

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200806.003

# 石墨烯纳米片/(酚酞聚芳醚酮-环氧树脂) 双逾渗导热复合材料的制备和性能



分享本文

欧阳泽宇<sup>1</sup>, 王珂珂<sup>1</sup>, 饶琮<sup>1</sup>, 张志龙<sup>2</sup>, 扶碧波<sup>2</sup>, 彭雄奇<sup>\*1</sup>

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030; 2. 中国航发湖南动力机械研究所, 株洲 412002)

**摘要:** 为在较低的导热填料含量下提高环氧树脂 (EP) 的热导率, 通过溶液法制备了石墨烯纳米片/(酚酞聚芳醚酮-EP) (GNP/(PEK-C-EP)) 复合材料。基于接触角测量计算并预测了 GNP 的选择性分布, 并通过 SEM 和激光闪光法研究了 GNP 和 PEK-C 含量对 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的微观结构和热导率的影响。结果表明, 当 PEK-C 的含量为 20wt% 时, GNP 选择性分布在 PEK-C 中, 形成了双逾渗结构的 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料, 从而构建了连续导热通道。当 GNP 含量为 1wt% 时, GNP/EP 复合材料导热率最高达  $0.375 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。当 GNP 含量为 0.5wt% 时, GNP/(PEK-C-EP) 复合材料导热率最高达  $0.371 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , 较 GNP 含量为 0.5wt% 的 GNP/EP 复合材料热导率高 48%, 与 GNP 含量为 1wt% 的 GNP/EP 复合材料的热导率基本相同。表明 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的填料量减少了 50%, 利用双逾渗效应可以有效减少导热填料用量。此外, 比较了纯 EP 和 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的玻璃化转变温度、热稳定性和热膨胀系数, 结果表明, GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热性能优于纯 EP。

**关键词:** 双逾渗效应; 环氧树脂; 酚酞聚芳醚酮; 石墨烯纳米片; 导热性

**中图分类号:** TB332      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3851(2021)03-0722-10

## Preparation and properties of thermally conductive grapheme nanoplates/ (polyetherketone cardo-epoxy) composites with double percolation structures

OUYANG Zeyu<sup>1</sup>, WANG Keke<sup>1</sup>, RAO Qiong<sup>1</sup>, ZHANG Zhilong<sup>2</sup>, FU Bibo<sup>2</sup>, PENG Xiongqi<sup>\*1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;

2. AECC Hunan Aviation Powerplant Research Institute, Zhuzhou 412002, China)

**Abstract:** To improve the thermal conductivity of epoxy (EP) with a lower thermally conductive filler content, graphene nanoplates/(polyetherketone cardo-EP) (GNP/(PEK-C-EP)) composites were prepared by the solution method. The selective distribution of GNP was predicted by calculation based on contact angle measurements, and the effects of GNP and PEK-C contents on the microstructures and thermal conductivities of GNP/(PEK-C-EP) composites were investigated by SEM and laser flash method. The results show that double percolation structures are formed in GNP/(PEK-C-EP) composites as the content of PEK-C reaches 20wt%, where GNPs are selectively distributed in PEK-C to build continuous heat conduction paths. For GNP/EP composites, it reaches the highest thermal conductivity of  $0.375 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  at 1wt% GNP. While for GNP/(PEK-C-EP) composites, the content of 0.5wt% GNP reaches highest thermal conductivity of  $0.371 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , which is 48% higher than that of GNP/EP composites at 0.5wt% GNP content and basically the same as that of GNP/EP composites at 1wt% GNP. It indicates that the filler content of GNP/(PEK-C-EP) composites is reduced by 50% owing to the double percolation effect. In addition, the glass transition temperatures, thermal stability and coefficients of thermal expansion of pure EP and GNP/(PEK-C-

收稿日期: 2020-05-25; 录用日期: 2020-07-14; 网络首发时间: 2020-08-06 16:10:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200806.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (11972225)

通信作者: 彭雄奇, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为复合材料及其成形、力学 E-mail: [xqpeng@sjtu.edu.cn](mailto:xqpeng@sjtu.edu.cn)

**引用格式:** 欧阳泽宇, 王珂珂, 饶琮, 等. 石墨烯纳米片/(酚酞聚芳醚酮-环氧树脂) 双逾渗导热复合材料的制备和性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 722-731.

OUYANG Zeyu, WANG Keke, RAO Qiong, et al. Preparation and properties of thermally conductive grapheme nanoplates/(polyetherketone cardo-epoxy) composites with double percolation structures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 722-731(in Chinese).

EP) composites were compared. The results show that the GNP/(PEK-C-EP) composites are superior to pure EP in thermal properties.

**Keywords:** double percolation effect; epoxy; polyetherketone cardo; graphene nanoplates; thermal conductivity

环氧树脂 (EP) 以其优异的黏结性、耐化学性、耐热性和尺寸稳定性及良好的力学性能, 被广泛应用于工业领域<sup>[1]</sup>。但与大部分聚合物一样, EP 的热导率较低, 难以满足高效热管理的需求, 因此限制了其在某些领域的应用<sup>[2]</sup>。为提高聚合物基复合材料的导热性能, 通常在聚合物中引入各种无机填料。石墨烯、碳纳米管 (CNT)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN 和 BN 等多种填料<sup>[2-3]</sup> 均具有热导率高和比表面积大等特点, 可直接或经化学改性后<sup>[4-5]</sup> 与聚合物共混以提高聚合物的热导率。随着导热填料含量的提高, 聚合物的热导率随之提高, 但其综合性能却明显下降, 如力学性能和加工性能变差<sup>[6]</sup>。因此, 当前研究重点主要为如何在低填料含量下获得较高导热性的聚合物基复合材料。

双逾渗效应<sup>[7]</sup> 提供了一个新的思路, 其允许以较少的填料形成传导路径, 即在具有共连续结构的不相容聚合物共混物中选择性地分布填料, 使填料在共混物的单相中达到逾渗值<sup>[8]</sup>, 从而在整个共混物基体上形成连续的传导路径。双逾渗导电聚合物复合材料已有大量研究, 如 Chen 等<sup>[9]</sup> 制备了共连续结构的碳黑/聚苯乙烯/聚丙烯 (CB/PS/PP) 导电复合材料, CB 集中于连续的 PS 相, 其在整个复合材料上的逾渗阈值仅为 1.5wt%, 而电阻率测量表明, CB 在单一的 PS 相或 PP 相中的逾渗值在 4wt%~6wt% 之间。类似地, 通过将 CNT 与聚丁烯-1/PS 共混<sup>[10]</sup>、石墨烯与 PS/聚乳酸 (PLA) 共混<sup>[11]</sup>, 均构建了双逾渗导电网络。利用双逾渗效应同样可以有效形成导热网络, Huang 等<sup>[12]</sup> 制备了双逾渗结构的石墨烯/聚己内酯 (PCL)/PLA 共混物, 石墨烯选择性地分布于连续的 PCL 相和 PCL/PLA 界面上, 在相同的填料含量 (0.53vol%) 下, 石墨烯/PCL/PLA 复合材料的热导率较石墨烯/PLA 复合材料高出了约 4 倍。

上述研究主要基于不相容的热塑性/热塑性聚合物共混物体系, 双逾渗效应很少被应用于热塑性/热固性聚合物体系中<sup>[13]</sup>。热塑性/热固性聚合物体系存在反应诱导相分离 (RIPS), 共混物根据热塑性聚合物的含量可以形成海-岛结构、共连续结构或相反转结构<sup>[14-15]</sup>, 可以为复合材料中填料导热网络的形成提供模板。为在较低的导热填料

含量下提高 EP 的热导率, 研究双逾渗效应对热固性聚合物 (以 EP 为代表) 热导率的影响, 选择酚酞聚芳醚酮 (PEK-C)-EP 为基体、石墨烯纳米片 (GNP) 为导热填料, 通过溶液法制备改性导热 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料。研究了 GNP 的选择性分布、GNP 和 PEK-C 含量对 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的微观结构、热导率和其他热性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

环氧树脂 (EP), 选用三缩水甘油基氨基苯酚 (TGAP), 牌号 AFG-90H, 环氧当量为 95~107, 上海华谊树脂有限公司; 石墨烯纳米片 (GNP), 直径为 5~50 μm, 厚度为 3~8 nm, 比表面积为 100~300 m<sup>2</sup>/g, 苏州碳丰石墨烯科技有限公司; 酚酞聚芳醚酮 (PEK-C), 重均分子量 *M<sub>w</sub>* 为 109 000, 玻璃化转变温度 *T<sub>g</sub>* 为 231℃, 徐州工程塑料有限公司; 固化剂选用 4,4'-二氨基二苯基砜 (DDS), 济宁华凯树脂有限公司; 四氢呋喃 (THF), 分析纯 (AR), 上海泰坦科技有限公司。

1.2 复合材料制备

首先, 将 PEK-C 粉末完全溶于 THF, 加入 GNP 并超声分散 2 h (TL-250Y 超声分散仪, 江苏天翎仪器有限公司)。再加入 EP 搅拌均匀后超声分散 2 h, 得到均匀稳定的 GNP 分散液。分散液在 60℃ 下真空脱溶剂 10 h 后, 加热到 120℃ 以除去大部分溶剂, 并加入固化剂 DDS 快速搅拌均匀。然后, 将共混物加热到 150℃ 真空脱气 15 min, 以除去残留溶剂和气泡。最后, 浇铸到预热模具中, 并在 150℃ 下固化 4 h, 固化结束后在烘箱中自然冷却至室温。EP 与固化剂的质量比为 100 : 30。为表述方便, 本文中的共混物简记为 xGNP/(yPEK-C-zEP), 代表 GNP、PEK-C 和 EP 的质量比为 *x* : *y* : *z*。

1.3 表征与性能测试

采用德国 DSA100 接触角分析仪测试固体样品与液体试剂之间的接触角, 每组实验至少重复 5 次。选用去离子水和乙二醇作为液体试剂。去离子水和乙二醇的表面张力及其极性和色散分量如表 1 所示。

采用捷克 MIRA3 型 SEM 进行形貌观察, 加速电压为 5.0 kV。测试前样品经液氮脆断并喷金。

表 1 试剂表面张力及其色散和极性分量<sup>[12]</sup>

Table 1 Surface tensions, dispersive and polar components of chemical reagents

Reagent	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^{\text{d}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^{\text{p}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
Ethylene glycol	47.5	31.2	16.3
Deionized water	71.5	28.2	43.3

Notes:  $\gamma$ —Surface tension;  $\gamma^{\text{d}}$ ,  $\gamma^{\text{p}}$ —Dispersive and polar components of surface tension, respectively.

根据 ASTM E1461—01<sup>[16]</sup>, 采用德国 LFA467 激光导热仪测量样品的热扩散系数。激光闪光法具有测试时间短、精度高和环境要求低等优点<sup>[17]</sup>。样品为 10 mm×10 mm×2 mm 的标准试样, 将试样表面打磨并喷碳。在室温为 25℃ 下每组样品重复测试 3 次, 得到该温度下的热扩散系数。热导率  $\lambda$  计算如下:

$$\lambda = \alpha \rho C_p \tag{1}$$

式中:  $\alpha$  为热扩散系数;  $\rho$  为体积密度;  $C_p$  为比热。通过测量样品质量和体积得到密度  $\rho$ , 比热  $C_p$  采用差示扫描量热 (DSC) 法测量。

采用美国 TA Discovery DSC8500 差示扫描量热仪测量材料加热过程的热流曲线, 以确定样品的  $T_g$  值。测试条件为: 室温~280℃,  $\text{N}_2$  保护氛围, 升温速率为 10℃/min。

采用美国 PerkinElmer 公司的 Pyris 1 热重分析仪研究材料的热稳定性能变化。测试条件为: 室温~600℃,  $\text{N}_2$  保护氛围, 升温速率为 10℃/min。

热膨胀系数测量在 DIL 402 Expedis 热膨胀仪上进行。将试样切割成长度为 25 mm、宽度不超过 8 mm、厚度为 4 mm 的试样, 试样断面与轴线垂直。试样表面经打磨抛光并洗净。测试条件为: 室温~200℃, 升温速度为 5℃/min, 高纯氦气保护氛围, 氦气流量为 50 mL/min。热膨胀系数 ( $C_{\text{TE}}$ ) 定义为单位温度变化长度的增量与起始长度的比值, 计算如下:

$$C_{\text{TE}} = \frac{\text{d}L}{L_0 \text{d}T} \tag{2}$$

式中:  $L_0$  为试样的原始长度;  $\text{d}L$  和  $\text{d}T$  分别为长度和温度的变化量。

2 结果与讨论

2.1 GNP 选择性分布的理论预测

导热填料在两相基体中的分布是选择性的, 通常由各种因素决定, 如润湿性、基体黏度、填

料粒径和加工工艺<sup>[18]</sup>。其中, 润湿性是影响填料分布行为的最重要因素。根据热力学方法, Sumita 等<sup>[7]</sup> 推导了界面自由能最小时的平衡方程, 提出的润湿系数被广泛用于预测分布<sup>[10,13]</sup>。润湿系数需要通过界面张力计算得到, 而界面张力可以由表面张力计算得到。因此, 通过接触角测试计算得到各组分的表面张力, 然后计算界面张力和润湿系数, 进而对填料的选择性分布进行预测, 如下:

$$\omega_\alpha = \frac{\gamma_{\text{f-B}} - \gamma_{\text{f-A}}}{\gamma_{\text{A-B}}} \tag{3}$$

式中:  $\omega_\alpha$  为润湿系数;  $\gamma_{\text{f-A}}$ 、 $\gamma_{\text{f-B}}$  和  $\gamma_{\text{A-B}}$  分别为填料 f 和聚合物组分 A、填料 f 和聚合物组分 B 及聚合物组分 A 与 B 之间的界面张力。当润湿系数  $\omega_\alpha > 1$  时, 填料选择性分布在聚合物 A 中; 当  $1 > \omega_\alpha > -1$  时, 填料选择性分布在共混物两相界面处; 当  $\omega_\alpha < -1$  时, 填料选择性分布在聚合物 B 中。

两组分间的界面张力计算如下<sup>[12,19]</sup>:

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left( \frac{\gamma_1^{\text{d}} \gamma_2^{\text{d}}}{\gamma_1^{\text{d}} + \gamma_2^{\text{d}}} + \frac{\gamma_1^{\text{p}} \gamma_2^{\text{p}}}{\gamma_1^{\text{p}} + \gamma_2^{\text{p}}} \right) \tag{4}$$

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left( \sqrt{\gamma_1^{\text{d}} \gamma_2^{\text{d}}} + \sqrt{\gamma_1^{\text{p}} \gamma_2^{\text{p}}} \right) \tag{5}$$

式中:  $\gamma_{1-2}$  为组分 1 和组分 2 间的界面张力, 包括聚合物组分间的界面张力或聚合物和填料间的界面张力;  $\gamma_i$  为  $i$  组分的表面张力;  $\gamma_i^{\text{d}}$  和  $\gamma_i^{\text{p}}$  分别为  $i$  组分表面张力的色散分量和极性分量,  $\gamma_i = \gamma_i^{\text{d}} + \gamma_i^{\text{p}}$ 。

各组分的表面张力  $\gamma_i$  计算如下<sup>[19]</sup>:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_1 = 4 \left( \frac{\gamma_i^{\text{d}} \gamma_1^{\text{d}}}{\gamma_i^{\text{d}} + \gamma_1^{\text{d}}} + \frac{\gamma_i^{\text{p}} \gamma_1^{\text{p}}}{\gamma_i^{\text{p}} + \gamma_1^{\text{p}}} \right) \tag{6}$$

$$(1 + \cos \theta) \gamma_1 = 2 \left( \sqrt{\gamma_i^{\text{d}} \gamma_1^{\text{d}}} + \sqrt{\gamma_i^{\text{p}} \gamma_1^{\text{p}}} \right) \tag{7}$$

式中:  $\theta$  为接触角;  $\gamma_1$  为试剂的表面张力;  $\gamma_1^{\text{d}}$  和  $\gamma_1^{\text{p}}$  分别为  $\gamma_1$  的色散分量和极性分量。

Wu<sup>[19]</sup> 对多种聚合物材料进行计算和对比, 表明 Harmonic-mean 方法适合于计算低表面张力材料间的界面张力, 而 Geometric-mean 方法适合于计算低表面张力和高表面张力材料间的界面张力, 但上述适用性并不绝对。为了计算结果的完整性, 应考虑表面张力式 (6) 和式 (7) 及界面张力式 (4) 和式 (5) 在计算时的不同组合。

图 1 为 PEK-C 和 EP 与去离子水和乙二醇的接触角图像。通过测试得到, PEK-C 与去离子水和乙二醇的接触角 (平均值±标准差) 分别为 74.4°±1.2° 和 54.0°±0.7°, EP 与去离子水和乙二醇的接触角分

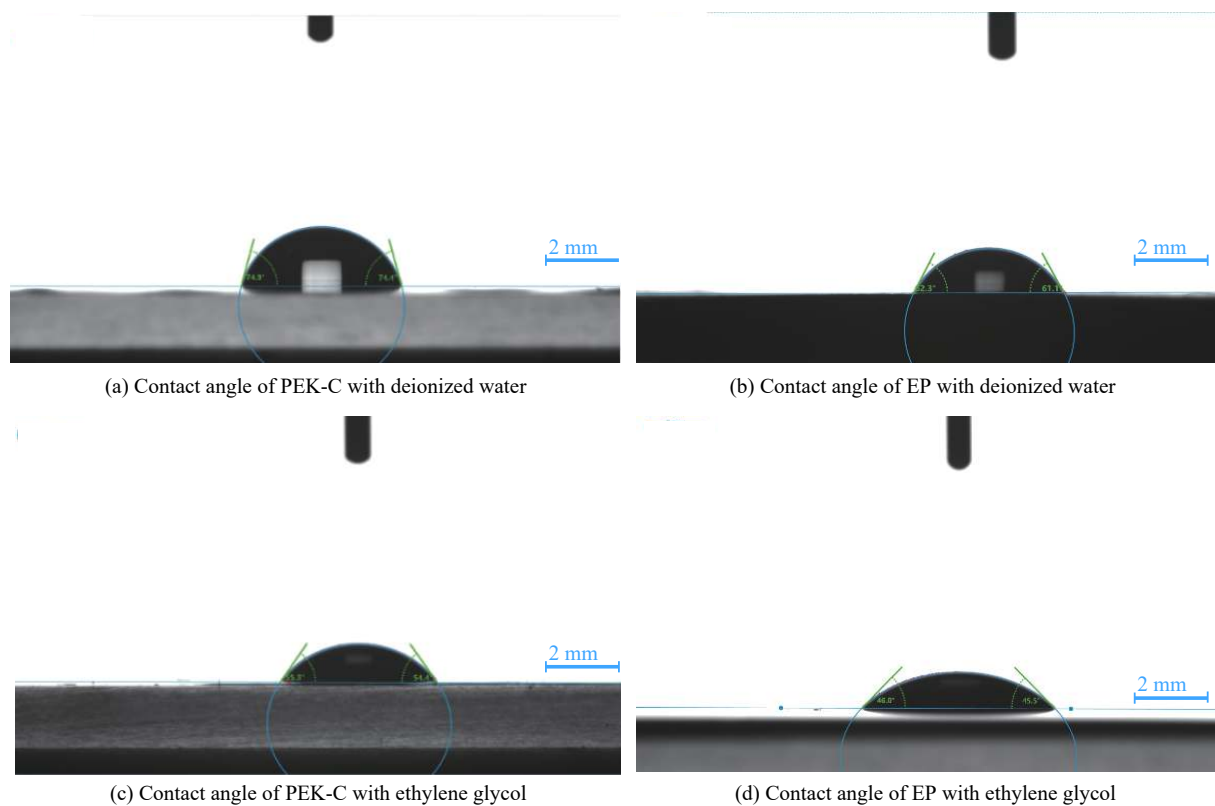


图1 酚酞聚芳醚酮 (PEK-C) 和环氧树脂 (EP) 分别与去离子水和乙二醇的接触角图像

Fig. 1 Images of contact angles of polyetherketone cardo (PEK-C) and epoxy (EP) with deionized water and glycol respectively

别为  $62.3^{\circ}\pm0.7^{\circ}$  和  $44.9^{\circ}\pm0.6^{\circ}$ ；根据文献 [12]，GNP 与去离子水和乙二醇的接触角分别为  $92.4^{\circ}$  和  $72.4^{\circ}$ 。将上述接触角、试剂的表面张力及其分量 (如表 1 所示) 代入式 (6)，求解得到一组 PEK-C、EP 和 GNP 的表面张力  $\gamma$  及其色散分量  $\gamma^d$  和极性分量  $\gamma^p$  (记为 Harmonic)；同理代入式 (7) 求解得到另一组表面张力及其分量 (记为 Geometric)，如表 2 所示。再将由式 (6) 和式 (7) 求得的两组  $\gamma$ 、 $\gamma^d$  和  $\gamma^p$  都分别代入式 (4) 和式 (5)，最终得到 4 组界面张力  $\gamma_{EP-PEK-C}$ 、 $\gamma_{EP-GNP}$  和  $\gamma_{PEK-C-GNP}$ ，如表 3 所示。

根据式 (3) 计算得出润湿系数  $\omega_{\alpha}$ ，如表 4 所示。可知，由四组  $\gamma_{EP-PEK-C}$ 、 $\gamma_{EP-GNP}$  和  $\gamma_{PEK-C-GNP}$  计算得到的  $\omega_{\alpha}$  均大于 1，因此预测 GNP 倾向于选择

性分布在 PEK-C 中。

**2.2 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的微观结构**

根据反应诱导相分离理论 [14-15]，部分热塑性树脂在未固化 EP 中具有良好的相容性，但随着固化反应的进行，EP 分子量增加，热塑性树脂逐渐与 EP 分离，形成两相不相容聚合物共混物。在本研究中，PEK-C (热塑性) 与 EP (热固性) 发生反应诱导相分离。共混物的最终结构取决于固化条件和材料组成，可形成海-岛结构、双连续结构或相反转结构。双连续结构在相分离开始后逐渐粗化，并在局部聚结形成大畴，较难获得均匀的微观形貌 [14]，本文也出现了类似现象，如图 2 所示，并可能最终形成三层结构 [14]，无法在整个复

表 2 EP、PEK-C 和石墨烯纳米片 (GNP) 的表面张力  
Table 2 Surface tensions of EP, PEK-C and graphene nanoplate (GNP)

Component	Harmonic			Geometric			Ref.
	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^d/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma^p/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	
EP	43.07	10.35	32.72	40.49	7.71	32.78	Tested
PEK-C	33.84	11.46	22.38	30.04	15.41	14.63	Tested
GNP	23.20	10.80	12.40	22.76	19.49	3.27	[12]

Notes: “Harmonic” indicates that the surface tensions can be obtained from the equation (6); “Geometric” indicates that the surface tensions can be obtained from the equation (7).



表 3 EP、PEK-C 和 GNP 之间的界面张力  
Table 3 Interfacial tensions of EP, PEK-C and GNP

Component couple	$\gamma_{1-2}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$			
	Geometric-Geometric	Geometric-Harmonic	Harmonic-Geometric	Harmonic-Harmonic
EP-PEK-C	4.93	1.01	9.51	1.99
EP-GNP	18.11	4.84	29.37	9.16
PEK-C-GNP	4.34	1.47	7.75	2.88

Notes: “Geometric-Geometric” and other similar marks indicate “the formula for the surface tension data source (equation (6) or equation (7))-the formula for calculating the interface tension (equation (4) or equation (5))”.

表 4 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的润湿系数 $\omega_\alpha$   
Table 4 Wetting coefficient  $\omega_\alpha$  of GNP/(PEK-C-EP) composites

$\omega_\alpha$ calculated from Geometric-Geometric	$\omega_\alpha$ calculated from Geometric-Harmonic	$\omega_\alpha$ calculated from Harmonic-Geometric	$\omega_\alpha$ calculated from Harmonic-Harmonic	Location of GNP
2.79	3.35	2.27	3.15	PEK-C

合材料内达到逾渗。增加 PEK-C 含量至约 15wt% 时，形成相反转结构，此时可认为 PEK-C 相在整个复合材料内达到逾渗。为使相反转结构更为完整均匀，PEK-C 添加量为 20wt%。在相反转结构中，GNP 选择性分散在 PEK-C 中，连续的 PEK-C 相可成为 GNP 分布的良好模板，从而形成一个有效的 GNP 连续网络。

图 2 为 0.5GNP/(10PEK-C-90EP) 复合材料断面形貌的 SEM 图像。可以看出，0.5GNP/(10PEK-C-90EP) 复合材料为双连续结构，PEK-C 和 EP 相互贯穿，两相各自保持结构的连续性。EP 断面平整，没有明显的 GNP 分布。还可以看出，PEK-C 相中发生了二次相分离，EP 以球形在 PEK-C 中析出，与文献 [15,20] 所述一致。此外，观察到 GNP 在 PEK-C 相中暴露，验证了 GNP 选择性分布计算预测。

图 3 为不同 GNP 含量的 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料横截面形貌的 SEM 图像。可以看出，不同 GNP 含量的 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料均表现出相反转结构。PEK-C 变为连续相，而 EP 为均匀的

微球形结构。当 GNP 含量分别为 0.2wt% 和 0.5wt% 时，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的形态没有显著变化。但 GNP 含量为 1.0wt% 的 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料断面形貌发生变化，球形结构发生了一定程度的粗化。这可能是由于随着 GNP 含量的增加，基体的黏度增大，由于空间位阻效应抑制了固化过程，促进了相分离的进行 [21]。同时，由图 3(a) 和图 3(b) 可以看出，GNP 选择性地分布在 PEK-C 相和 EP 相界面附近。这可能是由于 PEK-C 作为连续的薄壁包络结构，难以完全容纳 GNP，且 GNP 含量增加时，黏度的增大也抑制了 GNP 的扩散 [18]。此外，GNP 含量增加引起的体系黏度增大也导致 GNP 分散不均。因此，GNP 添加量为 1.0wt% 的 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料微观形貌中出现 GNP 团聚现象，如图 3(c) 所示。

2.3 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热性能

图 4(a) 为 GNP/EP 和 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料热导率随 GNP 含量变化的曲线。可以看出，当 GNP 含量低于 0.3wt% 时，增加 GNP 含量对

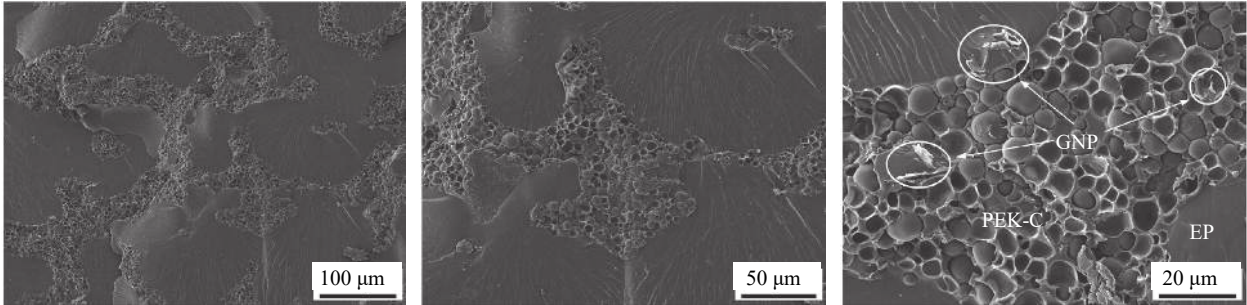


图 2 0.5GNP/(10PEK-C-90EP) 复合材料断面形貌的 SEM 图像  
Fig. 2 SEM images of fracture surfaces of 0.5GNP/(10PEK-C-90EP) composite

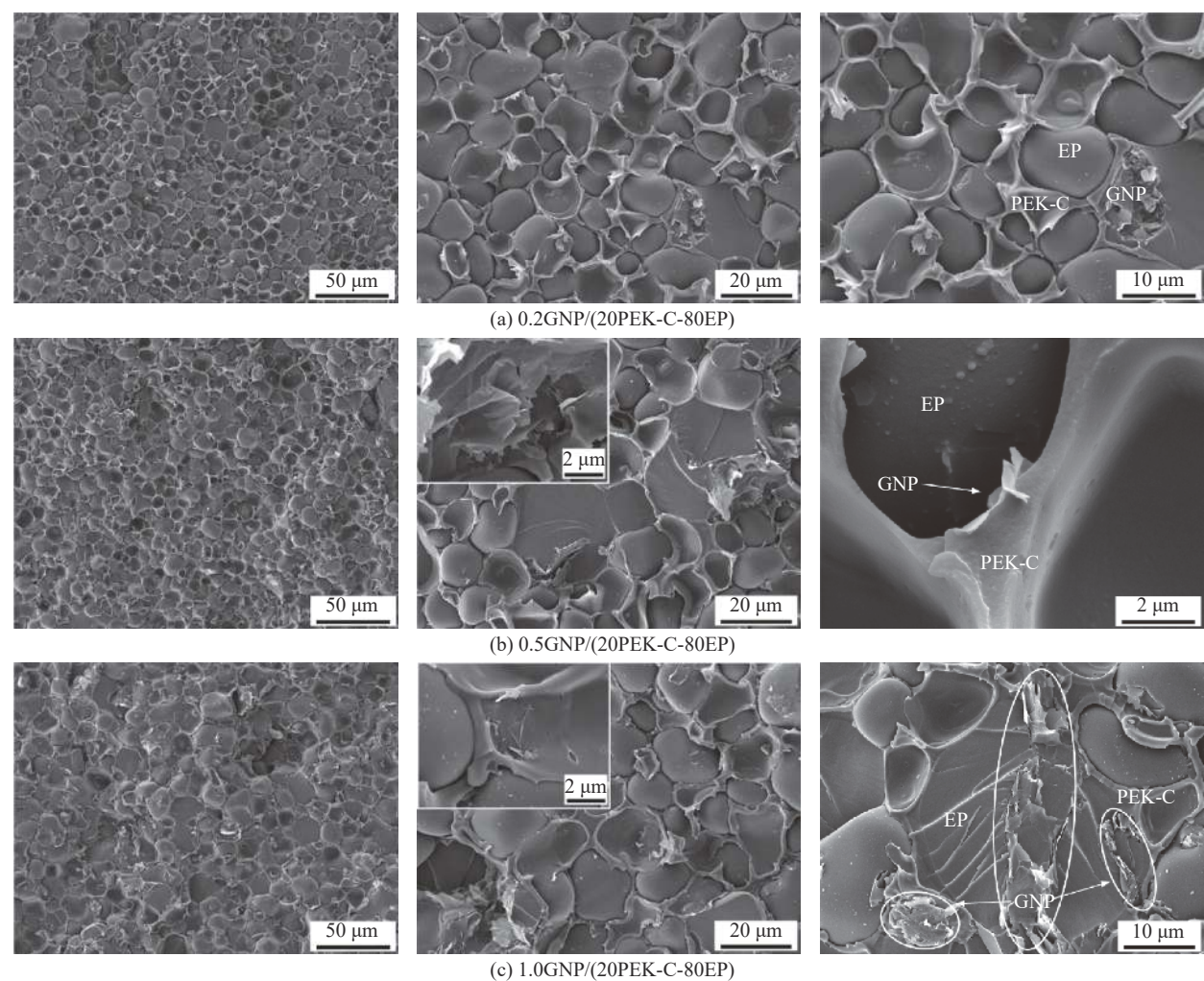


图3 不同 GNP 含量时 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料断面微观形貌的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of fracture surfaces of GNP/(PEK-C-EP) composites with different GNP contents

GNP/EP 复合材料的热导率影响不大。这是由于当 GNP 含量较小时，GNP 在基体中非常分散，难以形成导热通路。当 GNP 含量超过 0.3wt% 时，GNP/EP 复合材料热导率增加的速度变快，即热导率曲线变得更陡。说明当 GNP 含量达到一定值时，导热通路开始形成。GNP 含量继续增加到 0.6wt% 后，GNP/EP 复合材料热导率的增速变缓。GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热导率整体高于 GNP/EP 复合材料。即使在 GNP 含量为 0.1wt% 时，与 GNP/EP 复合材料相比，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热导率仍有一定提高。这主要是由于 GNP 在 PEK-C-EP 基体中的双逾渗效应，即 GNP 在 PEK-C 相中达到逾渗和 PEK-C 相在整个复合材料中达到逾渗。相反转结构保证了 PEK-C 相在整个复合材料中的逾渗，而 GNP 选择性地分布在 PEK-C 连续相上，可以在低 GNP 含量下形成连续导热

通路。随着 GNP 含量的增加，GNP/EP 复合材料的热导率基本呈线性变化，而当 GNP 含量由 0.05wt% 增加到 0.1wt% 时，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热导率显著提高，与热传导网络的形成有关。当 GNP 含量为 0.5wt% 时，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料热导率达到  $0.371 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ，比 GNP 含量为 0.5wt% 的 GNP/EP 复合材料的热导率提高了 48%。相比之下，当 GNP 含量为 1.0wt% 时，GNP/EP 复合材料的导热系数才能达到约  $0.37 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。因此，利用双逾渗效应可以有效减少 GNP 的添加量。在 GNP 含量为 0.1wt%~1.0wt% 的范围内，通过双逾渗效应，可以将 GNP/EP 复合材料最高热导率所需 GNP 添加量减少 50%。但随着 GNP 含量的增加，体系的黏度增大，GNP 分散情况不佳，可能会出现团聚现象。因此，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热导率将略有减小。

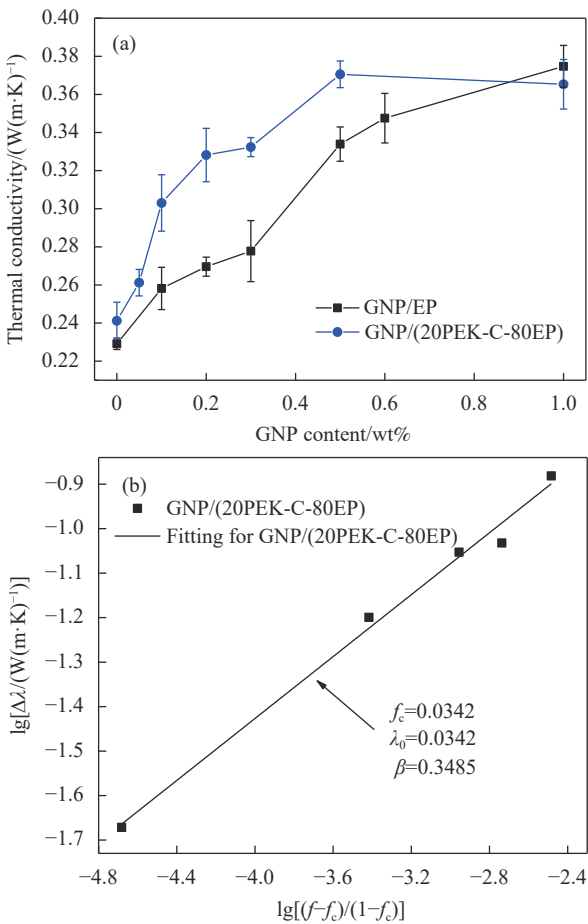


图4 不同 GNP 含量的 GNP/EP 和 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料热导率 (a) 及热逾渗幂律方程对 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料热导率的拟合曲线 (b)

Fig. 4 Thermal conductivities of GNP/EP and GNP/(PEK-C-EP) composites with different GNP contents (a) and fitting curve of thermal conductivity of GNP/(PEK-C-EP) composites by thermal percolation power law equation (b)

逾渗理论已被广泛用于解释聚合物复合材料的导电行为，但填料含量增加所带来的聚合物复合材料热导率的增加十分缓慢。因此，采用逾渗理论解释聚合物复合材料的导热行为仍存在争议<sup>[17]</sup>。目前，逾渗行为仅存在于一些高导热填料的填充聚合物复合材料中，如碳纳米管 (CNT)<sup>[22]</sup>。

图 4(b) 为热逾渗幂律方程<sup>[8,22]</sup>对 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料热导率的拟合曲线，热逾渗幂律方程如下：

$$\Delta\lambda = \lambda_0[(f - f_c)/(1 - f_c)]^\beta \quad (8)$$

式中：复合材料热导率  $\lambda$  与 PEK-C-EP 基体热导率  $\lambda_m$  的差值  $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_m(1 - f)$  反映了 GNP 填料的贡献， $f$  和  $f_c$  ( $\sim(0.0342 \pm 0.0032)$ ) 分别为导热填料的体积分分数及其热逾渗阈值； $\lambda_0$  ( $\sim(0.9259 \pm 0.0618)$ ) 为

预期的 GNP 网络热导率； $\beta$  ( $\sim(0.3485 \pm 0.0185)$ ) 为临界指数。逾渗阈值  $f_c$  表明填料在基体中发生逾渗行为的条件 (对应质量分数约为 0.048wt%)。但较低的  $\beta$  表明低维度 GNP 网络的形成<sup>[22]</sup>，且  $\lambda_0$  比石墨烯纸的热导率 ( $632 \text{ W}(\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ )<sup>[23]</sup> 低两个数量级。说明本文形成的 GNP 导热网络仍不完善；另一方面，由于 1.0GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料出现 GNP 团聚，限制了复合材料热导率的提高，因此本文添加的 GNP 整体含量范围较窄，数据拟合具有局限性 (文献 [8] 中最大体积分分数约为 8%)，如何避免团聚、进一步提高导热填料含量和热导率是后续研究中需要解决的问题。

图 5 为纯 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料随温度变化的 DSC 曲线。可以看出，在 200~250℃ 时，纯 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的 DSC 曲线均经历一个向吸热方向上台阶式的变化，这一阶段为材料的玻璃化转变<sup>[13]</sup>。纯 EP 的玻璃化转变温度  $T_g$  为 213℃，0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的  $T_g$  为 227℃。玻璃化转变温度升高的三个主要原因是：(1) PEK-C 的  $T_g$  值较高，为 232℃；(2) GNP 和 PEK-C 与 EP 的界面结合性较好，因此对 EP 的交联网络没有明显损害作用<sup>[21]</sup>；(3) GNP 和 PEK-C 的存在阻碍了环氧分子链的运动。因此，改性后的 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料  $T_g$  值较纯 EP 提高了 14℃，耐高温性提高。

图 6 为纯 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的 TG 曲线。可以看出，纯 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的热分解过程相似，均经历了两个阶段<sup>[24]</sup>。第一阶段，即在 325℃ 之前，材料的重量损失略高于 5%。这主要是由于弱的化学键断裂，产生气体分子；第二阶段，温度范围

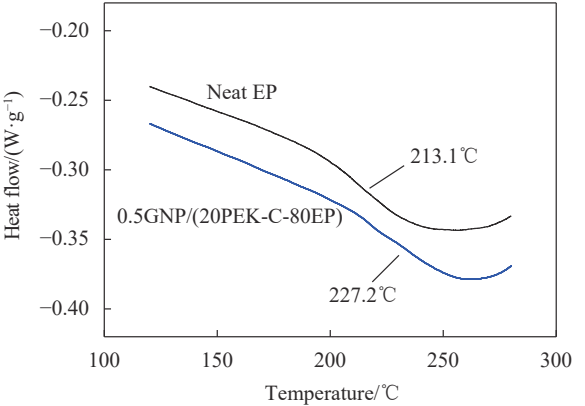


图5 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的 DSC 曲线  
Fig. 5 DSC curves of EP and 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) composite



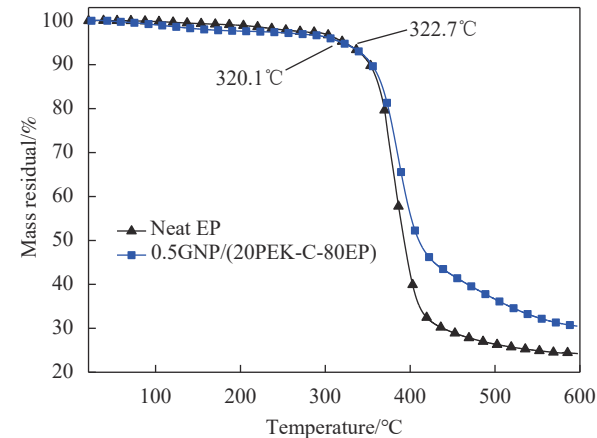


图6 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的 TG 曲线  
 Fig.6 TG curves of EP and 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) composite

在 325~420℃ 之间，大分子分解成气相小分子，且 EP 的交联网络分解<sup>[25]</sup>，最终形成残留的焦炭。热失重 5% 的温度  $T_{5\%}$  和热失重 10% 的温度  $T_{10\%}$  是判断材料热稳定性的重要参考数据。表 5 为纯 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的  $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$  和残炭率 ( $R_w$ )。可以看出，0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的  $T_{5\%}$  和  $T_{10\%}$  与纯 EP 相差不大， $R_w$  有所提高，从 24.2% 增加到 30.5%。0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的  $T_{5\%}$  低于纯 EP，主要原因是由于在分解的第一阶段，与纯 EP 相比，0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料中存在固化过程中未完全挥发的微量溶剂小分子在加热时挥发出来，导致复合材料质量降低。而 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的  $T_{10\%}$  和  $R_w$  均高于纯 EP，这主要是由于 PEK-C 的  $T_{10\%}$  在 450℃ 以上，GNP 的分解温度高于 500℃，耐热性均优于纯 EP，因此 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的热稳定性总体略有提高。

EP 和 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热膨胀系数  $C_{TE}$  可分为两部分： $T_g$  以下的  $C_{TE}$  值和  $T_g$  以上的  $C_{TE}$  值。由于聚合物材料在  $T_g$  以上处于高弹态或黏流态，力学性能大幅下降，应用价值不高，因此本文关注  $T_g$  以下的  $C_{TE}$  值。图 7 为纯 EP、0.3GNP/

表 5 EP 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的热失重 5% 的温度 ( $T_{5\%}$ )、热失重 10% 的温度 ( $T_{10\%}$ ) 和残炭率 ( $R_w$ )  
 Table 5 Temperature of 5% mass loss ( $T_{5\%}$ ), temperature of 10% mass loss ( $T_{10\%}$ ) and residual carbon ratios ( $R_w$ ) of EP and 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) composite

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_w/\%$
EP	322.7	352.6	24.2
0.5GNP/(20PEK-C-80EP)	320.1	354.9	30.5

(20PEK-C-80EP) 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的热膨胀曲线。可以看出，0.3GNP/(20PEK-C-80EP) 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料曲线在 150℃ 左右有明显波动，这很可能是 EP 小部分未固化完全造成的。当温度超过 150℃ 后，复合材料未固化完全部分进一步固化收缩，因此导致热膨胀过程变缓。温度在室温~150℃ 范围，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热膨胀程度略高于纯 EP，这主要是由于对于多相复合材料，各相及相间的相互作用决定了其  $C_{TE}$  值的大小<sup>[26]</sup>，PEK-C 在 40~180℃ 的热膨胀系数为  $6.34\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[27]</sup>，略低于本文交联的纯 EP ( $6.77\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )，而在 EP 中加入 PEK-C 提高了其热膨胀系数，证实了由于 PEK-C 和 GNP 的复合作用阻碍了 EP 的交联固化过程，因此 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料  $C_{TE}$  值的增加受固化度较低的环氧相热膨胀的影响更大。在进一步固化引起的曲线波动后，GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热膨胀低于纯 EP。这主要是由于进一步的固化反应使环氧相体积收缩，与 PEK-C 相之间相互挤压而产生约束作用，同时 GNP 也在一定程度上增强了界面黏接，抑制了 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热膨胀，降低了复合材料的  $C_{TE}$  值。此外，还可以看出，0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的未固化程度较 0.3GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料略大，说明 GNP 含量的增加抑制了 EP 的固化过程，也印证了 SEM 形貌观察的结果。

从室温到 180℃，EP、0.3GNP/(20PEK-C-80EP) 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料的平均  $C_{TE}$  分别为  $6.77\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 、 $6.71\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$  和  $6.38\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，

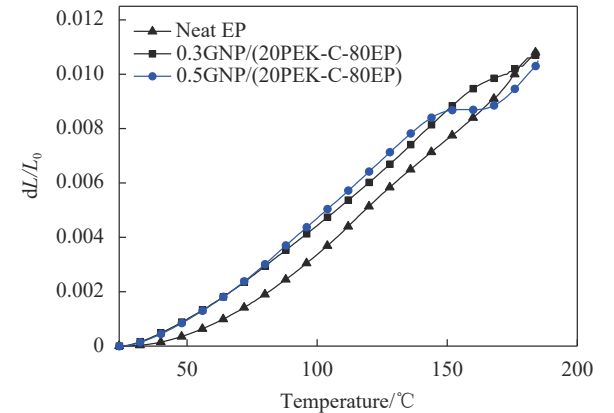


图7 EP、0.3GNP/(20PEK-C-80EP) 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料热膨胀曲线  
 Fig.7 Thermal expansion curves of EP, 0.3GNP/(20PEK-C-80EP) and 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) composites



0.3GNP/(20PEK-C-80EP) 和 0.5GNP/(20PEK-C-80EP) 复合材料较纯 EP 低。

### 3 结论

从减少填料用量的角度出发, 利用双逾渗效应制备了石墨烯纳米片/(酚酞聚芳醚酮-环氧树脂)(GNP/(PEK-C-EP)) 复合材料。

(1) 基于接触角测量, 计算并预测 GNP 选择性分布在 PEK-C 中。微观形貌观察证实, PEK-C 含量为 10wt% 时, 聚合物共混物形成双连续结构, 并出现二次相分离; PEK-C 含量为 20wt% 时, 形成相反转结构, GNP 选择性分布在 PEK-C 相中, GNP/(PEK-C-EP) 复合材料形成双逾渗结构。

(2) 当 GNP 含量为 1wt% 时, GNP/EP 复合材料导热率最高达  $0.375 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。当 GNP 含量为 0.5wt% 时, GNP/(PEK-C-EP) 复合材料导热率最高达  $0.371 \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , 较 GNP 含量为 0.5wt% 的 GNP/EP 复合材料提高了 48%, 与 GNP 含量为 1wt% 的 GNP/EP 复合材料的热导率基本相同。表明 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的填料量减少了 50%, 利用双逾渗效应可以有效减少填料用量。

(3) 以纯 EP 为参照, 进行了 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的其他热性能测试。改性后, GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的玻璃化转变温度从  $213^\circ\text{C}$  增加到  $227^\circ\text{C}$ , 耐高温性得到提高; 热分解温度 ( $T_{10\%}$ ) 提升, 残炭率从 24.2% 增加到 30.5%; 热膨胀性总体无明显差异, GNP/(PEK-C-EP) 复合材料在室温  $\sim 180^\circ\text{C}$  的平均  $C_{\text{TE}}$  值 ( $6.38 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ) 略低于纯 EP ( $6.77 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ )。导热改性 GNP/(PEK-C-EP) 复合材料的热性能优于纯 EP。

### 参考文献:

- [1] LIU S, CHEVALIERS, XU Z G, et al. A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 136: 197-214.
- [2] GUO Y Q, RUAN K P, SHI X T, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 193: 108134.
- [3] 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.
- [4] ZHANG R H, SHI X T, TANG L, et al. Thermally conductive and insulating epoxy composites by synchronously incorporating Si-sol functionalized glass fibers and boron nitride fillers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(7): 730-739.
- [5] 钟汶, 孟旭东, 张睿涵, 等. 改性纳米BN/甲基乙烯基硅橡胶导热复合材料的制备[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(11): 2644-2650.
- [6] ZHONG Xiao, MENG Xudong, ZHANG Ruihan, et al. Preparation of functionalized nano BN/methyl vinyl silicone rubber thermally conductive composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2019, 36(11): 2644-2650(in Chinese).
- [7] LEE E S, LEE S M, SHANFIELD D J, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer matrix composite via high solids loading of aluminum nitride in epoxy resin[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(4): 1169-1174.
- [8] SUMITA M, SAKATA K, ASAI S, et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black[J]. *Polymer Bulletin*, 1991, 25(2): 265-271.
- [9] BONNET P, SIREUDE D, GARNIER B, et al. Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(20): 201910.
- [10] CHEN J, CUI X, SUI K, et al. Balance the electrical properties and mechanical properties of carbon black filled immiscible polymer blends with a double percolation structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 140: 99-105.
- [11] LIU W, YANG Y, NIE M. Constructing a double-percolated conductive network in a carbon nanotube/polymer-based flexible semiconducting composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 45-52.
- [12] QI X Y, YAN D, JIANG Z, et al. Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(8): 3130-3133.
- [13] HUANG J, ZHU Y, XU L, et al. Massive enhancement in the thermal conductivity of polymer composites by trapping graphene at the interface of a polymer blend[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 129: 160-165.
- [14] MA C G, XI D Y, LIU M. Epoxy resin/polyetherimide/carbon black conductive polymer composites with a double percolation structure by reaction-induced phase separation[J]. *Journal of Composite Materials*, 2013, 47(9): 1153-1160.
- [15] ZHANG Y, CHEN F, LI Z, et al. Ubiquitous nature of the three-layered structure formation in the asymmetric phase separation of the epoxy/thermoplastic blends[J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 588-594.

- [15] ZHANG J, GUO Q, FOX B L. Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(7-8): 1172-1179.
- [16] ASTM International. Standard test method for thermal diffusivity of solids by the flash method: ASTM E1461—01[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2001.
- [17] YANG X T, LIANG C B, MA T B, et al. A review on thermally conductive polymeric composites: Classification, measurement, model and equations, mechanism and fabrication methods[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2018, 1(2): 207-230.
- [18] CUI L, ZHANG Y, ZHANG Y, et al. Electrical properties and conductive mechanisms of immiscible polypropylene/Novolac blends filled with carbon black[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(12): 5097-5106.
- [19] WU S. Polymer interface and adhesion[M]. New York: CRC Press, 1982.
- [20] ZHANG J, NIU H, ZHOU J, et al. Synergistic effects of PEK-C/VGCF composite nanofibres on a trifunctional epoxy resin[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(8): 1060-1067.
- [21] ZHENG N, SUN W, LIU H Y, et al. Effects of carboxylated carbon nanotubes on the phase separation behaviour and fracture-mechanical properties of an epoxy/polysulfone blend[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159(3): 180-188.
- [22] KWON S Y, KWON I M, KIM Y G, et al. A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena[J]. *Carbon*, 2013, 55(2): 285-290.
- [23] 石刚, 张鉴炜, 雷博文, 等. 石墨烯微片尺寸对石墨烯纸热导率的影响[J]. *国防科技大学学报*, 2016, 38(3): 112-116.  
SHI Gang, ZHANG Jianwei, LEI Bowen, et al. Effects of graphene sheets size on thermal conductivity of graphene paper[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2016, 38(3): 112-116(in Chinese).
- [24] LIU W, XU K, WANG C, et al. Carbon nanofibers reinforced soy polyol-based polyurethane nanocomposites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(3): 2459-2468.
- [25] SUN Y, ZHANG Y, XU K, et al. Thermal, mechanical properties, and low-temperature performance of fibrous nanoclay-reinforced epoxy asphalt composites and their concretes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(12): 41694.
- [26] 张昊明, 赵永涛, 张红松, 等. 热压烧结镀Cr碳纤维/Cu复合材料的制备及热性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2481-2487.  
ZHANG Haoming, ZHAO Yongtao, ZHANG Hongsong, et al. Fabrication and thermal properties of hot press sintered Cr-coated carbon fiber/Cu composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2481-2487(in Chinese).
- [27] 王菲菲, 王志鹏, 王红华, 等. 主链含N-烷基咪唑环结构聚芳醚酮的性能表征[J]. *应用化学*, 2015, 32(4): 379-385.  
WANG Feifei, WANG Zhipeng, WANG Honghua, et al. Properties of poly(arylene ether ketone)s containing N-alkyl-carbazole in main chains[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(4): 379-385(in Chinese).