

本征导热聚合物的研究进展*

黄翔^{1†} 朱俊锋¹ 孙克衍¹ 闵萧¹ 么冰^{1†} 鞠生宏^{2,3†}

1) (中国矿业大学 低碳能源与动力工程学院, 江苏 徐州 221116)

2) (清华大学工程力学系, 北京 100084)

3) (上海交通大学 中英国际低碳学院, 上海 201306)

摘要

随着 5G 通信、人工智能与新能源技术的快速发展, 开发高性能导热聚合物已成为先进热管理领域的迫切需求。本文梳理了本征导热聚合物的研究进展, 阐述了其不同层次结构的传热机制, 分析了微观相互作用、聚集态特征、宏观物性参数对导热性能的影响规律, 归纳了基于取向调控和分子设计提升热导率的实验途径, 并讨论了第一性原理与分子动力学在导热聚合物研究中的应用。文章还探讨了机器学习在导热性能预测与材料逆向设计中的进展, 最后对该领域面临的挑战与发展趋势作了总结与展望。

关键词: 导热聚合物, 传热机理, 机器学习, 先进热管理

PACS: 44.10.+i, 65.80.+n, 36.20.-r

基金: 国家自然科学基金(批准号: 52306116)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20231155)、北京市科学技术委员会与中关村科技园区管理委员会项目(批准号: Z251100003625023)、上海市教育科学研究项目(批准号: 2024AIZD012)以及上海市国际科技合作项目(批准号: 24160712600)资助的课题。

通信作者.E-mail:

xiang.huang@cumt.edu.cn; yaobing17@cumt.edu.cn; jush@tsinghua.edu.cn

1 引言

聚合物因其优异的柔韧性、轻质性、绝缘性、耐腐蚀性和生物相容性, 被广

泛用于柔性电子器件与集成电路封装等领域^[1-4]。然而，随着电子器件不断朝向微型化、集成化与高频化方向发展，器件内部热流密度急剧上升，对其热管理提出了严峻挑战。与之相矛盾的是，本征聚合物的热导率通常低于 $0.30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[5, 6]，属于典型的热绝缘体。这主要源于其内部无序的分子链缠绕，以及孔洞、杂质与界面等缺陷的存在，这些因素会显著增强声子散射，阻碍高效的热运输^[7, 8]。

图 1 总结了几类常见材料的热导率。聚合物材料以聚乙烯（PE）为例，它是由乙烯单体通过加聚反应形成的热塑性高分子，仅含碳、氢两种元素，结构简单，便于调控链取向与结晶度等结构参数。自首次合成以来，PE 在近百年的发展过程中工艺不断成熟，已衍生出低密度、中密度及高密度等多种类^[9-11]，广泛应用于电缆绝缘、塑料薄膜与机械零件等领域^[12-14]。因此，无论在理论还是实验研究中，聚乙烯常被视为研究聚合物热运输机理的典型代表。

聚乙烯的热导率与其分子量呈正相关，高密度聚乙烯（HDPE）的热导率可达约 $0.43 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[15]。而聚乙烯泡沫（PE foam）由于密度较低且内部含有大量孔隙，显著增强了声子散射，抑制了热流传输，其热导率极低，仅为 $0.04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[16]。通过取向工程对聚合物链进行有效调控，可提高其在热流方向上的有序性，减少热流耗散，从而提升热导率。在一项关于聚乙烯薄膜（PE film）的微机械拉伸实验中，当拉伸比达到 110 时，样品热导率从 $0.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提升数百倍，达到 $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[17]，该数值已接近铬（约 $67 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）和钴（约 $69 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）等金属的导热性能^[18]。另一研究通过拉伸聚乙烯纤维（PE fiber）使其趋近单链结构，热导率也显著提升至 $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[19]，虽仍低于金属铜（ $386 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）^[20]，但已接近单晶硅（ $140 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）^[21]，显示出导热聚合物在工程应用方面的潜力。

然而，受限于当前合成工艺，制聚合物分子单链仍较为困难，使得在实验层面探究聚合物热导率的上限面临挑战。分子动力学模拟技术在一定程度上突破了合成与表征的实验限制，为分析不同聚合物的热运输机理提供了便利。模拟结果显示，单一 PE 链的热导率最高可 $350 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [22]。此外，由碳-碳键构成的石墨烯（Graphene）热导率超过 $2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [23]，金刚石（Diamond）更是高达 $3450 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [24]，证明了以碳原子为核心的骨架结构具备实现高效热运输的巨大潜力。因此，开发具有高导热性能的本征聚合物展现出广阔前景。

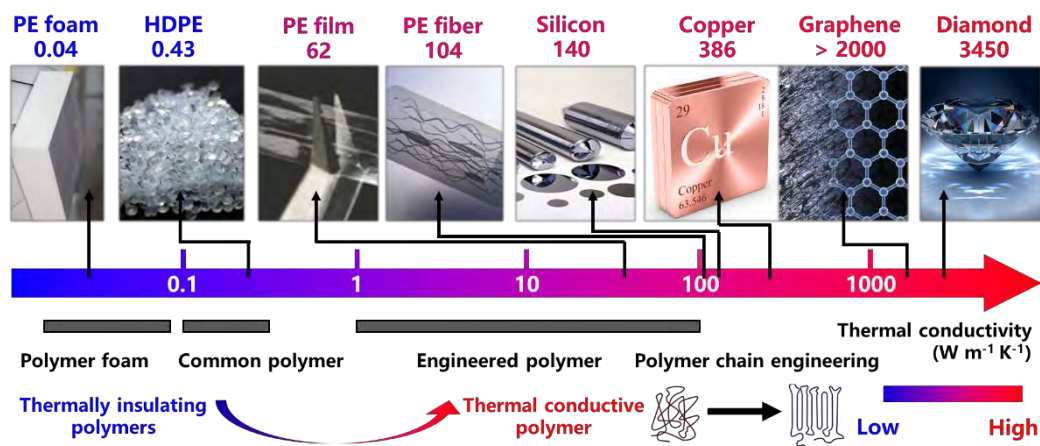


图 1 典型材料的热导率对比

Fig. 1. Comparison of thermal conductivity among typical materials.

值得注意的是，工业界广泛采用向聚合物基体中添加导热填料（如金属纳米颗粒、氧化物、无机陶瓷、碳材料及液态金属等）的策略来提升其导热性能[25-29]。当前，已在填料的微观空间分布优化、取向调控、界面结合强化等方面获得了很大的进展。然而，填料复合策略仍面临若干严峻挑战：1）复合材料导热系数的提升往往以牺牲其他关键性能为代价，其中最突出的是机械柔韧性的下降和电气绝缘性的丧失，这极大地限制了其在柔性电子或绝缘封装等场景下的应用[30]；2）填料与聚合物基体因声子振动谱失配，会在界面处产生大的热阻，严重阻碍声子

运输,成为制约复合材料整体导热效率的关键瓶颈^[26]; 3)为实现高效导热通路,通常需要高填料负载量,这不仅大幅增加了成本,更导致复合材料熔体粘度上升,使其加工成型困难,难以满足大规模工业生产的需要^[31]; 4)在热循环或长期服役条件下,填料与基体之间若界面结合不强或热膨胀系数不匹配,容易引发填料迁移、团聚,从而导致已形成的导热网络退化,性能稳定性难以保障^[32]。同时,根据有效介质理论,复合材料的热导率受到基体本征热导率的制约,因此目前大多复合材料的热导率难以超过 $20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[33]。此外, Shi 等^[34]通过时域热反射测量发现球形填料复合体系在界面处会形成微米级聚合物富集层,其热导率仅与纯聚合物相当,导致实际接触热阻比理论值高出两个数量级。这表明,仅靠优化填料分布难以消除聚合物聚集区带来的热阻,从而进一步凸显了提升聚合物基体本征导热性能的必要性。

在高性能实验测量、先进计算模拟与人工智能技术的共同推动下,研究人员对聚合物热运输机理的理解日益深入,对其导热性能的调控能力也显著增强。本文旨在系统综述本征导热聚合物的研究进展,从传热机制与影响因素出发,系统梳理实验与计算方面的研究现状,并探讨人工智能驱动的导热聚合物构效关系解析与高效设计。

2 聚合物传热机制及影响因素

2.1 聚合物传热机制

聚合物的热传导机制与其聚集态结构密切相关。在结晶区或高度取向的链结构中,热运输可借鉴无机晶体的声子气体模型,由声子运动及散射主导;而在非晶或高度无序的体系中,振动模式往往呈现局域或扩散特征,传统的声子图像不再完备,需引入扩散子、局域子等非传播热载体。根据聚合物聚集态结构(晶体、

半结晶、非晶)的不同,研究者发展了经典声子散射理论、Klemens 模型、Cahill 最小热导率模型、Allen-Feldman (AF)理论及有效介质理论等模型。

2.1.1 经典声子散射理论

对于具备长程有序性的聚合物晶体或高度取向链,其热输运可类比无机非金属晶体,采用声子气体模型描述。基于玻尔兹曼输运方程与德拜近似,晶格热导率可表示为所有声子模式贡献的求和,可以表示为频率空间的积分形式:

$$\kappa = \frac{1}{3} \int c_v(\omega) v(\omega) l(\omega) d\omega \quad (1)$$

其中 $c_v(\omega) = \hbar\omega g(\omega) \frac{\partial f}{\partial T}$ 是频率 ω 处的体积比热容谱密度, $g(\omega)$ 为声子态密度, \hbar 为普朗克常数(Planck constant), f 为玻色-爱因斯坦分布函数; $v(\omega)$ 为声子群速度; $l(\omega) = v(\omega) \tau(\omega)$ 为声子平均自由程。该表达式通过态密度描述了所有声子模式的贡献。然而,声子在传播过程中会受到各种散射机制的阻碍。如图 2(a)所示,这些散射机制主要包括正常散射(Normal,动量守恒)、反转散射(Umklapp,动量不守恒)以及由空穴、位错等缺陷引起的散射^[35]。在高温区,反转散射产生的热阻占主导地位,热导率与温度的关系 $\kappa \propto T^{-1}$ 。上述温度依赖关系反映了声子-声子散射强度的变化,而热导率的绝对值还强烈依赖于声子群速度。

在晶体结构中,原子的振动受周围原子约束,系统可采用弹簧-质量模型进行描述^[36],如图2(b)所示。在该模型中,每个原子通过弹簧与邻近原子相连,并在平衡位置附近作微振动,从而激发系统的集体振动。处于高温区域的原子振动更为剧烈(图中以红色原子示意),其能量以格波形式向系统中其他原子传播。在一维单原子链晶体中,原子可视为由符合谐振规律的弹簧相互连接,构成耦合谐振子系统^[37,38]。值得注意的是,聚合物沿链方向通过较强共价键形式作用,成为了主要的热传导路径;然而,其链间则通过较弱的非键作用相连,结构复杂性

高于无机晶体，引入更多声子散射，从而显著影响热导率^[39, 40]。

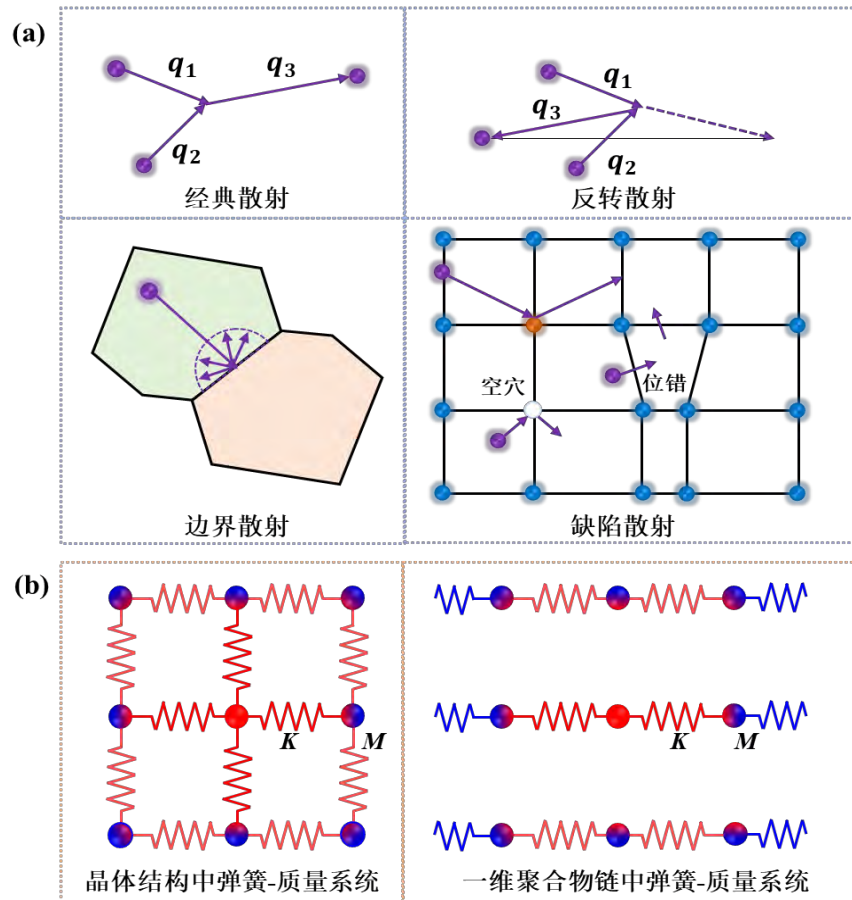


图2 晶体材料的热运输机制 (a) 声子散射机制；(b) 晶体与一维聚合物链的弹簧-质量模型示意图

Fig. 2. Thermal transport mechanism in crystalline materials: (a) Phonon scattering mechanisms; (b) Spring-mass model of a crystal and a one-dimensional polymer chain.

Ma等^[40]基于Slack模型和一维原子链模型，提出了结晶聚合物热导率评估的解析模型。聚合物链方向的热导率可以表示为：

$$\kappa_c = X \cdot \kappa_{slack} \cdot F_{struct} \quad (2)$$

其中， κ_c 为沿链方向的热导率， X 为常数， κ_{slack} 反映类晶体热导项， F_{struct} 为描述链旋转及侧链质量的结构修正项。针对 κ_{slack} 项，采用Slack模型进行估算^[41]：

$$\kappa_{slack} \propto \frac{\bar{M} v_s^3}{\gamma^2 T N^{2/3} V_i^{2/3}} \quad (3)$$

其中 \bar{M} 为平均原子质量， v_s 为声速， γ 为格吕奈森参数， N 为晶胞中的原子数量， V_i 为单个原子的体积。进一步地，在一维原子链模型中，声速 v_s 可近似表示为^[40, 42]：

$$v_s \approx x \sqrt{\frac{K}{\bar{M}}} = \sqrt{\frac{2\bar{E}}{\bar{M}_b}} \quad (4)$$

其中 x 为相邻原子间距， K 为键等效弹簧常数， \bar{M} 为原子平均质量， $\bar{E} = \frac{1}{2}Kx^2$ 为等效弹性势能， \bar{M}_b 为主链原子平均质量。将式(4)代入式(3)，可得：

$$\kappa_{slack} \propto \frac{\bar{E}^{3/2}}{\bar{M}_b^{1/2}V^{2/3}T} \quad (5)$$

其中 V 为晶胞总体积。

对于 F_{struct} 项，其反映聚合物特有的结构因素对热导的影响，包括主链旋转、主链共面程度及侧链质量等：

$$F_{struct} \propto P^i \delta^j \left(\frac{\bar{M}_s}{\bar{M}_b} \right)^k \quad (6)$$

其中， P 为主链旋转比， δ 为主链共面比， \bar{M}_s 为侧链平均质量， i 、 j 和 k 为与结晶聚合物相关系数。联立式(2)、(5)和(6)可以得到：

$$\kappa_c = \alpha \frac{\bar{E}^{3/2}}{\bar{M}_b^{1/2}V^{2/3}T} P^i \delta^j \left(\frac{\bar{M}_s}{\bar{M}_b} \right)^k \quad (7)$$

图3(a)对24种典型结晶聚合物（包括聚乙烯、聚苯胺、聚吡咯等）进行了平衡分子动力学模拟，获得了沿链方向的热导率 k_{MD} 通过将公式(8)中的未知参数与 k_{MD} 进行多元线性回归拟合。模型预测值 k_{TM} 与MD计算值 k_{MD} 吻合较好，相关系数 $R^2 > 0.90$ ，表明该模型能够有效捕捉结晶聚合物热导率跨越三个数量级的差异。

2.1.2 Klemens模型

在半晶态或高取向聚合物中，声子平均自由程 Λ 受限于分子链的局部无序，通常处于纳米量级。Klemens^[43]在德拜热容理论与弛豫时间近似的基础上，探讨了晶格失配、点缺陷以及非简谐过程对声子输运的制约作用，进而构建了定量描述散射强度的理论框架。该模型的核心假设在于声子平均自由程对频率及温度的强烈依赖性。对于由结构无序引起的主导散射，其纵向与横向模态的平均自由程可分别表述为：

$$\Lambda_l = \frac{C_{\text{fit}}}{aT} \left(\frac{1}{ak} \right)^4 \quad (8)$$

$$\Lambda_{tr} = \begin{cases} \frac{D_{\text{fit}}}{aT^4} \left(\frac{1}{ak} \right), T \ll \theta_D \\ \frac{D'_{\text{fit}}}{aT} \left(\frac{1}{ak} \right), T \gg \theta_D \end{cases} \quad (9)$$

其中 a 表示格点常数或单体特征长度， θ_D 为德拜温度， k 为波矢量， C_{fit} 、 D_{fit} 、 D'_{fit} 为材料相关的拟合参数。基于波尔兹曼输运方程的积分形式，纵向与横向声子对热导率的贡献可进一步估算为：

$$\kappa_l(T) = \frac{3.29Ak_B^2}{3\pi a\hbar} T \quad (10)$$

$$\kappa_{tr}(T) = \frac{1}{3} Bav_s C(T) \quad (11)$$

其中， A 和 B 为反映材料散射强度的无量纲常数， k_B 为玻尔兹曼常数， $C(T)$ 为体积比热容，系数3.29来源于强散射极限下对链状体系德拜积分的数值简化。该模型为分析聚合物分子链缺陷及聚集态无序度对热导率的抑制效应提供了重要的理论判据。

2.1.3 Cahill最小热导率模型

针对高度无序的非晶结构，当声子的相干输运因剧烈散射而失效时，Cahill等^[44]基于随机漫步思想提出了最小热导率模型，旨在界定热导率的物理下限。核心假设是声子平均自由程缩减至其振动波长的一半，相应的热导率表达式为：

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_{i=1}^3 v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (12)$$

在高温极限下简化为：

$$\kappa_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} (v_l + 2v_t) \quad (13)$$

其中， n 为原子数密度， v_l 和 v_t 分别为纵向与横向声速， Θ_i 为对应模态的特征温度。

如图3(b)所示，Lv等^[45]通过合成一系列具有精确亚甲基链段长度的乙烯动态网络，研究了分子结构对热输运性质的影响。研究发现，随着柔性链段增长，热导率呈现单调下降趋势。这种变化主要受限于体系质量密度与声速的同步减小。利用最小热导率模型可以成功捕捉到这一结构-性能演变规律，证明了该模型在预测无序聚合物热传导演化趋势方面的可靠性。

2.1.4 有效介质理论

实际聚合物体系多以晶相与非晶相共存，可以利用有效介质理论预测多相复合体系的等效性能。有效介质理论将聚合物视为晶相与非晶相的复合体系，假设两相均匀分布且界面热阻可忽略。等效热导率 κ_{eff} 满足：

$$4\kappa_{eff} = (3f_c - 1)\kappa_c + (3f_a - 1)\kappa_a + \sqrt{[(3f_c - 1)\kappa_c + (3f_a - 1)\kappa_a]^2 + 8\kappa_a\kappa_c} \quad (14)$$

其中， f_c ， f_a 分别为晶相与非晶相的体积分数（ $f_c + f_a = 1$ ）， κ_c ， κ_a 为两相本征热导率。

如图3(c)所示，Lv等^[46]进一步利用乙烯类玻璃高分子（EVs）体系，通过原位测量排除了化学结构变化的干扰，建立了热导率与结晶度之间的定量关系。

采用有效介质理论对实验数据进行拟合，成功构建了热导率随结晶度演化的物理模型。该研究证实了有效介质理论在预测半晶态聚合物热传导规律中的适用性，并揭示了通过调控动态共价键诱导分子链从随机旁式构象向有序全反式构象转变，是实现聚合物高本征热导率的关键机制。

2.1.5 Allen-Feldman理论

为了描述非晶材料内部非干涉的振动能量传输，Allen与Feldman提出了突破传统声子气体框架的AF理论^[47-49]。该理论依据振动模式的空间局域特性与相干性，将热载体划分为传播子、扩散子与局域子。体系的总热导率可表述为各通道贡献的线性叠加：

$$\kappa = \kappa_{pro} + \kappa_{dif} + \kappa_{loc} \quad (15)$$

其中， κ_{pro} 、 κ_{dif} 和 κ_{loc} 分别为传播子、扩散子和局域子对热导率的贡献。传播子和扩散子对应于扩展模态，而局域子则与空间局域的振动模态相关联。对于低频段的传播子，其行为类似于长波声子，其热导率贡献采用类声子气体模型描述：

$$\kappa_{pro} = \frac{1}{3V} \sum_{i, \omega_i < \omega_c} C_i v_i \Lambda_i \quad (16)$$

式中， ω_{cut} 为传播子的截止频率。对于扩散子与局域子，由于缺乏明确定义的群速度，其热导率贡献可表示为频率空间中的积分：

$$\kappa_{dif} + \kappa_{loc} = \frac{1}{V} \int_{\omega_c}^{\omega_{max}} C(\omega) D(\omega) g(\omega) d\omega \quad (17)$$

其中 $D(\omega)$ 由热流算子矩阵元的平方给出：

$$D(\omega) = \frac{\pi V}{3\hbar^2 \omega^2} \sum_{j \neq i} |S_{ij}|^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (18)$$

这里 δ 为狄拉克函数， $S_{ij} = \langle i | S | j \rangle$ 为热流算子 S 在态 i 与 j 之间的矩阵元。如图3(d)所示，Cai等^[50]基于AF理论框架，研究了无序及取向聚合物内部各振动模式对热导率的定量贡献，发现不同热载体在不同温度区间展现出显著差异的输运特征：在高度无序的聚乙烯模型中，传播子因强散射贡献极低且对温度不敏感；扩散子在低温下主导输运，随温度升高贡献先增后缓；局域子在室温附近贡献不可忽视（无序模型中占比达43%），源于高频模式比热迅速激发及部分模态具有较高的群速度。

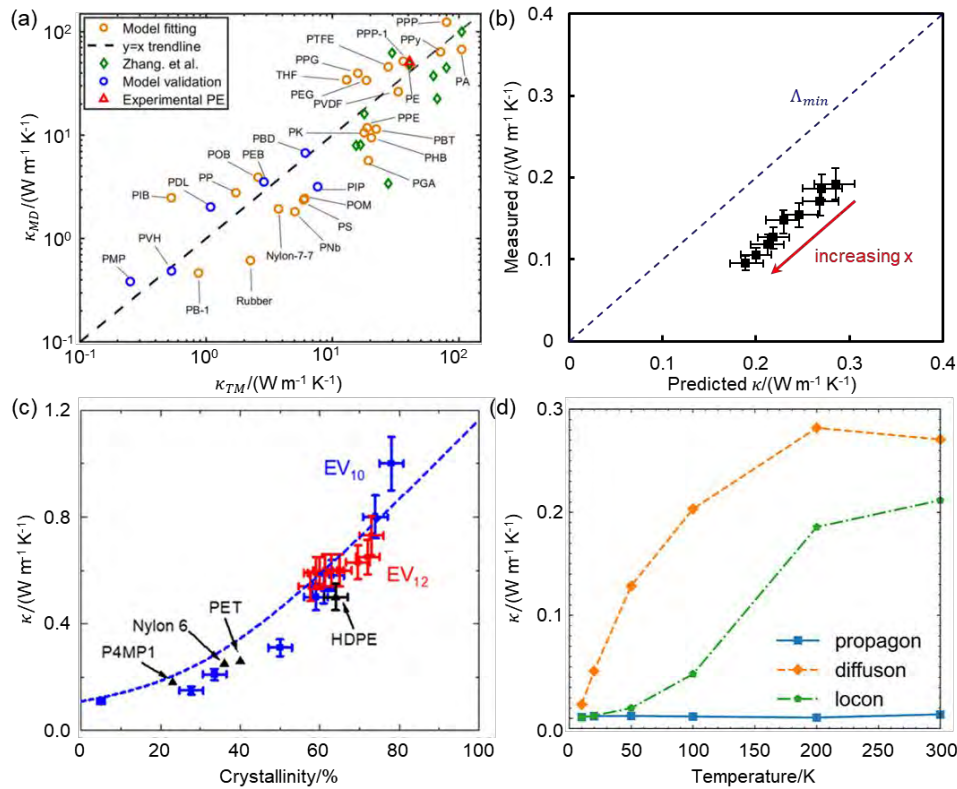


图 3 不同理论模型用于聚合物热导率预测中的应用 (a) 半经验模型^[40]; (b) 最小热导率模型^[45]; (c) 有效介质模型^[46]; (d) Allen-Feldman 模型^[50]

Fig. 3. Application of different theoretical models for thermal conductivity prediction: (a) Semi-empirical model^[40]; (b) Minimum thermal conductivity model^[45]; (c) Effective medium model^[46]; (d) Allen-Feldman model^[50].

2.1.6 不同模型的对比分析

针对不同的聚合物聚集态结构,需匹配合适的热输运分析模型。如表1所示,经典声子散射理论与Klemens模型能够深入解析长程有序结构中的频率依赖散射特性,但其高度依赖于准粒子(声子)图像,在处理低结晶度或完全非晶聚合物时,强烈的无序散射会导致声子图像失效,引起预测偏差。Cahill最小热导率模型在描述无序聚合物热导率随温度、压力或分子参数(如链段长度)变化的演变趋势方面表现出良好的物理一致性,但由于采用德拜密度分布近似,往往高估聚

合物的绝对热导率值。有效介质理论能够避开复杂的分子间散射细节，建立结晶度等宏观参数与等效热导率的定量联系，适用于半晶态聚合物的实验数据拟合，但其通常忽略界面热阻，在纳米晶或界面密集的体系中可能引入偏差。Allen-Feldman理论突破了玻尔兹曼输运方程的框架，通过模态扩散率成功解释了无序聚合物中不同热载体的能量贡献，但其计算成本较高，且不同热载体模式的划分仍缺乏统一的依据。

表 1 不同聚合物热传导理论模型的对比分析

Table 1 Comparative analysis of theoretical models for thermal conduction in different polymers.

理论模型	适用体系	热运输机制	模型描述
经典声子散射理论	聚合物晶体、高度取向链	相干声子	共价键强度、原子质量及非简谐效应
Klemens 模型	半晶态、含点缺陷的取向聚合物	声子-缺陷散射	链段无序及缺陷对平均自由程的抑制
Cahill 最小热导率模型	完全非晶、高度无序网络	局部振动模式的随机漫步	原子密度与声速，定义热导率下限
有效介质理论	晶相与非晶相共存的复合体系	多相复合等效运输	结晶度对宏观热导率的定量贡献
Allen-Feldman 理论	非晶固体、无序向局部有序过渡体系	传播子、扩散子、局域子	非相干振动模式在无序态中的主导作用

上述理论分别从声子散射、随机漫步以及模式局域化等角度揭示了聚合物在不同聚集态下的热运输机制。然而，由于热载体在液体、玻璃态及晶态等不同物态下的微观运动形式差异显著，使得建立跨物态的统一描述框架面临巨大挑战。

针对这一问题，Xi^[51]等提出了一种普适性热导率公式：

$$\kappa = \chi \frac{1}{\xi} \left(\frac{3}{2} + \frac{D_v}{2} \right) k_B v_s \quad (19)$$

其中， χ 为结构比例系数， ξ 为相邻基本单元之间的有效接触距离（通常小于分子质心间距）， D_v 为单元的平均振动自由度。该理论的核心在于将复杂的无序体系

具象化为由基础单元构成的网络结构。通过对上述参数的科学界定，该公式有效克服了传统理论在处理复杂长链分子时因有效散射长度定义模糊而产生的预测偏差。这一进展将抽象的非晶热输运过程转化为相邻链段间接触点的能量交换，为理解无序体系的本征导热极限提供了统一且清晰的物理图像。

2.2 影响聚合物热导率的关键因素

图 4 系统总结了影响聚合物热导率的三大关键因素，涵盖了从原子尺度的微观相互作用、分子与凝聚态尺度的结构与构象，到宏观的温度与密度等物理参数。

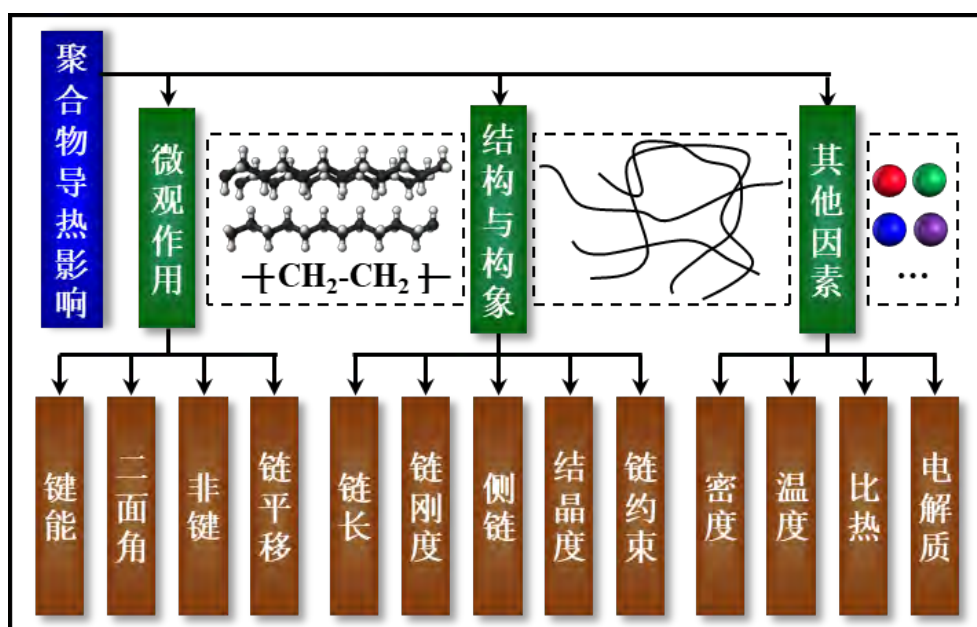


图 4 影响聚合物导热性能的关键因素

Fig. 4. Critical factors for the thermal conductivity of polymers.

聚合物体系内的微观作用涉及共价键作用、非键作用以及链平移行为。如图 5(a)所示，相邻两个原子 i 和 j 之间的相互作用力可以表达为共价键作用 (f_{ij}^{covalent}) 和非键作用 ($f_{ij}^{\text{noncovalent}}$) 两部分^[52]：

$$f_{ij} = f_{ij}^{\text{covalent}} + f_{ij}^{\text{noncovalent}} \quad (20)$$

当聚合物内部存在温度差时，产生的总热流可进一步分解为由共价键作用主

导的链内热流 J^{covalent} 、由非键作用主导的链间热流 $J^{\text{noncovalent}}$ 、以及由原子或链段平移运动所引起的热流 $J^{\text{translation}}$ ，其示意图如图 5(b)所示。因此，总热流可表示为^[53]：

$$J = J^{\text{covalent}} + J^{\text{noncovalent}} + J^{\text{translation}} \quad (21)$$

基于热流与热导率之间的关系，沿热流方向的聚合物总热导率 k 可相应分解为^[53]：

$$\kappa = \kappa^{\text{covalent}} + \kappa^{\text{noncovalent}} + \kappa^{\text{translation}} \quad (22)$$

其中， κ^{covalent} ， $\kappa^{\text{noncovalent}}$ 和 $\kappa^{\text{translation}}$ 分别表示共价键作用、非键作用及原子/链平移对热导率的贡献。

美国圣母大学罗滕飞团队^[53]采用分子动力学模拟，系统研究了聚乙烯体系中不同温度下各类相互作用对热导率的影响，如图 5(c)所示。结果表明，共价键作用是聚合物热导的主要来源，而原子与链的平移运动对热导率的贡献最小。在 200-600 K 温度范围内，共价键与非键作用所引起的热导率变化呈现先上升后下降的趋势。当温度高于 400 K 后，随着温度继续升高，分子量减小与分子间距增大共同导致热导率下降。与此同时，原子平移作用因热运动加剧而使其对热导率的贡献缓慢上升。

聚合物中的微观相互作用按其作用尺度可分为原子间与分子间相互作用。原子间相互作用主要体现为共价键能，主导聚合物的热运输；而分子间相互作用则以非共价键为主，构成了不同链之间的热运输通道。氢键是一类特殊的分子间作用力。美国阿克伦大学朱家华团队^[54]通过在长链聚合物聚乙烯醇（PVA）中添加短链聚合物聚乙二醇（PEG）形成共混膜，PVA 和 PEG 的分子相互作用产生有序的氢键网络和热通路，导热系数较 PVA 聚合物提高了约 1.6 倍。除氢键外， π - π 堆积与离子键等分子间相互作用也会改变聚合物的声速与弹性模量，进而影响

其导热性能^[3]。在原子间相互作用中，共价键能主导了聚合物柔性段与刚性段的刚度，而二面角势能以及键的伸缩与旋转则直接影响主链刚性，从而调控沿链方向的热导率^[55]。

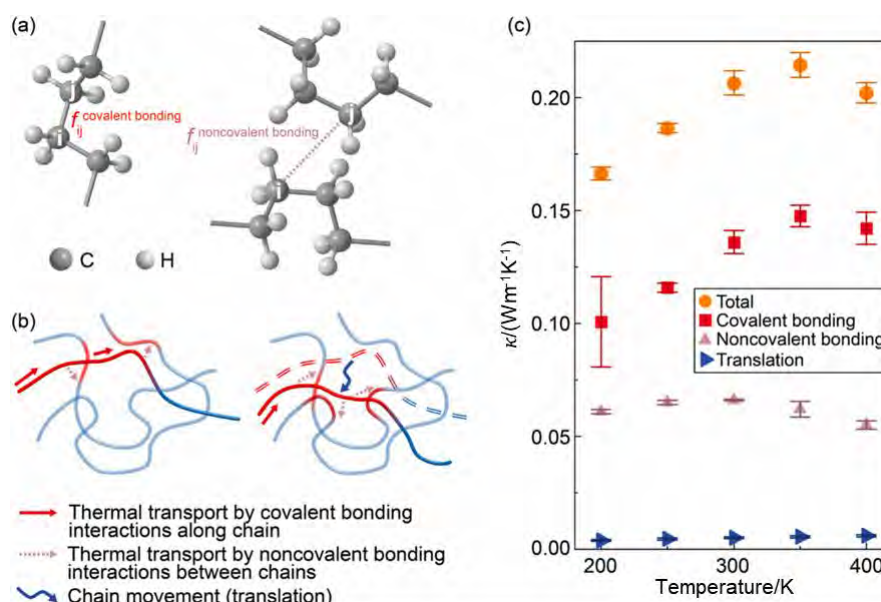


图 5 聚合物体系内微观相互作用对热导率的影响机制^[42] (a) 共价键与非键作用示意图；(b) 链内、链间及链平移热运输路径；(c) 共价键、非键作用及链平移对热导率的贡献

Fig. 5. Mechanisms of microscopic interactions affecting thermal conductivity in polymer systems^[42]: (a) Schematic of covalent and non-bonding interactions; (b) Thermal transport pathways via intrachain, interchain, and chain translation; (c) Contributions of covalent bonding, non-bonding interactions, and chain translation to thermal conductivity.

聚合物热导率受其微观相互作用的直接调控，进而决定链结构与分子构象。链长对热导率的影响机制复杂，目前尚未建立明确的定量关系。Zhao 等^[56]研究了非晶聚乙烯链热导率与链长的依赖关系，如图 6(a)所示。分子动力学模拟显示，

当链长从 4 增加至 1260 (聚合度) 时, 热导率先上升后逐渐收敛, 与实验观测一致。在另一项研究中, Rao 等^[57]构建了链尺寸为 100-600 nm 的四氟乙单链模型, 发现其热导率随链长增加呈上升趋势, 但增速逐渐减缓, 最终趋于稳定。主链刚性与结构是决定聚合物导热性能的另一关键因素^[58], 其受键伸缩、键角弯曲及二面角旋转等局域运动影响。通常, 原子间共价键强度越高, 主链骨架刚度越大, 热导率也相应提高。然而也存在例外, 例如美国杜邦公司开发的 Kevlar 聚合物^[59], 虽具有高于聚乙烯的弹性模量, 但其热导率却较低。究其原因, 在于 Kevlar 链中存在能量较低的二面角, 易引发局部链旋转, 增强声子散射, 从而抑制热传导。此类链旋转会降低声子群速度并缩短平均自由程。分子动力学模拟表明, 通过对 Kevlar 施加拉伸以抑制链段旋转, 可使其热导率从 $11.01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大到 $147.99 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[55]。

侧链结构亦对声子传输具有显著调控作用。在聚合纳米纤维中, 短侧链通常会增强声子散射, 降低热导率; 而侧链较少的结构则更有利于热运输^[60]。例如, 在有机光伏聚合物 PBDTTT (聚(4,8-双烷氧基苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩-2,6-二基-(烷基噻吩并[3,4-b]噻吩-2-甲酸)-2,6-二基)) 中, 侧链工程可显著调节其导热性能: 采用线性和长侧链修饰的样品, 其热导率相较于短支链样品提高了 160%, 如图 6(b) 所示。小角 X 射线散射测试结果显示, 热导率的提升与侧链长度及材料结晶度密切相关, 线性侧链更有助于形成有序结构^[61]。

结晶度作为影响聚合物导热性能的重要参数, 受主链结构、侧链特性及加工条件共同调控^[62, 63]。早在 1962 年, Hattori 等^[64]就发现聚三氟氯乙烯的热导率与结晶度呈线性正相关, 如图 6(c) 所示。这归因于结晶域为声子提供了更长的平均自由程。近年来, Yang 等^[65]通过对比未极化与极化聚偏氟乙烯, 进一步确认热

导率随结晶度提高而显著上升，凸显了结晶结构对热运输的促进作用。

此外，空间限制也对聚合物导热行为产生关键影响。较细的纳米纤维因径向尺寸约束增强沿主链方向的声子输运，因而具有更高热导率^[66]；而在非晶聚合物薄膜中，当厚度小于传播子平均自由程时，边界散射增强会导致热导率随厚度减小而下降^[67,68]。分子动力学模拟还表明，提高二面角势垒可有效减小链回转半径，从而提升热导率，如图 6(d)所示^[53]。

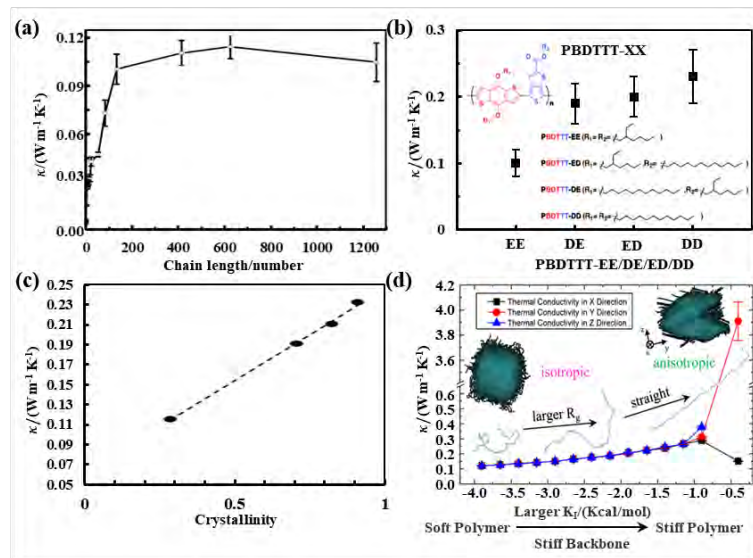


图 6 聚合物热导率的链结构调控机制 (a) 主链长度^[56]；(b) 侧链工程^[61]；(c) 结晶度^[64]；(d) 构象限制^[53]

Fig. 6. Chain-structure-based tuning mechanisms for thermal conductivity in polymers: (a) Main chain length^[56]; (b) Side-chain engineering^[61]; (c) Crystallinity^[64]; (d) Conformational restriction^[53].

除了上述影响外，密度及温度、比热和电解质等因素也影响着其导热性能。一般情况下，聚合物的热导率随其密度增大而增大。但对具有微孔和多孔结构的泡沫聚合物，由于其孔隙中充满了极低热导率（ $0.024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[69]）的空气，显著降低了聚合物导热，此时要重点考虑其孔隙率，而不能只关注聚合物本身的密

度^[70]。温度是另一关键调控因素，主要通过改变聚合物的聚集态结构影响热运输。当温度超过非晶聚合物的玻璃化转变温度或结晶区的熔融温度时，链段运动能力增强，分子级无序度显著上升，加剧声子散射，从而引起热导率下降^[71]。此外，比热容决定材料储存热量的能力，电解质的存在则可能通过引入离子-声子耦合或改变局部极性环境，进一步调制导热行为，使聚合物热导率呈现更为复杂的变化规律^[58, 72]。

3 导热聚合物实验与计算研究

3.1 导热聚合物的实验研究

提高聚合物本征热导率的有效途径之一是通过调控其内部微观结构，增强分子链的排列有序度^[73]。自然界中蚕丝与蜘蛛丝等天然纤维，展现出远优于大多数合成聚合物的导热与力学性能^[74]，其根源在于内部高度有序的分子排列结构。受此启发，研究者发展了多种分子工程策略以提升聚合物链取向与分子间作用，主要包括机械拉伸、静电纺丝、纳米模板等技术。机械拉伸是提升非晶聚合物热导率而高效的方法，其通过对聚合物纳米纤维或薄膜施加定向应力，显著改善链取向、促进链伸展并增强整体结构有序性^[75, 76]。美国麻省理工学院陈刚团队^[17]以超高分子量聚乙烯（UHMWPE）为原料制备薄膜，系统研究了拉伸比与热导率之间的关系。由图 7(a)可见，当拉伸比达到 110 时，薄膜热导率最高，其值为 $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，较常规聚合物高出两个数量级，甚至超过许多金属与陶瓷材料。静电纺丝技术利用高压电场力驱动聚合物射流拉伸成形，从而实现分子链的定向排列与纤维结构的构建^[77]。美国范德堡大学 Li 教授与东南大学倪中华团队^[78]合作系统研究了静电纺丝参数对聚乙烯纳米纤维热导率的影响，如图 7(b)所示。结果表明，在一定范围内，热导率随电场强度增加而上升。在 45 kV 电压与 150 mm 针-收

集距条件下，所制备聚乙烯纳米纤维的热导率达到 $9.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，约为普通非晶聚合物的 20 倍。纳米模板法则借助具有规整纳米孔道的模板引导聚合物定向生长，可用于制备高导热聚合物纤维阵列^[79, 80]。美国佐治亚理工学院 Cola 团队^[80]在高度有序的阳极氧化铝模板中电聚合制备了垂直排列的聚噻吩纳米纤维，并研究了热导率与纤维直径的依赖关系。如图 7(c)所示，随着直径增大，链约束效应减弱，热导率相应下降。实验中获得的聚噻吩纳米纤维最高热导率为 $4.4\pm 0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

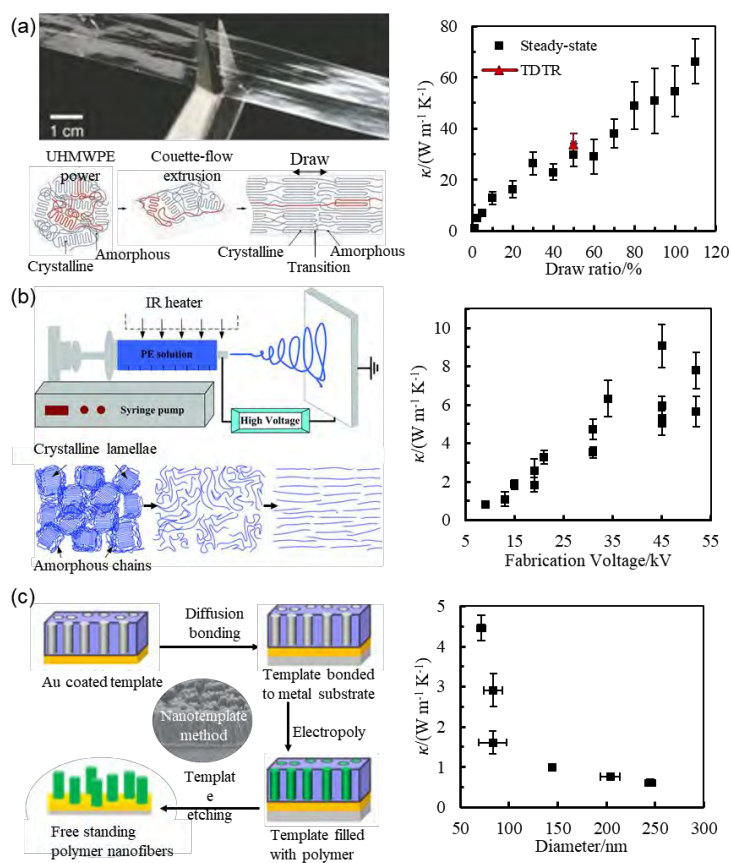


图 7 聚合物链取向调控及热导率强化方法 (a) 机械拉伸法^[17]; (b) 静电纺丝法^[78]; (c) 纳米模板法^[80]

Fig. 7. Methods for controlling polymer chain orientation and enhancing thermal conductivity: (a) Mechanical stretching^[17]; (b) Electrostatic spinning^[78]; (c) Nanotemplating^[80].

除了提高链取向外,增强分子间相互作用及调控聚合物聚集态也是提升其导热性能的有效策略^[81-84]。美国密歇根大学 Kim 等^[85]通过在氢键受体聚合物聚 N-丙烯酰胺 (PAP) 中分别引入氢键供体聚合物——聚丙烯酸 (PAA)、聚乙烯醇 (PVA) 或聚(4-乙烯酚) (PVPh), 系统研究了氢键强度对共混体系导热性能的影响, 如图 8(a)所示。研究发现, 共混体系中形成的氢键网络可构建高效热输运通道; 其中, PAP 与 PAA 间形成的强氢键作用使其在相同配比下热导率显著高于 PAP-PVA 或 PAP-PVPh 体系。在 PAP-PVA 共混物中, 面内热导率最高超过 $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 较常规非晶聚合物提升约一个数量级。美国麻省理工学院陈刚团队^[86]采用氧化化学气相沉积技术制备了共轭聚合物聚(3-己基噻吩)(P3HT)薄膜, 通过调控 π - π 堆叠结构以增强其热导率, 如图 8(b)所示。实验结果表明, 在 45°C 条件下制备的 P3HT 薄膜, 其热导率随温度升高由 200 K 时的约 $1.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增至 280 K 时的约 $2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 并在 300 K 附近趋于稳定。上海交通大学黄兴溢团队^[87]通过将 N-4-氨基苯基硫酰基-双(降冰片烯吡咯烷)与 N-4-氨基苯基三氟乙基-降冰片烯亚胺进行共聚, 设计出一种双链结构共聚物 PSBNP-co-PTNI, 并利用 π - π 堆叠作用自组装形成高度有序阵列, 如图 8(c)所示。得益于高度有序的阵列结构和强层间 π - π 相互作用, PSBNP-co-PTNI_{0.02} 的面内热导率达到 $1.96\pm 0.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。美国西北大学吕光鑫等^[88]利用 C_x 二环氧化物单体 ($x=2, 4, 6, 8$) 与 4,4'-二氨基二苯砜交联制备了液晶环氧聚合物, 发现其热导率随连接链长度 x 呈现明显的奇偶振荡现象, 如图 8(d)所示。研究表明, 具有偶数 x 的树脂因形成液晶有序结构, 热导率高达约 $1.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 而奇数 x 的树脂则为无定形结构, 热导率低至 $0.17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该发现为液晶聚合物的热导率调控提供了新思路。

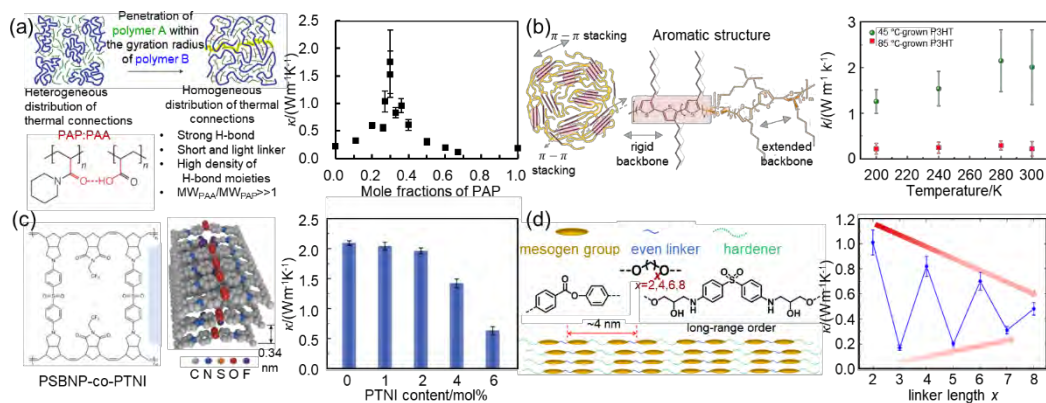


图 8 高导热聚合物制备途径 (a) 聚合物共混^[85]; (b) 共聚物^[86]; (c) 梯形准晶态聚合物^[87]; (d) 液晶聚合物^[88]

Fig. 8. Strategic approaches for fabricating highly thermally conductive polymers: (a) polymer blending^[85]; (b) copolymerization^[86]; (c) ladder-type quasi-crystalline polymer architectures^[87]; (d) liquid crystalline polymers^[88].

3.2 导热聚合物的计算研究

理论计算与仿真分析是揭示聚合物导热机理、指导性能优化的有效补充研究手段^[8]。相较于实验方法，计算模拟能够有效规避工艺条件和表征手段带来的限制，直接建立材料微观结构与宏观导热性能的关联。随着多尺度集成计算与高性能计算集群的快速发展，计算仿真在聚合物热物性研究中的作用日益凸显。其中，第一性原理计算与分子动力学模拟是探究本征聚合物导热行为的两种主要方法。

第一性原理计算以密度泛函理论（DFT）为代表，仅基于基本物理常数与原子轨道，通过适当近似即可高精度求解体系波函数。然而，该方法计算资源消耗大，通常限于数百原子规模以内的体系。基于第一性原理的非简谐晶格动力学方法可从 DFT 计算结果中提取高阶力常数，进而结合声子寿命评估模型获得弛豫时间，最终通过求解声子玻尔兹曼输运方程得到热导率。日本高级科学和技术研究所 Utimula 等^[89]基于 DFT 和从头算框架系统评估了多种结晶聚合物（聚乙烯、

聚苯硫醚和聚对苯二甲酸乙二醇酯)的晶格热导率,计算流程如图9所示。该研究首先结合三阶微扰理论与DFT方法计算声子寿命,进而采用单模弛豫时间近似求解线性化玻尔兹曼输运方程。研究表明,常温下聚乙烯具有最高的晶格热导率,同时发现 β 相聚偏二氟乙烯晶体亦表现出高导热潜力,验证了从头算方法在预测聚合物晶体热导率方面的有效性与可靠性。

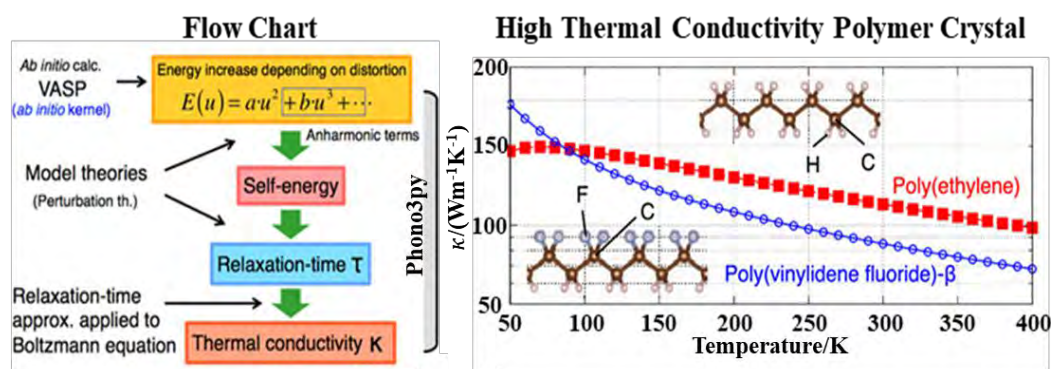


图9 高导热聚合物晶体的第一性原理计算研究^[89]

Fig. 9. A first-principles investigation of the thermal transport in polymer crystals with high thermal conductivity^[89].

分子动力学(MD)方法基于牛顿力学与统计物理原理,通过对原子运动轨迹的模拟来求解体系的宏观性质。该方法依赖经验力场描述原子间相互作用,其计算精度受力场准确性的制约,但相较于第一性原理方法,分子动力学能够模拟包含数万至数百万原子的更大体系,因此在研究聚合物多尺度热输运行为中具有显著优势。依据模拟过程中体系是否处于热力学平衡状态,分子动力学方法可分为平衡分子动力学(EMD)与非平衡分子动力学(NEMD)^[39,90],其为聚合物链^[91]、结晶^[90,92]/半结晶^[57]以及非晶体系^[67,93]的热输运分析提供了强有力的支撑。

EMD模拟要求在体系达到平衡态后进行热导率计算,因此合理的初始构象、充分的平衡与优化过程对结果准确性至关重要。基于Green-Kubo公式,热导率可通过热流自相关函数的时间积分求得^[94-96]:

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle J_x(0) J_x(\tau) \rangle d\tau \quad (23)$$

其中， V 为模拟体系的体积， $\langle J_x(0) J_x(\tau) \rangle$ 为热流自相关函数， (τ) 为延迟时间。图10(a)~图10(c)展示了 EMD 方法应用于非晶聚四氟乙烯 (PTFE) 热导率计算的典型流程。经结构优化的 PTFE 模型包含约一万个原子，在微正则 (NVE) 系综下以 2 fs 时间步长模拟 20 ps，最终采集 10 条热流自相关曲线。当热流自相关函数 (HACF) 衰减至零时，热导率收敛于约 $0.27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [97]。

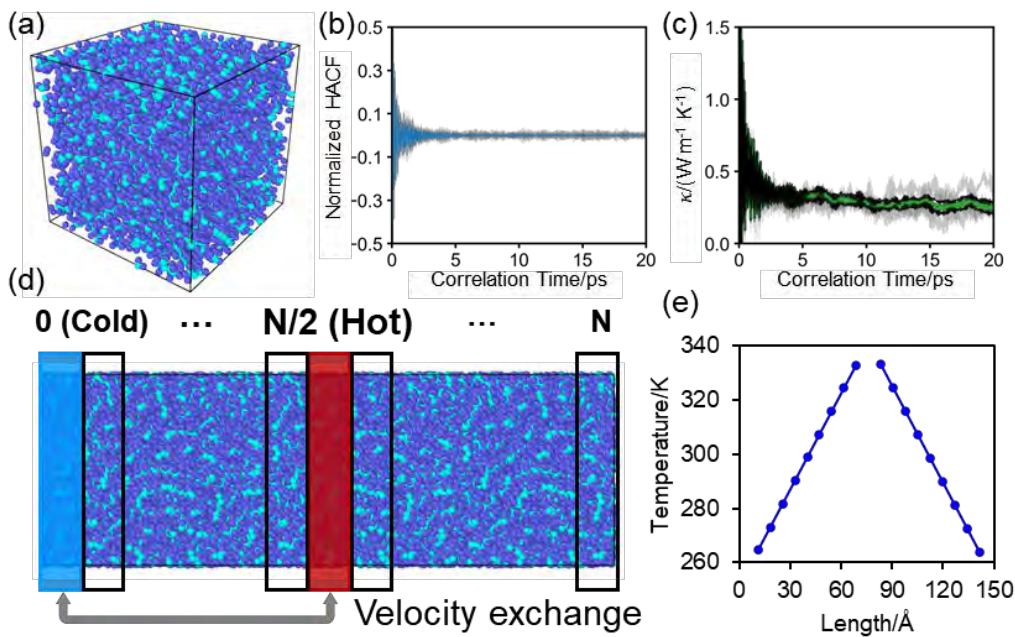


图 10 采用分子动力学方法计算 PTFE 的热导率 [97] (a)~(c) EMD 模拟体系、HACF 及热导率收敛曲线；(d) 和 (e) NEMD 模型和产生的温度梯度

Fig. 10. Calculation of thermal conductivity for PTFE using MD [97]: (a)~(c) Simulation system, HACF and thermal conductivity curves in EMD; (d) and (e) Model and temperature profile in NEMD.

NEMD 模拟更贴近实验测量过程，一般通过在体系中引入温度梯度并测量热流，进而基于傅里叶定律计算热导率：

$$\kappa = -\frac{J}{d_T/d_x} \quad (24)$$

其中, J 为热流, d_T/d_x 为沿热运输方向的温度梯度。Müller-Plathe^[98]提出的反向非平衡分子动力学方法通过定期交换特定区域中原子速度在体系内建立稳定温度场, 兼具模拟效率与物理合理性。图 10(d)展示了基于该方法的非晶 PTFE 热导率计算流程: 将平衡后的体系沿 x 方向扩展为三倍原长, 并均匀划分为 20 个区块, 通过周期性地交换最冷区块与最热区块中原子的速度以诱发热流。在 300 K 下以 200 fs 交换频率模拟 1 ns 后, 根据交换能量 ΔE 与温度梯度 d_T/d_x (图 10(e)) 计算得到热导率为 $0.20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[97, 99], 其表达式为:

$$\kappa = \frac{\Delta E}{2A\Delta t(d_T/d_x)} \quad (25)$$

其中, Δt 为交换时间间隔, A 为模拟体系的横截面积。

MD 为理解不同聚合物体系的导热行为提供了关键见解。Das 等^[100]采用 NEMD 系统揭示了聚乙烯链折叠与热导率的构效关系, 所定义的链折叠因子随折叠区变短或链段数增加而增大, 并导致热导率降低, 如图 11(a)和图 11(b)所示。Robbins 等^[101]则通过 EMD 阐释了聚降冰片烯的导热机制, 如图 11(c)和 11(d)所示, 强烈的非谐散射使其即使结晶后热导率依然较低, 且对提升链序的调控表现出反常的不敏感。与之对比, Li 等^[102]利用链并联技术构建的环氧树脂, 其本征热导率达 $0.80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 为普通非晶聚合物的两倍以上; 沿链方向拉伸 0.50 应变时, 热导率更升至 $6.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 展现出显著的各向异性调控潜力 (图 11(e)和 11(f))。

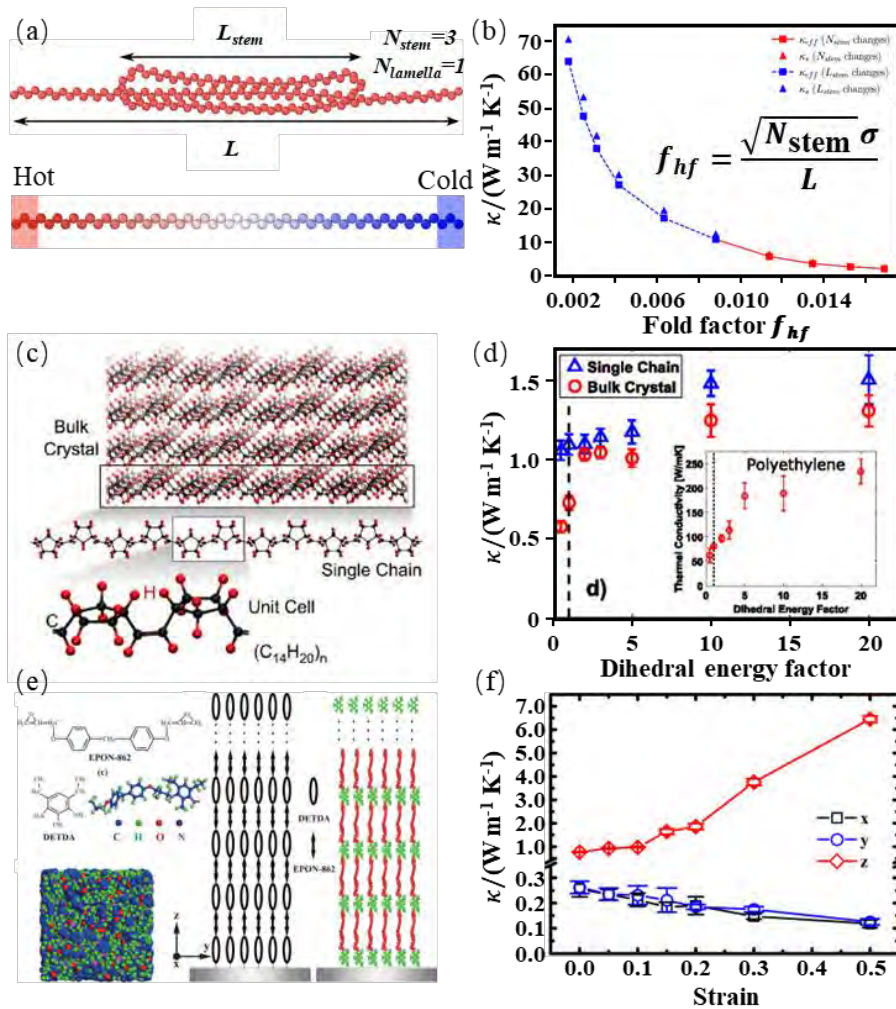


图 11 基于 MD 的聚合物热输运研究：(a) 和 (b) 聚乙烯链折叠及其热导率随折叠因子的变化^[100]；(c) 和 (d) 结晶聚降冰片烯及其热导率随二面角能量的变化^[101]；(e) 和 (f) 环氧树脂并联链结构及其热导率随应变的变化^[102]

Fig. 11. Study of polymer thermal transport based on MD: (a) and (b) Chain folding in polyethylene and its thermal conductivity as a function of folding factor^[100]; (c) and (d) Crystalline polynorbornene and its thermal conductivity versus dihedral energy^[101]; (e) and (f) Parallel-linked epoxy resin chains and its thermal conductivity variation with strain^[102].

4 人工智能驱动的导热聚合物研究

以人工智能为内核的聚合物信息学正在重构导热聚合物的研发范式，通过数

据驱动方法突破了传统“试错法”的效率瓶颈。该过程涵盖了数据集构建、描述符开发、模型建立及性能验证四个关键环节（图 12）^[97, 103, 104]。其核心挑战在于构建具备物理可解释性的模型，以及在庞大的化学空间中实现候选结构的高效探索。

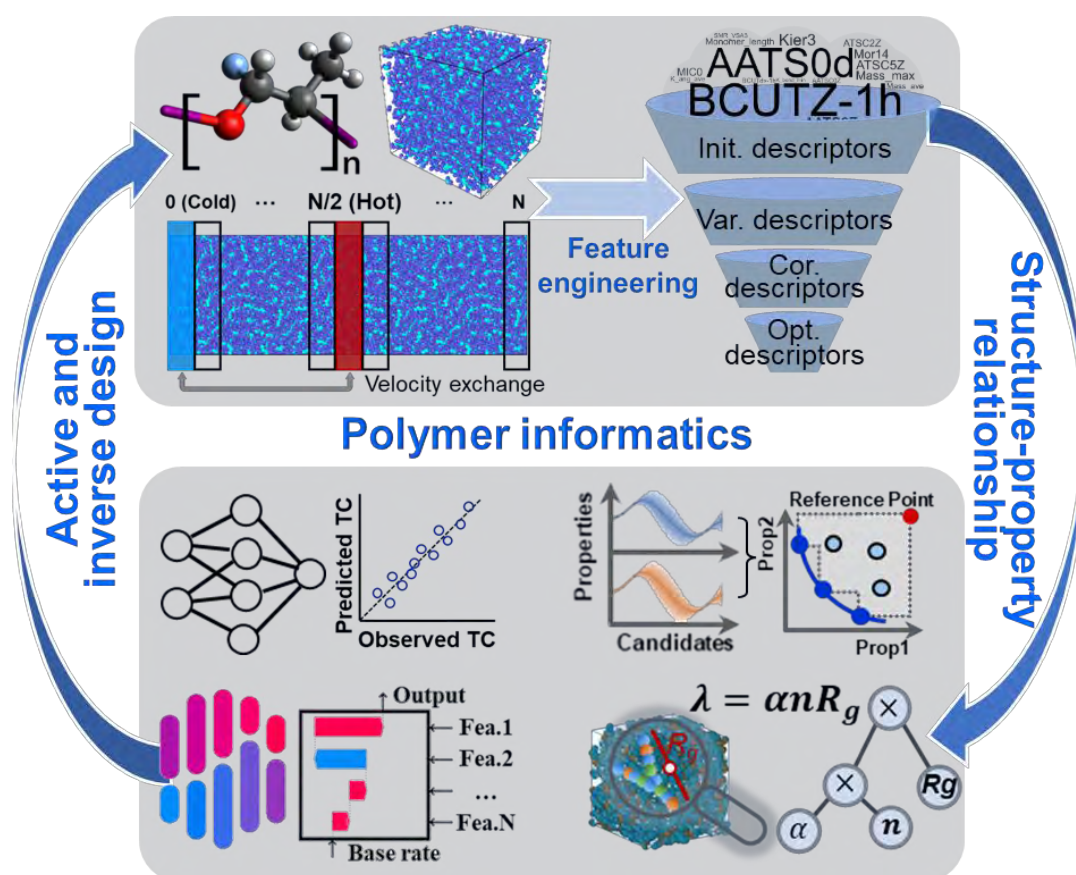


图 12 基于聚合物信息学的导热聚合物开发示意图^[97]

Fig. 12. Schematic diagram of development workflow for thermally conductive polymers based on polymer informatics^[97].

在数据集方面，高质量数据集是模型泛化与可靠性的基础，通常源于高通量计算、系统性实验及 Polymer Genome、PoLyInfo、AI Plus 等专业数据库^[105-107]。针对导热数据稀缺的挑战，数据集需具备较宽的分布范围，以完整覆盖目标样品的特征维度。在描述符开发方面，传统的简化分子线性输入规范（SMILES）、摩根指纹法、和分子准入系统密钥（MACCS）等分子描述方法虽能兼容聚合物

单体表示，但难以充分刻画聚合物复杂的原子间相互作用。在我们先前的研究中^[97, 108]，创新性地提出了基于经验分子力场参数迁移的聚合物表示方法，该方法能够有效描述复杂聚合物体系中多样化的原子间相互作用，在预测非晶聚合物性能时展现出优于传统指纹法的鲁棒性。在构效建模与物理可解释性挖掘方面，机器学习模型在承担性能预测职能的同时，更需发挥其揭示微观传热机理的作用。利用随机森林^[109]、卷积神经网络^[110]、图神经网络^[111]等回归算法构建精确的“结构-热导率”映射模型，并引入 SHAP 解释技术与符号回归方法突破模型“黑箱局限”，系统提升了模型的可解释性与物理意义。在高效设计与空间探索方面，针对近乎发散的聚合物化学空间，高效的结构生成与搜索策略是实现设计平衡的关键：一方面，利用变分自编码或递归神经网络等生成式模型将 SMILES 线性序列映射至低维连续潜在空间，并结合强化学习实现目标导向型新型高导热分子结构的逆向生成^[112, 113]；另一方面，结合贝叶斯优化（BO）、遗传算法（GA）或蒙特卡洛树搜索算法（MCTS），能够突破预定义空间的限制，在千万级候选序列中实现高性能构型的自主发现^[114-118]。

基于上述方法论的演进，聚合物信息学不仅能够建立起微观化学结构与宏观热输运性质之间的复杂映射，还为强化聚合物本征导热性能提供了新路径。本章将从导热聚合物构效关系与高效设计两方面阐述人工智能如何助力挖掘影响热传导的关键物理特征，并实现高导热结构的主动设计。

4.1 导热聚合物构效关系

在聚合物结构-性能关系的建立方面，机器学习不仅能够实现热导率的高效评估，更重要的是能通过物理特征选择与可解释性分析，揭示决定热输运规律的物理机制。Zhu 等^[119]利用卷积神经网络等算法，基于高通量分子动力学模拟数

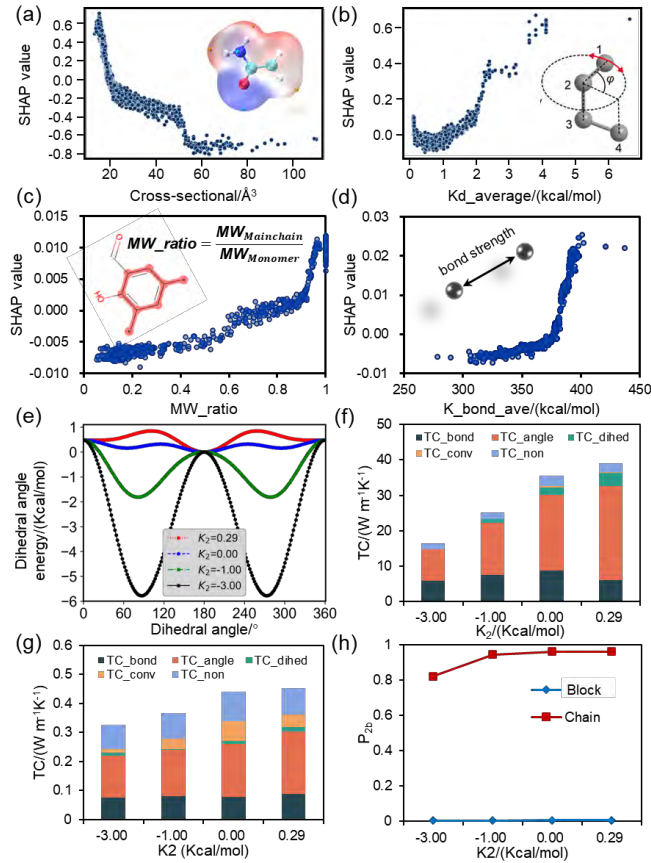


图 13 利用机器学习揭示原子间相互作用对聚合物链与非晶体系热导率贡献的差异：(a, b) 单链中横截面积与二面角势能的主导作用^[108]；(c, d) 非晶体系中主链化程度与键合强度的关键贡献^[120]；(e) 聚乙烯中碳原子二面角势能调控；(f, g) 二面角势能对不同体系热导率的影响对比；(h) 两种体系下链旋转序参数随势能的变化规律

Fig. 13. Machine learning-based identification of distinct atomic interaction contributions to the TC of polymer chains and amorphous systems: (a, b) Dominant roles of cross-sectional area and dihedral potential in single chains^[108]; (c, d) Key contributions of backbone ordering degree and bond strength in amorphous polymers^[120]; (e) Schematic of tuning the carbon dihedral potential in polyethylene; (f, g) Comparative impact of dihedral potential on the TC of different systems; (h) Variation of chain rotational order parameters with potential energy in both systems.

据系统探究了聚合物重复单元与导热性能的关联，发现含强键能官能团（如主链含有高密度的碳碳双键或三键）的聚合物由于分子链旋转受限展现出更高的本征热导率，并通过空间特征提取实现了精度高达 0.93 的构效映射；Zhao 等^[121]侧重于利用集成学习模型结合 SHAP 分析，分析了合成参数与微观结构对运输性能的复杂耦合影响，揭示了掺杂剂种类、氧化剂比例及溶剂极性通过调控微观链构象（如链的规整度与取向度）进而决定宏观热导率，为理解工艺调控机制提供了借鉴；Han 等^[122]在聚酰亚胺体系的研究中，通过多尺度特征工程识别出分子链堆积密度、二面角分布以及链间相互作用能对宏观热运输的重要贡献，为高性能电子封装材料的结构优化提供了理论判据。此外，非晶网络的拓扑特征对热运输的调控作用也日益受到关注。Zhu 等^[123]通过模拟退火算法结合节点扰动法，揭示了非晶网络的本征导热能力与其拓扑结构决定的归一化平均最短距离呈现显著的负相关性。具体而言，高导热非晶网络具有明显的键取向特征：当平行于热流方向的键数量增加时，会显著缩短热源与热汇之间的有效传输路径，从而大幅提升热传导效率；反之，垂直于热流方向的键则会增加路径的曲折度，抑制能量传递。与此同时，针对复杂网络热导率评估效率低下的挑战，研究者^[124]提出利用深度学习直接从拓扑特征预测热导性能。由于热运输信息本质上编码于网络的拉普拉斯矩阵中，通过将该矩阵作为卷积神经网络的输入，能够实现为数万原子规模网络热导率的高效、可靠预测。系列成果明确了非晶体系的热运输性能对拓扑路径的微小变化高度敏感，不仅为理解非晶聚合物的导热本质提供了拓扑学视角，也为设计具有特定热物性的纳米线或纳米管网络提供了方法依据。

在先前的研究中^[108, 120]，我们提出了一种融合自动化物理特征工程与可解释机器学习的混合框架，通过 SHAP 特征重要性分析与符号回归技术，明确了链内

/链间原子作用、主链刚度参数与回转半径等特征对非构性聚合物热导率的关键贡献。如图 13 所示，该框架进一步揭示了不同层次结构中原子级相互作用对热导率贡献的主导差异。在聚合物单链体系中，热导率主要受横截面积与二面角势能项的影响（图 13(a)和(b)）；而在非晶聚合物体系中，主链化程度（骨架分子量与单体分子量的比值）与键结合强度对其热导率影响较大（图 13(c)和(d)）。为进一步验证这一发现并揭示微观相互作用对宏观热运输的动态调控规律，研究通 MD 计算系统调控了聚乙烯中碳原子的二面角势能项（图 13(e)），定量评估了其对不同聚合物层次结构热导率的影响。计算结果表明，当二面角力常数 K_2 从 0.29 降低至 -3.00 kcal/mol 时，聚合物单链与非晶聚合物的热导率分别下降了 22.50 和 0.13 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，显现出二面角势能对单链体系热导率的调控增高于非晶体系（图 13(f)和(g)）。这是由于聚合物单链具备高的取向有序度（取向序参数接近 1），使其对二面角势能变化引起的链有序性的改变表现出较强的敏感性；相比之下，非晶体系中聚合物链的高度无序性（取向序参数接近 0），限制了二面角势能改变对整体热传导的影响权重（图 13(h)）。这种基于机器学习模型的解释分析与分子动力学微观机制的解析相互印证，表明了所提出的可解释机器学习方法在挖掘聚合物导热机制方面的可行性与可靠性。

4.2 导热聚合物高效设计

在建立可靠构效关系的基础上，如何突破传统实验“试错法”的局限，在广阔的化学空间中高效识别高性能候选结构，是导热聚合物设计的核心任务。高效设计通常遵循“生成-评价-反馈”的闭环逻辑：首先生成候选聚合物单体结构，然后通过机器学习代理模型快速评价其热导率，最后利用评价结果反馈优化生成过程，形成迭代循环。围绕这一范式，研究者提出了多种智能设计方法。Wu 等

[125]开发了基于贝叶斯推理的单体生成算法，利用先验知识在样本受限的数据集上实现候选单体库的概率化搜索与迭代优化，并成功合成了本征热导率表现优异的新型聚合物。Ma 等[111]采用循环神经网络作为分子生成器，通过学习百万量级虚拟聚合物的结构分布，并结合强化学习策略引导搜索方向，从候选空间中筛选出本征高导热的非晶体系。Yue 等[113]针对体模量与热导率之间的性能权衡问题，提出了一种融合遗传算法与强化学习的混合生成管道，通过遗传算子与奖励函数的协同作用，在化学空间中高效识别出兼具高导热与高模量的新型结构。

在最近的工作中，我们[116]提出了一种集成高通量虚拟筛选与物理驱动逆向设计的机器学习框架（图 14）。该研究首先基于从 PoLyInfo 数据库采样的 1070 个带有分子动力学标记热导率的基准数据集训练深度神经网络，模型预测精度达到 $R^2=0.85$ 。随后，以该模型为代理，对包含超过 60000 个候选结构的探索空间进行虚拟筛选，并结合 MD 模型识别出高导热候选结构（ $TC > 0.40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）的占比由原始数据集的 2.24% 提升至 38.41%。在此基础上，进一步提取哒嗪、吡咯等关键分子片段，结合蒙特卡洛树搜索算法，在满足合成可及性与环境约束的前提下，实现了命中率达 71.04% 的定向理性设计。热流分解分析表明，优化后的聚合物序列通过高效的链内振动能量输运与链间氢键网络构建的横向导热通道协同作用，提升了热传导效率，最高热导率达到 $0.88 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该工作实现了由正向的结构到热导率的映射建模，跨越到基于关键片段与蒙特卡洛树搜索的理性设计，兼顾了高通量虚拟筛选的高效率与逆向设计突破化学空间的探索能力两者的优势。

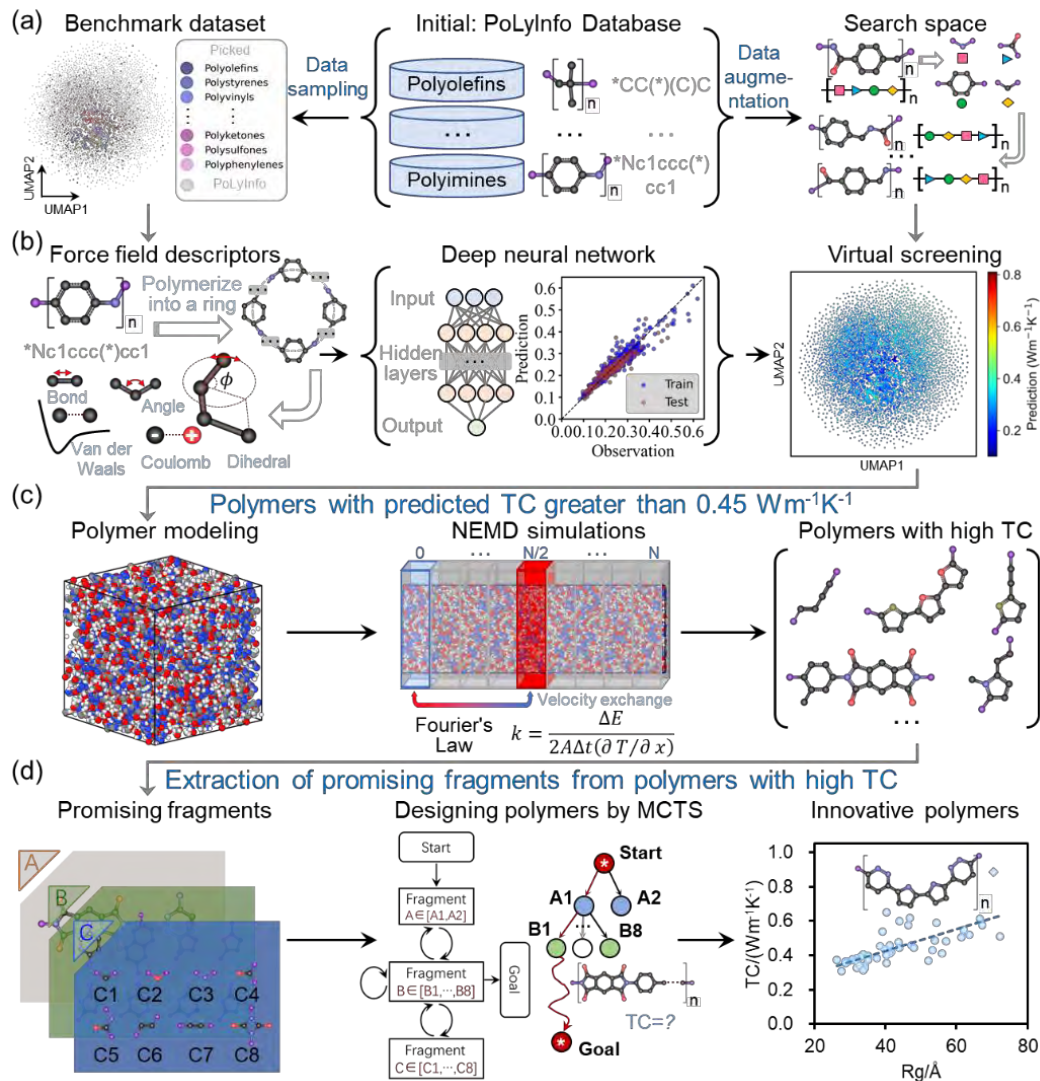


图 14 融合高通量筛选与高效逆向设计的机器学习框架^[116]: (a) 基准数据集与探索数据集; (b) 用于聚合物热导率预测的机器学习模型构建; (c) 基于分子动力学的聚合物热导率验证; (d) 通过蒙特卡罗树搜索设计新型导热聚合物

Figure 14 ML framework integrating high-throughput screening and efficient inverse design^[116]: (a) Benchmark and exploration polymer datasets; (b) Construction of ML models for predicting TC of polymers; (c) MD validation of TC for polymers; (d) Design of novel thermally conductive polymers via Monte Carlo tree search.

5 总结与展望

本文综述了本征导热聚合物的热运输机制、关键影响因素、实验与计算方法，以及人工智能在该领域的应用进展。通过对聚合物传热机制与结构-热导率构效关系的解析，本文将聚合物本征热导率强化的调控方法归纳为以下三个维度：（1）强化分子链刚性与主链共价键的连续：可以优选具备高键合强度、低原子质量差异及高平面规整性的单体（如含芳香环或液晶片段结构），以增强主链的简谐振动能力；通过引入共轭结构提升链刚度，可有效增大声子群速度并抑制非简谐散射，同时应避免长柔性侧链对主链热运输的干扰；（2）诱导多级取向与晶域连续化：利用外力诱导驱动分子链沿热流方向高度取向，是实现导热性能显著提升的重要手段；可以通过工艺优化提高结晶度，利用晶区的长程有序性降低声子散射，构建连续的结晶-非晶复合热传输网络；（3）增强链间相互作用与最小化界面热阻：设计重点应转向强化链间非键相互作用，通过引入强极性基团、氢键位点或 π - π 堆叠增强耦合强度；利用动态共价键或序列控制构建三维连续路径，有效消除链间热阻对宏观热运输的限制。

尽管近年来在链取向调控、分子工程、多尺度模拟与机器学习辅助设计等方面取得一系列重要成果，但导热聚合物的研究仍处于快速发展阶段，面临诸多挑战与机遇。基于当前研究现状，未来应在以下方面进一步深化研究：（1）突破不同尺度导热理论统一瓶颈。针对聚合物中相干声子与非相干振动（扩散子、局域子）共存的复杂现状，应进一步完善多尺度导热理论模型，发展跨尺度的广义热运输方程，从而定量界定微观结构缺陷对热导率影响的物理极限；（2）破解链内与链间协同导热的调控难题。利用动态共价键、有序氢键网络或 π - π 堆叠增强链间耦合，在保持链内高效声子运输的同时，消除链间热阻对宏观热运输的限制效应，实现非晶聚合物的本征导热性能的量级跨越；（3）攻克跨尺度模拟

精度的传递壁垒。开发能够同时兼顾原子局部环境描述与长程相互作用(如静电、范德华力)的机器学习力场,将第一性原理的高精度描述有效传递至大规模分子动力学体系,从而精准描述复杂聚合物网络中的非简谐效应;(4)消除数据稀缺对导热设计的局限。引入物理信息机器学习与主动学习策略,利用大语言模型从文献中自动提取并结构化导热聚合物相关知识,构建可推理的领域知识图谱,驱动理论模拟结果向实验场景的有效迁移。进一步结合自动化智能实验平台,打造贯穿需求定义、智能设计、自动合成、反馈优化的闭环研发范式,从根本上突破传统“试错法”的效率瓶颈。通过上述维度的协同创新,导热聚合物有望在 5G 通讯、新能源、电子信息等战略领域发挥关键作用。

录用稿件,非最终出版稿

附录 A

表 A1 符号说明表

Table A1 List of symbols

符号	物理意义	符号	物理意义
κ	热导率	ω	角频率
$c_v(\omega)$	频率 ω 处的体积比热容谱密度	$g(\omega)$	声子态密度
\hbar	约化普朗克常数	f	玻色-爱因斯坦分布函数
$v(\omega)$	声子群速度	$l(\omega)$	声子平均自由程
$\tau(\omega)$	声子弛豫时间	T	绝对温度
θ_D	德拜温度	k_B	玻尔兹曼常数
n	原子数密度	v_l, v_t	纵向、横向声速
\bar{M}	原子平均质量	\bar{M}_b	主链原子平均质量
\bar{M}_s	侧链原子平均质量	\bar{E}	等效键能
V	晶胞体积	V_i	单个原子体积
P	主链旋转比	δ	主链共面比
γ	格吕奈森参数	χ	结构比例系数
ξ	相邻基元有效接触距离	D_v	平均振动自由度

参考文献

[1]Li L X, Han L J, Hu H Q, Zhang R Y 2023 *Mater. Adv.* **4** 726

[2]Liu G, Lv Z Y, Batool S, Li M Z, Zhao P F, Guo L C, Wang Y, Zhou Y, Han S T 2023

Small **19** 2207879

- [3]Roy R, Stevens K C, Treaster K A, Sumerlin B S, McGaughey A J, Malen J A, Evans A M 2024 *Mater. Horiz.* **11** 3267
- [4]Wei B J, Luo W M, Du J Y, Ding Y F, Guo Y J, Zhu G M, Zhu Y, Li B W 2024 *SusMat* **4** e239
- [5]Yang P P, Wu Y F, Wang K X, Zheng X L, Wan J X, Wu K, Shi J, Hong P W, Yang L 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 2788
- [6]Lv G X, Zhu J 2026 *Adv. Funct. Mater.* **36** 2420708
- [7]Huo Y J, Song J Q, Li W Q, Zhang J, Zhang Y J, Fu Y, Yuan W C, Chen X, Liu S C, Jiang M, Cheng Y, Zhang G 2026 *Adv. Sci.* **13** e24348
- [8]Yelishala S C, Murphy C, Cui L J 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 10614
- [9]Iwuzor K O, Emenike E C, Ighalo J O, Adeniyi A G 2024 *Chem. Afr.* **7** 4127
- [10]Akram A H, Naeem N, Khoja A H, Shahzad F, Khattak A, Iftikhar M, Imran K, Al-Anazi A, Din I U, Daood S S 2024 *Heliyon* **10** e23350
- [11]Mylsamy B, Shanmugam S K M, Aruchamy K, Palanisamy S, Nagarajan R, Ayrilmis N 2024 *Polym. Eng. Sci.* **64** 2345
- [12]Caramitu A R, Lungu M V, Ciobanu R C, Ion I, Lungulescu E M, Sbarcea G B, Marinescu V E, Aradoaei S, Aradoaei M, Machidon R 2025 *Polymers* **17** 1987
- [13]Gao Y M, Sheng B, Xia L Q, Wang S W 2025 *Proc. Inst. Mech. Eng. B: J. Eng. Manuf.* **239** 1181
- [14]Abedsoltan H 2024 *Polym. Eng. Sci.* **64** 929
- [15]Du Y F, Liu S 2025 *J. Appl. Polym. Sci.* **142** e57512

- [16]Jannot Y, Schaefer S, Degiovanni A, Bianchin J, Fierro V, Celzard A 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 054901
- [17]Xu Y F, Kraemer D, Bai S, Zhang J, Zhou J W, Loomis J, Wang J J, Li M D, Ghasemi H, Huang X P, Li X B, Chen G 2019 *Nat. Commun.* **10** 1771
- [18]Chen G 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 555
- [19]Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R T, Chen G 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 251
- [20]Dehdari Ebrahimi N, Ju Y S 2018 *Addit. Manuf.* **24** 479
- [21]Asheghi M, Touzelbaev M N, Goodson K E, Leung Y K, Wong S S 1998 *J. Heat Transfer* **120** 30
- [22]Henry A, Chen G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 235502
- [23]Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569
- [24]Abbas A S 2023 *AAPPS Bull.* **33** 4
- [25]Ali Z, Yaqoob S, Yu J H, D'Amore A 2024 *J. Compos. Sci.* **8** 183
- [26]Ding T, Ma W X, Zhao Z B 2026 *Polym. Eng. Sci.* **66** 648
- [27]Lee S H, Luvnish A, Su X, Meng Q S, Liu M, Kuan H-C, Saman W, Bostrom M, Ma J 2024 *Smart Mater. Manuf.* **2** 100044
- [28]Jia L C, Yue Y F, Zeng J F, Wang Z X, Nie R P, Xu L, Yan D X, Li Z M 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 12807
- [29]Li Z Y, Sun Y, Hu F Y, Liu D, Zhang X P, Ren J N, Guo H, Shalash M, He M K, Hou H 2025 *J. Mater. Sci. Technol.* **218** 191
- [30]Liu Y, Fang Z P, Liu Y, Zhao N 2026 *Polym. Compos.* **47** 2995
- [31]Jeong S J, Lim H S 2025 *Macromol. Res.* **33** 553

- [32]Wang Z F, Wu Z J, Weng L, Ge S B, Jiang D W, Huang M N, Mulvihill D M, Chen Q G, Guo Z H, Jazzar A 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2301549
- [33]Xu X F, Zhou J, Chen J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1904704
- [34]Shi H, Li X C, Liang T, Wen Z B, Ren L L, Han M, Yao Y M, Zeng X L, Xu J B, Sun R 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 70984
- [35]Qian X, Zhou J W, Chen G 2021 *Nat. Mater.* **20** 1188
- [36]Dhar A 2008 *Adv. Phys.* **57** 457
- [37]Castellano A, Batista J P A, Verstraete M J 2023 *J. Chem. Phys.* **159** 234501
- [38]Toberer E S, Zevalkink A, Snyder G J 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15843
- [39]Wan X, Demir B, An M, Walsh T R, Yang N 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **180** 121821
- [40]Ma H, Ma Y W, Tian Z T 2019 *ACS Appl. Polym. Mater.* **1** 2566
- [41]Slack G A 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 321
- [42]Guo Y, Zhou Y J, Xu Y F 2021 *Polymer* **233** 124168
- [43]Klemens P 1951 *Proc. R. Soc. Lond. A* **208** 108
- [44]Cahill D G, Watson S K, Pohl R O 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6131
- [45]Lv G X, Soman B, Shan N S, Evans C M, Cahill D G 2021 *ACS Macro Lett.* **10** 1088
- [46]Lv G X, Li X R, Jensen E, Soman B, Tsao Y-H, Evans C M, Cahill D G 2023 *Macromolecules* **56** 1554
- [47]Allen P B, Feldman J L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 645
- [48]Allen P B, Feldman J L, Fabian J, Wooten F 1999 *Philos. Mag. B* **79** 1715

- [49]Feldman J L, Kluge M D, Allen P B, Wooten F 1993 *Phys. Rev. B* **48** 12589
- [50]Cai Z L, Lin S C, Zhao C Y 2024 *Macromolecules* **57** 6209
- [51]Xi Q, Zhong J X, He J X, Xu X, Tsuneyoshi N, Wang Y Y, Liu J, Zhou J, Li B W
2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 104401
- [52]Yu Z L, Tantakitti F, Yu T, Palmer L C, Schatz G C, Stupp S I 2016 *Science* **351**
497
- [53]Zhang T, Luo T F 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 803
- [54]Mehra N, Li W M, Zhu J H 2017 *Compos. Sci. Technol.* **148** 97
- [55]Ma H, Tian Z T 2019 *J. Mater. Res.* **34** 126
- [56]Zhao J H, Jiang J W, Wei N, Zhang Y C, Rabczuk T 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184304
- [57]Liu X J, Lin C P, Rao Z H 2021 *Int. J. Therm. Sci.* **159** 106646
- [58]Liu B H, Zhou Y, Dong L, Lu Q H, Xu X F 2022 *iScience* **25** 105451
- [59]Zhou W Y, Yao T, Yuan M X, Yang Y T, Zheng J, Liu J 2023 *IET Nanodielectr.* **6**
165
- [60]Huang C L, Qian X, Yang R G 2018 *Mater. Sci. Eng., R* **132** 1
- [61]Guo Z, Lee D Y, Liu Y, Sun F Y, Śliwiński A, Gao H F, Burns P C, Huang L B, Luo
T F 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 7764
- [62]Jia Y, Mao Z P, Huang W X, Zhang J 2022 *Mater. Chem. Phys.* **287** 126325
- [63]Guo Y Q, Ruan K P, Shi X T, Yang X T, Gu J W 2020 *Compos. Sci. Technol.* **193**
108134
- [64]Hattori M 1962 *Kolloid Z. Z. Polym.* **185** 27

- [65]Deng S C, Yuan J L, Lin Y L, Yu X X, Ma D K, Huang Y W, Ji R C, Zhang G Z, Yang N 2021 *Nano Energy* **82** 105749
- [66]Dong L, Xi Q, Chen D S, Guo J, Nakayama T, Li Y Y, Liang Z Q, Zhou J, Xu X F, Li B W 2018 *Natl. Sci. Rev.* **5** 500
- [67]Feng T L, He J X, Rai A, Hun D, Liu J, Shrestha S S 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 044023
- [68]Ma H, Tian Z T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 073111
- [69]Zhou W Y, Zhang Y, Wang J J, Li H, Xu W H, Li B, Chen L Q, Wang Q 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 46767
- [70]Zhou W Y, Wang F, Yang Y T, Wang Y, Zhao Y Y, Zhang L Q 2023 *Prog. Chem.* **35** 1106 (in Chinese) [周文英, 王芳, 杨亚亭, 王蕴, 赵莹莹, 张亮青 2023 化学进展 **35** 1106]
- [71]Wei X F, Wang Z, Tian Z T, Luo T F 2021 *J. Heat Transfer* **143** 072101
- [72]Gong L, Gadkari S, Pan Y, Phan A 2025 *Chem. Eng. J.* **525** 170124
- [73]Xu W Q, Huang T Q, Li Y W, Chen M, Wu L M 2021 *Polym. Mater. Sci. Eng.* **37** 284 (in Chinese) [徐万顷, 黄桃青, 李永伟, 陈敏, 武利民 2021 高分子材料科学与工程 **37** 284]
- [74]Belbéoch C, Lejeune J, Vroman P, Salaün F 2021 *Environ. Chem. Lett.* **19** 1737
- [75]Liu Y R, Xu Y F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 7 (in Chinese) [刘裕芮, 许艳菲 2022 物理学报 **71** 7]
- [76]Ren G C, Wang Z T, Huang X Z, Hur D, Pfeifer M A, Silberstein M N, Tian Z T 2025 *Mater. Horiz.* **12** 2957

- [77]Ruan K P, Zhong X, Shi X T, Dang J J, Gu J W 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100456
- [78]Ma J, Zhang Q, Mayo A, Ni Z H, Yi H, Chen Y F, Mu R, Bellan L, Li D Y 2015 *Nanoscale* **7** 16899
- [79]Singh V, Bougher T L, Weathers A, Cai Y, Bi K, Pettes M T, McMennamin S A, Lv W, Resler D P, Gattuso T R 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 384
- [80]Cao B Y, Li Y W, Kong J, Chen H, Xu Y, Yung K-L, Cai A 2011 *Polymer* **52** 1711
- [81]Jiang N, Song Y-Y, Wang L-N, Liu W-W, Bai L, Yang J, Yang W 2025 *Adv. Funct. Mater.* **35** 2416277
- [82]Kong Q, Zhang J, Zhang K, Wang S, He M, Guo Y, Gu J 2025 *Angew Chem Int Ed Engl* **64** e202512721
- [83]Zhang J, Tang C, Kong Q, He M, Lv P, Guo H, Guo Y, Shi X, Gu J 2025 *Soft Science* **5** 9
- [84]Li X, Chen X, Shan Z, Qian G, Luo C, Zhang H, Zhang L, Yu J 2025 *Polymer* **333** 128591
- [85]Kim G-H, Lee D, Shanker A, Shao L, Kwon M S, Gidley D, Kim J, Pipe K P 2015 *Nat. Mater.* **14** 295
- [86]Xu Y F, Wang X X, Zhou J W, Bai S, Zhang J, Lee E M Y, Huberman S, Gleason K K, Chen G 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar3031
- [87]Chen J, Zhou Y, Huang X Y, Yu C Y, Han D L, Wang A, Zhu Y K, Shi K M, Kang Q, Li P L 2023 *Nature* **615** 62
- [88]Lv G X, Shen C T, Shan N S, Jensen E, Li X R, Evans C M, Cahill D G 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **119** e2211151119

- [89]Utimula K, Ichibha T, Maezono R, Hongo K 2019 *Chem. Mater.* **31** 4649
- [90]Li X B, Maute K, Dunn M L, Yang R G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245318
- [91]Xu X F, Chen J, Zhou J, Li B W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705544
- [92]Ma H, Aamer Z, Tian Z T 2021 *Mater. Today Phys.* **21** 100536
- [93]Li X Q, Lv G X, Hu Y L, Tsao Y-H, Hu R J, Tian Z T, Liu K J, Ma H 2025 *Nano Lett.* **25** 8948
- [94]Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306
- [95]DeAngelis F, Muraleedharan M G, Moon J, Seyf H R, Minnich A J, McGaughey A J, Henry A 2019 *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.* **23** 81
- [96]Fang T-H, Lee Z-W, Chang W-J, Huang C C 2019 *Physica E* **106** 90
- [97]Huang X, Ju S H 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 171101
- [98]Müller-Plathe F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6082
- [99]Hayashi Y, Shiomi J, Morikawa J, Yoshida R 2022 *npj Comput. Mater.* **8** 222
- [100]Das S, Muthukumar M 2023 *Macromolecules* **56** 393
- [101]Robbins A B, Minnich A J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 201908
- [102]Li S H, Yu X X, Bao H, Yang N 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 13140
- [103]Hu Y L, Wang Q, Ma H 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 120701
- [104]Zhu C L, Bamidele E A, Shen X Y, Zhu G M, Li B W 2024 *Chem. Rev.* **124** 4258
- [105]Kim C, Chandrasekaran A, Huan T D, Das D, Ramprasad R 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 17575

- [106]Otsuka S, Kuwajima I, Hosoya J, Xu Y B, Yamazaki Ma 2011 *2011 International Conference on Emerging Intelligent Data and Web Technologies* Tirana, Albania, September 7-9, 2011, p22-29
- [107]Gao L, Wang L, Lin J, Du L 2023 *Engineering* **27** 31
- [108]Huang X, Ma S L, Zhao C Y, Wang H, Ju S H 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 191
- [109]Ma R M, Zhang H F, Xu J X, Sun L N, Hayashi Y, Yoshida R, Shiomi J, Wang J X, Luo T F 2022 *Mater. Today Phys.* **28** 100850
- [110]Huang X, Xie X Z, Luo C C, Yao B, Chen Y Q, Ma W G 2026 *Int. J. Heat Mass Transfer* **262** 128585
- [111]Wang S Y, Yue H X, Yuan X M 2024 *J. Chem. Inf. Model.* **64** 5500
- [112]Ma R M, Zhang H F, Luo T F 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 15587
- [113]Yue H X, Wang S Y, Sha X P, Wang Q Y 2025 *Chem. Eng. J.* **518** 164763
- [114]Wu Y G, Yao B, Huang X, Chen Y Q 2025 *J. Appl. Phys.* **138** 175101
- [115]Huang X, Zhu J F, Zhao J, Wang J A, Yao B, Ju S H, Ma W G 2026 *Appl. Phys. Lett.* **128** 072201
- [116]Huang X, Song S B, Chen Y Q, Lv Z Z, Huang X Y, Ju S H 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **18** 2781
- [117]Xu J X, Luo T F 2024 *npj Comput. Mater.* **10** 74
- [118]Huang X, Zhao C Y, Wang H, Ju S H 2024 *Mater. Today Phys.* **44** 101438
- [119]Zhu M X, Song H G, Yu Q C, Chen J M, Zhang H Y 2020 *Int. J. Heat Mass Transfer* **162** 120381

- [120]Huang X, Ma S L, Wu Y W, Wan C Y, Zhao C, Wang H, Ju S H 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 20539
- [121]Zhao W X, He Z T, Wu Z X, Zhou Y, Ding Z, Chen H X, Zhou Y 2025 *ACS Appl. Polym. Mater.* **7** 14676
- [122]Han J L, Ying C H, Cao Y, Li W, Feng Y, Mortazavi M, Wu P G, Peng L, Wang J C 2025 *Next Mater.* **6** 100420
- [123]Zhu C L, Luo T L, Li B W, Shen X Y, Zhu G M 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 195103
- [124]Zhu C L, Shen X Y, Zhu G M, Li B W 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 124402
- [125]Wu S, Kondo Y, Kakimoto M-a, Yang B, Yamada H, Kuwajima I, Lambard G, Hongo K, Xu Y B, Shiomi J 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 66

录用稿件，非最终出版稿

Research progress of thermally conductive polymers^{*}

HUANG Xiang¹⁾ ZHU Jun-Feng¹⁾ SUN Ke-Yan¹⁾

MIN Xiao¹⁾ YAO Bing¹⁾ Ju Sheng-Hong^{2,3) †}

1) (School of Low-carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

3) (China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306, China)

Abstract

The development of 5G, artificial intelligence and new energy technologies imposes stringent requirements on thermal management, driving the need for polymers with high intrinsic thermal conductivity (TC). In this review, we summarize recent progress in this field. We begin by examining heat transfer mechanisms in polymers, from atomic-scale phonon transport to the collective effects of chain conformation, alignment, and morphology. We then analyze how key structural factors—notably intra-chain and inter-chain interactions—govern thermal transport. Furthermore, we review experimental strategies to enhance TC, with a focus on improving chain alignment and molecular design. The complementary role of computational methods, such as first-principles calculations and molecular dynamics simulations, in revealing microscopic

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52306116), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20231155), the Funded by Beijing Municipal Science & Technology Commission, Administrative Commission of Zhongguancun Science Park (No. Z251100003625023), the Shanghai Municipal Education Commission Research Project (No. 2024AIZD012), and the Shanghai International Science and Technology Collaboration Project (No. 24160712600).

[†] Corresponding author. E-mail: xiang.huang@cumt.edu.cn; yaobing17@cumt.edu.cn; jush@tsinghua.edu.cn

transport mechanisms and predicting thermal properties. We further highlight the growing influence of machine learning, which accelerates the mapping of structure–property relationships, enables high-throughput prediction of thermal conductivity, and supports the inverse design of new polymers. Finally, we identify prevailing challenges concerning fundamental mechanistic understanding, the scalability of fabrication techniques, and long-term performance stability, while suggesting promising research directions for the rational design and practical implementation of next-generation, high-TC polymers in advanced thermal management.

Keywords: thermally conductive polymer, heat transfer mechanisms, machine learning, advanced thermal management.

TOC:

