

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.008

相变辅助 PE-LD/EG 共混物制备与性能

黄军元,尹艳平

[四维尔丸井(广州)汽车零部件有限公司,广州 510530]

摘要: 针对层状填料在聚合物基体中剥离与分散困难的问题,将水引入层状填料层间并冷冻成冰,相同质量的水从液态变为固态体积增大,使填料的层间距增大,在熔融共混过程中,高温作用下填料层间的冰迅速转变为水蒸气并产生瞬时高压,进而实现层状填料的原位剥离;由此提出一种相变辅助熔融共混制备低密度聚乙烯(PE-LD)/膨胀石墨(EG)复合材料的新工艺方法,研究新工艺对复合材料微观形貌、结晶性能和导热性能的影响。相变辅助制备的 PE-LD/EG 复合材料的扫描电子显微镜图像呈现出更薄的片材堆叠结构,X射线衍射线表现出更低的(002)衍射峰强度,说明相变效应可以有效地促进 EG 的原位剥离;动态扫描量热分析结果表明,剥离后的 EG 片层可以作为异相成核点促进 PE-LD 结晶,复合材料的结晶度从 23.47% 提高到 28.44%;导热性能测试结果表明,PE-LD/EG 复合材料的热导率随 EG 含量的增加而增加,且相变辅助制备的复合材料热导率大于常规熔融共混制备,最大值达 0.715 W/(m·K)。引入相变效应制备的 PE-LD/EG 复合材料中的 EG 剥离程度更高,分散效果更好,有助于 EG 片层相互搭接形成导热通路,从而提高复合材料的导热性能。

关键词: 相变作用;原位剥离;膨胀石墨;低密度聚乙烯;热导率

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0045-05

Properties of phase change assisted preparation of low density polyethylene/expanded graphite composites

HUANG Junyuan, YIN Yanping

[Swell Marui (Guangzhou) Automobile Parts Co., Ltd., Guangzhou 510530, China]

Abstract : Aiming at the difficulty of exfoliating and dispersing layered fillers in polymer matrix, water is introduced into the layers of the layered fillers and frozen into ice. The volume of water with the same mass increases from liquid to solid, which increases the layer spacing of the fillers. In the process of melt blending, the ice between the layers of the fillers is rapidly transformed into water vapor under the action of high temperature and instantaneous high pressure is generated, thus achieving in-situ stripping of the layered fillers. Based on this principle, a new process for preparing low density polyethylene (PE-LD)/expanded graphite (EG) composites with phase transition assisted melt blending was proposed. The effects of the new method on the micro-morphology, crystalline properties and thermal conductivity of the composites were investigated. The scanning electron microscope images of the phase change assistant PE-LD/EG composites show thinner sheet stack structure and lower (002) diffraction peak intensity, which indicate the phase transition effect can effectively promote the in-situ exfoliation of EG. Dynamic scanning calorimetry results indicate that the exfoliated EG layers can be used as heterogeneous nucleation point to promote the crystallization of PE-LD, the crystallinity of the composite was increased from 23.47% to 28.44%. The thermal conductivity test results show that the thermal conductivity of PE-LD/EG composite increases with the increase of EG content, and the thermal conductivity of the phase change assisted composite is higher than that of the conventional melt blend preparation, with a maximum value of 0.715 W/(m·K). EG in PE-LD/EG composite prepared by introducing phase change assistant effect has higher stripping degree and better dispersion effect, which helps to form a thermal conductivity path between EG sheets and improve the thermal conductivity of the composites.

Keywords : phase transition ; in-situ exfoliation ; expanded graphite ; low density polyethylene ; thermal conductivity

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2021A1515010487)

通信作者: 黄军元,本科,机电工程师,主要从事高分子复合物及材料表面处理工艺研究

收稿日期: 2024-01-16

引用格式: 黄军元,尹艳平.相变辅助 PE-LD/EG 共混物制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(3):45-49.

HUANG Junyuan, YIN Yanping. Properties of phase change assisted preparation of low density polyethylene/expanded graphite composites [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 45-49.

随着电子器件集成化、小型化和高功率化的发展,散热性能变得至关重要^[1]。高分子材料具有质轻、成本低、易加工和耐腐蚀等优点,是制备结构复杂散热元件的理想材料,但其导热性能较差限制其推广应用^[2-3]。高导热填料填充改性聚合物是提高其导热性能的重要方法之一,而膨胀石墨(EG)是一种具有层状结构的二维材料,具有制备过程简单、比表面积大、导热性能优异等优点^[4-5],因而是制备聚合物基导热复合材料的理想填料。但EG的蠕虫状结构使其在与聚合物共混时易团聚。为解决这一问题,研究者们通常先通过超声波^[6]、电化学插层^[7]和微波处理^[8]等技术将EG剥离为石墨烯纳米片,然后再将石墨烯纳米片与聚合物复合,但是上述工艺存在产量低和成本高的缺点,难以实现工业化生产。

笔者提出了一种相变辅助熔融共混制备低密度聚乙烯(PE-LD)/膨胀石墨(EG)复合材料的方法,即将水引入层状EG中并冷冻成冰,在熔融共混时的高温作用下EG层间的冰迅速升华为水蒸气,实现层状填料在基体中的原位剥离与分散;并详细讨论了相变辅助对共混物的微观形貌、结晶性能、导热性能以及EG的剥离情况的影响,为聚合物基导热共混物的制备提供了一种新思路。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-LD: 951-050, 熔体流动速率为(2.17±0.33) g/10 min, 密度(0.919±0.001 5) g/cm³, 中国石油化工集团公司茂名分公司;

EG: 9950300, 密度为0.5 g/cm³, 青岛日升石墨有限公司。

1.2 仪器及设备

恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 上海予申仪器有限公司;

水分测试仪: MB35, 美国OHAUS公司;

平板硫化机: KS100HR, 东莞科盛实业有限公司;

密炼机: W50EHT, 德国Brabender公司。

1.3 共混物与试样制备

EG预处理。首先, 将EG浸没在去离子水中, 通过恒温加热磁力搅拌器连续搅拌1 h (70℃); 使用真空泵去除多余的水分; 将含水的EG放进冰箱内(-18℃)冷冻24 h, 进入EG层间的自由水会凝固成

冰。

测定EG的含水率。使用水分测试仪测定经过预处理的EG的含水率, 精度为0.01%/0.001 g。

共混物制备。将密炼机温度设置为200℃, 转子转速设置为60 r/min。根据实验配方称取相应质量的PE-LD和EG共计40 g, 预混后加入密炼机进行熔融共混, 密炼时长为8 min。样品命名为LE-*x*和LE (i)-*x*, 其中*x*代表样品中EG的质量分数, 且*x*为1, 3, 5; LE代表使用了未经处理的EG, LE (i)代表使用了经过预处理的EG。

测试试样制备。利用平板硫化机将共混物模压成厚度分别为1 mm和4 mm的片状样品。模压温度为200℃、压力12 MPa, 然后根据性能测试标准制成相应规格的标准试样。

1.4 性能测试与表征

SEM: 将试样在液氮中浸泡1 h并脆断, 喷金后在SEM下观察其断面微观形貌, 加速电压为5 kV。

XRD: 采用XRD仪对试样进行测试, 扫描范围为5°~50°, 扫描步长为4°/min。

DSC测试: 采用DSC仪对PE-LD/EG共混物进行测试。称取约5 mg样品, 以10℃/min的速率从30℃升温到200℃, 保温5 min, 然后以同样的速率降温至30℃, 氮气保护。结晶度(X_c)计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times w_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为共混物结晶度; ΔH_m 为熔融焓; ΔH_0 为PE-LD完全结晶的理论焓值, 取293 J/g^[9]; w_i 为PE-LD的质量分数。

导热性能测试: 采用多功能快速导热测试仪测定了共混物的热导率。

2 结果与讨论

2.1 共混物的微观形貌

图1为未经处理的EG的SEM照片。从图1可以发现, 未经处理的EG具有堆叠的层状结构, 这种紧密的层状结构使其难以在熔融共混过程中被剥离。但是, 通过以上所述的预处理方法, 可以将水引入EG的层间并冷冻成冰, 相同质量的水从液态变为固态体积增大, 从而使EG的层间距增大; 在熔融共混过程中, 高温作用下EG层间的冰迅速转变为水蒸气, 通过相变作用在EG的层间产生瞬时高压, 实现EG的原位剥离。

图2为EG质量分数分别为1%, 3%, 5%时使用不同方法制备的PE-LD/EG共混物的SEM照片。

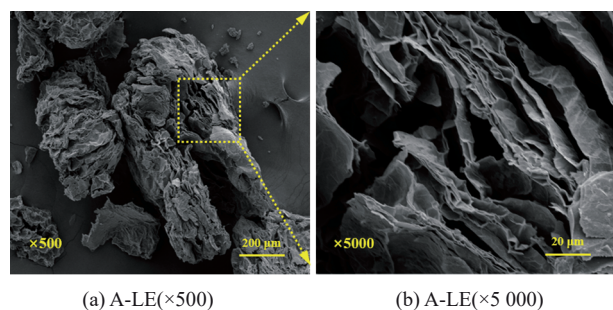


图1 A-LE的SEM照片

Fig. 1 SEM image of expanded graphite

可以发现,在EG含量相同时,不同加工方法对共混物中EG的形态有较大的影响。从图2A~图2C和图2a~图2c可发现,与纯EG相比,使用常规熔融共混方法制备的LE-x样品中的EG被破碎成体积较小的团聚体并分散在PE-LD基体中,但这些EG具有较厚的片层结构。这说明常规的熔融共混方法不足以实现EG的原位剥离。然而,对比图2D~图2F和图2d~图2e可明显看出,LE(i)-x样品中的EG呈现出片层较薄的堆叠结构。这说明相变辅助熔融共混过程有效地提高了EG的剥离效率与分散效果。

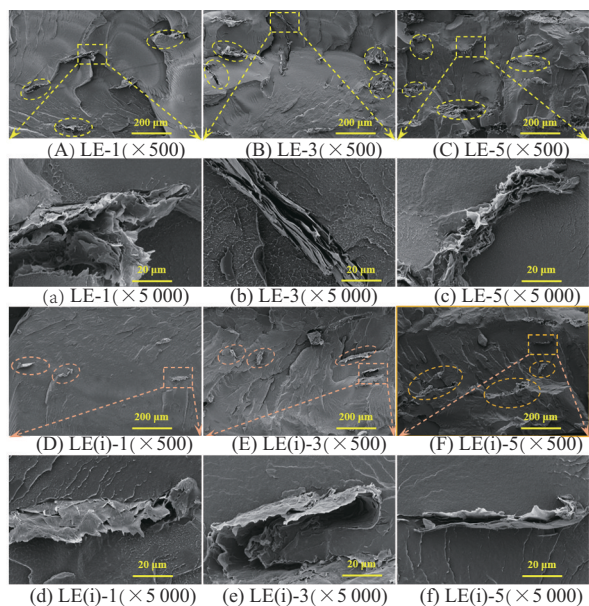
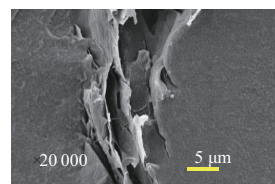


图2 使用不同方法制备的PE-LD/EG共混物的微观形貌照片

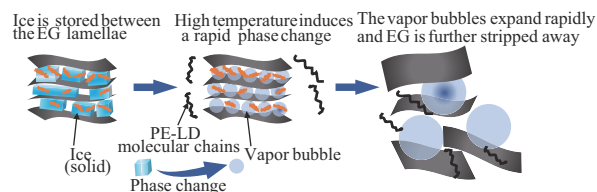
Fig. 2 Micromorphology of PE-LD/EG composites prepared by different methods

此外,从图3a可以观察到样品中的EG片层被剥离开、PE-LD基体插入其层间固化剥离状态。因此,可以推测熔融共混过程中相变辅助原位剥离EG的过程(如图3b所示),将EG和PE-LD加入密炼机后,高温会使得储存在EG片层间的冰(固态)迅速转变为蒸汽(气态),产生许多高压蒸汽气泡,EG层

间的蒸汽气泡会迅速膨胀并破裂,从而在EG的层间产生较高的压力,破坏其紧密堆叠的片层结构,强制推动EG片层剥离。



(a) SEM image of EG intercalated by PE-LD



(b) Schematic diagram of phase transition assisted in-situ exfoliation of EG

图3 PE-LD插层EG的SEM图像和相变辅助原位剥离EG的原理示意图

Fig. 3 SEM image of EG intercalated by PE-LD and schematic diagram of phase transition assisted in-situ exfoliation of EG

2.2 EG的剥离情况

图4为PE-LD和所有PE-LD/EG共混物的XRD测试结果。共混物在 $2\theta=26.6^\circ$ 处存在一个衍射峰,对应着EG的(002)特征衍射峰,与许多文献报道的结果一致^[10-11]。许多研究表明^[12-13],该处衍射峰的强度常被用于表征EG的剥离程度,EG的(002)衍射峰强度越低,代表其剥离程度越高。从图4可以看出,EG含量相同时,LE(i)样品的(002)衍射峰强度较LE样品出现了显著下降,这表明相变效应有效地促进了EG的原位剥离,这一结果与SEM结果非常吻合。

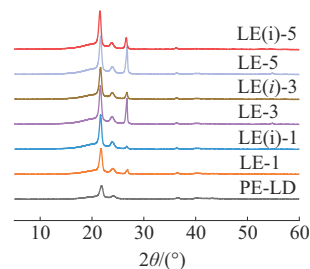


图4 PE-LD与PE-LD/EG共混物的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of PE-LD and PE-LD/EG composites

在EG含量相同的情况下,与LE试样相比,LE(i)样品的(002)衍射峰向小角度方向移动。根据布拉格定律 $2d \sin \theta = n\lambda$ (θ 为X射线入射角度, n 为衍射级数, λ 为X射线波长),可以计算出各个试样中EG的层间距(d)。表1为所有PE-LD/EG共混物的

(002)衍射峰信息,可以发现,与 LE 样品相比,LE (i) 样品的 EG 的层间距更大,进一步证明了相变效应有利于对 EG 的原位剥离。

表1 PE-LD/EG 共混物的(002)衍射峰信息

Tab 1 The (002) diffraction peak's information of PE-LD/EG composites		
Samples	2 θ /(°)	d/nm
LE-1	26.878 62	0.331 432 627
LE(i)-1	26.681 66	0.333 834 347
LE-3	26.773 57	0.332 709 162
LE(i)-3	26.734 18	0.333 190 428
LE-5	26.760 44	0.332 869 425
LE(i)-5	26.629	0.334 482 557

2.3 共混物的结晶性能

图5为PE-LD与所有PE-LD/EG共混物的DSC曲线。表2为对应的熔融和结晶参数,包括结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)。从图5可以发现,与PE-LD相比,所有PE-LD/EG共混

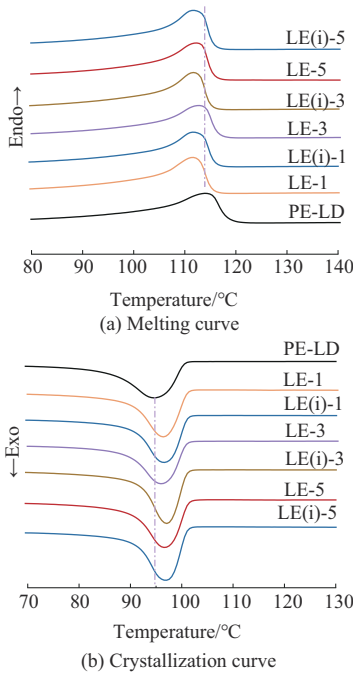


图5 PE-LD与PE-LD/EG共混物的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PE-LD and PE-LD/EG composites

表2 PE-LD与PE-LD/EG共混物的DSC参数

Tab 2 DSC parameters of PE-LD and PE-LD/EG composites				
Samples	T_c /°C	T_m /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	X_c /%
PE-LD	95.04	114.39	68.78	23.47
LE-1	96.41	111.70	66.17	22.81
LE(i)-1	96.65	112.02	69.12	23.83
LE-3	95.92	112.93	63.82	22.45
LE(i)-3	97.10	112.17	71.65	25.22
LE-5	97.03	112.87	69.22	24.87
LE(i)-5	97.06	112.37	79.17	28.44

物的熔融峰和结晶峰的位置均发生了较明显的变化。由表2可见,PE-LD/EG共混物的熔融温度低于PE-LD,这是因为共混物中的EG的传热能力比PE-LD基体更强,更有利于热量在PE-LD基体内的传导,从而导致共混物的熔融温度下降。同时,可以从表2发现,PE-LD/EG共混物的结晶温度高于PE-LD。这是因为共混物中的EG可以在降温过程中作为异相成核点诱导PE-LD结晶,使PE-LD的结晶温度提高^[14-15]。

当EG含量相同时,LE (i)-x样品的结晶度高于LE-x样品。这是因为相变效应有效地促进了EG的原位剥离,这些被剥离的EG片层为PE-LD的结晶提供了更多的异相成核点^[16],从而使LE (i)-x试样拥有更高的结晶度。

2.4 共混物的导热性能

图6为PE-LD与PE-LD/EG共混物的热导率。

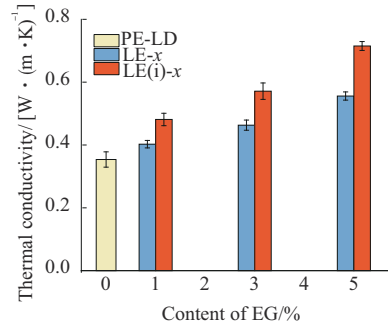


图6 PE-LD与PE-LD/EG共混物的热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of PE-LD and PE-LD/EG composites

其中纯PE-LD的热导率最低,为0.354 W/(m·K),随着EG含量的增加,共混物的热导率也得到提升。在EG含量相同时,LE (i)-x试样的热导率高于LE-x样品,其中LE (i)-5样品的热导率最高[0.715 W/(m·K)],相比纯PE-LD提升了57%。上述现象可以从结晶度和导热网络两方面来解释。首先,如前文中的DSC分析所述,相变效应促进了EG的原位剥离,为PE-LD结晶提供了更多异相成核点,使LE (i)-x试样拥有更高的结晶度,而结晶度的增加有利于提高试样的热导率^[17-18];其次,相变效应的引入提高了LE (i)-x试样中EG的剥离水平,即在相同的EG含量下,LE (i)-x试样中有着更多的EG片层。这些被高度剥离的EG片层更易于相互搭接形成导热通路^[19-20],从而提高共混物的热导率。

3 结论

(1)相变效应有效促进了EG的剥离和分散,EG的层间距增加;

(2)在相变效应下被高度剥离的EG为PE-LD的结晶提供了更多的异相成核点,从而提高了共混物的结晶度;

(3)随着EG含量的增加,共混物的热导率也得到提升,在引入相变效应后,EG被高度剥离,提高了共混物结晶度并更易形成导热通路,使共混物的热导率进一步提高。

参考文献

- [1] SUN B, HUANG X Y. Seeking advanced thermal management for stretchable electronics[J]. *NPJ Flexible Electronics*, 2021, 5(1): 94–98.
- [2] XU X, CHEN J, ZHOU J, et al. Thermal conductivity of polymers and their nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17). DOI:10.1002/adma.20170554.
- [3] 孔娇月, 陈立新, 蔡聿锋. 导热高分子复合材料研究进展[J]. *中国塑料*, 2011, 25(3): 7–12.
KONG Jiaoyue, CHEN Lixin, CAI Yufeng. Research development of thermally conductive polymer composites[J]. *China Plastics*, 2011, 25(3): 7–12.
- [4] RENTERIA J D, RAMIREZ S, MALEKPOUR H, et al. Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(29): 4 664–4 672.
- [5] 燕莎, 苑会林, 刘颖, 等. 石墨填充聚丙烯导热复合材料[J]. *塑料*, 2012, 41(5): 79–82.
YAN Sha, YUAN Huilin, LIU Ying, et al. Polypropylene/graphite composite with thermal conductivity[J]. *Plastics*, 2012, 41(5): 79–82.
- [6] 周宏, 朴明昕, 李芹, 等. 氧化石墨烯纳米片/环氧树脂复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(5): 1 309–1 315.
ZHOU Hong, PIAO Mingxin, LI Qin, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(5): 1 309–1 315.
- [7] LI X L, SONG H F, DU K, et al. Additives of Graphene Nanosheets on the Anode Performance of Spherical Natural Graphite for Lithium-Ion Batteries[J]. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2012, 4(2): 191–194.
- [8] MATSUMOTO M, SAITO Y, PARK C, et al. Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine 'single-layer' graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(9): 730–736.
- [9] ZHANG C, REN Q, CHENG D, et al. Influence of polypyrrole nanospheres on the direct current dielectric properties of PE-LD[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(7): 1 982–1 990.
- [10] ROZADA R, PAREDES J I, VILLAR-RODIL S, et al. Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization[J]. *Nano Research*, 2013, 6(3): 216–233.
- [11] LIU T, ZHANG R J, ZHANG X S, et al. One-step room-temperature preparation of expanded graphite[J]. *Carbon*, 2017, 119: 544–547.
- [12] HAMIDINEJAD S M, CHU R K M, ZHAO B, et al. Enhanced thermal conductivity of graphene nanoplatelet-polymer nanocomposites fabricated via supercritical fluid-assisted in situ exfoliation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 10(1): 1 225 – 1 236.
- [13] LIU Y H, ZENG J, HAN D, et al. Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and EMI shielding at low content[J]. *Carbon*, 2018, 133: 435–445.
- [14] LI J T, GUNISTER E, BARSOUM I. Effect of graphene oxide as a filler material on the mechanical properties of PE-LLD nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(19): 2 761–2 773.
- [15] CHENG S, CHEN X, HSUAN Y G, et al. Reduced graphene oxide-induced polyethylene crystallization in solution and nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 993–1 000.
- [16] DEPAN D, CHIRDON W, KHATTAB A. Morphological and chemical analysis of low-density polyethylene crystallized on carbon and clay nanofillers[J]. *Polymers*, 2021, 13(10). DOI: 10.3390/polym13101558.
- [17] 汪文, 丁宏亮, 张子宽, 等. 石墨烯微片/聚丙烯导热复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(6): 14–20.
WANG Wen, DING Hongliang, ZHANG Zikuan, et al. Preparation and properties of graphene nanoplatelets/PP thermal conductive composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(6): 14–20.
- [18] HU M, YU D M, WEI J B. Thermal conductivity determination of small polymer samples by differential scanning calorimetry[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26(3): 333–337.
- [19] 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): 2 100–2 106.
- [20] WU H, DRZAL L T. High thermally conductive graphite nanoplatelet/polyetherimide composite by pre-coating: Effect of percolation and particle size[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(12): 2 148–2 153.