

分类号: TQ32

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2220410118

安徽工程大学

题 目 石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及
其在高性能预浸料的应用

英文并列

题 目 PREPARATION OF GRAPHENE-BUTYL
PYRIDINE LATEX THERMALLY
CONDUCTIVE COMPOSITES AND THEIR
APPLICATION TO HIGH PERFORMANCE
PREPREGS

学生姓名: 徐亚宁

校内导师: 谢艳霞 (教授)

校外导师: 朱泽贺

专业学位类别: 材料与化工

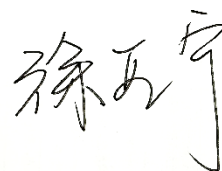
研究方向(领域): 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期： 2025 年 5 月 23 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

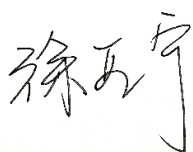
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



日期： 2025 年 5 月 23 日

指导教师签名：



日期： 2025 年 5 月 23 日

石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及 其在高性能预浸料的应用

摘 要

目前全球能源和资源日趋紧张,节能和降碳成为经济社会发展亟待解决的重要问题。热管理材料凭借高效的温度调控能力,已成为解决这一难题的重要路径。

聚合物导热复合材料因具有良好的柔韧性、界面贴合性、界面填充性及导热性能,是一种极具发展潜力的热界面材料。但是由于导热填料较高的表面能和粒子的吸附特性,在聚合物中难以均匀分散,导致填料用量多和导热性能较低。通过修饰导热填料制备水基稳定分散液,并分散到水基聚合物中,是制备聚合物热界面材料的有效途径。本文采用水基石墨烯和纳米炭黑导热填料掺混到丁吡胶乳中制备聚合物导热复合材料,并进一步制备聚酯纤维导热预浸料,为聚合物热界面材料的开发和应用提供了新途径。本论文具体研究如下:

(1) 多层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料:为实现工程化应用,制备多层石墨烯水基分散液、丁吡胶乳(BVL)胶膜和聚酯纤维(PET)导热预浸料,探究各组分材料与性能的构效关系。结果表明,钛酸酯修饰多层石墨烯(CTMMG)添加量为 2.19wt%,钛酸酯修饰多层石墨烯丁吡胶乳(CTMMG-BVL)胶膜导热系数和拉伸强度分别提高 28.8%和 4.50%;CTMMG-BVL 乳液的粘度(3.24 mPa·s)略高于 BVL 乳液(2.54 mPa·s),表明 CTMMG-BVL 乳液能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 8.0%时,钛酸酯修饰多层石墨烯聚酯纤维增强骨架导热预浸料(CTMMG-BVL/PET)导热系数提高 48.3%(2.65→3.93 W/(m·K)),且热稳定性得到优化(质量损失率从 90.37%→87.33%)。CTMMG 分散液稳定性的作用机制是化学键 C-O-Ti(CTCA 的 Ti-O 和 MG 的-OH 产生化学键合)和氢键协同作用的结果。

(2) 单层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料: 为进一步优化导热材料性能, 制备单层石墨烯水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明, 钛酸酯修饰单层石墨烯 (CTMSG) 含量为 0.2 wt% 时, 钛酸酯修饰单层石墨烯丁吡胶乳 (CTMSG-BVL) 胶膜的导热系数提高 23.6% ($3.52 \rightarrow 4.35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 拉伸强度提升 8.6% ($6.74 \rightarrow 7.32 \text{ MPa}$); CTMSG-BVL 乳液粘度略有升高 ($2.84 \rightarrow 3.61 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), 能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 8.0% 时, 制备的钛酸酯修饰单层石墨烯聚酯纤维增强骨架导热预浸料 (CTMSG-BVL/PET) 的导热系数提高 34.0% (从 1.91 提高到 $2.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 但 CTMSG 促进了 CTMSG-BVL/PET 的热降解 (CTCA 含量多与 PET 聚酯纤维发生化学反应所致)。FTIR 及 XPS 分析表明, CTMSG 分散液稳定性的作用机制是由于 CTCA 和 SG 之间发生化学反应形成 C-O-Ti 键 (CTCA 的 Ti-O 和 SG 的 -OH) 和 Ti-N (SG 的环氧基团和 CTCA 的 -OH) 共价键及物理氢键协同作用的结果。

(3) 纳米炭黑-丁吡胶乳导热复合材料: 为提升导热材料经济性, 制备纳米炭黑水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明, 钛酸酯修饰纳米炭黑 (CTMCB) 含量为 3% 时, 钛酸酯修饰纳米炭黑丁吡胶乳 (CTMCB-BVL) 胶膜导热系数和拉伸强度分别提高 51.4% 和 22.3%; 此外, CTMCB-BVL 乳液粘度略有提升 ($2.95 \rightarrow 4.32 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), 但能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 7.7% 时, 钛酸酯修饰单层石墨烯聚酯纤维增强骨架导热预浸料 (CTMCB-BVL/PET) 导热系数提高 31.3% (从 2.27 提高到 $2.98 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 且热稳定性得到优化 (质量损失率 $93.70\% \rightarrow 86.06\%$)。FTIR 及 XPS 分析表明, CTMCB 分散液稳定性的作用机制是由于 CTCA 和 CB 之间发生化学反应形成 C-O-Ti 键 (CTCA 的 Ti-O 和 CB 的 -OH) 和 CB 水合保护层协同作用的结果。

(4) 石墨烯-炭黑-丁吡胶乳导热复合材料: 为实现导热材料的协同增效作用, 制备多层石墨烯/单层石墨烯/纳米炭黑 (MG/SG/CB) 和多层石墨烯/纳米炭黑 (MG/CB) 协同并用水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明, CTMMG:CTMSG:CTMCB 分别为 0.8a:

b:0.8c 时,导热胶膜导热系数最优为 $12.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。附胶率为 8.3%,制备的高效型石墨烯修饰多层石墨烯/单层石墨烯/纳米炭黑聚酯纤维增强骨架导热预浸料 (CTM MG/SG/CB-BVL/PET) 导热系数提高 235.2% ($2.27 \rightarrow 7.61 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 经济型 CTMMG/CTMCB-BVL/PET 导热系数提高 111% ($2.27 \rightarrow 4.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。

关键词: 水基石墨烯, 水基炭黑, 丁吡胶乳, 表面修饰, 热管理材料, 聚合物导热复合材料

PREPARATION OF GRAPHENE-BUTYL PYRIDINE LATEX THERMALLY CONDUCTIVE COMPOSITES AND THEIR APPLICATION TO HIGH PERFORMANCE PREPREGS

ABSTRACT

At present, global energy and resources are getting tighter and tighter, and energy saving and carbon reduction have become important issues that need to be solved for economic and social development. Thermal management materials have become an important path to solve this problem by virtue of their efficient temperature regulation capability.

Polymer thermally conductive composites are a kind of thermal interface material with great development potential due to their good flexibility, interface fit, interface filler and thermal conductivity. However, due to the high surface energy of the thermally conductive filler and the adsorption property of the particles, it is difficult to be uniformly dispersed in the polymer, resulting in high filler dosage and low thermal conductivity. Preparing aqueous stable dispersion by modifying thermally conductive fillers and dispersing into aqueous polymers is an effective way to prepare polymeric thermal interface materials. In this paper, aqueous graphene and nanocarbon black thermally conductive fillers were used to prepare polymer thermally conductive composites by blending them into butyl pyridine latex, and polyester fibre thermally conductive prepregs were further prepared, which provided a new way for the development and application of polymer thermal interface materials. The specific studies in this thesis are as follows:

(1) Multilayer graphene-butylpyrazine latex thermally conductive composites: In order to achieve engineering applications, multilayer graphene aqueous dispersion, butylpyrazine latex (BVL) adhesive film, and polyester fibre (PET) thermally conductive prepreg were prepared to

investigate the constitutive relationship between the component materials and properties. The results showed that the addition of titanate-modified multilayer graphene (CTMMG) at 2.19 wt% increased the thermal conductivity and tensile strength of titanate-modified multilayer graphene butyl vinyl latex (CTMMG-BVL) adhesive film by 28.8% and 4.50%, respectively, and the viscosity of CTMMG-BVL emulsion (3.24 mPa-s) was slightly higher than that of BVL emulsion (2.54 mPa-s). The viscosity of the CTMMG-BVL emulsion (3.24 mPa-s) was slightly higher than that of the BVL emulsion (2.54 mPa-s), indicating that the CTMMG-BVL emulsion could be better used for the preparation of thermally conductive adhesive film materials. The thermal conductivity of the titanate-modified multilayer graphene polyester fibre-reinforced skeleton thermally conductive prepreg (CTMMG-BVL/PET) was increased by 48.3% (2.65→3.93 W/(m·K)) and the thermal stability was optimized (mass loss rate from 90.37%→87.33%) at an attachment rate of 8.0%. The mechanism of action of the stability of CTMMG dispersions is the chemical bond C - O-Ti (chemical bonding between Ti-O of CTCA and -OH of MG) and hydrogen bonding synergy.

(2) Monolayer graphene-butyl pyridine latex thermally conductive composites: In order to further optimise the performance of thermally conductive materials, monolayer graphene aqueous dispersions, BVL adhesive films and PET thermally conductive prepreps were prepared. The results showed that, when the content of titanate-modified monolayer graphene (CTMSG) was 0.2 wt%, the thermal conductivity of titanate-modified monolayer graphene butylated latex (CTMSG-BVL) adhesive film was increased by 23.6% (3.52→4.35 W/(m·K)), and the tensile strength was increased by 8.6% (6.74→7.32 MPa); the viscosity of the CTMSG-BVL emulsion was slightly increased (2.84→7.32 MPa); and the viscosity of CTMSG-BVL emulsion was slightly increased (2.84→7.32 MPa). slightly increased (2.84→3.61 mPa-s), can be better used for the preparation of thermally conductive adhesive film materials. The thermal conductivity of the prepared titanate-modified monolayer graphene polyester fibre reinforced skeleton thermally conductive prepreg (CTMSG-BVL/PET) was increased by 34.0% (from 1.91 to 2.56 W/(m·K))

at an adhesion rate of 8.0%, but CTMSG promoted thermal degradation of CTMSG-BVL/PET (due to chemical reaction of the CTCA content with PET polyester fibre). FTIR and XPS analyses showed that the mechanism of action of CTMSG dispersion stability was due to the chemical reaction between CTCA and SG to form C-O-Ti bonds (Ti-O of CTCA and -OH of SG) and Ti-N (epoxy group of SG and -OH of CTCA) covalent bonds and physical hydrogen bonding synergism.

(3) Nano carbon black-butyl pyridine latex thermally conductive composites: In order to enhance the economy of thermally conductive materials, aqueous dispersions of nano carbon black, BVL adhesive film and PET thermally conductive prepreg were prepared. The results showed that, when the content of titanate modified nanocarbon black (CTMCB) was 3%, the thermal conductivity and tensile strength of titanate modified nanocarbon black butyl pyridinium latex (CTMCB-BVL) adhesive film were increased by 51.4% and 22.3%, respectively; moreover, the viscosity of the CTMCB-BVL emulsion was slightly increased (2.95→4.32 mPa·s), but it could be better used for the preparation of thermally conductive adhesive film material. At an adhesion rate of 7.7%, the thermal conductivity of the titanate-modified monolayer graphene polyester fibre-reinforced skeleton thermally conductive prepreg (CTMCB-BVL/PET) was increased by 31.3% (from 2.27 to 2.98 W/(m·K)), and the thermal stability was optimised (mass loss 93.70%→86.06%). FTIR and XPS analyses showed that the mechanism for the stability of the CTMCB dispersion stability is due to the mechanism of action of the chemical reaction between CTCA and CB to form C-O-Ti bonds (Ti-O of CTCA and -OH of CB) and the synergistic effect of the CB hydrated protective layer.

(4) Graphene-carbon black-butyl pyridine latex thermally conductive composites: In order to achieve the synergistic effect of thermally conductive materials, multilayered graphene/single-layered graphene/nanocarbon black (MG/SG/CB) and multilayered graphene/nanocarbon black (MG/CB) synergistically and with an aqueous dispersion, BVL adhesive film, and PET thermally conductive prepreps were prepared. The results showed that the thermal conductivity of the thermally conductive adhesive film was optimal at 12.79 W/(m·K) for

CTMMG:CTMSG:CTMCB of 0.8a:b:0.8c, respectively. The adhesive attachment rate was 8.3%, and the prepared high efficiency type graphene modified multilayer graphene/monolayer graphene/nanocarbon black poly.

XU Yaning(Material and Chemical)

Supervised by XIE Yanxia

KEY WORDS: water-based graphene, water-based carbon black, butyl pyridine latex, surface modification, thermal management materials, polymeric thermally conductive composites.

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
目录.....	VIII
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 聚合物导热复合材料.....	1
1.2.1 聚合物导热复合材料的分类.....	1
1.2.2 聚合物导热复合材料的导热机理.....	2
1.2.3 导热填料.....	4
1.3 石墨烯及纳米炭黑导热填料.....	6
1.3.1 石墨烯.....	6
1.3.2 纳米炭黑.....	7
1.4 高性能预浸料.....	8
1.4.1 预浸料的概念及分类.....	8
1.4.2 聚酯纤维预浸料.....	9
1.5 研究目的、内容及创新点.....	11
1.5.1 研究目的.....	11
1.5.2 研究内容.....	11
1.5.3 创新点.....	12
第 2 章 多层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能	14
2.1 引言.....	14
2.2 实验部分.....	14
2.2.1 实验材料和化学试剂.....	14
2.2.2 实验设备.....	15
2.2.3 CTMMG 分散液及 CTMMG-BVL 导热复合材料的制备	15
2.2.4 CTMMG-BVL 导热预浸料的制备	16
2.2.5 测试与表征.....	16
2.3 结果与讨论.....	18
2.3.1 CTMMG 分散液的分散稳定性	18
2.3.2 CTMMG 的微观形貌	19
2.3.3 CTMMG 分散液稳定性的作用机制分析	20
2.3.4 CTMMG-BVL 导热胶膜及乳液的性能	22

2.3.5 CTMMG-BVL/PET 导热预浸料的性能	23
2.4 本章小结	25
第 3 章 单层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能	27
3.1 引言	27
3.2 实验部分	27
3.2.1 实验材料和化学试剂	27
3.2.2 实验设备	28
3.2.3 CTMSG 分散液及 CTMSG-BVL 导热复合材料的制备	28
3.2.4 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的制备	29
3.2.5 测试与表征	29
3.3 结果与讨论	30
3.3.1 CTMSG 分散液的分散稳定性	30
3.3.2 CTMSG 的微观形貌	31
3.3.3 CTMSG 分散液稳定性的作用机制分析	32
3.3.4 CTMSG-BVL 导热胶膜及乳液的性能	35
3.3.5 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的性能	36
3.4 本章小结	39
第 4 章 石墨烯-纳米炭黑-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能	40
4.1 引言	40
4.2 实验部分	40
4.2.1 实验材料和化学试剂	40
4.2.2 实验设备	41
4.2.3 CTMCB 分散液及 CTMCB-BVL 导热复合材料的制备	41
4.2.4 CTM MG/SG/CB 分散液及导热复合材料的制备	42
4.2.5 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的制备	42
4.2.6 CTM MG/SG/CB-BVL/PET 导热预浸料的制备	42
4.2.7 测试与表征	42
4.3 结果与讨论	43
4.3.1 CTMCB 分散液的分散稳定性	43
4.3.2 CTMCB 的粒径分布、微观形貌与结晶结构	44
4.3.3 CTMCB 分散液稳定性的作用机制分析	47
4.3.4 CTMCB-BVL 导热胶膜及乳液的性能	48
4.3.5 CTM MG/SG/CB-BVL 导热胶膜及乳液的性能	49
4.3.6 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的性能	50
4.3.7 高效型导热 CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜及预浸料	52

4.3.8 经济型导热 CTM MG/CB-BVL 胶膜及预浸料.....	52
4.4 本章小结.....	53
第 5 章 结论与展望.....	55
5.1 结论.....	55
5.2 展望.....	56
参考文献.....	57
攻读学位期间的成果.....	67
致谢.....	68

第 1 章 绪 论

1.1 引言

在全球气候变化加剧和能源结构转型的背景下,“碳达峰、碳中和”已成为国家战略发展的核心议题。根据国际能源署(IEA)统计,工业领域能耗占全球总能耗的 37%,其中热管理效率低下导致的能源浪费占比高达 20%-30%。在此背景下,开发高性能热管理材料成为提升能源利用效率、推动绿色制造的关键技术路径。聚合物基导热复合材料因其轻质、耐腐蚀、易加工等特性,在航空航天装备、汽车工程、智能传感器及新能源器件(如太阳能电池)等领域展现出显著的应用潜力^[1-6]。其中,弹性体基导热复合材料因其优异的柔韧性和界面适应性,成为近年来的研究热点。

弹性体复合材料凭借其优异的柔韧性^[7,8]、抗弯强度^[9,10]及功能可设计性^[11,12],已在传统工业领域(如航空航天运载工具^[13,14])与新兴热界面材料领域(包括汽车电子散热^[15,16]、通信基站热管理^[17]及人工智能设备^[18])获得广泛应用。然而,弹性体基体的本征晶格缺陷导致其导热系数普遍低于 $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,热量积聚易引发材料热老化,进而影响成型加工效率、降低制品服役安全性。这使得弹性体导热增强机制研究成为复合材料领域的关键课题。以水性体系为基体的导热材料凭借环保性、加工安全性及成本优势,正在逐步替代溶剂型体系,符合绿色制造的可持续发展理念。

导热材料作为能够有效传递热量的物质,按照材料性质可以分为金属材料(如铜、铝、银)、陶瓷材料(如氧化铝)、高分子复合材料(聚合物基体与导热填料复合)和碳基材料(石墨、碳纤维)等。金属导热是通过自由电子直接传递热量;陶瓷及晶体材料导热依赖声子在有序结构中的传递;复合材料则依赖导热填料在基体中形成连续网络,热量通过填料间接触传递。水基导热材料修饰可以提高导热填料的分散性,适合应用于薄膜材料。

1.2 聚合物导热复合材料

1.2.1 聚合物导热复合材料的分类

1.2.1.1 本征型导热聚合物材料

本征型导热聚合物材料是指在合成及成型加工聚合物的过程中通过改变分子和链节结构,或者通过外力的作用改变分子和分子链的排列来获得特殊物理结构,从而提高材料的导热性能。本征型导热聚合物的制备主要通过化学合成与物理取向两种方式实现。化学合成法主要通过制备高导热结构高分子,如聚苯胺^[19]、聚吡咯或引入刚性链、液晶结构单体,提升结晶度与分子间作用力,优化声子传

输路径；物理取向法则借助拉伸、模压等外力定向排列分子链，形成各向异性导热结构，如超拉伸聚乙烯沿拉伸方向导热率可达 $13.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[20]，较未取向状态提升数十倍。这两种方法均通过调控分子链排列与晶格振动特性，降低声子散射，从而提升材料本征导热性能。

本征型导热聚合物材料在维持高电绝缘性与力学性能的同时显著提升导热性，展现出在电子封装、柔性器件等领域的应用潜力。然而，现有制备技术仍面临工业化瓶颈：化学合成工艺复杂、成本高昂，物理取向技术依赖超高倍拉伸设备，且各向异性特性限制了应用，需开发低成本、规模化生产技术。

1.2.1.2 填充型导热聚合物材料

填充型导热聚合物材料是通过向聚合物基体中引入高导热填料（如金属颗粒、碳材料、陶瓷颗粒等），利用填料自身的高热导率及在基体中的导热网络构建，实现复合材料整体导热性能的提升 ^[21-23]。与传统本征型导热聚合物依赖分子链结构调控不同，填充型材料的导热机制以声子在填料间的传递为主，同时兼顾聚合物基体的加工性能和力学特性。其核心优势在于工艺简单、成本可控，且可通过填料种类、形貌及含量的优化灵活调节导热与功能性，已成为当前导热高分子材料领域的研究热点。

填充型导热复合材料的制备方法主要包括熔融共混、溶液混合、原位聚合及3D 打印等。熔融共混法（如双螺杆挤出）是目前工业化应用最广泛的技术，通过高温剪切实现填料在聚合物熔体中的分散，但其难点在于填料易团聚，需借助表面改性（如硅烷偶联剂、等离子处理）提升界面相容性。填料的种类与结构设计对性能影响显著。金属填料（铜、银）虽导热率高，但易破坏电绝缘性，多用于电磁屏蔽场景；碳基填料（石墨烯、碳纳米管）兼具高导热与轻量化特性，但成本较高且分散困难；陶瓷填料（氮化硼、氧化铝）因优异的绝缘性和化学稳定性，成为电子封装领域的首选。

本征型与填充型导热聚合物材料分别通过分子结构调控和功能填料复合的差异化路径实现导热性能提升，各具优势与局限性。因此，深入理解聚合物导热复合材料的导热机理，是制备高导热聚合物复合材料的重要基础。

1.2.2 聚合物导热复合材料的导热机理

热传递机制包含三种基本形式：热辐射、热对流和热传导 ^[24]。在固体材料中，主要通过热传导实现能量转移，其具体表现为自由电子传导和声子传导两种机制 ^[25]。材料性质差异导致传导机制的显著区别，金属材料因存在高浓度自由电子，热传导过程由电子主导；而陶瓷与高分子等绝缘材料则通过晶格振动实现能量传递，其量子化能量状态被定义为声子 ^[26]，如图 1-1(b)所示晶体材料的典型传热模式。

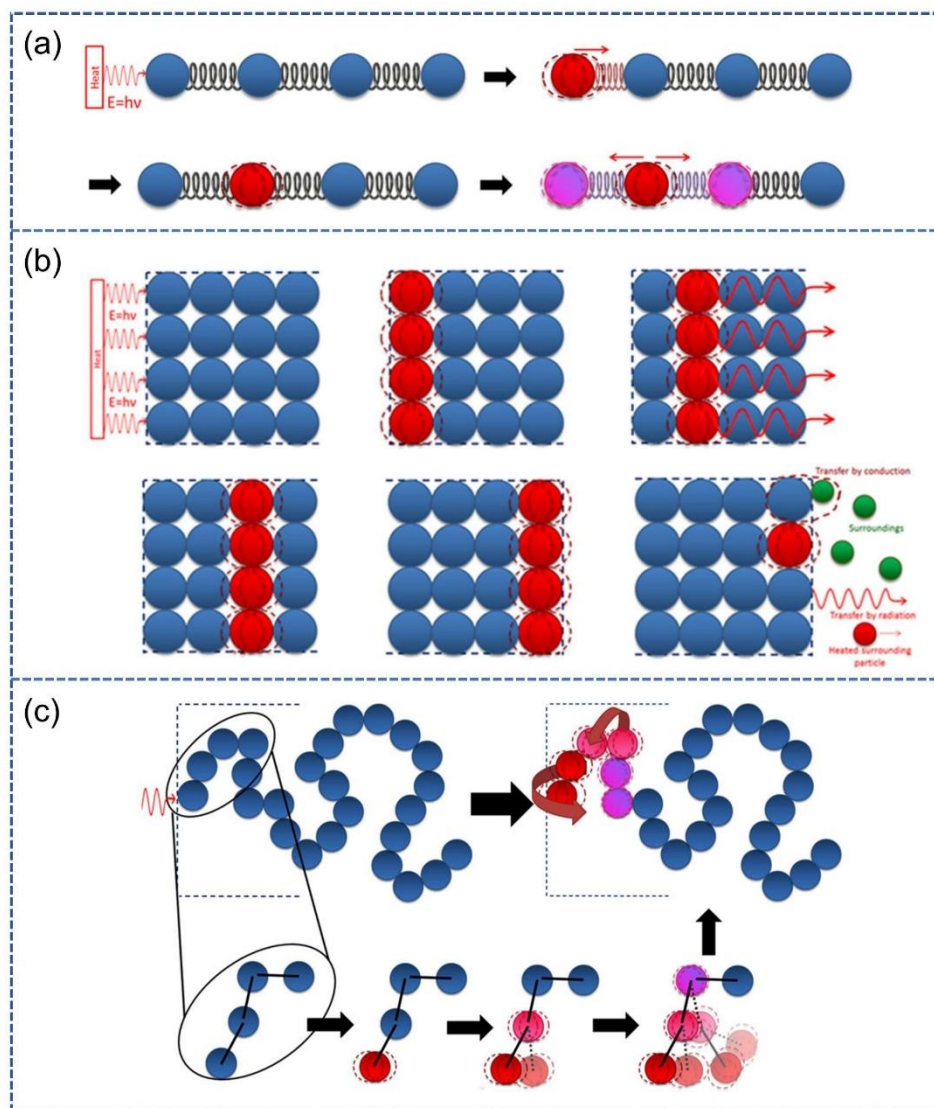


Fig. 1-1 Heat conduction in matter by particle collisions (a), thermal conduction mechanism in crystalline materials (b) and thermal conduction mechanism in amorphous polymers (c) [27]

引入导热填料后，热传导过程呈现多种特征，不仅受材料本身参数（如基体结晶度、填料导热率及形态结构）影响，更与填料-基体界面、填料-填料接触点的热阻特性密切相关。现有理论框架主要包含三种模型：导热通路理论、导热逾渗理论和热弹性系数理论^[28, 29]（图 1-2）。其中导热通路理论在工程实践中具有最广泛的适用性^[30, 31]。该理论指出，低填料含量时离散分布的填料被基体隔离（图 1-2（a）），导热填料像相互分割的“海岛”，热流被迫沿“基体-填料-基体”路

径传导，由于界面热阻显著，复合材料导热性能提升有限。当填料浓度超过临界值形成连续网络时，高热导通道的建立使体系导热系数呈现数量级提升^[32]（图 1-2（b））。

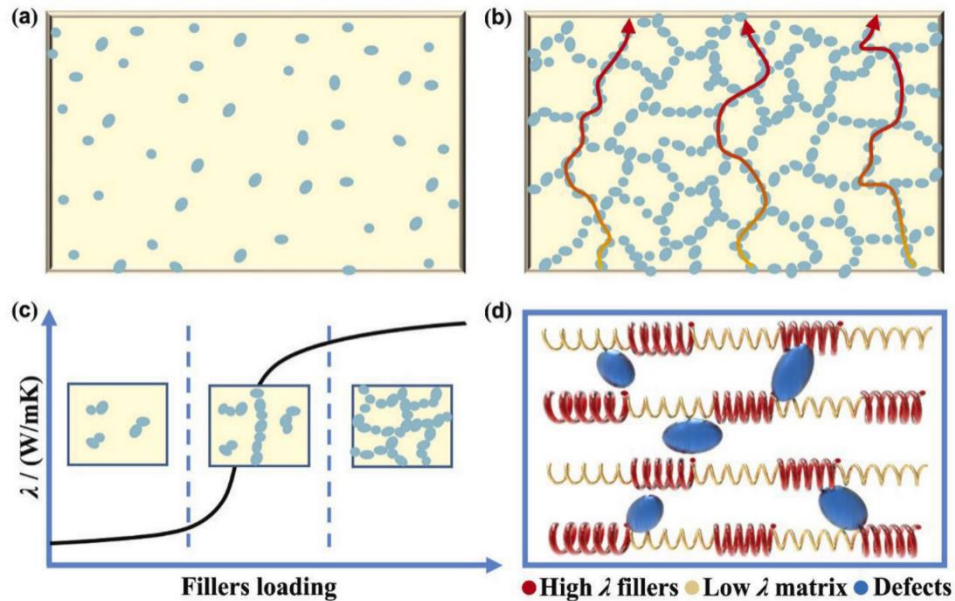


图 1-2 (a) 低填料负载下的“海岛”；(b) 高填料负载下的热传导路径；(c) 渗流现象；(d) 热弹性系数理论^[33]

Fig. 1-2 (a)“Sea-island” in low fillers loading; (b)Thermal conduction paths in high fillers loading; (c)Percolation phenomenon; (d)Thermoelastic coefficient theory^[33]

图 1-3（c）所示为基于电渗流理论类比的逾渗传导模型，该模型预测当填料体积分数达到临界阈值时，体系导热系数将呈现阶跃式增长。实验证据显示，在石墨烯等超高导热填料体系中确实存在此类逾渗现象^[34-37]。然而，很多聚合物基体的研究表明，其导热系数并没有突然变化，且逾渗转变点并不明显^[38]。其原因为常规填料与基体间导热差异不足，声子主导的热传递机制受界面晶格缺陷的强烈散射作用。

值得注意的是，复合材料的导热行为与经典振动力学中的弹性参数变化规律高度关联。体系热导率与热弹性系数呈正相关，且受声子传递效率影响。热弹性理论将热导率量化为声子传播过程中的热弹性参数，据此推断复合材料导热性能随填料含量增加呈渐进式提升，而非突变式增长^[39]。

1.2.3 导热填料

目前，大量研究证明添加导热填料是提高聚合物复合材料导热性能的有效途径^[40-42]。对于聚合物基导热复合材料而言，其热导率不仅受填料本身性质（如填料种类、形态尺寸等）的影响，还与填料在聚合物基体中的分布状况以及界面热阻等因素紧密相关。

1.2.3.1 填料种类

常规导热填料体系可分为金属填料、陶瓷填料和碳基材料三大类^[43]。金属填料（如银、铜、铝）主要依靠自由电子运动传热，具有高热导率特性，但存在加工成型困难与抗腐蚀性不足的问题，且导电性限制其绝缘场景应用。陶瓷填料（如氮化硼纳米片 BNNS）通过声子传输实现热传导，具有良好热稳定性和耐腐蚀性，但通常需要较高填充量才能实现目标热导率值^[44]。碳基填料如石墨烯、碳纳米管（CNTs）等兼具电子与声子传导机制，在低填充量下即可构建高效导热网络，且具有低热膨胀系数优势^[45]。

1.2.3.2 填料的形貌和尺寸

不同形貌填料（球形、线状、片状）的接触形式包括点接触、线接触和面接触三类，接触面积依次递增^[46]。研究表明：相同填充量下，大尺寸填料因接触界面数量降低，可减少界面热阻，而小尺寸填料在低填充量时更易形成有效的导热路径网络^[47, 48]。

1.2.3.3 填充量

导热填料填充含量的增加也会对聚合物复合材料的热导率产生影响^[24]。在填充量较低时，填料在聚合物基体内部分散开，彼此之间很少接触和重叠，难以形成有效的导热通道和网络。因此，需要提高导热填料的填充含量。随着含量的逐渐增加，填料在聚合物复合材料中逐渐接触搭接形成更多的导热通路^[49]。有研究表明，随着导热填料的过量添加，聚合物复合材料的热导率可能会降低，这主要是由于导热填料的团聚以及与基体的不相容性，导致复合材料中产生大量的缺陷和空洞，引起了声子散射和导热路径的破坏^[50]。此外，过高的填料含量还可能导致复合材料的力学性能下降和加工性恶化。

1.2.3.4 分散性

由于聚合物基体与导热填料表面性质差异较大，在加入导热填料后极易发生团聚，从而导致聚合物之间不相容，影响材料内部导热网络的构建，并且其力学性能也会受到影响。因此，如何提高导热填料的分散性是构建有效导热网络的关键问题。

综上，导热填料的种类选择、形貌设计、填充量优化及分散性调控是构建高效导热网络的核心要素。金属与陶瓷填料的性能局限（如导电性干扰、高填充需求）以及碳基材料的分散问题，凸显了开发新型功能填料的必要性。石墨烯凭借单原子层平面结构可显著提升聚合物导热效率，其表面官能团修饰也利于实现水基稳定性分散；而纳米炭黑则通过聚集形成导热通路实现导热性能的优化。下面将聚焦石墨烯与纳米炭黑填料的导热增强机制，系统探讨其导热性能及分散工艺对聚合物复合材料热传导性能的影响。

1.3 石墨烯及纳米炭黑导热填料

1.3.1 石墨烯

1.3.1.1 石墨烯的基本性质

石墨烯（Graphene）是一种以 sp^2 杂化连接的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构材料。是目前自然界发现的最薄材料，单层厚度仅有 0.3354 nm，它可以通过卷曲形成零维富勒烯、一维碳纳米管，也可平行堆砌构成三维结构的石墨。石墨烯具有优异的热学性能、力学性能、电学性能、电化学性能、高透明度和大比表面积等特殊的理化特性，使其在光电材料、新型复合材料、生物传感器、催化剂、药物传输等众多领域中有着巨大的应用价值^[51-53]。制备石墨烯及氧化石墨烯的方法主要有：机械剥离法、热膨胀剥离法、电化学法、气相沉积法、晶体外延生长法和氧化还原法等。

1.3.1.2 石墨烯的导热性能

石墨烯具有优异的导热性能（导热率 5300 W/(m·K)），因制备方法、加工工艺不同，石墨烯的导热系数和价格有较大差异^[54]。石墨烯材料热膨胀系数小、热导性能优异，是一种良好的热界面材料，其分散性能和热学性能研究已经形成碳材料研究领域的重要分支^[23, 55]。

石墨烯的热传导通过电子与声子双载体协同实现，其中声子承担约 80% 的热传递功能。当石墨烯晶格受热激发时，通过 sp^2 杂化键网络进行晶格传递，振动能通过强 sp^2 共价键实现低损耗传递直至材料边界。相较之下，聚合物体系的热输运受声子输运主导：表面原子受热后，其能量传递受限于分子链缠结结构，原子呈现非简谐振动模态导致能量耗散，这是导致聚合物低热导率的核心因素。低浓度石墨烯填入聚合物时呈现离散分布，热量被迫沿“聚合物-石墨烯-聚合物”路径传导，而当填料浓度达到逾渗阈值且实现空间均匀分布时，三维导热网络的形成使热流可沿低阻通道高效传导。这种微观结构演变直接导致复合材料宏观导热性能提升。

目前，石墨烯作为导热材料的应用研究已有较多报道。李松荣^[56]等总结了石墨烯聚合物复合材料导热性能的影响因素，重点介绍了 3 种增强石墨烯/聚合物复合材料导热性能的方式（共价键连接、非共价键连接、多种填料协同共混）。Fu^[57]等将质量分数 10.10% 的较少层纳米石墨烯片添加到环氧树脂基体中，复合材料的导热性能比纯的环氧树脂提高 22 倍以上，热导率达到 4.01 W/(m·K)。Cao^[3]等构建了硅烷修饰石墨烯天然胶乳基导热复合材料并用于轮胎胎面胶的性能研究。Ge^[58]等制备了二异氰酸酯修饰石墨烯硅弹性体基导热复合材料并用于包装材料的性能研究。修饰石墨烯在聚合物复合材料的导热性能引起研究者的广泛关注。

1.3.1.3 石墨烯修饰与分散性

氧化石墨烯具有和石墨烯相似的平面结构,但是其表面含有大量的活性基团,如羟基(-OH)、环氧基[-C(O)C-]、酯基(-COO-)、羰基(-C=O)、羧基(-COOH)等。由于石墨烯自身的不溶性以及片层之间存在范德华力和 π - π 堆积,一般情况下石墨烯在水溶液和有机溶剂中易发生不可逆的聚集和沉淀。单一组分的石墨烯材料本身存在一定的局限性,如电化学惰性,单体间容易发生团聚,材料不易加工成型等,极大地限制了石墨烯的应用与发展。

水基石墨烯功能化修饰研究成果丰硕。黄国家^[59]等基于石墨烯和氧化石墨烯表面结构特征将功能化修饰分为非共价键、共价键和元素掺杂三种类型,水基石墨烯功能化修饰主要基于共价键作用机理。Duan等^[21]通过使用环境友好的L-胱氨酸来修饰石墨烯,通过交联反应形成共价键从而增强了填料和基体界面的导热性。Ge^[58]等通过使用异氰酸酯改性修饰氧化石墨烯作为添加到硅橡胶基体中,表现出了良好的分散性和优异的导热性能及热稳定性。Cheng^[2]等通过使用磺酰胺还原并改性氧化石墨烯,使石墨烯可以均匀分散在橡胶基体中,具有更强的界面相互作用。同时其复合材料在相同加工条件下具有更好的导热性能和力学性能。Wang^[60]等通过制备亲水性螯合型钛酸酯和非螯合钛酸酯官能化还原氧化石墨烯,阐明了钛酸酯与氧化石墨烯的插层反应机理,发现钛酸酯中的亲水性三乙醇胺的存在对还原氧化石墨烯的结构紊乱影响不大,但能有效的提高功能化还原氧化石墨烯在水性醇酸树脂中的剥离程度和分散性。Lin^[61]等利用乙醇胺和乳酸合成了系列双功能螯合型钛酸酯偶联剂用于聚丁二烯基复合材料,提升了材料的流动和机械性能。

而且,聚合物改性剂与基材之间的高相容性要求也限制了聚合物改性剂的应用,有机小分子改性的石墨烯具有优异的分散稳定性和较低的粘度,成为研究热点。通常采用L-胱氨酸^[21]、异氰酸酯^[58]、有机胺^[2,62]、硅烷、钛酸酯偶联剂^[3,60]等有机小分子对石墨烯进行修饰。这些改性剂有效地改善了石墨烯的水分散性及其与聚合物的相容性^[63]。Wang等人^[60]研究了由螯合和非螯合焦磷酸盐基钛酸酯偶联剂官能化的石墨烯在醇酸树脂涂层上的应用性能,表明螯合型钛酸酯偶联剂赋予石墨烯更好的剥离性。Li等人^[64]制备了一些含有钛酸酯功能化石墨烯的水基稳定聚氨酯复合材料,增强了复合材料的抗穿刺性。Lin等人^[61]用双功能螯合型钛酸酯偶联剂制备了一种聚丁二烯基复合材料,并改善了复合材料的流动性和机械性能。

1.3.2 纳米炭黑

1.3.2.1 纳米炭黑的种类及基本性质

炭黑的主要成分是碳,其基本粒子尺寸在10~100nm之间,因此具有优良的橡胶补强、着色、导电或抗静电以及紫外线吸收功能,是人类最早开发和应用的

纳米材料。炭黑作为一种功能材料，能够赋予其他材料或制品一些特殊的使用性能，在许多领域中有着不可替代的作用。炭黑作为着色剂、紫外光屏蔽剂、抗静电剂或导电剂，广泛用于塑料、化纤、油墨（包括复印机墨粉、喷墨打印墨等、涂料、电子元器件、皮革化工和干电池等很多行业的制品中。炭黑还可用于冶金及碳素材料行业中，作为高纯碳材料。

1.3.2.2 纳米炭黑的导热性能

炭黑具有较高的导热率，可以在聚合物基复合材料中作导热填料。炭黑的导热原理是通过炭黑聚集体在基体材料相互接触形成导热通路。根据导热机理，炭黑颗粒细小，网状结构紧密堆积，比表面积大，炭黑颗粒之间接触几率大，便于产生导热通路。此外，炭黑表面越粗糙，导热通路构建效率越高，并且炭黑粒子粒径分布也会影响其导热性能。

1.3.2.3 纳米炭黑的水基分散性能

炭黑的分散稳定性是一个十分重要的性质，炭黑分散性保持机理主要有以下两点：静电的排斥力使分散稳定化。炭黑表面吸附分散剂后，粒子表面的电位提高，且带有相同的电荷，因此粒子间排斥力增加使分散稳定。立体的保护（包封）作用使分散稳定化。由于树脂和分散剂的吸附后重叠于炭黑粒子表面，使表面的渗透压上升和熵值降低，粒子间排斥力也增大，而使分散稳定。

使其分散稳定性最有效的手段是添加分散稳剂，在水基分散中中常用聚羧酸系钠盐或萘酸钠等阴离子型表面活性剂。炭黑的表面化学性对炭黑在漆料中的分散稳定性有显著影响。经过表面氧化处理的表面，其表面羧基、羟基、酯基和内酯基增多，起到了“内在表面活性剂”的作用，和同样粒径结构未经氧化处理炭黑对比，可以提高分散稳定性，并降低分散剂用量。

综上，石墨烯及纳米炭黑凭借其优异的导热性能和表面可修饰性为提升聚合物基导热复合材料导热性能提供路径。但如何将聚合物导热复合材料与基体粘合对最终材料的性能具有重要影响。预浸料作为复合材料制备的中间体，通过树脂基体与功能填料在纤维增强结构中的浸渍为协同提升导热及界面性能提供解决方案。下面将针对高性能预浸料技术深入探讨导热复合材料的适配工艺，为导热预浸料的制备提供理论支撑。

1.4 高性能预浸料

1.4.1 预浸料的概念及分类

1.4.1.1 预浸料的概念

预浸料是指用树脂基体在严格控制条件下浸渍连续纤维或织物，制成树脂基体与增强体的组合物。其中，增强体决定复合材料的机械性能，树脂基体则赋予复合材料优良的力学性能、热性能、耐化学腐蚀和易加工性能，是制造复合材料的中间材料。预浸料增强弹性体复合材料在重型装备领域（如工程轮胎、矿用

输送带、装甲履带等)及交通运输行业具有重要应用。但增强织物固有的低导热特性导致其成为复合材料导热路径的薄弱环节^[65-67]：一方面使制品热压成型周期延长,另一方面导致运行时界面温度升高,显著影响生产效率及设备使用寿命^[68-70]。

1.4.1.2 预浸料的分类

随着复合材料的研究的发展,预浸料也得到了更加广泛的应用。按照物理状态分,预浸料可分为单向预浸料、单向织物预浸料和织物预浸料;按树脂基体分,预浸料可分为热固性树脂预浸料和热塑性树脂预浸料;按增强材料不同,可分为碳纤维(织物)预浸料、玻璃纤维(织物)预浸料、芳纶(织物)预浸料;根据纤维长度不同,可分为短纤维预浸料、长纤维预浸料和连续纤维预浸料;按固化温度不同,分为中温固化预浸料、高温固化预浸料及固化温度超过 200℃的预浸料等^[71]。

1.4.2 聚酯纤维预浸料

1.4.2.1 聚酯纤维预浸料的结构

聚酯纤维(PET)是以聚对苯二甲酸乙二醇酯为主体的合成纤维。其结构示意图如图 1-3 所示。

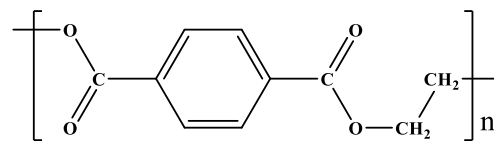


图 1-3 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)化学结构式

Fig. 1-3 Chemical structural formula of polyethylene terephthalate (PET)

分子呈现线型分子结构,主链含可旋转的 C-O 和 C-C 单键,具有三斜晶系特征并呈现结晶区与非晶区的交替分布,同时存在复杂的空间构象与旋转异构现象^[72,73]。这种结构特性赋予 PET 纤维高模量、优异尺寸稳定性及耐热疲劳特性,使其广泛应用于子午线轮胎与高性能胶管领域。但材料在高温工况下存在热量积累的局限性,难以满足高速重载轮胎的工况要求。1941 年英国学者合成出熔点约 250℃的 PET 纤维,1953 年实现工业化生产。经数十年发展,现已成为合成纤维中产量最高的品种。随着子午线轮胎产量增加,聚酯纤维凭借优异的尺寸稳定性和成本优势实现持续增长^[74]。特别是高模低缩型(HMLS)聚酯帘线的开发,推动产业升级,加速聚酯帘线替代锦纶帘线在轮胎领域的进程^[75]。PET 分子链仅端基含羟基,本质为疏水性纤维。虽然酯基具有一定反应活性,但苯环与亚甲基的低活性导致材料表面惰性显著,造成与橡胶基体界面相容性差。因此,改善聚酯纤维-橡胶界面粘合成成为关键技术挑战。

1.4.2.2 聚酯纤维预浸料的界面功能化

在纤维增强橡胶复合材料中,两者的界面粘合强度直接影响制品服役安全性与使用寿命^[76]。1938 年美国杜邦公司率先发明出间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)复

合浸渍体系，经持续优化仍保持优异界面性能^[77]。胶乳粒子分散在 RF 树脂中，如图 1-4 所示，提供了浸胶层所需要的弹性和与橡胶反应的反应基团，与橡胶基体的链间扩散的程度是决定界面粘合的重要特性^[78]。

当前普遍认为，RFL 体系由 RF 树脂连续相与胶乳分散相构成，其界面层通过桥接效应连接两相：RF 树脂的三维网络赋予界面刚性支撑与热稳定性，而胶乳粒子则提供柔性缓冲与抗疲劳性能。对于含活性基团纤维（如人造丝羟基、锦纶亚氨基），“一浴法”处理即可满足粘合需求。但聚酯、芳纶等高结晶纤维仅含末端活性基团，苯环空间位阻抑制氢键形成，需通过表面活化预处理结合标准 RFL 工艺的“二浴法”实现有效粘合。这种分级处理策略解决了惰性表面与橡胶基体的相容性难题^[79]。

RFL 体系中最广泛应用的胶乳为丁吡胶乳（BVL），是苯乙烯-丁二烯-乙烯基吡啶三元共聚物，其分子结构如图 1-5 所示。BVL 具有环境友好性和较低的粘度（36 mPa·s）。BVL 具有乙烯基吡啶环使其表现出优异的耐热性，这使得 BVL 作为热界面材料具有优异的热稳定性和界面结合性能^[80]。

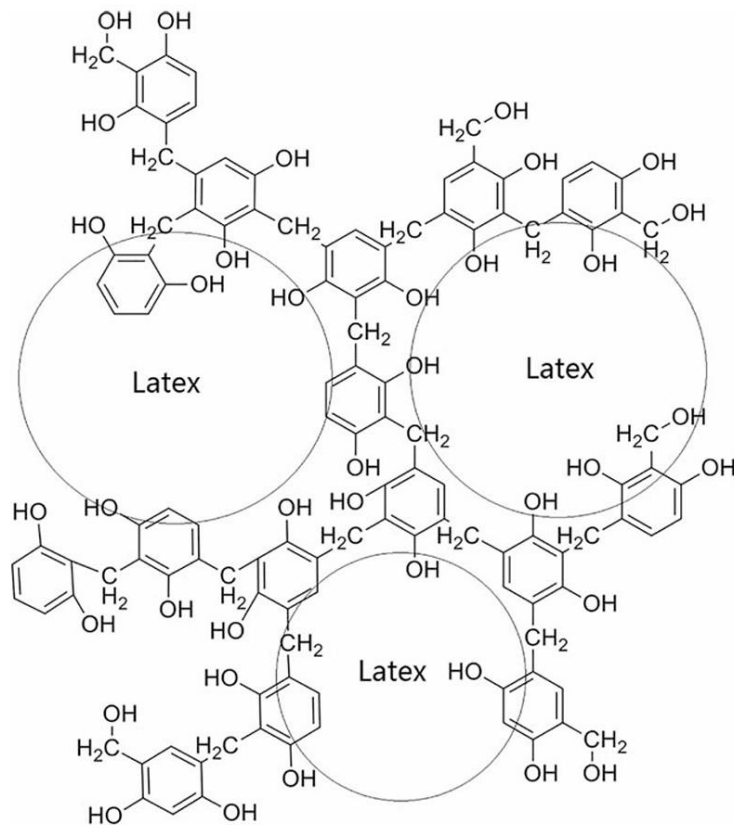


图 1-4 RFL 结构示意图^[78]

Fig. 1-4 Schematic diagram of RFL structure^[78]

目前，对导热弹性体基体有许多研究，包括硅橡胶^[81]、丁腈橡胶^[82]、三元乙丙橡胶^[83]、丁苯橡胶^[84]、和具有不同聚合物分子量的聚氨酯^[85]，它们通常使用熔融、溶液和胶乳共混方法制备。胶乳共混法具有工艺简单、各组分分散均匀、

材料性能稳定等优点，特别适用于制备厚度为微纳米的导热材料，在热界面材料领域具有良好的潜在应用前景^[86]。然而，目前可获得的弹性体胶乳种类较少，且目前的研究大多局限于传统的天然胶乳和氯丁胶乳^[87-89]，这制约了高性能弹性体热界面材料的发展。

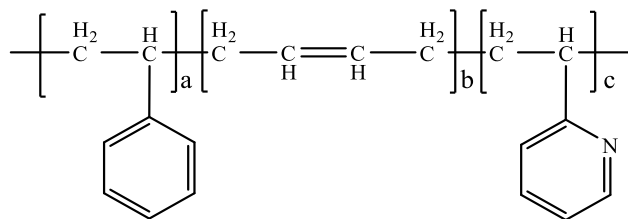


图 1-5 丁吡胶乳的结构式

Fig. 1-5 Structural formula of BVL

1.5 研究目的、内容及创新点

1.5.1 研究目的

本论文主要工作为筛选导热填料，通过钛酸酯修饰制备水基稳定的分散液，与丁吡胶乳共混制备导热聚合物复合材料，基于浸渍工艺制备聚酯纤维导热预浸料，分析导热机理以及分散液稳定性作用机制。本论文研究将实现以下目标：

- (1) 筛选修饰材料，制备水基稳定性石墨烯和纳米炭黑分散液。
- (2) 基于共混浸渍工艺，制备丁吡胶乳/PET 导热复合材料，分析导热材料组分对复合材料导热性能的影响规律。
- (3) 基于红外光谱和 X 射线光谱，分析修饰石墨烯分散稳定性作用原理，探明其作用机制并优化修饰工艺。

1.5.2 研究内容

为实现上述研究目标，将开展以下研究工作

(1) 多层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能

筛选性价比高、易于实现工程应用的多层石墨烯，采用螯合型钛酸酯修饰水基多层石墨烯(CTMMG)，分别基于分散液共混和浸渍工艺制备石墨烯-丁吡胶乳整理乳液和导热石墨烯-丁吡胶乳导热预浸料。调控钛酸酯与多层石墨烯质量比，测试石墨烯分散液吸光度，探明其对分散液分散稳定性的影响规律并筛选最优修饰工艺。分别测试石墨烯-丁吡胶乳胶膜和石墨烯-丁吡胶乳导热预浸料的导热、抗静电及力学等性能，明确修饰多层石墨烯对丁吡胶乳胶膜及预浸料应用性能的影响。观察修饰前后及水洗前后石墨烯的 FTIR、外观形貌和物相结构，揭示水基钛酸酯修饰多层石墨烯稳定性的作用机制。

(2) 在以上研究的基础上，引入导热性能更优的单层石墨烯，采用螯合型钛酸酯修饰单层石墨烯(CTMSG)，分别基于分散液共混和浸渍工艺制备石墨烯

-丁吡胶乳整理乳液和单层石墨烯-丁吡胶乳导热预浸料。调控钛酸酯与单层石墨烯质量比并测试石墨烯分散液吸光度, 探明其对分散液分散稳定性的影响规律并筛选最优修饰工艺。分别测试石墨烯-丁吡胶乳胶膜和单层石墨烯-丁吡胶乳导热预浸料的导热、抗静电及力学等性能, 明确修饰单层石墨烯对丁吡胶乳胶膜及预浸料应用性能的影响。观察修饰前后及水洗前后石墨烯的 FTIR、外观形貌和物相结构, 揭示水基钛酸酯修饰单层石墨烯稳定性的作用机制。

(3) 纳米炭黑-丁吡胶乳导热复合材料制备及性能

基于上述研究基础, 引入更为经济的导热纳米炭黑, 采用螯合型钛酸酯修饰纳米炭黑 (CTMCB), 分别基于分散液共混和浸渍工艺制备修饰纳米炭黑-丁吡胶乳整理乳液和纳米炭黑-丁吡胶乳导热预浸料。调控钛酸酯和纳米炭黑质量比并测试修饰纳米炭黑分散液吸光度, 探明其对修饰纳米炭黑分散稳定性的影响规律并筛选最优修饰工艺。分别测试修饰纳米炭黑-丁吡胶乳胶膜和纳米炭黑-丁吡胶乳导热预浸料的导热、抗静电及力学性能, 明确修饰纳米炭黑对丁吡胶乳胶膜及预浸料应用性能的影响。观察修饰及水洗前后纳米炭黑的 FTIR、外观形貌和物相结构, 揭示水基钛酸酯修饰纳米炭黑稳定性的作用机制。

(4) 石墨烯-纳米炭黑-丁吡胶乳导热复合材料制备及性能

在上述研究基础上, 基于导热材料协同技术, 采用多层石墨烯、单层石墨烯、纳米炭黑并用并设计正交实验方案寻找最佳导热工艺配方, 制备修饰石墨烯/纳米炭黑-丁吡胶乳整理乳液和修饰石墨烯/纳米炭黑-丁吡胶乳导热预浸料。分别测试修饰石墨烯/纳米炭黑-丁吡胶乳胶膜和修饰石墨烯/纳米炭黑-丁吡胶乳导热预浸料的导热、抗静电及力学性能, 综合评估综合性能及经济因素, 筛选最佳工艺配方。

1.5.3 创新点

论文针对水基丁吡聚合物复合材料, 采用修饰石墨烯-纳米炭黑并用和分散液共混提高其导热性能, 实现纳米碳材料在胶乳复合材料的新应用, 为该领域提供新型功能产品及新型实验方法。主要有以下创新点:

(1) 产品创新

采用多层/单层石墨烯/纳米炭黑并用技术制备丁吡胶乳基导热复合材料并在 PET 预浸料中应用, 实现胶乳复合材料和 PET 预浸料导热性能的提升, 且该产品和领域相关研究较少。

(2) 方法创新

采用螯合型钛酸酯偶联剂修饰不同层数的石墨烯制备水基稳定分散液; 将石墨烯-纳米炭黑进行并用共混制得整理乳液, 是提高导热性能和优化性价比的创新性方法, 为纳米碳导热复合材料的产业化应用打下基础。

(3) 理论创新

通过修饰前后石墨烯和水洗前后修饰石墨烯和纳米炭黑的 FTIR 和 XPS 图谱推导钛酸酯偶联剂修饰石墨烯稳定性的分子作用机理，有一定的理论创新性。

第2章 多层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能

2.1 引言

为了探究石墨烯在工业应用中的可行性,综合考虑其高导热、低成本和可修饰特性,筛选化学还原方法制备的多层石墨烯(MG)进行水基修饰作为导热填料,对于水基聚合物导热薄膜材料的开发和产业化应用具有重要意义^[90-92]。由于MG比表面积很大,层间范德华力很高,在水中难以分散,需要通过表面修饰作用提升MG与水基聚合物的相容性^[93-95]。

采用聚合物或小分子有机物改性的石墨烯分散液通过共价键结合具有良好的稳定性,在许多领域中都得到了应用^[96-98]。但是,采用聚合物修饰石墨烯后,分散液粘度明显增加,会限制其在低粘度涂料、浸渍和薄膜等材料领域的应用。因此,筛选小分子有机化合物作为修饰剂,是获得低粘度MG-聚合物分散液的关键因素。

本章采用螯合钛酸酯(CTCA)做修饰剂修饰MG得到水基多层石墨烯分散液(CTMMG)。基于共混和浸渍工艺制备丁吡胶乳(BVL)导热复合薄膜材料(CTMMG-BVL)和聚酯纤维增强骨架导热预浸料(CTMMG-BVL/PET)。探究不同质量比CTCA/MG的CTMMG样品的动态和静态稳定性及其作用机理,探讨CTMMG对BVL导热薄膜材料和CTMMG-BVL/PET导热预浸料的导热、抗静电和热稳定性的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和化学试剂

本章所用的主要实验材料及化学试剂见表2-1。

表2-1 实验材料与化学试剂

Table 2-1 Laboratory materials and chemical reagents

名称	规格	生产厂家
多层石墨烯	5-10 层	苏州碳丰科技有限公司
钛酸酯偶联剂	工业级	黄山科贝瑞新材料科技有限公司
氢氧化钠	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
丁吡胶乳	工业级	安徽华烨特种材料有限公司
酚醛树脂	工业级	安徽华烨特种材料有限公司
甲醛溶液	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
聚酯纤维增强骨架	100MPa	安徽华烨特种材料有限公司
去离子水	—	实验室自制

2.2.2 实验设备

本章所用的主要实验设备见表 2-2。

表 2-2 实验设备
Table 2-2 Experimental equipment

实验设备	型号	生产厂家
超声波清洗器	DS-5510DTH	上海生析超声仪器有限公司
赛多利斯电子天平	BSA24S	赛多利斯科学仪器有限公司
紫外分光光度计	UV5500	上海元析仪器有限公司
增力电动搅拌器	JJ-1	金坛市杰瑞尔电器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-914S	上海三发科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立
傅立叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津
X 射线（粉末）衍射仪	D8 系列	德国布鲁克公司
热重分析仪	STA 8000	美国 PerkinElmer 公司
旋转粘度计	NDJ-5S	上海昌吉地质仪器有限公司
综合导热系数测试仪	Btr-T1	武汉国量仪器有限公司
电子单纤维强力仪	YG003E	温州方圆仪器有限公司
织物感应式静电测试仪	YG(B)342E	温州大荣纺织仪器有限公司

2.2.3 CTMMG 分散液及 CTMMG-BVL 导热复合材料的制备

CTMMG 分散液、CTMMG-BVL 导热复合材料及 CTMMG-BVL/PET 预浸料的制备过程如图 2-1 所示。首先，将 1.0g 的 MG 加入去离子水（100mL）中，在三颈烧瓶中电动搅拌和超声分散 15min。然后，将 CTCA 加入烧瓶中，在 60℃ 下继续超声电动分散 30min，得到 CTMMG 分散液。为评价 CTMMG 分散稳定性，将 CTMMG 分散液（10 mg/ml）在 500rpm 下离心洗涤 3 次，除去未反应的 CTCA，在 50℃烘箱中真空干燥 24h，得到 CTMMG 粉末。为了制备不同的 CTMMG 样品，将 CTCA/MG 的质量比分别调整为 0%、25%、50%、75%、100%、150%和 200%，命名为 n CTMMG（n 表示 CTCA/MG 的质量比）。

将 RF（17g）、氢氧化钠（0.23g）和 CTMMG 分散液（101g）混合后，在 30℃ 下搅拌反应 4h。通过加入 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液，将所得分散液的 pH 值调整为与 BVL 的 pH 值相等。将 CTMMG 分散液与 100g BVL 混合搅拌 10min，得到 CTMMG-BVL 乳液。然后，将 CTMMG-BVL 乳液定量倒入聚四氟乙烯模具中，用吸球消泡并静置 1h，最后将 CTMMG-BVL 乳液放入烘箱中，在 120℃加热 20min，170℃加热 5min。拿出后在室温下冷却 16h 后得到 CTMMG-BVL 胶膜。

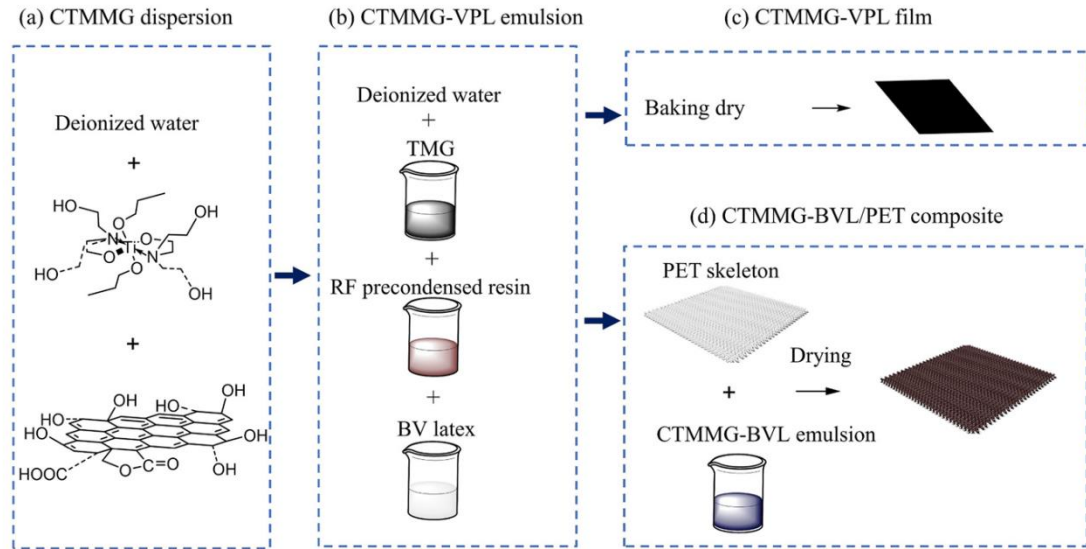


图 2-1 CTMMG-BVL/PET 预浸料的制备工艺流程图

Fig. 2-1 The preparation process of CTMMG-BVL/PET composite

2.2.4 CTMMG-BVL 导热预浸料的制备

将聚酯纤维增强骨架在 70℃预烘 30min 后，采用二浸二轧工艺，浸入 CTMMG-BVL 乳液中 10 s，取出后轧压，重复浸渍-轧压过程。在 110℃和 150℃下垂直干燥 4min，制得 CTMMG-BVL/PET 导热预浸料。用相同的方法制备 BVL/PET 预浸料作为对照。BVL:PET 的质量比为 30: 1。用公式 (1) 计算附胶率 (X, %)。

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_1 是 BVL/PET 或 CTMMG-BVL/PET 导热预浸料的质量 (g)， m_0 是 PET 骨架的质量 (g)。

2.2.5 测试与表征

2.2.5.1 吸光度测试

采用 UV5500 型紫外分光光度计 (中国上海元析仪器有限公司) 在 660 nm 波长下分析 CTMMG 分散液的静态及动态稳定性。将 CTCA/MG 不同质量比 (即 0%、25%、50%、75%、100%、150%、200%) 的 CTMMG 分散液 (10 mg/ml) 稀释至 0.70 mg/ml 作为试验溶液。将制备的 CTMMG 分散液分别放置 1、2、3、4、5、6 和 24 h，以评估其静态稳定性 [99]。动态稳定性评估是将与静态稳定性测试相同的分散液先搅拌 2 min，再放置 10 min 后进行测试。

2.2.5.2 微观形貌分析

采用 S-4800 型扫描电子显微镜 (日本日立扫描电子显微镜) 观察 MG 和 CTMMG 的表面形貌。在观察之前，样品需要进行喷金处理。

2.2.5.3 结晶结构分析

采用 D8 型 X 射线衍射仪测试 MG 和 CTMMG 的结晶结构。具体参数如下：CuK α 靶 ($\lambda=0.154\text{nm}$)，衍射扫描范围 (2θ) 为 $5\sim 80^\circ$ ，扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ ，扫描步长为 0.02° 。

2.2.5.4 基团变化分析

采用 IRPrestige-21 型傅立叶变换红外光谱仪测试 CTCA、MG、CTMMG 和洗涤后 CTMMG 的基团变化。测试条件为：波数范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。样品制备：将 1/5 耳匙试样置于玛瑙研钵中研细，然后加入 1/3 药匙 KBr 粉末，研磨 5-10min 使其混合均匀。将粉末混合均匀后倒入组装好的模具加压，制得测试样片。

2.2.5.5 导热系数测试

采用 BTR-T1 型综合导热系数测试仪测试 PET 骨架、BVL/PET、CTMSG-BVL/PET、BVL 和 CTMSG-BVL 复合材料 ($50\text{mm}\times 50\text{mm}$) 的导热系数。测试条件为：按照 GB/T41958 要求，在标准实验室条件下 (温度 $27\pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $65\pm 4\%$) 进行测试。

2.2.5.6 抗静电性能测试

采用 YG(B)342E 织物感应式静电测试仪测试 PET 骨架、BVL/PET、CTMSG-BVL/PET、BVL 和 CTMSG-BVL 复合材料 ($45\text{mm}\times 45\text{mm}$) 的残留静电电压和静电半衰期。测试条件为：相对湿度为 $35\pm 5\%$ ，温度为 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 。

2.2.5.7 力学性能测试

采用 YG003E 型电子单纤维强力仪测试 BVL 和 CTMMG-BVL 胶膜 (哑铃形，实验长度为 10mm) 的拉伸强度和断裂伸长率。测试条件为：按照 GB/T528-2009 标准，拉伸速度为 $50\pm 5\text{mm}/\text{min}$ 。

2.2.5.8 粘度测试

采用 NDJ-5S 型旋转粘度计在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 测试 BVL 和 CTMMG-BVL 复合乳液的粘度。测试选择 0#转子。

2.2.5.9 热稳定性测试

采用 STA8000 热重仪测试 PET、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 在氮气气氛下的热稳定性。具体参数为：升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温范围 30 到 800°C 。

2.3 结果与讨论

2.3.1 CTMMG 分散液的分散稳定性

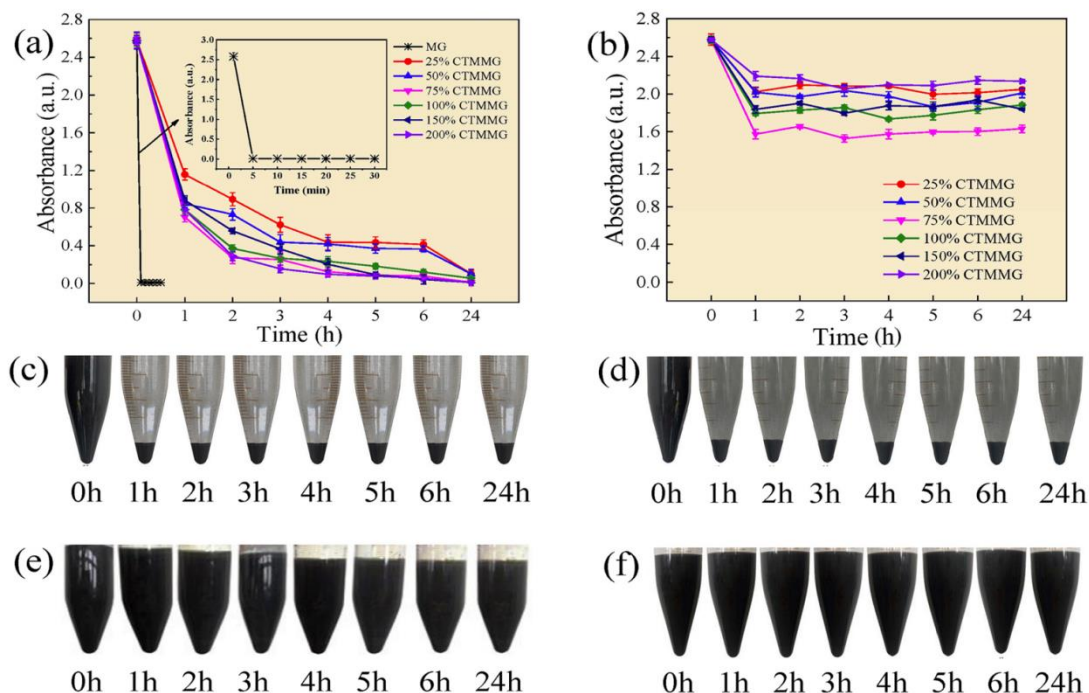


图 2-2 不同 CTCA/MG 质量比 CTMMG 分散液的静态稳定性曲线 (a) 和动态稳定性曲线 (b), MG 分散液静态稳定性 (c) 和动态稳定性 (d), 以及 25%CTMMG 分散液的静态稳定性 (e) 和动态稳定性 (f) 的图像

Fig. 2 Static stability curves (a) and dynamic stability curves (b) of the CTMMG dispersions with various mass ratios of CTCA/MG, the images of static stability (c) and dynamic stability (d) of the MG dispersion, and the images of static stability (e) and dynamic stability (f) of the 25%CTMMG dispersion

不同质量比 CTMMG 分散液的静态稳定性曲线、MG 分散液和 25%CTMMG 分散液的静态稳定性照片分别如图 2-2a、c 和 e 所示。从图 2-2a 可以看出, MG 分散液的初始吸光度为 2.6, 放置 5 min 后吸光度迅速下降至 0, 表明其静态稳定性极差。与 MG 分散液相比, CTMMG 分散液放置 1h 后吸光度降至 1.0, 放置 24h 后吸光度缓慢降至 0, 表明其静态稳定性要好得多。并且 25%CTMMG 的静态稳定性优于 50%、75%、100%、150%和 200%。MG 分散液的照片如 (图 2-2c) 所示, MG 分散液很容易沉降, 而 25%的 CTMMG (图 2-2e) 即使放置 24 h 沉降也不明显, 这进一步表明 CTCA 修饰 MG 提高了 CTMMG 的静态稳定性。

由于 MG 表面积大、厚度小 (5-200 nm) [100], 在六元环平面上具有大 π 键, 层间容易堆积, MG 之间的引力较强。因此, MG 在水基分散液中的稳定性较差, 主要由于 MG 不可逆团聚并在重力的作用下沉降。经 CTCA 改性后, CTMMG 表面形成包覆层, 减弱了 CTMMG 团聚和重力沉降, 从而提高了 CTMMG 的分散稳定性。此外, 25%的 CTMMG 由于在 MG 表面形成了一层完整而致密的钛酸酯分子包覆层, 阻碍了改性剂的相互渗透, 增加了位阻, 从而表现出良好的稳

定性。然而, 75%、100%、150%和 200%的 CTMMG 稳定性较差, 这是因为过多的 CTCA 分子与紧密包覆层关联形成多层松散吸附结构, 有利于相互渗透形成架桥效应, 最终形成大块聚集和凝结^[99]。

图 2-2b、d 和 f 分别为不同质量比 CTMMG 分散液的动态稳定性曲线, 以及 MG 和 25%CTMMG 的动态稳定性照片。从图 2-2b 中可以看出, 随着分散液沉降时间的延长, CTMMG 的吸光度略有变化, 这表明他们的动态稳定性非常好。CTMMG 含量为 50%和 200%时, 其动态稳定性要优于其他比例的分散液。与静态稳定性相比, CTMMG (图 2-2b) 的动态稳定性在质量比为 25%到 200%范围内要好得多。这种差异可能是由于水性 CTMMG 具有可逆的混凝性能, 从而促进了 CTMMG 在工业领域的长期稳定应用。

此外, 200%CTMMG 的动态稳定性 (图 2-2b) 优于静态稳定性 (图 2-2a)。静态稳定性差的一个可能原因是过量的 CTCA 分子容易相互渗透并架桥 CTMMG, 在放置过程中形成较大的团块并沉降。然而, 在搅拌后 CTMMG 的架桥作用被破坏, CTMMG 出现可逆的凝聚, 这有利于其优异的动态稳定性。此外, CTCA 与水分子结合时形成的水化层降低了自由水含量, 从而增加了 CTMMG 分散液的粘度和抗沉降性, 在短时间 (10min) 内削弱了重力沉降, 从而实现了最佳的动态稳定性。

2.3.2 CTMMG 的微观形貌

采用扫描电子显微镜观察了 MG 和 CTMMG 的表面形貌如图 2-3。在 MG (图 2-3a) 中观察到具有大表面的厚多层薄片 (平均尺寸约 $4.51\mu\text{m}$, 图 2-3a 插图)。图 2-3a 的放大图像 (图 2-3b) 显示, 大薄片的边缘不规则且分层, 且大薄片的中部有一些疏松的小薄片。经 CTCA 改性后, CTMMG 出现比 MG 更小更薄的片层 (约 $3.16\mu\text{m}$) (图 2-3c 和插图), 薄片层的边缘更圆, 中间部分更致密 (图 2-3d)。这可能是由于超声分散和电动搅拌的振动, 以及 CTCA 以化学键或分子间作用力插入到破碎分层中, 加剧了层间断裂和边缘断裂 (图 2-3d 中的黄虚线部分), 形成更小更薄的片状结构。片状结构可以有效地减少石墨烯在水分散液中的重力沉降, 从而提高其分散稳定性。

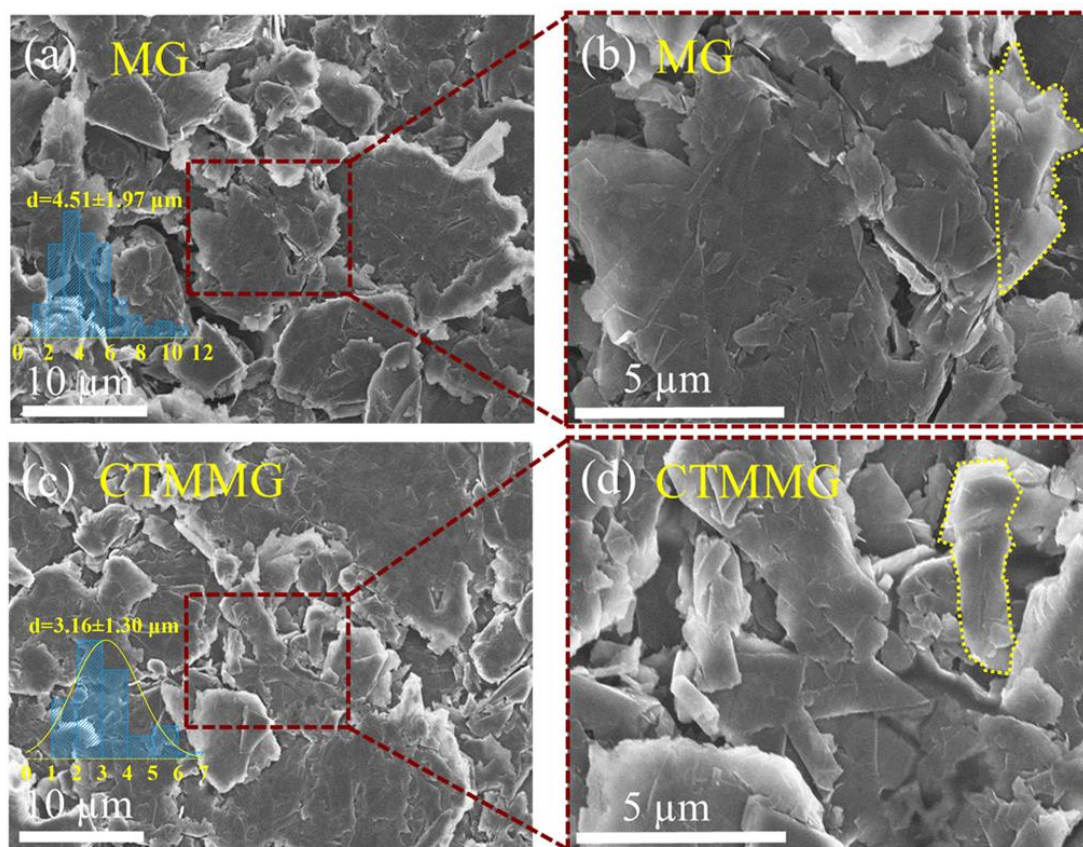


图 2-3 MG (a 和 b) 和 25%CTMMG (c 和 d) 的扫描电子显微镜图像，插图是它们的尺寸分布

Fig. 2-3 SEM images of MG (a and b) and 25%CTMMG (c and d), insets are their size distributions

2.3.3 CTMMG 分散液稳定性的作用机制分析

MG 和 CTMMG 的 X 射线衍射图如图 2-4 所示。可以看出，MG 和 CTMMG 在 $2\theta=23.9^\circ$ 、 26.3° 和 54.7° 处均有衍射峰且峰宽相近，表明 CTCA 修饰的 MG 对石墨烯晶型没有明显影响。然而，CTMMG 在 23.9° 、 26.3° 和 54.7° 处的衍射峰强度显著增加。为了揭示峰宽度和强度的变化，计算了 26.3° 处特征峰的半峰宽值 (FWHM) (图 2-4b)，结果表明 CTMMG 的 FWHM (0.488) 低于 MG 的 FWHM (0.509)。这可能是由于石墨烯在加热和改性过程中边缘应力减小，石墨烯主体部分 (图 2-3b 和 d 中的黄色虚线部分) 的不规则边缘断裂增强了石墨烯的颗粒取向。这与上述扫描电子显微镜的分析结果一致。在 $2\theta=26.3^\circ$ 处的尖峰对应于 (002) 晶面，层间距为 0.34 nm，这是 MG 和 CTMMG 表现出良好导热性能的关键。

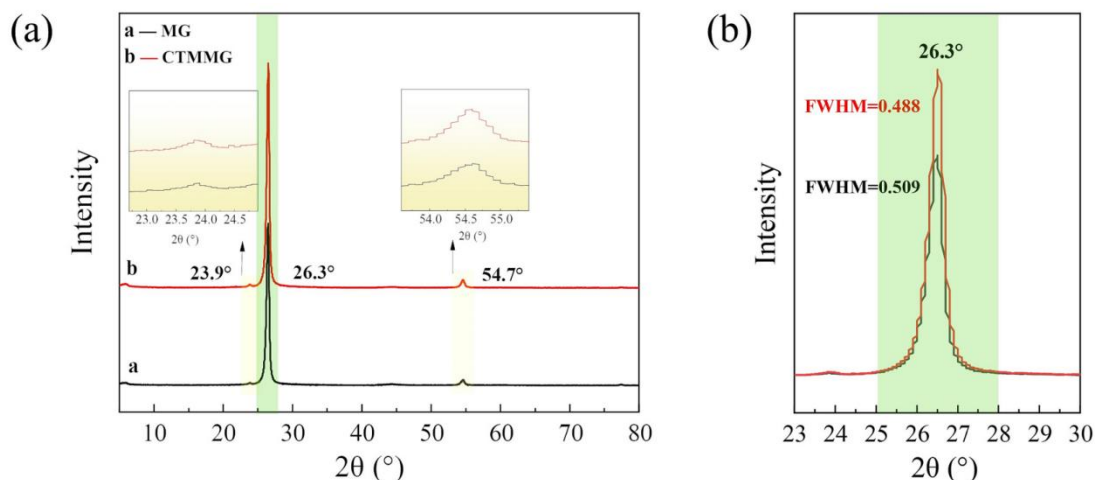


图 2-4 MG 和 25%CTMMG 的 X 射线衍射图 (a), (a) 在 26.3° 峰的放大图 (b)

Fig. 2-4 (a) XRD patterns of MG and 25%CTMMG, (b) the enlarged pattern of (a) at peak of 26.3°

为了揭示 CTMMG 化学结构和水基 CTMMG 分散液良好静态和动态稳定性的机理, 图 2-5 总结了 CTCA、MG、CTMMG 和洗涤 CTMMG 的傅里叶红外光谱。CTCA (图 2-5a 中的 a) 的光谱显示出多种特征峰, 包括 O-H (3434 cm^{-1}), C-H (2918 cm^{-1}), C-N 和 C-O ($1014\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$), Ti-O、Ti-N 和 Ti-O-C ($748\text{-}955\text{ cm}^{-1}$) 的伸缩振动^[101, 102], 以及 O-H (1400 cm^{-1}) 和甲基和亚甲基的 C-H 簇 ($1380\text{-}1458\text{ cm}^{-1}$) 的形变振动。C-N 伸缩振动位置与 $\alpha\text{-C}$ 连接基团有关, 钛酸酯的 C-N 和 C-N⁺-C 伸缩振动一般在 $1030\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ [61, 103, 104]。羟基的 C-O 伸缩振动峰与 C-N 的伸缩振动峰重叠。

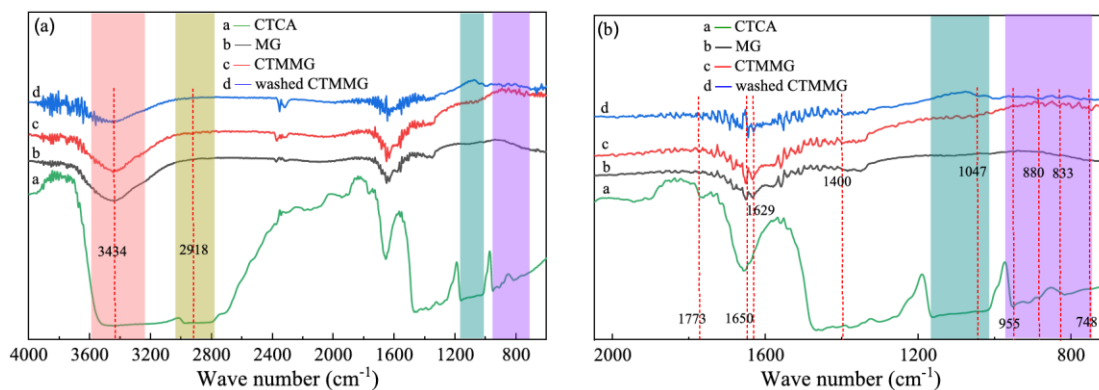


图 2-5. CTCA、MG、CTMMG 和洗涤后 CTMMG 的傅里叶变换红外光谱, 波数范围分别为 $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (a) 和 $2050\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (b)

Fig. 2-5 FTIR spectra of CTCA, MG, CTMMG, and washed CTMMG with the wavenumber ranges of $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (a) and $2050\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (b)

图 2-5a 中 MG 曲线 (b) 的光谱表现为 O-H (3449 cm^{-1})、C-O (1773 cm^{-1})、C-C (1650 和 1629 cm^{-1}) 伸缩振动和 O-H (1400 cm^{-1}) 形变振动的特征峰。这表明 MG 中含有一些羟基和羧基, 有利于与 CTCA 发生化学反应。与 MG 相比, CTMMG (图 2-5a 中的 (c)) 的光谱曲线在 3449 cm^{-1} (O-H 伸缩振动) 和 1400

cm^{-1} (O-H 变形振动) 处出现增强吸收峰, 在 $1014\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$ (C-N 和 C-O 伸缩振动) 和 $748\text{-}955\text{ cm}^{-1}$ (Ti-O, Ti-N 和 Ti-O-C 伸缩振动) 处出现新的吸收峰, 表明 CTCA 通过物理或化学键成功吸附在 MG 表面。经水洗后, CTMMG (图 2-5a 中的 d) 在 3449 cm^{-1} 、 $1014\text{-}1165\text{ cm}^{-1}$ 和 $748\text{-}955\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度和数目都有下降的趋势, 这表明一些薄弱的 CTCA 从 CTMMG 上脱落。根据 CTCA 和 MG 之间的羟基 (图 2-6), 推测这些吸附在 MG 表面的薄弱 CTCA 是通过氢键等物理作用吸附 CTMMG。而洗涤后的 CTMMG 在 1047 、 880 和 833 cm^{-1} 处仍有吸收峰, 这表明洗涤后的 CTMMG 通过 MG 的 -OH 基团与 CTCA 的 O-Ti 基团之间的化学反应形成了许多 C-O (1047 cm^{-1}) 和 C-O-Ti (880 和 833 cm^{-1}) 基团。因此, CTCA 确实是通过 C-O-Ti 键 (图 2-6 中的化学键) 等化学作用吸附在 MG 上的, 这对提高 CTMMG 稳定性起重要作用。

综上, 水基 CTMMG 分散液的稳定性之所以得到改善, 是因为 CTCA 分子通过氢键的物理包覆作用减少了颗粒的团聚。CTCA 通过化学键 (C-O-Ti 键) 包覆在石墨烯颗粒表面, 在外力作用下很难与石墨烯分离, 从而提高了分散液的长期机械稳定性, 这也是 CTMMG 具有出色动态稳定性的原因。

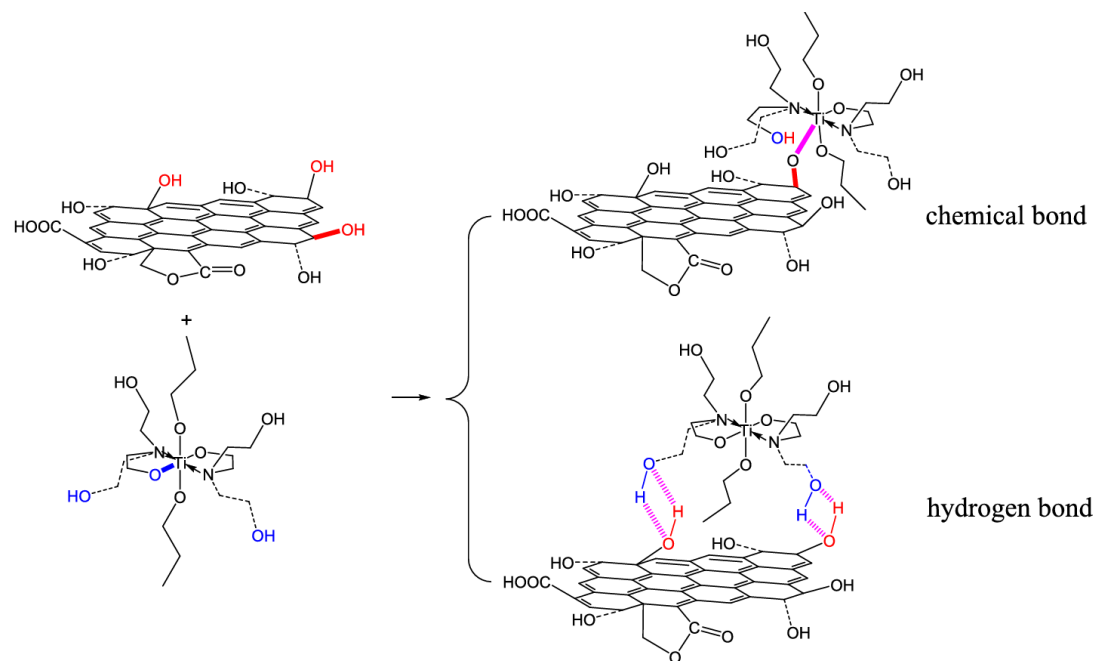


图 2-6 采用 CTCA 对 MG 进行改性, 提高 MG 水性分散液的动态稳定性

Fig. 2-6 Scheme of the modification of MG with CTCA for improving the dynamic stability of waterborne MG dispersion

2.3.4 CTMMG-BVL 导热胶膜及乳液的性能

图 2-7 显示了 BVL 和 CTMMG-BVL 胶膜 (CTMMG 含量: $2.19\text{wt}\%$) 及其乳液性能。

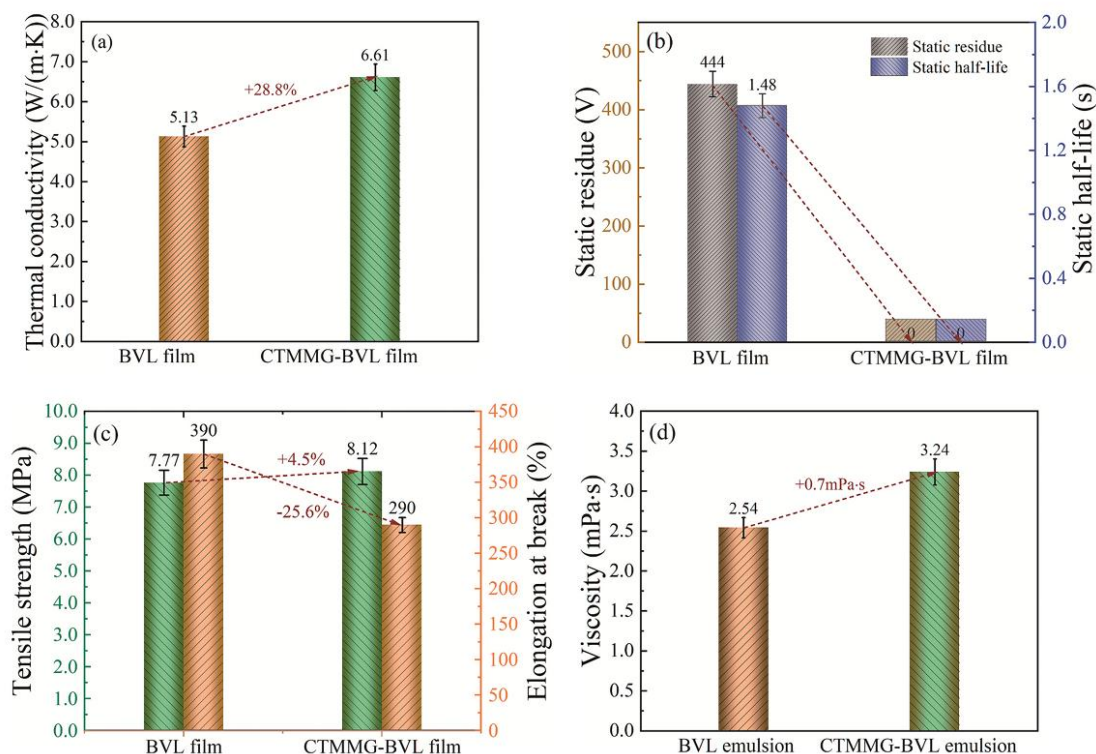


图 2-7 BVL 和 CTMMG-BVL 胶膜的导热系数 (a)、残留静电电压和静态半衰期 (b)、拉伸强度 (c) 以及它们乳液的粘度 (d)

Fig. 2-7 Thermal conductivity (a), static residue and static half-life (b), tensile property (c) of BVL and CTMMG-BVL films, and viscosity (d) of their emulsions

CTMMG-BVL 胶膜的导热性能、抗静电性能和力学性能明显优于 BVL 胶膜。与 BVL 胶膜相比, CTMMG-BVL 胶膜的导热系数提高了 28.8% ($5.13 \rightarrow 6.61 W/(m \cdot K)$) (图 2-7a), 静电残留电压和静态半衰期均从 444V 和 1.48s 降为 0 (图 2-7b), 拉伸强度提高 4.5% ($7.77 \rightarrow 8.12 Mpa$) (图 2-7c)。可见, 少量的 CTMMG (2.19wt%) 可以有效地改善 BVL 胶膜的导热性能和抗静电性能。与 BVL 乳液相比, CTMMG-BVL 乳液的粘度略有增加 ($2.54 \rightarrow 3.24 mPa \cdot s$) (图 2-7d), 低粘度确保了 CTMMG-BVL 乳液可用于浸渍处理。

2.3.5 CTMMG-BVL/PET 导热预浸料的性能

PET 骨架、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料的导热性能和抗静电性能如图 2-8 所示。BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 的附胶率为 8.0% 时, CTMMG-BVL/PET 预浸料导热系数显著提高 48.3% ($2.65 \rightarrow 3.93 W/(m \cdot K)$)。结果表明, 少量的 CTMMG 可以有效地提高 PET 预浸料的导热系数。如图 2-8b 所示, PET 骨架、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料的静电残留电压分别为 1239V、477V 和 315V, 静电半衰期分别为 9、1.58 和 1.39s。结果表明, BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料的抗静电性能有明显提高。CTMMG-BVL/PET 预浸料具有最好的抗静电性能, 其残留静电电压比 BVL/PET 减少了 34.0%。

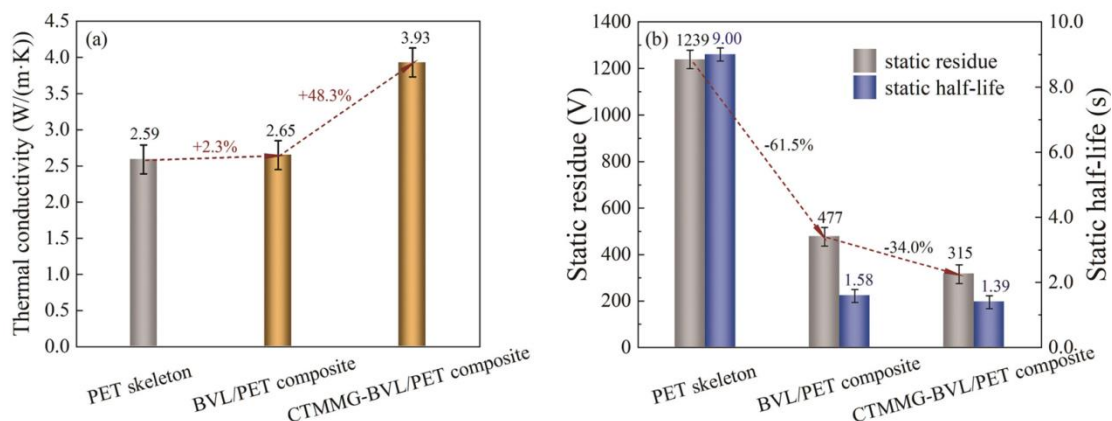


图 2-8 PET 骨架、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料的导热系数 (a) 和抗静电性能 (b)

Fig. 2-8 Thermal conductivity (a) and electrostatic performance (b) of PET skeleton, BVL/PET and CTMMG-BVL/PET composites

图 2-8a 和 b 中, CTMMG-BVL/PET 预浸料的导热系数和残留静电电压明显提高 48.3% 和降低 34.0%。这表明 CTMMG 在改善 BVL 的导热性能方面表现出比导电性更好的效果。这可能归因于石墨烯导热和导电性的不同机制^[105]。在实验温度 (50°C) 下, 石墨烯的热传导主要依赖于声子, 而电导率主要依赖电子。尽管 CTMMG-BVL/PET 预浸料中 CTMMG 的含量仅为 0.16% (附胶率×CTMMG 含量: 8.0%×2.19%), 远低于其 17% 的渗透阈值, 但 CTMMG-BVL/PET 预浸料导热性能明显好于 BVL/PET 预浸料。这可能是由于 CTCA 修饰减少了 CTMMG 声子的散射, 有效地降低了 CTMMG-BVL 界面的热阻。此外, PET 纱线 (图 2-9a) 周围的胶乳包覆层厚度很薄, 这从涂有 CTMMG-BVL 涂层的 PET 骨架 (图 2-9b) 的清晰织构中得到证实, 有利于 CTMMG 沿胶膜方向定向排列从而形成高效导热界面, 有效提高 CTMMG-BVL/PET 预浸料导热系数, 这与^[106]的结果一致。

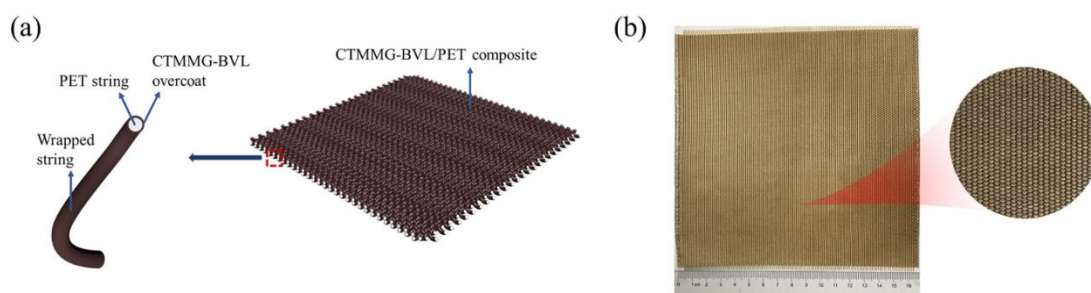


图 2-9 CTMMG-BVL/PET 预浸料结构示意图 (a) 和照片 (b)

Fig. 2-9 Thermal conductivity (a) and antistatic properties (b) of PET skeleton, BVL/PET and CTMMG-BVL/PET prepreps

采用 TG 测试 PET 骨架、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料的热稳定性, 结果如图 2-10 所示。PET 骨架、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 的质量损失分别为 89.50%、90.37% 和 87.33%, 2% 质量损失率时的温度分别为 397、370

和 370°C (图 2-10a), 表明 BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料具有相同的热解温度, 均低于 PET 骨架。三种材料的最大质量损失率温度为 444°C (图 2-10b), BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 具有相同的最大质量损失率, 低于 PET 骨架。因此, CTMMG-BVL/PET 的热稳定性略高于 PET 骨架和 BVL/PET。

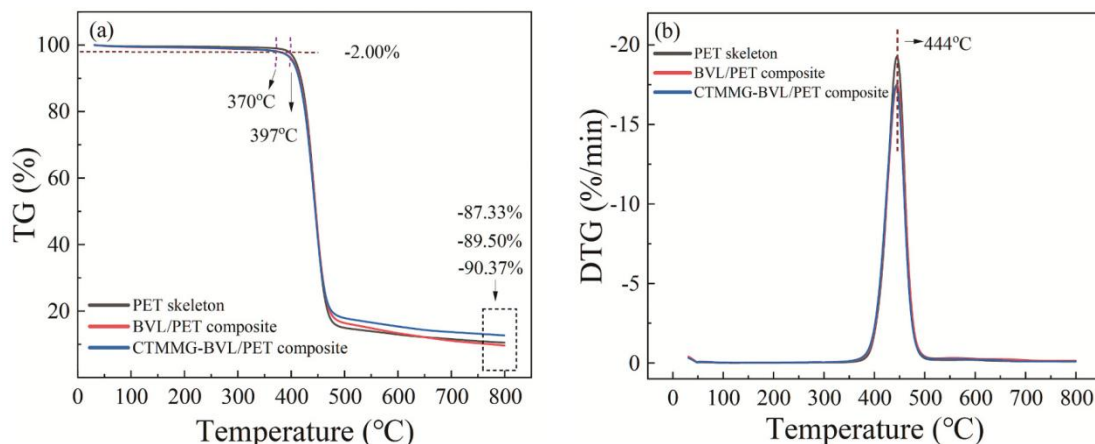


图 2-10 PET 骨架、BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 预浸料的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 2-10 TG (a) and DTG (b) curves of PET skeleton, BVL/PET, and CTMMG-BVL/PET prepregs

在 370°C 质量损失是由于乳化剂、改性剂等有机小分子的降解, 在 444°C 质量损失是由于 PET 大分子的降解造成的, 残留物主要是降解后的残碳和无机灰分。与 PET 骨架相比, BVL/PET 的高质量损失率主要是由于 BVL/PET 中胶乳和乳化剂等有机小分子的降解所致。此外, CTMMG-BVL/PET 的低质量损失率部分归因于 MG 的高热稳定性和钛酸酯降解时生成的二氧化钛灰分, 部分归因于 MG 以 π 键吸附在降解的 PET (如苯甲酸及其衍生物) 表面。MG 的吸附作用减少了残渣的降解和气化, 促进其碳化。在 444°C 时, BVL/PET 和 CTMMG-BVL/PET 的最大质量损失率均低于 PET, 这是由于 BVL 包覆层阻碍了预浸料中的热传导, 从而阻碍了 PET 的热降解。

2.4 本章小结

本章采用螯合钛酸酯修饰剂修饰多层石墨烯制备水基石墨烯分散液, 基于共混和浸渍工艺分别制备丁吡胶乳导热复合材料和 PET 导热预浸料, 探讨了水基修饰多层石墨烯的分散稳定性, 及其对于丁吡胶乳复合材料和 PET 预浸料导热性能的影响。

与 MG 相比, CTMMG 的动态和静态稳定性在 24h 内均有显著提高, 且随着时间的延长, 其动态稳定性保持恒定; 修饰剂含量为 25% 时, CTMMG 分散液的稳定性最优。FTIR 分析表明, CTMMG 分散液稳定性的作用机制是化学键 C-O-Ti (CTCA 的 Ti-O 和 MG 的 -OH 产生化学键合) 和氢键协同作用的结果。

当 CTMMG 的添加量为 2.19wt% 时, CTMMG-BVL 胶膜的导热系数和拉伸强度分别提高了 28.8% 和 4.5%; CTMMG-BVL 乳液的粘度 (3.24mPa·s) 略高于

BVL 乳液的粘度 ($2.54\text{mPa}\cdot\text{s}$)，表明 CTMMG-BVL 乳液能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 $8.0\text{wt}\%$ 时，CTMMG-BVL/PET 预浸料的导热系数提高 48.3% ($2.65\rightarrow 3.93\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)，且热稳定性得到优化(质量损失率从 $90.37\%\rightarrow 87.33\%$)。

第3章 单层石墨烯-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能

3.1 引言

单层石墨烯(SG)是由一层碳原子紧密堆积形成的二维材料,厚度仅为 0.335 纳米,具有极高的比表面积和透明度,其独特的二维结构赋予了 SG 卓越的机械强度、柔韧性以及优异的导热和导电性能。其制备方法主要有机械剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法、碳化硅外延生长法等。由于其出色的物理和化学性质,SG 在能源、传感器、生物医学以及复合材料等领域具有广泛应用前景。

与通过化学方法制备的具有成本效益的多层石墨烯相比^[92],SG 表现出更好的比表面积、柔性、在导热聚合物膜中更好的取向排列特性,以及石墨烯分散液在水性或低粘度混合分散液中更好的分散稳定性^[107,108]。此外,由于其超高的导热性能使得仅使用少量的 SG 就可以在弹性体材料中有效地构建导热路径,并进一步增强复合材料的界面结合性能。因此,通过化学方法制备的 SG,对优化微纳米厚度的弹性体导热材料和热界面材料具有积极作用。

在本章中,通过 CTCA 修饰 SG 得到水基单层石墨烯分散液(CTMSG)。基于共混和浸渍工艺制备丁吡胶乳(BVL)导热复合材料和 PET 导热预浸料。探究不同质量比 CTCA/SG 的 CTMSG 样品的动态和静态稳定性及其作用机理。研究 CTMSG 对 BVL/PET 导热预浸料的导热性能、抗静电性能和热稳定性的影响规律。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料和化学试剂

本章所用的主要实验材料与化学试剂见表 3-1。

表 3-1 实验材料与化学试剂

Table 3-1 Laboratory materials and chemical reagents

名称	规格	生产厂家
单层石墨烯	1-2 层	苏州碳丰科技有限公司
钛酸酯偶联剂	工业级	黄山科贝瑞新材料科技有限公司
氢氧化钠	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
丁吡胶乳	工业级	安徽华烨特种材料有限公司
酚醛树脂	工业级	安徽华烨特种材料有限公司
甲醛溶液	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
聚酯纤维增强骨架	100MPa	安徽华烨特种材料有限公司
去离子水	—	实验室自制

3.2.2 实验设备

本章所用的主要实验设备见表 3-2。

表 3-2 实验设备
Table 3-2 Experimental equipment

实验设备	型号	生产厂家
超声波清洗器	DS-5510DTH	上海生析超声仪器有限公司
赛多利斯电子天平	BSA24S	赛多利斯科学仪器有限公司
紫外分光光度计	UV5500	日本岛津
增力电动搅拌器	JJ-1	金坛市杰瑞尔电器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-914S	上海三发科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立
数码显微系统	VHX-7000N	日本 Keyence
X 射线光电子能谱仪	Nexsa G2	美国赛默飞世尔科技公司
傅立叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津
X 射线（粉末）衍射仪	D8 系列	德国布鲁克公司
热重分析仪	STA 8000	美国 PerkinElmer 公司
旋转粘度计	NDJ-5S	上海昌吉地质仪器有限公司
综合导热系数测试仪	Btr-T1	武汉国量仪器有限公司
电子单纤维强力仪	YG003E	温州方圆仪器有限公司
织物感应式静电测试仪	YG(B)342E	温州大荣纺织仪器有限公司

3.2.3 CTMSG 分散液及 CTMSG-BVL 导热复合材料的制备

图 3-1a、b 为 CTMSG 分散液及 CTMSG-BVL 导热复合材料的制备过程。首先，将 SG（0.1g）和 DW（100mL）在电动搅拌和超声分散下混合 15min。加入 CTCA 在 60℃继续超声电动分散 30min，制得 CTMSG 分散液（1mg/mL），在 50℃真空烘箱中干燥 24 h，制得 CTMSG 粉末。CTMSG 分散液用 DW 离心洗涤 3 次，除去未反应的 CTCA，以进一步评价 CTMSG 的稳定性。CTCA/SG 的质量比分别控制在 50%、100%、150%、200%、250%、300%，标记为 m CTMSG，其中 m 代表 CTCA/SG 的质量比。

将 0.23g 氢氧化钠、108g CTMSG 和 17g RF 混合，在 30℃的磁力搅拌下反应 4h，并加入 0.1mol/L 氢氧化钠溶液调节混合液的 pH 值，以确保与 BVL 的溶液一致。然后在 CTMSG 分散液中加入 100g BVL，机械混合 10min，得到 CTMSG-BVL 乳液，定量倒入聚四氟乙烯模具，用吸球消泡。CTMSG-BVL 乳液分别在 120℃和 170℃加热 20min 和 5min。最后，在室温下放置 16h，得到含量为 0.2wt% 的 CTMSG-BVL 胶膜，并用同样的方法获得了不同 CTMSG 含量（0.1wt%、0.3wt% 和 0.4wt%）CTMSG-BVL 胶膜。

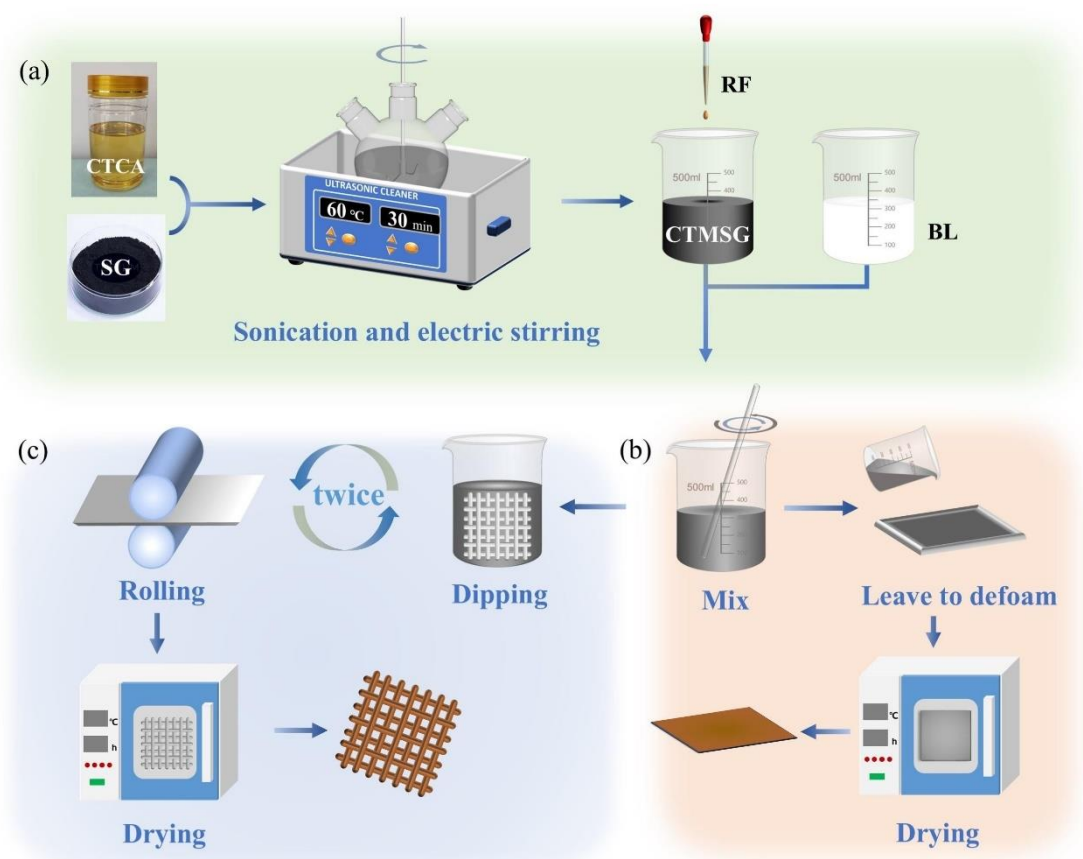


图 3-1 CTMSG-BVL 胶膜及 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的制作过程。CTMSG 分散液 (a)、CTMSG-BVL 乳液和胶膜 (b) 及 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料 (c) 的制备

Fig. 3-1 Fabrication process of CTMSG-BVL adhesive film and CTMSG-BVL/PET thermally conductive prepreg. Preparation of CTMSG dispersion (a), CTMSG-BVL emulsion and adhesive film (b) and CTMSG-BVL/PET thermally conductive prepreg (c)

3.2.4 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的制备

参考 2.2.4 的制备方法进行制备。

3.2.5 测试与表征

3.2.5.1 吸光度测试

参考 2.2.5.1 测试方法进行测试

3.2.5.2 微观形貌分析

参考 2.2.5.2 测试方法进行测试

3.2.5.3 表面形貌分析

采用数码显微系统观察 SG 和 CTMSG 的表面形貌。

3.2.5.4 结晶结构分析

参考 2.2.5.3 测试方法进行测试

3.2.5.5 厚度分析

采用原子力显微镜观察 SG 和 CTMSG 的厚度。

3.2.5.6 基团变化分析

参考 2.2.5.4 测试方法进行测试

3.2.5.7 元素价态分析

采用 X 射线光电子能谱仪分析 SG 和 CTMSG 的元素价态。

3.2.5.8 导热性能测试

参考 2.2.5.5 测试方法进行测试

3.2.5.9 抗静电性能测试

参考 2.2.5.6 测试方法进行测试

3.2.5.10 力学性能测试

参考 2.2.5.7 测试方法进行测试

3.2.5.11 粘度测试

参考 2.2.5.8 测试方法进行测试

3.2.5.12 热稳定性测试

参考 2.2.5.9 测试方法进行测试

3.3 结果与讨论

3.3.1 CTMSG 分散液的分散稳定性

不同质量比的 CTMSG 分散液静态稳定性曲线、SG 分散液和 250%CTMSG 分散液的静态稳定性图像分别如图 3-1a、c 和 e 所示。结果表明，SG 分散液的初始吸光度为 1.7，放置 2h 后吸光度急剧下降至 0.8，表明纯 SG 的静态稳定性较差。而 CTMSG 的初始吸光度为 1.9，放置 24h 后缓慢下降至 0.6，说明 CTMSG 具有较好的静态稳定性。同时，250%CTMSG 具有最好的静态稳定性，放置不同时间后，CTMSG 分散液（图 3-2e）中的沉降量比 SG（图 3-2c）中的沉降量要少得多，这进一步证明了这一点。

CTMSG 的动态稳定性如 3-2b, f 所示，表明随着放置时间的延长，CTMSG 分散液的吸光度基本保持不变，表明动态稳定性好于静态稳定性（图 3-2e）。CTMSG 的静态稳定性较差的原因是 CTMSG 粒子在包覆层中的相互渗透和架桥，以及长时间放置后的重力沉降，导致 CTMSG 粒子的团聚和沉积。而在搅拌后 CTMSG 的渗透和架桥作用被打破，消除了 CTMSG 聚集产生的沉降，有利于提高其动态稳定性。CTMSG 放置 24h 后沉降量（图 3-2f）比 SG（图 3-2d）的沉降量要少，进一步证明 CTMSG 的动态稳定性要好得多，这表明 CTMSG 分散液的团聚和沉淀是可逆的，搅拌可以进一步快速分散团聚和沉淀。CTMSG 的可逆分散性有利于其在工业上的长期稳定应用。

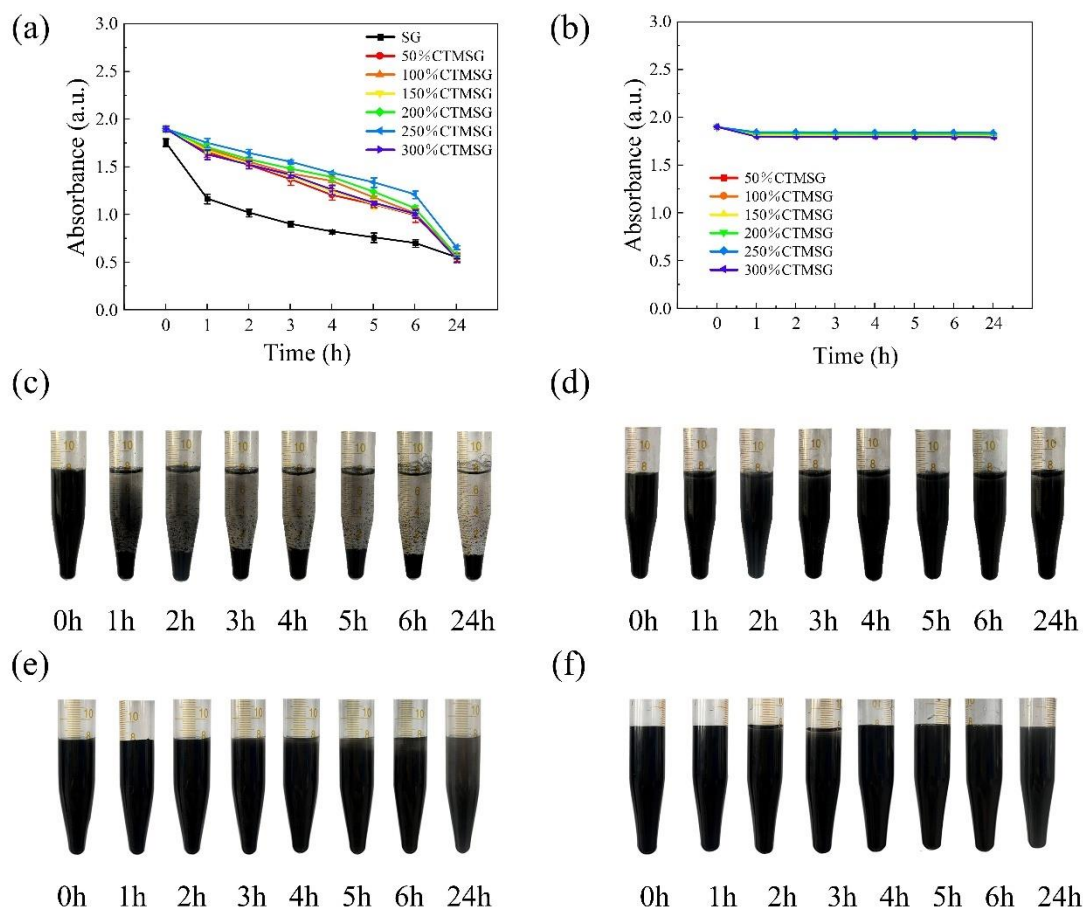


图 3-2 不同 CTCA/SG 质量比 CTMSG 分散液的静态稳定性 (a) 和动态稳定性 (b)、SG 分散液的静态稳定性图像 (c) 和动态稳定性图像 (d)、250% CTMSG 分散液的静态稳定性图像 (e) 和动态稳定性图像 (f)

Fig. 3-2 The CTMSG dispersions' static stability (a) and dynamic stability (b), the SG dispersions' static stability image (c) and dynamic stability image (d), 250% CTMSG dispersion's static stability image (e) and dynamic stability image (f)..

3.3.2 CTMSG 的微观形貌

采用扫描电子显微镜对 SG 和 CTMSG 的微观形貌进行观察(图 3-3)。SG 具有不规则的片层结构(图 3-3a-c), 片层中央有翘起(图 3-3b, c)、孔洞和缺口(平均大小为 $0.31 \pm 0.12 \mu\text{m}$)(图 3-3c 中的黄色箭头)。SG 中一些片层形成手风琴状疏松的片层网络结构(图 3-3d-f), 在经过 CTCA 的改性后, 呈现出皱褶结构(图 3-3g-l), 较少的缺口、孔洞和层间网络结构。推测原因为 SG 经超声分散和电动搅拌后, 片层和网状结构被打开, CTCA 分子与 SG 的活性位点形成物理和化学相互作用, 减少了孔洞和缺口数量。CTMSG 折叠片层的增加有效地增加了 CTMSG 的比表面积, 减小了颗粒尺寸, 从而提高了 CTMSG 分散液的稳定性。

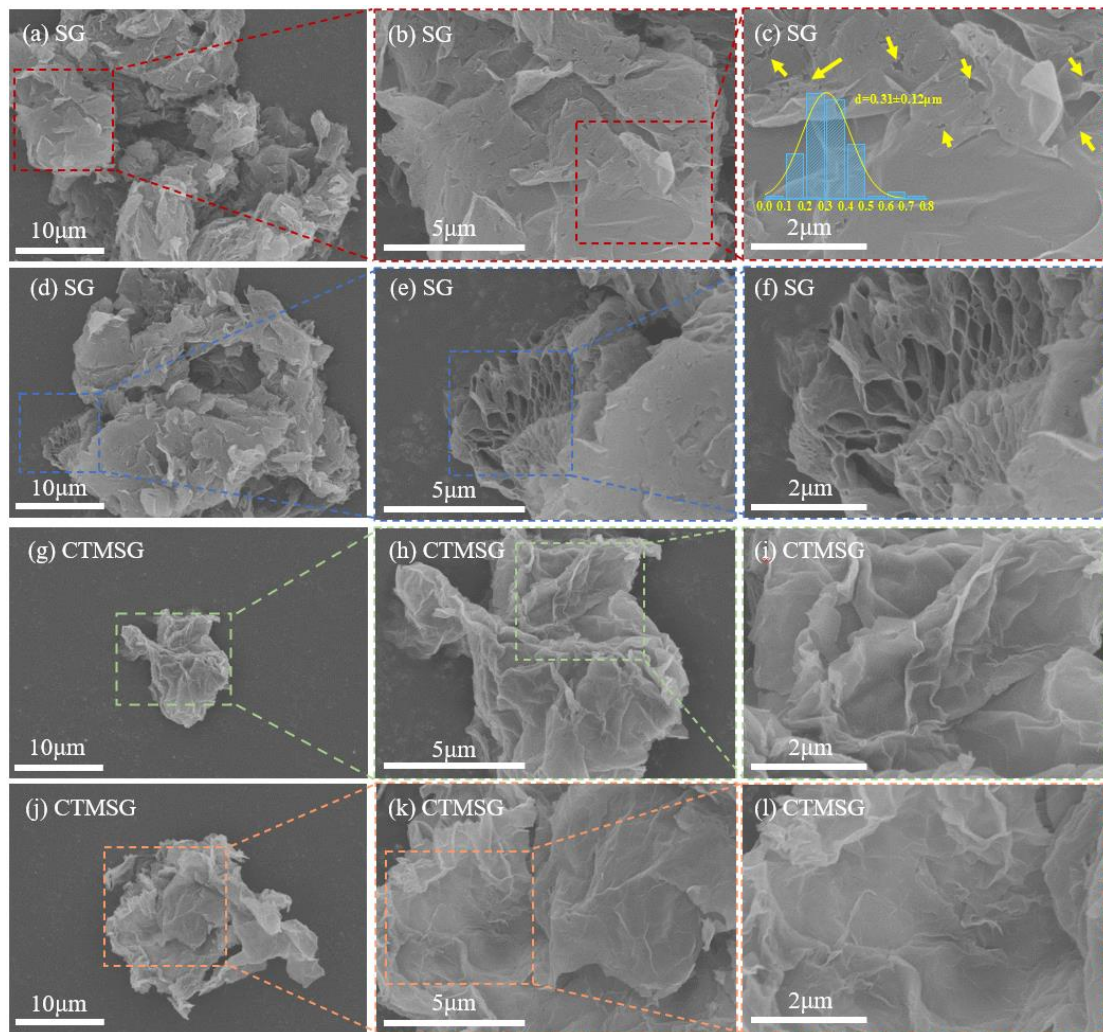


图 3-3 SG (a-f) 和 250%CTMSG (g-l) 的扫描电子显微镜图像

Fig.3-3 SEM images of SG (a-f) and 250% CTMSG (g-l)

3.3.3 CTMSG 分散液稳定性的作用机制分析

采用 X 射线衍射仪分析 SG 和 CTMSG 的物相结构, 结果如图 3-4a 所示。SG 和 CTMSG 粉末的衍射峰变宽, 这可能是由于片层取向较差, 有许多褶皱(图 3-4f, i, l) 且片层边缘不规则, SG 表面存在许多微小的缺口(见图 3-4c)而导致片层结晶度较差。CTMSG (002) 衍射峰峰位从 23.1 移动到 24.1, 表明 CTMSG 层间距从 0.385 nm 减小到 0.369 nm (根据布拉格方程, 片层间距减小 2 θ), 这与其结果一致^[109, 110]。原因可能是 CTCA 与 SG 片层活性位点之间的分子间作用或化学键作用, 以及 CTCA 分子对 SG 中缺口的修复作用。CTMSG 在 43.1°处的衍射峰 (100) 强度显著增强, 这是由于 CTMSG 的褶皱增加了层间剥离, SG 的芳环错位排列以及片层间距减小。由图 3-4b 和 c 可以看出, CTCA 改性后 CTMSG 的厚度从 3.66 ± 1.88 nm 增加到 8.61 ± 3.29 nm, 这主要归因于 CTCA 对 SG 的包覆作用、石墨烯层的重新堆积和 CTMSG 的褶皱, 这有利于提高 CTMSG 基预浸料的导热性能^[110, 111]。

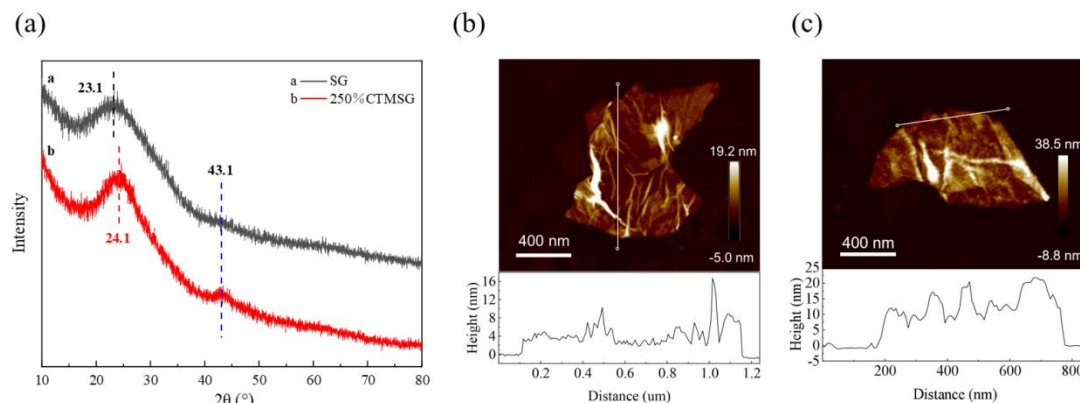


图 3-4 (a) SG 和 250%CTMSG 的 X 射线衍射图, SG (b) 和 CTMSG (c) 的原子力显微镜厚度图。

Fig. 3-4 (a) XRD patterns of SG and 250%CTMSG, AFM microscopy images of SG (b), and CTMSG (c) showing thickness.

SG、CTMSG 和 CTCA 的 FTIR 光谱如图 3-5 所示。CTCA 光谱在 3400、2910、915、1014-1165 和 1410 cm^{-1} 处有几个特征峰, 分别对应于 O-H、C-H、Ti-O-C、C-N/C-O 和 O-H 的伸缩振动 (图 3-5a, b) [102]。SG 在 3400, 1754, 1656 和 1224 cm^{-1} 处有几个峰, 分别对应于 O-H, C=O, 苯环 C=C 和环氧基的伸缩振动以及 O-H 的形变振动 (图 3-5b) [112]。经 CTCA 修饰后的 CTMSG (图 3-5b) 在 1093、1073 和 915 cm^{-1} 处出现新的特征峰, 证实了 CTCA 成功吸附在 SG 上。CTMSG 在 3400 和 1410 cm^{-1} 处显示增强的 O-H 特征峰(图 3-5a, b), 表明 CTCA 和 SG 之间存在物理或化学作用。洗涤后, CTMSG 在 3400、1093、1073 和 915 cm^{-1} 处的吸收峰强度显著降低, 说明 CTCA 部分从 CTMSG 中分离出来, 证明 CTCA 是通过物理作用吸附在 SG 上。

物理吸附机理可能基于 CTCA 与 SG 羟基之间的氢键作用 (图 3-6a), 有效地提高了 CTMSG 分散液的稳定性。此外, 洗涤后 CTMSG 在 1093、1073 和 915 cm^{-1} 处的吸收峰仍然存在 (图 3-5b), 表明部分 CTCA 通过化学作用吸附在 SG 上。化学吸附机理可能基于 SG 的羟基 (-OH) 与 CTCA 的钛 (O-Ti) 和/或 SG 的环氧基团与 CTCA 的 -OH 之间的化学作用, 形成了较强的 C-O-Ti 和 C-O 化学键 (图 3-6b), 促进了 CTMSG 的长期机械稳定性。为了证实推测, 对 SG 和 CTMSG 进一步进行 XPS 分析。

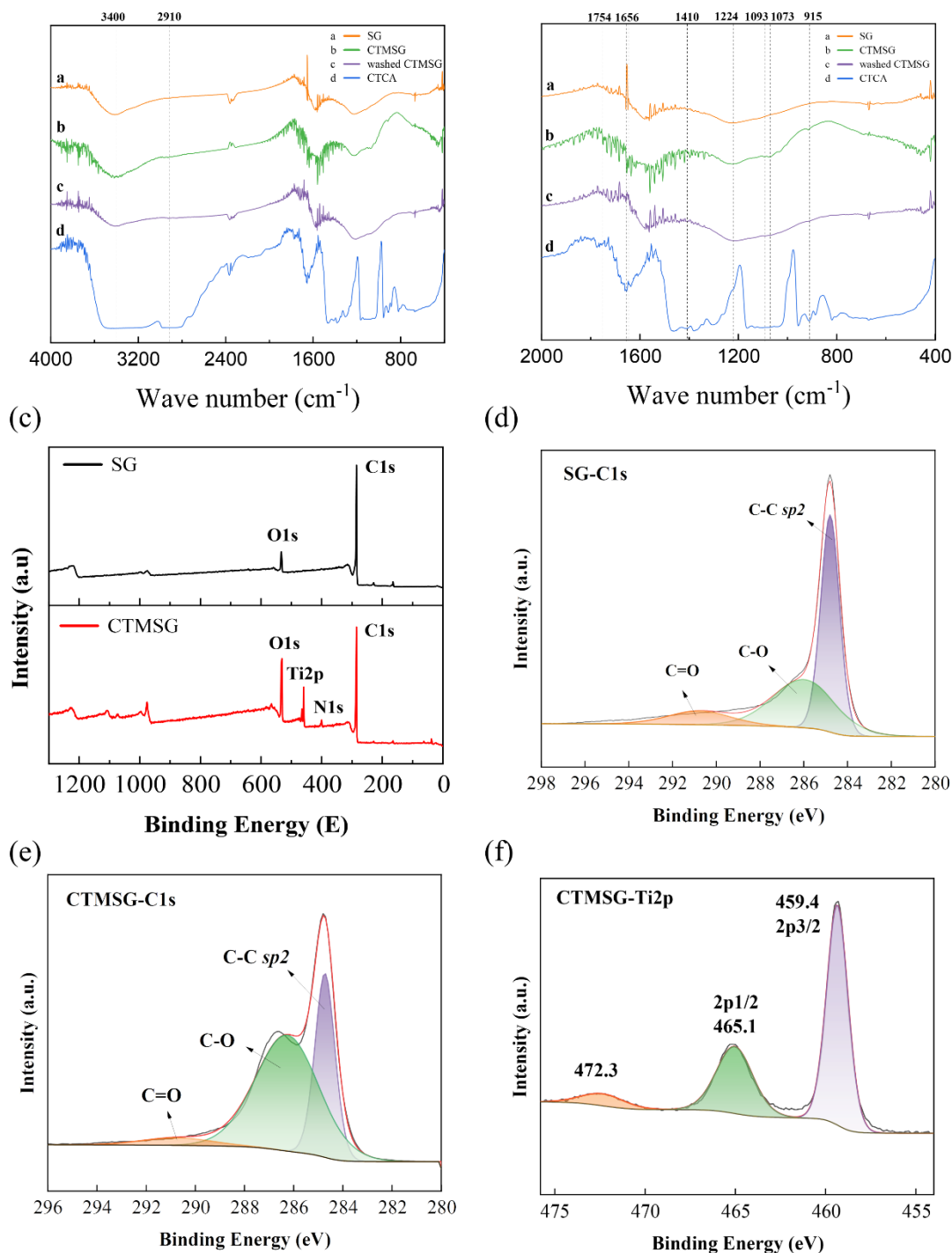


图 3-5 CTCA、SG、CTMSG 和洗涤 CTMSG 在 400-4000cm⁻¹ 范围内的傅立叶变换红外光谱 (a) 和 400-2000cm⁻¹ 范围内的放大光谱 (b), SG、CTMSG 的 X 射线光电子能谱 (c), SG 的 C1s (d), CTMSG 的 C1s (e), 以及 CTMSG 的 Ti2p (f)

Fig 3-5 FTIR spectra of CTCA, SG, CTMSG, and CTMSG after washing in the range of 400–4000cm⁻¹ (a) and enlargement spectra in (a) in the range of 400–2000 cm⁻¹ (b), (c) X-ray photoelectron spectra of SG, CTMSG, (d) C1s of SG, (e) C1s of CTMSG, and (f) Ti2p of CTMSG

如图 3-5c 所示, SG 的 XPS 谱只显示了 C1s (284.8 eV) 和 O1s (533.2 eV) 峰, 而 CTMSG 在 400.5 eV 和 459.4 eV 处出现两个新峰, 这两个峰归属于 CTCA。将 C1s 分峰可以发现 SG 和 CTMSG 有不同的特征峰。SG 的 C1s 谱由三个分峰

组成（图 3-5d）。在 284.8 eV 处，有一个强烈的峰对应于 C-C 或 C=C 键。位于 286.3 eV 和 290.6 eV 处的峰属于 C-O 和 C=O^[110, 113]。CTMSG 的 C1s 有三个相似的分峰，但 CTMSG 中的 C-O 组分的相对面积比 SG 的要大得多，原因是 CTCA 中含有大量的 C-O 键（图 3-6b）。此外，Ti2p 有三个分峰（图 3-5f），对应于 C-O-Ti（459.4 和 465.1 eV）^[21]和 Ti-N（共价键，472.3 eV）。与 CTCA（仅含 Ti-O）^[21, 114]相比，Ti-N 峰是一个新峰，这归因于 CTCA 的-OH 与 Ti-O 的相互作用，形成了 C-O-Ti 键和 Ti-N 共价键。因此，CTCA 和 SG 之间确实存在化学键，这再次证实了 CTCA 和 SG 之间的化学机制（图 3-6b）。

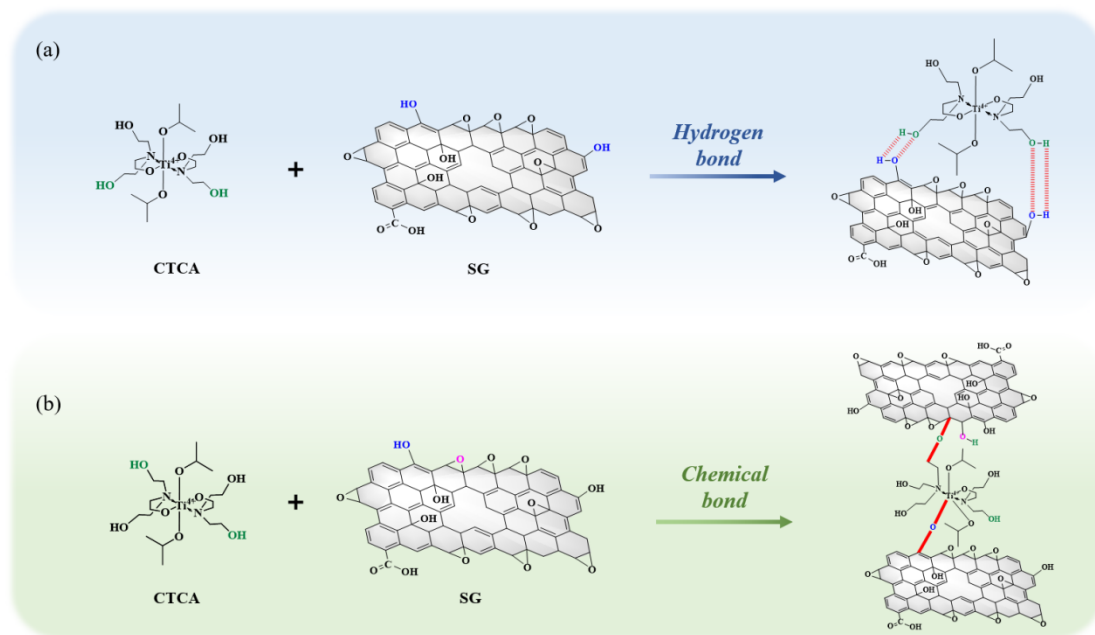


图 3-6 CTCA 改性 SG 提高水基分散液动态稳定性的物理（a）和化学（b）机理
Fig 3-6 Physical (a) and chemical (b) mechanism of CTCA modified SG with improved dynamic stability of waterborne dispersion.

3.3.4 CTMSG-BVL 导热胶膜及乳液的性能

许多研究表明，石墨烯基复合材料导热系数存在显著的各向异性^[111]，并且其面内导热系数远高于通面（体）导热系数。之所以关注样品的体导热系数，因为热量在通面方向比在面内更容易积聚，从而影响产品的使用寿命。

图 3-7a 显示了不同 CTMSG 含量（从 0.1wt%到 0.4wt%）和厚度为 0.3 mm 的 BVL 和 CTMSG-BVL 胶膜的整体导热系数。当 CTMSG 的含量从 0 增加到 0.1、0.2、0.3 和 0.4wt%时，CTMSG 的导热系数从 3.52 增加到 4.07、4.35、4.52 和 4.72W/(m·K)，证实了 CTMSG 的导热性能的提高，这与石墨烯的趋势一致^[115-117]。CTMSG-BVL 的残留静电电压随着 CTMSG 的含量的增加而减少（图 3-7b）。CTMSG-BVL（CTMSG 含量：0.2wt%）在 224V 的残留静电电压比在 444V 时低 49.5%。添加少量的 CTMSG（质量分数：0.2wt%）可以有效地改善 BVL 胶膜的导热性能和抗静电性能。在此背景下，选择 CTMSG 含量为 0.2wt%的 CTMSG-

BVL 进行进一步研究。CTMSG-BVL 的抗拉强度为 7.32 MPa，比 BVL 的 6.74 MPa 高 8.6% (图 3-7c)。更重要的是，CTMSG-BVL 乳液的粘度仅增加 0.77mPa·s (图 3-7d)，较低的粘度足以在浸渍过程中用于制备厚度为纳米微米的导热膜(图 3-7f)。

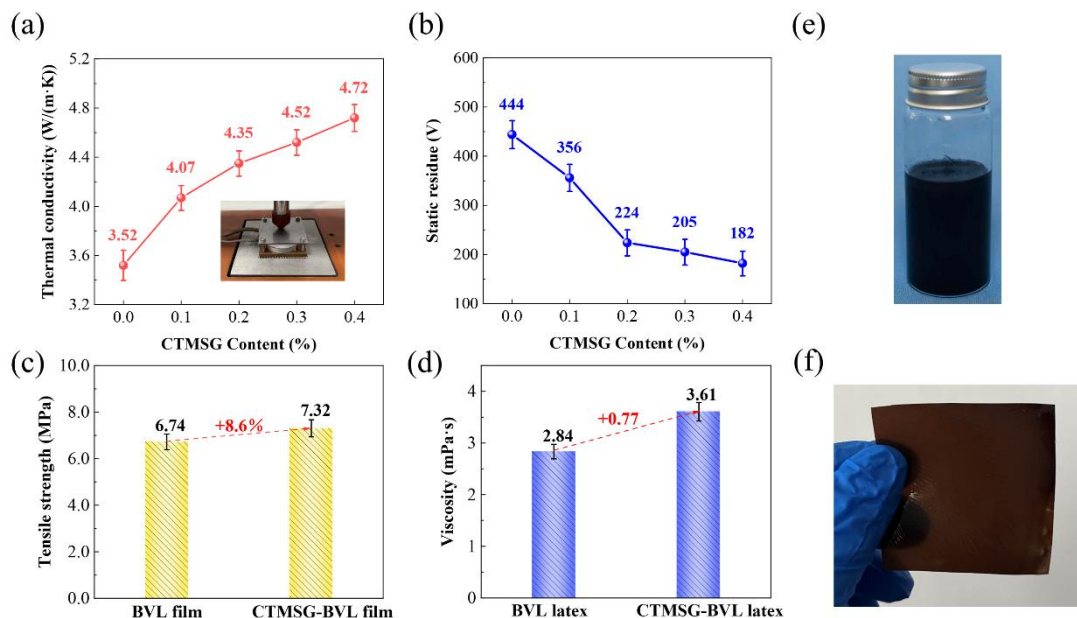


图 3-7 CTMSG 含量不同时 CTMSG-BVL 胶膜的导热系数 (a)、抗静电性能 (b)、BVL 和 CTMSG-BVL 胶膜的拉伸强度 (c)、BVL 和 CTMSG-BVL 乳液的粘度 (d)、CTMSG-BVL 乳液 (e) 和 CTMSG-BVL 胶膜 (f) 的照片

Fig 3-7 Thermal conductivity (a), electrostatic property (b) with various CTMSG content in CTMSG-BVL films, the tensile strength of BVL and CTMSG-BL films (c), BVL and CTMSG-BVL emulsions' viscosity (d), the images of CTMSG-BVL emulsion (e) and CTMSG-BVL film (f)

3.3.5 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的性能

PET 骨架的导热系数为 1.76W/(m·K)，与 BVL 和 CTMSG-BVL 复合后，导热系数分别提高到 1.91 和 2.56W/(m·K) (图 3-8a)，表明经 CTMSG-BVL 浸渍的 PET 骨架的导热系数显著提高 42.5%。此外，PET 骨架的静态残留电压为 864V，而 BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 的残留静电电压分别降至 433V 和 344V (图 3-8b)，说明 BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 的抗静电性能得到显著提高。图 3-8c 可以看出，PET 骨架呈乳白色，经 BVL 和 CTMSG-BVL 浸渍后变为棕色。BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 之间的微小色差再次证明了 CTMSG 含量极低。

需要注意的是，厚度为 0.3 mm 的 CTMSG-BVL 胶膜的导热系数比 BVL 胶膜提高了 19.1%，而 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的导热系数比 BVL/PET 预浸料提高了 34.0%，这表明 CTMSG 在预浸料中的导热性能优于胶膜，推测原因可能是 CTMSG 在 PET 纤维表面形成了许多导热网络，提高了热量的传递效率。

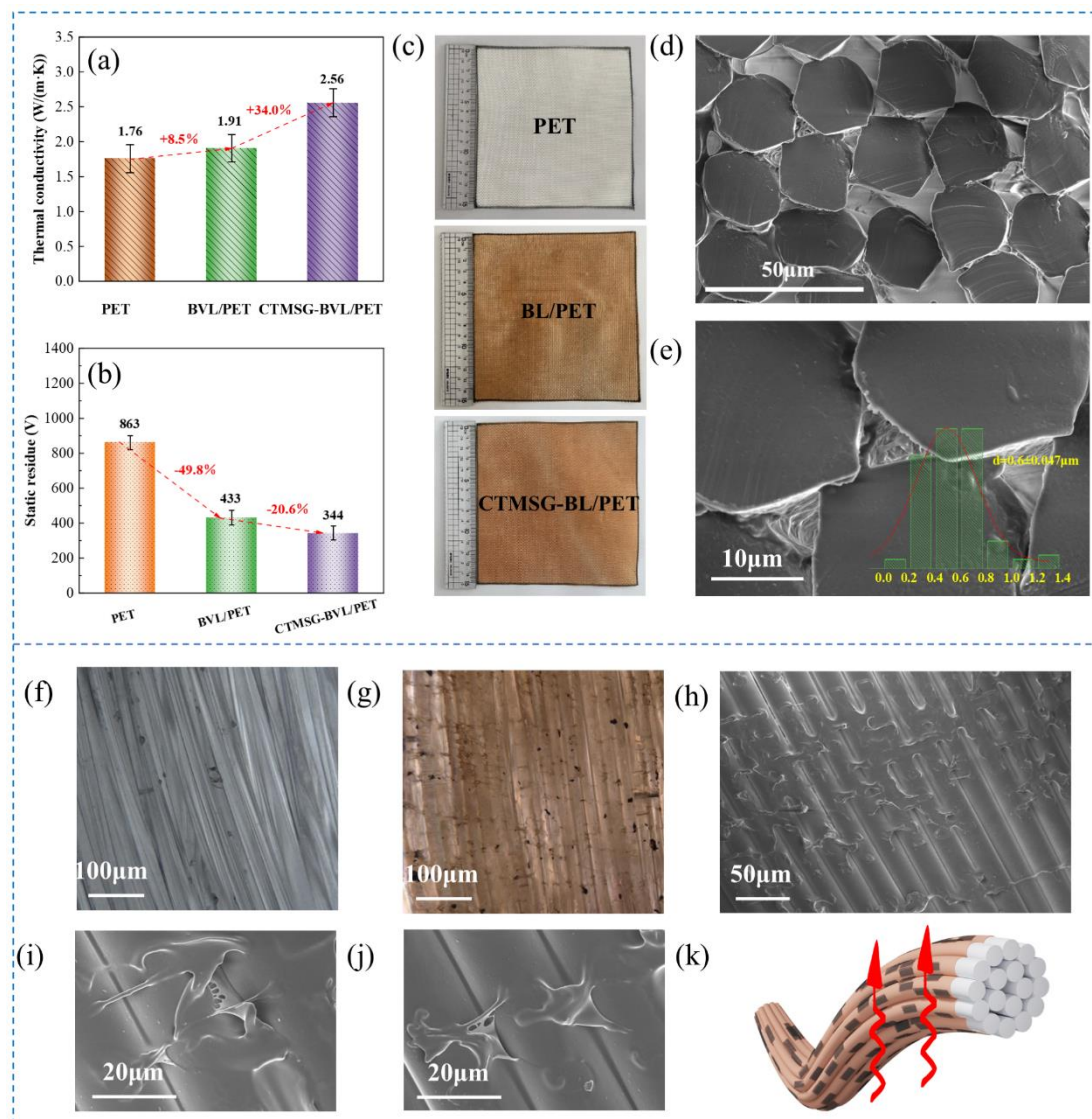


图 3-8 PET 骨架、BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的导热系数 (a)、残留静电电压 (b)、实物照片 (c)、CTMSG-BL/PET 纤维的横截面 (d) 和放大图 (e)、PET (f) 和 CTMSG-BVL/PET (g) 的超景深表面形貌图, CTMSG-BVL/PET (H-J) 纤维表面 SEM 图像, (K) CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的传热示意图。

Fig. 3-8 Thermal conductivity (a), static residue (b), optical photos (c) of PET fabric, BL/PET and CTMSG-BL/PET composites, cross-section of CTMSG-BL/PET fiber (d) and (e) the enlarged image of (d), surface morphologies of PET (f) and CTMSG-BL/PET (g) with super-depth of field map, SEM image of surface morphology of CTMSG-BL/PET (h-j), (k) schematic diagram of heat transfer in CTMSG-BL/PET composite

为了探讨 CTMSG 的分布情况, 拍摄 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料纤维横截面和表面的扫描电子显微镜图像。如图 3-8d, e 所示, CTMSG-BVL 胶膜在 PET 骨架表面的平均厚度仅为 $0.6 \pm 0.047 \mu\text{m}$ (3-8e 插图), 略小于 CTMSG 的横向尺寸 (图 3-4c), 这意味着厚度仅为 8.61 nm 的 CTMSG 很难垂直分布在 CTMSG-BVL 胶膜中。CTMSG-BVL 包覆前后 PET 的表面形态如图 8f 所示, 纯净的 PET 表面光滑且杂质很少, 而 CTMSG-BVL/PET 的纤维表面之间有很多 CTMSG 胶膜构

成的网络（图 3-8g），CTMSG 显示出沿纤维表面方向的取向排列（图 3-8h-j），这有利于构建更多的导热通路（图 3-8k）。

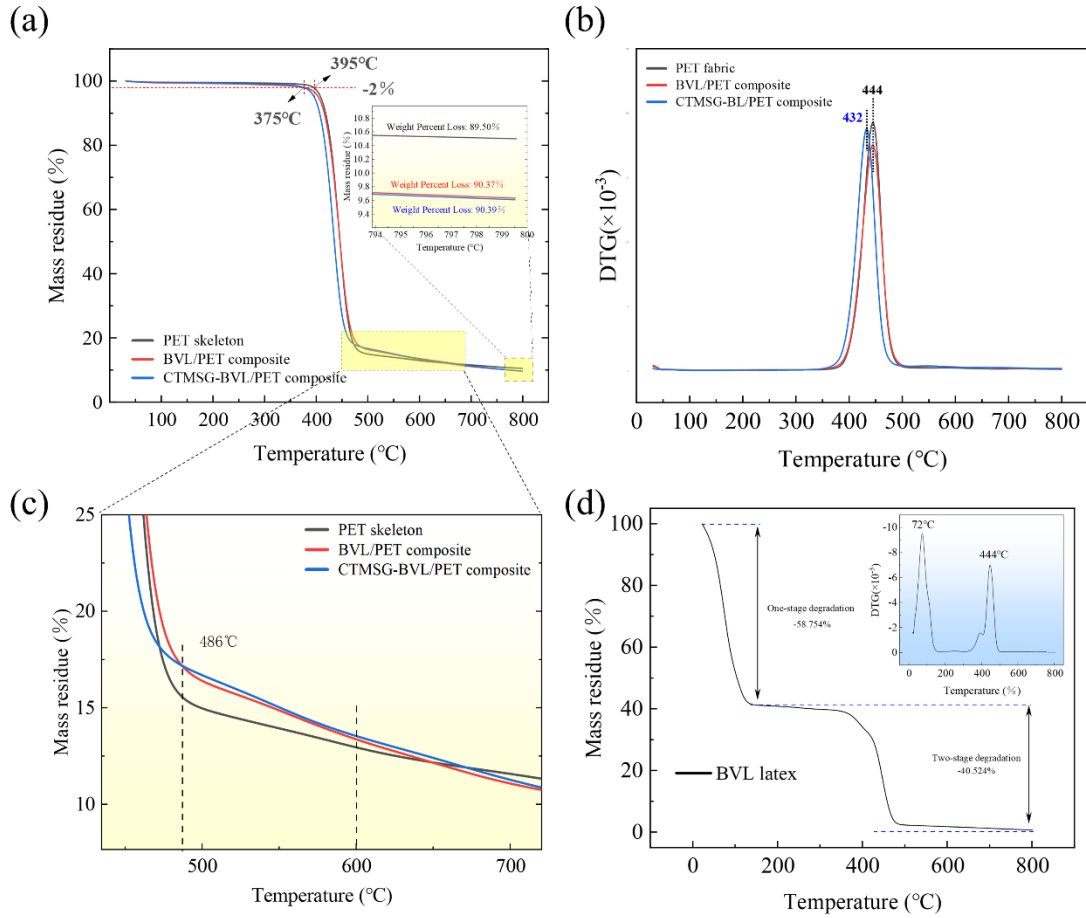


图 3-9 PET 骨架、BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的 TG(a, c)和 DTG (b), BVL 胶乳的 Tg 和 DTG (d)

Fig. 3-9 TG (a,c) and DTG (b) of PET fabric, BVL/PET and CTMSG-BVL/PET composites, TG and DTG (d) of BVL latex

为了研究 PET 骨架、BVL/PET、CTMSG-BVL/PET 导热预浸料以及 BVL 胶乳的热稳定性,使用 TG 测试他们的热失重率。当失重率为 2%时,PET、BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 的温度分别为 395°C、375°C和 375°C（图 3-9a）。BVL/PET 的温度与 CTMSG-BVL/PET 相同,但低于 PET 织物的温度,这主要是由于 BVL 的分段降解（主要是聚丁二烯结构单元,见图 3-9d）和 BVL 乳液中小分子有机化合物的热降解^[118, 119]。PET、BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 的最大失重率温度分别为 444、444 和 432°C（图 3-9b）。CTMSG-BVL/PET 复合材料的最大失重速率温度低于 BVL/PET 复合材料,表明 CTMSG 促进了复合材料的热降解。可能的降解原理如图 3-10 所示,CTCA 分子上的羟基与 PET 分子上的羰基发生亲核反应,加速了 PET 的降解。PET 的最大失重率为 89.5%,低于 BVL/PET 的 90.37%和 CTMSG-BVL/PET 的 90.39%（插图 3-9a），这是由于 BVL 的热分解所致。复合材料的最大失重率顺序为：PET>CTMSG-BVL/PET>BVL/PET（图 3-

9b)。由于失重率与基体的热传递呈正相关,进一步表明 BVL 胶膜阻碍了热的传递,而 CTMSG 增强了 CTMSG-BVL 胶膜的热传递^[120, 121]。

为了进一步揭示在 485-600°C 范围内, BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 的失重率远低于 PET 的原因(图 3-9c),测试了 BVL 胶乳的热稳定性(图 3-9d 和插图)。有趣的是, BVL 胶乳的两阶段最大失重温度为 444°C,主要是乙烯基吡啶基团的降解(见图 3-9d),超出了 485-600°C 的范围,排除了 BVL 对 BVL/PET 和 CTMSG-BVL/PET 热降解的影响。推测 BVL 胶膜中的酚醛树脂热分解对 PET 有保护作用^[122]。

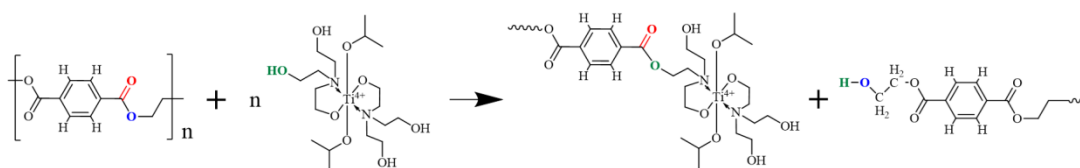


图 3-10 PET 与 CTCA 分子的亲核取代反应

Fig.3-10 Nucleophilic substitution reactions of PET with CT molecules

3.4 本章小结

为减少导热填料的用量,本章采用螯合钛酸酯修饰剂对单层石墨烯进行修饰制备水基单层石墨烯分散液,基于共混和浸渍工艺分别制备丁吡胶乳复合导热材料和 PET 导热预浸料,探讨了水基修饰单层石墨烯的分散稳定性,及其对丁吡胶乳复合材料和 PET 预浸料导热性能的影响。

结果表明,相较于 SG, CTMSG 的静态及动态稳定性在 24h 均有显著提高,且随着时间的延长,其动态稳定性保持恒定;修饰剂含量为 250% 时 CTMSG 分散液表现出最好的稳定性。FTIR 及 XPS 分析表明, CTMSG 分散液稳定性的作用机制是由于 CTCA 和 SG 之间发生化学反应形成 C-O-Ti 键(CTCA 的 Ti-O 和 SG 的 -OH)和 Ti-N (SG 的环氧基团和 CTCA 的 -OH) 共价键及物理氢键协同作用的结果。

当 CTMSG 含量为 0.2wt% 时, CTMSG-BVL 胶膜的导热系数提高 23.6% (3.52→4.35 W/(m·K)), 拉伸强度提升 8.6% (6.74→7.32 MPa); CTMSG-BVL 乳液的粘度提高了 0.77 mPa·s (2.84→3.61 mPa·s), 其较低的粘度能较好地用于制备胶膜导热材料。在附胶率为 8.0% 时, 制备的 CTMSG-BVL/PET 预浸料的导热系数提高 34.0% (从 1.91→2.56 W/(m·K)), 但 CTMSG 促进了 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的热降解 (CTCA 含量多与 PET 聚酯纤维发生化学反应导致)。

第4章 石墨烯-纳米炭黑-丁吡胶乳导热复合材料的制备及性能

4.1 引言

尽管石墨烯凭借其超高的面内热导率在前面研究中展现出显著的导热增强效果，但其工业化应用仍受限于高昂的原料成本。为此，本章将目光转向纳米炭黑（CB），一种兼具低成本、高导热性能的传统导热填料。

炭黑具有较高的导热率，可以在聚合物基复合材料中作导热填料。其导热原理是通过炭黑聚集体在基体材料相互接触形成导热通路。纳米炭黑粒径分布均匀，表面富含羟基（-OH）和羧基（-COOH）等活性基团，可通过酸化预处理或钛酸酯偶联剂修饰，显著提升其与丁吡胶乳基体的界面结合强度。并且，为进一步优化 BVL 胶膜的导热性能，采用“协同并用”技术作指导原则（即采用 CTMMG、CTMSG、CTMCB 协同并用），探索其对聚合物及预浸料导热和综合性能的影响，并尝试探明最高效导热材料技术和最经济导热材料技术。

因此，本章首先采用螯合钛酸酯（CTCA）做修饰剂修饰 CB 得到水基炭黑分散液（CTMCB），基于共混和浸渍工艺制备丁吡胶乳（BVL）导热复合材料（CTMCB-BVL）和聚酯纤维增强骨架的导热预浸料（CTMCB-BVL/PET）。探究不同质量比 CTCA/CB 的 CTMCB 样品的动态和静态稳定性及其作用机理，探讨 CTMCB 对 CTMCB-BVL 导热复合材料和 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的导热、抗静电和热稳定性的影响。然后，设计 L16(4³)正交实验，探究 MG/SG/CB 并用的 BVL 胶膜导热系数，并在此基础上探究高效导热材料和经济导热材料的综合性能。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和化学试剂

本章所用的主要实验材料与化学试剂见表 4-1。

表 4-1 实验材料与化学试剂

Table 4-1 Laboratory materials and chemical reagents

名称	规格	生产厂家
多层石墨烯	5-10 层	苏州碳丰科技有限公司
单层石墨烯	1-2 层	苏州碳丰科技有限公司
纳米炭黑	工业级	中昊黑元化工研究设计院有限公司
钛酸酯偶联剂	工业级	黄山科贝瑞新材料科技有限公司
氢氧化钠	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

丁吡胶乳	工业级	安徽华烨特种材料有限公司
酚醛树脂	工业级	安徽华烨特种材料有限公司
甲醛溶液	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
聚酯纤维增强骨架	100MPa	安徽华烨特种材料有限公司
去离子水	—	实验室自制

4.2.2 实验设备

本章所用的主要实验设备见表 4-2。

表 4-2 实验设备

Table 4-2 Experimental equipment

实验设备	型号	生产厂家
超声波清洗器	DS-5510DTH	上海生析超声仪器有限公司
赛多利斯电子天平	BSA24S	赛多利斯科学仪器有限公司
紫外分光光度计	UV5500	日本岛津
增力电动搅拌器	JJ-1	金坛市杰瑞尔电器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-914S	上海三发科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立
傅立叶变换红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津
X 射线光电子能谱仪	Nexsa G2	美国赛默飞世尔科技公司
X 射线（粉末）衍射仪	D8 系列	德国布鲁克公司
热重分析仪	STA 8000	美国 PerkinElmer 公司
旋转粘度计	NDJ-5S	上海昌吉地质仪器有限公司
综合导热系数测试仪	Btr-T1	武汉国量仪器有限公司
电子单纤维强力仪	YG003E	温州方圆仪器有限公司
织物感应式静电测试仪	YG(B)342E	温州大荣纺织仪器有限公司

4.2.3 CTMCB 分散液及 CTMCB-BVL 导热复合材料的制备

首先,将 CB 及 DW 加入到三颈烧瓶中混合,在 60℃电动搅拌并超声 15min。搅拌后,加入钛酸酯偶联剂继续超声电动分散 30min,得到 CTMCB 分散液。将分散液放入 50℃的真空干燥箱中干燥 24h,得到 CTMCB 粉末。将 CTMCB 分散液使用离心分离法离心洗涤 3 次,以去除多余的 CTCA,进一步评估 CTMCB 的稳定性。CTCA/CB 质量比分别控制在 15%、20%、25%、30%、35%、45%。

在 108g CTMCB 分散液中加入 0.225 g NaOH 和 12.5g 预缩合酚醛树脂。搅拌后,再加入 4.5g 甲醛。溶液在室温下反应 4h,得到酚醛树脂 RF 溶液。然后,再加入 0.1mol/L NaOH 溶液,调节 pH 值,使其与胶乳的 PH 值一致。然后将 100g BVL 加入上述制备好的溶液中机械搅拌 30min 后得到 CTMCB-BVL 乳液。为了研究炭黑含量的影响,以同样方法得到不同 CTMCB 含量的 CTMCB-BVL

乳液（1.5 wt%、3 wt%、4.5 wt%、6wt%和 7.5 wt%）。同时，还制备了 BVL 溶液作为空白溶液，用去离子水代替炭黑分散液。

将 9g CTMCB-BVL 乳液倒入 10cm×10cm 的 PVDF 模具中，用吸球消泡并水平放置 1h 后，将其放入烘箱，温度分别为 120℃×20min 和 170℃×5min。在此阶段，必须确保模具的水平放置以得到均匀平整的 CTMCB-BVL 胶膜。待胶膜冷却至室温后，将其密封并放入冰箱中备用。以同样方法制备不同 CTMCB 含量的 CTMCB-BVL 胶膜及 BVL 胶膜。

4.2.4 CTM MG/SG/CB 分散液及导热复合材料的制备

为设计高效、快速且经济的实验方法，获取最有价值的结果，选取 $L_{16}(4^3)$ 正交表。设计因素-水平表见表 4-3。其中 a、b、c 分别为最佳导热配方中的 MG、SG、CB 的加入量。

表 4-3 因素-水平表
Table 4-3 Factor-Level Table

因素	水平			
	1	2	3	4
多层石墨烯	a	0.8a	0.6a	0
单层石墨烯	b	0.8b	0.6b	0
纳米炭黑	c	0.8c	0.6c	0

将 MG/SG/CB 与去离子水置于三颈烧瓶中混合，在 60℃下电动搅拌（300rpm）并超声分散 15min。充分分散后，加入钛酸酯偶联剂继续分散 30min，制得 CTMMG/CTMSG/CTMCB 分散液。然后按照正交实验表将三种分散液混合，最终得到 16 组分散液并编号 1-16。

向 16 种分散液中加入 0.225g NaOH 和 12.5g 预缩合酚醛树脂，经磁力搅拌后缓慢滴加 4.5g 甲醛溶液，室温反应 4 小时后得到 RF 溶液。用 0.1mol/L 的 NaOH 调节 pH 值与 BVL 一致。将 100g BVL 加入 RF 溶液中搅拌 30min，最终得到 16 组复合乳液，同时用去离子水替代分散液制备空白对照组（BVL 溶液）。参照 2.2.3 的制作方法用 16 组复合乳液制备复合胶膜并编号 1-16，同时制作空白对照组胶膜。

4.2.5 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的制备

参考 2.2.2.4 的制备方法进行制备。

4.2.6 CTM MG/SG/CB-BVL/PET 导热预浸料的制备

参考 2.2.2.4 的制备方法进行制备。

4.2.7 测试与表征

4.2.7.1 吸光度测试

参考 2.2.5.1 测试方法进行测试

4.2.7.2 微观形貌分析

参考 2.2.5.2 测试方法进行测试

4.2.7.3 结晶结构分析

参考 2.2.5.3 测试方法进行测试

4.2.7.4 粒径分析

使用激光衍射粒度分析仪测量 CB 和 CTMCB 的粒度及分布。具体方法为，以 2000r/min 速度搅拌分散液 1min，然后超声振荡 2min，采用通用球形分析模式，粒度设定为 0.02-2000 μm 。

4.2.7.5 基团变化测试

参考 2.2.5.4 测试方法进行测试

4.2.7.6 元素价态分析

参考 3.2.5.7 测试方法进行测试

4.2.7.7 导热性能测试

参考 2.2.5.5 测试方法进行测试

4.2.7.8 抗静电性能测试

参考 2.2.5.6 测试方法进行测试

4.2.7.9 力学性能测试

参考 2.2.5.6 测试方法进行测试

4.2.7.10 粘度测试

参考 2.2.5.7 测试方法进行测试

4.2.7.11 热稳定性测试

参考 2.2.5.9 测试方法进行测试

4.3 结果与讨论

4.3.1 CTMCB 分散液的分散稳定性

不同 CTCA/CB 质量比的 CTMCB 分散液的静态稳定性及动态稳定性如图 4-1 所示。由图 4-1a 可以看出，CB 分散液初始吸光度为 0.6，1h 后降至 0.4，表明 CB 在水中大部分颗粒立即沉降，但仍有部分颗粒在水中稳定分散，推测可能是炭黑和水形成水合保护层提高了其水基分散性。所有 CTMCB 的吸光度均比修饰前高，且随着静置时间的延长下降缓慢，表明修饰剂对 CB 的修饰作用效果明显，其水基分散稳定性显著提高，且修饰剂含量为 25% 时效果最优。由图 4-1b 中可以看出，CB 分散液的初始吸光度为 0.9，随着静置时间的延长，其吸光度依然较为稳定，证明其动态稳定性要优于静态稳定性。由 4-1c 和 d 可以看出，25% CTMCB 分散液即使放置 24 小时依然具有良好的分散稳定性，说明 CTCA 确实提高了其水基分散稳定性，进一步验证吸光度测试结果。

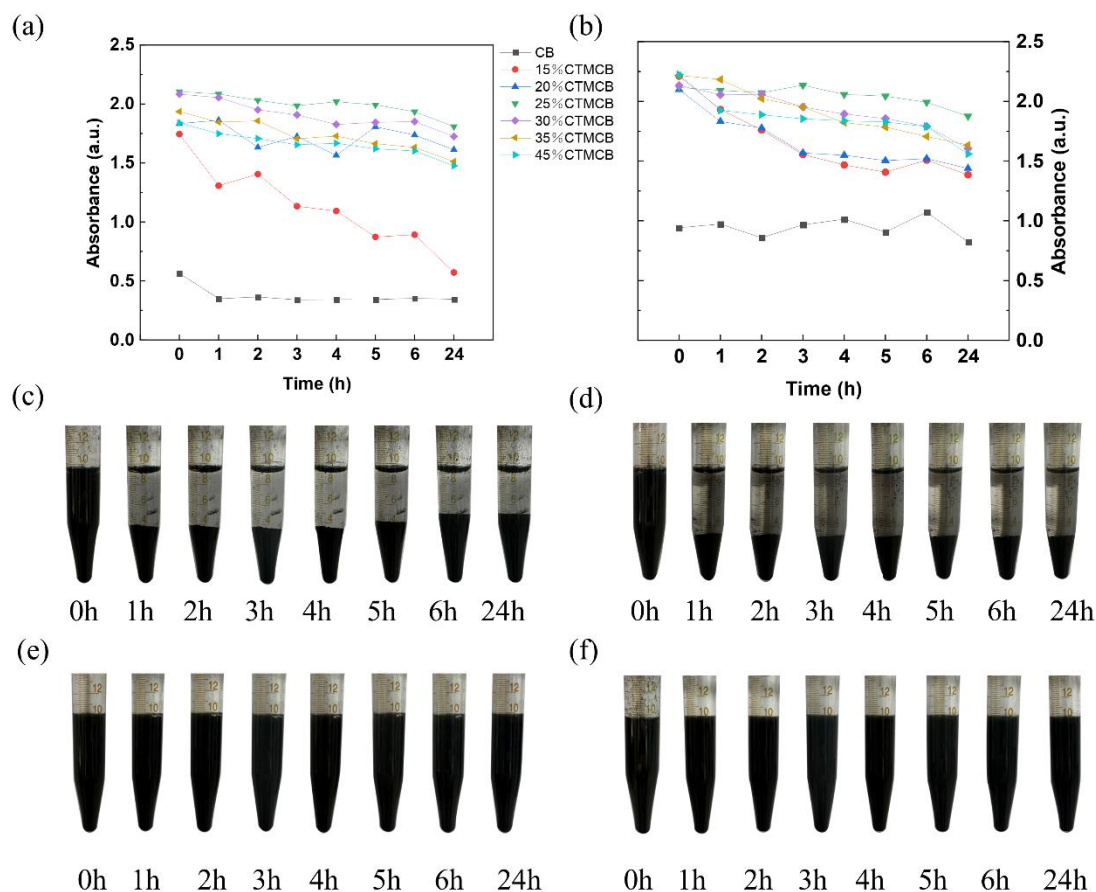


图 4-1 CTMCB 分散液的静态稳定性 (a) 和动态稳定性曲线 (b)、CB 分散液的静态稳定性图像 (c) 和动态稳定性图像 (d)、25% CTMCB 分散液的静态稳定性图像 (e) 和动态稳定性图像 (f)

Fig. 4-1 Static stability (a) and dynamic stability (b) of CTMCB dispersion, static stability image (c) and dynamic stability image (d) of CB dispersion, static stability image (e) and dynamic stability image (f) of 25% CTMCB dispersion

4.3.2 CTMCB 的粒径分布、微观形貌与结晶结构

图 4-2 为 CB 及 CTMCB 的粒径分布。从图中可以看出 CB 分散液中主要有三个粒度分布峰, 分别在 0.158 、 5.75 和 $275\mu\text{m}$ 处, 粒径最大的峰位为 $0.158\mu\text{m}$, 表明炭黑其粒径为纳米粒度。而 25%CTMCB 的三个粒度分布峰分别在 13.18 、 158 及 $1258\mu\text{m}$ 处, 表明 CB 在经过修饰后粒径明显增大, 分析可能是偶联剂通过物理和化学吸附作用形成炭黑粒子粘连, 形成炭黑粒子的疏松网络结构。

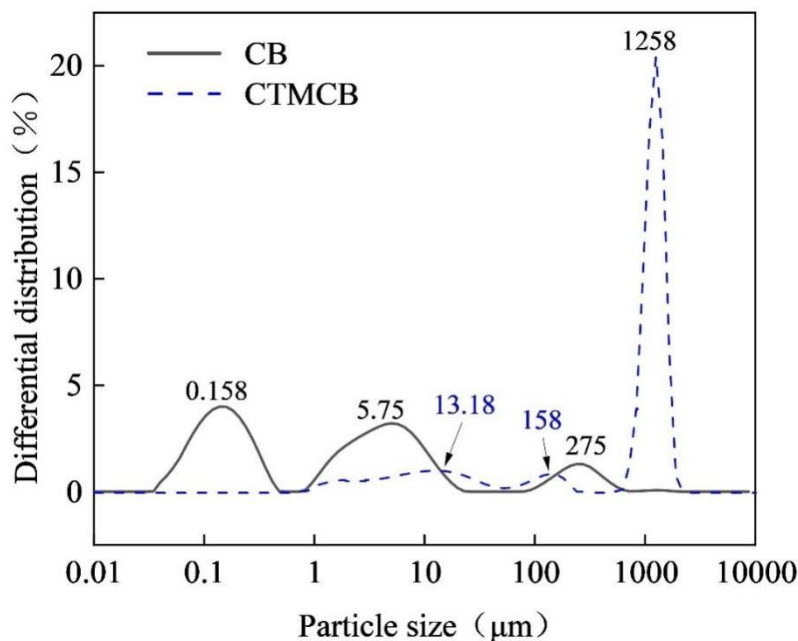


图 4-2 CB 及 25%CTMCB 的粒径分布图

Fig. 4-2 Particle size distribution of CB and 25%CTMCB

CB 和 25%CTMCB 的表面形貌见图 4-3。由图 4-3a 和 b 可以看出, CB 颗粒呈现大的板块状, 且板块表面较为平整; 由图 4-3c 和 d 可以看出, CTMCB 出现较小的板块状, 且板块表面较为疏松。分析认为, 分散在水中的 CB 在超声和机械搅拌的作用下形成小的炭黑颗粒, 小颗粒通过修饰剂的包覆及包覆层间的相互作用, 形成小的板块状疏松结构。由于疏松结构的修饰剂与水有好的相容性, CTMCB 在水中分散稳定性增强, 进一步印证了 4.3.1 的实验结果。

CB 和 25%CTMCB 的 XRD 如图 4-4 所示。可以看出 CB 和 CTMCB 均在 $2\theta=24.2^\circ$ 和 43.4° 有两个较宽的衍射峰, 分别对应碳的 (002) 和 (100) 晶面, 这两个衍射峰出峰位置与 CTMMG 基本一致 ($2\theta=24.1^\circ$ 和 43.1°), 表明 CB 的微观结构中那个存在结晶结构和无定型结构, 这种晶格结构赋予炭黑较好地导热性能。并且发现修饰前后 (002) 和 (100) 晶面的衍射峰位置未发生明显偏移, 表明 CTCA 修饰未引起纳米炭黑层间距的明显改变, 推测修饰剂分子主要通过物理和化学吸附而非插层作用与炭黑结合。修饰炭黑衍射峰强度降低, 可能是钛酸酯包覆层对 X 射线的吸收衰减作用导致本体晶体衍射信号减弱, 表面修饰引入的拓扑缺陷 (如 sp^3 杂化碳增加) 引起局部电子密度波动, 削弱了晶面相干衍射强度。进一步表明表面修饰在保留炭黑本征晶体结构的前提下, 通过界面物理化学状态的调控实现了功能化改性。

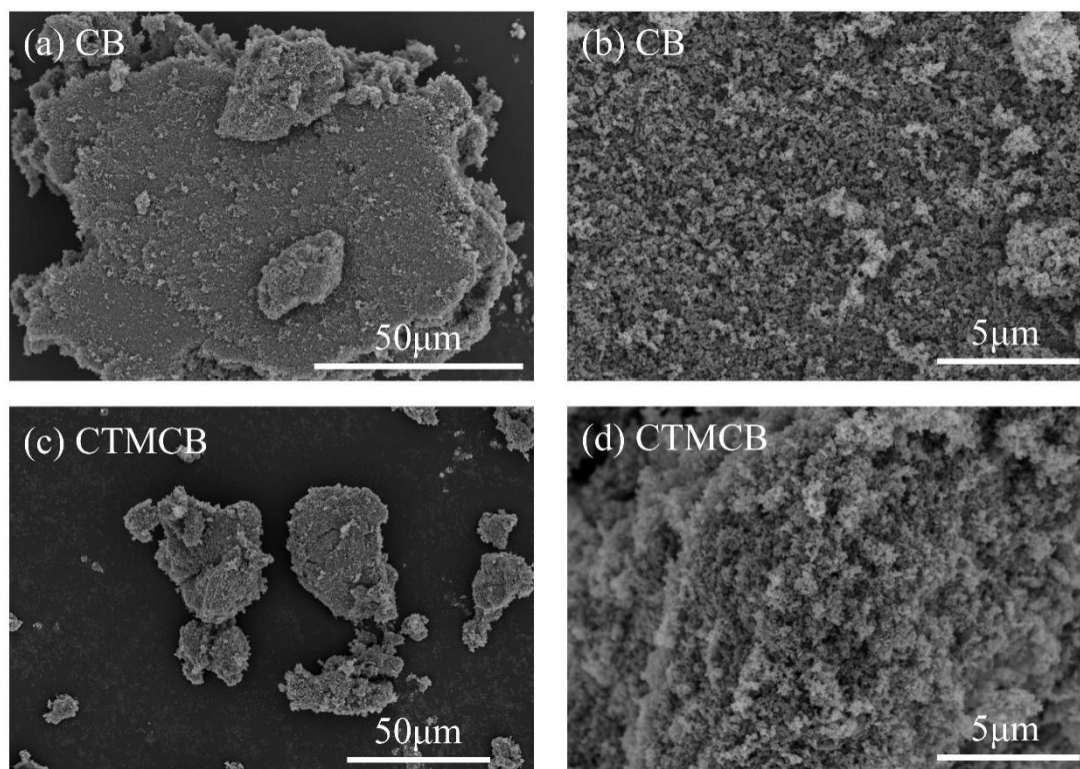


图 4-3 CB (a 和 b) 和 25%CTMCB (c 和 d) 的扫描电子显微镜图像
Fig 4-3 SEM images of CB(a and b) and 25%CTMCB(c and d)

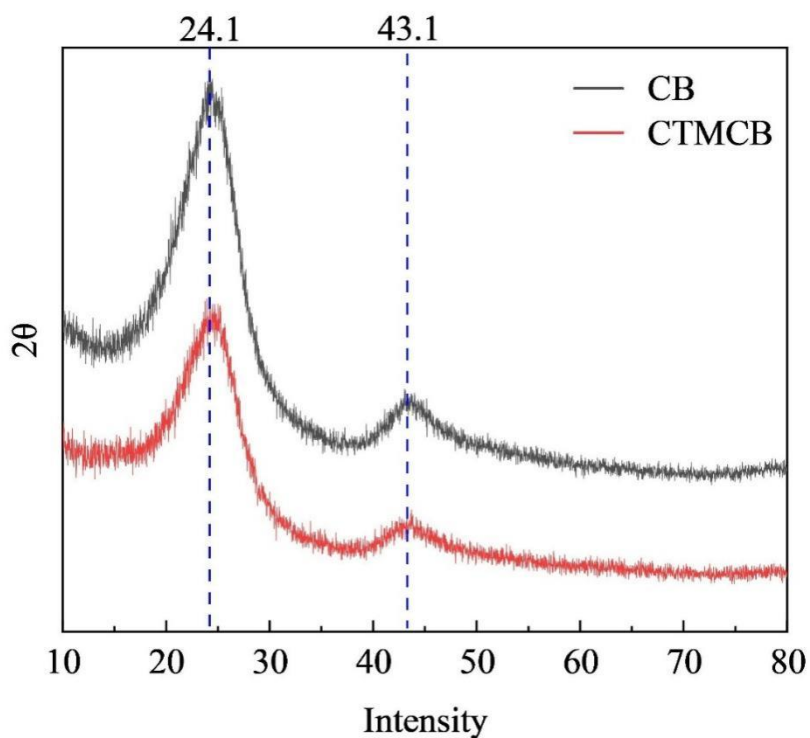


图 4-4 CB 和 25%CTMCB 的 XRD 图
Fig. 4-4 XRD patterns of CB and 25%CTMCB

4.3.3 CTMCB 分散液稳定性的作用机制分析

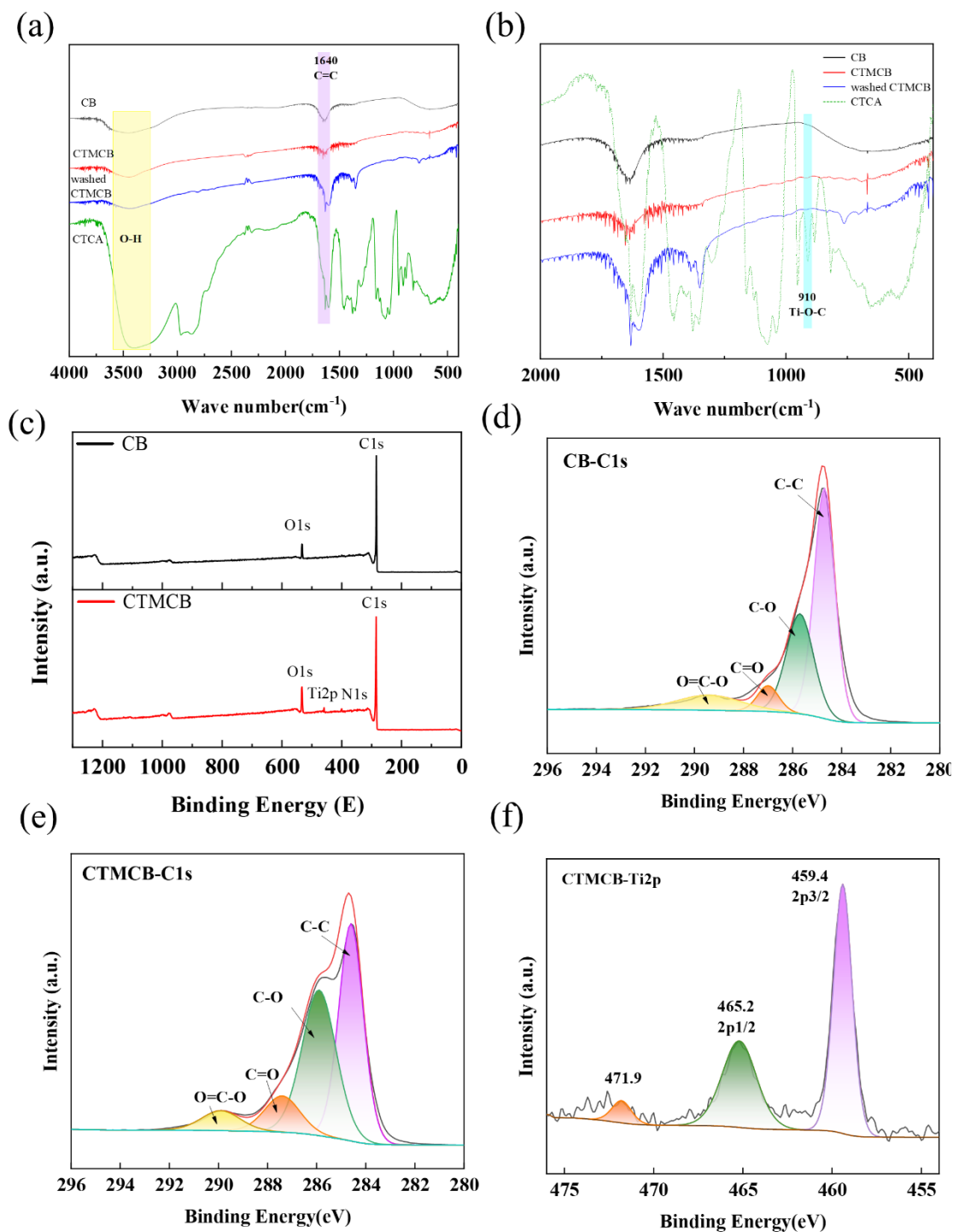


图 4-5 CTCA、CB、CTMCB 和 CTMCB 水洗后在 $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 范围内的傅立叶变换红外光谱 (a) 和在 $400\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 范围内的放大光谱 (b), CB、CTMCB 的 X 射线光电子能谱 (c), CB 的 C1s (d), CTMCB 的 C1s (e), 以及 CTMCB 的 Ti2p (f)

Fig 4-5 FTIR spectra of CTCA, SG, CTMSG, and CTMSG after washing in the range of $400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ (a) and enlargement spectra in (a) in the range of $400\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ (b), (c) X-ray photoelectron spectra of SG, CTMSG, (d) C1s of SG, (e) C1s of CTMSG, and (f) Ti2p of CTMSG

由图 4-5a 可以看出, 未修饰纳米炭黑的红外特征峰主要集中在 1600cm^{-1} 处的 C=C 芳环/石墨结构伸缩振动峰 (表征 sp^2 杂化碳骨架) 以及 3420cm^{-1} 处的 O-H

振动峰, 表明其表面具有大量的缔合氢键。经 CTCA 修饰后, 原 3420 cm^{-1} 特征峰强度明显减弱, 910 cm^{-1} 处出现新的特征峰, 推测是 CTCA 的 Ti-O 与炭黑表面羟基 (-OH) 形成 Ti-O-C 共价键 (910 cm^{-1})。

为了证实推测, 对 CB 和 CTMCB 进一步进行 XPS 测试, 如图 4-5c 所示。通过图 4-5c 可以看出, CB 的 XPS 谱只显示了 $\text{C}1\text{s}$ (284.8 eV) 和 $\text{O}1\text{s}$ (533.2 eV) 峰, 而 CTMCB 在 400.5 eV 和 459.4 eV 处出现两个新峰, 这两个峰属于 CTCA。将 $\text{C}1\text{s}$ 分峰可以发现 CB 和 CTMCB 有不同的特征峰。CB 的 $\text{C}1\text{s}$ 谱由四个分峰组成 (图 4-5d)。在 284.8 eV 处, 有一个强烈的峰对应于 C-C 键。位于 286.3 eV 的峰属于 C-O。然而, 由于 CTCA 改性, CTMCB 的 C-O 组分的相对面积比 CB 的要大得多, 因为 CTCA 中含有大量的 C-O 键。Ti2p 分峰为三个组分 (图 4-5f), 对应于 C-O-Ti (459.4 和 465.2 eV) 和 Ti-N (共价键, 471.9 eV)。与 CTCA (仅含 Ti-O) ^[21, 114] 相比, Ti-N 峰是一个新峰, 这归因于 CTCA 的 -OH 与 Ti-O 的相互作用, 形成了 C-O-Ti 键和 Ti-N 共价键。因此, CTCA 和 CB 之间确实存在化学键, 这再次证实了 CTCA 和 CB 之间的化学机制。

4.3.4 CTMCB-BVL 导热胶膜及乳液的性能

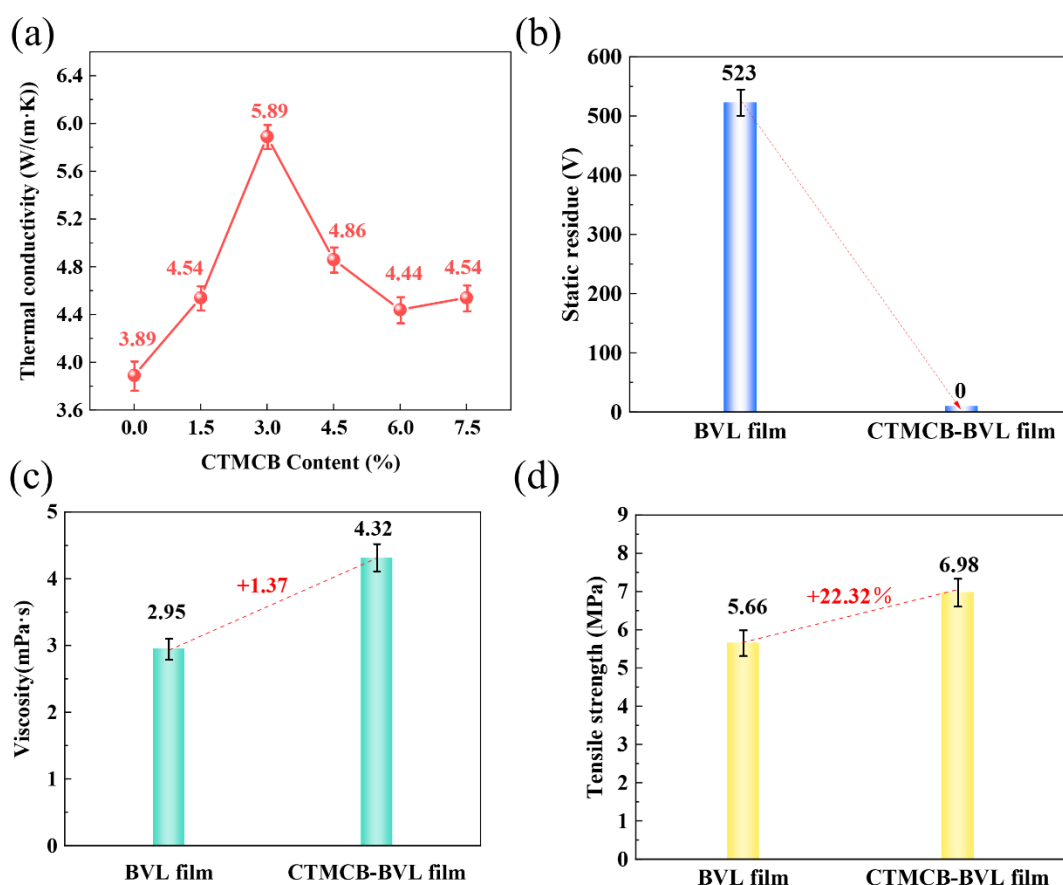


图 4-7 CTMCB 含量不同时 CTMCB-BVL 胶膜的导热系数 (a)、抗静电性能 (b)、BVL 和 CTMCB-BVL 胶膜的拉伸强度 (c)、BVL 和 CTMSG-BVL 乳液的粘度 (d)

Fig. 4-7 Thermal conductivity (a), antistatic properties (b), tensile strength (c), and viscosity (d) of BVL and CTMSG-BVL emulsions for CTMCB-BVL films with varying CTMCB content.

图 4-7 为不同 CTMCB 含量的 CTMCB-BVL 胶膜导热系数。由图 4-7a 可以看出, 当 CTMCB 的含量从 0 增加到 1.5、3、4.5、6 和 7.5wt%时, 导热系数分别为 3.89、4.54、5.89、4.86、4.44 和 4.54 W/(m·K), 表明胶膜导热性能随着 CTMCB 含量增加而提高, 在 3wt%时达到最高, 随后导热系数降低。推测原因可以是过量纳米炭黑因范德华力和高比表面积导致颗粒团聚, 形成微米级团聚体。团聚体内部颗粒接触紧密, 但团聚体之间间距增大, 导致导热网络断裂。此时, 热量需绕行团聚体边缘, 路径曲折化显著增加界面热阻。由图 4-7b 可以看出, CTMCB-BVL 胶膜的静电残留电压相比 BVL 胶膜明显降低。表明 CTMCB 可以有改善 BVL 胶膜的导热和导电性能。图 4-7d 中可以看出, CTMCB-BVL 胶膜的抗拉强度为 6.98 Mpa, 比 BVL 胶膜提高 22.32%。由图 4-7c 可以看出, CTMCB-BVL 的粘度为 4.32 mPa·s, 低到足以用于制备厚度为纳米微米的导热膜。

4.3.5 CTM MG/SG/CB-BVL 导热胶膜及乳液的性能

导热系数实验结果如表 4-4 所示。可以看出, 当 CTMMG:CTMSG:CTMCB 的并用比例为 0.8a: b: 0.8c 时, 胶膜导热系数达 12.79W/(m·K)。表明 CTMMG/CTMSG/CTMCB 导热填料的协同并用显著地提升了 BVL 胶膜的导热性能, 明显高于单一导热填料。该导热性能的优化可能源于高效导热网络的构建, 即 MG 的多层片层结构作为主导导热骨架, 便于与 SG 实现高效率搭接, CB 的球形颗粒通过连接离散的 MG 和 SG 片层实现桥式接连, 从而提升导热通路的构建效率。该并用比例的导热性能最好, 是制备 BVL 导热胶膜和 BVL/PET 导热预浸料的取优方案。

表 4-4 正交实验表及导热系数

Table 4-4 Table of orthogonal experiments and thermal conductivity

实验序号	因素			导热系数(W/(m·K))
	A	B	C	
	多层石墨烯	单层石墨烯	纳米炭黑	
1	a	b	c	8.05±0.62
2	a	0.8b	0.8c	12.5±0.14
3	a	0.6b	0.6c	8.19±0.52
4	a	0	0	6.61±1.15
5	0.8a	b	0.8c	12.79±1.40
6	0.8a	0.8b	c	7.18±1.14
7	0.8a	0.6b	0	5.89±1.08
8	0.8a	0	0.6c	7.04±0.41

9	0.6a	b	0.6c	6.32 ± 0.22
10	0.6a	0.8b	0	4.31 ± 0.50
11	0.6a	0.6b	c	7.04 ± 1.03
12	0.6a	0	0.8c	8.04 ± 1.06
13	0	b	0	7.33 ± 0.72
14	0	0.8b	0.6c	5.46 ± 0.28
15	0	0.6b	0.8c	7.76 ± 1.12
16	0	0	c	5.89 ± 1.08

由表 4-4 还可以看出，当 CTMMG/CTMSG/CTMCB 质量比为 0.6a: 0: 0.8c 时，BVL 导热胶膜的导热系数为 $8.04 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ，该并用比例导热性能较好，但胶膜的综合成本较优，是工业化应用的经济型方案。

4.3.6 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的性能

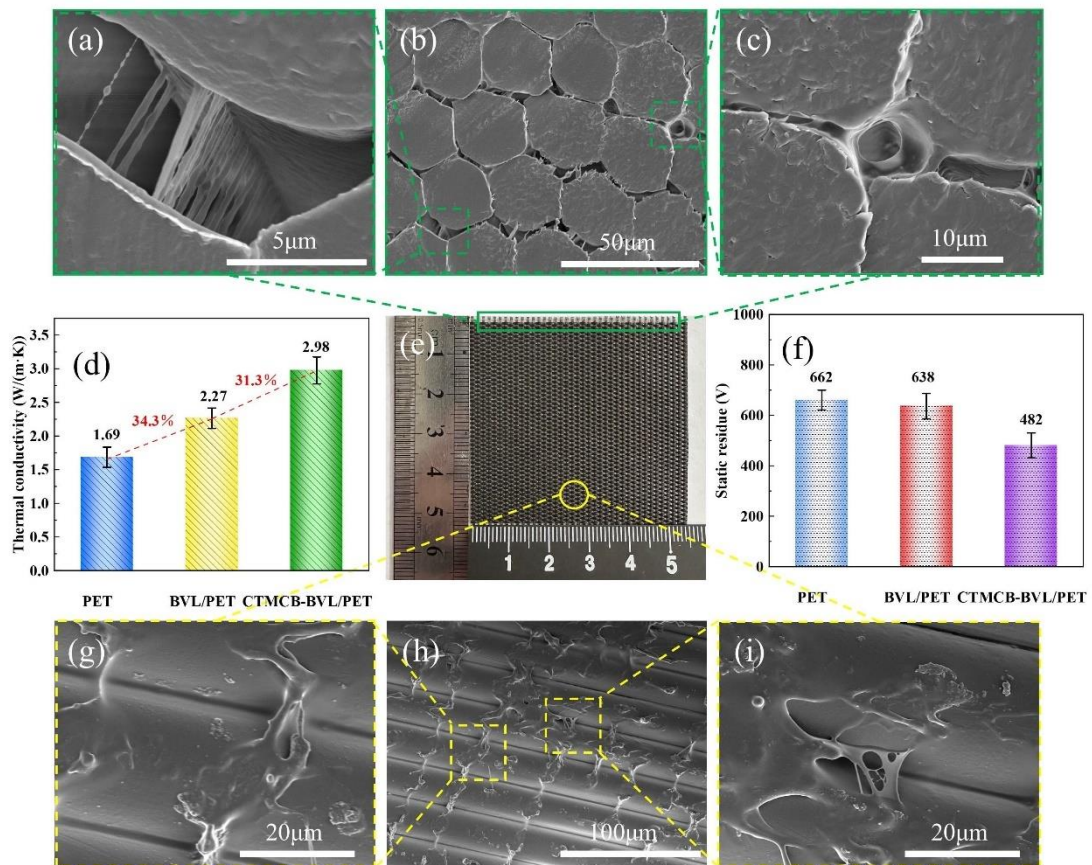


图 4-8 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的照片 (e)，CTMCB-BVL/PET 纤维横截面的 SEM (b) 和放大图像 (a 和 c)，CTMCB-BVL/PET 纤维表面 SEM (h) 和放大图像 (g 和 i)，PET 骨架、BVL/PET 和 CTMSG-BL/PET 导热预浸料的导热系数 (d)、残留静电电压 (f)
Fig. 4-8 Photographs of CTMCB-BVL/PET thermally conductive prepreg (e), Cross-section of CTMCB-BVL/PET fibres (b) and magnified images (a and c), Surface morphology of CTMCB-

BVL/PET fibres (h) and magnified images (g and i), Thermal conductivity of PET backbone, BVL/PET and CTMSG-BL/PET thermally conductive preregs (d), residual electrostatic voltage (f)

图 4-8 为 CTMCB-BVL/PET 预浸料的实物、SEM 及其导热和导电性能。PET、BVL/PET 及 CTMCB-BVL/PET 预浸料的导热系数分别为 1.69、2.27 和 2.98 W/(m·K)(图 4-8d),表明经 CTMCB-BVL 浸渍的 PET 的导热系数显著提高 31.3%。PET 的残留静电电压为 662V, 而 BVL/PET 和 CTMCB-BVL/PET 残留静电电压分别降至 638 V 和 482 V(图 4-8f), 表明 BVL/PET 和 CTMCB-BVL/PET 抗静电性能得到显著提高。如图 4-8a、b 所示, CTMCB-BVL/PET 纤维截面间有乳液链接形成导热胶膜网络, 有效地提高了 CTMCB-BVL/PET 预浸料的导热性能。图 4-8c 还发现有中空管状胶膜结构, 推测也一定程度增加了 CTMCB-BVL/PET 预浸料的导热性能。由图 4-8g-i 可以看出, CTMCB-BVL/PET 的纤维表面之间形成较多 CTMCB-BVL 胶膜网络, 有利于构建更多的导热通路, 从而提高 CTMCB-BVL/PET 预浸料的导热性能。

PET 骨架、BVL/PET、CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的热稳定性如图 4-9 所示。当失重率为 2%时, PET、BVL/PET 和 CTMCB-BVL/PET 的热解温度分别为 371、364 和 381℃,表明 CTMCB 有效提高了 PET 预浸料的导热性能;BVL/PET 热解温度最低,可能是由于 BVL 的分段降解和 BVL 乳液中小分子有机化合物的热解^[118,119]。PET 骨架、BVL/PET、CTMCB-BVL/PET 导热预浸料最终质量热解值分别为 99.06%、93.70%、86.06%, 表明 CTMCB-BVL/PET 的热稳定性得到优化, 原因可能是 CB 的高热稳定性和钛酸酯热解产生的二氧化钛灰分阻碍了 PET 的热降解。

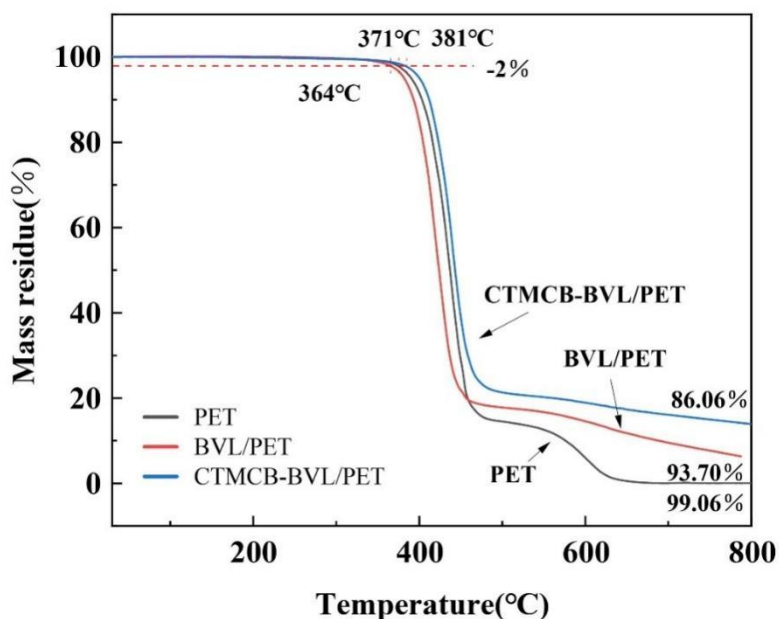


图 4-9 PET、BVL/PET 和 CTMCB-BVL/PET 导热预浸料的 TG

Fig. 4-9 TG of PET, BVL/PET and CTMCB-BVL/PET thermally conductive preregs

4.3.7 高效型导热 CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜及预浸料

高效型导热 CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜及预浸料性能如图 4-10 所示。CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜的拉伸强度提升 38.24% (3.53→4.88MPa)。相比于 BVL, CTM MG/SG/CB-BVL 乳液的粘度略有提升 (2.82→11.4mPa·s)。由图 4-10c 中可以看出, CTM MG/SG/CB-BVL/PET 预浸料导热系数提升约 235.2% (2.27→7.61W/(m·K))。图 4-10d 中可以看出, CTM MG/SG/CB-BVL/PET 预浸料抗静电性能提高 (638→361V)。

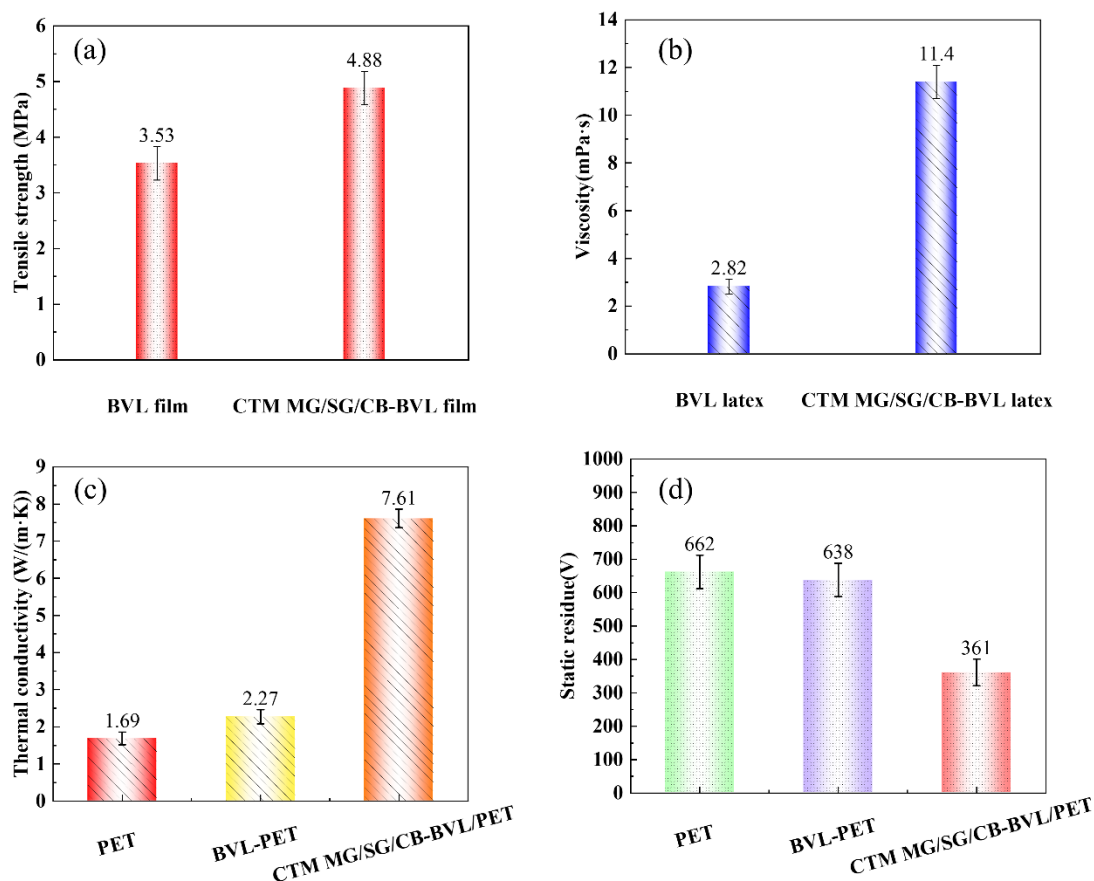


图 4-10 BVL, CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜的力学性能 (a), BVL, CTM MG/SG/CB-BVL 乳液的粘度 (b), PET、BVL/PET、CTM MG/SG/CB-BVL/PET 的导热系数 (c) 及抗静电性能 (d)

Fig. 4-10 Tensile strength of BVL, CTM MG/SG/CB-BVL films (a), viscosity of BVL, CTM MG/SG/CB-BVL emulsions (b), thermal conductivity (c) and Static residue (d) of PET, BVL/PET, CTM MG/SG/CB-BVL/PET

4.3.8 经济型导热 CTM MG/CB-BVL 胶膜及预浸料

经济型导热 CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜及预浸料性能如图 4-11 所示。CTM MG/CB-BVL 胶膜的拉伸强度提升 18.1% (3.53→4.17MPa)。相比于 BVL, CTM MG/CB-BVL 乳液的粘度略有提升 (2.82→9.7mPa·s)。由图 4-11c 中可以看出, CTM MG/CB-BVL/PET 预浸料导热系数提升约 111% (2.27→4.79W/(m·K))。图 4-11d 中可以看出, CTM MG/CB-BVL/PET 预浸料抗静电性能提高 (638→389V)。

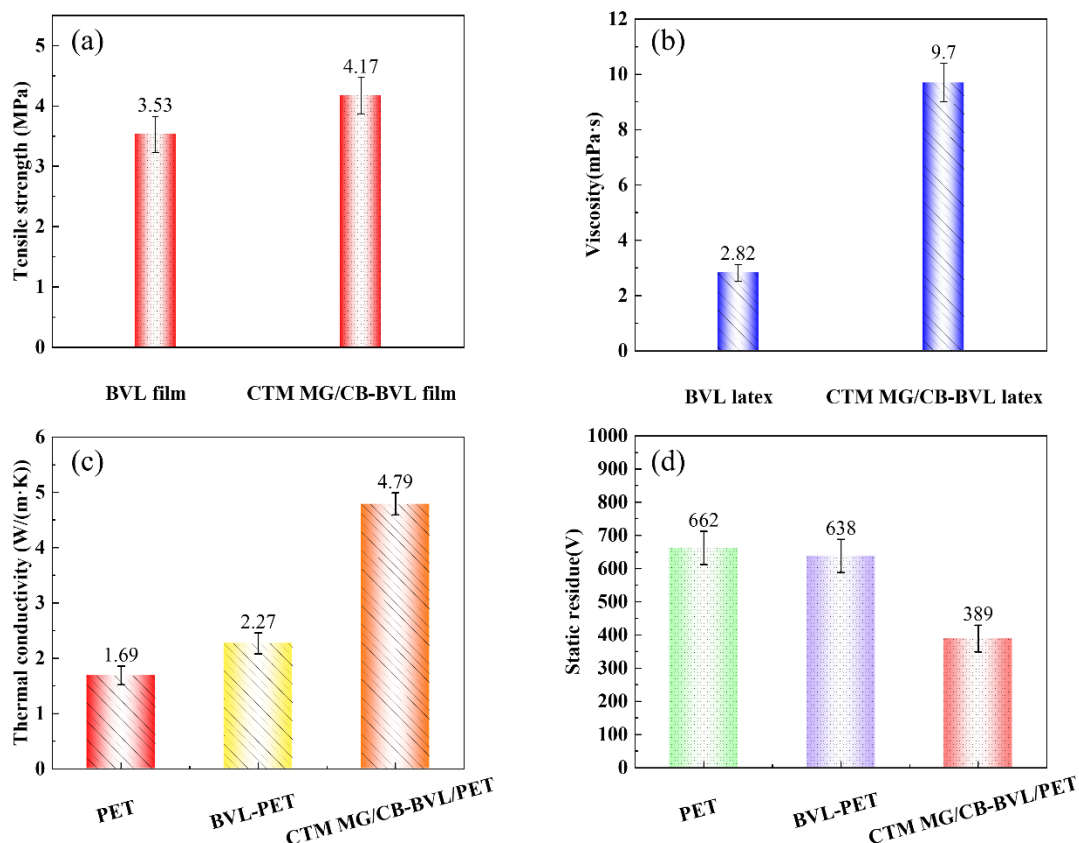


图 4-11 BVL、CTM MG/CB-BVL 胶膜的力学性能 (a), BVL, CTM MG/CB-BVL 乳液的粘度 (b), PET、BVL/PET、CTM MG/CB-BVL/PET 的导热系数 (c) 及抗静电性能 (d)
Fig. 4-11 Tensile strength of BVL, CTM MG/CB-BVL films (a), viscosity of BVL, CTM MG/CB-BVL emulsions (b), thermal conductivity (c) and Static residue (d) of PET, BVL/PET, CTM MG/CB-BVL/PET

4.4 本章小结

本章考虑纳米炭黑经济效益,采用钛酸酯修饰剂对炭黑进行修饰制备水基纳米炭黑分散液,基于共混和浸渍工艺分别制备丁吡胶乳复合导热材料和 PET 导热预浸料,探讨了水基修饰纳米炭黑的分散稳定性,及其对丁吡胶乳复合材料和 PET 预浸料导热性能的影响。

结果表明,相较于 CB, CTMCB 的静态及动态稳定性在 24h 均有显著提高,且随着时间的延长,其动态稳定性保持恒定;修饰剂含量为 25% 时 CTMCB 分散液表现出最好的稳定性。FTIR 及 XPS 分析表明, CTMCB 分散液稳定性的作用机制是由于 CTCA 和 CB 之间发生化学反应形成 C-O-Ti 键 (CTCA 的 Ti-O 和 CB 的 -OH) 和 CB 水合保护层协同作用的结果。当 CTMCB 含量为 3 wt% 时, CTMCB-BVL 胶膜的导热系数提高 51.4% (3.89→5.89 W/(m·K)), 拉伸强度提升 22.3% (5.66→6.98 MPa); CTMCB-BVL 乳液的粘度提高了 0.77 mPa·s (2.95→4.32 mPa·s), 其较低的粘度能较好地用于制备胶膜导热材料。在附胶率为 7.7% 时,

制备的 CTMCB-BVL/PET 预浸料的导热系数提高 31.3% (从 2.27 提高到 2.98 W/(m·K)), 且热稳定性得到优化 (质量损失率 99.06%→88.06%)。

为探究石墨烯与炭黑的协同导热效应, 采用正交实验设计实验, 确定 BVL 导热胶膜和 BVL/PET 预浸料高效型导热和经济型导热方案。

结果表明, 高效型导热胶膜导热系数可以达到 12.79W/(m·K)。CTM MG/SG/CB-BVL 胶膜的拉伸强度提升 38.24% (3.53→4.88MPa)。CTM MG/SG/CB-BVL 乳液的粘度略有提升 (2.82→11.4mPa·s)。CTM MG/SG/CB-BVL/PET 预浸料导热系数提升约 235.2% (2.27→7.61W/(m·K))。CTM MG/SG/CB-BVL/PET 预浸料抗静电性能提高 (638→361V)。

经济型导热胶膜导热系数可以达到 8.04W/(m·K)。CTM MG/CB-BVL 胶膜的拉伸强度提升 18.1% (3.53→4.17MPa)。相比于 BVL, CTM MG/CB-BVL 乳液的粘度略有提升 (2.82→9.7mPa·s)。CTM MG/CB-BVL/PET 预浸料导热系数提升约 111% (2.27→4.79W/(m·K))。CTM MG/CB-BVL/PET 预浸料抗静电性能提高 (638→389V)。

第5章 结论与展望

5.1 结论

本论文首先以 MG、SG、CB 为导热填料，基于钛酸酯修饰作用制备水基稳定的分散液，用于制备丁吡胶乳导热复合材料，并进一步用于开发高性能 PET 导热预浸料。在此基础上，基于导热材料的协同作用，得到导热性能最优的高效型 MG/SG/CB-BVL 胶膜导热材料、预浸料以及性价比最优的经济型 MG/CB-BVL 胶膜导热材料和预浸料。本文研究结果为纳米碳材料的水基稳定分散提供新方法，为弹性体热管理材料的开发和应用提供新途径。主要结论如下：

(1)为实现工程化应用，基于多层石墨烯制备水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明，CTMMG 添加量为 2.19wt%，CTMMG-BVL 胶膜的导热系数和拉伸强度分别提高 28.8%和 4.5%；CTMMG-BVL 乳液的粘度(3.24mPa·s)略高于 BVL 乳液 (2.54mPa·s)，表明 CTMMG-BVL 乳液能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 8.0wt%时，CTMMG-BVL/PET 预浸料导热系数提高 48.3% (2.65→3.93W/(m·K))，且热稳定性得到优化(质量损失率从 90.37%→87.33%)。CTMMG 分散液稳定性的作用机制是化学键 C-O-Ti (CTCA 的 Ti-O 和 MG 的-OH 产生化学键合)和氢键协同作用的结果。

(2)为进一步优化导热材料性能，基于单层石墨烯制备水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明，CTMSG 含量为 0.2wt%时，CTMSG-BVL 胶膜导热系数提高 23.6% (3.52→4.35W/(m·K))，拉伸强度提升 8.6% (6.74→7.32MPa)；CTMSG-BVL 乳液粘度略有升高 (2.84→3.61 mPa·s)，能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 8.0%时，制备的 CTMSG-BVL/PET 预浸料的导热系数提高 34.0% (从 1.91 提高到 2.56W/(m·K))，但 CTMSG 促进了 CTMSG-BVL/PET 导热预浸料的热降解 (CTCA 含量多与 PET 聚酯纤维发生化学反应导致)。FTIR 及 XPS 分析表明，CTMSG 分散液稳定性的作用机制是由于 CTCA 和 SG 之间发生化学反应形成 C-O-Ti 键 (CTCA 的 Ti-O 和 SG 的-OH)和 Ti-N (SG 的环氧基团和 CTCA 的-OH)共价键及物理氢键协同作用的结果。

(3)为提升导热材料的经济性，基于纳米炭黑制备水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明，CTMCB 含量为 3%时，CTMCB-BVL 胶膜导热系数和拉伸强度分别提高 51.4%和 22.3%；此外，CTMCB-BVL 乳液的粘度略有提升(2.95→4.32mPa·s)，但能较好地用于制备导热胶膜材料。附胶率为 7.7%时，CTMCB-BVL/PET 预浸料的导热系数提高 31.3%(从 2.27 提高到 2.98W/(m·K))，且热稳定性得到优化 (质量损失率 93.70%→86.06%)。FTIR 及 XPS 分析表明，

CTMCB 分散液稳定性的作用机制是由于 CTCA 和 CB 之间发生化学反应形成 C-O-Ti 键 (CTCA 的 Ti-O 和 CB 的 -OH) 和 CB 水合保护层协同作用的结果。

(4) 为实现导热材料的协同增效作用, 基于 MG/SG/CB 和 MG/CB 协同并用制备水基分散液、BVL 胶膜和 PET 导热预浸料。结果表明, 当 CTMMG:CTMSG:CTMCB 分别为 0.8a: b: 0.8c 时, 导热胶膜导热系数最优为 $12.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。附胶率为 8.3% 时, 制备的高效型 CTMMG/SG/CB-BVL/PET 预浸料的导热系数提高 235.2% ($2.27 \rightarrow 7.61 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 经济型 CTMMG/CTMCB-BVL/PET 预浸料导热系数提高 111% ($2.27 \rightarrow 4.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。

5.2 展望

本论文在石墨烯和炭黑的修饰和水基分散稳定性、丁吡胶乳导热胶膜的制备、PET 导热预浸料的制备进行了系列研究, 为纳米碳材料的水基稳定性分散提供了新的方法, 为弹性体热管理材料的开发和应用提供了新途径。然而由于时间限制, 本论文仍有许多工作需要进一步研究, 具体如下:

(1) 在制备水基稳定的修饰剂的选择上, 需要进一步研究更多品种的偶联剂及其对纳米碳材料的修饰作用及构效关系。

(2) 在导热弹性体聚合物的基材选择上, 需要进一步扩展有特种功能胶乳种类, 如阻燃型胶乳、耐油型胶乳、耐热型胶乳等, 特种功能的弹性体热管理材料的开发将会面临更为迫切的社会发展需求。

(3) 在纳米导热碳的选择上, 需要深入结合产业和行业发展, 挖掘和筛选出更高导热性能的品种, 促进弹性体热管理材料向实现“双碳”目标趋近。

参考文献

- [1] XU X, WANG G, YAN H, et al. Constitutive relationship of fabric rubber composites and its application [J]. Composite Structures, 2023, 304: 116302.
- [2] CHENG S, DUAN X, ZHANG Z, et al. Preparation of a natural rubber with high thermal conductivity, low heat generation and strong interfacial interaction by using NS-modified graphene oxide [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(5): 4034-50.
- [3] CAO L, SINHA T K, TAO L, et al. Synergistic reinforcement of silanized silica-graphene oxide hybrid in natural rubber for tire-tread fabrication: A latex based facile approach [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 161: 667-76.
- [4] BORTNOWSKI P, KAWALEC W, KRÓL R, et al. Types and causes of damage to the conveyor belt – Review, classification and mutual relations [J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 140: 106520.
- [5] YANG H, YAO X-F, YAN H, et al. Anisotropic hyper-viscoelastic behaviors of fabric reinforced rubber composites [J]. Composite Structures, 2018, 187: 116-21.
- [6] XU X, YAN H, YAO X, et al. Macro- and Mesoscopic Design for Cabin Door Pretightened Fabric Rubber Seal Structure [J]. Journal of Aircraft, 2023, 60(1): 11.
- [7] CHENG J, YAO X, ZHANG Z, et al. Intelligent anti-impact elastomers by precisely tailoring the topology of modular polymer networks [J]. Materials horizons, 2024, 11(13): 3143-56.
- [8] SHI H, ZHOU W, WEN Z, et al. Thermally conductive and compliant polyurethane elastomer composites by constructing a tri-branched polymer network [J]. Materials horizons, 2023, 10(3): 928-37.
- [9] ZHANG C, BAO Q, ZHU H, et al. Highly Transparent and Long-Term Stable Dielectric Elastomer Composites Enabled by Poly(ionic liquid) Inclusion [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(37).
- [10] YANG T, LU X, WANG X, et al. Upcycling of Carbon Fiber/Thermoset Composites into High-Performance Elastomers and Repurposed Carbon Fibers [J]. Angewandte Chemie (International ed in English), 2024, 63(22): e202403972.
- [11] CHENG X, ZHOU M, HE D, et al. Recyclable, thermally conductive, self-healing, and strong adhesive elastomer composite based on multiple hydrogen-bonded interactions [J]. Composites Communications, 2024, 45.
- [12] TAN J, ZHU G, YANG F. (107784)Multi-scale-filler reinforcement strategy enabled stretchable silicone elastomer with synergistically enhanced thermal conductivity and mechanical strength [J]. Composites, Part A Applied science and manufacturing, 2023: 175.

- [13] XIA Y, MU T, LIU Y. (107943)Harnessing the power of carbon fiber reinforced liquid crystal elastomer composites for high-performance aerospace materials: A comprehensive investigation on reversible transformation and shape memory deformation [J]. *Composites, Part A Applied science and manufacturing*, 2024: 177.
- [14] WU Q, LI W, LIU C, et al. Carbon fiber reinforced elastomeric thermal interface materials for spacecraft [J]. 2021.
- [15] UTRERA-BARRIOS S, VERDEJO R, LÓPEZ-MANCHADO M Á, et al. Self-Healing Elastomers: A sustainable solution for automotive applications [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 190: 112023.
- [16] CHEN Z, XI J, HUANG W, et al. Stretchable conductive elastomer for wireless wearable communication applications [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): -.
- [17] NAMITHA L K, SEBASTIAN M T. High permittivity ceramics loaded silicone elastomer composites for flexible electronics applications [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 2994-3003.
- [18] SUN Q-J, LAI Q-T, TANG Z, et al. Advanced Functional Composite Materials toward E-Skin for Health Monitoring and Artificial Intelligence [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(5): 2201088.
- [19] 朱冬生, 王忠民, 林琳, 等. 导热高分子/沸石复合物强化固体吸附热传导性能的研究 [J]. *工程热物理学报*, 1999, (01): 94-7.
- [20] CHOY C L, LUK W H, CHEN F C. Thermal conductivity of highly oriented polyethylene [J]. *Polymer*, 1978, 19(2): 155-62.
- [21] DUAN X, CHENG S, LI Z, et al. Flexible and environmentally friendly graphene natural rubber composites with high thermal conductivity for thermal management [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163: 107223.
- [22] SONG N, CAO D, LUO X, et al. Highly thermally conductive polypropylene/graphene composites for thermal management [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135: 105912.
- [23] DANIAL W H, ABDUL MAJID Z. Recent advances on the enhanced thermal conductivity of graphene nanoplatelets composites: a short review [J]. *Carbon Letters*, 2022, 32(6): 1411-24.
- [24] 户婷婷. 石墨烯聚合物导热复合材料结构设计及性能研究 [D]. 河南大学, 2024.
- [25] ZHANG X, CHAO X, LOU L, et al. Personal thermal management by thermally conductive composites: A review [J]. *Composites Communications*, 2021, 23: 100595.
- [26] SIU, N., LEUNG]. Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: Processing-structure-property relationships [J]. *Composites Part B Engineering*, 2018.

- [27] BURGER N, LAACHACHI A, FERRIOL M, et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61: 1-28.
- [28] ZHANG X, WU K, LIU Y, 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: 135-42.
- [29] LI B, LIU Y, SUN B, et al. Properties and heat-conduction mechanism of thermally conductive polymer composites [J]. *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, 60(10): 2650-5.
- [30] GU J, LIANG C, ZHAO X, et al. Highly thermally conductive flame-retardant epoxy nanocomposites with reduced ignitability and excellent electrical conductivities [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 139: 83-9.
- [31] Stress Controllability in Thermal and Electrical Conductivity of 3D Elastic Graphene-Crosslinked Carbon Nanotube Sponge/Polyimide Nanocomposite [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019.
- [32] SUH D, MOON C M, KIM D, et al. Ultrahigh Thermal Conductivity of Interface Materials by Silver-Functionalized Carbon Nanotube Phonon Conduits [J]. *Advanced Materials*, 2016, (33): 28.
- [33] GUO Y, RUAN K, SHI X, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review [J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 193(6402): 108134.
- [34] 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): 150310150057001.
- [35] OLUWALOWO A, NGUYEN N, ZHANG S, et al. Electrical and thermal conductivity improvement of carbon nanotube and silver composites [J]. *Carbon*, 2019, 146: 224-31.
- [36] ARADHANA R, MOHANTY S, NAYAK S K. Novel electrically conductive epoxy/reduced graphite oxide/silica hollow microspheres adhesives with enhanced lap shear strength and thermal conductivity [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169: 86-94.
- [37] WU Z, XU C, MA C, et al. Synergistic Effect of Aligned Graphene Nanosheets in Graphene Foam for High-Performance Thermally Conductive Composites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(19): 1900199.1-8.
- [38] JUNWEI, GU, CHAO, et al. Thermal percolation behavior of graphene nanoplatelets/polyphenylene sulfide thermal conductivity composites [J]. *Polymer Composites*, 2014.

- [39] 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]. Taylor & Francis, 2017, (3).
- [40] PAVÍA M, ALAJAMI K, ESTELLÉ P, et al. A critical review on thermal conductivity enhancement of graphene-based nanofluids [J]. Advances in colloid and interface science, 2021, 294: 102452.
- [41] PAN X, SHEN L, SCHENNING A, et al. Transparent, High-Thermal-Conductivity Ultradrawn Polyethylene/Graphene Nanocomposite Films [J]. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla), 2019, 31(40): e1904348.
- [42] SUN L, WANG Y, CHEN L, et al. van der Waals-bonded graphene clusters enhance thermal conductivity of phase-change materials for advanced thermal energy management [J]. Materials horizons, 2024, 11(20): 5031-44.
- [43] 虞锦洪. 高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究 [D]. 上海交通大学, 2012.
- [44] HUANG T, WANG T, JIN J, et al. Design of Silicon Rubber/BN Film with High Through-plane Thermal Conductivity and Ultra-low Contact Resistance [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 469: 143874.
- [45] WIŚNIEWSKA M, LAPTEV A M, MARCZEWSKI M, et al. Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite [J]. Ceramics International, 2023, 49(10): 15442-50.
- [46] WANG X, NIU X, WANG X, et al. Effects of filler distribution and interface thermal resistance on the thermal conductivity of composites filling with complex shaped fillers [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2021, 160: 106678.
- [47] ZHOU S, XU J, YANG Q-H, et al. Experiments and modeling of thermal conductivity of flake graphite/polymer composites affected by adding carbon-based nano-fillers [J]. Carbon, 2013, 57: 452-9.
- [48] JANG J-U, NAM H E, SO S O, et al. Thermal Percolation Behavior in Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposite with Lateral Size of Graphene Nanoplatelet [J]. Polymers, 2022, 14(2): 323.
- [49] HE X, WANG Y. Recent Advances in the Rational Design of Thermal Conductive Polymer Composites [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(3).
- [50] 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: 106038.
- [51] YU Z, ZHAO W, MU M, et al. Highly thermal conductive epoxy composites enabled by 3D graphene/Cu-based dual networks for efficient thermal management [J]. Composites Communications, 2024, 46: 101845.

- [52] REN Y, WANG H, XING B, et al. Preparation and performance evaluation of graphene-based waterborne thermal conductive coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 478: 130422.
- [53] HSIAO Y-S, LIN C-Y, WENG L-Y, et al. In-Situ synthesis of NbC Nanoparticle-Decorated Polyimide-Derived graphene for enhanced thermal management [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149007.
- [54] LI Y, ZHANG T, ZHANG Y, et al. A comprehensive experimental study regarding size dependence on thermal conductivity of graphene oxide nanosheet [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2022, 130: 105764.
- [55] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials [J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 861-7.
- [56] 李松荣, 胡照会, 黄其忠, 等. 石墨烯/聚合物复合材料导热性能研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(09): 184-90.
- [57] FU Y-X, HE Z-X, MO D-C, et al. Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2014, 86: 276-83.
- [58] GE T, ZHANG M, TANG K, et al. Diisocyanate-modified graphene oxide/hydroxyl-terminated silicone rubber composites for improved thermal conductivity [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 252: 123250.
- [59] 黄国家, 陈志刚, 李茂东, 等. 石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性 [J]. 化学学报, 2016, 74(10): 789-99.
- [60] WANG H, LI Y, FEI G, et al. Comparison study on chelated and non-chelated titanate functionalized graphene nanosheets for enhancement of waterborne alkyd anticorrosion coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 150: 105961.
- [61] LIN G, CHANG Y, CHEN Y, et al. Synthesis of a Series of Dual-Functional Chelated Titanate Bonding Agents and Their Application Performances in Composite Solid Propellants [J]. Molecules, 2020, 25(22): 5353.
- [62] PARASKAR P, BARI P, MISHRA S. Influence of amine functionalized graphene oxide on mechanical and thermal properties of epoxy matrix composites [J]. Iranian Polymer Journal, 2020, 29(1): 47-55.
- [63] YANG H, LI F, SHAN C, et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(26): 4632-8.
- [64] LI Y, YANG Z, QIU H, et al. Self-aligned graphene as anticorrosive barrier in waterborne polyurethane composite coatings [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(34): 14139-45.
- [65] MANASOGLU, GIZEM, CELEN, et al. Electrical resistivity and thermal conductivity properties of graphene-coated woven fabrics [J].

- [66] YU Q, WENG P, HAN L, et al. Enhanced thermal conductivity of flexible cotton fabrics coated with reactive MWCNT nanofluid for potential application in thermal conductivity coatings and fire warning [J]. *Cellulose*, 2019, 26(12): 7523-35.
- [67] HEMATH M, MAVINKERE RANGAPPA S, KUSHVAHA V, et al. A comprehensive review on mechanical, electromagnetic radiation shielding, and thermal conductivity of fibers/inorganic fillers reinforced hybrid polymer composites [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(10): 3940-65.
- [68] XU Y, WANG X, HAO Q. A mini review on thermally conductive polymers and polymer-based composites [J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100617.
- [69] WEN Y, CHEN C, YE Y, et al. Advances on Thermally Conductive Epoxy-Based Composites as Electronic Packaging Underfill Materials—A Review [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(52): 2201023.
- [70] LI H, HASSANZADEH AFROUZI H, ZAHRA M M A, et al. A comprehensive investigation of thermal conductivity in of monolayer graphene, helical graphene with different percentages of hydrogen atom: A molecular dynamics approach [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130324.
- [71] 张凤翻. 复合材料用预浸料 [J]. *高科技纤维与应用*, 2000, (04): 29-32.
- [72] OCHI T, OKUBO S, FUKUI K. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber [J]. *Cement & Concrete Composites*, 2007, 29(6): 448-55.
- [73] LAWTON E L. Adhesion improvement of tire cord induced by gas plasma [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 18(5): 1557-74.
- [74] 姚军义, 王玉合, 吴旭华, 等. 国内涤纶工业丝发展现状 [J]. *合成技术及应用*, 2017, 32(02): 26-30.
- [75] 刘全平, 曹其贵, 周立民. 高性能 HMLS 聚酯工业丝及帘布的开发与应用 [J]. *轮胎工业*, 2006, (07): 391-5.
- [76] WENNEKES W B, DATTA R N, NOORDERMEER J W M. Mechanistic Investigations into the Adhesion between RFL-Treated Cords and Rubber. Part II: The Influence of the Vinyl-Pyridine Content of the RFL-Latex [J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 2007, 80(4): 565-79.
- [77] HALE C W, BATEMAN M D. Laminated structure and method for preparing same [Z]. US. 1938
- [78] 崔佳宁. 高性能聚芳酯纤维和橡胶界面粘合性能研究 [D]. 北京化工大学, 2023.
- [79] 王景雷. 片层纳米填料强化 RFL 浸渍体系及其处理帘线与橡胶的界面粘合性能研究 [D]. 北京化工大学, 2020.

- [80] WANG C, CHENG X, HUANG W, et al. A novel one-step eco-friendly dipping system for PA66 fiber/rubber composites with excellent interfacial adhesion and its adhesion mechanism [J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 249: 110513.
- [81] SONG J, WU L, ZHANG Y. Thermal conductivity enhancement of alumina/silicone rubber composites through constructing a thermally conductive 3D framework [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(4): 2139-53.
- [82] DONG H, ZHANG Y. Robust, thermally conductive and damping rubbers with recyclable and self-healable capability [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 175: 107783.
- [83] HE S, LIN Y, CHEN L, et al. Improvement in thermal conductivity and mechanical properties of ethylene-propylene–diene monomer rubber by expanded graphite [J]. *Polymer Composites*, 2017, 38(5): 870-6.
- [84] WU X, LIU H, TANG Z, et al. Scalable fabrication of thermally conductive elastomer/boron nitride nanosheets composites by slurry compounding [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 123: 179-86.
- [85] ZHOU W, WANG W, SHI H, et al. Multiway Softness Polyurethane Elastomeric Composite with Enhanced Thermal Conductivity and Application as Thermal Interface Materials [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(9): 2201701.
- [86] HOU Z, WANG Z, CHEN Q, et al. Effect of disaggregation and activation of sepiolite on interfacial interaction and mechanical properties of natural rubber/sepiolite composites prepared by latex compounding method [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(11): 3493-504.
- [87] FENG C P, BAI L, BAO R-Y, et al. Superior thermal interface materials for thermal management [J]. *Composites Communications*, 2019, 12: 80-5.
- [88] LI J, ZHAO X, WU W, et al. Advanced flexible rGO-BN natural rubber films with high thermal conductivity for improved thermal management capability [J]. *Carbon*, 2020, 162: 46-55.
- [89] SREEHARI H, APARNA A, JAYAN J S, et al. Evaluation of solvent transport and cure characteristics of chlorobutyl rubber graphene oxide nanocomposites [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 49: 1431-5.
- [90] FELIPE F D N, MATHEUS, VITA DAMASCENO J P, HOLAKOEI S, et al. Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT:PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, (21): 126.
- [91] SOONG Y-C, CHIU C-W. Multilayered graphene/boron nitride/thermoplastic polyurethane composite films with high thermal conductivity, stretchability, and washability for adjustable-cooling smart clothes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 611-9.

- [92] XIE Y, XU Y, DU Y, et al. Chelated titanate modified multilayer graphene-butylpyridine latex/polyethylene terephthalate composites with enhanced thermal conductivity [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 143: 110867.
- [93] CHAO Z, JINGRU X, AHMAD M, et al. Facile approach for nanoconfinement of multilayer graphene oxide with polyether polyurethane sponge as biological carrier for the establishment of microalgal-bacterial bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 378: 128997.
- [94] ZHANG Z, GUO Y, HAN F, et al. Multilayer graphene for reducing friction and wear in water-based sand cleaning liquid [J]. *Wear*, 2021, 470-471: 203619.
- [95] ZHANG J, CHEN C, PAN J, et al. Atomistic insights into the separation mechanism of multilayer graphene membranes for water desalination [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(14): 7224-33.
- [96] WANG Y, YANG C, MAI Y-W, et al. Effect of non-covalent functionalisation on thermal and mechanical properties of graphene-polymer nanocomposites [J]. *Carbon*, 2016, 102: 311-8.
- [97] XU X, SHEN Y, YANG P. Building efficient thermal transport at graphene/polypropylene interfaces by non-covalent functionalized graphene [J]. *Physics Letters A*, 2023, 469: 128766.
- [98] YAP P L, TUNG T T, KABIRI S, et al. Polyamine-modified reduced graphene oxide: A new and cost-effective adsorbent for efficient removal of mercury in waters [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 238: 116441.
- [99] YANXIA X, SONGMEI B I, DONGQIANG W, et al. Preparation and dispersion stability of Sb₂O₃/chloroprene latex composite modified with polyvinyl alcohol [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018.
- [100] YU W, SISI L, HAIYAN Y, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26): 15328-45.
- [101] CHAUHAN D S, QURAISHI M A, ANSARI K R, et al. Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105741.
- [102] ČOLOVIĆ B, KISIĆ D, JOKANOVIĆ B, et al. Wetting properties of titanium oxides, oxynitrides and nitrides obtained by DC and pulsed magnetron sputtering and cathodic arc evaporation [J]. *Scienco*, 2019, (2).
- [103] HUSSAIN S M S, MAHBOOB A, KAMAL M S. Poly(Oxyethylene)-Amidoamine Based Gemini Cationic Surfactants for Oilfield Applications: Effect of Hydrophilicity of Spacer Group [J]. *Materials*, 2020, 13(5): 1046.
- [104] ZHU D-Y, FANG X-Y, SUN R-X, et al. Development of degradable pre-formed particle gel (DPPG) as temporary plugging agent for petroleum drilling and production [J]. *Petroleum Science*, 2021, 18(2): 479-94.

- [105] ZHANG Y, HEO Y-J, SON Y-R, et al. Recent advanced thermal interfacial materials: A review of conducting mechanisms and parameters of carbon materials [J]. Carbon, 2019, 142: 445-60.
- [106] ZHANG Y-F, HAN D, ZHAO Y-H, et al. High-performance thermal interface materials consisting of vertically aligned graphene film and polymer [J]. Carbon, 2016, 109: 552-7.
- [107] WEI Z, NI Z, BI K, et al. In-plane lattice thermal conductivities of multilayer graphene films [J]. Carbon, 2011, 49(8): 2653-8.
- [108] XIE Y, XU Y, DU Y, et al. Improving thermal conductivity of butylpyridine latex-based composites by modified single-layer graphene [J]. Polymer Composites, 2025; 46(5): 4255-4269.
- [109] GUPTA B, KUMAR N, PANDA K, et al. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 45030.
- [110] NOH Y J, JOH H-I, YU J, et al. Ultra-high dispersion of graphene in polymer composite via solvent free fabrication and functionalization [J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 9141.
- [111] KIM H S, BAE H S, YU J, et al. Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets [J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 26825.
- [112] PENG Y, CHEN Z, ZHANG R, et al. Oxygen-Containing Functional Groups Regulating the Carbon/Electrolyte Interfacial Properties Toward Enhanced K⁺ Storage [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 192.
- [113] CHO J, LEE H, NAM K-H, et al. Enhanced electrical conductivity of polymer nanocomposite based on edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets [J]. Composites Science and Technology, 2020, 189: 108001.
- [114] B H W A, A Y L, A G F, et al. Comparison study on chelated and non-chelated titanate functionalized graphene nanosheets for enhancement of waterborne alkyd anticorrosion coating - ScienceDirect [J]. Progress in Organic Coatings, 150.
- [115] YU J, CHOI H K, KIM H S, et al. Synergistic effect of hybrid graphene nanoplatelet and multi-walled carbon nanotube fillers on the thermal conductivity of polymer composites and theoretical modeling of the synergistic effect [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 88: 79-85.
- [116] KIM S Y, NOH Y J, YU J. Thermal conductivity of graphene nanoplatelets filled composites fabricated by solvent-free processing for the excellent filler dispersion and a theoretical approach for the composites containing the geometrized fillers [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 69: 219-25.

- [117] YU J, CHA J E, KIM S Y. Thermally conductive composite film filled with highly dispersed graphene nanoplatelets via solvent-free one-step fabrication [J]. Composites Part B Engineering, 2017, 110(FEB.): 171-7.
- [118] JIANZHANG, HUANG, QIANG, et al. A molecular dynamics study of stiffness-dependent thermal conductivity of graphene [J]. Materials Research Express, 2000.
- [119] SONG H, KANG F. Recent Progress on Thermal Conduction of Graphene [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2021: 2101013.
- [120] PYUN K R, KO S H. Graphene as a material for energy generation and control: Recent progress in the control of graphene thermal conductivity by graphene defect engineering [J]. Materials Today Energy, 2019, 12: 431-42.
- [121] WANG J, REN P, CHEN Z, et al. Highly thermally conductive and electrical insulating epoxy-based composites containing oriented ternary carbon/graphene/MgO hybrid network [J]. CERAMICS INTERNATIONAL, 2022, (9): 48.
- [122] 陈鸯飞, 陈智琴, 刘洪波. 酚醛树脂中亚甲基对热降解的影响 [J]. 高分子学报, 2008, (5): 399-404.

攻读学位期间的成果

1、发表的论文

- [1] XIE Y, XU Y, DU Y, et al. Improving thermal conductivity of butylpyridine latex-based composites by modified single-layer graphene [J]. Polymer Composites, 2025; 46(5): 4255-4269.
- [2] XIE Y, XU Y, DU Y, et al. Chelated titanate modified multilayer graphene-butylpyridine latex/polyethylene terephthalate composites with enhanced thermal conductivity [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 143: 110867.

2、申请的专利

- [1] 谢艳霞,徐亚宁,孙文,汪自超,石杰,郭文静,朱星衡,邹梨花.一种可控温度熔断的PET预浸料的制备方法及应用.2024.05.31,中国,ZL202311028992.4(已授权)

3、获得的奖项荣誉

1. 2024 年, 安徽工程大学一等学业奖学金
2. 2024 年, 安徽工程大学第十二届专利发明与创新大赛二等奖
3. 2024 年, 安徽省大学生创新大赛(2024)铜奖
4. 2023 年, 安徽省第九届互联网+创新创业大赛铜奖
5. 2023 年, 安徽工程大学二等学业奖学金

4、参加的项目

1. 横向科研项目,芜湖华烨工业用布有限公司,KH10000348,耐高温浸胶帆布核心技术开发与产业化

致谢

时光飞逝，转眼已在安徽工程大学度过了七个春秋。值此论文完成之际，谨向所有关心、帮助过我的人表达最诚挚的感谢。

首先衷心感谢我的导师谢艳霞老师。感谢您给予我的教诲，一直给予我生活、学习上每一方面的帮助。您严谨的治学态度和学术精神让我钦佩，修改我的学术文章时的认真细致，深深刻印在我脑海中，挥之不去，难以忘怀。经师易遇，人师难遭。您传授给我诸多人生的道理不知不觉流淌到我的心灵深处，我将以您为榜样，踏实做人，潜心做事。

然后感谢三位室友以及各位同学们。你们为我的学习生活增添色彩，这份同窗之情将是我值得留恋的回忆。

感谢课题组的各位师弟、师妹一路相伴，你们是实验室里永远跃动的朝气，愿你们继续带着这份热忱向前，在各自的科研征途和工作道路上闪闪发光。

感谢 3016 的朋友们。从十五岁吱呀作响的铁架床，到如今散落四方的聊天窗，你们存档着我本最真的模样。十年过去，我们依然用着当年的寝室群，下一个十年，愿我们在彼此婚礼上掏出那张泛黄的寝室合照，证明有些情谊从不升级版本，只默默兼容整个人生。

最后，深深感谢我的父母。你们一直是我坚实的后盾，用无私的爱与支持陪伴我走过求学路上的每一个阶段。你们的理解与鼓励，是我不断前进的动力源泉。

愿我们永远记得彼此年轻时的模样，记得那些笨拙却真诚的岁月。前路山高水远，但青春里这份毫无保留的赤诚，永远是我们抵抗世俗的铠甲。