

本征导热液晶环氧及其复合材料的研究进展

王蕴 周文英 曹丹 李婷 曹国政 张祥林

Progress in intrinsically thermal conductive liquid crystalline epoxy and composites

WANG Yun, ZHOU Wenyng, CAO Dan, LI Ting, CAO Guozheng, ZHANG Xianglin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210901.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

本征导热高分子材料研究进展

Progress in intrinsic thermally conductive polymers

复合材料学报. 2021, 38(7): 2038–2055 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.001>

气泡和气隙影响六方氮化硼/环氧树脂复合材料导热性能的有限元模拟

Numerical analysis of the effect of air bubbles and gaps on thermal conductivity of hexagonal boron nitride/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(10): 2482–2488 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200111.004>

聚合物基绝缘导热复合材料中碳系填料的研究进展

Research progress of carbon-based fillers in polymer matrix insulating and thermally conductive composites

复合材料学报. 2021, 38(4): 1054–1065 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201224.001>

固相剪切碾磨对Al/低密度聚乙烯导热复合材料结构与性能的影响

Effect of solid-state shear milling on the structures and properties of thermally conductive Al/LLDPE composites

复合材料学报. 2017, 34(3): 530–539 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.008>

三维网状石墨烯/环氧树脂热界面复合材料的制备和热性能

Preparation and thermal performances of 3D graphene network/epoxy resin thermal interface composites

复合材料学报. 2017, 34(6): 1199–1204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.002>

BN表面沉积纳米Sn对BN/环氧树脂复合材料导热绝缘性能的影响

Effects of BN surface deposited with nano Sn on thermal conductivity and electrical insulation of BN/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1547–1554 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

本征导热液晶环氧及其复合材料的研究进展

王蕴¹, 周文英^{*1}, 曹丹¹, 李婷¹, 曹国政¹, 张祥林²

分享本文

(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: 散热困难已成为制约微电子器件和电气绝缘设备日趋微型化的关键问题和技术瓶颈。传统导热环氧复合材料因热导率(k)与介电强度(E_b)之间难以协同提升及联调的矛盾而无法适应大功率、超高频微电子器件及高电压电力设备的绝缘封装的散热需求, 而基于液晶(LCE)基元调控交联网络的结构有序性来提高 k 值而制备的本征导热环氧(ITCE)则同时具备高 k 及 E_b 性能。本论文分析了液晶环氧的微观结构及本征导热机制, 综述和归纳了基于不同结构液晶基元的ITCE的研究进展, 系统分析了本征 k 的影响因素, 探讨了液晶环氧及固化剂结构、温度、液晶基元含量及晶粒尺寸、外场辅助加工等因素对固化环氧的本征 k 的影响机制, 阐述了提高液晶环氧的有序结构及本征 k 的途径和方法。最后, 探讨了当前ITCE研究中存在的问题及展望了ITCE的未来发展方向。相比常规环氧, 综合性能优异的ITCE代表了导热环氧的未来发展方向, 基于ITCE的导热环氧复合材料在高频、高密度、微电子、高电压及大功率电力设备等领域具有潜在的重要用途。

关键词: 液晶基元; 本征导热环氧; 热导率; 有序结构; 绝缘电阻

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2022)05-2060-13

Progress in intrinsically thermal conductive liquid crystalline epoxy and composites

WANG Yun¹, ZHOU Wenying^{*1}, CAO Dan¹, LI Ting¹, CAO Guozheng¹, ZHANG Xianglin²

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

Abstract: Difficulty in prompting heat dissipation has emerged as a critical issue and technical bottleneck restricting further miniaturization of microelectronic devices and electrical insulation equipment. Traditional heat conductive epoxy composites are not qualified for meeting the heat dissipation requirements of high-power, ultra-high-frequency and high-voltage insulating packaging because the thermal conductivity (k) and dielectric strength (E_b) cannot be regulated and improved synergistically. Intrinsically thermal conductive epoxy (ITCE), whose k can be enhanced by regulating ordered structure of cross-linked network containing liquid crystal epoxy (LCE) units, simultaneously exhibits high k and E_b . This paper analyzes the microstructure and intrinsic heat conduction mechanism of LCE, and summarizes the latest research progress in ITCE based on different LCE structures. The present work systematically analyzes the influencing factors on k of ITCE, such as structures of LCE and curing agent, temperature, LCE content, grain size, and external field-assisted processing, and expounds the way to improve the ordered structure of LCE and the intrinsic k . Finally, it summarizes the existing problems in current ITCE research and points to the future development direction. ITCE with excellent comprehensive performances represents the future development direction of ITCE, and the ITCE based composites has significant potential applications in high-density packaging microelectronics, high-voltage and high-power power equipment.

Keywords: liquid crystal unit; intrinsically thermal conductive epoxy; thermal conductivity; ordered structure; insulating resistance

收稿日期: 2021-07-14; 修回日期: 2021-08-09; 录用日期: 2021-08-27; 网络首发时间: 2021-09-02 09:17:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210901.001>

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: 王蕴, 周文英, 曹丹, 等. 本征导热液晶环氧及其复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2060-2072.

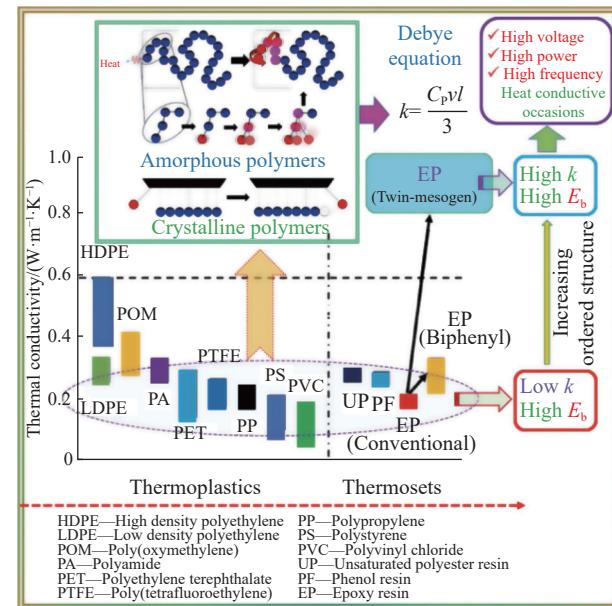
WANG Yun, ZHOU Wenying, CAO Dan, et al. Progress in intrinsically thermal conductive liquid crystalline epoxy and composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2060-2072(in Chinese).

环氧树脂(EP)因优异的力学性能、卓越绝缘电阻、耐化学腐蚀和易加工等综合优势在电力电子、机械、交通、航空航天等领域获得广泛应用^[1-2]。随高集成微电子器件持续向轻、薄、短、小方向的快速发展,以及工作环境的日趋大功率及高频率化,芯片及功率器件在运行过程中产生的热积累难以在狭小封闭空间内快速散失,引起器件内部温度升高而导致电子设备故障及损坏,故及时散热成为微电子发展的技术瓶颈^[3]。常见聚合物的热导率、导热机制、本征高导热环氧及应用如图1所示,同绝大多数聚合物一样,传统固化环氧因自身无规交联结构产生的低热导率(k , $\sim 0.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)限制了其在上述工业领域的应用,故常采用高导热的金属、碳及无机粒子填充来提高环氧 k 值。然而,高含量导热粒子($\geq 70\text{wt\%}$)在有限改善 k 值同时不可避免地引起环氧内部明显的电场集中与电场畸变,显著降低了介电强度(E_b)与绝缘电阻,造成介电常数、损耗及漏电流升高,这对应用于超高频微电子及高电压电力设备的安全运行产生了严重威胁^[4]。因此,同步提高环氧的 E_b 及 k 是解决上述难题的关键所在。

改变环氧的结构有序性可提高 k 值,通过引入液晶基元,借助液晶结构在交联网络空间内的取向分布状态构筑声子通路而提升 k 值^[5-7]。相比填充环氧,依靠提高结构有序性而获得的导热环氧称为本征导热环氧(ITCE)^[1]。ITCE的有序结构在构筑声子导热通路同时有效阻挡了外电场下的载流子迁移,同步提升 E_b 与 k ,克服了传统导热环氧的弊端,显示更广阔的应用前景(图1)。近年来,国内外围绕着基于液晶基元改善环氧的结构有序性、液晶环氧(LCEP)微结构与性能、导热影响因素及导热机制等内容进行的研究取得了一定进展^[1-7]。本文在分析ITCE导热机制基础上,归纳和总结了当前国内外研究进展,分析影响本征 k 的因素,探讨了现存问题及展望了ITCE的未来发展趋势。

1 液晶环氧结构及导热机制

液晶环氧结构示意图及常见液晶基元的化学结构如图2所示,LCEP分子呈一维棒状结构,包括刚性致晶基元和柔性脂肪链节,致晶基元主要为联苯、稠苯环、芳酯等结构,控制着相邻分子间基于 $\pi\text{-}\pi$ 作用的自组装行为,而柔性链节的结构及长度则影响到LCEP的自组装行为及其他性

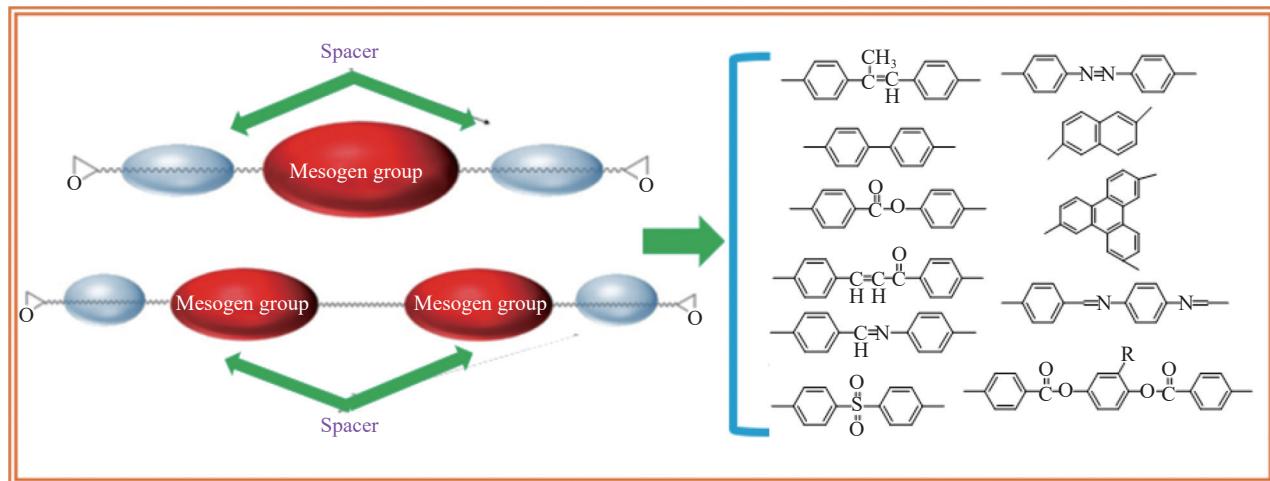


k —Thermal conductivity; E_b —Dielectric strength; C_p —Specific heat capacity per unit volume; v —Average phonon; l —Phonon mean free path

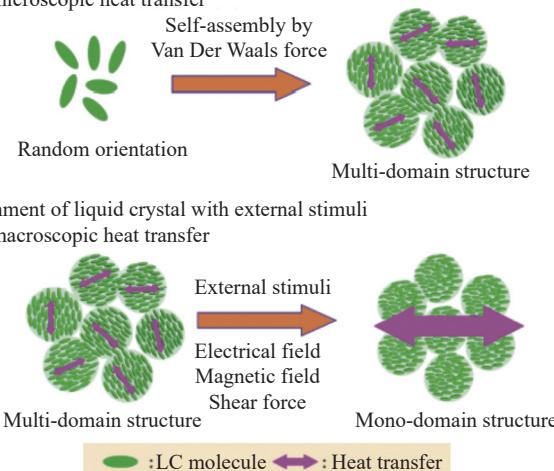
Fig. 1 Thermal conductivity (k) of common polymers, mechanism, intrinsically thermal conductive epoxy (ITCE) and applications

能,环氧基团位于柔性链节的末端。三者在结构上对LCEP的自组装取向、固化行为、微结构与性能起到协同影响作用。

致晶基元之间基于 $\pi\text{-}\pi$ 作用的自组装能力赋予了LCEP的自取向能力,使其形成取向结构微区(Domain),增加了交联网络的声子平均自由程(l), l 随有序微区尺寸的增大而提高,从而降低热阻而提高本征 k ^[6];对无规取向的自组装液晶施加外场,沿外场发生取向后的自组装液晶形成了最大热流通路, k 显著增加,如图3所示。在环氧交联网络中引入液晶基元后,液晶基元在熔融温度以上或溶液中首先采取无规取向分布,呈各向同性结构。之后借助致晶基元间 $\pi\text{-}\pi$ 堆砌作用经叠层取向、自组装成取向有序结构微区,从各向同性转变为各向异性。这种各向异性液晶自组装结构成为诱导结晶的晶种(液晶核),围绕晶核沿空间各个方向,结晶不断生长成球晶,在球晶晶片内链段垂直接方向排列。随球晶的数量及尺寸增长, l 持续增大,最终在原本无序的交联网络空间内形成以球晶相互连接的“热逾渗”形态的声子传递通路,提高原本无规交联网络的结构秩序性,促进声子快速传递而增强导热性能^[1, 7]。在固化网络中存在着由液晶自组装生成的有序结构区,以及无规交联的无序区域,无序区域与有

图 2 液晶环氧 (LCEP) 结构示意图及常见液晶基元的化学结构^[5]Fig. 2 Schematic diagram of liquid crystal epoxy polymers (LCEP) and chemical structure of common liquid crystal epoxy units^[5]

Construction of liquid crystallinity by spontaneous orientation and microscopic heat transfer

图 3 液晶 (LC) 基元自组装有序结构对声子导热影响示意图^[5]Fig. 3 Schematic diagram for formation of ordered structure from self-assemble liquid crystal (LC) and their effect on heat conduction^[5]

序区域之间以化学键相连接。

2 本征导热液晶环氧树脂的研究进展

按环氧预聚单体的结构中是否含有致晶基元大致分两类：(1) 预聚物含有致晶基元，且固化后仍保留有序结构；(2) 预聚物无致晶基元，但在固化过程诱导出现了有序结构^[1]，目前针对第一类的研究较多。依据致晶基元在环氧预聚物中位置将 LCEP 大致分为主链、侧链、碟状及其他结构等类型。当前，影响 ITCE 本征 k 的因素主要包括：液晶基元及固化剂结构、液晶含量及晶体尺寸、液晶取向结构及空间分布，温度、外场及其他因素等。因此，在合成和制备过程中通过对上述影响

因素及相应机制的研究分析可实现有效提升和调控环氧本征 k 值的目的，下面总结和分析近年来国内外在 LCEP 本征导热方面的最新研究进展。

2.1 液晶环氧结构

液晶环氧的分子结构设计与化学合成是 ITCE 研究的前提和关键技术，致晶单元、连接结构及重复单元数等因素影响到其熔点、清晰点、玻璃化温度 (T_g)、热膨胀系数 (CTE) 及固化物的微结构、力学、耐热、导热及介电等性能^[1, 8-10]。分子动力学模拟显示，若环氧与固化剂的分子链以平行连接方式排列，则 k 值达 $0.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，经拉伸取向后的 k 值高达 $6.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，而单个环氧分子链在高倍取向后的 k 值则高达 $36 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6]。然而，常规固化环氧如 E-51 的分子链节因受化学交联点及交联度的限制不能形成有序结构或晶体， k 值低至 $\sim 0.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，实际高交联度的环氧无法像塑料一样经拉伸获得取向结构分子链段。LCEP 的结构影响到液晶取向结构，对固化体系的 l 及 k 产生影响。表 1 归纳了不同结构类型的 LCEP 及其固化物体的 k 值，本文首先探讨 LCEP 的微结构对固化环氧的 k 值及其他性能的影响。

2.1.1 主链型

(1) 联苯结构液晶环氧

联苯结构是液晶基元的核心骨架，LCEP 经联苯基元面间的 $\pi-\pi$ 堆砌效应自组装成取向有序结构而提高固化网络的结构秩序性，增大 l ，为声子传递构筑出低热阻的通道。引入高长径比的一维结构的细长棒状刚性联苯结构能有效改善环氧的力学强度、刚性及韧性、耐热等性能。因此，合

表 1 各类 LCEP、固化剂结构及固化 LCEP 的热导率(k)Table 1 Several kinds of LCEP, curing agents, and thermal conductivity (k) of cured LCEP

Category	LCEP	Curing agents	$k/(W \cdot (m \cdot K)^{-1})$	Ref.
Biphenyl structure LCEP			0.43	[2]
			0.19	[11]
			0.28	[12]
			0.31	[13]
			0.51	[14]
			0.38	[20]
			0.33	[31]
Main chain type			0.41-5.50	[35]
			0.49	[15]
			0.38	[17]
			0.39	[21]
			0.89	[32]
			0.32	[33]
			1.05	[9]
Side chain type			0.29	[20]
			0.40	[21]
		DPMP	1.25	[20]
			0.46	[4]
		—	—	[7]
		—	—	[7]

Note: DPMP—Dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate).

成不同联苯结构的 LCEP, 采取相应固化剂, 通过对取向液晶空间分布的控制可有效协同改善环氧的本征 k 值及其他热力学性能。Tian 等^[11] 使用联苯结构 LCEP 改性普通 E-51 环氧(无规交联网络), 基于一维棒状刚性联苯液晶的增强效应在 10wt% 用量下经 4, 4'-二氨基苯砜(DDS) 固化, 环氧的冲击、拉伸及弯曲强度分别提高了约 71%、21%、

11%, 20wt% 用量下体系 k 值提升了 226%。Guo 等^[12] 合成了两类含联苯基元的主链型 LCEP, 分别使用 4, 4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、苄基二甲胺及甲基苯酐 3 类不同结构固化剂, 借助联苯自组装取向结构在交联网络内构筑的导热通路改善了环氧的本征 k 值, 提高了耐热及 T_g , 体系的 k 值随不同固化剂在 0.19~0.28 W/(m·K) 范围内变化,

其中 DDM 固化体系的 k 值最高。

以导热 LCEP 替代常规 E-51, 借助基体的有序结构与导热粒子间在构筑声子热传递路径上的协同效应大幅提升 k 值。Zhang 等^[13] 合成了一种含柔性脂肪链及联苯主链结构的 4, 4'-二(2, 3-环氧己氧基)联苯 (EP (LCPB₄)), 和 DDM 反应后在 110~130℃ 间呈现液晶相, 基于联苯自组装取向结构将固化物的 k 值提升至 0.28~0.31 W/(m·K); 以 LCPB₄ 和氧化铝 (Al₂O₃) 复合后体系的 k 值明显高于 E-51 复合材料的, 源自 LCEP 有序基体与 Al₂O₃ 粒子间协同导热效应所致。Yang 等^[14] 以 4, 4'-联苯二酚、三乙二醇和环氧氯丙烷为原料合成了含联苯主链的 LCEP, 经 DDM 固化后在 135~165℃ 间显示向列相液晶结构, 固化物的 k 值高达 0.51 W/(m·K), 且具有良好热稳定性; 以此 LCEP 和氮化硼 (BN) 复合, 在 30wt%BN 用量时体系 k 值高达 1.02 W/(m·K), 远高于 E-51 复合材料。

(2) 亚甲芳胺类液晶环氧

亚甲芳胺结构是另一类致晶基元, 在主链上亚甲胺基团与苯环直接连接, 环氧官能团位于末端。Giang 等^[15] 合成了图 4(a) 所示的 3 类亚甲芳胺 LCEP, 使用 DDS 固化后均出现了典型液晶行为: 熔点下为固态晶体, 熔点附近则是典型晶体熔融行为, 转变为向列或近晶型的高阶结构, 在更高温度下则变为各向同性。不同主链结构单元产生不同大小导热率, 和 Al₂O₃ 复合后 LCEP 结构对体系 k 值影响如图 4(a) 所示, 主链结构越规整则体系 k 值越高。Ota 等^[16] 以合成的对苯二甲撑双-(4-氨基-3-甲基苯酚)二缩水甘油醚 (DGETAM) (间苯二胺 (m-PDA) 为固化剂) 和氧化镁 (MgO) 复合, 33vol% 填料时体系的 k 值高达 1.41 W/(m·K), 远高于 Bruggeman 理论方程的预测值, MgO 存在促进了 LCEP 的向列液晶结构的形成, 提升了本征 k 值, 基于液晶结构和 MgO 之间的协同导热作用, 复合材料在同等填料含量下的 k 值明显高于非液晶复合体系的导热性能。

亚甲芳胺液晶基元结构及长度影响到液晶性能及固化环氧的物理性能。Harada 等^[17] 合成了一种新型四官能亚甲芳胺环氧 (TGEPTA), 以 DDM 为固化剂, 研究了固化体系的 T_g 和 CTE, 与 E-51 环氧相比, 液晶基元及枝化结构的引入增加了体系的交联度, 固化物具有优良的耐热及力学性能, k 值高达 0.38 W/(m·K)。液晶基元长度对相态及导热影响如图 4(b) 所示, Lin 等^[18] 合成了含不同长

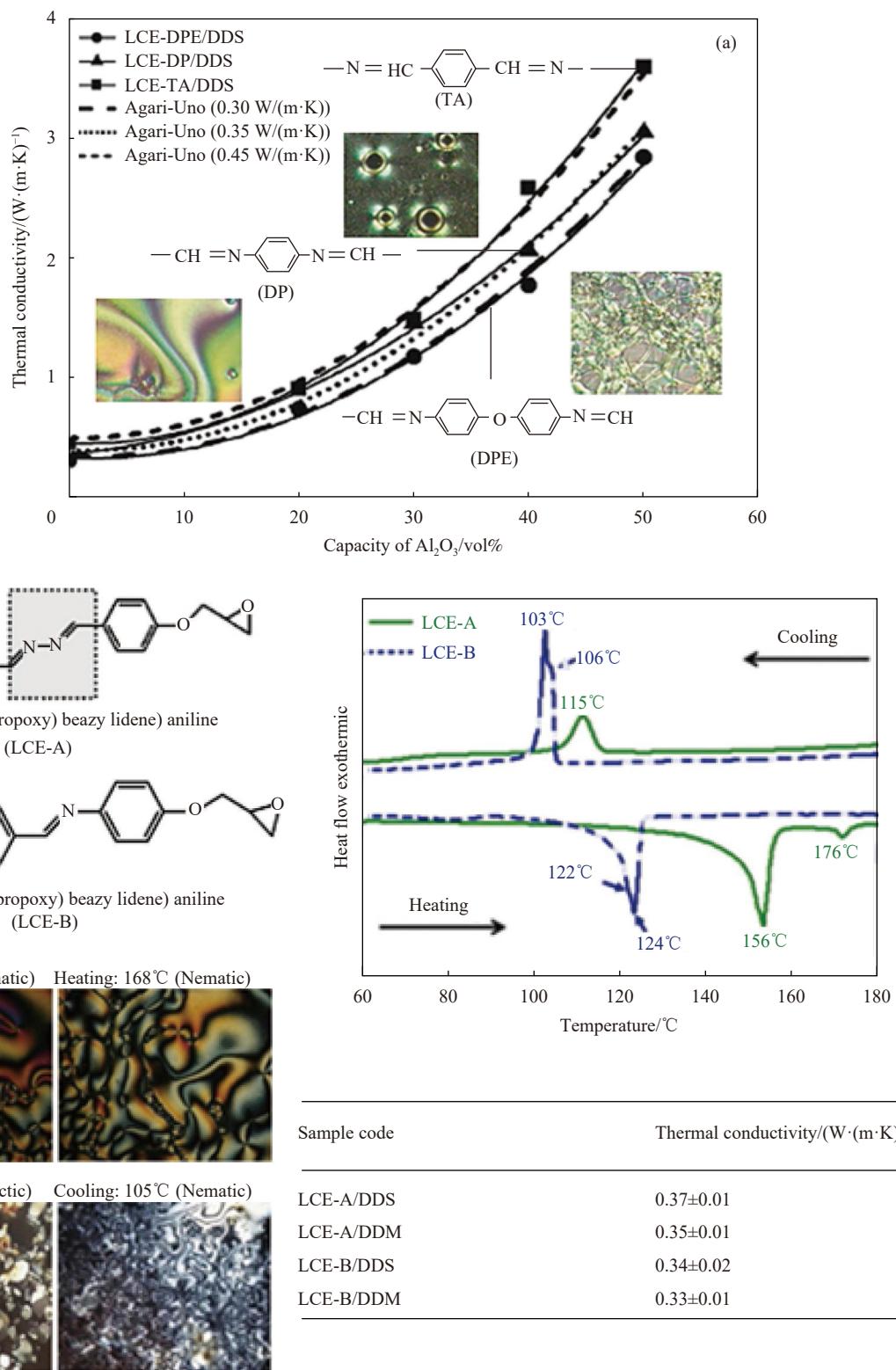
度液晶基元的 LCEP, 使用 DDM 及 DDS 固化后的 1, 2-双(4-(环氧丙氧基)亚苄基)肼 (LCE-A) 呈现向列液晶特征, 1, 2-双(4-(环氧丙氧基)亚苄基)苯胺 (LCE-B) 则出现近晶和向列液晶特征, DDM 固化速率明显快于 DDS, 固化过程均出现向列液晶的纹影织构。此外, 较长长度的棒状液晶 LCE-A 固化体系呈现更高储能模量、 T_g 、耐热、导热及尺寸稳定性。

(3) 芳酯类液晶环氧

主链含刚性芳酯及柔性脂肪链的芳酯型 LCEP 单体可同步提高固化环氧的力学强度、韧性及 k 值。Ohki 等^[9] 合成了 3 种主链具有不同长度脂肪碳链的芳酯类 LCEP, 随主链中—(CH₂)₄ 数目变化, 固化物的 k 值相应发生变化, 亚甲基单元数为 4、6、8 时体系的 k 值分别为 0.98、0.91、0.84 W/(m·K), 较高取向度的自组装液晶结构及柔性脂肪链节赋予固化物以高 k 值、高力学强度及良好韧性。Guo 等^[19] 合成了 3 种侧取代基中含不同长度脂肪碳链的芳酯液晶环氧 (LCE_n), 其中侧基脂肪链长度为 6 的 LCE₆ 经 DDM 固化后因较高的取向液晶结构使得体系 k 最高达 0.29 W/(m·K), 高于 E-51 固化体系, 固化 LCE_n 因侧基柔性脂肪链存在而具备良好柔韧性、低介电常数及损耗和高绝缘强度, 是一类综合性能良好的电子封装材料。

2.1.2 侧链型

相比主链型液晶, 侧链液晶的结构优势在于致晶基元对称地位于主链两侧, 交联反应过程对两侧液晶结构空间分布的干扰和影响较少, 利于在交联网络中维持较高的有序结构。固化剂及交联方式对不同结构液晶环氧固化物的空间结构影响如图 5(a) 所示, 在相邻联苯液晶基元末端的 N 与 O 原子之间的偶极作用起到了类似氢键作用的“软手柄”效应, 进一步抑制了相邻液晶的有序结构在交联过程中的扭曲及破坏, 锁定和维持了空间结构有序性^[4]。再使用含联苯液晶基元的芳香胺固化剂交联后, 进一步引入了有序结构而显著提高网络的结构有序性。Yang 等^[20] 以 2, 2'-双羟基甲基丙酸、4-苯基苯酚和环氧氯丙烷为原料, 通过亲核开环反应合成了一种含联苯基元侧链 LCEP, 借助侧链间联苯相互作用使得固化物从室温至 160℃ 呈现向列液晶特性, 沿着与热流垂直和平行方向 k 值分别达 0.33 W/(m·K) 和 1.25 W/(m·K), 为 E-51 的 5 倍多, 还表现出良好力学强度及损伤后自愈性。Kim 等^[21] 使用苯基环己基酯取代对苯



TA—Terephthalylidene-bis-(4-aminophenol); DP—4', 4'-Bis-(4-hydroxybenzylidene)-diaminophenylene; DPE—4', 4'-Bis-(4-hydroxybenzylidene)-diaminodiphenylether; LCE-TA—Terephthalylidene-bis-(4-aminophenol) diglycidyl ether; LCE-DP—4', 4'-Bis(4-hydroxybenzylidene)-diaminophenylene diglycidyl ether; LCE-DPE—4', 4'-Bis-(4-hydroxybenzylidene)-diaminodiphenylether diglycidyl ether; DDS—4, 4'-Diaminodiphenylsulfone; DDM—4, 4'-Diaminodiphenylmethane

图 4 (a) 三类液晶 (LC) 结构对固化环氧 (EP) 及复合材料导热影响^[15]; (b) 液晶 (LC) 基元长度对固化环氧 (EP) 导热影响^[18]

Fig. 4 (a) Effects of three LCEPs on k of cured EP and composites^[15]; (b) Effect of length of LC units on k of cured EP^[18]

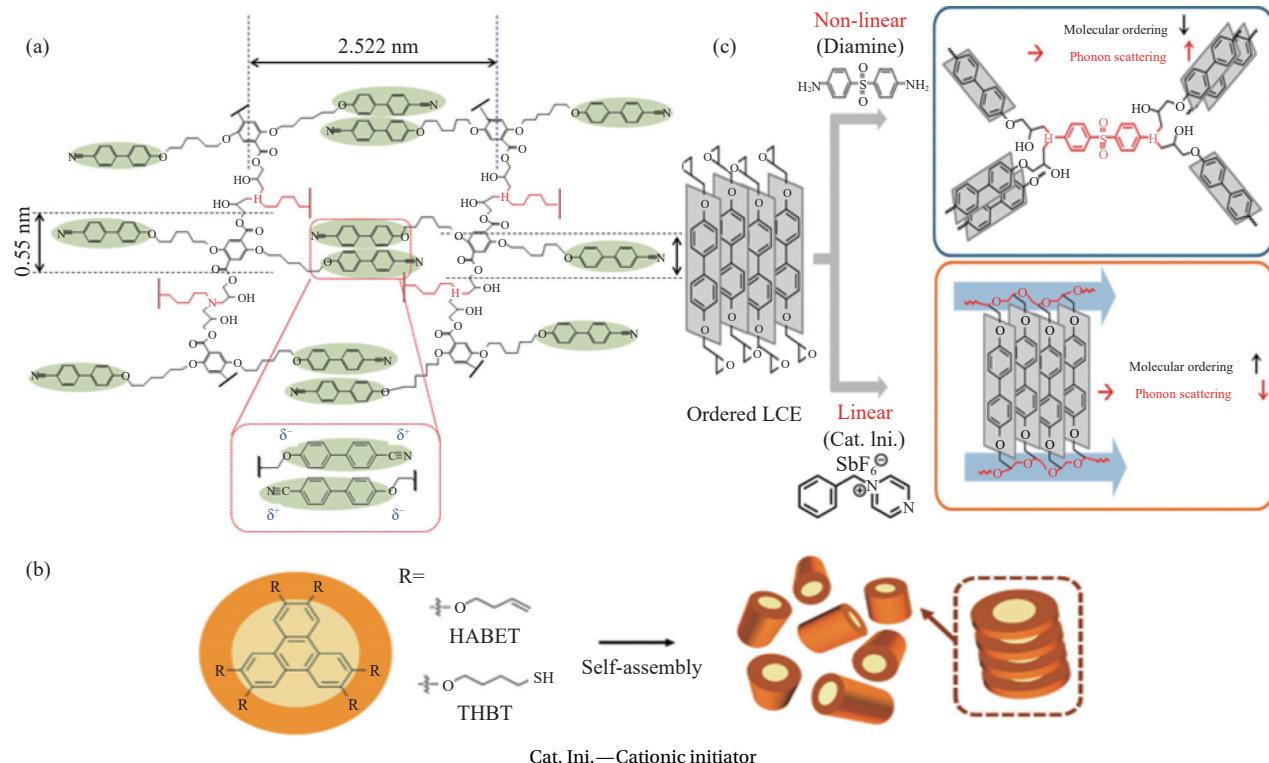


图5 固化剂及交联方式对不同结构液晶环氧固化物的空间结构影响示意图: (a) 基于XRD数据描述固化 LCE-CB06 分子结构的示意图; (b) 稠联苯型 LCEP 的固化过程; (c) 使用两种固化方法获得的液晶环氧树脂 (LCER) 不同微观结构的示意图^[4,23]

Fig. 5 Effects of curing agent and crosslinking on microstructure of various LCEP: (a) A schematic describing the molecular structure of the cured LCE-CB06 based on the XRD data; (b) Curing process of thick biphenyl type LCEP; (c) Schematic illustration of the different microstructures of liquid crystalline epoxy resin (LCER) obtained using the two curing methods^[4,23]

二甲酸二缩水甘油酯的2,5位,引入类联苯结构液晶基元,合成了3种侧链LCEP。研究结果表明,3类试样在加热和冷却过程中均表现出对映性碟状液晶相,在98~145℃宽温区间观察到碟状有序近晶相,引入侧链芳酯LCEP的k值高达0.4W/(m·K)。

2.1.3 稠苯环型

含多个苯环的稠苯环结构的致晶基元之间存在强烈π-π堆砌作用,能够自组装成图5(b)所示的六方柱状有序晶体,固化过程利用外围末端环氧基团和固化剂反应,将六方柱状有序液晶聚集体锚定在一起,从而在交联网络内部形成六方柱状液晶有序结构。固化反应前在液晶温区内对碟状稠环LCEP施加外磁场,利用磁场诱导效应使液晶在垂直于磁场方向采取最优化排列,提高取向度。然后在磁场下将六方柱状液晶热固化,形成微尺度上具有高取向有序结构,基于液晶取向结构构筑的连续声子导热通路而提升体系k值^[7]。

2.2 固化剂结构

无序交联结构对声子传递产生的严重散射导致了高热阻,引入有取向液晶序结构可以增加声

子k值,抑制声子散射和降低热阻而提高k值。因此,只有实现无序结构到有序结构的转变才可能提升环氧的导热、耐热、力学等性能。而网络中有序结构的晶体含量越高,构筑连续导热通路几率高,k值越大,这与高有序区中声子散射被减弱和抑制程度有关^[5,7]。有序结构还与固化剂的微结构、温度有关。因此,通过设计和优化交联网络的空间拓扑结构,形成更多数量的有序晶体,可有效提升固化环氧的本征k值^[1,12]。

LCEP基元自组装及取向结构在交联网络内的空间分布状态与固化剂的结构及固化方式密切相关,研究固化剂的立体结构、官能团位置及固化方式对液晶有序结构在网络空间的分布影响及调控机制,对揭示固化剂结构对交联网络的拓扑结构及k值影响机制具有重要意义^[1,4,7]。根据空间拓扑结构设计,对主链型LCEP采用含液晶基元芳香胺及多重氢键固化剂,基于环氧和固化剂的液晶有序结构之间的协同效应,提高网络结构的空间有序性。线性主链液晶采用不同固化方式利于探明液晶结构及交联方式对固化物微结构的影

响机制, 实现对交联网络的拓扑结构设计及优化。

Yeo 等^[22]采用控制低聚化方法合成了 4, 4'-二缩水甘油氧基联苯结构环氧, 使用 DDS 固化后体系 k 值达 $0.337 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 比 E-51 的高出 30%, 和 Al_2O_3 复合体系在同等填料下的 k 值明显高于 E-51 体系, 归因于液晶高取向结构和导热粒子协同构筑了声子远程传递路径。但是, 常规芳香胺固化剂(如 DDM、DDS)交联会形成高度支化分子簇, 在初始高度支化的分子簇中, 环氧单体空间位阻和反应的局域性使其位置很快被固定, 空间结构有序性降低, 声子传递界面热阻升高。相反, 采用阳离子固化剂则基于链增长的固化反应方式使环氧基团反应形成线性链状结构, 如图 5(c) 所示。Islam 等^[23]用阳离子引发剂取代 DDM 提高固化物空间结构有序性, 阳离子引发剂的快速固化使得线性主链液晶的有序性得以最大程度地被保留, 有效降低声子散射, 实现从无序向有序结构的转变, 体系的 k 值比 DDM 固化环氧的高出 141%, 达 $0.48 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

液晶芳香胺固化剂能提高脂肪环氧交联网络的空间有序结构, 采用含联苯基元的邻联茴香胺(*o*-Dianisidine)固化脂肪族环氧, 柔性脂肪链节有助于固化剂的联苯取向结构形成, k 值最高达 $0.43 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[2]。多重氢键结构固化剂基于分子间氢键构筑的超分子结构, 提升取向液晶在网络内的有序结构^[7], 将有序结构锁定在交联网络内, 保持较高的空间秩序性和有序度, 有效抑制声子界面散射和降低界面热阻, 为声子传递提供了远程通道, 提高了固化环氧的导热性能。

2.3 温度

固化过程中自组装液晶的取向有序结构能否出现主要取决于如下三方面: 有无液晶基元、液晶单元长度、固化温度及时间。含致晶基元的环氧单体的固化过程经历两种竞争: (1)致晶基元经 π - π 叠层自组装生成取向有序结构; (2)环氧和固化剂反应生成无序交联结构^[7]。液晶基元的“局部凝胶(自组装)”形成有序结构和“贯穿链凝胶”形成无序交联结构之间存在着相互竞争的生长关系, 最终固化物的微结构及 k 值取决于上述相互竞争的结果^[5, 8]。不同结构 LCEP 具有不同液晶温区, 而固化剂和环氧基团反应也存在一个适合温度范围。竞争结果与液晶形成温度(T_1)与固化温度(T_2)有关, 若 $T_1 < T_2$, 则交联优先, 形成无序交联结构; 若 $T_1 \gg T_2$, 高温会扰乱液晶自组装结构

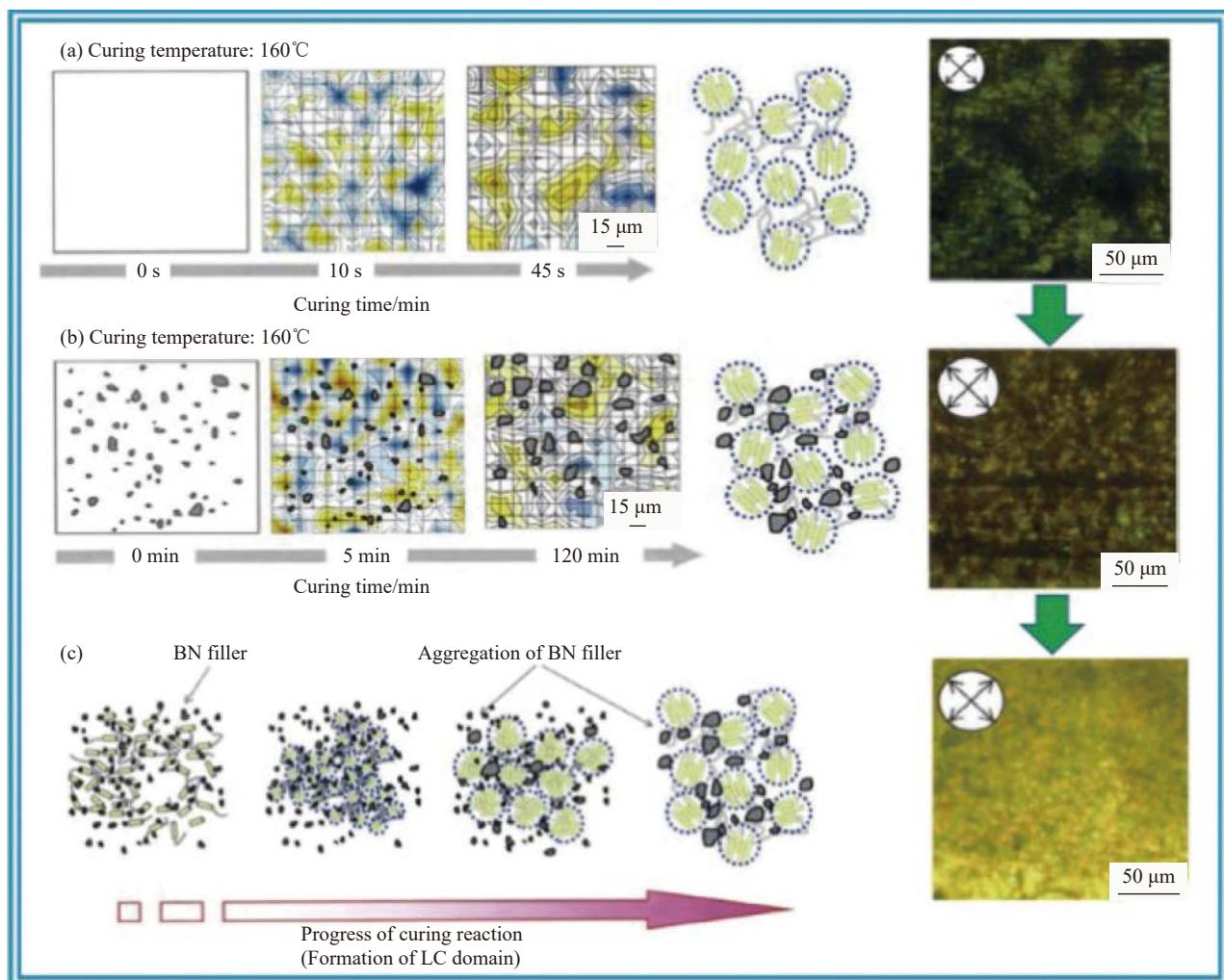
的有序性, 降低 k 值。只有两温区有部分重合时, 液晶基元基于 π - π 堆砌作用完成自组装, 形成有序取向结构(如球晶), 随后固化反应将众多晶体粒子以化学键连接起来, 最终形成内部由晶体粒子相互化学连接的交联网络^[24-26]。

液晶环氧存在着最佳固化温度, 在此温度下交联结构获得相对完善球晶结构及最多数目的晶体, 对多个固化温度条件下优选最佳固化温度。研究发现^[27], 不同固化温度下, LCEP 在 160°C 最佳温度下固化时的液晶环氧自组装取向结构及复合材料的取向结构形成及演化过程如图 6 所示, 加入 BN 并不明显影响 LCEP 自组装取向结构的形成, 基于基体及粒子二者协同效应可大幅提升体系 k 值。Wang 等^[28]合成了联苯结构 LCEP, 固化温度对体系 k 值影响研究表明, 在 $120\text{--}150^\circ\text{C}$ 出现液晶区, 120°C 时 k 值为 $0.367 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 150°C 时最高达 $0.386 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 高于 150°C 时液晶区逐渐消失, k 值随之降低。以此为基体和碳纤维/BN 纳米片(BNNS)复合, 基于取向液晶和导热粒子间对声子传递的协同效应极大提升了复合材料的导热性能, 相同用量下 k 值远高于 E-51 体系的。Harada 等^[29]合成了对苯二甲撑双-(4-氨基-3-甲基苯酚)二缩水甘油醚(DGETAM), 以 m-PDA 固化, DGETAM/m-PDA 在 160°C 固化时出现向列液晶特征, 而在 200°C 时则形成了各向同性的网络结构, k 值分别达 0.38 及 $0.35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 在高含量 BN 时基体依然存在有序液晶结构。

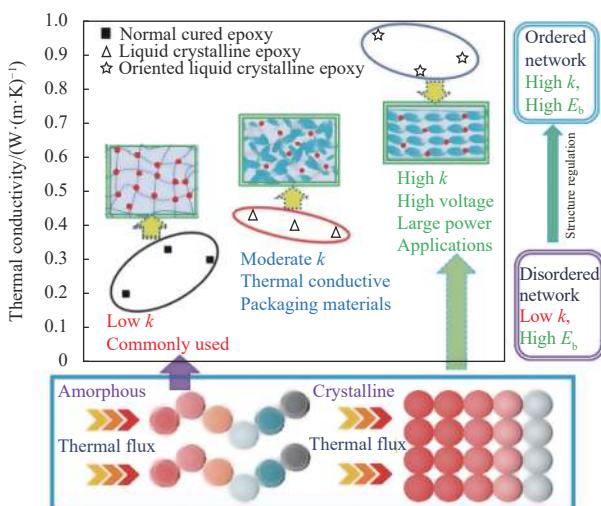
2.4 液晶基元含量及晶粒尺寸

环氧交联网络内部的有序结构与导热关系如图 7 所示, 常规环氧如 E-51 固化体系内部无有序微区形成, 无序结构导致体系很低 k 值, 自组装液晶基元形成的取向结构利于微有序区(Domain)的形成, 实现了无序结构向微有序结构的转变, 基于取向结构间的相互连接可提升环氧的 k 值。而施加外磁场使原本无规分布的液晶结构采取了整体取向, 沿取向方向则形成了长程高阶的向列或近晶相, k 值显著提升。晶体通过共价键与内部非晶态结构连接, 化学连接使得两相相界面模糊^[8], 极大降低了界面热阻, 故高阶有序结构抑制了声子散射而显著提高了 k 值, 而非晶区存在则保证了体系的良好柔韧性及成型加工性能^[30]。

LCEP 的热传导与液晶基元的含量及晶粒尺寸有关, 基于沿球晶“热逾渗”效应的声子传递模式实现本征导热时, 液晶基元的含量及球晶尺寸



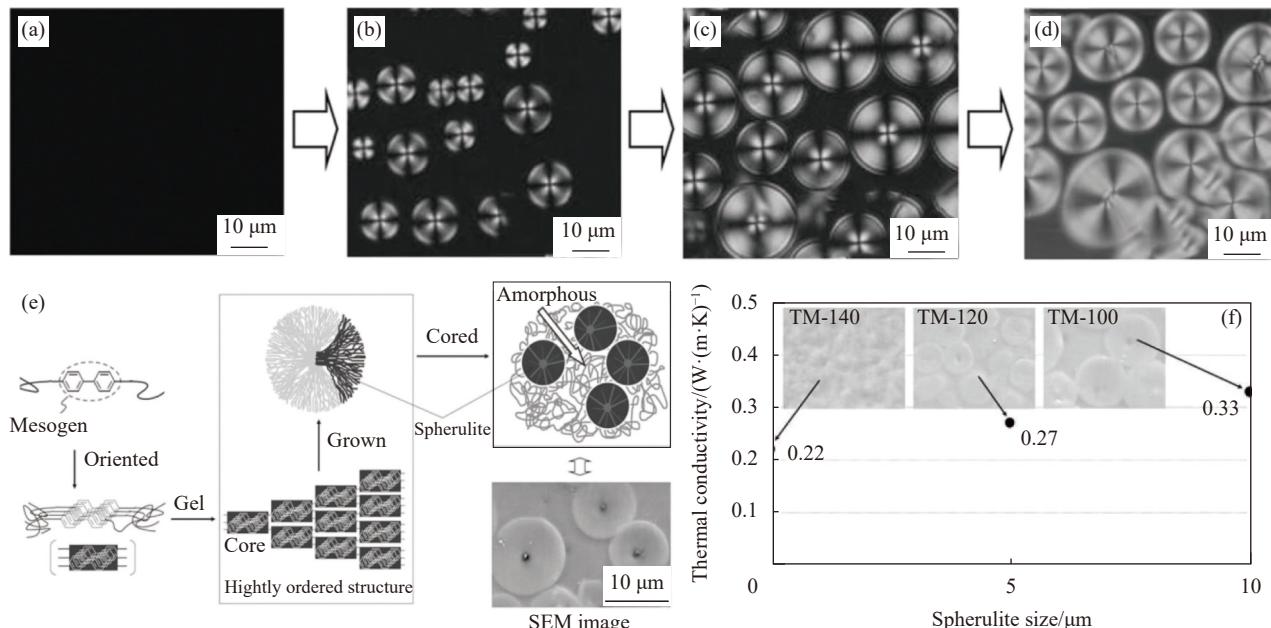
BN—Boron nitride; LC—Liquid crystal

图 6 LCEP 及 BN/LCEP 复合材料固化中取向结构形成及演化示意图^[27]Fig. 6 Formation and evolution process of oriented structure for LCEP and BN/LCEP composites during curing^[27]图 7 LCEP 的高阶结构有序性与导热热关联示意图^[2, 10]Fig. 7 Relationship between advanced orderly structure of LCEP and thermal conduction^[2, 10]

共同影响热逾渗导热路径的构筑及最终体系的 k 值。研究发现, k 值与环氧中各向异性结构(液晶畴)的比例和最终球晶尺寸大小有关, 液晶基元的含量高则形成球晶数目多, 球晶数量及尺寸最终决定了交联网络内晶体分布状态及对声子热传递路径的构筑和体系 k 值的影响及调控^[31]。Liu 等^[32]以合成的二胺基苯并噁唑单体(Bz)和 LCEP 组成互穿网络, 咪唑固化后得到含液晶结构的 Bz-环氧互穿网络(PBEI), 优先固化 LCEP 有助于在互穿结构内形成液晶相, 液晶基元引入 PBEI 后体系的 k 值随着液晶含量增加而升高, 在 80wt% 时体系 k 值高达 $0.32\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 加入 BN 后在低用量下体系 k 值高达 $3.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Song 等^[33]制备了一种主链型 LCEP, 通过调节初始固化温度、改变球晶结构尺寸, 考察了影响球晶结构形成因素及其对

固化物 k 值影响; 改变固化温度诱导球晶结构产生, 基于球晶间连接结构构建的导热通路来提升 k 值。球晶形成、含量及尺寸对体系导热性能的影响如图 8 所示, 球晶尺寸从 $10 \mu\text{m}$ 增大到 $80 \mu\text{m}$

时 k 值逐渐升高, 最高达 $1.16 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 表明大尺寸的球晶比小尺寸更易于在网络内形成导热通路, 具有低热逾渗阈值用量, 对 k 值提升效果越显著。



Process of spherulite formation in epoxy resin monomer-100 (TM-100) film cast from methyl ethyl ketone (MEK) solution recorded by the polarized optical microscope (POM) 1 min (a), 5 min (b), at 100°C (c) and fully cured at 190°C (d) for 2 h

图 8 ((a)-(d)) 球晶形成过程; (e) 含介晶基元的树脂体系中球晶微观形态的示意图; (f) 球晶尺寸对体系导热性能的影响^[34]

Fig. 8 ((a)-(d))Formation of spherulite; (e) Schematic representation of microscopic pattern of the spherulites in the mesogen-containing resin system; (f) Effects of grain size on thermal conduction^[34]

2.5 外场诱导液晶取向结构

自组装液晶的长程取向有序结构的形成可以构筑沿热流方向的远程声子导热通路, 显著增大声子传递 l 和 k 值。在液态下自组装液晶基团受到外部的电磁场、剪切力场、流场等应力作用后沿外场方向做最优化排列而产生长程有序结构, 显著增大 l , 为声子传递铺设了低热阻的高速通道, 显著提升 k 值^[32]。Harada 等^[34]研究了磁场作用下含亚甲芳胺的主链型液晶环氧对苯二甲酸-双-(4-氨基-3-甲基苯酚)二缩水甘油醚/4, 4'-二氨基二苯乙烷 (DGETAM/DDM) 的微结构对 k 值的影响, 无磁场作用下体系因液晶有序结构的引入 k 值增加到 $0.43 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而施加外磁场后体系 k 值随着磁场强度增大而增大, 在 10 T 时沿着平行和垂直外加磁场方向的 k 值分别高达 $0.89 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.32 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。高 k 值归因于外磁场作用诱导自组装液晶基元沿外场方向发生了取向排列, 形成了微尺度高度有序的网状结构, 从而提高了微观有

序性和增大 l , 降低热阻和抑制声子散射。对液晶分子施加外电场后, 基于介电泳效应高长径比的一维棒状液晶分子将沿电场方向发生偏转而形成一定取向结构, 沿自组装液晶聚集体的取向方向上热流传递明显增强。此外, 一维细长棒状结构的液晶分子因其高长径比结构极易受到基于拉伸、流动引发的剪切作用而沿着外力方向采取取向排列以减少阻力, 如工业上广泛使用的液晶纺丝技术就是基于剪切流动迫使液晶分子取向, 沿取向方向液晶纤维的力学强度、模量、耐热及 k 值明显高于垂直方向的。

2.6 基底表面自由能

LCEP 的自组装过程及取向方向受多种因素影响, 基底的表面自由能 (SFE) 对在其上的液晶环氧的自组装生长及取向结构、分布有明显影响。基底的表面自由能对 LCEP 自组装取向结构及导热影响如图 9 所示。Tanaka 等^[35]研究了三联苯结构的 LCEP 和联苯二胺分子体系的微结构及取向

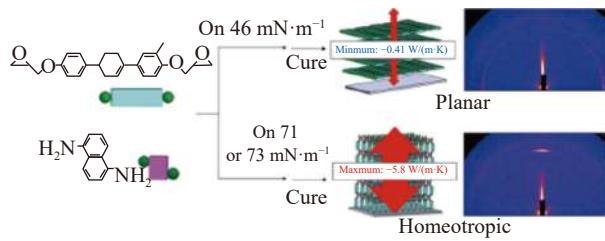


图 9 基底的表面自由能 (SFE) 对 LCEP 自组装取向结构及导热系数 (k) 影响^[35]

Fig. 9 Effects of surface free energy (SFE) of substrate on orientation structure of self-assemble LCEP and heat conductivity coefficient (k)^[35]

对体系 k 值影响, 结果发现, 经不同物理表面处理后的钠钙硅基玻璃基板的 SFE 大小决定了 LCEP 在其上的自组装过程、取向方向及分布状态。其中, 低 SFE 的基底表面诱导液晶分子在与基本平行的面内方向取向, 厚度方向 k 值约 $0.41\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而高 SFE 则诱导液晶沿垂直方向取向, 形成了沿厚度方向的近晶型结构, k 值高达 $5.8\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这是目前国内外报道的 LCEP 的最高本征 k 值。

2.7 其他因素

固化环氧的网络交联度对 k 值影响不大, 增加固化度, 体系的 k 值略微升高。随固化剂的官能团数目增大, 固化物 k 值有所升高。除化学交联外, 减少固化剂的链长, 增加交联点间的非共价作用 (如范德华力、氢键), 均可提升固化体系的 k 值^[1, 7, 24-25]。此外, 随固化压力的升高, 环氧固化结构则更加密实, 自由体积减少, 体系的 k 值随之增加, 在达到一定值后不再明显增加^[25]。

3 本征导热液晶环氧及复合材料的工业应用

理论计算和研究表明^[1, 7], 环氧的低 k 对复合材料的导热影响最大, 若 k 提高 2~3 倍则同等填料下体系 k 值则提高 6~10 倍。为获得高 k 值而采取的高含量导热粒子导致 E_b 及 k 值难以同步调控及协同提升的问题影响其基础研究和工业应用, 而本征导热环氧 (ITCE) 则同步具备高 E_b 及 k 值、低介电常数及损耗、高力学强度等良好综合性能。

因此, 以 ITCE 替代常规环氧, 和导热粒子复合后, 基于 ITCE 的有序结构与导热粒子之间在构筑声子传递路径上的协同效应 (图 10), 在低导热粒子含量下可大幅提高体系 k 值, 而保留高环氧自身的高绝缘电阻, 维持较高力学性能。Wang 等^[36] 采用 k 值约 $0.38\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的 LCEP 分别和 BNNS 及纳米纤维素辅助分散的 BNNS 复合, 借助混杂粒子在基体内构筑的导热通路及与树脂有序结构

间的协同导热效应, 30wt% 填料量下体系的 k 值高达 $1.49\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 同步具备很高 E_b 。这类基于 ITCE 的高绝缘导热 EP 复合材料有望在超高频及大功率微电子封装、高电压电气绝缘设备、航空电子、国防军工武器装备等领域发挥重要作用。

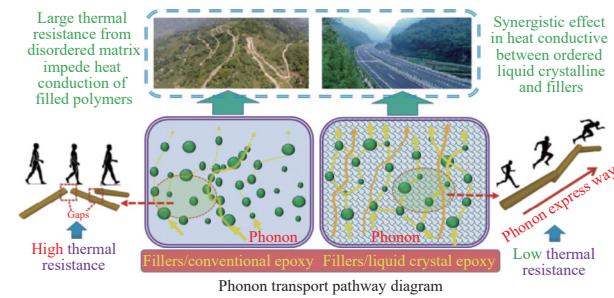


图 10 LCEP 与导热粒子间的协同导热效应

Fig. 10 Synergistic effect in thermal conduction between LCEP matrix and heat conductive particles

3.1 新型热管理及封装材料

应用于功率器件与散热器之间的热界面材料应具有足够高 k 值和低界面热阻^[37]。然而, 通过增加填料含量来提高 k 的传统方法使得材料的加工性、硬度及应变性能、力学和介电性能发生严重恶化。而基于 ITCE 的高导热性为新型界面材料的设计与制备提供了最佳解决方案^[38]。Kang 等^[39] 以合成的 $1.21\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的 PNP-6MA 液晶聚合物为基体制备了新型界面材料, 在相同填料含量时显著提高了 k 值及改善了散热效率。此外, 基于 ITCE 的高绝缘导热和导热粒子在声子导热路径上的协同效应制备的导热胶在相同 k 值情况下显著降低了填料量, 保留了聚合物自身的优良绝缘强度及优异介电性能, 在应用于大功率及高电压的绝缘封装材料的散热场合将发挥重要作用。

3.2 超高导热的新型覆铜板

集成电路元件的功率密度不断增加, 印制线路板的热管理变得越来越重要, 使用 ITCE 可制备具有超高 k 值的新型覆铜板。近年来, 基于液晶基元的 ITCE 作为一种新型树脂和导热粒子的复合材料被用于提高覆铜板的导热性能^[1]。日立公司^[1, 7] 研发出一种 k 值约 $0.96\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的新型 LCEP, 与当前使用大量导热填料制备的覆铜板的 k 值大约持平, 而添加少量 BN 的复合材料的 k 值则高达 $7.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 对 LCEP 采取外磁场辅助取向可进一步增加其结构有序度, 则体系的 E_b 及 k 值分别高达 $10\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 及 $40\text{ kV}/\text{mm}$, 这对解决当前导热覆铜板及其他产品的 E_b 及 k 无法协同提升的内

稟性矛盾具有重要的指导意义^[40]。

4 存在的主要问题分析

近年来对ITCE的本征导热机制、有序结构对声子传热的影响机制及理论模拟方面取得不少进展。当前限制ITCE工业应用的关键因素在于制备成本居高不下,此外还未完全探明微结构对导热的影响及调控机制。因此,当前和未来ITCE的研究核心在于系统建立本征 k 值与聚合物的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,为新型ITCE的制备方法提供理论基础;其次,开展可批量化的制备新技术,推动ITCE发展。以ITCE替代普通环氧,探索基体有序结构和导热填料在构筑声子传递通路上的协同效应对 k 值的调控机制,解决当前研究和工业面临的 E_b 及 k 值无法兼顾、力学性能下降等严峻问题也是研究的焦点。

5 结语与展望

本文讨论了本征导热环氧(ITCE)的结构及本征导热机制,归纳和总结了不同结构类型ITCE的国内外研究进展,分析了影响本征导热的各类因素及机制,阐明了当前研究中存在的问题及针对性建议,展望了未来ITCE的工业应用前景。当前和以后ITCE的研究核心将聚焦于液晶环氧(LCEP)的1~3级结构对导热的影响机制及调控机制上,探索本征导热机制及构建导热数学模型,为ITCE的工业应用奠定基础和提供指导原则。高 E_b 及 k 值的ITCE保留了环氧自身卓越绝缘电阻、力学强度及光学透明性、耐化学腐蚀等优良综合性能,相比传统环氧,ITCE及其复合材料在高电压、大功率电气绝缘及电力绝缘设备、高密度微电子封装、航空电子及国防军工武器装备等领域具有重要潜在用途,是导热环氧未来主要发展方向。

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: 72-88
- [2] ZHOU Weiying, DANG Zhimin, DING Xiaowei, et al. Heat conductive polymer composites[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2017: 72-88(in Chinese).
- [3] WINDBERGER M S, DIMITRIOU E, RENDL S, et al. Temperature-triggered/switchable thermal conductivity of epoxy resins[J]. Polymers, 2021, 13(1): 65-76.
- [4] NA T, CHE S, SUN Y, et al. Synthesis of a novel biphenyl epoxy resin and its hybrid composite with high thermal conductivity[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 136(7): 47078-47084.
- [5] JEONG I, KIM C B, KANG D G, et al. Liquid crystalline epoxy resin with improved thermal conductivity by intermolecular dipole-dipole interactions[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2019, 57(6): 708-715.
- [6] HONG Y, GOH M. Advances in liquid crystalline epoxy resins for high thermal conductivity[J]. Polymers, 2021, 13(8): 1302-1315.
- [7] 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.
- [8] 周文英, 王蕴, 曹国政, 等. 本征导热高分子复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2038-2055.
- [9] ZHOU Weiying, WANG Yun, CAO Guozheng, et al. Progress in the intrinsic thermally conductive polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2038-2055(in Chinese).
- [10] 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.
- [11] OHKI Y. Development of epoxy resin composites with high thermal conductivity[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2010, 26(1): 48-49.
- [12] RUAN K P, ZHONG X, SHI X, et al. Liquid crystal epoxy resins with high intrinsic thermal conductivities and their composites: A mini-review[J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100456-100468.
- [13] TIAN K, YANG S, NIU J, et al. Enhanced thermal conductivity and mechanical toughness of the epoxy resin by incorporation of mesogens without nanofillers[J]. IEEE Access, 2021, 9: 31575-31580.
- [14] GUO H L, ZHENG J, GAN J, et al. High thermal conductivity epoxies containing substituted biphenyl mesogenic[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(3): 2754-2759.
- [15] ZHANG Q, CHEN G K, WU K, et al. Biphenyl liquid crystal epoxy containing flexible chain: Synthesis and thermal properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 137(38): 49143-49155.
- [16] YANG X T, ZHU J H, YANG D, et al. High-efficiency improvement of thermal conductivities for epoxy composites from synthesized liquid crystal epoxy followed by doping BN fillers[J]. Composites Part B Engineering, 2020, 185: 107784.
- [17] GIANG T, KIM J. Effect of backbone moiety in diglycidyl-etherminated liquid crystalline epoxy on thermal conductivity of epoxy/alumina composite[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 30: 77-84.
- [18] OTA S, HARADA M. Thermal conductivity enhancement of liquid crystalline epoxy/MgO composites by formation of

- highly ordered network structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(19): 50367.
- [17] HARADA M, MORIOKA D, OCHI M. Thermal and mechanical properties of tetra-functional mesogenic type epoxy resin cured with aromatic amine[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(16): 46181-46187.
- [18] LIN Y S, HSU S L C, HO T H, et al. Synthesis and characterization of liquid crystalline epoxy resins to study the effect of mesogenic length on the physical properties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(2): 1-10.
- [19] GUO H L, LU M, LIANG L, et al. Liquid crystalline epoxies with lateral substituents showing a low dielectric constant and high thermal conductivity[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46(2): 982-991.
- [20] 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*, 2021, 68: 209-215.
- [21] 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.
- [22] YEO H, ISLAM A M, YOU N H, et al. Characteristic correlation between liquid crystalline epoxy and alumina filler on thermal conducting properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 141: 99-105.
- [23] 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.
- [24] LIU X J, RAO Z. A molecular dynamics study on heat conduction of crosslinked epoxy resin based thermal interface materials for thermal management[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 172: 109298.
- [25] 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.
- [26] GANTENBEIN S, MASANIA K, WOIGK W, et al. Three-dimensional printing of hierarchical liquid-crystal-polymer structures[J]. *Nature*, 2018, 561(7722): 226-230.
- [27] LI Y Z, BADRINARAYANAN P, KESSLER M R. Liquid crystalline epoxy resin based on biphenyl mesogen: Thermal characterization[J]. *Polymer*, 2013, 54(12): 3017-3025.
- [28] WANG F, HAN L, WANG H, et al. Study on preparation and thermal conductivity of liquid crystal epoxy resin filled with nano-cellulose/BNNSs[C]. Institute of Electrical and Electronics Engineers: 2019 2nd International Conference on Electrical Materials and Power Equipment (ICEMPE), 2019: 321-324.
- [29] HARADA M, HAMAURA N, OCHI M, et al. Thermal conductivity of liquid crystalline epoxy/BN filler composites having ordered network structure[J]. *Composites Part B Engineering*, 2013, 55: 306-313.
- [30] HUO R, ZHANG Z, ATHIR N, et al. Designing high thermal conductivity of cross-linked epoxy resin via molecular dynamics simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(35): 19735-19745.
- [31] KIM G H, LEE D, SHANKER A, et al. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered inter-chain interactions[J]. *Nature Materials*, 2014, 14(3): 295-300.
- [32] LIU Y, CHEN J, ZHANG Y, et al. Highly thermal conductive benzoxazine-epoxy interpenetrating polymer networks containing liquid crystalline structures[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2017, 55(24): 1813-1821.
- [33] SONG S H, KATAGI H, TAKEZAWA Y. Study on high thermal conductivity of mesogenic epoxy resin with spherulite structure[J]. *Polymer*, 2012, 53(20): 4489-4492.
- [34] 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.
- [35] TANAKA S, HOJO F, TAKEZAWA Y, et al. Highly oriented liquid crystalline epoxy film: Robust high thermal-conductive ability[J]. *ACS OMEGA*, 2018, 3(3): 3562-3570.
- [36] WANG H H, TIAN K, NIU J, et al. Role of cellulose nanofiber/boron nitride hybrids in the thermal conductivity and dielectric strength of liquid-crystalline epoxy resin[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2021, 28(1): 11-18.
- [37] 理莎莎, 刘乃亮, 方长青. 氮化物对增强线性酚醛树脂导热性能的对比研究[J]. *包装工程*, 2020, 41(5): 137-142.
- LI Shasha, LIU Nailiang, FANG Changqing. Comparative study on thermal conductivity of linear phenolic resin reinforced by nitride[J]. *Packing Engineering*, 2020, 41(5): 137-142(in Chinese).
- [38] 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.
- [39] KANG D G, KO H, KOO J, et al. Anisotropic thermal interface materials: Directional heat transfer in uniaxially oriented liquid crystal networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(41): 35557-35562.
- [40] 项云, 智庆科, 罗红艳, 等. 导热高分子材料在包装印刷领域的研究进展[J]. *包装工程*, 2020, 41(5): 148-157.
- XIANG Yun, ZHI Qingke, LUO Hongyan, et al. Research progress of thermal conductive polymer materials in packaging and printing[J]. *Packing Engineering*, 2020, 41(5): 148-157(in Chinese).