http://pmse.scu.edu.cn

非共价改性石墨烯的制备及环氧树脂复合材料导热性能

董育民，姜昀良，熊 勇，周建萍，胡智为，梁红波
（南昌航空大学 材料科学与工程学院，江西 南昌 330063）

摘要：采用非共价键表面修饰制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)改性的石墨烯(GR@PVP)，通过共混方式将其作为填料与环氧树脂(EP)复合得到了不同填充量的EP/GR复合材料。红外光谱和热重分析结果表明，聚乙烯吡咯烷酮成功接枝到石墨烯表面。动态力学热分析和热性能测试结果表明，EP/GR@PVP复合材料的储能模量、玻璃化转变温度和损耗因子峰高度均比EP/GR复合材料有所降低，表明聚乙烯吡咯烷酮增强了环氧树脂复合材料的柔韧性。采用扫描电子显微镜观察复合材料断面形貌，GR@PVP在环氧树脂中分散均匀，且与基体相容性好。当填料质量分数为2.0%时，EP/GR@PVP复合材料的热导率比纯EP和EP/GR复合材料分别提高了205.3%和52.6%，25 ℃EP复合材料的表观黏度为13.29 Pa·s，符合电子封装材料对复合材料加工黏度的需求(＜20 Pa·s)。其研究为进一步制备高导热、低黏度的电子封装材料提供了一种简便的方法。

关键词：石墨烯；环氧树脂；聚乙烯吡咯烷酮；复合材料；导热
中图分类号：TN43 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)03-0143-10

随着科技的快速发展和5G技术的应用推动了电子设备向小型化和微型化快速更新迭代，由此带来急剧增加的散热需求共同促使电子封装材料的高速发展。环氧树脂由于能够保证电子器件长时间工作的可靠性和依旧良好的力学性能，因此在电子封装过程中得到了广泛应用[1]。然而，环氧树脂的导热系数仅为0.2 W/(m·K)左右，其低导热系数阻碍了其进一步应用[2]。近年来，为提高环氧树脂的导热性能，通常采用高导热填料来填充环氧树脂，如陶瓷[3]、金属[4]和碳材料[5]。在众多的填料中，石墨烯的导热系数高达2000 W/(m·K)且具有较大的比表面积常被应用于制备导热复合材料[6]。Conrado等[7]通过冷冻干燥的方法制备了石墨烯纳米片，将其与环氧树脂复合，复合材料的导热系数达到了0.55 W/(m·K)，是纯环氧树脂导热系数的2倍。Yu等[8]利用高温热剥离的方式得到了石墨烯纳米片导热填料，当填料的体积分数为25%时，环氧树脂/石墨烯复合材料的导热系数达到6.44 W/(m·K)。Li等[9]采用多层石墨烯制备了环氧树脂基复合材料，在石墨烯垂直方向复合材料的导热系数达到了33.53 W/(m·K)。值得注意的是，石墨烯和环氧树脂浸润性较差导致其在环氧树脂中难以均匀分散。近年来，常用表面修饰改性石墨烯从而促进其在聚合物基体中的分散性[10]。Yang等[11]采用溶液混合的方法获得了聚多巴胺包裹的石墨烯，并制备了聚氨酯纳米复合材料。结果表明，聚多巴胺包裹的石墨烯不仅能促进石墨片层在聚氨酯基体中的分散，还能将外界应力传递到填料，以此提高复合材料拉伸强度与动态力学性能。因此，表面修饰不仅能够成功解决石墨烯填料在聚合物基体中的分散性问题，还能增强填料和树脂之间的界面作用，有效提升复合材料的导热性能[12]。

采用非共价方式在石墨烯表面引入有机物，能够简便高效地改性石墨烯，已成为改善其复合材料导热性能的新途径。本文采用静电吸附的非共价改

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0052
收稿日期：2023-05-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52163004）
通讯联系人：姜昀良，主要从事聚合物基复合材料研究，E-mail: jiangyunliang@nchu.edu.cn

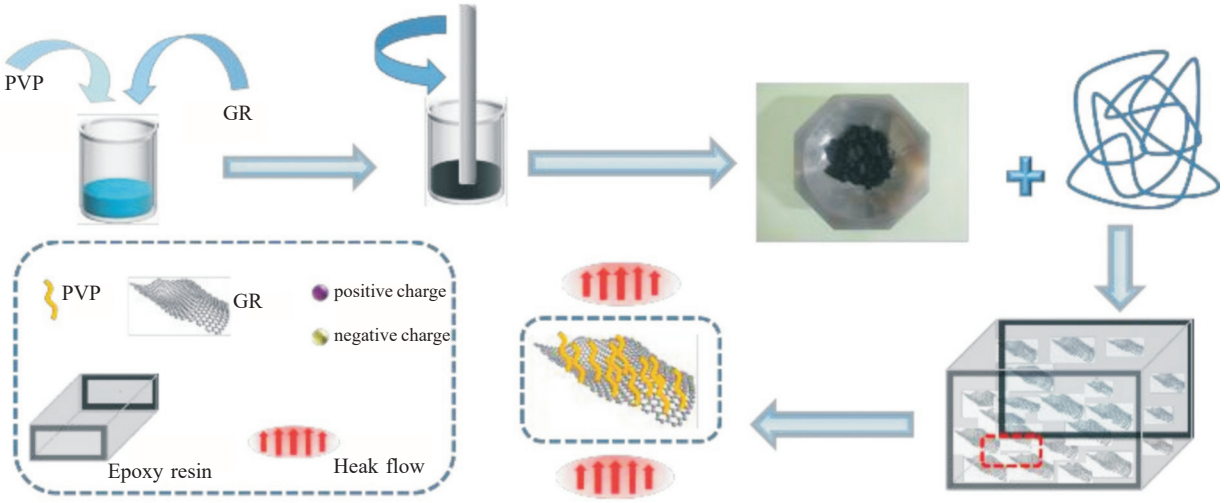


Fig. 1 Schematic illustration of the fabricating of EP/GR@PVP composite

性实现了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆石墨烯导热填料及质量分数为0.4%,0.8%,1.2%,1.6%和2.0%的环氧树脂复合材料的快速制备。通过与未改性环氧树脂/石墨烯复合材料的流变特性、导热性能、复合材料断面形貌以及热力学性能对比分析表明,发现PVP分子链段能增加石墨烯的表面活性,改善石墨烯在环氧树脂基体中的分散性,从而在复合材料内部建立完整的导热网络。同时,PVP分子链段还能增强石墨烯与基体间的界面作用,减缓热传导载体-声子的界面散射,从而进一步增强复合材料的导热性能。另一方面,石墨烯填料在基体中良好的分散性和界面作用,有利于填料在剪切力作用下快速取向,以保持复合材料较低的加工黏度,从而满足电子封装领域对封装材料高流动性的要求。本文为高效制备兼具高导热与低黏度的环氧树脂基电子封装材料提供了新方法。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

PVP:M_n=5.8×10^4,分析纯(98%),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;石墨烯(GR):比表面积约90 m^2/g,由常州第六元素材料科技股份有限公司提供;双酚A型E-51环氧树脂(EP):环氧值为0.51,密度为1170 kg/m^3,纯度大于95 %,由江阴万千化学品有限公司提供;固化剂2-乙基-4-甲基咪唑:由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。

1.2 改性石墨烯的制备

首先,将2 g GR和10 g PVP混合,加入200 mL无水乙醇并超声搅拌30 min。过滤样品并将其放入真空烘箱中,60 ℃干燥48 h。

1.3 EP/GR@PVP复合材料的制备

将GR@PVP分别以0.4%,0.8%,1.2%,1.6%,2.0%的质量分数与环氧树脂、固化剂(固化剂的用量是环氧树脂质量的5%)进行混合。并使用公转自传搅拌器混合均匀。将混合树脂倒入不锈钢模具中(模具首先在60 ℃预热),并在60 ℃放置2 h,然后将温度提高到160 ℃固化6 h,随后冷却和脱模,获得EP/GR@PVP复合材料样品,如Fig.1所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 GR@PVP的结构表征:改性前后材料的红外光谱(FT-IR)使用Bruker VERTEX 70(德国Bruker公司)进行分析,扫描范围为400~4500 cm^{-1},分辨率为2 cm^{-1},扫描次数为16次。将样品置于载玻片上,采用德国Bruker公司的FRA 106/S傅里叶变换拉曼光谱仪进行分析。用接触角计(OCA20)测试样品的接触角(东莞科众精密仪器有限公司)。GR和GR@PVP的ζ电位使用ZetaPALS Zeta电位分析仪(德国Bruker公司)对溶液进行分析。

1.4.2 热性能分析:DSC分析使用美国TA公司生产的DSC Q200完成。测试采用氮气氛围,测试温度为室温~180 ℃,设定升温/降温速率为10 ℃/min。

1.4.3 热失重分析:采用德国耐驰公司的TGA209F3

型热失重分析仪(TG)分别对GR和GR@PVP进行热失重分析。升温速率为10 ℃/min,且在30 mL/min流量的氮气氛围下进行。

1.4.4 EP/GR和EP/GR@PVP复合材料的断面形貌表征:采用美国FEI公司的Nova Nano SEM450场发射扫描电子显微镜分别观察复合材料的断面形貌。测试前对样品表面进行喷金处理,加速电压为15 kV。

1.4.5 复合材料的导热性能测试:根据ASTM-D5470-17标准,通过德国NETZSCH公司的激光导热仪(LFA467),使用激光闪光法进行测量。测试的温度为25 ℃,每个样品取5个点。

1.4.6 复合材料的红外热成像分析:使用上海热像科技股份有限公司的红外热成像仪(FOTRIC 325pro)进行分析。将导热复合材料制成的样片,放置于保持100 ℃恒温的加热台上,拍摄复合材料在升温和散热过程中表面温度随时间的变化。

1.4.7 表观黏度测试:流变试验在旋转模式下的ViscotesterTM iQ Air系统上进行(德国HAAKE公司)。所使用的恒定应力保持在1.0%,恒定频率为1 Hz,控制样品测试温度为30 ℃,测量剪切速率范围为1~800 s^{-1}。

1.4.8 动态力学热分析:采用DMA Q800动态力学分析仪(DMA,美国TA公司),按照单悬臂模式测定环氧树脂及其复合材料的动态力学性能。测试温度范围为室温~200 ℃,测试频率1 Hz,升温速率为3 ℃/min,样条尺寸为60 mm×10 mm×4 mm。

1.4.9 有效介质理论(EMT):根据修正的Maxwell-Garnett近似有效介质(MG-EMA)[13],所得EP/GR复合材料的R_b值可以用方程式(1)表示

$$K_c = K_m \frac{3+f[2\beta_{11}(1-L_{11})+\beta_{33}(1-L_{33})]}{3-f[2\beta_{11}L_{11}+\beta_{33}L_{33}]} \quad (1)$$

式中: $\beta_{ii} = \frac{K_{ii}^c - K_m}{K_m - L_{ii}(K_{ii}^c - K_m)}$, $K_{ii}^c = \frac{K_f}{1+\frac{\gamma L_{ii} K_f}{K_m}}$, $\alpha = \frac{R_b K_m}{a_3}$;$K_c$,$K_f$和$K_m$——复合材料、填料和基体的热导率;$\alpha_1$,$\alpha_3$——片层的平均横向和厚度尺寸;几何因子$L_{ii}$——填料的纵横比,可使用式(2)计算

$$L_{ii} = 1 - 2L_{11} \quad (2)$$

式中: $L_{11} = \frac{p^2}{2(p^2-1)} + \frac{p}{2(1-p^2)^{3/2}}\cos^{-1} p$ $\gamma = (1+2p)\alpha$, $p=\alpha_3/\alpha_1$。在这项工作中,使用GR的理论热导率(K_f=2000 W/(m·K))和基体的实测热导率(K_m=0.19 W/(m·K))来获得拟合的K_c,以计算界面热阻(R_b)。α_3和α_1取为5×10^{-9} m和5×10^{-7} m。

2 结果与讨论

2.1 GR和GR@PVP的表征

从Fig.2(a)的GR和GR@PVP红外光谱比较分析可以看出,C=O和C=N的特征峰出现在1290 cm^{-1}和1680 cm^{-1}处,证明了PVP成功修饰在GR的表面。从热失重曲线观察到改性石墨烯和未改性石墨烯之间存在显著质量损失,比原始石墨烯的质量减少了33%,这证明改性石墨烯的成功制备。Fig.2(d)为GR和GR@PVP的拉曼光谱,图中所显示的石墨烯材料在拉曼光谱中主要的1580 cm^{-1}处G峰和1350 cm^{-1}处D峰,代表了sp^2基团边缘的晶格无序和石墨烯晶格的平面拉伸所形成的2个特征峰[14]。从图中可以看到,在1350 cm^{-1}处D峰的增强表明PVP官能化的GR片并无缺陷[15]。

Tab. 1 Zeta potential of GR, PVP and GR@PVP　mV

Sample cycle	GR	PVP	GR@PVP
1	-12.24	20.59	-31.08
2	-11.83	23.60	-27.29
3	-12.18	15.63	-31.93
Average	-12.09	19.94	-30.10

Fig.2(c)显示了GR改性前后的ζ电位。从图中可以看到,GR的电位有明显的增加幅度。ζ电位可以表征分散体中带电粒子之间的相互排斥程度,其中ζ电位的绝对值越高,表明分散体的聚集程度越低,分散体越稳定,从Fig.2(f)的实物图也得到了证实,GR分散液24 h后出现了明显的沉降。然而PVP改性的GR分散液展现出优异的分散性[16]。Tab.1是ζ电位的3次测试结果,从表中可以看到更能准确描述填料ζ电位的数值。Fig.2(e)是GR和GR@PVP的接触角测试,从图中可以看到,在水滴落在未改性的GR表面时,液滴能够在30 s内依旧保持滴落时的形状,通过PVP改性后GR的接触角变小且无法保持水滴形状,证实了GR通过PVP非共价改性由疏水性转变为了亲水性物质。因此,上述测试结果进一步证

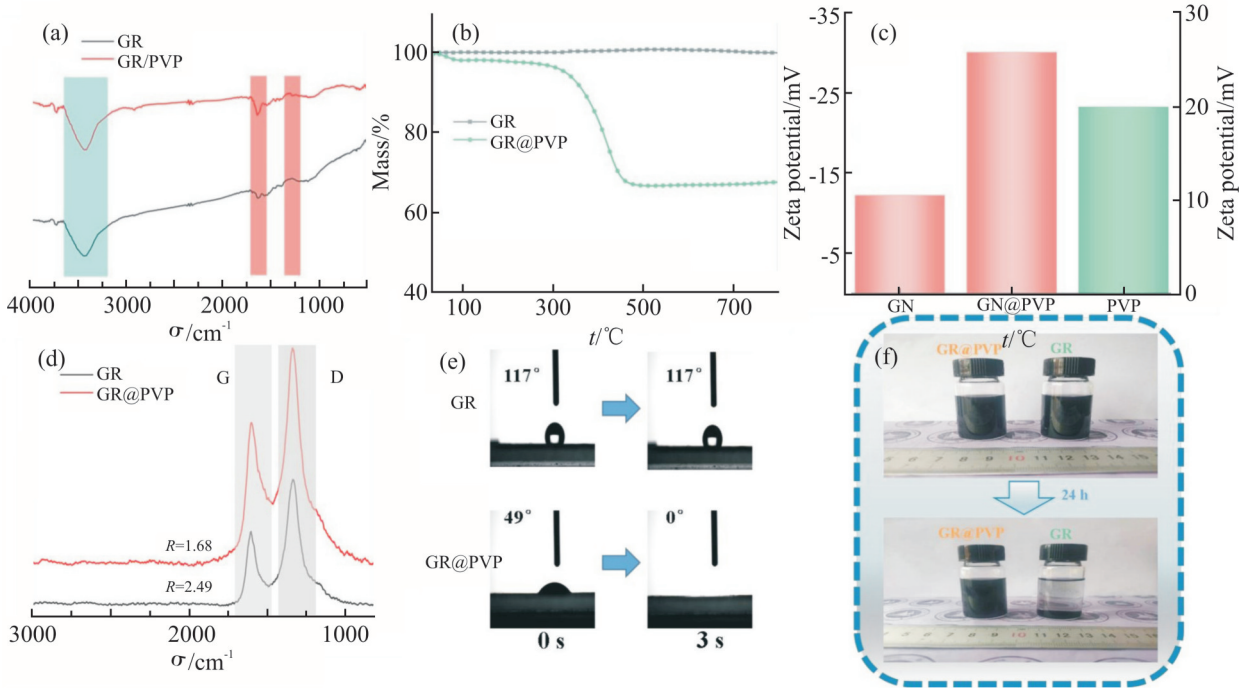


Fig. 2 (a) FT-IR spectra of graphene and GR@PVP; (b) TG curves of GR and GR@PVP; (c) zeta-potentials figure of GR, GR@PVP and PVP; (d) Raman shift patterns of GR and GR@PVP; (e) contact tangle images of GR and GR@PVP; (f) dispersion image of GR dispersion and GR@PVP dispersion in ethanol

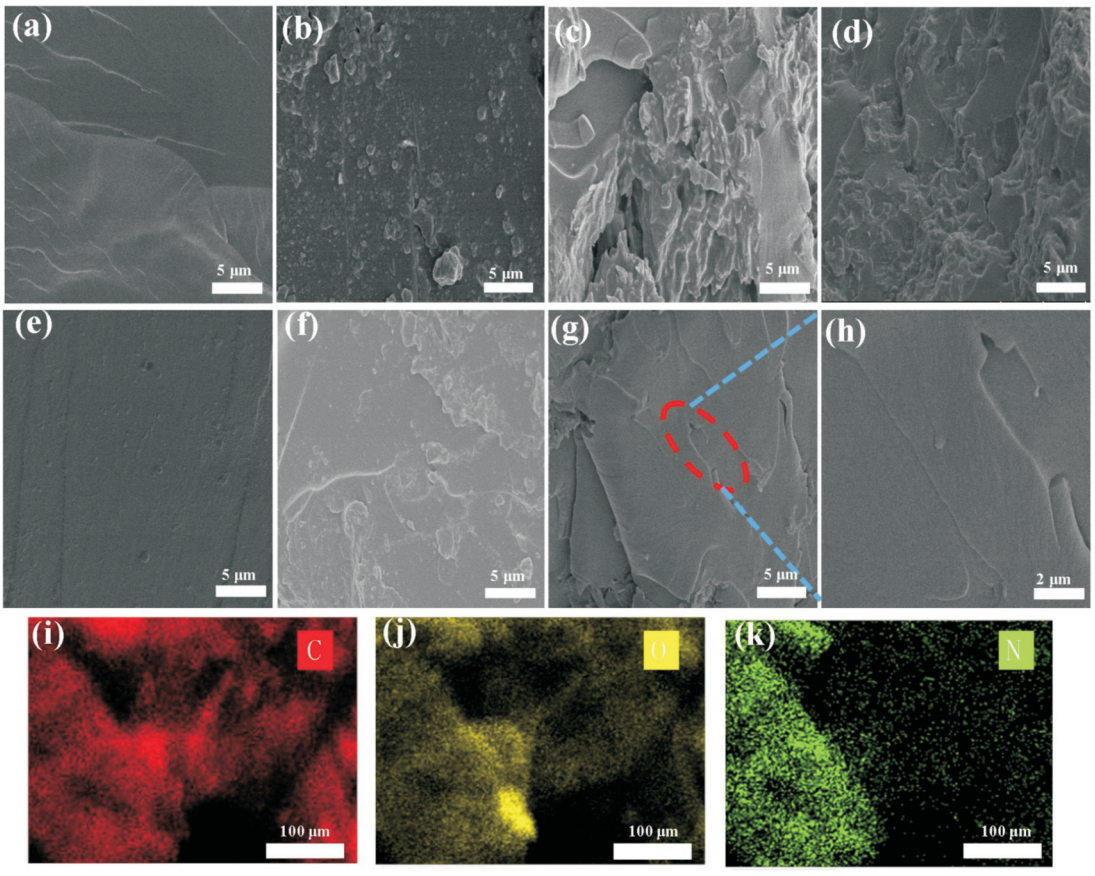


Fig. 3 SEM images of (a) pure epoxy image, (b~d) EP/GR composites from at the graphene mass fraction of 0.4%, 1.2%and 2.0%, (e~g) EP/GR@PVP composites from at the graphene mass fraction of 0.4%, 1.2% and 2.0%, (h) local amplification of (g); (i~k) EDS mappings of EP/GR@PVP

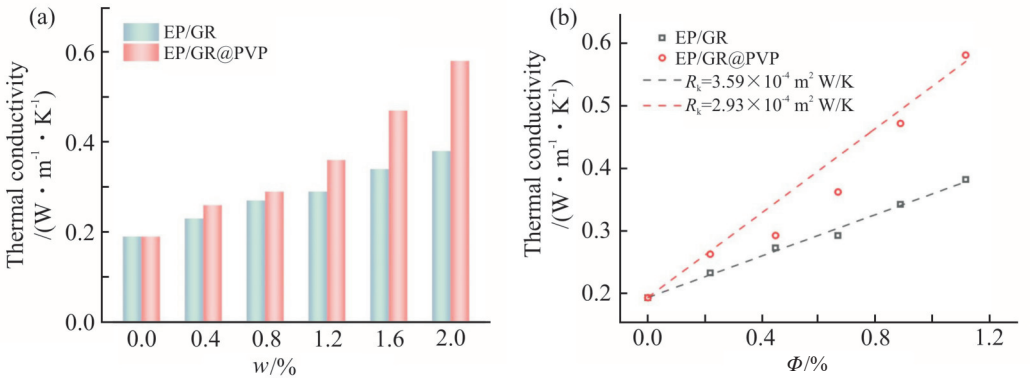


Fig. 4 (a) Thermal conductivity of EP/GR and EP/GR@PVP composites; (b) interfacial thermal resistance (R_k) of EP/GR and EP/GR@PVP composites

实了GR@PVP的改性成功。

2.2　环氧树脂复合材料的断面形貌

利用SEM对纯EP、EP/GR复合材料和EP/GR@PVP复合材料的断面形貌进行了观察(以石墨烯的质量分数分别为0.4%,1.2%和2.0%环氧树脂复合材料为例),结果如Fig.3所示。Fig.3(a)是纯环氧树脂试样,可以看到断面为光滑脆性断裂。Fig.3(b~d)是EP/GR的断面,从图中可以看到,当GR的质量分数为0.4%时,断面处的形貌开始变得粗糙,但此时因为填充量较少其分布较为分散。随着填充量的增加,从断面整体形貌来看,GR因为范德华力的作用而出现堆叠和团聚现象,表明GR在基体中的分散性较差,断面处出现凹凸不平的沟壑,表明GR与环氧树脂基体的界面相容性较差。相反,Fig.3(e~g)是EP/GR@PVP复合材料的断面,与Fig.3(d)所示相比,Fig.3(e)中填料与基体之间的断裂表面平整且紧密,这是由于环氧树脂和GR的PVP层氢键作用力的影响,使得GR能很好地嵌入聚合物基体中[17]。从Fig.3(g)中可以看到,断面出现韧窝,呈现明显的韧性断裂特征。随着填充量的增加,断面变得越粗糙,且断面的韧性断裂区域越多。此外,还可以从图中看出,随着填充量的增加,GR在环氧树脂基体中的分散性良好,没有观察到明显的团聚现象,证明PVP修饰作用明显改善了GR在环氧树脂基体中分散性。Fig.3(i~k)为EDS元素分析,从图中可以看到复合材料中C,N,O元素的均匀分布。根据这些结果,可以得出GR@PVP在环氧树脂基体中拥有良好分散性。

2.3　环氧树脂复合材料的导热性能

GR和GR@PVP填充环氧树脂的复合材料的导热系数通过激光法进行测量。Fig.4(a)为纯环氧树脂和复合材料的导热系数。从图中可以看到,纯环氧树脂的热导率为0.19 W/(m·K)。随着填料填充量的增加,复合材料的导热系数逐步增加。当填料质量分数从0.4%增加到2.0%时,EP/GR复合材料的导热系数相应地从0.23 W/(m·K)增加到0.38 W/(m·K)。EP/GR@PVP复合材料的导热系数也相应地从0.26 W/(m·K)增加到0.58 W/(m·K)。相比较之下,质量分数为2.0%时,EP/GR@PVP复合材料导热系数较EP/GR复合材料提高了52.6%,较纯环氧树脂提高了205.3%。因此,在相同的填料填充量下,EP/GR@PVP复合材料导热系数高于EP/GR复合材料,主要取决于填料在环氧树脂中的分散情况和环氧树脂与填料之间的界面相互作用。当填料与环氧树脂基体拥有良好的界面相互作用且分散均匀,能够搭接形成导热网络,其填料和树脂之间的界面热阻将减小,从而增强复合材料的导热性能。因此,为了进一步研究界面相互作用,通过有效介质理论进行了界面热阻研究[13],得到了如Fig.4(b)所示。从图中可以看到,EP/GR@PVP复合材料显示出较低的界面热阻值,所以得出结论,GR@PVP极大地有助于在环氧树脂中形成良好的导热网络,提高复合材料的导热系数。

2.4　环氧树脂复合材料的导热应用

为了更加直观地显示EP/GR和EP/GR@PVP复合材料在热管理中的应用,采用了红外热成像仪对复合材料的表面温度进行了测试。Fig.5(a,b)分别是复合材料中不同填充量时的时间-温度曲线,随着时间的延长,复合材料表面温度上升或降低。如Fig.5

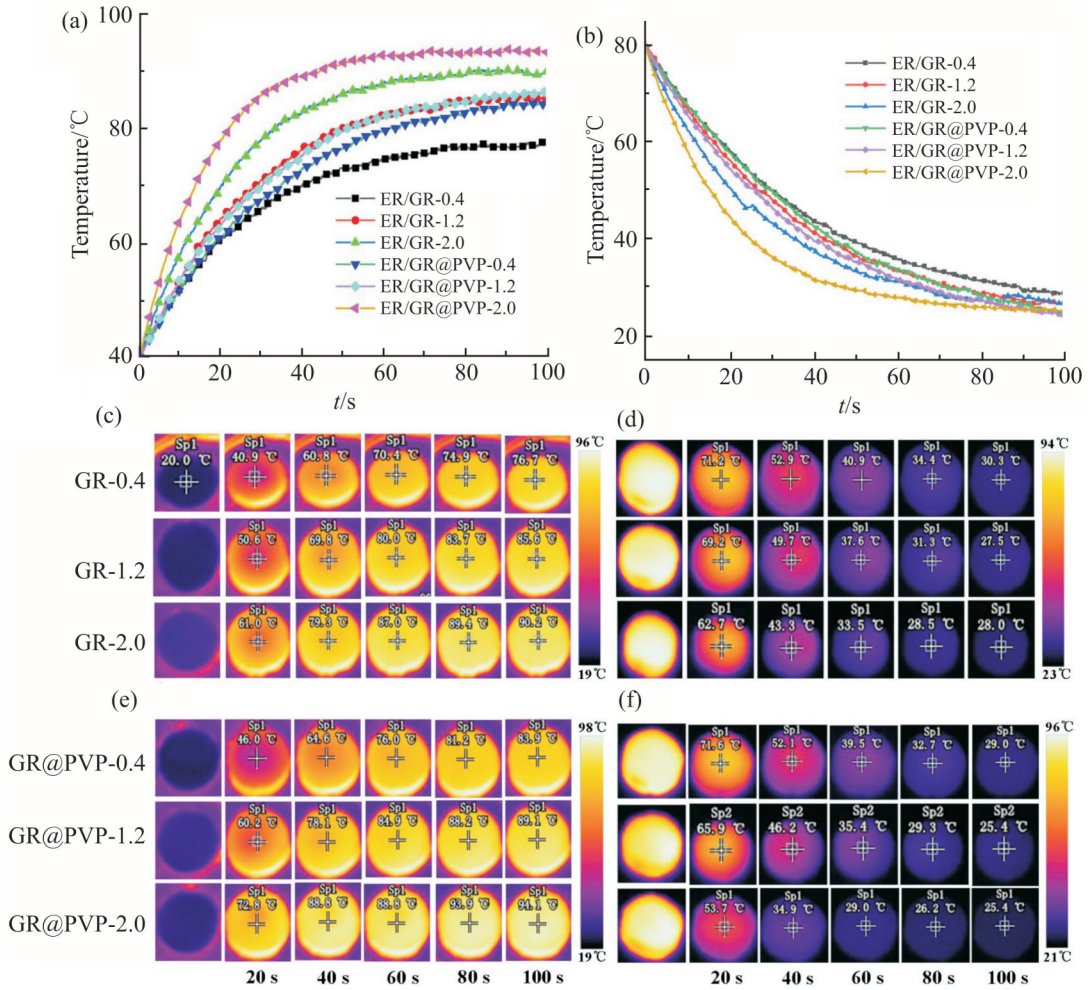


Fig. 5 (a,b) Surface temperature variation of the composites as a function of time upon heating; (c~f) infrared thermal images of three samples upon heating and cooling

(a)所示，当加热时间为60 s时，EP/GR-2.0复合材料的温度为88.1 ℃，EP/GR@PVP-2.0复合材料的温度为92.6 ℃。同样，Fig.5(b)显示了复合材料的降温时间曲线，随着时间的延长，复合材料表面温度逐渐降低。在降温时间为60 s时，EP/GR复合材料的温度为31.1 ℃，EP/GR@PVP复合材料的温度为27.8 ℃。从升温和降温过程可以看出，在同样的填充量下，经过改性过后的石墨烯制备的复合材料比未改性的石墨烯复合材料的导热性能优异。通过对热导率数据的分析，得出结论，GR通过非共价改性成功接了PVP分子链段，改善了复合材料内部的界面热阻，提高了热导率，在热管理领域有广阔的应用前景。

2.5 环氧树脂复合材料的动态力学性能

将制备的EP/GR和EP/GR@PVP复合材料通过DMA测试其动态力学性能，并与纯环氧树脂进行对比分析。如Fig.6(a)为纯环氧树脂以及不同GR填充量下EP复合材料的储能模量图谱。从图中可以看出，与纯环氧树脂相比，石墨烯的加入明显提高了环氧树脂复合材料的储能模量，这是由于石墨烯加入环氧树脂后，明显提升了复合材料体系的强度和刚度[18]；另一方面，环氧树脂复合材料在固化过程中，其表面活性基团与环氧树脂形成了化学连接，抑制了基体链段的运动能力，因此储能模量大幅提升[19]。此外，从图中可以进一步观察到，石墨烯经过PVP修饰以后，相对未修饰的石墨烯，储能模量反而呈逐渐降低的趋势。这是由于改性后的石墨烯，在环氧树脂基体中分散更为均匀，聚合物分子链段的活动能力增强。当温度上升时，分子链段活动不受阻碍，因此储能模量越低。由此可以看出，改性石墨

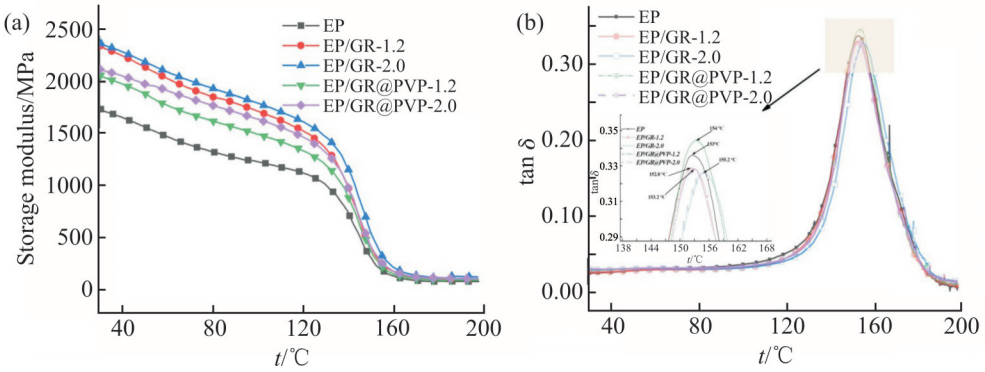


Fig. 6 (a) DMA curves of EP, EP/GR-X and EP/GR@PVP-X (X=1.2, 2.0); (b) tanδ curves of EP/GR-X, EP/GR@PVP-X (X=1.2, 2.0) and the partial enlargement

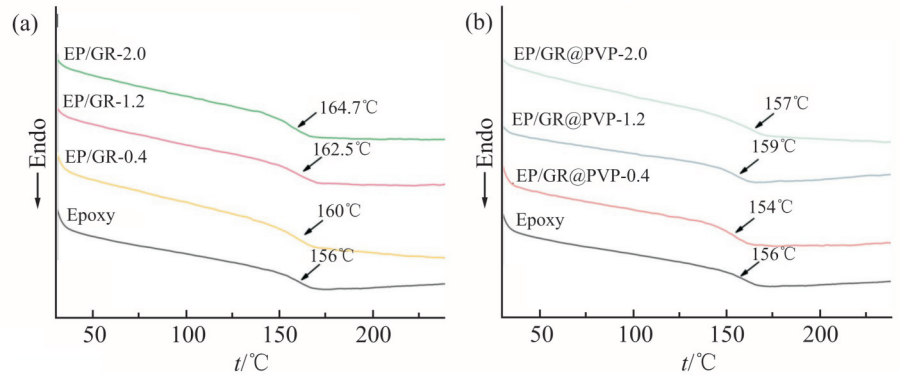


Fig. 7 (a,b) DSC curves of EP, EP/GR-X and EP/GR@PVP-X (X=0.4, 1.2, 2.0)

烯增强了环氧树脂基体,使环氧树脂复合材料具有更优异的性能。Fig.6(b)为纯环氧树脂以及不同EP/GR复合材料的损耗因子图谱,其中损耗因子(tanδ)代表了复合材料体系的玻璃化温度(T_g)。从图中可以看出,所有环氧树脂复合材料均形成了只有1个T_g的均一体系[20]。当改性石墨烯质量分数为2.0%时,相对纯环氧树脂,T_g明显降低,石墨烯能够均匀分散在环氧树脂中,导致自由体积增加,分子链的运动阻力减弱,因此降低了其玻璃化温度;从图中可以进一步看出,相较于未改性的石墨烯,当质量分数都为2.0%时,EP/GR@PVP的T_g向低温方向移动,这是因为石墨烯在基体中分散性较好,导致体系交联密度降低和自由体积增加,从而导致其T_g下降[21]。

2.6　环氧树脂复合材料的热性能

从Fig.7(a,b)中,进一步分析了EP/GR复合材料的玻璃化温度(T_g)。聚合物的玻璃化温度可以显示分子链的交联密度和柔性。从DSC曲线来看,不同比例的EP/GR复合材料的玻璃化温度呈上升趋势,其中填料填充量的增加可能导致环氧树脂链段运动受到限制,从而导致玻璃化转变的温度上升。值得注意的是,EP/GR@PVP复合材料T_g比EP/GR复合材料的T_g都要降低。T_g的降低可以解释如下:这可能是因为GR@PVP降低了体系的交联密度;由于GR在基体中的更好分散致使体系的自由体积增加,于是玻璃化转变温度降低[22]。当体系质量分数达到2.0%时,T_g相较于纯环氧树脂T_g增加,这可能是由于良好分散的石墨烯增加了环氧树脂的硬度,以及石墨烯和环氧树脂之间的π-π相互作用限制了聚合物分子链段的运动。

2.7　环氧树脂复合材料的流变性能

Fig.8为未固化的复合材料在室温下测试的流变性能。从Fig.8(a)可以看出,环氧树脂具有较低的剪切黏度。相反,高含量填充时,EP/GR具有较高的初始剪切黏度。这是GR在环氧树脂中聚集成团的结果,限制了环氧树脂分子链的运动,导致复合体系的表观黏度增加。随着剪切速率的增加,团簇的GR在

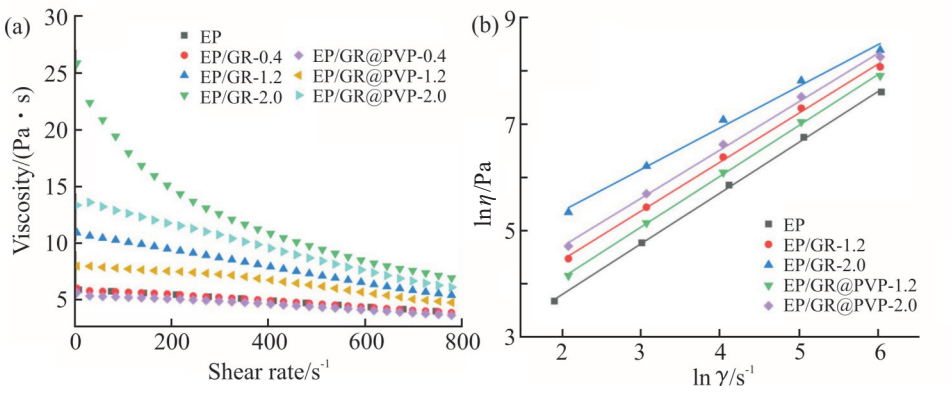


Fig. 8 (a) Shear viscosity of neat epoxy and its composites filled with GR and GR@PVP at 0.4%, 1. 2% and 2.0% loading; (b) relationship between shear stress and apparent shear rate of neat epoxy and its composites filled with GR and GR@PVP at 1.2% and 2.0% loading

剪切力的作用下分散，GR沿剪切方向取向，体系的流动阻力降低，从而降低了复合体系的表观黏度，表现出剪切变稀效应。通过PVP对环氧树脂体系中GR的改性，GR与树脂基体的相容性得到改善，改善了GR的分散性和GR在剪切力下的取向，表观黏度明显降低，剪切变稀效应减弱[23]。因此由图得出结论，PVP极大地改善了GR的分散问题，提高了其加工性能。此外，当填料质量分数2%时，可以获得13.29 Pa·s的EP/GR@PVP的表观黏度，其表观黏度小于20 Pa·s，而EP/GR的表观黏性已经大于20 Pa·s，这不再满足底部填充过程中对电子封装材料黏度值的要求。根据幂律方程计算非牛顿指数(n)来描述了材料偏离牛顿流体的程度，如式(3)所示

$$\tau = K\gamma^{n-1} \tag{3}$$

式中：τ，K和γ——分别表示剪切应力、黏度和剪切速率。EP/GR-2的n=0.78低于EP/GR@PVP-2的n=0.89，如Fig.8(b)所示。这表明EP/GR@PVP复合材料不具有良好的剪切敏感性，体系的黏度不会随着剪切速率的变化而显著变化，填料在基体中的分散性较好[24]。总之，证实了PVP的表面处理有效地增强了GR与EP之间的界面相互作用，改善了其GR的分散性，这与SEM形貌分析一致。

3 结论

本文制备了PVP修饰的GR，并将修饰的GR加入环氧树脂中得到环氧树脂复合材料。结果表明，改性的GR所制备的环氧树脂复合材料的储能模量、玻璃化转变温度和损耗因子峰高度均比未经修饰的环氧树脂/石墨烯复合材料有所降低。PVP对GR表面改性，不仅能够改善GR在EP中的分散性，还增强了复合材料的界面作用，并且大幅提升了EP复合材料的导热性能。本文对解决环氧树脂中无机填料的分散性提供了一种简易加工方法，为制备兼具优异导热性和低黏度的电子封装材料提供了一种新的思路。

参考文献：

[1] Chen H, Ginzburg V V, Yang J, *et al*. Thermal conductivity of polymer- based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.

[2] 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: 445-460.

[3] Ouyang Y, Li X, Ding F, *et al*. Simultaneously enhance thermal conductive property and mechanical properties of silicon rubber composites by introducing ultrafine Al_2O_3 nanospheres prepared via thermal plasma[J]. Composites Science and Technology, 2020, 190: 108019.

[4] Barani Z, Mohammadzadeh A, Geremew A, *et al*. Thermal properties of the binary - filler hybrid composites with graphene and copper nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 1904008.

[5] Shen X, Wang Z, Wu Y, *et al*. Effect of functionalization on thermal conductivities of graphene/epoxy composites[J]. Carbon, 2016, 108: 412-422.

[6] 李星宇, 陈占春. 导热聚氨酯弹性体/石墨烯纳米片复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 156-160.

Li X Y, Chen Z C. Preparation for thermally conductive polyurethane elastomer/graphene nanosheets composites and their properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36 (4): 156-160.

[7] Conrado F, Pavese M. A continuous 3D- graphene network to overcome threshold issues and contact resistance in thermally conductive graphene nanocomposites[J]. Journal of Nanomaterials, 2017, 2017: 8974174.

[8] Yu A, Ramesh P, Itkis M E, *et al*. Graphite nanoplatelet－epoxy composite thermal interface materials[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 7565-7569.

[9] Li Q, Guo Y, Li W, *et al*. Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multilayer graphene/epoxy composite[J]. Chemistry of Materials, 2014, 26: 4459-4465.

[10] 孙瑞敏, 郝延蔚, 周永恒, 等. 端羟基超支化聚(胺-酯)接枝氧化石墨烯及在环氧树脂中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(11): 69-76.
Sui R M, Hao Y W, Zhou Y H, *et al.* Hydroxy- terminated hyperbranched poly(amine- ester)grafted with graphene oxide and its application in epoxy resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(11): 69-76.

[11] Yang L, Phua S L, Toh C L, *et al.* Polydopamine-coated graphene as multifunctional nanofillers in polyurethane[J]. RSC Advances, 2013, 3: 6377-6385.

[12] Zhang W, Xu X, Yang J, *et al*. High thermal conductivity of poly (vinylidene fluoride)/carbon nanotubes nanocomposites achieved by adding polyvinylpyrrolidone[J]. Composites Science and Technology, 2015, 106: 1-8.

[13] Lin Z, Liu Y, Raghavan S, *et al*. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 7633-7640.

[14] Lin T, Chen I W, Liu F, *et al*. Nitrogen-doped mesoporous carbon of extraordinary capacitance for electrochemical energy storage [J]. Science, 2015, 350: 1508-1513.

[15] Kaur B, Pandiyan T, Satpati B, *et al*. Simultaneous and sensitive determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan with silver nanoparticles-decorated reduced graphene oxide modified electrode[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 111: 97-106.

[16] Wu X, Field R W, Wu J J, *et al*. Polyvinylpyrrolidone modified graphene oxide as a modifier for thin film composite forward osmosis membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540: 251-260.

[17] Chen C, Tang Y, Ye Y S, *et al.* High-performance epoxy/silica coated silver nanowire composites as underfill material for electronic packaging[J]. Composites Science and Technology, 2014, 105: 80-85.

[18] Wong M, Paramsothy M, Xu X J, *et al.* Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface[J]. Polymer, 2003, 44: 7757-7764.

[19] Wang M, Pramoda K P, Goh S H. Enhancement of interfacial adhesion and dynamic mechanical properties of poly (methyl methacrylate)/multiwalled carbon nanotube composites with amine- terminated poly (ethylene oxide) [J]. Carbon, 2006, 44: 613-617.

[20] Miyagawa H, Rich M J, Drzal L T. Amine - cured epoxy/clay nanocomposites. I. Processing and chemical characterization[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 4384-4390.

[21] 李璐, 张贤明, 盛兴跃, 等. 超支化聚酰胺修饰碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 81-89.
Li L, Zhang X M, Sheng X Y, *et al.* Preparation and properties of hyperbranched polyamide modified carbon nanotubes/epoxy resin composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 81-89.

[22] Sun Y, Zhang Z, Moon K S, *et al.* Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 3849-3858.

[23] Li Z, Luo G, Wei F, *et al*. Microstructure of carbon nanotubes/ PET conductive composites fibers and their properties[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 1022-1029.

[24] Huang L P, Zhou X P, Cui W, *et al.* Maleic anhydride - grafted linear low-density polyethylene with low gel content[J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49: 673-679.

Preparation of Non-Covalent Modified Graphene and Its Thermal Conductivity of Epoxy Resin Composites

Yumin Dong, Yunliang Jiang, Yong Xiong, Jianping Zhou, Zhiwei Hu, Hongbo Liang
（*School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*）

ABSTRACT：Polyvinylpyrrolidone (PVP) modified graphene (GR@PVP) was prepared by non-covalent bond surface modification. EP/GR composites with different filling amounts were obtained by blending it with epoxy resin (EP). The results of FT-IR and thermogravimetric analysis (TGA) show that polyvinylpyrrolidone was successfully grafted onto the surface of graphene. The results of DMA and TG show that the storage modulus, glass transition temperature and loss factor peak height of EP/GR@PVP composites are lower than those of EP/GR composites, indicating that polyvinylpyrrolidone enhances the flexibility of epoxy resin composites. The fracture morphology of the composites was observed by scanning electron microscopy. GR@PVP is uniformly dispersed in epoxy resin and has good compatibility with the matrix. When the filler mass fraction is 2.0%, the thermal conductivity of EP/GR@PVP composites is 205.3% and 52.6% higher than that of pure EP and EP/GR composites, respectively. The apparent viscosity of EP/GR@PVP-2 composites at 25 ℃ (13.29 Pa · s) meets the requirement of electronic packaging materials for the processing viscosity of composites (<20 Pa · s). This paper provided a simple method for further preparation of electronic packaging materials with high thermal conductivity and low viscosity.

Keywords: graphene; epoxy resin; polyvinylpyrrolidone; composites; heat conduction