

石墨烯导电高分子复合材料 研究进展

Progress in graphene conductive polymer composites

武涛, 汤颖颖, 王经逸, 贾红兵*

(南京理工大学 教育部软化学和功能材料重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要: 本文综述了有关填充型导电高分子复合材料的研究进展及其应用, 重点介绍并比较了石墨烯/聚合物导电高分子复合材料的制备方法, 讨论了石墨烯的功能化改性处理。

关键词: 石墨烯; 导电高分子; 制备方法; 改性

中图分类号: TB383.1

文章编号: 1009-797X (2014) 02-0001-06

文献标识码: B

导电高分子复合材料自1977年被发现以来^[1], 得到了科学家的广泛关注。导电高分子材料按自身结构和制备方法不同可分为结构型(本征型)和复合型两大类, 其中复合型导电高分子材料因其制备工艺简便, 性能优越, 具有较强的实用性而受到工业界更为广泛的关注。目前制备导电高分子复合材料的填料主要有碳系材料和金属系材料两大类, 碳系材料中的炭黑、石墨、碳纳米管多年来凭借其优异性能而得到广泛应用, 近年来石墨烯凭借其优良的导电导热性能及优异的机械特性而得到更广泛的研究。本文对石墨烯导电高分子复合材料研究进展进行综述。

1 石墨烯简介

自2004年石墨烯(Graphene, Gr)被英国曼彻斯特大学两位科学家Andrew Geim和Konstantin Novoselov^[2]用一种简单的胶带剥离方法首次制得后, 石墨烯便成为科学家研究的新宠。

Gr是一种由单层碳原子紧密堆积排列具有二维蜂窝状结构的新材料^[3], 厚度只有原子直径

大小(约为0.35 nm), 是目前世界上已知的最薄的二维材料^[4]。在石墨烯中, 相邻两个碳原子以共价键结合, 每个碳原子发生 sp^2 杂化, 这使得每个碳原子剩余的p轨道上都有一个电子, 这些电子之间相互作用, 在石墨烯垂直平面上形成一个无穷大的离域大 π 键, 在这个大 π 键中电子可自由移动, 这就使得石墨烯电导率能高达 10^6 s/m^[5]。石墨烯独特的结构特征, 使其在能源电池^[6-8]、电容导体^[9-11]、传感原器件^[12]、吸波材料^[13]、防腐材料^[14]等领域有十分广泛的应用前景。以石墨烯为填料可大大改善聚合物的导电、导热及力学性能。

目前, 制备石墨烯的方法主要有化学还原法及物理剥离法。物理剥离法是通过超声剥离等机械手段对石墨进行剥离以得到片层石墨烯。化学还原法中应用比较广泛的是利用Hummers法: 先将石墨氧化成氧化石墨(GO), 然后将GO通过还原剂(如水合肼、

作者简介: 武涛(1990-), 男, 南京理工大学高分子材料专业硕士。

收稿日期: 2013-09-17

*为通讯联系人。

硼氢化钠等)还原成Gr。除了以上较基本的两种途径外,还有电泳沉淀法^[15]、碳管转换法^[16]等新颖的方法来制备高导电性能的Gr。

2 石墨烯/聚合物导电复合材料的制备方法

制备Gr/聚合物导电复合材料最重要的是提高石墨烯在聚合物基体中的分散程度,这是因为Gr的比表面积很大,片层之间较强的范德华力使得其极易团聚^[17]。所以通常要采用机械搅拌、超声分离和加入表面活性剂对Gr表面进行修饰等方法来提高Gr在聚合物基体中的分散性。从Gr与聚合物基体的相互作用的本质上来看,上述方法可分为物理混合和化学复合两类。本文中主要介绍熔融共混法、溶液共混法、原位聚合法、原位还原法以及聚合物插层法。

2.1 熔融共混法

熔融共混法通常是将GO经过剥离及还原制成Gr,然后将Gr加入到粘流状态的聚合物基体中,通过密炼、挤出、注塑和吹塑成型制得复合材料。

洪江彬等^[18]以聚碳酸酯(PC)为基体材料,采用熔融共混法制备了Gr微片/PC、炭黑/PC、Gr微片母料/PC导电复合材料,并研究不同导电填料对导电性能的影响。结果表明,通过控制加工工艺可以有效避免Gr微片结构在熔融加工过程中的破坏,使得Gr能均匀分散在基体中,同时复合材料电导率能达到 1.2×10^{-4} s/cm, Gr微片母料导电复合材料渗滤阈值约为3% (体积分数)。

Yan等^[19]将体积分数为1.38%的Gr和聚苯胺12(PA12)熔融共混,成功制得高导电性的Gr/PA12二元纳米复合材料,纯PA12材料的电导率为 2.8×10^{-14} s/m,研究表明Gr/PA12复合材料的电导率迅速增加到 6.7×10^{-2} s/m,同时其渗滤阈值仅为0.3% (体积分数)。

熔融共混法要使各组分混合均匀,复合体系就必须进行混合,但如果混合温度过高就会破坏Gr填料在体系中的分布、结构及取向,从

而影响复合材料的导电性能,所以必须严格控制混合工艺的条件。同时为了保持导电复合材料的结构完整,在挤出时受应力要足够小,剪切速度要尽可能低,因此使用熔融共混法时选择合适的混炼工艺是十分重要的。

2.2 溶液共混法

溶液共混法通常是将Gr稳定的分散在有机溶剂中,然后将聚合物基体加入到Gr分散液中;也有将聚合物基体分散于有机溶剂中,再向分散液中加入Gr。再通过机械搅拌、超声分散以及冷冻干燥等技术制得Gr/聚合物导电复合材料。一般来说,采用溶液共混法制得的导电复合材料的导电性要比采用熔融共混法制得的材料高。相比较熔融共混法,溶液共混法通过机械搅拌或超声分散等一些物理手段能将石墨烯更均匀地分散于聚合物基体中。

Ahmed S.Wajid等^[20]通过将聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)分别溶于乙醇、甲醇、二甲基甲酰胺、二甲亚砷中,然后将膨胀石墨加入到PVP溶液中,室温下通过超声处理直接将膨胀石墨剥离成片层Gr,通过离心、冷冻干燥处理验证了PVP的存在有利于石墨烯在溶剂中的分散,同时对Gr/PVP复合材料的导电性能进行分析,发现Gr体积分数为0.27%时电导率比纯PVP材料提升了7个数量级。

Pang等^[21]在200 °C下制备溶剂为水/乙醇具有隔离结构的Gr/超高分子量聚乙烯纳米复合材料,其电导率从 10^{-8} s/m (Gr体积分数为0.06%)增加到0.076 s/m (Gr体积分数为0.15%),渗滤阈值仅为0.070% (体积分数)。

2.3 原位聚合法

所谓原位聚合法就是将Gr与聚合物单体混合,然后通过加入引发剂等方法使单体聚合,最后制得Gr/聚合物复合材料。这种方法可以较为显著地增强Gr与基体之间的相互作用,对电导率的提高有一定的作用。原位聚合法可一定程度上在Gr和聚合物基体间引入化学键,这些化学键的引入对导电复合材料的导电、导热及机械性能都是有帮助的。

Sumanta等^[22]以过硫酸铵(APS)为引发剂,将聚吡咯(PPy)和聚苯胺(PAIN)单体加入到Gr/改性Gr分散液中进行聚合反应,制得Gr(改性Gr)/PPy复合材料,以及Gr(改性Gr)/PAIN复合材料,其中采用了十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)对Gr进行改性。通过对这两类复合材料的导电性能测试发现改性Gr/PAIN的电导率达到了8.12 s/cm,大于聚苯乙烯磺酸钠(PSS)改性Gr/PAIN的电导率(其值为4.96 s/cm)^[23]。通过以上可看出通过原位聚合法制备Gr/聚合物复合材料过程中加入的表面活性剂不同对复合材料的导电性能有较大影响。

2.4 原位还原法

原位还原法实际上是利用GO易分散于溶剂中的性能,先将分散于溶剂中的GO加到聚合物基体分散液中,通过充分的搅拌、超声振荡等手段将GO与聚合物基体充分混合均匀,然后加入还原剂(如水合肼)对GO进行充分还原,将反应产物进行干燥即得到Gr/聚合物复合材料。这与前三种方法相比,此法能将Gr均匀地分散于基体中,因此研究较为广泛。

Long等^[24]将GO吸附在聚苯乙烯(PS)表面,制成GO/PS微球,再用维生素C对微球上GO进行还原处理,最后在200 °C将Gr/PS热压成型制得所需的复合材料。通过对复合材料的导电性能进行测试发现电导率达到了20.5 s/m,渗滤阈值仅为0.08%(体积分数)。

Viet等^[25]将GO与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)乳液混合均匀,在80 °C下加入水合肼对GO还原处理3 h制得Gr/PMMA聚合物,通过研究发现在Gr含量为2.7%(体积分数)时电导率达到64 s/m,渗滤阈值为0.18%(体积分数)。

原位还原法的缺点就是GO的还原程度问题,其中还原剂的选择、还原温度及还原时间的设定都会对复合材料的导电性能产生较大的影响。现在较常用还原剂主要是水合肼、硼氢化钠等,其他一些如维生素C^[26]、L-抗坏血酸^[27]等也相继被研究使用。

2.5 聚合物插层法

聚合物插层法是指通过机械剪切力或溶剂作用将聚合物分子插入到Gr片层中去,从而得到Gr/聚合物复合材料。通过这种方法制得的复合材料中聚合物分子与Gr之间的相互作用更加显著,因此通过此法能更加提升材料的各方面性能。

Stankovich等^[28]先用异氰酸苯酯对GO进行改性处理,将处理后的GO与PS在极性非质子溶剂二甲基甲酰胺(DMF)中进行超声混合处理,并用水合肼进行化学还原,然后将所得样品烘干并热压成型,制得Gr/PS导电复合材料。通过研究发现Gr的加入使复合材料的导电导热性能明显增强,其导电性能与碳纳米管复合材料相当,复合材料的渗滤阈值为0.1%(体积分数),电导率能达到0.1~1 s/m。Ramanathan等^[29]将片层Gr分别插层填充入PMMA、聚丙烯腈(PAN)两种基体中制得导电复合材料,结果表明复合材料的导电性能得到显著的增强。

目前对于聚合物插层法制备Gr/聚合物导电复合材料的文献报道仍不是很多,因此此方法仍需要更多的研究。

3 石墨烯的功能化改性处理

在制备石墨烯/聚合物导电复合材料的过程中都会涉及到一个重要的问题,就是石墨烯与聚合物基体和溶剂的相容性。由于石墨烯片层间较强的范德华力使得其十分容易团聚,同时结构相对完整的石墨烯化学稳定性高,与其他介质的相互作用弱,因此纯石墨烯在有机溶剂或是聚合物基体中的分散性差,这就导致复合材料的导电性较低。为了提高其分散性,必须对石墨烯进行有效的功能化改性,引入一些特定的官能团,这样不仅可以提高石墨烯的分散性,同时引入的官能团还能赋予石墨烯一些其他的性质,拓宽了其应用领域。对石墨烯进行功能化改性处理的方法有两种:共价键改性和非共价键改性。非共价键改性依赖于 π - π 相互作用、氢键等分子间较弱的相互作用力,易被破坏。而共价键改性引入化学键,不易被破

坏, 因此得到更广泛的研究。

3.1 共价键改性石墨烯

石墨烯的共价键功能化改性主要是通过石墨烯或石墨烯衍生物(如GO)进行多种化学反应, 将有机高分子或小分子基团通过共价键与石墨烯片层相连接。根据合成前驱体的种类, 共价键改性可分为GO的共价键修饰和非GO的共价键修饰。根据合成方法的不同可分为向石墨烯接枝法(graft-onto)和从石墨烯接枝法(graft-from)。

3.1.1 氧化石墨烯的共价键修饰

通过Hummers法制备GO引入各种含氧官能团, 并且可以通过其他化学反应将这些含氧官能团转化为多种其他官能团, 从而可以达到石墨烯与聚合物基体的成功复合。Wang等^[30]通过GO上环氧官能团的开环反应, 用十八胺(ODA)对石墨烯单片层进行修饰, 修饰后的石墨烯能稳定地分散在有机溶剂中, 同时石墨烯的性质未发生改变。

在GO的共价键修饰中, 向石墨烯接枝法(graft-onto)和从石墨烯接枝法(graft-from)这两种方法是较常见的。前者首先合成末端带有高活性官能团的高分子链, 然后通过偶联反应直接接枝到GO上, Salavagione等^[31]通过酯化反应将聚乙烯醇(PVA)与氧化石墨烯边缘的羟基相连接, 发现PVA的规整度对偶联反应的活性是有影响的, 并且讨论了该复合材料的热稳定性及结晶性。Xu等^[32]采用原位聚合法制备石墨烯/尼龙-6(PA6)复合材料, 在发生原位聚合反应的过程中, 聚合物与GO羧基官能团发生偶联作用, 同时改性GO的还原也在进行中, 通过研究发现PA6的接枝含量达到78%(质量分数)时, 改性的石墨烯能稳定分散在PA6中。

向石墨烯接枝法的优点是接枝之前可对聚合物结构进行充分的表征, 对接枝聚合物的结构能够精确可控。缺点主要是反应条件苛刻以及由于位阻效应导致的石墨烯表面接枝率低。

而从石墨烯接枝法(graft-from)则是在

GO上引入所需要的可进一步修饰的官能团, 通过对这些官能团的修饰, 再从GO上原位引发聚合。Shen等^[33]首次采用原位自由基共聚的方法制备了具有双亲性聚合物功能化的石墨烯。他们首先通过化学氧化及超声分离制备GO分散液, 然后用硼氢化钠还原GO制备结构相对较完整的石墨烯。接下来, 在自由基引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)作用下, 采用丙烯酰胺和苯乙烯与石墨烯进行化学共聚反应, 获得聚苯乙烯-b-聚丙烯酰胺(PS-b-PAM)嵌段共聚物改性的石墨烯。因为聚苯乙烯和聚丙烯酰胺分别在极性溶剂和非极性溶剂中具有良好的溶解性, 使得改性石墨烯既能分散于水中, 也能分散于二甲苯中, 该方法很好的改善了石墨烯在溶剂中的分散性。

3.1.2 非氧化石墨烯的共价键修饰

GO以及由其还原制备的石墨烯的导电性都是远小于完整的石墨烯, 因此需要选择新的制备方法来获得导电性好且可加工的石墨烯复合材料。通过非氧化还原法能得到表面少缺陷或缺陷的非氧化石墨烯(制备过程未经过氧化还原过程)。与氧化还原法制备的石墨烯相比, 这种石墨烯表面晶格完整, 具有较高的导电性能。

非氧化石墨烯获得的最常用方法是直接剥离法。Hamilton等^[34]将高定向热解石墨(HOPG)在邻二氯苯(ODCB)中进行超声离心处理, 得到在有机溶剂中分散良好的石墨烯, 通过研究发现石墨烯溶度可以达到0.03 mg/mL, 得到的石墨烯平均厚度在7~10 nm间, 其中最薄的小于1 nm, 其宽度在100~500 nm间, 得到片层石墨烯即可对其表面进行非氧化的共价键修饰。

3.2 非共价键改性石墨烯

非共价键功能化改性是指利用 π - π 相互作用、物理共混、氢键及离子键等非共价键相互作用, 促使修饰分子对石墨烯表面进行功能化改性, 形成稳定的分散体系的改性方法。非共价键的功能化改性常常应用于制备石墨烯与其他物质的杂化体系中, 例如与聚合物、金属、

DNA和氧化物等。

Dreyer等^[35]利用异氰酸酯改性GO,分散在PS中,还原后得到石墨烯/PS导电复合材料,研究发现在添加1%(体积分数)石墨烯时,常温下PS的电导率能达到0.1 s/m。同时石墨烯的加入降低了PS的渗透阈值。Li等^[36]利用有大 π 共轭结构的聚乙炔类高分子PmPV与石墨烯间产生 π - π 相互作用,制备了PmPV改性的石墨烯,在有机溶剂中有较好的分散性。Patil等^[37]采用化学氧化的方法制备GO,加入新解螺旋的单链DNA,然后用胍类还原,利用DNA与石墨烯间的氢键及静电作用,制备了天然高分子非共价键修饰的石墨烯。该复合材料水溶液的溶度可达到0.5~2.5 mg/mL,能稳定存在较长时间。

4 石墨烯/聚合物导电复合材料的应用

石墨烯/聚合物导电复合材料可用作太阳能电池、超级电容器、传感器等等,同时由于石墨烯的纳米微粒特性可用作吸波材料^[13]及防腐涂料^[14]。

石墨烯/聚合物导电复合材料的电导率与其使用环境(如温度、湿度、气体浓度等)、填料浓度等相关,因此可将导电复合材料用作温度或浓度的敏感传感器。改变复合材料中石墨烯填料的浓度可以制备适用于任何条件下的高电流或温度传感器。

利用石墨烯/聚合物导电复合材料的相对密度小、电导率较大以及比表面积大等特点可用作电池的电极材料。比如将聚丙烯腈基体中石墨烯作为一种3D纳米电流收集器,充当电子导电基质以及作为载流框架可以生产一种很有前途的Li-S电池^[8]。利用石墨烯高比表面积、优异的热响应及良好电子/空穴传输能力等特点与聚合物基体复合后可制备对环境有利的有机太阳能电池^[6-7]。

与传统金属导电材料相比,石墨烯/聚合物导电复合材料作为优良导体有许多出众的特点,例如电导率可调及电导性好、耐腐蚀、加工性强、柔韧性好等。现在导电性能很好的导电薄膜^[38-39]已经被研制出,同时由于其制备工艺的

简便,相信会得到大量的应用。石墨烯/聚合物导电复合材料作为超级电容器^[9-11]具有高比容量和高电容的特点,而缺点是在高相对速度下传递高能量对电容器本身的损耗,超级电容器的循环使用次数少,在这方面依然需要做大量的工作。

5 结语

石墨烯/聚合物导电复合材料在实际应用及理论研究中都有重大的意义,在某些领域石墨烯/聚合物导电复合材料扮演着更加重要的角色,但真正实现石墨烯/聚合物导电复合材料的工业化生产还需要解决一些问题:首先是改进复合材料的制备方法,改善石墨烯在聚合物基体中的分散状态,确定其在得到较好导电性能的同时降低其渗透阈值,尽可能的使复合材料的导电导热性能及力学性能得到最优化的结合,对石墨烯进行化学改性提高其在基体中的分散性,但改性剂对复合材料导电性能及力学性能有怎样的影响还需进行更深层次的研究。其次,石墨烯填料在导电高分子材料具体的导电机理如何,石墨烯与聚合物基体之间的相互作用机理等尚未有十分明确的解释,仍需进行大量的研究。

参考文献:

- [1] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977, 16: 578.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [3] Li D, Kaner R B. Materials science. Graphene-based materials [J]. Science, 2008, 320(5880): 1170-1171.
- [4] Rao C N R, Biswas K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene, the new nanocarbon [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(17): 2457.
- [5] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.
- [6] Iwan A, Chuchmała A. Perspectives of applied graphene: Polymer solar cells [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(12): 1805-1828.

- [7] Pan. Z, Gu. H, Wu. M-T, et al. Graphene-based functional materials for organic solar cells [Invited] [J]. 2012, 2:814~824.
- [8] Yin L, Wang J, Lin F, et al. Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(5): 6966.
- [9] Chen K, Chen L, Chen Y, et al. Three-dimensional porous graphene-based composite materials: electrochemical synthesis and application [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(39): 20968.
- [10] Liu Y, Zhang Y, Ma G, et al. Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2013, 88:19~525.
- [11] Vivekchand S R C, Rout C, Subrahmanyam K S, et al. Graphene-based electrochemical supercapacitors [J]. Journal of Chemical Sciences, 2008, 120(1): 9~13.
- [12] Das S, Wajid A S, Bhattacharia S K, et al. Electrospinning of Polymer Nanofibers Loaded with Noncovalently Functionalized Graphene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6):4040~4046.
- [13] 贾海鹏, 苏勋家, 侯根良, 等. 石墨烯/聚合物纳米复合材料制备与微波吸收性能研究进展 [J]. 化工学报, 2012, 63(6).
- [14] Chang C-H, Huang T-C, Peng C-W, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites [J]. Carbon, 2012, 50(14): 5044~5051.
- [15] Chen Y, Zhang X, Yu P, et al. Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers [J]. Chem Commun (Camb), 2009, 30: 4527~4529.
- [16] Georgios K.D, Emmanuel T, et al. Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage [J]. Nano Letters, 2008, 8(10):3166-3170.
- [17] 蒋静, 贾红兵, 王经逸, 等. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展 [J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(6):8.
- [18] 洪江彬, 吴敬裕, 陈国华. 聚碳酸酯/石墨烯微片复合材料的制备及其导电性 [J]. 塑料, 2012, 41(4):3.
- [19] Yan D, Zhang H B, Jia Y, et al. Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(9): 4740~4745.
- [20] Wajid A S, Das S, Irin F, et al. Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production [J]. Carbon, 2012, 50(2): 526~534.
- [21] Pang H, Chen T, Zhang G, et al. An electrically conducting polymer/graphene composite with a very low percolation threshold [J]. Materials Letters, 2010, 64(20): 2226~2229.
- [22] Sahoo S, Bhattacharya P, Hatui G, et al. Sonochemical synthesis and characterization of amine-modified graphene/conducting polymer nanocomposites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(3): 1476~1483.
- [23] Tung N T, Khai T, Jeon M, et al. Preparation and characterization of nanocomposite based on polyaniline and graphene nanosheets [J]. Macromolecular Research, 2011, 19(2): 203~208.
- [24] Long G, Tang C, Wong K-w, et al. Resolving the dilemma of gaining conductivity but losing environmental friendliness in producing polystyrene/graphene composites via optimizing the matrix-filler structure [J]. Green Chemistry, 2013, 15(3): 821.
- [25] Pham V H, Dang T T, Hur S H, et al. Highly conductive poly(methyl methacrylate) (PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(5): 2630~2636.
- [26] Fernandez-Merino M. J., Guardia L., et al. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions [J]. J. Phys. Chem.C, 2010, 114(14): 6426~6432.
- [27] Zhang J, Yang H, Shen G, et al. Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid [J]. Chem Commun (Camb), 2010, 46(7): 1112~1114.
- [28] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442(7100): 282~286.
- [29] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3(6): 327~331.
- [30] Wang S, Chia P-J, Chua L-L, et al. Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets [J]. Advanced Materials, 2008, 20(18): 3440~3446.
- [31] Salavagione H J, Gómez M n A, Martínez G. Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol) [J]. Macromolecules, 2009, 42(17): 6331~6334.
- [32] Xu Z, Gao C. In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites [J]. Macromolecules, 2010, 43(16): 6716~6723.
- [33] Shen J, Hu Y, Li C, et al. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets [J]. Small, 2009, 5(1): 82~85.

(下接10页)

2.6 发热功率及使用寿命

电阻式加热圈由于电阻丝发热,发热功率较小,其加热温度可至300 左右,如需要更高的温度时,则需将表面功率密度加大,这样就会使电阻丝在高温下快速老化而烧断,所以电阻式加热圈需要不定期的更换,使用寿命大约为6个月。电磁感应加热圈特点就是只在被感应的金属内部才产生高温,而加热圈本体的温度很低,自身的电损耗很小,所以即使发热功率很大时也不会影响加热圈的使用寿命,但由于注塑机的料筒都有多个加热区,每个加热区都分别配置加热圈和电磁感应控制器,故料筒上缠绕着多个电磁线圈,当流过电磁线圈的电流发生变化时,变化的磁通量会使线圈产生感应电动势,也就是自感电动势,且相邻的两个电磁线圈之间也存在互感电动势,自感电动势与互感电动势的存在,直接造成控制器的同步电路紊乱,电磁感应控制器经常烧坏,使用寿命一般在1年左右。红外电热圈发热功率与电阻式相同,但其使用寿命为2年左右。

3 小结

综上所述,注塑机领域内常用的加热圈各有其优缺点,而节能减排、绿色发展又是当今世界的主旋律,注塑机的电加热技术也迎来了一个发展的重大契机,合理运用不同类型的电热圈,可以达到降低能耗,节约生产成本的目的,进一步提高企业的市场竞争力。

参考文献:

- [1] 任立志. 电磁加热技术. 机械工业出版社, 2011.
- [2] GB4706.1-2005 家用和类似用途电器的安全 第一部分:通用要求.
- [3] GB4706.29-2008 家用和类似用途电器的安全便携式电磁灶的特殊要求.
- [4] EN62233-2008 Measurement methods for electromagnetic fields of household appliances and similar apparatus with regard to human exposure.
- [5] EN50366-2003 Household and Similar Electrical Appliances - Electromagnetic Fields - Methods for Evaluation and Measurement.
- [6] 北京化工大学, 华南理工大学. 塑料机械设计 (第二版). 中国轻工业出版社, 1995.
- [7] 王兴天. 注塑工艺与设备. 化学工业出版社, 2009.
- [8] 广州能之原节能技术有限公司 产品手册.

(XS-02)

(上接6页)

- [34] Hamilton C E, Lomeda J R, Sun Z Z, et al. High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene [J]. Nano Letter, 2009,9(10): 3460~3462.
- [35] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(1): 228~240.
- [36] Li X, Wang X, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors [J].

Science, 2008, 319(5867): 1229~1232.

- [37] Patil A J, Vickery J L, Scott T B, et al. Aqueous Stabilization and Self-Assembly of Graphene Sheets into Layered Bio-Nanocomposites using DNA [J]. Advanced Materials, 2009, 21(31): 3159~3164.
- [38] He H, Li X, Wang J, et al. Reduced graphene oxide nanoribbon networks: a novel approach towards scalable fabrication of transparent conductive films [J]. Small, 2013, 9(6): 820~824.
- [39] 杨波, 唐建国, 刘继宪, 等. 石墨烯/苯丙乳液复合导电膜的制备 [J]. 涂料工业, 2010, 40(9).

Progress in graphene conductive polymer composites

Wu Tao, Tang Yingying, Wang Jingyi, Jia Hongbing

(Key Laboratory of Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, NJUST, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

Abstract: This paper reviews the research progress and applications of filled conductive polymer composites, focuses on the preparation method of graphene / polymer conductive polymer composites, discusses the functional modification of graphene.

Key words: graphene; conductive polymer; preparation methods; modification