

· 综述 ·

高填充高分子复合材料成型加工与结构调控研究进展

叶丽军* 沈洁清 陶莹 洪佳晖 李勇进*

(杭州师范大学材料与化学化工学院 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 311121)

摘要 高填充高分子复合材料在电子封装、生物医学等领域具有广阔应用前景. 功能填料的引入能够显著提升高分子材料的导电性、导热性、阻燃性及电磁屏蔽等性能, 但高含量填料往往会降低复合材料的力学性能和加工性能. 本文综述了高填充高分子复合材料在热塑性加工与结构调控方面的研究进展, 重点讨论了填料堆积密度的调控及其对成型加工的影响、热塑性加工条件下的填料网络设计, 以及可逆动态化学键在基体黏度调控中的应用. 同时, 阐述了热塑性高分子复合材料成型加工过程中的结构演变及其调控方法, 旨在为高填充复合材料的加工工艺优化和性能提升提供理论指导.

关键词 高填充高分子复合材料, 成型加工, 功能填料网络, 堆积密度, 黏度调控

引用: 叶丽军, 沈洁清, 陶莹, 洪佳晖, 李勇进. 高填充高分子复合材料成型加工与结构调控研究进展. 高分子学报, 2025, 56(12), 2139–2158

Citation: Ye, L. J.; Shen, J. Q.; Tao, Y.; Hong, J. H.; Li, Y. J. Research progress on processing and structural regulation of high-filled polymer composites. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(12), 2139–2158

高分子复合材料(填充型高分子材料)因其质量轻、易加工和耐腐蚀等特点, 在航空航天、轨道交通和电子封装等领域具有重要的应用前景. 通过熔融共混等方式将功能填料引入高分子基体, 是实现材料功能化改性最简单高效的手段. 高填充高分子复合材料在电子封装(如热管理材料、电磁屏蔽材料)、生物医学(如牙齿修复材料)、阻燃材料、磁性材料等领域具有广泛的应用^[1-3]. 碳纳米管(CNTs)、石墨(FG)和氮化硼(BN)等功能填料的引入, 使得高分子材料的力学强度、导热/导电性能、介电性能、阻隔性能、阻燃性能和电磁屏蔽(吸收)效能等得到显著提升. 然而, 这些功能填料的引入在提升高分子材料刚性(拉伸模量和弯曲模量等)的同时, 往往导致材料韧性(冲击强度和断裂伸长率等)显著下降. 更为关键的是, 为获得优异的导热、阻燃和磁性等性能, 复合材料通常需添加高质量分数(>50%)

的功能填料, 而高填充量会显著降低高分子复合材料的加工性能, 从而影响其高效制备与实际应用^[2,4].

熔融加工(密炼共混、模压成型、挤出成型和注塑成型等)是高分子材料最常用的成型加工手段. 高分子复合材料的熔体加工黏度不仅取决于功能填料的填充量, 同时也受填料尺寸及分布、形状(长径比)、表面化学与结构(粗糙度), 以及聚合物基体黏度等关键因素的影响. 近年来, 研究人员发展了通过填料尺寸/形状复配优化以提高填料堆积密度、通过网络结构设计以降低填料含量、利用可逆动态化学键调节聚合物基体黏度等策略, 实现高填充高分子复合材料加工性能与综合性能的协同提升.

相比一维线/棒状、二维片/碟状等结构不对称填料, 零维球形填料可获得更高的无规堆积密度, 因而相同填充量下, 复合体系具有更好的加

高分子复合材料与自修复材料专辑; 2025-08-29收稿, 2025-09-26录用, 2025-11-27网络出版; 国家自然科学基金(基金号 U21A20148, 52303079)和浙江省科技厅“尖兵”研发攻关计划(基金号 2024C01047)资助.

* 通信联系人, E-mail: yelij@hznu.edu.cn; yongjin-li@hznu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25209; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7475

工流动性^[2]. 小尺寸填料可以填充于大尺寸填料密堆积结构的间隙, 进一步提高堆积密度. 因而, 填料尺寸分布调节及不同形状填料复配策略, 常被应用于优化高填充高分子复合材料的加工性能. 同时, 功能填料网络设计与构筑也是实现高分子复合材料成型加工与综合性能协同提升的重要手段. 例如, 隔离网络结构和双逾渗结构等可降低复合材料中功能填料形成三维网络的逾渗阈值(降低填充量), 被广泛应用于高性能(高导热、电磁屏蔽等)高分子复合材料的制备^[3]. 此外, Diels-Alder等可逆动态反应也被应用于聚合物基体黏度的可控调节, 在高填充高分子复合材料高效成型加工中展现出巨大潜力^[6].

在 高 分 子 复 合 材 料 的 熔 融 加 工 过 程 中, 快 速 大 形 变 剪 切 流 场 会 显 著 影 响 功 能 填 料 网 络 结 构, 导 致 几 何 结 构 不 对 称 填 料, 如 CNTs、碳 纤 维 (CF)、BN、蒙 脱 土 (MMT) 等, 发 生 取 向、原 位 剥 离 及 填 料 网 络 结 构 不 均 一 性 等 变 化^[7-9]. 本 综 述 聚 焦 于 高 填 充 高 分 子 复 合 材 料 的 热 塑 性 加 工 及 结 构 调 控. 首 先, 从 填 料 堆 积 密 度 入 手, 分 析 其 对 复 合 材 料 加 工 性 能 的 影 响, 其 次, 基 于 热 塑 性 加 工 工 艺, 讨 论 成 型 加 工 过 程 中 功 能 填 料 的 网 络 设 计; 然 后, 引 入 可 逆 动 态 化 学 键, 阐 述 其 在 基 体 黏 度 调 控 中 的 独 特 作 用. 在 此 基 础 上, 进 一 步 讨 论 高 分 子 复 合 材 料 成 型 加 工 过 程 中 的 结 构 演 变 及 其 调 控 方 法, 最 后 对 高 填 充 高 分 子 复 合 材 料 成 型 加 工 与 结 构 调 控 研 究 的 发 展 进 行 展 望.

1 填料堆积密度及其对高分子复合材料加工性能的影响

高 填 充 高 分 子 复 合 材 料 的 加 工 流 动 性 (熔 体 黏 度) 主 要 受 基 体 黏 度、填 料-基 体 相 互 作 用 和 填 料-填 料 相 互 作 用 的 影 响. 相 比 于 低 填 充 体 系, 高 填 充 体 系 中 填 料-填 料 相 互 作 用 占 主 导 地 位^[2]. 除 填 料 含 量 外, 堆 积 密 度 也 会 显 著 影 响 复 合 体 系 的 加 工 流 动 性. 相 比 棒 状 或 片 状 填 料, 球 形 填 料 密 堆 积 可 实 现 更 高 的 最 大 无 规 堆 积 密 度, 也 称 作 最 大 堆 积 分 数 (maximum packing fraction, ϕ_m). 因 此, 相 同 填 充 量 下, 球 形 填 料 复 合 体 系 具 有 更 低 的 加 工 黏 度. 高 填 充 高 分 子 复 合 体 系 的 相 对 黏 度 (η_r) 与 填 料 体 积 分 数 (ϕ) 之 间 的 关 系 可 用 公 式 (1) 表 达^[10]:

$$\eta_r = \left(\frac{\kappa\phi}{1 - \phi/\phi_m} \right) \quad (1)$$

式 中, κ 是 经 验 参 数. 可 以 发 现, 当 ϕ 趋 近 于 ϕ_m 时, 相 对 黏 度 趋 近 于 无 穷 大. 此 时, 填 料 形 成 无 规 密 堆 积 结 构, 导 致 复 合 体 系 的 流 动 性 被 完 全 抑 制 (jamming).

1.1 填料尺寸及分布

相 比 于 微 米 填 料, 纳 米 填 料 在 高 分 子 基 体 中 的 分 散 更 为 困 难, 这 主 要 是 由 于 其 超 高 的 比 表 面 积. 因 此, 纳 米 填 料 更 容 易 发 生 聚 集 而 形 成 三 维 连 续 网 络^[2]. 例 如, CNTs 通 常 在 5% 以 下 的 体 积 分 数 就 可 以 在 高 分 子 基 体 中 形 成 导 电 逾 渗 网 络^[11,12]. 这 种 聚 集 行 为 显 著 降 低 了 纳 米 填 料 的 最 大 堆 积 分 数, 导 致 纳 米 填 料 复 合 体 系 黏 度 急 剧 上 升, 难 以 实 现 高 填 充 量. 需 要 指 出 的 是, 这 种 填 料 在 高 分 子 颗 粒 间 聚 集 形 成 的 网 络 结 构 易 受 加 工 过 程 中 流 场 的 影 响. 高 剪 切 加 工 流 场 会 破 坏 原 有 填 料 网 络, 从 而 可 以 在 一 定 程 度 上 在 复 合 体 系 中 添 加 更 多 的 功 能 填 料. 此 外, 填 料 的 尺 寸 分 布 也 会 显 著 影 响 复 合 体 系 的 加 工 流 动 性^[13-15]. 相 比 于 单 分 散 尺 寸 填 料, 双 分 散 或 多 分 散 尺 寸 的 填 料 可 实 现 更 大 的 无 规 堆 积 分 数, 因 而 具 有 更 低 的 复 合 体 系 加 工 黏 度. 这 主 要 是 由 于 小 尺 寸 填 料 能 够 填 充 于 大 尺 寸 填 料 堆 积 结 构 的 间 隙, 从 而 提 高 填 料 整 体 的 堆 积 分 数. 研 究 表 明, 当 球 形 填 料 尺 寸 比 大 于 7 (也 有 认 为 尺 寸 比 在 10 左 右^[16,17]) 时, 才 能 更 有 效 地 优 化 复 合 体 系 的 黏 度^[18,19]. 而 小 尺 寸 填 料 体 积 分 数 为 30% 左 右, 可 获 得 更 高 的 填 充 量 和 更 低 的 体 系 黏 度^[16,18,20].

Kauly 等^[21,22] 研 究 了 碳 酸 钙 (CaCO_3) 颗 粒 填 充 聚 二 甲 基 硅 氧 烷 复 合 体 系 的 加 工 黏 度. 研 究 发 现, 当 以 大 尺 寸 CaCO_3 颗 粒 为 主 体 时, 双 分 散 尺 寸 CaCO_3 填 充 体 系 的 黏 度 均 低 于 单 分 散 尺 寸 填 充 体 系. 而 且 只 有 在 填 料 总 体 积 分 数 大 于 40% 时, 不 同 尺 寸 分 布 CaCO_3 颗 粒 填 充 复 合 体 系 的 黏 度 差 异 才 会 显 现 出 来. Chen 等^[23] 利 用 双 分 散 尺 寸 氧 化 铝 (Al_2O_3) 颗 粒 填 充 环 氧 树 脂 体 系, 实 现 了 复 合 体 系 低 黏 度 和 高 导 热 率 的 协 同. 当 Al_2O_3 颗 粒 的 体 积 分 数 为 50% (80% 30 μm 和 20% 5 μm Al_2O_3 混 合) 时, 复 合 体 系 的 导 热 率 达 1.36 W/(m·K), 黏 度 仅 为 21.8 Pa·s. 对 于 热 塑 性 高 填 充 高 分 子 复 合 体 系, Mayudenne 等^[15] 研 究 了 磨 碎 的 橡 胶 颗 粒 填 充 低 密 度 聚 乙 烯 (LDPE) 复 合 体 系 的 熔 体 黏 度, 其 中 橡 胶 颗 粒 的 尺 寸 比 为 4.6. 研 究 发 现, 当 橡 胶 颗 粒 体 积 分 数 低 于 0.4 时, 大 尺 寸 与 小 尺 寸 颗 粒 之 间 的 组 成 比 例 对 复 合 体 系 的 熔 体 黏 度 影 响 不

大;反之,复合体系的黏度对橡胶颗粒组成表现出显著的依赖性.当橡胶颗粒体积分数为0.5,复合体系在粗橡胶颗粒含量为0.8时获得最小的黏度.此外,Pishivaei等^[14]的研究表明,当聚苯乙烯(PS)乳胶颗粒体积分数小于0.2时,体系的黏度不受其尺寸分布的影响,与Metzner等^[13]的预测一致.这一现象可归因于在较低填料分数下,填料-填料相互较弱,体系黏度主要由基体主导;而在高填充条件下,填料-填料相互作用增强,成为影响体系黏度的主要因素.

1.2 填料形状

不同形状填料的堆积分数存在显著差别.例如,单分散球形填料的理论最大堆积分数为0.64^[2].通过双分散或多分散尺寸的球形填料混合,可以获得更高的最大堆积分数,如图1(a)所示^[23,24].相比之下,一维和二维填料的堆积分

数则小得多^[25].研究表明,随着填料长径比(p)的增加,其最大堆积分数下降,复合体系的黏度上升,如图1(b)所示^[26].因此,一维填料越细长($p \gg 1$),或二维填料厚度越薄($p \ll 1$),最大堆积密度越小,因而在相同填料含量下复合体系的黏度越高.这也是CNTs或石墨烯等结构不对称填料,相比于炭黑(CB)具有更小逾渗阈值的内在原因.

对于导热、电磁屏蔽、阻燃等功能性高分子复合材料,通常需要高填充量才能获得良好的性能^[3,5].相比 Al_2O_3 等球形填料,CF、FG和BN等结构不对称填料更容易形成三维填料网络,但相同含量下复合体系的黏度增加.而将棒状或片状填料与球形填料混杂填充,可以实现复合体系加工黏度和导热/电磁屏蔽等性能的高效协同^[27-29].Lee等^[25]研究发现氮化铝(AlN)颗粒(直径约为4 μm)与硅灰石晶须(直径约2 μm ,长径比约15.5)在体积比为70:30时,可获得最大理论无规堆积密度.而当AlN颗粒直径大于晶须长度时,在体积比为83.5:16.5时可获得最大理论堆积密度.如前述所言,相同填料含量下更大的填料堆积密度可降低复合体系的加工黏度.Hu等^[27]在40% Al_2O_3 颗粒填充环氧树脂复合体系中添加体积分数0.5%银纳米线,在保持复合体系低粘度(55.6 Pa·s)的同时,使得导热率提升了106.5%(1.602 W/(m·K)).Lim等^[28]证实 Al_2O_3 颗粒与BN片混杂填充环氧树脂可协同优化复合体系黏度和导热性能.当 Al_2O_3 和BN质量分数分别为30 wt%和40 wt%时,复合材料的导热率达到2.47 W/(m·K),且其黏度低于仅添加50% BN的复合体系.

1.3 表面化学与结构

研究表明,填料的表面化学和结构也会显著影响复合体系的加工流动性.如前述所言,纳米填料因其比表面积较大,容易在聚合物基体中发生团聚.通过表面化学改性,可以显著提升纳米粒子在聚合物基体中的分散状态,从而提高填料的堆积分数.Yu等^[30]利用硅烷偶联剂对AlN微米颗粒(约6 μm)进行化学修饰,并研究了不同表面化学修饰AlN颗粒填充环氧树脂复合体系黏度的差异.研究发现,当采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(KH-550)或 N - β -氨乙基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷(KH-792)修饰AlN颗粒时,复合体系黏度上升;而采用 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷

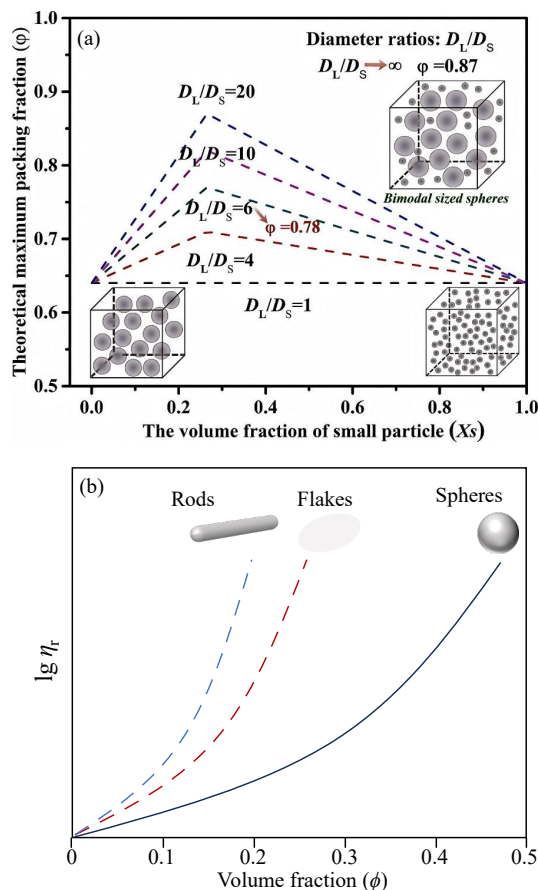


Fig. 1 (a) Theoretical maximum packing of binary spherical Al_2O_3 particles as a function of filler volume fraction (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright (2019) Elsevier Ltd.); (b) Schematic illustration of relations between η_r and ϕ for polymer composites with fillers of various geometries.

(KH-560)修饰 AlN 颗粒时, 复合体系黏度下降, 这主要是因为 KH-560 能够在 AlN 表面形成有效的包覆层, 提高了其在环氧基体中的分散; 而 KH-550 和 KH-792 对 AlN 的包覆效果则不佳. Trinidad 等^[31]利用十二烷基硫酸钠修饰石墨烯纳米片, 实现环氧树脂复合体系的黏度降低. Jung 等^[32]利用苯甲醇与 BN 之间的 π - π 堆积相互作用实现非共价修饰, 同样降低复合体系的黏度.

值得注意的是, 当填料-基体相互作用很强时, 并不利于复合体系的黏度的降低. 例如, Li 等^[33]研究发现不同硅烷偶联剂修饰二氧化硅 (SiO_2) 纳米颗粒均可提高其在环氧树脂中的分散性并降低复合体系的黏度. 其中, 苯基三甲氧基硅烷修饰 SiO_2 颗粒在环氧树脂中的分散性最佳, 但其复合体系黏度高于 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷修饰 SiO_2 颗粒填充体系. 这一方面源于 SiO_2 纳米颗粒分散性提高所带来的比表面积显著增加, 另一方面则归因于填料-基相互作用的进一步增强. 而当填料-基体相互作用较弱时, 即使填料的分散性得到提高, 也不利于复合体系黏度的降低. 相比之下, 甲基三甲氧基硅烷修饰 SiO_2 颗粒填充环氧树脂体系黏度最高. Guo 等^[34,35]研究发现烷基链修饰 SiO_2 纳米颗粒填充环氧树脂复合体系的黏度随着烷基链长度的增加而增加.

对于热塑性高分子复合材料, Qadeer 等^[36]研究了不同硅烷偶联剂修饰钐钴磁铁 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) 颗粒对填充尼龙 12 复合体系熔体黏度的影响. 研究发现, 填料体积分数为 60% 时, 含环氧丙氧基和氨基的硅烷修饰 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 颗粒填充体系熔体黏度下降, 而烷基修饰颗粒填充体系黏度相比未修饰颗粒填充体系变化不大, 这主要归因于填料-基体界面相互作用的差异. Cao 等^[37]合成氟化聚甲基丙烯酸甲酯作为流动改性剂, 显著降低了超高填充线性低密度聚乙烯/氢氧化镁 (80 wt%) 复合材料的加工黏度, 这主要归因于氟化改性剂聚集于填料-基体界面引起的填料分散性提升以及基体分子链间缠结减弱.

综上所述, 通过表面改性剂化学修饰, 可有效提升填料在基体中的分散程度, 即提高填料堆积分数, 降低复合材料的加工黏度. 但是需要合理优化填料-填料和填料-基体相互作用, 才能实现复合体系加工流动性和综合性能的良好协同.

总之, 尽管高填充复合体系中填料-填料相互作用占主导, 但填料-基体相互作用也不容忽视. 此外, 填料表面粗糙度上升, 也会增强高分子在填料表面的吸附, 以及填料之间的摩擦等而使得复合体系的黏度提高. Tanner 等^[38]研究发现, 在相同体积分数 (50%) 条件下, 与光滑 PS 微球 (80 μm) 填充体系相比, 当采用表面粗糙度比 (平均粗糙度与粒径之比) 为 5.1% 的 PS 微球填充硅油时, 其在剪切速率 1 s^{-1} 下的剪切黏度提高了约 50%. Hoyle 等^[39]研究发现相较于光滑颗粒填充体系, HG μS 粗糙度比为 4.4% 时, 在体积分数为 30% 填充硅油体系中剪切黏度 (0.47 s^{-1}) 提高 272%. More 等^[40]研究表明, 颗粒表面粗糙度的增加会使高填充体系发生剪切增稠 (shear thickening) 的应变速率和填料体积分数下降.

2 基于热塑性加工的高分子复合材料填料网络结构设计

如前述所言, 高分子复合材料的熔融加工性能 (黏度) 与填料的填充量紧密相关. 相比微米级填料, 纳米级填料由于具有更高的比表面积, 对复合体系熔融黏度的提升更为显著. 因此, 在熔融共混条件下, 纳米填料的添加量往往受到体系加工流动性急剧下降的限制. 通过体积排斥构筑隔离结构填料网络, 可以在适当降低填料含量的条件下, 使复合材料获得优异的导热性能、电磁屏蔽效能等^[5]. 通过构筑双逾渗结构, 可利用填料在多组分高分子基体中的选择性迁移与空间分布, 实现功能填料在相界面或某一高分子组分中的高效富集和网络构筑. 此外, 利用毛细管力等相互作用, 亦可实现多组分高分子基体中功能填料从无规分散到高效富集与网络构筑, 从而降低功能填料的填充量.

2.1 隔离网络结构

在复合体系中引入惰性填料 (如碳酸钙颗粒等), 可通过填料之间的体积排斥效应 (volume extrusion effect) 实现功能填料网络的高效构筑, 降低填料形成三维网络的逾渗阈值^[41-43]. 隔离网络 (segregated network) 结构主要通过功能性填料与高分子固体颗粒 (粉末) 混合后, 经高温模压或固相模压成型制得^[11,44-46]. 该方法充分利用高分子颗粒自身的体积排斥作用, 使功能填料选择性分布于高分子颗粒间隙, 而非

在 高 分 子 基 体 中 无 规 分 布, 从 而 降 低 填 料 形 成 三 维 网 络 的 逾 渗 阈 值^[47~50]. 该 方 法 主 要 利 用 物 理 混 合 与 模 压 成 型 工 艺, 实 现 高 分 子 复 合 材 料 的 高 效 制 备, 特 别 适 用 于 超 高 分 子 量 聚 乙 烯(UHMWPE) 等 熔 体 加 工 黏 度 高 的 高 分 子 材 料^[51]. 然 而, 由 于 功 能 填 料 分 布 于 初 始 高 分 子 颗 粒 之 间, 使 得 高 分 子 颗 粒 之 间 的 黏 结 性 弱, 导 致 复 合 材 料 力 学 性 能 不 佳^[44]. 同 时, 还 需 对 高 分 子 基 体 的 熔 体 流 动 性 进 行 调 控, 以 避 免 在 热 压 成 型 过 程 中 因 高 分 子 基 体 发 生 显 著 流 动 而 扰 乱 功 能 填 料 的 空 间 分 布, 破 坏 原 有 网 络 结 构^[51,52].

隔 离 网 络 结 构 在 导 电 高 分 子 复 合 材 料 的 制 备 中 有 着 广 泛 的 应 用^[44,51]. Zhang 等^[53]将 UHMWPE 粉 末 和 CB 物 理 混 合 后 在 190 °C 下 模 压 成 型, 制 备 隔 离 网 络 结 构 导 电 复 合 材 料. 研 究 发 现 少 量 CB (4 wt%) 即 可 在 复 合 材 料 中 形 成 导 电 网 络, 显

著 降 低 了 导 电 逾 渗 阈 值. 针 对 低 熔 体 黏 度 高 分 子 基 体 容 易 流 动 的 问 题, Yan 等^[54]采 用 固 相 模 压 成 型 工 艺 制 备 隔 离 网 络 结 构 的 PS/还 原 氧 化 石 墨 烯(rGO) 复 合 材 料, 如 图 2 所 示. 当 rGO 体 积 分 数 为 3.47%, 复 合 材 料 的 电 磁 屏 蔽 效 率 达 到 45.1 dB. 同 时 发 现 相 比 常 压(5 MPa) 条 件, 高 压(350 MPa) 固 相 模 压 制 得 的 复 合 材 料 的 力 学 强 度 提 升 了 15 倍. Wu 等^[55]利 用 类 似 固 相 模 压 技 术, 成 功 制 备 具 有 隔 离 网 络 结 构 的 聚 丙 烯(PP)/CNTs 复 合 材 料. 当 CNTs 质 量 分 数 为 5 wt%, 复 合 材 料 电 磁 屏 蔽 效 能 达 到 48.3 dB. Ren 等^[56]则 利 用 聚 乳 酸(PLA) 立 构 复 合 晶 体 与 聚 左 旋 乳 酸(PLLA) 均 质 晶 体 之 间 的 熔 点 差 异, 设 计 制 备 了 PLLA 包 覆 PLA 立 构 复 合 晶 的 核-壳 结 构 PLA 颗 粒, 并 实 现 了 具 有 隔 离 网 络 结 构 PLA/CNTs 复 合 材 料 的 注 塑 成 型.

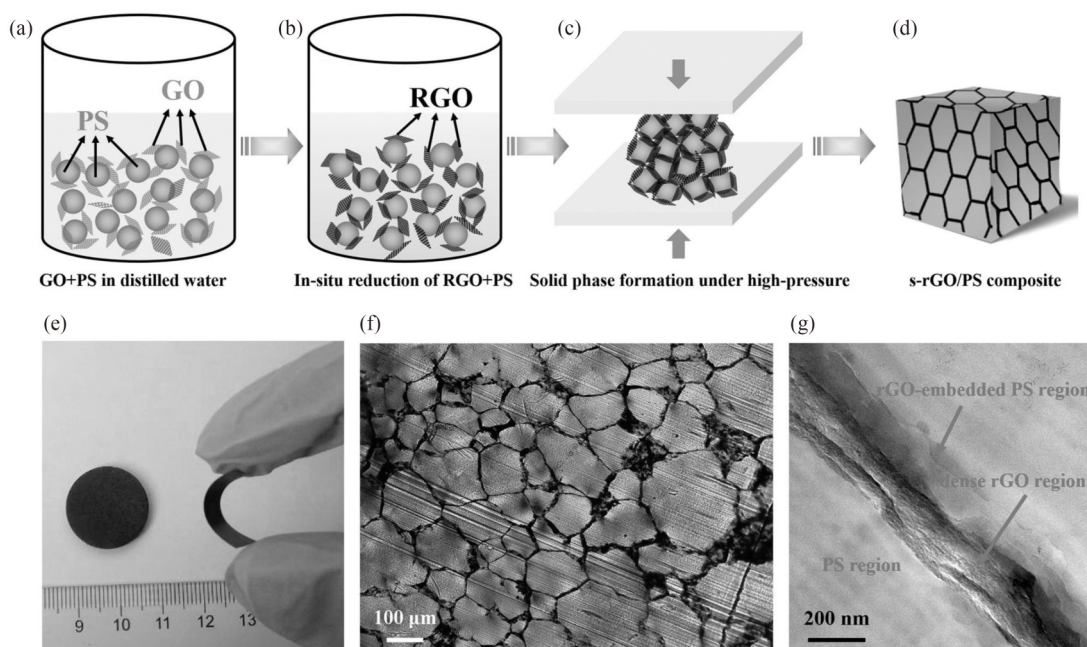


Fig. 2 (a-d) Schematic illustration of fabricating the segregated rGO/PS (s-rGO/PS) composites; (e) Optical photograph of the flexible s-rGO/PS thin film (20 μm in thickness); (f) Cross-sectional optical microscopy image of a s-rGO/PS composite with 0.14 vol% rGO; (g) TEM image of rGO layers between PS regions (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright (2015) Wiley-VCH).

在 导 热 高 分 子 复 合 材 料 方 面, He 等^[57]利 用 机 械 研 磨 将 PP 颗 粒 与 AlN 粉 末 物 理 混 合, 随 后 通 过 高 温 模 压 成 型 制 备 隔 离 网 络 结 构 复 合 材 料. 当 AlN 体 积 分 数 为 30% 时, 复 合 材 料 导 热 率 达 0.81 W/(m·K). Jiang 等^[58]结 合 静 电 组 装 与 化 学 交 联 技 术, 制 备 了 BN 包 覆 聚 苯 硫 醚(PPS) 的 核-壳 结 构 颗 粒, 并 通 过 热 压 成 型 得 到 隔 离 网 络 结 构

PPS/BN 复 合 材 料. 当 BN 体 积 分 数 为 40% 时, 复 合 材 料 的 导 热 率 提 升 至 4.15 W/(m·K), 相 比 于 相 同 BN 含 量 的 无 规 分 散 体 系, 导 热 率 提 高 了 1.69 倍.

Zhou 等^[59]利 用 商 业 化 冲 击 改 性 剂 Elvaloy 4170 对 聚 对 苯 二 甲 酸 丁 二 醇 酯(PBT) 与 膨 胀 石 墨(EG) 复 合 体 系 进 行 改 性. 具 体 做 法 是 先 将 EG 与

Elvaloy 4170 进行熔融共混, 再加入 PBT 固体颗粒, 并在低于 PBT 熔点温度下熔融共混, 制备具有隔离网络结构的复合材料. 当 EG 的体积分数为 30% 时, 复合材料的导热率达到 $17.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 该方法有效增强了复合体系的界面结合力, 同时避免了 PBT 熔融流动对 EG 空间分布的干扰. Feng 等^[60]则以醋酸乙烯酯-乙烯树脂(VAE707)为黏合剂制备了隔离网络结构 PP/FG 复合材料. 当 FG 体积分数为 21.2% 时, 复合材料导热率为 $5.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Li 等^[61]在制备隔离网络结构 PP/BN 复合材料时, 引入 VAE707 和 PP 纤维. 研究发现, 添加 6 wt% PP 纤维的复合体系, 其导热率、拉伸强度和断裂伸长率相较于未添加的复合体系分别提升了 244%、103% 和 133%.

综上所述, 隔离网络结构是一种基于传统熔融加工方法高效构筑功能填料网络的有效途径. 采用固相模压成型工艺, 可有效避免高分子颗粒在熔融流动过程中对填料网络结构造成的破坏. 而通过引入第二组分并利用其熔点差异, 不仅能够缓解上述流动问题, 还能增强高分子颗粒间的粘结性, 从而提升隔离网络结构复合材料的力学

性能.

2.2 双逾渗结构

双逾渗结构(double-percolated structures)是利用功能填料选择性分布于多组分高分子共混体系的相界面处或任意一相中, 实现填料的高效富集和网络构筑, 如图 3(a)和 3(b)所示, 从而降低填料形成连续三维网络的逾渗阈值^[62-64]. 填料的迁移与选择性分布被认为是热力学驱动的过程, 同时受到填料尺寸、形状及基体黏度等动力学因素的制约^[65-67]. SiO_2 、CNTs 和 CB 等纳米填料被广泛应用于双逾渗结构的构筑^[68-73], 但基于微米填料构筑双逾渗结构的文献报道尚不多见. Ye 等^[11]利用 CNTs 在乙烯-辛烯共聚物(POE)/聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯(PBAT)共混体系中的选择性分布, 获得了双逾渗网络结构的复合材料, 并结合选择性刻蚀去除 CNTs 分布的 PBAT 相和二次热压成型, 制得具有高度连续基体的类隔离网络结构 POE/CNTs 复合材料, 如图 3(c)所示, 使得材料的导电逾渗阈值显著降低.

一般情况下, 填料的选择性分布可以通过各组元间的界面张力计算润湿系数(wetting

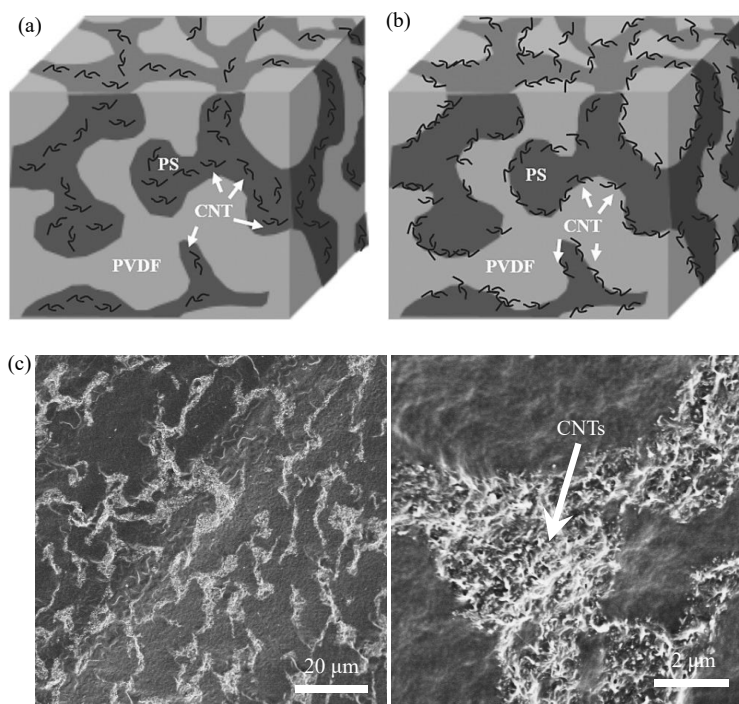


Fig. 3 Schematic illustration of double-percolated structures in PS/PVDF/CNTs composites. (a) Selective location of CNTs in the PS phase, and (b) interfacial assembly of surface-modified CNTs (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright (2020) Wiley-VCH). (c) SEM images of the cross-section of a segregated POE/CNTs composites with 4 wt% CNTs obtained by selectively removal the PBAT phase, followed by hot compression (Adapted with permission from Ref. [11]; Copyright (2022) Elsevier Ltd.).

coefficient)进行理论预测. Gödel等^[66]提出的“Slim-fast”理论则认为线/棒状一维填料比球状和片状填料更容易在聚合物基体中发生迁移,这主要是由于线/棒状填料在界面处的不稳定性所导致.相比之下,片状填料容易沿着界面取向而被限制于界面处,无法发生迁移. Huang等^[74]研究发现,即使在热力学上与聚己内酯(PCL)具有更高的相溶性,石墨烯也可以稳定存在于PCL和PLA两相界面处.因而,在石墨烯体积分数仅为0.53%时,材料的导热率高达1.28 W/(m·K).此外,填料尺寸也会影响其在聚合物基体的迁移行为. Jalali Dil等^[75]指出,与纳米颗粒相比, SiO₂微米颗粒的迁移受到显著抑制,其原因在于随着粒径增大,球形填料跨越相界面时排开前端高分子薄膜的过程(film draining)变得更加困难.

尽管大尺寸二维填料被认为难以在聚合物基体之间发生迁移,但基于FG和BN等微米级片状填料构筑双逾渗结构高分子复合材料,近年来已有文献报道. Elias等^[76]认为填料可以在多组分高分子体系的相区聚并过程中发生迁移. Guo等^[77]利用BN在聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混体系中构筑双逾渗结构,其中BN分布于PMMA相和界面处.研究发现大尺寸BN有助于其在低添加量下显著提升复合材料的导热性能,这主要是由于小尺寸BN诱导体系形成更精细的连续结构,显著增加了高分子组分相界面(比表面积),进而增大了界面热阻.

Liu等^[78]研究表明,FG在POE/PBAT共混体系中的空间分布依赖于熔融共混顺序,而这种由工艺顺序主导的分布特征削弱了其诱导体系形成双逾渗结构的能力.相比之下,CNTs能够自发地从POE相迁移至PBAT相,从而高效诱导双逾渗结构的形成.通过引入1 wt% CNTs,利用其在POE与PBAT相之间的自发迁移,可诱导复合体系构建由CNTs与FG混杂填充的双逾渗结构;进一步通过选择性刻蚀去除PBAT,获得了隔离结构的POE/CNTs/FG复合材料. Zhang等^[79]则是将氮化硼纳米片(BNNS)与苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)预共混后,再与PP进行复合.研究发现仅添加质量分数为3 wt%的BNNS,即可诱导SEBS形成高度连续相,复合体系导热率高达1.38 W/(m·K).上述2种构筑双逾渗结构的方法,均不依赖于大尺寸二维填料自身的迁

移.然而,将填料预分散于热力学相溶性更强的基体组分中,往往只能在基体组分比例接近时才能形成双逾渗结构.而利用填料从热力学相溶性弱组分向相溶性强组分的自发迁移,则可诱导基体组分比例不对称共混体系形成高度连续的双逾渗结构^[70,80].

此外,基体组分黏弹性也会影响复合体系中双逾渗结构的形成. Zhang等^[67]研究发现PLA/乙烯-丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯共聚物(EGMA)共混体系中, SiO₂纳米颗粒可以通过跨界面迁移聚集于EGMA相一侧界面处,也可以在相区聚并过程中发生迁移而聚集在EGMA相内部.然而,通过可控微交联调控EGMA在SiO₂颗粒表面的润湿行为,可使上述颗粒迁移过程得到抑制,最终使SiO₂纳米颗粒聚集在EGMA相表面,诱导体系中形成粒子桥接EGMA相区网络(particle-bridged domain network).更多关于基体组分黏弹性等动力学因素对功能填料在复合体系中的迁移过程及选择性空间分布的影响,建议进一步阅读Qi等^[65]、Zhang等^[81]和Banerjee等^[82]撰写的优秀综述文献.

2.3 其他结构

研究发现,在颗粒悬浮体系中加入第二组分液体,通过液桥(liquid bridge)所产生的毛细力能够诱导颗粒形成网络结构,这种体系被称为毛细管悬浮体系(capillary suspension)^[83].相比传统胶体凝胶(colloidal gel),该体系具有相对更低的凝胶化所需填料含量.根据第二组分液体在主体相对填料颗粒表面的接触角不同,毛细管悬浮体系可分为2种类型:当接触角小于90°时,即第二组分液体对颗粒具有更好的润湿性时,在相邻颗粒之间形成液桥连接(即钟摆态, pendular state);相反,当接触角大于90°时,颗粒会聚集在少量第二组分液滴周围,形成毛细态(capillary state).毛细管悬浮体系中的粒子网络形成机制主要归因于毛细吸引作用(capillary attraction):在毛细态下,这种吸引力来自界面自由能的降低^[84];而在钟摆态下,则源于颗粒之间液桥的负曲率效应^[85].值得注意的是,钟摆态形成颗粒网络通常比毛细态更加稳定^[86].相比球形颗粒,片状颗粒能够构筑更强的网络结构^[87].此外,毛细作用的强度可以通过调控第二组分液体含量^[88]、界面张力^[89],以及混合工艺^[85]等方式进行调节.

毛细管悬浮体系已应用于制备高导电印刷浆料、锂电池电极等^[90-92]. Schneider等^[91]研究发现,在含体积分数29%银颗粒(5~15 μm)的松油醇中添加体积分数5%蒸馏水,可以使银浆的屈服应力提升140倍,这主要归因于毛细管悬浮体系的形成.需要留意的是,蒸馏水在银表面的接触角为156°,因而该悬浮体系中颗粒之间的连接处于毛细状态,而非钟摆状态. Sun等^[92]利用离子液体在体积分数仅10%银纳米片的环氧树脂中形成颗粒间以钟摆状态连接的毛细管悬浮体系.当离子液体与银纳米片的体积比为0.03时,体系导电率从原来的 10^{-6} S/cm提升至 10^3 S/cm.

在热塑性高分子共混体系中,类似毛细管悬浮体系的填料网络尚不多见于文献报道. Malchev等^[93,94]在LDPE/玻璃纤维(GF)复合体系中引入少量PA6,利用GF和PA6之间的热力学相容性,在PE基体中形成PA6“焊接”的GF三维网络,如图4所示.由于PA6的熔点高,上述焊接结构显著提升了复合材料的耐热性能. Li等^[95,96]分别以LDPE、PP、PS和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物为基体,研究了PA6与不同基体间的界面张力和基体黏度对GF覆盖程度的影响.

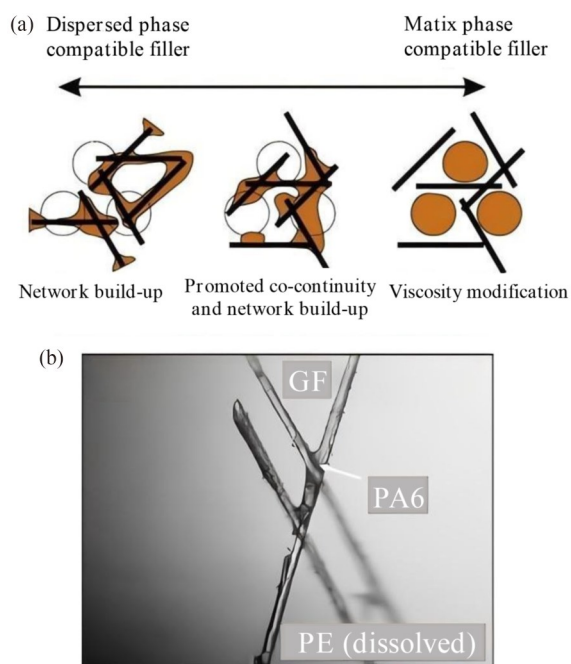


Fig. 4 (a) Schematic model of the fiber network at different interfacial characteristics of the fibers. (b) Photograph of GF welded by PA6 taken after selective extraction of the PE matrix in boiling decalin for several days (Reprinted with permission from Ref. [94]; Copyright (2010) Elsevier Ltd.).

Xiu等^[97]利用聚醚聚氨酯(PU)在PLA/CF复合体系中构筑PU焊接CF三维网络,发现该焊接网络结构协同提高了PLA复合材料的力学强度和韧性.

不难看出,上述焊接网络结构均建立在第二组分与填料之间具有更高热力学相容性的基础上,且均采用了长径比更高的一维棒状填料. Ye等^[98,99]在PLA/LDPE/BN复合体系中构筑了类似毛细管悬浮体系的填料网络,并通过第二组分可控微交联实现结构与性能优化.研究表明, BN与LDPE的良好相容性使其在较宽的基体组分比例范围内形成高度连续的三维网络^[98].当LDPE含量较低时, BN颗粒之间主要通过LDPE桥接形成网络;随着LDPE含量增加, LDPE相区聚并诱导体系形成双逾渗结构.通过微交联调控LDPE在BN表面的润湿性,可调节结构发生转变的组分比例区间^[99].当添加50 wt% BN时,该类似毛细管悬浮体系的复合材料导热率达 2.58 W/(m·K),高于双逾渗结构的 2.02 W/(m·K).

3 可逆动态反应在分子基体黏度调控中的应用

如前所述,通过填料堆积密度调控可降低高填充高分子复合体系的加工黏度,实现材料成型加工和性能提升的协同.同时,合理的结构设计以及成型加工工艺优化也可以在适当降低填料填充量的同时,获得具有良好综合性能的复合材料.而对于航空航天等应用领域,高填充策略依旧是高分子复合材料获得良好导热、阻燃、耐烧蚀以及尺寸稳定性(低膨胀率)等综合性能的重要手段^[100-102].因此,通过在高填充条件下基体黏度的有效控制,实现复合材料的高效成型加工,也具有非常重要的意义.

可逆动态化学反应被广泛应用于动态自修复高分子材料制备,以及高分子材料二次加工与回收等领域^[103-105].引入动态化学键可使传统永久交联的热固性高分子材料在保持优异力学性能的同时具备可逆加工与循环利用的特性^[106-110].例如, Montarnal等^[106]利用催化酯交换实现了环氧树脂在 240 °C下二次注塑成型. Wang等^[107]基于含甲酰基香兰素类单环氧化物和4,4'-亚甲基双环己胺原位席夫碱反应,制备了可二次加工的环氧树脂,并在温和酸性条件下实现完全降解. Liu

等^[111]则通过对苯二甲醛与双酚 A 二缩水甘油醚及固化剂(D230)构建了基于动态亚胺键的环氧树脂,实现了复合材料中碳纤维的无损回收.除环氧树脂体系外,动态反应也拓展至其他聚合物基体.例如,Röttger等^[112]通过硼酸酯接枝,使PS、HDPE等常见热塑性树脂通过酯交换形成动态交联,从而在加工性能与耐溶剂性之间实现了平衡;Yu等^[113]利用Diels-Alder反应制备了可逆交联的聚氨酯;Zhang等^[114]则利用C—C键的可逆均裂/自由基复合制备了具备拉伸强化能力的聚氨酯材料.总体而言,这些动态交联材料在室温下表现出类似永久交联网络固体的力学性能,而在高温下则可熔融加工.

中山大学Zhang课题组在可逆动态键构筑自修复高分子及其复合材料方面开展了系统性研究^[105,114-118].在高填充复合材料成型加工方面,Zhang课题组^[6]基于高分子基体黏度的调控,实现了超高填充高分子粘接磁性材料(polymer bonded magnets)高效熔融加工,如图5所示.研究发现,呋喃和双马来酰亚胺功能化侧基改性的羟基封端聚丁二烯(HTPB)共混体系在100℃时熔体黏度显著下降,这主要归因于共混体系中Diels-Alder逆反应的发生.在此基础上,结合马来酸酐表面修饰钕铁硼(NdFeB-M)颗粒以及

HTPB端基氟化处理(HTPB-F₃-DA),可在协同降低超高填充复合体系熔融加工黏度的同时,利用界面Diels-Alder反应获得良好填料-基体界面黏结,从而改善材料的力学性能,如图5(b)所示.结果显示,即使在90 wt% NdFeB-M颗粒填充条件下,HTPB-F₃-DA基体中的Diels-Alder反应仍能有效发挥作用,使复合体系在高温熔融注射成型过程中具有良好的流动性,同时兼具优异的磁性和力学性能以及自修复和循环再生特性.类似的,Zhang课题组^[119]利用Diels-Alder动态反应实现了四臂星型PCL齐聚物与微晶纤维素(MCC)复合体系的可逆交联.充分利用Diels-Alder逆反应显著提升了复合体系熔融加工的流动性,实现了65 wt% MCC填充PCL复合材料的注塑成型加工.

尽管可逆动态键在高填充高分子复合材料中的应用尚少,但其丰富的键合机制(如Diels-Alder反应、席夫碱反应、酯交换反应及多重氢键)为精准调控基体黏度提供了可行策略,展示出显著的应用潜力.然而,在高填充条件下,可逆动态反应的动力学及其对复合材料成型效率的作用机制仍需深入研究,以推动其在高性能导热复合材料制备中的应用.

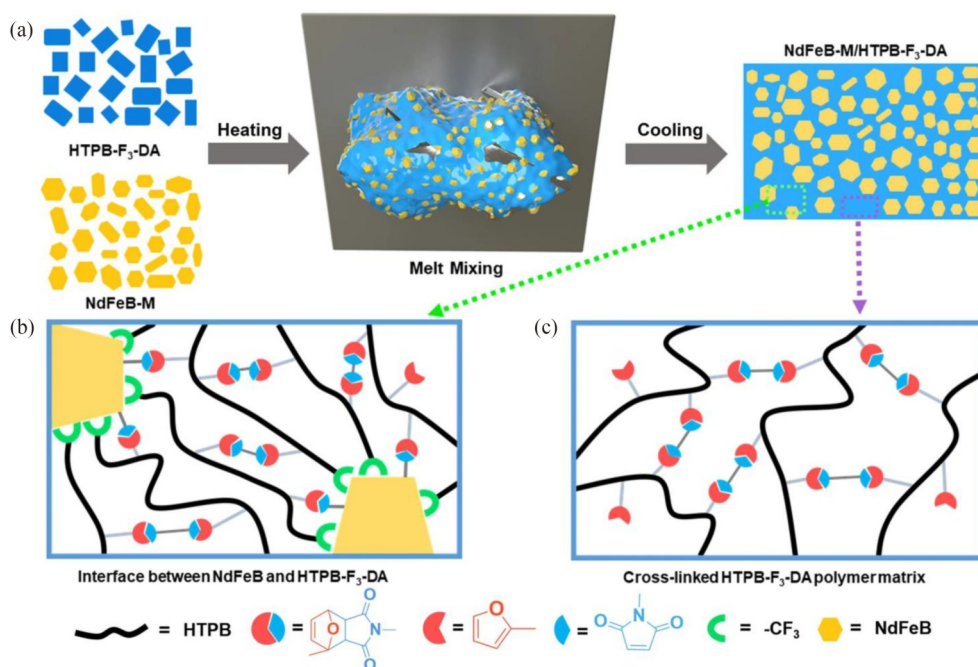


Fig. 5 (a) Schematic illustration of the preparation processes of NdFeB-M/HTPB-F₃-DA composite; (b) the interfacial interactions between NdFeB and HTPB-F₃-DA, and (c) the cross-linked HTPB-F₃-DA (Reprinted with permission from Ref. [6]; Copyright (2023) Springer Nature).

4 高分子复合材料加工过程中的结构变化与调控

如前所述, 熔融加工过程中快速、大形变的剪切流场会显著影响填料的取向、剥离及网络结构. 例如, Cao等^[9]研究发现, 在超高填充PP/FG (70 wt%)复合体系的注塑成型过程中, FG的取向及其网络结构在沿流场方向呈现不均一性, 使得注塑样品远端导热率高于近端(近注塑口端). 这主要归因于注塑流场的喷泉式流动以及高填充下复合体系熔体松弛过程减慢. Liu等^[120]研究发现, 当PA6/十八烷基铵交换MMT复合体系的填充量大于10 wt%时, 在双螺杆挤出过程中可以诱导MMT片层原位剥离. 相比于球形填料, 棒状或片状填料更容易形成三维互通网络, 但由于其结构特点, 往往使得棒状或片状填料易于在熔融加工过程中沿流场取向, 进而导致复合材料性能呈现各向异性. 而相比于微米填料, 薄层二维纳米填料具有更高的比表面积, 更容易通过相互交叠形成三维网络, 但也使其在分子基体中的分散更为困难.

4.1 取向调控与三维网络构筑

对于导热高分子复合材料而言, 材料沿厚度方向的垂直导热性能对其在换热管道等领域的应用至关重要. 针对不对称填料容易取向的问题, 近年来研究人员发展了基于电场/磁场、冰晶定向生长^[121~123], 以及取向翻转和3D打印等调控方法^[124,125], 也提出了基于填料混杂填充在复合材料熔融加工过程中原位调控不对称填料取向的策略^[126~128]. Uetani等^[121]利用静电植绒制备了高度取向的CF阵列用于制备导热复合材料. 在低填料含量下(13.2 wt%), 复合材料的垂直方向导热率高达23.3 W/(m·K). Ma等^[123]则利用冰晶定向生长法制备了CF阵列, 当CF体积分数为13%时, 复合材料的垂直方向导热率达到2.84 W/(m·K). 然而, 上述方法并不适用于传统高分子复合材料的连续化制备.

因此, 发展基于传统热塑性加工方法实现复合材料基体中不对称填料取向的原位调控具有非常重要的意义. 如前所述, 球形填料与棒状或片状填料混杂填充, 可以降低复合材料的熔体加工黏度^[25,28]. 同时, 球形和片状填料混杂填充还可以通过协同堆积调控片状填料取向. Jin等^[126]研

究发现利用导热率极低的HG μ S替换超高填充PA6/FG (70 wt%)复合体系中的部分FG (体积分数8%~12%), 会使材料水平方向的导热率下降, 而垂直水平方向的导热率不降反升. 这主要归因于高填充状态下球形HG μ S与片状FG之间的协同堆积, 抑制了FG在水平方向的取向排列, 降低了材料结构和性能的各向异性.

球形和片状填料混杂填充不仅能调控片状填料取向, 还可以通过填料之间的桥接作用, 协同提升复合材料在垂直方向的导热性能^[129~132]. Mum等^[127]利用球形和片状BN混杂填充制备各向同性导热复合材料. 当球/片填料质量比为1/1时, 体积分数为60% BN填充聚甲基硅氧烷复合材料垂直方向导热率为6.2 W/(m·K), 与水平方向导热率之间比值为0.75. Hong等^[129]研究了类球形AlN和片状BN混杂填充环氧树脂复合材料的结构和导热性能. 研究发现, 填料尺寸和体积比接近时, 体积分数为80%的超高填充复合材料的导热率达到最高. 他们认为在该条件下, 2种填料可以相互填充间隙形成最优堆积结构, 如图6所示, 使得填料之间接触面积优化而获得更高的导热性能. Liu等^[128]研究了球形石墨(SG)和片状FG混杂填充PP复合体系的结构和导热性能. 利用小角X射线散射, 观察到了混杂填充复合材料中片状FG取向程度显著降低. 他们认为SG对FG的桥接作用和取向调控, 协同提升了复合材料的导热性能. Cao等^[133]在球形Al₂O₃和FG混杂填充PP复合体系中也得到了类似的结论.

4.2 原位剥离与成型加工一体化

薄层二维纳米填料(石墨烯、BNNS等)具有优异的导电和导热等性能, 但由于极高的比表面积使其面临在分子基体中易团聚以及复合体系加工黏度高等问题. 为解决上述这些问题, Liu等^[134]利用静电相互作用制备了石墨烯包覆HG μ S颗粒. 研究发现, 仅添加质量分数1 wt% (石墨烯含量为0.09 wt%)即可使环氧树脂基复合材料的导热率达到5.1 W/(m·K). Wang等^[135]利用静电作用制备了BNNS包覆PS颗粒, 并用于制备具有隔离网络结构的PS/BNNS复合材料. 当BNNS体积分数为13.4%时, 复合材料导热率达到8.0 W/(m·K). Wu等^[136]则利用流化床气相沉积法在球形Al₂O₃表面可控生长石墨烯, 并通过多尺

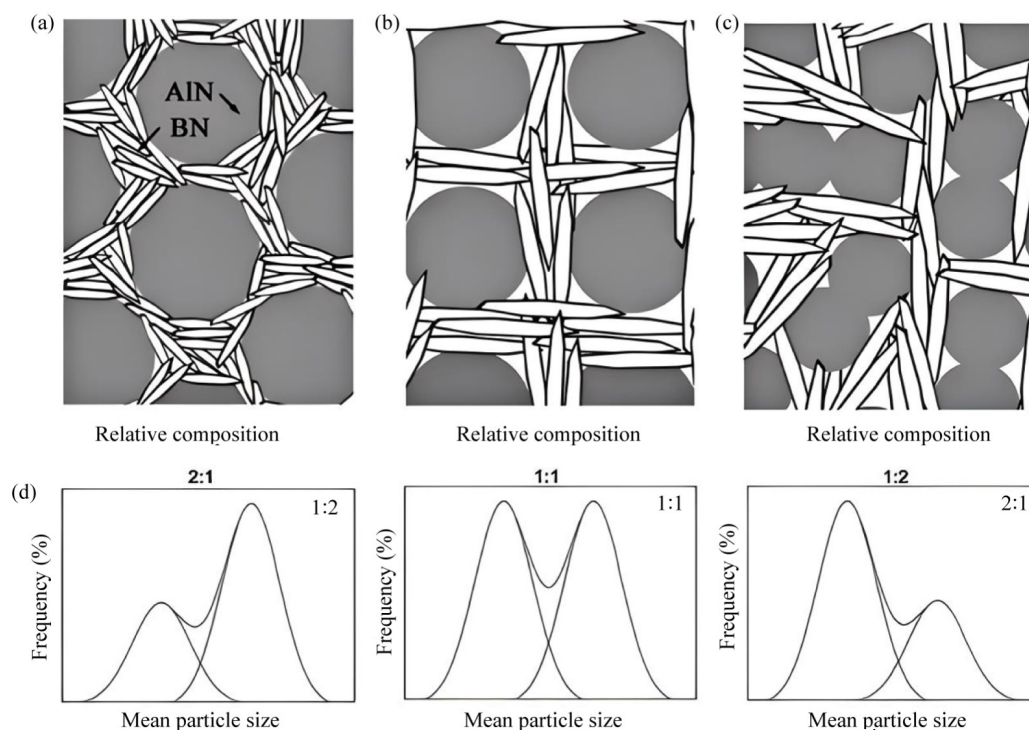


Fig. 6 (a–c) Schematic illustration of packing structures of AlN and BN with varying composition and size ratios, and (d) the bimodal distribution characteristics (Reprinted with permission from Ref. [129]; Copyright (2012) Elsevier Ltd.).

寸分布的石墨烯包覆 Al_2O_3 复配获得了超过 95.3% 的堆积密度, 所得复合材料的导热率达到 $6.44 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

Hong 等^[42]研究发现, FG 与 $\text{HG}\mu\text{S}$ 混杂填充不仅可以调控片状 FG 的水平排列取向, 还可以在熔融加工剪切作用下诱导 FG 原位剥离. 这主要归因于填料紧密堆积状态下球形 $\text{HG}\mu\text{S}$ 和片状 FG 之间的摩擦作用显著增强. 结果显示, 当 $\text{HG}\mu\text{S}$ 和 FG 体积分数分别为 50% 和 30% 时, 复合材料的水平方向和垂直方向导热率分别为 20.54 和 $6.55 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 电磁屏蔽效能达到 69 dB/mm, 而密度仅为 $1.15 \text{ g}/\text{cm}^3$. 此外, 复合材料发生导电逾渗后的导电率, 相比未发生剥离的复合体提升了近一个数量级, 这主要归因于 FG 原位剥离形成了更加致密的三维贯通导电网络. 扫描电镜微观形貌和广角 X 射线衍射结果, 均证实了 FG 发生的原位剥离.

Ye 等^[8]探究了 $\text{HG}\mu\text{S}$ 和 FG 体积比和尺寸比 (SDR) 对 PPS 基体中 FG 原位剥离及复合材料导热性能的影响, 如图 7 所示. 结果表明, 随着 $\text{HG}\mu\text{S}/\text{FG}$ 体积比增加, FG 的原位剥离程度提高. 尽管 $\text{HG}\mu\text{S}$ 和 FG 的尺寸比对 FG 的剥离程度影响不大, 但 $\text{HG}\mu\text{S}$ 尺寸的增大(比表面积减小),

有助于提升 FG 的路径浓度, 从而获得更高的导热性能和更低的导电逾渗阈值. 相比于传统“先剥离, 后复合”的材料制备方法, 利用球形和片状填料混杂填充诱导片状填料原位剥离的策略, 有望实现复合材料“剥离-成型加工一体化”制备. 此外, 利用球形和片状填料之间的密度差异, 可以实现剥离片层填料与球形填料的分离, 可望为薄层二维纳米填料及其高填充高分子复合材料制备提供新途径.

5 结论与展望

综上所述, 高填充高分子复合材料在电子封装、生物医药等领域具有重要应用潜力. 尽管高添加量的功能填料引入提升材料的导电性、导热性、阻燃性和电磁屏蔽性能等, 但同时导致材料力学性能和加工性能的下降. 通过填料尺寸、形状复配, 优化堆积密度, 或通过填料网络设计以适当降低填充量, 或利用可逆动态化学键调节高分子基体黏度等, 均可实现高填充高分子复合材料成型加工和导热、电磁屏蔽等综合性能的协同提升. 与此同时, 熔融加工过程中的快速大形变剪切流场会对复合材料的填料取向、剥离和网络结构产生重要影响. 球形填料与片状填料复配,

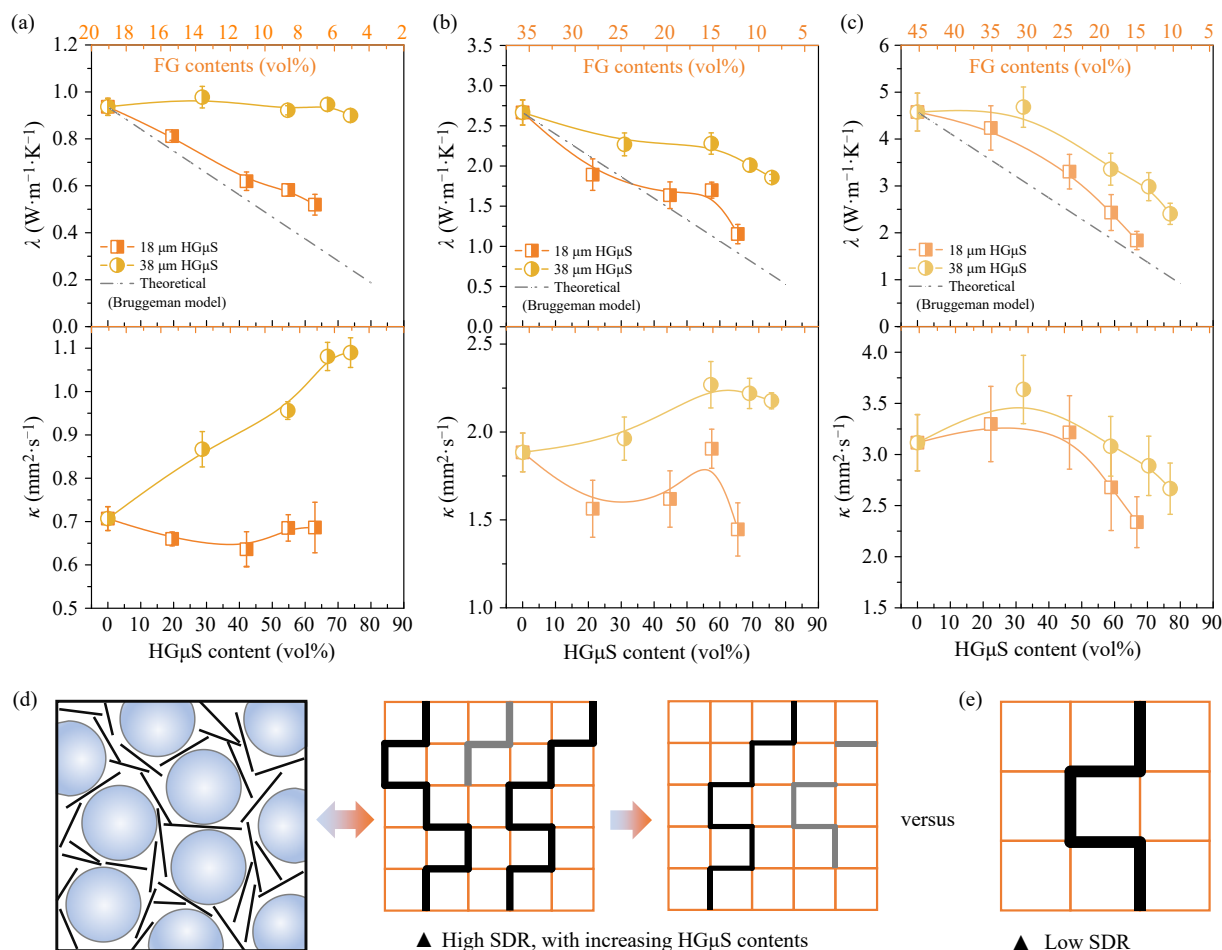


Fig. 7 The variations of thermal conductivity (λ) and diffusivity (κ) of polymer composites with initial FG contents of (a) 30 wt% (19.2 vol%), (b) 50 wt% (35.7 vol%) and (c) 60 wt% (45.4 vol%) upon adding HG μ S. Schematic illustration of the simplified equivalent thermal transport pathways of (d) high SDR and (e) low SDR (Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright (2025) Elsevier Ltd.).

不仅可以实现复合材料熔融加工过程中片状填料取向的原位调控,还可以在剪切应力诱导下促使片状填料发生原位剥离,有望实现高填充高分子复合材料“剥离—成型加工一体化”制备.尽管近年来研究人员在高填充高分子复合材料成型加工和结构调控方面取得许多进展,但仍然还存在以下一些问题与不足之处.

(1) 通过调控球形填料粒径分布可优化堆积结构,实现高填充复合材料加工性与导热性能的协同提升.片状填料堆积密度较低,但与球形填料复配可提高其堆积密度,并降低体系黏度.然而,复配比例与尺寸比等关键参数对加工黏度和导热性能等的影响机制仍缺乏系统指导,亟需结合多尺度模拟与实验深入揭示其调控规律.

(2) 毛细管作用诱导填料聚集的思路为多相多组分高分子复合材料功能网络的构筑提供了新

路径.液态金属兼具优异的导电、导热及流动性,有望作为第二组分引入,促进填料网络形成并实现网络桥接增强,同时兼顾加工性与力学性能.然而,液态金属的高表面能导致复合体系组分界面张力调控困难,如何实现填料网络的高效与稳固构筑仍是亟待解决的核心问题.

(3) 可逆动态化学键的引入为超高填充复合材料的加工开辟了新思路,其可调控黏度特性有望突破传统加工瓶颈.然而,在超高填充条件下,动态化学反应的动力学行为及其对成型效率的作用机制尚未明晰,未来需结合实验与理论系统揭示其调控规律,以推动该策略在高性能复合材料制备中的应用.

(4) 球/片填料密堆积诱导熔融加工过程中片状填料的原位剥离,有望实现高填充高分子复合材料“剥离—成型加工一体化”制备.然而,球/

片填料的复配比例、尺寸比与模量比,以及高分子基体黏度和熔融加工条件等因素,都会对片状填料的原位剥离行为产生重要影响,其作用规律与调控机制尚不明确,仍需进一步深入研究。



作者简介: 叶丽军,男,1991年生,理学博士,副教授,硕士生导师。2013、2016年在杭州师范大学分别获得学士和硕士学位,2021年在德国马克思普朗高分子研究所获得博士学位,同年12月,加入杭州师范大学从事学术研究工作。主要从事功能高分子及复合材料等研究工作,主持/参与国家自然科学基金项目、浙江省科技厅重点研发计划(尖兵)项目、浙江省高等学校课程思政教学研究项目等研究课题6项,入选杭州市特殊支持计划青年人才。在*Adv. Mater.*、*Macromolecules*、*Compos. Sci. Technol.*等学术期刊发表SCI论文30余篇,授权国家发明专利1项。



作者简介: 李勇进,男,1973年生,工学博士,教授,博士生导师。1996、1999年在同济大学分别获得学士和硕士学位,2002年在上海交通大学获得博士学位,2002~2003年在日本国立产业技术综合研究所从事JSPS博士后工作,2004、2008年分别晋升为研究员和终身研究员,2010年加入杭州师范大学从事学术研究工作,现任杭州师范大学科研处处长。入选教育部优秀人才计划、浙江省特殊支持计划杰出人才和浙江省海外高层次人才引进计划等,担任中国化学会应用化学学科委员会委员、中国复合材料学会导热复合材料分会委员等职务,兼任*J. Polym. Eng.*副主编、*Compos. Sci. Technol.*和*Funct. Compos. Mater.*等学术期刊编委。主要从事高分子成型加工、高分子结构性能等研究。主持国家级科研项目和企业横向合作项目30余项,在*Macromolecules*、*Compos. Sci. Technol.*等期刊发表SCI论文160余篇,获美国、日本、中国授权发明专利60余项。获得教育部自然科学二等奖、浙江省自然科学二等奖(2次)、国际高分子加工学会Morand Lamblla奖、高分子加工“新锐”创新奖等荣誉。

REFERENCES

- 1 Wen, Y. F.; Chen, C.; Ye, Y. S.; Xue, Z. G.; Liu, H. Y.; Zhou, X. P.; Zhang, Y.; Li, D. Q.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. Advances on thermally conductive epoxy-based composites as electronic packaging underfill materials: a review. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(52), 2201023.
- 2 Rueda, M. M.; Auscher, M. C.; Fulchiron, R.; Périé, T.; Martin, G.; Sonntag, P.; Cassagnau, P. Rheology and applications of highly filled polymers: a review of current understanding. *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 66, 22–53.
- 3 Qin, F.; Brosseau, C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles. *J. Appl. Phys.*, **2012**, 111(6), 061301.
- 4 Kalyon, D. M.; Aktaş, S. Factors affecting the rheology and processability of highly filled suspensions. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2014**, 5, 229–254.
- 5 叶丽军,洪佳晖,杨利平,王亚权,李勇进. 聚合物导热复合材料三维网络构筑及性能研究进展. *复合材料学报*, **2025**, 42(10), 5445–5469.
- 6 Cao, Y.; Zhu, M.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Injection moldable, self-healable, and recyclable rubber-bonded NdFeB magnets with the magnetic particulates content up to 90 wt%. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2023**, 6(1), 38.
- 7 Wen, Y. F.; Xue, Y.; Li, X. J.; Pei, H. J.; Zhou, X. P.; Feng, Y. Z.; Ye, Y. S.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. *In-situ* shear exfoliation and thermal conductivity of SBS/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Compos. Part B Eng.*, **2020**, 197, 108172.
- 8 Ye, L. J.; Hong, J. H.; Zhang, Z. M.; Wu, G. H.; Li, Y. J. Optimizing thermal and electrical transport pathways in polymer composites *via in situ* graphite exfoliation. *Compos. Commun.*, **2025**, 54, 102273.
- 9 Cao, H.; Ye, L. J.; Jin, Y. C.; Wang, J. Y.; Hong, J. H.; Li, Y. J. Structural heterogeneity and evolution in ultrahigh-filled polypropylene/flake graphite composites during injection molding. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 227, 109590.
- 10 Mooney, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *J. Colloid Sci.*, **1951**, 6(2), 162–170.
- 11 Ye, L. J.; Chen, C. M.; Bian, Y. X.; Li, Y. J. Segregated structures induced linear mechanoelectrical responses to low strains for elastomer/CNTs composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 230, 109752.

- 12 Ye, L. J.; Ye, C. C.; Shi, X. C.; Zhao, H. Y.; Xie, K. Y.; Chen, D. P.; Li, Y. J. Block-assembling: a new strategy for fabricating conductive nanoporous materials from nanocomposites based on a melt-miscible crystalline/crystalline blend and MWCNTs. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3(33), 8510–8518.
- 13 Metzner, A. B. Rheology of suspensions in polymeric liquids. *J. Rheol.*, **1985**, 29(6), 739–775.
- 14 Pishvaei, M.; Graillat, C.; Cassagnau, P.; McKenna, T. F. Modelling the zero shear viscosity of bimodal high solid content latex: calculation of the maximum packing fraction. *Chem. Eng. Sci.*, **2006**, 61(17), 5768–5780.
- 15 Mayadunne, A.; Bhattacharya, S. N.; Kosior, E. Modelling of packing behavior of irregularly shaped particles dispersed in a polymer matrix. *Powder Technol.*, **1996**, 89(2), 115–127.
- 16 Chong, J. S.; Christiansen, E. B.; Baer, A. D. Rheology of concentrated suspensions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15(8), 2007–2021.
- 17 Dames, B.; Morrison, B. R.; Willenbacher, N. An empirical model predicting the viscosity of highly concentrated, bimodal dispersions with colloidal interactions. *Rheol. Acta*, **2001**, 40(5), 434–440.
- 18 McGeary, R. K. Mechanical packing of spherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1961**, 44(10), 513–522.
- 19 Brouwers, H. J. H. Viscosity of a concentrated suspension of rigid monosized particles. *Phys. Rev. E*, **2010**, 81(5), 051402.
- 20 Fiske, T. J.; Railkar, S. B.; Kalyon, D. M. Effects of segregation on the packing of spherical and nonspherical particles. *Powder Technol.*, **1994**, 81(1), 57–64.
- 21 Kaully, T.; Siegmann, A.; Shacham, D. Rheology of highly filled natural CaCO₃ composites. I. Effects of solid loading and particle size distribution on capillary rheometry. *Polym. Compos.*, **2007**, 28(4), 512–523.
- 22 Kaully, T.; Siegmann, A.; Shacham, D. Rheology of highly filled natural CaCO₃ composites. II. Effects of solid loading and particle size distribution on rotational rheometry. *Polym. Compos.*, **2007**, 28(4), 524–533.
- 23 Chen, C.; Xue, Y.; Li, X. W.; Wen, Y. F.; Liu, J. W.; Xue, Z. G.; Shi, D. A.; Zhou, X. P.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. High-performance epoxy/binary spherical alumina composite as underfill material for electronic packaging. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 118, 67–74.
- 24 Feng, Q. K.; Liu, C.; Zhang, D. L.; Song, Y. H.; Sun, K.; Xu, H. P.; Dang, Z. M. Particle packing theory guided multiscale alumina filled epoxy resin with excellent thermal and dielectric performances. *J. Mater. Sci.*, **2022**, 8(5), 1058–1066.
- 25 Lee, G. W.; Park, M.; Kim, J.; Lee, J. I.; Yoon, H. G. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2006**, 37(5), 727–734.
- 26 Kitano, T.; Kataoka, T.; Shirota, T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. *Rheol. Acta*, **1981**, 20(2), 207–209.
- 27 Hu, Y.; Chen, C.; Wen, Y. F.; Xue, Z. G.; Zhou, X. P.; Shi, D. A.; Hu, G. H.; Xie, X. L. Novel micro-nano epoxy composites for electronic packaging application: balance of thermal conductivity and processability. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 209, 108760.
- 28 Lim, G.; Bok, G.; Park, S. D.; Kim, Y. Thermally conductive hexagonal boron nitride/spherical aluminum oxide hybrid composites fabricated with epoxyorganosiloxane. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(1), 1408–1414.
- 29 Lee Sanchez, W. A.; Huang, C. Y.; Chen, J. X.; Soong, Y. C.; Chan, Y. N.; Chiou, K. C.; Lee, T. M.; Cheng, C. C.; Chiu, C. W. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites filled with Al₂O₃/boron nitride hybrids for underfill encapsulation materials. *Polymers*, **2021**, 13(1), 147.
- 30 Yu, H.; Li, L. L.; Kido, T.; Xi, G. N.; Xu, G. C.; Guo, F. Thermal and insulating properties of epoxy/aluminum nitride composites used for thermal interface material. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 124(1), 669–677.
- 31 Trinidad, J.; Amoli, B. M.; Zhang, W.; Pal, R.; Zhao, B. X. Effect of SDS decoration of graphene on the rheological and electrical properties of graphene-filled epoxy/Ag composites. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2016**, 27(12), 12955–12963.
- 32 Jung, D. W.; Kim, J. M.; Yoon, H. W.; Nam, K. M.; Kwon, Y. E.; Jeong, S.; Baek, Y. H.; Choi, Y. S.; Chang, S. J.; Yi, G. R.; Cho, J. Y.; Lee, G. Solution-processable thermally conductive polymer composite adhesives of benzyl-alcohol-modified boron nitride two-dimensional nanoplates. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 361, 783–791.
- 33 Li, G.; Zhao, T.; Zhu, P. L.; He, Y. C.; Sun, R.; Lu, D. Q.; Wong, C. P. Structure-property relationships between microscopic filler surface chemistry and macroscopic rheological, thermo-mechanical, and adhesive performance of SiO₂ filled nanocomposite underfills. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 118, 223–234.
- 34 Guo, Q.; Zhu, P. L.; Li, G.; Wen, J. J.; Wang, T. Y.; Lu, D. Q.; Sun, R.; Wong, C. Study on the effects of interfacial interaction on the rheological and thermal performance of silica nanoparticles reinforced epoxy nanocomposites. *Compos. Part B Eng.*, **2017**, 116, 388–397.

- 35 Guo, Q.; Zhu, P. L.; Li, G.; Lu, D.; Sun, R.; Wong, C. P. Effects of surface-modified alkyl chain length of silica fillers on the rheological and thermal mechanical properties of underfill. *IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol.*, **2016**, 6(12), 1796–1803.
- 36 Qadeer, M. I.; Savage, S. J.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S. Rheological and dynamic mechanical properties of polymer-bonded magnets based on $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ and polyamide-12. *J. Mater. Sci.*, **2014**, 49(21), 7529–7538.
- 37 Cao, B.; Zhou, Y. B.; Wu, Y. C.; Cai, J. N.; Guan, X. X.; Liu, S. M.; Zhao, J. Q.; Zhang, M. Q. Simultaneous improvement of processability and toughness of highly filled MH/LLDPE composites by using fluorine-containing flow modifiers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2020**, 134, 105900.
- 38 Tanner, R. I.; Dai, S. C. Particle roughness and rheology in noncolloidal suspensions. *J. Rheol.*, **2016**, 60(4), 809–818.
- 39 Hoyle, C.; Dai, S. C.; Tanner, R.; Jabbarzadeh, A. Effect of particle roughness on the rheology of suspensions of hollow glass microsphere particles. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2020**, 276, 104235.
- 40 More, R. V.; Ardekani, A. M. Roughness induced shear thickening in frictional non-Brownian suspensions: a numerical study. *J. Rheol.*, **2020**, 64(2), 283–297.
- 41 Bao, H. D.; Guo, Z. X.; Yu, J. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer*, **2008**, 49(17), 3826–3831.
- 42 Hong, J. H.; Luo, N.; Zhang, Z. M.; Zhang, L.; Zhang, G. H.; Ye, L. J.; Ray, S. S.; Li, Y. J. Regulated orientation and exfoliation of flaky fillers by close packing structures in polymer composites for excellent thermal conduction and EMI shielding. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 275, 111357.
- 43 Liu, B. C.; Li, Y. B.; Fei, T.; Han, S.; Xia, C. B.; Shan, Z. H.; Jiang, J. L. Highly thermally conductive polystyrene/polypropylene/boron nitride composites with 3D segregated structure prepared by solution-mixing and hot-pressing method. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 385, 123829.
- 44 Pang, H.; Xu, L.; Yan, D. X.; Li, Z. M. Conductive polymer composites with segregated structures. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39(11), 1908–1933.
- 45 Zhang, S. M.; Deng, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. Formation of conductive networks with both segregated and double-percolated characteristic in conductive polymer composites with balanced properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(9), 6835–6844.
- 46 Liu, Y. F.; Feng, L. M.; Chen, Y. F.; Shi, Y. D.; Chen, X. D.; Wang, M. Segregated polypropylene/cross-linked poly(ethylene-co-1-octene)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold and dominated negative temperature coefficient effect: towards electromagnetic interference shielding and thermistors. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 159, 152–161.
- 47 Zhang, K.; Li, G. H.; Feng, L. M.; Wang, N.; Guo, J.; Sun, K.; Yu, K. X.; Zeng, J. B.; Li, T. X.; Guo, Z. H.; Wang, M. Ultralow percolation threshold and enhanced electromagnetic interference shielding in poly(l-lactide)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with electrically conductive segregated networks. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(36), 9359–9369.
- 48 Shi, Y. D.; Lei, M.; Chen, Y. F.; Zhang, K.; Zeng, J. B.; Wang, M. Ultralow percolation threshold in poly(l-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)/multiwall carbon nanotubes composites with a segregated electrically conductive network. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121(5), 3087–3098.
- 49 Gong, T.; Peng, S. P.; Bao, R. Y.; Yang, W.; Xie, B. H.; Yang, M. B. Low percolation threshold and balanced electrical and mechanical performances in polypropylene/carbon black composites with a continuous segregated structure. *Compos. Part B Eng.*, **2016**, 99, 348–357.
- 50 Mu, M. F.; Walker, A. M.; Torkelson, J. M.; Winey, K. I. Cellular structures of carbon nanotubes in a polymer matrix improve properties relative to composites with dispersed nanotubes. *Polymer*, **2008**, 49(5), 1332–1337.
- 51 Wang, Y. Y.; Li, J.; Jia, L. C.; Lei, J.; Yan, D. X.; Li, Z. M. Recent progress on segregated polymer composites for functional applications. *Prog. Mater. Sci.*, **2026**, 155, 101524.
- 52 Cui, C. H.; Yan, D. X.; Pang, H.; Xu, X.; Jia, L. C.; Li, Z. M. Formation of a segregated electrically conductive network structure in a low-melt-viscosity polymer for highly efficient electromagnetic interference shielding. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4(8), 4137–4145.
- 53 Zhang, C.; Ma, C. N.; Wang, P.; Sumita, M. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon*, **2005**, 43(12), 2544–2553.
- 54 Yan, D. X.; Pang, H.; Li, B.; Vajtai, R.; Xu, L.; Ren, P. G.; Wang, J. H.; Li, Z. M. Structured reduced graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(4), 559–566.

- 55 Wu, H. Y.; Jia, L. C.; Yan, D. X.; Gao, J. F.; Zhang, X. P.; Ren, P. G.; Li, Z. M. Simultaneously improved electromagnetic interference shielding and mechanical performance of segregated carbon nanotube/polypropylene composite *via* solid phase molding. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 156, 87–94.
- 56 Ren, F.; Li, Z.; Xu, L.; Sun, Z. F.; Ren, P. G.; Yan, D. X.; Li, Z. M. Large-scale preparation of segregated PLA/carbon nanotube composite with high efficient electromagnetic interference shielding and favourable mechanical properties. *Compos. Part B Eng.*, **2018**, 155, 405–413.
- 57 Hu, M. C.; Feng, J. Y.; Ng, K. M. Thermally conductive PP/AlN composites with a 3-D segregated structure. *Compos. Sci. Technol.*, **2015**, 110, 26–34.
- 58 Jiang, Y.; Liu, Y. J.; Min, P.; Sui, G. X. BN@PPS core-shell structure particles and their 3D segregated architecture composites with high thermal conductivities. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, 144, 63–69.
- 59 Zhou, H. J.; Deng, H.; Zhang, L.; Fu, Q. Significant enhancement of thermal conductivity in polymer composite *via* constructing macroscopic segregated filler networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(34), 29071–29081.
- 60 Feng, C. P.; Ni, H. Y.; Chen, J.; Yang, W. Facile method to fabricate highly thermally conductive graphite/PP composite with network structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(30), 19732–19738.
- 61 Li, X.; Li, C. H.; Zhang, X. M.; Jiang, Y. P.; Xia, L. C.; Wang, J. F.; Song, X. D.; Wu, H.; Guo, S. Y. Simultaneously enhanced thermal conductivity and mechanical properties of PP/BN composites *via* constructing reinforced segregated structure with a trace amount of BN wrapped PP fiber. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 390, 124563.
- 62 Li, Y. J.; Shimizu, H. Conductive PVDF/PA6/CNTs nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures. *Macromolecules*, **2008**, 41(14), 5339–5344.
- 63 Gao, X.; Zhang, S. M.; Mai, F.; Lin, L.; Deng, Y.; Deng, H.; Fu, Q. Preparation of high performance conductive polymer fibres from double percolated structure. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(17), 6401–6408.
- 64 Fina, A.; Han, Z. D.; Saracco, G.; Gross, U.; Maimil, M. Morphology and conduction properties of graphite-filled immiscible PVDF/PPgMA blends. *Polym. Adv. Technol.*, **2012**, 23(12), 1572–1579.
- 65 Qi, X. D.; Yang, J. H.; Zhang, N.; Huang, T.; Zhou, Z. W.; Kühnert, I.; Pötschke, P.; Wang, Y. Selective localization of carbon nanotubes and its effect on the structure and properties of polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 123, 101471.
- 66 Göldel, A.; Marmur, A.; Kasaliwal, G. R.; Pötschke, P.; Heinrich, G. Shape-dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing. *Macromolecules*, **2011**, 44(15), 6094–6102.
- 67 Zhang, J.; Wu, G. H.; Huang, S. Q.; Sang, M. H.; Wang, H. T.; Ye, L. J.; Ray, S. S.; Li, Y. J. Wetting kinetics-controlled interplay between nanoparticles and polymer domains in multiphase polymer blends. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(17), 10779–10787.
- 68 Ji, M. Z.; Deng, H.; Yan, D. X.; Li, X. Y.; Duan, L. Y.; Fu, Q. Selective localization of multi-walled carbon nanotubes in thermoplastic elastomer blends: an effective method for tunable resistivity-strain sensing behavior. *Compos. Sci. Technol.*, **2014**, 92, 16–26.
- 69 Huang, T.; Li, J. L.; Yang, J. H.; Zhang, N.; Wang, Y.; Zhou, Z. W. Carbon nanotubes induced microstructure and property changes of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blend. *Compos. Part B Eng.*, **2018**, 133, 177–184.
- 70 Zhang, J.; Huang, S. Q.; Wang, J. Y.; Chen, C. M.; Wang, H. T.; Ye, L. J.; Li, Y. J. Formation of interconnected elastomeric phase unevenly jammed by nanosilica in the plastic matrix during melt processing. *Macromolecules*, **2024**, 57(1), 373–384.
- 71 Sharika, T.; Abraham, J.; Arif P, M.; George, S. C.; Kalarikkal, N.; Thomas, S. Excellent electromagnetic shield derived from MWCNT reinforced NR/PP blend nanocomposites with tailored microstructural propertie. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 173, 106798.
- 72 Cao, J. P.; Zhao, J.; Zhao, X. D.; You, F.; Yu, H. Z.; Hu, G. H.; Dang, Z. M. High thermal conductivity and high electrical resistivity of poly(vinylidene fluoride)/polystyrene blends by controlling the localization of hybrid fillers. *Compos. Sci. Technol.*, **2013**, 89, 142–148.
- 73 Yang, Y.; Li, L. Y.; Yin, B.; Yang, M. B. An effective strategy to achieve ultralow electrical percolation threshold with CNTs anchoring at the interface of PVDF/PS bi-continuous structures to form an interfacial conductive layer. *Macromol. Mater. Eng.*, **2020**, 305(4), 1900835.
- 74 Huang, J. R.; Zhu, Y. T.; Xu, L. N.; Chen, J. W.; Jiang, W.; Nie, X. A. Massive enhancement in the thermal conductivity of polymer composites by trapping graphene at the interface of a polymer blend. *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, 129, 160–165.
- 75 Jalali Dil, E.; Favis, B. D. Localization of micro- and nano-silica particles in heterophase poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Polymer*, **2015**, 76, 295–306.

- 76 Elias, L.; Fenouillot, F.; Majeste, J. C.; Cassagnau, P. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer*, **2007**, 48(20), 6029–6040.
- 77 Guo, M. L.; Kashfipour, M. A.; Li, Y. F.; Dent, R. S.; Zhu, J. H.; Maia, J. M. Structure-Rheology-Property relationships in double-percolated Polypropylene/Poly(methyl methacrylate)/Boron nitride polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 198, 108306.
- 78 Liu, J. Y.; Chen, C. M.; Tao, Y.; Zhang, J.; Huang, Z. H.; Luo, X.; Liu, R. H.; Ye, L. J.; Li, Y. J. Building efficient 3D networks by controlled localization of hybrid fillers in immiscible polymer blends. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(9), 5366–5373.
- 79 Zhang, D. L.; Zha, J. W.; Li, C. Q.; Li, W. K.; Wang, S. J.; Wen, Y. Q.; Dang, Z. M. High thermal conductivity and excellent electrical insulation performance in double-percolated three-phase polymer nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, 144, 36–42.
- 80 Li, Y. F.; Hong, J. H.; Zhang, J.; Yang, H. Q.; Wang, H. T.; Ye, L. J.; Li, Y. J. Synergistically enhanced thermal conductivity, electrical insulation, and mechanical toughness of polymer composites with carbon nanofibers segregated by alumina nanoparticles. *Compos. Part B Eng.*, **2025**, 289, 111935.
- 81 Zhang, H.; Mao, Z. P.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Chabi, S.; Abidi, N. Melt-processed bi-continuous phase polymer composite with selective filler localization: a mini review. *Polym. Rev.*, **2024**, 64(4), 1098–1135.
- 82 Banerjee, R.; Li, Y. J.; Ray, S. S. Nanoparticle-induced morphology evolution and property expression in immiscible polymer blend composites—A review of fundamental understanding on nanoparticle migration and interface crossing. *Polymer*, **2025**, 316, 127844.
- 83 Koos, E.; Willenbacher, N. Capillary forces in suspension rheology. *Science*, **2011**, 331(6019), 897–900.
- 84 Koos, E.; Willenbacher, N. Particle configurations and gelation in capillary suspensions. *Soft Matter*, **2012**, 8(14), 3988–3994.
- 85 Domenech, T.; Velankar, S. Capillary-driven percolating networks in ternary blends of immiscible polymers and silica particles. *Rheol. Acta*, **2014**, 53(8), 593–605.
- 86 Bossler, F.; Koos, E. Structure of particle networks in capillary suspensions with wetting and nonwetting fluids. *Langmuir*, **2016**, 32(6), 1489–1501.
- 87 Maurath, J.; Bitsch, B.; Schwegler, Y.; Willenbacher, N. Influence of particle shape on the rheological behavior of three-phase non-Brownian suspensions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2016**, 497, 316–326.
- 88 Domenech, T.; Velankar, S. S. On the rheology of pendular gels and morphological developments in paste-like ternary systems based on capillary attraction. *Soft Matter*, **2015**, 11(8), 1500–1516.
- 89 Koos, E.; Johannsmeier, J.; Schwebler, L.; Willenbacher, N. Tuning suspension rheology using capillary forces. *Soft Matter*, **2012**, 8(24), 6620–6628.
- 90 Bitsch, B.; Dittmann, J.; Schmitt, M.; Scharfer, P.; Schabel, W.; Willenbacher, N. A novel slurry concept for the fabrication of lithium-ion battery electrodes with beneficial properties. *J. Power Sources*, **2014**, 265, 81–90.
- 91 Schneider, M.; Koos, E.; Willenbacher, N. Highly conductive, printable pastes from capillary suspensions. *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 31367.
- 92 Sun, H. Y.; Zhang, X. F.; Yuen, M. M. F. Enhanced conductivity induced by attractive capillary force in ternary conductive adhesive. *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, 137, 109–117.
- 93 Malchev, P. G.; David, C. T.; Picken, S. J.; Gotsis, A. D. Mechanical properties of short fiber reinforced thermoplastic blends. *Polymer*, **2005**, 46(11), 3895–3905.
- 94 Malchev, P. G.; de Vos, G.; Picken, S. J.; Gotsis, A. D. Mechanical and fracture properties of ternary PE/PA6/GF composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2010**, 70(5), 734–742.
- 95 Li, B. P.; Gong, S. S.; Wu, G. Z. Polystyrene reinforced by self-welded glass fibers: kinetics of polyamide 6 preferential segregation. *Compos. Sci. Technol.*, **2011**, 71(9), 1257–1265.
- 96 Li, B. P.; Zhang, Y. H.; Wu, G. Z. Thermoplastics reinforced by self-welded glass fibers: effect of interfacial affinity on preferential segregation. *Polymer*, **2013**, 54(9), 2440–2449.
- 97 Xiu, H.; Qi, X. D.; Liu, Z. W.; Zhou, Y.; Bai, H. W.; Zhang, Q.; Fu, Q. Simultaneously reinforcing and toughening of polylactide/carbon fiber composites via adding small amount of soft poly(ether)urethane. *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, 127, 54–61.
- 98 Wu, G. H.; Shen, J. Q.; Huang, S. R.; Zhang, Z. M.; Li, Y. J.; Ye, L. J. Constructing 3D skeletons for enhanced thermal transport in phase-change materials via double-percolated structures. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(9), 5519–5527.

- 99 Ye, L. J.; Tao, Y.; Cai, H. C.; Wang, X. K.; Yang, L. P.; Wang, Y. Q.; Li, Y. J. Building efficient 3D networks in polymer blends by controlled capillary bridging-induced particle agglomeration. *Polym. Sci. Technol.*, **2025**, 1(7), 632–639.
- 100 Drozdov, A. D.; de Claville Christiansen, J. Thermal conductivity of highly filled polymer nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 182, 107717.
- 101 Dvir, H.; Gottlieb, M.; Daren, S.; Tartakovsky, E. Optimization of a flame-retarded polypropylene composite. *Compos. Sci. Technol.*, **2003**, 63(13), 1865–1875.
- 102 Liu, S. P.; Ying, J. R.; Zhou, X. P.; Xie, X. L.; Mai, Y. W. Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA. *Compos. Sci. Technol.*, **2009**, 69(11–12), 1873–1879.
- 103 Zheng, N.; Xu, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(3), 1716–1745.
- 104 Lei, Z. P.; Chen, H. X.; Huang, S. F.; Wayment, L. J.; Xu, Q. C.; Zhang, W. New advances in covalent network polymers via dynamic covalent chemistry. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(12), 7829–7906.
- 105 犹阳, 容敏智, 章明秋. 聚合物可逆互锁网络的设计、制备和应用初探. *高分子学报*, **2023**, 54(1), 14–36.
- 106 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.
- 107 Wang, S.; Ma, S. Q.; Li, Q.; Xu, X. W.; Wang, B. B.; Yuan, W. C.; Zhou, S. H.; You, S. S.; Zhu, J. Facile *in situ* preparation of high-performance epoxy vitrimer from renewable resources and its application in nondestructive recyclable carbon fiber composite. *Green Chem.*, **2019**, 21(6), 1484–1497.
- 108 Zhang, Y. H.; Zhang, L.; Yang, G. T.; Yao, Y. L.; Wei, X.; Pan, T. C.; Wu, J. T.; Tian, M. F.; Yin, P. G. Recent advances in recyclable thermosets and thermoset composites based on covalent adaptable networks. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 92, 75–87.
- 109 Liu, Y. L.; Yu, Z.; Wang, B. B.; Li, P. Y.; Zhu, J.; Ma, S. Q. Closed-loop chemical recycling of thermosetting polymers and their applications: a review. *Green Chem.*, **2022**, 24(15), 5691–5708.
- 110 Memon, H.; Wei, Y.; Zhang, L. Y.; Jiang, Q. R.; Liu, W. S. An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 199, 108314.
- 111 Liu, X. H.; Zhang, E. D.; Liu, J. M.; Qin, J. J.; Wu, M. Q.; Yang, C. L.; Liang, L. Y. Self-healing, reprocessable, degradable, thermadapt shape memory multifunctional polymers based on dynamic imine bonds and their application in nondestructively recyclable carbon fiber composites. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 454, 139992.
- 112 Röttger, M.; Domenech, T.; van der Weegen, R.; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*, **2017**, 356(6333), 62–65.
- 113 Yu, S.; Zhang, R. C.; Wu, Q.; Chen, T. H.; Sun, P. C. Bio-inspired high-performance and recyclable cross-linked polymers. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(35), 4912–4917.
- 114 Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Mechanically robust, self-healable, and highly stretchable “living” crosslinked polyurethane based on a reversible C–C bond. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(11), 1706050.
- 115 Huang, Z. X.; Xie, Z. H.; Zhang, Z. P.; Zhang, T.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Highly ionic conductive, self-healable solid polymer electrolyte based on reversibly interlocked macromolecule networks for lithium metal batteries workable at room temperature. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(36), 18895–18906.
- 116 Peng, W. L.; Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Reversibly interlocked macromolecule networks with enhanced mechanical properties and wide pH range of underwater self-healability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(24), 27614–27624.
- 117 Chen, F.; Pang, X. Y.; Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Thermally conductive, healable glass fiber cloth reinforced polymer composite based on β -hydroxyester bonds crosslinked epoxy with improved heat resistance. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(5), 643–654.
- 118 Ye, J.; Tan, S. J.; Deng, H. Y.; Huang, W. B.; Jin, H.; Zhang, L. Y.; Xiang, H. P.; Zhang, M. Q. Self-healing and reprocessing of reclaimed rubber prepared by re-crosslinking waste natural rubber powders. *Green Chem.*, **2023**, 25(16), 6327–6335.
- 119 Wang, Z. P.; Ruan, W. H.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Injection molding of highly filled microcrystalline cellulose/polycaprolactone composites with the aid of reversible Diels-Alder reaction. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2024**, 170, 246–254.
- 120 Liu, L. M.; Qi, Z. N.; Zhu, X. G. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 71(7), 1133–1138.

- 121 Uetani, K.; Ata, S.; Tomonoh, S.; Yamada, T.; Yumura, M.; Hata, K. Elastomeric thermal interface materials with high through-plane thermal conductivity from carbon fiber fillers vertically aligned by electrostatic flocking. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(33), 5857–5862.
- 122 Lin, Z. Y.; Liu, Y.; Raghavan, S.; Moon, K. S.; Sitaraman, S. K.; Wong, C. P. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(15), 7633–7640.
- 123 Ma, J. K.; Shang, T. Y.; Ren, L. L.; Yao, Y. M.; Zhang, T.; Xie, J. Q.; Zhang, B. T.; Zeng, X. L.; Sun, R.; Xu, J. B.; Wong, C. P. Through-plane assembly of carbon fibers into 3D skeleton achieving enhanced thermal conductivity of a thermal interface material. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 380, 122550.
- 124 Yin, Z. H.; Guo, J. H.; Jiang, X. H. Significantly improved thermal conductivity of silicone rubber and aligned boron nitride composites by a novel roll-cutting processing method. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 209, 108794.
- 125 Jia, Y. C.; He, H.; Geng, Y.; Huang, B.; Peng, X. D. High through-plane thermal conductivity of polymer based product with vertical alignment of graphite flakes achieved via 3D printing. *Compos. Sci. Technol.*, **2017**, 145, 55–61.
- 126 Jin, Y. C.; Ye, L. J.; Chai, Y. C.; Hong, J. H.; Li, Y. J. Tailoring asymmetric filler arrangement by hollow glass microspheres towards polymer composites with improved through-plane thermal conductivity. *Compos. Sci. Technol.*, **2023**, 233, 109904.
- 127 Mun, H. J.; Cho, H. B.; Choa, Y. H. High quasi-isotropic thermal conductivity of polydimethylsiloxane nanocomposites with hexagonal-boron nitride microspheres and flakes. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(9), 5058–5069.
- 128 Liu, H. H.; Gu, S. L.; Cao, H.; Li, X.; Li, Y. J. A dense packing structure constructed by flake and spherical graphite: simultaneously enhanced in-plane and through-plane thermal conductivity of polypropylene/graphite composites. *Compos. Commun.*, **2020**, 19, 25–29.
- 129 Hong, J. P.; Yoon, S. W.; Hwang, T.; Oh, J. S.; Hong, S. C.; Lee, Y.; Nam, J. D. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers. *Thermochim. Acta*, **2012**, 537, 70–75.
- 130 Pan, C.; Kou, K. C.; Zhang, Y.; Li, Z. Y.; Wu, G. L. Enhanced through-plane thermal conductivity of PTFE composites with hybrid fillers of hexagonal boron nitride platelets and aluminum nitride particles. *Compos. Part B Eng.*, **2018**, 153, 1–8.
- 131 Bai, Y.; Shi, Y.; Zhou, S. T.; Zou, H. W.; Liang, M. A concurrent enhancement of both in-plane and through-plane thermal conductivity of injection molded polycarbonate/boron nitride/alumina composites by constructing a dense filler packing structure. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(9), 2100267.
- 132 Shen, Y. H.; Wu, Z. S.; Li, Y. B. Lightweight and thermally conductive thermoplastic polyurethane/hollow glass bead/boron nitride composites with flame retardancy. *Ceram. Int.*, **2022**, 48(22), 32748–32756.
- 133 Cao, H.; Gu, S. L.; Liu, H. H.; Li, Y. J. Disordered graphite platelets in polypropylene (PP) matrix by spherical alumina particles: increased thermal conductivity of the PP/flake graphite composites. *Compos. Commun.*, **2021**, 27, 100856.
- 134 Liu, T. T.; Zhou, L. Y.; Sun, C.; Ma, X. F.; Huang, X.; Luo, H. J. Graphene wrapped hollow glass beads for polymer composites: from thermal insulators to conductors. *Compos. Sci. Technol.*, **2023**, 233, 109890.
- 135 Wang, X. W.; Wu, P. Y. Preparation of highly thermally conductive polymer composite at low filler content via a self-assembly process between polystyrene microspheres and boron nitride nanosheets. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(23), 19934–19944.
- 136 Wu, Y. Z.; Sun, Z. F.; Liu, N. N.; Wang, Z.; Hu, Y. M.; Bai, T. Q.; Wang, T.; Chen, J. Y.; Qiu, X. P.; Zhang, X. D.; Liang, F. S.; Jiao, D. C.; Li, D.; Han, L. S.; Wang, W. H.; Xie, Q.; Zhang, R. H.; Cai, A. L.; Xia, Y. Q.; Zhai, H. N.; Yu, Z. Z.; Qi, Y.; Wang, C.; Gao, P.; Sun, X. C.; Cao, B. Y.; Song, Y. Q.; Liu, Z. F. Controlled growth of graphene-skinned Al₂O₃ powders by fluidized bed-chemical vapor deposition for heat dissipation. *Adv. Sci.*, **2025**, 12(40), e03388.

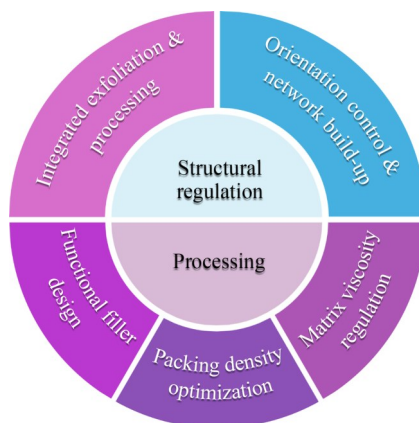
Review

Research Progress on Processing and Structural Regulation of High-filled Polymer Composites

Li-jun Ye*, Jie-qing Shen, Ying Tao, Jia-hui Hong, Yong-jin Li*

(Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121)

Abstract High-filled polymer composites hold significant potential in electronics packaging, biomedical applications, and other fields. The incorporation of functional fillers can substantially enhance the electrical conductivity, thermal conductivity, flame retardancy, and electromagnetic shielding performance of polymer materials; however, high filler content often compromises the mechanical properties and processability of the composites. This review summarizes recent advances in the thermoplastic processing and structural design of high-filled polymer composites, with a focus on controlling filler packing density and its influence on processing, the design of filler networks under thermoplastic processing conditions, and the application of reversible dynamic chemical bonds for tuning matrix viscosity. Additionally, the structural evolution during thermoplastic processing and corresponding control strategies are elucidated, aiming to provide theoretical guidance for the optimization of processing techniques and the enhancement of performance in high-filled polymer composites.



Keywords High-filled polymer composites, Processing, Functional filler networks, Packing density, Viscosity regulation

* Corresponding authors: Li-jun Ye, E-mail: yelij@hznu.edu.cn

Yong-jin Li, E-mail: yongjin-li@hznu.edu.cn