

导热高分子材料在包装印刷领域的研究进展

项云¹, 智庆科¹, 罗红艳¹, 裴金龙¹, 高艳飞²

(1.深圳正峰印刷有限公司, 广东 深圳 518128; 2.中山火炬职业技术学院, 广东 中山 528436)

摘要: **目的** 综述导热高分子材料在包装印刷领域的应用及研究现状, 拓展导热高分子材料的应用领域。**方法** 首先介绍 2 类导热高分子材料的制备方法, 即本征型和填充型导热高分子材料; 其次全面综述用于包装印刷领域的导热膜/纸、导热胶黏剂和导热油墨; 最后总结常用的各类导热机理模型。**结果** 与本征型导热高分子相比, 填充型导热高分子具有加工简单、成本低廉、应用面广等优点, 是目前研究最多的导热高分子材料。导热膜/纸、导热胶黏剂和导热油墨具有广泛的研究基础, 市场需求旺盛。导热预测模型虽能够有效预测复合材料的热导率, 但会受到填料含量和粒子形貌的影响。**结论** 导热高分子材料在包装印刷领域拥有巨大的应用需求, 开展导热高分子的研究具有重要的现实和理论意义。

关键词: 导热高分子; 导热膜/纸; 导热胶黏剂; 导热油墨; 导热机理

中图分类号: TB484.3; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)05-0148-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.05.021

Research Progress of Thermal Conductive Polymer Materials in Packaging and Printing

XIANG Yun¹, ZHI Qing-ke¹, LUO Hong-yan¹, PEI Jin-long¹, GAO Yan-fei²

(1.Cymmetrik (Shenzhen) Printing Co., Ltd., Shenzhen 518128, China;

2.Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China)

ABSTRACT: The paper aims to summarize the application of thermal polymer materials in packaging and printing to expand the application of thermal conductive polymer materials. Firstly, the preparation methods of two types of thermal conductive polymer materials, namely, intrinsic and filled thermal polymer materials, were introduced. Secondly, the thermal conductive film/paper, thermal conductive adhesive and thermal conductive ink used in packaging and printing were reviewed. Finally, the common types of thermal conductivity mechanism models were summarized. Compared with the intrinsic thermal polymer materials, the filled thermal polymer materials had the advantages of simple processing, low cost and wide application. It is the most researched thermal conductive polymer material at present. Thermal conductive film/paper, thermal conductive adhesive and thermal conductive ink had extensive research bases and strong market demand. The thermal conductivity prediction model can effectively predict the thermal conductivity of the composite, but it was affected by the filler content and particle morphology. Thermally conductive polymer materials have great application requirements in packaging and printing. It is of great practical and theoretical significance to research thermal conductive polymers.

KEY WORDS: thermal conductive polymer; thermal conductive film/paper; thermal conductive adhesive; thermal conductive ink; thermal conduction mechanism

收稿日期: 2019-06-17

作者简介: 项云 (1976—), 男, 工程师, 主要研究方向为功能性标签的研发与制备。

通信作者: 高艳飞 (1981—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为包装技术与应用。

导热材料广泛应用于国防军工、能源化工、电子信息等重要领域,已成为国民经济发展中不可或缺的功能材料^[1-5]。近年来,随着科学技术的飞速发展,作为产品出厂前最后一道关卡的包装印刷工业受到了前所未有的重视。人们对包装印刷材料的性能提出了更高和更新的要求,希望其在满足传统功能的基础上具备较高的导热性,能及时将热量散去,以保证产品的安全性^[6]。传统的导热材料主要有金属、金属氧化物、陶瓷及无机碳材料^[7-8]。金属及其氧化物存在易腐蚀、电绝缘性差、加工成型难等问题,因此,无法满足企业的实际生产需求。尽管陶瓷及无机碳材料电绝缘性好,但苛刻的加工条件和昂贵的成本严重制约了其发展和应用。20 世纪 90 年代高分子材料逐渐兴起,引起了人们广泛关注,人们迫切希望高分子材料可以代替传统的导热材料,成为导热材料领域的主力军。由于绝大多数的高分子材料导热效率很低,难以满足实际的需要^[9-10],因此,如何有效提升高分子材料的热导率成为近几十年来的研究热点。

导热高分子材料按照制备方法可分为 2 大类,即本征型导热高分子和填充型导热高分子。本征型导热高分子是指在合成过程中通过调节聚合物链段结构和组成,或施加一定作用力改变分子的排列,使其具有导热特性的高分子材料。填充型导热高分子材料是指向高分子基材中添加具有高效导热特性的物质,以获得具有导热特性的高分子材料。导热高分子材料因制备方法不同而性能差别很大,文中拟整理近年来的相关报道,就本征型导热高分子材料和填充型导热高分子材料的研究进展进行介绍,并对用于包装印刷领域的导热高分子材料作全面综述,为新型导热高分子的应用和开发提供一定的理论参考。

1 本征型导热高分子材料研究进展

常见的本征型高分子材料受原料、配方和工艺的影响,热导率基本上都很低,具体参数见表 1。

由表 1 可见,必须借助外力改变普通高分子的物理结构或者取向形态,才可形成有效的导热通路,从而提高热导率。LI 等^[11]以聚甲基硅氧烷和对烯丙氧基苯甲酸对氰基苯羟酯为原料,通过化学交联反应合成了具有本征导热特性的液晶聚硅氧烷弹性体(LCPE)。导热测试表明,该导热高分子中的微观有序结构可以显著提升材料的导热性,热导率高达 0.83 W/(m·K)。MO 等^[12]将 4,4'-二羟基二苯基(DHDP)引入到环氧树脂中,制备了具有高导热性和优异介电性能的电绝缘环氧热固性材料。研究发现,当 DHDP 的质量分数为 25%时,体系的热导率由 0.21 W/(m·K)提升到 0.4 W/(m·K)。Shanker 等^[13]研究了弱阴离子电离作用对聚丙烯酸(PAA)导热性的影响,结果表明电离作用可以显著提升高分子材料的热导率;旋转非晶薄膜的面内导热系数随着 PAA 电离度的增加而稳步增长,高达 1.2 W/(m·K),是大多数非晶聚合物导热系数的 6 倍。这是因为电离作用形成了优异的链堆积效应,从而提升了导热性。唐伟^[14]使用 Lammmps 分子动力学模拟软件研究了取向度对聚乙烯导热性的影响,结果显示,当分子取向度为 1.4 时,聚乙烯聚合物的热导率可提高到 0.9 W/(m·K),相较于未处理的聚乙烯分子,热导率提升了 2 倍。

制备本征型导热高分子材料往往需要很高的能耗和严格的实验条件,因而在实际应用中难以实现大规模生产。

表 1 室温下本征高分子材料的热导率

Tab.1 Thermal conductivity of intrinsic polymer materials at room temperature

材料	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	材料	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
PS	0.04~0.14	PA66	0.25
天然橡胶	0.13	PU	0.25
PP	0.14	ABS	0.25
PVC	0.12~0.17	乙烯基酯	0.25
PI	0.1~0.2	PET	0.29
环氧树脂	0.17~0.21	PPS	0.31
PMMA	0.17~0.25	LDPE	0.33
有机硅弹性体	0.17~0.26	EVA	0.34
PC	0.19	PA6	0.36
PVA	0.2	POM	0.4
PBT	0.25	HDPE	0.45~0.52

2 填充型导热高分子材料的研究进展

填充型导热高分子材料是将具有导热特性的物质按照一定比例加入高分子基材中,在保留高分子基材原有性能的基础上,使复合材料的导热性得到提高^[15]。填充物的热导率直接决定了导热复合材料的导热性能,常见的导热填充物主要有金属、金属氧化物和非金属化合物等,见表2。

由表2可知,导热填料的热导率要远远高于本征型导热高分子,因而将导热填料加入到高分子基体中制备导热复合材料成为了提高材料导热性的有效方法。侯君^[16]先用强酸弱化N—B键,然后引入羟基,并接枝3-氨基乙氧基硅烷(APTES)来制备硅烷化的氮化硼,以其为导热填料,辅以环氧树脂基体,制备了导热复合材料。结果表明,当硅烷化的氮化硼添加量达到30%(质量分数)时,复合材料的热导率高达1.178 W/(m·K),为纯环氧树脂热导率的6.14倍。廖俊^[17]用正辛基三乙氧基硅烷和环氧/有机胺分别对氧化锌和氮化硼进行了表面处理,并将其加入到聚丙烯(PP)树脂中测试其导热性。结果发现,当修饰后的氧化锌添加量为40%(质量分数)时,PP复合材料的热扩散系数和热导率分别为0.658 mm²/s和1.39 W/(m·K);当修饰后的氮化硼添加量为25%(质量分数)时,PP复合材料的热扩散系数和热导率分别为0.664 mm²/s和1.11 W/(m·K)。冯浩^[18]用强制组合法研究了碳系材料对PDMS基材导热性的影响。结果显示,当碳纤维和石墨烯的填充量分别为10%(质量分数)时,强制组合法可将复合材料垂直和水平方向的热导率提高151.72%和175.21%;当碳纤维与碳纳米管的填充量分别为10%(质量分数)时,强制组合法可将复合材料垂直和水平方向的热导率提高150%和480.29%。宗阳阳^[19]用4-烯丙氧基-4'-羟基联苯

(AOBPO)和4,4'-二烯丙氧基联苯(DABP)分别对氧化石墨烯(GO)、化学还原石墨烯(rGO)、高温还原石墨烯(GNS)进行功能化,研究了复合材料的导热性。结果表明,当导热填料的含量为9%(质量分数)时,GNS-AOBPO的导热系数高达1.161 W/(m·K),GNS-DABP的导热系数提高至1.256 W/(m·K)。陈敏仪^[20]以高密度聚乙烯(HDPE)为基体,通过自制的复配碳材料为导热填料,研究了导热填料对复合材料热导率的影响。结果显示,当石墨烯微片与碳纳米管的质量比为2:1,添加总量为20%(质量分数)时,复合材料可获得1.04 W/(m·K)的热导率。Gu等^[21]将微米氮化硼和纳米氮化硼进行混合,制造了高导热绝缘的聚苯硫醚复合材料,当微米氮化硼和纳米氮化硼的质量比为2:1,总的添加量为60%(质量分数)时,复合材料的导热系数由0.286 W/(m·K)提升至2.638 W/(m·K)。Yang等^[22]用c-氨基丙基三乙氧基硅烷/氨基丙基丁基多面体低聚倍半硅氧烷(KH-560/NH₂-POSS)对六方纳米氮化硼(nBN)进行表面功能化,并制备了f-nBN/聚苯硫醚纳米复合材料。导热性测试表明,当功能化的氮化硼含量为60%(质量分数)时,复合材料的导热系数上升为1.122 W/(m·K),相比纯PPS基体的导热系数增加了400%。Yuan等^[23]通过掺入聚多巴胺涂覆的铜纳米线(CuNWs)制备了高导热、电绝缘的环氧纳米复合材料,当铜纳米线的体积分数为3.1%时,纳米复合材料的导热系数达到了2.87 W/(m·K),比纯环氧树脂提高了14倍。Wu等^[24]通过六方氮化硼(h-BN)包裹多壁碳纳米管(MWCNT)制备导热填料,并制备了MWCNT@h-BN/PS复合材料。结果表明,实验设计的隔离双网特殊结构明显提高了复合材料的热导率,其导热系数相比无规分散的复合材料提高了2.23倍。Wang等^[25]将氮化硼(BN)和氮化铝(AlN)机械包裹在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)颗粒上,

表2 室温下常见填料的热导率

Tab.2 Thermal conductivity of common fillers at room temperature

材料	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	材料	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Ag	417	ZnO	21
Al	240	SiO ₂	1
Cu	380	CaO	15
Mg	103	NiO	12
Fe	69	AlN	300
Zn	121	BN	290
Be	219	Si ₃ N ₄	180
石墨	209	SiC	80~120
Al ₂ O ₃	209	石墨	209
MgO	36	金刚石	2000
MWCNT	3180	石墨烯	5000

然后进行高压固结。结果显示,混合导热网络实现了热导率的显著增强;在总填料含量为 50%(质量分数)时,BN 和 AlN 的质量比为 6:1 的 UHMWPE 复合材料的导热系数为 $7.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,BN/UHMWPE 和 AlN/UHMWPE 复合材料的热导率分别提升了 35.1% 和 613%。Wang 等^[26]使用一步光介导的接枝聚合将 PMMA 链接枝到氟化 CNT (FCNT) 上,发现共价官能化可增强他们间的界面相互作用,极大地改善了 FCNT 在 PMMA 树脂中的分散性,降低了热阻性,功能化 FCNTs 基复合材料的热导率明显优于原始 FCNT 的热导率。Luo 等^[27]通过接枝含磷化合物还原氧化石墨烯(GO)制备 rGO,将其加入到联苯类介晶环氧树脂(AEO)中制备导热复合材料。结果表明,添加有 rGO 的 AEO 复合材料水平方向和垂直方向的热导率分别为 $1.3209 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.1725 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

尽管填充型导热高分子可以获得较高的热导率,但其导热性能主要依赖于导热填料的热导率,过高的填料添加量往往会影响材料的其他性能,这在一定程度上限制了导热高分子材料的实际应用。

3 导热高分子材料在包装印刷领域的应用进展

随着现代包装印刷工业的快速发展,越来越多的导热高分子材料被应用于包装印刷领域,并已经开辟了一定的市场,如笔记本电脑、智能手机、电池等领域,往往需要在其外部贴上印有标识信息的薄膜。如果薄膜的导热性不好,极易造成热量聚集,从而引起爆炸。此外,微电子封装使用的胶黏剂、PCB 电路板印刷使用的导电油墨等均要求材料必须具备良好的导热性,以延长产品的使用寿命。

3.1 导热膜/纸

随着电子产品的轻量化、集成化发展,对包装材料的要求越来越高。用于包装领域的导热膜/纸主要有手机贴膜/纸、锂电池的标识膜及各类电子产品的散热膜。Luo 等^[28]用多巴胺(DOPA)还原氧化石墨烯(GO)制备了石墨烯/多巴胺复合薄膜。结果表明,构建的石墨烯/聚多巴胺复合膜(GPF)面内热导率为 $13.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在横截面方向上的热导率仅为 $0.69 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Song 等^[29]通过真空辅助自组装技术制备了纳米纤维素(NFC)和原位还原氧化石墨烯(RGO)的柔性导热膜,发现该薄膜具有优异的面内热导率,在 30%(质量分数)的添加量下可获得 $6.168 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的热导率。Kang 等^[30]将膨胀石墨(EG)和氮化硼(BN)引入到盘状液晶(DLC)的聚合物基材中制备了导热膜。结果表明,由于 EG 和 DLC 间存在很强的 π - π 相互作用,因此 EG-DLC 复合材料在导热性能方面表

现出优异的导热性能。Wicklein 等^[31]用纳米纤维、氧化石墨烯和海泡石纳米棒的冷冻悬浮液制备了超绝缘和强导热的各向异性膜,该塑料膜具有优异的耐燃性,且具有 $15 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的热导率。Huang 等^[32]通过在 H_2 作用下热压($900 \text{ }^\circ\text{C}$)铜箔上的氧化石墨烯(GO)薄膜制备了石墨烯导热纸,将铜作为还原 GO 的有效催化剂,所制备的石墨烯导热纸的热导率为 $1219 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。田甜^[33]采用真空抽滤法对氧化石墨烯悬浊液进行定向重组制备了自支撑的氧化石墨烯导热纸,再通过热还原法,最终制备了高导热的石墨烯纸。结果显示,当氧化石墨烯的厚度为 $21 \mu\text{m}$ 时,制备的导热纸可获得 $63.38 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的热导率。Kong 等^[34]以一维碳纳米管为支架,填充二维的纳米石墨烯构建了三维的石墨烯-碳纳米管导热纸。结果显示,通过层层组装技术,制备的导热纸具有 $977 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的超高热导率。

虽然导热膜/纸的前景非常可观,但导热填料与基材的相容性差、技术难度高等问题制约了其在日常生活中的应用,这类材料主要应用于航天航空和国防军工领域。

3.2 导热胶黏剂

导热胶黏剂在电子封装领域应用广泛,已成为现代电器包装的核心材料。肖强强^[35]分别使用硅烷偶联剂(KH-560)、钛酸酯偶联剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对氮化铝(AlN)进行表面修饰制备了导热填料,随后辅以环氧树脂研制出了导热胶黏剂。结果表明,随着改性 AlN 质量分数的增加,导热胶的热导率虽然显著上升,但过高的导热填料含量会导致导热胶的粘度上升;当 AlN 添加量为 70%(质量分数)时,导热胶黏剂的热导率达到了 $2.24 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,相比未改性的 AlN 提升了 30%。王建东等^[36]发明了一种非绝缘导热胶黏剂的制备方法,以纳米复配金属粉体、多巴胺、钛酸四丁酯、正硅酸乙酯、丙烯酰胺、甲基双丙烯酸酯等为原料,辅以环氧树脂制备了导热胶黏剂,该胶黏剂展现出优异的导热性。陈东进^[37]发明了一种水性环氧树脂型导热胶黏剂的制备方法。该导热胶黏剂具有良好的导热效果,导热效率高、粘结性能好,且在高温条件下仍能够保持良好的稳定性。王晓东^[38]发明了一种基于氨基树脂的高强度耐高温导热胶黏剂,以纳米锌、纳米银和纳米陶瓷粉为导热物质,辅以其他组分制备而成,该导热胶黏剂的导热系数可达到 $4.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。陈春根等^[39]发明了一种单组分环氧导热胶黏剂的制备方法,按照设定配方制备的导热胶黏剂导热系数可达到 $50 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。陈沁文^[40]综述了导热胶黏剂的研究进展及其在 LED 封装领域的应用,指出尽管填充型导热胶黏剂应用广泛,但也要关注本征型导热胶黏剂的发展,这也是今后研究需要突破的方向。

导热胶黏剂对导热高分子材料的要求很高,不仅需要具备较高的热稳定性,还要具备足够的粘附力,因而填料的含量不能过高,且填料的粒径需要足够细小,以满足粘结的工艺要求。

3.3 导热油墨

导热油墨的制备可分为2种:通过选用具有导热特性的树脂为连接料,制备导热油墨,常用的树脂有环氧树脂、有机硅和聚氨酯等3大类,这类树脂的导热系数很低,难以满足导热油墨的实际要求^[41—43];通过添加导热填料来实现,将导热填料按照一定的配方比例加入到油墨中,从而实现油墨的导热功能。关于导热油墨的研究,目前报道鲜有报道。Ma等^[44]以大尺寸的氧化石墨烯(rGO)为填料,制备了3D打印流体墨水,可获得良好的导热性。李向辉^[45]通过将有机硅改性丙烯酸树脂、饱和聚酯树脂、改性聚氨酯树脂、甲醚化氨基树脂与石墨烯浆液和碳纳米管共混,并辅以其他助剂,制备了石墨烯改性的导热涂布油墨。结果表明,石墨烯改性导热涂布油墨大大提高了传统油墨的导热性能,增加了油墨的附着力,且具有一定的耐酸碱腐蚀性。李金焕等^[46]以导电聚合物和功能单元颗粒组成了导热填料,设计油墨配方,制备了高导热的聚合物导电油墨。结果显示,制备的高导热聚合物导电油墨降低了导电油墨的固体粒子含量,提高了导电油墨的分散稳定性。吴立刚等^[47]发明了一种导热压敏不干胶油墨,以气相纳米三氧化铝、气相纳米二氧化硅、氧化石墨烯等为导热填料,辅以其他组分制备导热油墨。结果表明,该油墨导热性优良、耐高温且无气泡反应、内聚力强、阻燃性优异,且遇热不会产生有害物质危害环境及人体健康。

虽然由于我国油墨行业整体发展落后,国内对导热油墨的研究相对较少,但随着功能包装材料的崛起,必将带动油墨行业的进步,从而促进导热油墨的发展。

4 高分子导热机理模型

与金属物质不同,高分子材料内部缺少自由运动的电子,因而无法通过电子导热,主要依靠声子振动传热。最早关于热传导的理论是由法国科学家傅里叶于1822年提出的傅里叶定律,即热导率与垂直于该截面的温度变化率和截面面积成正比,热量传递的方向与温度传导的方向相反。热导率的一般形式见式(1)。

$$J_T = -K \frac{\partial T}{\partial r} \quad (1)$$

式中: J_T 为 r 方向上的热流密度; K 为热导率; T 为温度(K); r 为热量传导方向。

对于绝大多数导热高分子,热量主要依靠声子传

递,因而热导率可表示为:

$$K = K_p = \frac{1}{3} \bar{v}_p l_p c_p \quad (2)$$

式中: K_p 为声子的热导率; \bar{v}_p 为声子的平均速度; l_p 为声子的平均自由程; c_p 为声子的热容。

填充型导热高分子受填料种类、含量、尺寸等的影响,使其导热预测模型变的复杂,文中查阅了大量文献,对当前应用较为广泛的模型进行了总结。

4.1 Maxwell-Eucken 模型

18世纪90年代,Maxwell根据势理论求解电场能量方程时,以连续均匀介质和无限稀释分散为边界条件,推导出了球形粒子填充复合材料的电导率计算公式^[48],见式(3)。

$$R = \frac{R_1[R_2 + 2R_1 + 2V(R_2 - R_1)]}{R_2 + 2R_1 - V(R_2 - R_1)} \quad (3)$$

式中: R, R_1, R_2 分别为复合材料、基体和分散填料的电导率; V 为填料粒子的体积分数。

Eucken在其基础上将电导率换为热导率,得到Maxwell-Eucken导热方程,见式(4)。

$$K_{\text{composite}} = \frac{K_1[K_2 + 2K_1 + 2V(K_2 - K_1)]}{K_2 + 2K_1 - V(K_2 - K_1)} \quad (4)$$

式中: $K_{\text{composite}}, K_1, K_2$ 分别为复合材料、基体和分散填料的热导率。

Maxwell-Eucken模型是最早的导热模型,在体系的填料量比较低时(质量分数 $\leq 10\%$),该模型能够很好地预测复合材料的热导性。

4.2 Hashin-Shtrikman (HS) 模型

Hashin-Shtrikman (HS)模型^[49],假设一种复合材料是由均匀的基体M和球形填充物W组成,基体和填充物的热导率分别为 K_M 和 K_W ,球形填充物的体积分数为 V_W ,根据基体热导率与填充物热导率的大小关系,分为2种情况讨论。

当 $K_M < K_W$,取HS模型的下限 $\delta^{\text{HS-}}$,则该复合材料的热导率见式(5)。

$$K_{\text{comp.1}} = \delta^{\text{HS-}} = K_M \frac{2K_M + K_W - 2V_W(K_M - K_W)}{2K_M + K_W + V_W(K_M - K_W)} \quad (5)$$

当 $K_M > K_W$,取HS模型的上限 $\delta^{\text{HS+}}$,则该复合材料的热导率见式(6)。

$$K_{\text{comp.2}} = \delta^{\text{HS+}} = K_W \frac{2K_W + K_M - 2(1 - V_W)(K_W - K_M)}{2K_W + K_M + (1 - V_W)(K_W - K_M)} \quad (6)$$

虽然Hashin-Shtrikman方程是当前填充型导热高分子应用最多的预测模型之一,但其仅适用于填充量低于20%(质量分数)的情况。

4.3 Agari 模型

Maxwell-Eucken模型和Hashin-Shtrikman (HS)

模型都只能预测填料较少的情形,通常为了提高热导率,往往需要加入大量填料,填充粒子间也存在相互作用。Agari 等^[50]假定填料在聚合物中均匀分散,将填料在聚合物中的分布形态进行了划分,认为当填料形成的热传导网络与基体材料的热传导路径平行时,复合材料的热导率最高;若二者处于垂直关系,则复合材料的热导率最低。具体的理论模型见式(7)。

$$\lg K_{\text{composite}} = VC_2 \lg K_2 + (1-V) \lg(C_1 K_1) \quad (7)$$

式中: C_1 为影响聚合物结晶度和尺寸的权重因子; C_2 为影响导热链形成的自由因子。

4.4 Bruggeman 模型

Bruggeman 在大量的实验研究后,发现当导热填料含量较高时,填料粒子间会存在相互堆叠现象,且填料粒子间会发生相互作用。采用微分的方法,对微小的体积堆积量微分 dV , 推导出 Maxwell 方程的微分形式,见式(8),再对式(8)进行积分,可得 Bruggeman 方程,见式(9)。

$$dK_{\text{composite}} = 3K_{\text{composite}} \frac{dV(K_2 - K_{\text{composite}})}{(1-V)(K_2 + 2K_{\text{composite}})} \quad (8)$$

$$1-V = \frac{K_{\text{composite}} - K_2}{K_1 - K_2} \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Bruggeman 方程主要针对球形粒子,且填料质量分数在 15%~30%之间的导热复合体系,预测较为精确。

4.5 Springer-Tasi 模型和 Rayleigh 模型

针对纤维状的填料, Springer 和 Tasi 提出了 Springer-Tasi 模型,见式(10)。Rayleigh 在考虑到垂直方向存在热障的情况下提出了 Rayleigh 模型,见式(11)。

$$K_{\text{composite}} = K_1 \left\{ 1 - 2\sqrt{\frac{V}{\pi}} + \frac{1}{B} \left[\pi - \frac{4}{\sqrt{1-(B^2V/\pi)}} \arctan \left(\sqrt{\frac{1-(B^2V/\pi)}{1+B\sqrt{V/\pi}}} \right) \right] \right\} \quad (10)$$

$$K_{\text{composite}} = K_1 \left[1 - \frac{2V}{\gamma + V - \left(\frac{C_1 + C_2}{\gamma} \right) V^2} \right] \quad (11)$$

式中: $C_1=0.3058$; $C_2=0.0134$; B 为导热填料与导热复合材料之间的权重系数, $B = 2 \left(\frac{K_1}{K_2} - 1 \right)$; γ 为热障存在情况下导热填料与导热复合材料之间的权重系数, $\gamma = \frac{(K_1/K_2)+1}{(K_1-K_2)-1}$ 。

Springer-Tasi 模型假设导热纤维填料为圆柱状,且主要成垂直方向排列,故 $K_{\text{composite}}$ 主要为垂直方向的导热率。Rayleigh 模型修订了 Springer-Tasi 模型,

极大地简化了计算,可对垂直于纤维方向上的热障进行分析 and 预测。

4.6 Hatta 模型

对于片状填料, Hatta 等运用等效夹杂法对导热复合材料的稳态热传导问题进行了研究,提出了 Hatta 模型,见式(12)。

$$\frac{K_{\text{composite}}}{K_1} = 1 + \frac{V}{S(1-V) + K_1/(K_2 - K_1)} \quad (12)$$

式中: S 为取决于热导率测量方向的权重系数,当测量材料水平方向的热导率时, $S=\pi d/4\delta$; 当测量垂直方向(厚度方向)的热导率时, $S=1-\pi d/2T$, 其中, d 为片状填料的有效直径, δ 为填料的平均厚度。

Hatta 模型预测体系的热导率时,填料体积分数低且不与基体发生相互作用时,准确度较高。

4.7 Hamilton-Crosser 方程

Hamilton 和 Crosser 考虑到填料粒子形貌对复合材料的影响,提出了更普遍应用的 Hamilton-Crosser 导热方程^[51],见式(13)。

$$K_{\text{composite}} = K_1 \left[\frac{K_2 + (n-1)K_1 + (n-1)V(K_2 - K_1)}{K_2 + (n-1)K_1 - V(K_2 - K_1)} \right] \quad (13)$$

式中: n 为与填料粒子形貌有关的系数。

虽然 Hamilton-Crosser 模型考虑了粒子形貌的影响,但在实际应用中往往会加入多种不同形貌的填料,以起到协同导热的作用,这就使复合材料的体系变得更加复杂,因此需要不断修正模型,以保证预测的准确性。

4.8 Nielsen 模型

Nielsen 针对复杂多相体系,充分考虑了粒子的形貌、粒子在树脂基体中的聚集状态及取向度等问题,提出了 Nielsen 模型,见式(14)。

$$K_{\text{composite}} = K_1 \frac{1 + A\phi V}{1 - \psi\phi V} \quad (14)$$

式中: K_E 为爱因斯坦系数; A 为与粒子形貌和取向有关的常数, $A=K_E-1$; ϕ 为与各组分热导率有关的常数, $\phi = \frac{K_2/K_1-1}{K_2/K_1+A}$; ψ 为与粒子最大 V_m 有关的常数, $\psi = 1 + \frac{(1-V_m)}{V_m^2} V$; V_m 为填料粒子最紧密堆叠时的粒子体积分数。

Nielsen 模型综合考虑了粒子形状、聚集状态及取向对热导率的影响,适合于短切纤维填充的导热复合材料。

Nielsen 模型综合考虑了粒子形状、聚集状态及取向对热导率的影响,适合于短切纤维填充的导热复合材料。

4.9 导热模型的应用分析

张先伟等^[52]对当前各类导热模型的应用进行了归类,见表 3。

表3 导热模型的应用对比
Tab.3 Application comparison of thermal conductivity model

模型名称	模型公式	应用范围
Maxwell-Eucken	$K_{\text{composite}} = \frac{K_1[K_2 + 2K_1 + 2V(K_2 - K_1)]}{K_2 + 2K_1 - V(K_2 - K_1)}$	适用于填料类似于球型粒子,且粒子间无相互作用,趋于均匀的复合体系,填料体积分数 10%
Hashin-Shtrikman	$K_{\text{comp.1}} = \delta^{\text{HS-}} = K_M \frac{2K_M + K_W - 2V_W(K_M - K_W)}{2K_M + K_W + V_W(K_M - K_W)}$ 球形填充物的体积分数为 V_W $K_{\text{comp.2}} = \delta^{\text{HS+}} = K_W \frac{2K_W + K_M - 2(1-V_W)(K_W - K_M)}{2K_W + K_M + (1-V_W)(K_W - K_M)}$ 球形填充物的体积分数为 V_W	适用于均匀基体和球形填充物,根据基体热导率与填充物热导率的大小选择公式,当基体的热导率(K_M)大于填料的热导率(K_W),热导率为 $K_{\text{comp.1}}$,反之则为 $K_{\text{comp.2}}$,填料体积分数 20%
Agari	$\lg K_{\text{composite}} = VC_2 \lg K_2 + (1-V) \lg(C_1 K_1)$ C_1 为影响聚合物结晶度和尺寸的权重因子, C_2 为影响导热链形成的自由因子	适用于粉体填料,考虑了聚合物形态的影响,引入了垂直和水平方向路径的影响,填料体积分数 > 20%
Bruggeman	$1-V = \frac{K - K_2}{K_1 - K_2} \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{\frac{1}{3}}$	适用于球形粒子,可以准确预测单一填料体积分数 < 30% 的复合体系热导率
Springer-Tasi	$K_{\text{composite}} = K_1 \left\{ 1 - 2\sqrt{\frac{V}{\pi}} + \frac{1}{B} \left[\pi - \frac{4}{\sqrt{1-(B^2V/\pi)}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{1-(B^2V/\pi)}{1+B\sqrt{V/\pi}}} \right) \right] \right\}$ $B = 2 \left(\frac{K_1}{K_2} - 1 \right)$	适用于圆柱状纤维状填料,主要预测垂直于纤维方向的导热系数
Rayleigh	$K_{\text{composite}} = K_1 \left[1 - \frac{2V}{\gamma + V - \left(\frac{C_1 + C_2}{\gamma} \right) V^2} \right]$ $C_1 = 0.3058, C_2 = 0.0134, \gamma = \frac{(K_1/K_2) + 1}{(K_1 - K_2) - 1}$	适用于纤维状填料,考虑到热障对导热率的影响,主要预测垂直方向的导热率
Hatta	$\frac{K_{\text{composite}}}{K_1} = 1 + \frac{V}{S(1-V) + K_1/(K_2 - K_1)}$	适用于片状填料粒子,且填料粒子体积分数 < 30%,不与基体相互作用
Hamilton-Crosser	$K_{\text{composite}} = K_1 \left[\frac{K_2 + (n-1)K_1 + (n-1)V(K_2 - K_1)}{K_2 + (n-1)K_1 - V(K_2 - K_1)} \right]$	考虑了粒子形貌对体系的影响,适用于均相的二元复合体系热导率的预测
Nielsen	$K_{\text{composite}} = K_1 \frac{1 + A\phi V}{1 - \psi\phi V}, \quad A = K_E - 1$ $\phi = \frac{K_2/K_1 - 1}{K_2/K_1 + A}, \quad \psi = 1 + \frac{(1-V_m)V}{V_m^2}$	考虑到填料的形貌、填料与在基体中的聚集状态及取向,适用于复杂的多元体系热导率的预测

5 结语

随着电子产品逐步向小型化、集成化、多功能化、高功率化等方向发展,导热材料的市场需求量将会逐年攀升,因而,开展对导热高分子材料的研究具有重要的现实和理论意义。尽管本征型导热高分子制备困难,但作为从事导热高分子研究的工作者,有必要也有义务去攻克这一技术难题。随着计算数学的不断发展,导热预测模型将会被逐渐完善,并取得巨大发展。将导热高分子材料应用于包装印刷工业不仅拓宽了

导热高分子的应用领域,也从一定意义上解决了商品的包装印刷安全,从而最大限度地延长了产品的使用寿命。未来,导热油墨将成为包装印刷行业一个新的增长点,会引领智能包装印刷和数字包装印刷开创新的商业蓝海。

参考文献:

- [1] 许佳敏. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(2): 72.
XU Jia-min. Research and Application of Thermal

- Conductive Polymer Materials[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(2): 72.
- [2] 邱小胖. 导热高分子材料的应用与研究探讨[J]. 科技风, 2018(4): 67.
QIU Xiao-pang. Application and Research of Thermal Conductive Polymer Materials[J]. Science and Technology, 2018(4): 67.
- [3] 唐云. 导热高分子材料研究进展研究[J]. 电子制作, 2015(11): 28.
TANG Yun. Research Progress on Thermal Conductive Polymer Materials[J]. Practical Electronic, 2015(11): 28.
- [4] 杨国栋. 试论导热高分子材料的实践应用[J]. 新材料与新技术, 2016, 42(12): 50—56.
YANG Guo-dong. Application of Thermal Conductive Polymeric Materials[J]. New Material and New Technology, 2016, 42(12): 50—56.
- [5] LEUNG S N. Thermally Conductive Polymer Composites and Nanocomposites: Processing-structure-property Relationships[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 150: 78—92.
- [6] 石路晶, 贾长明. 导热高分子材料在电子封装领域应用研究[J]. 包装工程, 2014, 35(17): 127—131.
SHI Lu-jing, JIA Chang-ming. Research Advances in Application of Thermally Conductive Polymer Material in Electronic Packaging[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(17): 127—131.
- [7] HOU X, CHEN Y P, DAI W, et al. Highly Thermal Conductive Polymer Composites via Constructing Micro-phragmites Communis Structured Carbon Fibers[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 1—6.
- [8] 方万漂, 郑京连, 黄志杰, 等. 聚合物导热材料用填料及其表面处理的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2015, 32(5): 64—67.
FANG Wan-piao, ZHENG Jing-lian, HUANG Zhi-jie, et al. Research Progress of Fillers to Thermal Conductive Polymer and Its Surface Treatment[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2015, 32(5): 64—67.
- [9] FENG W, QIN M M, FENG Y Y. Toward Highly Thermally Conductive All-carbon Composites: Structure Control[J]. Carbon, 2016, 109: 575—597.
- [10] HU J T, HUANG Y, ZENG X L, et al. Polymer Composite with Enhanced Thermal Conductivity and Mechanical Strength through Orientation Manipulating of BN[J]. Composites Science and Technology, 2018, 160: 127—137.
- [11] LI Y, LI C G, ZHANG L, et al. Effect of Microscopic-ordered Structures on Intrinsic Thermal Conductivity of Liquid-crystalline Polysiloxane[J]. Journal of Materials Science, 2019, 30: 8329—8338.
- [12] MO H L, HUANG X Y, LIU F, et al. Nanostructured Electrical Insulating Epoxy Thermosets with High Thermal Conductivity, High Thermal Stability, High Glass Transition Temperatures and Excellent Dielectric Properties[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(2): 906—915.
- [13] SHANKER A, CHEN L, KIM G H, et al. High Thermal Conductivity in Electrostatically Engineered Amorphous Polymers[J]. Science Advances, 2017(3): 1700342—1700350.
- [14] 唐伟. 聚合物结晶与导热性能的分子模拟研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2017: 10—20.
TANG Wei. Molecular Simulation Study on Crystallization and Thermal Conductivity of Polymers[D]. Hefei: Anhui University, 2017: 10—20.
- [15] 邢荣芬, 陈明敬, 邵宇轩, 等. 填充型导热高分子复合材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2017, 45(9): 15—20.
XING Rong-fang, CHEN Ming-jing, SHAO Yu-xuan, et al. Research Progress in Filled-type Thermal Conductive Polymer Composites[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(9): 15—20.
- [16] 侯君. 氮化硼/环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015: 10—20.
HOU Jun. Preparation and Properties of Thermally Conductive Boron Nitride/Epoxy Composites[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015: 10—20.
- [17] 廖俊. 导热聚丙烯的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015: 10—20.
LIAO Jun. Preparation and Property Study of Thermal Conductive PP Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015: 10—20.
- [18] 冯浩. 强制组合法制备碳系导热复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017: 10—20.
FENG Hao. Study on Preparation of Carbon-based Thermally Conductive Composites by Forced Assembly Method[J]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017: 10—20.
- [19] 宗阳阳. 石墨烯纳米导热复合材料的制备及其性能研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2017: 10—20.
ZONG Yang-yang. Preparation and Properties of Graphene Thermal Conductive Nanocomposite[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2017: 10—20.
- [20] 陈敏仪. 石墨烯微片/碳纳米管/HDPE 导热复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016: 10—20.
CHEN Min-yi. Preparation and Properties of Graphene Microchip/Carbon Nanotube/HDPE Thermal Composites[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016: 10—20.
- [21] GU J W, GUO Y Q, YANG X T, et al. Synergistic Improvement of Thermal Conductivities of Polyphenylene Sulfide Composites Filled with Boron Nitride Hybrid Fillers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95: 267—273.
- [22] YANG X T, TANG L, GUO Y Q, et al. Improvement of

- Thermal Conductivities for PPS Dielectric Nanocomposites via Incorporating NH₂-POSS Functionalized nBN Fillers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101: 237—242.
- [23] YUAN H, WANG Y, LI T, et al. Highly Thermal Conductive and Electrically Insulating Polymer Composites Based on Polydopamine-coated Copper Nanowire[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 164: 153—159.
- [24] WU K, LI Y W, HUANG R, et al. Constructing Conductive Multi-walled Carbon Nanotubes Network inside Hexagonal Boron Nitride Network in Polymer Composites for Significantly Improved Dielectric Property and Thermal Conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 193—201.
- [25] WANG Z G, GONG F, YU W C, et al. Synergetic Enhancement of Thermal Conductivity by Constructing Hybrid Conductive Network in the Segregated Polymer Composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 162: 7—13.
- [26] WANG X W, WU P Y. One-step Photo-mediated Grafting of Poly (Methyl Methacrylate) onto Fluorinated Carbon Nanotube for the Enhanced Thermal Conductive Property of Polymer Composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 272—279.
- [27] LUO F B, WU K, GUO H L, et al. Anisotropic Thermal Conductivity and Flame Retardancy of Nanocomposite Based on Mesogenic Epoxy and Reduced Graphene Oxide Bulk[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 132: 1—8.
- [28] LUO F B, WU K, SHI J, et al. Green Reduction of Graphene Oxide by Polydopamine to a Construct Flexible Film: Superior Flame Retardancy and High Thermal Conductivity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(35): 18542—18550.
- [29] SONG N, JIAO D J, DING P, et al. Anisotropic Thermally Conductive Flexible Films Based on Nanofibrillated Cellulose and Aligned Graphene Nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(2): 305—314.
- [30] KANG D G, KIM N, PARK M, et al. Interfacial Engineering for the Synergistic Enhancement of Thermal Conductivity of Discotic Liquid Crystal Composites[J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2018, 10(4): 3155—3159.
- [31] WICKLEIN B, KOCJAN A, SALAZAR G, et al. Thermally Insulating and Fire-retardant Lightweight Anisotropic Foams Based on Nanocellulose and Graphene Oxide[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 277—283.
- [32] HUANG S Y, ZHAO B, ZHANG K, et al. Enhanced Reduction of Graphene Oxide on Recyclable Cu Foils to Fabricate Graphene Films with Superior Thermal Conductivity[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 14260.
- [33] 田甜. 柔性石墨烯导电导热纸及石墨化碳包裹铜纳米电缆的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2016: 10—20.
- TIAN Tian. Study of Flexible and Electrically, Thermally Conductive Graphene Paper and Cu@Graphitic-carbon Nanocables[D]. Beijing: Beijing Industry University, 2016: 10—20.
- [34] KONG Q Q, LIU Z, GAO J G, et al. Hierarchical Graphene-carbon Fiber Composite Paper as a Flexible Lateral Heat Spreader[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(27): 4222—4228.
- [35] 肖强强. 环氧树脂导热胶黏剂的改性及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016: 10—20.
- XIAO Qiang-qiang. Modification and Properties of Epoxy Thermal Conductive Adhesive[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016: 10—20.
- [36] 王建东, 许永博, 张淼. 一种非绝缘导热胶黏剂的制备方法: 中国, 201810278051.9[P]. 2018-08-21.
- WANG Jian-dong, XU Yong-bo, ZHANG Miao. Preparation of a Non-insulating Thermal Adhesive: China, 201810278051.9[P]. 2018-08-21.
- [37] 陈东进. 一种水性环氧树脂型导热胶黏剂及其制备方法: 中国, 201710658835.X[P]. 2017-11-03.
- CHEN Dong-jin. Preparation Method of a Thermal Conductive Adhesive Based on Waterborne Epoxy Resin: China, 201710658835.X[P]. 2017-11-03.
- [38] 王晓东. 一种基于氨基树脂的高强度耐高温导热胶黏剂: 中国, 201410615869.7[P]. 2016-06-01.
- WANG Xiao-dong. A High-strength and High Heat-resistant Adhesive Based on Amino Resin: China, 201410615869.7[P]. 2016-06-01.
- [39] 陈春根, 许礼, 李晟, 等. 一种单组分环氧导热胶黏剂及其制备方法: 中国, 201410440217.4[P]. 2015-01-07.
- CHEN Chun-gen, XU Li, LI Sheng, et al. Preparation Method of a One-component Epoxy Thermal Conductive Adhesive: China, 201410440217.4[P]. 2015-01-07.
- [40] 陈沁文. 导热胶黏剂的研究进展及其在 LED 封装的应用[J]. *塑料*, 2017, 45(14): 45—48.
- CHEN Qin-wen. Research Progress of Thermal Conductive Adhesive and Its Application in LED Packaging[J]. *Plastics*, 2017, 45(14): 45—48.
- [41] YU H, FANG D J, DIRICAN M, et al. Binding Conductive Ink Initiatively and Strongly: Transparent and Thermally Stable Cellulose Nanopaper as a Promising Substrate for Flexible Electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(22): 20281—20290.
- [42] 张松, 段玉丰, 张淑兰, 等. 水性油墨用丙烯酸酯乳液的制备及应用[J]. *包装工程*, 2014, 35(5): 137—142.
- ZHANG Song, DUAN Yu-feng, ZHANG Shu-lan, et al. Synthesis and Application of Acrylic Emulsion Used as the Binder of Waterborne Ink[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(5): 137—142.
- [43] 陈海生, 皮阳雪, 李娜, 等. 肉桂精油微胶囊抗菌水

- 性油墨的研制[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 67—71.
- CHEN Hai-sheng, PI Yang-xue, LI Na, et al. Preparation of Cinnamon Essential Oil Microcapsule Antibacterial Water-based Ink[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 67—71.
- [44] MA J H, WANG P, DONG L, et al. Highly Conductive, Mechanically Strong Graphene Monolith Assembled by Three-dimensional Printing of Large Graphene Oxide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 534: 12—19.
- [45] 李向辉. 石墨烯改性导热涂布油墨及制备方法: 中国, 11172489.0[P]. 2018-03-13.
- LI Xiang-hui. Graphene Modified Thermal Conductive Coating Ink and Its Preparation Method: China, 11172489.0[P]. 2018-03-13.
- [46] 李金焕, 王玉丰, 陆建辉, 等. 一种高导热的聚合物导电油墨及其生产工艺: 中国, 10439352.7[P]. 2014-12-17.
- LI Jin-huan, WANG Yu-feng, LU Jian-hui, et al. A Highly Thermal Conductive Polymer Conductive Ink and Its Production Process: China, 10439352.7[P]. 2014-12-17.
- [47] 吴立刚, 吴建华. 一种导热压敏不干胶油墨: 中国, 201610130257.8[P]. 2016-09-07.
- WU Li-gang, WU Jian-hua. A Heat-conductive Pressure-sensitive Adhesive Ink: China, 201610130257.8[P]. 2016-09-07.
- [48] AGARI Y, UNO T. Estimation on Thermal Conductivities of Filled Polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(7): 5705—5712.
- [49] WEIDENFELLER B, SCHILING F R. Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat Capacity of Particle Filled Polypropylene[J]. Composites Part A, 2004, 35(4): 423—429.
- [50] AGARI Y, UNO T. Thermal Conductivity of Polymer Filled with Carbon Materials: Effect of Conductive Particle Chains on Thermal Conductivity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30(5): 2225—2235.
- [51] HAMILTON R L, CROSSER O K. Thermal Conductivity of Heterogeneous Two Component Systems[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals, 1962, 1(3): 182—191.
- [52] 张先伟, 范宏. 填充型导热硅橡胶研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2015, 31(6): 564—575.
- ZHANG Xian-wei, FAN Hong. Research Progress in Filled Thermal Conductive Silicone Rubbers[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2015, 31(6): 564—575.