

聚偏氟乙烯基复合材料导热性能的研究进展

李坤鹏 焦文玲 何丽萍 白俊垒 屈怡婷 张骁骅 丁彬

Research progress on thermal conductivity of polyvinylidene fluoride composites

LI Kunpeng, JIAO Wenling, HE Liping, BAI Junlei, QU Yiting, ZHANG Xiaohua, DING Bin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯复合材料介电性能

Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based on interface structures
复合材料学报. 2020, 37(9): 2137–2143 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.001>

聚偏氟乙烯基复合材料的制备及介电性能

Dielectric properties and preparation of microcapacitor of polyvinylidene fluoride matrix composite
复合材料学报. 2021, 38(5): 1426–1434 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.006>

聚偏氟乙烯及其共聚物基压电复合材料的研究进展

Research progress of polyvinylidene fluoride and its copolymer piezoelectric composites
复合材料学报. 2021, 38(4): 997–1019 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201210.004>

Fe_3O_4 -碳纳米管/聚偏氟乙烯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of Fe_3O_4 -carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride composite
复合材料学报. 2018, 35(12): 3247–3252 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180705.004>

高储能陶瓷/聚偏氟乙烯复合电介质的研究进展

Research progress of high-energy-density ceramic/poly(vinylidene fluoride) composite dielectrics
复合材料学报. 2021, 38(7): 2107–2122 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.002>

ZrO_2 /聚偏氟乙烯复合材料介电性能及松弛行为

Dielectric properties and relaxation behavior of ZrO_2 /polyvinylidene fluoride composites
复合材料学报. 2019, 36(9): 2051–2058 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181218.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

聚偏氟乙烯基复合材料导热性能的研究进展



分享本文

李坤鹏¹, 焦文玲^{*1}, 何丽萍¹, 白俊奎¹, 屈怡婷¹, 张骁骅², 丁彬²

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织科技创新中心, 上海 201620)

摘要: 导热复合材料在电子封装、电机材料、电池及换热设备等领域具有广泛的应用价值。聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有优异的电气性能、良好的机械强度和耐高温性能, 是应用于电子电器、航空航天等行业的理想材料之一, 但较低的热导率制约其进一步发展, 亟待开发 PVDF 基高导热复合材料。其制备的关键在于如何选择高导热填料、设计导热通路及调控界面热阻。本文在聚合物基导热复合材料的机制、模型、方程及数值模拟等理论知识的基础上, 结合 PVDF 自身晶体结构, 介绍目前 PVDF 基导热复合材料热导率的发展水平, 各种填料及制备工艺对其热导率的不同影响程度等内容, 从复合策略、网络结构、界面结合等角度综述了高导热 PVDF 复合材料的最新研究进展。此外, 对其未来发展也进行了展望。

关键词: 聚偏氟乙烯; 复合材料; 导热填料; 导热通路; 界面结构

中图分类号: TB332; TQ317.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)01-0016-22

Research progress on thermal conductivity of polyvinylidene fluoride composites

LI Kunpeng¹, JIAO Wenling^{*1}, HE Liping¹, BAI Junlei¹, QU Yiting¹, ZHANG Xiaohua², DING Bin²

(1. College of Textile, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Thermal conductive composites have a wide range of applications in the fields of electronic packaging, motor materials, batteries and heat exchange equipment. Polyvinylidene fluoride (PVDF) has excellent electrical properties, good mechanical strength and high temperature resistance. It is one of the ideal materials for applications in electronics, aerospace and other industries. However, the low thermal conductivity restricts its further development. It is urgent to develop PVDF-based high thermal conductivity composites. The key to its preparation is how to select high thermal conductivity fillers, design thermal conduction pathways, and regulate interface thermal resistance. Based on the theoretical knowledge of the mechanism, model, equation and numerical simulation of polymer-based thermal conductive composites, combined with the crystal structure of PVDF, this paper introduces the current development level of thermal conductivity of PVDF-based thermal conductive composites, and the different effects of various fillers and preparation processes on their thermal conductivity. The latest research progress of high thermal conductivity PVDF composites is reviewed from the perspectives of composite strategy, network structure and interface bonding. In addition, its future development is also prospected.

Keywords: polyvinylidene fluoride; composite materials; thermal conductive filler; heat conduction pathway; interface structure

随着新型工业技术的快速发展, 导热复合材料新的要求, 以满足日益复杂的应用场景。根据材料得到更加广泛的应用, 并对其综合性能提出了新的要求, 导热复合材料可分 4 种: 金属基复合

收稿日期: 2023-05-11; 修回日期: 2023-07-11; 录用日期: 2023-07-25; 网络首发时间: 2023-08-14 12:37:27

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230814.002>

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2232021G-01); 上海市青年科技英才扬帆计划 (21YF1400900); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (52103280); 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划”项目 (21CGA39) The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2232021G-01); Shanghai Sailing Program (21YF1400900); National Natural Science Foundation of China (NSFC) Young Scientists Fund Project (52103280); The Chengguang Program of Shanghai Education Development Foundation and Shanghai Municipal Education Commission (21CGA39)

通信作者: 焦文玲, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为功能化纤维材料在能源环境领域应用研究 E-mail: wenlingjiao@dhu.edu.cn

引用格式: 李坤鹏, 焦文玲, 何丽萍, 等. 聚偏氟乙烯基复合材料导热性能的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 16-37.

LI Kunpeng, JIAO Wenling, HE Liping, et al. Research progress on thermal conductivity of polyvinylidene fluoride composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 16-37(in Chinese).

材料^[1-2]、陶瓷基复合材料^[3-4]、碳基复合材料^[5-6]和聚合物基复合材料^[7-8]。其中，聚合物基复合材料因其轻质、高韧性、易成型、耐腐蚀等优点，在航空航天、电子电器、汽车制造等领域具有广泛的应用前景^[9]。

聚合物基复合材料的热传导机制主要包括导热路径理论、导热阈渗理论和热弹性系数理论^[10-13]。导热路径理论是最被广泛接受的导热机制，即导热填料与聚合物基体内部接触形成路径，热量沿路径或较低热阻的网络传递。随着填料含量增加，“海岛”体系发生改变，填料相互接触形成路径或网络，热量易沿路径或低热阻网络传递^[14]。导热阈渗理论仍存在争议，由于面对高填充量的聚合物基复合材料时，其热导率几乎不会突然变化。原因在于填料的热导率值仅为基体的 10 至 10³ 倍，其次作为主要的热能载体的声子在传热过程中没有隧穿效应。不过对于少数热导率极高的填料，研究表明确实存在阈渗现象^[15]。对于热弹性系数理论，热导率的变化与弹性力学中的弹性系数和模量相似。导热系数被视为声子传播中的热弹性系数，取决于复合材料的宏观性能。高热导率的复合材料具有较大的热弹性系数，即更高的热传导效率^[16]。

近年来，科技工作者们对聚合物基复合材料的导热过程建立了大量的数理方程和模型体系。现有的模型有 Maxwell-Eucken 模型^[17]、有效介质理论模型^[18]、Hatta 模型^[19]等，这些导热理论模型主要适用于填料添加量低的复合材料，能在一定程度上合理预测复合材料体系的热导率。对于高填充量的复合材料，模拟估计的计算值与实际值存在的偏差更显著。近年来随着计算机技术的发展，数值模拟计算取得了重大进展。数值计算常用方法包括有限元法、有限差分法及分子动力学模拟等，在聚合物基复合材料热传导方面得到广泛的应用，为预测其导热性能提供新的方法和技术。

目前，最常用的聚合物基体包括聚乙烯(PE)^[20-21]、聚丙烯(PP)^[22-23]、聚氯乙烯(PVC)^[24-25]、尼龙(PA)^[26]和聚偏氟乙烯(PVDF)^[27]等，如图 1 所示^[28]。其中，PVDF 因其优良的化学稳定性、较高的介电常数及独特的结晶行为，引起了科研工作者的广泛关注。

PVDF 是一种热塑型聚合物，其长链大分子是由重复单元—CH₂—CF₂—构成。基于 PVDF 分子

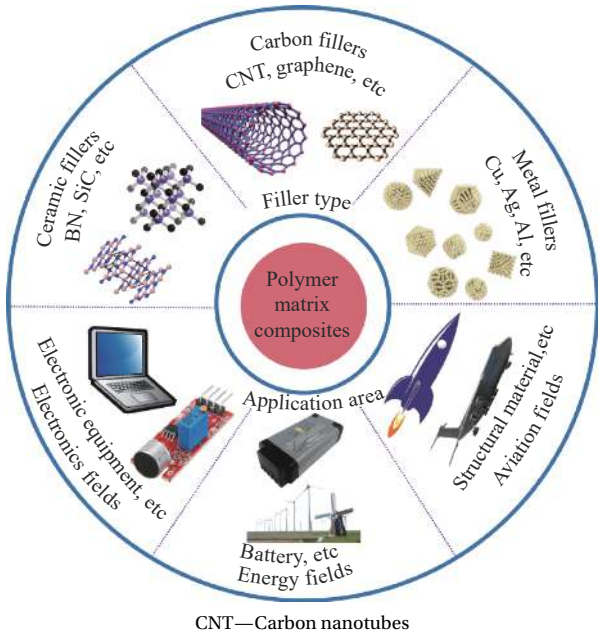


图 1 聚合物基导热复合材料介绍^[28]

Fig. 1 Introduction of polymer-based thermal conductive composites^[28]

构象、诱导成核物质种类及热处理工艺等因素，PVDF 可形成 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 这 5 种晶型，其主要晶型为 α 、 β 、 γ 。在 α 晶型中，分子链呈反向平行排列，构成非极性的晶态结构，对于 β 晶体，分子链与偶极矩方向垂直^[29-32]。而面对 γ 晶型，目前存在争议，Hasegawa 等^[33]认为其链构型与 β 相几乎一致，然而 Weinhold 等^[34]则认为在晶胞参数 (a 、 b 、 c) 方面，其 a 、 b 值与 α 相相近， c 值约为 α 相的两倍。在 PVDF 的 5 种晶型中，Karan 等^[35]证明 γ 相与其导热性能紧密相连。通过引入强导电纳米填料 Fe-还原氧化石墨烯 (rGO) 颗粒充当 PVDF 的球晶之间的桥梁，促进热传导，研究 PVDF 的 γ 相特征行为对复合材料的导热性能的影响，证明了导热系数的增强与整个 PVDF 基体中的导热网络和 γ 相微晶的数量有关。近年来，虽然对 PVDF 结构的讨论未曾停止，不过值得确定的是不同晶型的 PVDF 会表现出差异性的物化性能，如表 1 所示^[36]。

由于多晶型呈现出的性能多样性，使 PVDF 在电池隔膜^[37]、阀门装置^[38]、药物输送^[39]和传感器器件^[40]等领域得到了广泛应用，如图 2 所示。并且 PVDF 具有优异的成膜性能，以膜的形式广泛应用在膜分离、膜接触器及膜蒸馏等过程工业中^[41-49]。例如，李俊等^[50]利用同轴静电纺丝技术制备聚丙烯腈 (PAN)/PVDF 纳米复合纤维膜，用

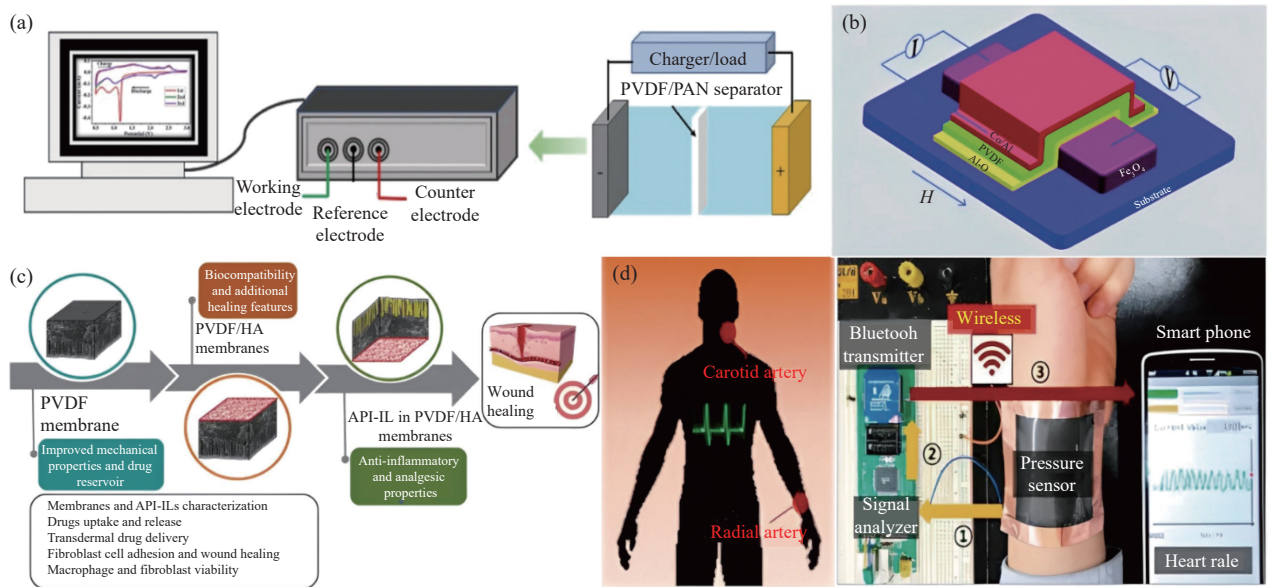
表 1 具有不同晶型的聚偏氟乙烯 (PVDF) 晶体的性质^[36]

Table 1 Properties of polyvinylidene fluoride (PVDF) crystals with different crystal forms ^[36]			
Category	α	β	γ
Molecular conformation	TGTG'	TTT	TTGTTG'
Melting point	Low	Medium	High
Polarity	None	Strong	Intermediate
Electronically active	None	piezo-electric, ferro-electric	Intermediate
Elasticity	—	Greatest	—
Solvent resistance	—	—	Strong
Thermal stability	—	Weak	Strong
Radiotolerance	—	—	Strong

于空气过滤；张红涛等^[51]通过相转化法制备综合性能优异的沸石/PVDF 复合锂电隔膜。然而，在电子封装、电池等领域中，PVDF 较低的热导率(室温下为 0.1~0.2 W/(m·K)^[8])易导致散热迟滞，进而引发电子元器件烧毁、电池爆裂等重要安全性问题。因此开发具有优异导热性能的 PVDF 及其复合材料逐渐成为近年来的研究热点，包括本征型 PVDF 导热材料和填充型 PVDF 导热复合材料。其中，本征型导热材料的热导率受 PVDF 分子链

构象、结晶度等因素影响，调控难度大、成本高；而以 PVDF 为基体的填充型导热复合材料具有操作空间大、制备工艺丰富、优异的电气性能和耐腐蚀性等特点，是目前高导热 PVDF 材料研制开发的重点。

PVDF 基导热复合材料作为聚合物基复合材料中的一种，无自由电子存在，分子运动困难，热传导是通过晶格结构的振动来实现的，即原子和分子在其平衡位置附近的振动。晶格振动的正态能量量子称为声子。分子链和晶格的非谐振动、结晶度和取向性、晶型、含极性基团数量等因素会影响高分子材料的导热系数。PVDF 聚合物中的缺陷，如空位、间隙原子及晶面缺陷，也会引起声子散射而减少声子平均自由程，进而降低热导率。而填料种类、结构设计、复合工艺、界面调控等是高导热 PVDF 复合材料构筑成型与性能优化的关键，如图 3 所示^[10]。为此本文以 PVDF 导热复合材料中填料的分布、导热网络的构建、界面热阻的调控等方面作为关注的角度，综述最新研究进展，为 PVDF 复合材料的进一步研究奠定基础。



HA—Hyaluronic acid; API-IL—Active pharmaceutical ingredient ionic liquids; H —Magnetic field intensity; I —Electric current; V —Voltage
图 2 (a) 用于钠离子电池的 PVDF/聚丙烯腈 (PAN) 静电纺隔膜^[37]; (b) 具有 PVDF 聚合物堆叠结构的自旋阀装置^[38]; (c) 基于 PVDF 开发药物输送载体
的工作流程^[39]; (d) 基于 PVDF 的可穿戴传感器^[40]

Fig. 2 (a) PVDF/polyacrylonitrile (PAN) electrospun membrane for sodium ion batteries^[37]; (b) Spin valve device with PVDF polymer stacking structure^[38]; (c) Workflow of developing drug delivery carriers based on PVDF^[39]; (d) PVDF-based wearable sensors^[40]

1 复合策略

填料和制备工艺是影响 PVDF 复合材料导热

性能的关键因素，是作为网络结构设计和界面作
用优化的基础，通过合理的填料选择和工艺优化，

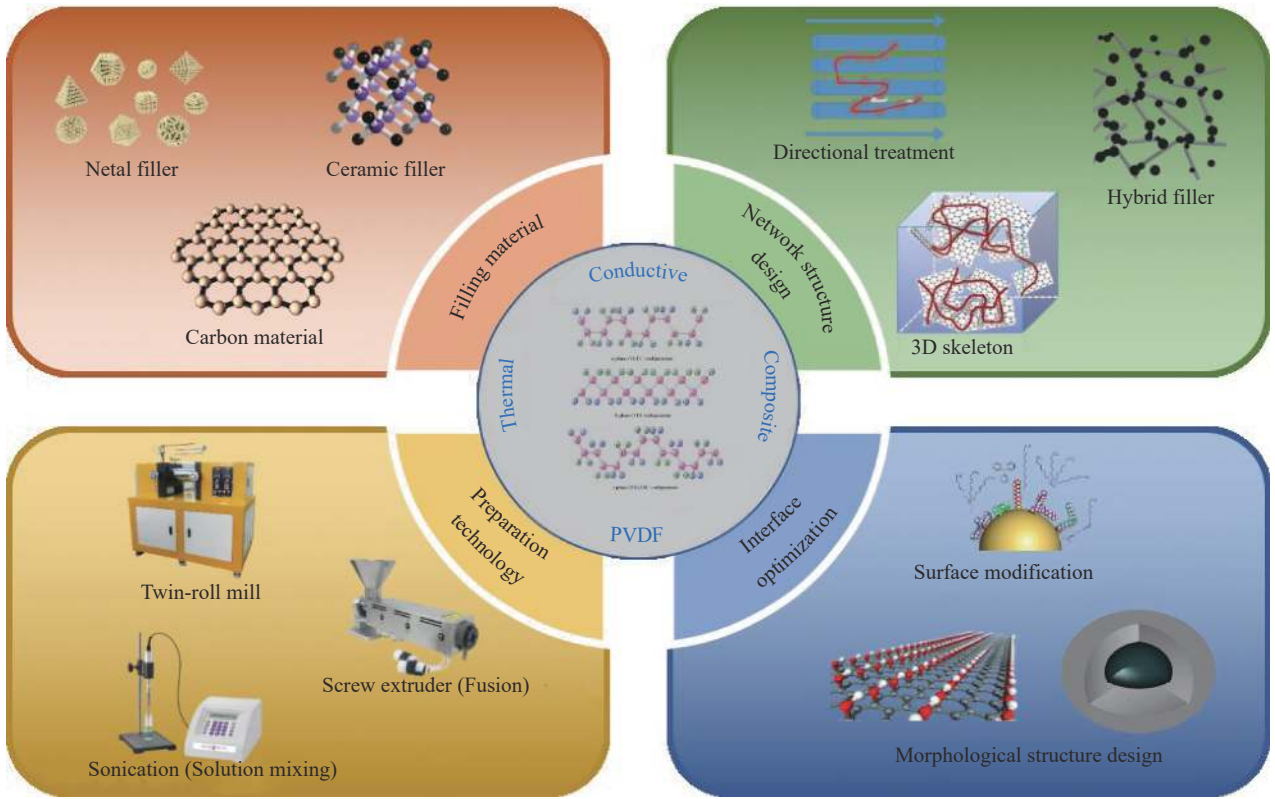


图3 PVDF 基复合材料导热性能提升方式^[10]

Fig. 3 Way to improve the thermal conductivity of PVDF-based composites^[10]

可以建立更完善的导热网络和更小的界面接触热阻，进而有效提高 PVDF 复合材料的导热性能。填充物的种类与制备方法多种多样，如氮化硼、石墨烯、碳纳米管等，都是高热传导性填充物；制备工艺则包括溶液共混法、熔融共混法及静电纺等方法。对此，如何将上述选择进行高效组合是本节将要介绍的重点。

1.1 导热填料

导热复合材料的典型填料主要分为金属纳米材料，如 Ag、Cu、Al 等；陶瓷填料，如 BN、AlN、Al₂O₃、SiC 等；碳纳米材料，如石墨烯、碳纳米管 (CNT) 等，如表 2 所示^[52]。

1.1.1 金属填料

制备金属填料与 PVDF 复合材料时，通常是通过化学还原方法将金属离子还原成金属粒子或直接将金属粉末添加到 PVDF 复合材料中，而对于金属粒子的选择，考虑到价格和性能等因素，在工业上得到广泛应用的主要有 Cu、Al、Zn 等。

与以 BN、石墨烯等为典型代表物的陶瓷、碳材料颗粒不同，研究人员对金属颗粒的关注点则主要集中在填充率、尺寸、形状等方面。导热填料在填充率较低时难以相互接触，无法形成有效

热传导路径和网络，限制热导率的提升，因此，填料负载量对 PVDF 复合材料导热性能的优化研究具有重要意义。Huang 等^[53]表明 Ag 纳米颗粒高负载化对复合材料热导率的提升有显著作用，当含量达到 20wt% 时，其热导率达 6.50 W/(m·K)。填料的几何形态包含尺寸、形状等属性，其粒径大小、形貌维度等特征参数的不同对其热传导特

表 2 室温下各类填料的热导率^[52]

Table 2 Thermal conductivity of various fillers at room temperature^[52]

Category	Filler	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Metallic fillers	Ni	158.00
	Al	204.00
	Au	345.00
	Ag	450.00
	Cu	483.00
Ceramic fillers	Al ₂ O ₃	30.00
	SiC	30.00-270.00
	AlN	200.00
	BN	250.00-300.00
Carbon fillers	Graphite	100.00-400.00
	Diamond	2 000.00
	CNT	2 000.00-6 000.00
	Graphene	4 800.00-5 300.00

性的影响也各不相同,因而,掌握并应用诸多参数的具体特性对导热复合材料发展至关重要。在 Zhou 等^[54] 研究中, Zn 颗粒被分为球形锌、片状锌,以此研究具有不同形貌的同一金属颗粒对复合材料导热性能的影响。经过实验对比,发现片状锌/PVDF 复合材料的导热性能更优越,原因在于片状锌具有更高的长径比,易与 PVDF 形成桥梁,利于热传导行为的发生与进行。

1.1.2 陶瓷填料

陶瓷颗粒填料通常比树脂基体具有更优异的导热能力,所制备的复合材料不仅具备良好的导热性能,且力学性能也有很大程度的改善。由陶瓷颗粒所组成的 PVDF 导热复合材料在应用方向上因绝缘特性多偏向于散热电子封装材料、导热电子基板等;在种类方面,陶瓷填料可主要分为氧化物、碳化物及氮化物这 3 种类型。

(1) 氧化物

对于陶瓷填料中氧化物一般包括 Al_2O_3 、 MgO 、 ZnO 等。以 Al_2O_3 为例,因其具有优越电绝缘性和一定的导热能力、价格低廉等优势广泛应用于电子电器等领域。

(2) 碳化物

在 SiC 、 TiC 、 WC 、 MoC 等陶瓷颗粒碳化物中, SiC 最为常用。 SiC 颗粒具有高导热性能、耐磨性和相对较低的成本等优势, Cao 等^[55] 选其作为填料,利用表面改性和母粒工艺等技术进行选择定位,有效降低填料的体积分数,从而使 PVDF 复合材料的密度得到降低,在实现填料低负载化便于加工的同时,也构筑出高效的导热网络。

(3) 氮化物

氮化物是陶瓷填料中应用较广泛的一种,常见的有 AlN 、 Si_3N_4 、 BN 等。其中, BN 具有类石墨的晶体结构,在实际应用中存在多种结构形式,例如六方 BN 、 BN 纳米片和 BN 纳米管等。Zhang 等^[56] 采用静电纺丝技术沿轴向制备高取向的 PVDF,并通过流延法将其和改性处理的 BN 粉末进行混合制备,所形成的 BN/PVDF 复合薄膜的最高热导率可达 $7.29 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。获得高热导率除负载量、基体 PVDF 经过取向化处理等原因之外,还包括 BN 锚定在 PVDF 纤维表面,在平面上提供额外的导热通道。

1.1.3 碳材料填料

常见的碳材料填料包括炭黑、石墨、富勒烯、

CNT 及石墨烯等。其中, CNT 和石墨烯因其极高的导热性而备受研究人员的关注^[57]。

(1) CNT

CNT 具有超高的轴向热导率,且其具有较高长径比,故而它是改善复合材料导热性能的理想材料^[58]。但面临的主要问题是 CNT 在基体中分散困难且界面热阻大,使 CNT/PVDF 复合材料的热导率远低于预期值。因此,对 CNT 表面修饰及强化与基体间作用力是改善导热性能的主要途径和核心研究。Zhang 等^[59] 使用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)处理 CNT,通过 CNT 与 PVP 的特殊相互作用及 PVDF 与 PVP 之间的氢键效应,大大提高 CNT 的分散性并使在 PVDF 基体中形成更致密的 CNT 网络结构,因此 CNT@PVP/PVDF 复合材料导热系数显著增强。

(2) 石墨烯

石墨烯的结构、制备及其热、力、电等性能的研究和应用始终是国内外关注的热点。石墨烯对复合材料性能的提升可以通过多种形式进行。Yang 等^[60] 以石墨烯泡沫和经过多巴胺改性的石墨烯纳米片为填料制备高导热复合材料。实验研究表明 PVDF 与石墨烯纳米片形成氢键,有利于复合材料中的声子传输;其次,发现石墨烯纳米片焊接到石墨烯泡沫骨架上修复结构缺陷,从而在基体中形成高效的导热通路,这些关于石墨烯改性、结构修复等行为的发生都有利于提高复合材料的热导率。片状石墨烯的掺入提高了 PVDF 复合材料的热导率、介电常数和热稳定性,与纯 PVDF 相比,添加质量分数为 0.5wt% 石墨烯纳米片的复合材料的热导率提高了约 2 倍^[61]。

(3) 富勒烯/石墨烯/CNT

目前,研究人员正在探索不同碳纳米材料对复合材料导热性能的影响程度。Cao 等^[62] 研究发现,石墨烯对 PVDF 复合材料导热性能的提升比富勒烯、CNT 更加明显,如图 4(a)~4(d) 所示。原因在于石墨烯与富勒烯、CNT 相比具有更大的表面积,从而增加彼此的接触面积进而利于热传导行为的进行。其次,石墨烯和 PVDF 基体之间具有良好的界面兼容性,复合材料热导率得到进一步提升,如图 3(e) 所示。

1.1.4 其他

除以上主要填料,具有低毒性、皮肤状柔软度和应变调节导电性能的液态金属^[63],高取向度导致具有出色的平面导热性能的膨胀石墨^[64],可

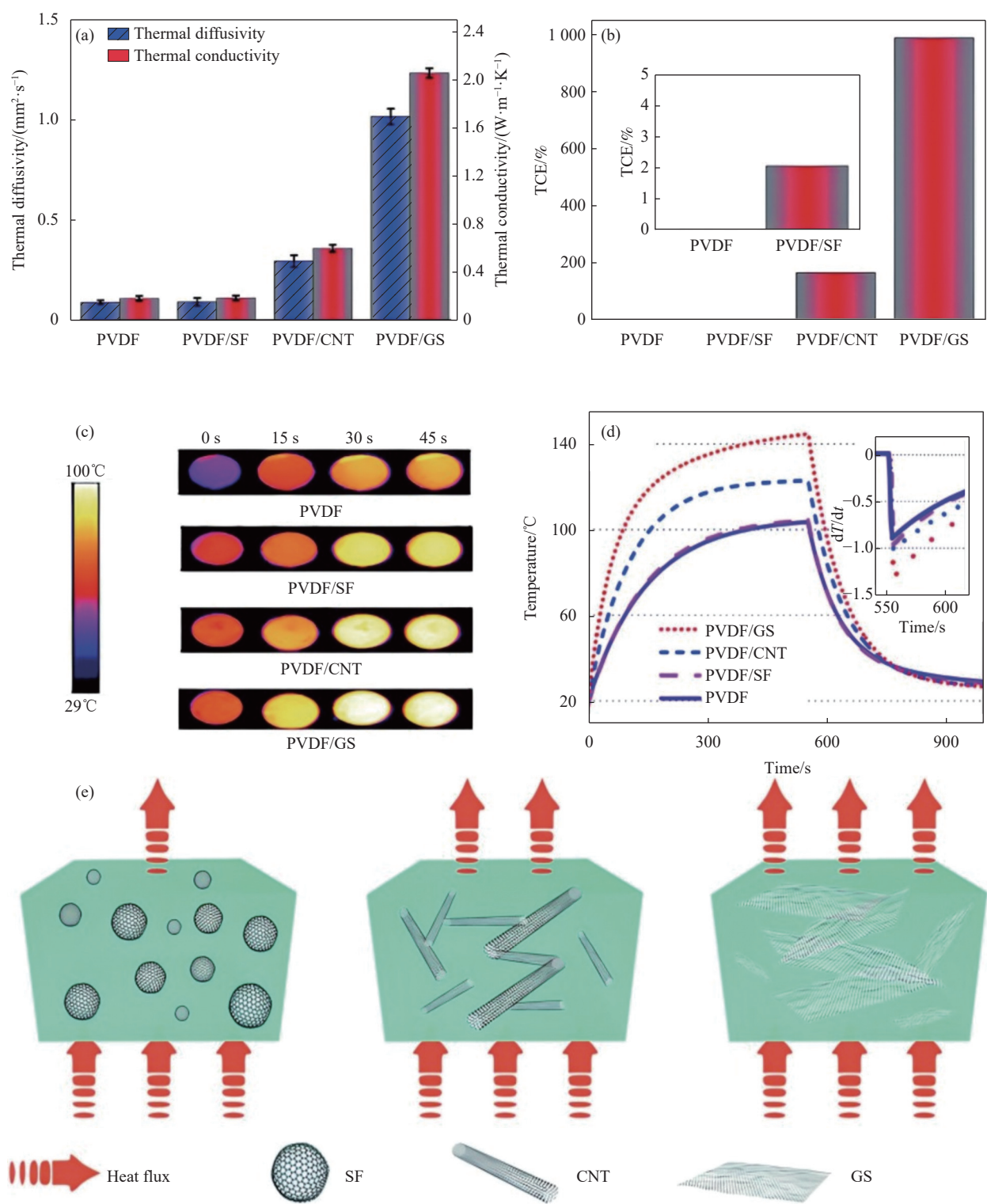


图 4 (a) 纯 PVDF 和 PVDF 复合材料的热扩散率和热导率; (b) 纯 PVDF 与 PVDF 复合材料关于热导率增强程度的对比; (c) 纯 PVDF、PVDF/富勒烯 (SF)、PVDF/CNT 和 PVDF/石墨烯 (GS) 复合材料在加热时的红外图像; (d) 纯 PVDF、PVDF/SF、PVDF/CNT 和 PVDF/GS 复合材料在加热和冷却时表面温度随时间的变化; (e) 含 SF、CNT 和 GS 的 PVDF 复合材料的热流模型^[62]

Fig. 4 (a) Thermal diffusivity and thermal conductivity of pure PVDF and PVDF composites; (b) Comparison of thermal conductivity enhancement between pure PVDF and PVDF-based composites materials; (c) Infrared images of pure PVDF, PVDF/superfullerene (SF), PVDF/CNT and PVDF/graphene sheets (GS) composites when heated; (d) Surface temperature of pure PVDF, PVDF/SF, PVDF/CNT and PVDF/GS composites changes with time during heating and cooling; (e) Heat flux model of PVDF composites containing SF, CNT and GS^[62]

以充当传热介质帮助填料形成不同排列方向的金刚石^[65],具有表面官能团、类金属导电性和典型的分层结构的MXene^[66]等材料,也被广泛地用于制备导热复合材料,同时也包括PVDF基导热复合材料。例如Rajavel等^[67]探究以MXene为填料的高导热、高介电PVDF复合材料在电磁屏蔽领域内的应用优势。MXene材料以其独特的物理化学性质作为填充材料应用于绝缘基体中,大量入射的电磁波被复合材料介电成分衰减,并以热量的形式迅速消散,实现高电磁干扰辐射。当填料含量为22.55vol%时,MXene/PVDF纳米复合材料的热导率约为0.77 W/(m·K)。

1.2 制备工艺

作为影响复合材料导热性能的外部因素,制备工艺会影响导热填料分布、网络结构构建及界面作用强度等多个方面。采用何种工艺更有效地制备出包含“双连续”、“三维骨架”等在内的网络结构进而提升复合材料的热导率,仍为目前研究工作的重点。对于PVDF导热复合材料的制备,可以从两方面进行分析与讨论。

与传统聚合物基导热复合材料制备工艺相似,PVDF导热复合材料的常用复合方法有粉末共混、溶液共混、熔融共混、溶胶凝胶法等^[68-71];面对PVDF复合材料独特的结构组成,若确定材料最终的成型形貌为纤维状、棒状或片状等,需要进一步关注成型工艺,例如溶剂蒸发、静电纺丝、相分离等^[72-80]。本节从复合方法和成膜工艺两个角度出发,探讨选择何种制备方案来调控和优化PVDF导热复合材料的结构与性能。

1.2.1 溶液共混法

溶液共混是目前较常用的一种方法,能够使填料颗粒在复合材料中达到较好的分散效果。Yang等^[81]采用溶液混合和浇注技术制备了质量比为7:3的PVDF和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚合物共混物,填料石墨烯纳米片在基体中随机分散,PMMA/石墨/PVDF复合材料的热导率为0.84 W/(m·K)。Cao等^[82]报道了一种简单的方法来剥离MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)使其分层,并通过溶液共混制备MXene/PVDF复合材料,发现MXene均匀分布并嵌入基体中,复合材料的热导率也得到较大提升,如图5(a)所示。

1.2.2 熔融共混法

熔融混合法主要是通过螺杆挤出机、双辊开

炼机、密炼机等机器将聚合物和填料混合,具有制备高效性、复合材料均匀性及适用广泛性等特点。He等^[83]利用SHJ-20双螺杆挤出机制备的有机硅酸/PVDF复合材料,研究了热导率、介电性能、压电系数等。Hong等^[84]采用密炼机对CNT/PVDF复合材料进行熔融共混,探究随着CNT含量的增加,复合薄膜的介电常数和热导率的变化。

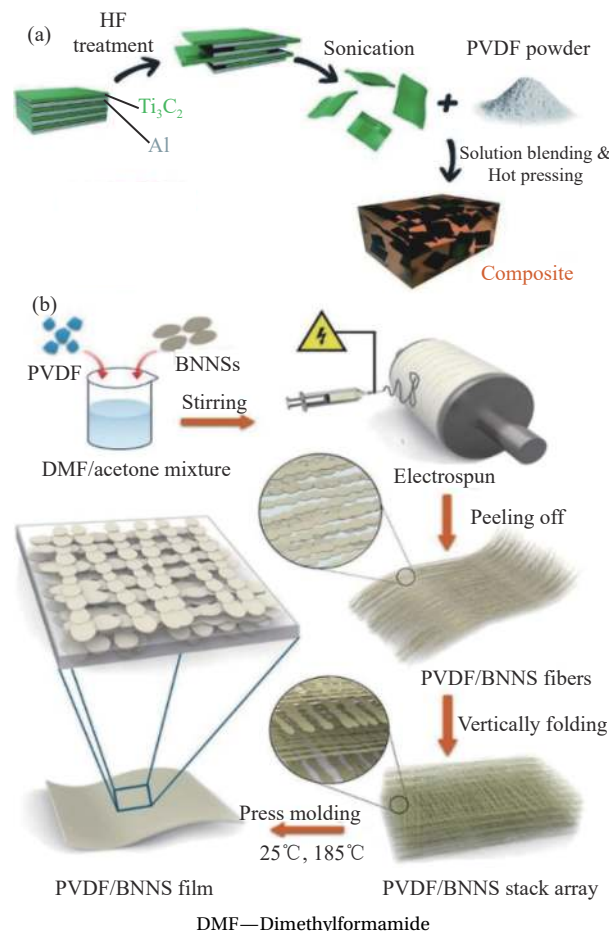


图5 (a) 溶液共混方法制备MXene/PVDF复合材料示意图^[82]; (b) 静电纺丝方法制备BN纳米片(BNNS)/PVDF复合薄膜示意图^[85]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of PVDF/MXene composite prepared by solution blending method^[82]; (b) Schematic diagram of PVDF/boron nitride nanosheets (BNNS) composite film prepared by electrospinning method^[85]

1.2.3 静电纺丝工艺及其他成型方法

Chen等^[85]将PVDF和BN纳米片的共混液进行静电纺丝,形成定向排列的纳米纤维,交叉堆叠后进行压制,制备出具有优异导热性能和柔韧性的复合材料,如图5(b)所示。Guo等^[86]在膜形成过程中通过电场制备了高取向石墨/PVDF复合膜。经过高取向化后石墨烯在基体中的排列更加有序,垂直于膜表面且复合膜的结晶度和热稳定

性均有所提高。当石墨烯含量为 20wt% 时，复合膜的热导率比纯 PVDF 提高了 212%。近年来，PVDF 复合材料的新型加工方法仍不断出现，例如辐射法、离子交换法、模板法等。

在对填充材料和制备工艺进行整理过程中，发现科研工作者的众多研究在围绕着复合材料的导热性能提升的同时，注意力也集中在电学、力学及其他热学等性能。以电性能为例，研究了复合材料的介电常数、导电行为、电磁屏蔽及热释电、压电等。研究问题的确定往往也决定着复合材料应用方向和填料选择。具有高导热、高介电、较低介电损耗的 PVDF 复合材料多应用于嵌入式电容器、执行器、电活性材料等领域，一般选择铁电无机颗粒 (BaTiO₃、TiO₂ 等) 或导电填料 (如金属和碳颗粒)；具有高导热电绝缘性能的材料应用于电子封装或基板材料等产品，经过上文整理，发现 BN 系列材料多适用于该领域；具备较高导电导热双重优异性能的石墨烯/PVDF 等复合材料可应用于电磁屏蔽和热管理的交叉领域，加快能量转移、交换和损耗。在高导热的前提下，具备良好的导电特性的 CNT、石墨烯等碳材料能在介电或导电领域得到应用，原因在于对填充材料的加入量和分散度的把握。导电颗粒在填充阈值下，填料使复合材料对电场响应更加敏感，电荷会进行迁移和重分布，对介电性能的提高起到积极作用，但如果超过阈值，则会造成大量的介电损耗，不利于介电材料的开发和应用，高导热高导电的材料的制备则是倾向于导电填料的填充和均匀分散，诱使导电行为的进一步发生。而对于 BN 材料，多应用于绝缘高导热材料的开发。例如，六方氮化硼 (h-BN) 作为 BN 系列材料中的一种，与具有良好导电性的石墨类似，同样具有六方结构，由于其非凡的导热性、较低的密度、出色的机械强度和极强的电绝缘性，在近 10 年中多应用于柔性绝缘导热聚合物基复合材料领域。目前，各种填料在提升 PVDF 复合材料的导热性能方面得到大量应用，但仍然存在一些瓶颈和挑战需要解决，例如制备高导热高介电材料，选用金属颗粒时，极易发生闾渗行为，导致大量介电损耗；CNT 具备优异的热导率，但实际填充在 PVDF 而得到的复合材料导热性能与预期差别较大。对于这些问题的解决和改善，同样遵循复合策略的思路，对填充材料和制备工艺的选择进行优化。作为无机导热粒子的 SiC，因其半导体特

性，SiC 可以很好地替代导电填料应用于高导热高介电材料领域；优化制备工艺，在金属表面生成核壳结构，阻碍电子移动，同时作为夹层利于导热路径相互接触，提升热传导效率；采用 PVP、多面体低聚硅氧烷 (POSS) 等表面活性剂对 CNT 进行改性，解决声子耦合不良而导致热阻的问题，从而提高导热系数。

在单一填料填充情况下，热导率均得到较大倍数的提升，但不同的填料类型及加工工艺对 PVDF 基复合材料热导率的影响程度不尽相同，本节也进行了整理与总结，如表 3 所示 [53-56, 82, 85-94]。相比较于其他填料，BN、石墨烯等占有优势，原因在于多样的取向结构和成型形式，使其热导率大部分在 5 W/(m·K) 以上。在界面作用、接触热阻、导热通路、制备方式等因素共同影响下，即使是同一材料填充，复合材料所获得的热导率在数值也存在 2~3 倍的差别。而对于 CNT 和石墨烯，分别表现出约 2 000~6 000 W/(m·K) 和 5 000 W/(m·K) 的热导率，但由于与基体之间存在大界面热阻这一主要瓶颈，导致其导热性能的提升程度较小。面对 PVDF 复合材料基本上是采用溶液共混、熔融共混等方法，根据所设计的导热网络具体结构，对应细节所采取的处理方式又各不相同，超声膨胀、热压、喷涂、高温退火等皆应用于构筑高效

表 3 室温下不同单一填料及成型工艺所制备 PVDF 复合材料的热导率

Table 3 Thermal conductivity of PVDF composites prepared by different fillers and molding process at room temperature

Filling material type	Preparation technology	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Ag ^[53]	Solution blending	6.50
Zn ^[54]	Solution blending	1.20
Zn@ZnO ^[87]	Solution blending	0.54
Al ^[88]	Melt blending	3.26
Ni ^[89]	Solution blending	1.13
SiC ^[55]	Masterbatch process	1.88
β-SiC ^[90]	Solution blending	1.82
BN ^[56]	Electrostatic spinning	7.29
BNNS ^[85]	Electrostatic spinning	18.33
h-BN ^[91]	Salt template, thermal curing process	1.47
CCB ^[92]	Solution blending	0.44
CNT ^[93]	Melt blending	1.40
Graphene ^[86]	Solvent casting	0.56
GnPs ^[94]	Spray coating, thermal annealing	12.00
MXene ^[82]	Solution blending	0.36

Notes: h-BN—Hexagonal boron nitride; CCB—Conducting carbon black; GnPs—Graphene nanoplatelets.

导热通路,从而提升热导率。加工工艺对复合材料热导率提升程度没有固定趋势,优良的导热性能是材料结构和性能共同影响的结果,例如,具有高长径比和优良导热性能的 BN 纳米片在静电纺丝工艺的制备下,复合材料热导率高达 $18.33 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[85]}$ 。

2 网络结构设计

对于 PVDF 基导热复合材料,经过多年发展已研发出“双网络”^[95]、“藤壶状”^[96]、“三明治”^[97]、“三维骨架”^[98]等基体-填料网络结构。这些高效的基体-填料网络结构一般是在确定填充材料和制备工艺之后,通过对组成元素进行定向、混合、框架化等调控手段而形成,为组成元素之间即填料与基体、填料与填料之间的相互作用做好铺垫。针对所遇类型来选择合适的处理方式,同时对填料之间的界面结构进行设计与构筑。当所面临情形是要求某一填料高取向时,即对其某一方向上采用磁场或电场作用进行定向处理,使其成为有序结构;当对象是 BN 等具有特殊结构的填料时,可以利用模板法、自组装法等技术对填料进行三维骨架构建,利于基体与填料的结合;若遇到零维球形颗粒、一维纤维状或棒状及二维片状等长径比不尽相同的填料时,可以通过杂化方式有效混合,形成形式各异的网络结构,使填料的性能协同发挥。

2.1 定向填料

纳米粒子具有各向异性,可在加工过程中通过注塑、流延成型等方式对填料进行定向,也可以采用电场、磁场辅助加工技术,调控填料在基体中的分布,实现有序排列,进而制备出具有高导热性能的复合材料。

Song 等^[99]采用逐步取向方法(包括棒材涂布、热压、切割和减薄)通过垂直排列 BN 以构建 PVDF/BN 复合薄膜中的平面导热路径,通过对微观结构的观察,发现 BN 片状物表现出良好的均匀分散性,能够在基体中规整排列,声子可以以极高的速度在 BN 导热路径中传输,这可以为复合材料中的声子运输提供更快速,更有效的途径。此外,制造过程中加载的高压降低了 BN 和基体之间的界面热阻,这是导热系数提高的另一个原因。当填料质量分数为 30wt% 时,在平行于热通量方向上,热导率提高到 $3.50 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,如图 6(a) 所示。Jung 等^[100]报道了一种具有定向 PVDF 导热复合材料的简便制备方法,如图 6(b) 所示。基于

对具有各向异性热传导填料的取向控制,将溶液浇铸的 PVDF 和石墨烯纳米片薄膜在 L 型弯管中熔融压缩,得到轻质石墨烯/PVDF 复合材料。在 25vol% 的体积分数下,其通平面方向定向热导率约为 $10.00 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。相比于高度缠结的 CNT 和石墨填料,石墨烯由于其二维平面形状有利于适应熔融聚合物流动,因此具有高定向导热性能。Du 等^[101]利用外加磁场对 CNT 进行取向进而提高复合材料的热导率和机械强度,结果表明,在面内方向上,垂直排布的 CNT/PVDF 复合材料的热导率比未排布的提高了 62%,如图 6(c) 所示。同时,引入混合法则模型和有效介质近似模型,阐述磁性 CNT (mCNT) 的各向异性对复合材料热导率的影响。结果面内热导率接近预测值,而通平面热导率低于预测值,与填料的取向度预测一致。

2.2 界面结构

界面结构是决定复合材料热导率大小的关键因素,可以影响填料与 PVDF 之间的相互作用和填充效果。优异致密的界面结构是填料与 PVDF 之间的良好相容性和界面附着力共同作用的结果,具有较高的热量传导效率。采用石墨焊接或交联的方式改善相邻纳米管之间的接触,从而提高界面结构稳定^[102]、采用 CNT 海绵弹性聚合物填充改善界面接触^[103]、基于聚合物设计与多级界面相结合实现强界面粘合剂和高导热性^[104]等诸多方式是目前科技工作者对良好界面结构的研究与探索。

Zhang 等^[105]在聚合物微球表面引入金属界面层,采用热压法制备了具有隔离结构的 PVDF 复合材料。其界面结构的优化使其 56.52% 提高到 678.26%,导热系数为 $1.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。同时隔离结构对 PVDF 分子链迁移具有约束效应,随着填料的增加,作为基体的 PVDF 热稳定性降低的问题得到改善。Zhang 等^[106]在界面处选择性定位,进一步提高在较低的填料浓度情况下的导热性和导电性,有效降低渗透阈值,同时具有导热系数。Huang 等^[107]制备了聚乙烯/氮化硼/PVDF 偏离结构的复合材料,研究了微观结构演化及各种黏度比下的界面结构对复合材料导热系数的影响。通过掺入不同黏度的各种聚乙烯,提高了复合材料的导热性能。其中,复合材料最高的导热系数为 $2.95 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2.3 预构建三维骨架

采用高导热填料直接填充到基体中,填料粒子形成的导热通路分布存在随机性,限制复合材

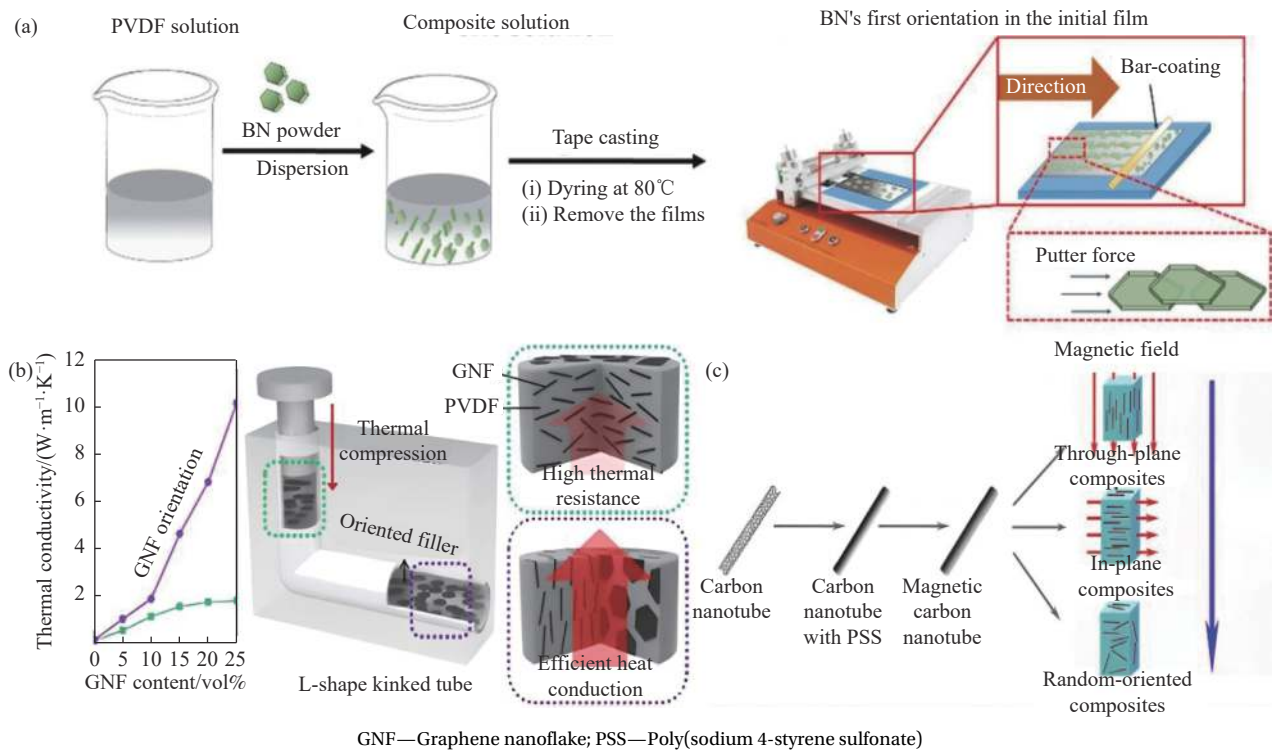


图 6 (a) PVDF 复合材料的初始棒材涂布工艺^[99]; (b) L 形扭结管中熔融压缩溶液浇注 PVDF 和石墨烯纳米片薄膜^[100]; (c) 磁场定向控制磁性 CNT 的取向提高其热导率示意图^[101]

Fig. 6 (a) Initial bar coating process of PVDF composites^[99]; (b) PVDF and graphene nanosheet films were cast by melt-compression solution in an L-shaped kink tube^[100]; (c) Magnetic field oriented control of the orientation of magnetic CNT (mCNT) to improve its thermal conductivity^[101]

料的热导率提升。相关研究采用预构建的三维骨架作为导热填料，将基体填入三维骨架中可以在复合材料内部构造可控的导热网络结构，从而大幅提高复合材料热导率^[108-109]。与分散的填料颗粒相比，预构建的三维骨架结构确保了良好的填料分布并在聚合物基体中形成互连网络，以填料负载最低化实现导热性能最大化改进。其次，主要应用的填料有石墨烯泡沫、CNT 框架、BN 网络结构等，这些材料的普及主要是由于其固有的良好导热系数、低质量、大比表面积等^[110]。

Lei 等^[111]以三聚氰胺-甲醛树脂海绵为骨架，通过重复分层组装包裹 BN 纳米片，成功制备了三维 BN 网络。如图 7 所示，对复合材料的热导率、导热通道模型及传热过程等方面都进行了分析和整理。PVDF 和 BN 纳米片的混合物在三维网络的孔隙中形成，随着 BN 纳米片质量分数的增加，在复合材料内形成了更有效的热传导途径，声子更容易通过 BN 纳米片网络传输，同时，当 BN 纳米片含量的比例逐渐增大时，PVDF 复合材料的回弹性下降。针对该问题，所制备的三维导热网络可以进一步提高复合材料的抗压弹性，该

复合材料表现出良好的导热性和高弹性变形。

2.4 杂化填料

2.4.1 单一填料

单一填料的杂化处理是建立在矛盾的基础上进行的，如上文所说，大幅提高填料含量能在基体内构造更多的导热通路，以达到增加复合材料热导率的目的。然而，填料含量的增加会导致复合材料制备难度上升，且力学性能下降；较小颗粒的填料可以表现出更高的颗粒堆积密度，在基体中形成更多的传热通路，促进热传导。然而小尺寸的颗粒又具有较大的比表面积，这将形成更多的填料-基体界面，为提升复合材料的导热系数增添困难。为解决这一困难，采用两种或者两种以上不同形貌、尺寸的填料互配成杂化填料填充进入聚合物基体，通过“桥接效应”在基体中形成传热途径，是提高复合材料导热性能的一种策略^[112]。

(1) 尺寸杂化

多尺寸杂化填料会优化填料在复合材料中的分布，增加填料分散性，从而引起了小尺寸填料倾向于填补大尺寸填料之间的空隙，构造填料的

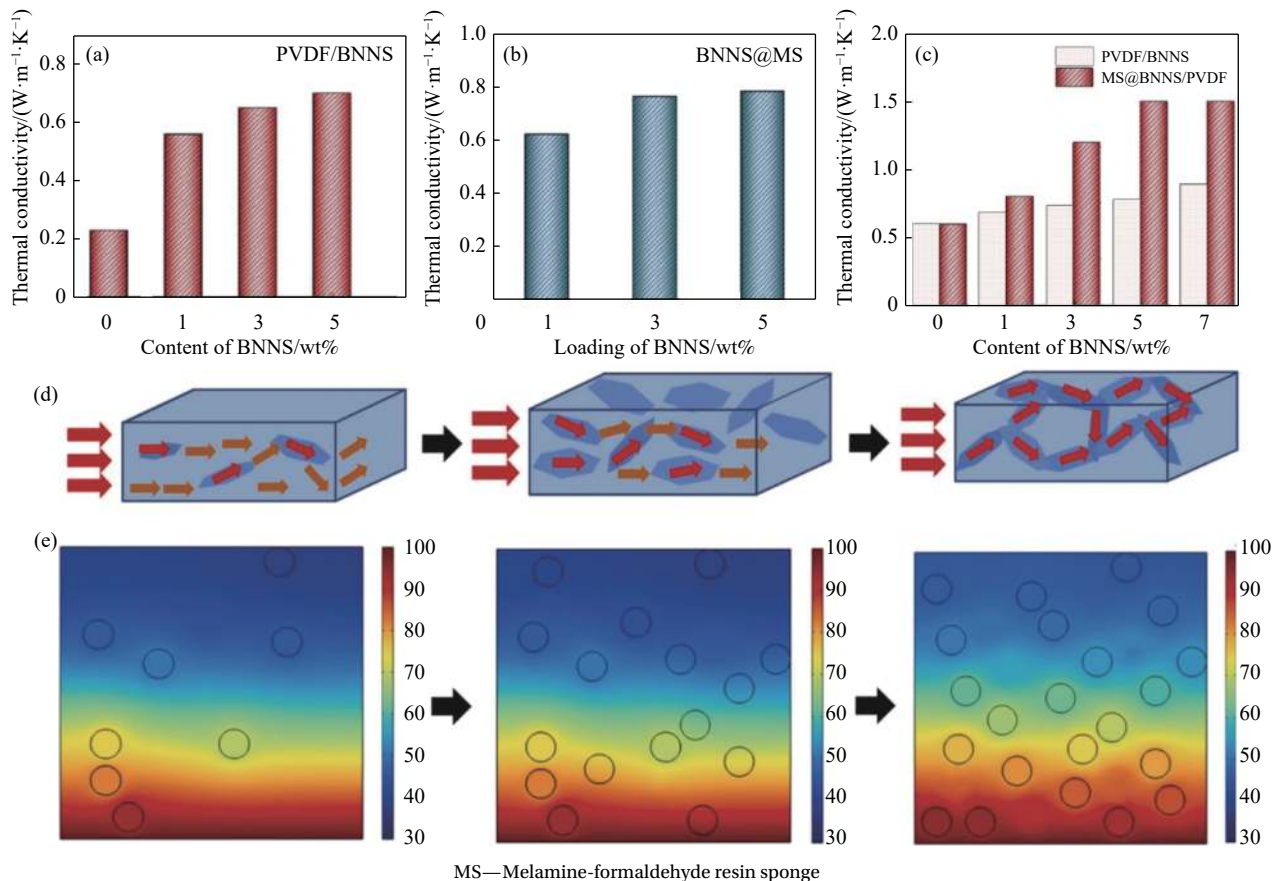


图7 (a) 不同 BN 纳米片 (BNNS) 含量的 BNNS/PVDF 复合材料的热导率; (b) 不同 BNNS 含量的 BNNS@树脂复合材料的热导率; (c) 不同 BNNS 含量的 PVDF/BNNS 和 BNNS@树脂/PVDF 的热导率; (d) 构建导热通道的理论模型; (e) 模拟不同 BNNS 含量的 BNNS/PVDF 复合材料的传热过程^[111]

Fig. 7 (a) Thermal conductivity of PVDF/boron nitride nanosheets (BNNS) composites with different BNNS content; (b) Thermal conductivity of BNNS@resin composites with different BNNS content; (c) Thermal conductivity of PVDF/BNNS and BNNS@resin/PVDF with different BNNS content; (d) Construct the theoretical model of thermal conduction channel; (e) Heat transfer process of PVDF/BNNS composites with different BNNS content was simulated^[111]

连续结构进而形成更多导热通路，从而增加了复合材料热导率，如图 8(a)~8(c) 所示^[113]。

Zhou 等^[88]将微米和纳米两种尺寸的自钝化 Al 颗粒填料以不同体积比嵌入 PVDF 基体中，协同提高 PVDF 复合材料的热导率。如图 8(d) 所示，研究表明，在填料体积比为 20 : 1 时，复合材料的热导率最大值为 3.26 W/(m·K)。原因在于纳米 Al 颗粒填充到微米 Al 颗粒之间的缝隙，从而形成紧密结构，形成了有效的导热网络或途径，协同提高复合材料热导率。

(2) 形状杂化

常用的高导热填料根据不同的形状可分为球形颗粒、纤维状、棒状或片状等。相较于同等填料含量下的单一填料复合材料，采用多形状填料制备的聚合物基复合材料热导率更高。主要原因在于多形状填料的混合可以改善填料在基体的分散性，减少同形状填料的堆积，从而构建更连续

的导热网络。

Dang 等^[114]研究在体积分数相同的情况下，AlN 晶须或球体填料对 PVDF 复合材料导热性能的影响，如图 9(a)~9(g) 所示。结果表明当 AlN 晶须和球体作为杂化填料组合使用时，与单独使用 AlN 晶须或球体相比，PVDF 复合材料的热导率有所提高，原因在于填料经过不同形状的充分混合，导热路径更完善，便于声子传播。

2.4.2 多填料

在 PVDF 导热复合材料的研究过程中，对于填充材料，不仅仅是单一填料即能满足需求，仍需要多元填料进行补充。多填料杂化是将不同固有导热系数或长径比的填料进行混合，充分结合彼此的优势并通过协同效用予以发挥，提高复合材料的导热系数。多元填料混合网络结构可以减少填料的添加、降低界面热阻，在低负荷下促进连续传热网络的构建^[115-116]。

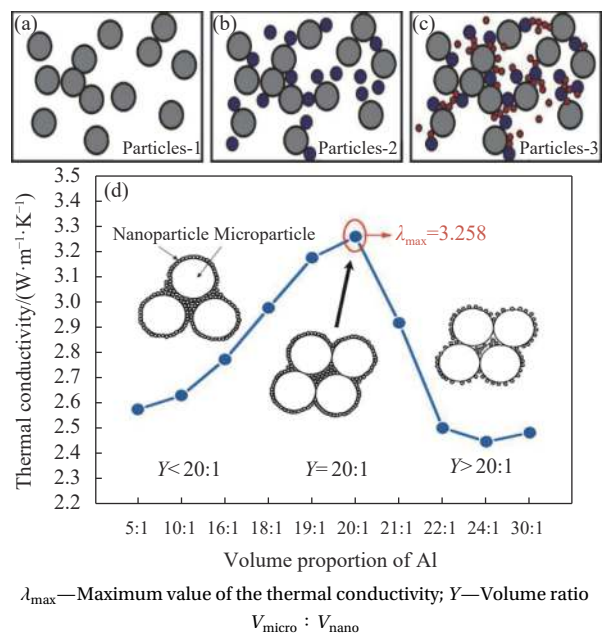


图 8 (a) 单一 ZnO 填料复合材料的热传导模型; (b) 两种不同尺寸 ZnO 填料经过杂化而成的复合材料的热传导模型; (c) 3 种不同尺寸 ZnO 填料经过杂化而成的复合材料的热传导模型^[113]; (d) 室温下, Al/PVDF 复合材料的热导率与 Al 填料 (微米和纳米尺寸下) 的体积比例的关系^[68]

Fig. 8 (a) Heat conduction model of composites with single filler; (b) Heat conduction model of composites with hybrid fillers of two different sizes; (c) Heat conduction model of composites with hybrid fillers of three different sizes^[113]; (d) At room temperature, the relationship between the thermal conductivity of Al/PVDF composites and the volume ratio of Al fillers (micron size and nano size)^[68]

(1) 零维/一维

Li 等^[117] 对比 BaTiO₃/PVDF 和 BaTiO₃/SiC/PVDF 复合材料的热导率时, 发现含有 SiC 的复合材料具有更高的导热性, 原因首先在于 SiC 的固有热导率高于 BaTiO₃, 其次则是与 BaTiO₃ 相比, 这项工作中所使用的 SiC 填料具有高纵横比, 而且经过混合, 导热网络更连续完善, 导致产生更高的热转移率, 如图 9(h) 和图 9(i) 所示。

(2) 零维/二维

石贤斌等^[118] 采用球形 Al₂O₃ 和 BN 纳米片作为导热填料, 利用杂化填料的协同作用, 并通过热压方法成型, 构建出具有类似豌豆荚结构 Al₂O₃/BN 纳米片/PVDF 导热复合材料。当添加 30wt%Al₂O₃ 与 20wt%BN 纳米片时, 复合材料面内热导率为 11.54 W/(m·K), 垂直热导率为 5.70 W/(m·K)。

(3) 一维/二维

通过此类杂化, 同样也形成三维导热网络, 值得注意的是, 这是两种或两种以上的高导热填料在空间维度上相互混合的结果, 区别于填料通

过组装、模板等方式改变自身结构而形成的三维框架, 但最终目的都是建立更加高效的导热网络以此来提高复合材料的导热性能。例如, Cai 等^[119] 利用次级 CNT 与初级 CNT 纠缠形成的三维网络结构, 提供额外的声子路径, 提高导热效率, 使复合材料在水平和垂直方向上的导热系数都有所增加。这样的处理方式也同样存在于 PVDF 导热复合材料中, Wang 等^[120] 通过杂化方式将三维网络 BN/CNT 作为填料, 极大地提高了复合材料的热导率, 其最高热导率可达 1.80 W/(m·K), 比无规结构复合材料高出 169%。原因在于 CNT 作为 BN 片之间的桥梁进行声子传输, BN 纳米片和 CNT 的协同作用增强复合材料热导率。构建三维隔离网络结构有利于声子沿着 PVDF 颗粒之间形成的导电导热通道, CNT 有更多的机会与 BN 纳米片堆叠, 从而有效地降低接触热阻, 协同效应得到加强, 导热效率显著提高。

3 界面相互作用优化

界面是决定导热复合材料综合性能的关键因素, 也是与合金区别的重要特征。界面结构与化学成分比较复杂, 除基体与导热填料之间的原始接触面积, 还包括扩散形成的固溶层及导热填料经改性处理引入的表面涂层。界面的作用和效果主要表现在传递效应、阻滞效应、散射和吸收效应 3 个方面。传递效应指界面在聚合物基体和导热填料之间作为桥梁, 以实现高效传递。阻滞效应具有防止裂纹扩展和减轻应力集中的作用。散射和吸收效应可能会使能量传递受到阻碍和丧失^[121-123]。

热量在聚合物复合材料中以晶格振动的形式传递, 填料粒子和基体界面之间的晶格振动不匹配导致声子散射, 产生明显的界面传热阻力。因此, 界面是热传导的主要障碍, 同时也是造成聚合物复合材料热导率较低的主要原因^[124]。界面热阻的存在对材料的热传导具有重要的影响, 对 PVDF 导热复合材料亦是如此。因此, 提高 PVDF 导热复合材料热导率的关键是要调控界面相互作用以减少缺陷或空隙, 解决声子散射过程产生的界面接触热阻的问题, 进而提高 PVDF 导热材料的导热性能。

界面作用优化可以通过提高填料与填料的界面相容性及填料在 PVDF 基体中的分散性和稳定性, 改善界面结合强度, 利于声子在界面处以传

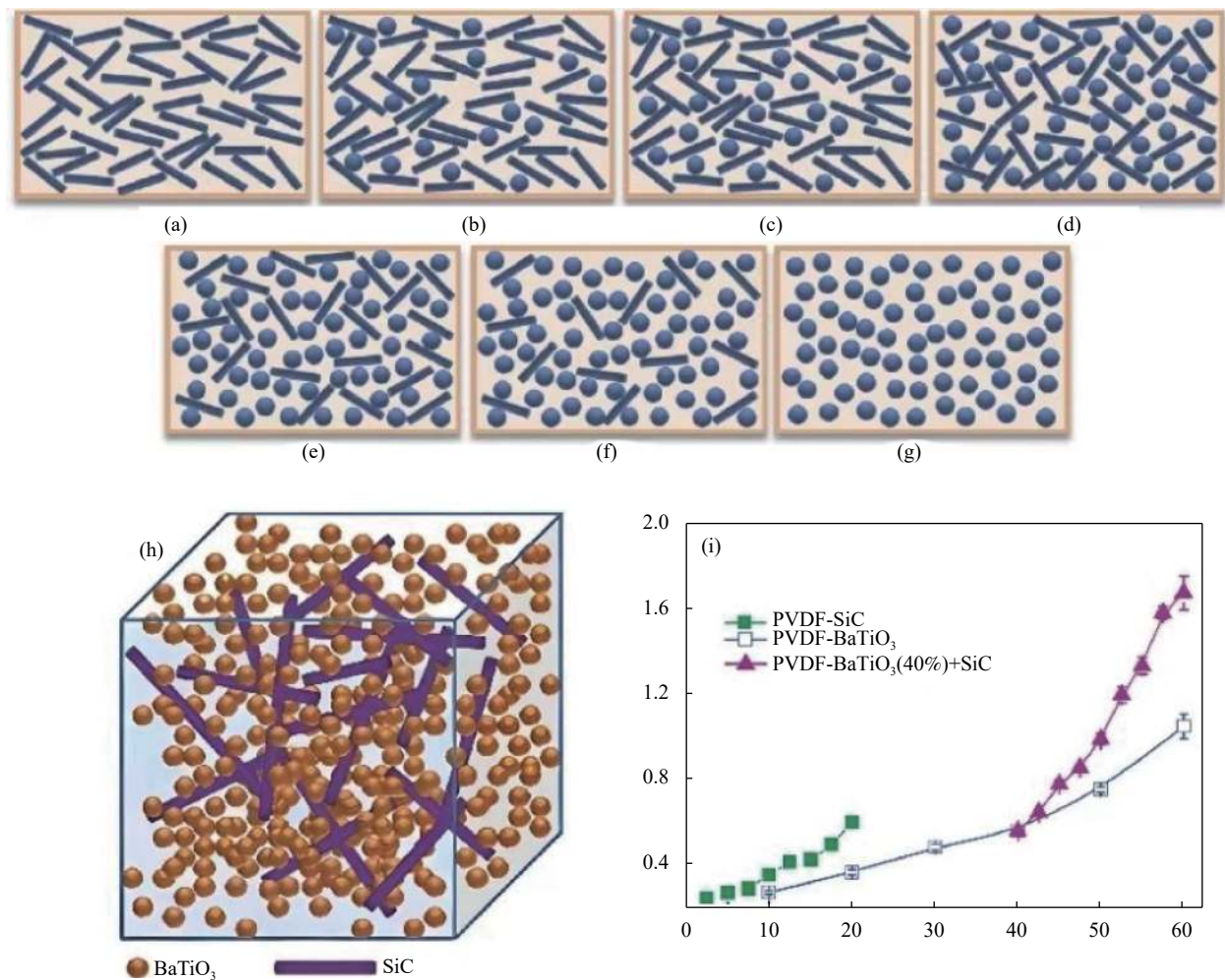


图9 ((a)~(g)) AlN 晶须与球体混合填料的示意图 (体积比分别为 1:0、6:1、3:1、1:1、1:3、1:6 和 0:1)^[114]; (h) PVDF 复合材料示意图; (i) 25℃ 下 BaTiO₃/PVDF、SiC/PVDF 和 BaTiO₃/SiC/PVDF 复合材料的热导率^[117]

Fig. 9 ((a)~(g)) Schematic diagrams of AlN whisker and sphere mixed fillers with volume ratios of 1:0, 6:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:6 and 0:1, respectively^[114]; (h) Schematic diagram of PVDF composite; (i) Thermal conductivity of BaTiO₃/PVDF, SiC/PVDF and BaTiO₃/SiC/PVDF composites at 25℃^[117]

递方式进行，从而提升导热性能。为填充材料、制备工艺的选择及导热网络的构建助力更多的热传导效率，提高导热性能。如石墨烯、CNT、BN 等纳米填料颗粒具有较高的表面能，且受 π - π 共轭作用及范德华力的影响，极易发生团聚，阻碍声子传输，进而降低材料的热导率。为了获得含有均匀分散填料颗粒的聚合物基复合材料，通常需要对填料颗粒表面进行改性修饰或形貌与结构设计，改善其分散性及基体与填料之间的相容性^[110]。

3.1 表面改性

填料在基体中的均匀分散会受到基团种类、分子极性等因素的影响，因此对填料进行表面改性，有利于填料的分散和性能的发挥。表面改性主要分为共价键改性和非共价键改性，常见的表面改性试剂包括有机低聚物、无机涂层、偶联剂、

表面活性剂等^[125-128]。

3.1.1 共价键改性

Xu 等^[129] 采用硅烷偶联剂处理 AlN 表面，并将其与 PVDF 复合。硅烷通过位于分子两端的不同化学结构，在 PVDF 和 AlN 之间充当桥梁，提高两者的相容性，减少缺陷以降低界面处的高热阻，从而使复合材料的热导率提高到 11.50 W/(m·K)。Wang 等^[130] 同样是利用硅烷偶联剂对 SiC 进行官能团化，并与 BN 纳米片一起掺入 PVDF 基体中，形成三元复合材料。含有 20wt%BN 和 26wt%SiC 的三元复合材料表现出 1.41 W/(m·K) 的热导率，约为纯 PVDF 的 5.9 倍。原因在于经过表面改性处理实现平行取向的 SiC 被 BN 纳米片网络桥接，产生许多高效热传导路径，利于导热性能的提升，如图 10(a) 所示。Song 等^[131] 采用多面体低聚硅氧

烷 (POSS) 对 CNT 进行功能化处理, 表面改性促进填料在 PVDF 基体中的均匀分散, 接触面积得到扩大, 显著提高了复合材料的力学性能和

导热性能。结果表明, 含有 15wt% CNT/POSS 的复合膜具有较高的导热系数, 为 1.12 W/(m·K), 见图 10(b)。

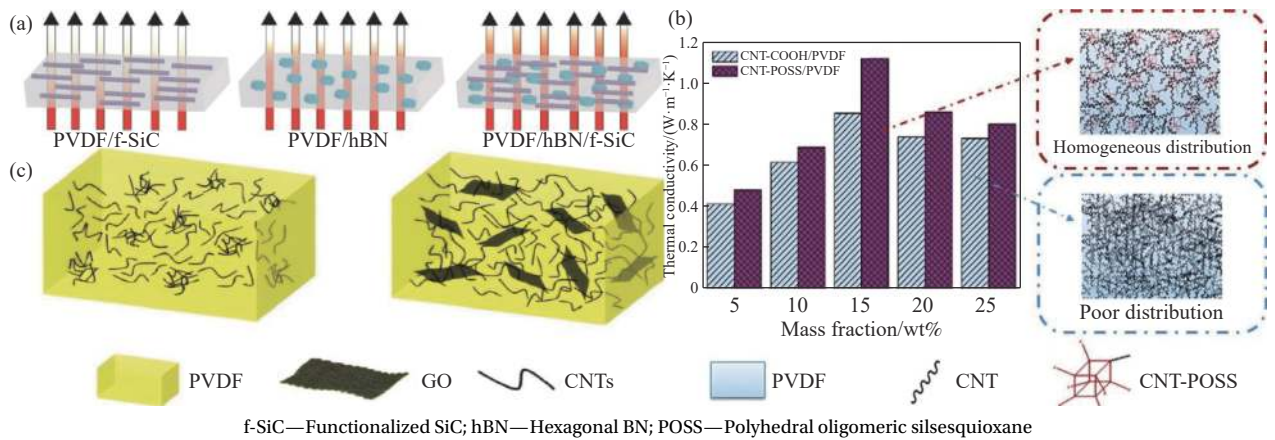


图 10 (a) SiC 与 BN 桥接形成的导热路径^[130]; (b) 不同填料负载的 PVDF 复合膜的导热系数^[131]; (c) PVDF/CNT 和 PVDF/CNT/氧化石墨烯 (GO) 复合材料中填料分散状态^[133]

Fig. 10 (a) Thermal conduction path formed by the network bridging of SiC nanowires and BN nanosheets^[130]; (b) Thermal conductivity of PVDF composite membranes loaded with different fillers^[131]; (c) Dispersion of fillers in PVDF/CNT and PVDF/CNT/graphene oxide (GO) composites^[133]

3.1.2 非共价键改性

非共价键改性依靠材料之间的作用力, 如范德华力、 π - π 键作用力等, 与共价键改性不同, 非共价键改性不会破坏其内部结构。Liang 等^[132] 利用 BN、聚多巴胺 (PDA)、氧化石墨烯 (GO) 等填料制备具有高密度导热网络的复合材料。BN 的晶面结构与 PDA 结构中的苯环之间的 π - π 键相互作用以此增加对 PVDF 纤维的表面附着力, 从而降低界面的热阻。并利用具有大比表面积的 GO 对 BN@PDA 纤维进行包覆, 进一步改善了基体与填料之间的接触, 从点对点结构式导热转变为三维互连结构式导热, 实现填料之间的协同效应。当 GO 与 BN@PDA 的质量比为 1 : 8 时, 得到的复合材料的抗拉强度为 26.65 MPa, PDA、GO 等材料的添加解决了 PVDF 力学性能变差的问题。由于导热路径密度增加, 复合材料的导热系数高至 12.04 W/(m·K)。为了进一步提高 CNT/PVDF 复合材料的导热系数, Zhang 等^[133] 引入 GO 材料。GO 可以通过填料之间的 π - π 共轭相互作用来促进 CNT 的分散, 这有利于在复合材料中形成渗透的网状结构, 从而提高复合材料的导热性能, 如图 10(c) 所示。

3.2 形貌和结构设计

对填料进行表面改性处理, 是利用改性试剂对填料功能化使其在基体中均匀分散, 从而优化

界面相互作用, 提升导热性能。除此之外, 通过对 PVDF 导热复合材料整理, 发现在填料已经成型的基础上, 采用非价键重组的方式, 单纯利用填料特性或从外界引入树脂等物质对填料形貌和结构再设计也能达到同样的效果, 提高两者之间的相容性, 热导率的提升也是十分明显, 这从优化界面相互作用的角度为复合材料导热性能的提升提供了新的思路。

3.2.1 形成核壳结构

利用金属氧化物对金属填料进行封装形成核壳结构, 可以降低界面热阻、提升复合材料的热导率。Zhou 等^[134] 将 Cu@CuO 填料填充到 PVDF 复合材料中, 发现 Cu@CuO/PVDF 在不同负载量下均表现出明显高于 Cu/PVDF 复合材料的热导率。虽然没有使用表面处理剂, 但发现表面核心 Cu 上的 CuO 壳层作为有效的夹层, 加强了 Cu 和 PVDF 基体之间的界面相互作用, 不但减少了界面处的声子失配, 而且有效地促进了声子在界面之间的传递。除了金属氧化物会形成核壳结构外, 通过价键结合, 聚合物也可以形成核壳结构。Xie 等^[135] 采用氨基端硅烷分子修饰 BaTiO₃ 纳米颗粒之后通过接枝法制备复合材料, 这种“接枝”方法使 BaTiO₃ 颗粒具有核壳结构, 改善其在纳米复合材料中的分散性。同时, 降低了纳米复合材料的界面热阻。随着 BaTiO₃ 的增加, 复合材料的

介电常数和导热系数显著增强。

3.2.2 引入中间层材料

区别于对填料的表面改性和核壳结构的设计,在填充物和基体之间引入中间层材料,促进填料与基体间的相互作用,通过优化其特定的化学和物理特性,从而改善两者之间的界面相互作用。Zhang 等^[136]将经过聚苯乙烯 (PS) 涂层表面改性的片状 Cu 颗粒掺入 PVDF 中,得到高介电常数和导热系数的复合材料。结果表明,在 Cu 外部形成了一层 PS 壳,该复合材料的热导率略高于原始 Cu/PVDF 复合材料,这是由于中间层材料抑制了界面热阻的形成,填料和基体之间的界面相容性得到进一步改善。

3.2.3 填料预处理

在制备复合材料过程中,纳米颗粒填料表面能大,呈易团聚状态。为使填料在复合材料中得到更好地分散以形成导热路径,往往采取对填料表面进行改性处理,改善界面相互作用,而在本节的讨论中,可以发现在填料复合之前对其进行超声处理也可以达到类似的效果。李欣等^[137]在加工工艺中对氧化石墨进行超声处理以此获得含有羟基和环氧基等大量基团的 GO。具有良好分散性能的 GO 使复合膜的热导率和力学性能得到进一步增加。裴丽霞等^[138]通过超声方式,将膨胀石墨处理为微纳米石墨片,测试结果表明,当超声处理时间达到 150 min 时,该复合材料的热导率相比于以膨胀石墨填充而成的复合材料,提高了 1.8 倍。超声处理方式存在的意义在于它对填料的直接处理没有涉及价键接枝等过程,区别于同样直接作用于填料的表面改性处理。

为了实现高导热性,需要在复合材料中负载大量填料以形成完善连续的导热通路,而填料填充过多则会导致原有基体或整体复合材料出现力学性能差、加工复杂、密度高及成本高等问题。如何在较低负载量的情况下制备具有良好性能(导热、力学、介电性能等)的 PVDF 基复合材料是目前科研工作者们努力的方向。通常采用接枝改性、网络构建、基体共混等方式提升性能,在对前文的整理过程中,在对填料进行改性时,会采用 PVP、POSS、PDA 等物质;同样,也会添加 PS、PA、PMMA 等聚合物解决 PVDF 因填料含量增加而导致部分性能弱化问题。填料的杂化、定向、预构建等方式都可以被用于界面作用的优化

及网络结构的设计,减少声子散射,增加动程,提高热传导效率。在具备更连续的导热路径和完善的导热网络,复合材料的填料含量比例可适当降低,进而改善复合材料的可加工性问题。目前,尽管 PVDF 复合材料在导热性能方面已经取得了一定的进展,但仍然存在一些瓶颈和挑战需要解决,如填料分散程度能否最大化、界面相容性能否最优化、PVDF 基体晶相调控能否在导热过程中利用等问题。综合来说,未来的研究可以集中在探索新型填料、界面工程、优化制备过程及多尺度和多相复合材料等方面。这些努力将有助于进一步提高 PVDF 复合材料的导热性能,并拓宽其在导热应用领域的潜力。

4 总结与展望

聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合材料导热性能的提升途径已进行总结,基本思路则是复合策略的选择、网络结构的设计及界面相互作用的优化,其中包含填料改性、杂化填料、定向填料及构建三维网络等基本手段。复合策略是对填充材料和制备技术的搭配组合,是网络构建和界面优化的基础,是面对复合材料整体形式存在;网络结构设计和界面作用优化则是更关注复合材料内部元素的相互作用,其分别映射填料与基体、填料与填料的作用。如上所述,是目前对 PVDF 基复合材料导热情况的基本整理,在实际应用中,仍然存在一些科学和工程上的问题需要解决和探索。

导热机制与性能优化方面:

(1) 界面热阻。界面热阻会减弱导热填料与基体之间的热量传导效率。在界面改性剂、包覆层技术、界面工程及跨尺度建模和设计等方面仍需要进一步探索,通过优化界面作用以降低热阻,并提高材料的整体导热性能;

(2) 导热路径。在 PVDF 导热复合材料中,填充材料的分布和排列方式对材料的导热性能起着关键作用。导热填料的分散度和导向性需要进一步研究和探索,以优化导热路径;

(3) 热稳定性: PVDF 在高温条件下可能会发生热降解,从而影响材料导热性能和使用寿命。采用对 PVDF 改性或添加稳定剂等方式使其适应高温环境下的应用需求。

工程应用与制备加工方面:

(1) 可加工性。填料高负载化会使 PVDF 导热复合材料的加工复杂、成本高。需要开发适用于

PVDF 导热复合材料的加工方法和工艺, 分析制备工艺的多样性对复合材料导热性能的影响, 以实现复合材料在不同应用领域的实际需求;

(2) 热管理技术。PVDF 导热复合材料在热界面材料领域的热传导效率、传热元件领域的敏感性和精确度、热隔离材料领域的能效和舒适性提高程度等方面需要进一步优化;

(3) 导热数值模拟与分析。目前对 PVDF 复合材料的导热性能研究仍缺乏系统的理论和数值分析, 相关内容的开发应用对复合材料在工程领域的应用将十分重要。

综上所述, PVDF 导热复合材料在科学和工程方面仍面临一些挑战和问题, 但通过持续的研究和技术改进, 可以期待材料性能会得到进一步优化, 应用领域得到拓宽, 满足不同领域的热管理需求。

参考文献:

- [1] MOLINA-JORDÁ J M. Thermal conductivity of metal matrix composites with coated inclusions: A new modelling approach for interface engineering design in thermal management[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 745: 849-855.
- [2] MALLIK S, EKERE N, BEST C, et al. Investigation of thermal management materials for automotive electronic control units[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31(2-3): 355-362.
- [3] NIETO A, BISHT A, LAHIRI D, et al. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: A review[J]. *International Materials Reviews*, 2017, 62(5): 241-302.
- [4] FLORES O, BORDIA R K, NESTLER D, et al. Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: Current research, development, and commercial status[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2014, 16(6): 621-636.
- [5] YU H T, CHEN C, SUN J X, et al. Highly thermally conductive polymer/graphene composites with rapid room-temperature self-healing capacity[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 135.
- [6] PENG L Q, YU H T, CHEN C, et al. Tailoring dense, orientation-tunable, and interleavedly structured carbon-based heat dissipation plates[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(7): 2205962.
- [7] YANG X T, GUO Y Q, HAN Y X, et al. Significant improvement of thermal conductivities for BNNS/PVA composite films via electrospinning followed by hot-pressing technology[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107070.
- [8] HAN Z D, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7): 914-944.
- [9] CHEN H, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 59: 41-85.
- [10] GUO Y Q, RUAN K P, SHI X T, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 193: 108134.
- [11] SOGA K, SAITO T, KAWAGUCHI T, et al. Percolation effect on thermal conductivity of filler-dispersed polymer composites[J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2017, 12(1): 000581.
- [12] LI A, ZHANG C, ZHANG Y. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: Mechanisms, properties, and applications[J]. *Polymers*, 2017, 9(9): 437.
- [13] ZHANG X, WU K, LIU Y H, et al. Preparation of highly thermally conductive but electrically insulating composites by constructing a segregated double network in polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 175: 135-142.
- [14] KIM J M, JUNG D W, KIM L S, et al. Continuously thermal conductive pathway of bidisperse boron nitride fillers in epoxy composite for highly efficient heat dissipation[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27: 102230.
- [15] JANG J, NAM H, SO S, et al. Thermal percolation behavior in thermal conductivity of polymer nanocomposite with lateral size of graphene nanoplatelet[J]. *Polymers*, 2022, 14(2): 323.
- [16] LI C, GUO H, TIAN X, et al. Transient response for a half-space with variable thermal conductivity and diffusivity under thermal and chemical shock[J]. *Journal of Thermal Stresses*, 2016, 40(3): 389-401.
- [17] PAL R. New models for thermal conductivity of particulate composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2007, 26(7): 643-651.
- [18] LIN F, BHATIA G S, FORD J D. Thermal conductivities of powder-filled epoxy resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49(11): 1901-1908.
- [19] HATTA H, TAYA M, KULACKI F A, et al. Thermal diffusivities of composites with various types of filler[J]. *Journal of Composite Materials*, 1992, 26(5): 612-625.
- [20] LIAO Q W, LIU Z C, LIU W, et al. Extremely high thermal conductivity of aligned carbon nanotube-polyethylene composites[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 16543.
- [21] GU J W, GUO Y Q, LYU Z Y, et al. Highly thermally conductive POSS-g-SiCp/UHMWPE composites with excel-

- lent dielectric properties and thermal stabilities[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 78: 95-101.
- [22] XU Z W, CHEN Y R, CHEN X, et al. Enhanced thermal conductivity and electrically insulating of polymer composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(6): 4225-4238.
- [23] ZHAO K, LI S S, HUANG M, et al. Remarkably anisotropic conductive MWCNTs/polypropylene nanocomposites with alternating microlayers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 924-935.
- [24] WU K, WANG J K, LIN F Q, et al. Modification and characterization of the poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane foam composite material[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(9): 1716-1722.
- [25] FENG X M, XING W Y, SONG L, et al. TiO₂ loaded on graphene nanosheet as reinforcer and its effect on the thermal behaviors of poly(vinyl chloride) composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260: 524-531.
- [26] KALAJ M, DENNY M S, BENTZ K C, et al. Nylon-MOF composites through postsynthetic polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(8): 2336-2340.
- [27] YU Y L, CHEN H, LIU Y, et al. Superhydrophobic and superoleophilic porous boron nitride nanosheet/polyvinylidene fluoride composite material for oil-polluted water cleanup[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(1): 1400267.
- [28] YU S, HUANG M, HAO R, et al. Recent advances in thermally conductive polymer composites[J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34(10): 1-21.
- [29] ERDTMAN E, SATYANARAYANA K C, BOLTON K. Simulation of α - and β -PVDF melting mechanisms[J]. *Polymer*, 2012, 53(14): 2919-2926.
- [30] CUI Z L, DRIOLI E, LEE Y M. Recent progress in fluoropolymers for membranes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(1): 164-198.
- [31] KIANFAR P, BONGIOVANNI R, AMEDURI B, et al. Electrospinning of fluorinated polymers: Current state of the art on processes and applications[J]. *Polymer Reviews*, 2023, 63(1): 127-199.
- [32] EISENMENGER W, SCHMIDT H, DEHLEN B. Space charge and dipoles in polyvinylidenefluoride[J]. *Brazilian Journal of Physics*, 1999, 29: 295-305.
- [33] HASEGAWA R, TAKAHASHI Y, CHATANI Y, et al. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Polymer Journal*, 1972, 3(5): 600-610.
- [34] WEINHOLD S, LITT M H, LANDO J B. Oriented phase III poly(vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1979, 17(9): 585-589.
- [35] KARAN S K, DAS A K, BERA R, et al. Effect of γ -PVDF on enhanced thermal conductivity and dielectric property of Fe-rGO incorporated PVDF based flexible nanocomposite film for efficient thermal management and energy storage applications[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(44): 37773-37783.
- [36] CUI Z L, HASSANKIADEH N T, ZHUANG Y B, et al. Crystalline polymorphism in poly(vinylidenefluoride) membranes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 51: 94-126.
- [37] LIU Z, LI G, QIN Q, et al. Electrospun PVDF/PAN membrane for pressure sensor and sodium-ion battery separator[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4: 1215-1225.
- [38] ZHANG X M, TONG J W, ZHU H E, et al. Room temperature magnetoresistance effects in ferroelectric poly(vinylidene fluoride) spin valves[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(21): 5055-5062.
- [39] ABEDNEJAD A, GHAEI A, MORAIS E S, et al. Polyvinylidene fluoride-hyaluronic acid wound dressing comprised of ionic liquids for controlled drug delivery and dual therapeutic behavior[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 100: 142-157.
- [40] SHIN K Y, LEE J S, JANG J. Highly sensitive, wearable and wireless pressure sensor using free-standing ZnO nanoneedle/PVDF hybrid thin film for heart rate monitoring[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 95-104.
- [41] SAXENA P, SHUKLA P. A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(1): 8-26.
- [42] PARK H H, DESHWAL B R, JO H D, et al. Absorption of nitrogen dioxide by PVDF hollow fiber membranes in a G-L contactor[J]. *Desalination*, 2009, 243(1-3): 52-64.
- [43] CHAE S R, YAMAMURA H, IKEDA K, et al. Comparison of fouling characteristics of two different poly(vinylidene fluoride) microfiltration membranes in a pilot-scale drinking water treatment system using pre-coagulation/sedimentation, sand filtration, and chlorination[J]. *Water Research*, 2008, 42(8-9): 2029-2042.
- [44] WU B, LI K, TEO W K. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106(3): 1482-1495.
- [45] TAN X Y, TAN S P, TEO W K, et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 271(1-2): 59-68.

- [46] BOTTINO A, CAPANNELLI G, COMITE A. Novel porous poly (vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation[J]. *Desalination*, 2005, 183(1-3): 375-382.
- [47] WANG D. Selective removal of trace H_2S from gas streams containing CO_2 using hollow fibre membrane modules/contractors[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 35(2): 125-131.
- [48] KHAYET M, KHULBE K C, MATSUURA T. Characterization of membranes for membrane distillation by atomic force microscopy and estimation of their water vapor transfer coefficients in vacuum membrane distillation process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238(1-2): 199-211.
- [49] OSHIMA K H, EVANS-STRICKFADEN T T, HIGHSMITH A K, et al. The use of a microporous polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane filter to separate contaminating viral particles from biologically important proteins[J]. *Biologicals*, 1996, 24(2): 137-145.
- [50] 李俊, 伍文静, 孙金玺, 等. 电纺制备聚丙烯腈/聚偏氟乙烯复合纤维膜及其空气过滤性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(3): 741-748.
- LI Jun, WU Wenjing, SUN Jinxi, et al. Preparation of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride composite fiber membrane by electrospinning and its air filtration performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(3): 741-748(in Chinese).
- [51] 张红涛, 胡昊, 顾波, 等. 聚偏氟乙烯-沸石复合锂电隔膜的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(3): 625-631.
- ZHANG Hongtao, HU Hao, GU Bo, et al. Preparation and performances of PVDF-zeolite composite separator for lithium-ion batteries[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(3): 625-631(in Chinese).
- [52] NGO I L, JEON S, BYON C. Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 98: 219-226.
- [53] HUANG X Y, JIANG P K, XIE L Y. Ferroelectric polymer/silver nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(24): 242901.
- [54] ZHOU W Y, WANG Z J, DONG L N, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of PVDF reinforced with three types of Zn particles[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 79: 183-191.
- [55] CAO J P, ZHAO X D, ZHAO J, et al. Improved thermal conductivity and flame retardancy in polystyrene/poly(vinylidene fluoride) blends by controlling selective localization and surface modification of SiC nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 6915-6924.
- [56] ZHANG D L, ZHA J W, LI W K, et al. Enhanced thermal conductivity and mechanical property through boron nitride hot string in polyvinylidene fluoride fibers by electrospinning[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 156: 1-7.
- [57] PAK S Y, KIM H M, KIM S Y, et al. Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and multi-walled carbon nanotube fillers[J]. *Carbon*, 2012, 50(13): 4830-4838.
- [58] 蔡瑜, 秦盟盟, 封伟. 具有交联网络的碳纳米管阵列导热材料[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(6): 524-531.
- CAI Yu, QIN Mengmeng, FENG Wei. Carbon nanotube arrays with cross-linked networks for thermal conductivity[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(6): 524-531(in Chinese).
- [59] ZHANG W B, XU X L, YANG J H, et al. High thermal conductivity of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotubes nanocomposites achieved by adding polyvinylpyrrolidone[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 106: 1-8.
- [60] YANG T T, JIANG Z Y, HAN H M, et al. Welding dopamine modified graphene nanosheets onto graphene foam for high thermal conductive composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 205: 108509.
- [61] YU J H, HUANG X Y, WU C, et al. Permittivity, thermal conductivity and thermal stability of poly(vinylidene fluoride)/graphene nanocomposites[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2011, 18(2): 478-484.
- [62] CAO Y, LIANG M J, LIU Z D, et al. Enhanced thermal conductivity for poly(vinylidene fluoride) composites with nano-carbon fillers[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(72): 68357-68362.
- [63] YAO B, XU X W, LI H, et al. Soft liquid-metal/elastomer foam with compression-adjustable thermal conductivity and electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128288.
- [64] ZHANG F, REN D, ZHANG Y, et al. Production of highly-oriented graphite monoliths with high thermal conductivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134102.
- [65] ZHANG Y, WANG W, ZHANG F, et al. Micro-diamond assisted bidirectional tuning of thermal conductivity in multifunctional graphene nanoplatelets/nanofibrillated cellulose films[J]. *Carbon*, 2022, 189: 265-275.
- [66] XIE J W, ZHANG Y H, DAI J M, et al. Multifunctional $MoSe_2@MXene$ heterostructure-decorated cellulose fabric for wearable thermal therapy[J]. *Small*, 2023, 19(9): 2300000.

- 2205853.
- [67] RAJAVEL K, LUO S B, WAN Y J, et al. 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/polyvinylidene fluoride (PVDF) nanocomposites for attenuation of electromagnetic radiation with excellent heat dissipation[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129: 105693.
 - [68] GU J W, DU J J, DANG J, et al. Thermal conductivities, mechanical and thermal properties of graphite nanoplatelets/polyphenylene sulfide composites[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(42): 22101-22105.
 - [69] YANG S Y, MA C C M, TENG C C, et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites[J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 592-603.
 - [70] NEJAD S J, GOLZARY A. Investigation and modeling of the thermal conductivity of PP/clay nanocomposites and PP/MWCNT nanocomposites[J]. *E-Polymers*, 2010, 10(1): 1062.
 - [71] KUMAR B R, BASHEER N S, JACOB S, et al. Thermal-lens probing of the enhanced thermal diffusivity of gold nanofluid-ethylene glycol mixture[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(1): 453-460.
 - [72] ZHAO W, LI J J, JIN K X, et al. Fabrication of functional PLGA-based electrospun scaffolds and their applications in biomedical engineering[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 59: 1181-1194.
 - [73] MCCULLEN S D, STEVENS D R, ROBERTS W A, et al. Morphological, electrical, and mechanical characterization of electrospun nanofiber mats containing multi-walled carbon nanotubes[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(4): 997-1003.
 - [74] AKBARI A, HAMADANIAN M, JABBARI V, et al. Influence of PVDF concentration on the morphology, surface roughness, crystalline structure, and filtration separation properties of semicrystalline phase inversion polymeric membranes[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 46(1-3): 96-106.
 - [75] RIBEIRO C, SENCADAS V, RIBELLES J L G, et al. Influence of processing conditions on polymorphism and nanofiber morphology of electroactive poly(vinylidene fluoride) electrospun membranes[J]. *Soft Materials*, 2010, 8(3): 274-287.
 - [76] ZHENG J F, HE A H, LI J X, et al. Polymorphism control of poly(vinylidene fluoride) through electrospinning[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28(22): 2159-2162.
 - [77] GU M H, ZHANG J, XIA Y, et al. Poly(vinylidene fluoride) crystallization behavior and membrane structure formation via thermally induced phase separation with benzophenone diluent[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2007, 47(1): 180-191.
 - [78] BENZ M, EULER W B. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(4): 1093-1100.
 - [79] GREGORIO J, CESTARI M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994, 32(5): 859-870.
 - [80] KOBAYASHI M, TASHIRO K, TADOKORO H. Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*, 1975, 8(2): 158-171.
 - [81] YANG D D, XU H P, YU W, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet filled poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blend[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(17): 13006-13012.
 - [82] CAO Y, DENG Q H, LIU Z D, et al. Enhanced thermal properties of poly(vinylidene fluoride) composites with ultrathin nanosheets of MXene[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(33): 20494-20501.
 - [83] HE F A, LIN K, SHI D L, et al. Preparation of organosilicate/PVDF composites with enhanced piezoelectricity and pyroelectricity by stretching[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 137: 138-147.
 - [84] HONG S M, HWANG S S. Physical properties of thin PVDF/MWNT (multi-walled carbon nanotube) composite films by melt blending[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2008, 8(9): 4860-4863.
 - [85] CHEN J, HUANG X Y, SUN B, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 337-345.
 - [86] GUO H, LI X, LI B A, et al. Thermal conductivity of graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite membrane[J]. *Materials & Design*, 2017, 114: 355-363.
 - [87] YAO T, ZHOU W Y, PENG W W, et al. Insights into concomitant enhancements of dielectric properties and thermal conductivity of PVDF composites filled with core@double-shell structured Zn@ZnO@PS particles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(44): e53069.
 - [88] ZHOU Y, WANG H, XIANG F, et al. A poly(vinylidene fluoride) composite with added self-passivated microaluminum and nanoaluminum particles for enhanced thermal conductivity[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(18): 182906.

- [89] ZHOU W Y, GONG Y, TU L T, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of core-shell structured Ni@NiO/poly(vinylidene fluoride) composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 1-8.
- [90] ZHOU W Y, LI X, ZHANG F, et al. Concurrently enhanced dielectric properties and thermal conductivity in PVDF composites with core-shell structured β -SiC_w@SiO₂ whiskers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106021.
- [91] CHEN X L, LIM J S K, YAN W L, et al. Salt template assisted BN scaffold fabrication toward highly thermally conductive epoxy composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(14): 16987-16996.
- [92] RAM R, SONI V, KHAISTGIR D. Electrical and thermal conductivity of polyvinylidene fluoride (PVDF)-conducting carbon black (CCB) composites: Validation of various theoretical models[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 185: 107748.
- [93] MA H Y, QIN C, JIN B H, et al. Using a supercritical fluid-assisted thin cell wall stretching-defoaming method to enhance the nanofiller dispersion, EMI shielding, and thermal conduction property of CNF/PVDF nanocomposites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(10): 3647-3659.
- [94] CLAUSI M, GRASSELLI S, MALCHIODI A, et al. Thermally conductive PVDF-graphene nanoplatelet (GnP) coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 529: 147070.
- [95] ZHANG P, DING X, WANG Y Y, et al. Segregated double network enabled effective electromagnetic shielding composites with extraordinary electrical insulation and thermal conductivity[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117: 56-64.
- [96] GUAN C L, QIN Y E, WANG B, et al. Highly thermally conductive polymer composites with barnacle-like nanocrystalline diamond@silicon carbide hybrid architecture[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 198: 108167.
- [97] SONG Q S, ZHU W, DENG Y, et al. Synergetic optimization of thermal conductivity and breakdown strength of boron nitride/poly (vinylidene fluoride) composite film with sandwich intercalated structure for heat management in flexible electronics[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135: 105933.
- [98] HU B, GUO H, WANG Q, et al. Enhanced thermal conductivity by constructing 3D-networks in poly(vinylidene fluoride) composites via positively charged hexagonal boron nitride and silica coated carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106038.
- [99] SONG Q S, ZHU W, DENG Y, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity and high electrical insulation of flexible composite films with aligned boron nitride for thermal interface material[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 127: 105654.
- [100] JUNG H, YU S, BAE N S, et al. High through-plane thermal conduction of graphene nanoflake filled polymer composites melt-processed in an L-shape kinked tube[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(28): 15256-15262.
- [101] DU C Y, LI M, CAO M, et al. Enhanced thermal and mechanical properties of polyvinylidene fluoride composites with magnetic oriented carbon nanotube[J]. *Carbon*, 2018, 126: 197-207.
- [102] ZHANG F, FENG Y Y, QIN M M, et al. Stress controllability in thermal and electrical conductivity of 3D elastic graphene-crosslinked carbon nanotube sponge/polyimide nanocomposite[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(25): 1901383.
- [103] ZHANG F, FENG Y Y, QIN M M, et al. Stress-sensitive thermally conductive elastic nanocomposite based on interconnected graphite-welded carbon nanotube sponges[J]. *Carbon*, 2019, 145: 378-388.
- [104] ZHANG H, HE Q X, YU H T, et al. A bioinspired polymer-based composite displaying both strong adhesion and anisotropic thermal conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(18): 2211985.
- [105] ZHANG P, ZHANG X, DING X, et al. Improving thermal conductivity of polyvinylidene fluoride/low-melting-point alloy with segregated structure induced by incorporation of silver interface layer[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(9): 1-12.
- [106] ZHANG Z, CAO M, CHEN P, et al. Improvement of the thermal/electrical conductivity of PA6/PVDF blends via selective MWCNTs-NH₂ distribution at the interface[J]. *Materials & Design*, 2019, 177: 107835.
- [107] HUANG L J, QU Y T, HUANG Z X, et al. Enhancing thermal conductivity of segregated structural PE/PVDF/BN composites: Role of viscosities[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 156: 106893.
- [108] ZENG X L, YAO Y M, GONG Z Y, 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.
- [109] WANG R, XIE C Z, GOU B, et al. Significant thermal conductivity enhancement of polymer nanocomposites at low content via graphene aerogel[J]. *Materials Letters*, 2021, 305: 130771.

- [110] ZHANG F, FENG Y Y, FENG W. Three-dimensional inter-connected networks for thermally conductive polymer composites: Design, preparation, properties, and mechanisms[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, 142: 100580.
- [111] LEI B W, BAI S X, LIANG G Y, et al. Three-dimensional boron nitride reinforced thermal conductive composites with high elasticity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 922: 166046.
- [112] 宋莎莎. 聚偏氟乙烯基导热复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
SONG Shasha. Preparation and properties of poly(vinylidene fluoride)-based thermal conductive composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020(in Chinese).
- [113] GUO B C, TANG Z H, ZHANG L Q. Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61: 29-66.
- [114] DANG T M L, KIM C Y, ZHANG Y M, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites via hybrid fillers of anisotropic aluminum nitride whiskers and isotropic spheres[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 114: 237-246.
- [115] HUANG C L, QIAN X, YANG R G. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2018, 132: 1-22.
- [116] WANG J Q, HU L, LI W H, et al. Development and perspectives of thermal conductive polymer composites[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(20): 3574.
- [117] LI Y, HUANG X Y, HU Z W, et al. Large dielectric constant and high thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride)/barium titanate/silicon carbide three-phase nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(11): 4396-4403.
- [118] 石贤斌, 张帅, 陈超, 等. 氮化硼纳米片的绿色制备及在导热复合材料中的应用[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(8): 4563-4572.
SHI Xianbin, ZHANG Shuai, CHEN Chao, et al. Green preparation of boron nitride nanosheets and their application in thermal conductivity composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(8): 4563-4572(in Chinese).
- [119] CAI Y, YU H T, CHEN C, et al. Improved thermal conductivities of vertically aligned carbon nanotube arrays using three-dimensional carbon nanotube networks[J]. *Carbon*, 2022, 196: 902-912.
- [120] WANG Z G, HUANG Y F, ZHANG G Q, et al. Enhanced thermal conductivity of segregated poly(vinylidene fluoride) composites via forming hybrid conductive network of boron nitride and carbon nanotubes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(31): 10391-10397.
- [121] RUAN K, SHI X, GUO Y, et al. Interfacial thermal resistance in thermally conductive polymer composites: A review[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100518.
- [122] HASSAN E A M, YANG L L, ELAGIB T H H, et al. Synergistic effect of hydrogen bonding and π - π stacking in interface of CF/PEEK composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 171: 70-77.
- [123] IKRAMULLAH, RIZAL S, NAKAI Y, et al. Evaluation of interfacial fracture toughness and interfacial shear strength of *Typha* spp. fiber/polymer composite by double shear test method[J]. *Materials*, 2019, 12(14): 2225.
- [124] KIM H S, JANG J U, LEE H, et al. Thermal management in polymer composites: A review of physical and structural parameters[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(10): 1800204.
- [125] PAN C, KOU K C, JIA Q, et al. Improved thermal conductivity and dielectric properties of hBN/PTFE composites via surface treatment by silane coupling agent[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 111: 83-90.
- [126] LI G H, XING R F, GENG P P, et al. Surface modification of boron nitride via poly (dopamine) coating and preparation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/boron nitride composites with enhanced thermal conductivity[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(1): 337-346.
- [127] JIANG Y E, LIU Y J, MIN P, et al. BN@PPS core-shell structure particles and their 3D segregated architecture composites with high thermal conductivities[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 63-69.
- [128] HUANG X Y, ZHI C Y, JIANG P K, et al. Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: An ideal dielectric material with high thermal conductivity[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(14): 1824-1831.
- [129] XU Y S, CHUNG D D L, MROZ C. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(12): 1749-1757.
- [130] WANG B, YIN X H, PENG D, et al. Highly thermally conductive PVDF-based ternary dielectric composites via engineering hybrid filler networks[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 191: 107978.
- [131] SONG S S, CAO M, SHAN H T, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized carbon nanotubes for high thermal conductive poly(vinylidene fluoride)

composite membrane[J]. *Materials & Design*, 2018, 156: 242-251.

[132] LIANG J C, LUO J W, ZHANG J X, et al. Constructing a high-density thermally conductive network through electrospinning-hot-pressing of BN@PDA/GO/PVDF composites[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(4): 2414-2422.

[133] ZHANG W B, ZHANG Z X, YANG J H, et al. Largely enhanced thermal conductivity of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites achieved by adding graphene oxide[J]. *Carbon*, 2015, 90: 242-254.

[134] ZHOU W Y, ZHANG F, YUAN M X, et al. Improved dielectric properties and thermal conductivity of PVDF composites filled with core-shell structured Cu@CuO particles[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(20): 18350-18361.

[135] XIE L Y, HUANG X Y, YANG K, et al. “Grafting to” route to PVDF-HFP-GMA/BaTiO₃ nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity for energy storage and thermal management applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5244-5251.

[136] ZHANG F, ZHOU W Y, ZHANG C H, et al. Toward enhancing dielectric properties and thermal conductivity of f-Cu/PVDF with PS as an interlayer[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60(6): 680-693.

[137] 李欣, 李保安, 王世昌. 氧化石墨烯/聚偏氟乙烯复合膜研究[J]. *化学工业与工程*, 2014, 31(4): 26-30.

LI Xin, LI Baoan, WANG Shichang. Graphene oxide/polyvinylidene fluoride(PVDF) films[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2014, 31(4): 26-30(in Chinese).

[138] 裴丽霞, 王雪银, 徐建昌, 等. 微纳米复合导热材料的制备及导热性能[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2): 228-229, 232.

PEI Lixia, WANG Xueyin, XU Jianchang, et al. Preparation and property of thermal conductive micro-nanocomposite[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(2): 228-229, 232(in Chinese).