

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.030

热塑性聚氨酯基导热纳米复合材料的制备及性能研究进展

张迅韬¹, 张兆鑫¹, 黄娇¹, 严磊¹, 郭怡¹, 蔺海兰¹, 陈代强², 卞军¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 四川成都 610039; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川成都 610065)

摘要: 简要介绍了本征型和填充型聚合物复合材料的导热机理, 从氧化铝、碳纳米管和石墨烯三种导热填料方面, 分别概述了这三种填料填充热塑性聚氨酯 (TPU) 基导热纳米复合材料的制备技术、导热性能及导热机理研究进展情况, 论述了每种复合材料在不同填料改性、不同制备技术以及不同填料复合填充条件下带来的导热效率变化, 最后对 TPU 基导热纳米复合材料研究趋势进行了展望。

关键词: 热塑性聚氨酯; 导热性能; 氧化铝; 碳纳米管; 石墨烯; 研究进展

中图分类号: TQ323.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0161-05

Research Progress on Preparation and Properties of Thermoplastic Polyurethane Thermal Conductive Nanocomposites

Zhang Xuntao¹, Zhang Zhaoxin¹, Huang Jiao¹, Yan Lei¹, Guo Yi¹, Lin Hailan¹, Chen Daiqiang², Bian Jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : The thermal conduction mechanisms of intrinsic and filled polymer composites were briefly introduced, the research progress on preparation technology, thermal conductivity and thermal conduction mechanism of thermoplastic polyurethane (TPU) thermal conductive nanocomposites filled with aluminum oxide, carbon nanotubes and graphene were summarized respectively, the changes of heat conduction efficiency of each kind of composite under the conditions of different filler modification, different preparation technology and different fillers compound filling were discussed, at last, the research trends of TPU thermal conductive nanocomposites were prospected.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; thermal conductivity ; aluminum oxide ; carbon nanotubes ; graphene ; research progress

如今随着电子设备朝智能化、小型化和多功能化发展, 柔性导热高分子复合材料的研发和应用也受到研究者的广泛关注^[1-3]。热塑性聚氨酯 (TPU) 因其优异的力学性能, 且兼具弹性体和塑料的特性, 可以开发出有前途的热界面材料, 然而其低热导率不能满足多数电子器件散热要求, 因此如何选择填料、选择复合材料的制备方式和改性方法使得以 TPU 为基体的高分子复合材料拥有更好的力学性能和良好的导热性能成为研究热点^[4-5]。

物质的热传导从内部看是通过分子、电子和声子以及高温下的光子等微观粒子传导的。金属的导热主要是金属

中的自由电子相互作用和碰撞的结果, 并伴随着部分声子的热振动, 晶体的导热主要是由声子的热振动完成的。材料的导热性是指材料中微观粒子导热的总和^[6]。相比于金属和晶体, 聚合物因饱和状态下缺少自由电子且晶格不完整, 故主要依靠声子进行导热, 热导率较低。为了拓展传统聚合物在热管理等领域的应用领域, 导热聚合物的设计和研究已成为聚合物高性能化和功能化改性的热点方向。已有研究发现, 聚合物导热主要分为本征型导热聚合物和填充型导热聚合物两大类。前者通过改变分子链的聚集方式和结构, 构建有利于声子传递的有序结构, 增大声子传递自由程, 降低

基金项目: 国家教育部春晖计划合作项目 (Z2018088), 西华大学大健康促进中心开放课题基金项目 (DJKG2019-002), 西华大学 Interface 创新工作室重点建设项目, 西华大学西华杯大学生创新创业训练项目 (2020133, 2020137), 西华大学研究生创新基金项目 (SA2000002910)。

通信作者: 卞军, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料 E-mail: bianjun2003@163.com

收稿日期: 2020-11-20

引用格式: 张迅韬, 张兆鑫, 黄娇, 等. 热塑性聚氨酯基导热纳米复合材料的制备及性能研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3) : 161-165.

Zhang Xuntao, Zhang Zhaoxin, Huang Jiao, et al. Research progress on preparation and properties of thermoplastic polyurethane thermal conductive nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3) : 161-165.

各类界面热阻和热散失,建立声子传递稳定通道,从而提高聚合物的热导率^[7]。虽然本征型导热聚合物是从声子的方向出发,增大了声子的热传递效率,但因工艺过程复杂,工艺技术不完善而难以实现产业化应用。相比于本征型导热聚合物,通过向聚合物基体中加入高导热的功能性填料制备填充型导热聚合物^[8]是一种较好的产业化应用方法,当向聚合物基体中添加合适含量的高导热填料时,复合材料形成导热网络,在明显提升聚合物的热导率的同时还能改善基体的热性能和力学性能。填充型导热聚合物复合材料具有加工成型方便、制备成本低、适合工业化等优点^[9]。部分填料和聚合物的热导率见表1^[6]。由表1可以看出,TPU的热导率仅为0.16~0.22 W/(m·K),难以满足高导热材料的要求,提高TPU的热导率从而获得兼具优异力学性能和耐热性能的TPU基复合材料备受关注。近年来,在TPU基导热纳米复合材料的研究方面已经开展了大量工作并已取得可喜的进展,笔者选择三种典型的导热填料——氧化铝(Al_2O_3)、碳纳米管(CNTs)和石墨烯,系统综述了近年来国内外关于TPU基导热纳米复合材料在材料体系、制备技术及其导热性能研究方面的进展,并对其研究趋势进行了展望。

表1 部分室温下常见聚合物和填料的热导率 W/(m·K)

材料类型	热导率	材料类型	热导率
环氧树脂	0.17~0.21	石墨烯	5000
聚苯乙烯	0.04~0.14	碳化硅	80~120
聚乙烯	0.16~0.24	氮化硅	180
聚氯乙烯	0.19	氧化铝	30~42
聚丙烯	0.14	石墨	105~243
聚氨酯	0.16~0.22	铝	228
硅橡胶	0.17~0.26	铜	384
六方氮化硼	300~2000	银	410
碳纳米管	2000~6000	金	315

1 TPU/ Al_2O_3 导热纳米复合材料

由于陶瓷填料具有电阻性,对基体力学性能的影响小于其它类型的填料,常用于制备导热复合材料,其中 Al_2O_3 易于表面改性,且具有耐高温电阻率以及较好的电绝缘性能,在陶瓷填料中极具代表性^[10]。高旭瑞等^[11]以 Al_2O_3 为功能性填料制备了TPU/ Al_2O_3 导热纳米复合材料,研究发现,当 Al_2O_3 的质量分数达到20%时,TPU/ Al_2O_3 纳米复合材料的热导率为0.32 W/(m·K),是纯TPU热导率的1.6倍。分析认为, Al_2O_3 的添加量达到一定值后可以有效减少聚合物大分子之间的距离,形成较好的导热网络,增加了聚合物的导热性。为了改善填料在基体中的分散性,构建更有效的导热网络,贺俐^[12]分别使用纳米 Al_2O_3 ($n\text{Al}_2\text{O}_3$)包覆的多巴胺改性的微米 Al_2O_3 ($m\text{Al}_2\text{O}_3$)($m\text{Al}_2\text{O}_3@n\text{Al}_2\text{O}_3$)和机械共混的 $m\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($m\text{Al}_2\text{O}_3\&n\text{Al}_2\text{O}_3$)为填料,使用原位聚合法分别制备TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3@n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料和TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3\&n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料,研究发现TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3@$

$n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的导热性能略高于TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3\&n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的导热性能,在 $m\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比达到8:1时,TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3@n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的热导率达到最大,约为0.55 W/(m·K),相比TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料最高热导率0.42 W/(m·K),增加了约0.31倍。其实质是由于 $m\text{Al}_2\text{O}_3$ 较 $n\text{Al}_2\text{O}_3$ 更大,在聚合物中形成了骨架,而 $n\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以镶嵌在骨架形成空隙中,形成了更多的导热媒介点,导热网络更加连贯,增大了导热效率,且TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3@n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料粒子的分散性和相容性更好,所以导热性能要好于TPU/ $m\text{Al}_2\text{O}_3\&n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。在 $m\text{Al}_2\text{O}_3:n\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比8:1之后减小 $m\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量导热率又逐渐下降的原因是 $n\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量增加后部分分布在 $m\text{Al}_2\text{O}_3$ 上,形成导热通路,但 $n\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量增加后分散在体系中无法包覆 $m\text{Al}_2\text{O}_3$,未包覆的 $m\text{Al}_2\text{O}_3$ 不参加导热,热导率降低。

Al_2O_3 的表面处理能增强复合材料的导热性能,E.Wondu等^[13]使用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)对 Al_2O_3 表面进行处理,采用双螺杆挤出法制备了TPU/20% APTES处理 Al_2O_3 ,TPU/30% APTES处理 Al_2O_3 ,TPU/40% APTES处理 Al_2O_3 ,TPU/40%原始 Al_2O_3 和纯TPU。复合材料的热导率测试结果表明,当掺入40% APTES处理 Al_2O_3 后,复合材料的热导率提高了80.6%。其它填料与 Al_2O_3 复合填充也能为TPU的导热性能带来明显提升,Zhang Xiao等^[14]通过克隆珠光珍珠的补强机理,成功制备TPU/ Al_2O_3 /石墨烯复合材料,通过对比纯TPU,TPU/ Al_2O_3 ,TPU/石墨烯与TPU/ Al_2O_3 /石墨烯复合材料的热导率发现TPU/ Al_2O_3 /石墨烯复合材料在有效增强TPU力学性能的同时热导率达到0.502 W/(m·K),比TPU增强了141%,表现出非常高的增强效率,这归因于复合材料内部的多层排列结构。

不同粒径的 Al_2O_3 同时填充TPU也能产生良好的导热效果,李宁等^[15]分别以小径球形 Al_2O_3 [中位粒径(D_{50})为 $(10\pm 2)\mu\text{m}$,比表面积为 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$]与大径球形 Al_2O_3 [D_{50} 为 $(30\pm 3)\mu\text{m}$,比表面积为 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$]填充TPU,每份试样为厚度6 mm、高度60 mm的圆柱体,当 Al_2O_3 填充量在400份以下时,制备的TPU/大径 Al_2O_3 复合材料的热导率高于TPU/小径 Al_2O_3 复合材料,这是因为大径 Al_2O_3 填充后可以迅速形成导热网络,而填充量大于400份后,小径 Al_2O_3 的填充在聚合物中导热通道的形成数量高于大径 Al_2O_3 ,界面层阻碍效应也更低,小径 Al_2O_3 填充聚合物导热效率也随之高于大径 Al_2O_3 填充的聚合物。600份之后热导率变化逐渐平缓,是由于填充量过多导致分散不均匀。当小径 Al_2O_3 与大径 Al_2O_3 质量比为200:400时混合填充得到的复合材料热导率最高为2.46 W/(m·K)。这种配比式填

充减少了 Al_2O_3 填料间相互的间隙,同时提高了材料的堆积性,热导率大幅上升。

2 TPU/CNTs 导热纳米复合材料

碳系材料中的 CNTs 具有超高的导热率,大约为 $3500 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,因此被认为是最具有潜力的导热填料之一^[16]。江枫丹等^[17]以多壁 CNTs (MWNTs) 填充 TPU,在熔融共混时利用喷雾干燥法制备了 TPU/MWNTs 复合材料,以不同体积分数的 MWNTs 为变量测试复合材料的导热性能,发现聚合物的热导率随 MWNTs 的体积分数升高而上升,在 MWNTs 的体积分数为 19% 时,复合材料的热导率达到了 $0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,几乎是纯 TPU 的 3 倍。温凯^[18]以不同含量的 CNTs 填充 TPU,制得的 TPU/CNTs 复合材料的热导率随着 CNTs 的含量增加而上升,当 CNTs 的质量分数为 0.9% 时,复合材料热导率为 $0.1924 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,比纯 TPU 的热导率提高了 76%。赵瑾朝^[19]采用溶胶-凝胶法制备了 SiO_2 包覆的 MWNTs 复合材料,将该复合材料与 TPU 经过物理混合后得到 TPU/ SiO_2 @MWNTs 复合材料,添加质量分数 1% 的 MWNTs 后 TPU/ SiO_2 @MWNTs 复合材料的热导率为 $0.3097 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,相较于纯 TPU 提高了 75%。分析认为 SiO_2 表面的羟基与 TPU 基体有良好的相容性,在降低聚合物热阻的同时增强了界面的相互作用,增强了聚合物热传导效率。

程宇晴^[20]在加热条件下将叠氮化聚氨酯的叠氮基团分解为氮烯结构,然后与 MWNTs 结合,叠氮化聚氨酯成功包裹在了 MWNTs 表面,然后采用溶液法制备 TPU/MWNTs@APU 纳米复合材料,测试其导热性能,发现添加了原始 MWNTs 的 TPU 基复合材料的热导率最高可达到 $0.289 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右;而添加了 MWNTs@APU 的 TPU 基复合材料的热导率随着 MWNTs@APU 添加量的增加最高可达到 $0.4247 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,远远超过纯 TPU 以及 TPU/原始 MWNTs 复合材料的热导率。

填料的复合填充也能充分提高热导率, J. H. Kim 等^[21]以六水合三氯化铝为前驱体,将 MWNTs 与 Al_2O_3 进行杂化,制备了一种可用于导热绝缘聚合物复合材料的复合填料。加入 5 份复合材料作为导热增效剂时 TPU/ Al_2O_3 球混合物 (100 份) 的热导率提高了 2~3 倍。Ruan Yue 等^[22]通过构造超薄六方氮化硼纳米片 (h-BNNSs) 和 CNTs 的热传导通道,制备了一种具有高热导率、柔韧性和弹性的 TPU 复合膜,保持 h-BNNSX/CNTs 总质量不变,将上述获得的 h-BNNSs 和分散良好的 CNTs 分为质量比为 90:10, 70:30, 50:50, 30:70 和 10:90 的 5 种样品,实验测得当 h-BNNSs 与 CNTs 质量比为 30:70 时 TPU/h-BNNSs/CNTs 复合材料在绝缘且能有效提高拉伸性能的同时最大热

导率达到 $1.35 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,使原 TPU 的热导率提高了 513% 左右。优异的导热性能归功于具有良好面内导热性能的超薄 h-BNNSs 与 CNTs 之间构建了多通道传热结构。

3 TPU/石墨烯导热纳米复合材料

石墨烯因其良好的热力学性能,作为填料与 TPU 形成聚合物后能够有效增加聚合物的导热性^[23],李星宇等^[24]利用石墨烯纳米片 (GN) 为填料,TPU 为基体,采用液相共混法和两次模压法制备了 GN 取向的 TPU/GN 复合材料,发现复合材料的热导率与 GN 的取向以及含量有关,在 GN 垂直取向上随着 GN 质量的增加复合材料的热导率没有明显变化,而在其面内方向的取向上随着 GN 含量上升,TPU/GN 复合材料的热导率呈上升的趋势,当 GN 的质量分数达到 5% 时复合材料的热导率可达 $1.94 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。分析认为面内方向取向的 GN 浓度增加才能使 GN 之间的搭接几率更高,利于导热网格的形成,随着 GN 浓度上升,GN 之间的接触距离减小,提升了导热网格的导热效率。

石墨烯虽然是一种优异的导热填料,但其团聚性十分强,如何改善其分散性以增强导热成为研究热点^[25-26]。穆泊源^[27]先将聚乙二醇 (PEG) 接枝 TPU 生成固-固相变材料,然后以还原氧化石墨烯 (RGO) 接枝相变材料生成 RGO-TPU 复合材料,这种方法可以促进石墨烯在复合材料中的分散性。将复合材料导热性能与纯相变材料的导热性能进行对比,发现当 RGO 的质量分数为 5% 时,复合材料的热导率达到了 $0.696 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,相较于纯相变材料提升了 150.4%。

为测试三维网络结构石墨烯对 TPU/石墨烯复合材料导热性能的影响,赵梁成^[28]采用改进的“Hummers”法^[29]制备了氧化石墨烯 (GO),并在一系列处理后组装形成三维蜂窝状的网络骨架,再经过两次超声分散、透析、冷冻干燥和热处理后得到三维石墨烯气凝胶 (GA),然后将 GA 与 TPU 经过真空浸渍法处理后得到浸渍型三维石墨烯填充 TPU 复合材料,研究发现复合材料的热导率随着石墨烯含量的增加而上升,在石墨烯的质量分数达到 0.6% 时,复合材料的热导率大约为 $0.71 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,真空浸渍型 TPU/GA 的热导率均高于共混型 TPU/GA,分析认为由于真空浸渍型 TPU/GA 复合材料预先在复合材料里构置了三维结构网络,为导热所需的声子热传导提供了通道,因此热导率高于共混法所制得的复合材料。随着石墨烯含量增加,三维网络结构间的石墨烯间距缩小,提升了热传导的效率,复合材料热导率也随之增加。

刘运学等^[30]以 GO 为填料,运用原位聚合法制备了 TPU/GO 复合热界面材料,测试了材料的热导率。结果表明,TPU/GO 复合材料的热导率随着 GO 的质量分数增加

先上升后降低,在GO质量分数在1.5%时复合材料的热导率最大,达到了 $1.27\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,为纯TPU热导率的7倍多。GO的热导率远高于TPU^[31],在分散均匀的情况下,随着GO的质量分数增加聚合物的热导率也随之上升;而在GO加入过多时,GO的过量造成了复合材料内部的致密性降低,开始产生空隙,使聚合物内部的导热通道被破坏,所以热导率下降。李成磊等^[32]同样先利用改进的“Hummers”法制备GO,再利用水合肼将GO还原得到RGO,采用原位聚合法制备了TPU/RGO复合材料并测试了该材料的热导性能。结果表明,复合材料的热导率随RGO质量分数的增加呈先上升后下降的趋势,当RGO质量分数由0.5%增至1.0%时热导率上升非常快,这是由于该质量分数区间内RGO均匀分布在聚合物内,完善了导热网格,增强了导热性,而RGO质量分数由1.0%增至1.5%时热导率变化平缓,这是由于当RGO增加到一定量时聚合物的导热网格趋于饱和,变化幅度缓慢,当RGO的质量分数从1.5%增至2.0%时,由于RGO团聚能力较强,含量增加使其分布不均匀,网格内开始出现空隙,使聚合物的热导率逐渐降低。

4 结语

TPU因具有良好的力学性能在各大产品领域都发挥了独特的优势,但由于TPU不具有好的导热性,无法满足一些产品的需要,所以如何使TPU具有良好的导热性能受到许多研究人员的关注,导热TPU的研究得到了迅速的发展。TPU的填充型导热研究发展尤其迅猛,其中极具代表性的导热填料有 Al_2O_3 、CNTs和GO,其在TPU中的应用研究在近几年取得了许多突破性进展,但在有些方面仍有待拓展,主要包括:(1)多种填料的复合对TPU导热性能和力学性能的影响研究;(2)各填料改性后的复合填充对TPU导热性能和力学性能的影响研究;(3)改性TPU后各填料填充对TPU导热性能和力学性能的影响研究。

参考文献

- [1] Guo Panlong, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(21):19413–19420.
- [2] Song Yu, et al. ACS Nano, 2019, 13(11):12280–12286.
- [3] 张家浩,等. 塑料工业, 2020, 48(7):74–79.
Zhang Jiahao, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(7):74–79.
- [4] Yang Jun, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6):14997–15006.
- [5] Wang Yuehui, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2019, 20:2803–2810.
- [6] 张金成,等. 杭州师范大学学报:自然科学版, 2019, 18(5):477–482.
Zhang Jincheng, et al. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition, 2019, 18(5):477–482.
- [7] Bai Lu, et al. Journal of Materials Science, 2018, 53(14):10543–10553.
- [8] Hao Yuan, et al. Composites Science and Technology, 2018, 164:153–159.
- [9] Kim K, et al. Polymer, 2016, 101:168–175.
- [10] Chen Hongyu, et al. Progress in Polymer Science, 2016, 59:41–85.
- [11] 高旭瑞,等. 材料保护, 2016, 49(11):26–31.
Gao Xurui, et al. Materials Protection, 2016, 49(11):26–31.
- [12] 贺俐. 导热聚氨酯复合材料的制备及性能研究[D]. 太原:中北大学, 2020.
He Li. Preparation and properties of thermal conductive polyurethane composites[D]. Taiyuan:North University of China, 2020.
- [13] Wondou E, et al. Polymers, 2019, 11(7). DOI:10.3390/polym11071103.
- [14] Zhang Xiao, et al. Composites Science & Technology, 2018, 167:42–52.
- [15] 李宁,等. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(6):79–81.
Li Ning, et al. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2016, 14(6):79–81.
- [16] Samimi F, et al. Energy, 2016, 96:355–371.
- [17] 江枫丹. 聚氨酯/碳纳米管复合材料的制备及结构与性能的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2009.
Jiang Fengdan. Preparation, structure and properties of polyurethane / carbon nanotube composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [18] 温凯. 高导热聚氨酯弹性体的制备及性能研究[D]. 太原:中北大学, 2015.
Wen Kai. Study on preparation and properties of high thermal conductivity polyurethane elastomers[D]. Taiyuan:North University of China, 2015.
- [19] 赵瑾朝. 聚氨酯/表面修饰碳纳米管复合材料的制备与导热、电绝缘行为[D]. 武汉:华中科技大学, 2011.
Zhao Jinzhao. Preparation of polyurethane / surface modified carbon nanotube composites and their thermal conductivity and electrical insulation behavior[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [20] 程宇晴. 叠氮化聚氨酯功能化碳纳米管及聚氨酯基复合材料性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2019.
Cheng Yuqing. Study on the properties of azidated polyurethane functionalized carbon nanotubes and polyurethane matrix composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [21] Kim J H, et al. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 33:150–155.
- [22] Ruan Yue, et al. New Journal of Chemistry, 2020, 44(43):18823–18830.
- [23] Geim A K, et al. Nature Materials, 2007, 6(3):183–191.

- [24] 李星宇,等. 高分子材料科学与工程,2020,36(4):157-160.
Li Xingyu, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2020,36(4):157-160.
- [25] Pielichowska K, et al. Applied Energy, 2016, 162:1 024-1 033.
- [26] Du Weining, et al. Industrial & Engineering Chemistry, 2018, 57(21):7 146-7 155.
- [27] 穆泊源. 高导热还原氧化石墨烯定型相变材料的制备及表面吸附行为研究 [D]. 南京:东南大学,2019.
Mu Boyuan. Preparation and surface adsorption behavior of high thermal conductivity reduced graphene oxide (GO) shaped phase change materials[D]. Nanjing:Southeast University, 2019.
- [28] 赵梁成. 三维石墨烯/聚氨酯复合材料构效特性研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
- Zhao Liangcheng. Study on structure and properties of 3D graphene / polyurethane composites[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [29] Dreyer D R, et al. Angewandte Chemie:International Edition, 2015, 49(49):9 336-9 344.
- [30] 刘运学,等. 聚氨酯工业,2020,35(4):22-23.
Liu Yunxue, et al. Polyurethane Industry, 2020, 35(4):22-23.
- [31] 孟竹,等. 合成材料老化与应,2017,46(6):95-99, 111.
Meng Zhu, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(6):95-99, 111.
- [32] 李成磊,等. 化学工程与装备,2020(5):4-8.
Li Chenglei, et al. Chemical Engineering and Equipment, 2020(5):4-8.

(上接第 155 页)

- Tian Shenghui. Study on the modification of polyolefin plastics with waste printed circuit boards powders[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2018.
- [33] 郑夏莲,等. 工程塑料应用,2020,48(10):29-34.
Zheng Xialian, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):29-34.
- [34] Guo Jie, et al. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14):5 267-5 271.
- [35] 胡德超. 废印刷电路板非金属粉改性不饱和聚酯复合材料的制备及性能研究 [D]. 广州:华南理工大学,2017.
Hu Dechao. Preparation and properties of unsaturated polyester composites modified with waste printed circuit board powders[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.
- [36] Peng Mou, et al. Tsinghua Science & Technology, 2007, 12(3):276-283.
- [37] 柴颂刚. 塑料工业,2013,41(6):32-34.
Chai Songgang. China Plastics Industry, 2013, 41(6):32-34.

(上接第 160 页)

- [36] 韩亚萍. 聚氨酯泡沫的 VOC 及气味研究 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:30-36.
Han Yaping. VOCs and odor of polyurethane foam[C]//The proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association,2017:30-36.
- [37] 阳霞. 聚氨酯工业,2017,32(5):45-48.
Yang Xia. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):45-48.
- [38] 郭毅,等. 新型聚氨酯添加剂 G-330 在车用高回弹泡沫中的应用研究 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:135-139.
Guo Yi, et al. Application of a novel PU additive G-330 on high resilience foam for automobile[C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association,2017:135-139.
- [39] 傅华康,等. 塑料工业,2020,48(10):20-24.
Fu Huakang, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(10):20-24.
- [40] 宛延,等. 汽车聚氨酯材料低味化初探 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:178-181.
Wan Yan, et al. A preliminary study on the low flavor of automobile polyurethane materials[C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2017:178-181.
- [41] 赵澄海. CN110305436A[P]. 2019-10-08.
Zhao Chenghai. CN110305436A[P]. 2019-10-08.
- [42] Nakamura M, et al. US11 / 300927[P]. 2006-12-15.
- [43] Haas P, et al. US12 / 487137[P]. 2009-06-18.
- [44] Grigsby J, et al. US12 / 919817[P]. 2010-08-27.
- [45] Haas P, et al. US13 / 498979[P]. 2012-03-29.
- [46] Miyazaki Y. US12 / 396539[P]. 2009-06-18.