的目的不仅仅在于提升复合材料的导热性能,更希望通过组合不同导热填料各自优异的特性促进高分子基复合材料综合性能的发展,从而使其更广泛应用于各种导热绝缘场所。

### 3.2 氮化硼与一维导热填料

h-BN 与一维导热填料是以“线-面”形式相结合,常见与 h-BN 杂化的一维导热填料有碳纳米管 (CNF)、碳化硅纳米线 (SiCNW)、银纳米线 (AgNW)、芳纶纳米纤维 (ANF)、碳纤维 (CF) 等。通常,线型、管状等一维导热填料往往作为连接高分子基体与 h-BN 的“桥梁”,使得复合材料内部导热网络更加致密,热能沿着杂化填料所构建通路快速传

播。本课题组通过原位聚合使得填料 h-BN 和 CF 在 高分子基体 PS 中选择性定位,并进一步与 PP 二次复合,当 h-BN 和 CF 填料质量分数分别为 14.5% 和 18.0% 时,高分子复合材料的热导率提升了 3 倍<sup>[44]</sup>。导热填料的存在往往使得复合材料的力学性能降低,Zhao 等制备了具有多层梯度结构的 ANF/BNNS 薄膜<sup>[45]</sup>,解决了高分子基复合材料力学性能与导热性能冲突的矛盾,该复合薄膜热导率高达  $19.1 W/(m \cdot K)$ ,拉伸强度提升至  $59.3 MPa$ 。此外,Cui 等对填料杂化的 PSF/CNF-BN 复合材料进行创新性炭化处理,得到了 C/CNF-BN 骨架(如图 7)<sup>[46]</sup>。结果表明,引入二元填料 CNF-BN 的复合材料比引入单一填料 h-BN 的复合材料热导率高 1.3 倍,且炭化处理 CNF-BN 的复合材料热导率高达  $2.9 W/(m \cdot K)$ ,相较于简单二元填料杂化处理有明显提升。一般而言,导热填料含量过低会抑制复合材料内部导热通路的形成,当导热填料含量逐步增加到某特定阈值后,复合材料导热系数将迅速增加,内部热传导框架逐步形成。研究表明,通过不同导热填料杂化,即可降低高分子基复合材料内部的导热阈值,使得高分子基复合材料在低填料含量下也能形成高效的连续导热网络。

### 3.3 多元导热填料

h-BN 与多种导热填料进行杂化组合,已成为近几年制备高导热复合材料的研究热点<sup>[47]</sup>。通过多元填料杂化高分子基,极大丰富了高分子基复合材料内部的导热路径,有利于声子沿着最短路径进行热

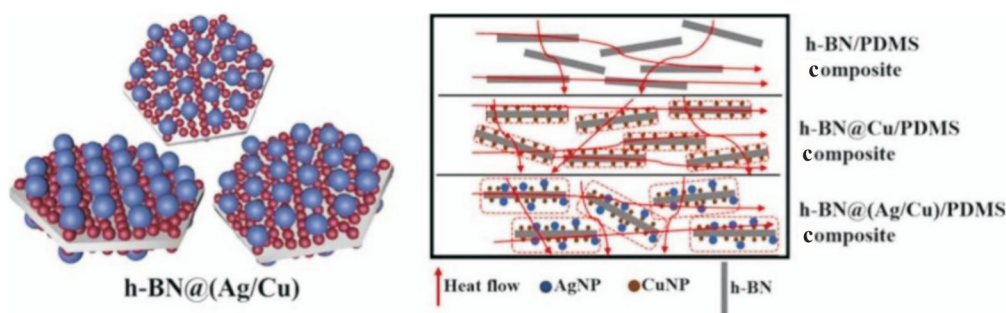


Fig. 8 Structure of (Ag/Cu)@ h-BN filler and thermal conductivity mechanism of each filler<sup>[48]</sup>

能传递,提高材料的导热速率。如 Zhao 等用 AgNPs, CuNPs 修饰 h-BN, 制得填料杂化体 (Ag/Cu)@ h-BN<sup>[48]</sup>, 当填料杂化体的体积分数为 25.0% 时, PDMS/(Ag/Cu)@ h-BN 复合材料的热导率为 1.6 W/(m·K)。随着导热填料种类递增, 不同填料组成的导热路径更为复杂, 多元填料协同作用促进了热能在高分子基复合材料中的快速传输(见 Fig.8)。多元导热填料杂化的主要优势是具备包容性, 更有利于研究者们制备出实用性强的多功能导热材料。Zhao 等用 ANF 和 AgNPs 修饰 h-BN, 制备出一种柔性导热复合薄膜<sup>[49]</sup>, 当填料质量分数为 40.0% 时, 其热导率高达 12.0 W/(m·K), 且该复合薄膜兼具出色的力学强度(>126 MPa)和高电阻率( $\sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ )。Hu 等在 BNNS 和碳化硅丝(SiCw)表面负载 AgNPs<sup>[50]</sup>, BNNS 和 SiCw 通过烧结的 AgNPs 桥接形成优异的热传导路径, 所制备的复合材料热导率高达 47.0 W/(m·K), 具有良好的力学性能和高电绝缘性能。虽然上述介绍了多元导热填料杂化的优点, 但正是由于所用导热填料种类繁多, 填料之间架构的不确定因素也随之放大, 如何使杂化导热填料间的协同效应最大化是未来研究者们需要考虑的问题。

综上所述, 不同种类、形状的导热填料组合, 可以提高导热填料的填充密度, 在聚合物基中充分构建出大型导热网络结构。填料间的协同效应能克服单一导热填料所产生的缺陷, 极大地降低了填料与填料、填料与高分子基体之间的界面热阻, 有助于形成更为高效的导热通路, 为现如今电子器件发展所需的高效热能传递提供了更多的可能性。

#### 4 总结与展望

本文介绍了 BN 纳米材料的结构特性、分类及制备方法, 结合课题组的研究工作综述了近年来 h-BN 改性高分子材料以及与其他导热填料杂化高分子材料的研究进展。BN 的制备主要涉及有“自上而下”和“自下而上”2 种体系, 不同的制备方法将造成 BN 产量、尺寸及种类的差异。此外, 通过 h-BN 的功能化改性、取向分散、三维网络结构构建制备高分子导热复合材料, 可以提高 h-BN 与高分子基体之间的界面相容性, 形成高效导热组装路线, 极大提升了高分子基复合材料的热导率。h-BN 与不同形状、尺寸的导热填料杂化组合, 将在高分子基体内部构建大型导热网络结构, 且各填料之间的协同效应将促进高分子导热复合材料耐热性、高温绝缘性和机械加工性的提升。h-BN 改性高分子基导热复合材料的研究应从下述几个方面进行改进: (1) BN 的制备方法繁多, 选取适合实际应用的简便大规模生产方法, 实现氮化硼更高产量、更小层数的制备; (2) h-BN 功能化改性常伴随危险、有毒害溶剂, 探究更为安全、绿色的改性方法是必行之路; (3) 高分子基复合材料内部填料的杂化、结构设计是构建优良导热网络的研究重心。由此可见, 以氮化硼纳米材料改性高分子基复合材料对未来电子器件的热管理起到极大的促进作用。

#### 参考文献:

- [1] Li R, Yang X, Li J, *et al.* Review on polymer composites with high thermal conductivity and low dielectric properties for electronic packaging[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 22: 100594.
- [2] He Z Q, Yan Y F, Zhang Z E. Thermal management and temperature uniformity enhancement of electronic devices by



- micro heat sinks: a review[J]. *Energy*, 2021, 216: 119223.
- [3] Ma H Q, Gao B, Wang M Y, *et al.* Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 1064-1086.
- [4] Xu T, Zhang K, Cai Q R, *et al.* Advances in synthesis and applications of boron nitride nanotubes: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134118.
- [5] Zhan Y H, Lago E, Santillo C, *et al.* An anisotropic layer-by-layer carbon nanotube/boron nitride/rubber composite and its application in electromagnetic shielding[J]. *Nanoscale*, 2020, 12: 7782-7791.
- [6] Pakdel A, Bando Y, Golberg D. Nano boron nitride flatland[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 934-959.
- [7] Gonzalez Ortiz D, Salameh C, Bechelany M, *et al.* Nanostructured boron nitride-based materials: synthesis and applications[J]. *Materials Today Advances*, 2020, 8: 100107.
- [8] Wu Y Q, He Y, Zhou T G, *et al.* Synergistic functionalization of h-BN by mechanical exfoliation and PEI chemical modification for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105541.
- [9] Guan M, Hao L, Chen L, *et al.* Facile mechanical-induced functionalization of hexagonal boron nitride and its application as vehicles for antibacterial essential oil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8: 15120-15133.
- [10] Shaybanizadeh S, Chermahini A N. Fabricating boron nitride nanosheets from hexagonal BN in water solution by a combined sonication and thermal-assisted hydrolysis method[J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 11122-11128.
- [11] Chen Y, Kang Q, Jiang P K, *et al.* Rapid, high-efficient and scalable exfoliation of high-quality boron nitride nanosheets and their application in lithium-sulfur batteries[J]. *Nano Research*, 2021, 14: 2424-2431.
- [12] Mittal N, Kedawat G, Gupta S, *et al.* An innovative method for large-scale synthesis of hexagonal boron nitride nanosheets by liquid phase exfoliation[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5: 12564-12569.
- [13] Huang J Z, Songfeng E, Li J Y, *et al.* Ball-milling exfoliation of hexagonal boron nitride in viscous hydroxyethyl cellulose for producing nanosheet films as thermal interface materials[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4: 13167-13175.
- [14] Zhang Z Y, Wu D, Yang H, *et al.* Remarkable enhancement in thermal performance of polypropylene carbonate by using exfoliated boron nitride nanosheets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138247.
- [15] Wu H X, Yin S C, Du Y, *et al.* Alkyl-functionalized boron nitride nanosheets as lubricant additives[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3: 9108-9116.
- [16] Nadeem A, Raza M A, Maqsood M F, *et al.* Characterization of boron nitride nanosheets synthesized by boron-ammonia reaction [J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 20415-20422.
- [17] Wang H L, Zhang X W, Meng J H, *et al.* Controlled growth of few-layer hexagonal boron nitride on copper foils using ion beam sputtering deposition[J]. *Small*, 2015, 11: 1542-1547.
- [18] Sonde S, Dolocan A, Lu N, *et al.* Ultrathin, wafer-scale hexagonal boron nitride on dielectric surfaces by diffusion and segregation mechanism[J]. *2D Materials*, 2017, 4: 025052.
- [19] Ma Z S, Ding H L, Liu Z, *et al.* Preparation and tribological properties of hydrothermally exfoliated ultrathin hexagonal boron nitride nanosheets (BNNs) in mixed NaOH/KOH solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 807-815.
- [20] Cheng Z L, Ma Z S, Ding H L, *et al.* Environmentally friendly, scalable exfoliation for few-layered hexagonal boron nitride nanosheets (BNNs) by multi-time thermal expansion based on released gases[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7: 14701-14708.
- [21] Yu B K, Fan J, He J X, *et al.* Boron nitride nanosheets: large-scale exfoliation in NaOH- LiCl solution and their highly thermoconductive insulating nanocomposite paper with PI via electrospinning- electrospraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 930: 167303.
- [22] Xu Y C, Li T T, Xu W W, *et al.* Scalable production of high-quality boron nitride nanosheets via a recyclable salt-templating method[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21: 6746-6753.
- [23] Zuo S, Lan Y, Luo J, *et al.* Angular-shaped boron nitride nanosheets with a high aspect ratio to improve the out-of-plane thermal conductivity of polyimide composite films[J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 43273-43282.
- [24] Pan D, Su F M, Liu H, *et al.* The properties and preparation methods of different boron nitride nanostructures and applications of related nanocomposites[J]. *The Chemical Record*, 2020, 20: 1314-1337.
- [25] 张荣, 刘卓航, 熊文伟, 等. 氮化硼/聚合物导热复合材料界面热阻调控研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(18): 246-258.

- Zhang R, Liu Z H, Xiong W W, *et al.* Recent progress of interface thermal resistance regulation of thermally conductive composites based on boron nitride/polymer[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(18): 246-258.
- [26] Oh H, Kim J. Fabrication of polymethyl methacrylate composites with silanized boron nitride by in-situ polymerization for high thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 172: 153-162.
- [27] Liu Z, Li J H, Liu X H. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 6503-6515.
- [28] 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: 1804810.
- [29] Lim H, Islam M A, Hossain M M, *et al.* Effect of polymeric in situ stabilizers on dispersion homogeneity of nanofillers and thermal conductivity enhancement of composites[J]. *Langmuir*, 2020, 36: 5563-5570.
- [30] 唐敢, 柯雪, 董姗, 等. 氨基甲基吡啶改性氮化硼/线型低密度聚乙烯复合材料的热性能及力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(2): 43-50.
- Tang G, Ke X, Dong S, *et al.* Thermal and mechanical properties of boron nitride filled LLDPE composites modified with aminomethylpyridine[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2023, 39(2): 43-50.
- [31] Gao J, Hao M Y, Wang Y Y, *et al.* 3D printing boron nitride nanosheets filled thermoplastic polyurethane composites with enhanced mechanical and thermal conductive properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 56: 102897.
- [32] Gul S, Arican S, Cansever M, *et al.* Design of highly thermally conductive hexagonal boron nitride-reinforced PEEK composites with tailored heat conduction through-plane and rheological behaviors by a scalable extrusion[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 5: 329-341.
- [33] Hu Z S, Liu Y C, Lin J X, *et al.* Pyrene-functionalized alkali lignin to disperse hydroxylated boron nitride nanosheets in cellulose nanofibers for thermal management[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 6: 200-211
- [34] Xu C K, Wei C M, Li Q H, *et al.* Robust biomimetic nacreous aramid nanofiber composite films with ultrahigh thermal conductivity by introducing graphene oxide and edge-hydroxylated boron nitride nanosheet[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11: 2544.
- [35] Liu D X, Chi H T, Ma C G, *et al.* Improving in-plane and out-of-plane thermal conductivity of polyimide/boron nitride film with reduced graphene oxide by a moving magnetic field induction[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 220: 109292.
- [36] Haruki M, Tada J, Funaki R, *et al.* Enhancing thermal conductivities of hexagonal boron nitride/fluorinated polyimide composite materials using direct current electrical fields[J]. *Thermochimica Acta*, 2020, 684: 178491.
- [37] Meng X G, Yu H J, Wang L, *et al.* Recent progress on fabrication and performance of polymer composites with highly thermal conductivity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306: 2100434.
- [38] Chen X L, Lim J S K, Yan W L, *et al.* Salt template assisted BN scaffold fabrication toward highly thermally conductive epoxy composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 16987-16996.
- [39] Yang W, Wang Y F, Li Y, *et al.* Three-dimensional skeleton assembled by carbon nanotubes/boron nitride as filler in epoxy for thermal management materials with high thermal conductivity and electrical insulation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 224: 109168.
- [40] Niu H T, Zhang Y, Xiao G, *et al.* Preparation of quasi-isotropic thermal conductive composites by interconnecting spherical alumina and 2D boron nitride flakes[J]. *Rare Metals*, 2023, 42: 1283-1293.
- [41] Jiang X L, Ma P F, You F, *et al.* A facile strategy for modifying boron nitride and enhancing its effect on the thermal conductivity of polypropylene/polystyrene blends[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 32132-32137.
- [42] Wu Y J, Zhang X X, Negi A, *et al.* Synergistic effects of boron nitride (BN) nanosheets and silver (Ag) nanoparticles on thermal conductivity and electrical properties of epoxy nanocomposites [J]. *Polymers*, 2020, 12: 426.
- [43] Chen J, Zhu J M, Pan Y, *et al.* Fabrication of wear-resistant PA6 composites with superior thermal conductivity and mechanical properties via constructing highly oriented hybrid network of SiC-packed BN platelets[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 146: 200-210.
- [44] Jiang X L, Ma P F, Zhou C, *et al.* Simultaneously enhancing the

- thermal conductivity and dielectric constant of BN/CF hybrid filled polypropylene/polystyrene composites via in situ reactive processing[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41: 1234-1241.
- [45] Zhao L H, Wang L, Jin Y F, *et al.* Simultaneously improved thermal conductivity and mechanical properties of boron nitride nanosheets/aramid nanofiber films by constructing multilayer gradient structure[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 229: 109454.
- [46] Cui Y X, Xu F, Bao D, *et al.* Construction of 3D interconnected boron nitride/carbon nanofiber hybrid network within polymer composite for thermal conductivity improvement[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 147: 165-175.
- [47] Meng X G, Yu H J, Wang L, *et al.* Recent progress on fabrication and performance of polymer composites with highly thermal conductivity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306: 2100434.
- [48] Zhao Z B, Liu J D, Du X Y, *et al.* Fabrication of silver nanoparticles/copper nanoparticles jointly decorated nitride flakes to improve the thermal conductivity of polymer composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128104.
- [49] Zhao L H, Liao C J, Liu Y, *et al.* A combination of aramid nanofiber and silver nanoparticle decorated boron nitride for the preparation of a composite film with superior thermally conductive performance[J]. *Composite Interfaces*, 2022, 29: 447-463.
- [50] Hu L L, Yang W L, Zhu J J, *et al.* Flexible and thermal conductive poly (vinylidene fluoride) composites with silver decorated hexagonal boron nitride/silicon carbide hybrid filler [J]. *Polymer Composites*, 2022, 43: 3960-3970.

## Progress in Research of Preparation and Properties of Boron Nitride Modified Polymer Thermal Conductivity Composites

Xue Ke<sup>1</sup>, Shan Dong<sup>1</sup>, Chanyu Liu<sup>1</sup>, Mengsha Li<sup>1</sup>, Feng You<sup>1,2</sup>, Bingbing Jiang<sup>2</sup>, Xueliang Jiang<sup>1</sup>, Chu Yao<sup>1</sup>  
(1. *Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and New Materials, School of Materials Science & Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China*; 2. *Ministry of Education Key Laboratory for Green Preparation and Application of Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

**ABSTRACT:** The thermal management problem in the field of electronic components is becoming more and more serious, the use of boron nitride modified polymer matrix to produce thermally conductive composites has become one of the popular explorations at present and in order to prepare new materials for application in high thermal conductivity insulation sites. The introduction of boron nitride nanomaterials with high thermal conductivity can not only solve the problem of low thermal conductivity of polymer materials, but also improve the mechanical properties, electrical insulation properties, and thermal stability of the produced boron nitride modified polymer thermal conductivity composites. This paper briefly introduced the structural properties and various preparation methods of boron nitride, and reviewed the modification of polymer materials with hexagonal boron nitride from three aspects: functionalization, orientation dispersion, and three-dimensional network construction, as well as the synergistic hybridization of hexagonal boron nitride and zero-dimensional, one-dimensional, and multi-dimensional thermally conductive filler polymer materials in conjunction with the research work of the group. Finally, the main problems of hexagonal boron nitride modified polymeric thermally conductive composites at present stage were presented, and the future research directions were analyzed and prospected.

**Keywords:** boron nitride; thermal conductivity; filler hybridization; composites; functional modification