

稿件编号 220174 <http://pmse.scu.edu.cn>

## 干法球磨原位剥离石墨对聚苯乙烯复合材料导热和力学性能的影响

王红莲, 郭英健, 张 阳, 吴 宏, 郭少云

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 四川省橡塑材料复合成型技术工程实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 相较于传统的湿法球磨, 干法球磨剥离石墨(GT)制备石墨纳米片耗时更短, 且无需任何溶剂, 环保低能耗。文中选用与GT具有较强界面相互作用的聚苯乙烯(PS)和氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)为固态分散介质, 原位干法球磨剥离GT得到了石墨纳米片, 通过密炼加工和微型注塑成型制备了PS复合材料。分析了填料在基体中的形态结构和分散状态对PS复合材料导热和力学性能的影响。实验结果表明, 与未球磨GT相比, 石墨纳米片与基体界面相互作用更强, 分散更均匀且呈取向排列, PS复合材料的导热性能提高了27.5%、缺口冲击强度提高了14.9%。

**关键词:** 石墨; 聚苯乙烯; 干法球磨; 导热; 力学性能

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

石墨(GT)是一种二维层状无机填料, 具有较高的热导率, 常被用于改善聚合物的导热性能。但是GT片层之间存在的空隙会造成声子散射, 降低了GT的热导率, 因此将GT剥离成更薄的石墨纳米片, 有助于提高填料的本征导热性能<sup>[1,2]</sup>。石墨纳米片的力化学制备技术有溶剂超声剥离法、球磨法、流体动力学法等<sup>[3]</sup>。其中, 球磨法工艺简单、易于规模化生产, 受到研究者的广泛关注<sup>[4,5]</sup>。球磨法可分为湿法球磨<sup>[4]</sup>和干法球磨<sup>[6]</sup>。湿法球磨产物的晶格缺陷较少, 而干法球磨产物中无定形碳含量较高<sup>[7]</sup>, 因此通常采用湿法球磨来制备石墨纳米片<sup>[5,8]</sup>。但是, 相比于湿法球磨, 干法球磨所需时间更短, 且无需使用任何溶剂, 环保低能耗, 符合可持续发展的要求<sup>[9,10]</sup>。近年来, Leon等<sup>[9,11]</sup>先后采用三聚氰胺及其衍生物作为固态分散介质与GT共同干法球磨, 制备得到了低缺陷的少层石墨烯。Buzaglo等<sup>[12]</sup>将氯化钠和具有不同程度共轭作用的芳香化合物(萘、蒽等)作为固态分散剂与GT共同干法球磨, 制备得到了高产量、无缺陷的少层石墨烯, 研究表明, 固态分散介质与GT产生的界面相互作用能起到保护作用, 吸收球磨产生的冲击力, 减少球磨过程中

无定形碳的产生, 同时还能起到空间阻碍作用, 防止剥离得到的石墨烯再次聚集。

熔融共混具有工艺简单、环保低能耗、生产效率高优势, 是最具潜力的可连续规模化制备聚合物/石墨纳米片复合材料的方法。但是, 石墨纳米片容易因层间的范德华力作用而聚集在一起, 即使在较低填充量下(质量分数2.5%)也难以通过熔融共混的方式将石墨纳米片均匀地分散在聚合物基体中<sup>[13]</sup>, 这就影响到石墨纳米片改善聚合物基体性能的效果。如何通过熔融共混的方式实现较高含量的石墨纳米片(质量分数20%)在聚合物基体中的均匀分散是一个难题。基于此, 本文拟将与GT具有较强界面相互作用的聚苯乙烯(PS)和氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)作为固态分散剂, 采用干法球磨原位剥离GT制备石墨纳米片的同时实现石墨纳米片在聚合物颗粒表面的原位分散, 然后通过密炼加工和微型注塑成型制备了PS复合材料, 研究了石墨纳米片的形态结构和分散状态对PS复合材料导热和力学性能的影响。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0195

收稿日期: 2022-04-19

基金项目: 四川省国际科技创新合作项目(2022YFH0090)

通讯联系人: 吴宏, 主要从事高分子及其共混复合材料的制备与定构加工研究, E-mail: wh@scu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及设备

PS 粉末: 粒径在 50~350  $\mu\text{m}$  之间, 牌号 PG 33, 熔体流动指数 8 g/10 min(200  $^{\circ}\text{C}$ , 5.0 kg), 中国台湾奇美实业股份有限公司; SEBS-g-MAH: 苯乙烯质量分数 30%, 马来酸酐接枝质量分数 1.4%~2.0%, 熔体流动指数 14~28 g/10 min(230  $^{\circ}\text{C}$ , 5.0 kg), 科腾聚合物有限责任公司; 二甲基甲酰胺(DMF): 成都市科龙化工试剂厂; GT: 平均粒径 10~15  $\mu\text{m}$ , 青岛星远石墨乳有限公司。

密炼机: 型号 RM200C, 哈尔滨哈普电气技术有限公司; 球磨机: 全方位行星式球磨机, 南京南大仪表厂; 微型注塑机: 德国赛默飞旗下的哈克 MiniJet 微型注塑机; 缺口制样机: 承德大华试验机有限公司生产的 ZQK-20 自动缺口制样机; 冲击试验机: 承德金和仪器制造有限公司生产的 XJUD 数显式摆锤冲击试验机; 拉伸试验机: SANS 微机控制电子万能试验机, 型号为 CMT4104。

### 1.2 样品制备

将 PS, GT 和 SEBS-g-MAH 放置到 80  $^{\circ}\text{C}$  真空烘箱中干燥 4 h, 以 7:2:1 的质量比混合, 放入行星球磨机中球磨 12 h, 球磨转速为 500 r/min, 球料比为 25/1, 得到 PS 混合物。取适量球磨得到的混合物, 加入到 DMF 溶剂中溶解, 通过抽滤除去溶解后的 PS, 得到球磨后的产物, 最后放入烘箱中烘干待用, 除去聚合物后的球磨产物记为 P-S-20GT-BM。

将上述干法球磨原位剥离 GT 得到的 PS 混合物进行干燥, 利用密炼机在 190  $^{\circ}\text{C}$  熔融共混 10 min, 转速为 60 r/min, 所得共混物记为 PS/20GT-10S-BM。同时, 将纯 PS, PS/SEBS-g-MAH(质量比 PS/SEBS-g-MAH=9/1) 和 PS/GT/SEBS-g-MAH(质量比 PS/GT/SEBS-g-MAH=7/2/1) 分别采用密炼机在 190  $^{\circ}\text{C}$  熔融共混 10 min, 转速为 60 r/min, 制备得到的共混物分别记为 Pure PS, PS/10S 和 PS/20GT-10S。其中, “20GT” 表示共混物中 GT 的质量分数为 20%; “10S” 表示共混物中 SEBS-g-MAH 的质量分数为 10%; “BM” 表示共混物中 GT 经过干法球磨处理。

将密炼共混制备得到的 Pure PS, PS/10S, PS/20GT-10S 和 PS/20GT-10S-BM 共混物干燥后, 采用微型注塑机进行注塑成型, 注塑温度为 220  $^{\circ}\text{C}$ 、注塑压力为 65 MPa, 得到直径 40 mm、厚度 1 mm 的圆片样品, 以及哑铃型的拉伸样条和长条形冲击样条。最后采用缺口制样机将冲击样条铣出 2 mm 深的 V 型

缺口, 放置 24 h。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 热失重分析(TGA):** 采用瑞士梅特勒-托利多公司生产的 TGA/DSC3+/1600 热失重分析仪对纯 GT 和 P-S-20GT-BM 样品进行热失重分析。样品在 50 mL/min 的空气气氛中, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率从 30  $^{\circ}\text{C}$  升温至 1000  $^{\circ}\text{C}$ 。

**1.3.2 拉曼光谱(RS)分析:** 采用英国 Renishaw 公司生产的 inVia Reflex 拉曼光谱仪对纯 GT 和 P-S-20GT-BM 样品进行拉曼光谱分析。测试波长为 532 nm, 波数范围为 100~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.3.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析:** 采用英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪对纯 GT 和 P-S-20GT-BM 样品进行了 X 射线光电子能谱分析。数据采用污染碳 C1s(284.8 eV)校正。

**1.3.4 扫描电子显微镜(SEM)表征:** 将 PS 粉末和球磨后的共混物粉末表面喷金后用扫描电子显微镜观察纯 PS 和共混物的形态。同时, 将微型注塑所制备的圆片样品在液氮中冷冻 8 h 后脆断, 断面经真空镀金处理, 用扫描电子显微镜观察填料在 PS 复合材料中的分散状态。同时对拉伸测试和冲击测试后的样品断面也进行了扫描电子显微镜观察。SEM 测试的加速电压为 5.00 kV。

**1.3.5 导热性能测试:** 采用瑞典 Hot Disk 有限公司生产的 2500-OT 热导率检测器测量圆片状样品的平面热导率, 每组试样测试 2 个, 取其平均值。

**1.3.6 拉伸性能测试:** 将微型注塑所得哑铃型样条放置 24 h, 按照塑料拉伸国标 GB/T1040-92 在室温进行拉伸测试, 拉伸速率设定为 5 mm/min。每组测试样条数目为 5 个, 测试结果取平均值。

**1.3.7 缺口冲击性能测试:** 根据国标 GB/1943-2007 在 XJU-22 冲击试验机上进行缺口冲击实验, 每组样条测试 5 个, 最后取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨纳米片的形态结构表征

碳材料的形态可由热失重分析来表征, 主要参数是燃烧平台热失重一半所对应的温度, 即  $T_{1/2}$ 。一般来讲, 无定形碳的  $T_{1/2}$  温度范围为 550~630  $^{\circ}\text{C}$ , 石墨烯纳米片的  $T_{1/2}$  温度范围为 630~730  $^{\circ}\text{C}$ , GT 的  $T_{1/2}$  值温度范围为 830~1000  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[12]</sup>。碳材料的  $T_{1/2}$  范围与其形态密切相关, 对于 GT 来说, GT 的横向尺寸越小、厚度越薄, 其  $T_{1/2}$  值越小。Fig.1 显示了 GT 球磨前后的热失重曲线(实线)和热失重的一阶微分曲

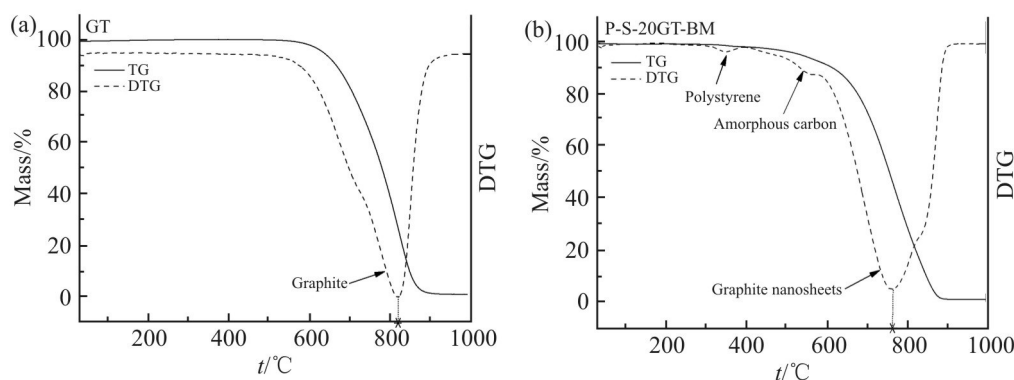


Fig.1 Mass-loss TG curves (solid) and its first derivative (dash) curves with respect to temperature  
(a): GT; (b): P-S-20GT-BM

线(虚线)。如 Fig.1(a)所示,纯 GT 的 TG 出现 1 个台阶,对应 DTG 曲线出现 1 个峰,根据 DTG 峰值对应的温度可以估算出纯 GT 的  $T_{1/2}$  值在 820 °C 左右,另外可以发现,DTG 峰的左边有微弱的峰,这可能是由于纯 GT 中含有少量石墨纳米片或者小尺寸 GT。P-S-20GT-BM 的 TG 曲线出现 3 个阶段,在 DTG 曲线中分别对应 3 个峰,第 1 个峰在 300~400 °C 之间,这是 GT 与聚合物共同球磨的 PS(采用溶剂除去时所残留)热分解所致;第 2 个是 500~600 °C 之间小峰,该温度正处于无定形碳的燃烧温度  $t$  范围,因此很有可能是 GT 在球磨过程中产生的无定形碳;第 3 个峰是 700~800 °C 之间的大峰,根据其峰所对应的温度可以估算出 P-S-20GT-BM 的  $T_{1/2}$  值在 765 °C 左右,该温度接近于石墨烯纳米片的  $T_{1/2}$  温度范围,并远远低于石墨的  $T_{1/2}$  温度范围。说明 GT 与聚合物共同球磨的产物基本上是石墨纳米片。

为了进一步了解 GT 球磨后的形态结构,对 GT 和 P-S-20GT-BM 进行了拉曼光谱分析。拉曼光谱可以表征单层石墨烯、少层石墨烯和 GT,其主要特征峰有与边缘缺陷相关的 D 峰(1345  $\text{cm}^{-1}$ ), G 峰(1350  $\text{cm}^{-1}$ ),与 GT 层数相关的 2D 峰(2700  $\text{cm}^{-1}$ ),以及与少层石墨烯缺陷相关的 D' 峰(1626  $\text{cm}^{-1}$ ); D 峰强度与 G 峰强度之比( $I_D/I_G$ )表示石墨烯或者少层石墨烯的缺陷密度<sup>[9,11]</sup>。D 峰强度与 D' 强度之比( $I_D/I_{D'}$ )表示缺陷类型,边缘缺陷( $I_D/I_{D'} \sim 3.5$ ),空位缺陷( $I_D/I_{D'} \sim 7$ )和  $\text{sp}^3$  缺陷( $I_D/I_{D'} \sim 13$ )。对比拉曼光谱曲线可以看到, P-S-20GT-BM 出现了与边缘缺陷相关的 D 峰,以及与少层石墨烯相关的 D' 峰, P-S-20GT-BM 的  $I_D/I_G$  值为 0.23 左右,这表明 GT 与 PS 和 SEBS-g-MAH 一同球磨后产生了少层石墨烯。

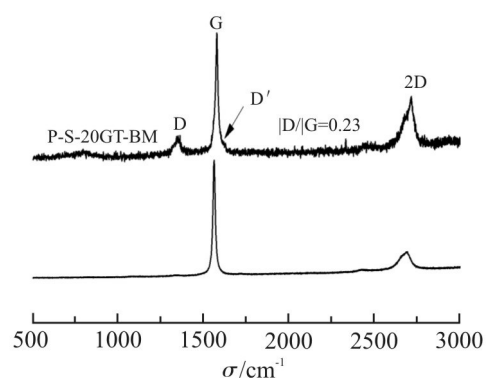


Fig.2 Raman spectra of GT and P-S-20GT-BM

为了探究 GT 在球磨过程中是否引入了其他官能团,对球磨前后的 GT 进行了 XPS 光谱分析,以明确球磨过程对 GT 的官能团化程度。有研究表明,GT 在空气氛围下进行干法球磨,空气中的氮气、氧气、二氧化碳等气体会与被力化学反应激活的碳进行反应,进而在石墨纳米片或者少层石墨烯边缘引入含氧官能团<sup>[6]</sup>。Fig.3(a)是 GT 球磨前后的 XPS 全谱图, Fig.3(b)和 Fig.3(c)分别是 GT 和 P-S-20GT-BM 的 C1s 谱分解图。对比球磨前后 GT 的 XPS 全谱图可以看到, P-S-20GT-BM 的碳氧比比 GT 的碳氧比更低,说明 GT 在球磨过程中会引入少量含氧官能团。从 C1s 谱分解图也可以看出,GT 的 C=C 双键含量相比于 P-S-20GT-BM 略高,而 C—C 或者 C—H 键比 P-S-20GT-BM 更低。这说明,GT 的共轭结构在球磨的过程中会受到破坏,产生 C—C 或者 C—H 键。但是,总的来讲, P-S-20GT-BM 的 C—C 或者 C—H 键含量较低, P-S-20GT-BM 基本保持着本身的共轭结构。

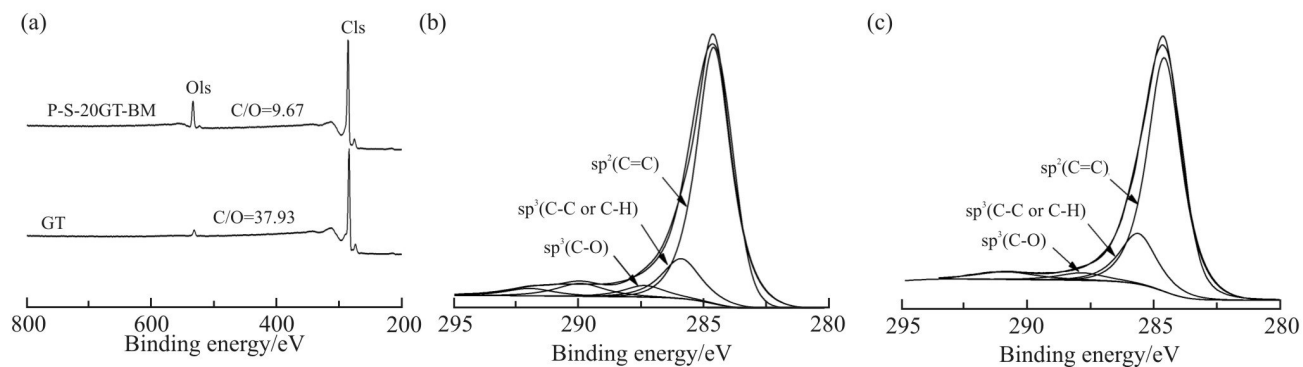


Fig.3 (a) XPS spectra of GT and P-S-GT-BM, and deconvolution of the C 1s peak for (b) GT and (c) P-S-GT-BM

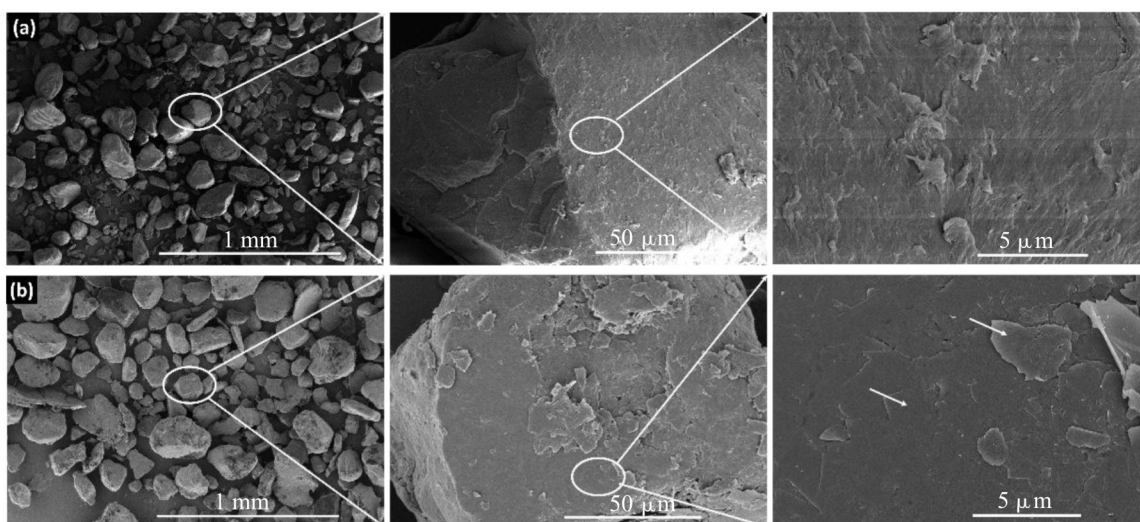


Fig.4 SEM images of (a) PS and (b) P-S-GT-BM powder

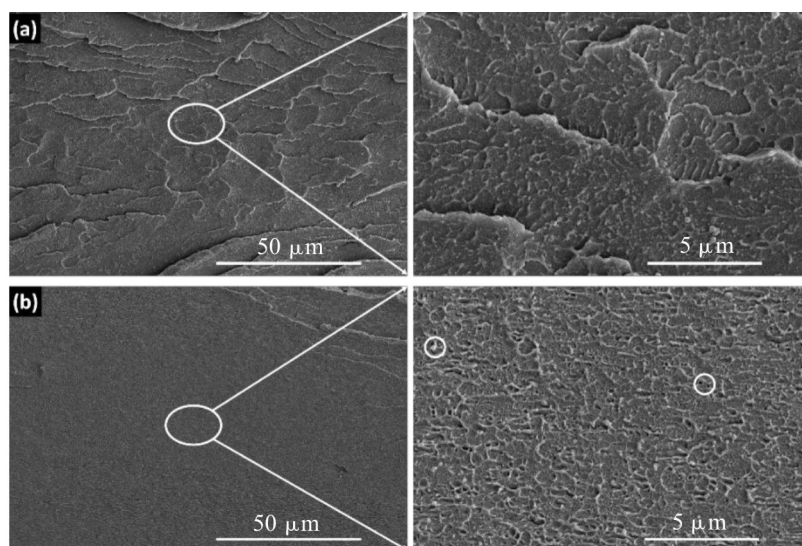


Fig.5 SEM images of the fracture surfaces of (a) pure PS and (b) the PS/10S blends

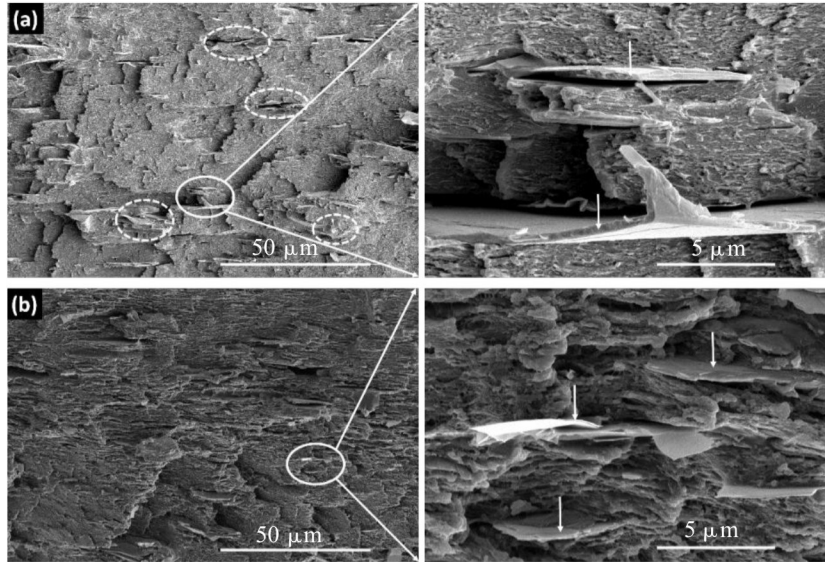


Fig.6 SEM images of the fracture surfaces of the (a)PS/20GT-10S and (b)PS/20GT-10S-BM composites

Fig.4(a)和Fig.4(b)分别是PS粉末和球磨共混物的SEM图像。由SEM图可以看到,PS粉末的粒径在50~350  $\mu\text{m}$ 之间,从Fig.4(a)右边的放大图可以清楚地看到PS表面无附着物。Fig.4(b)是球磨得到的共混物的形貌,与纯PS粉末相比,混合物粉末粒径略大。从右边放大图可以看到,石墨纳米片包覆在PS颗粒表面,进一步放大光滑的表面区域可以看到少层石墨烯嵌在PS表面(图中白色箭头所指),与PS紧密结合。从SEM图可以看到石墨纳米片表面光滑、边缘清晰,没有观察到明显的无定形碳。结合前文表征结果可以得出结论,干法球磨原位剥离GT得到了石墨纳米片,并且包含有少层石墨烯。

## 2.2 干法球磨原位剥离石墨对聚苯乙烯复合材料结构与性能的影响

### 2.2.1 聚苯乙烯复合材料的导热性能: Fig.5(a)和Fig.5(b)分别是纯PS和PS/10S共混物断面的扫描电镜图片。纯PS的断面为连续相结构,然而,PS/10S共混物的断面为海岛结构,弹性体SEBS-g-MAH作为分散相均匀分散在PS基体相中,从右边放大图中可以观察到被拔出的SEBS-g-MAH相以及SEBS-g-MAH相被拔出后留下的空洞(白色圆圈内)。

Fig.6(a)和Fig.6(b)分别是PS/20GT-10S和PS/20GT-10S-BM复合材料断面的扫描电镜图片。从Fig.6(a)可以明显地看到复合材料中有GT聚集在一起(白色虚线椭圆所圈住),说明GT与聚合物直接熔融共混时,GT难以在基体中均匀分散。将PS/20GT-10S复合材料的断面进一步放大可以看到GT的尺寸在10~15  $\mu\text{m}$ 之间,并且GT与共混物基

体的界面存在明显的缝隙。然而,从Fig.6(b)很难看到层状GT存在,将PS/20GT-10S-BM复合材料断面进一步放大可以看到5~10  $\mu\text{m}$ 的石墨纳米片,并且石墨纳米片与基体的界面结合较强,界面处没有出现明显的缝隙。这些结果表明,GT与聚合物一同球磨的过程中,GT受到球磨的剪切作用被剥离成了更薄的石墨纳米片,同时也因受到球磨的冲击作用,横向尺寸有所减小。除此之外,GT与聚合物共同球磨原位剥离GT促进了石墨纳米片在聚合物基体中的均匀分散,石墨纳米片与基体的界面相互作用也更强。

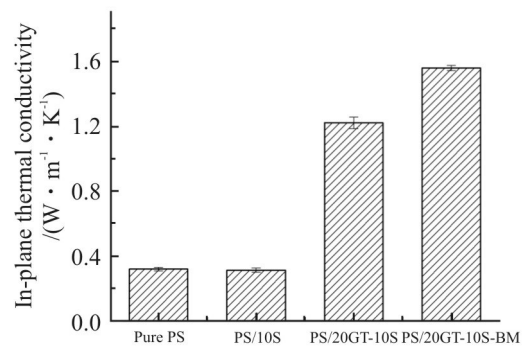


Fig.7 In-plane thermal conductivity of pure PS and PS composites 微型注塑成型制备得到的复合材料的平面热导率如Fig.7所示。首先,可以看到PS/10S共混物的热导率与纯PS几乎一样,这说明SEBS-g-MAH的加入对聚苯乙烯的导热性能没有影响。其次,可以看到添加质量分数20% GT后,PS/10S共混物的导热性能从0.317  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高到1.227  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,热导率提高了287%。而干法球磨球磨原位剥离GT得到的

PS/20GT-10S-BM 复合材料导热性能达到了  $1.565\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 与 PS/10S 共混物相比, 热导率提高了 394%。材料的结构决定其性能, 在微注成型过程中, 聚合物熔体沿着狭缝状浇口充入薄片状模腔中时会沿着充模方向取向, 聚合物中的二维填料也会沿着熔体流动方向取向排列。正如 Fig.6 所示, PS/20GT-10S 复合材料中 GT 和 PS/20GT-10S-BM 复合材料中石墨纳米片均沿着样品表面取向排列, 使得导热填料相互搭接, 形成了导热通路, 因此显著地提高了 PS/10S 共混物的平面热导率。除此之外, 与直接将 GT 熔融共混得到的 PS/20GT-10S 复合材料相比, 球磨原位剥离 GT 得到的 PS/20GT-10S-BM 复合材料的导热性能提高了 27.5%, 这是因为, GT 在球磨过程中被剥离成了更薄石墨纳米片乃至至少层石墨烯, 相比于 GT, 少层石墨烯和石墨纳米片的热导率更高, 并且 GT 被剥离成更薄的石墨纳米片后, 原位分散在 PS 基体中, 与基体结合的界面更多、更强, 填料取向后能形成更多的导热通路, 从而进一步提高 PS 复合材料的导热性能。

**2.2.2 聚苯乙烯复合材料的力学性能: SEBS-g-MAH 作为弹性体, 与 PS 共混能提高 PS 的韧性。PS 及其复合材料的力学性能测量结果如 Fig.8 所示。从 Fig.8(a) 的应力-应变曲线可以看到 PS/10S 共混物发生了明显的屈服, 说明聚苯乙烯发生了从脆性到韧性的转变。与纯 PS 相比, 强度和模量有所降低,**

但韧性大幅度提高, 断裂伸长率和缺口冲击强度分别提高了 88.8% 和 171%。添加质量分数 20% GT 使 PS/10S 共混物的屈服强度略微下降, 但韧性却有所提高, PS/20GT-10S 复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度分别提高了 67.1% 和 16.7%。对于 PS/20GT-10S-BM 复合材料而言, 球磨原位剥离 GT 得到石墨纳米片后, 其强度和韧性均有所提高, 与 PS/20GT-10S 复合材料相比, 缺口冲击强度提高了 14.9%。因此, 干法球磨原位剥离 GT 得到的石墨纳米片, 不仅能提高 PS 共混物的导热性能, 还能进一步提高其韧性。

结合拉伸断面形貌对 PS 及其复合材料拉伸性能的变化进行解释。将纯 PS 和 PS/10S 共混物的拉伸断面相对比, 可以看到 PS 的拉伸断面有拉伸成片的现象, 但没有出现明显的拉丝, 这与 PS 的应力-应变曲线相吻合, PS 出现了屈服, 但还没有出现细颈时就发生了脆性断裂。而 PS/10S 共混物的拉伸断面出现了明显的拉丝现象, 发生了塑形形变, 这与其应力-应变曲线相符合, PS/10S 共混物产生强迫高弹形变吸收了大量能量。当 PS/10S 共混物中添加 20% GT 后, PS 复合材料的强度有轻微降低, 但断裂伸长率却进一步提高。PS/20GT-10S 复合材料的拉伸断面如图 9(c) 所示, 可以观察到断面含有 GT 被拔出后留下的空穴, 以及表面粘有聚合物的 GT。在拉伸断裂过程中, 在 GT 与基体的界面处发

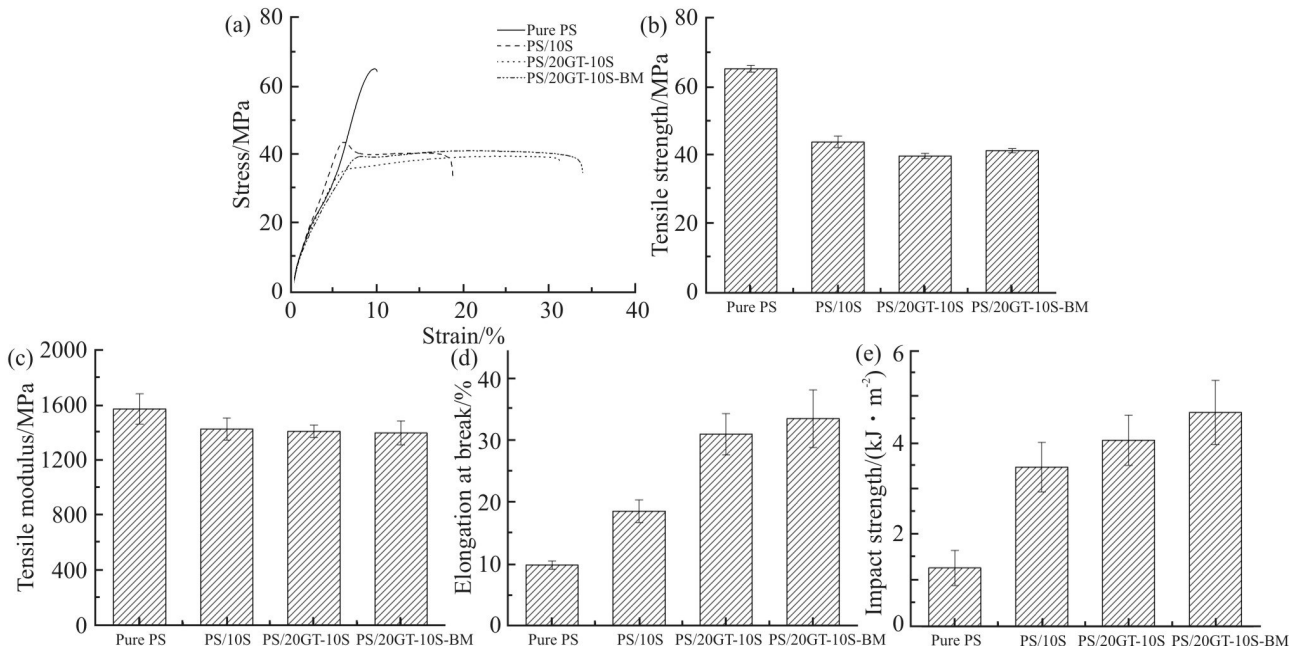


Fig.8 (a) Stress-strain curves, (b) tensile strength, (c) tensile modulus, (d) elongation at break and (e) impact strength of pure PS and PS composites

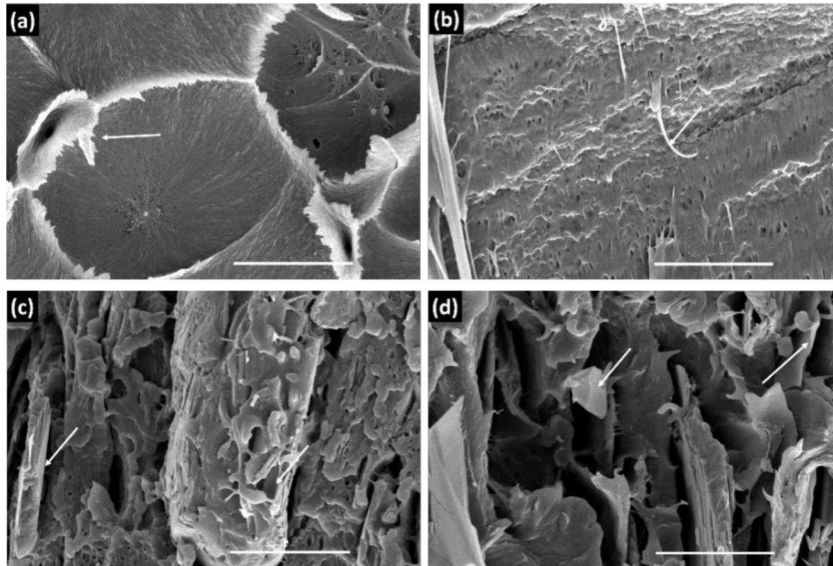


Fig.9 SEM images of tensile fracture surface of (a) pure PS, (b) PS/10S, (c) PS/20GT-10S and (d) PS/20GT-10S-BM

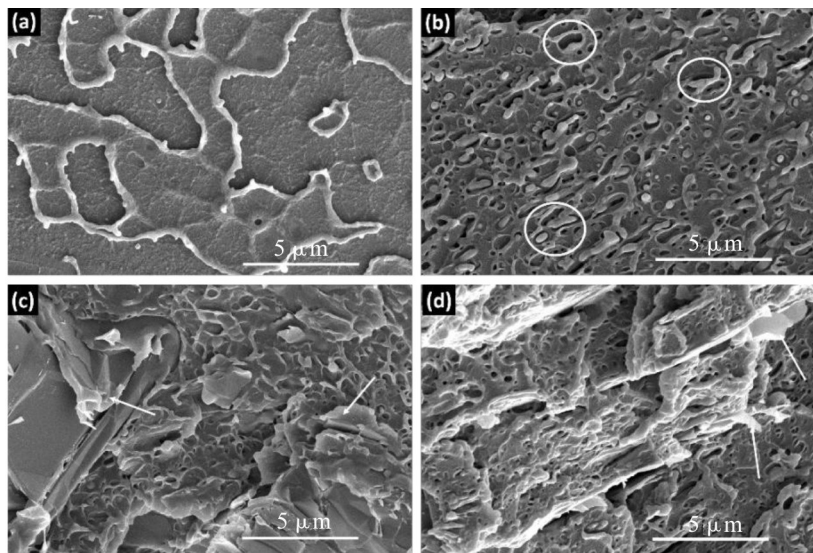


Fig.10 SEM images of the fracture surfaces after the notched Izod impact test for (a) pure PS, (b) PS/10S, (c) PS/20GT-10S and (d) PS/20GT-10S-BM

生界面脱粘,而且在外界拉伸力的作用下,GT片层被破坏和拔出,界面脱粘能够吸收大量的断裂破坏能量,因此复合材料的断裂韧性得到进一步提高<sup>[4]</sup>,但微裂缝的扩展重叠也加速了材料的破坏。当GT被剥离成更薄的石墨纳米片之后,PS/20GT-10S-BM复合材料的强度和断裂韧性得到提高,从Fig.9(d)可以看到,石墨纳米片的界面处发生界面脱粘,而且在外界拉伸力的作用下,石墨纳米片被拔出,在石墨纳米片周围形成了明显的微裂缝(图中白色箭头所指)。界面脱粘和微裂缝的形成能够吸收大量的断裂破坏能量,但GT聚集在一起会形成结构缺陷,而原位剥离GT得到的石墨纳米片厚度更薄,在基

体中均匀分散,与基体形成的界面更多,且具有较强的界面相互作用,有利于应力的传递。因此,PS/20GT-10S-BM复合材料的强度和断裂韧性相较于PS/20GT-10S复合材料更高。

纯PS的缺口冲击断面平整光滑,无塑性变形发生,为典型的脆性断裂。而PS/10S共混物的缺口冲击断面较粗糙,可以明显地看到被拔出的SEBS-g-MAH相以及SEBS-g-MAH相被拔出后留下的空洞(白色圆圈内),即“界面空洞化”,界面空洞化属于“黏合破坏”,PS/10S共混物受到冲击时,界面空洞化可阻止基体内部裂纹的产生,同时可使基体变形时所受的约束减小,使之易于发生强迫高弹形变,吸收

大量能量,使材料的抗冲击性能大幅度提高<sup>[15]</sup>。当二元共混物中加入无机填料形成三元复合材料时,复合材料的韧性与填料的结构形态及界面结合作用有关。PS/20GT-10S复合材料的缺口冲击断面如图10(c)所示,大量的GT被拔出,GT被拔出的过程中耗散了部分冲击能力,使得材料的冲击性能得到提高。当GT被剥离成更薄的石墨纳米片和少层石墨烯的时候,PS/20GT-10S-BM复合材料的抗冲击性能得到进一步提高。从Fig.10(d)可以看到,部分石墨纳米片被拔出,并且大部分石墨纳米片被聚合物基体包裹住,周围出现明显的应力发白现象,说明石墨纳米片作为应力集中点诱发了大量银纹并阻止了银纹的发展,耗散掉了冲击能量,使得复合材料的冲击性能明显提高。球磨原位剥离GT得到的石墨纳米片与纯GT相比厚度更薄,在基体中均匀分散,与基体形成的界面更多,且与基体的界面结合作用更强,有利于力的传递,能耗散掉更多的能量,从而进一步提高了PS/10S共混物的抗冲击性能。

### 3 结论

(1)采用干法球磨原位剥离GT得到了石墨纳米片,并且伴随有少量少层石墨烯产生,剥离得到的石墨纳米片包裹在聚合物颗粒表面,实现了原位分散。

(2)干法球磨原位剥离GT制备的PS/石墨纳米片复合材料的平面热导率达到了 $1.565 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,与直接填充GT的PS/GT复合材料相比,导热性能提高了27.5%。

(3)干法球磨原位剥离GT进一步改善了PS复合材料的抗冲击性能,与直接填充GT的PS/GT复合材料相比,PS/石墨纳米片复合材料的缺口冲击强度提高了14.9%。

本文将聚合物(PS和SEBS-g-MAH)与GT共同干法球磨,在石墨纳米片原位分散在聚合物颗粒表面的基础上,通过熔融共混的加工方式实现了较高含量(质量分数20%)石墨纳米片在聚合物基体中的均匀分散,最终制备得到了兼具优异热导率和韧性的PS复合材料,为大规模工业化生产制备高导热聚合物/石墨纳米片复合材料提供了新思路。

#### 参考文献:

[1] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, *et al.* Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management

applications in nanoelectronic circuits[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92: 151911.

[2] Fugallo G, Cepellotti A, Paulatto L, *et al.* Thermal conductivity of graphene and graphite: collective excitations and mean free paths [J]. Nano Letters, 2014, 14: 6109-6114.

[3] Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 11700-11715.

[4] Liu G, Komatsu N. Efficient and scalable production of 2D material dispersions using hexahydroxytriphenylene as a versatile exfoliant and dispersant[J]. ChemPhysChem, 2016, 17: 1557-1567.

[5] Deng S, Qi X D, Zhu Y L, *et al.* A facile way to large-scale production of few-layered graphene via planetary ball mill[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34: 1270-1280.

[6] Burk L, Gliem M, Muelhaupt R. Mechanochemical routes to functionalized graphene nanofillers tuned for lightweight carbon/hydrocarbon composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304: 1800496.

[7] Orimo S, Majer G, Fukunaga T, *et al.* Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite[J]. Applied Physics Letters, 1999, 75: 3093-3095.

[8] Zhao W, Fang M, Wu F, *et al.* Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20: 5817-5819.

[9] Leon V, Rodriguez A M, Prieto P, *et al.* Exfoliation of graphite with triazine derivatives under ball-milling conditions: preparation of few-layer graphene via selective noncovalent interactions[J]. ACS Nano, 2014, 8: 563-571.

[10] Beckert F, Trenkle S, Thomann R, *et al.* Mechanochemical route to functionalized graphene and carbon nanofillers for graphene/SBR nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299: 1513-1520.

[11] Leon V, Quintana M, Antonia Herrero M, *et al.* Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 10936-10938.

[12] Buzaglo M, Bar I P, Varenik M, *et al.* Graphite-to-graphene: total conversion[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1603528.

[13] Rosehr A, Griebel D, Luinstra G A. Graphite nanosheets - polypropylene composites from in toluene delaminated graphite using atactic polypropylene as dispersant[J]. Composites Sci Technol, 2018, 156: 28-38.

[14] Wang J, Jin X, Zhang X, *et al.* Achieving high-performance poly(styrene-*b*-ethylene-*r*-anbutylene-*b*-styrene) nanocomposites with tannic acid functionalized graphene oxide[J]. Composites Science and Technology, 2018, 158: 137-146.

[15] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.



---

## Effects of In Situ Exfoliation of Graphite via Dry Ball Milling on Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Polystyrene Composites

Honglian Wang, Yingjian Guo, Yang Zhang, Hong Wu, Shaoyun Guo

*(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Laboratory of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China)*

**ABSTRACT:** Compared with traditional wet ball milling, exfoliation of graphite (GT) via dry ball milling takes less time to prepare graphite nanosheets, does not require any solvent, and is environmentally friendly and low energy consumption. In this paper, graphite nanosheets was obtained via in situ peeling of graphite in the presence of solid diluents, polystyrene (PS) and maleic anhydride-g-(styrene-ethylene-butadiene-styrene) (SEBS-g-MAH). The solid diluents (PS and SEBS-g-MAH) can form strong interfacial interactions with the GT surface. Then, PS composites were prepared by melt blending and micro-injection, and the effects of the morphological structure and dispersion state of fillers in the matrix on the thermal conductivity and mechanical properties of PS composites were analyzed. Compared with non-ball milled GT, the graphite nanosheets have stronger interfacial interactions with the matrix and are more uniformly dispersed in the PS matrix with oriented arrangement, the thermal conductivity of PS composites is increased by 27.5%, and the notched impact strength is increased by 14.9%.

**Keywords:** graphite; polystyrene; dry ball milling; thermal conductivity; mechanical properties