复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 38 卷 第 7 期 7 月 2021 年
Vol. 38 No. 7 Jul 2021

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.001

本征导热高分子材料研究进展

分享本文

周文英*[1]，王蕴[1]，曹国政[1]，曹丹[1]，李婷[1]，张祥林[2]

（1. 西安科技大学 化学与化工学院 先进电工材料研究中心，西安 710054；2. 咸阳天华电子科技有限公司，咸阳 712000）

摘 要：导热高分子复合材料因轻质、设计自由度大及易加工等优势获得了广泛的工业应用，但也面临着热导率 k 与介电强度 E_b 之间无法协同提高的严峻问题，严重影响和限制了其在高压电力绝缘设备领域的工业应用。而基于提高无序结构聚合物的结构有序性而获得本征导热高分子 (ITCP) 的策略，不但同步提高 E_b 及 k，还保留了其自身卓越的综合性能。本文讨论了本征聚合物的导热机制，系统分析了本征 k 的影响因素，综述了两类不同结构 ITCP 的研究进展，探讨了聚合物微结构、取向、氢键作用、液晶基元及固化剂、加工方式等因素对本征 k 的影响机制，阐述了提高聚合物有序结构及本征 k 的途径。最后总结了当前 ITCP 研究中存在的问题及未来研究方向，综合性能优异的 ITCP 在高密度封装微电子、高电压及大功率电力设备等领域具有重要用途，代表了导热高分子的未来发展方向。

关键词：聚合物；本征导热；有序结构；取向；氢键；液晶基元

中图分类号：TB332；TQ311 **文献标志码**： A **文章编号**： 1000-3851(2021)07-2038-18

Progress in intrinsic thermally conductive polymers

ZHOU Wenying*[1], WANG Yun[1], CAO Guozheng[1], CAO Dan[1], LI Ting[1], ZHANG Xianglin[2]

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Advanced Electrical Materials Research Center, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Xianyang Tianhua Electronic Technology Co. Ltd., Xianyang 712000, China)

Abstract: Thermally conductive polymer composites have been widely applied in various industries due to light-weight, flexible design and easy-processing. However, the thermal conductivity k and dielectric breakdown strength E_b of polymer composites cannot be synergistically enhanced, thereby seriously affecting and limiting their applications in the high-voltage power equipment. The intrinsic thermally conductive polymers (ITCP) resulting from the developed ordered structures based on pristine discorded structures, not only reserve inherent excellent overall properties, but also exhibit a concurrent enhancement in both E_b and k. This paper discussed the heat conduction mechanism and analyzed the factors influencing k of intrinsic polymers, and summarized the latest advances in ITCP. Furthermore, the factors influencing k, such as polymer structure, orientation, hydrogen bonding, mesomorphic unit and curing agents, processing methods, were analyzed, as well as the strategies to improve the ordered arrangement and k of polymer microstructures. Finally, this paper summarized the existing questions in the study of ITCP and pointed out the future research direction of ITCP. The ITCP show important applications in high-density electronic packaging and high-voltage power equipment, representing the future development direction of thermally conductive polymer composites.

Keywords: polymers; intrinsic thermal conductivity; ordered structure; orientation; hydrogen bond; liquid crystal units

收稿日期：2021-01-18; **录用日期**：2021-03-05；**网络首发时间**：2021-03-12 13:06:40
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.001
基金项目：国家自然科学基金 (51577154)
通信作者：周文英, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为导热电子封装与电气绝缘聚合物电介质材料 E-mail: wyzhou2004@163.com

引用格式：周文英, 王蕴, 曹国政, 等. 本征导热高分子材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2038-2055.
ZHOU Wenying, WANG Yun, CAO Guozheng, et al. Progress in intrinsic thermally conductive polymers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2038-2055(in Chinese).

相比金属、碳及无机陶瓷等传统导热材料，纯高分子的热导率 k 极低，约为~0.2 W/(m·K)，远低于传统导热材料，为提高其热导率，常采用高导热的金属、碳及无机导热粒子进行掺杂改性。在聚合物内添加导热粒子而制备的导热高分子复合材料综合了聚合物自身的易加工、耐腐蚀、卓越电绝缘、力学柔韧性及导热材料的高热导率等综合优异性能，加之复合体系的设计自由度大、制备简捷和低成本等优势，目前在微电子封装、电气绝缘和电力设备、发光二极管 (LED) 照明、换热器、太阳能、国防军工等工业领域获得了广泛的工业应用[1]。近年来，国内外围绕着导热粒子的结构和表面形态、树脂基体结构、相界面结构及调控、导热粒子在基体内的空间分布状态和控制、导热机制及导热模型等内容进行的研究已取得很大进展[2-9]。但有一个关键问题始终困扰着导热高分子复合材料的基础研究和工业应用，即导热性能的提升往往是以牺牲聚合物的部分优良绝缘电阻为代价。高含量的导热粒子基于在基体内构筑的连续声子通路实现热传递而提高 k 的同时，也不可避免地造成材料内部明显的电场集中和电场畸变，致使介电强度 E_b 和绝缘电阻显著下降[1]，此外，材料的力学强度、柔韧性、光学透明性及加工性能等指标也明显劣化。因此，E_b 及 k 间的倒置关系及无法协同提高的内禀性矛盾是当前导热高分子复合材料的研究及技术开发面临的核心问题，严重阻碍了其在高电压电力绝缘设备及大功率超高频微电子封装等领域的工业应用。

聚合物因其分子链段的无序结构呈现出很低的导热性能，倘若通过分子链段结构设计，提高微结构的有序性，抑制声子散射，则可有效提高聚合物的 k 值。相比填充型高分子复合材料，仅仅通过改变高分子的本征结构而获得具有一定导热性能的纯高分子称为本征导热高分子材料 (ITCP)[1]。由于不使用任何导热金属、碳和无机导热粒子，仅借助构筑的分子链段的有序结构来实现促进声子传递和阻挡载流子迁移的目的，从而有效地克服了复合材料的 E_b 及 k 之间无法解耦联调及协同提高的难题，实现二者的同步提高。此外，ITCP 还保留了高分子自身卓越的耐化学腐蚀及高绝缘电阻，优良的力学柔韧性、光学透明及易加工等传统优势，这是目前导热高分子复合材料几乎所不具有的优异综合性能。因此，ITCP 由于其良好的导热、力学柔韧性、卓越绝缘电阻及高 E_b 等综合优势显示出广阔的工业应用前景。

根据分子链间是否交联相应地将 ITCP 分为本征导热热塑性聚合物及本征导热交联聚合物。在加工过程中将热塑性聚合物的分子链段进行力学取向或分子链段间形成氢键等方法均可提高聚集态结构的有序性，如高倍拉伸后的聚乙烯 (PE) 由热绝缘体转变为热的良导体。在热固性树脂的交联网络内引入液晶基元，基于交联网络内液晶基元自组装的有序结构在网络空间内形成促进声子传递的导热通路来实现调控 k 目的[1-2]，如采用液晶环氧或有机硅基元，通过在固化过程控制液晶自组装结构的取向及空间分布可调控导热性能。近年来，ITCP 的研究引起了国内外广泛关注。本文阐述了 ITCP 的本征导热机制，综述了近年来国内外 ITCP 的研究进展，深入分析和讨论了影响 ITCP 的导热性能因素及提高其本征 k 的策略及新途径。

1 聚合物本征导热机制

导热高分子复合材料传热主要是依靠分散于聚合物中的高导热填料晶体在基体内形成相互连接结构而构筑出利于声子、电子传递的导热通路实现的。作为复合材料连续基体的聚合物由于自身的饱和结构无自由电子，只能依靠声子为其导热载体。声子扩散传递时的平均自由程 l 大小取决于具有晶体点阵结构中的声子几何散射及与其他声子间的碰撞散射[1,4]，高分子因其自身的结构缺陷、分子振动及非谐性晶格振动等因素引起的声子碰撞导致的声子静态和动态散乱显著缩短了 l，导致很低的 k 值，因此非晶结构聚合物的导热主要依靠无规排列的分子围绕一个固定位置的热振动将能量依次传递给相邻分子[2]，无序结构导致声子散射严重，热阻大，k 很低。而结晶聚合物虽因晶格的有序性促进了声子传递，l 变大，k 提高[10]，但由于聚合物自身的巨大分子量及多分散性，分子链间因无规则缠结而无法形成完整晶格，实现良好导热，因此实际上结晶聚合物的本征 k 仅比非晶略高[1,11]。交联聚合物的无序交联网络导致的界面热阻严重阻碍了声子传递，产生很低 k 值。因此，分子链段处于杂乱无序状态的本征结构聚合物的 k 值很低。

通过改变聚合物分子链段的聚集态结构，增大结构有序性，构筑促进声子传递的有序结构将明显增大 l，降低各类界面热阻和有效抑制声子散

射，可明显改善本征 k 值。不依靠导热填料，使用多种方法可提高聚合物的结构有序性，构建声子传递路径，依靠自身有序结构实现导热目的，将绝热高分子转变为本征导热高分子材料，且维持自身其他综合优良性能。

2 聚合物本征热导率的影响因素

聚合物本征 k 与其微结构有序性密切相关，在加工过程中能形成促进声子传递的微结构均利于提高本征 k 值。影响 k 值的主要因素包括聚合物结构、结晶和取向、氢键及分子链间作用、液晶基元及交联剂结构、加工方式及外部因素 (如外界的温度及压力) 等[1]。

2.1 聚合物结构

聚合物的 1~3 级结构因素均影响其 k 值大小。

聚合物单体分子结构影响：单体含有极性基团的数目及偶极矩的极化程度，分子结构规整及内部紧密程度均影响到 k 值，如极性聚酰亚胺 (PI) 的 k 值约为 0.37 W/(m·K)，明显高于非极性聚四氟乙烯 (PTFE) 的 0.25 W/(m·K)，而 PTFE 由于 C—F 键比 C—C 键结合紧密，k 值大于 PE。单体含有不对称侧基或链节时影响堆积密度而降低 k，如 PE 的 k 值大于聚丙烯 (PP)。相比 C—C 主链，主链含有 O、P 等重原子时 k 值降低，如 PE 的 k 值大于有机硅。此外，较弱键能的主链结构降低聚合物的 k 值[1]。

聚合物链结构影响：主、侧链的链结构及链长、支链结构均影响 k 值。由于链段的内旋转产生的多种形态构象结构对声子产生散射作用，因此主链中刚性骨架及 π-π 共轭结构能够有效抑制链节的内旋转，提高声子群速，阻止温度诱导相变发生，从而延长 l，同步提高 k 及热稳定性[1-2]。较高持续长度 L 的分子链倾向采取更为舒张的伸展状态，为声子传递构筑了长程螺旋型的导热通道，从而促进远程热传递；此外，具有高 L 的棒状刚性主链结构能够自发结晶[2]，形成高取向度聚集态结构，产生高 k。具有苯环骨架的伸直链的 k 值是 PE 伸直链的 5 倍，在伸直链结构中声子以弹道式传递。扩散式声子传递模式使单一分子链的 k 值具有明显的链长依赖性，随链长增加 k 上升至一定值后趋于缓慢。短链中 (单体单元数 N<50) 声子界面散射是主要散射，而在长链中 (N>200) 中声子的固有散射为主要散射[1]。使用非平衡分子动力学模拟 (NMD) 室温下非晶 PE 的 k 随链长 (L_C=4~1 260) 变化关系发现，k 主要由两个竞争机制所决定：(1) 联合原子间的碰撞；(2) 声子振动。L_C≤7 时碰撞机制起作用；L_C>140 后声子振动起作用；而 L_C 在 12~140 之间时两种机制相互竞争[1]。

主链上侧基的基团结构、类型、排布方式及分布、密度均影响聚合物的 k 值，不对称的极性链节、分子量较大的侧基等结构因素因削弱了分子链段之间的有序排列和空间有效堆积度而降低 k 值[12]。支链结构影响 k，随支链度增加 k 显著减小[1]。

分子链的回转半径 R_g 及表征刚性指标的 L 同聚合物的 k 有关联[13]。当聚苯乙烯 (PS) 薄膜厚度 h<R_g 时，k 随 h 降低而增加[14]，分子动力学模拟 (MD) 显示，k 随 h≤R_g 直线增长，即分子链在较强受限或较少缠结下由于链间的交错结构形成的导热通路减少而导致其 k 降低[15]。

聚合物聚集态结构影响：聚集态结构是影响 k 值的关键因素，晶态和非晶态、取向态、织态等不同结构状态对应不同方式的分子链聚集模式，产生不同的 k 值[1]。通过改变聚集态结构，构筑 0~3 维的有序结构可提高不同维度方向的 k 值。在制备和加工过程中常采用一定方式使分子链段具有取向结构，通过提高取向度，诱导结晶和增大结晶度方式均能大幅提高 k。

2.2 结晶及取向

表征聚合物分子链段空间规整和有序结构的取向和晶体结构为声子远程传递提供了高速通道，随取向度和结晶度提高，与结构有关的声子静态和动态散射显著被抑制，k 值迅速提高[1]。常通过不同方式的力学拉伸、离心力及其他方式来产生取向结构，如高倍力学拉伸、溶液、熔融及静电纺丝手段可获得高导热纳米纤维或薄膜。取向过程聚合物非晶结构被进一步有序化，诱导新的结晶形成，提高结晶度和 k 值。

2.3 氢键及分子链间作用

聚合物分子链间非共价作用力包括氢键、静电及范德华力等，基于分子链间的非共价作用可有效改变链间相互作用及空间结构，构筑长程有序结构，促进声子传递网络，实现调控 k 的目的。常利用侧基官能团之间的氢键作用所起到的软手柄效应抑制分子链内旋转来增大 R_g，提高分子链的规则性和结晶度，如尼龙分子链间氢键诱导的规则结构。此外，基于分子链间氢键作用形成更多相互穿插和物理缠结结构，分子链间形成的物

理连接结构作为声子通路可提高共混聚合物的 k 值。此外，利用分子链官能团间的静电作用及范德华力可有效调控共混聚合物中不同组分的聚集态结构，形成利于提高本征 k 的共混结构。

2.4 液晶基元桥联效应

在热固性树脂网络中引入具有液晶结构的预聚体，调控液晶基元的空间分布可提高无规网络的微尺度有序性。在热塑性聚合物溶液内引入液晶基元，借助其与分子链间的非共价作用诱导液晶基元规则排列而改善聚合物的本征 k 值。某些有机小分子 (如戊二酸) 分散于聚乙烯醇 (PVA) 水溶液内，借助溶剂挥发过程有机小分子晶体在 PVA 分子链间的分布而构筑的导热通路可提高 k 值。此外，带有不同官能团的双官能小分子 (如氨基酸)，利用两端的不同官能团和分子主链侧基官能团之间的氢键作用而形成的桥联结构可构筑出利于声子传递的导热网络，从而提高本征导热性能。

2.5 交联

增大交联剂用量意味着提高交联度和形成更多以共价键连接的相对均匀的分子导热桥，k 略微上升。热塑性结晶聚合物 (如 PE) 随交联增大，晶区减少，分子链 R_g 及 k 减少；而非晶聚合物 k 有所提高，与网络结构均匀性有关。热固性预聚物与交联剂的结构及交联方式影响最终固化物的 k 值[1]，在交联网络引入具有微尺度有序的取向结构 (如液晶基元)，控制固化过程可形成具有微观有序、宏观无序交联体系，借助微尺度有序基元的空间分布状态实现提高 k 值的目的。

2.6 加工方式

成型加工是改变聚合物聚集态微结构的有效手段，也是基于控制微结构来实现调控 k 值的重要途径。加工成型过程中产生的拉伸、剪切效应，特殊加工方式 (如辅助模板法、流场和电磁场辅助加工、特殊聚合法等) 均利于使分子链段发生取向，提高结构有序性及聚合物本征 k 值。

2.7 温度

聚合物的本征 k 随温度 T 升高而增大，但对非晶和结晶聚合物 k 随温度变化规律有明显差异[1]。非晶聚合物 k 的温度依赖性基本相似，在 100 K 以上区域 k 随温度升高而缓慢增大至玻璃化转变温度 T_g 附近达最大值，之后随之下降[16]。非晶聚合物 k 与 T_g 关系如下：

$$k = k(T_g)(T/T_g)^{0.22} \quad T \leqslant T_g \tag{1}$$

$$k = k(T_g)[1.2 - 0.2(T/T_g)] \quad T > T_g \tag{2}$$

而结晶聚合物的 k 对结晶度 D 的变化十分敏感，不同聚合物的 k 由于晶型的不同而出现截然不同的温度依赖关系[11]，高结晶 (>70%) 的 k 随温度升高到熔点 T_m 附近达最大值后随之下降，与比热容有关。而低结晶 (<40%) 的 k 主要取决于其中非晶相的 k，同样也随温度升高慢慢增大至 T_g 附近出现最大值后开始下降。结晶聚合物 k 与 T 关系如下：

$$k = 1/(AT + B + C/T) \tag{3}$$

式中，A、B、C 为常数。

2.8 压力

非交联聚合物的 k 对压力更敏感，而交联聚合物 k 对压力敏感性较低。提高压力减少了聚合物的自由体积，促进了沿分子链方向的声子传输速率，因此 k 提高，但持续增大压力至临界压力后对不同结构聚合物的 k 值影响则趋于相同[1]。

3 本征导热热塑性聚合物研究进展

热塑性 ITCP 的制备主要采用单向力学拉伸、溶液、熔融及静电纺丝等手段使聚合物分子链发生取向而获得高度有序取向结构。利用聚合物主链链节官能团之间氢键、静电力可增大共混聚合物组分的分子链段间相互穿插和缠结，促进分子链间热传递而提高本征 k，及借助于不同形式的剪切流动过程诱导的液晶结构、取向结构构筑有序结构[17]。常见制备方式如图 1 所示。

3.1 力学拉伸及纺丝取向

取向是提高聚合物 D 值、改善结构有序性的有效手段，分子链段沿取向方向做最优化排列，产生的长程有序结构明显增大了 l，声子沿分子链有序取向方向快速传输时的界面热阻显著减少，该方向 k 远高于其他方向[11-15]。

力学拉伸、静电、溶液及熔融纺丝等是实现聚合物分子链段取向最常用手段。拉伸结晶聚合物利于形成高取向度及 D，如 PE 在 200 拉伸比时沿拉伸方向形成了由伸展分子链构成的针状晶体-晶桥结构，由热绝缘转变为热的良导体[16-18]，k 高达 37 W/(m·K)，而在 400 倍超高拉伸比下形成了高度取向结构，声子以弹道方式传输，k 高达 104 W/(m·K)，超越某些金属的导热性能[10]。纺丝过程中的定向拉伸及剪切效应可在聚合物内构筑出利于声子传递的长程有序结构，显著提高了 k[19-21]。

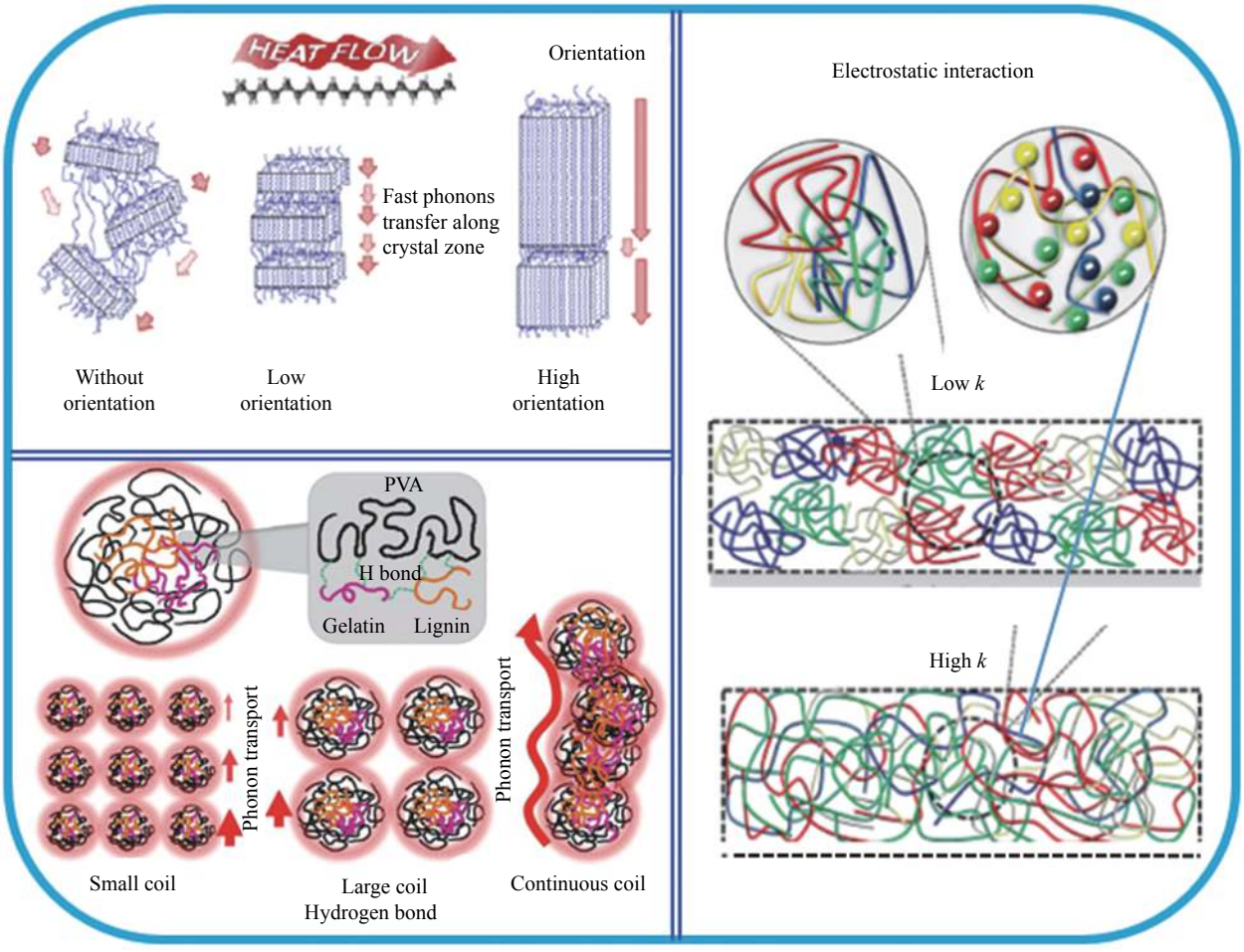

图 1　热塑性本征导热高分子材料 (ITCP) 常见制备方法[17]

Fig. 1　Common preparation methods of intrinsic thermally conductive polymers (ITCP) thermoplastics[17]

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 纤维折叠分子链在凝胶纺丝过程中经牵引拉伸后变成由伸直链构成的高取向结晶层，沿共价键构成的伸直链赋予纤维径向以同步高强度及 k[22]，125 拉伸比时 D 和 k 分别高达 99% 和 16.4 W/(m·K)[23]。常利用聚合物熔体或溶液在流动过程中产生的拉伸流动效应诱导该方向取向结构的形成，从而提高 k。以静电纺丝制备的 PE 纳米纤维在 45 kV 时 k 高达 9.3 W/(m·K)，纺丝过程提高了分子链取向度和 D[24]。

半晶和非晶热塑性聚合物取向结构示意图如图 2 所示。可知，拉伸非晶弹性体或玻璃态聚合物时分子链沿拉伸方向发生重排，该方向取向度增加，取向诱导的结晶提高了结构有序性。取向过程中的非晶区无规分子链的取向是决定纳米纤维或薄膜 k 值的关键所在。取向过程非晶区被拉开的分子链段容易因松弛而发生回缩，再次恢复无序结构。为抑制非晶区对取向纤维和薄膜 k 值的影响，将分散有很低含量石墨烯或氮化硼纳米片 (BNNS) 的 PE 取向后，非晶区内的纳米片在取向过程随分子链取向而发生有序排列不受分子链松弛的影响，因此借助非晶区有序纳米片和晶区高取向有序结构间在声子导热路径上的协同效应大幅改善了 k 值。

常采用多种手段协同提高分子链段的取向度，UHMWPE 粉末溶解后，经库艾特流挤出后，再经高倍力学拉伸取向，非晶区内的无规分子链获得明显取向结构，极大提高了取向度，k 达 60 W/(m·K)[25]。取向后纳米纤维沿垂直取向方向较少的连接结构导致 k 值下降。PE 薄膜在取向过程中面内沿取向方向的 k 值迅速增大，得益于在面内沿取向方向形成的高取向度的分子链段提高了声子 l 和 k；而在取向过程中产生特殊结构的串晶结构使沿垂直于面内取向方向上由串晶的折叠链构成的圆盘状晶片 (kebab) 构筑了沿厚度方向的声子导热通路。

因此，特殊结构串晶的出现同步提高了面内取向方向及厚度方向的 k 值[21]。取向过程串晶增强面内取向及厚度向的导热性能的机制及实验结果如图 3 所示。

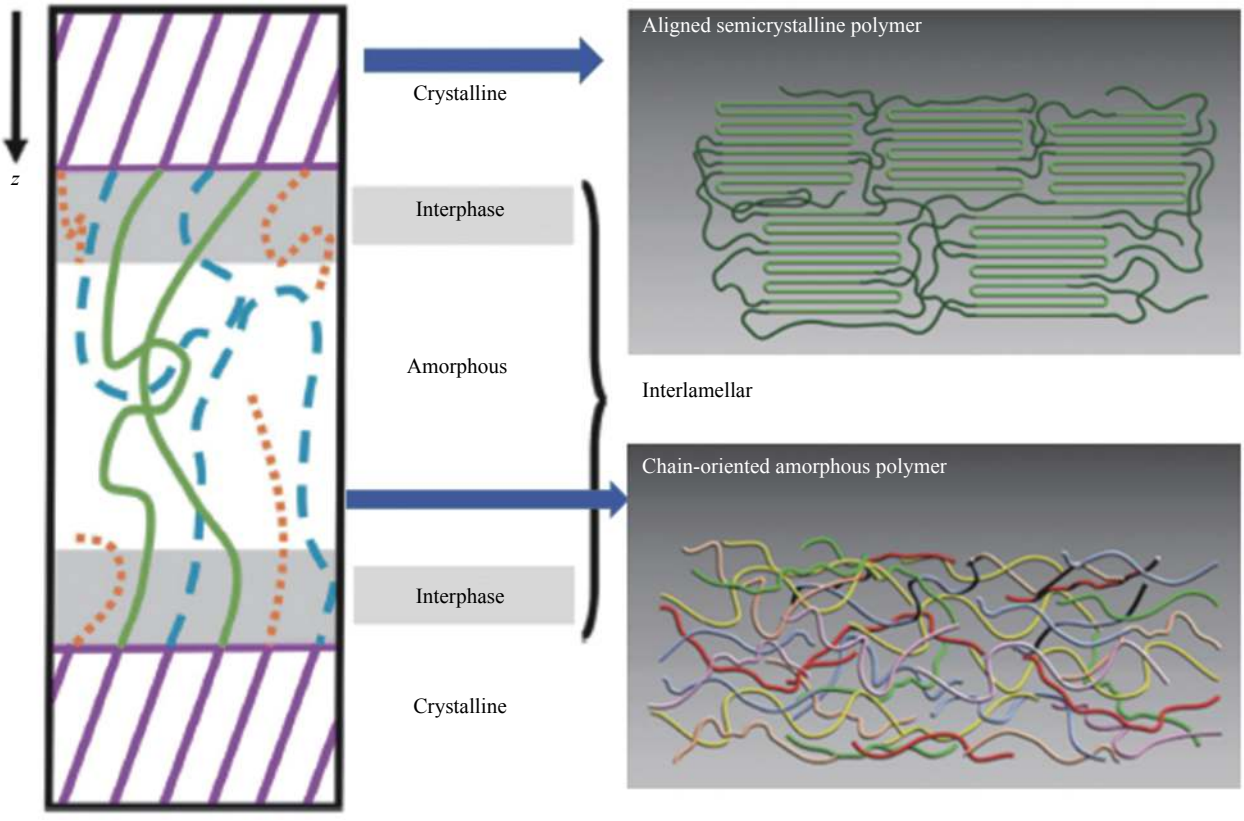

图 2　结晶和非晶热塑性聚合物取向结构示意图[1-2]

Fig. 2　Schematic illustration of orientation structure of crystalline and amorphous thermoplastics[1-2]

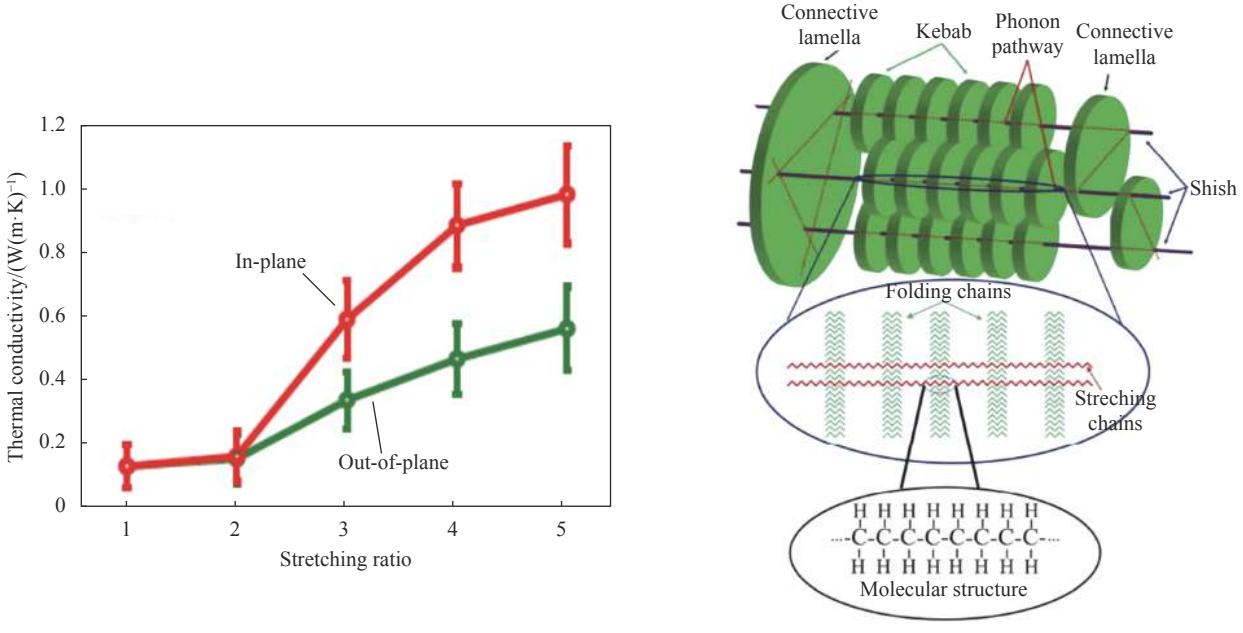

图 3　串晶对薄膜的面内取向及厚度方向导热性能的影响机制及实验结果[26]

Fig. 3　Influence mechanism of shish-kebab on orientation structure and thermal conductivity in in-plane and out-plane direction of film, and experimental results [26]

3.2 剪切取向

常见挤出、注射、模压、旋涂等加工过程中的剪切力使聚合物分子链段结构发生变化，内部产生各向异性，影响到力学、热及其他性能[1-4]。Li 等[27] 采用固态挤出法制备的 UHMWPE 块体沿取向方向具有高强度及高模量，面内 k 高达 3.3 W/(m·K)，远高于高压 PE 的 k 值，归因于挤出过程形成的圆柱状晶体、高取向晶片及单斜晶等多种晶体结构协同构筑了多重声子导热通路所致。某些特殊结构主链型液晶聚合物受到取向或拉伸作用时沿取向方向 k 显著增大，如图 3 所示，聚丁烯 (PB-n) 在注射成型过程中沿垂直于剪切流动方向的 k 高达 1.2 W/(m·K)，该类主链液晶基元易于形成高度有序的近晶型液晶，剪切流动诱导的近晶型折叠链晶片沿平行或垂直流动方向发生取向 (如图 4 所示)，明显提高了两个方向上的 k 值[28]。

对以旋涂法制备的聚 3-己基噻吩薄膜结构的研究表明，剪切流动诱导了各向异性取向结构的形成，k 与取向度密切相关，不同方向上的 k 值变化范围约为 0.2~3.8 W/(m·K) 之间[29]。

3.3 氢键及范德华作用力

氢键作用能够有效维持分子链的结构有序性，可将聚合物纳米纤维的 k 提高 1~2 个数量级[30]。对于单一聚合物，利用带双官能团的小分子与主链侧基官能团之间的氢键作用在分子链间以小分子的热桥连接效应，在分子链间形成声子传递网络，促进声子在分子链间热传递。

小分子的结构及官能团种类影响构筑的氢键

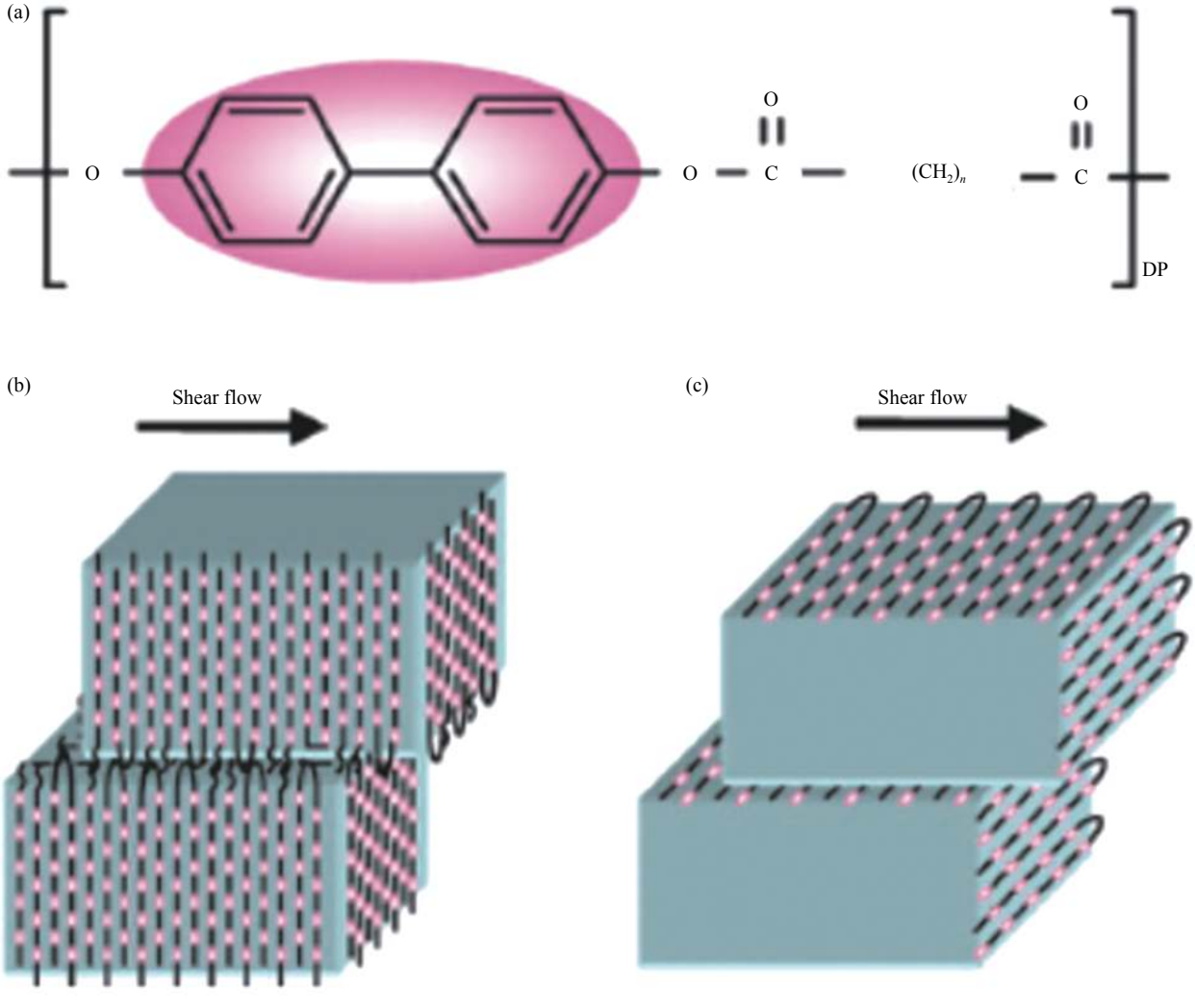

图 4 剪切诱导聚丁烯 (PB-n) 近晶相折叠链片晶沿不同方向的取向结构示意图[28]

Fig. 4 Schematic illustration for orientation structure along different directions of smectic phase polybutylene (PB-n) crystal from folded chain induced by shear[28]

强度及数目。对同一聚合物 (如 PVA)，两端含不同官能团 (如羟基和羧酸) 的小分子比含相同官能团 (如羟基) 的小分子更能建立有效导热网络，如图 5 所示。作为热桥分子的长度对主链接热传递有影响，小分子长度越短则体系的 k 越高。因此，借助合适结构的小分子的热桥作用可有效调控单一聚合物的 k 值[31]。

分子链间氢键作用力起软手柄效应，能够有效限制分子长链的扭曲运动。基于分子链间氢键作用增大分子链 R_g，改变聚合物聚集态结构，提高结构规整和有序性[1]。研究[32]表明，聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 等内部具有很高氢键数目的聚合物拥有相对较高 k 值。PVA-PAA 共混物的 k 遵循简单混合规律，而 PS、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 及其共混物的 k 在其 T_g 附近达最大值，组分变化引起相结构发生相应变化，T_g 和 k 随之变化[33]。

基于共混聚合物分子链段间氢键作用在分子链间形成的多重连接结构作为声子传递通道，有效降低界面热阻，使原本均为低 k 的单一聚合物

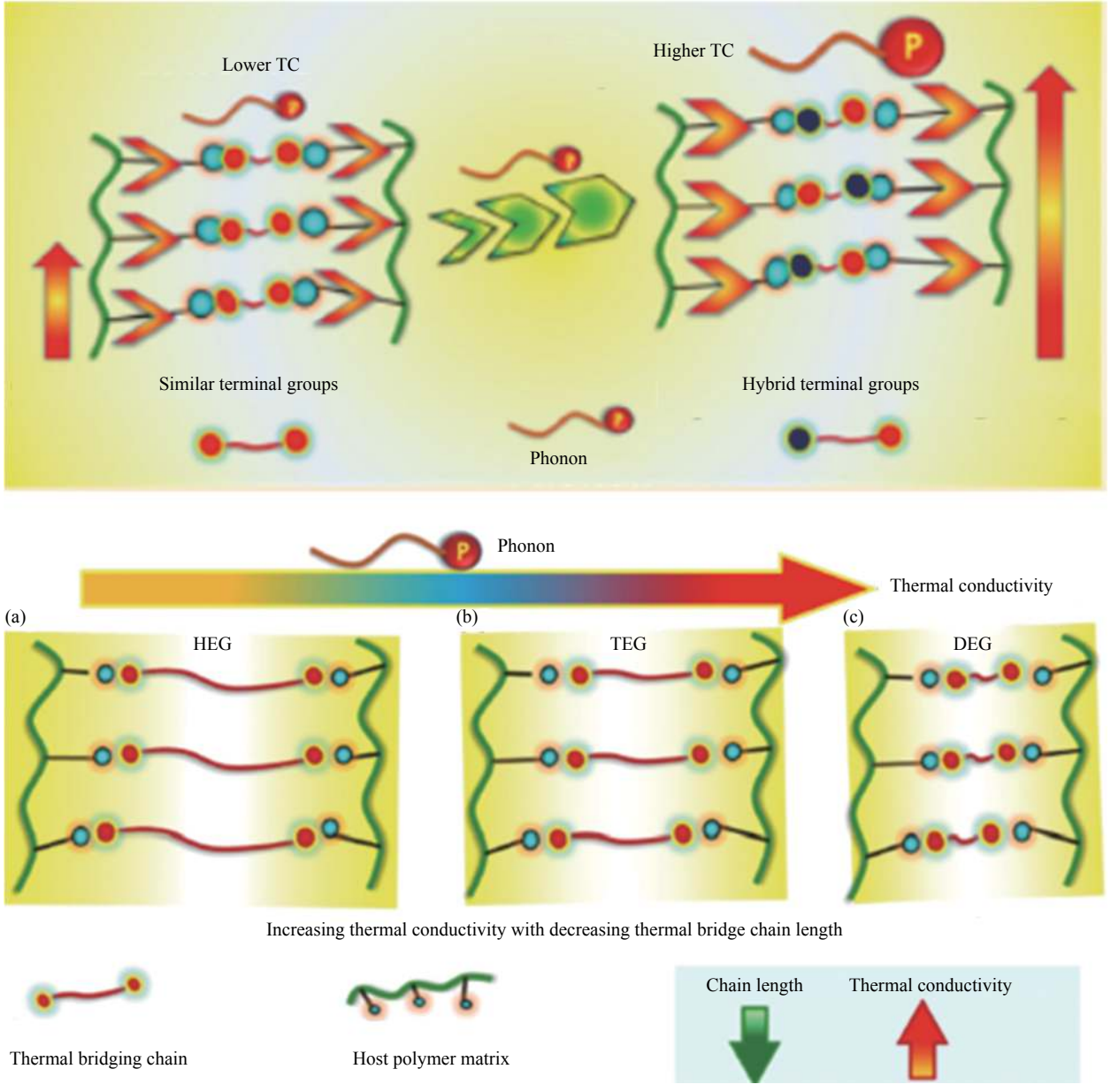

图 5　基于氢键的小分子热桥结构对分子链间导热通路的影响机制示意图[30-31]

Fig. 5　Schematic illustration of influence of small molecular thermal bridge structure on heat conduction pathway between molecular chains based on hydrogen bond [30-31]

经共混后可获得高 k 值共混物[34]。以刚性短链的聚 (N-烯丙基哌啶) (PAP) 为氢键受体，PAA 及 PVA 为氢键给体组成的 PAA-PAP 及 PAP-PVA 的 k 最高分别达 1.1 W/(m·K) 和 0.4 W/(m·K)[34]，源自刚性 PAP 借助氢键作用进入 PAA 及 PVA 的 R_g 内，迫使卷曲分子链采取较为舒展状态，R_g 变大，借助多重氢键在分子链间构筑了促进声子传递的导热网络，从而提高 k，如图 6 所示。共混聚合物组分的分子量大小及共混比对形成的氢键作用强度、氢键数目及 k 有明显影响。

分子链内的范德华作用力改变共混聚合物中次要组分的微结构，但不改变体系 k；而增加分子链间范德华力，主次组分的 R_g 变大，主要组分构象改变促进了沿主链骨架的热传递，体系 k 增大。

3.4 液晶基元和分子晶体

将联苯结构致晶基元分散进入 PVA 溶液中，借助液晶有序基元在 PVA 空间内分布构筑的导热通路，在最佳比例时薄膜 k 高达 1.2 W/(m·K)[35]，如图 7 所示。利用 PVA 分子链段与分散的刚性液晶基元之间的界面作用力来提高分子链段取向结构及有序排列，构建基于微尺度有序的声子传递网络，k 高达 0.74 W/(m·K)，且随液晶基元含量的增加而提高[36]。

另外，借助于混溶于 PVA 溶液中的有机小分子 (如丁二酸、戊二酸等) 蒸发过程在分子链间沉积和结晶形成的连续结构的分子晶体作为热传递通路可有效提高其导热性能[1]。

3.5 其他方法

基于分子链内及分子链间的协同作用可调控共轭聚合物的导热性能。采用由下及上的氧化化学气相沉积法在基底表面生长聚噻吩，利用主链 C=C 共轭及分子链间 π-π 堆砌作用协同构筑出声子传递路径，k 高达 2.2 W/(m·K)[37]。该方法可在任意基底表面生长定向聚合物，厚度方向 k 明显提高。

非晶聚合物分子链形成取向结构是提高 k 的

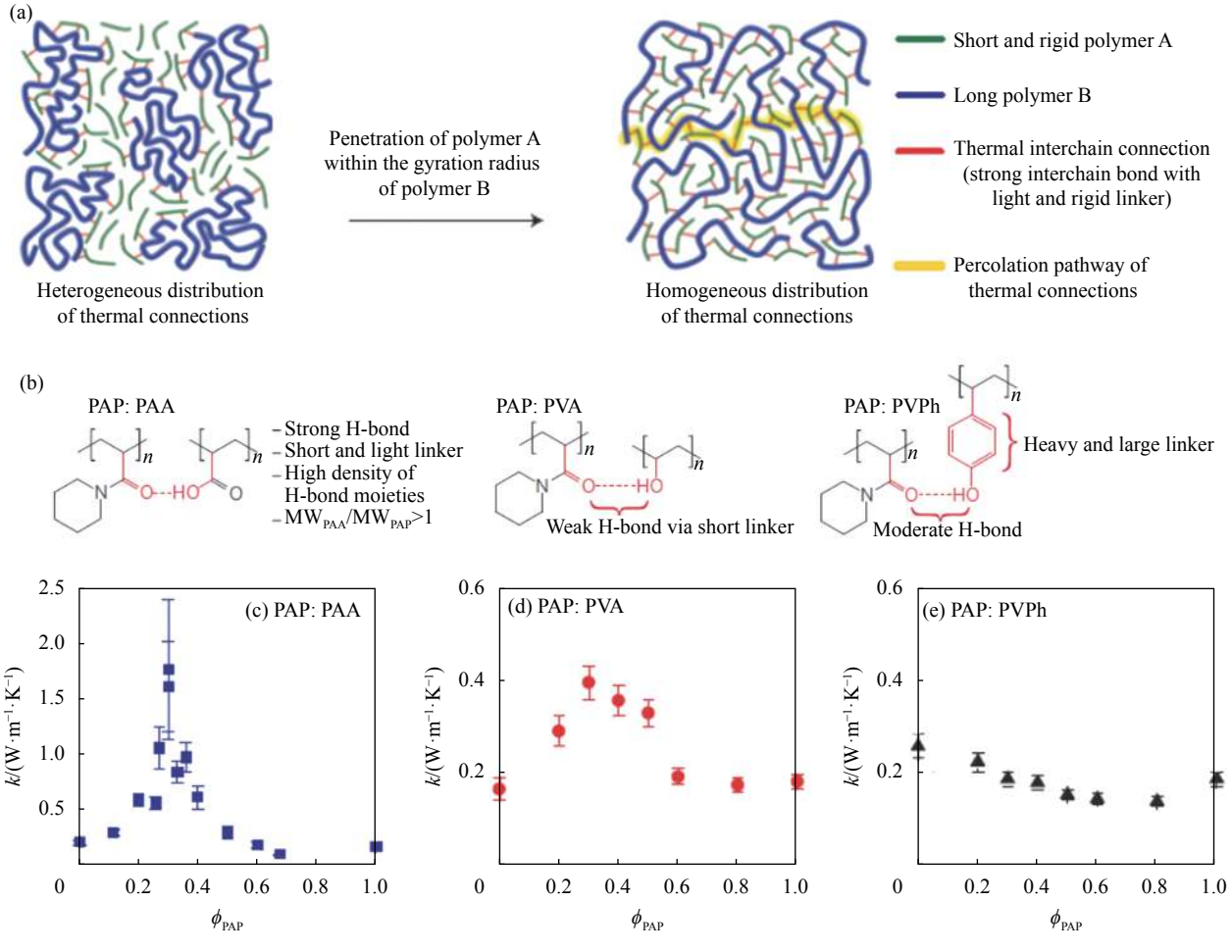

图 6 氢键对共混聚合物热导率 k 影响机制及结果[34]

Fig. 6 Effect of hydrogen bond on thermal conductivity k blend polymer and corresponding thermal conductivity results[34]

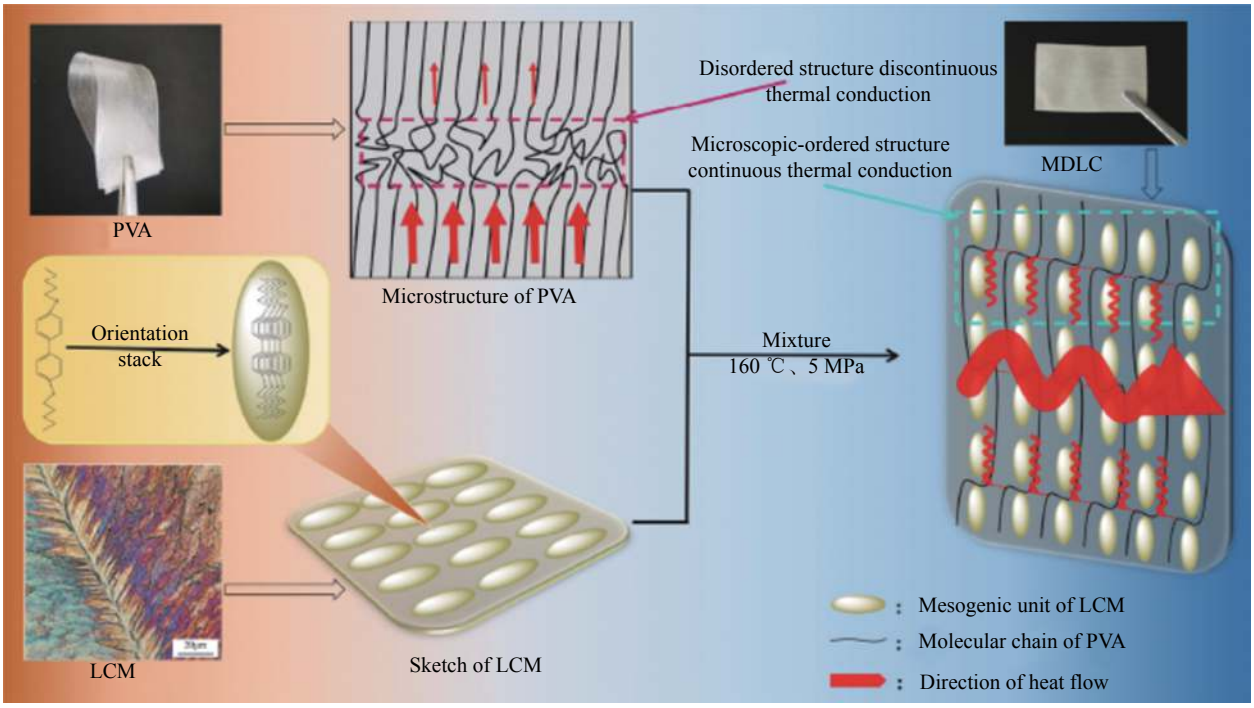

图 7　液晶基元对聚乙烯醇 (PVA) 结构及导热影响示意图

Fig. 7　Schematic illustration of effect of liquid crystal units on polyvinyl alcohol (PVA) structure and thermal conductivity

有效手段，采用纳米模板辅助法制备的非晶聚噻吩沿轴向的分子链取向后的体系 k 值为本体的 20 倍，高达 4.4 W/(m·K)，是目前非晶聚合物报道的最高 k 值[11]。水溶性 PAA 在水溶液中部分羧基电离后反离子聚集在 PAA 电离基团周围，利用 NaOH/KOH 中和电离粒子，使 PAA 官能团因带同种电荷而排斥，分子链由无规卷曲线团状开始舒展开，R_g 增大，形成相互缠结和穿插结构而提高分子链段结构有序性，k 增大至 1.2 W/(m·K)[38]，碱调控 PAA 电解质分子链段构象示意图如图 1 所示。

采用紫外光使液晶丙烯醛基化合物聚合后薄膜的面内 k 强烈依赖于分子链的取向及旋转角度[39]，在沿分子长轴方向的 k 增幅最大达 0.69 W/(m·K)，为 PMMA 的 3.6 倍。

4　本征导热交联聚合物研究进展

交联聚合物的分子链节由于受化学交联点及交联度的限制和影响不能形成有序结构或晶体，导致 k 值很低[1]，如环氧、酚醛树脂的 k 仅为 ~0.2 W/(m·K)，高密度 PE 的 D 及 k 随交联度提高而减小[40]。MD 模拟显示，若环氧与固化剂的分子链以平行连接方式排列，则 k 达 0.8 W/(m·K)，再经拉伸取向后 k 高达 6.5 W/(m·K)，而单个环氧分子链在高倍取向后的 k 值高达 36 W/(m·K)[41]。但实际高交联度的环氧无法像塑料一样经拉伸获得分子链段的取向结构。当前主要采用：(1) 引入液晶基元并调控液晶自组装的空间分布；(2) 改变交联剂结构及增大交联分子链间非共价作用力来改善 k 值。

从组成结构上液晶有两种类型，一种是预聚物自身因存在致晶基元而具有液晶性，且固化后仍保持有序结构；另一类型是预聚物虽自身不具有液晶基元，但固化过程中形成了有序结构。液晶基元按照在聚合物链上所处位置大致分为主链型、侧链及碟状等结构[1]。目前本征导热交联聚合物的研究主要集中于含致晶基元的环氧[1-2]、有机硅[41-43]的合成、制备及网络结构对 k 影响及调控机制等方面。液晶基元的结构及类型、含量及晶体尺寸，交联剂结构及固化方式等因素均影响交联聚合物本征 k 的大小。

4.1　基于液晶基元的热固性树脂本征导热机制

含液晶基元的预聚物在固化网络中产生微观有序结构，基于液晶基元自组装有序结构在交联空间内形成的相互连接结构来提高原本无规网络“秩序性”，从而增大 l 和 k[1]。液晶基元的自组装取向结构形成的球晶及其空间分布对声子热传递影响示意图如图 8 所示。液晶基元首先在熔融温度以上经 π-π 堆砌效应发生叠层取向，自组装

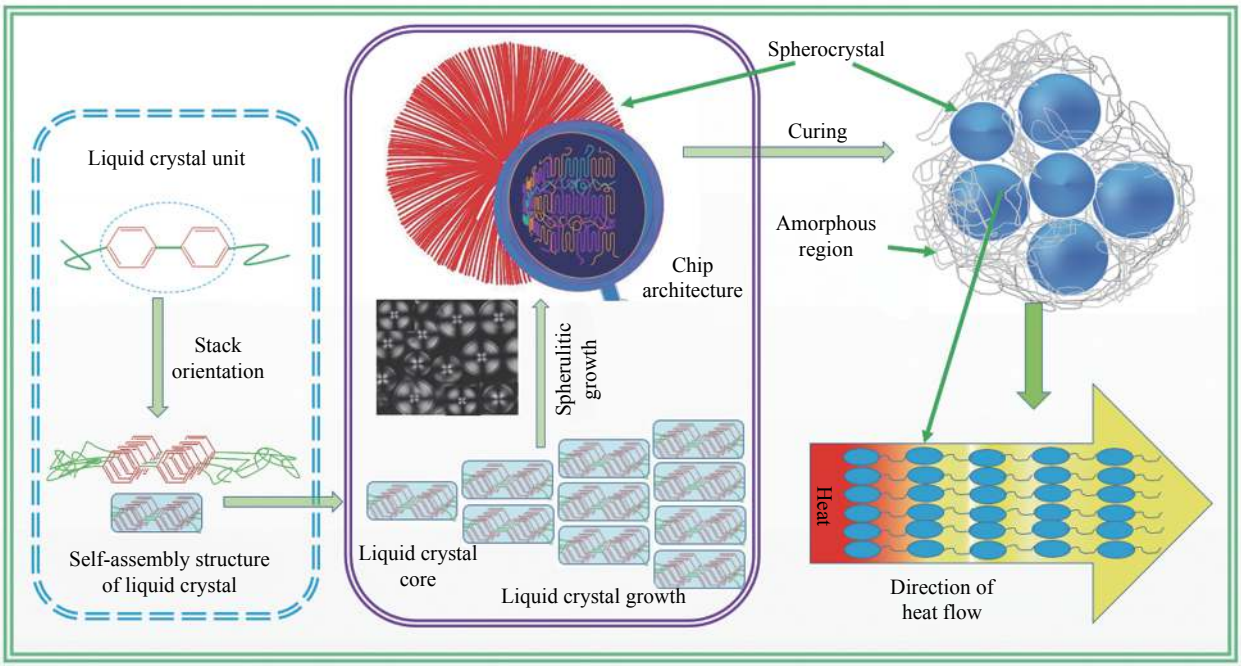

图 8　液晶基元自组装结构对声子导热影响示意图

Fig. 8　Schematic illustration of influence of self-assembly structure of liquid crystal unit on phonon transfer

形成晶核，其余液晶基元进一步围绕晶核生长成晶片，最终继续生长为球晶；球晶分布在无序交联网络内，随球晶数量增大，最终在交联网络空间内形成以球晶相互连接的导热通路，声子沿由众多球晶构筑的路径实现快速传递而增强导热性能。和低 k 树脂相比，液晶基元在微观上能够自组装成规整排列的类晶型高阶结构 (如近晶型或向列型)，提高了体系的分子振动和晶格振动协调性，延长声子 l，在宏观上呈现出各向同性的热传导特性[44]。

4.2　液晶有序自组装与无序交联的竞争机制

含有致晶基元的预聚物在固化过程中存在两种竞争生长机制，一方面液晶基元间经 π-π 堆砌效应自组装生成取向有序结构单元，另一方面和固化剂反应生成无序交联结构，最终固化网络的微结构取决于这两类生长的相互竞争结果，如图 9 所示。控制液晶自组装成晶体的温度应低于固化温度时才能优先生产自组装液晶有序结构，因此在交联过程中控制加工温度使液晶基元优先在结晶温度下自组装成晶体，之后再凝胶固化，才能获得同步具有微观有序和宏观无序的高 k 值的热固性树脂。

4.3　液晶预聚物含量及晶粒尺寸

液晶基元自组装有序结构在固化网络内的空间分布状态影响声子传递通路的构筑及热阻大小，只有形成相互接触结构状态而产生逾渗导热时的体系 k 才会显著提高。因此，液晶预聚物的含量及最终晶粒尺寸大小对交联聚合物的 k 有明显影响。

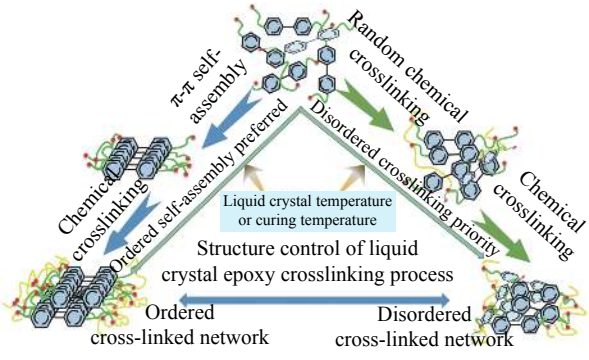

图 9　液晶基元有序自组装与无序交联竞争示意图

Fig. 9　Schematic illustration for competition between self-assembly ordered structure and cross-linking disordered structure of liquid crystal units

联苯基团基于相互间的 π-π 作用能够自组装成叠层有序结构，引入到环氧中利于抑制声子散射和降低界面热阻[45]。以 2,2-双羟甲基丙酸、苯酚、氯醇合成的侧链型液晶环氧单体，经硫醇-环氧基的亲核开环反应获得的环氧呈现向列型液晶结构，面内 k 最高达 1.25 W/(m·K)，具有良好的损伤后自愈合性能及耐热性能[46]。F 型环氧 (BFE)

固化物具有均匀无序结构，将 4,4′-二羟基联苯(DHDP) 引入 BFE 中后改性树脂从无序转变到有序结构，随 DHDP 含量增加发生从球状纳米结构到长程有序的纳米形态结构转变，极大改善了 BFE 的 k[47]，在 25wt% 用量时 BFE 的 k 值从 0.21 W/(m·K) 增加到 0.4 W/(m·K)。Akatsuka 等[48] 发现，含联苯基元的液晶环氧在用量低于 35wt% 时的固化物(二氨基二苯甲烷为固化剂) 的 k 值缓慢增加，之后显著增大，而用量超过 50wt% 时 k 再次缓慢增加。用量 f 低于临界阈值 (f_c) 时联苯液晶形成的球晶由于数目少及尺寸较小而不足以形成相互接触，因此热阻大；在 $f>f_c$ 时球晶之间开始相互接触，形成声子导热网络，k 提高显著；而在过高 f 时由于球晶之间已经形成紧密堆结构，对体系的 k 影响很小。

与普通环氧相比，含液晶基元的环氧 k 高达 0.33~0.45 W/(m·K)，由不同液晶基元结构预聚物最终形成的固化物的 k 亦不同。微结构及偏光研究发现，固化物中存在由许多晶片高度有序排列所形成的球晶，改变固化温度在固化过程诱导体系产生球晶，球晶间彼此连接构筑出的导热通路实现调控 k 目的。此外，k 随球晶尺寸增大逐渐增大，如球晶尺寸从 10 μm 增大到 80 μm 时 k 突跃至最大值，为 1.16 W/(m·K)[49]。研究[50] 发现，当球晶直径大于 400 nm 时，在 f<50vol% 下，体系 k 随液晶基元用量增加而增大，尤其 $f>f_c$ (25vol%) 时显著增加；而当球晶直径低于 400 nm 时，k 随 f 则缓慢增加，球晶尺寸和用量存在最佳的依存关系。因此，应调控固化体系的最佳球晶尺寸和 f_c 以获得最大 k，为固化过程基于诱导球晶结构及改变尺寸来调控环氧 k 提供了理论参考。

4.4 液晶单体、固化剂结构及交联方式

液晶基元及固化剂的结构影响最终液晶自组装聚集体 (晶体) 在交联网络内的空间分布，如利用常规芳香胺固化剂交联会形成高度支化分子簇，空间结构有序性降低，导致声子传递的界面热阻升高。常借助对交联网络的空间拓扑结构设计，采用不同结构固化剂及交联方式锁定晶体在交联空间内有序分布[1]。

对主链型液晶环氧采用含液晶基元的芳香胺或多重氢键固化剂，基于环氧、固化剂的液晶有序结构之间协同效应提高网络结构空间的有序性[51]。阳离子型固化剂基于链增长固化反应使初始形成的链状结构易于将晶体锁定在交联网络内，保持较高空间秩序性[51]。侧链结构液晶的优势在于液晶基元对称地位于主链两个侧面的苯环上，固化反应对两侧液晶结构的空间分布干扰较少，利于维持其有序结构。此外，相邻液晶基元末端若带有具有偶极或静电作用的基团，利用彼此作用的“软手柄”效应进一步降低相邻液晶有序结构在交联过程中的扭曲及破坏，进一步提高空间结构有序性[52]。碟状稠环液晶基元的平面结构对体系 k 有影响，对某些含碟状稠环结构的致晶基元自组装成的六方柱状晶体在固化过程中利用稠环外围末端活性基团和固化剂反应，易于将晶体锚定在一起，形成连续接触的六方柱状晶体，产生很高的本征 k 值[53]。图 10 为碟状液晶基元自组装成六方柱状晶体及导热通路示意图和固化体系导热性能结果。

4.5 外场辅助加工

在交联过程采用辅助外场 (如电/磁场、应力和流场) 作用下可使自组装液晶沿外场发生取向排列，增加交联网络的微尺度有序结构，构筑出更多数目的促进声子传递的导热通路[1]。Harada 等[54] 研究了磁场对对苯二甲酰基-双-(4-氨基-3-甲基苯酚) 二缩水甘油醚/4,4-二氨基二苯乙烷的 k 值的影响机制，发现 k 随磁场强度增加而增大，在 2 T 磁场强度时，k 由 0.43 W/(m·K) 增加至 0.8 W/(m·K)，而沿垂直磁场方向上的主链因声子散射增强导致 k 降低至 0.32 W/(m·K)，存在最佳临界磁场强度，过高则对 k 无显著影响。相比自组装液晶形成的向列型液晶结构，沿磁场方向发生规整排列的液晶更易形成结构规则的近晶型结构而改善 k 值。将二苯乙炔核-硫醇尾端结构的液晶单体在电场辅助下经取向后再聚合，依靠液晶核的共轭叠层、伸展效应及诱导的柔性脂肪链的延伸效应，在垂直方向的 k 值高达 3.56 W/(m·K)[55]。

4.6 交联点分子链间非共价作用力

相比共价键，增强分子链间非共价作用利于产生较高 k 值，因此利用化学交联点间的分子链之间由非共价作用力建立的连接结构可构筑出多重声子传递路径，明显提高了交联聚合物的本征 k 值。近年来相关研究探索了基于不同结构的交联剂在构筑多重非共价键连接结构作为声子通道来提高 k 的物理机制。

交联点间距及非共价作用类型及种类对分子

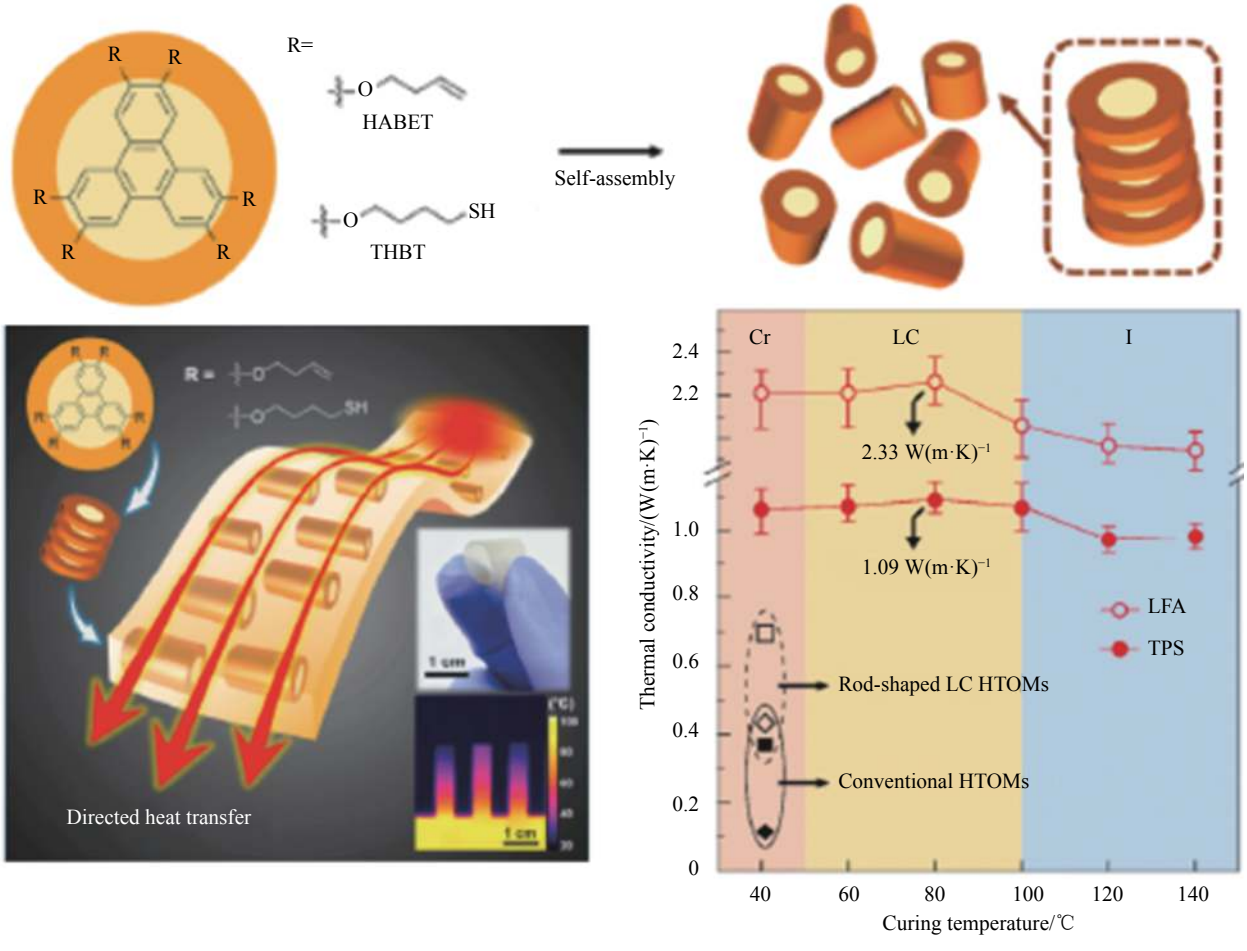

图 10　碟状液晶自组装柱状晶体及导热通路示意图[53]

Fig. 10　Schematic illustration of columnar crystal resulting from self-assembled disk liquid crystal units, and heat conduction pathways[53]

链间非共价作用力大小有明显影响。研究[56]发现，当相邻分子链被长度足够短的交联剂紧密相连接时分子链间基团借助非共价键作用(氢键、静电力、范德华力)建立的物理连接构筑了促进声子传递的多重通道，相比无非共价键作用体系，声子传递速率明显加快。如使用含 50 个碳原子的交联剂交联无定形 PE 和 PS 后，MD 模拟显示 k 高于使用含 250 个碳原子的交联体系，声子除沿共价键传递外，主要沿分子链间由非共价作用连接的多重路径实现快速传递。基于超高频声波发射实验对不同结构交联剂对 100% 交联 PMMA 分子链间距及链间 k 的影响研究[40]发现，分子链间存在非共价键作用的交联聚合物内部的声速明显高于仅存在单一共价键的聚合物，表明分子链间非共价作用力类型及种类对声子传递和 k 具有不同程度贡献。

交联剂化学结构及尺寸影响分子链间非共价作用大小[57]。酚醛及胺固化环氧的 k 明显高于酸酐固化环氧，随相邻分子链间由不同非共价作用构筑的链长增加，交联 PE、PVA 及 PMMA 分子链间声子传递的 k 几乎成线性上升[21]。MD 显示，交联 PE 的 k 随交联度及主链长度的增加而缓慢增加，单向拉伸能提高 k，但垂直方向 k 下降，三维方向拉伸对 k 影响甚微[58]。

现将两大类热塑性及交联结构本征导热聚合物结构类型、加工方式及导热性能归纳，如表 1 所示。

5　本征导热聚合物的工业应用

理论计算和实验研究表明[1]，高热阻的连续基体的 k 对复合材料的导热性能影响最大，若基体的 k 提高 2~3 倍，则同等填料用量下复合材料的 k 则提高 6~10 倍。为获得高 k 而采取的高含量导热粒子，导致 E_b 及 k 无法同步调控及协同提高的问题是当前导热聚合物电介质在基础研究及工业应用中面临的严峻挑战，而 ITCP 则同步具备高 E_b 及 k、良好柔韧性、光学透明等良好的综合

表 1 不同结构的 ITCP

Table 1 Various ITCP with different structures

Catagory	Processing method	Polymers	Thermal conductivity/(W(m·K)$^{-1}$)	Note	Reference
Thermoplastics	Tensile orientation	PE nano-fiber	104	Draw ratio 400	[5]
		PE film	1.2, 0.5 (vertical)	Draw ratio 5	[21]
		UHMWPE	60	Kudat flow, Draw ratio 110	[20]
	Spin orientation	PEO nano-fiber	13-29	Electrospinning	[18]
		PE nano-fiber	9.3	Electrospinning 45 kV	[19]
	Hydrogen bond	PAA/PVA	0.35	φ_{PVA}=0.4	[27]
		PAA/PAP, PAP/PVA	1.1, 0.5	φ_{PAP}=0.3	[29]
		PVA/alanine, ethanol amine	0.55, 0.52	Micromolecular crystal	[26]
	Shear orientation	Bulk PE	3.3	Solid extrusion	[22]
		PB-n	1.2 (vertical)	Injecting molding	[23]
		Polyhexylthiophene	3.8	Spin coating	[24]
	Liquid crystal molecules	PVA, LCM	1.2	Self-assembled LCM in PVA	[30]
		PVA, liquid crystal organosilicon	0.74		[31]
	OCVD	Polythiophene	2.2	Bottom-up growth	[32]
	Nano template	Polythiophene fiber (amorphous)	4.4	Electropolymerization	[6]
	Electrostatic interaction	PAA	1.2	Adjusting pH by sodium hydroxide	[33]
Cross-linked polymers	Adjusting LC dispersion in the disordered cross-linked network	Biphenyl liquid crystal epoxy	1.2	DDM curing	[39]
		Liquid crystal epoxy	1.25	DETDA	[41]
		Liquid crystal epoxy	1.16	DDM	[44]
		Biphenyl liquid crystal epoxy	0.48	Cationic curing agent	[46]
		Liquid crystal epoxy	0.4	Ursol curing agent	[47]
		Liquid crystal epoxy	0.8	DDM, 2 T magenitic	[49]
		Organosilicone LCM	0.81-0.83	LC curing agent	[38]
		LC with C=C and —SH	3	Orientation, photocuring	[48]
		T6EE9	3.56 (vertical)	Electric field induced orientation, photocuring	[50]

Notes: PE—Polyethylene; UHMWPE—Ultrahigh molecular weight polyethylene; PEO—Polyethylene oxide; PAA—polyacrylic acid; PVA—Polyvinyl alcohol; PAP—Propargyl alcohol propoxylate; PB-n—Polybutylene; LCM—Liquid crystal molecule; LC—Liquid crystal; DDM—4,4'-Methylenedianiline; T6EE9—Highly conjugated diphenylacetylene sulfur-ene liquid crystal monomer; φPVA—Mole fraction of PVA; φPAP—Mole fraction of PAP.

性能，在超高频及大功率微电子封装、太阳能、高电压电力绝缘及电气绝缘、航空航天、国防军工及尖端武器等领域具有重要潜在用途。

以高 E_b 及高 k 的本征导热环氧为基体，与少量导热粒子复合[45-46]，借助于液晶环氧基体的有序结构与导热粒子之间在构筑声子传递路径方面的协同效应 (如图 11 所示)，可在低填料量下同步获得高 E_b 及 k 复合材料，能有效解决当前高热聚合物复合材料在应用中面临的 E_b 及 k 不可兼得、力学性能劣化和加工性下降严峻问题，同时保留了聚合物自身良好的透光性及柔韧性等独特优势。因此，综合性能良好的 ITCP 为应对目前导热聚合物电介质在高电压及大功率电力绝缘设备、超高频微电子封装中的应用提供了有效解决方案。

液晶环氧在提高覆铜板 (CCL) 的导热、耐热、降低热膨胀系数等方面表现出明显优势，采用本征导热环氧协同提高复合材料的 E_b 及 k 已成为 CCL 行业目标。

日立公司开发出含有液晶单元的环氧比普通环氧 k 高出 5 倍 (0.96 W/(m·K))，接近填充型导热基板的 k 值，为持续提高 k 值，采用导热粒子和与液晶环氧配合技术，通过对树脂有序结构的取向、延伸等处理，增大基体结构的“秩序性”，获得高 k 值的 CCL[42]。日立化成株式会社采用近晶型液晶环氧与高导热填料 BNNS 配合使用制备的 CCL 的 k 达 7.1 W/(m·K)，而进一步通过改进液晶环氧的有序结构开发出 k 高达 10 W/(m·K) 及 E_b 达 40 kV/mm 超高导热绝缘 CCL[59]。

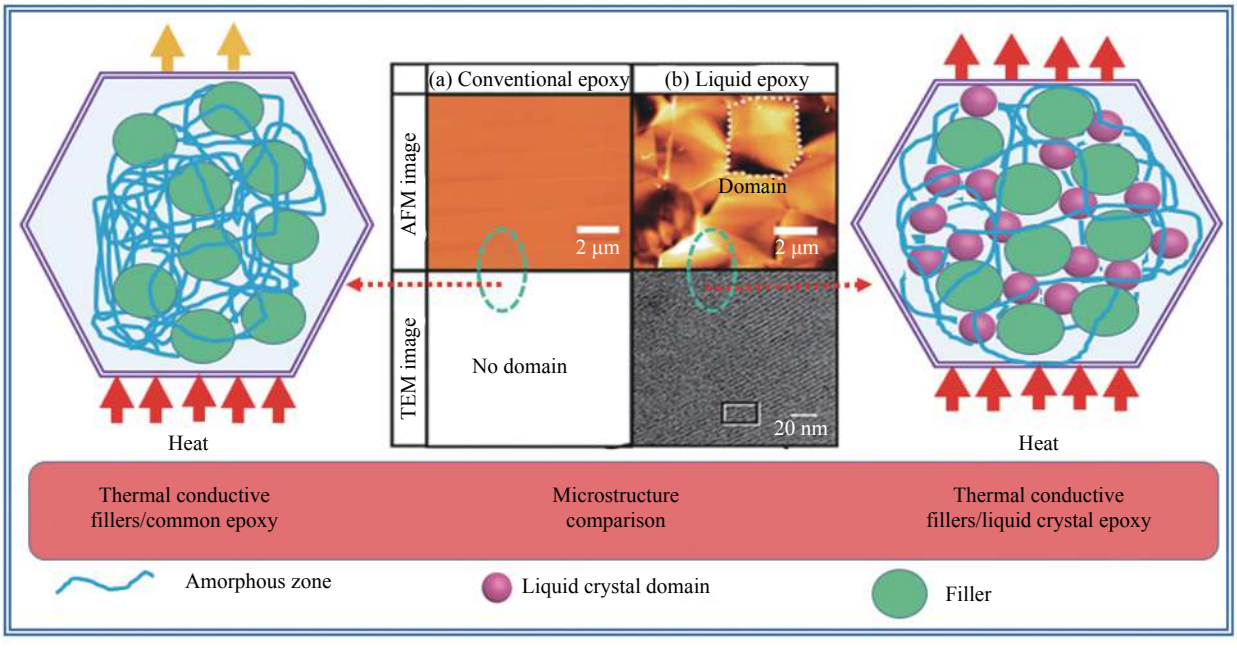

图 11　液晶环氧与导热粒子间的协同导热效应

Fig. 11　Synergistic effect in heat conduction between liquid crystal epoxy matrix and thermal conductive particles

6　存在的主要问题分析及建议

近年来围绕 ITCP 的本征导热机制、聚合物结构对声子传热的影响机制、制备技术、导热模型及理论模拟等方面的研究取得不少进展。如经高倍拉伸制备的 PE 纳米纤维的 k 高达 104 W/(m·K)，为本体的 52 倍；而聚噻吩薄膜沿取向方向 k 值为本体的 20 倍，高达 4.4 W/(m·K)，为目前非晶聚合物报道的最高 k 值。上述导热性能也明显高于目前研究和工业应用的导热高分子复合材料的 k 值，表明虽然聚合物本体 k 仅为 0.15~0.3 W/(m·K)，但经分子链段的结构变化可以制备出导热性能媲美金属、k 值超过 100 W/(m·K) 的本征 ITCP。但目前制约 ITCP 研究和技术应用的主要问题在于其微结构和导热性能的基础理论未能系统建立，批量制备成本居高不下，且性能重现性较差。

和研究及工业应用已经 20 余年的导热高分子复合材料相比，ITCP 的研究存在明显不足，几个关键问题至今仍待解决：(1) 聚合物本征导热机制、不同本征结构的数学导热模型的构建；(2) k 与聚合物的多级结构间的关联性基础研究；(3) 微结构设计和加工过程对聚集态有序结构的演化过程影响及调控机制研究；(4) 旨在降低批量加工成本的新型制备技术研究。

当前限制 ITCP 工业应用的关键因素在于制备成本居高不下，只有彻底阐明和清晰 ITCP 的微结构与热性能关系，探明微结构对导热影响机制和导热机制，才能设计和制备新型结构 ITCP，并降低成本，实现大批量工业化制备。因此，当前和未来 ITCP 的研究主要围绕上述关键问题展开，研究的核心在于系统建立本征 k 与聚合物多层次结构间的关联基础理论，阐明微结构对声子热传递路径及导热的影响及调控机制，为低成本的新型制备方法提供理论基础和参考，开展可批量的工业化的新型制备新技术，从而推动 ITCP 发展，实现在不同工业领域的广泛应用。此外，以本征导热聚合物替代普通聚合物和导热粒子复合，基于本征聚合物基体内的有序结构和高导热的填料晶体在构筑声子传递通路上的协同效应，在相同填料用量下可大幅提高复合体系的 k 值，并有效降低传统导热高分子复合材料面临的 E_b 及 k 无法兼顾、力学性能下降等严峻问题，也是 ITCP 一个重要发展方向。

7　结 论

聚合物本征热导率 k 与聚合物 1~3 级结构密切相关。相比分子链段的无序结构，提高分子链段的有序结构则延长了声子的平均自由程 l，抑制了声子散射和降低热阻。通过调控聚合物分子链段的无规结构和提高聚集态结构的有序性，基于微尺度有序结构构筑出利于抑制声子散射、降低

热阻和促进声子热传递通路的策略均可提高聚合物的本征导热性能。热塑性聚合物主要通过分子链段的结构取向、氢键作用、加工过程诱导有序结构等策略来提高其本征 k 值，交联聚合物则主要通过调控在交联网络内引入的液晶基元自组装有序结构的空间分布状态来提高结构秩序性。

高介电强度 E_b 及 k 的本征导热高分子 (ITCP) 保留了聚合物自身卓越绝缘电阻、力学柔韧性、透明性、耐化学腐蚀等优良综合性能，相比传统导热高分子复合材料，在高压、大功率电气绝缘及电力绝缘设备、高密度微电子封装、国防军工等领域具有重要的潜在用途，是导热聚合物未来主要发展方向。

参考文献：

[1] 周文英, 党智敏, 丁小卫, 等. 聚合物基导热复合材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2017.
ZHOU W Y, DANG Z M, DING X W, et al. Heat conductive polymer composites[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2017(in Chinese).

[2] CHEN H Y, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.

[3] XU X F, CHEN J, ZHOU J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites[J]. Advanced Materials, 2018, 30(17): 1705544.

[4] HUANG C L, QIAN X, YANG R G. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science & Engineering R: Reports, 2018, 132: 1-22.

[5] GUO Y, RUAN K, SHI X, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review[J]. Composites Science and Technology, 2020, 193: 108134.

[6] CHAUDHRY A U, MABROUK A N, ABDALA A. Thermally enhanced polyolefin composites: Fundamentals, progress, challenges, and prospects[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2020, 21(1): 737-766.

[7] PRADHAN S S, UNNIKRISHNAN L, MOHANTY S, et al. Thermally conducting polymer composites with EMI shielding: A review[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(3): 1749-1764.

[8] ZHAN H, NIE Y, CHEN Y, et al. Thermal transport in 3D nanostructures[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(8): 1903841.

[9] FENG C P, CHEN L B, TIAN G L, et al. Robust polymer-based paper-like thermal interface materials with a through-plane thermal conductivity over 9 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123784.

[10] SHEN S, HENRY A, TONG J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(4): 251-255.

[11] SINGH V, BOUGHER T L, WEATHERS A, et al. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(5): 384-390.

[12] LUO D, HUANG C L, HUANG Z. Decreased thermal conductivity of polyethylene chain influenced by short chain branching[J]. Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME, 2018, 140(3): 31302.

[13] ZHANG T, LUO T F. Role of chain morphology and stiffness in thermal conductivity of amorphous polymers[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(4): 803-812.

[14] LIU J, JU S H, DING Y F, et al. Size effect on the thermal conductivity of ultrathin polystyrene films[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(15): 153110.

[15] MA H, TIAN Z T. Effects of polymer chain confinement on thermal conductivity of ultrathin amorphous polystyrene films[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(7): 73111.

[16] SANTOS W N D, SOUSA J A D, GREGORIO R. Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temputeratures[J]. Polymer Testing, 2013, 32(5): 987-994.

[17] DINPAJOOH M, NITZAN A. Thermal conduction in polymer chains with controlled end-end distance[J]. Journal of Chemical Physics, 2020, 153(16): 164903.

[18] ZAO J H, JIANG J W, WEI N, et al. Thermal conductivity dependence on chain length in amorphous polymers[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(18): 184304.

[19] WANG X J, HO V, SEGALMAN R A, et al. Thermal conductivity of high-modulus polymer fibers[J]. Macromolecules, 2013, 46(12): 4937-4943.

[20] CHOY C L, FEI Y, XI T G. Thermal conductivity of gel-spun polyethylene fibers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31(3): 365-370.

[21] XU X F, ZHOU J, CHEN J. Thermal transport in conductive polymer-based materials[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(8): 1904704.

[22] CHOY C L, WONG Y W, LAU K W E, et al. Thermal conductivity and thermal expansivity of thermotropic liquid crystalline polymers[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995, 33(14): 2055-2064.

[23] LU C H, CHIANG S W, DU H D, et al. Thermal conductivity of electrospinning chain-aligned polyethylene oxide[J]. Polymer, 2017, 115: 52-59.

[24] MA J, ZHANG Q, MAYO A, et al. Thermal conductivity of

electrospun polyethylene nanofibers[J]. Nanoscale, 2015, 7(40): 8-11.

[25] KUNITSKI M, EICHE N, HUBER P, et al. Double-slit photoelectron interference in strong-field ionization of the neon dimer[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-7.

[26] ZHANG R C, HUANG Z H, SUN D, et al. New insights into thermal conductivity of uniaxially stretched high density polyethylene films[J]. Polymer, 2018, 154: 42-47.

[27] HUANG Y F, WANG Z G, YU W C, et al. Achieving high thermal conductivity and mechanical reinforcement in ultrahigh molecular weight polyethylene bulk material[J]. Polymer, 2019, 180: 121760.

[28] YOSHIHARA S, EZAKI T, NAKAMURAA M, et al. Enhanced thermal conductivity of thermoplastics by lamellar crystal alignment of polymer matrices[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012, 213(21): 2213-2219.

[29] FENG X H, LIU G Q, XU S, et al. 3-Dimensional anisotropic thermal transport in microscale poly(3-hexylthiophene) thin films[J]. Polymer, 2013, 54(7): 1887-1895.

[30] ZHANG L, RUESCH M, ZHANG X L, et al. Tuning thermal conductivity of crystalline polymer nanofibers by interchain hydrogen bonding[J]. RSC Advances, 2015, 5(107): 87981-87986.

[31] MEHRA N, LI Y, ZHU J. Small organic linkers with hybrid terminal groups drive efficient phonon transport in polymers[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(19): 10327-10333.

[32] XIE X, LI D Y, TSAI T H, et al. Thermal conductivity, heat capacity, and elastic constants of water-soluble polymers and polymer blends[J]. Macromolecules, 2016, 49(3): 972-978.

[33] MATHUE V, SHARMA K. Thermal response of polystyrene/poly methyl methacrylate (PS/PMMA) polymeric blends[J]. Heat and Mass Transfer, 2016, 52(12): 2901-2911.

[34] KIM G H, LEE D L, SHANKER A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 14(3): 295-300.

[35] LI C G, LI Y, GONG C D, et al. High thermal conductivity of liquid crystalline monomer poly(vinyl alcohol) dispersion films containing microscopic-ordered structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(6): 49791.

[36] LI Y, PAN P, LIU C, et al. Influence of chain interaction and ordered structures in polymer dispersed liquid crystalline membranes on thermal conductivity[J]. Journal of Polymer Engineering, 2020, 40(7): 573-581.

[37] XU Y, WANG X X, ZHOU J, et al. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity[J]. Science Advances, 2018, 4(3): eaar3031.

[38] SHANKER A, LI C, KIM G H, et al. High thermal conductivity in electrostatically engineered amorphous polymers[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700342.

[39] KATO T, NAGAHARA T, AGAIR Y, et al. Relation between thermal conductivity and molecular alignment direction of free-standing film aligned with rubbing method[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43(24): 3591-3599.

[40] YU S, PARK C, HONG S M, et al. Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes[J]. Thermochimica Acta, 2014, 583: 67-71.

[41] LI S H, YU X X, BAO H, et al. High thermal conductivity of bulk epoxy resin by bottom-up parallel-linking and strain: A molecular dynamics study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(24): 13140-13147.

[42] LIN Y, HUANG X Y, CHEN J, et al. Epoxy thermoset resins with high pristine thermal conductivity[J]. High Voltage, 2017, 2(3): 139-146.

[43] LI Y, LI C G, ZHANG L, et al. Effect of microscopic-ordered structures on intrinsic thermal conductivity of liquid-crystalline polysiloxane[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(9): 8329-8338.

[44] AKATSUKA M, TAKEZAWA Y. Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(9): 2464-2467.

[45] YANG X, ZHU J, YANG D, et al. High efficiency improvement of thermal conductivities for epoxy composites from synthesized liquid crystal epoxy followed by doping BN fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 185: 107784.

[46] YANG X T, ZHONG X, ZHANG J L, et al. Intrinsic high thermal conductive liquid crystal epoxy film simultaneously combining with excellent intrinsic self-healing performance[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 68: 209-215.

[47] MO H, HUANG X, LIU F, et al. Nanostructured electrical insulating epoxy thermosets with high thermal conductivity, high thermal stability, high glass transition temperatures and excellent dielectric properties[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(2): 906-915.

[48] AKATSUKA M, TAKEZAWA Y, FARREN C. Development of epoxy resins with controlled high order structures having excellent heat release properties[J]. IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, 2003, 123(7): 687-692.

[49] SONG S, KATAGI H, TAKEZAWA Y. Study on high thermal conductivity of mesogenic epoxy resin with spherulite

structure[J]. Polymer，2012，53(20)：4489-4492.

[50] AKATSUKA M, TAKAZAWA Y, SUGAWARA K. Thermosetting resin compounds: US, 20060276568[P]. 2006-12-07.

[51] ISLAM A M, LIM H, YOU N H, et al. Enhanced thermal conductivity of liquid crystalline epoxy resin using controlled linear polymerization[J]. ACS Macro Letters，2018，7(10)：1180-1185.

[52] KIM Y, YEO H, YOU N H, et al. Highly thermal conductive resins formed from wide-temperature-range eutectic mixtures of liquid crystalline epoxies bearing diglycidyl moieties at the side positions[J]. Polymer Chemistry，2017，8(18)：2806-2814.

[53] KANG D G, PARK M, KIM D Y, et al. Heat transfer organic materials: Robust polymer films with the outstanding thermal conductivity fabricated by the photopolymerization of uniaxially oriented reactive discogens[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2016，8(44)：30492-30501.

[54] HARADA M, OCHI M, TOBITA M, et al. Thermal-conductivity properties of liquid-crystalline epoxy resin cured under a magnetic field[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics，2003，41(14)：1739-1743.

[55] GE S J, ZHAO T P, WANG M, et al. A homeotropic main-chain tolane type liquid crystal elastomer film exhibiting high anisotropic thermal conductivity[J]. Soft Matter，2017，13(32)：5463-5468.

[56] RASHIDI V, COYLE E J, SEBECK K, et al. Thermal conductance in cross-linked polymers: Effects of non bonding interactions[J]. Journal of Physical Chemistry B，2017，121(17)：4600-4609.

[57] TONGPHENG B, YU J C, ANDERSSON O. Effects of cross-links, pressure and temperature on the thermal properties and glass transition behavior of polybutadiene[J]. Physical Chemistry Chemical Physics，2011，13(33)：15047-15054.

[58] XIONG X, YANG M, LIU C, et al. Thermal conductivity of cross-linked polyethylene from molecular dynamics simulation[J]. Journal of Applied Physics，2017，122(3)：984-987.

[59] 祝大同. 高导热性树脂开发与应用的新进展(2): 对高导热性基板材料制造新技术的综述[J]. 印制电路信息, 2012(11)：15-20.

ZHU D T. Development of research and application of resin with high thermal conductivity(2): Review of new technology of heat dissipation substrate material[J]. Printed Circuit Information，2012(11)：15-20(in Chinese).