

聚丙烯/氧化石墨烯复合材料的 制备、结构及性能

吕生华, 胡浩岩, 孙立, 雷颖, 刘锦茹

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 以石墨、浓硫酸、高锰酸钾和双氧水等为原料, 通过 Hummers 法制备了氧化石墨烯 (GO) 分散液, 对其冷冻干燥得到 GO 粉体, 将 GO 粉体与熔融聚丙烯 (PP) 树脂共混制备 PP/GO 复合材料, 采用 FTIR、AFM、TEM、XRD、DSC 及导热仪和氧指数测定仪等对 GO 及 PP/GO 复合材料的结构和性能进行了表征。结果表明, GO 能够以双片层形式均匀地分散在 PP 基体中, GO/PP 复合材料具有致密均匀的微观结构, 其力学性能、耐热、阻燃和热传导等性能比对照样品 (单纯 PP 树脂) 有显著提高。当 GO 掺量为 0.4% (以 PP 的质量为基准, 下同) 时, PP/GO 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度比对照样品分别提高了 29.6%、33.6% 和 62.7%, 熔点从 154.5 °C 提高为 174.2 °C, 热导率提升了 205.3%, 极限氧指数从 18.0 提高到 27.6。

关键词: 氧化石墨烯; 聚丙烯; 力学性能; 耐热性能; 功能材料

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 03-0407-07

Preparation, Structure and Properties of Polypropylene/ Graphene Oxide Composites

LÜ Sheng-hua, HU Hao-yan, SUN Li, LEI Ying, LIU Jin-ru

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Graphite oxide (GO) dispersion in a aqueous solution was prepared by Hummers method using graphite, concentrated sulfuric acid, potassium permanganate and hydrogen peroxide as main raw materials. Then, GO powder was obtained by freeze drying of GO dispersion. Subsequently, polypropylene (PP)/GO composites were prepared by blending GO powder with melt PP. The structure and properties of GO and PP/GO composites were characterized using various testing methods such as FTIR, AFM, TEM, XRD, DSC, conductometer and oxygen index determinator. The results indicated that GO could be uniformly dispersed in PP matrix with double layers, which resulted in forming compact and even microstructure in PP/GO composites. The mechanical properties, heat resistance, flame resistance and thermal conductive of PP/GO composites had a significant improvement compared with that of the control sample (pure PP resin). When the dosage of GO was 0.4% (based on the mass of PP, the same below), the tensile strength, flexural strength and impact strength of the GO/PP composites were higher 29.6%, 33.6% and 62.7% than that of pure PP resin, respectively. Meanwhile, the melting point was increased from 154.5 °C to 174.2 °C, the thermal conductivity increased by 205.3%, and the limiting oxygen index was increased from 18.0 to 27.6.

Key words: graphene oxide; polypropylene resin; mechanical properties; heat resistance; functional materials

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21276152); Science and Technology Co-ordination and Innovation Project of Shaanxi Province (2016KTCL01-14)

目前,聚丙烯(PP)是生产及用量最大的热塑性塑料^[1-3],其具有电绝缘性、耐化学腐蚀性及耐疲劳性好等优点,缺点是低温脆性大(脆性温度 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$),耐老化性、耐热性及阻燃性较差^[4-7],并且PP塑料制品易产生静电积累及静电危害^[8-9]。聚丙烯广泛地应用于汽车配件、电子仪器、包装材料、管材管件和日常用品等,耐热、阻燃、耐老化性能方面的缺陷限制了聚丙烯的应用^[10-12]。目前,主要通过物理和化学改性的方法提高PP的性能,通过填充微米及纳米级的黏土和碳纳米管以及共混和化学结构改变等方法可以使PP树脂及其复合材料的力学、耐热、阻燃等性能有一定程度提高^[13-15],但是PP树脂在导热、耐热及阻燃性能等方面存在不足,依然是影响其应用的主要问题,因此,对于PP树脂进行改性一直是研究热点^[16-18]。

氧化石墨烯(GO)的结构与石墨烯类似,具有蜂窝状的结构形貌,具有很好的强度和柔韧性,具有一定的导电、导热性能,与高分子材料形成复合材料,具有增强增韧、提高耐热性能及消除静电的作用^[19]。因此,GO改性PP树脂具有以下优势:(1)GO的制备工艺简单,成本较低^[20];(2)GO片层的尺寸及所带的羧基、羰基和羟基等化学基团的数量可以通过调整制备过程及条件进行控制^[21];(3)GO与PP性能互补性强,通过在PP中掺入少量的GO可以显著提高PP的力学、耐热、阻燃等性能^[22-24]。目前,存在的问题是GO纳米片层在PP树脂中的分散不均匀,表现为GO在PP树脂中不能少片层(2个片层以下)均匀分布,使得GO在少掺量(GO质量小于PP质量的0.8%)时对于PP性能的改进效果不佳,导致增加GO的掺量,提高了成本^[25-27]。

基于此,本文制备了少片层的GO纳米片层,通过熔融混炼与高温开炼的方法制备了PP/GO复合材料(PP/GO),实现了GO纳米片层在PP树脂中的少片层(2个单片层)均匀分散,比较显著地提高了PP/GO复合材料的力学、耐热及阻燃等性能,提出了增强增韧机理,对于制备GO在PP树脂中均匀分散的复合材料具有借鉴意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粉末石墨(粒径 $<100\text{ }\mu\text{m}$);过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、浓硫酸[$w(\text{H}_2\text{SO}_4)=98\%$]、过氧化氢溶液[$w(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$]、五氧化二磷(P_2O_5)、硝酸钠(NaNO_3)、高锰酸钾(KMnO_4),均为CP;聚丙烯(PP),密度

0.976 g/cm^3 ,熔点为 $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。以上产品均为中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司生产。

VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;SPI 3800N/SPA400原子力显微镜(AFM),日本Seiko公司;D/max2200PC型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司;NANO-ZS90激光粒度仪,英国Malvern公司;S-4800扫描电镜(SEM),日本Hitachi公司;X射线能谱仪,美国EDAX公司;XSAM 800型X射线光电子能谱分析仪,英国Kratos公司;Tecna G2 F20透射电子显微镜(TEM),美国Hillsboro公司;200PC型示差扫描量热仪(DSC)及LFA 467型导热系数仪,德国NETZSCH公司;JF-3型氧指数测定仪,上海和晟仪器科技有限公司;TS2000-S多用途力学性能测试仪,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

1.2 制备

1.2.1 石墨的预氧化

称取 2.0 g 石墨粉置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 25 mL 浓 H_2SO_4 ,搅拌均匀后分别加入 2.6 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 1.8 g P_2O_5 ,缓慢升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后持续搅拌 5 h ,然后降温到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,慢慢加入 200 g 去离子水稀释,静置,待分层后用去离子水洗涤下层沉淀物,每次用去离子水 200 g ,洗涤 5 次,在烘箱中于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h ,得到粉状预氧化石墨。

1.2.2 GO的制备

将 70 mL 浓 H_2SO_4 加入到置于冰水浴的三口烧瓶中,搅拌下加入 2 g 预氧化石墨及 1.5 g NaNO_3 ,保持体系温度低于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌下少量多次加入 9 g KMnO_4 ,继续控制体系温度小于 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。加料完毕后持续反应 2 h ,随后升温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 5 h ,搅拌下多次缓慢加入 200 g 去离子水,控制反应体系温度慢慢上升至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温反应 30 min 。降温至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,缓慢滴加 12 g 双氧水,搅拌至反应液颜色变为金黄色后再持续反应 20 min 。随后对反应物反复进行离心沉淀及用去离子水稀释,离心沉淀的转速为 10000 r/min ,时间 3 min ,直至洗涤液pH为 $6\sim 7$ 。对于离心沉淀获得的浆状物,用重量法测定GO的含量,方法为:准确称量GO浆状物约 5 g ,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热到恒重,然后计算GO的含量。用去离子水稀释到GO固含量为 0.3% ,超声处理 30 min ,超声功率为 1800 W ,频率 20 Hz ,超声间隔 2 s 。然后对GO分散液进行冷冻干燥($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力 20 Pa),获得GO片层粉体。

1.2.3 PP/GO复合材料的制备

首先,将 100 g PP于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥 6 h ,再置于

Z形捏合机中,升温到PP熔融温度(155~160℃),分次加入GO粉体,保温搅拌60 min,然后取出冷却,粉碎成粒状。在双辊开炼机上进行混炼,设置辊温165~180℃,混炼60 min后冷却、粉碎成粒状,平均粒径3~5 mm。在同向双螺杆挤出机上制备检测样品,挤出机的腔体、喷头及模具温度依次为185、180和40℃。按照GO含量分别为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%和1.0%(以PP质量为基准,下同)制备PP/GO复合材料。

1.3 表征

GO及PP/GO化学结构分别采用KBr压片法和成膜法用FTIR进行检测,波数范围400~4000 cm⁻¹。GO片层形貌采用SEM、AFM和TEM测定,SEM测定采用冷冻干燥GO样品,直接固定在样品台上进行观察;测定AFM时用GO含量为0.3%的分散液,用去离子水稀释成GO含量为0.0005%的分散液,取少许在单晶硅片上待干燥后测试;测定TEM时将质量分数为0.0005%的GO分散液涂于TEM专用铜网上,待干燥后测试。GO的碳元素和氧元素含量采用EDS测定;GO层间距采用XRD测定;GO片层表面基团及含量用XPS测定。PP/GO复合材料断面的微观形貌用SEM观察。

PP/GO复合材料的拉伸强度按照GB/T1040—2006测试,样品为150 mm×20 mm×2 mm哑铃型,

拉伸速率50 mm/min;弯曲强度按照GB/T1042—1979测试,样品大小为40 mm×40 mm×40 mm;冲击强度按照GB/T1843—2008测试,样品大小为80 mm×10 mm×4 mm,无缺口,3种力学强度均测试5个样品取其平均值。

PP/GO复合材料的耐热性能采用DSC测定,样品约5 mg,密封于铝坩埚内,氮气及液氮冷却,升温速率10℃/min;热导率使用LFA 467型导热系数仪测定样品在35℃下的热扩散系数 α ,再根据公式(1)计算出复合材料的热导率(λ)。

$$\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \quad (1)$$

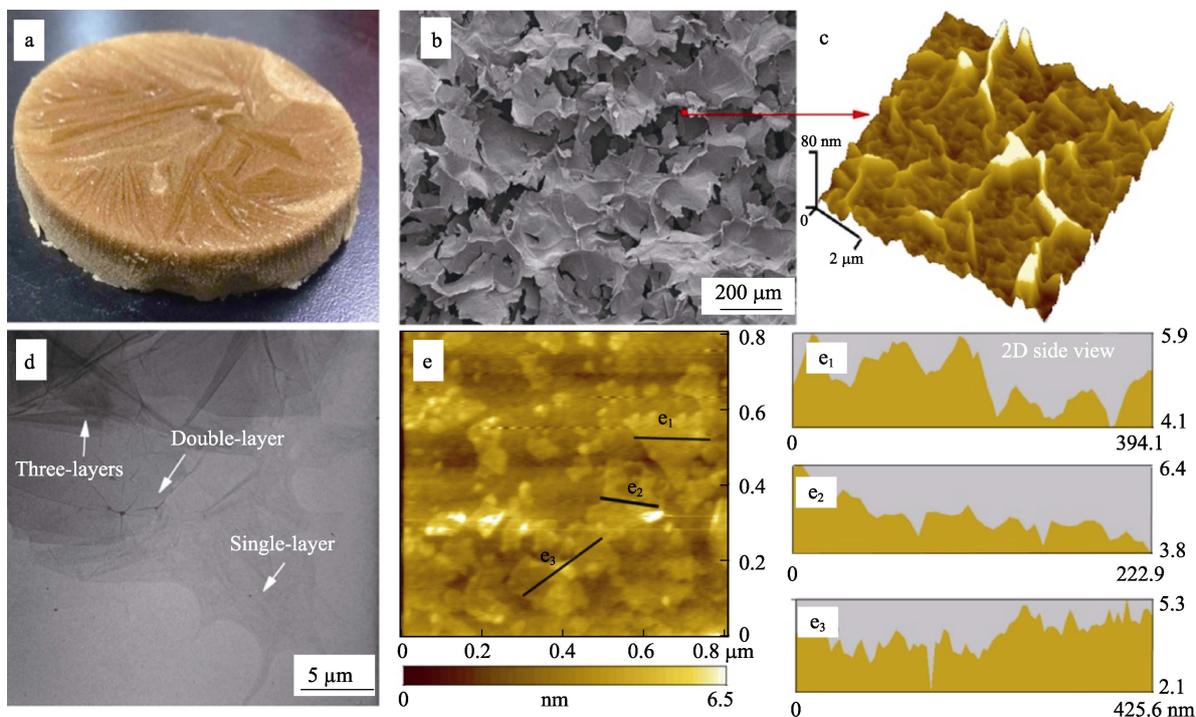
式中: ρ 为复合材料密度, g/cm³; C_p 为比热容, J/(kg·K); α 为复合材料热扩散系数, W/(m·K)。

PP/GO复合材料的氧指数按照GB/T2406.2—2009标准测定,阻燃性按照极限氧指数(LOI)大小判定,当LOI<21时为易燃物质,21<LOI<26时为可燃物质,当LOI>26时为难燃物质^[28]。

2 结果与讨论

2.1 GO的结构表征

GO的SEM表征见图1。图1a是GO冷冻干燥实物照片,GO粉体聚集体似海绵状,其密度为0.0153 g/cm³。图1b是冷冻干燥GO粉体的SEM形貌,表明GO粉体是由许多薄的片层堆积而成。图1c是



a—冷冻干燥GO照片; b—冷冻干燥GO的SEM图; c—冷冻干燥GO的AFM图; d—GO分散液中GO的TEM图; e—GO分散液中GO的AFM图; e₁、e₂、e₃—GO片层侧视AFM图

图1 GO的微观结构形貌
Fig. 1 Micromorphologies of GO

GO 片层表面的 AFM 形貌, 可以看到 GO 片层表面存在凸起棱角, 这是由于 GO 片层的边缘部位容易被氧化而产生羧基、羟基、羰基等基团, 造成了几个叠加在一起的 GO 片层边缘部位的厚度大, 许多 GO 片层聚集后, 不同的边缘部位累积就形成了不规则的凸起棱形形貌。图 1d 为 GO 分散液中 GO 片层的 TEM 图, 从图中能够观察到主要是 GO 单片层和双片层, 其中的多片层是由单片层叠加而成, 说明 GO 分散液中 GO 主要以单片层和双片层存在。图 1e 是 GO 分散液中 GO 的 AFM 形貌, 表明 GO 片层尺寸在 50~450 nm, 厚度在 2.1~4.1 nm, 由于 GO 片层的层间距为 0.84 nm 及单片层厚度约为 1.1 nm^[24], 因此, GO 分散液主要由 1~2 片层的 GO 聚集而成。图 1e₁、e₂ 和 e₃ 为 GO 片层侧面形貌, 说明 GO 片层的表面不平整, 是由 GO 单片层通过折叠、弯曲及叠加而成, GO 片层侧视厚度为 1.8~2.6 nm, 相当于 2 个 GO 单片层叠加的效果。总之, 图 1 中的微观形貌结果说明 GO 分散液中主要是由不多于 2 个的单片层 GO 叠加而成。

石墨及 GO 的氧含量见图 2a。结果表明, 石墨的氧质量分数为 4.65%, 说明石墨粉自身会发生一些氧化反应, GO 的氧质量分数达到 35.83%。图 2b 是石墨及 GO 的 XRD 图谱, 可以看出, 石墨的层间距为 0.33 nm, GO 的层间距为 0.84 nm, 说明氧化时氧化剂渗入石墨片层之间并产生了含氧化学基团, 扩大了层间距。

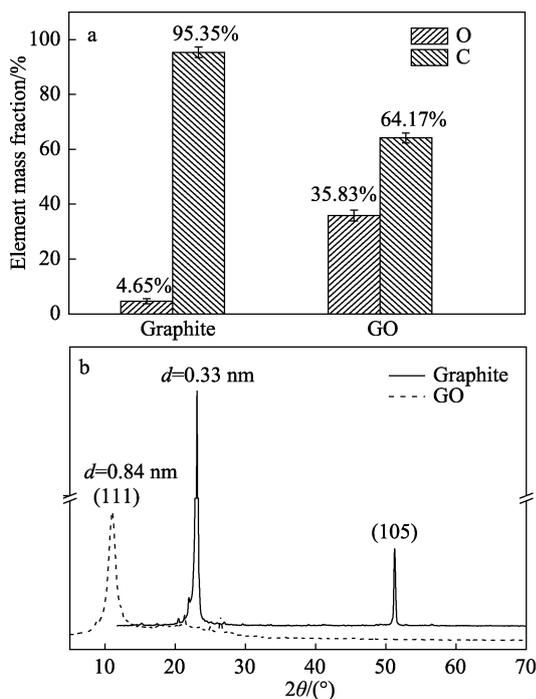


图 2 石墨及 GO 含氧量 (a) 和 XRD 图谱 (b)
Fig. 2 Oxygen content (a) and XRD patterns (b) of graphite and GO

图 3 是 GO 的 FTIR (图 3a) 和 XPS (图 3b) 图谱, 主要用于表征 GO 的化学基团及其相对含量。图 3a 表明, 石墨中含有羟基 (3355 cm⁻¹)、羰基 (1635 cm⁻¹) 及环氧基 (1126 cm⁻¹) 等化学基团, 这些化学基团主要是石墨与环境中的氧气发生氧化反应的结果, 主要发生在石墨的边缘部位, 对应于石墨含氧质量分数为 4.65%。GO 的 FTIR 图谱中含有羟基 (3355 cm⁻¹)、羧基 (1731 cm⁻¹)、羰基 (1626 cm⁻¹)、环氧基 (1368、1265、1119 和 1056 cm⁻¹) 等化学基团的吸收峰, 表明经过预氧化及氧化过程, 在 GO 片层接枝上羟基、羧基、羰基和环氧基等化学基团, 使其含氧质量分数增加为 35.83%。图 3b 是 GO 的 XPS 图谱, 表明 GO 中主要含有 C=C、C—O、C=O 和 —COO 等化学基团, 它们的质量分数分别为 32.1%、37.5%、15.6% 和 14.8%。GO 的 FTIR 和 XPS 检测结果表明, GO 中含有羟基、羧基、羰基和环氧基等化学基团。

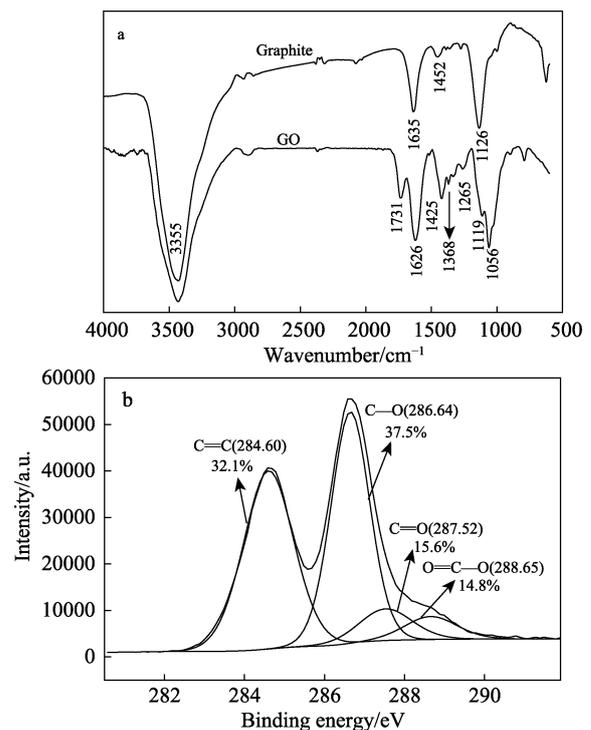


图 3 GO 的 FTIR (a) 和 XPS (b) 图谱
Fig. 3 FTIR (a) and XPS (b) spectra of GO

2.2 PP/GO 复合材料的结构表征

PP 及 PP/GO 复合材料 (GO 含量 0.4%) 的 FTIR 谱图见图 4。在 PP 的 FTIR 谱图中, 2963 及 2872 cm⁻¹ 处是 —CH₃、—CH₂— 的非对称伸缩峰, 1455 cm⁻¹ 处是 —CH₂— 的弯曲振动特征峰, 1370 cm⁻¹ 处是 —CH₃ 的弯曲振动峰, 1180 及 1005 cm⁻¹ 处分别是 —CH₃ 的面外摇摆振动峰和 =C—H 弯曲振动峰。在 PP/GO 复合材料的 FTIR 谱图中, 3350 cm⁻¹ 处是由 GO 中的 —OH 伸缩振动造成, 1731 cm⁻¹ 处也出现

了一个较弱的吸收峰,这是 GO 与 PP 结合后形成—C=O 的伸缩振动特征峰,1460 及 1375 cm^{-1} 处是—CH₂—及—CH₃的吸收峰,1164、1108 和 1020 cm^{-1} 处是—C—O—C—伸缩振动峰。PP/GO 复合材料与 PP 的 FTIR 区别在于,PP/GO 的 FTIR 谱图中有了羟基和羰基及醚键的吸收峰。从 FTIR 谱图可知,在 PP/GO 复合材料中 GO 纳米片层与 PP 之间形成了化学作用,主要是空气中氧气存在下,PP 在高温较长时间的混炼过程中发生热降解、力学降解及氧化降解反应,同时产生自由基、过氧基、羧基、羟基等中间体及基团^[29-30],这些均可与 GO 中的碳碳双键、环氧基、羟基、羧基等发生自由基偶合、酯化等反应。同时,GO 存在明显亲水性和亲油性,GO 片层上的含氧基团主要分布在其边缘部分,GO 片层上含氧基团相互反应后其疏水部分容易与 PP 树脂分子融合与交织。

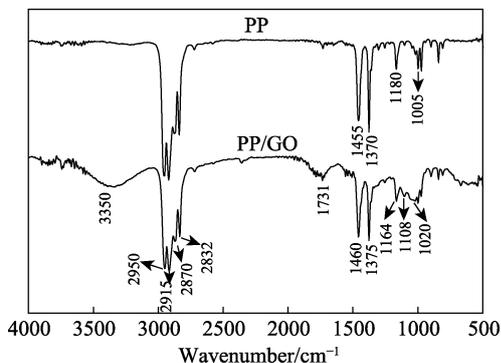


图 4 PP 及 PP/GO 复合材料的 FTIR 图
Fig. 4 FTIR spectra of PP and PP/GO composites

2.3 PP/GO 复合材料的力学性能

图 5 为 PP/GO 复合材料的力学性能。图 5a 为 GO 掺量对 PP/GO 复合材料的拉伸强度和弯曲强度的影响。从图 5a 可以看出,随着 GO 掺量从 0.1% 增加到 0.4%,PP/GO 复合材料的拉伸强度和弯曲强度依次增加,而且依次增加的幅度较大;GO 掺量在 0.4%~0.6%时,PP/GO 复合材料的拉伸强度和弯曲强度依然依次增加,但增幅明显减小;GO 掺量为 0.6%~1.0%时,PP/GO 复合材料的拉伸强度和弯曲强度不再增加,维持不变。当 GO 掺量为 0.4%时,PP/GO 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别为 54.3 和 40.2 MPa,分别比未掺入 GO 的对照样品提高了 29.6%和 33.6%。图 5b 为 GO 掺量对 PP/GO 复合材料的冲击强度的影响。GO 掺量从 0.1%增加到 0.4%时,PP/GO 复合材料的冲击强度增加且增幅较大,当 GO 掺量为 0.4%~0.6%时,PP/GO 复合材料的冲击强度仍然增加但增幅明显变小,在 GO 掺量为 0.4%时冲击强度达到了最大值,为 8.3 kJ/m^2 ,比未掺入 GO 对照样品增加了 62.7%,当 GO 掺量大于

0.4%后,PP/GO 复合材料的冲击强度开始减小。结果表明,PP/GO 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度比起对照样品有明显提高,其增加幅度与 GO 掺量有关系,当 GO 掺量在 0.4%时,PP/GO 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度增加效果最好。

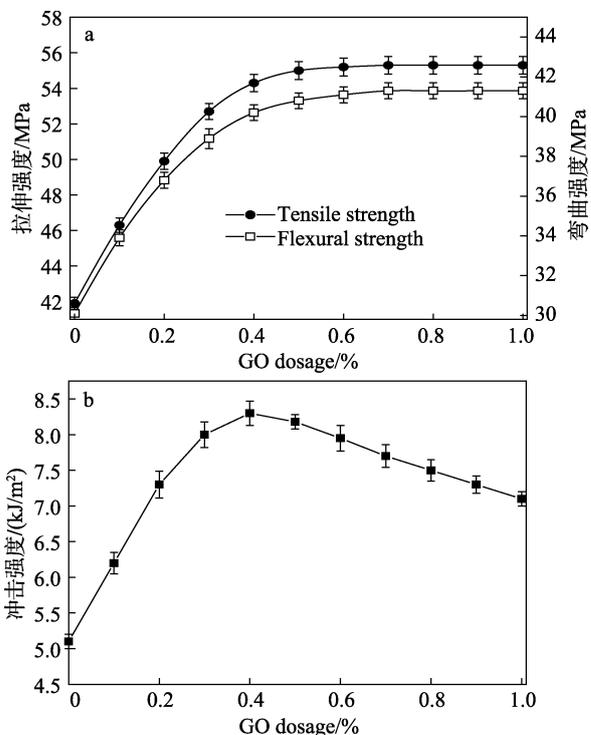


图 5 PP/GO 复合材料的力学性能
Fig. 5 Mechanical properties of PP/GO composites

2.4 PP/GO 复合材料的热学性能

PP/GO 复合材料的热导率和阻燃性能检测结果如图 6 所示。结果表明,PP/GO 复合材料的热导率 λ 随着 GO 掺量增加而增加。这是因为 GO 纳米片层具有良好的导热性能,在 GO 掺量为 0.4%时热导率增加幅度较大,比对照样品增加了 205.3%。这是由于 GO 纳米片层在 PP 树脂中均匀分散形成了连续的体系,传热效果较好。同样,PP/GO 复合材料的阻

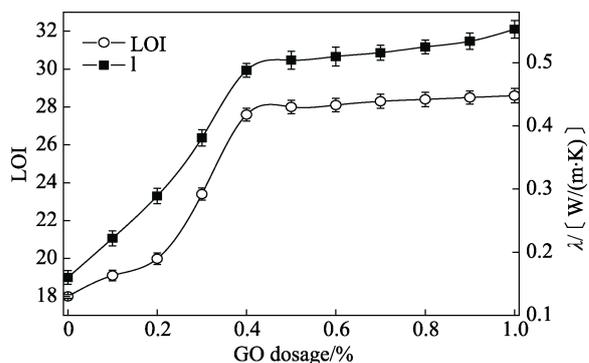


图 6 PP/GO 复合材料热导率和极限氧指数
Fig. 6 Thermal conductivity and limit oxygen index of PP/GO composites

燃性能随着 GO 的掺入有显著的增加, PP 的 LOI 为 18.0, 当 GO 掺量为 0.4% 时, PP/GO 复合材料的 LOI 为 27.6, 属于难燃物质。因此, GO 的掺入, 可使 PP/GO 复合材料的热导率和阻燃性能有明显的提高, 当 GO 掺量为 0.4% 时, PP/GO 复合材料具有很好的热传导和阻燃性能。

PP/GO 复合材料的 DSC 曲线如图 7 所示。从图 7 可知, 当 GO 掺量为 0.1%、0.3%、0.4% 和 0.8% 时, PP/GO 复合材料的玻璃化温度分别为 -22.5、-9.3、-1.1 和 6.3 °C, 对应 PP/GO 复合材料的熔点分别为 163.3、168.5、174.2 和 179.4 °C。与 PP 树脂对比可知, GO 纳米片层的掺入显著提高了 PP 树脂的耐热性能及对环境温度的适应性。

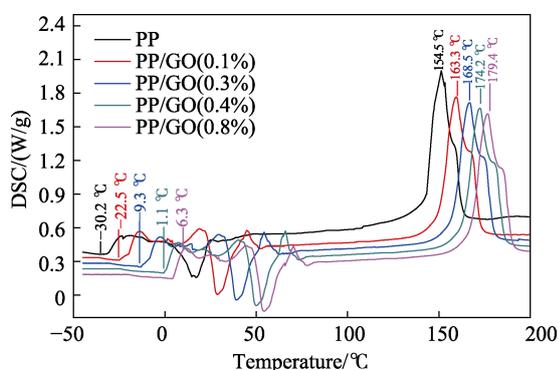
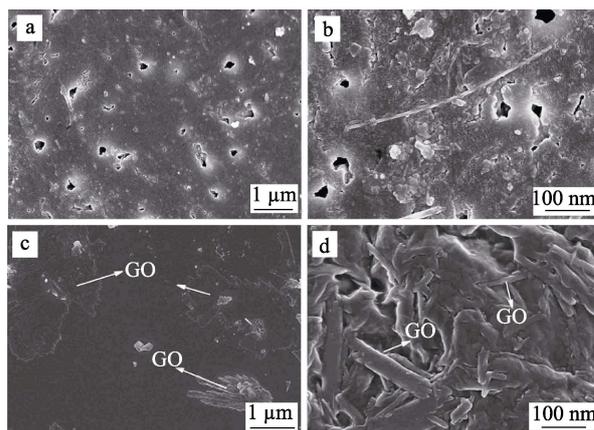


图 7 PP/GO 复合材料的 DSC 图谱
Fig. 7 DSC curves of PP/GO composites

2.5 PP/GO 复合材料的微观形貌

PP/GO 复合材料断面的 SEM 形貌如图 8 所示。图 8a 和图 8b 分别显示了 PP 树脂在不同放大倍数下的 SEM 形貌, 可以看到其微观结构均不密实, 结构中存在许多较大的孔隙。图 8c 和图 8d 分别是 PP/GO 复合材料(GO 掺量为 0.4%) 在不同放大倍数下的 SEM 形貌。从图 8c 中可以看到, GO 片层分布在 PP 树脂中, GO 纳米片层与 PP 树脂之间紧密结合, 结构呈现致密的形貌; 从图 8d 可以看到, GO 纳米片层与 PP 树脂交织在一起, PP/GO 复合材料微观形貌比较致密。总之, PP/GO 复合材料的 SEM 说明 PP/GO 复合材料的微观结构呈现均匀规整密实的微观形貌。

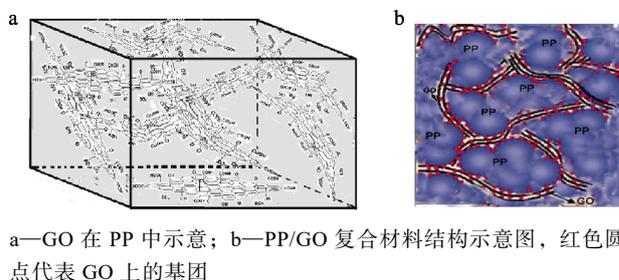
图 9 是 PP/GO 复合材料的微观结构示意图。图 9a 表示 GO 纳米片层均匀地分散在 PP 树脂中, GO 纳米片层同时具有填充结构缺陷及增加 PP 分子间作用力的效果, GO 片层具有柔韧可弯折的特点, GO 纳米片层与 PP 分子交联在一起形成了密实整体结构。图 9b 显示, GO 纳米片层上化学基团可与 PP 分子间形成一定的化学及分子间作用力, 从而显著提高 PP 树脂的力学性能及耐热、阻燃等性能, 拓宽了 PP 使用范围和领域, 为 PP 更为广泛的应用奠定了基础。



a、b—PP 树脂; c、d—PP/GO 复合材料

图 8 PP/GO 复合材料的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM images of PP/GO composites



a—GO 在 PP 中示意; b—PP/GO 复合材料结构示意图, 红色圆点代表 GO 上的基团

图 9 GO 在 PP 树脂中分散体示意图

Fig. 9 Schematic diagram of GO dispersion in PP resin

3 结论

(1) 制备了 GO 纳米片层, 用 FTIR、XPS、AFM 和 TEM 对 GO 化学结构及形貌进行了表征, 结果表明, 制备得到了少片层 GO (2 个单片层), GO 片层含有羟基、羧基和环氧基等基团。

(2) 通过熔融共混制备了 PP/GO 纳米片层复合材料, PP/GO 复合材料具有密实均匀的微观结构形貌, 其力学性能、热导率和耐热性能均比 PP 树脂明显提高。当 GO 掺量为 0.4% 时, PP/GO 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别比对照样品提高了 29.6%、33.6% 和 62.7%, 热导率比对照样品提高了 205.3%, LOI 从 18.0 提高到 27.6, PP/GO 复合材料具有好的导热和阻燃性能, 扩大了 PP 树脂的应用领域。

参考文献:

- [1] Wang Xiaopeng (汪晓鹏). Progress in research of polypropylene modification[J]. Shanghai Plastics (上海塑料), 2017, (1): 1-6.
- [2] Ding Qian (丁茜), Zhang Zishou (章自寿), Luo Jianxin (罗建新), et al. Development status of the recycling technique of waste polypropylene[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2017, 45(5): 16-20.
- [3] Woo J H, Park S Y. Polypropylene nanocomposite with polypropylene-grafted graphene[J]. Macromolecular Research, 2016, 24(6): 508-514.

- [4] Cai Bing (蔡冰), Hu Yuexin (胡跃鑫), Han Xiangyan (韩向艳), *et al.* Research progress in hemocompatibility of surface modified polypropylene[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2016, (1): 31-37.
- [5] Zhou Pengxin (周鹏鑫), Huang Li (黄莉), Ma Delong (马德龙), *et al.* Preparation and performance of organo palygorskite intumescent flame retardant-type polypropylene composite[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(9): 961-967.
- [6] Liu Chunlei (刘春磊). Research progress in expansibility antinflaming of modified polypropylene[J]. Technical Innovation (科技创新), 2017, (9): 69-70.
- [7] Tiwari S, Orao R, De Adhikari A, *et al.* Thermomechanical study on selective dispersion and different loading of graphene oxide in polypropylene/polycarbonate blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(28): 1123-1129.
- [8] Zhou Man (周满), Du Hainan (杜海南), Zhang Jie (张杰). Research progress in toughening modify ions of polypropylene[J]. Modern Plastics Progressing and Application (现代塑料加工), 2016, 28(6): 60-64.
- [9] Carzon C, Palza H. Electrical behavior of polypropylene composites melt mixed with carbon-based particles: Effect of the kind of particle and annealing process[J]. Composites Science and Technology, 2014, 99,117-123.
- [10] Li Denghai (李登海), Liu Shaoze (刘绍泽), Li Aiping (李爱平), *et al.* Research progress in modification of polypropylene flim[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2017, 45(1): 44-46.
- [11] Zhang Zhixiong (张志雄), Li Li (李莉), Ouyang Xiping (欧阳新平), *et al.* Preparation and properties of polypropylene separators modified by Al₂O₃/PVA[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(8): 925-929.
- [12] Zhao Yumei (赵玉梅). Research progress of modified PP for automobile for lightweight[J]. China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂与塑料), 2016, 33(6): 91-94.
- [13] Chen H R, Ma W H, Xia Y P, *et al.* Improving amphiphilic polypropylenes by grafting poly(vinylpyrrolidone) and poly(ethylene glycol) methacrylate segments on a polypropylene microporous membrane[J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 259-268.
- [14] Lazim N H, Samat N. Effects of irradiated recycled polypropylene compatibilizer on the mechanical properties of microcrystalline cellulose reinforced recycled polypropylene composites[J]. Procedia Engineering, 2017, 184: 538-543.
- [15] Wei Liangqiang (韦良强), Huang Anrong (黄安荣), Qi Yuanhui (戚远慧), *et al.* Research of polypropylene based dielectric composites[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2017, 45(2): 120-124.
- [16] Atifi S, Miao C W, Hamad W Y. Surface modification of lignin for applications in polypropylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(29): 546-556.
- [17] Lee B H, Cho J W, Kim K H. Crystallization, orientation, and mechanical properties of laser-heated photothermally drawn polypropylene/multi-walled carbon nanotube fibers[J]. European Polymer Journal, 2017, 91: 70-80.
- [18] Bar M, Das A, Alagirusamy R. Studies on flax-polypropylene based low-twist hybrid yarns for thermoplastic composite reinforcement[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2017, 36(11): 818-831.
- [19] Xiao Shujuan (肖淑娟), Yu Shouwu (于守武), Tan Xiaoyao (谭小耀). Research progress and the applications of graphene materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2015, 34(5): 1345-1348.
- [20] Shah R, Kausar A, Muhammad B, *et al.* Progression from graphene and graphene oxide to high performance polymer-based nanocomposite: A review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(2): 173-183.
- [21] Yuan B, Bao C, Song L, *et al.* Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 411-420.
- [22] Yuan Zupei (袁祖培), Chen Jie (陈洁), Tang Junxiong (唐俊雄), *et al.* Preparation, properties and application of graphene-doped PP composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料), 2017, 34(3): 88-92.
- [23] Bian J, Wang Z J, Lin H L, *et al.* Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO₂ functionalized graphene oxide[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97: 120-127.
- [24] Huang Guojia (黄国家), Chen Zhigang (陈志刚), Li Maodong (李茂东), *et al.* Surface functional modification of graphene and graphene oxide[J]. CIESC Journal (化工学报), 2016, 74: 789-799.
- [25] Dang Zhimin (党志敏). Preparation and characterization of graphene oxide and its composites[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2010.
- [26] Hao Yanping (郝艳萍). Preparation and properties of graphene oxides/polymer composites[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2017.
- [27] Wang C C, Zhao Y Y, Ge H Y, *et al.* Enhanced mechanical and thermal properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites by graphene oxide[J]. Polymer Composites, 2018, 39(2): 405-413.
- [28] Tao Shouliang (陶守亮), Wang Jihui (王继辉), Ni Aiqing (倪爱清). Synthesis of intumescent flame retardant and flame retardation of polypropylene[J]. Journal of Wuhan University of Technology (武汉理工大学学报), 2017, 39(8): 8-20.
- [29] Sun Yanan (孙亚楠), Tian Guanghua (田广华). Influencing factors and improving methods of weatherability of polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用), 2018, 47(1): 97-100.
- [30] Ni Linggui (倪玲贵), Mamatjan Yimit (买买提江·依米提), Riza Beken (热依扎·别坎), *et al.* Effect of different aging methods on aging degree of polypropylene[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2017, 45(1): 93-96.