

石墨烯/氧化铝微-纳杂化网络及 导热电绝缘硅橡胶复合材料

李京超, 赵秀英, 嵇小旺, 卢咏来, 张立群

(北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 日益发展的微电子设备对导热电绝缘热界面材料提出了更高的要求, 通过构筑微-纳杂化导热网络实现了高导热电绝缘硅橡胶复合材料的制备。首先通过简单、环保的水相静电自组装策略制备了纳米氧化铝包覆的氧化石墨烯, 随后通过高温热处理将其还原为 TRGO@Al₂O₃ 纳米杂化填料。将其与微米氧化铝复配填充至双组份液体硅橡胶中, 通过调节纳米氧化铝颗粒和氧化石墨烯的比例, 研究不同纳米氧化铝包覆量对体系热导率和体积电阻的影响; 通过控制纳米杂化填料与微米氧化铝颗粒间的复配比例, 研究此微-纳杂化体系的导热协同效应。结果表明: 在体积分数为 3% 的 TRGO@Al₂O₃ 和 54% 的微米氧化铝颗粒复配时, 复合材料的热导率约为 2.5 W/(m·K), 且体积电阻处于电绝缘水平 ($\geq 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)。

关键词: 热界面材料; 导热电绝缘; 硅橡胶; 氧化石墨烯; 氧化铝

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)02-0049-07

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.02.009

Graphene/Alumina Micro-Nano Hybrid Network and Thermal Conductive and Electrical Insulating Silicone Rubber Composites

LI Jingchao, ZHAO Xiuying, JI Xiaowang, LU Yonglai, ZHANG Liqun

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The increasingly developed microelectronic devices have put forward higher requirements on thermal conductive and electrical insulating thermal interface materials, and the silicone rubber composites with high thermal conductivity and electrical insulating can be prepared through construction of micro-nano hybrid heat conduction network. First, a nano-alumina coated graphene oxide was prepared by a simple and green self-assembly strategy, and it was reduced into TRGO@Al₂O₃ nano-hybrid filler by high temperature treatment. Then it was mixed with micron alumina and filled into liquid silicone rubber. The influence of different nano alumina coated amounts on the thermal conductivity and volume resistance of the system was studied by adjusting the ratio of nano alumina to graphene oxide. The synergistic thermal conductive effect of the micro-nano hybrid system was studied by controlling the ratio of nano-hybrid filler to micron alumina. The results show that when the 3% of TRGO@Al₂O₃ and 54% of micron alumina are compounded, the thermal conductivity of the composite reaches about 2.5 W/(m·K), and the volume resistance is greater than or equal to $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Key words: thermal interface material; thermal conductive and electrical insulating; silicone rubber; graphene oxide; aluminum oxide

收稿日期: 2020-03-21 修回日期: 2020-05-16

作者简介: 李京超(1993-), 男(汉族), 山东烟台人, 博士, 主要从事导热橡胶复合材料的研究; 通信作者: 卢咏来(1976-), 男(汉族), 北京人, 教授, 博士, 主要从事橡胶纳米复合材料、耐宽温域特种硅橡胶的研究。

0 引言

热界面材料(thermal interface material, TIM)是一种普遍用于集成电路封装和电子散热的材料, 主要用于填补两种材料接合或接触时产生的微空隙及表面凹凸不平的孔洞, 降低发热电子元件与散热

器之间的接触热阻,使散热器的作用得到充分地发挥^[1]。TIM是确保各类微电子产品与设备安全散热、稳定可靠长期工作的关键材料^[2]。弹性体热界面材料是由弹性体基质(大多为硅橡胶)填充导热填料制成,一般要求具有高导热性及电绝缘特性^[3-5]。

石墨烯因具备超高的导热性能、高的长径比和展弦比,在低的填充量下就能够在基体中形成有效的导热通路,使制备的复合材料具备优异的导热性能^[6]。本课题组在之前的研究中将少量石墨纳米片(1~5份)和球形微米氧化铝颗粒(100~300份)经双行星混合器复配后添加到液体硅橡胶中,结果发现添加少量石墨纳米片可显著提高复合材料的导热性能,石墨纳米片与微米氧化铝颗粒对导热性能的提高表现出协同效应,且微米氧化铝颗粒用量越多,协同效果越显著^[7]。

然而,石墨烯同时具有高的导电性,容易使复合材料不再具备电绝缘特性。为了发挥石墨烯的高导热性,同时克服导电性问题,本研究提出构造微-纳多级杂化填料网络结构:①纳米杂化:在石墨烯表面负载无机纳米导热颗粒制备纳米杂化填料,无机纳米粒子能够增强纳米碳材料与橡胶基体的界面结合,缓和模量的不匹配,降低界面热阻,还能够有效屏蔽石墨烯的导电性;②微米杂化:将纳米杂化填料与无机微米级导热陶瓷填料复配使用,构造连通的导热网络,纳米杂化填料充当“导热桥”作用,提高导热网络互联度。

本研究首先通过简单环保的水相静电自组装策略制备纳米氧化铝包覆的氧化石墨烯纳米杂化填料(GO@Al₂O₃)^[8],随后通过高温热处理将其还原为纳米氧化铝包覆的热还原氧化石墨烯杂化填料(TRGO@Al₂O₃)。将其与微米氧化铝复配填充至液体硅橡胶中,得到导热硅橡胶复合材料。通过调节氧化石墨烯和纳米氧化铝的比例,研究不同氧化铝包覆量对体系体积电阻的影响;通过控制纳米杂化填料与微米氧化铝间的复配比例,研究微-纳杂化体系的导热协同效应。

1 实验

1.1 原材料与药品

氧化石墨烯水浆液(固体质量分数为2%),山东欧铂新材料有限公司;微米氧化铝(粒径分布为5~75 μm),上海百图高新材料科技有限公司;纳米氧化铝(平均粒径为13 nm),Sigma-Aldrich公司;双

组份硅橡胶(牌号为6502),广州标美精细化工有限公司;其余药品均为普通市售产品。

1.2 TRGO@Al₂O₃的制备

GO@Al₂O₃杂化填料的制备是基于一种简单、环保的水相静电自组装策略。将50 g 2%氧化石墨烯水浆液稀释成200 mL浓度为5 mg/mL的分散液,并用氨水调节pH值为11左右。称取一定量纳米氧化铝溶于200 mL水醇溶液中(水和乙醇体积比为1:3)。控制氧化石墨烯和纳米氧化铝的质量比分别为1:3和1:5,将上述两种分散液在强力搅拌超声环境下混合3 h,再将混合液在转速为2 000 r/min的条件下离心10 min。离心后将上层清澈液体倒出,将底层膏状物用液氮瞬时冷冻后再冷冻干燥,得到GO@Al₂O₃杂化填料粉末。将所得杂化填料粉末在1 000℃、氮气保护下的管式炉中热还原1 h,得到TRGO@Al₂O₃杂化填料粉末。

1.3 导热电绝缘硅橡胶复合材料(TRGO@Al₂O₃-PDMS)的制备

纯热还原石墨烯与微米氧化铝复配填充硅橡胶对比样的制备过程如下:将氧化石墨烯水浆液冷冻干燥后置于管式炉中,在氮气保护下经1 000℃热处理1 h后得到TRGO。将所得TRGO与一定量的微米氧化铝和双组份液体硅橡胶混合加入双行星搅拌机中,在真空、80 r/min条件下搅拌10 min,将混合物倒入模具中,并置于120℃烘箱中固化15 min,得到硅橡胶复合材料对比样。研究在微米氧化铝体积分分数分别为11%、42%的条件下,改变TRGO用量(体积分分数分别为0.2%、0.3%、0.4%)对体系热导率和体积电阻的影响。

称取一定量的TRGO@Al₂O₃与微米氧化铝、双组份液体硅橡胶于双行星搅拌机中,在真空、80 r/min条件下搅拌混合10 min,将混合物倒入模具中,并置于120℃烘箱中固化15 min,得到微-纳杂化网络填充的硅橡胶复合材料。控制微米氧化铝的体积分分数为42%,石墨烯的用量为0.4%,调节GO与纳米氧化铝的质量比(1:3、1:5),研究不同纳米氧化铝包覆量对体系体积电阻的影响。

最后,为了讨论纳米杂化物与微米氧化铝的导热协同效应,在不同微米氧化铝用量(体积分分数分别为0、11%、19%、32%、42%、54%)下,讨论不同TRGO@Al₂O₃(GO与Al₂O₃的质量比为1:5)杂化填料的用量(体积分分数分别为1%、2%、3%)对体系热导率的影响。

2 结果与讨论

2.1 TRGO@Al₂O₃的微观结构表征

图1为TRGO@Al₂O₃纳米杂化物的制备流程图。由于氧化石墨烯片在水浆液中表现为负电性(zeta电位约为-42 mV),而原生γ-氧化铝在水相中表现为正电性(zeta电位为46 mV),因此将两种水浆液混合搅拌超声3 h,两种电性相反的粒子在水相中实现自组装得到纳米氧化铝负载的氧化石墨烯杂化材料,将反应浆液离心/冻干后,将所得粉末放入管式炉中氮气保护下1 000℃热处理1 h将氧化石墨烯还原,从而得到TRGO@Al₂O₃纳米杂化物。

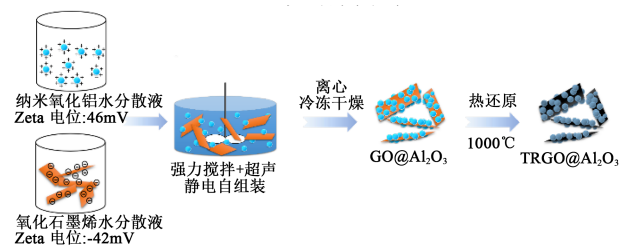
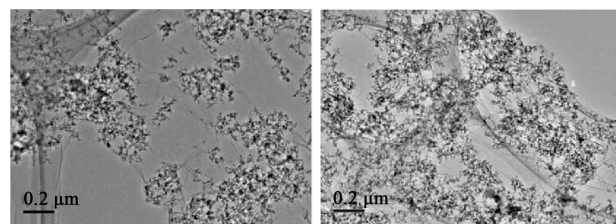


图1 TRGO@Al₂O₃纳米杂化物的制备流程

Fig.1 The overall fabrication procedure of TRGO@Al₂O₃ nano hybrid filler

图2展示了不同GO、Al₂O₃比例的GO@Al₂O₃杂化材料的透射电镜(TEM)图。



(a)GO与Al₂O₃的质量比为1:3 (b)GO与Al₂O₃的质量比为1:5

图2 GO@Al₂O₃杂化填料的TEM图像

Fig.2 TEM images of GO@Al₂O₃ hybrid filler

从图2可以看出,纳米氧化铝颗粒分布在褶皱的氧化石墨烯薄片上,且无游离纳米氧化铝颗粒存在,说明两种纳米填料实现了静电自组装。当GO与Al₂O₃的质量比为1:3时,纳米氧化铝包覆量不足,可以观察到大量没有纳米氧化铝颗粒堆积的氧化石墨烯区域;而当GO与Al₂O₃的质量比提升至1:5时,纳米氧化铝颗粒的包覆量明显增加,空白氧化石墨烯区域减少。

图3为不同体积分数的TRGO@Al₂O₃-PDMS复

合材料断面的扫描电镜(SEM)图。从图3可以看出,纯的石墨烯与微米氧化铝颗粒复配时,存在部分石墨烯的团聚体;而对于杂化填料复配的体系,填料的分散性较好,杂化填料分布连接在微米氧化铝颗粒之间。相比于低的微米氧化铝用量,在高微米氧化铝用量下,杂化填料更为紧凑地穿插在微米氧化铝颗粒之间,且与微米氧化铝颗粒的接触点明显增多,部分杂化填料甚至粘连在微米颗粒表面,使微米颗粒断面处变得更为粗糙。在高微米氧化铝颗粒填充量下,纳米杂化填料与微米氧化铝颗粒填料间开始显现出更为明显的微-纳搭接的紧实网络结构。

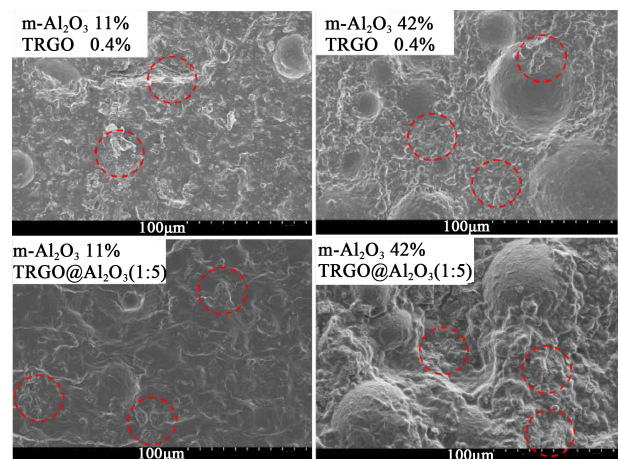


图3 TRGO@Al₂O₃-PDMS复合材料的断面SEM图

Fig.3 Fracture SEM morphology of TRGO@Al₂O₃-PDMS composites

2.2 不同Al₂O₃包覆量对复合材料导热导电性能的影响

图4为纯的热还原氧化石墨烯与氧化铝复配对复合材料体积电阻和热导率的影响及导电模型。图5为不同氧化铝包覆量的氧化石墨烯纳米杂化填料与微米氧化铝复配对复合材料体积电阻和热导率的影响及导电模型。

从图4可以看出,在低微米氧化铝颗粒填充量时热还原氧化石墨烯的导电逾渗值明显高于高微米氧化铝颗粒填充量时的导电逾修值,这主要是由于高微米氧化铝颗粒填充量时“体积排除效应”更为明显。“体积排除效应”是指绝缘填料或者气泡等将导电组分离在周围,从而使相同导电组分含量下更容易形成导电网络,进而大幅降低逾渗值的现象。对比热导率可以看出,在高微米氧化铝颗粒填充量时,热导率随着TRGO用量的增加而增大,与

导电性能具有类似的效果,这主要因为在高微米氧化铝颗粒填充量时,少量的TRGO更容易搭接在微米氧化铝球之间起到“导热桥”的作用。可见热导率和导电性能虽具有类似的变化特点,但其内在机理却完全不同,而要实现高导热电绝缘特性则必须克服这一矛盾。

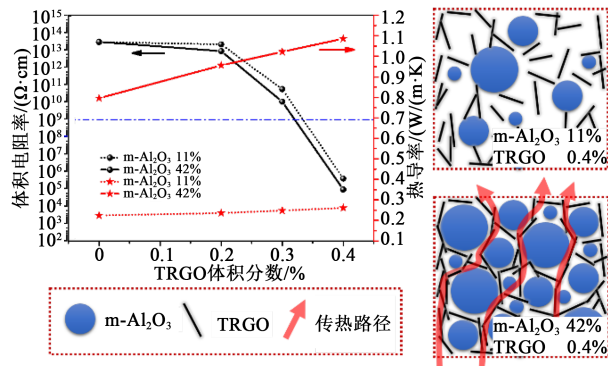


图4 TRGO与微米氧化铝复配对复合材料体积电阻及热导率的影响及导电模型示意图

Fig.4 Volume resistance and thermal conductivity of the composites filled with TRGO and $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ and their electrical transfer model diagram

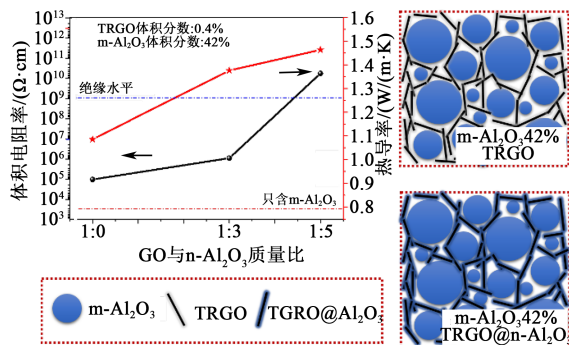


图5 纳米氧化铝颗粒的包覆量对复合材料体积电阻及热导率的影响及模型图

Fig.5 Influence of the coating amount of nano Al_2O_3 on the thermal conductivity and electrical conductivity of the composites and their model diagram

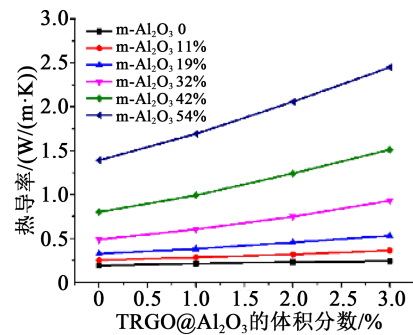
从图5可以看出,在相同TRGO体积分数下,包覆的氧化铝越多,复合材料的体积电阻越大。当GO与 Al_2O_3 的质量比为1:5时,复合材料的体积电阻上升至电绝缘状态。从模型图可以看出,包覆的纳米氧化铝颗粒可以抑制石墨烯片与片之间的隧道电流,从而提高复合材料的体积电阻。随着氧化铝包覆量的增大,复合材料热导率也有一定的提高,这主要是由于石墨烯将氧化铝限制在其片层上

使得包覆的纳米氧化铝颗粒也能在微米氧化铝颗粒之间起到“导热桥”的作用。

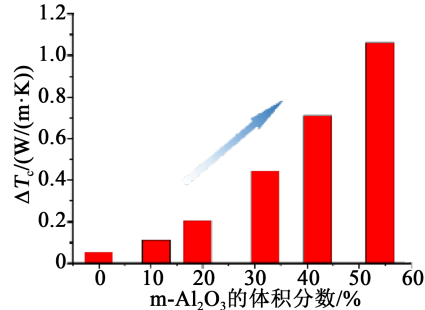
综上所述,通过在双组份液体硅橡胶基体内部构造微-纳多级杂化填料网络,实现了热导率的提高,并在一定程度弥补了引入石墨烯使材料导电的缺陷,通过提高纳米氧化铝颗粒的包覆量成功保持了体系的电绝缘特性。

2.3 TRGO@ Al_2O_3 纳米杂化填料与微米 Al_2O_3 的导热协同效应

图6为不同纳米杂化填料与微米氧化铝颗粒复配的复合材料热导率变化趋势。



(a)复合材料的热导率



(b)3.0%TRGO@ Al_2O_3 的复合材料热导率提升量

图6 不同纳米杂化填料与微米氧化铝颗粒复配的复合材料热导率

Fig.6 The thermal conductivity of composites with different ratios of TRGO@ Al_2O_3 and $m\text{-Al}_2\text{O}_3$

从图6(a)可以看出,随着微米氧化铝颗粒的含量不断增加,少量杂化填料对热导率的提升趋势越来越显著。体积分数为3.0%的TRGO@ Al_2O_3 和54%的微米氧化铝颗粒复配时,复合材料的热导率可达2.5 W/(m·K)。图6(b)为在微米氧化铝颗粒含量不同时,3.0%的杂化填料引起复合材料热导率的提升量(ΔT_c)。由图6(b)可以看出,在高微米氧化铝颗粒含量时,热导率提升幅度更大,当微米氧化铝

颗粒含量为54%时,少量杂化填料的并入可以使热导率提升1 W/(m·K)以上。这样的结果可以用下面两个假设来解释:①杂化填料因含有石墨烯,本身具备相对较高的热导率;②具有高展弦比的杂化填料的引入在一定程度上改变了球形微米氧化铝颗粒点对点的接触模式,提高了网络互联度。所以,在高微米氧化铝颗粒填充量时,这种效应更为明显。

接下来,采用 Hashin-Shtrikman(HS)边界模型对以上数据进行分析,揭示热导率提高的内在原因并验证前文对于导热网络互联程度的假设。HS下界(HS-)模型的方程如式(1)所示^[9-10]。

$$\sigma^{HS-} = \sigma_{pol} \frac{2\sigma_{pol} + \sigma_{fill} - 2V_{fill}(\sigma_{pol} - \sigma_{fill})}{2\sigma_{pol} + \sigma_{fill} + V_{fill}(\sigma_{pol} - \sigma_{fill})} \quad (1)$$

式(1)中: σ^{HS-} 是HS模型所预测的复合材料热导率下界值; σ_{pol} 、 σ_{fill} 、 V_{fill} 分别是高分子基体热导率、填料热导率及填料的体积分数。事实上,HS-方程与Maxwell模型一致,因为这里极端假设了导热相被热绝缘相所隔离并包围。因此,如果假设高导热填料相环绕包裹了低导热高分子相,则相应的公式如式(2)所示。

$$\sigma^{HS+} = \sigma_{fill} \frac{2\sigma_{fill} + \sigma_{pol} - 2V_{pol}(\sigma_{fill} - \sigma_{pol})}{2\sigma_{fill} + \sigma_{pol} + V_{pol}(\sigma_{fill} - \sigma_{pol})} \quad (2)$$

式(2)是HS上界(HS+)模型的方程,其中, σ^{HS+} 是HS模型所预测的复合材料热导率上界值。由于上、下界模型实际上分别假设了两种极端状态,因此实际测试结果都会落在上、下界值之间。且方程只考虑体积因素,未考虑填料几何形状及尺寸的影响。此外,方程(1)、(2)对填料粒子近似为球体粒子,且随机分布在基体之中。

用方程(1)、(2)可以预测热导率,这里用HS上下界值定义一个网络互联系数($X_{interconnectivity}$),表达导热填料网络的互连程度,相应的定义方程是由Schilling和Partzsch提出,如式(3)所示^[11]。

$$X_{interconnectivity} = \frac{\sigma_{measured} - \sigma^{HS-}}{\sigma^{HS+} - \sigma^{HS-}} \quad (3)$$

图7是采用HS边界模型及网络互联系数定义方程计算得到的只添加微米氧化铝颗粒的双组份液体硅橡胶复合材料的热导率、网络互联系数及热导率实测值。从图7可以看出,计算而得的热导率及网络互联度随着微米氧化铝颗粒体积分数的升高而增大。同时可以看到,实测值更接近于HS下界值,尤其在填料体积分数小于20%时几乎与HS

下界值预测曲线重合,这主要因为在低填充量下双组份液体橡胶基体将微米氧化铝颗粒完全隔开,此时微米氧化铝颗粒之间难以搭接形成网络,这恰恰符合下界模型(也即Maxwell模型)的假设。当填料体积分数大于20%时,微米氧化铝颗粒开始搭接,初步形成一定的网络结构,从而使实测值逐渐高于下界模型的预测值;由于网络的初步形成,自然地引起网络互联系数的提高。因此,网络互联系数事实上是度量这一理想化互联导热填料网络的一个相对参数,不管是热导率还是网络互联系数均取决于这一网络中的互联点数量。此外,导热网络的建立取决于一系列参数,如填料基体相互作用、填料形状、加工过程等。本研究将所有影响填料网络互联度的参数固定,且忽略杂化填料的存在,获得微米氧化铝颗粒间的互联度系数。

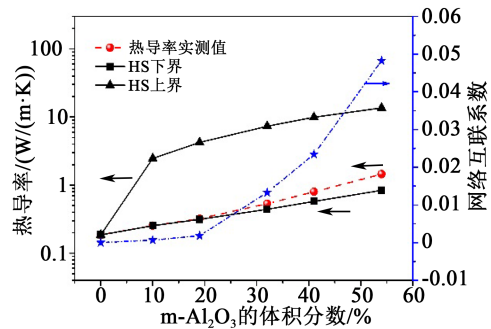


图7 只添加微米氧化铝的硅胶复合材料的网络互联系数

Fig.7 $X_{interconnectivity}$ of silicone rubber composites only adding m- Al_2O_3

基于HS边界模型,少量杂化填料加入到基体中能够提高基体的热导率。因此,由模型上、下界方程计算得到的上、下界预测值也会相应提高。提高的边界值可以用来分析微-纳复配体系的热导率增强机理,将网络互联系数定义方程变换一下,如式(4)所示。

$$\sigma_{measured} = X_{interconnectivity}(\sigma^{HS+} - \sigma^{HS-}) + \sigma^{HS-} \quad (4)$$

假设杂化填料的加入不会引起网络互联系数的变化,根据式(4)及提高的边界值可以计算得到 $\sigma_{measured}$ 。图8对比了含3.0% TRGO@ Al_2O_3 复合材料的实测热导率($\sigma_{measured}$)与模型预期热导率($\sigma_{calculated}$)随m- Al_2O_3 用量的函数关系比较曲线。从图8可以看到,在相同微米氧化铝颗粒含量下,实测热导率明显高于预测热导率;随着微米氧化铝颗粒含量的提高,差距逐渐变大。造成预测值与实际值差距的主要原因是计算热导率时没有考虑杂化填

料的加入对网络互联系数的影响,即网络互联系数不变的假设在此微-纳复配体系中是不成立的。

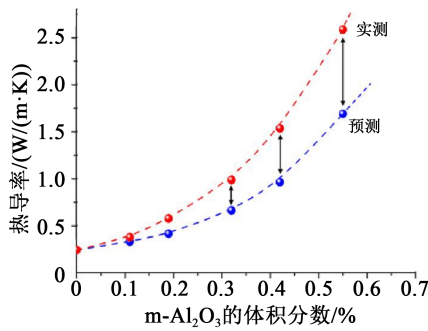
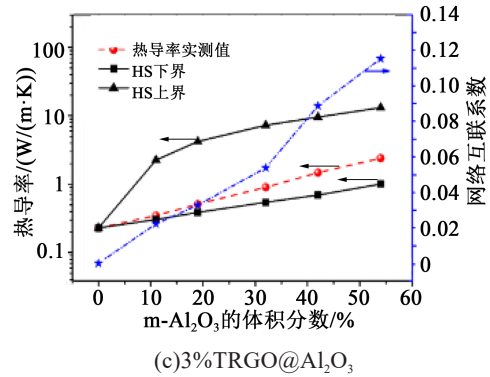


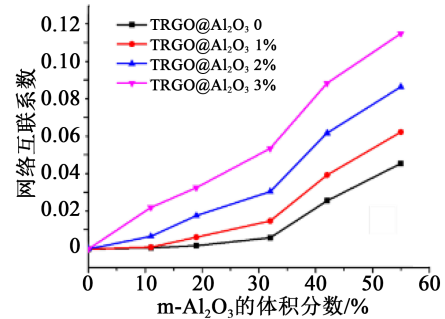
图8 含3.0% TRGO@Al₂O₃复合材料的实测热导率与模型预期热导率随m-Al₂O₃用量的函数关系比较曲线

Fig.8 Comparison of the measured and expected thermal conductivities of the 3.0% TRGO@Al₂O₃ containing composites as a function of m-Al₂O₃ content

为了得到更为准确的网络互联系数,利用提高的上、下界值及定义式(式(1)、式(2))计算得到网络互联系数。图9展示了不同TRGO@Al₂O₃含量复合材料的网络互联系数随m-Al₂O₃含量的变化曲线。从图9可以看到,少量杂化填料的加入大幅提高了网络互联系数的计算值,高微米氧化铝颗粒量下的提高幅度更大。



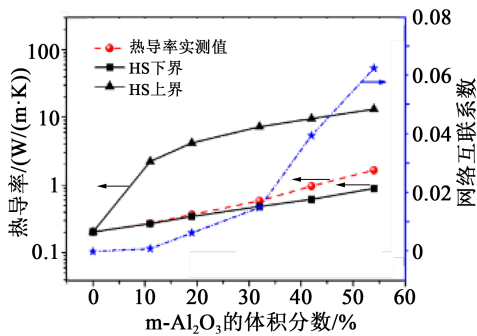
(c)3%TRGO@Al₂O₃



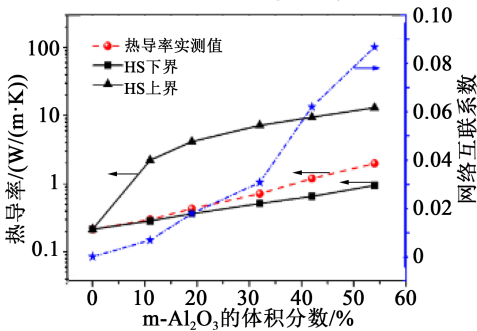
(d)TRGO@Al₂O₃不同含量的对比

图9 不同TRGO@Al₂O₃含量的复合材料网络互联系数计算

Fig.9 Calculation of $X_{interconnectivity}$ of the composites with different TRGO@Al₂O₃ content



(a)1%TRGO@Al₂O₃



(b)2%TRGO@Al₂O₃

图10为TRGO@Al₂O₃复合材料内部的网络互联模型。

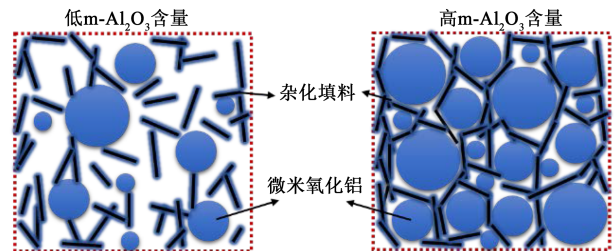


图10 高、低微米氧化铝含量下复合材料内部的网络互联模型

Fig.10 The interconnectivity model of the composites with low and high m-Al₂O₃ content

从图10可以看出,在高m-Al₂O₃填充分数时,少量具有高展弦比的TRGO@Al₂O₃更容易连接微米氧化铝颗粒起到“导热桥”的作用,从而显著增加导热网络的互联系数,大幅提升体系的热导率。本研究通过HS上、下界模型引入网络互连系数印证了之前对于微-纳复配体系导热网络构建的假设,有助于更深刻地理解复配体系对于复合材料热导率

的影响。

3 结 论

(1)由于在较高 $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ 填充量时存在“体积排除效应”,使 TRGO 的导电逾渗值降低(小于 1%),而添加了杂化填料的复合材料,随着包覆量的提高,其体积电阻率随之提高,在 GO 与 $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为 1:5 时复合材料达到电绝缘水平。

(2)综合研究了少量 $\text{TRGO}@Al_2O_3$ 与不同体积分数的 $m\text{-Al}_2O_3$ 复配,采用 HS 上、下界模型对数据进行分析并引入网络互联系数,发现在较高 $m\text{-Al}_2O_3$ 含量时,纳米杂化填料更能起到“导热桥”的作用,显著增加了导热网络互联系数,大幅提升了体系的热导率。

参考文献:

- [1] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. Nano Letters,2012,12(2):861-867.
- [2] 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.
- [3] 江平开,陈金,黄兴溢. 高导热绝缘聚合物纳米复合材料的研究现状[J]. 高电压技术,2017,43(9):2791-2799.
- [4] 赵瑾朝,杜飞鹏,崔伟,等. 聚氨酯/二氧化硅包覆多壁碳纳米管复合材料的导热与电绝缘性能[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(3):104-106.
- [5] 王文,夏宇. 导热绝缘材料的研究与应用[J]. 绝缘材料,2012,45(1):19-24.
- [6] SHTEIN M, NADIV R, BUZAGLO M, et al. Thermally conductive graphene-polymer composites: Size, percolation, and synergy effects[J]. Chemistry of Materials,2015,27(6):2100-2106.
- [7] LU Y L, WANG J Y, WANG X B, et al. Synergetic effect of graphite nanosheets and spherical alumina particles on thermal conductivity enhancement of silicone rubber composites[J]. Polymer Composites,2018,39(3):1364-1371.
- [8] LI J, ZHAO X, LU Y, et al. Construction of interconnected Al_2O_3 doped rGO network in natural rubber nanocomposites to achieve significant thermal conductivity[J]. Composites Science and Technology,2020,186:107930.
- [9] MAMUNYA Y, BOUDENNE A, LEBOVKA N, et al. Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites [J]. Composites Science and Technology,2008,68(9):1981-1988.
- [10] HASHIN Z, SHTRIKMAN S. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials[J]. Journal of Applied Physics,1962,33(10):3125-3131.
- [11] SCHILLING F R, PARTZSCH G M. Quantifying partial melt fraction in the crust beneath and central andes and the tibetan plateau[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy,2001,26(4-5):239-246.