

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170607.001

高导热低填量聚合物基复合材料研究进展

吴宇明^{1, 2}, 虞锦洪^{*2}, 曹勇², 李双艺^{1, 2}, 王梦杰², 江南²

(1. 上海大学 材料研究所, 上海 200072; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要: 高导热低填量聚合物基复合材料在电子封装和大功率电子设备等领域有着巨大需求。通常高导热聚合物是通过在聚合物基体中均匀分散高含量的导热填料来实现的, 然而较高填料含量会极大地恶化复合材料力学性能和提升材料经济成本, 因此高填量复合材料很难满足当前工业应用上的需求。综述了近年来高导热低填量聚合物基复合材料制备研究进展, 简要介绍了导热机制和影响低填量聚合物基复合材料导热性能的主要因素, 按照不同填料类型介绍了一些热导率高于 1.0 W/(m·K)且填充量低于 10vol%的高导热低填量聚合物基复合材料的制备方法和研究进展, 展望了高导热低填量聚合物基复合材料的发展方向。

关键词: 聚合物基复合材料; 低填充量; 高导热; 机制; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)04-0760-07

Review of polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading

WU Yuming^{1, 2}, YU Jinhong^{*2}, CAO Yong², Li Shuangyi^{1, 2}, WANG Mengjie², JIANG Nan²

1. Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China)

Abstract: The demands of polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading are significant in many applications such as electronic packaging and high-power electronic equipment. In general, the enhanced thermal conductivity requires dispersed filler with high loading in polymer matrix. However, the large amount of fillers usually results in the large degradation of mechanical property and high cost, which will lead to the composites difficult to meet the demands of present industrial applications. In this review, the current research progress on polymer-based composites with high thermal conductivity and low loading was discussed. Its thermal conduction mechanism and some factors, which primarily affected the thermal conductivity of composites, were recommended. And some methods that were used in preparing polymer-based composites with a thermal conductivity over 1.0 W/(m·K) and a low filler loading below 10vol%, were introduced according to different filler type. The challenges and outlook for polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading were outlined.

Keywords: polymer-based composites; low filler loading; high thermal conductivity; mechanism; mechanical property

随着当前对电子设备集成化、微型化和高性能需求的日益增大, 如何有效解决大功率集成电路散热问题已成为一项重要挑战^[1], 其中解决用作电子封装领域的聚合物材料的散热问题俨然已成为这一领域的关键问题。然而由于聚合物中分子链的无序排列, 聚合物材料普遍导热性能很差, 热导率通常在 0.5 W/mK 以下^[2], 但通常用于高密度集成电子设备需要材料热导率至少为 1 W/mK, 用于封装系统中的热界面材料甚至需要热导率达到 10 W/mK 以上^[3], 因此亟需提高聚合物材料热导率。

提高聚合物材料热导率有两种方法: 合成具有高度结晶性或高取向度的本体聚合物, 即本征型导

收稿日期: 2017-03-29; 录用日期: 2017-05-18; 网络出版时间: 2017-06-07 13:11
网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170607.001>
基金项目: 国家自然科学基金(51573201); 浙江省公益技术应用研究计划(2016C31026)
通讯作者: 虞锦洪, 博士, 研究员, 研究方向为绝缘导热复合材料 E-mail: yujinhong@nimte.ac.cn
引用格式: 吴宇明, 虞锦洪, 曹勇, 等. 高导热低填量聚合物基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 760-766.
WU Yuming, YU Jinhong, CAO Yong, et al. Review of polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 760-766 (in Chinese).

热材料, 如 Akatsuka 等^[4]报道的含有液晶结构的环氧树脂; 在聚合物中掺入高导热填料, 制备填充型复合材料获得高导热性能。本征型聚合物制备工艺繁琐、成本高、发展缓慢且基本处于实验室研究阶段, 因此制备高导热聚合物材料主要采用填充方式。目前大多数研究者通过增加填料含量来提高基体热导率, 当填充量达到逾渗阈值, 即临界值时, 填料间相互接触, 体系内形成链状或网状填料结构, 复合材料导热得到提高。但当填料掺量过高时会严重损害聚合物基体的机械加工性能、电学性能及光学性能等重要性能。因此, 在低填量下获得高导热的聚合物基复合材料是一项极具挑战的研究课题。

1 聚合物基复合材料导热机制

热量传递主要有三种形式, 热辐射、热对流和热传导。在不同的场合和不同的条件下, 热传导的形式和过程不同, 固体材料内部的热传递主要是靠热传导, 而且固体中的导热主要是由晶格振动的格波和自由电子的运动来实现的^[5]。表征材料导热能力的大小一般用热导率或导热系数 κ (W/(m·K)) 表示, 即单位时间及单位导热距离单位温度变化时, 单位面积所通过的热量。

材料的导热性能是内部所有微观粒子导热: 分子导热、光子导热、电子导热和声子导热的总和^[6], 因此材料的热导率的数学通式可表为

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum C_{iii} \bar{V} \bar{l}_i \tag{1}$$

式中: κ 为材料热导率; $\bar{V}$ 为气体单位体积的热容; $\bar{l}$ 为导热载体的平均速率; i 表示四种不同的热载体, 即分子、电子、声子和光子。不同材料中导热载体对导热性能的贡献远不相同, 通常是由一种导热载体起主要作用, 如金属材料导热主要靠自由电子作导热载体; 介电体的导热主要靠声子, 即聚合物材料主要通过声子来传递热量。

填充型高导热聚合物基复合材料的导热机制主要取决于填料和聚合物基体本身的性能及两者界面的结合情况, 复合材料导热系数提高的关键在于在低导热性能的聚合物中添加高导热填料, 并且只有在材料内部形成有效的导热网络时, 复合材料的导热性能才会快速增加。

2 低填量聚合物基复合材料导热性能影响因素

因为当填料掺量过高时会严重影响聚合物基体

的一些其它重要性能, 所以制备低填充量下的高导热聚合物基复合材料是一种最佳选择, 具有重要研究价值和经济效益。基于复合材料的特殊性, 填充型复合材料的导热能力好坏主要取决于聚合物基体、高导热填料和它们之间的复合状态等因素, 这就涉及到很多影响因素, 当填料含量很低时, 即对于低填量聚合物基复合材料, 影响复合材料导热性能的因素主要有以下几种。

2.1 填料种类

不同种类填料的热导率相差很大, 聚合物填充常用的导热填料主要分为无机导热填料 (AlN、Al₂O₃^[7] 和 Si₃N₄^[8] 等)、金属粒子填料 (Ag、Cu 和 Al^[9] 等) 和碳基材料填料 (石墨烯、碳纳米管和碳纤维^[10] 等)。采用金属、碳基材料制备的导热聚合物主要用于对电绝缘性不做要求的散热领域应用; 无机导热填料主要用于制备电绝缘导热聚合物材料, 用于电绝缘性要求较高应用领域的散热需求。

当前用于低填量高导热聚合物基复合材料的填料主要为碳基材料填料 (石墨烯、碳纳米管) 和金属类填料 (金属纳米线)。

2.2 填料形貌

填料形貌对基体导热性能提高有着重要影响。填料形貌对复合材料导热性能的影响已被广泛研究^[11-12], 特别是填料在复合材料中无规则分布的情况。

根据填料自身性质, 填料形貌可分为零维 (球形 Al₂O₃、富勒烯)、一维 (碳纳米管、碳纤维和金属纳米线)、二维 (石墨烯、BN) 和三维 (石墨)。根据不同加工工艺所构建的填料在基体中分布情况, 填料形貌又可分为: 带有取向的一维或二维结构、二维连续网络结构及无规则分布的“孤岛”结构。

在当前对高导热低填量聚合物基复合材料的研究中, 填料形貌主要为三维连续网络结构。Liu 等^[13]通过石墨烯片附在三维结构的高分子上自组装, 然后高温去掉高分子骨架的方法, 制备出三维结构石墨烯泡沫, 然后向其中灌入环氧树脂并固化后制得复合材料。结果表明, 当石墨烯含量仅为 5.0wt% 时, 复合材料热导达到 1.52 W/(m·K)。Shi 等^[14]通过一种简单的氧化方法合成出三维结构的纳米 AN 晶须, 并将这些晶须和环氧树脂混合后制备出复合材料。结果显示, 在填料含量相同时, 含三维网络结构 AlN 晶须的复合材料热导率是以常见的 AlN 等轴颗粒为填料复合材料的 2.3 倍。

2.3 填料取向

许多导热填料自身具有各向异性的导热性能。这些填料通常为非球形，例如 BN、碳纤维、碳纳米管和石墨烯片等。这些非球形填料能通过处理在高分子基体内变成有一定取向的填料，这会导致复合材料在填料取向方向拥有高导热特性，但在与填料取向垂直方向拥有较低导热特性，特别是在低填充量下构建的连续网络结构时不同填料取向的导热性能差异尤为明显。Yuan 等^[15]利用磁场控制六方 BN 在聚合物基体中取向研究了填料取向对复合材料热导的影响。首先在片层六方 BN 上覆盖一层 Fe₃O₄ 纳米颗粒，并放入聚硅氧凝胶中均匀搅拌，然后运用外加磁场使 BN 在基体中获得不同取向，最终固化。导热性能测试显示：BN 片平行于热流方向时，复合材料热导率比无取向即填料随机分布复合材料要高出 44.5%；BN 片垂直于热流方向时，复合材料热导率相比无取向填料下降 37.9%。Hu 等^[16]通过将单向冷冻下自组装冰模板方法与环氧树脂渗入法相结合，制备出有序三维网络结构 BN/环氧树脂复合材料。结果表明，这种方法制备的复合材料样品相比直接放入冰箱冷冻制得的无规则分布的三维网络结构 BN/环氧树脂复合材料，与取向平行方向的热导是后者的 2.5 倍。

2.4 填料表面处理

填料的表面处理被广泛应用于减小界面热阻和提高热导等方面。填料的表面改性有共价键连接和非共价键连接两种方式。Yu 等^[17]采用两种方法对 BN 纳米片表面进行官能化表面处理。结果表明，采用超支化芳香族聚酰胺进行共价键官能化的氮化硼(BN-HBP)和环氧树脂基体产生很强的界面，从而增强 BN-HBP/环氧树脂复合材料的热导率。

在当前研究中，填料和高分子基体之间的界面热阻过高是一个重要问题^[18]。为减小界面热阻，研究重点集中在填料表面改性领域，以此加强填料和聚合物集体互容性^[19-20]。然而由于表面改性不充分及改性期间填料的本征热导率下降，使高分子基体材料热导率的提高效果远不能满足需求。

3 不同填料类型的低填充量高导热复合材料制备

在低填充量下获得高导热的聚合物基复合材料是一项具有重大挑战性的课题，这是由于只有填料在基体中形成连续网络结构时复合材料才能实现高导热。运用传统填料在传统共混方法时，填料含量必须在 60~70vol% 以上时才能在基体中形成连续网络结构^[5]，这就需要研究新型高导热填料和新型混合方法。

3.1 石墨烯(聚合物)复合材料制备

石墨烯拥有超高的热导率(~5 000 W/(m·K))和力学强度^[21]。它的共轭分子面结构能为声子传导提供一种理想的二维通路^[22]。与零维和一维填料相比，微米级石墨烯片因其具有超高的比表面积，增大了与聚合物基体接触面积，因此石墨烯被认为是一种实现高导热低填充量聚合物基复合材料的有效填料。在最近的研究中，运用石墨烯作填料来制备高导热低填充量复合材料已备受关注。

鉴于垂直对齐并互相联通的石墨烯片网络结构是一种能在低填充量下显著提高聚合物基体热导的具有巨大前景的材料。Lian 等^[23]通过构造氧化石墨烯液晶，定向可控冷冻和高温退火等步骤制备出垂直对齐并互相联通的石墨烯片网络结构(如图 1 所示)，以此作为环氧树脂基体的填料。结果在石墨烯含量仅为 0.92vol% 时，复合材料的热导率达到

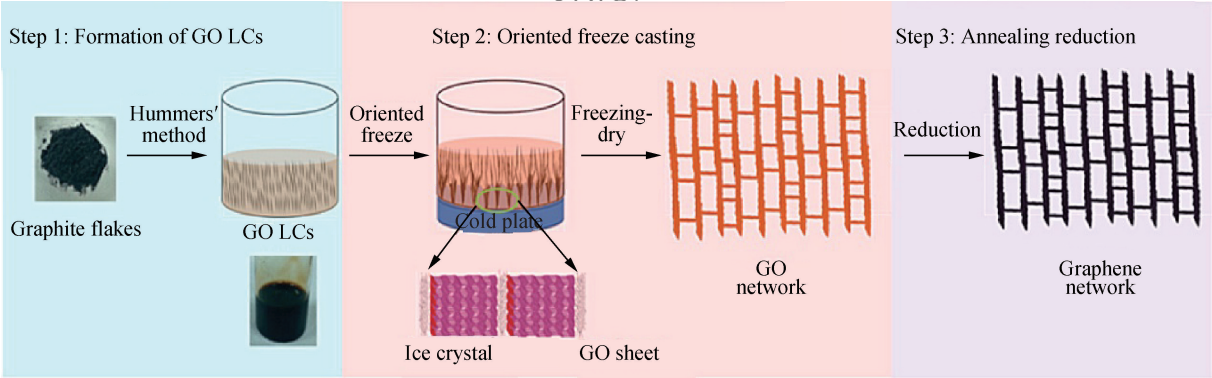


图 1 石墨烯片网络结构制备示意图^[23]

Fig. 1 Schematic illustration of forming the vertically aligned and interconnected graphene networks^[23]

2.13 W/(m·K), 与纯环氧树脂相比提高 12 倍。

相变材料已广泛应用于能源领域, 因其具有相变储能且能作为高效热管理介质, 其中热导率是相变材料的一个重要指标, 对传热效率有显著影响。Yang 等^[24]通过在含有石墨烯纳米片的凝胶中加入纤维素后强力搅拌制备出具有三维网络结构的纤维素, 然后在真空下向凝胶中灌入聚乙二醇(PEG)制备出纤维素-石墨烯/PEG 复合材料, 最终复合材料样品在石墨烯纳米片含量仅为 5.3wt% 时, 热导率达到 1.35 W/(m·K), 与聚合物基体相比提高了 463%, 同时还具有良好稳定性和高熔化潜热等优异性能。Song 等^[25]通过一种新型方法制备出非共价键含官能团石墨烯片, 用这种石墨烯片作填料掺入环氧树脂中制备出的复合材料导热性能有很大的提升, 当石墨烯片的含量达到 10wt% 时, 石墨烯片/环氧树脂复合材料热导率上升到 1.53 W/(m·K), 明显优于以多壁碳纳米管和氧化石墨烯为填料的复合材料。

应用于发热源和散热器之间的热界面材料是电子器件散热系统的关键部分。Khan 等^[26]利用高产

量的液相剥离法制备出石墨烯和多层石墨烯混合物的热界面材料, 加入环氧树脂固化后得到复合材料。这种混合物对基体纵向导热率具有显著加强作用, 当填量为 10vol% 时, 复合材料热导率达到 5.1 W/(m·K)。

3.2 BN/聚合物复合材料的制备

六方结构的 BN 的基面热导率在室温下高达 400 W/(m·K)^[27], 与 Cu 和 Ag 相近, 再加上其优异的电绝缘性能, BN 在下一代热管理材料中的应用前景巨大。

Zeng 等^[28]利用冰模板组装方法在环氧树脂中成功构建三维氮化硼纳米片(3D-BNNS)导热网络(如图 2 所示)。首先运用可控极性冷冻 BN 纳米片悬浮液的方法, 制备出 3D-BNNS 凝胶(结构如图 3 所示), 然后对凝胶烧结, 最后向形成的三维骨架中灌入环氧树脂并固化制备出复合材料。结果 3D-BNNS 复合材料的极性和对聚合物基体导热率极大提高, 并在 3D-BNNS 体积含量达到 9.29vol% 时, 平行于结冰方向的热导率达到 2.80 W/(m·K), 垂直于结冰方向的热导率达到 2.40 W/(m·K), 但相同填料

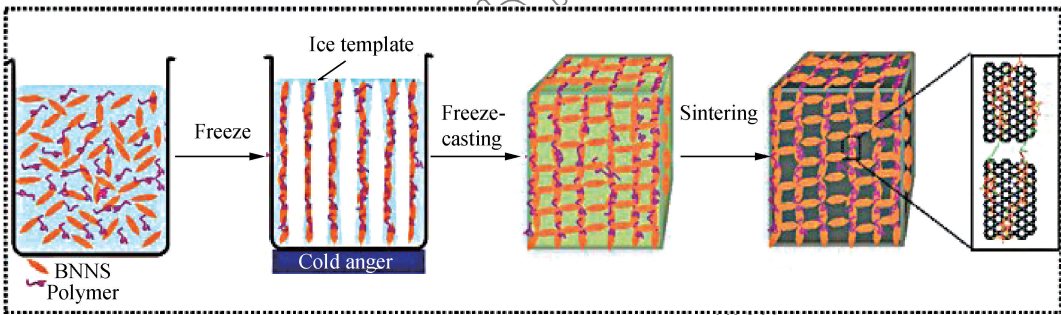


图 2 3D-BNNS 纳米片凝胶制备示意图^[28]

Fig. 2 Schematic diagram of the preparation of 3D-BNNS aerogels^[28]

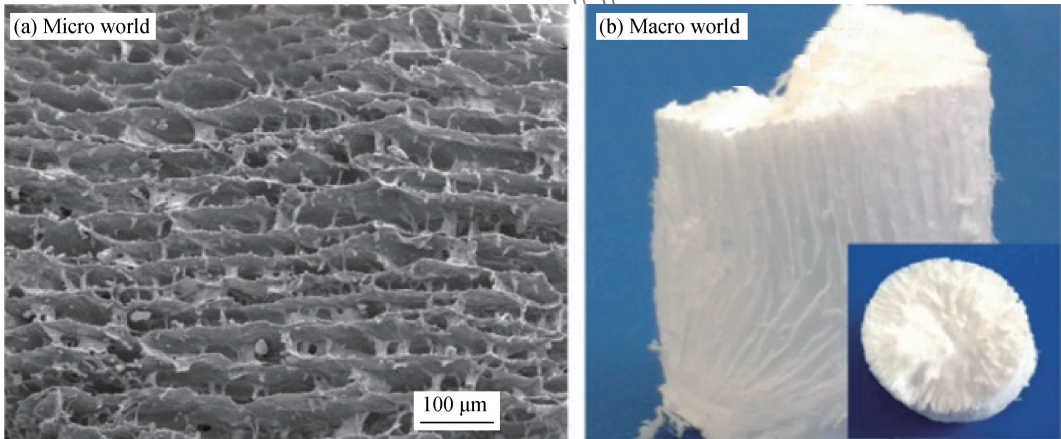


图 3 具有层状结构无支撑 3D-BNNS 凝胶的 SEM 图像(a)和实物图(b)^[28]

Fig. 3 SEM image in perpendicular direction (a) and photograph (b) of hierarchical structures for free-standing 3D-BNNS aerogel^[28]

含量下,无规则分散的 3D-BNNS 复合材料样品的热导率只有 1.13 W/(m·K)。这种制备方法为设计和制备高导热低填量聚合物基复合材料提供了一种新的可能。

Zhang 等^[29]采用先将氮化硼纳米片(BNNS)和 SEBS 溶剂混合,后将混合物与聚丙烯(PP)熔融混合制备出 BNNS/SEBS-PP 绝缘三相纳米复合材料,由于 BNNS 均匀分散在 SEBS 相中,复合材料显示出良好的导热性能,当 BNNS 含量仅为 2.91wt%时,热导率增加到 1.38 W/(m·K),同时复合材料还保持良好的柔韧性和高击穿电压。

Kim 等^[30]通过一种新颖的粒子黏附方法制备出一种聚苯硫醚(PPS)基导热复合材料,即在研磨后的粒状 PPS 颗粒上利用一层环氧树脂黏附 BN 导热填料,这种 BN 附在 PPS 颗粒表面结构被热压后转化成复合材料薄膜材料。当 BN 填量为 10vol%时,复合材料热导率达到 1.3 W/(m·K),由于形成互相连接的 BN 链作为热传导通路,导热性能相较于传统的熔融混合和颗粒混合方法有很大提升。

3.3 碳纳米管/聚合物复合材料制备

因为单个单壁碳纳米管(SWCNTs)具有超过 3 000 W/(m·K)的超高热导率^[31],而且多壁碳纳米管(MWCNTs)因其外壁的缺陷不会对内壁的热传导造成不利影响,所以碳纳米管在高导热低填量聚合物基复合材料中有很大的应用潜能^[32]。

为在 高分子基体中形成三维导热结构,Yuan 等^[33]运用一种简便的乳胶技术将 MWCNTs 黏附在微米级别的聚合物颗粒上,然后热压制成含有 MWCNTs 三维网络结构的聚合物基复合材料。结果显示,胆酸钠官能团 MWCNTs/尼龙 12(PA12)复合材料的热导率达到 16.9 W/(m·K),对应的

MWCNTs 填量仅为 1wt%时,复合材料热导率与 MWCNTs 含量关系如图 4 所示。

Datsyuk 等^[34]利用静电纺丝制备出高导热的碳纳米管/聚苯丙咪唑(CNTs/PBI)高分子纳米纤维复合材料,且当复合材料中 CNT 含量为 1.94wt%时,面内热导率快速上升到 18 W/(m·K)。

3.4 金属填料/聚合物复合材料制备

金属粒子填充聚合物不仅可以提升基体导热性能,还能提高其导电能力。目前在金属填料低填量领域主要采用金属纳米线,纳米线的超高纵横比和相互结合性能是获得三维导热网络的关键。

Wang 等^[35]通过一种表面修饰方法成功制备出分散性良好的单晶铜纳米线(如图 5 所示),此种铜纳米线平均直径大约 80 nm,长度从几十微米到几百微米。并将这种高纵横比纳米线用于聚合物基体填料。最终铜纳米线含量仅为 0.9vol%时,铜纳米线/聚丙烯酸酯复合材料的 热导率达到 2.46 W/(m·K),与基体相比热导率提高 1 350%。

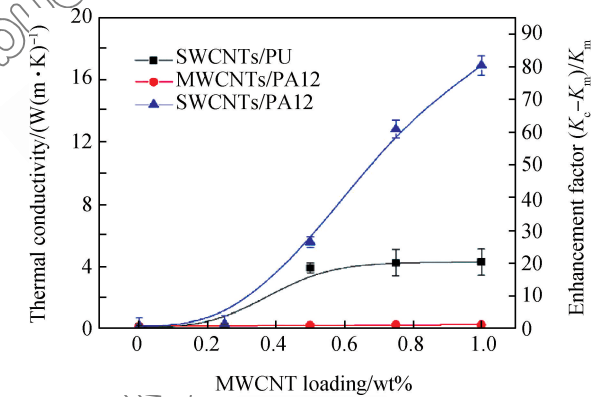


图 4 MWCNTs 质量分数与 MWCNTs/聚合物复合材料热导率关系^[33]

Fig. 4 Thermal conductivities of different composites with the MWCNTs loading range^[33]

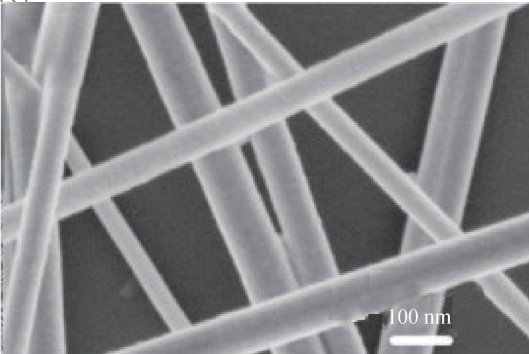
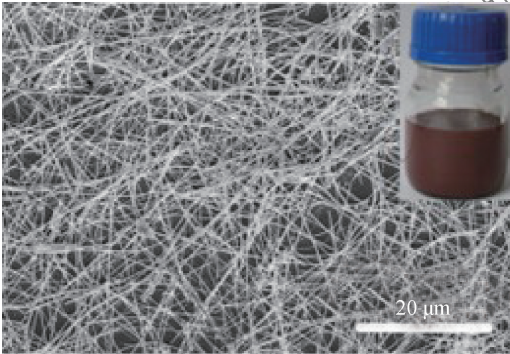


图 5 单晶铜纳米线 SEM 图像^[35]

Fig. 5 SEM images of CuNWs prepared^[35]

Balachander 等^[36]通过用油酰胺还原己烷溶剂中的氯金酸来制备金纳米线,并清洗后离心分离溶剂,然后与聚二甲基硅氧烷(PDMS)均匀混合,最终固化后制得金纳米线/PDMS 复合材料。由于高纵横比和优良延展性的金纳米线在聚合物基体中形成了网络结构,当复合材料中金纳米线含量仅为 3vol% 时,热导率为 5.0 W/(m·K),超出聚合物基体热导率的 30 倍,并且仍然保持较低的弹性模量和硬度。

4 结论与展望

目前在新的高导热低填量聚合物基复合材料研究领域中,绝大部分制备方法的目的是能够将各种新型高导热填料在基体内形成连续导热网络。根据填充型聚合物导热机制,聚合物基复合材料导热系数提高的关键是在基体内形成有效的导热网络,使复合材料中热量通过声子沿着导热通路传播,复合材料的导热性能才会快速加强。传统共混方法制备高导热聚合物基复合材料主要是通过增加填料含量来形成贯穿整个聚合物基体的导热网络,然而要达到在低填充量下形成导热网络就必须采取一定的物理化学方法使高导热填料在聚合物基体中预先形成导热网络。

但目前该领域还有很多不足之处,未来工作可着重于以下研究方向:在高导热低填量领域能够采用造价较低的传统无机非金属材料;目前相关公开文献报道的制备方法仅适合小批量制备,到实际工程应用还有很长距离,仍需不断改进或者研究更加简单稳定的制备方法。

参考文献:

- [1] MOORE A L, LI S. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. *Mater Today*, 2014, 17(4): 163-174.
- [2] KIM G H. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions [J]. *Nature Material*, 2014, 14(3): 295-300.
- [3] TANAKA T, KOZAKO M, OKAMOTO K. Toward high thermal conductivity nano micro epoxy composites with sufficient endurance voltage[J]. *Journal of International Council on Electrical Engineering*, 2014, 2(1): 90-98.
- [4] AKATSUKA M, TAKEZAWA Y. Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures[J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2003, 89(9): 2464-2467.
- [5] CHEN H, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications [J]. *Progress Polymer Science*, 2016, 59: 41-85.
- [6] HAN Z, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review [J]. *Progress Polymer Science*, 2011, 36(7): 914-944.
- [7] ZENG C, LU S, SONG L, et al. Enhanced thermal properties in a hybrid graphene-alumina filler for epoxy composites [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(45): 35773-35782.
- [8] KUSUNOSE T, YAGI T, FIROZ S H, et al. Fabrication of epoxy/silicon nitride nanowire composites and evaluation of their thermal conductivity [J]. *Journal Materials Chemistry A*, 2013, 1(10): 3440-3445.
- [9] ZHOU W, ZUO J, REN W. Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites [J]. *Composites Part A*, 2012, 43(4): 658-664.
- [10] SAMIMI F, BABAPOUR A, AZIZI M, et al. Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers [J]. *Energy*, 2016, 96: 355-361.
- [11] YUAN F Y, ZHANG H B, LI X, et al. Synergistic effect of boron nitride flakes and tetrapod-shaped ZnO whiskers on the thermal conductivity of electrically insulating phenol formaldehyde composites [J]. *Composites Part A*, 2018, 53(19): 137-144.
- [12] ANDRITSCH T, KOCHETOV R, GEBREKIRO S Y T, et al. Short term DC breakdown strength in epoxy based BN nano- and microcomposites [C]. *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, USA: West Lafayette, 2010: 1-4.
- [13] LIU Z, SHEN D, YU J, et al. Exceptionally high thermal and electrical conductivity of three-dimensional graphene-foam-based polymer composites [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(27): 22364-22369.
- [14] SHI Z, RADWAN M, KIRIHARA S, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with three-dimensional brushlike AlN nanowhiskers [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22): 224103-224104.
- [15] YUAN C, DUAN B, LI L, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(23): 13000-13006.
- [16] HU J, HUANG Y, YAO Y, et al. Polymer composite with improved thermal conductivity by constructing a hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of bN [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 13544-13553.
- [17] YU J, HUANG X, WU C, et al. Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties [J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 471-

- 480.
- [18] WARZOHA R J, FLEISCHER A S. Heat flow at nanoparticle interfaces[J]. *Nano Energy*, 2014, 6(10): 137-158.
 - [19] HUANG X, WANG S, ZHU M, et al. Thermally conductive, electrically insulating and melt-processable polystyrene/boron nitride nanocomposites prepared by in situ reversible addition fragmentation chain transfer polymerization[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(1): 015705.
 - [20] WU H, ROGALSKI M, KESSLER MR. Zirconiumtungstate/epoxy nanocomposites: Effect of nanoparticle morphology and negative thermal expansivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(19): 9478.
 - [21] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902-907.
 - [22] POP E, VARSHNEY V, ROY A K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications[J]. *2D Materials*, 2013, 37(12): 1273-1281.
 - [23] LIAN G, TUAN C C, LIL, et al. Vertically aligned and interconnected graphene networks for high thermal conductivity of epoxy composites with ultralow loading[J]. *Chemistry Materials*, 2016, 28(17): 6096-6104.
 - [24] YANG J, ZHANG E, LI X, et al. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage[J]. *Carbon*, 2016, 98: 50-57.
 - [25] SONG S H, PARK K H, KIM B H, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 732-737.
 - [26] SHAHIL K M, BALANDIN A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(2): 861-867.
 - [27] SICHEL E K, MILLER R E, ABRAHAMS M S, et al. Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride[J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1976, 13(10): 4607-4611.
 - [28] ZENG X, YAO Y, GONG Z, et al. Ice-templated assembly strategy to construct 3d boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement[J]. *Small*, 2015, 11(46): 6205-6213.
 - [29] ZHANG D L, ZHA J W, LI C Q, et al. High thermal conductivity and excellent electrical insulation performance in double-percolated three-phase polymer nanocomposites[J]. *Composite Science & Technology*, 2017, 144: 36-42.
 - [30] KIM K, KIM J. Core-shell structured BN/PPS composite film for high thermal conductivity with low filler concentration[J]. *Composites Science & Technology*, 2016, 134: 209-216.
 - [31] BERBER S, KWON Y K, TOMANEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613-4616.
 - [32] GULOTTY R, CASTELLINO M, JAGDALE P, et al. Effects of functionalization on thermal properties of single-wall and multi-wall carbon nanotube-polymer nanocomposites [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5114-5121.
 - [33] YUAN S, BAI J, CHUA C K, et al. Highly enhanced thermal conductivity of thermoplastic nanocomposites with a low mass fraction of MWCNTs by a facilitated latex approach[J]. *Composites Part A*, 2016, 90: 699-710.
 - [34] DATSYUK V, TROTSENKO S, REICH S. Carbon-nanotube-polymer nanofibers with high thermal conductivity[J]. *Carbon*, 2013, 52: 605-608.
 - [35] WANG S, CHENG Y, WANG R, et al. Highly thermal conductive copper nanowire composites with ultralow loading: Toward applications as thermal interface materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6481-6486.
 - [36] BALACHANDER N, SESHADRI I, MEHTA R J, et al. Nanowire-filled polymer composites with ultrahigh thermal conductivity[J]. *Applied Physical Letters*, 2013, 102(9): 093117.