

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.024

导热尼龙复合材料的制备研究进展

孟征^{1,2}, 卫豪², 刘继丹¹, 杨亚光^{1,2}

(1.北京航天凯恩新材料有限公司,北京 100074; 2.北京航天试验技术研究所,北京 100074)

摘要: 整理了近年来在尼龙复合材料中使用无机非金属填料、碳类填料、金属填料以提升尼龙材料热导率的相关内容,归纳了使用不同类型导热填料制备导热尼龙复合材料的主要方法,重点介绍了尼龙/无机非金属填料和尼龙/碳类填料导热复合材料的不同制备工艺对材料热导率的影响。通过分析,指出在导热尼龙复合材料的制备中实现导热网络的高效构建尤为关键,而对导热填料进行预处理、复配多种导热填料、实现材料的特殊结构设计都是提升导热网络构建效率的重要方法。最后,对导热尼龙复合材料制备技术的未来发展方向进行了展望。

关键词: 导热; 尼龙; 复合材料; 导热填料; 碳类填料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0170-08

Research progress in preparation of thermal conductive nylon composites

MENG Zheng^{1,2}, WEI Hao², LIU Jidan¹, YANG Yaguang^{1,2}

(1. Beijing Aerospace Kaien New Material Co., Ltd., Beijing 100074, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: The research contents on improving the thermal conductivity of nylon materials by using inorganic nonmetallic fillers, carbon-based fillers and metal filler in nylon composites in recent years were organized. The main preparation methods of thermal conductive nylon composites using different types of thermal conductive fillers were concluded, and the effects of various preparation processes on the thermal conductivity of nylon/inorganic non-metallic fillers and nylon/carbon-based fillers thermal conductive composites were highlighted. Based on the analysis, it was point out that constructing efficient thermal conductivity network was particularly crucial for the design of thermal conductive nylon composites. Pre-treatment of thermal conductivity fillers, compounding of multiple thermal conductivity fillers, and special structural design of materials were important methods to improve the efficiency of constructing thermal conductivity network. Finally, the future development direction of preparation technology of the thermal conductive nylon composites was discussed.

Keywords: thermal conductive ; nylon ; composite ; thermal conductive fillers ; carbon-based fillers

随着电子、电力及发光器件等领域的先进产品向着微型化与高功率化发展,产品体积得到大幅度缩减,而能量输出得到显著提升,但由此产生了严峻的热量管理挑战^[1]。日益尖锐的散热难题正威胁着设备的运行可靠性和服务寿命,寻找高效率的热传导解决方案变得尤为迫切^[2]。其中,开发具备卓越导热性能的新型材料被视为破解散热困局的关键所在。导热热塑性高分子复合材料,凭借其良好的热传导特性、出众的成型工艺适用性以及显著的抗蚀耐磨品质,已成为导热材料研发领域的关注焦点^[3-4]。

存在导热需求的高分子复合材料,通常在耐热性能、物理力学性能等方面要求也较高。从分子结构上看,尼龙树脂(聚酰胺类聚合物)含有重复的酰胺键,分子链之间易形成氢

键作用,由此使尼龙树脂具有良好的耐热性和力学性能,是导热热塑性高分子复合材料的理想基体树脂。然而,尼龙6(PA6)、尼龙66(PA66)、尼龙12(PA12)、尼龙10T(PA10T)等工业化中批量应用的常规尼龙树脂热导率一般较低,通常为0.2~0.5 W/(m·K),一般需要引入导热功能填料为尼龙赋予导热性^[5]。可选择的导热填料主要包括无机非金属填料、碳类填料、金属填料等。

笔者从不同导热填料种类方面综述了近年来导热尼龙复合材料的研究进展,并对该类材料未来研究方向进行了展望。

1 尼龙/无机非金属填料导热复合材料

无机非金属填料尤其是无机氮化物和无机氧化物是制

通信作者: 孟征,工学博士,研究员,研究方向为高分子材料功能化改性

收稿日期: 2025-03-05

引用格式: 孟征,卫豪,刘继丹,等.导热尼龙复合材料的制备研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(6):170-177.

MENG Zheng, WEI Hao, LIU Jidan, et al. Research progress in preparation of thermal conductive nylon composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 170-177.

备导热热塑性高分子复合材料常用的导热功能填料,如氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)、氧化镁(MgO)、氧化铍(BeO)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化锌(ZnO)、二氧化硅(SiO_2)、氢氧化镁[Mg(OH)₂]等。Czel等^[9]研究了质量分数为50%~70%的 Al_2O_3 、MgO、不同硅含量的玻璃粉和天然沸石等无机非金属填料对PA6导热性能的影响。结果表明,上述无机非金属填料都改变了PA6的熔融和结晶过程。在填充质量分数70%的 Al_2O_3 之后,PA6复合材料的热导率为1.2 W/(m·K),比纯PA6提升145%。在此基础上,作者还验证了混合填充体系对于材料导热及其他性能的影响,研究结果表明填充质量分数35%的MgO与40%的天然沸石粉后,PA6复合材料的热导率为0.94 W/(m·K)。考虑到导热尼龙复合材料作为动态机械零件的需要,作者还测试了不同PA6复合材料的摩擦系数,结果表明,添加天然沸石粉、MgO/天然沸石粉混合物的PA6复合材料摩擦系数为0.16±0.004,显著低于添加 Al_2O_3 的PA6复合材料摩擦系数(0.26±0.02),对设备的磨损更低。作者综合分析认为,无机非金属填料适合作为低成本导热尼龙复合材料的主要功能组分。由于无机非金属填料普遍具有良好的绝缘性,这类导热功能填料多用于有绝缘要求的材料中。改善无机非金属填料与尼龙的界面性能,促使无机组分在尼龙中连续分布是成功制备这类尼龙导热复合材料的关键^[7-8]。

1.1 无机非金属填料的预处理

导热功能填料的结构特征及其表面处理对尼龙/无机非金属填料导热复合材料的整体性能影响显著,因此众多研究者在此方面进行了研究。刘志鹏^[9]研究了 Al_2O_3 对阻燃PA6导热性能的影响。实验结果表明,与中值粒径(D_{50})为0.8 μm的 Al_2O_3 相比, D_{50} 为0.3 μm的 Al_2O_3 对PA6的导热性能影响更大,添加质量分数50%的 D_{50} 为0.3 μm的 Al_2O_3 的PA6热导率为0.372 W/(m·K)。硅烷偶联剂KH550有助于提升PA6与 Al_2O_3 的界面相容性,聚乙烯亚胺PN80有助于提升阻燃剂二乙烯基次磷酸铝与 Al_2O_3 的界面相容性。以PA6质量分数为34.45%、 Al_2O_3 质量分数为50%、二乙烯基次磷酸铝质量分数为15%、KH550质量分数为0.5%、PN80质量分数为0.05%的配方制得的阻燃导热PA6复合材料的综合性能最优,该材料热导率为0.4 W/(m·K),维卡软化温度为205.9 °C,热变形温度为90.9 °C,极限氧指数值为34.8%,垂直燃烧等级达到UL 94 V-0级。

Huang等^[10]对纳米 Al_2O_3 进行表面羟基化改性,同时用硅烷偶联剂KH560对氧化石墨烯进行化学改性,再通过溶液共混制备得到新型三维功能杂化填料。将该填料采用熔融共混法加入到PA6基体中,制备得到导热PA6纳米复合材料。对该材料的形貌表征表明,纳米 Al_2O_3 和改性后的氧化石墨烯在PA6中具有较好的分散性,这与PA6和杂化填料之间良好的界面相互作用相关。相比于未经处理的纳米 Al_2O_3 ,制备的三维功能杂化填料能够使PA6复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量等力学性能显著改善,且随着填料用

量的增加,这种改善效果更为明显。在热性能方面,通过差示扫描量热分析确认,使用了新型三维功能杂化填料的PA6复合材料结晶性能得到改善;导热性能测试则表明,使用质量分数5%羟基化纳米 Al_2O_3 、质量分数0.8%化学改性氧化石墨烯的导热PA6纳米复合材料的热导率比纯PA6提高了86.13%。

Meng等^[11]同样引入不同的硅烷偶联剂对导热填料与玻璃纤维的表面进行化学修饰,由此构建导热网络以提升PA6的热导率。该研究中,使用硅烷偶联剂KH550分别对MgO和BN进行表面处理,制得KH550质量分数为1.57%的MgO和KH550质量分数为2.22%的BN,再使用硅烷偶联剂KH560对玻璃纤维进行表面处理。最后按照PA6用量为50份、 Al_2O_3 用量为50份、表面处理MgO用量为30份、表面处理BN用量为18份、表面处理玻璃纤维用量为2份的配方制得导热PA6复合材料,测试发现,该材料的热导率为2.12 W/(m·K)。为对比填料处理前后的效果,使用同等用量但未处理的导热填料和玻璃纤维制备了PA6复合材料,测得其热导率为1.87 W/(m·K),明显低于使用处理后导热填料制备的导热复合材料。为确认导致该差异的原因,通过扫描电子显微镜进行分析,发现处理后BN和处理后MgO在PA6基体中的分散状态相比未处理的BN和MgO显著改善。尤其是导热填料间出现重叠交接,处理后BN分散在玻璃纤维周围形成了导热网络,更加强了材料的导热效果。

徐鹏^[12]使用不同硅烷偶联剂对 SiO_2 进行处理,再作为导热填料加入到PA6中。测试结果表明,当选用硅烷偶联剂KH550,且其用量为 SiO_2 质量的1%时,能够使添加 SiO_2 的PA6复合材料综合性能最优。将 SiO_2 分别与BN及SiC复配后与PA6复合,以此研究复配填料的种类及比例对PA6复合材料性能的整体影响。结果表明, SiO_2 与BN复配能够使PA6复合材料的性能改善最为明显。在BN占 SiO_2 /BN复配填料总质量的83.3%时,填充改性后的PA6复合材料热变形温度达到138.2 °C、热导率达到1.248 W/(m·K)、弯曲强度达到123.18 MPa。

1.2 导热与阻燃的协同

由于许多无机非金属填料在作为导热功能填料的同时也是良好的辅助阻燃助剂,因此部分研究者也在尝试开发兼具导热与阻燃功能的尼龙复合材料。施雪军等^[13]通过将三聚氰胺盐类阻燃剂与 Al_2O_3 反应,使阻燃剂结合到 Al_2O_3 颗粒表面,由此解决阻燃剂游离于尼龙基体且分散性不佳的问题,同时实现了尼龙复合材料热导率的提升。作者首先在 Al_2O_3 粉体中加入偶联剂KH560,实现表面接枝处理,然后通过氨基的开环反应将三聚氰胺盐类阻燃剂结合到 Al_2O_3 颗粒表面,得到被阻燃剂包覆的 Al_2O_3 ;再将六方BN与三聚氰胺盐类阻燃剂共混球磨,得到被阻燃剂包覆的六方BN。最后,在PA6中加入质量分数20%的阻燃剂包覆BN与质量分数30%的阻燃剂包覆 Al_2O_3 ,配合使用质量分数1%的抗氧剂1010,通过熔融共混制备得到阻燃导热PA6复合材料。测试

结果表明,该复合材料极限氧指数为43.7%,热导率为1.127 W/(m·K),阻燃等级达到UL 94 V-0级。

林志丹等^[14]公开了一种采用环保阻燃剂和无机导热填料制备无卤阻燃导热尼龙复合材料的方法。环保阻燃剂包含质量分数50%的改性交联淀粉、35%的碳酸钙、8%的Mg(OH)₂,使用的导热填料为ZnO与BN。典型的配方为PA6 80份、ZnO 25份、BN 15份、环保阻燃剂10份、偶联剂KH550 2份、硬脂酸钙2份、抗氧剂168 2份。经测试采用上述配方制备的复合材料热导率为1.21 W/(m·K),阻燃等级达到UL 94 V-0级。

1.3 新型制备工艺

尼龙/无机非金属填料导热复合材料制备工艺的创新性设计能够改变导热功能填料的分散状态及其与尼龙基体的结合方式,对提升导热尼龙复合材料的力学、热学性能有着重要帮助。You等^[15]采用等离子体辅助机械化学工艺,将PA66和六方BN粉体在10²~10³Pa压力和2 500 r/min转速下搅拌,且使用1.5 kV下产生的氮等离子体进行处理,以此实现在PA66和BN之间形成共价键,从而增强两者间的界面亲和力,促进BN在PA66基体中均匀分散。之后采用熔融共混的方式制备得到导热PA66复合材料,并以注射成型的方式制备得到相应制件。经性能测试发现,在BN质量分数达到20%的情况下,PA66复合材料的拉伸强度可达82.3 MPa,高于纯PA66材料的拉伸强度79.2 MPa。同时,由上述方法制备所得BN质量分数为20%的复合材料热导率是常规复合材料的4倍以上,可以达到3.68 W/(m·K)。作者认为,通过该方法的运用可以制备出功能性更好的导热材料,从而极大地拓展了导热PA66复合材料的应用领域。

Yuan等^[16]引入选择性激光烧结这一增材制造技术尝试制备导热尼龙复合材料。研究者首先采用两步混合法制备了以Al₂O₃、BN和碳纳米管为功能性填料的PA12复合粉体,通过形貌表征发现功能性填料在PA12基体中均匀分散。在优化的选择性激光烧结工艺参数下,获得了高填充量的样件。对所得样件进行测试分析发现,当Al₂O₃质量分数为40%、BN质量分数为8%、碳纳米管质量分数为2%时,PA12复合材料的热导率可达1.09 W/(m·K),作者分析认为多维填料通过协同作用,形成致密、连续的热传导路径是实现材料导热性能改善的重要因素。

在成型过程中对无机非金属填料的取向与分散状态进行控制,会对尼龙材料的导热性带来显著影响。桂晓凡等^[17]归纳了冻干取向法对导热复合材料的影响,认为在尼龙中使BN和Al₂O₃等无机导热填料通过冻干构建定向良好的三维互连网络能够有效提升材料的导热性能。

Xu等^[18]通过超声波剥离和使用自行合成的三元共混有机硅烷醇表面接枝工艺获得了改性BN纳米片(m-BNNS)。测试及验证表明,m-BNNS表面成功接枝了有机官能团,促进了填料与基体之间的相容性。在制备过程中,BNNS的各向异性使它们沿着平面内定向,从而导致平面外导热性能变

差。为此,研究者通过快速固化方法的简单策略,包括溶液混合、快速固化和热压过程,使m-BNNS在PA6/聚对苯二甲酸乙二酯(PA6/PET)基体中随机取向。随机取向的m-BNNS在质量分数55%的填料含量下将PA6/PET复合薄膜的热导率提高至3.28 W/(m·K),比直接热压的h-BN(含有等量三元共混有机硅烷醇组分接枝改性的BN纳米片)/PA6/PET复合薄膜高出64%。

Chen等^[19]为了制备具有显著各向异性导热性能的复合材料,首先采用3D打印方法,将PA12制备成直径为25.4 mm的定向模板材料和基体模板材料,再将苯乙烯-丙烯酸共聚物与BN按照质量比2:3混合后填充到基体模板材料中,形成底填充模板复合材料,之后将定向模板材料放置在底填充模板复合材料的正上方,然后将它们压缩在一起,以迫使BN沿厚度方向定向,最后,将苯乙烯-丙烯酸共聚物固化并抛光上平面,得到定向模板复合材料。采用扫描电子显微镜、X射线衍射和激光闪光法对复合材料的形貌和导热性能进行了系统表征。当BN质量分数为21.4%时,复合材料的面内热导率为4.2 W/(m·K),是随机取向BN复合材料的5倍。模拟结果表明,BN择优分布引起的复合材料宏观和微观各向异性结构对沿指定方向的热扩散起着关键作用。

1.4 小结

无机非金属填料具有价格低廉、阻燃性好、能够同时增强材料等特点,更为重要的是,无机非金属填料在赋予材料导热特性的同时,还能够使材料保持绝缘特性,这是在导热尼龙复合材料设计中选择无机非金属填料赋予尼龙导热性能的关键因素。研究者普遍认为,在填充具有导热性质的无机非金属填料时,充分构建无机非金属填料与尼龙的结合作用,促使填料在尼龙基体内连续分布并形成导热网络,是提高尼龙复合材料热导率的关键设计^[20]。在尼龙/无机非金属填料导热复合材料的具体设计方面,先将无机非金属填料预处理再与其他功能性填料复配,然后与尼龙复合是近年来的主要研究方向,而通过新的制备工艺,将导热无机非金属填料连续分布于尼龙材料内部,实现材料特殊结构设计则是另一种全新的设计思路^[21]。整体而言,使用无机非金属填料,结合不同设计策略,能够使尼龙复合材料的热导率达到1~4 W/(m·K),相对纯尼龙材料可提升15~20倍。

2 尼龙/碳类填料导热复合材料

碳类材料的存在形式多样,包括炭黑、碳纤维、石墨、石墨烯、碳纳米管、金刚石和碳纳米片等,碳类材料的表面特征相近,但是不同碳类材料具有不同的空间结构。碳类材料中,碳原子之间存在共价键,这种结构使得电子能够在层内自由移动,从而有助于热传导;同时碳类材料的晶体结构普遍相对完整、晶格缺陷少,这有助于声子在晶格内高效传播,从而提高材料的热导率^[22-23]。石墨、石墨烯、碳纳米管的热导率可达3 000~6 000 W/(m·K),同时兼具良好的导电功能性与显著的增强作用。由于综合性能优异,碳类材料也广泛作为导热填料与聚合物复合,制备导热尼龙复合材料。目前

针对此类复合材料的研究主要集中在如何提高碳类填料与聚合物的结合作用,以实现导热网络的连续构建^[24]。

2.1 石墨及其衍生物与尼龙复合

石墨是一种由碳元素组成的非金属材料,具有层状结构,每个石墨层中碳原子以六元环蜂窝状结构紧密排列。石墨的晶格结构使其在水平方向上具有很高的导电性和导热性,同时具有良好的润滑性能和高温稳定性。通过用强氧化剂来处理石墨能够制备得到氧化石墨,其仍然保留石墨的片状结构,但是两层间的间距大约是石墨片层间距的两倍。石墨烯具有单层的石墨结构,是原子层厚度的二维平面结构材料,具有非常好的热传导性能。石墨烯可以通过化学改性制备可溶性片段,还可以通过氧化得到氧化石墨烯。石墨及其衍生的产物是典型的平面状导热填料,在导热尼龙复合材料中广泛应用^[25]。

金钰聪^[26]系统地研究了鳞片石墨对PA6热导率的影响。发现当材料中鳞片石墨质量分数小于50%时,复合材料的热导率变化不明显,这是由于鳞片石墨未能在PA6基体中形成连续的导热网络。当材料中鳞片石墨的质量分数超过50%之后,材料的热导率明显提升,但是在平面方向和垂直方向,热导率提升的程度有所差异。对使用质量分数70%鳞片石墨填充的PA6复合材料进行测试发现,材料平面方向的热导率可达32.12 W/(m·K),而垂直方向的热导率仅为8.53 W/(m·K),前者明显更高,这说明材料内导热网络的形成与填料的形态取向分布相关。作者还尝试向尼龙基体中引入聚丙烯(PP),对材料进行显微观察能够发现,鳞片石墨会选择性地分散在极性较强的PA6相中,这使得鳞片石墨在单一相态中的有效浓度增加,更有利于导热网络的形成,同时PP非连续的球形岛状结构对石墨片层有着改变取向的作用,有利于垂直方向上热导率的改善。当PA6与PP质量比为9:1时,同样填充质量分数70%的鳞片石墨材料,PA6复合材料垂直方向的热导率能够从8.53 W/(m·K)提升到11.44 W/(m·K)。

Mardlin等^[27]将PA612与鳞片石墨/石墨烯纳米片混合物熔融共混制备复合材料,其中石墨烯纳米片是通过物理剥离法,由鳞片石墨制备得到的。研究发现,混杂石墨烯纳米片的填料能够在更低的用量下,使材料的热导率明显提升,在鳞片石墨/石墨烯纳米片混合物质量分数为40%的情况下,材料的热导率可达2.74 W/(m·K),此时材料还具有 10^{-1} S/m量级的电导率以及相比于PA612材料提升140%的弯曲模量。

赵金星等^[28]以鳞片石墨为导热填料,将表面定向排布了鳞片石墨的PA66圆板使用热压机压制后,制备得到导热PA66复合材料。通过对该材料的微观结构观察、热学和物理力学性能分析确认,当鳞片石墨实现定向排布后,材料内形成良好的导热网络,由此使材料的导热性能得以提升。在鳞片石墨定向排布且质量分数达到50%时,复合材料中沿石墨排布方向的热导率可达74 W/(m·K)。更进一步,作者还采用硅烷偶联剂KH570处理过的鳞片石墨替代未经处理的

鳞片石墨作为PA66复合材料的导热填料,这可以使材料的导热性能得到进一步提升,同样在鳞片石墨定向排布且质量分数达到50%时,排布方向的热导率最高可达103 W/(m·K),且材料的弯曲强度也相对提升73%。

以上研究表明,通过优化石墨及其衍生物的连接方式可以控制填料之间的界面热阻,实现材料体系内畅通导热网络的构建,从而增强尼龙复合材料的传热。同时,石墨及其衍生物在导热方面具有明显的各向异性特点。这些是以石墨及其衍生物为主要填料进行导热尼龙复合材料设计和制备时需要考虑的要点。姚正高等^[29]归纳分析了石墨及其衍生物在制备导热聚合物复合材料中的作用,认为通过诱导实现三维导热网络的取向构建,可对材料的导热性能提升产生显著的正向效应。基于上述基础理论,不同的研究者在石墨及其衍生物与尼龙复合制备导热复合材料方面进行了大量应用研究。

Wen等^[30]在拉伸流动下制备了具有增强导热性的聚苯乙烯(PS)/PA6/石墨烯纳米片复合材料,并通过分子动力学模拟和实验研究了石墨烯纳米片的迁移和分布。结果表明,当石墨烯纳米片从PA6相迁移到PS相时,拉伸流动导致PS相和石墨烯纳米片的取向,降低了石墨烯纳米片从PA66相迁移到PS相的速率。同时,PS相的拉伸黏度增加,这阻止了石墨烯纳米片进入PS相。因此,石墨烯纳米片留在PA6相中,且靠近两相界面。石墨烯纳米片的有效分布密度增加,使它们更容易互连并形成导热网络,从而提高了复合材料的导热性能。特别是当PS与PA6体积比为50:50时,采用拉伸流动制备的PS/PA6/石墨烯纳米片复合材料的平面内热导率达到最大值1.64 W/(m·K)。作者综合以上结果,提出导热填料在聚合物共混物中的迁移和分布是制备增强导热复合材料的关键因素。

王文燕^[31]在压力诱导下,将石墨烯纳米片均匀分布的水分散液在PA66网纱基体上进行取向排列,通过层层自组装的方式,制备得到具有层状结构的复合薄膜。由于石墨烯纳米片的高度取向排列和相互搭接,复合薄膜内具有了完善的导热网络,当石墨烯纳米片质量分数为11.8%时,薄膜面内的热导率达到15.8 W/(m·K),而在薄膜面外,受限于致密PA66薄膜层的阻隔作用,热导率仅为0.63 W/(m·K),具有显著的各向异性导热特征。该复合薄膜呈现出优异的电磁屏蔽性能,在8.2~12.4 GHz波段的电磁屏蔽效率达到58.1 dB。此外,石墨烯纳米片与PA66网纱复合而得到的薄膜还具有优异的阻燃和疏水性能,这使得该薄膜材料在电子设备的热管理应用方面具有良好前景。

Tong等^[32]采用一步熔融挤出法制备了PA6/聚偏氟乙烯/膨胀石墨复合材料。由于膨胀石墨与PA6的亲合力更好,膨胀石墨偏析分布于PA6相中,且分散状态较好,这使材料的热导率达到0.48 W/(m·K),相比原始的聚偏氟乙烯提升了140%,比聚偏氟乙烯/膨胀石墨复合材料提升37%。同时,该材料的介电常数也明显更高,并且由于其具有海岛相结构而

保持较低的介电损耗,这阻碍了复合材料中导电路径的形成。此外,PA6/聚偏氟乙烯/膨胀石墨复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度均高于聚偏氟乙烯/膨胀石墨复合材料,这意味着聚偏氟乙烯与不互溶的PA6熔融共混不会明显破坏复合材料的拉伸性能。

Wu等^[33]采用冰模板法制备了三维BN/石墨烯纳米片支架,并将己内酰胺单体真空浸渍到支架中,然后进行聚合制备了PA6复合材料。该材料中将碳类导热填料石墨烯纳米片与无机非金属导热填料BN进行了协同运用,其中BN通过定向排列,形成了导热网络,而石墨烯纳米片则促进了BN片材在PA6中的分散,并修复因BN片材局部团聚引起的导热网络断裂部位。测试结果表明,使用质量分数23.40%的BN片材和2.60%的石墨烯纳米片制备的PA6复合材料具有2.8 W/(m·K)的最高热导率,分别比纯PA6和PA6/BN复合材料在BN质量分数达到26.18%时对应的值高833%和33%。进一步进行红外成像分析显示,PA6/BN/石墨烯纳米片复合材料的表面对加热和冷却具有快速响应,表明该复合材料在热管理应用中具有较大的潜力。

2.2 碳纳米管及碳纤维与尼龙复合

碳纳米管是一种由碳原子构成的管状结构,具有独特的物理和化学性质。它们可以被看作是石墨烯片层卷曲而成的圆柱体,直径通常在几纳米到几十纳米之间,而长度可以达到数微米甚至更长。碳纤维则是一种含碳量在90%以上的高强度高模量连续纤维,直径通常在5~10 μm范围内,具有优异的力学性能和化学稳定性。碳纳米管及碳纤维都是一维线型结构的碳材料,在导热功能性方面,往往具有高轴向热导率、低径向热导率、界面热阻大等特征^[34]。因此,在使用碳纳米管及碳纤维与尼龙复合制备导热复合材料时,往往需要利用轴向导热特征,克服界面热阻^[35]。

Xu等^[36]通过对碳填料进行有规律的表面改性,获得了缺陷密度较低、界面相容性得到改善的碳纤维,在此基础上制备了具有三维垂直排列碳网络结构的PA6复合材料。测试结果表明,当碳填料质量分数达到5.2%时,材料的平面热导率达到1.45 W/(m·K),比PA6基体高644%。这说明垂直排列的结构可以利用碳填料的固有特性,有效降低热接触电阻。

Wang等^[37]以PA6为基体、酸酐改性的乙烯共聚物为增韧组分、纳米碳纤维为导热填料,制备了兼具导热和高韧性特征的导热PA6复合材料。测试结果表明,当纳米碳纤维质量分数为30%、酸酐改性的乙烯共聚物质量分数为40%时,材料的热导率为1.63 W/(m·K),冲击强度达到40 kJ/m²。作者还采用有效介质理论对测试所得到的结果进行了拟合分析,确认酸酐改性的乙烯共聚物能够显著降低PA6基体与纳米碳纤维之间的界面热阻。作者认为,通过引入弹性体组分能够在PA6基体和导热碳纤维之间实现“界面焊接”,显著改善材料的导热性能。

Jang等^[38]研究了不同长度的多壁碳纳米管与PA6复合

对PA6导热性能的影响。通过场发射扫描电子显微镜断层扫描观察发现,长度较短的多壁碳纳米管能够均匀地分散在PA6基体中。但是,在同等用量下,长度较长的多壁碳纳米管能够赋予PA6复合材料更高的热导率。在多壁碳纳米管质量分数同样达到10%的情况下,使用长多壁碳纳米管的PA6复合材料热导率能够达到1 W/(m·K)以上,比使用短多壁碳纳米管的PA6复合材料高出40%以上。因此,作者提出,相比于分散均匀程度,碳纳米管在PA6中的保留长度对材料导热性能的影响更为明显。同时,该作者还发现,在多壁碳纳米管质量分数超过5%的情况下,长度较长的多壁碳纳米管还能够赋予PA6复合材料更优异的力学性能。

施雪军等^[39]公布了一种使用碳纳米管的阻燃、导热PA6复合材料的制备方法。选择阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP),将其以化学结合的形式结合在经硅烷偶联剂修饰的碳纳米管表面,得到一种能够兼具阻燃与导热功能的填料。采用PA6质量分数为79%、DDP修饰的碳纳米管质量分数为20%、抗氧剂1010质量分数为1%的配方,制备所得导热复合材料的极限氧指数为36.5%,热导率为0.612 W/(m·K),阻燃等级达到UL 94 V-0级。

胡承鹏等^[40]公布了一种制备碳纳米管-纳米硫酸钙晶须,再与PA66粉体复合制备得到导热复合材料的方法。通过将硫酸钙在平均管径为40 nm且两端开口的多壁碳纳米管内部和外部结晶,形成碳纳米管-纳米硫酸钙晶须导热填料,再将PA66粉末与导热填料共混制得碳纳米管-纳米硫酸钙晶须均匀分布的PA66复合材料粉末,经挤出造粒得到导热PA66复合材料,由此使碳纳米管能够在PA66中充分分散。采用PA66用量为100份、多壁碳纳米管用量为20份、磷石膏化学反应所得硫酸钙晶须用量为79份的配方,制备所得导热复合材料的热导率为15 W/(m·K),拉伸强度达到45.3 MPa。

2.3 复配碳类填料与尼龙复合

不同的碳类填料在结构和性能上存在差异,构建有效导热网络的模式也因此有所不同,通过复配,能够将高长径比与大比表面积的不同碳类填料结合,由此更为高效地构建出三维导热网络结构,实现碳类填料的优势整合^[41]。使用复配碳类填料与尼龙复合时,仍然需要考虑碳类填料与尼龙之间的相互作用,通过优化界面结构进一步改善材料的导热性能。

赵体鹏等^[42]公布了一种选择碳纤维和碳纳米管复配作为导热填料,与尼龙复合制备导热复合材料的方法。该方法使用偶联剂预处理后的石墨类导热母粒与纤维类导热填料复配,再与尼龙进行复合。以石墨类导热填料为主要功能组分,并优选其粒径,使其能够与碳纤维及碳纳米管等一维线型结构的碳材料进行复配进而构建多重导热网络,同时通过预处理大幅度提升了导热填料和尼龙组分的相容性,有效解决了界面传热困难的问题。采用PA6用量为54.7份、PA66

用量为6份、3 mm碳纤维母粒用量为5份,5 μm 碳纳米管母粒用量为2份、5 μm 石墨母粒用量为20份、增韧剂用量为8份、增容剂用量为5份、偶联剂用量为0.8份的配方,制备所得导热复合材料的热导率为3.2 W/(m·K)。

Seki等^[43]使用同向双螺杆挤出机,通过在PA46中添加碳纤维、合成石墨、石墨烯与石墨烯纳米片等复配的碳类填料来提高材料的导热性。研究发现,在加入质量分数20%的碳纤维情况下,材料的平面间热导率达到最高,为4.19 W/(m·K)。而当加入质量分数20%的碳纤维、20%的合成石墨和5%的石墨烯时,材料的平面内热导率达到最高,为20.43 W/(m·K)。由此,作者认为石墨烯和合成石墨更有效地提高了材料平面内热导率,而碳纤维更有效地增加了平面间热导率。此外,随着碳纤维用量的提升,材料的拉伸和弯曲强度也随之提升。而当加入质量分数20%的碳纤维、20%的合成石墨和3%的石墨烯纳米片时,材料的电导率值达到最高,为4.01 S/cm。

Wu等^[44]提出了一种一步熔融共混方案,以此将具有定向排列的碳纤维和分散良好的介孔碳微珠与PA66进行共混,形成完善的三维/二维协效导热网络,提升导热尼龙复合材料的导热与导电性能,赋予材料导热性与电磁屏蔽性。该方法制备所得的材料热导率最高可达1.77 W/(m·K),电磁屏蔽效能可达46.9 dB。此外,在填料总质量分数为60%且介孔碳微珠与碳纤维的质量分数分别为40%与20%时,复合材料表现出的优异力学性能,拉伸强度可达162.7 MPa,弯曲强度可达250 MPa。作者认为,该方法可以解决使用碳类填料与尼龙复合制备导热功能材料时所面临的高成本和无法大规模生产问题。作者还尝试以PA6和PA66复配作为基体,以此降低基体的结晶度,实现材料性能的改善^[45]。在PA6质量分数为50%、PA66质量分数为10%、中间炭微球质量分数为20%、碳纤维质量分数为20%的配方下,所得复合材料的拉伸强度为98.3 MPa,弯曲强度为138.3 MPa,面向导热系数为2.15 W/(m·K),电磁屏蔽效能为58 dB。

Kadiyala等^[46]为了同时提升材料的热性能和力学性能,选择膨胀石墨和碳纤维作为混杂填料体系,利用填料几何形状的杂化,有效地构建了PA12材料内导热网络,同时保持了材料的力学性能。通过对材料的微观结构观察研究,确认碳纤维能够通过桥接膨胀石墨颗粒以形成填料-填料网络,与单一填料-膨胀石墨基系统相比,该结构特征能够确保材料的拉伸强度提升29%,达到120 MPa,热导率提升290%,达到6 W/(m·K)以上。

付保民^[47]采用鳞片石墨和膨胀石墨作为导热填料,玻璃纤维和碳纤维作为增强填料,PA6为基体,通过熔融共混法制备了PA6导热复合材料。研究表明,两种不同的填料复配后具有良好的协同效应。采用PA6质量分数为60%、碳纤维质量分数为10%、鳞片石墨质量分数为20%、膨胀石墨质量分数为10%的配方,制备所得导热复合材料的力学性能最优,拉伸强度达到45.5 MPa,弯曲强度达到109.6 MPa,热导

率为3.45 W/(m·K)。

2.4 小结

碳类填料具有导热效率高、兼具导电性、能够显著提升材料强度等特征,相比于无机非金属填料,碳类填料能够在少量使用的情况下,就使尼龙材料的热导率达到2~5 W/(m·K),大量使用的情况下,甚至可以使尼龙材料的热导率超过100 W/(m·K),材料的导热性能提升极为明显。在使用策略方面,研究人员普遍认为将碳类填料在尼龙基体中充分分散的同时,使填料组分间相互搭接,由此形成导热网络,是尼龙/碳类填料导热复合材料设计的核心思路。基于这一思路,可以采用的具体方法包括:将具有不同结构的碳类填料复配,构建出更加高效的三维导热网络;结合机械球磨、超声分散等物理方法,使碳类填料细化并均匀分散;结合化学方法对碳类填料表面进行官能团化处理,改善其表面性质,提高与尼龙基体的界面相容性等。

3 尼龙/金属填料导热复合材料

金属以出色的导热性能而闻名,这得益于金属内部自由电子的高效运动,银、铜、铝等典型金属的热导率普遍在200 W/(m·K)以上。从形态上区分,与尼龙复合的金属主要有粉末、纤维和片层等,不同形态的金属在分散状态及导热网络的构建方式上有差异^[48]。结合特定的复合方法,能够有效实现尼龙基体内导热网络的构建,实现材料更好的导热效率,目前将金属与尼龙复合的常用方法包括熔融共混、注射成型和涂层法等^[49]。然而,受限于金属密度大、易腐蚀、与尼龙结合性不佳等因素,近年来关于尼龙/金属填料导热复合材料的研究相对有限。

王亚东等^[50]选择PA6为基体,使用双螺杆挤出机,以熔融共混的方式,将铝粉和氧化铝共同与PA6复合,制备相应的导热复合材料。通过观察材料的显微形貌发现,在铝粉和氧化铝总质量分数达到50%的情况下,两者能够充分分布在PA6基体内,并且通过小部分聚集而相互接触,由此构建高效的导热网络。当铝粉的质量分数为30%、氧化铝质量分数为20%时,材料的热导率达到0.81 W/(m·K)。但是,由于填料的大量加入,尼龙内聚集的粉体产生应力点,在应力作用下材料内部出现剥离并形成空洞,造成复合材料的力学性能下降,其中材料的冲击强度相比于纯PA6下降40%以上。

梁成志^[51]公布了一种使用双螺杆挤出机熔融挤出制备一种导热性好、可注射成型的导热塑料。在该材料的配方设计中,PA6质量分数为35%~45%,粒径在10~50 μm 且表面经硅烷偶联剂处理的BN质量分数为15%~30%,粒径在10~20 μm 的铝粉质量分数为30%~40%,8~12 μm 的1~5层片状石墨烯质量分数为0.5%~2%,5 μm 石墨母粒质量分数为20%,增韧剂质量分数为8%,硬脂酸钙质量分数为1%~3%,铝酸酯质量分数为0.2%~1%的配方,制备所得导热复合材料的热导率为4 W/(m·K)。

贾雲超^[52]研究了低熔点金属锡与鳞片石墨并用作为导热填料在PA6基体中的分散状态,及其对材料导热性能的影响

响。通过显微观察与差示扫描量热分析发现,石墨的存在改变了金属锡的结晶行为,使熔融态的金属锡吸附于石墨层表面形成松散的结晶形式,从由此使锡能够均匀分散于PA6基体中。在填料总质量分数达到50%,且锡的质量分数为20%的情况下,PA6复合材料的热导率达到 $5.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相对于仅使用石墨作为导热填料的复合材料,热导率提升了近3倍,相比于纯PA6提升了18倍。

Lanzl等^[53]以PA12为原料,与片层和球状的铜结合,通过选择性激光烧结,制备具有导热功能性的制件。研究表明,铜的结构不同对激光烧结成型的工艺有影响,对于球状铜与PA12的混合物,成型的最佳温度为 $167\text{ }^\circ\text{C}$,而对于片层状铜与PA6的混合物,成型的最佳温度为 $173\text{ }^\circ\text{C}$ 。相对而言,片层状铜对于提升材料导热性作用更为显著,在其体积分数为5%的填充量下,烧结所得的制件热导率可达最高 $1.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

除了作为导热填料加入到PA6中直接共混制备导热复合材料,近年来也有很多的研究集中在将金属以涂层涂覆、片层插入的形式与尼龙结合,形成功能性材料。

Wu等^[54]采用分层设计和复合策略制备了尼龙复合薄膜材料,该材料以尼龙网作为基础的底层,以提供基础的力学性能,通过化学镀镍工艺在尼龙网上沉积了致密的镍层,之后进一步涂覆水性聚氨酯涂层,以保护涂层并同时黏合顶层和底层,而顶层采用石墨烯/氧化石墨烯薄膜。该材料设计中结合了碳类组分与金属组分,通过片层插入结合的方式,充分发挥材料的导热与屏蔽功能。测试结果表明,该薄膜材料的热导率达到 $33.27 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、电磁屏蔽效能达到 63.0 dB 、拉伸强度达到 44.5 MPa 、韧性达到 $13.8 \text{ MJ}/\text{m}^3$ 。

王文燕^[51]在PA66网纱表面通过化学诱导镀银的方式,引入致密的纳米银涂层,以此实现在尼龙材料表面形成完整的导热网络。在此基础上,通过进一步引入聚二甲基硅氧烷,使材料整体的疏水性得以提升。测试结果表明,当尼龙网纱表面的银体积分数达到10.8%时,材料的面外热导率达到 $0.33 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,面内热导率达到 $9.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比于热导率仅有 $0.09 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的尼龙网纱,材料的面外及面内热导率分别提升了259%与10226%。

由于金属填料的密度显著高于碳类填料,且金属填料的加入对尼龙复合材料的整体力学性能负面影响更为显著,因此单独使用金属填料与尼龙复合制备导热复合材料并不是目前常用的策略。更多的情况下,研究者更多选择将金属材料作为辅助组分,与碳类填料或无机非金属填料并用,结合特殊的工艺及结构设计,制备具有特殊需要的功能性材料。而以金属沉积、金属包覆、金属片层插入等为代表的特殊工艺及设计方法,已成为近年来尼龙/金属填料导热复合材料研究的新热点。

4 结语

综上所述,为了解决电子设备的散热问题,并从低成本上满足规模化应用,研发导热尼龙复合材料是解决以上问题

的关键措施之一。通过添加无机非金属填料、碳类填料、金属填料可以有效提升尼龙材料的热导率。未来导热尼龙复合材料的主要研究方向如下。

(1)研究具有高热导率且与尼龙相容性高的高分子材料,以降低常规导热填料的用量,减少因导热填料添加引起的尼龙力学性能劣化,提升导热尼龙复合材料的力学性能。

(2)研究导热填料的表面处理技术,尤其是针对尼龙基材特点开发专用导热填料表面处理功能助剂,提升导热填料与尼龙的界面结合效果以及导热填料的分散性,避免填料之间的团聚。

(3)研究导热尼龙复合材料的加工工艺、模具设计技术,分析成型过程中导热填料的取向和分散对导热效果的影响。

未来随着尼龙改性技术的进步,通过开发本征导热高分子材料、导热填料表面处理技术和工艺、导热尼龙复合材料的先进加工工艺等,可实现制备具有更高热导率、更高力学性能的新型导热尼龙复合材料。

参考文献

- [1] ŞEVIK S, et al. International Journal of Automotive Science and Technology, 2022, 6(1):17-26.
- [2] HAO Jian, et al. Optik, 2019, 178:1 045-1 050.
- [3] SEMERCI E, et al. Polymer, 2021, 212. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123285.
- [4] XU Yanfei, et al. Composites Communications, 2021, 24(5). DOI: 10.1016/j.coco.2020.100617.
- [5] 狄春峰,等.上海塑料,2021,49(4):64-68.
DI Chunfeng, et al. Shanghai Plastics, 2021, 49(4):64-68.
- [6] CZEL G, et al. Scientific Reports, 2023, 13. DOI: 10.1038/s41598-023-27740-y.
- [7] 聂诗峰,等.塑料工业,2023,51(2):8-12.
NIE Shifeng, et al. China Plastics Chemistry, 2023, 51(2):8-12.
- [8] ANIM-DANSO E. US20240254379A1[P].2024-08-01.
- [9] 刘志鹏.导热阻燃PA6复合材料的制备与性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2020.
LIU Zhipeng. Preparation and properties of thermally conductive flame retardant PA6 composites[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020.
- [10] HUANG Huan, et al. Polymer, 2020, 188. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.122119.
- [11] MENG Xingguang, et al. Composites Science and Technology, 2023, 234. DOI:10.1016/j.compscitech.2023.109931.
- [12] 徐鹏.耐热导热尼龙6复合材料的制备与表征[D].合肥:合肥工业大学,2020.
XU Peng. Preparation and Characterization of Heat-resistant and Thermally Conductive Nylon 6 Composite[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
- [13] 施雪军,等. CN1141015229B[P]. 2023-10-20.
SHI Xuejun, et al. CN114015229B[P]. 2023-10-20.
- [14] 林志丹,等. CN108892947B[P]. 2020-09-25.
LIN Zhidan, et al. CN108892947B[P]. 2020-09-25.

- [15] YOU Jiwan, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164: 710–719.
- [16] YUAN Yue, et al. *Polymer Composites*, 2021, 42(8):4 105–4 114.
- [17] 桂晓凡,等. *工程塑料应用*, 2023, 51(4):155–159.
GUI Xiaofan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4): 155–159.
- [18] XU Qingchong, et al. *Materials Advances*, 2023, 4(6): 1 490 – 1 501.
- [19] CHEN Minhang, et al. *Polymers*, 2023, 15(13). DOI: 10.3390/polym15132780.
- [20] ZHANG Fei, et al. *Materials Science and Engineering:R:Reports*, 2020, 142. DOI:10.1016/j.msar.2020.100580.
- [21] LI Zhaoyang, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 218:191–210.
- [22] JING Yuan, et al. *New Carbon Materials*, 2024, 39(5):844–871.
- [23] GUO Yongqiang, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 193. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108134.
- [24] LI Xiong, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142595.
- [25] KUMARI T S D. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46(8): 3 069–3 074.
- [26] 金钰聪.高填充尼龙6导热复合材料的结构与性能调控研究[D].杭州:杭州师范大学,2023.
JIN Yucong. Performance control and research of high filled thermally conductive nylon 6 composites[D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University, 2023.
- [27] MARDLIN K, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 225. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109493.
- [28] 赵金星,等. *塑料工业*, 2021, 49(4):169–173.
ZHAO Jinxing, et al. *China Plastics Chemistry*, 2021, 49(4): 169–173.
- [29] 姚正高,等. *工程塑料应用*, 2022, 50(5):159–164.
YAO Zhenggao, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50 (5):159–164.
- [30] WEN Shuai, et al. *Composite Structures*, 2025, 351. DOI:10.1016/j.compstruct.2024.118527.
- [31] 王文燕.尼龙导热复合材料的制备、结构调控及其性能研究[D].成都:西南交通大学,2022.
WANG Wenyan. Preparation, structure adjustment and performance study of thermally conductive Nylon composites[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2022.
- [32] TONG Jun, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138 (46). DOI:10.1002/app.51354.
- [33] WU Fangjuan, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61: 1 415–1 426.
- [34] WU Xinheng, et al. *Journal of Polymer Science*, 2024, 62(11): 2 410–2 442.
- [35] JANG J U, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2021, 222. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109072.
- [36] XU Tongle, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2021, 224. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109205.
- [37] WANG Wenyan, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 128. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105671.
- [38] JANG H G, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 125. DOI:10.1016/j.compositesa.2019.105542.
- [39] 施雪军,等. CN113980461B[P]. 2023-10-20.
SHI Xuejun, et al. CN113980461B[P]. 2023-10-20.
- [40] 胡承鹏,等. CN114196202B[P]. 2024-04-26.
HU Chengpeng, et al. CN114196202B[P]. 2024-04-26.
- [41] OUYANG Zeyu, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.107183.
- [42] 赵体鹏,等. CN115572477B[P]. 2024-03-19.
ZHAO Tipeng, et al. CN115572477B[P]. 2024-03-19.
- [43] SEKI Y, et al. *Polymer Composites*, 2021, 42(9):4 630–4 642.
- [44] WU Bozhen, et al. *Polymer Composites*, 2023, 44(6):3 126–3 128.
- [45] 吴波震,等. CN114456588B[P]. 2023-09-05.
WU Bozhen, et al. CN114456588B[P]. 2023-09-05.
- [46] KADIYALA A K, et al. *Composites Science and Technology*, 2023, 244. DOI:10.1016/j.compscitech.2023.110293.
- [47] 付保民.石墨与增强纤维混杂填充制备尼龙6基导热增强复合材料[D].湘潭:湘潭大学,2022.
FU Baomin. Preparation of nylon 6-based thermal conductive reinforced composites by hybrid filling of graphite and reinforcing fibers[D]. Xiangtan:Xiangtan University, 2022.
- [48] HE Xuhua, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3):1 137–1 154.
- [49] DONG Yali, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 200:141–161.
- [50] 王亚东,等. *塑料科技*, 2019, 47(8):42–44.
WANG Yadong, et al. *Plastics Science and Technology*, 2019, 47 (8):42–44.
- [51] 梁成志. CN105462246B[P]. 2018-04-06.
LIANG Chengzhi. CN105462246B[P]. 2018-04-06.
- [52] 贾雲超.基于熔融沉积3D打印的高导热尼龙6及动态脲键交联聚合物的研究[D].广州:华南理工大学,2019.
JIA Yunchao. Study on thermally conductive polyamide 6 and dynamic urea bond-based thermoset towards fused deposition modeling 3D printing[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [53] LANZL L, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40(5):1 801–1 809.
- [54] WU Bozhen, et al. *ACS Applied Engineering Materials*, 2023, 1 (1):568–576