

超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料 导电导热性能的影响机制

何穗华, 洪新密, 肖小亭*, 张婧婧, 陈宇强

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 在挤出过程加入超声振动作用, 研究超声振动对高石墨烯微片(GNP)含量的聚丙烯(GNP/PP)复合材料微观形态、结晶、导电性和导热性的影响。结果表明: 由于超声振动提供强烈的冲击波与微射流, 挤出过程中加入超声振动可有效地减薄 GNP 片层厚度, 减少 GNP 团聚, 增强 GNP 在 PP 中的分散均匀性, 有利于构建导电导热网络, 从而提高 GNP/PP 纳米复合材料的导电导热性能。相较于无超声振动, 加入 100 W 超声振动后, GNP 含量越高, GNP/PP 电导率和热导率提升幅度越大, 在 GNP 含量为 15wt% 时, 电导率升幅为 85%, 热导率升幅为 9.7%。而在 GNP 含量同为 12wt% 时, 随着超声振动功率的增加, 电导率和热导率呈现先增大后减少的规律。当超声功率为 200 W 时, 电导率升幅为 214%, 热导率升幅为 17.2%。而超声功率达到 300 W 时, 较高功率的超声振动使部分石墨烯微片的片径减少, 导致片层间更难以搭建完整的导电导热网络, 使 GNP/PP 性能均略有下降。

关键词: 导电性; 导热性; 石墨烯微片; 超声处理; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)09-1911-08

Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites

HE Suihua, HONG Xinmi, XIAO Xiaoting*, ZHANG Jingjing, CHEN Yuqiang

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The ultrasonic vibration was added to extrusion process, and the influences of ultrasonic vibration on the morphology, crystallization, electrical and thermal properties of nano graphene nanoplatelet (GNP)/polypropylene(PP) composites with high GNP contents were investigated. The results show that the ultrasonic vibration provides powerful shock wave and micro jet which can reduce the thickness of GNP effectively, reduce the agglomeration of GNP and enhance the uniform dispersion of GNP in PP matrix. The morphology is benefit for the building of electrical and thermal network, therefore the electrical conductivity and thermal conductivity of GNP/PP composites are increased. Compared to non-ultrasonic vibration, after the addition of 100 W ultrasonic vibration, with the increase of the GNP content, the amplitude of electrical and thermal conductivity improvement increase continuously, when the GNP content is 15wt%, the increase of electrical conductivity is 85%, and thermal conductivity is 9.7%. When the GNP content is 12wt%, with increasing the ultrasonic power, the electrical and thermal conductivity increase first and then decrease. When the ultrasonic power is 200 W, the increasement of electrical and thermal conductivity is 214% and 17.2%, respectively. While the results of 300 W ultrasonic treatment show that the higher power of the ultrasonic vibration makes the flake sizes of GNP decreased, which lets it more difficult to build a complete electrical and thermal network, so that the performance is slightly decreased.

Keywords: electrical conductivity; thermal conductivity; graphene nanoplatelet; ultrasonic treatment; composites

收稿日期: 2016-09-20; 录用日期: 2016-12-06; 网络出版时间: 2016-12-16 10:26

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161216.1026.004.html

基金项目: 广东省省级科技计划项目(2013B090600069); 广东省普通高校青年创新人才项目

通讯作者: 肖小亭, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为聚合物基纳米复合材料 E-mail: xiaoxt@gdut.edu.cn

引用格式: 何穗华, 洪新密, 肖小亭, 等. 超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导电导热性能的影响机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(9): 1911-1918.

HE Suihua, HONG Xinmi, XIAO Xiaoting, et al. Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(9): 1911-1918 (in Chinese).

石墨烯填料/聚合物复合材料可以有效地改善聚合物的导电性、导热性和力学性能,在电子产品、燃料电池、航空航天和运输以及电磁吸波屏蔽等领域有许多潜在的应用前景^[1-3]。然而,各种纳米级的石墨烯填料在聚合物中的分散性问题以及纳米结构与聚合物基体之间缺乏强烈的界面相互作用是限制其潜在应用的两大主要因素^[4-5]。特别是传统熔融挤出成形工艺最大的挑战便是实现纳米结构填料在聚合物基体中均匀的分散、堆叠片层剥离以及改善两相相容性问题,并且此问题在填料含量高时尤为突出。而运用超声辅助挤出这种新工艺方式将有望解决这一现象。已有研究表明,超声波能在极短的时间和空间里,产生高温高压,同时伴生强烈的冲击波和微射流,为一般条件下难以实现的化学反应提供了一种特殊的物理环境^[6-7]。而超声辅助挤出技术就是近年来从中衍生的一种突破传统局限性,并且有效、快速、环保的加工方法^[8-9]。超声波辅助处理聚合物和天然橡胶共混物,以及聚合物和碳纳米管、碳纤维、有机改性黏土等制备纳米复合材料已经取得显著成效,证实了超声波可以提高聚合物熔体的流动性,同时改善纳米粉末的分散均匀性,促进两相界面相容^[10-12],从而改善聚合物的加工性能和力学性能。但前人在超声振动对石墨

烯微片/聚丙烯(GNP/PP)复合材料导电导热网络的形成及导电导热性能的影响上研究较少,因此本文在挤出机机头中加入超声振动装置,研究超声振动对 GNP/PP 复合材料微观形态、结晶行为以及导电导热性能的影响。

1 实验方法

1.1 主要原料及试样制备

嵌段共聚注塑级聚丙烯(PP): 3204, $\rho=0.9\text{ g/cm}^3$, 熔体流动速率 24 g/10 min , 台塑(宁波)有限公司; 石墨烯微片(GNP): KNG-CZ030, 平均片径(X 和 Y 方向)约为 $40\text{ }\mu\text{m}$, 微片的厚度(Z 方向)约为 30 nm , 厦门凯纳石墨烯技术有限公司。

将 PP、GNP、硅烷偶联剂 A151(GNP 质量的 3%, 国药试剂, 纯度 98%)和聚丙烯蜡微粉润滑剂(含量 1wt%, 上海焦耳蜡业, 纯度 99%)按相应的配比初步混合, 加入同向双螺杆挤出机(SHJ-35, 南京广达化工装备有限公司)挤出造粒, 粒料干燥后再加入微型单螺杆挤出机(Polylab QC, 赛默飞世尔科技有限公司)中进行超声振动实验, 制备的 GNP/PP 复合材料成分如表 1 所示。在该单螺杆挤出机机头处安装超声波振动装置(新达超声波设备有限公司), 如图 1 所示, 功率 $100\sim300\text{ W}$ 可调。

表 1 纳米 GNP/PP 复合材料的成分

Sample	PP0	PP9	PP9V	PP12	PP12V	PP15	PP15V
GNP/PP blend mass ratio	0 : 10	9 : 91	9 : 91	12 : 88	12 : 88	15 : 85	15 : 85
Ultrasonic vibration power/W	0	0	100	0	100	0	100

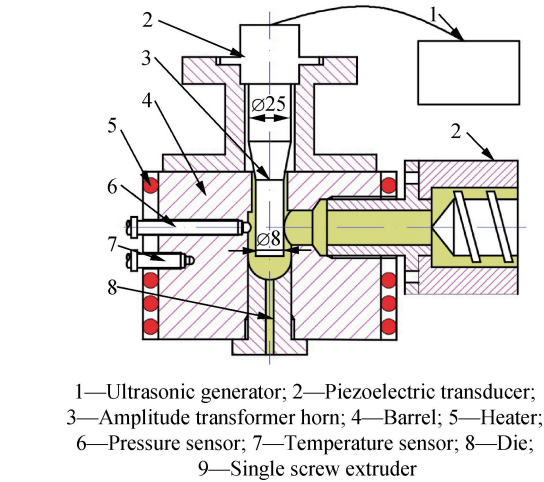


图 1 超声波挤出系统

超声波的变幅杆截面为 7 mm , 与聚合物熔体直接接触, 提供垂直于熔体流动方向的纵向振动。挤出物部分作为 FESEM 和 DSC 测试样品, 部分模压为导电、导热、XRD 测试圆片。

1.2 试件表征与检测

GNP/PP 复合材料挤出物在液氮中浸泡 10 min 后脆断, 断面喷金后采用场发射扫描电镜 FESEM (SU8010, 日立高新技术公司)观察 GNP/PP 纳米复合材料的微观形貌。FESEM 的加速电压为 5 kV , 电流 $10\text{ }\mu\text{A}$ 。

利用原位分析型 X 射线衍射仪(Ultima-IV, 日本理学)测得 GNP/PP 复合材料的 XRD 图谱, 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 钼辐射($\lambda=0.154\text{ nm}$), 灯丝电压为 40 kV , 电流为 30 mA , 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。样

品尺寸为 15 mm×15 mm×1 mm。

采用微分扫描量热仪(DSC Q20, 美国 TA 仪器公司)测试 GNP/PP 复合材料的 DSC 图谱。在 N₂ 保护下, 将样品(约 5 mg)先以 40℃/min 的速率升温至 250℃(一次升温), 在 250℃下恒温 3 min 消除热历史。然后, 以 20℃/min 的降温速率将样品冷却至 60℃(一次降温), 恒温 5 min。最后, 将样品以 20℃/min 的速率再次升温至 200℃(二次升温)。DSC 熔融曲线由二次升温曲线确定, 结晶参数由一次降温段确定。

采用数字式四探针测试仪(SZT-2C, 电阻率测量范围为 10⁻⁵~10⁵ Ω·cm, 苏州同创电子有限公司)测试 GNP/PP 复合材料电导率, 测量电压为 2 V。样品规格为 Φ78 mm、厚度小于 2.8 mm 的圆片。

用热常数分析仪(TPS500S, 瑞典 Hot Disk AB)测试 GNP/PP 复合材料热导率, 探头 7577 型, 半径 2.001 mm。样品规格为 Φ20 mm, 厚度(4.0±0.5)mm。

2 结果与讨论

2.1 GNP/PP 复合材料微观形态

图 2 为 GNP 含量为 9wt%、12wt%、15wt% 的 GNP/PP 纳米复合材料无超声振动及 100 W 超声振动后(挤出机螺杆转速 10 r/min)的断面 FESEM 图像。可见, 在未加入超声振动时(如图

2(a)~2(c)所示), 随着石墨烯添加量的增加, GNP/PP 复合材料中 GNP 片层越厚, 团聚现象越严重(如图 2(c)中圆圈内所示), 分散越不均匀, GNP 与 PP 基体之间有清晰可见的界线。而当超声波功率为 100 W 时(如图 2(d)~2(f)所示), 相比于同等含量下未加入超声波处理的 FESEM 图像, GNP 片层更薄, 团聚现象减少, 分散更均匀。这表明加入超声振动处理能有效地改善 GNP 在纳米 GNP/PP 复合材料中的团聚现象和分散性, 使 GNP 更均匀地分散在 PP 基体中。

图 3 为 GNP 含量为 12wt% 的纳米 GNP/PP 复合材料分别经过 100 W、200 W、300 W 超声振动功率处理后(挤出机螺杆转速 40 r/min)的断面 FESEM 图像。可见, 随着超声振动功率增加, GNP/PP 复合材料中 GNP 团聚现象不断减少, 团聚体尺寸从大约 10 μm 逐渐减少至 1 μm 以下, 并使 GNP 分散更均匀, GNP 与 PP 基体之间界线逐渐减弱, 而当超声功率为 300 W 时, GNP 团聚尺寸明显减薄, 其片径也大大减小(从 GNP 原始片径 30~40 μm 缩减到 10 μm 左右)。这一现象表明, 随着超声功率的增加, 超声处理对 GNP 在纳米 GNP/PP 复合材料中的团聚现象和分散性的改善效果不断提升。

对比图 2(b)与图 3(a)以及图 2(e)与图 3(b)发

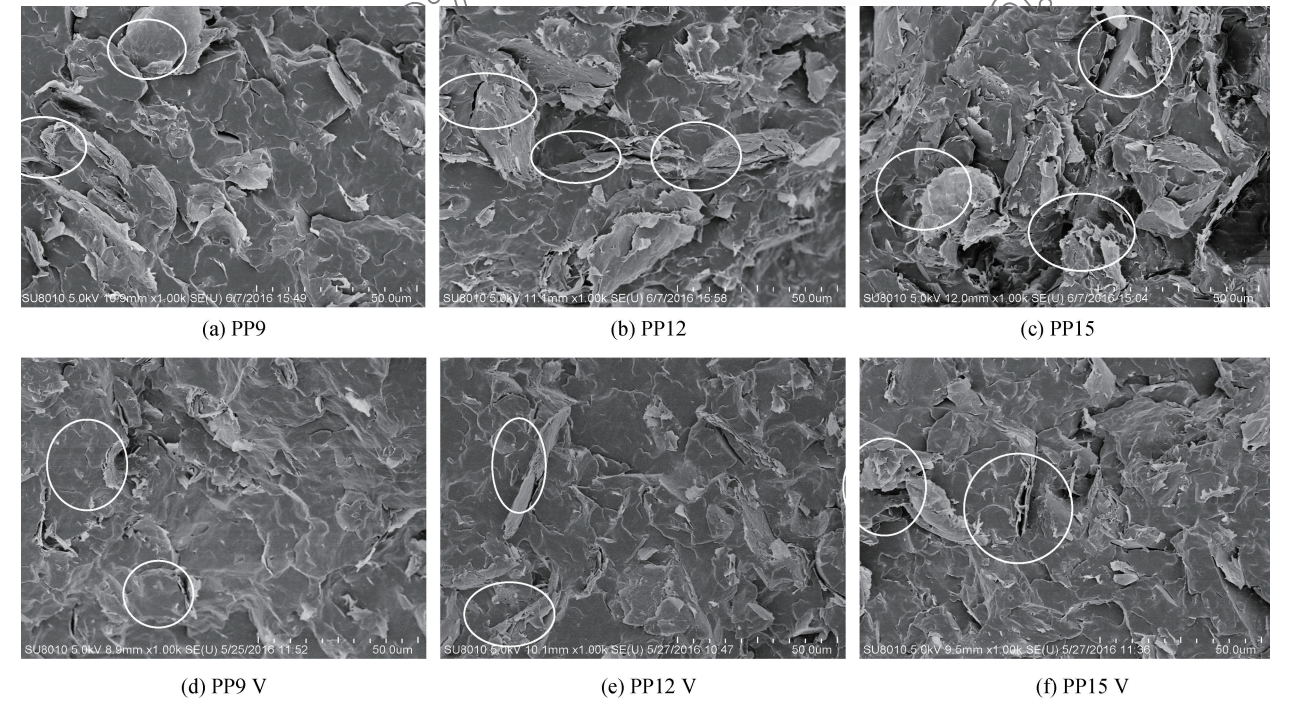


图 2 有无超声振动处理下纳米 GNP/PP 复合材料断面 FESEM 图像

Fig. 2 FESEM images of nano GNP/PP composites with or without ultrasonic treatment

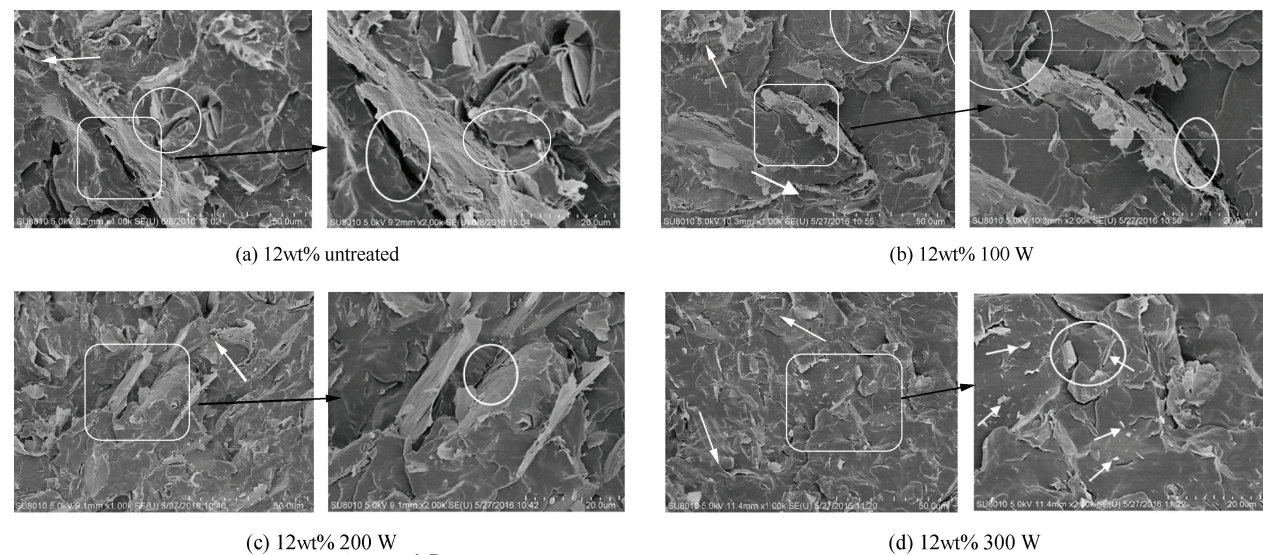


图 3 不同超声振动功率处理后纳米 GNP/PP 复合材料断面 FESEM 图像

Fig. 3 FESEM images of nano GNP/PP composites with different ultrasonic power treatment

现, 无论有无经过超声处理, 相较于 10 r/min 螺杆转速, 当螺杆转速为 40 r/min 时, 石墨烯的团聚现象和分散性均更差。这可能是由于单螺杆挤出机提供的剪切力较小, 且由于螺杆转速较低, 并未对 GNP 在 PP 基中的分散性起到改善作用, 并且螺杆转速为 10 r/min 时, GNP/PP 复合材料熔体停留在挤出机中的时间更长, 塑化更充分, 使微观形貌得以改善。

2.2 GNP/PP 复合材料结晶

图 4(a) 为不同 GNP 含量的纳米 GNP/PP 复合材料无超声处理及 100 W 超声处理后 (挤出机螺杆转速 10 r/min) 的 X 射线衍射图谱。可见, GNP 的加入使除位于 $2\theta \approx 16.8^\circ$ 的 PP 衍射峰峰强明显增大外, PP 的其他特征峰强都有所减弱, 这现象可能由两方面的因素共同决定: (1)GNP 的加入限制

了 PP 分子链的运动, 阻碍晶体生长, 结晶度降低; (2)GNP 的加入起到了异相成核作用, 提高结晶度^[16]。同时, 在 $2\theta \approx 26.5^\circ$ 和 54.6° 时, 出现 GNP 的两个特征峰。而随着 GNP 含量的增加, 位于 $2\theta \approx 16.8^\circ$ 的 PP 衍射峰的峰强逐渐减弱, 这是由于 GNP 在 PP 基中的占比不断增大, GNP 团聚现象越严重, 相较于异相成核作用, GNP 限制 PP 分子链的运动起主导因素, 从而阻碍晶体生长, 使结晶度降低, 而在 $2\theta \approx 26.5^\circ$ 和 54.6° 的 GNP 特征峰强度不断增大。当加入 100 W 超声处理后, 位于 $2\theta \approx 16.8^\circ$ 的 PP 衍射峰和位于 $2\theta \approx 26.5^\circ$ 的 GNP 特征峰略有下降, 这可能是由于超声作用使 PP 熔体内分子的无序性增加, 降低其结晶成核和生长速率, 在相同条件下达到结晶完善的程度较差, 降低 PP 结

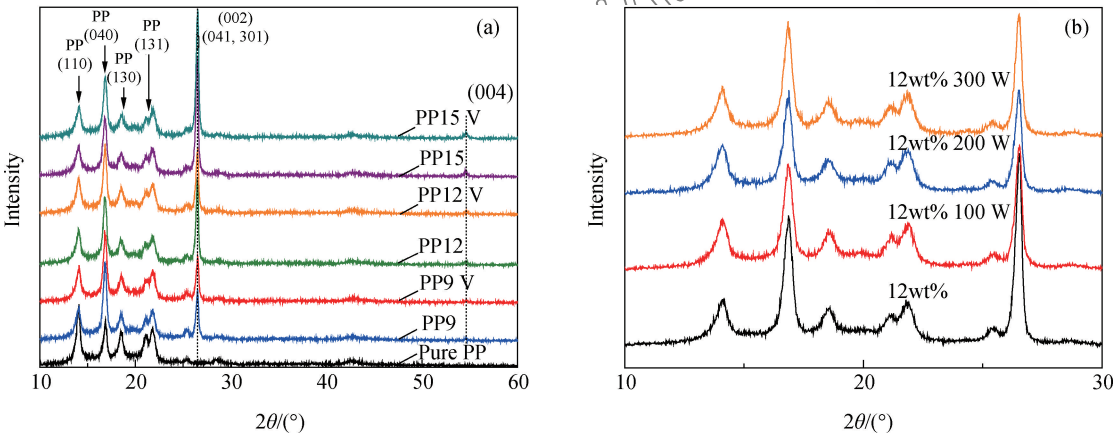


图 4 纳米 GNP/PP 复合材料在有超声振动处理下 (a) 和不同超声振动功率处理后 (b) XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of nano GNP/PP composites with or without ultrasonic treatment (a) and nano GNP/PP composites with different ultrasonic power treatment (b)

晶度^[14], 而位于 $2\theta\approx 26.5^\circ$ 的 GNP 特征峰的下降, 则是由于超声作用改善 GNP 在 PP 基中分散均匀性所导致^[15]。图 4(b) 为 GNP 含量为 12wt% 的 GNP/PP 纳米复合材料分别经不同超声振动功率处理后(挤出机螺杆转速 40 r/min)的 X 射线衍射图谱。可见, 在经过超声处理后, 位于 $2\theta\approx 16.8^\circ$ 的 PP 衍射峰峰强都出现了下降, 当超声功率为 200 W 时, PP 衍射峰峰强最低, 这可能是由于超声振动能有效改善 GNP 在 PP 基体中的分散程度, 大片径的 GNP 分散在 PP 基体中限制了 PP 分子链的运动, 阻碍晶体生长, 使结晶度降低。但当超声功率为 300 W 时, 虽然分散程度更好, 但 PP 衍射峰峰强却增加, 这可能是由于在较高超声功率下, PP 的部分大分子降解, 以及分子链解缠结过度所致^[16], 同时片层的破碎导致成核点增多, 异相成核作用效果提升, 结晶度略有提高。而位于 $2\theta\approx 26.5^\circ$ 的 GNP 特征峰的下降, 则是由于超声功率的提升使 GNP 在 PP 基中分散程度不断改善, 减少

GNP 堆叠层数, 以及可能对 GNP 产生剥离效果所致^[17]。以上结果与 FESEM 所观察的形态相符。同时, 由 Scherrer 公式:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

(1)

式中: D 是晶粒尺寸; λ 为入射 X 射线的波长 (nm); θ 为 Bragg 角; β 为衍射线宽(以弧度表示); K 为 Scherrer 形状因子。可求出各实验组的晶粒大小变化规律, 结果如表 2 所示, 可见超声波的加入使晶粒尺寸减小, 表明超声波具有细化晶粒作用。

图 5 和图 6 分别为不同 GNP 含量加入 100 W 超声振动前后和相同 GNP 含量不同超声振动功率处理的纳米 GNP/PP 复合材料的降温结晶以及升温熔融曲线。样品的结晶度按下式计算:

$$X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 f_{PP}} \times 100\%$$

(2)

式中: ΔH_m 是熔融热焓; X 是结晶度; ΔH_0 是 PP 100% 结晶的熔融热焓, 文献 [18] 报道为

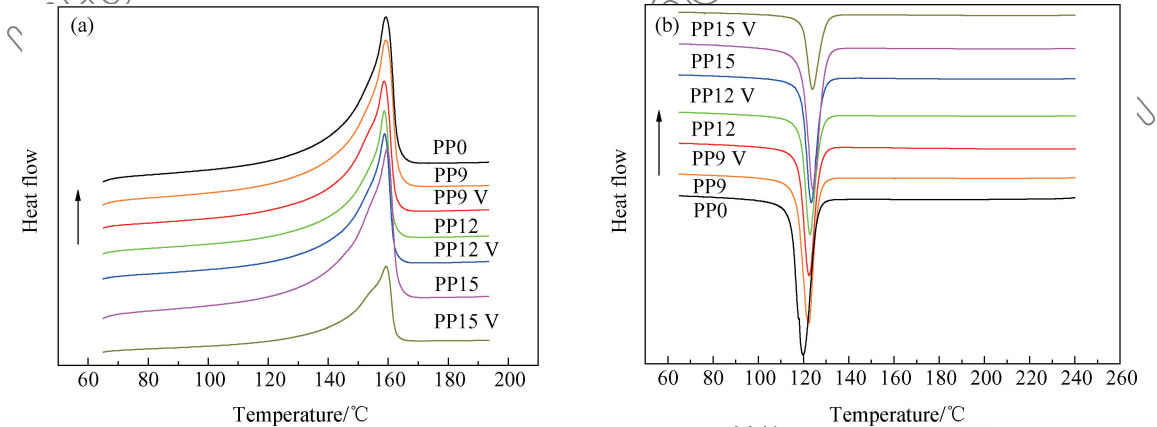


图 5 有无超声振动处理下纳米 GNP/PP 复合材料的 DSC 熔融及结晶曲线

Fig. 5 DSC melting(a) and crystallization(b) curves of nano GNP/PP composites with or without ultrasonic treatment

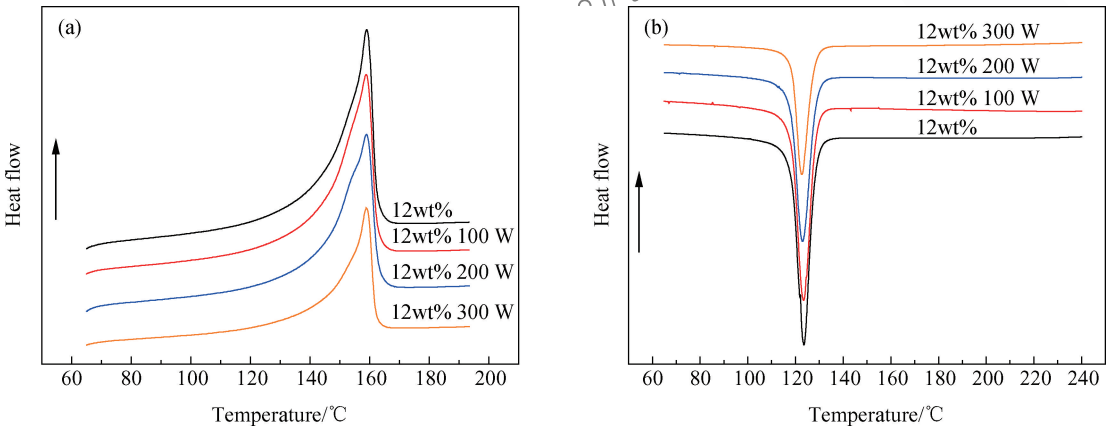


图 6 不同超声振动功率处理后纳米 GNP/PP 复合材料的 DSC 熔融及结晶曲线

Fig. 6 DSC melting(a) and crystallization(b) curves of nano GNP/PP composites with different ultrasonic vibration power treatment

209 J•g⁻¹； f_{PP} 是复合材料中 PP 的质量分数。结果列于表 3，可见加超声振动后，不同 GNP 含量的纳米 GNP/PP 复合材料的结晶度均略有下降，这是由于 GNP 在 PP 基体中分散更均匀，使 GNP 与 PP 之间分子间相互作用效果增强，不利于 PP 分子

链排列整齐，不利于结晶^[19]。超声振动功率增加时，结晶度先减后增，与 XRD 结果相一致。

而从图 5 和图 6 及表 2 和表 3 均能看出，超声处理对复合材料的结晶和熔融温度所产生的影响并不明显，文献[20]有类似的报道。

表 2 有无超声振动处理下纳米 GNP/PP 复合材料结晶度和晶体尺寸的结果

Table 2 Crystallinity and crystal size results of nano GNP/PP composites with or without ultrasonic treatment by DSC					
Sample	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X/\%$	Grain size/nm
Pure PP	120.1	157.8	105.8	50.2	370
PP9	122.5	159.2	103.5	54.4	114
PP9V	122.4	158.6	96.6	50.8	112
PP12	123.4	158.7	96.7	52.6	114
PP12V	122.8	158.7	92.7	50.3	111
PP15	124.2	159.5	88.7	50.0	114
PP15V	123.9	159.3	83.2	46.8	109

Notes: T_c —Crystallization temperature; T_m —Melting point; H_m —Melting enthalpy; X —Crystallinity

表 3 不同超声振动功率处理后纳米 GNP/PP 复合材料结晶度和晶体尺寸的结果

Table 3 Crystallinity and crystal size results of nano GNP/PP composites with different ultrasonic vibration power treatment					
Ultrasonic vibration power/W	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X/\%$	Grain size/nm
0	123.5	158.9	98.8	53.8	124
100	123.4	159.0	91.8	49.9	112
200	123.0	159.0	89.6	48.7	99
300	122.7	158.9	93.5	50.9	106

2.3 GNP/PP 复合材料导电导热性能

图 7 为超声振动对纳米 GNP/PP 复合材料电导率的影响。从图 7(a)可知，加入 100 W 超声振动后，不同含量下的纳米 GNP/PP 复合材料的电导率都有所提升，且随着 GNP 含量的上升，电导率提升效果越明显，相较于未加入超声振动，当 GNP 含量为 15wt% 时，电导率提升最高，达 85%。从 FESEM 结果可知，当 GNP 添加量达到 9wt% 以上都出现 GNP 团聚现象，而经过超声处理后，团

聚现象减少，分散性更好，更利于石墨烯片层之间搭建导电网络^[21]，提高导电性能。而在 GNP 含量更高时，团聚现象更严重，GNP 在 PP 基体中未能充分发挥其导电作用^[22-23]，因此超声振动对较高含量纳米 GNP/PP 复合材料的电导率有更大的提升。从图 7(b)可知，加入随着超声处理功率的增加，纳米 GNP/PP 复合材料的电导率先增大后减少，而当超声功率为 200 W 时，电导率提升最高达 214%。这一现象可能是由于超声功率的增大对

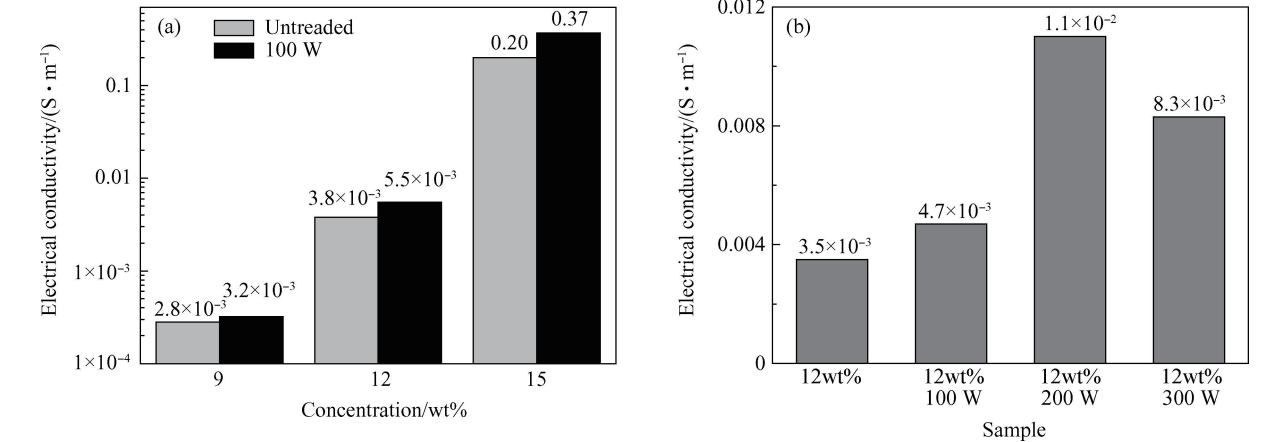


图 7 纳米 GNP/PP 复合材料有无超声振动处理下(a)和不同的超声振动功率处理后(b)的电导率
Fig. 7 Electrical conductivity of nano GNP/PP composites with or without ultrasonic treatment(a) and nano GNP/PP composites with different ultrasonic power treatment(b)

GNP 在 PP 基中团聚体的剥离分散效果更明显(如图 3 所示),分布更广以及更薄的石墨烯片层将有利于导电网络搭建^[24]。而 200 W 时,由于 GNP 团聚体的剥离分散程度较高,且仍保持较完整的片径尺寸,使其电导率升幅达到最高。功率为 300 W 时的电导率下降,除了较高超声功率可能造成部分聚合物分子降解和分子链断裂之外^[17],更主要的原因可能是其使部分 GNP 的片径减少。虽然在同等 GNP 含量下 GNP 在 PP 基体中的剥离分散程度大大影响其复合材料的电导率^[25],但由于导电网络的搭建要求 GNP 具有一定尺寸的片径^[21],因此 GNP 片径的减少,导致片层间更难以搭建完整的导电网络,使电导率下降。

图 8 为超声振动对纳米 GNP/PP 复合材料热

导率的影响。由图 8(a)和图 8(b)可以看出,热导率与超声振动的关系呈现相同的规律。但是图 8(a)中,相较于未加入超声振动,GNP 含量为 15wt% 时,加入超声振动的升幅虽然仍为最大,但只有 9.7%,图 7(b)中,超声功率为 200 W 时,升幅最大,达到 17.2%,但都远远小于电导率的升幅,其原因是在 GNP 含量相同时,虽然纳米 GNP/PP 复合材料的热导率与电导率都主要受到 GNP 在 PP 基体中的分散程度和片层堆叠厚度的影响,材料导电主要靠自由电子的迁移来进行,但是材料的导热主要靠声子来进行,基体与填料之间良好的接触界面,降低界面声子损耗,从而降低界面热阻,是提高聚合物复合材料热导率的主要因素^[26]。

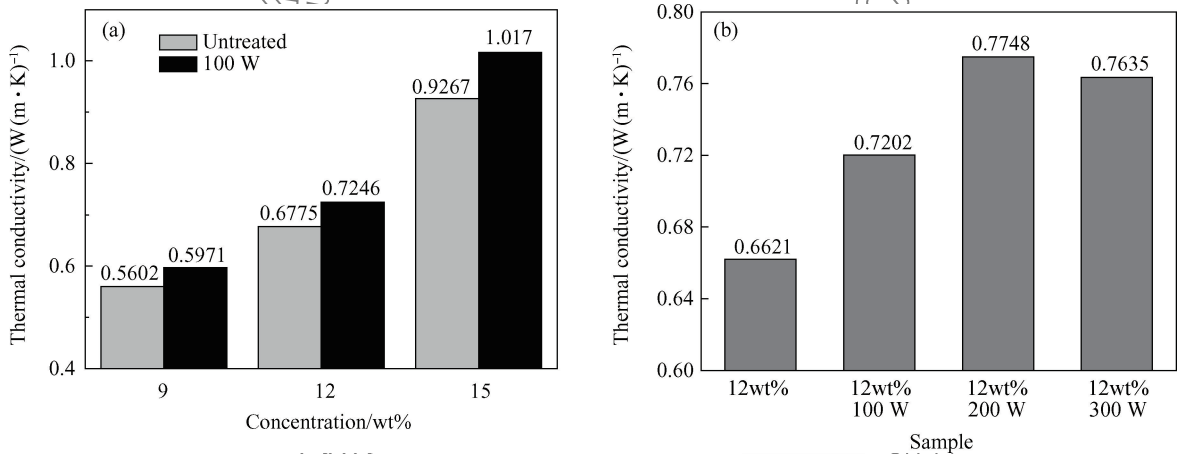


图 8 纳米 GNP/PP 复合材料有无超声振动处理下(a)和不同的超声振动功率处理后(b)的热导率
Fig. 8 Thermal conductivity of GNP/PP nanocomposites with or without ultrasonic treatment(a) and nano GNP/PP composites with different ultrasonic power treatment(b)

3 结 论

针对高石墨烯微片(GNP)含量在聚丙烯(PP)基体中的团聚严重与界面相容差等问题,采用在挤出过程加入超声振动的作用,并研究超声振动对纳米 GNP/PP 复合材料微观形态、结晶、导电性和导热性的影响。

(1) FESEM 图像表明,超声振动能够实现将 GNP 团聚体振散后分散到具有一定流速的熔体中,并对堆叠的石墨烯片层有一定的剥离作用。随着超声功率的增加,GNP 在 PP 基体中的分散程度越好,剥离作用越明显。当超声功率为 300 W 时,GNP 的片径明显减小。

(2) XRD 和 DSC 测试结果表明,超声振动降低了 PP 的结晶度,但具有细化晶粒的作用,还对

GNP 有一定剥离作用,且随着超声功率的增大,作用效果越明显。但对纳米 GNP/PP 复合材料的熔融温度及结晶温度影响很小。

(3) 导电导热性能结果表明,经超声振动后,纳米 GNP/PP 复合材料的电导率和热导率均得到提高,提升幅度随着 GNP 含量的增大而增大,且电导率提升幅度更大。而随着超声振动功率的增加,电导率和热导率呈现先增大后减少的规律,当超声振动功率为 200 W 时,电导率升幅达 214%,热导率升幅为 17.2%。

参考文献:

[1] 张芳,史冬梅,暴宁钟,等. 石墨烯技术及产业发展现状[J]. 全球科技经济瞭望,2014(5): 45-51.
ZHANG F, SHI D M, BAO N Z, et al. Progress of graphene

- technology and its industrial development[J]. *Global Science, Technology and Economy Outlook*, 2014(5): 45-51 (in Chinese).
- [2] WEN B, CAO M, LU M, et al. Reduced graphene oxides; light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21): 3484-3489.
 - [3] CAO W Q, WANG X X, YUAN J, et al. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(38): 10017-10022.
 - [4] ŠUPOVÁ M, MARTYNKOVÁ G S, BARABASZOVÁ K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review[J]. *Science of Advanced Materials*, 2011, 3(1): 1-25.
 - [5] KRISHNAMOORTI R. Strategies for dispersing nanoparticles in polymers[J]. *MRS Bulletin*, 2007, 32(4): 341-347.
 - [6] ÁVILA-ORTA C, ESPINOZA-GONZÁLEZ C, MARTÍNEZ-COLUNGA G, et al. An overview of progress and current challenges in ultrasonic treatment of polymer melts[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2013, 32(s1): E582-E602.
 - [7] SUSLICK K S, PRICE G J. Application of ultrasound to materials chemistry[J]. *Annual Review of Materials Science*, 1999, 29: 295-326.
 - [8] CHEN Y Y, CHEN Y Z, LI H L, et al. Physical and chemical effects of ultrasound vibration on polymer melt in extrusion[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(1): 66-71.
 - [9] 胡建良, 蒋炳炎, 李俊, 等. 聚合物超声波熔融塑化实验研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, 41(4): 1369-1373.
HU J L, JIANG B Y, LI J, et al. Experimental study of polymer ultrasonic plastification[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2010, 41(4): 1369-1373 (in Chinese).
 - [10] WU H, BAO W, GUO S. Enhanced flow behaviors of metal-locene-catalyzed linear low-density polyethylene during ultrasound-assisted extrusion[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(11): 2229-2235.
 - [11] TAGHIZADEH M T, ASADPOUR T. Effect of molecular weight on the ultrasonic degradation of poly(vinyl-pyrrolidone)[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16(2): 280-286.
 - [12] PENG B, WU H, GUO S, et al. Static ultrasonic oscillations induced degradation and its effect on the linear rheological behavior of novel propylene based plastomer melts[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2007, 92(8): 1632-1639.
 - [13] CHEN Y Z, LI H L. Effect of ultrasound on the morphology and properties of polypropylene/inorganic filler composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(4): 1553-1560.
 - [14] CHEN Y Z, LI H L. Effect of ultrasound on extrusion of PP/EPDM blends: Structure and mechanical properties[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44(8): 1509-1513.
 - [15] 何飞雄, 卞军, 蒯海兰, 等. 功能化纳米石墨烯片/PP-PP-g-MAH 复合材料的制备与表征[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(1): 47-53.
HE F X, BIAN J, LIN H L, et al. Preparation and characterization of functionalized nano-graphene sheet/PP-PP-g-MAH composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 47-53 (in Chinese).
 - [16] 罗佳, 刘亚青, 付一政, 等. 超声波对 UHMWPE/PP 加工及力学性能的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2009, 26(1): 57-59 + 67.
LUO J, LIU Y Q, FU Y Z, et al. Effect of ultrasonic wave on processability and mechanical properties of UHMWPE/PP[J]. *China Synthetic Resin & Plastics*, 2009, 26(1): 57-59 + 67 (in Chinese).
 - [17] 韩晓芳, 齐栋栋, 张玲, 等. 一步法制备蒙脱土-石墨烯协同增强聚乙烯醇复合材料[J]. *高分子学报*, 2014(2): 218-225.
HAN X F, QI D D, ZHANG L, et al. Synergistic effect of hybrid montmorillonite-reduced graphene oxide as dual filler for improving the mechanical properties of PVA composites by a one-step procedure[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014(2): 218-225 (in Chinese).
 - [18] YUAN Q, MISRA R K. Impact fracture behavior of clay-reinforced polypropylene nanocomposites[J]. *Polymer*, 2006, 47(12): 4421-4433.
 - [19] PENG B, WU H, BAO W, et al. Effects of ultrasound on the morphology and properties of propylene-based plastomer/nanosilica composites[J]. *Polymer Journal*, 2011, 43(1): 91-96.
 - [20] 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 W, DING H L, ZHANG Z K, et al. Preparation and properties of graphene nanoplatelets/PP thermal conductive composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(6): 14-20 (in Chinese).
 - [21] KIM M, MUN S C, LEE C S, et al. Electrical and rheological properties of polyamide 6, 6/ γ -ray irradiated multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(12): 4024-4030.
 - [22] ZHONG J, ISAYEV A I. Properties of polyetherimide/graphite composites prepared using ultrasonic twin-screw extrusion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(25): 41397-41407.
 - [23] GAO X, ISAYEV A I, YI C. Ultrasonic treatment of polycarbonate/carbon nanotubes composites[J]. *Polymer*, 2015, 84: 209-222.
 - [24] WEN B, WANG X X, CAO W Q, et al. Reduced graphene oxides; the thinnest and most lightweight materials with highly efficient microwave attenuation performances of the carbon world[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11): 5754-5761.
 - [25] CHIU F C, KAO G F. Polyamide 46/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with enhanced thermal, electrical, and mechanical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2012, 43(1): 208-218.
 - [26] 唐征海, 郭宝春, 张立群, 等. 石墨烯/橡胶纳米复合材料[J]. *高分子学报*, 2014(7): 865-877.
TANG Z H, GUO B C, ZHANG L Q, et al. Graphene/rubber nanocomposites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014(7): 865-877 (in Chinese).