

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.014

差速非对称双螺杆挤出制备的PLA/h-BN/s-BN及性能

刘阳森^{1,2}, 翁金枝^{1,2}, 唐文军^{1,2}, 黄泓睿^{1,2}, 徐涛³, 徐百平^{1,2}, 谈灵操^{1,2}

(1. 五邑大学机械与自动化工程学院, 广东江门 529020; 2. 江门市高分子智能制造重点实验室, 广东江门 529020;

3. 江苏金沃机械有限公司, 江苏镇江 212400)

摘要: 聚合物导热复合材料拥有着金属散热器所不具备的绝缘、密度小、易于处理和低成本等优点。本文用差速非对称双螺杆挤出制备聚乳酸(PLA)/六方氮化硼(h-BN)/球形氮化硼(s-BN)复合材料,研究了差速双螺杆挤出作用下,h-BN/s-BN总质量分数为18%时不同配比对PLA/h-BN/s-BN性能的影响。结果表明,s-BN可在挤出强拉伸流场下解聚成较小尺度的片层h-BN,与较大尺度的片层h-BN形成多尺度协同桥接结构,构建取向二维导热通路。h-BN兼具异相成核与内润滑作用,可调控PLA基体的结晶与流变行为。当s-BN质量分数为3%时,复合材料的黏度和玻璃化转变温度较低,结晶度较高。随着s-BN含量提高,复合材料的拉伸强度和冲击强度变化不明显,导热系数先增加后降低。当s-BN质量分数为6%时,复合材料的面内导热系数和拉伸弹性模量均达到较高值,分别为4.729 W/(m·K)和7 348 MPa,分别比不加入s-BN时高18.0%和9.9%。当s-BN质量分数为9%时,s-BN出现部分未完全解聚的现象使得导热通路减少、导热系数降低,同时复合材料黏度提升而结晶度略有降低。此方法无需添加化学试剂且工艺简单,为规模化生产高性能的导热复合材料提供创新思路。

关键词: 聚乳酸;六方氮化硼;球形氮化硼;拉伸流场;差速非对称双螺杆挤出机

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0121-08

PLA/h-BN/s-BN Prepared by Dual-speed Non-twin Screw Extrusion and its properties

LIU Yangsen^{1,2}, WENG Jinzhi^{1,2}, TANG Wenjun^{1,2}, HUANG Hongrui^{1,2}, XU Tao³, XU Baiping^{1,2}, TAN Lingcao^{1,2}

(1. School of Mechanical and Automation Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. Jiangmen Key Laboratory of Polymer Intelligent Manufacturing, Jiangmen 529020, China; 3. Jiangsu Jinwo Machinery Co., Ltd., Zhenjiang 212400, China)

Abstract: Polymer-based thermal conductive composites offer insulation, low density, easy processing, and low-cost advantages over metal radiators. In this paper, PLA/h-BN/s-BN composites were prepared via dual-speed non-twin-screw extrusion. The effects of h-BN/s-BN ratio on properties was studied at a total BN loading of 18wt%. Results show that s-BN depolymerizes into smaller h-BN lamellae under strong extensional flow, forming multi-scale bridges with larger h-BN to build oriented two-dimensional thermal pathways. h-BN acts as both a heterogeneous nucleating agent and an internal lubricant, regulating the crystallization and rheological behavior of PLA matrix. At 3wt% s-BN, the viscosity and glass transition temperature are lower while the crystallinity is higher. With rising s-BN content, tensile and impact strengths change insignificantly, and thermal conductivity first increases and then decreases. At 6wt% s-BN, in-plane thermal conductivity and tensile modulus peak are 4.729 W/(m·K) and 7 348 MPa, which are 18.0% and 9.9% higher than those without s-BN. At 9wt% s-BN, partial incomplete depolymerization of s-BN leads to a reduction in thermal pathways and thus a decrease in thermal conductivity, while viscosity increases and crystallinity declines slightly. This method does not require the addition of chemical reagents and has a simple process, providing innovative ideas for the large-scale production of high-performance thermal conductive composite materials.

Keywords: polylactic acid; hexagonal boron nitride; spherical boron nitride; extensional flow field; differential asymmetric twin-screw extruder

基金项目: 国家自然科学基金项目(11972023), 广东省教育厅重点领域专项(2020ZDZX2051), 广东省教育厅普通高校青年创新人才项目(2024KQNCX032), 大学生创新训练计划项目(202411349144)

通信作者: 谈灵操, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料加工新方法与新技术、功能高分子材料制备

收稿日期: 2026-03-23

引用格式: 刘阳森, 翁金枝, 唐文军, 等. 差速非对称双螺杆挤出制备的PLA/h-BN/s-BN及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 121-128.

LIU Yangsen, WENG Jinzhi, TANG Wenjun, et al. PLA/h-BN/s-BN Prepared by Dual-speed Non-twin Screw Extrusion and its properties[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 121-128.

电子产品的普及带动高性能、轻便小型化设备需求的持续增长。高分子基体导热复合材料具备金属散热器不具备的绝缘、低密度、易加工、低成本优势^[1]。便携电子设备的高速发展使其产销与报废量激增,塑料废弃物污染加剧。可生物降解塑料是适配电子设备短寿命特性的行业新方向,而制约其应用的核心问题是缺乏导热型可生物降解塑料。

聚乳酸(PLA)是一种由乳酸单体通过聚合反应制得的合成高分子材料^[2],是解决传统石油基聚合物问题的先进环保型材料。由于PLA性能优异,其已成为目前世界范围内研究热点之一。但PLA脆性大、导热性较差等不足限制了其应用,因此必须改善PLA导热性能和力学性能才能广泛应用于电子封装工业中。

具有二维片状结构的六方氮化硼(h-BN)由于其高导热系数和绝缘特性,被认作是最有发展前景的导热填料之一^[3]。球形氮化硼(s-BN)是一种新型的导热填料^[4],不仅具有氮化硼(BN)原有的导热系数高等特点,还具有颗粒流动性能好、比表面积低、填充比例高等特点^[5]。

Mosanezadeh等^[6]以PLA为基体,通过向其中引入h-BN与石墨烯纳米片,构建了有效的传热网络。研究发现,使用具有优化填料含量的高导热混合填料系统,可以将复合材料的有效导热系数提高到纯PLA的12倍以上。崔雯琦等^[7]研究了片状BN以及片状BN/s-BN混杂填充对复合材料导热以及相变性能的影响,结果表明,s-BN与片状BN的质量比为1:3以及1:6时,可以更加有效提升复合材料的导热性能。Niu等^[8]将不同尺寸的改性氧化铝($m\text{-Al}_2\text{O}_3$)球插入改性的二维BN($m\text{-h-BN}$)薄片,制备了一种紧密堆积的三维导热杂化网络结构。该结构表现出良好的准各向同性散热性能(平面导热系数为 $2.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面内导热系数为 $11.6\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。Gao等^[9]通过调整s-BN和片状BN的质量比制备高密度聚乙烯复合材料,当s-BN与片状BN的质量比为1:4(总BN质量分数为30%)时,复合材料的导热系数可达 $1.648\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,显然高于含单一填充剂的复合材料,体现了混合填充剂的协同效应^[10]。上述研究证明,采用多尺度协同策略在基体内构建导热声子通路是提高导热系数的重要途径。不同形态填料的复配可以通过形态工程调控微观结构,从而在提升加工性能的同时降低成本。

此外,加工方法也能影响BN填料对基体的改性效果。Li等^[11]提出了一种结合温度预处理与葡萄糖辅助机械搅拌的独特策略,成功实现了高纵横比和低晶格缺陷的BN纳米片的高效剥离,剥离率可达47%。剥离更多的BN纳米片,意味着更容易构建导热通路^[12]。已有相关研究证实,经新型摄动环元件^[13]改造的差速双螺杆挤出机(NTSE)^[14]具有优异的混炼效能,其诱导形成的拉伸力场可实现多层堆叠的h-BN高效原位剥离和分散分布^[15-16]。

为实现高性能PLA复合材料的规模化生产并简化工艺流程,本文选用s-BN与h-BN对PLA进行协同改性,使用NTSE作为挤出设备,采用差速双螺杆熔融共混法制备了PLA/h-BN/s-BN导热复合材料。利用差速双螺杆强拉伸作用优势,一方面将s-BN解聚形成较小尺度的片层h-BN,另一方面原位剥离多层堆叠h-BN形成较大尺度的片层h-BN,产生多尺度协同效应,提高导热通路密度,从而提高复合材料的导热性能。即在不进行氮化硼改性的前提下,利用加工流场与多尺度h-BN协同的优势制备导热复合材料。系统研究了加工机理,以及不同h-BN/s-BN配比对复合材料微观结构、导热性能及力学性能的影响。本研究拓展了混沌混合技术应用,方法创新、简便且具工业化潜力,为开发各类高导热复合材料提供了新途径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 密度为 $1.24\text{ g}/\text{cm}^3$, 熔体流动速率为 $7\text{ g}/10\text{ min}$ ($210\text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg), 熔点为 $(210\pm 8)\text{ }^\circ\text{C}$, 美国Nature Works LLC有限公司;

h-BN: ML-BN-PW20, 平均粒径为 $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 密度为 $0.88\text{ g}/\text{cm}^3$, 浙江曼利纳米科技有限公司;

s-BN: ML-BN-QW50, 中值粒径(D_{50})为 $50\text{ }\mu\text{m}$, 其中单晶片平均粒径为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 浙江曼利纳米科技有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温鼓风干燥箱: DHG-9240A, 精宏实验设备有限公司;

NTSE: DHK26, 螺杆转速比1:2, 螺杆长径比37, 螺杆排布如图1所示, 南京科亚化工成套装备有限公司;

程控型平板硫化仪: BL-6170-B, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司;

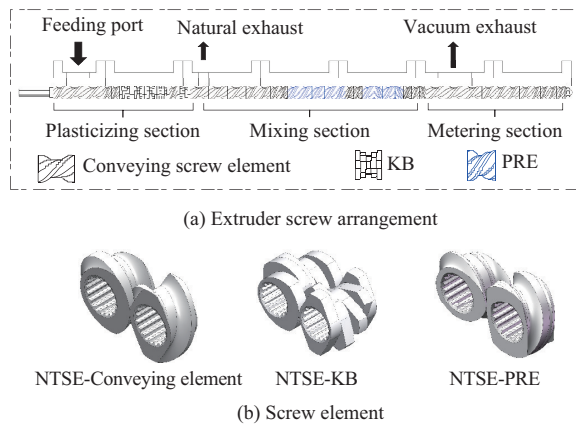


图1 挤出机螺杆排布与螺杆元件

Fig. 1 Screw arrangement and screw elements of extruder

旋转流变仪:HAAKE MARS 60,美国赛默飞世尔科技公司;

万能材料试验机:INSTRON/5966,美国英斯特朗公司;

导热系数仪:Tps2500,瑞典Hot Disk公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA1,瑞士梅特勒-托利多公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom ProX,荷兰Thermo Fisher Scientific公司;

数显悬臂梁冲击试验机:HT-XL-35,东莞市汇泰机械有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 214 Polyma,德国耐驰公司。

1.3 试样制备

PLA/h-BN/s-BN复合材料的配方见表1。将PLA、h-BN和s-BN置于温度为80℃的鼓风干燥箱中干燥8 h。之后按照表1称取h-BN和s-BN,通过实验室混合机将其混合均匀。h-BN和s-BN的总质量分数为18%。样品按h-BN与s-BN的添加量命名,例如,表1中12-6即表示h-BN与s-BN质量分数分别为12%与6%的PLA/h-BN/s-BN复合材料。

表1 PLA/h-BN/s-BN复合材料各组分的质量分数

Tab.1 Mass fraction of each component of PLA/h-BN/s-BN composites

Samples	PLA	h-BN	s-BN	%
18-0	82	18	0	
15-3	82	15	3	
12-6	82	12	6	
9-9	82	9	9	

将混合均匀的物料由主喂料加入,物料经过NTSE共混挤出,水冷得到线状PLA/h-BN/s-BN复合材料,线状材料热压成板材,裁成不同形状的样

品进行表征。样品制备流程如图2所示。随后将样品进行退火处理,退火时间与温度分别为1 h和100℃。

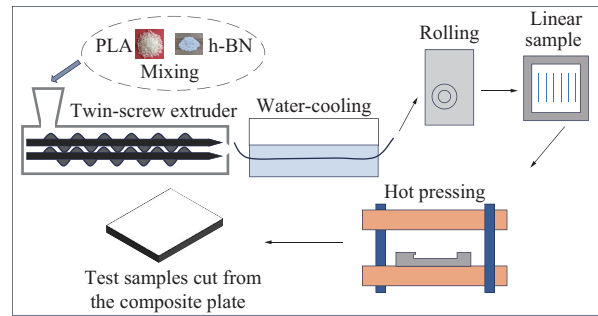


图2 PLA/h-BN/s-BN复合材料制备流程图

Fig. 2 Preparation flow chart of PLA/h-BN/s-BN composites

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM表征

将样品急冻60 min后进行脆断,然后喷金2次,每次喷金时间30 s,再将样品在5 kV下用SEM观察微观形貌。

1.4.2 流变性能分析

使用流变仪测量动态振荡剪切模式下样品的剪切储能模量(G')和复数黏度(η^*),剪切频率(ω)范围为0.1~100 Hz,在180℃时具有1%的应变。

1.4.3 DMA测试

使用动态热机械分析仪确定复合材料的储能模量(E')和阻尼因子($\tan\delta$)。每组样品的测试在30~100℃进行,加热速率为5℃/min,频率为1 Hz,测试模式为三点弯曲模式。

1.4.4 DSC分析

使用DSC仪研究PLA/h-BN复合材料的热行为。使用氮气作为保护气体,测试温度为30~200℃,加热和冷却速率为10℃/min。使用式(1)计算样品的结晶度(X_c)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f \times w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 表示聚合物的熔融焓; w 是聚合物的质量分数; ΔH_f 是PLA 100%结晶的熔化热(93.6 J/g)。

1.4.5 导热性能分析

根据ISO 22007-2:2015,基于瞬态板热源法,使用导热系数测试仪测试复合材料的面内外导热系数。导热系数的计算公式见式(2)。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2)$$

式中: λ 为导热系数; α 为热扩散系数; C_p 为单位体积比热容; ρ 为材料的密度。

1.4.6 力学性能分析

拉伸试验使用万能力学性能测试仪进行,根据ISO 527-2:2025,以10 mm/min的速度测试拉伸强度。按照ISO 180:2023,在数字冲击试验机上进行缺口冲击试验,试样缺口型号为A型。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图3为s-BN、h-BN填料及PLA/h-BN/s-BN复合材料的SEM表征结果。s-BN填料采用预黏结-喷雾造粒法制备^[17],先通过弱相互作用预黏结组装片层状氮化硼初级粒子,再经喷雾造粒工艺得到球形化的s-BN微球。s-BN微球与片状h-BN的微观形貌如图3a、图3b所示。

图3c至图3f为PLA/h-BN/s-BN复合材料脆断面的微观形貌。从图3c可看出,单一较大尺度的h-BN形成的导热通路密度较低。从图3c至图3e可知,复合材料中的h-BN存在明显的取向现象。当s-BN质量分数不超过6%时,在差速双螺杆强拉伸作用下s-BN可以较好地解聚成h-BN,且较大尺度的h-BN也可实现良好剥离。此时,s-BN占比的提高可以有效提升导热通路的连续性与完整性。在h-BN/s-BN质量配比为12:6的试样断面中可观察到,s-BN微球在强拉伸流场作用下完全解组装,并均匀分散于PLA基体中。解聚后的s-BN分散成多个尺寸较小的h-BN片,穿插在h-BN片之间,在相邻的较大尺度片状h-BN粒子间形成有效的桥接作用,有效填补了导热网络的间隙,减少了声子传输过程中的界面散射,从而在PLA基体中构建出多条连续、完善的二维导热通路^[18-19]。当h-BN与s-BN的质量配比为9:9时,部分s-BN微球未发生完全解组装,仍保持类球形的团聚体结构。h-BN与s-BN在摄动环差速双螺杆挤出的强拉伸作用下在PLA基体内分散分布的机理如图4所示。摄动环内的落槽纵向结构或开放或封闭,产生了拓扑二分迭代作用,同时由于螺杆结构的速度差与左右落槽容积差产生了强大的周期性拉伸力场。多层堆叠的h-BN高效剥离成单层或少层较大尺度的h-BN,而s-BN解聚成较小尺度的h-BN,且h-BN在流场作用下沿流动方向取向,有利于构筑协同多尺度h-BN取向导热通路。但是当s-BN的含量过高(质量分数达到9%)时,s-BN不能完全解聚,导致导热通路减少。

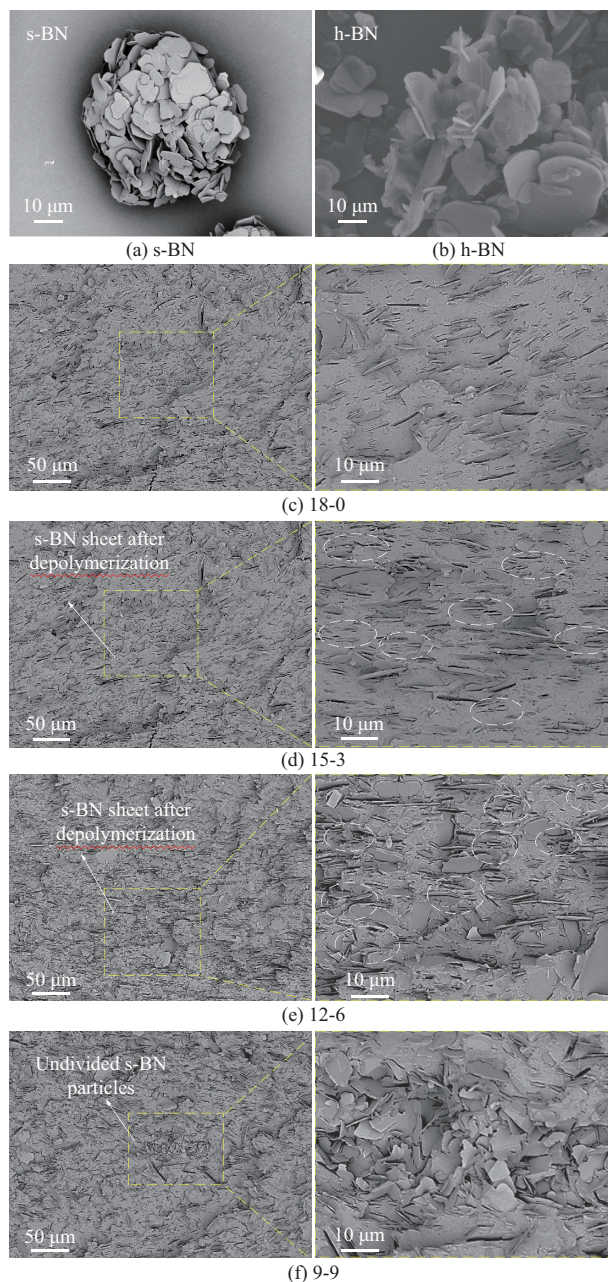


图3 s-BN、h-BN及PLA/h-BN/s-BN复合材料脆断面的SEM照片
Fig. 3 SEM photos of s-BN, h-BN, and brittle-fractured surfaces of PLA/h-BN/s-BN composites

2.2 流变行为

图5为总填料质量分数固定为18%的PLA/h-BN/s-BN复合材料的动态流变测试结果,包含 η^* 随 ω 的变化曲线,以及 G' 的角频率扫描曲线。由测试结果可知,随着添加s-BN组分增加时,复合材料的 η^* 与 ω 均呈现整体上升的趋势,且在低角频率区间该变化规律更为显著。

结合SEM对复合材料的脆断面进行微观形貌的表征结果分析。当s-BN含量较低时,能够实现良

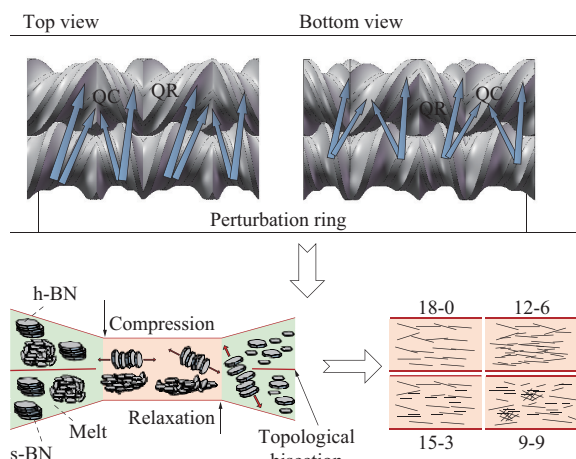


图4 BN的分散机理图

Fig. 4 Dispersion mechanism diagram of BN

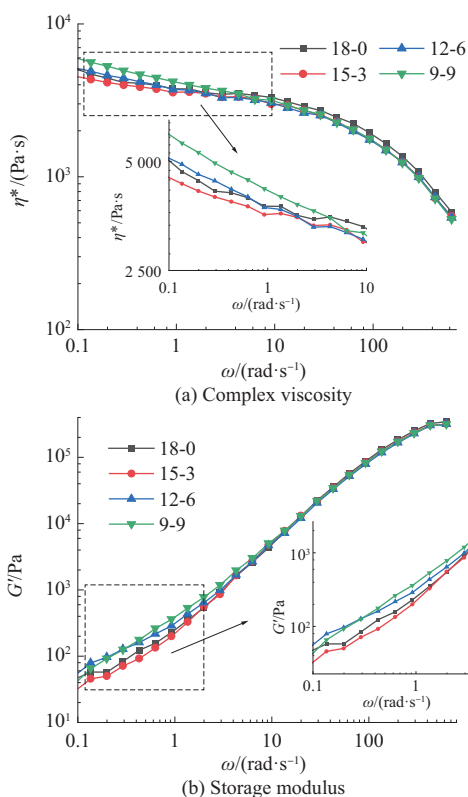


图5 样品的流变曲线

Fig. 5 Rheological curves of sample

好解聚,且解聚后的较小尺度h-BN均匀分散分布于聚合物基体中,其润滑效应^[16]使其与聚合物分子链间的缠结作用减弱,使得 η^* 和 G' 下降。从图5可知,在低频下,相对于其他样品,15-3样品的 η^* 和 G' 较低。然而,随着s-BN比例的提高,特别是质量分数达到9%时,s-BN难以解聚和均匀分散分布,局部团聚现象增多,与PLA分子链缠结增强,导致 η^* 和 G' 上升。

2.3 结晶性能

图6为总填料质量分数固定为18%的PLA/h-BN/s-BN复合材料的DSC测试结果,复合材料中PLA基体的相对结晶度通过熔融曲线的熔融焓数据进行定量计算。由测试结果可知,在总填料添加量恒定的条件下,随着s-BN在复合填料中的相对质量占比逐步提升,PLA基体的相对结晶度呈现先显著升高后降低的变化趋势。

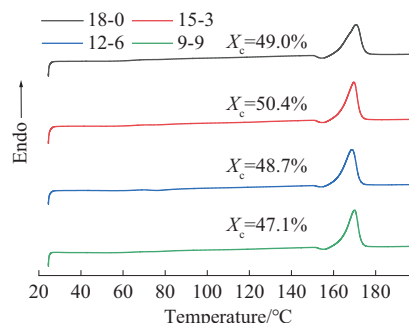


图6 PLA样品的第一次升温曲线

Fig. 6 The first temperature rise curve of PLA samples

上述结晶行为的变化规律,本质上由填料的异相成核效应与在基体中的分散状态共同决定。在s-BN占比提升的初期,二维片层状h-BN可作为PLA结晶的高效异相成核剂,其占比的提升为体系提供了大量有效异相成核位点^[20],显著促进晶核的形成与晶体生长。因此,加入s-BN后,复合材料的结晶度随s-BN占比的提升呈持续下降趋势。而当h-BN与s-BN的质量配比为15:3(即15-3样品)时,PLA基体的结晶度出现明显上升。结合前文SEM和流变测试结果分析可知,这是由于15-3样品中,s-BN可以在差速双螺杆挤出的强拉伸作用下实现优异的解聚和分散分布,从而提供了较多的有效异相成核位点。

2.4 导热性能

图7为总填料质量分数固定为18%时,采用差速非对称双螺杆挤出机制备的PLA/h-BN/s-BN复合材料的导热系数测试结果,系统表征了不同h-BN/s-BN质量配比下复合材料的面内(In-plane)、面外(Through-plane)导热系数变化规律。

由测试结果可见,所有配比的复合材料均呈现显著的导热各向异性,面内与面外方向的导热系数存在数量级差异。该现象本质上由二维h-BN填料的本征特性与加工过程共同决定:一方面,六方氮化硼为典型的层状结构晶体,其面内通过强共价键结合,声子传输效率极高,而面外仅依靠弱范德华

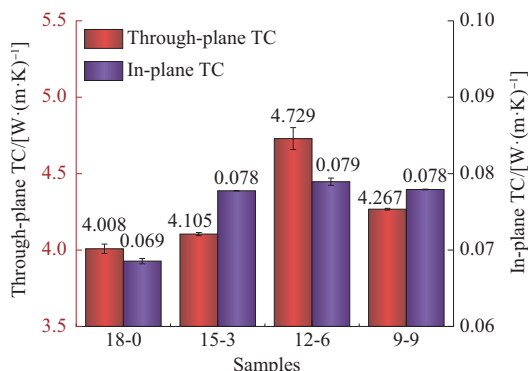


图7 样品的导热性能

Fig. 7 Thermal conductivity (TC) of samples

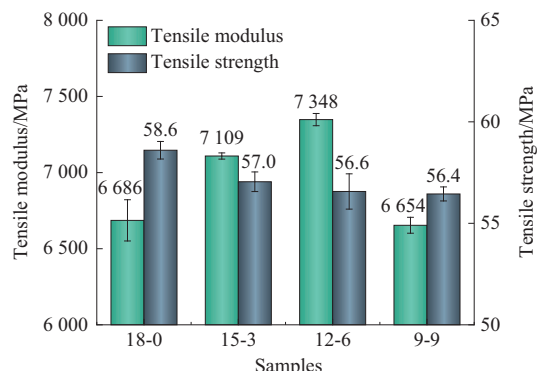
力连接,声子散射严重,本征导热系数存在极强的各向异性;另一方面,在双螺杆挤出加工过程中,片层状BN填料易沿熔体流动方向发生面内取向,进一步放大了复合材料面内与面外方向的导热系数差异。

随着s-BN的质量配比逐渐升高,复合材料的导热系数呈现先升高后降低的趋势。当h-BN与s-BN的质量配比为12:6时,复合材料的面内、面外导热系数均较优,分别为4.729 W/(m·K)与0.079 W/(m·K)。与样品18-0相比,分别提升了18.0%和15.2%。结合前文SEM微观形貌表征结果分析,这是由于s-BN微球在强拉伸流场作用下实现良好解聚,解聚形成的较小尺度二维h-BN片层可与原位剥离的较大尺度的片状h-BN之间形成有效协同桥接结构,填补了较大尺度h-BN填料堆积形成的导热通路间隙,减少了声子在填料-基体界面处的散射损耗,最终在PLA基体中构建出连续、贯通的取向二维导热网络,实现了复合材料导热性能的提升^[16]。

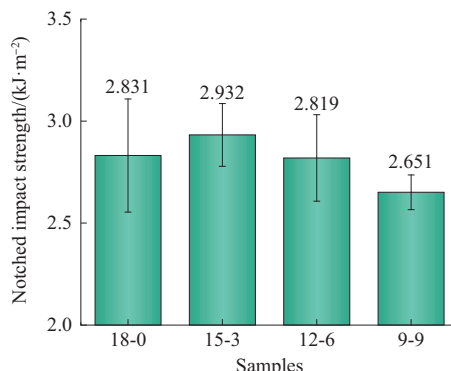
2.5 力学性能

图8为采用差速非对称双螺杆挤出机制备的PLA/h-BN/s-BN复合材料的力学性能测试结果,系统呈现了不同h-BN/s-BN质量配比下复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度与冲击强度的变化规律。

由测试结果可知,填料对比复合材料的刚性与强度具有显著的差异化调控作用。随着s-BN的质量配比逐渐上升,h-BN/s-BN的拉伸弹性模量呈现先升高后降低的趋势:当h-BN与s-BN的质量配比为12:6时,复合材料的拉伸弹性模量达到较高值7348 MPa,比18:0样品提升了9.9%。结合前文SEM微观形貌表征结果分析,主要成因在于,此配比下s-BN微球在强拉伸流场作用下实现完全解组装,剥离后的较小尺度的h-BN片层与基体中的较



(a) Tensile strength and tensile modulus



(b) Notched impact strength

图8 样品的力学性能图

Fig. 8 Mechanical property diagram of samples

大尺度片状h-BN形成有效协同桥接结构,构建出连续且完善的二维刚性填料网络。该网络可在小形变下有效限制PLA大分子链的滑移与运动,同时均匀分散的刚性h-BN填料可作为承载刚性点,充分发挥二维片层填料的高模量增强效应,协同实现了复合材料拉伸弹性模量的显著提升^[22]。

尽管复合材料的拉伸强度和冲击强度随s-BN占比的提升分别是轻微下降和略有波动的趋势,但变化的幅度分别不超过3.8%和5.7%。由于s-BN解聚后形成尺度较小的h-BN,可以作为良好的结晶成核点,细化晶粒尺寸。因此即使是当s-BN质量分数为9%时,在SEM中也观察到明显的s-BN形貌,即该配比下h-BN存在团聚现象,导致基体结晶度略有下降,但其对拉伸强度的负面影响远弱于晶粒细化以及分子链缠结的应力传递带来的增强效应,因此复合材料仍呈现最优的拉伸强度^[23]。本研究中所用的h-BN与s-BN均未经过表面改性处理,与非极性PLA基体之间的界面相容性较差,填料基体界面处易形成界面空隙与结构缺陷。受到冲击载荷时,弱界面极易发生脱黏,无法有效传递冲击能量、终止裂纹扩展,难以发挥无机填料的增韧作用,因此填料配比的变化未对复合材料的冲击强度产生显著影响。

2.6 动态热机械性能

图9为总填料质量分数固定为18%时,采用差速非对称双螺杆挤出机制备的PLA/h-BN/s-BN复合材料的DMA曲线,其中图9a为复合材料 E' 随温度的变化规律,图9b为复合材料 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线^[20]。

由图9a可见,在测试温度范围内,h-BN/s-BN质量配比为12:6的复合材料(12-6样品)展现出最高的 E' ,该结果与前文静态拉伸测试中拉伸弹性模量的变化规律具有良好的一致性。从动态力学响应的本质来看, E' 反映了材料在动态载荷下的弹性形变能力与刚性特征。

聚合物的玻璃化转变温度(T_g)通常由DMA损

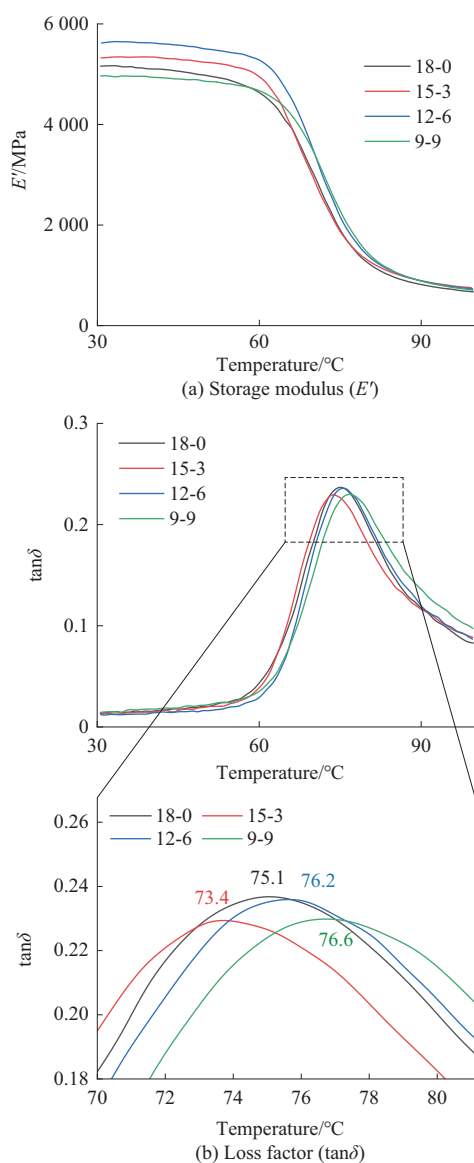


图9 样品的DMA曲线

Fig. 9 DMA curve of samples

耗因子 $\tan\delta$ 曲线的峰值温度确定。由图9b可见,当s-BN质量分数超过3%时,随着复合体系中s-BN含量的提升,复合材料的 T_g 呈逐渐上升的趋势。从前文流变性能分析结果可知,二维片层状h-BN在PLA基体中可发挥较高的润滑作用。随着s-BN含量的提高,润滑作用效果逐渐减弱,最终导致 T_g 逐渐向高温方向偏移^[16]。

相较于18-0样品,15-3样品的 T_g 出现明显下降。由前文SEM微观形貌与流变性能测试结果可知,当s-BN的质量分数为3%时,s-BN实现较优的解聚,形成尺度较小的h-BN并均匀分散分布于基体中,h-BN的内润滑效应对链段运动具有良好的促进作用,内润滑效应较优,因此 T_g 较低。

3 结论

(1)s-BN可在挤出强拉伸流场下解组装,形成较小尺度的h-BN,与较大尺度的h-BN形成多尺度协同桥接结构,提高取向二维导热通路密度。

(2)h-BN兼具异相成核与内润滑作用,可调控PLA基体的结晶与流变行为。h-BN/s-BN质量配比为15:3时,样品的内润滑效应较优,黏度较低,结晶度和 T_g 较高。

(3)h-BN/s-BN质量配比为12:6时,复合材料的面内外导热系数的较优,分别为4.729 W/(m·K)和0.079 W/(m·K),分别比18:0样品(h-BN/s-BN质量配比为18:0)高18.0%和15.2%。

(4)12:6样品的拉伸弹性模量较优,为7348 MPa,比18:0样品高9.9%。各配比下的复合材料的拉伸强度和冲击强度无显著差异。

参考文献

- [1] HUANG C L, QIAN X, YANG R G. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering:R:Reports, 2018, 132:1-22.
- [2] HAMAD K, KASEEM M, AYYOUB M, et al. Polylactic acid blends: The future of green, light and tough[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 85:83-127.
- [3] GUERRA V, WAN C Y, MCNALLY T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. Progress in Materials Science, 2019, 100:170-186.
- [4] 王策, 陈兴刚, 李青芳, 等. 球形氮化硼的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2018, 54(1):7-11.
WANG Ce, CHEN Xinggang, LI Qingfang, et al. Research progress of spherical boron nitride[J]. China Ceramics, 2018, 54(1): 7-11.
- [5] 胡清华. 高导热球形氮化硼复合环氧树脂制备方法及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2022.

- HU Qinghua. Study on preparation and properties of spherical boron nitride composite epoxy resin with high thermal conductivity [D]. Chongqing:Chongqing University, 2022.
- [6] MOSANENZADEH S G, KHALID S, CUI Y, et al. High thermally conductive PLA based composites with tailored hybrid network of hexagonal boron nitride and graphene nanoplatelets[J]. Polymer Composites, 2016, 37(7):2 196–2 205.
- [7] 崔雯琦, 杨曙光, 李红周, 等. 聚乙二醇高导热定形相变复合材料的制备及其性能研究[J]. 化工学报, 2022, 73(12):5 660–5 671.
- CUI Wenqi, YANG Shuguang, LI Hongzhou, et al. Preparation of highly thermally conductive and shape-stabilized polyethylene glycol-based phase change material[J]. CIESC Journal, 2022, 73(12):5 660–5 671.
- [8] 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(4): 1 283–1 293.
- [9] GAO Z L, WANG Y D, ZHANG B G, et al. Enhanced thermal conductivity of high-density polyethylene composites with hybrid fillers of flaky and spherical boron nitride particles[J]. Polymers, 2024, 16(2). DOI:10.3390/POLYM16020268.
- [10] 吴唯, 刘建华, 刘江, 等. h-BN与 Al_2O_3 复配填充共聚甲醛导热材料的制备及性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2019, 45(3):419–423.
- WU Wei, LIU Jianhua, LIU Jiang, et al. Preparation and properties of thermally conductive co-POM materials filled with composite of h-BN and Al_2O_3 [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2019, 45(3):419–423.
- [11] LI Y W, HUANG T Q, CHEN M, et al. Simultaneous exfoliation and functionalization of large-sized boron nitride nanosheets for enhanced thermal conductivity of polymer composite film[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442. DOI: 10.1016/J.CEJ.2022.136237.
- [12] 陈明华, 孟宏远, 李誉, 等. 聚合物基导热绝缘复合材料研究与应用进展[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(17):6 895–6 913.
- CHEN Minghua, MENG Hongyuan, LI Yu, et al. Research and application progress of polymer-based thermal-conductive electric-insulating composite materials[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(17):6 895–6 913.
- [13] XU B P, LIANG R F, XIAO S P, et al. Improving mixing by changing topology through intermeshed perturbation rings in a co-rotating non-twin screw channel[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2024, 33(2). DOI:10.1002/MATS.202470003.
- [14] Xu B, Wang M, He L, et al. Self-cleaning plasticizing venting and extruding apparatus by co-rotating non-twin multi-screws and method thereof:US201113703894 [P]. 2015-11-03.
- [15] 钟景浚, 余汉文, 郭文帅, 等. 差速非对称双螺杆挤出制备高性能HDPE/h-BN导热复合材料[J]. 塑料工业, 2024, 52(4): 104–109, 164.
- ZHONG Jingjun, SHE Hanwen, GUO Wenshui, et al. Preparation of HDPE/h-BN thermally conductive composites with high performances via non-twin screw extruder[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(4):104–109, 164.
- [16] TAN L C, ZHONG J J, GUO W S, et al. A novel melt extrusion method for efficient and large-scale *in-situ* exfoliation of boron nitride to prepare high performance thermal conductive polymer composite[J]. Polymer, 2024, 315. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127809.
- [17] TANG C C, BANDO Y, HUANG Y, et al. Synthetic routes and formation mechanisms of spherical boron nitride nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(22):3 653–3 661.
- [18] 朱金萍, 刘海, 梁永岳, 等. 基于混沌场与超临界流体挤出的PBAT/EG及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5):69–76.
- ZHU Jinping, LIU Hai, LIANG Yongyue, et al. PBAT/EG composites based on chaotic field and supercritical fluid extrusion and their properties[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5):69–76.
- [19] TAN L C, ZHU J P, HUANG H R, et al. Efficient and scalable *in situ* exfoliation of expanded graphite for preparation of multifunctional polybutylene adipate terephthalate nanocomposite[J]. Polymer Composites, 2026, 47(3):2 430–2 443.
- [20] TAN L C, GUO W S, GAO Q, et al. A novel method and equipment for manufacturing high-performance fiber-reinforced polymer composite based on chaotic mixing and stretching force field[J]. Polymer Composites, 2025, 46(7):6 536–6 552.
- [21] HU Y F, ZHOU X J, NI S H, et al. Spherical boron nitride/silicone rubber composite with high isotropic thermal conductivity via pre-constructing thermally conductive networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(38). DOI:10.1002/APP.52901.
- [22] 高建, 袁正凯, 虞锦洪, 等. 氯化硼纳米片/环氧树脂复合材料的制备与热性能研究[J]. 绝缘材料, 2014, 47(2):19–24.
- GAO Jian, YUAN Zhengkai, YU Jinhong, et al. Preparation and thermal properties study of boron nitride/epoxy resin composite [J]. Insulating Materials, 2014, 47(2):19–24.
- [23] 秦彤, 姜宏川, 张宇, 等. 球形氮化硼填充聚酰胺12T导热复合材料的制备、性能与应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(7):32–37.
- QIN Tong, LOU Hongchuan, ZHANG Yu, et al. Preparation, properties and applications of spherical boron nitride filled polyamide 12T thermally conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7):32–37.