

石墨烯导热硅橡胶的研究进展

文芳 杨波* 李悦 郭华超 李爽

(广州特种承压设备检测研究院,国家石墨烯产品质量监督检验中心,广州 510663)

摘要 石墨烯因具有超高的本征热导率,可作为特殊的功能性填料,在导热硅橡胶领域得到广泛研究。然而,石墨烯的比表面积高达 $2630\text{m}^2/\text{g}$,片层间存在 π - π 键相互作用力和范德华力,使其难以均匀分散到硅橡胶基体中,极大地制约了其在高性能热界面材料中的应用。针对传统的无机填料一般要在较高的填充量下才能有效地提高基体的热导率,介绍了石墨烯在导热硅橡胶中的研究进展,并从石墨烯的分散性问题入手,详细阐述了多种填料协同填充导热硅橡胶的工艺,简要分析了协同填充对导热硅橡胶性能的影响因素,并对石墨烯导热硅橡胶的应用趋势和工作方向进行了展望。

关键词 导热硅橡胶,石墨烯,分散性,填料,协同作用

中图分类号 TQ333.93

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2020)07-0038-05

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.009

Research progress of thermal conductive silicone rubber with graphene

Wen Fang Yang Bo Li Yue Guo Huachao Li Shuang

(Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute, National Quality Supervision and Inspection Center of Graphene Product, Guangzhou 510663)

Abstract Due to its high intrinsic thermal conductivity, graphene can be used as a special functional filler and has been widely studied in the field of thermal conductive silicone rubber. However, the specific surface area of graphene is as high as $2630\text{m}^2/\text{g}$, and there are π - π interaction and van der Waals force between graphene sheets, making it difficult to evenly disperse into the silicone rubber matrix, which greatly restricts its application in high-performance thermal interface materials. In view of the traditional inorganic fillers can generally improve the thermal conductivity of the matrix only by a higher filling amount, the research progresses of graphene in the thermal conductive silicone rubber were introduced. Starting from the problem of the dispersion of graphene, the processes that a variety of fillers were used to synergistically fill conductive silicone rubber were expounded. The influencing factors of the synergistic filling on the properties of thermal silicone rubber were analyzed briefly, and the application trend and working direction of graphene thermal silicone rubber were prospected.

Key words thermal conductive silicone rubber, graphene, dispersibility, filler, synergistic effect

随着大功率发光二极管(LED)、新能源汽车、手机通讯等领域的技术在国内外市场快步发展,电子元器件和设备逐渐向高功率化、集成化及微型化迈进,导致工作过程中产生大量热量,严重影响设备的寿命和性能。因此,散热问题成为了众多行业当前的研究热点^[1-3]。

导热硅橡胶作为一种聚合物基导热界面材料,由于具有高导热性、耐高低温、良好的稳定性以及密封性等特点^[4],逐渐发展成为功能材料的研究热点方向之一,引起了大量科研工作者的广泛关注。导

热硅橡胶以硅氧烷聚合物为基体,通过加入导热填料来提升材料的导热性^[5]。传统的导热填料包括金属(Ag、Cu、Al)、金属氧化物(Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO)及其他非金属材料(SiC 、 Si_3N_4 、BN)等^[6]。为了有效地提高导热硅橡胶的导热性能,满足市场需求,通常需要填充高含量的填料以弥补基体导热性差的缺点,而过高的填充比将会增大复合热界面材料的密度,使产品的加工性能急剧降低,不利于产品的应用^[7]。近年来,为了开发出性能更优的界面热管理材料,研究者已经逐渐将目光转向碳纳米管、石墨烯

基金项目 广东省省级科技计划项目(2017A040402005);广东省质量技术监督局科技项目(2017CT30)

作者简介 文芳(1990-),女,硕士,工程师,主要研究方向为石墨烯功能材料。

联系人 杨波,男,博士,高级工程师,主要研究方向为热能工程。

等高导热材料^[8-9]。

2004年,Geim等^[10]推翻“热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下自由存在”的早期理论,成功获取石墨烯。石墨烯特殊的结构使其在光、电、热、力方面具有极为优异的特性^[11-13],并在材料学、新能源、海洋工程和生物医学等领域有广阔的市场空间和持续的增长潜力。石墨烯作为导热填料应用于导热硅橡胶,主要依靠结构中特殊的晶格振动进行热量传导^[14],利用片层之间充分搭接,形成有效的导热通路,大大提高了复合材料的导热性能。笔者介绍了石墨烯在导热硅橡胶中的研究进展,并从石墨烯的分散性研究切入,详细阐述了多种填料协同填充导热硅橡胶的工艺,简要分析了协同填充对导热硅橡胶性能的影响因素,对石墨烯导热硅橡胶的发展前景和下一步改进思路进行了展望。

1 石墨烯在导热硅胶中的应用研究

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积形成的二维蜂巢状晶体结构,厚度为0.335nm。石墨烯各碳原子与周围3个碳原子以 sp^2 的方式形成 σ 共价键,键长为0.142nm,C—C之间夹角为 120° ,剩下1个未成键p轨道电子与周围的电子共轭,形成垂直于 sp^2 杂化平面的离域大 π 键。石墨烯中 σ 键键能很强,离域大 π 键中电子能够自由移动,使其具有非常强的结构稳定性,其杨氏模量高达1100GPa,强度极限为 42N/m^2 ,断裂强度高达 130GPa ^[15],电子迁移率为 $2 \times 10^5\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[16],可见光透过率达到97.7%^[17],室温下的热导率高达 $5300\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[18]。

随着石墨烯众多特性被持续报道,其在导热硅橡胶中的应用潜力也被不断发掘,将石墨烯加入到树脂基体中制备导热复合材料,材料的各项性能能够得到极大提升。Gan等^[19]采用溶液共混法将多壁碳纳米管氧化拉开制备的石墨烯(GNR),填充到硅橡胶(SR)中,探究石墨烯在SR/GNR复合材料中的强化效应,热重测试显示SR/GNR的热稳定性较原始硅橡胶更好,GNR添加质量为2.0%时,其拉伸应力和杨氏模量分别增加了67%和93%。

Zhang等^[20]将微波还原法制备的石墨烯与硅树脂机械共混,并将复合材料应用到大功率LED中,结果发现,石墨烯的加入能够有效地延迟热分解温度,表现出优异的热稳定性,复合材料中加入1.5%(wt,质量分数,下同)的石墨烯导热系数可达 $2.7\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,比纯硅材料高12倍,实际应用发现该材料能够使散热片和散热器之间的温差小于

2°C ,表明石墨烯填充硅树脂完全能够满足大功率LED系统的散热需求。Lee等^[21]采用溶剂交换法成功地将石墨烯纳米片集成到LED的硅酮封装剂中,石墨烯的存在使硅橡胶的热导率提高了263%,热膨胀系数降低了92%,弹性模量和断裂韧性分别提高了160%和307%。此外,0.09%石墨烯填充的硅橡胶封装而成的LED持续点亮1000h后的光衰要比纯硅橡胶封装低3.58%,抗硫化氢能力明显提升,开裂速度也明显降低,结果表明少量的石墨烯嵌入有机硅树脂封装LED,能够提高LED的长期稳定性。

2 石墨烯的分散性研究

石墨烯的比表面积高达 $2630\text{m}^2/\text{g}$ ^[22],片层间具有很强的 π - π 键相互作用力和范德华力,使其片层极易发生不可逆的团聚现象而难以在聚合物基体中分散形成稳定、均一的复合材料^[23-25],石墨烯自身的优异性能得不到完全发挥,从而严重影响了复合材料的综合性能^[26]。为了得到性能优异的石墨烯增强复合材料,促使石墨烯更好地与橡胶基体结合,科研工作者在克服石墨烯团聚、使其分散方面做了诸多研究。

Wu等^[27]通过简单的方法将双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物(BTESPT)接枝到氧化石墨烯(GO)表面得到表面功能化处理的氧化石墨烯(SGO),并将其分散到橡胶基体(NR)中,SGO质量分数为0.1%时,复合材料达到透气逾渗值。实验采用0.3%SGO可使NR的拉伸强度提高100%,拉伸模量提高66%,透气性降低48%,分析原因为SGO在NR基体中具有较强的界面作用和分子水平的分散性,能够显著地改善NR的力学性能和气体阻隔性能。

武卫莉等^[28]采用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对石墨烯进行改性,利用机械共混法制备改性石墨烯/硅橡胶复合材料,对比未改性的石墨烯,改性石墨烯在硅橡胶中的分散性更好,当加入10%改性石墨烯,复合材料的力学性能最好,拉伸强度和拉伸伸长率较石墨烯/硅橡胶复合材料分别提高了36.2%和19.4%,耐磨性能提高了57.1%,表明用KH-550改性后的石墨烯与硅橡胶的相容性更好。

同样,马文石等^[29]采用KH-550对氧化石墨烯进行改性,将其还原后分散到室温硫化型(RTV)硅橡胶中,得到纳米改性石墨烯/硅橡胶(纳米FG/

RTV)复合材料, KH-550 连接到石墨烯片层表面上, 使其片层起皱、折叠, 部分发生剥离, 层间距增大到 $3.46\text{\AA}$; 与硅橡胶相比, 纳米 FG/RTV 的玻璃化温度(T_g)、熔点温度(T_m)和结晶度均有所提高, 表明纳米 FG 与 RTV 的相容性好。

石墨烯在基体中的均匀分散方法主要包括物理分散及化学分散两大类, 刘朋等^[30]对石墨烯均匀分散问题进行了探究, 并详细介绍了原位聚合法、石墨烯的功能化(共价键功能化和非共价键功能化)、石墨烯改性和其他改性方法等。黄国家等^[31]基于石墨烯表面结构特征, 将石墨烯功能化改性归纳为 3 种情况: 非共价键作用的功能化改性(π - π 键相互作用、氢键作用、离子键作用以及静电作用)、共价键结合的功能化改性(碳骨架、羟基、羧基、环氧基功能化)和元素掺杂改性, 并进行了阐述。大量研究表明物理或者化学修饰方法能够抑制石墨烯的团聚, 获得良好的分散效果, 但是在制备硅橡胶复合材料时, 引入辅助分散的杂质对复合材料性能的影响还有待考究。因此, 实际应用中通常考虑将石墨烯与其他填料协同填充导热硅橡胶, 来解决石墨烯的分散性难题, 同时减少石墨烯的填充量, 促进石墨烯在硅橡胶中的大规模应用, 获取更大的市场价值。

3 多种填料协同填充导热硅橡胶

多种填料协同填充硅橡胶是采用无机颗粒分散的方法, 通过设计以石墨烯为基底、以其他填料为骨架的结构, 结合不同填料的优势, 协同作用, 形成紧密堆积的效果以及协同强化传热效应, 提高石墨烯在硅橡胶中的分散性, 最终达到提升导热硅橡胶性能的目的。随着导热硅橡胶技术研究的不断成熟, 以石墨烯为基础的多种填料协同填充导热硅橡胶得到了广泛研究^[32-42]。多种填料协同填充硅橡胶的工艺分为两大类: 物理混合法和化学键结合法。

3.1 物理混合法

物理混合法是将石墨烯或 GO 通过物理混合的方式与其他填料共同填充到硅橡胶基体。该方法具有操作简单、工艺成熟且成本较低, 方便控制填料结构与形貌的优点。

Zhang 等^[32]设计通过机械混合法将氧化铝($S\text{-Al}_2\text{O}_3$)和石墨烯(GnPs)填充到硅橡胶(SR)基体, GnPs 被有效地插入到残余空间中以增加致密性, $S\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒则能够阻止 GnPs 团聚, 二者构建的三维导热通道, 减少了填料之间的声子散射和热界面阻力, 结果显示 $S\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GnPs}/\text{SR}$ 具有 3.37

$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的高导热系数, 在相同载荷下比单一填料高出 47.1% , 与 $S\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SR}$ 相比, $S\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{GnPs}/\text{SR}$ 具有更低的密度和更优的拉伸性能。

杨勃等^[33]采用机械共混法制备 $\text{SiO}_2\text{-GO}/\text{硅橡胶}(\text{SiO}_2\text{-GO}/\text{MVQ})$ 复合材料, 通过研究 GO 对 SiO_2/MVQ 体系的硫化过程、稳态、动态以及力学松弛性能的影响, 发现添加 2 份的 GO, GO 与 SiO_2 共同形成了物理补强效果更佳的填料网络, 复合材料的 Payne 效应及松弛效应均增大, 与只添加 SiO_2 的硅橡胶相比, 其 100% 定伸强度、拉伸断裂强度、断裂伸长率以及平台动态模量都得到提高。

Hu 等^[34]研究了一种新型、可规模化且成本低廉的方法在硅橡胶中加入石墨烯改善碳纳米管(MWNTs)的分散。基于扫描电镜、透射电镜以及 X 射线衍射分析发现, 石墨烯作为增容剂与聚合物基体和 MWNTs 均具有很强的相互作用, 可以显著地改善 MWNTs 的分散性。石墨烯辅助分散 MWNTs 同时利用了石墨烯与 MWNTs 之间的物理隔离和分散过程中可能形成的一些氢键, 二者之间的协同作用, 制得高性能复合材料。

3.2 化学键结合法

化学键结合法是通过化学键使其他填料与石墨烯或 GO 结合生成复合材料后, 将其填充到硅橡胶基体。其特点是能够促使填料间紧密结合, 提高填料粒子的分散性, 形成结构与化学性质均稳定的复合材料, 但该方法对制备工艺的要求相对较高。

Yang 等^[38]采用溶胶-凝胶法在 GO 表面包覆 SiO_2 纳米颗粒, 还原后用 KH-792 对其进行油性改性, 获得可以均匀稳定地分散在有机溶剂中的 $\text{HM-SiO}_2\text{-G}$, 然后将其填充到硅橡胶基体中, 制得双组分室温硫化(RTV-2)导热硅橡胶。GO 的羧基与 SiO_2 的 Si-OH 反应生成 Si-O-C 键, 使生成的 $\text{HM-SiO}_2\text{-G}$ 能够稳定、均匀地分散在聚合物基体中, 有效地阻止石墨烯的聚合或沉降。当 $\text{HM-SiO}_2\text{-G}$ 添加质量为 2% 时, RTV-2 的起始分解温度较纯硅橡胶提高 91°C , 终止分解温度提高 180°C , 复合材料的机械性能也得到极大地提升。

Lin 等^[39]将丙烯酰胺改性的还原氧化石墨烯(AA-RGO)与硫酚改性的银纳米线(mAgNWs)通过 π - π 键结合, 填充到 SR 中, 获得的 $\text{mAgNW}/\text{AA-RGO}/\text{SR}$ 的导热系数明显高于不含 mAgNWs 的 $\text{AA-RGO}/\text{SR}$ 和纯 SR , 热膨胀系数也优于纯 SR 。

Yao 等^[40]受天然珍珠界面和方向的启发, 基于氮化硼纳米片(BNNSs)和 GO, 研发了一种导热机

械柔性纸,分析发现 BNNSs 没有表面官能团,相邻的 BNNSs 相互作用非常弱,经超声剥离后,由于水解作用,BNNSs 边缘形成羟基和氨基,生成强范德华相互作用和可能的平面外化学键,使加入的 GO 很容易吸附到 BNNSs 上。由于 BNNSs 与 GO 薄片之间的强相互作用,使薄片连接,减少了有效声子散射中心的数量,降低界面热阻,测试显示复合材料的导热系数高达 $29.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,并具有良好的机械柔韧性和电气绝缘性。

4 协同填充对导热硅橡胶性能的影响因素

采用多种填料协同填充导热硅橡胶,复合材料的热导率是协同下产生,与单一填料填充不同,填料的导热性、形貌和填充量等都会影响复合材料最终的导热性能^[43]。陈川等^[44]根据 Every 模型以及 Burggeman 非对称模型(BAM 模型),将填料的协同效应引入到 BAM 模型预测方程中,提出了一个新的理论预测模型(MBAM 模型),并证实采用 BAM 模型拟合的结果与实验值偏差较大,而采用 MBAM 模型拟合的结果偏差较小。Yu 等^[45]同样利用修正了的 Burggeman 非对称模型,成功预测了石墨烯和不同含量氧化铝的协同导热效应。刘升华等^[46]分析了不同形态填料填充导热复合材料,发现片状和纤维状填料由于拥有较高的径厚比和长径比,比不规则颗粒、类球形和球形填料具有更优的导热性能和力学性能。此外,多种填料协同使用更能提高复合材料的热导率及力学性能。于伟等^[47]研究了石墨烯与大小粒径的氧化铝填充硅油体系,发现当石墨烯含量为 1%,填料总体积分数从 60% 提高到 63% 时,导热系数得到提高。但是,当填料体积分数上升到 65% 时,由于硅油体系黏度较大,填充量增加,导致所加填料不能完全浸润,石墨烯分散不均匀,导热系数反而有所降低。

5 结语与展望

当前,导热硅橡胶作为一种热管理界面材料被广泛研究,随着国内外对高导热硅橡胶的需求不断增大,开发新型高导热硅橡胶成为众多学者的研究重点。石墨烯具有众多特性,凭借其超高的热导率被认为是制备高导热硅橡胶的理想填料,因此,石墨烯导热硅橡胶拥有广阔的发展前景,其应用开发热潮仍在持续升温。然而,石墨烯在导热硅橡胶中的研究尚处于起步阶段,市场应用有待于推广,很多棘手的科学问题和技术难题仍存在。针对石墨烯导热

硅橡胶的研究仍需要关注解决以下问题。

(1) 石墨烯协同多种填料填充硅橡胶,常用的制备工艺为物理共混法,针对石墨烯与其他填料通过化学键结合的方法还有待深入研究。

(2) 目前对多种填料填充硅橡胶的协同机制的研究较少,缺乏系统的理论研究和数值分析方法等,需要进一步深入的研究和探讨。

(3) 影响石墨烯导热硅橡胶性能的因素比较多,需要进行系统研究,达到填料与硅橡胶之间结构的有效控制以及复合材料性能的极大提升。

参考文献

- [1] Zeng X, Sun J, Yao Y, et al. A combination of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity[J]. ACS Nano, 2017, 11(5): 5167-5178.
- [2] 徐昉, 薛杰, 李响, 等. SiC-BN 填料杂化柔性电绝缘高导热材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2018(9): 156-159, 164.
- [3] 陈国新, 刘艳, 白华, 等. 金刚石/铜复合导热材料的界面结构研究[J]. 电子显微学报, 2017, 36(6): 530-534.
- [4] 陈玉琦, 冯亚凯, 赵敬祺, 等. 导热硅橡胶应用问题研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 244-246.
- [5] 黄月文, 王斌, 方天勇, 等. 耐高温高导热硅橡胶的研究与应用进展[J]. 广州化学, 2015, 40(4): 71-79.
- [6] 冯梅玲. 导热硅脂的研究进展[J]. 有机硅材料, 2016, 30(5): 417-423.
- [7] Zha Junwei, Zhu Yanhui, Li Weikang, et al. Low dielectric permittivity and high thermal conductivity silicone rubber composites with micro-nano-sized particles[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(6): 334.
- [8] Shahil K M, Balandin A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 861-867.
- [9] Song Y, Yu J, Yu L, et al. Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets[J]. Materials & Design, 2015, 88: 950-957.
- [10] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [11] Nika D L, Balandin A A. Two-dimensional phonon transport in graphene[J]. J Phys Condens Matter, 2012, 24(23): 233203.
- [12] Wu P C, Lee W. Phase and dielectric behaviors of a polymorphic liquid crystal doped with graphene nanoplatelets[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(16): 3288.
- [13] King J A, Klimek D R, Miskioglu I, et al. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6): 4217-4223.
- [14] Ghosh S, Bao W, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. Nature Mater-

- als, 2010, 9(7): 555-558.
- [15] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [16] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [17] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320(5881): 1308.
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [19] Gan L, Shang S, Yuen C W M, et al. Facile preparation of graphene nanoribbon filled silicone rubber nanocomposite with improved thermal and mechanical properties[J]. Composites Part B Engineering, 2015, 69(1): 237-242.
- [20] Zhang H, Lin Y, Zhang D, et al. Graphene nanosheet/silicone composite with enhanced thermal conductivity and its application in heat dissipation of high-power light-emitting diodes[J]. Current Applied Physics, 2016, 16(12): 1695-1702.
- [21] Lee S, Hong J Y, Jang J. Multifunctional graphene sheets embedded in silicone encapsulant for superior performance of light-emitting diodes[J]. ACS Nano, 2013, 7(7): 5784-5790.
- [22] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [23] Song Y, Yu J, Dai D, et al. Effect of silica particles modified by in-situ and ex-situ methods on the reinforcement of silicone rubber[J]. Materials & Design, 2014, 64: 687-693.
- [24] Raza M A, Westwood A, Brown A, et al. Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications[J]. Carbon, 2011, 49(13): 4269-4279.
- [25] Raza M A, Westwood A V K, Stirling C. Graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications[C]. Cambridge, United Kingdom: 2010 International Symposium on Advanced Packaging Materials: Microtech (APM), IEEE, 2010.
- [26] Ghosh S, Bao W, Nika D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. Nature Materials, 2010, 9(7): 555-558.
- [27] Wu J, Huang G, Li H, et al. Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content[J]. Polymer, 2013, 54(7): 1930-1937.
- [28] 武卫莉, 黄贺, 周大旺. 改性石墨烯/硅橡胶复合材料的力学性能[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(1): 21-25.
- [29] 马文石, 邓帮君. 纳米功能化石墨烯/室温硫化硅橡胶复合材料的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 40-45.
- [30] 刘朋, 闫翠霞, 凌自成, 等. 石墨烯均匀分散问题研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(19): 39-45.
- [31] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-799.
- [32] Zhang Y, Yu W, Zhang L, et al. Thermal conductivity and mechanical properties of low density silicone rubber filled with Al_2O_3 and graphene nanoplatelets[J]. Journal of Thermal Science & Engineering Applications, 2017, 10(1), DOI: 10.1115/1.4036797.
- [33] 杨勃, 魏世林, 孙素明, 等. 氧化石墨烯/白炭黑对硅橡胶力学性能的协同补强效应[J]. 功能材料, 2017, 48(5): 5132-5136, 5143.
- [34] Hu H Q, Zhao L, Liu J Q, et al. Enhanced dispersion of carbon nanotube in silicone rubber assisted by graphene[J]. Polymer, 2012, 53(15): 3378-3385.
- [35] Yu W, Qi Y, Zhou Y, et al. Synergistic improvement of thermal transport properties for thermoplastic composites containing mixed alumina and graphene fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(13), DOI: 10.1002/app.43242.
- [36] 符远翔, 周君贤, 莫冬传, 等. 石墨烯片协同氧化铝导热硅脂的制备及其导热性能研究[J]. 工程热物理学报, 2015, 36(10): 2231-2234.
- [37] Cai W, Huang Y, Wang D, et al. Piezoresistive behavior of graphene nanoplatelets/carbon black/silicone rubber nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(3), DOI: 10.1002/app.39778.
- [38] Yang B, Zhang S H, Zou Y F, et al. Improving the thermal conductivity and mechanical properties of two-component room temperature vulcanized silicone rubber by filling with hydrophobically modified SiO_2 -graphene nanohybrids[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 37(2): 189-196.
- [39] Lin S C, Ma C C M, Liao W H, et al. Preparation of a graphene-silver nanowire hybrid/silicone rubber composite for thermal interface materials[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 68: 396-406.
- [40] Yao Y, Zeng X, Wang F, et al. Significant enhancement of thermal conductivity in bioinspired freestanding boron nitride papers filled with graphene oxide[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28: 1049.
- [41] 潘良, 孙晓君, 施云波, 等. 多壁碳纳米管/氧化石墨烯/硅橡胶复合薄膜湿敏性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(19): 19084-19088.
- [42] Zhang H, Wang C, Zhang Y. Preparation and properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites blended with carbon black-graphene hybrid filler[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(3), DOI: 10.1002/app.41309.
- [43] 贡玉圭, 谢荣斌, 吴超. 填充型导热硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2017, 31(2): 133-136.
- [44] 陈川, 夏延秋, 陈俊寰. 碳纳米管/氮化硼导热硅脂的制备及其导热性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(8): 42-47.
- [45] Yu W, Xie H, Yin L, et al. Exceptionally high thermal conductivity of thermal grease: synergistic effects of graphene and alumina[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2015, 91: 76-82.
- [46] 刘升华, 朱金华, 王紫潇. 不同形态填料填充导热复合材料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2017, 31(1): 99-102.
- [47] 于伟, 陈立飞, 齐玉, 等. 石墨烯与纳米颗粒协同提高复合体系热导率[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(11): 2463-2471.

收稿日期: 2019-03-14

修回日期: 2020-04-22