

膨胀石墨-碳纤维/尼龙三元导热复合材料制备

史青, 彭勃, 朱爱萍*

(扬州大学 化学化工学院, 扬州 225002)

摘要: 以尼龙 6(PA6)为基体, 膨胀石墨(EG)和碳纤维(CF)作为导热填料, 采用熔融共混法制备了 EG/PA6、CF/PA6 和 CF-EG/PA6 导热复合材料。重点研究当固定导热填料(CF 和 EG)填充量为 40wt%时, CF 与 EG 不同的填充比例对 CF 与 EG 的接触方式及 CF-EG/PA6 复合材料的导热性和力学性能的影响。结果表明, 相比单一 CF 填充, EG 的加入有利于 CF-EG/PA6 复合材料热导率的增加; CF:EG 质量比是 25:15 时的 EG-CF/PA6 三元复合材料, 热导率可以达到 2.554 W/(m·K), 是 PA6 的 8 倍, 拉伸强度提高了 125.34%, 弯曲强度提高了 119.8%, 同时具有优异的耐热性。SEM 结果表明, 纤维状 CF 与蠕虫状 EG 片层在适当的填充比例下可以形成“面接触”的三维网络结构, 这种三维网络结构不仅显著增大 EG-CF/PA6 复合材料的热导率, 而且明显提高了其力学性能和耐热性能。为研制填充型导热高分子材料提供了一条新思路。

关键词: 尼龙 6; 膨胀石墨; 碳纤维; 热导率; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)03-0555-08

Preparation of expanded graphite-carbon fiber/nylon ternary thermally conductive composites

SHI Qing, PENG Bo, ZHU Aiping*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: With nylon 6 (PA6) as the matrix and carbon fiber (CF), expanded graphite (EG) as the thermal conductive filler, EG/PA6, CF/PA6 and CF-EG/PA6 thermal conductive composites were prepared by melt-mixing. Fixed the filling content of 40wt%, the effects of different ratios of CF to EG on the contact mode between CF and EG, and the thermal conductivity and mechanical properties of CF-EG/PA6 composites were studied. The results indicate that the addition of EG is beneficial to increase of the thermal conductivity of CF-EG/PA6 composites compared to single CF filling; When CF:EG mass ratio is 25:15, the thermal conductivity of CF-EG/PA6 composite reaches 2.554 W/(m·K), which is 7 times higher than that of PA6, the tensile strength is increased by 125.34%, the flexural strength is increased by 119.8%, and the heat resistance demonstrates excellent. The SEM results show that fibrous CF and worm-like EG can form a 3D network structure with “Terms contact” under the appropriate filling ratio. The 3D network structure not only significantly increases the thermal conductivity of CF-EG/PA6 composite, but also significantly improves the mechanical and thermal properties of the composite. It provides a new idea for the development of filled thermally conductive polymer materials.

Keywords: nylon 6; expanded graphite; carbon fiber; thermal conductivity; mechanical properties

随着科技的发展,金属材料在导热领域不再表现出明显的优势,如电器、电磁屏蔽领域中广泛使用的高散热界面材料、功率管、导热管等元器件、

LED 设备的外壳、底座等零件将向着功率更高、质轻等方向发展,与金属材料相比,导热高分子材料具有质轻、耐腐蚀和易加工等优点,但热导率低,

收稿日期: 2018-04-08; 录用日期: 2018-06-21; 网络出版时间: 2018-07-05 08:58

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180704.003>

基金项目: 江苏省高校重点项目(14 KJA430006)

通讯作者: 朱爱萍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子及其微纳复合材料 E-mail: apzhu@yzu.edu.cn

引用格式: 史青, 彭勃, 朱爱萍. 膨胀石墨-碳纤维/尼龙三元导热复合材料制备[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 555-562.

SHI Qing, PENG Bo, ZHU Aiping. Preparation of expanded graphite-carbon fiber/nylon ternary thermally conductive composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 555-562 (in Chinese).

只有 0.2 W/(m·K) 左右^[1-5]，限制了其在工业设备中的应用。导热塑料可望应用于导热管，如地暖管道中，导热管常应用于较高的温度环境中，因此，作为塑料基体需要具备一定的力学性能和耐热性能。而尼龙 6(PA6)是结晶型高分子材料，力学性能较好，熔融温度为 210℃，且相比于力学性能较好的尼龙 66(PA66)、聚碳酸酯(PC)、聚氧化二甲苯(PPO)等，PA6 的价格有明显优势，因此本文采用 PA6 作为基体。

目前提高高分子材料导热性能最简单有效的方式是对现有材料进行填充复合改性，树脂基导热复合材料应用前景广阔^[6-9]。目前广泛适用的导热理论是导热通路理论，导热填料之间相互接触，在热流方向上最大限度地形成导热网络是提高导热系数的关键，因此现有对导热复合材料的报道主要是依靠大量填充导热填料来提高复合材料的热导率，但是大量填充会导致复合材料力学性能明显降低，限制了树脂基导热复合材料的应用^[10-12]。Wang 等^[13]研究发现膨胀石墨(EG)具有多孔松散结构，密度低，有利于提高树脂基复合材料的热导率，填充量从 0 提高到 4.5wt%时，复合材料的热导率能提高 3.4 倍，但未给出力学性能相关数据；Li 等^[14]在使用 Mg(OH)₂、Al₂O₃ 和鳞片石墨复配导热填料的基础上再填充碳纤维(CF)改善复合材料的力学性能，结果表明：随着 CF 含量的增大，复合材料的强度、模量也都增大，热导率得到提高。本文采用 EG 和 CF 复合填充，制备 CF-EG/PA6 三元导热复合材料，提高复合材料导热性的同时改善其力学性能，主要研究 CF 与 EG 两种不同形貌填充料的配比对在复合材料内部形成导热网络的影响，以及导热网络对 CF-EG/PA6 复合材料导热性和力学性能的影响。

1 实验材料方法

1.1 原材料

尼龙 6(PA6)，1013B，熔点为 215~225℃，密度为 1.14 g/cm³，日本宇部公司；膨胀石墨(EG)，YH100，150 μm(100 目)，膨胀率为 500 mL/g，青岛岩海碳材料有限公司；碳纤维(CF)，平均直径为 12 μm，长径比为 250，江苏恒神纤维材料股份有限公司。

1.2 复合材料制备

将 PA6 颗粒在 60℃ 下预先真空干燥 24 h，

EG、CF 在 60℃ 下预先真空干燥至少 4 h，按照表 1 配方在 HAAKE 转矩流变仪中共混制备样品，在转子转速为 30 r/min，250℃ 下共混，时间为 10 min，得到 PA6 基导热复合材料。

表 1 碳纤维-膨胀石墨/尼龙 6(CF-EG/PA6)导热复合材料配方

Table 1 Formula of carbon fiber-expanded graphite/nylon 6 (CF-EG/PA6) thermal conductive composites

Materials	PA6/wt%	CF/wt%	EG/wt%
Pure PA6	100	0	0
CF10/PA6	90	10	0
CF20/PA6	80	20	0
CF30/PA6	70	30	0
CF40/PA6	60	40	0
EG5/PA6	95	0	5
EG10/PA6	90	0	10
EG15/PA6	85	0	15
EG20/PA6	80	0	20
CF35-EG5/PA6	60	35	5
CF30-EG10/PA6	60	30	10
CF25-EG15/PA6	60	25	15
CF20-EG20/PA6	60	20	20

1.3 测试及表征

将预先干燥后的复合材料于 250℃、10 MPa 条件下模压成型 10 min，保压冷却得到规格为 10 cm×10 cm×0.1 cm 片材，并使用上海精密科学仪器有限公司 ZC36 型高阻计于室温测量复合材料的体积电阻率，平行测试 3~5 组；将模压成型制得的材料用液氮冷冻淬断，样品取出干燥后喷金，使用德国 ZEISS 公司的 SUPRA55-4828 型扫描电子显微镜观察断面形貌；使用美国 Thermo 公司 MiniJet II 型微量注射成型仪注射哑铃型样条和弯曲性能测试样条，规格分别为 32 mm×4 mm×2 mm 和 80 mm×10 mm×4 mm；使用美国 Instron 有限公司生产的 3367 型万能电子拉力机，按照 GB/T 1040—1992^[15]以 50 mm/min 的拉伸速率测试拉伸性能，平行测量 5 组，按照 GB/T 9341—2000^[16]以 5 mm/min 的下压速率测试弯曲性能，平行测试 5 组；将试样制成 25 mm×25 mm×5 mm 的块状，选用直径为 3.189 mm 的探头，采用瑞典 HOT DISK 有限公司生产的基于瞬态平面热源法的 2500-OT 导热分析仪测量复合材料的体积导热系数^[17-18]，平行测量 4 组；将规格 80 mm×10 mm×4 mm 的试样按照 GB/T 1634.1—2004^[19]使用长春市智能仪器设备有限公司的 WKW-300 热

变形维卡温度测定仪进行热变形温度测定, 试验的弯曲应力为 1.8 MPa, 标准挠度为 0.34 mm。

2 结果与讨论

2.1 填料种类及含量对 CF-EG/PA6 微观形貌的影响

EG 和 CF 的形貌 SEM 图像如图 1 所示。图 2 是不同 CF : EG 质量比的 CF-EG/PA6 复合材料的淬断表面 SEM 图像。从图 2(a)和图 2(b)可看出, CF35-EG5/PA6 和 CF30-EG10/PA6 导热复合材料的 CF 相对填充量较大, 拔出的 CF 表面也较光滑, 并且 CF 周围有较多树脂, 此时两种导热填料不能形成有效的接触(如图 2(a')和图 2(b')所示); 从图 2(c)可看出, CF25-EG15/PA6 复合材料中的 CF 受力拔出后 EG 片层和树脂将 CF 覆盖, 其中多为 EG 片层, 如图 2(c')所示, EG 片层包裹在 CF 表面, CF 与 EG 片层能够相互搭接, 并且可以看出 CF 表面的 EG 片层相互堆叠, 有利于形成“额外的热传导路径”^[20]; 由图 2(d)可看出, CF20-EG20/PA6 复合材料的 CF 上有 EG 片层和树脂附着, 但仍存在部分 CF 表面附着量较少, CF 表面较光滑(如图 2(d')所示), 呈现 EG 片层的不均匀附着状态, CF 与 EG 片层和树脂基体的界面结合力不高^[21]。

2.2 填料种类及含量对 CF-EG/PA6 导热性的影响

图 3 是 EG、CF 单一填充及复合填充对复合材料热导率的影响。PA6 的导热系数仅为 0.2853 W/(m·K), 从图 3(a)可以看出, 当单一填充 0wt%~40wt%CF 时 CF/PA6 复合材料的导热系数仅从 0.2854 W/(m·K)提高到 0.702 W/(m·K), 是 PA6 的 2.5 倍, 结果表明, 填充纤维状碳材的填

充量对复合材料热导率的影响不显著, 即使填充量达到其接触浓度^[22]; 而当单一填充 EG 时, 填充量从 0wt%增加到 20wt%, EG/PA6 复合材料的热导率从 0.2853 W/(m·K)增加到 2.972 W/(m·K), 是纯 PA6 的 10.4 倍(图 3(a)), 可见 EG 片层有利于形成导热网络。固定导热填充量为 40wt%时, 改变 CF 与 EG 填充比例, 如图 3(a)所示, 相比单一填充 CF, EG 的加入有利于复合材料热导率的增加。EG15 的热导率为 1.834 W/(m·K), CF40 的热导率为 0.702 W/(m·K), 但当 CF : EG 质量比为 25 : 15 时, CF-EG/PA6 复合材料热导率就可以达到 2.554 W/(m·K), 是 PA6 的 8 倍, 这个结果说明, 不同形貌的 CF 与 EG 组合可显著影响复合材料的导热系数, 这是由于不同形貌的 EG 与 CF, 在一定的填充比例范围可以形成三维导热网络(图 2), 从而有效提高导热性能。在 CF-EG/PA6 导热复合材料中 CF 与 EG 的组合方式有三种: 点接触、线接触和面接触^[23](在图 2 中分别用 α 、 β 、 γ 标出), 结合 SEM 图像中导热填料在基体中分布结果分析及导热结果, 图 4 为两种导热填料 CF : EG 不同质量比的 CF-EG/PA6 复合材料组织形态。可以看出, CF35-EG5/PA6 与 CF30-EG10/PA6 复合材料中 CF 与 EG 片层多形成点接触和线接触, CF20-EG20/PA6 复合材料中 CF 与 EG 片层多形成点接触, CF25-EG15/PA6 复合材料中 CF 与 EG 片层多形成面接触, 即 EG 片层包裹在 CF 表面, 不同的接触方式会导致不同的接触热阻。CF 与 EG 之间形成面接触, 使接触间隙小, 有效减小了界面热阻, 提高复合材料热导率。因此, 由实验结果可以得出, 纤维状的 CF 与 EG 片层在一定的相对比例填充条件下可以形成“面接触”方式的三维导热网络, 从而有效提高 CF-EG/PA6

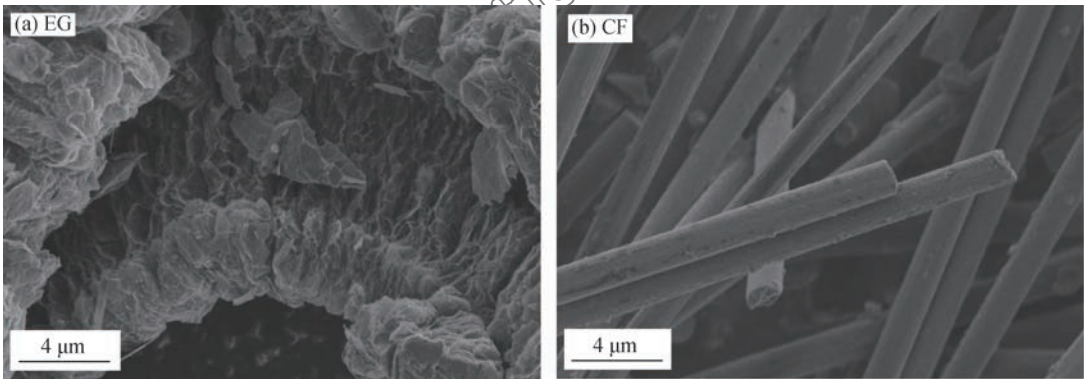
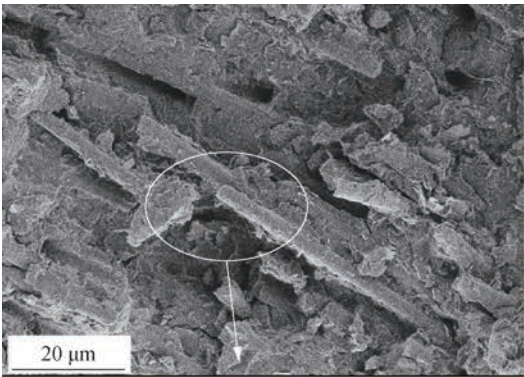
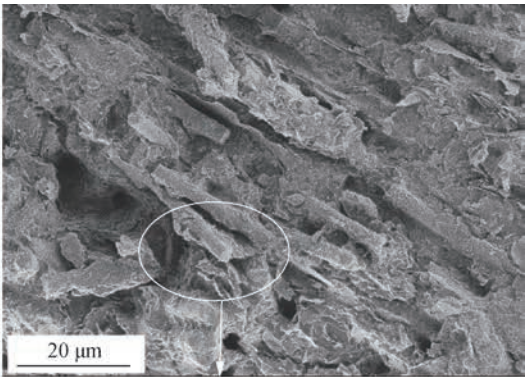


图 1 蠕虫状 EG 和纤维状 CF 的 SEM 图像

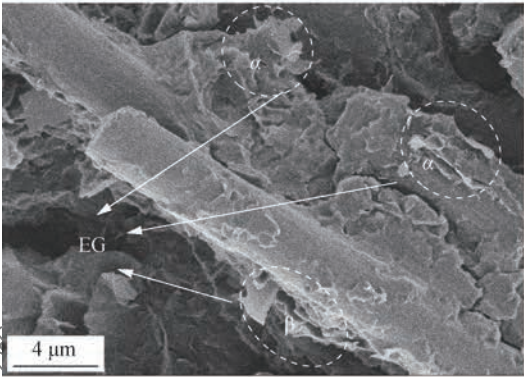
Fig. 1 SEM images of EG and CF



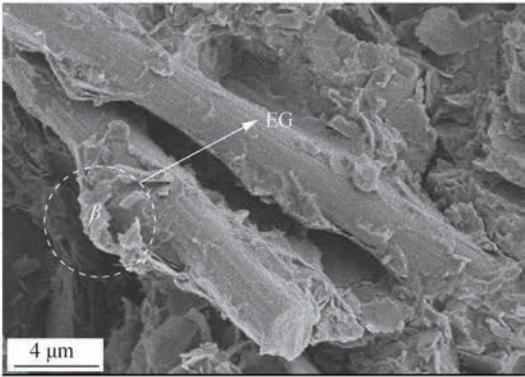
(a) CF35-EG5/PA6



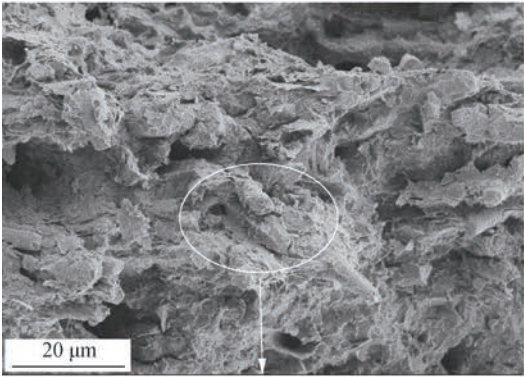
(b) CF30-EG10/PA6



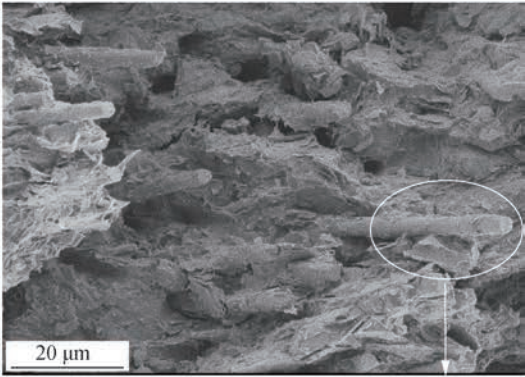
(a') CF35-EG5/PA6



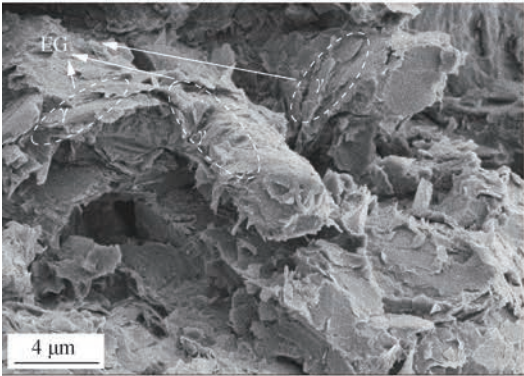
(b') CF30-EG10/PA6



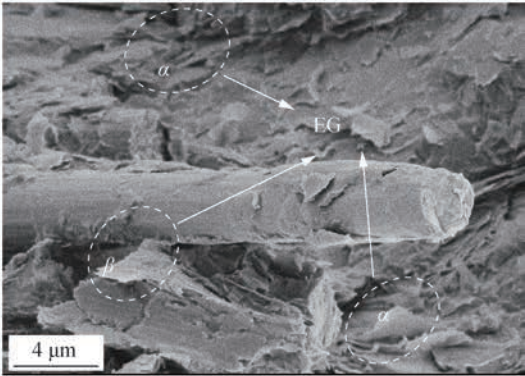
(c) CF25-EG15/PA6



(d) CF20-EG20/PA6



(c') CF25-EG15/PA6



(d') CF20-EG20/PA6

图 2 CF : EG 不同质量比时 CF-EG/PA6 复合材料淬断面 SEM 图像

Fig. 2 Quenched surface SEM images of CF-EG/PA6 composites with different mass ratio CF : EG

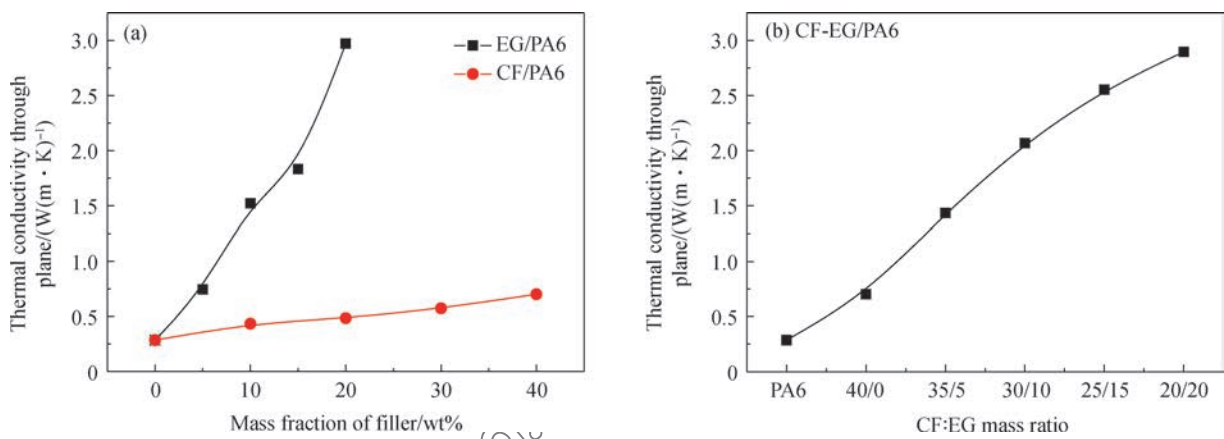


图3 CF/PA6 和 EG/PA6 及 CF-EG/PA6 复合材料垂直导热系数变化

Fig. 3 Thermal conductivity through plane of CF/PA6 and EG/PA6 and CF-EG/PA6 composites

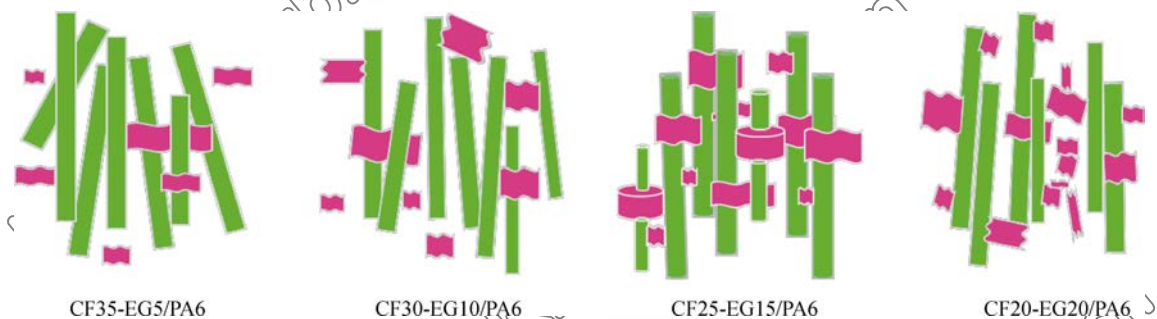


图4 CF:EG 不同质量比时的 CF-EG/PA6 复合材料导热网络示意图(棒状—CF; 片状—EG)

Fig. 4 Thermal conductive networks schematic diagram of CF-EG/PA6 composite with different mass ratio CF:EG (Bars—CF; Flakes—EG)

复合材料的导热性能。

2.3 填料种类及含量对 CF-EG/PA6 力学性能的影响

图 5(a)~5(c)是填料种类及含量对 CF/PA6、EG/PA6、CF-EG/PA6 导热复合材料拉伸性能的影响。由图 5(a)可以看出,随着 CF 的填充量从 0 增加到 40wt%, CF/PA6 复合材料拉伸强度从 70.24 MPa 逐渐增大到 206.88 MPa,提高了 194.5%,拉伸模量从 1.71 GPa 增大到 12.3 GPa,提高了 6 倍;CF 具有高强度高模量,呈纤维状,且与基底形成良好的界面,改善了 CF/PA6 复合材料的拉伸性能。从图 5(b)可以看出,EG 填充量在 5wt%时,EG/PA6 复合材料拉伸强度有小幅提高,达到 70.55 MPa,但总体呈下降趋势,当 EG 的填充量增加到 20wt%,拉伸强度降低到 42.58 MPa,降低了 39.4%,拉伸模量从 1.71 GPa 增大到 3.4 GPa,提高了近 1 倍;这是由于在 EG 含量较低时,基体仍然承担大部分载荷,随着填充量上升增大,EG 与

基体相容性较差,界面结合力弱,因此材料内部产生较多缺陷,材料受力时这些缺陷就会产生微裂纹^[23-24],致使 EG/PA6 复合材料拉伸强度下降,同样,EG 具有高模量,复合材料弯曲模量升高。固定两种导热填充量为 40wt%,当 CF 填充量到 40wt%时不再增加 CF,逐步降低 CF 量,增加 EG 量,EG 填充量的增加使 CF-EG/PA6 复合材料的拉伸性能降低,但从图 5(c)可以看出,CF25-EG15/PA6 复合材料的拉伸性能升高,拉伸强度可达到 158.28 MPa,相较于 PA6 提高了 125.34%,拉伸模量达 11.1 GPa。这个结果说明,不同形貌导热填料的相对含量对 CF-EG/PA6 复合材料的拉伸性能影响很大。如 CF35-EG5/PA6 和 CF30-EG10/PA6 复合材料中 CF 相对填充量高,两种填充材料呈现无序组织,CF20-EG20/PA6 复合材料中 EG 相对填充量高,影响 CF 在基体中的均匀分散和复合材料间界面结合力^[23],导致 CF-EG/PA6 复合材料中这三种组合的拉伸性能较差。

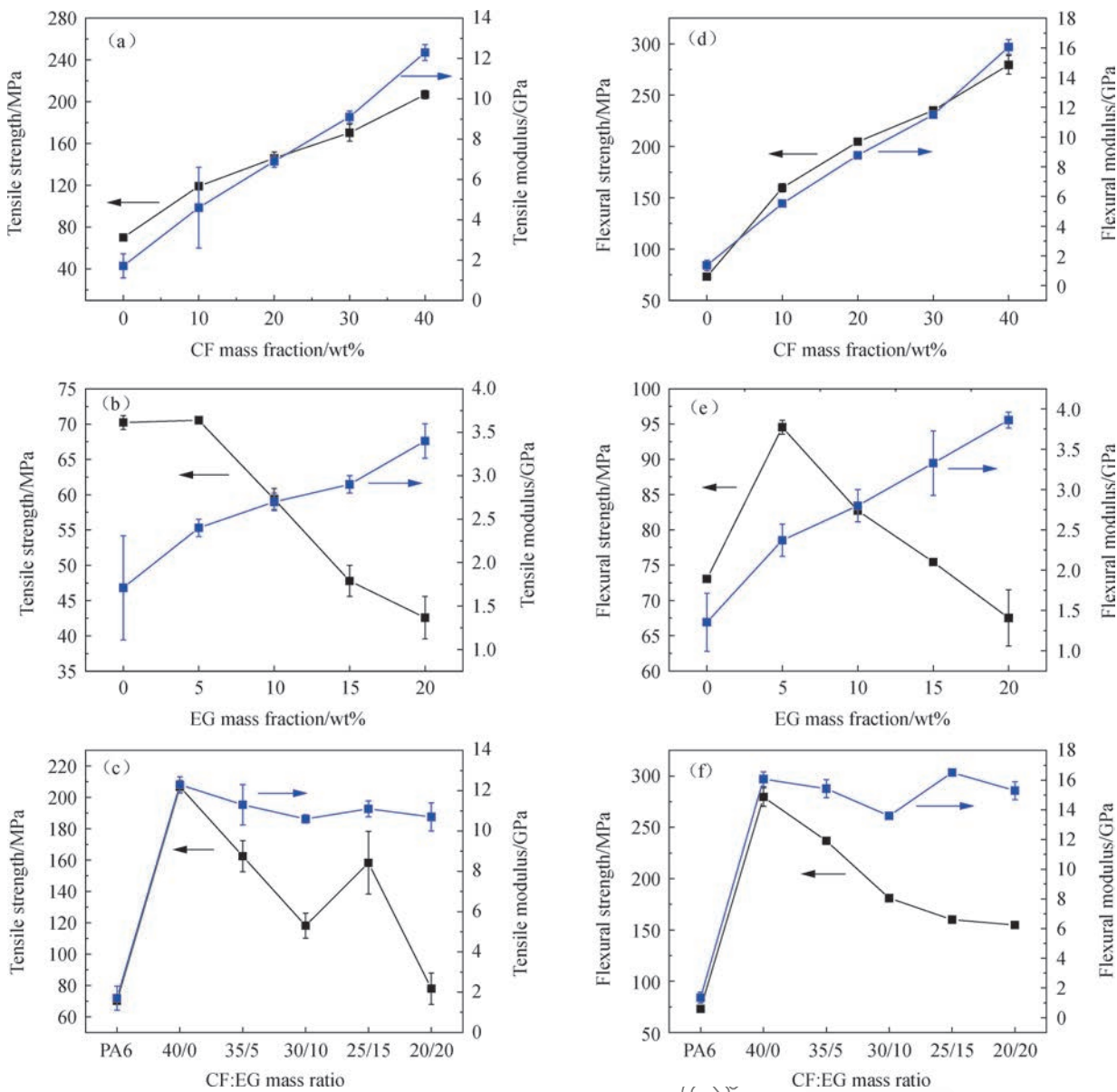


图 5 填料种类及含量对 PA6 基导热复合材料拉伸性能 ((a)~(c)) 和弯曲性能 ((d)~(f)) 的影响
Fig. 5 Influence of filler type and content on tensile properties ((a)~(c)) and flexural properties ((d)~(f)) of PA6 thermal conductive composites

图 5(d)~5(f) 是填料种类及含量对 CF/PA6、EG/PA6 和 CF-EG/PA6 导热复合材料弯曲性能的影响。由图 5(d) 可以看出, 随着 CF 的填充量从 0 增加到 40wt%, CF/PA6 复合材料弯曲强度从 73.04 MPa 逐渐增大到 279.54 MPa, 提高了 282.7%, 弯曲模量从 1.355 GPa 增大到 16.066 GPa, 提高了 10 多倍。由图 5(e) 可见, 随着 EG 填充量的增多, EG/PA6 复合材料的弯曲强度呈先上升后下降的趋势, 总体趋势与拉伸强度相似, EG 具有片层结构, 受力时层与层之间容易发生滑移, 且石墨属于脆性相, 不能起到阻止裂纹扩展的作用^[24-25], 填料含量

过多时弯曲强度下降。CF-EG/PA6 复合材料中随着 EG 量的增多弯曲强度呈下降趋势, CF25-EG15/PA6 的弯曲模量最高, 达 16.505 GPa, 弯曲强度相较于 PA6 提高了 119.8%, 如图 5(f) 所示。这个结果同样说明不同形貌导热填料的相对含量对 CF-EG/PA6 复合材料的弯曲性能影响很大。

2.4 填料种类及含量对 PA6 基复合材料耐热性的影响

热变形温度是衡量高分子材料耐热性的物理参数。对于导热复合材料而言, 有时需要长期处于较高温度的环境中, 因此需要保证元器件工作的稳定

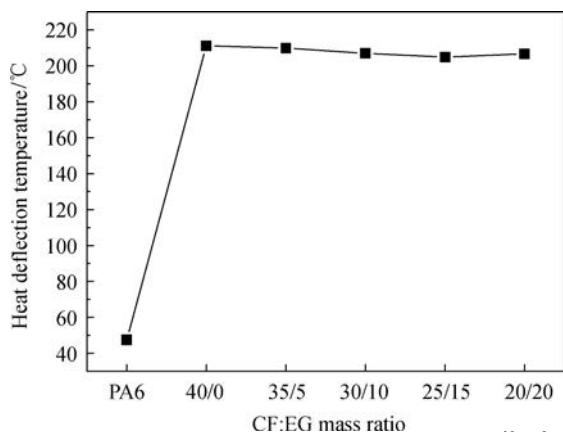


图6 CF-EG/PA6 复合材料热变形温度变化
Fig. 6 Heat deflection temperature of
CF-EG/PA6 composites

性^[26]。图6是CF-EG/PA6复合材料热变形温度变化。可以看出,PA6的热变形温度仅为47.5℃,填料填充量达到40wt%后,CF-EG/PA6导热复合材料的热变形温度均高于200℃,耐热性得到明显提高。

3 结 论

(1) 单一填充40wt%碳纤维(CF)的CF/尼龙6(PA6)复合材料的热导率仅为PA6的2.5倍,但力学性能相比PA6明显提高;填充20wt%单一膨胀石墨(EG)的EG/PA6复合材料的热导率较PA6提高了10.4倍,但力学性能相比PA6明显降低;

(2) 同时填充CF与EG的CF-EG/PA6(CF:EG质量比为25:15)三元复合材料,较PA6拉伸强度提高了125.34%,弯曲强度提高了119.8%,热变形温度可达204.9℃,热导率可以达到2.554 W/(m·K),是PA6热导率的8倍,CF和EG两种不同形貌的导热填充材料可以形成“面接触”的三维结构,形成有效的导热网络。这种导热网络的形成,有利于提高CF-EG/PA6复合材料的热力学性能。

参考文献:

[1] 周文英. 高导热绝缘高分子复合材料研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007.
ZHOU W Y. High thermal conductivity and electrical insulation polymeric composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007 (in Chinese).
[2] HAN Z, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(7): 914-944.

[3] ZHOU Y, WANG H, WANG L, et al. Fabrication and characterization of aluminum nitride polymer matrix composites with high thermal conductivity and low dielectric constant for electronic packaging[J]. Materials Science & Engineering B, 2012, 177(11): 892-896.
[4] BOTELHO E C, FIGIEL L, REZENDE M C, et al. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites[J]. Composites Science & Technology, 2003, 63(13): 1843-1855.
[5] KIM G H. High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 295-300.
[6] 刘彦波, 苏朋超, 王志谦, 等. 填充型导热高分子研究进展[J]. 河南化工, 2014, 31(3): 21-24.
LIU Y B, SU P C, WANG Z Q, et al. Research progress of filled type thermal conductive polymer[J]. Henan Chemical Industry, 2014, 31(3): 21-24 (in Chinese)
[7] KARSII N G, AYTAÇ A. Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. Composites Part B, 2013, 51(51): 270-275.
[8] 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 Y M, YU J H, CAO Y, 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).
[9] DANES F, GARNIER B, DUPUIS S. Predicting, measuring, and tailoring the transverse thermal conductivity of composites from polymer matrix and metal filler[J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(3): 771-784.
[10] ZHOU S, XU J, YANG Q H, et al. Experiments and modeling of thermal conductivity of flake graphite/polymer composites affected by adding carbon-based nano-fillers[J]. Carbon, 2013, 57: 452-459.
[11] 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.
[12] ZHANG J, DU Z, ZOU W, et al. MgO nanoparticles-decorated carbon fibers hybrid for improving thermal conductive and electrical insulating properties of Nylon 6 composite[J]. Composites Science & Technology, 2017, 148: 1-8.
[13] WANG Z, QI R, WANG J, et al. Thermal conductivity improvement of epoxy composite filled with expanded graphite[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 13541-13546.
[14] LI M, WAN Y, GAO Z, et al. Preparation and properties of polyamide 6 thermal conductive composites reinforced with fibers[J]. Materials & Design, 2013, 51(5): 257-261.
[15] 中国石油和化学工业协会. 塑料拉伸性能试验方法: GB/T

- 1040—1992 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.
- China Petroleum and Chemical Industry Association. Plastics; Determination of tensile properties: GB/T 1040—1992 [S]. Beijing: China Standards Press, 1992 (in Chinese).
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 塑料弯曲性能试验方法: GB/T 9341—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Plastics; Determination of flexural properties: GB/T 9341—2000 [S]. Beijing: China Standards Press, 2000 (in Chinese).
- [17] YE J N, KIM H S, KU B C, et al. Thermal conductivity of polymer composites with geometric characteristics of carbon allotropes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18 (7): 1127-1132.
- [18] BOHAC V, GUSTAVSSON M K, KUBICAR L, et al. Parameter estimations for measurements of thermal transport properties with the hot disk thermal constants analyzer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71(6): 2452-2455.
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 负荷变形温度的测定 第1部分: 通用试验方法: GB/T 1634.1—2004 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics; Determination of temperature of deflection under load Part 1: General test method: GB/T 1634.1—2004 [S]. Beijing: China Standards Press, 2004 (in Chinese).
- [20] AKIN D, KASGOZ A, DURMUS A. Quantifying micro-structure, electrical and mechanical properties of carbon fiber and expanded graphite filled cyclic olefin copolymer composites [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2014, 60(3): 44-51.
- [21] 张照. 碳纤维织物增强聚醚醚酮基(CFF/PEEK)航空复合材料的制备及其界面改性 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- ZHANG Z. Preparation and interface modifications for carbon fiber fabrics reinforced polyetheretherketone (CFF/PEEK) aeronautical composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2017 (in Chinese).
- [22] AGARI Y, UNO T. Estimation on thermal conductivities of filled polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 32(7): 5705-5712.
- [23] TIAN B, YANG W, LUO L, et al. Synergistic enhancement of thermal conductivity for expanded graphite and carbon fiber in paraffin/EVA form-stable phase change materials [J]. *Solar Energy*, 2016, 127: 48-55.
- [24] 胡新利, 陆佳琦, 罗宇, 等. 尼龙 12 导热导电复合材料的制备与性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(5): 9-12.
- HU X L, LU J Q, LUO Y, et al. Preparation and properties of nylon 12 thermally and electrically conductive composites [J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(5): 9-12 (in Chinese).
- [25] 张雁楠, 杨旖莎, 李笃信, 等. 石墨改性 PA46 导热复合材料的性能 [J]. *塑料*, 2014, 43(1): 67-70.
- ZHANG Y N, YANG Y S, LI D X, et al. Properties of thermally conductive nylon 46 filled with graphite [J]. *Plastics*, 2014, 43(1): 67-70 (in Chinese).
- [26] ALAN S. The essential roles of impact and HDT/Vicat testing in a compounder's laboratory [J]. *Plastics Additives & Compounding*, 2002, 4(5): 16-20.