

· 研究论文 ·

导热碳纤维/邻苯二甲腈复合材料研究

裴艳敏¹ 肇研^{1*} 丁江楠² 周超¹ 郑鲲² 周恒^{2*}

(¹北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100191)

(²中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 碳纤维增强邻苯二甲腈(CF/APN)复合材料厚度方向热导率较低,限制了其在高导热领域的应用.为解决该问题,本研究首先采用反应诱导相分离法制备了平均粒径分别为25和200 μm 的2种邻苯二甲腈树脂(APN)微球,然后在微球表面包覆少层石墨烯(FLG)制得APN25@FLG和APN200@FLG 2种粒子,将APN@FLG粒子作为导热增强相引入CF/APN复合材料体系中,并与直接添加FLG的改性方法进行对比,探究APN@FLG粒子对复合材料导热性能的调控作用及其对复合材料力学性能的影响.结果表明,引入APN@FLG粒子的改性方案导热增强效果显著优于直接添加FLG的改性的策略,APN@FLG粒子中的APN树脂微球可有效抑制FLG在成型压力作用下的面内取向行为,从而显著提升复合材料厚度方向的热导率.当FLG的添加量为3.6 wt%时,APN200@FLG/CF/APN复合材料的厚度方向热导率达到1.62 W/(m·K),相较于未改性的CF/APN复合材料提升了189%.同时,引入APN@FLG粒子后复合材料层间剪切性能基本保持不变,仅当粒子添加量较大时,弯曲强度有所下降.本研究为高性能导热复合材料设计与制备提供了高效可行的新策略.

关键词 邻苯二甲腈;碳纤维;热导率;少层石墨烯;取向

引用: 裴艳敏,肇研,丁江楠,周超,郑鲲,周恒. 导热碳纤维/邻苯二甲腈复合材料研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26038.

Citation: Pei Y. M.; Zhao Y.; Ding J. N.; Zhou C.; Zheng K.; Zhou H. Study on thermally conductive carbon fiber/phthalonitrile composites. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26038.

轻量化是航天器设计中考虑的重要因素,连续碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)凭借优异的比强度和比模量,已经逐步取代铝合金在各种框架、支撑结构、航天器与助推器适配部分等结构中得到应用^[1,2],然而,对于散热器、倍压器及芯片封装等热管理部件而言,材料除需满足轻质、力学性能优异及低热膨胀系数(CTE)等要求外,还必须具备高效的热耗散能力,将芯片、电子器件等产生的热量导出.采用高导热碳纤维复合材料替代传统的铝合金、铜合金应用于航天器散热结构,可实现结构导热增强与质量减轻的双

重目标^[3,4].然而,由于CFRP树脂基体本征热导率通常较低,复合材料厚度方向导热性远低于面内方向,普遍不足1 W/(m·K),这严重制约了连续碳纤维增强树脂基复合材料在高导热领域的应用^[5].

目前提高CFRP厚度方向热导率的方法包括树脂中直接添加高导热填料^[6-11],层间引入高导热层^[12-14],碳纤维表面构建三维导热通路^[15-19],Z-pin^[20-22]和三维编织^[23,24].直接添加高导热填料的方法工艺简单,但受限于填料在纤维层间的无序分布及界面接触热阻,其对厚度方向导热性能

2026-02-04收稿,2026-03-25录用, 网络出版.

基金项目:国家重点研发计划(项目号2023YFB3709700),天津市科技计划(项目号24YFYSHZ00100).

*通信联系人, E-mail: jennyzhaoyan@buaa.edu.cn; zhouheng@iccas.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26038; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7593

的提升有限. Han等^[10]将预浸料浸渍到炭黑的乙二醇丁醚分散液中,使炭黑填充于富树脂区,当炭黑含量为1.2 wt%时,复合材料厚度方向热导率从1.04 W/(m·K)提高到1.602 W/(m·K). Wang等^[9]将GNPs悬浮液喷射到碳纤维织物表面,当GNPs添加量为0.5 wt%时,厚度方向热导率从0.54 W/(m·K)提高到了0.84 W/(m·K). 层间引入高导热层的方法可以大幅提高面内热导率,但对于厚度方向热导率提高效果不明显,并且这种策略往往引入了额外的声子散射界面,甚至可能导致厚度方向热导率下降. Sun等^[25]在碳纤维毡表面静电植绒垂直取向的碳纤维制备高导热层,然后将其与碳纤维织物一起铺层交替铺层制备复合材料,当高导热层的添加量为10 wt%时,碳纤维厚度方向热导率为1.2 W/(m·K),该研究通过静电植绒的方法使得碳纤维沿厚度方向取向,但在复合材料成型过程中,由于成型压力作用通过静电植绒垂直取向的碳纤维取向结构被破坏所致. 碳纤维表面改性构建三维导热通路的方法对于提高厚度方向热导率效果比较明显,然而工艺流程较为复杂. 如Hao等^[18]通过在碳纤维表面接枝PBO/GO提高CF/EP复合材料厚度方向热导率,当接枝后碳纤维体积分数为55%时,CF/EP复合材料的厚度方向热导率为5.39 W/(m·K),与未处理碳纤维复合材料热导率(0.94 W/(m·K))比提高了573%,但是接枝过程极其复杂,需要先在HMCFs表面沉积镍/碳纳米管形成CF@Ni/CNT结构,然后再接枝PBO/GO,并通过冷冻干燥辅助成型保证了PBO/GO的取向结构. 三维编织、Z-pin等宏观增强手段虽能建立有效的厚度方向导热通道,但存在损伤纤维连续性(导致力学性能下降)、设备昂贵及生产效率低等问题. 从本质上看,上述提高CFRP厚度方向热导率的方法基本都是通过一定方法使得一维或二维高导热填料沿厚度方向取向,因此,通过简单高效的手段实现填料的取向调控是提高厚度方向热导率的重要研究方向.

邻苯二甲腈(PN)树脂^[26,27]因其高热稳定性和热氧化稳定性、出色的阻燃性能、低吸水性以及在热分解前没有玻璃化转变等优点,已成为航空航天领域备受关注的新一代高性能树脂基体. 针对前述二维填料易发生面内取向导致厚度方向导热效率低的问题,本课题组提出利用刚性微球的

空间支撑效应来调控填料的空间分布. 本研究将基于前期制备的APN@FLG粒子(少层石墨烯包覆邻苯二甲腈树脂微球)^[28],将其作为新型导热改性剂引入添加到碳纤维增强树脂基复合材料中,通过对比分析不同粒径粒子对复合材料微观结构、导热性能及力学性能的影响,揭示了APN@FLG粒子对构建三维导热网络的增强机制.

1 实验部分

1.1 原材料

1,3-双(3,4-二氰基苯氧基)苯(PN)和固化剂4-氨基-(3,4-二氰基苯氧基)苯(2P)由本课题组根据文献报道方法进行制备^[28]. 少层石墨烯(FLG)购自厦门凯纳石墨烯有限公司. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)由国药集团化学试剂有限公司提供. TZ40J碳纤维由威海光威复合材料有限公司提供. 乙醇、丙酮和去离子水均购自当地化学药品供应商. 通过排布机单向排布得到TZ40J碳纤维单向布,其他所购买的药品均未经过任何处理直接使用.

1.2 FLG/CF/APN 复合材料制备

首先将邻苯二甲腈单体1,3-双(3,4-二氰基苯氧基)苯(PN)与固化剂4-氨基-(3,4-二氰基苯氧基)苯(2P) (PN/2P=100/6.5, W/W)加入丙酮中,并不断搅拌直至全部溶解,PN和2P的混合物被命名为APN. 将一定质量的少层石墨烯(FLG)加入APN丙酮溶液中,得到FLG/APN丙酮溶液,然后用刷子将均匀刷到TZ40J碳纤维单向布表面,自然晾干,得到FLG/CF/APN预浸料. 将预浸料裁至模具尺寸,0°/90°交叉铺层至模具中加压固化,所制得的FLG/CF/APN复合材料中FLG/APN混合物的质量分数均为30%. 而后对试样进行固化,具体固化程序为:200 °C/1 h~250 °C/1 h~315 °C/5 h. 固化程序结束后自然冷却至常温,卸压脱模,得FLG/CF/APN复合材料板.

1.3 APN@FLG/CF/APN 复合材料制备

1.3.1 APN微球的制备

在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作用下,采用反应诱导相分离法制备邻苯二甲腈基微球(APN微球),即通过控制PMMA质量分数得到不同粒径的APN微球. 具体步骤为将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解于丙酮溶液中,加热搅拌直至完全溶解. 然后将APN加入到溶液中,继续加热搅

拌,直至丙酮挥发完全.然后将PMMA与APN混合物置于干燥箱中按如下程序固化:170 °C/1 h~200 °C/1 h~250 °C/1 h.最后,所得固化物用热丙酮多次洗涤直至所有PMMA全部除去,然后在烘箱中80 °C干燥4 h,最后得到低交联密度的APN微球.可以通过改变PMMA和APN比例控制APN微球直径.

1.3.2 APN@FLG粒子制备

将APN溶于丙酮中,然后向其中加入低交联密度的APN微球,加热搅拌至溶剂全部挥发,这样在低交联的APN微球上覆盖一层未交联APN树脂.随后,将不同质量分数少层石墨烯(FLG)通过未交联APN树脂层黏结到APN微球表面,得到APN@FLG粒子.

1.3.3 APN@FLG/CF/APN复合材料板制备

将APN丙酮溶液(APN质量分数为25%)用刷子均匀刷至排布好的CF碳纤维单向布表面,自然晾干,得到CF/APN预浸料.将制得的预浸料按照模具尺寸裁切好,逐层铺贴到模具里,并取不同质量分数(0 wt%, 6 wt%, 9 wt%和12 wt%)APN@FLG粒子,均匀地撒到每层预浸料表面,单向铺层(或0°/90°交叉铺层)至模具中加压固化,固化程序为:200 °C/1 h~250 °C/1 h~315 °C/5 h,固化程序结束后自然冷却至常温,卸压脱模,得APN@FLG/CF/APN复合材料板.其中单向铺层复合材料板用于力学性能测试,0°/90°交叉铺层复合材料板用于热导率测试.

1.3.4 APN@FLG复合材料制备

将APN@FLG粒子置于模具中,加压固化,固化程序为:200 °C/1 h~250 °C/1 h~315 °C/5 h,固化程序结束后降温至常温,卸压脱模,得APN@FLG复合材料.

1.4 结构与性能表征

采用英国Malvern MS3000-MV-AevoS型激

光粒度分析仪测试样品的粒度分布.采用日本Hitachi S-4300型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌与微观结构.采用德国耐驰STA449同步热分析仪分析样品的热稳定性及热分解行为.采用瑞典Hot Disk TPS 2500S型导热系数测试仪测试样品的热导率,选用各向异性测试模块,分别测试其热扩散系数以及面内和厚度方向的热导率,测试标准参照ISO 22007—2:2015.采用Instron5567力学性能测试仪测试复合材料弯曲性能和层剪剪切性能,分别参照ASTM D790和ASTM D2344测试.

2 结果与讨论

2.1 FLG/CF/APN复合材料微观形貌

2.1.1 石墨烯和碳纤维微观形貌

图1为少层石墨烯(FLG)以及TZ40J碳纤维侧面与截面的扫描电子显微镜(SEM)微观形貌图.由FLG的形貌表征结果可知,其具有少层结构特征且表现出良好的柔韧性;将FLG分散于乙醇介质中,经激光粒度仪测试可得其体积加权平均粒径 $D_{v,50}$ 为7.6 μm .TZ40J碳纤维表面存在大量沟槽结构,这种粗糙的表面形貌有助于增强碳纤维与树脂基体之间的界面结合作用.

2.1.2 FLG/CF/APN复合材料微观形貌

图2为不同少层石墨烯(FLG)含量的FLG/CF/APN复合材料断面的扫描电子显微镜(SEM)形貌图.由未添加FLG的CF/APN复合材料断面形貌可知,APN树脂基体可充分渗入碳纤维单丝间隙,实现树脂与碳纤维的紧密复合.对于FLG/CF/APN复合材料,FLG主要分布于碳纤维层间区域,且呈现出沿面内方向(垂直于厚度方向)的高取向特征.这一现象的产生,推测与成型过程中树脂基体沿碳纤维间隙的流动行为及成型压力的作用密切相关:在二者的共同影响下,

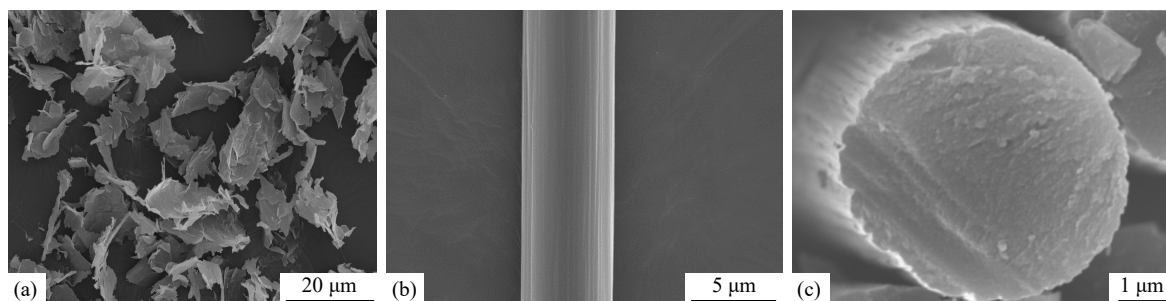


Fig. 1 SEM images of (a) FLG; (b) profil and (c) cross-section of TZ40J carbon fiber.

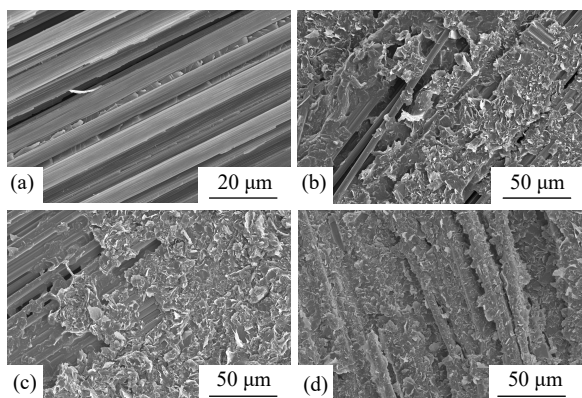


Fig. 2 SEM images of FLG/CF/APN composites with (a) no FLG; (b) 6 wt% FLG; (c) 9 wt%FLG; (d) 12 wt%FLG.

FLG趋向于沿碳纤维层间的面内方向(即垂直于成型压力方向)发生大量取向.而这种取向特征,可能是导致复合材料厚度方向热导率提升效果受限的主要原因.

2.2 FLG/CF/APN 复合材料导热性能

分别制备少层石墨烯 (FLG) 质量分数为 0 wt%、6 wt%、9 wt%、12 wt% 的 FLG/CF/APN 复合材料, 并对其面内与厚度方向的热导率进行测试表征, 图 3 为 FLG/CF/APN 复合材料面内(右侧)及厚度方向(左侧)热导率随 FLG 质量分数的变化曲线.

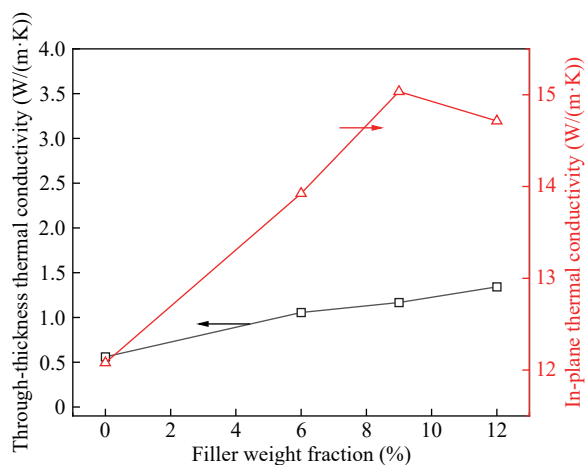


Fig. 3 Curves of in-plane (right) and through-thickness (left) thermal conductivities of FLG/APN/CF composites as a function of FLG content.

当 FLG 添加量为 6 wt% 时, CF/APN 复合材料厚度方向热导率由未添加 FLG 时的 0.56 W/(m·K) 提升至 1.06 W/(m·K); 随着 FLG 含量的进一步增加, 复合材料厚度方向热导率呈持续上升趋势, 当 FLG 添加量增至 12 wt% 时, 其厚度方向热

导率为 1.34 W/(m·K), 相较于未改性体系提升了 0.78 W/(m·K).

与之相对应, FLG 的引入对复合材料面内方向热导率的提升幅度更为显著. 未添加 FLG 时, CF/APN 复合材料的面内方向热导率为 12.08 W/(m·K); 当 FLG 添加量为 6 wt% 时, 复合材料面内方向热导率提升至 13.92 W/(m·K), 较未改性体系提高 1.84 W/(m·K); 当 FLG 含量提升至 12 wt% 时, 复合材料面内方向热导率达到 14.71 W/(m·K), 较未改性体系增幅达 2.63 W/(m·K).

上述热导率测试结果表明, FLG 对复合材料面内方向热导率的提升作用远优于厚度方向, 结合扫描电子显微镜下的 FLG 分布特征可以进一步证实: 成型压力的作用导致 FLG 在复合材料内部沿面内方向的取向度远高于厚度方向.

2.3 APN@FLG 粒子制备

采用反应诱导相分离法, 通过调控聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的用量分别为 22 wt% 与 15 wt%, 成功制备得到 2 种邻苯二甲腈树脂 (APN) 微球. 图 4 为 2 种 APN 微球的粒径分布曲线, 其体积加权平均粒径 $D_{v(50)}$ 分别为 25.7 和 200 μm , 并将 2 种微球命名为 APN25 和 APN200.

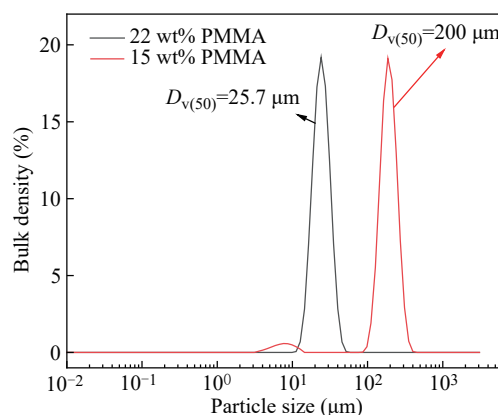


Fig. 4 Particle size distribution curves of APN microspheres.

2 种纯 APN 微球的微观形貌如图 5(a) 和 5(b) 所示, 可见所制备的微球均呈现规整的球形形貌, 且表面光洁无明显缺陷; 同时, 所制备的 APN 微球处于半固化状态^[29]. 随后, 在 2 种 APN 微球表面分别包覆质量分数为 30 wt% 的少层石墨烯, 制得 APN25@30wt% FLG 和 APN200@30wt%-FLG 2 种粒子, 其微观形貌如图 5(c) 和 5(d) 所示. 对比 2 种粒子的包覆效果可知: 对于 APN25@30wt% FLG, 由于 APN25 微球的粒径相

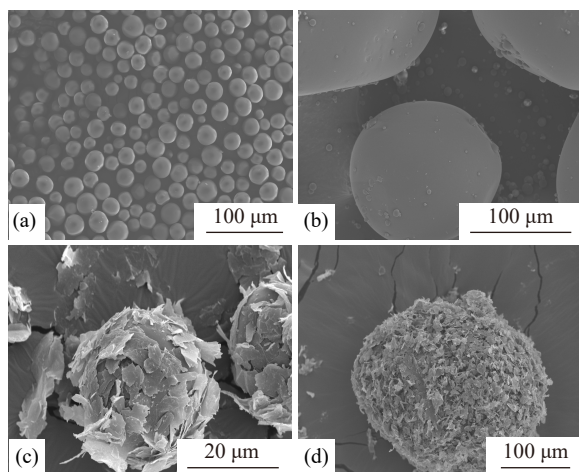


Fig. 5 SEM images of (a) APN25; (b) APN200; (c) APN25@30wt%FLG; (d) APN200@30wt%FLG.

对于 FLG 的尺寸更小，导致 FLG 难以在微球表面实现均匀包覆；而 APN200 微球的粒径相对更大，与 FLG 尺寸匹配度更佳，因此 FLG 能够更均匀地包覆于 APN200 微球表面，包覆效果良好。

为评估 FLG 包覆对 APN 微球热稳定性的影响，通过同步热分析仪对 APN25@30%FLG 和 APN200@30%FLG 2 种复合材料样品及纯树脂样品进行热重分析表征，所得结果如图 6 所示。

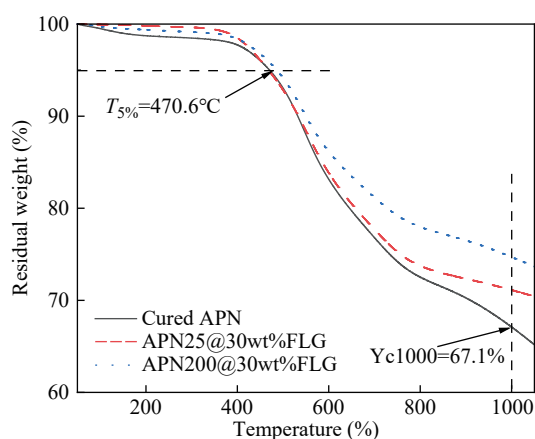


Fig. 6 TGA curves of neat APN and APN@30%FLG composites.

其中纯 APN 树脂质量损失 5% 对应温度 ($T_{5\%}$) 为 470.6 °C，当温度达到 1000 °C 时质量残留率 (Y_{c1000}) 为 67.1%，说明纯的 APN 树脂具有优异的热稳定性，其微球包覆 FLG 并制成复合材料后热稳定性进一步提高，这说明 FLG 本身具备优异的耐热性，其片层结构能在高温下保持稳定，并通过分散在 APN 基体中构建耐热骨架，减少基体的热降解速率，从而整体提高了复合材料的热稳定性。

2.4 APN@FLG/CF/APN 复合材料导热性能

为进一步提升 FLG/CF/APN 复合材料厚度方向的热导率，本研究将所制备的 APN25@30wt% FLG 与 APN200@30wt%FLG 2 种粒子作为导热增强相引入 CF/APN 复合材料体系，系统探究其对复合材料面内及厚度方向热导率的调控作用。

分别制备 APN@FLG 粒子质量分数为 0 wt%、6 wt%、9 wt% 及 12 wt% 的 APN@FLG/CF/APN 复合材料，对应 FLG 的质量分数依次为 0 wt%、1.8 wt%、2.7 wt% 和 3.6 wt%。不同 FLG 含量下，APN25@FLG/CF/APN 和 APN200@FLG/CF/APN 复合材料的面内及厚度方向热导率测试结果如表 1 所示。图 7 和图 8 分别为复合材料厚度方向热导率和面内方向热导率与 FLG 含量关系曲线。

由图 7 可知，当 FLG 以 APN25@FLG 粒子形式掺入复合材料时，其对厚度方向热导率的提升效果，与直接添加 3.3 倍 FLG 含量的 FLG/CF/APN 复合材料相当；而当引入 APN200@FLG 粒子时，在 FLG 含量为 2.7 wt% 与 3.6 wt% 条件下，复合材料厚度方向热导率分别达到 1.49 W/(m·K) 与 1.62 W/(m·K)，显著高于更高 FLG 添加量的 FLG/CF/APN 复合材料。这一现象可归因于 APN@FLG 粒子中的 APN 树脂微球对 FLG 起到了厚度方向的支撑作用，有效抑制了成型压力下 FLG 沿面内方向的取向行为。

对于面内方向热导率，如图 8 所示，掺入

Table 1 Test results of thermal conductivities for APN@FLG/CF/APN composites with different FLG contents.

Mass fraction of FLG (wt%)	APN25@FLG/CF/APN		APN200@FLG/CF/APN	
	Through-thickness thermal conductivities (W/(m·K))	In-plane thermal conductivities (W/(m·K))	Through-thickness thermal conductivities (W/(m·K))	In-plane thermal conductivities (W/(m·K))
0	0.56	12.08	0.56	12.08
1.8	1.06	12.50	0.99	12.49
2.7	1.08	11.31	1.49	13.32
3.6	1.39	13.28	1.62	14.72

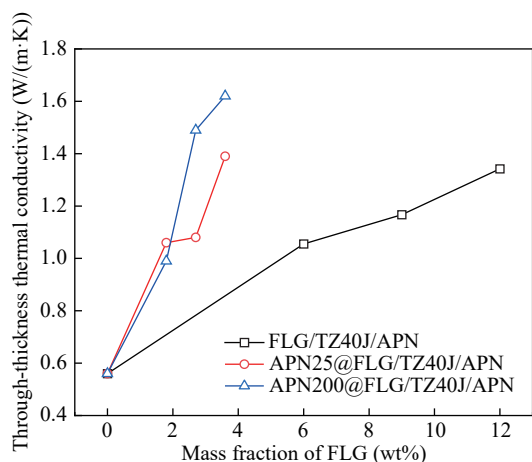


Fig. 7 Curves of through-thickness thermal conductivities of different composites as FLG content.

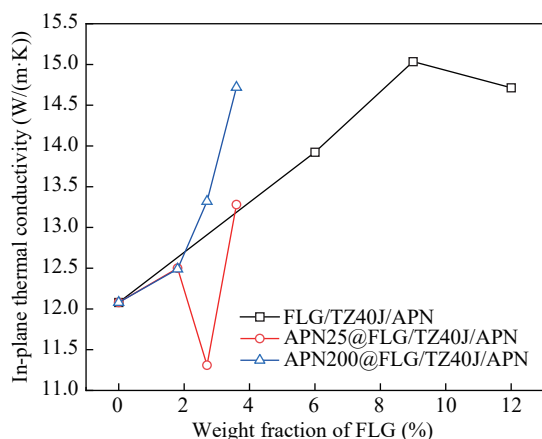


Fig. 8 Curves of in-plane thermal conductivities of different composites as FLG content.

APN200@FLG粒子的复合材料体系,其热导率提升效果优于直接添加FLG的体系,但该提升幅度远不及厚度方向的优势显著.这一结果表明,APN树脂微球在抑制FLG沿面内方向取向的同时,仍可保障FLG之间的直接接触,从而形成连续的面内导热网络.

通过上述实验结果对比可知,APN200@FLG粒子对CF/APN复合材料热导率的提升效果显著

优于APN25@FLG.这一差异的产生,推测与两种APN@FLG粒子中APN微球的尺寸效应密切相关:APN200微球具有更为显著的尺寸优势,在复合材料成型过程中能够为FLG提供更有效的空间支撑作用——一方面可抑制FLG沿面内方向的过度取向,另一方面有助于FLG在面内区域形成连续且规整的导热网络,最终实现复合材料面内与厚度方向热导率的协同提升.

相比之下,APN25微球的尺寸相对较小,其空间支撑能力有限,难以有效抵抗成型压力对FLG取向的调控作用,导致FLG在复合材料内部面内方向的分布均匀性较差、取向状态紊乱.这一微观结构特征不仅限制了厚度方向热导率的提升幅度,同时也使得其面内热导率随FLG含量的增加呈现波动变化趋势,未能形成稳定的增长态势.APN@FLG/CF/APN复合材料截面形貌为直观验证APN@FLG粒子对复合材料中FLG取向行为的调控作用,本研究对APN@FLG/CF/APN复合材料的切面进行扫描电子显微镜表征,从微观尺度分析FLG的分布状态与取向机制.图9为APN200@FLG粒子质量分数为40%的CF/APN复合材料切面形貌图(APN@FLG粒子与APN树脂基体的质量比为40:60).

结合前述分析可知,当FLG直接掺入CF/APN复合材料体系时,在成型压力的作用下,FLG易沿复合材料面内方向发生取向;而在引入APN@FLG粒子的体系中,一方面,APN树脂微球可对其表面的FLG起到良好的支撑作用,保障FLG沿垂直于碳纤维的方向维持较高的取向度,提高厚度方向热导率;另一方面,APN微球的存在保障了FLG间的直接接触,使得FLG在APN微球表面形成三维导热网络结构,因此,复合材料面内热导率并没有因为FLG沿厚度方向取向度更高而降低,反而较直接添加

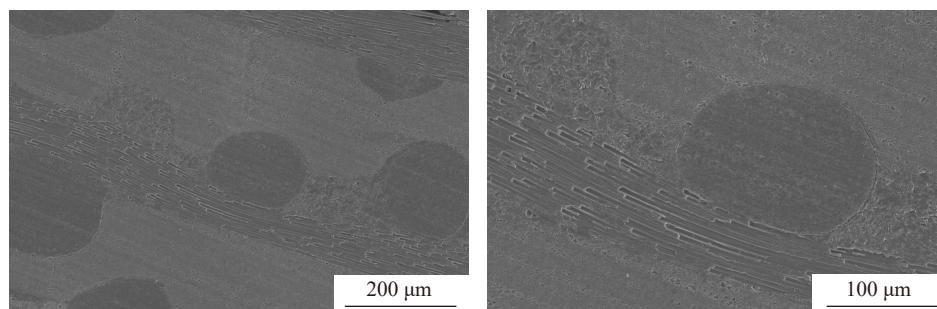


Fig. 9 SEM images of APN200@FLG/CF/APN composites for 3.6 wt% FLG.

FLG的体系有所提高,从而实现了复合材料厚度和面内方向热导率的协同提升.

2.5 APN@FLG/CF/APN 复合材料力学性能

在提升复合材料导热性能的同时,需兼顾其力学完整性,以实现综合性能的协同优化.为探

究 APN@FLG 粒子的引入对 CF/APN 复合材料力学性能的影响规律,本研究对单向铺层复合材料板材开展弯曲性能与层间剪切性能测试,系统评估 APN@FLG 粒子含量与力学性能的关联特性,相关测试结果如表 2 所示.

Table 2 Mechanical properties of APN@FLG/CF/APN composites with different FLG contents.

Mass fraction of FLG (wt%)	APN25@FLG/CF/APN			APN200@FLG/CF/APN		
	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Interlaminar shear strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Interlaminar shear strength (MPa)
0	1149	162	40	1149	162	40
1.8	1163	164	49	1063	171	34
2.7	1031	162	35	1027	166	34
3.6	1037	158	37	870	164	36

弯曲性能测试结果表明:引入 APN25@FLG 粒子后,复合材料的弯曲性能呈现一定程度的劣化趋势;当 APN25@FLG 粒子添加量为 6 wt%(对应 FLG 含量 1.8 wt%)时,复合材料的弯曲强度与弯曲模量基本维持初始水平;随着 APN25@FLG 粒子添加量进一步增加,复合材料弯曲强度出现下降,由未改性体系的 1149 MPa 降至 1031 MPa 与 1037 MPa,而弯曲模量则无明显变化.与之相似,在引入 APN200@FLG 粒子的体系中,复合材料弯曲模量同样基本保持稳定,仅在 APN@FLG 粒子添加量较大时,弯曲强度出现一定程度的降低.

层间剪切性能测试结果显示, APN@FLG 粒子的引入未引发复合材料层间剪切强度的显著变化,整体仅呈现小幅波动特征.在 APN25@FLG/CF/APN 复合材料体系中,当 FLG 质量分数为 1.8 wt% 时,层间剪切强度由未改性体系的 40 MPa 提升至 49 MPa;随着 FLG 含量增至 2.7 wt%,层间剪切强度回落至 35 MPa,略低于初始值;当 FLG 含量进一步提升至 3.6 wt% 时,层间剪切强度回升至 37 MPa,整体处于小幅波动区间.在 APN200@FLG/CF/APN 复合材料体系中,当 FLG 质量分数为 1.8 wt% 与 2.7 wt% 时,层间剪切强度均稳定在 34 MPa;仅当 FLG 含量增至 3.6 wt% 时,层间剪切强度微升至 36 MPa,未呈现明显的升降规律.

总体而言, APN@FLG 粒子的加入对复合材料力学性能影响较小,其原因主要包括 2 方面:一方面,微球树脂与复合材料基体树脂均为邻苯二甲腈树脂(APN),二者具有良好的相容性,可

确保体系界面结合紧密,避免因组分差异引发力学性能劣化;另一方面,添加的 APN@FLG 微球可发挥阻断裂纹扩展的作用,且其总体添加量较低,未对复合材料整体结构完整性造成明显影响.仅当 APN@FLG 粒子添加量较高(FLG 含量为 3.6 wt%)时,石墨烯片层(FLG)易发生团聚,团聚体在受力过程中引发应力集中效应,进而削弱复合材料的整体承载能力,导致弯曲强度出现一定程度下降.此外,层间剪切强度主要反映复合材料层间界面的局部结合性能, APN@FLG 粒子的分散行为仅对树脂基体内部结构产生轻微影响,未破坏层间界面的结合状态,因此复合材料的层间剪切强度能够维持基本稳定.

3 结论

采用反应诱导相分离法成功制备了邻苯二甲腈(APN)树脂微球,并通过物理包覆法构建了邻苯二甲腈@少层石墨烯(APN@FLG)粒子.将 APN@FLG 粒子引入到 CF/APN 复合材料中,由于 APN 微球对 FLG 起到了三维空间支撑作用,一方面有效抑制了 FLG 在层压成型过程中的面内取向行为;另一方面促使 FLG 沿微球表面构建三维导热网络,从而实现了复合材料厚度和面内方向热导率的协同提升.当 FLG 含量为 3.6wt% 时, APN200@FLG 改性的 CF/APN 复合材料厚度方向热导率达到 1.62 W/(m·K),较未改性 CF/APN 复合材料提升了 189%,改性效果明显优于直接添加 FLG 的复合材料体系(当 FLG 质量分数为 12 wt% 时, FLG/CF/APN 复合材料厚度方向热导率仅为 1.34 W/(m·K)).本研究为高性能

导热复合材料的结构设计与性能调控提供了高效可行的新策略,同时,凭借APN@FLG结构设计以及微球树脂与基体树脂的自体相容性,在显

著提升材料导热性能的基础上保留了优异力学性能,为破解高填料含量下复合材料导热、力学与加工性能相互制约的难题提供了全新解决方案.

REFERENCES

- 1 Banisaukas, J. J. Carbon fiber composites for spacecraft thermal management opportunities. *AIP Conf. Proc.*, **2005**, 746(1), 10–21.
- 2 邹豪, 李伟东, 彭公秋, 刘刚, 辛玲, 张月义. 高模型碳纤维的发展现状及其在航天领域的应用. *合成纤维*, **2017**, 46(6), 17–22.
- 3 Lindenmaier, P.; Hartmann, D.; Weiß, F. CFRP radiator concept for space applications. *CEAS Space J.*, **2016**, 8(2), 135–142.
- 4 Rawal, S. P.; Martin, D. E.; Hicks, G. W.; Hanson, R. R. Thermal conductance maps of an advanced composite radiator. *SAMPE (USA)*, **1994**, 2168–2182.
- 5 Silverman, E. Product development of engineered thermal composites for cooling spacecraft electronics. *Technology Review Journal*, **2005**.
- 6 Lee, E.; Cho, C. H.; Hwang, S. H.; Kim, M. G.; Han, J. W.; Lee, H.; Lee, J. H. Improving the vertical thermal conductivity of carbon fiber-reinforced epoxy composites by forming layer-by-layer contact of inorganic crystals. *Materials*, **2019**, 12(19), 3092.
- 7 Srinivasan, M.; Maettig, P.; Glitza, K. W.; Sanny, B.; Schumacher, A.; Duhovic, M.; Schuster, J. Out of plane thermal conductivity of carbon fiber reinforced composite filled with diamond powder. *Open J. Compos. Mater.*, **2016**, 6(2), 41–57.
- 8 Fang, Z. N.; Li, M.; Wang, S. K.; Gu, Y. Z.; Li, Y. X.; Zhang, Z. G. Through-thickness thermal conductivity enhancement of carbon fiber composite laminate by filler network. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2019**, 137, 1103–1111.
- 9 Wang, F. Z.; Cai, X. X. Improvement of mechanical properties and thermal conductivity of carbon fiber laminated composites through depositing graphene nanoplatelets on fibers. *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54(5), 3847–3862.
- 10 Han, S.; Lin, J. T.; Yamada, Y.; Chung, D. D. L. Enhancing the thermal conductivity and compressive modulus of carbon fiber polymer-matrix composites in the through-thickness direction by nanostructuring the interlaminar interface with carbon black. *Carbon*, **2008**, 46(7), 1060–1071.
- 11 Kandare, E.; Khatibi, A. A.; Yoo, S.; Wang, R. Y.; Ma, J.; Olivier, P.; Gleizes, N.; Wang, C. H. Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2015**, 69, 72–82.
- 12 Yu, G. C.; Wu, L. Z.; Feng, L. J. Enhancing the thermal conductivity of carbon fiber reinforced polymer composite laminates by coating highly oriented graphite films. *Mater. Des.*, **2015**, 88, 1063–1070.
- 13 Kang, J. H.; Gordon, K. L.; Ward, D.; Belancik, G.; Jagtap, P.; Sauti, G.. Highly Thermally Conductive Hybrid Carbon Fiber Polymer Composite for Radiator Application. *52nd International Conference on Environmental Systems*, **2023**.
- 14 Lin, Y. H.; Tang, L.; Jia, M. S.; He, M. K.; Zhang, J. L.; Tang, Y. S.; Gu, J. W. Down-top strategy engineered large-scale fluorographene/PBO nanofibers composite papers with excellent wave-transparent performance and thermal conductivity. *Nano Micro Lett.*, **2025**, 18(1), 35.
- 15 Yu, S.; Park, B. I.; Park, C.; Hong, S. M.; Han, T. H.; Koo, C. M. RTA-treated carbon fiber/copper core/shell hybrid for thermally conductive composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(10), 7498–7503.
- 16 Cheng, C. X.; Zhang, M. J.; Wang, S. Y.; Li, Y. S.; Feng, H. Y.; Bu, D. L.; Xu, Z. C.; Liu, Y.; Jin, L.; Xiao, L. H.; Ao, Y. H. Improving interfacial properties and thermal conductivity of carbon fiber/epoxy composites via the solvent-free GO@Fe₃O₄ nanofluid modified water-based sizing agent. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 209, 108788.
- 17 Hao, M. Y.; Hu, Z.; Huang, Y. D.; Qian, X.; Wen, Z. P.; Wang, X. F.; Liu, L.; Lu, F.; Zhang, Y. G. Enhanced both in-plane and through-thickness thermal conductivity of carbon fiber/epoxy composites by fabricating high thermal conductive coaxial PAN/PBO carbon fibers. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 229, 109468.
- 18 Hao, M. Y.; Qian, X.; Zhang, Y. G.; Yang, J. M.; Li, C. J.; Gong, H. T.; Wang, X. F.; Wang, P. P.; Liu, L.; Huang, Y. D. Thermal conductivity enhancement of carbon fiber/epoxy composites via constructing three-dimensionally aligned hybrid thermal conductive structures on fiber surfaces. *Compos. Sci. Technol.*, **2023**, 231, 109800.

- 19 Zeng, X. X.; Shi, X. T.; Lin, Y. H.; Zhu, W. F.; Li, H. B.; Zhang, J. L.; Gu, J. W. Improved interfacial compatibility of carbon fibers/PEEK laminated composites *via* incorporating biphenyl-branched poly(aryl-ether-nitrile). *J. Mater. Sci. Technol.*, **2026**, 255, 259–269.
- 20 Yu, G. C.; Wu, L. Z.; Feng, L. J.; Yang, W. Thermal and mechanical properties of carbon fiber polymer-matrix composites with a 3D thermal conductive pathway. *Compos. Struct.*, **2016**, 149, 213–219.
- 21 Yu, H.; Nonn, A.; Schneiders, S.; Heider, D.; Advani, S. G. An approach to enhance through-thickness thermal conductivity of polymeric fiber composites. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2013**, 59, 20–28.
- 22 Li, M.; Fang, Z. N.; Wang, S. K.; Gu, Y. Z.; Li, Y. X.; Zhang, Z. G. Thermal conductivity enhancement and heat transport mechanism of carbon fiber z-pin graphite composite structures. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 172, 603–611.
- 23 Sharp, K.; Bogdanovich, A. E.; Tang, W. Z.; Heider, D.; Advani, S.; Glowiana, M. High through-thickness thermal conductivity composites based on three-dimensional woven fiber architectures. *AIAA J.*, **2008**, 46(11), 2944–2954.
- 24 Schuster, J.; Heider, D.; Sharp, K.; Glowiana, M. Thermal conductivities of three-dimensionally woven fabric composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2008**, 68(9), 2085–2091.
- 25 Sun, Y. F.; Wang, S. K.; Li, M.; Gu, Y. Z.; Zhang, Z. G. Improvement of out-of-plane thermal conductivity of composite laminate by electrostatic flocking. *Mater. Des.*, **2018**, 144, 263–270.
- 26 Derradji, M.; Wang, J.; Liu, W. Phthalonitrile resins and composites: properties and applications. *Elsevier*, **2018**.
- 27 郑劲东. 舰船用新型耐高温阻燃结构材料: 聚邻苯二甲腈复合材料. *材料导报*, **2002**, 16(10), 63–66.
- 28 Pei, Y. M.; Ding, J. N.; Zhou, C.; Zheng, K.; Zhou, H.; Zhao, T. Improving thermal conductivity of phthalonitrile composite through constructing three-dimensional graphene networks and interfacial engineering. *Compos. Commun.*, **2024**, 52, 102134.
- 29 Wang, G. X.; Guo, Y.; Han, Y.; Li, Z.; Ding, J. N.; Jiang, H.; Zhou, H.; Zhao, T. Enhanced properties of phthalonitrile resins reinforced by novel phthalonitrile-terminated polyaryl ether nitrile containing fluorene group. *High Perform. Polym.*, **2020**, 32(1), 3–11.

Research Article

Study on Thermally Conductive Carbon Fiber/Phthalonitrile Composites

Yan-min Pei¹, Yan Zhao^{1*}, Jiang-nan Ding², Chao Zhou¹, Kun Zheng², Heng Zhou^{2*}

(¹*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191*)

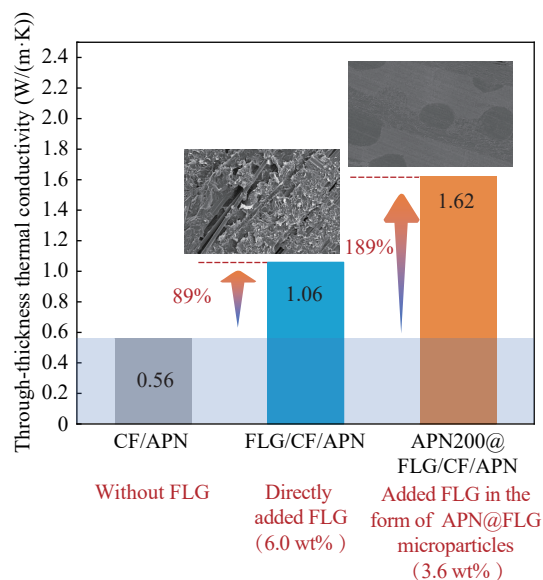
(²*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

Abstract Carbon fiber-reinforced phthalonitrile (CF/APN) composites suffer from low through-thickness thermal conductivity, which limits their application in high thermal conductivity fields. To address this issue, in this work, two types of phthalonitrile resin (APN) microspheres with average particle sizes of 25 μm and 200 μm were first prepared via reaction-induced phase separation. Subsequently, few-layer graphene (FLG) was coated on the surface of the microspheres to obtain APN25@FLG and APN200@FLG core-shell particles. These APN@FLG particles were introduced into the CF/APN composite system as thermally conductive fillers, and their effects were compared with the direct addition of FLG. The regulation of core-shell particles on the thermal conductivity of composites and their influence on mechanical properties were systematically investigated. The results demonstrated that the modification strategy incorporating APN@FLG particles exhibited a significantly superior thermal conductivity enhancement effect over the direct addition of FLG. The APN resin microspheres in APN@FLG could effectively impede the in-plane orientation of FLG under molding pressure, thereby remarkably improving the through-thickness thermal conductivity of the composites. At an FLG loading of 3.6 wt%, the through-thickness thermal conductivity of the APN200@FLG/CF/APN composite reached 1.62 W/(m·K), representing a 189% increase compared to the unmodified CF/APN composite. Meanwhile, the interlaminar shear

*Corresponding authors: Yan Zhao, E-mail: jennyzhaoyan@buaa.edu.cn

Heng Zhou, E-mail: zhouheng@iccas.ac.cn

properties of the composites remained largely unchanged after the introduction of APN@FLG particles, while the flexural strength decreased slightly only at relatively high particle loadings. This study provides an efficient and feasible novel strategy for the design and preparation of high-performance thermally conductive composites.



Keywords Phthalonitrile; Carbon fiber; Thermal conductivity; Few-layer graphene; Orientation