

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

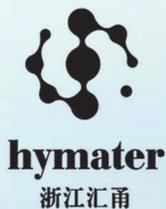
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



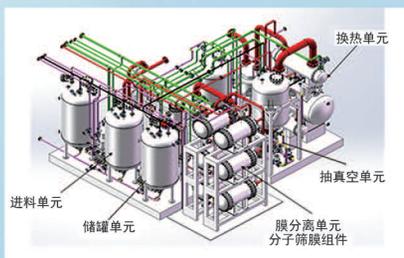
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

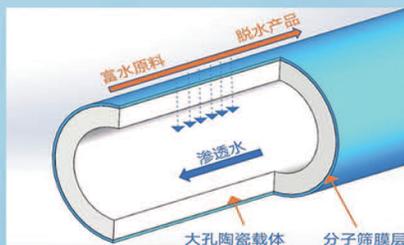


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

离子液体改性石墨烯的制备及其对 ABS 复合材料导热性的影响

王一杰, 张金镯, 龙佳朋, 梁兵*

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 通过绿色直接机械球磨法, 将石墨粉 (G 粉) 与 1-己基-3-氨基咪唑四氟硼酸盐离子液体 ([HAIM]BF₄) 相结合, 制备了离子液体功能改性石墨烯 (G@ILs)。将 G@ILs 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 采用熔融共混法制备了 G@ILs/ABS 复合材料。通过 FTIR、XPS、XRD、拉曼光谱、SEM、TEM 和 EDS 对 G@ILs 进行表征, 对 ABS 复合材料的性能和形貌进行了测试和表征。结果表明, [HAIM]BF₄ 通过阳离子- π 相互作用对石墨烯进行了有效修饰, 保持了石墨烯的结构完整性。G@ILs 的引入使 G@ILs/ABS 复合材料的力学性能得到了显著改善。G@ILs 质量分数为 1.0% 时, 制备的 G@ILs/ABS 复合材料 (记为 1.0% G@ILs/ABS, 下同) 的拉伸强度和弯曲模量为 42.4 MPa 和 2145.1 MPa, 分别比 ABS 提高了 8.36% 和 12.76%。此外, 1.0% G@ILs/ABS 的导热系数为 0.249 W/(m·K), 比 ABS 提高了 21.5%。

关键词: 离子液体; 石墨烯; ABS; 复合材料; 导热性; 功能材料

中图分类号: TQ325.2; TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 04-0778-09

Preparation of ionic liquid modified graphene and its effect on thermal conductivity of ABS composites

WANG Yijie, ZHANG Jinzhuo, LONG Jiapeng, LIANG Bing*

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Ionic liquid modified graphene (G@ILs), prepared from graphite powder (G powder) and 1-hexyl-3-aminoethylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid [HAIM]BF₄ via a green ball milling method, was blended with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) by melt blending method to synthesize G@ILs/ABS composites. The G@ILs was characterized by FTIR, XPS, XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM and EDS. The properties and morphology of ABS composites were tested and characterized. The results showed that [HAIM]BF₄ effectively modified graphene through cation- π interactions and maintained the structural integrity of graphene. The G@ILs/ABS composites exhibited considerable improvement in mechanical properties due to the introduction of G@ILs. When the mass fraction of G@ILs was 1.0%, the tensile strength and bending modulus of G@ILs/ABS composites (named 1.0% G@ILs/ABS) were 42.4 MPa and 2145.1 MPa, 8.36% and 12.76% higher than those of ABS. In addition, the thermal conductivity of 1.0% G@ILs/ABS was 0.249 W/(m·K), which was 21.5% higher than that of ABS.

Key words: ionic liquids; graphene; ABS; composite materials; thermal conductivity; functional materials

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 具有机械强度良好、价格低廉、加工容易、质量轻、耐腐蚀等优点, 已广泛应用于汽车工业、航空航天、电子

电器等领域。然而, 较差的导热能力降低了 ABS 在一些需要高导热率领域中的竞争力, 限制了其使用范围。通过添加具有高导热率的填料, 如金属、碳

收稿日期: 2023-05-12; 定用日期: 2023-07-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230389

基金项目: 辽宁特聘教授基金项目 (512003007021)

作者简介: 王一杰 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2601867187@qq.com。联系人: 梁兵 (1968—), 男, 教授, E-mail: lb1007@163.com。

基材料、陶瓷, 可以增强聚合物基体的导热性。

石墨烯具有高导热性, 其导热系数为 $5300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[1-3], 已广泛应用于导热复合材料领域, 其复合材料被认为是极具发展前景的散热材料。然而, 石墨烯易在聚合物基体中团聚, 并且其与聚合物基体界面的热阻极大地阻碍了热传导, 从而极大地影响了复合材料的导热性。因此, 对石墨烯进行功能化将有利于提高其在聚合物基体中的分散性和相容性, 进而改善其复合材料的热传导能力。离子液体 (ILs) 是一类具有高热稳定性的室温液体有机盐, 由离子对组成, 可以在广泛的化学和物理条件下存在, 已应用多个领域^[4-6]。咪唑基离子液体中带正电的咪唑阳离子能够与石墨烯的共轭 π 系统带负电的电子云相互作用^[7], 因而可以用作石墨烯的改性剂。近年来, 研究者们^[8-10]已将离子液体用于修饰碳基纳米材料, 以改善其在聚合物基体中的分散性, 从而进一步提高复合材料的力学性能、导电和导热性。LYU 等^[11]制备了离子液体共价键改性氧化石墨烯 (GO) IMD-Si@GO, 其作为填料提高了环氧树脂的导热性和热稳定性。其中, 由 IMD-Si@GO 质量分数为 0.8% 制得的环氧树脂的导

热系数提高了 15.7%。XIONG 等^[12]用 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐非共价键改性 GO, 制备了离子液体功能化氧化石墨烯 (GO-IL)/溴丁基橡胶 (BIIR) 纳米复合材料。其中, 由 GO-IL 质量分数为 4% 制备的 BIIR 纳米复合材料的热导率比纯 BIIR 提高了 30%。YIN 等^[13]用 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐功能化 GO (GO-IL) 溶液法制备了 GO-IL/丁苯橡胶 (SBR) 纳米复合材料。其中, 由 GO-IL 质量分数为 5% 制备的 SBR 纳米复合材料的热导率比纯 SBR 提高了 34%。

为了解决 ABS 力学性能和导热性差等缺点, 拟设计、合成离子液体 1-己基 3-氨乙基咪唑四氟硼酸盐 ([HAIM]BF₄)。采用绿色直接机械球磨法来制备离子液体官能化的石墨烯 (G@ILs)。利用熔融法将 G@ILs 加入到 ABS 基体中, 得到 G@ILs/ABS 复合材料的制备过程示意图见图 1。[HAIM]BF₄ 具有长链烷基和氨基, 能够增强与 ABS 的相容性, 含有咪唑阳离子的离子液体可以吸附到石墨烯的共轭 π - π 结构上, 从而以非共价键的方式改性石墨烯。离子液体非共价改性可以保留石墨烯本身的特性, 并在石墨烯表面接入有机基团。G@ILs 将具有更好的分散性和相容性, 应用在 ABS 基体中将使复合材料性能得到进一步增强。

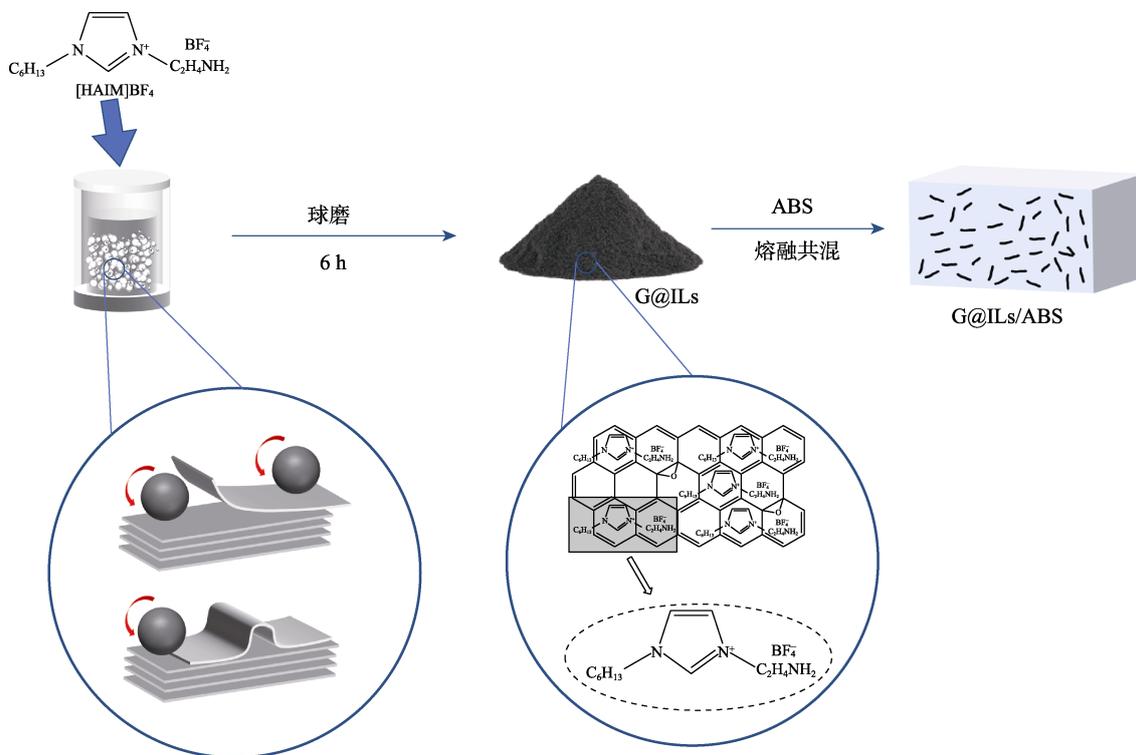


图 1 G@ILs/ABS 复合材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of G@ILs/ABS composites

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉 (G 粉), 深圳国昂高科新能源有限公司;

蒸馏水, 自制; 咪唑、氢氧化钠、二甲基亚砜、无水乙醇 (EtOH)、氟硼酸钠、乙腈 (MeCN)、二氯甲烷、乙酸乙酯, 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 1-溴正己烷、2-溴乙胺氢溴酸盐, 化学纯, 上海麦

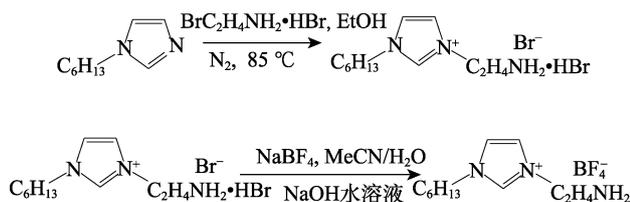
克林生化科技股份有限公司; ABS (牌号 HP181), 韩国 LG 化学株式会社。

AK-36 型双螺杆挤出机, 南京科亚化工成套装备公司; SA 600 II 型注塑机, 海天塑机集团有限公司; Nexus-470 型傅里叶变换红外光谱仪、Talos F200S G2 型透射电子显微镜、EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 美国热电公司; AscEndTM500 型核磁共振波谱仪、D8 Advance 型 X 射线衍射仪、Ti25 型红外热成像仪, 德国 Bruker 公司; 6550 QTOF 型高分辨质谱仪, 美国安捷伦科技公司; JSM-6360LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; LabRAM HR 型号反射共焦激光拉曼光谱仪, 法国 HORIBA 公司; TPS 2500 S 型热导率分析仪, 瑞典 Hot Disk 公司; YXQM-20L 型行星式球磨机, 长沙米淇仪器设备有限公司; GT-7045-MDL 型冲击试验机、TCS-2000 型拉力试验机, 高铁科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 [HAIM]BF₄ 的制备

[HAIM]BF₄ 合成路线如下所示:



首先, 在加有磁子的 150 mL 三口烧瓶中加入 50 mL 二甲基亚砜、4.80 g (0.10 mol) 氢氧化钠、16.50 g (0.10 mol) 1-溴正己烷和 7.82 g (0.11 mol) 咪唑, 在 N₂ 气氛下于 20 °C 下磁力搅拌 6 h。反应完成后, 加入 100 mL 二氯甲烷, 用 100 mL 蒸馏水洗涤数次。减压除去残留溶剂, 得到 *N*-己基咪唑 21.12 g。

向加有磁子的 150 mL 三口烧瓶中依次加入 50 mL 无水乙醇、4.57 g (30 mmol) *N*-己基咪唑和 6.15 g (30 mmol) 2-溴乙胺氢溴酸盐, 在 N₂ 气氛下于 85 °C 搅拌反应 24 h。减压除去无水乙醇, 溶于蒸馏水中, 用饱和氢氧化钠溶液调节 pH 为 8, 用二氯甲烷和乙酸乙酯洗涤数次, 减压蒸馏除去溶剂后得到 1-己基-3-氨基咪唑溴盐。

将 2.38 g (24 mmol) 氟硼酸钠和 50 mL 乙腈加入到 6.25 g (23 mmol) 1-己基-3-氨基咪唑溴盐中, 在室温下搅拌 24 h 进行阴离子交换, 最后得到 6.10 g 淡黄色黏稠液体, 即为 [HAIM]BF₄, 产率 75.8%。

1.2.2 G@ILs 的制备

将 10 g G 粉和 10 g [HAIM]BF₄ 加入到 50 mL 蒸馏水中, 在室温下磁力搅拌 0.5 h。混合均匀后, 使用行星式球磨机在室温下以 150 r/min 球磨 6 h (使

用直径 8 mm 氧化锆研磨球, 球料质量比为 3 : 1)。然后, 将分散液放入 200 mL 蒸馏水中, 经过滤, 用蒸馏水洗涤 3 次后, 80 °C 干燥 10 h, 得到 9.8 g G@ILs。

1.2.3 G@ILs/ABS 复合材料的制备

将 7.00 g G@ILs 和 693.00 g ABS 树脂加入到双螺杆挤出机中, 进行熔融共混、挤出和造粒。挤出温度为 220 °C, 螺杆转速为 200 r/min。挤出造粒之后, 将 ABS 复合材料颗粒加入注塑机, 在 220 °C 下进行注塑成型, 得到 G@ILs 质量分数为 1.0% 的 G@ILs/ABS 复合材料, 记为 1.0% G@ILs/ABS。

其余样品的制备方法同上, 各个样品的原料组成及用量见表 1。

表 1 ABS 复合材料配方
Table 1 ABS composite formulation

样品	ABS/g	G 粉/g	G@ILs/g
0.1% G/ABS	699.30	0.70	0
0.5% G/ABS	696.50	3.50	0
1.0% G/ABS	693.00	7.00	0
0.1% G@ILs/ABS	699.30	0	0.70
0.5% G@ILs/ABS	696.50	0	3.50
1.0% G@ILs/ABS	693.00	0	7.00

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 使用 KBr 压片法对样品进行 FTIR 测试, 范围为 4000~400 cm⁻¹。NMR 测试: 在 500 MHz 下对 [HAIM]BF₄ 的分子结构进行氢谱和碳谱测试, 溶剂为 DMSO-*d*₆ 和 D₂O。MS 测试: 对 [HAIM]BF₄ 进行结构表征, 采用 ESI 离子源, 溶剂为甲醇, 测试模式为正谱。SEM 测试: 在所有样品进行喷金处理后对其进行表面形貌表征。TEM 测试: 将样品在无水乙醇中超声分散, 然后放入铜栅中, 在 200 kV 的加速电压下观察样品的结构形貌和进行元素组成分析。XRD 测试: 晶体结构在辐射管的电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV 的条件下进行测量。XPS 测试: 样品的元素组成及化学态分析在真空度 4 × 10⁻¹³ MPa 下进行测量。拉曼光谱测试: 由反射共焦激光拉曼光谱仪在室温下获得。力学性能测试: 拉伸测试按照 GB/T 1040.1—2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。弯曲性能按 GB/T 9241—2008 进行测试, 弯曲速率为 2 mm/min, 缺口冲击强度按照 GB/T 1843—2008 测试, 样品尺寸为 64 mm × 10 mm × 6 mm。上述所有的结果均为 5 个样本的平均值。导热系数测试: 根据 ISO 22007-2—2008 对复合材料的热导率进行测量。散热测试: 将试样在 80 °C 下保持 2 h, 然后在室温下快速转移到隔热泡沫阶段,

建立初始热平衡, 然后通过红外热成像仪观察样品表面温度的变化。

2 结果与讨论

2.1 [HAIM]BF₄ 结构表征

图 2 为 2-溴乙胺氢溴酸盐、*N*-己基咪唑和 [HAIM]BF₄ 的 FTIR 谱图。

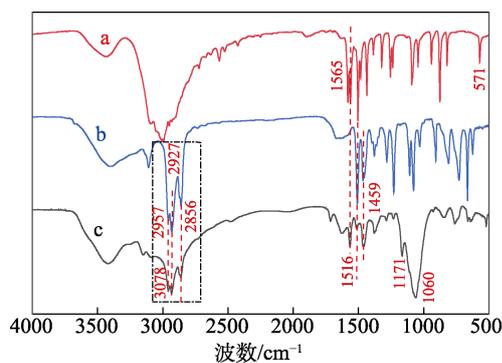


图 2 2-溴乙胺氢溴酸盐 (a)、*N*-己基咪唑 (b) 和 [HAIM]BF₄ (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of 2-bromoethylamine hydrobromide (a), 1-hexylimidazole (b) and [HAIM]BF₄ (c)

由图 2 可以看出, *N*-己基咪唑和 [HAIM]BF₄ 在 3078 和 2957 cm⁻¹ 处的吸收峰为咪唑环上 C—H 键的伸缩振动; 2927 和 2856 cm⁻¹ 分别为己基上—CH₂ 和—CH₃ 的伸缩振动吸收峰; 在 1565 cm⁻¹ 处出现了一—NH₂ 的变形振动吸收峰。C—NH₂ 的吸收峰出现在 1171 cm⁻¹ 处。1516 和 1459 cm⁻¹ 处的吸收峰为咪唑环上的 C=C 和 C=N 键的伸缩振动。2-溴乙胺氢溴酸盐中 571 cm⁻¹ 处 C—Br 键的伸缩振动吸收峰在 [HAIM]BF₄ 中没有出现, [HAIM]BF₄ 在 1060 cm⁻¹ 处出现了阴离子 BF₄⁻ 的 B—F 键的伸缩振动吸收峰。结果表明, 初步证实目标产物合成成功。

[HAIM]BF₄ 在 DMSO-*d*₆ 的 ¹H NMR 如图 3 所示。

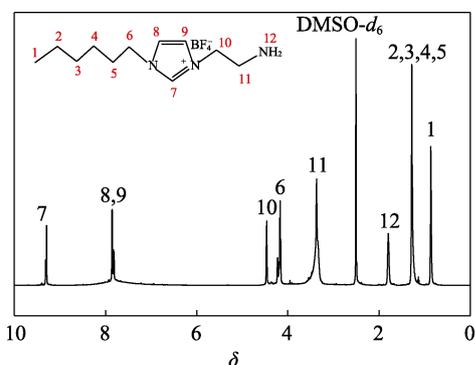


图 3 [HAIM]BF₄ 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of [HAIM]BF₄

由图 3 可知, $\delta=2.50$ 对应的是 DMSO-*d*₆ 的溶剂峰。 $\delta=0.86$ 对应于己基上—CH₃ 氢原子的质子峰,

$\delta=1.28$ 对应于己基上 2、3、4、5 (图中结构标号) 4 个—CH₂ 的质子峰; $\delta=1.80$ 对应于—NH₂ 上氢原子的质子峰, $\delta=3.37$ 为连接—NH₂ 的—CH₂ 上氢原子的质子峰。 $\delta=4.17$ 和 $\delta=4.46$ 分别对应连接咪唑环上 1 号和 3 号 N 的—CH₂ 上氢原子的质子峰。 $\delta=7.81\sim 7.85$ 范围内的二重峰对应于咪唑环上 CH=CH 氢原子的质子峰, $\delta=9.29$ 对应于咪唑环上 CH=N 氢原子的质子峰。上述结果与 [HAIM]BF₄ 设计结构基本吻合。

[HAIM]BF₄ 在 D₂O 中的 ¹³C NMR 谱图如图 4 所示。

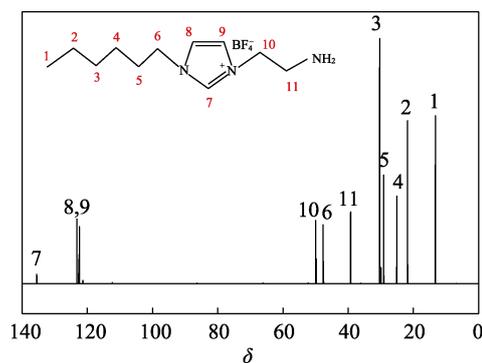


图 4 [HAIM]BF₄ 的 ¹³C NMR 谱图

Fig. 4 ¹³C NMR spectrum of [HAIM]BF₄

由图 4 可知, $\delta=13.28$ 对应于咪唑 1 号位连接己基上—CH₃ 的 C 信号峰, $\delta=21.81$ 、 30.36 、 25.10 、 29.13 和 47.71 对应于己基上 2、3、4、5、6 (图中结构标号)—CH₂ 上的 C 信号峰, $\delta=123.17$ 和 122.43 对应于咪唑环上 C=C 的 C 信号峰, $\delta=135.50$ 对应于咪唑环上 C=N 的 C 信号峰, $\delta=49.98$ 和 39.27 分别对应于氨基上 CH₂—CH₂ 的 C 信号峰。进一步证实 [HAIM]BF₄ 结构与目标产物相符。

[HAIM]BF₄ 的质谱如图 5 所示。

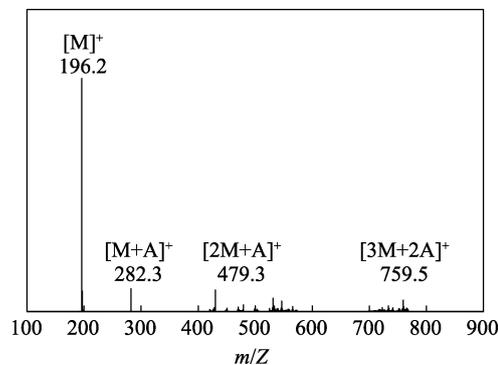


图 5 [HAIM]BF₄ 的质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of [HAIM]BF₄

由图 5 可以看出, $m/Z=196.2$ 对应于 [HAIM]BF₄ 阳离子的结构。 $m/Z=282.3$ 、 479.3 和 759.5 分别对应

于 $[M+A]^+$ 、 $[2M+A]^+$ 和 $[2M+2A]^+$ ，M 为 $[HAIM]BF_4$ 中的阳离子结构，A 为 $[HAIM]BF_4$ 中的阴离子结构，质谱分析结果和 $[HAIM]BF_4$ 理论结构相对分子质量完全一致。

FTIR、 1H NMR、 ^{13}C NMR 和质谱结果证明，目标产物成功合成。

2.2 G@ILs 结构表征

2.2.1 FTIR 分析

G 粉和 G@ILs 的 FTIR 谱图如图 6 所示。

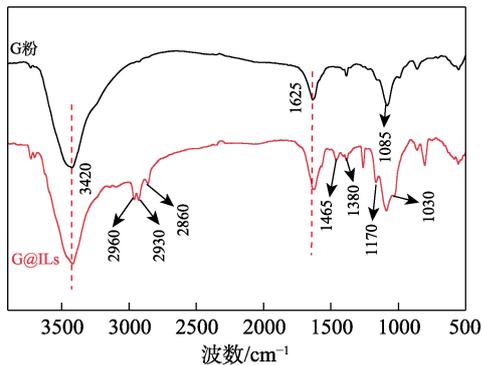


图 6 G 粉和 G@ILs 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of G powders and G@ILs

由图 6 可知，G 粉在 3420 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动。 1625 cm^{-1} 处的吸收峰来自于石墨本身 sp^2 结构的 $C=C$ 键伸缩振动吸收峰。 1085 cm^{-1} 处为 $C-O-C$ 键的伸缩振动吸收峰。G@ILs 在 2960 、 2930 和 2860 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $-CH_3$ 、 $-CH_2$ 和 $-CH$ 的伸缩振动。此外， 1380 、 1465 cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环骨架上 $C-N$ 和 $C=N$ 键的伸缩振动， 1170 cm^{-1} 处吸收峰为 $C-NH_2$ 的伸缩振动， $B-F$ 特征吸收峰出现在 1030 cm^{-1} 处。结果表明， $[HAIM]BF_4$ 成功将 G 粉功能化。

2.2.2 XPS 分析

采用 XPS 测试了 G@ILs 的化学键模式和元素摩尔分数，结果如图 7、8 和表 2 所示。

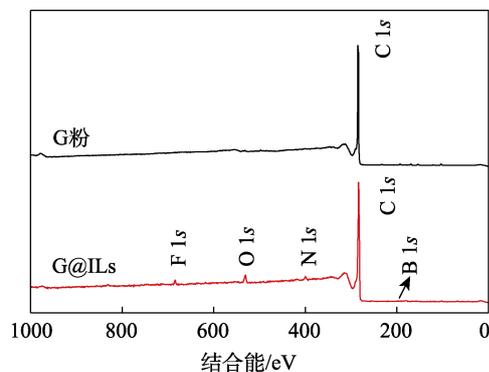


图 7 G 粉和 G@ILs 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of G powders and G@ILs

由图 7 可知，G 粉和 G@ILs 的 $C\ 1s$ 峰出现在

285.0 eV 附近。相较于 G 粉，G@ILs 的 $O\ 1s$ 出现在 533.0 eV 附近， $B\ 1s$ 、 $F\ 1s$ 和 $N\ 1s$ 峰出现在 199.0 、 686.0 和 400.0 eV 附近。G@ILs 出现 N 、 B 和 F 元素，其由离子液体引入。由图 8 可以看出，结合能 291.5 和 288.0 eV 处的峰分别归属于 $C-F$ 和 $C-N$ ^[14]。上述结果均说明，离子液体成功负载到 G 粉上。由表 2 也可得知，G@ILs 相较于 G 粉增加了 N 、 B 和 F 元素，且 O 元素摩尔分数也得以增加，这是由于石墨在离子液体和水的介质中球磨所产生的悬挂键会被氧饱和，从而产生含氧基团，引入更多的氧元素^[15]。综上所述，离子液体已成功功能化到石墨烯片上。

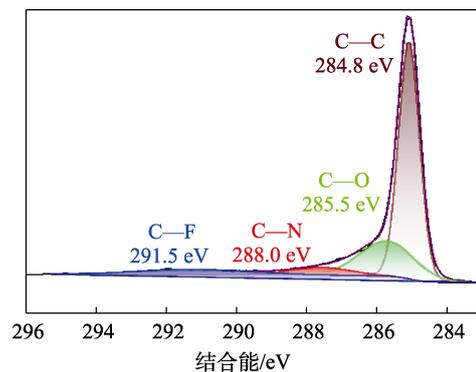


图 8 G@ILs 的 $C\ 1s$ 高分辨 XPS 谱图

Fig. 8 $C\ 1s$ high-resolution XPS spectrum of G@ILs

表 2 G 粉和 G@ILs 的元素摩尔分数

Table 2 Molar fraction of G powders and G@ILs

样品	摩尔分数/%				
	C	O	N	B	F
G 粉	98.58	1.42	0	0	0
G@ILs	93.73	2.81	1.57	0.82	1.07

2.2.3 XRD 分析

图 9 为 G 粉和 G@ILs 的 XRD 谱图。

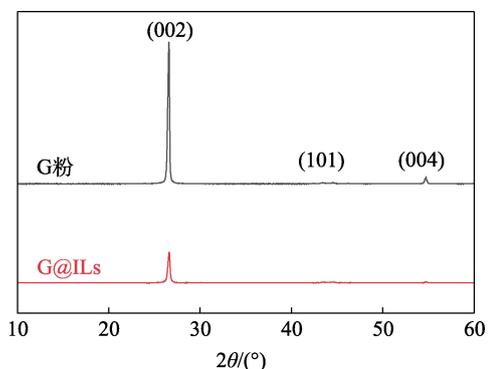


图 9 G 粉和 G@ILs 的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD spectra of G powders and G@ILs

从图 9 可见，G 粉和 G@ILs 均有 3 个特征峰，分别对应(002)、(101)和(004)晶面。G 粉在 $2\theta=26.5^\circ$ 处(002)晶面的衍射峰为石墨主衍射峰，(002)晶面峰

强度高且尖锐, 说明石墨的晶体化程度很高, 晶体体积大, 具有完整的石墨晶体结构。球磨后的产物 G@ILs 相较于 G 粉在 $2\theta=26.5^\circ$ 附近产生的对应于石墨(002)晶面结构的特征衍射峰峰值降低, G@ILs 的石墨晶体程度降低, 说明球磨的机械力成功地对石墨层进行了剥离^[16]。然而, 在 $2\theta=26.5^\circ$ 附近区域的特征衍射峰并没有消失, 且(101)和(004)晶面的衍射峰也在 G@ILs 的 XRD 谱图出现, 表明通过球磨功能化过程后, [HAIM]BF₄ 通过阳离子- π 相互作用对石墨烯进行了有效修饰, 保持了石墨烯的结构完整性^[17-18]。

2.2.4 拉曼光谱分析

拉曼光谱可以用于表征石墨烯纳米片的结构缺陷, 图 10 为 G 粉和 G@ILs 的拉曼光谱。由图 10 可见, G 粉显示出 1345.0 cm^{-1} 左右的 D 峰、 1578.4 cm^{-1} 的 G 峰和 2717.4 cm^{-1} 的 2D 峰。拉曼光谱的 2D 峰能够反映石墨烯的结构信息^[19], G 粉的 2D 峰形状不对称且左侧有明显的肩峰, 而 G@ILs 的 2D 峰形状更尖锐且对称, 左侧的肩峰也基本消失, 表明在球磨的剪切力作用下, G 粉被剥离, 石墨烯的厚度减小^[20]。D 峰和 G 峰的强度比值 (I_D/I_G) 与碳材料的缺陷量成正相关, 而 G@ILs 的 I_D/I_G 为 0.88, G 粉的 I_D/I_G 为 0.76, 表明在球磨过程中引入了结构缺陷^[21]。

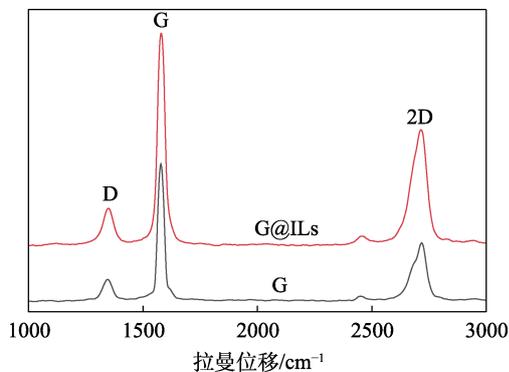


图 10 G 粉和 G@ILs 的拉曼光谱

Fig. 10 Raman spectra of G powders and G@ILs

2.2.5 形貌分析

为了观察 G@ILs 的表面形貌, 利用 SEM 对其微观结构进行了测试, 结果如图 11 所示。由图 11a 和 b 可见, G 粉呈现大尺寸厚块结构, 多片层相互堆叠, 呈现团聚状。由图 11c、d 可见, G@ILs 尺寸和厚度更小且无序, 高倍数下可以看出产物的比表面积增大, 变得蓬松, 并且具有褶皱的石墨烯片层, 石墨烯片层是由球磨过程中强烈的机械剪切产生的。此外, 通过改性在石墨表面引入了离子液体的活性基团, G@ILs 表现出更加粗糙的表面。综上所述, 球磨得到的离子液体功能化石墨烯 G@ILs 拥有

更高的比表面积和更加粗糙的表面, 这些特性能够使其在复合材料中与树脂接触得更加紧密, 从而提高复合材料的性能。

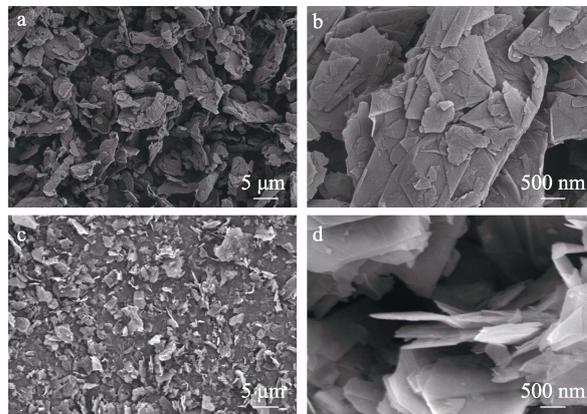


图 11 G 粉 (a、b) 和 G@ILs (c、d) 的 SEM 图

Fig. 11 SEM images of G powders (a, b) and G@ILs (c, d)

为了进一步观察 G@ILs 的表面形貌, 利用 TEM 对其微观结构进行了测试, 结果如图 12 所示。

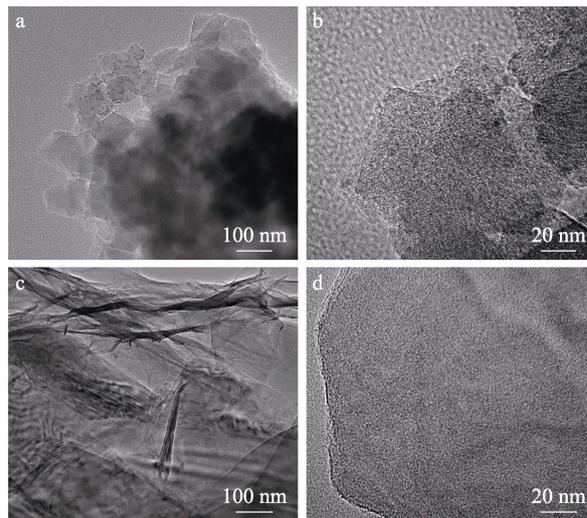


图 12 G 粉 (a、b) 和 G@ILs (c、d) 的 TEM 图

Fig. 12 TEM images of G powders (a, b) and G@ILs (c, d)

由图 12a、b 可见, G 粉呈现出较厚的层状堆叠结构, 虽然在较高放大倍率下可以观察到一些层状结构, 但其边界并不明显。由图 12c、d 可见, G@ILs 表现出清晰的层状结构与层边界, 呈现半透明薄层的石墨烯片状结构。G@ILs 表面和边缘表现出的“褶皱”表明其表面装饰活性基团的存在。这些特性增强了 G@ILs 与 ABS 基体的界面相容性, 将进一步改善了复合材料的力学性能和导热性。

2.2.6 元素分布分析

为了探究 G@ILs 表面元素分布情况, 使用 EDS 对 G@ILs 的表面元素分布进行了测试, 结果如图 13 所示。由图 13 可见, G@ILs 表面上存在 C、O、

N、B 和 F 6 种元素。其中，C 元素绝大部分来源于石墨本身，有一小部分为石墨烯片层负载的离子液体带来的。O 元素来源于石墨烯上含氧官能团，G 粉本身含氧官能团较少，G@ILs 大部分是由石墨在球磨过程中产生的悬挂键被过氧化导致。N、B、F 元素均是由离子液体引入的。从图 13 还可以看出，N、B 和 F 元素均匀分布在石墨烯的表面，说明离子液体已成功功能化 G 粉，且离子液体在 G@ILs 片上的分布较为均匀。

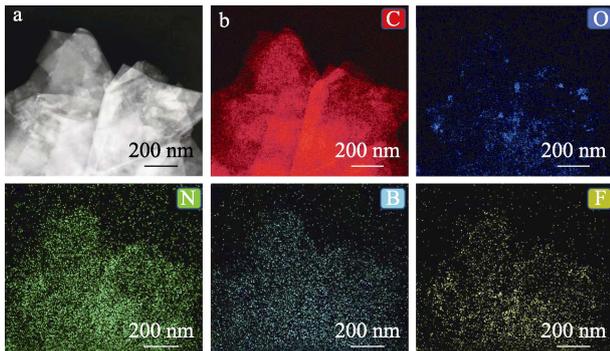


图 13 G@ILs 的 SEM 图 (a) 及 EDS 元素分布 (b)
Fig. 13 SEM image (a) and element distribution (b) of G@ILs

2.3 ABS 复合材料性能及表征

2.3.1 力学性能分析

G/ABS 和 G@ILs/ABS 复合材料的力学性能见图 14。由图 14a 可见，随着 G@ILs 质量分数的增加，G@ILs/ABS 复合材料的拉伸强度逐渐提高。1.0% G@ILs/ABS 复合材料拉伸强度达到 42.4 MPa，比 ABS 和 1.0% G/ABS 分别提高了 8.36% 和 4.51%，说明 G@ILs 在 ABS 基体中具有良好的相容性。由图 14b 可见，随着 G 粉和 G@ILs 质量分数的增加，ABS 复合材料弯曲模量逐渐增大。1.0% G/ABS 弯曲模量达到 2017.4 MPa。G@ILs/ABS 复合材料的弯曲模量高于 G/ABS，1.0% G@ILs/ABS 的弯曲模量达到 2145.1 MPa，比 ABS 高 12.76%，比 1.0% G/ABS 高 6.33%。由图 14c 可知，1.0% G/ABS、1.0% G@ILs/ABS 的冲击强度分别为 16.4 和 20.4 kJ/m²，比 ABS 分别下降了 44.5% 和 31.2%，G@ILs 的加入使 G@ILs/ABS 复合材料冲击强度有所改善，略低于 ABS。综合来看，G@ILs/ABS 复合材料整体力学性能优于 G/ABS 复合材料和 ABS，这可归因于 G@ILs 经过改性剥离后的片层更薄，比表面积更大，与 ABS 基体接触面积更大，两者之间界面的相互作用力也更大。此外，石墨烯表面存在的离子液体活性基团可以增强 G@ILs 与 ABS 基体的界面相容性，减少石墨烯在基体中的团聚，使 G@ILs 更均匀地分散在基体内。因此，薄的片层、粗糙的表面和表面的有机基团有效地改善了 G@ILs 在 ABS 基体中的分散

性和相容性，从而使 G@ILs/ABS 复合材料具有更好的力学性能。

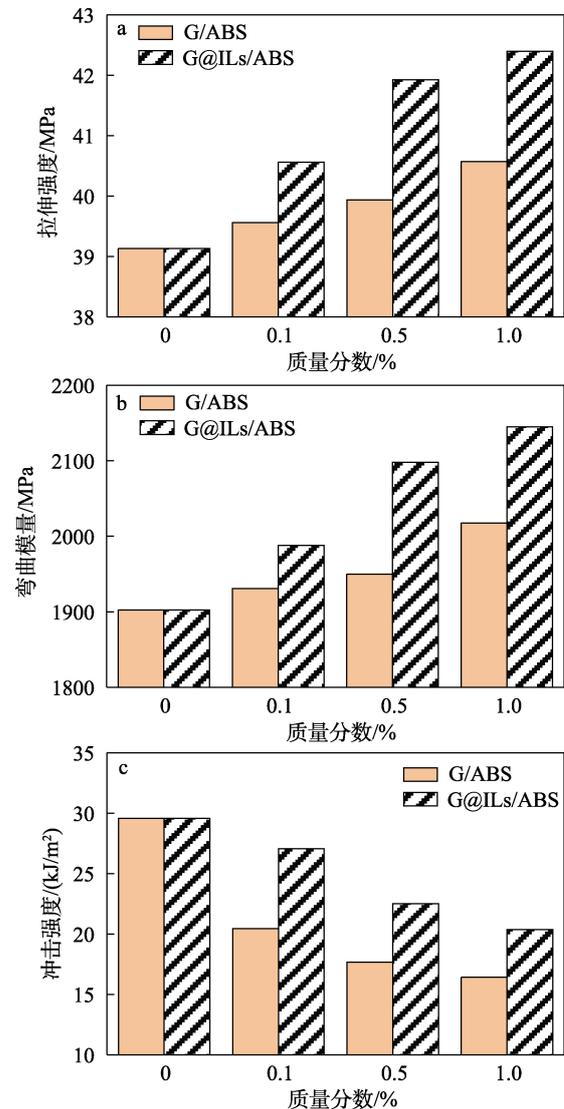
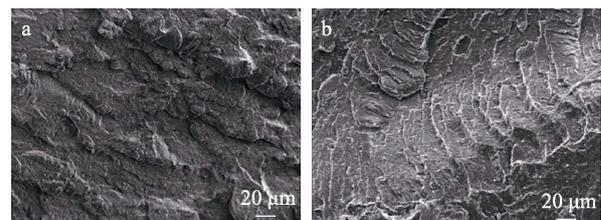


图 14 G/ABS 和 G@ILs/ABS 复合材料的拉伸强度 (a)、弯曲模量 (b)、冲击强度 (c)

Fig. 14 Tensile strength (a), bending modulus (b) and impact strength (c) of G/ABS and G@ILs/ABS composites

2.3.2 断面形貌分析

图 15 为 1.0% G/ABS 和 1.0% G@ILs/ABS 在液氮下脆化 1 min 后低温脆性的断面 SEM 图。



a—1.0% G/ABS; b—1.0% G@ILs/ABS

图 15 ABS 复合材料的低温脆性断面 SEM 图

Fig. 15 SEM images of low temperature brittle section of ABS composites

由图 15a 可知, 1.0% G/ABS 的横截面中分布着不均匀的块状结构, 具有明显的间隙, 表明 G 粉在基体中的分散性较差。由图 15b 可知, 1.0% G@ILs/ABS 具有波形的精细层状结构, 表明 G@ILs 纳米片在树脂中的均匀分散导致了波浪形断面。这种现象主要归因于反应基团增强了 G@ILs 与 ABS 基体之间的界面键合相互作用。结果表明, G@ILs 与 ABS 基体表现出更强的界面结合, 显著改善了复合材料的机械性能^[22]。

2.3.3 导热性能分析

不同复合材料的热导率如图 16 所示。

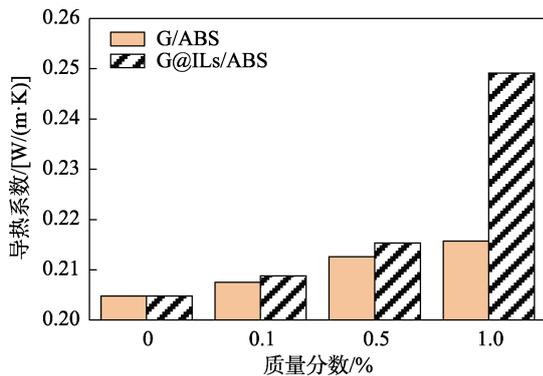


图 16 ABS 复合材料的导热系数

Fig. 16 Thermal conductivity of ABS composites

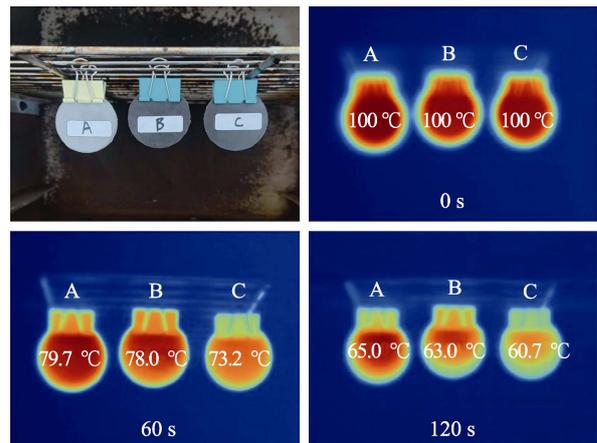
由图 16 可知, ABS 的导热系数为 0.205 W/(m·K), G/ABS 和 G@ILs/ABS 复合材料的导热系数随着 G 和 G@ILs 质量分数的增加而逐渐增加。1.0% G/ABS 的导热系数为 0.216 W/(m·K), 比 ABS 提高了 5.4%。而 1.0% G@ILs/ABS 的导热系数最高, 为 0.249 W/(m·K), 比 ABS 提高了 21.5%, 比 1.0% G/ABS 提高了 15.3%。聚合物由于本身结构无自由电子, 所以热传导主要靠声子完成。聚合物的导热性主要是由声子散射程度决定的, 而树脂结晶性和界面以及缺陷都会影响声子散射程度, 从而进一步影响聚合物的导热性。在 ABS 复合材料中, 由于 ABS 是非晶聚合物, 所以本身的导热系数很低, ABS 复合材料的导热性主要受到导热填料的影响。添加 G 粉之后导热系数并没有提高很多, 这是因为, 一方面 G 粉和 ABS 相容性较差, 两者的界面极大地影响了声子的传导; 另一方面 G 粉在 ABS 中分散性较差容易团聚, 导致 ABS 链段结构变得更无序, 影响了声子传导。而 G@ILs 由于表面存在离子液体活性基团, 与 ABS 能够更好地接触, 降低了界面阻力, 使声子传导更加容易。离子液体改性使 G@ILs 在 ABS 中分散得更好, 减少了团聚现象, 进一步地提高了 G@ILs/ABS 复合材料的导热性^[23]。

2.3.4 散热性能分析

为了观察 ABS 复合材料的散热情况, 将 ABS、

1.0% G/ABS 和 1.0% G@ILs/ABS 在 100 °C 下恒温 1 h, 然后将样品转移到室温条件下, 使用红外热成像仪测试样品散热情况, 结果如图 17 所示。

由图 17 可见, 1.0% G@ILs/ABS 的表面温度下降速率远远大于 1.0% G/ABS 和 ABS, 说明 G@ILs/ABS 具有较高的热导率。在相同的条件下, G/ABS 比 ABS 表现出更好的散热性。因此, 不同样品的导热系数由大到小顺序为 1.0% G@ILs/ABS > 1.0% G/ABS > ABS, 这与图 16 结果吻合。



A—ABS; B—1.0% G/ABS; C—1.0% G@ILs/ABS

图 17 ABS 复合材料的红外热成像图

Fig. 17 Infrared thermal imaging images of ABS composites

ABS 复合材料表面温度随时间的变化曲线见图 18。

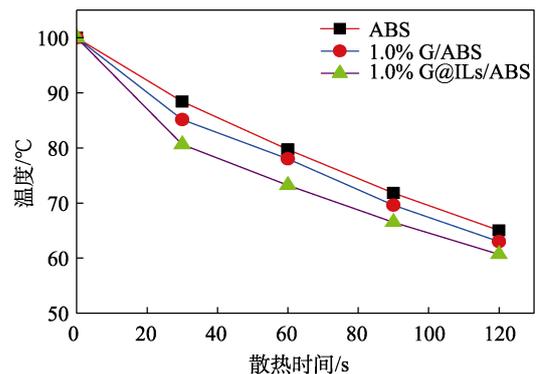


图 18 ABS 复合材料表面温度随时间的变化曲线

Fig. 18 Change curves of surface temperature of ABS composites with time

由图 18 可知, 室温下冷却 120 s 时, ABS、1.0% G/ABS 和 1.0% G@ILs/ABS 的温度分别为 65.0、63.0 和 60.7 °C。因此, 1.0% G@ILs/ABS 在导热系数最高的情况下散热速率最快。综合来看, G@ILs 作为导热填料能使 ABS 复合材料的散热性能得到显著提高, 其原因在于 G@ILs 表面离子液体的丰富活性

基团改善了石墨烯在 ABS 基体中的分散性和相容性。结合导热系数和散热性能分析可以得出, 导热系数的微量提高能使复合材料的散热速率显著提高, 散热能力提高对 ABS 在实际应用中是极为有利的。

3 结论

利用 FITR、¹HNMR、¹³CNMR 和 HRMS 对合成的[HAIM]BF₄ 结构和组成进行了表征, 结果表明, 目标产物成功合成。采用绿色直接的球磨法成功制备了 G@ILs, 考察了 G@ILs 引入对 ABS 复合材料热性能和力学性能的影响。结果表明, 通过阳离子- π 相互作用对石墨烯进行了有效修饰, 保持了石墨烯的结构完整性, G@ILs 片层较薄, 表面粗糙。1.0% G@ILs/ABS 的拉伸强度和弯曲模量分别为 42.4 MPa 和 2145.1 MPa, 分别比 ABS 高 8.36% 和 12.76%, G@ILs/ABS 复合材料表现出比 G/ABS 复合材料更高的冲击强度。此外, 1.0% G@ILs/ABS 的导热系数为 0.249 W/(m·K), 比 ABS 高 21.5%, 表明 G@ILs 对 ABS 复合材料的导热系数具有积极作用。G@ILs 可以显著提高 ABS 的热性能和力学性能。使用离子液体官能化石墨烯是提高石墨烯在 ABS 基体中的分散性和相容性的有效途径, 可以提高复合材料性能。这些特性使 G@ILs/ABS 复合材料成为有前途的潜在商业应用材料。

参考文献:

- [1] YANG W X, GONG Y C, ZHAO X F, *et al.* Strong and highly conductive graphene composite film based on the nanocellulose-assisted dispersion of expanded graphite and incorporation of poly (ethylene oxide)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(5): 5045-5056.
- [2] CHEN H Y, 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.
- [3] ZHAO J L, LUO W J, KIM J K, *et al.* Graphene oxide aerogel beads filled with phase change material for latent heat storage and release [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(5): 3657-3664.
- [4] WANG X Z, LI X W, LI L J, *et al.* Green determination of aconitum alkaloids in *Aconitum carmichaeli* (Fuji) by an ionic liquid aqueous two-phase system and recovery of the ionic liquid coupled with *in situ* liquid-liquid microextraction[J]. Analytical Methods, 2016, 8(35): 6566-6572.
- [5] LI J D, CAI Y Q, SHI Y L, *et al.* Analysis of phthalates via HPLC-UV in environmental water samples after concentration by solid-phase extraction using ionic liquid mixed hemimicelles[J]. Talanta, 2008, 74(4): 498-504.
- [6] GUO X P (郭晓萍), MENG H Q (孟慧琴), JIAO Y X (焦勇霞), *et al.* Chiral tungstate ionic-liquid hollow mesoporous silica spheres for dihydroxylation of styrene[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(8): 1654-1661.
- [7] CHABAN V V, FILETI E E. Graphene exfoliation in ionic liquids: Unified methodology[J]. RSC Advances, 2015, 5(99): 81229-81234.
- [8] WANG X Q, FULVIO P F, BAKER G A, *et al.* Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids[J]. Chemical Communications, 2010, 46(25): 4487-4489.
- [9] SHANG N G, PAPAKONSTANTINOPOULOS P, SHARMA S, *et al.* Controllable selective exfoliation of high-quality graphene nanosheets and nanodots by ionic liquid assisted grinding[J]. Chemical Communications, 2012, 48(13): 1877-1879.
- [10] JIN Z, LOMEDA J R, PRICE B K, *et al.* Mechanically assisted exfoliation and functionalization of thermally converted graphene sheets[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(14): 3045-3047.
- [11] LYU Q, YAN H X, LI L, *et al.* Imidazolium ionic liquid modified graphene oxide: As a reinforcing filler and catalyst in epoxy resin[J]. Polymers, 2017, 9(9): 447.
- [12] XIONG X X, WANG J Y, JIA H B, *et al.* Structure, thermal conductivity, and thermal stability of bromo butyl rubber nanocomposites with ionic liquid modified graphene oxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11): 2208-2214.
- [13] YIN B, ZHANG X M, ZHANG X, *et al.* Ionic liquid functionalized graphene oxide for enhancement of styrene-butadiene rubber nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(3): 293-302.
- [14] LU S B, PEI L. A study on phenol migration by coupling the liquid membrane in the ionic liquid[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(35): 15724-15732.
- [15] CHEN J P, ZHU X S. Magnetic solid phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples[J]. Food Chemistry, 2016, 200: 10-15.
- [16] FUKUNAGA T, NAGANO K, MIZUTANI U, *et al.* Structural change of graphite subjected to mechanical milling[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 232: 416-420.
- [17] WANG C F, WANG J H, MEN Z L, *et al.* Thermal degradation and combustion behaviors of polyethylene/alumina trihydrate/graphene nanoplatelets[J]. Polymers, 2019, 11(5): 772.
- [18] WANG L, WANG W W, FAN P, *et al.* Ionic liquid-modified graphene/poly(vinyl alcohol) composite with enhanced properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(26): 45006.
- [19] GUO B B, ANANTH K P, ZHANG J S, *et al.* Investigation of wet-milled graphene nanosheets with sulfur doping for lithium-ion battery[J]. Ionics, 2020, 26(7): 3267-3274.
- [20] ZABIHI O, AHMADI M, LI Q, *et al.* A sustainable approach to scalable production of a graphene based flame retardant using waste fish deoxyribonucleic acid[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119150.
- [21] YANG G, WU W H, WANG Y H, *et al.* Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of epoxy resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 78-87.
- [22] TENG C C, MA C C M, LU C H, *et al.* Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites [J]. Carbon, 2011, 49(15): 5107-5116.
- [23] ZHONG H L, LUKES J R. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling[J]. Physical Review B, 2006, 74(12): 125403.