

石墨烯/聚丙烯纳米复合材料组织与性能研究

毕少平, 毛建辉, 周建锋

衢州职业技术学院, 浙江 衢州

收稿日期: 2022年5月7日; 录用日期: 2022年6月2日; 发布日期: 2022年6月9日

摘要

随着石墨烯制备水平和石墨烯应用技术水平的发展, 使用石墨烯增强聚合物基纳米复合材料已成为当前研究的一个趋势。石墨烯(Graphene)根据不同的尺寸、类型和工艺可以分为很多不同的类型, 本实验中使用的石墨烯纳米微片就是其中的一种。本实验将石墨烯纳米微片(GNP)涂覆在聚丙烯(PP)母料表面, 通过热压工艺制备复合片, 研究石墨烯纳米微片的不同添加量对复合片表面性能的影响。上述实验表明, 石墨烯对聚丙烯自增强复合材料的表面吸热和散热性能有明显影响。与碳纳米管等纳米增强材料相比, 石墨烯的成本较低, 且该技术对石墨烯含量要求不高。随着航空航天、交通运输、体育休闲等诸多领域对产品轻量化的迫切需求, 该成果具有巨大的经济价值和应用前景。

关键词

石墨烯, 聚丙烯, 石墨烯纳米微片, 复合材料

Study on Microstructure and Mechanical Properties of Graphene/Polypropylene Nanocomposites

Shaoping Bi, Jianhui Mao, Jianfeng Zhou

Quzhou College of Technology, Quzhou Zhejiang

Received: May 7th, 2022; accepted: Jun. 2nd, 2022; published: Jun. 9th, 2022

Abstract

With the development of the level of graphene preparation and the level of graphene application technology, the use of graphene-reinforced polymer-based nanocomposites has become a trend of current research. Graphene can be classified into many different types according to different sizes,

types and processes, and the graphene nanosheets used in this experiment are one of them. In this experiment, graphene nanosheets (GNP) were coated on the surface of polypropylene (PP) masterbatch and the composite sheets were prepared by hot pressing process to study the effect of different additions of graphene nanosheets on the surface properties of the composite sheets. The above experiments show that graphene has a significant effect on the surface heat absorption and heat dissipation properties of polypropylene self-reinforced composites. Compared with nano-reinforced materials such as carbon nanotubes, the cost of graphene is lower, and the technology does not require high graphene content. With the urgent demand for product lightweighting in many fields such as aerospace, transportation, sports and leisure, the results all have great economic value and application prospects.

Keywords

Graphene, Polypropylene, Graphene Nanomicrosheets, Composite Materials

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人工智能、5G 通信、电子技术等领域的快速发展,对热管理和芯片散热提出了很高的要求,对材料的导热性要求也越来越高[1] [2]。近年来,石墨烯(Graphene)成为材料研究的热点,其导热系数高达 $1000\sim 5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$,普遍报道以石墨烯为主要添加剂来提高基材的导热性、导电性和机械性能。聚丙烯(Polypropylene, PP)是目前应用最广泛的热塑性材料之一,具有价格低廉、易于加工成型等优点,但其在导热性、耐热性和耐老化性方面的缺陷限制了其应用能力的进一步提高。以石墨烯为主要添加剂改善 PP 的性能,特别是热性能,使复合材料的研究有更广阔的应用市场和前景[3] [4]。

何穗华等人[5]报道了在挤出过程加入超声振动作用,研究超声振动对高石墨烯微片(GNP)含量的聚丙烯基(GNP/PP)复合材料微观形态、结晶、导电性和导热性的影响。陈宇强等[6]报道了添加 GNPs 质量分数为 15%的石墨烯/PP 复合材料的导热系数为 $1.044\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$,相比纯 PP 的 $0.259\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 提高了 303.1%。张丽欣等报道了测量纯 PP 的导热系数为 $0.138\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$,当添加石墨烯 SE1231 质量分数为 0.99% 时,复合材料导热系数达到 $0.154\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$,比纯 PP 提高了 11.6%;当石墨烯 SE1430 质量分数为 2.43%,复合材料导热系数达到 $0.156\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$,提高了近 13%。在上述关于石墨烯/PP 复合材料制备的测量研究报告中,热导率测量结果存在较大差异,复合材料的热导率通过添加石墨烯得到明显改善,可以达到几倍甚至几十倍,而各种论文中报道的纯 PP 的测量结果偏差达到几倍,测量结果存在混乱和不准确[7]。

石墨烯(graphene)是由单层或是少层数碳原子所组成的二维六角蜂巢结构,由于其优异的热学、电学、光学和机械性质,在各个领域都引起许多科学家的兴趣[1] [2] [3]。近年来,将石墨烯作为补强材添加至各种不同类型的复合材料成为目前研究的趋势。其中,将石墨烯应用于高分子基纳米复合材料更是目前研究的重点之一[8] [9]。严格来说,石墨烯研究至今可依照形态、尺寸和组成,分为几种不同的类型,用于聚合物纳米复合材料增强的石墨烯可分为还原氧化石墨烯、石墨烯纳米片和石墨烯纳米片[10] [11]。还原氧化石墨烯主要由 Hummers 法制备,然后通过热还原或化学还原将氧化石墨烯上的官能团部分或全部去除,成为特定的石墨烯。石墨烯纳米片主要由单层石墨烯堆积而成,层数不多,厚度为纳米。石墨烯纳米片是由少量的几层石墨烯纳米片组成,厚度单位同样为纳米。在目前使用各种类型的石墨烯作为增

强材料的聚合物基纳米复合材料中,以聚丙烯为基础材料的研究相当少见[12][13][14]。在本实验中,通过热压制备石墨烯纳米片/聚丙烯复合材料,研究加入不同重量百分比浓度的石墨烯纳米片对该复合材料的表面性能的影响。

2. 实验制备与仪器

原材料与仪器

聚丙烯(PP, 4032D), 美国 NatureWorks 公司; 石墨烯, 山东金城石墨烯科技有限公司。

小型混炼机(TR502-AD-W 型), 东莞市台锐检测设备有限公司; 热压成型机(KP-400 型), 上海谱展仪器科技有限公司; 扫描式电子显微镜(SEM, S-4800 型), 日本日立公司; X 射线衍射仪(XRD, XRD-6100 型), 荷兰布鲁克公司; 真空干燥箱(ADP210C 型), 深圳市新朗普电子科技有限公司。

本实验使用机械微包覆的方法将石墨烯纳米微片包覆在聚丙烯母粒表面, 再将其放入热压机中以热压方式制作复合材料板。制作方式如下, 首先将热压机开启, 设定热压温度为 230℃, 热压时间 10 min。接着将模具预热, 在模具内均匀地涂上离型剂, 倒入表面包覆着石墨烯纳米微片的聚丙烯母粒, 将其均匀分散铺平之后, 放入热压机内开始进行热压。在热压过程中保持温度及热压压力一致, 本研究所使用的热压压力为 30 kg/m²。等待热压完成后, 放置室温脱膜后, 即为石墨烯纳米微片/聚丙烯复合材料板。最后将制备好的样本进行表面观察, 表面红外线热图像测试以及热传导系数的量测。

3. 结果与讨论

3.1. 表面形态分析

聚丙烯母料如图 1 所示, 母料的外观为白色, 略微透明。包裹在聚丙烯母料上的石墨烯纳米微片如图 2 所示。被包裹的聚丙烯母料的外观是银黑色的, 具有石墨一样的特殊光泽, 这是由于大量的石墨烯纳米微片堆积在聚丙烯母料的表面造成的。



Figure 1. Polypropylene masterbatch
图 1. 聚丙烯母粒



Figure 2. Graphene nanosheets coated with polypropylene masterbatches
图 2. 石墨烯纳米微片包覆于聚丙烯母粒表面

石墨烯纳米微片包覆于聚丙烯表面的扫描式电子显微镜(SEM)如图3和图4所示。由图3中可以观察到石墨烯纳米微片非常均匀地包覆在聚丙烯的表面上,而且有很高的附着性。图4则是图3上面的局部放大SEM图,可以观察到在放大倍率3000倍之下,数量众多的石墨烯纳米微片层层互相交互堆栈包覆整个聚丙烯表面。

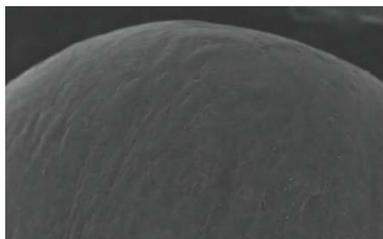


Figure 3. SEM of graphene/polypropylene masterbatch ($\times 50$)
图3. 石墨烯/聚丙烯母粒SEM图($\times 50$)

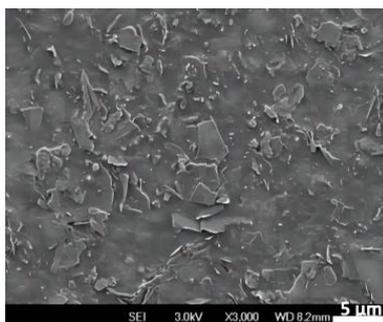


Figure 4. SEM of graphene/polypropylene masterbatch ($\times 3000$)
图4. 石墨烯/聚丙烯母粒SEM图($\times 3000$)

3.2. 表面热性能分析

石墨烯纳米微片/聚丙烯复合材料板在添加不同含量的石墨烯纳米微片下,经由红外线热图像测试后获得表面升温降温曲线。升温时间与降温时间皆为10 min。其中,曲线的起始温度以 T_0 表示,升温至最高温时以 T_{10} 表示,降温至最低温时以 T_{20} 表示。由数据分析可知,石墨烯纳米微片/聚丙烯复合材料板的最高温 T_{10} 和升温速率随着石墨烯纳米微片添加量的增加而上升。原本没有添加任何石墨烯纳米微片的纯聚丙烯板,在经过10分钟的升温之后,最高温 T_{10} 为 32°C ;当石墨烯纳米微片在石墨烯纳米微片/聚丙烯复合材料板中的添加量为0.1%时,最高温 T_{10} 为 34.34°C ,与原本的纯聚丙烯板相比,提升 2.34°C 。将石墨烯纳米微片的添加量提高至0.6%时,最高温 T_{10} 上升至 49.90°C ,与原本的纯聚丙烯板相比,提升高达 16.82°C 。表示石墨烯纳米微片确实能有效提升此复合材料板的热能传递。另外,此复合材料板的吸热与散热性质分别以最高温 T_{10} 与初始温度 T_0 之差($T_{10} - T_0$),最高温 T_{10} 与最低温 T_{20} 之差($T_{10} - T_{20}$)表示。两组温度差数据皆远大于纯聚丙烯板,表示添加石墨烯纳米微片后,可提升此复合材料板的吸热与散热性能。

3.3. 热传导性能分析

不同添加量的石墨烯纳米微片/聚丙烯复合片的热导率如图5所示。从图中可以看出,随着石墨烯纳米微片的添加,热导率明显增加。纯聚丙烯片的原始导热系数为 0.26 W/mK ,然而,添加0.1%石墨烯纳米微片的复合片的导热系数为 0.271 W/mK ,与纯聚丙烯片相比,导热系数提高了5.04%。其原因主要是由

于添加了少量的石墨烯纳米片并均匀地分散在复合板中，阻止了传热过程的有效衔接，导致该复合板的整体导热系数略有提高。

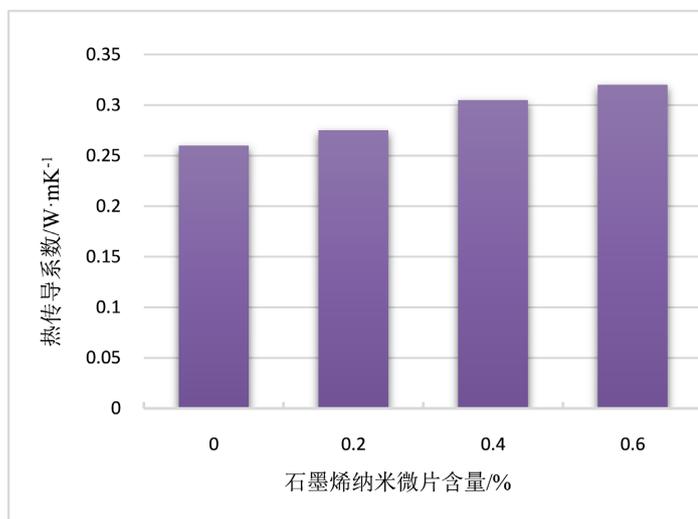


Figure 5. Thermal conductivity
图 5. 热传导系数

当石墨烯纳米微片的添加量为最大值 0.6% 时，此复合材料的热传导系数为 0.32 W/mK，与纯聚丙烯板相比，上升 23.08%。主要原因为，当石墨烯纳米微片的添加量增加至一定量时，借着石墨烯纳米微片相互之间的良好热传导性，使得整体复合材料板的热传导系数上升幅度有效地增加。

4. 结束语

我国石墨烯产业在某些领域正处于突破前夜，由于要考虑稳定性、性价比等较多因素，对于哪些领域能率先突破还很难下断论，甚至有可能在大家不注意的领域就会突然“冒泡”。中国在全球有关石墨烯产业化相关专利的数量上较为靠前，然而在材料科学研究、新材料生产和热工性能测量分析研究应用中，存在着缺乏量值保障的问题。因此，有必要进一步研究和完善材料的量值传递/溯源体系，以保证国内相应热性能参数的量值统一，助力新材料产业的高质量发展。在本实验中，石墨烯纳米微片被成功地涂覆在聚丙烯母料的表面，并通过热压制备了复合片。我们观察到，石墨烯纳米片均匀地涂覆在聚丙烯母料的表面，具有良好的附着力。在表面热成像测试中，添加石墨烯纳米片能有效地提高复合片的吸热和散热性能。然而，当石墨烯纳米片的含量较高时，复合片的导热性能得到了明显的改善。最后，预计未来在石墨烯纳米片应用于其他聚合物复合材料的过程中会有突破性进展。

基金项目

衢州市指导性科技攻关项目“无机填料增强与聚丙烯树脂复合材料的制备及性能研究(2021058)”和浙江省教育厅高校访问工程师“校企合作项目”(FG2021214)资助。

参考文献

- [1] 占彦龙, 李文, 李宏, 等. 激光微加工技术制备浸润性可控聚四氟乙烯超疏水表面[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4): 147-151, 158.
- [2] 陈安伏, 黄汉雄. 双级微结构上二氧化硅粒子对微注压成型 PP 表面润湿特性的影响[J]. 高分子学报, 2016(6): 791-796. <https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2016.15323>

- [3] 徐子威. 聚丙烯/石墨烯微片复合材料的导热性能研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2021.
- [4] 李静, 易玲敏, 王明乾, 等. 静电纺丝法制备超疏水氟硅改性纳米 SiO₂/PET 共混膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12): 115-120.
- [5] 何穗华. 加工力场对聚丙烯/石墨烯微片纳米复合材料形态和性能的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 广东工业大学, 2018.
- [6] 陈宇强, 潘素平, 易丹青, 等. 2E12 铝合金均匀化过程微观组织演变规律[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2017, 48(2): 316-324.
- [7] 刘建峰, 肖新颜. 溶胶-凝胶法超疏水含氟硅聚氨酯丙烯酸酯/SiO₂ 杂化涂层的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2014(6): 130-135.
- [8] 薛众鑫, 江雷. 仿生水下超疏油表面[J]. 高分子学报, 2012(10): 1091-1101.
- [9] Cao, S., Ge, W., Yang, Y., *et al.* (2021) High Strength, Flexible, and Conductive Graphene/Polypropylene Fiber Paper Fabricated via Papermaking Process. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **5**, 104-112. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00374-2>
- [10] Huang, X., Zhang, W. and Chen, Z. (2021) Graphene Oxide/Polypropylene Heat-Resistant High-Strength Composite Profile and Preparation Method Thereof. US11041261B2.
- [11] Zhao, X., Huang, D., Ewulonu, C.M., *et al.* (2021) Polypropylene/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites with High Conductivity via Solid-State Shear Mixing. *e-Polymers*, **21**, 520-532. <https://doi.org/10.1515/epoly-2021-0039>
- [12] Ghasemi, F.A., Ghasemi, I., Daneahpayeh, S., *et al.* (2021) Predicting of Impact Strength and Elastic Modulus of Polypropylene/EPDM/Graphene/Glass Fiber Nanocomposites by Response Surface Methodology. *Tehnički Glasnik*, **15**, 169-177. <https://doi.org/10.31803/tg-20190204023624>
- [13] Min, G.L., Lee, S., Cho, J., *et al.* (2020) Improving Dispersion and Mechanical Properties of Polypropylene/Graphene Nanoplatelet Composites by Mixed Solvent-Assisted Melt Blending. *Macromolecular Research*, **28**, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8144-7>
- [14] Aleksandrov, A.I., Shevchenko, V.G., Klyamkina, A.N., *et al.* (2022) High-Frequency Electron Transport under Pulsed Mechanical Action on Polypropylene-Graphene Nanoplates Composite. *Doklady Physical Chemistry*, **502**, 19-22. <https://doi.org/10.1134/S0012501622020014>