



精细化工

Fine Chemicals

ISSN 1003-5214, CN 21-1203/TQ

《精细化工》网络首发论文

题目： 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料研究进展
作者： 张雷, 马建中, 张跃宏, 张文博
DOI: 10.13550/j.jxhg.20200650
收稿日期: 2020-07-16
网络首发日期: 2020-09-17
引用格式: 张雷, 马建中, 张跃宏, 张文博. 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料研究进展. 精细化工. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20200650>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

综论

聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料研究进展

张雷^{1,3}, 马建中^{2,3}✉, 张跃宏^{2,3}✉, 张文博⁴

[1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 710021; 4. 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021]

*通信作者 马建中(1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn; 张跃宏(1987—), 男, 副教授, E-mail: yuehongzhang@sust.edu.cn。

摘要 氧化石墨烯作为石墨烯的重要衍生物, 原料来源广泛, 制备过程简单, 成本低廉, 具有优异力学性能、耐磨性能以及吸附性能等, 其还原产物具有优良的导电性能和导热性能等, 是聚合物基纳米复合材料的理想填料。近年来, 随着复合材料制备方法的不断革新, 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料在储能、阻燃等领域实现了规模化应用, 有助于引领聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料相关产品的进一步开发和应用。该文系统介绍了氧化石墨烯的共价改性方法以及非共价改性方法, 综述了聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的研究进展, 展望了聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的发展前景。

关键词 氧化石墨烯; 聚合物; 纳米复合材料; 前景展望

DOI: 10.13550/j.jxhg.20200650

Research progress of polymer-based graphene oxide nanocomposites

ZHANG Lei^{1,3}, MA Jianzhong^{2,3}✉, ZHANG Yuehong^{2,3}✉, ZHANG Wenbo⁴

(1. College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract As an important derivative of graphene, graphene oxide has the advantages of abundant source, simple preparation procedure, and low cost. It also has excellent mechanical properties, wear resistance and adsorption properties. In addition, the reduction product of graphene oxide shows excellent electrical and thermal conductivity and is an ideal filler for polymer-based nanocomposites. In recent years, with the continuous innovation of the preparation methods of composite materials, polymer-based graphene oxide nanocomposites have made large-scale applications in energy storage, flame retardant and other fields, which plays an important leading role in the further development and application of polymer-based graphene oxide nanocomposites. The covalent and non-covalent modification method of graphene oxide are systematically introduced. The research progress of polymer-based graphene oxide nanocomposites is reviewed. The development prospects of polymer-based graphene oxide nanocomposites are previewed.

Key words graphene oxide; polymer; nanocomposite; prospect

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密堆积而成的单层蜂窝状二维晶格结构材料, 厚度仅为 0.335 nm。2004 年, 英国曼彻斯特大学的 GEIM 课题组创造性地使用普通胶带, 反复剥离高定向热解石墨, 首次制得了稳定存在的单层石墨烯, 成为有史以来最薄的二维晶体材料。石墨烯特殊单原子层结构赋予其许多优异的性能, 如高透明度(单层石墨烯透明度高达 97.7%)、高比表面积(比表面积理论计算值为 2630 m^2/g)、高热导率(热导率高达 5000 $W/(m \cdot K)$)、高导电率(室温下电子迁移率高

收稿日期: 2020-07-16

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0308602), 陕西省科技统筹创新工程项目(2015KTCL01-11)。

作者简介: 张雷(1989—), 男, 博士生, E-mail: 2522578894@qq.com。

网络首发时间: 2020-09-17 11:34:50 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1203.TQ.20200917.1040.001.html>

达 $200000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), 石墨烯杨氏模量和断裂强度分别高达 1000 和 130 GPa, 是目前已知的强度最高的无机材料^[1]。

氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 作为石墨烯的一种重要含氧衍生物, 相比于石墨烯, 虽然在结构上存在较多的晶格缺陷, 导致其在导电、导热等性能方面有所降低, 难以应用于对其结构完整性要求严格的纳米复合材料的制备中, 但在制备具有优异力学性能、耐磨性能、吸附性能等纳米复合材料方面, 其仍具有巨大的优势。此外, 氧化石墨烯结构中富含羧基、羟基以及环氧基等多种极性含氧官能团, 这些基团的存在使得氧化石墨烯在水分散性、两亲性、可改性程度以及与聚合物基体的相容性等方面, 相比于石墨烯具有明显的优势。

基于此, 本文对氧化石墨烯的改性方法、聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的制备方法以及复合材料的研究现状进行了综述。

1 氧化石墨烯的改性方法

氧化石墨烯表面及边缘含有大量的羟基、羧基和环氧基等活性含氧官能团, 利用这些官能团与其他分子之间的相互作用, 可实现对于氧化石墨烯的共价改性和非共价改性, 从而改善其在聚合物基体中的分散性能, 提高氧化石墨烯与聚合物基体之间的界面相互作用, 赋予纳米复合材料一定的功能性。

1.1 氧化石墨烯的共价改性

1.1.1 利用羧基的功能化改性

羧基可以与多种化合物发生酯化、酰胺化等反应。研究者通常会使用二氯亚砷对氧化石墨烯上的羧基进行酰氯化处理, 以提高酯化、酰胺化等反应效率, 获得共价改性的氧化石墨烯。ZHANG 等^[2]先将氧化石墨烯上的羧基进行酰氯化处理, 然后通过 Hoffman 重排反应使得氧化石墨烯上的羧基直接被氨基取代, 制得氨基化改性的氧化石墨烯, 如图 1 所示。相比于其他采用多元胺与氧化石墨烯上的羧基反应制备氨基化改性的氧化石墨烯^[3], 该方法可将氨基直接共价连接在氧化石墨烯片层边缘, 而不是通过分子链将氨基接枝在氧化石墨烯片层上, 因而制得的氨基化氧化石墨烯具有吡咯氮和吡啶氮的氮掺杂结构, 将其进行还原, 还原产物在储能及催化领域具有潜在的应用价值。此外, 为了改善氧化石墨烯纳米片在聚合物基体中的分散性能, JIANG 等^[4]首先利用氧化石墨烯上的羧基对其进行双键化改性, 然后通过自由基聚合反应制得表面覆盖有聚合物的氧化石墨烯纳米片, 从而显著改善了氧化石墨烯在聚合物基体中的分散性能。

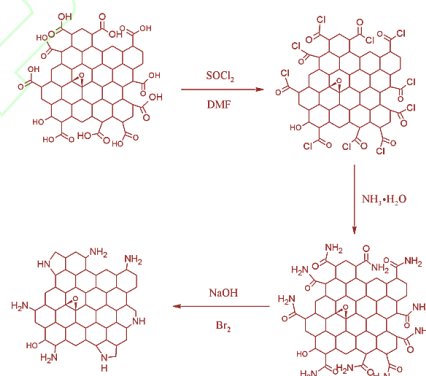


图 1 通过 Hoffman 重排反应对氧化石墨烯进行氨基化改性^[2]
Fig. 1 Amino modification of graphene oxide by Hoffman rearrangement reaction^[2]

1.1.2 利用羟基的功能化改性

氧化石墨烯表面的羟基可与异氰酸酯反应, 获得异氰酸酯共价改性的氧化石墨烯。异氰酸酯改性氧化石墨烯的亲水性大大降低, 能稳定分散于一些极性非质子溶剂中 (如, 二甲基亚砷 (DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 等), 放置 2 周后仍然保持稳定^[5]。

氧化石墨烯表面的羟基也可与硅烷偶联剂发生缩合反应，从而对其进行共价功能化改性。常用的硅烷偶联剂有 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 等。周静等^[6]使用 KH550 接枝改性氧化石墨烯，将其引入到尼龙 6 中，材料的结晶度和玻璃化转变温度均有明显提高。

1.1.3 利用环氧基的功能化改性

氧化石墨烯上的环氧基易于被亲核基团所攻击，发生亲核取代反应而开环。最常用的亲核试剂为分子中含有氨基的物质，如长链烷基胺、离子液体胺和硅氧胺等。ZHANG 等^[7]利用十八烷胺 (ODA) 上的氨基与氧化石墨烯纳米片上的环氧基进行开环反应，制得疏水化的改性氧化石墨烯 (GO-ODA)，然后通过超声乳化以及细乳液聚合，制得内部封装 GO-ODA 纳米片的“水包油” (O/W) 型聚合物微球 (GO-ODA@P(St-BA))，如图 2 所示。LU 课题组^[8]利用“双胺盐反应”把氧化石墨烯改性成原子转移自由基聚合 (ATRP) 的引发剂，从而在氧化石墨烯片层上原位接枝高分子链。WANG 等^[9]使用聚醚胺 (D2000) 和十二烷胺 (DDA) 上的端氨基与氧化石墨烯上的环氧基发生反应，制得了不对称化改性的氧化石墨烯纳米片 (Janus GO)，相比于未改性的氧化石墨烯，其具有优异的乳化性能，可作为 Pickering 乳化剂使用。

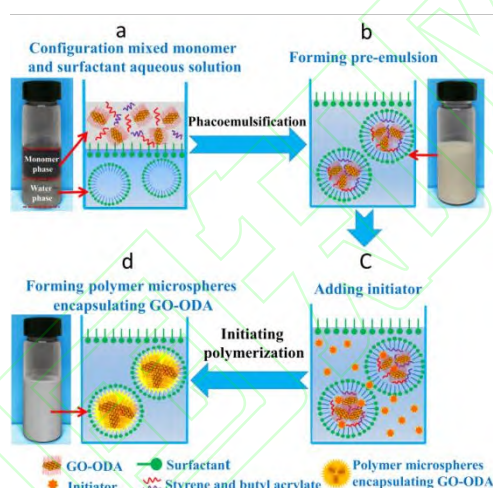


图 2 细乳液聚合法制备 GO-ODA@P(St-BA) 聚合物微球示意图^[7]

Fig. 2 Schematic illustration of the preparing of GO-ODA@P(St-BA) polymer microspheres by miniemulsion polymerization^[7]

1.2 氧化石墨烯的非共价改性

非共价改性主要是通过 π - π 相互作用、氢键或范德华力作用将修饰物吸附到氧化石墨烯表面。这个过程不会破坏氧化石墨烯本身结构，却能改变其性能，因而在催化^[10]、水处理^[11]、药物递送^[12]等领域相比于共价改性显得更有优势。

1.2.1 π - π 相互作用

氧化石墨烯结构中含有庞大的共轭 π 键体系，能与一些分子结构中含有苯环、吡啶环或咪唑环的分子发生 π - π 相互作用，将其吸附到氧化石墨烯表面，实现对氧化石墨烯的非共价改性。TOKUDA 等^[13]利用咪唑鎓盐型离子液体对还原氧化石墨烯进行非共价改性，再通过细乳液聚合法实现了乳胶粒对还原氧化石墨烯纳米片的封装，从而解决了还原氧化石墨烯在聚合物基体中分散性差的问题，如图 3 所示。WEI 等^[14]利用水性苯丙乳液聚合物结构中苯环与磺化还原氧化石墨烯的 π - π 相互作用，提升了磺化还原氧化石墨烯和苯丙乳液间的界面结合作用，显著提高了复合材料的力学性能。

但是，由于 π - π 相互作用力较弱，当遇到更强的作用力时就不再是主导力，例如在强碱性条件下， π - π 作用易受到破坏，导致其在实际应用过程中存在局限性。

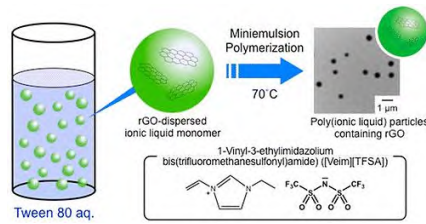


图 3 使用离子液体通过细乳液聚合法制备封装有还原氧化石墨烯纳米片的聚合物微球^[13]
Fig. 3 Preparation of polymer particles encapsulated reduced graphene oxide nanosheets using ionic liquid monomer by miniemulsion polymerization^[13]

1.2.2 氢键相互作用

氧化石墨烯片层上的羧基、羟基和环氧基等含氧官能团可与具有一定极性的聚合物产生氢键相互作用，如聚苯胺、聚酰胺和聚氨酯等，从而实现对氧化石墨烯的非共价改性。以聚乙烯醇或者聚甲基丙烯酸甲酯为例，其可通过氢键相互作用对氧化石墨烯片与片之间进行交联，提高了复合材料的拉伸强度和杨氏模量，如图 4 所示^[15]。

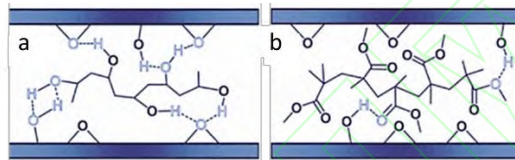


图 4 聚乙烯醇 (a) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (b) 与氧化石墨烯片层上的含氧基团发生氢键相互作用示意图^[15]
Fig. 4 Schematic illustration of hydrogen bonding interactions between polyvinyl alcohol (a), polymethyl methacrylate (b) and the oxygen-containing groups on the graphene oxide sheets^[15]

1.2.3 静电相互作用

氧化石墨烯片层上的羧基、羟基可与一些带电物质发生静电相互作用，实现对氧化石墨烯的非共价改性。YAN 等^[16]利用静电作用力使 Fe_3O_4 纳米颗粒吸附于氧化石墨烯纳米片表面，赋予氧化石墨烯一定的磁响应性，为后续其在复合材料中的有序排列提供了可能，如图 5 所示。陈艳军等^[17]利用 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖 (HACC) 与还原氧化石墨烯 (RGO) 间的静电作用力，使得 HACC 插层吸附在还原氧化石墨烯片层表面，制得可在 pH 为 2~9 的水溶液中稳定分散的 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖插层改性还原氧化石墨烯 (HACC-RGO)。

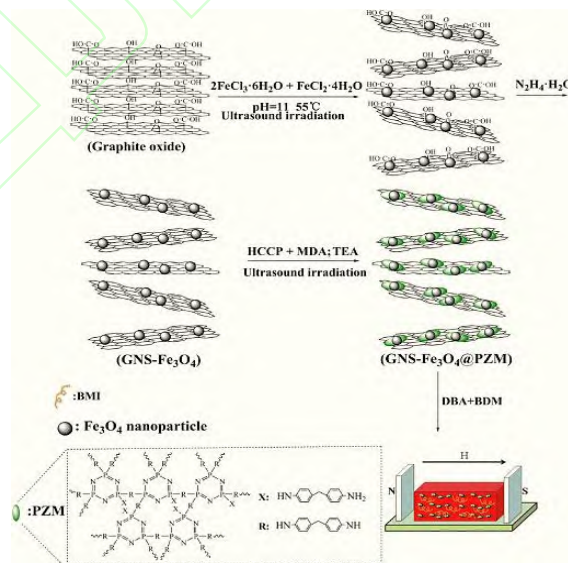


图 5GNS- Fe_3O_4 @PZM 复合材料的制备过程和及其磁诱导有序排列示意图^[16]
Fig. 5 Schematic diagrams of the preparation process of GNS- Fe_3O_4 @PZM and aligned GNS- Fe_3O_4 @PZM/BMI composites^[16]

与共价改性相比,氧化石墨烯的非共价改性工艺简单、条件温和,能保持氧化石墨烯的本征结构与性质,但氧化石墨烯的非共价改性对修饰分子的结构有较高的要求,且修饰分子与氧化石墨烯的作用力较弱,表征有一定困难。

近年来,尽管氧化石墨烯的改性取得了重要进展,为后续进一步的应用研究提供了重要参考。但是,氧化石墨烯的改性仍存在一些问题亟需解决,例如:如何在功能化的同时尽可能的保持其本征结构与性质;如何实现功能化的位点及官能团数量可控化等。

2 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的制备方法

在对氧化石墨烯进行共价改性和非共价改性的基础上,通过使用复合材料的不同制备方法可进一步改善氧化石墨烯或改性氧化石墨烯在聚合物基体中的分散性能,提高氧化石墨烯或改性氧化石墨烯与聚合物基体间的界面相互作用。聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的制备方法主要有原位聚合法、溶液共混法、熔融共混法以及乳液共混法等。

2.1 原位聚合法

原位聚合法是指将氧化石墨烯或改性氧化石墨烯分散在单体、混合单体或者预聚体的溶液中,然后引发聚合,制得聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料。该方法在一定程度上解决了氧化石墨烯在聚合物基体中分散性差的问题,增强了氧化石墨烯与聚合物基体之间的界面作用力。ZHANG 等^[7]受生物体细胞内线粒体结构的启发,使用十八烷胺(ODA)对氧化石墨烯进行疏水化改性,制得与油性混合单体苯乙烯/丙烯酸丁酯(St/BA)具有良好相容性的十八烷胺改性氧化石墨烯(GO-ODA),然后通过原位细乳液聚合法制得内部封装 GO-ODA 纳米片的高比表面积聚合物微球(GO-ODA@P(St-BA)),如图 6 所示。具有高比表面积的 GO-ODA@P(St-BA)对染料罗丹明 B 具有良好的吸附性能。吴艳红等^[18]通过引发苯乙烯单体原位接枝在氧化石墨烯(GO)片层上,然后在真空辅助条件下使得改性 GO 自组装,制得聚苯乙烯接枝氧化石墨烯仿贝壳层状结构材料。除苯乙烯基体以外,将 GO 引入聚吡咯^[19]、聚苯胺^[20]、聚甲基丙烯酸甲酯^[21]等基体也已有报道。

该方法在实际操作过程中,随着氧化石墨烯或改性氧化石墨烯的加入,可能使得聚合物基体黏度增大,聚合物的相对分子质量和单分散性发生改变,这会给后续材料的成型加工带来一定的困难。

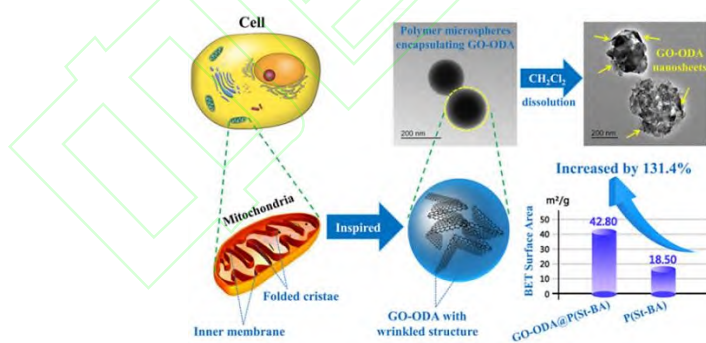


图 6 线粒体结构启发的高比表面积聚合物微球封装十八烷胺改性氧化石墨烯纳米片(GO-ODA@P(St-BA))的制备^[7]
Fig. 6 Synthesis of mitochondrial structure-inspired polymer microspheres with high specific surface area encapsulating octadecane modified graphene oxide nanosheets [GO-ODA@P(St-BA)]^[7]

2.2 溶液共混法

溶液共混法是将氧化石墨烯或改性氧化石墨烯以及聚合物基体均匀溶解分散于合适的溶剂中,再通过物理机械作用制得稳定的混合分散液,然后通过适当的方法除去溶剂,得到聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料。聚合物基体主要包括聚苯乙烯^[22]、聚碳酸酯^[23]、聚甲基丙烯酸甲酯^[24]等。YANG 等^[25]通过溶液共混法制备了层状的聚乙烯醇基氧化石墨烯纳米复合材料,实现了氧化石墨烯与聚乙烯醇在分子尺度上的良好融合,使得复合材料表现出良好的机械性能和耐热性能。

溶液共混法制备方法简单,成本较低。但是,随着体系溶剂的去除,会使氧化石墨烯在聚合物基

体中出现一定程度的团聚。实际加工生产中，可通过控制溶剂挥发速度等工艺参数，减少氧化石墨烯在聚合物基体中的团聚。然而，由于该方法需要使用大量有机溶剂，会造成环境污染，从而限制了它的应用。

2.3 熔融共混法

熔融共混法是将聚合物和氧化石墨烯或改性氧化石墨烯的混合物加热至聚合物熔点以上，利用多次挤出操作或机械剪切作用使氧化石墨烯或改性氧化石墨烯在聚合物基体中均匀分散，制得聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料。HAN 等^[26]将氧化石墨烯通过熔融共混法与聚苯乙烯复合，制得聚苯乙烯基氧化石墨烯纳米复合材料，结果表明氧化石墨烯在聚苯乙烯基体中良好剥离，分散均匀。目前，熔融共混法已被用于制备氧化石墨烯/聚氨酯^[27]、氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯^[28]等纳米复合材料。

相比于溶液共混法，熔融共混法不需要使用溶剂，节约了生产成本，更加安全环保，利于工业化生产。然而，处于熔融状态下的聚合物基体黏度较大，不利于氧化石墨烯的分散，氧化石墨烯与聚合物的界面作用较差，造成复合材料的相关性能有所降低；此外，该方法的反应温度较高，如果改性氧化石墨烯片层上所带有的功能基团对温度比较敏感，则不宜采用该方法制备。

2.4 乳液共混法

乳液共混法是将具有良好水分散性的氧化石墨烯或改性氧化石墨烯与水性聚合物乳液共混，制备复合材料的一种方法。对于水基体系的聚合物乳液，具有良好水分散性的氧化石墨烯或改性氧化石墨烯可均匀分散其中，这不仅利于复合材料性能的提升，又避免了有机溶剂的使用。因此，该方法为氧化石墨烯纳米复合材料的制备提供了一条简单有效、安全环保的新途径。

氧化石墨烯表面含有丰富的含氧官能团，亲水性比石墨烯强，通常采用乳液共混法先将氧化石墨烯或改性氧化石墨烯与水性聚合物乳液共混，再进行还原，可提高还原氧化石墨烯在聚合物基体中的分散性，避免了还原氧化石墨烯片层间的团聚。XIA 等^[29]将氧化石墨烯水溶液与橡胶胶乳共混，然后用水合肼还原氧化石墨烯，制得橡胶/还原氧化石墨烯纳米复合材料，研究发现橡胶胶乳吸附在氧化石墨烯片层表面，阻止了氧化石墨烯还原过程中的团聚，使得还原氧化石墨烯均匀分散在橡胶基体中，有利于复合材料力学性能及导电性能的提高。此外，ZHANG 等^[30]通过调控石墨烯氧化工艺参数，获得了剥离且缺陷可控调节的氧化石墨烯（LGO），将其与水性苯丙乳液共混，制得水性电磁屏蔽涂层材料。该涂层材料在 0.25 mm 的厚度下即可实现对 X 波段电磁波（15.9 dB）的电磁屏蔽效能，并且随着氧化石墨烯的引入，材料的力学强度提高了约 10 倍，如图 7 所示。

此外，由于体系的 pH 值会通过影响氧化石墨烯边缘羧基的电离程度，对氧化石墨烯的亲水性产生影响，进而影响其在水性聚合物乳液基体中的分散性能。张文博^[31]通过乳液共混法将氧化石墨烯（GO）引入到聚丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯（PBA-MMA-GMA）乳液中，研究了体系 pH 值对 PBA-MMA-GMA/GO 复合乳液稳定性的影响，结果表明当 pH 值高于 6 时，PBA-MMA-GMA/GO 复合乳液稳定性良好，未出现氧化石墨烯团聚以及乳液分层现象。

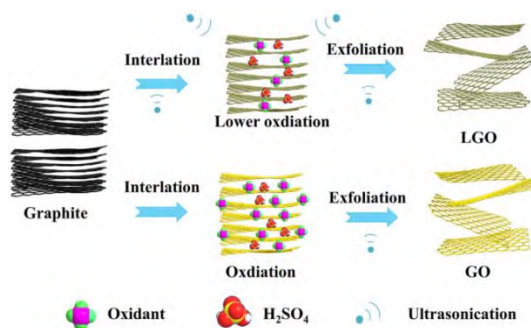


图 7 超声辅助 Hummers 法制备剥离型缺陷可调氧化石墨烯（LGO）^[30]

Fig. 7 Preparation of the exfoliated and defect adjustable graphene oxide (LGO) by ultrasound assisted Hummers method^[30]

2.5 Pickering 乳液聚合法

Pickering 乳液聚合法是使用具有两亲性的氧化石墨烯或改性氧化石墨烯代替传统表面活性剂作为 Pickering 乳化剂制备复合材料的一种方法。该方法不仅避免了传统乳液聚合过程中表面活性剂的使用,提高了复合材料的耐水性能,而且可提高氧化石墨烯在聚合物基体中的分散性能。MAN 等^[32]在一定的 pH 条件下,以片层尺寸小于 100 nm 的氧化石墨烯纳米片作为 Pickering 乳化剂,通过 Pickering 乳液聚合法制备出平均粒径为 500 nm,表面包覆有氧化石墨烯纳米片的聚苯乙烯微球乳液,但是采用该方法制备的聚苯乙烯微球存在粒径分布较宽,呈现多分散性的缺陷,如图 8 所示。

基于以上问题,可通过调节体系的 pH 值对氧化石墨烯片层上羧基等含氧基团的电离程度进行调节,从而对氧化石墨烯的两亲性进行调控,使得氧化石墨烯纳米片可自发地迁移分散到混合体系的油水界面上,通过片层边缘亲水的基团(主要是电离的羧基)以及相对疏水的表面分别与水和单体作用,实现了其在聚合物基体中的稳定均匀分散,增强了氧化石墨烯与聚合物基体的界面相互作用。WANG 等^[33]通过对不同 pH 下制备的聚苯乙烯/氧化石墨烯 Pickering 乳液的稳定性及粒径分布进行分析,发现相比于低 pH (pH=3),在较高 pH (pH=5) 条件下制备的复合乳液的稳定性更好,乳胶粒粒径分布窄,呈现单分散性。

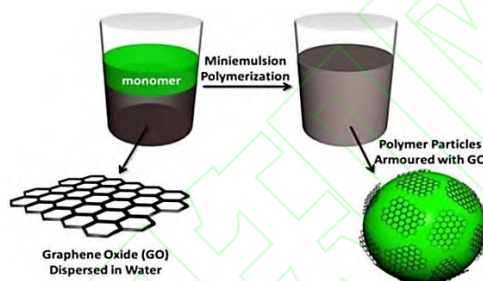


图 8 Pickering 乳液聚合法制备表面包覆有氧化石墨烯纳米片的聚苯乙烯微球机理图^[32]

Fig. 8 Schematic illustration of polymer nanoparticles coated with graphene nanosheets prepared by the Pickering emulsion polymerization method^[32]

综上所述,由于氧化石墨烯以及改性氧化石墨烯具有优良的亲水性以及可调控的两亲性,使得基于水基体系的乳液共混法以及 Pickering 乳液聚合法相比于原位聚合法、溶液共混法以及熔融共混法,具有复合体系粘黏度低,操作简单,绿色环保,氧化石墨烯在聚合物体系中分散均匀等性能优势。同时, Pickering 乳液聚合法相比于乳液共混法,由于使用氧化石墨烯替代传统表面活性剂作为固体乳化剂,一方面避免了外加表面活性剂对复合材料性能的负面影响(如耐水性能),另一方面增强了氧化石墨烯与聚合物基体的界面相互作用,进一步提升了复合材料的性能。

3 聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的性能

通过使用不同的复合材料制备方法,可实现氧化石墨烯或改性氧化石墨烯在聚合物基体中的均匀分散,增强了氧化石墨烯或改性氧化石墨烯与聚合物基体间的相互作用,从而赋予复合材料功能性。氧化石墨烯或改性氧化石墨烯作为功能纳米填料对聚合物基体进行改性,可有效提高聚合物基体的物理机械性能、导电及导热性能等。

3.1 物理机械性能

完美石墨烯的杨氏模量和断裂强度高达 1000 和 130GPa,复合材料中最常用的还原氧化石墨烯的杨氏模量也可达到 250GPa,高出一般的聚合物 2~3 个数量级。因此,在聚合物基体中加入氧化石墨烯或还原氧化石墨烯也可有效增强聚合物的力学性能。FALKOVICH 等^[34]在聚酰亚胺树脂中加入还原氧化石墨烯作为无机填料,发现还原氧化石墨烯可诱导聚酰亚胺聚合物分子链在其界面上呈三维有序排列,从而提高了聚合物的力学性能。

除此之外,氧化石墨烯还可在一定程度上提高聚合物涂层的耐摩擦性能。YAN 等^[16]将 Fe_3O_4 纳米颗粒通过静电作用力吸附于氧化石墨烯表面,然后在磁场的作用下诱导氧化石墨烯纳米片在聚合物

基体中有序排列，提高了聚合物涂层的耐摩擦性能。WEI 等^[35]使用阴离子表面活性剂直链烷基苯磺酸钠（LAS）在化学还原过程中原位修饰还原氧化石墨烯，提高了还原氧化石墨烯在水性聚合物乳液中的分散性。由于改性还原氧化石墨烯（LAS-rGO）具有一定的两亲性，在水蒸发过程中可自发上浮至水-空气界面处，从而在复合胶膜表面行成自润滑层，提高了皮革涂层的耐磨性能。如图 9 所示。

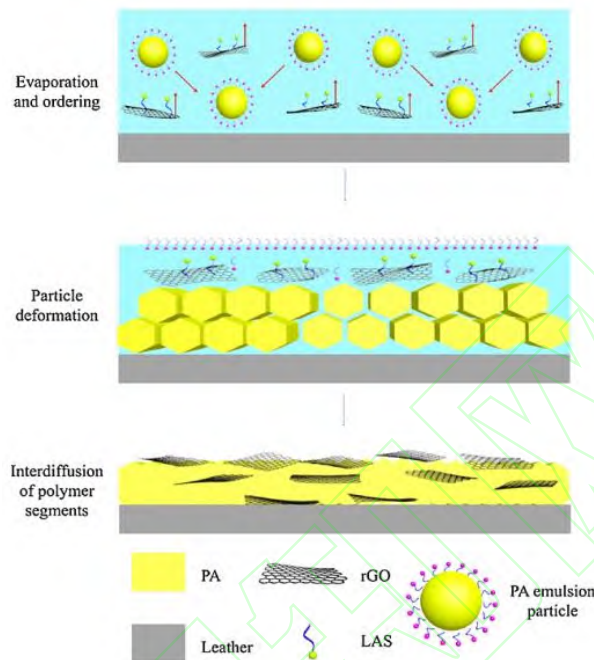


图 9 聚丙烯酸酯/直链烷基苯磺酸钠改性还原氧化石墨烯（LAS-rGO）纳米复合乳液在皮革表面成膜示意图^[35]
Fig. 9 Diagram of polyacrylate/the modified reduced graphene oxide by sodium linear alkyl benzene sulfonate (LAS-rGO) film formation on leather^[35]

3.2 导电性能

石墨烯凭借其大的比表面积、优异的导电性能、良好的搭接性能，以及容易在聚合物基体中形成导电网络，成为目前极具潜力的一种导电填料。氧化石墨烯相比于石墨烯，由于结构中存在较多的晶格缺陷，导致其导电性能显著降低。但是，通过后续的还原作用，获得的还原氧化石墨烯恢复了一定的导电性，可作为导电填料应用于聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的制备中。

聚苯乙烯中含有大量的苯环，其可与石墨烯或氧化石墨烯结构单元中的苯六元环发生 π - π 相互作用，形成大的共轭体系，为 π 电子的流动产生电流提供了可能。RUOFF 等^[36]将异氰酸酯改性的氧化石墨烯添加到聚苯乙烯中，再用水合肼进行还原，制得导电性能优异的聚苯乙烯基氧化石墨烯纳米复合材料。YU 等^[37]通过比较还原氧化石墨烯和多壁碳纳米管对于聚苯乙烯导电性的增强作用，发现还原氧化石墨烯对于复合材料导电性的增强作用比多壁碳纳米管高 2~4 个数量级，添加聚乳酸对还原氧化石墨烯/聚苯乙烯纳米复合材料的导电性有进一步的提高。MA 等^[38]以柔性开孔聚氨酯（PU）泡沫为聚合物基体，通过静电层层组装将负电性的氧化石墨烯（GO）和正电性的氨基硅烷改性多壁碳纳米管（MWCNTs）包覆于聚氨酯（PU）开孔泡沫泡棱上，然后原位还原 GO，制得轻质（密度 0.027~0.064 g/cm³）、柔性（压缩率为 75%）且导电的 MWCNT/rGO@PU 复合泡沫材料，如图 10 所示。该复合泡沫材料在 LED 灯点亮和人体动作监测方面具有良好的可重复性和稳定性，在柔性电阻可变导体、可穿戴设备和人体健康监测中具有良好的应用价值。

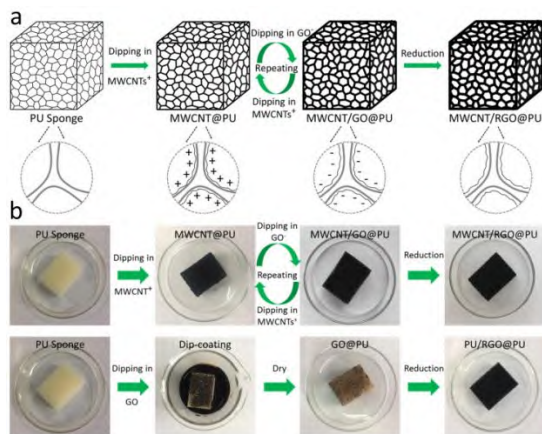


图 10 MWCNT/rGO@PU 复合泡沫材料制备示意图 (a), MWCNT/RGO@PU 和 RGO@PU 复合泡沫材料制备工艺 (b) [38]
Fig. 10 Schematic diagram of the preparation of MWCNT/RGO@PU sponges (a), fabrication processes of the MWCNT/RGO@PU and RGO@PU sponges (b) [38]

此外, 添加还原氧化石墨烯对于其他聚合物导电性能的研究也有报道。LEE 等^[39]采用原位聚合法制备了聚氨酯基还原氧化石墨烯纳米复合材料, 研究发现还原氧化石墨烯纳米片在聚氨酯基体中均匀分散, 复合材料的电导率是纯聚氨酯的 105 倍。徐茜^[40]分别通过简单物理混合和原位聚合还原制备还原氧化石墨烯 (RGO)/酚醛树脂 (PF) 复合材料; 相同还原氧化石墨烯用量下, 简单物理混合制备酚醛树脂基还原氧化石墨烯 (RGO/PF) 复合材料的最大电导率为 0.02 S/m, 远小于原位聚合还原制备复合材料的最大电导率 66.67 S/m。

基于还原氧化石墨烯优良的导电性能, 研究者还对聚合物基还原氧化石墨烯纳米复合材料的储能性能^[41]、抗静电性能^[42]等进行了研究, 并取得了一定进展。

3.3 导热性能

石墨烯具有优异的导热性能, 热导率高达 5000W/(m·K)。然而, 在聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的制备方面, 研究者多采用氧化-剥离-还原法制备还原氧化石墨烯, 氧化还原会破坏石墨烯的晶体结构, 使其出现晶格缺陷, 晶格缺陷阻碍了热能的传导, 降低了石墨烯的热导率, 其热导率仅为 0.14~2.87 W/(m·K), 但这仍可在一定程度上满足实际使用要求。江悦^[43]将不同尺寸的还原氧化石墨烯与环氧树脂共混, 制得具有高热导率的还原氧化石墨烯/环氧树脂复合材料, 其热导率可达 3.0 W/(m·K), 远远高于纯环氧树脂 0.2 W/(m·K) 的热导率。为了提高还原氧化石墨烯与聚合物基体的界面作用力, FANG 等^[44]将质量分数为 2.0% 的改性还原氧化石墨烯共价接枝到聚苯乙烯骨架上, 使得聚苯乙烯基体的热导率从 0.158 W/(m·K) 提高到 0.413 W/(m·K)。HAN 等^[45]通过聚乙烯醇非共价改性还原氧化石墨烯, 然后采用 Pickering 乳液聚合法, 使改性的还原氧化石墨烯作为壳层, 封装作为核层的硬脂酸, 制备出导热性能优异的硬脂酸/还原氧化石墨烯核壳复合相变材料, 如图 11 所示。该核壳复合相变材料具有优异的温度调控性能。

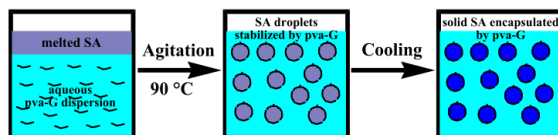


图 11 使用功能化氧化石墨烯制备相变复合材料示意图^[45]
Fig. 11 Schematic diagram of preparing phase change composite materials using functionalized graphene oxide^[45]

为进一步提高复合材料的导热性能, 可配合使用多种导热填料。DAI 等^[46]将一维 SiC 纳米线生长在二维还原氧化石墨烯片层上, 然后与聚酰亚胺共混制得复合材料, 该复合材料的热导率较纯的聚酰亚胺提升了 138%。陈敏仪^[47]以质量比为 2:1 的还原氧化石墨烯/碳纳米管杂化物为填料, 添加到高密度聚乙烯 (HDPE) 基体中, 发现杂化填料对 HDPE 具有很好的成核作用, 提高了复合材料的结晶

速率，在高填充时可有效提高复合材料的热导率。

3.4 热学性能

氧化石墨烯具有较高的耐热稳定性，将其与聚合物复合，具有褶皱形态的氧化石墨烯纳米片可与聚合物分子链形成机械互锁结构；聚合物分子链上的极性基团也可与氧化石墨烯上的含氧官能团形成氢键结合力，从而在一定程度上限制聚合物链段的热运动，提升聚合物的耐热性能，使得复合材料的玻璃化转变温度 (T_g)、热膨胀系数、热稳定性等均有较为明显的改善。

通过对氧化石墨烯的适当改性，提高其在聚合物基体中的分散性，增强其与聚合物基体间的界面相互作用，有利于更好地提高复合材料的热学性能。HU 等^[48]将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷共价交联在氧化石墨烯的表面，制得改性氧化石墨烯 (f-GNSs)，将其与环氧树脂复合，使得环氧树脂的起始热分解温度提高了 20℃。张树鹏^[49]合成了系列不同相对分子质量聚乙二醇共价修饰的功能化氧化石墨烯 (GO-PEG)，再通过溶液共混法将其引入聚甲基丙烯酸甲酯基体中，制得高可见光透过率 (94%)，热稳定性能优异的透明纳米复合材料。此外，唐伟^[50]采用 3-异丙基-二甲基苄基异氰酸酯共价改性氧化石墨烯，再采用原位聚合法将其还原产物与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合，相对于纯 PMMA，加入共价改性氧化石墨烯使得复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 提高了 12.7℃。

为了研究改性氧化石墨烯提高聚合物热学性能的相关机理，XUE 等^[51]通过分子动力学模拟预测聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料玻璃化转变温度的变化，研究发现改性氧化石墨烯能有效限制聚合物分子链的运动，从而提高了聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的 T_g 。ZHANG 等^[7]也通过分子动力学模拟获得了十八烷胺改性氧化石墨烯纳米片 (GO-ODA) 与苯丙乳液基体 (P(St-BA)) 的界面结合能约为 1646.4 kJ/mol，说明 GO-ODA 纳米片与苯丙乳液聚合物基体具有良好的相容性。随着 GO-ODA 的引入，提升了 P(St-BA) 聚合物基体的耐热性能，改善了其在使用过程中存在的“热黏冷脆”的缺陷，如图 12 所示。

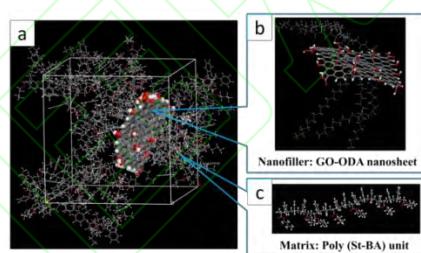


图 12 P(St-BA) 分子链与 GO-ODA 纳米片的分子动力学模拟示意图^[7]
Fig. 12 Molecular dynamics simulation of P(St-BA) molecular chains and GO-ODA nanosheets^[7]

将氧化石墨烯作为纳米填料加入到聚合物基体中，也可明显改善聚合物材料在高温下的耐蠕变性能。王旭^[52]通过比较纳米炭黑、碳纳米管、氧化石墨烯对于热塑性聚苯乙烯和弹性体硅橡胶耐蠕变性能的影响，发现与纳米炭黑和碳纳米管相比，相同含量的氧化石墨烯能够更为有效地改善聚合物的耐蠕变性能。

3.5 电磁屏蔽性能

石墨烯相比于碳纳米管和短碳纤维，具有更高的纵横比和优良的微波吸收特性，使其更易与聚合物基体形成强的界面复合作用，制得吸波性能优异，满足“薄、轻、宽、强”要求的聚合物基石墨烯纳米复合电磁屏蔽材料。氧化石墨烯相比于石墨烯，由于其结构中晶格缺陷的存在，导致吸波性能显著降低。但是利用后续的还原作用，可部分恢复氧化石墨烯的吸波性能。王洁莹^[53]采用溶液共混法制备了还原氧化石墨烯/丁腈橡胶复合吸波材料，还原氧化石墨烯在丁腈橡胶基体中可形成大的导电网络和反角，利于复合材料电磁屏蔽性能的提高。ZHANG 等^[54]采用溶液共混法和熔融共混法相结合的方式，制得聚甲基丙烯酸甲酯/还原氧化石墨烯纳米复合吸波材料，当还原氧化石墨烯分散液的添加量为聚甲基丙烯酸甲酯基体体积的 1.8% 时，其在 8~12GHz 波段范围内反射损耗达 13~19dB，具有优良的电磁屏蔽性能。WEI 等^[41]利用对氨基苯磺酸的重氮盐共价修饰还原氧化石墨烯，制得水分散性良

好的磺化还原氧化石墨烯 (S-GNS)，然后利用水性苯丙乳液中苯乙烯与 S-GNS 之间的 $\pi-\pi$ 作用，提升二者之间的界面结合力，制得具有优异电磁屏蔽性能的纳米复合涂层材料。该涂层材料的电磁屏蔽性能在弯折 1000 次前后无显著变化，有望作为下一代柔性电磁屏蔽涂层应用于皮革、电子器件、纺织等领域，如图 13 所示。

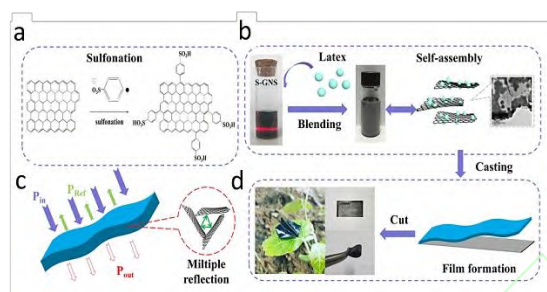


图 13 磺化石墨烯 (S-GNS) 制备过程示意图 (a), 苯丙乳液/磺化石墨烯 (P(St-BA)/S-GNS) 复合乳液的制备示意图 (b), 苯丙乳液/磺化石墨烯 (P(St-BA)/S-GNS) 复合薄膜的制备示意图 (c), 复合薄膜的电磁屏蔽机理示意图 (d)^[14]

Fig. 13 Schematic representation of the preparation of S-GNS (a), preparation of P(St-BA)/S-GNS composite latex (b), P(St-BA)/S-GNS composite film (c), schematic representation of the shielding mechanism of composite films (d)^[14]

3.6 其他性能

氧化石墨烯以及还原氧化石墨烯还对气体分子、水分子等具有优异的阻隔性能，将其作为无机纳米填料加入到聚合物基体中，可有效提高聚合物涂层的阻隔性能。KANG 等^[55]采用乳液共混法制备出羧基丁腈橡胶/氧化石墨烯纳米复合材料，当氧化石墨烯水分散液的添加量为羧基丁腈橡胶胶乳体积的 1.9% 时，复合材料的气体渗透率下降了 55%。SIVA 等^[56]通过 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 将氧化石墨烯纳米片共价接枝在低碳钢表面，研究发现氧化石墨烯纳米片对于水分子具有优异的阻隔性能，从而提高了低碳钢的防腐蚀性能，如图 14 所示。

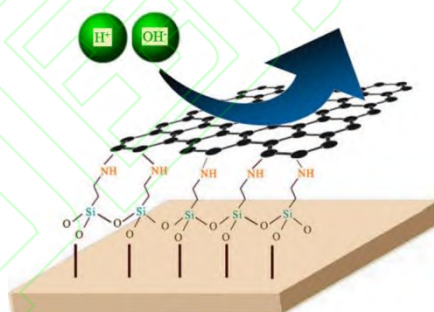


图 14 功能化氧化石墨烯作为低碳钢防腐涂层示意图^[56]
Fig. 14 Schematic diagram of functionalized graphene oxide as anticorrosive coating for mild steel^[56]

此外，基于氧化石墨烯以及改性氧化石墨烯具有高活性表面、高比表面积以及高吸附容量，将氧化石墨烯及其复合物作为吸附材料，用于对有机污染物^[57]、重金属离子^[58]、有毒气体^[59]吸附性能的研究也已有报道。

综上所述，当氧化石墨烯以及改性氧化石墨烯应用于对其结构完整性要求较低的纳米复合材料的制备中时（如高强度、耐磨），其可直接作为无机纳米填料，提高聚合物的物理机械强度、耐磨性能、热学性能以及阻隔性能等。当氧化石墨烯以及改性氧化石墨烯应用于对其结构完整性要求较高的纳米复合材料的制备中时（如导电、导热），则需对其进行还原，最大程度恢复其晶格完整性，然后作为无机纳米填料，提高聚合物的导电性、导热性、以及电磁屏蔽性能等。

4 前景展望

聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料以其优异的性能，成为当前乃至未来复合材料领域的一个研究

热点,对纳米复合材料的进一步研究和应用具有重要的示范引领作用。作者认为聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料会在以下三个方面得到进一步的发展:

第一,氧化石墨烯及改性氧化石墨烯在聚合物基体中的分散性仍然是影响复合材料结构与性能的关键因素。由于氧化石墨烯及改性氧化石墨烯具有一定的亲水性以及可调控的两亲性,因此相比于复合材料的其他制备方法,基于水基体系的乳液共混法和 Pickering 乳液聚合法,不但易于实现氧化石墨烯或改性氧化石墨烯在聚合物基体中的均匀分散,而且具有安全环保和适合规模化生产的特点,将是未来氧化石墨烯基纳米复合材料规模化制备方面的一个重要发展方向。

第二,在水基聚合物体系中, Pickering 乳液聚合法相比于乳液共混法,由于使用氧化石墨烯或改性氧化石墨烯替代传统表面活性剂作为固体乳化剂,一方面避免了使用外加表面活性剂对复合材料性能的负面影响,另一方面增强了氧化石墨烯或改性氧化石墨烯与聚合物基体间的界面相互作用,因此进一步研究和发展氧化石墨烯基 Pickering 聚合物乳液,对于复合材料性能的进一步提升尤为重要。

第三,关于聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料的研究主要集中在复合材料的制备及其应用性能方面,有关复合材料结构、组成与性能之间内在联系报道较少。进一步加强聚合物基氧化石墨烯纳米复合材料微结构与性能方面的研究,以及氧化石墨烯与聚合物基体之间的界面作用机理研究,对促进复合材料的发展具有重要意义。

参考文献

- [1] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [2] ZHANG W B, MA J Z, GAO D G, *et al.* Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 94:9-17.
- [3] ZHANG P T (张鹏图), XU M (徐鸣), MI P K (米普科), *et al.* Preparation and characterization of aminated reduction graphene oxide/polyimide high dielectric film[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 40(4): 84-88.
- [4] JIANG S H, GUI Z, BAO C L, *et al.* Preparation of functionalized graphene by simultaneous reduction and surface modification and its polymethyl methacrylate composites through latex technology and melt blending[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226(226):326-335.
- [5] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S B T, *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2006, 44(15):3342-3347.
- [6] ZHOU J (周静). Preparation, characterization and application of graphene oxide and graphene[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2011.
- [7] ZHANG L, MA J Z, LYU B, *et al.* Mitochondrial structure-inspired high specific surface area polymer microspheres by encapsulating modified graphene oxide nanosheets[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 130: 109682.
- [8] FANG M, WANG K G, LU H B, *et al.* Single-layer graphenenanosheets with controlled grafting of polymer chains[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(10): 1982-1992.
- [9] WU H, YI W Y, CHEN Z, *et al.* Janus graphene oxide nanosheets prepared via Pickering emulsion template[J]. *Carbon*, 2015, 93:473-483.
- [10] LUO Q (罗强). Construction of a novel porphyrin/graphene-based assembly and its photocatalytic hydrogen production performance[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术大学), 2018.
- [11] YU X Q (余晓青). Research on Preparation and Water Treatment of Biomolecule Modified Graphene Composite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2018.
- [12] LEI H L (雷海琳). Preparation of graphene oxide-based non-covalently modified nanocomposites and their applications in drug delivery[D]. Jiangsu: Jiangsu University (江苏大学), 2017.
- [13] TOKUDA M, THICKETT S C, MINAMI H, *et al.* Preparation of polymer particles containing reduced graphene oxide nanosheets using ionic liquid monomer[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(4): 1222-1228.
- [14] WEI L F, ZHANG W B, MA J Z, *et al.* π - π stacking interface design for improving the strength and electromagnetic interference shielding of ultrathin and flexible waterborne polymer/sulfonatedgraphene composite[J]. *Carbon*, 2019, 149, 679-692.
- [15] PUTZ K W, COMPTON O C, PALMERI M J, *et al.* Highnanofillercontent graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuumassisted self-assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3322-3329.
- [16] LIU C, YAN H X, LYU Q, *et al.* Enhanced tribological properties of aligned reduced graphene oxide-Fe₃O₄@polyphosphazene/bismaleimides composites[J]. *Carbon*, 2016, 102:145-153.
- [17] CHEN Y J (陈艳军), XIA Y L (夏元玲), WANG HP (王慧萍), *et al.* Preparation and electrochemical performance of graphene modified by chitosan quaternary ammonium salt[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2015, (9): 1085-1091.
- [18] WU Y H (吴艳红). Research on layered structural material based on polymer grafted graphene oxide imitation shell[D]. Suzhou: Suzhou University (苏州大学), 2016.
- [19] YANG S D, SHEN C M, LIANG Y Y, *et al.* Graphene nanosheets-polypyrrole hybrid material as a highly active catalyst support for formic acid electro-oxidation[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8): 3277-3284.
- [20] LI J, XIE H Q, LI Y, *et al.* Electrochemical properties of graphene nanosheets/polyaniline nanofibers composites as electrode for supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(24): 10775-10781.
- [21] POTTS J R, SUN H L, ALAM T M, *et al.* Thermo mechanical properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) composites made by in situ, polymerization[J]. *Carbon*, 2011, 49(8): 2615-2623.
- [22] HAZARIKA M, JANA T. Graphene nanosheets generated from sulfonated polystyrene/graphene nanocomposite[J]. *Composites Science &*

- Technology, 2013, 87(5):94-102.
- [23] YOONESSI M, GAIER J R. Highly conductive multifunctional grapheme polycarbonate nanocomposites[J]. ACS Nano, 2010, 4(12):7211-7220.
- [24] RAMANATHAN T, STANKOVICH S, DIKIN D A, *et al.* Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites-an investigation of particle size and dispersion and their influence on nanocomposite properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2012, 45(15):2097-2112.
- [25] YANG X M, SHANG S M, LI L. Layer-structured poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites with improved thermal and mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(3):1355-1360.
- [26] HAN Y Q, WU Y, SHEN M X, *et al.* Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(12):4214-4222.
- [27] KIM H, MIURA Y, MACOSKO C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(11):3441-3450.
- [28] ZHANG H B, YAN Q, ZHENG W G, *et al.* Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3):918-924.
- [29] ZHAN Y, WU J, XIA H, *et al.* Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically-assisted latex mixing and in situ reduction process[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2011, 296(7): 590-602.
- [30] ZHANG W B, WEI L F, MA J Z, *et al.* Exfoliation and defect control of graphene oxide for waterborne electromagnetic interference shielding coatings[J]. Composites Part A, 2020, 132:105838.
- [31] ZHANG W B (张文博). Preparation and properties of polyacrylate/modified graphene oxide composites[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2016.
- [32] MAN S H C, THICKETT S C, WHITTAKER M R, *et al.* Synthesis of polystyrene nanoparticles "armoured" with nanodimensional graphene oxide sheets by miniemulsion polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(1): 47-58.
- [33] YIN G N, ZHENG Z, WANG H T, *et al.* Preparation of graphene oxide coated polystyrene microspheres by Pickering emulsion polymerization[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2013, 394:192-198.
- [34] FALKOVICH S G, NAZARYCHEV V M, LARIN S V, *et al.* Mechanical properties of a polymer at the interface structurally ordered by graphene[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(12):6771-6777.
- [35] WEI L F, MA J Z, ZHANG W B, *et al.* The tribological behaviors of polyacrylate/graphene oxide and polyacrylate/surfactant-modified reduced graphene oxide composite coatings on flexible leather substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122:64-71.
- [36] ZIMNEY E J, DOMMETT G H B, RUOFF R S, *et al.* Correction factors for 4-probe electrical measurements with finite size electrodes and material anisotropy: a finite element study[J]. Measurement Science & Technology, 2007, 18(7):2067-2073.
- [37] YU R L, RAGHU A V, HAN M J, *et al.* Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2009, 210(15):1247-1254.
- [38] MA Z L, WEI A J, MA J Z, *et al.* Lightweight, compressible and electrically conductive polyurethane sponges coated with synergistic multiwalled carbon nanotubes and graphene for piezoresistive sensors[J]. Nanoscale, 2018, 10(15):7116-7126.
- [39] Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, *et al.* Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2010, 210(15):1247-1254.
- [40] XU Q (徐茜). Research on the preparation and conductive properties of graphene/phenolic resin composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- [41] ZHOU S P, ZHANG H M, ZHAO Q, *et al.* Graphene-wrapped polyaniline nanofibers as electrode materials for organic supercapacitors[J]. Carbon, 2013, 52(2):440-450.
- [42] ZHANG Y (章勇). Preparation and modification of graphene and its application in antistatic coatings[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东科技大学), 2013.
- [43] JIANG Y (江悦). Research on thermal conductivity of graphene/epoxy resin composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2015.
- [44] FANG M, WANG K G, LU H B, *et al.* Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(10):1982-1992.
- [45] DAO T D, JEONG H M. A Pickering emulsion route to a stearic acid/graphene core-shell composite phase change material[J]. Carbon, 2016, 99:49-57.
- [46] DAI W, YU J H, LIU Z D, *et al.* Enhanced thermal conductivity and retained electrical insulation for polyimide composites with SiC nanowires grown on graphene hybrid fillers[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2015, 76:73-81.
- [47] CHEN MY (陈敏仪). Preparation and properties of graphene microchips/carbon nanotubes/HDPE thermal conductive composite materials[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2016.
- [48] WANG X, XING W Y, ZHANG P, *et al.* Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites[J]. Composites Science & Technology, 2012, 72(6):737-743.
- [49] ZHANG S P (张树鹏). Improvement of thermal stability of polyethylene glycol/functional graphene layered nanocomposites[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2012, 70(12): 1394-1400.
- [50] TANG W (唐伟). Optimum preparation and properties of graphene/polyacrylate composite materials[D]. Wuhan: Hubei University (湖北大学), 2014.
- [51] XUE Q Z, LV C, SHAN M X, *et al.* Glass transition temperature of functionalized graphene-polymer composites[J]. Computational Materials Science, 2013, 71(3):66-71.
- [52] WANG X (王旭). Preparation of graphene/polymer nanocomposites and study on creep recovery behavior[D]. Hangzhou: Hangzhou Normal University (杭州师范大学), 2015.
- [53] WANG J X (王洁萱). Preparation of graphene composite wave absorber and research on electromagnetic protection performance[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2015.
- [54] ZHANG H B, YAN Q, ZHENG W G, *et al.* Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3):918-924.
- [55] KANG H L, ZUO K H, WANG Z, *et al.* Using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance[J]. Composites Science & Technology, 2014, 92(3):1-8.

- [56] ANEJA K S, BÖHM H L M, KHANNA A S, *et al.* Functionalised graphene as a barrier against corrosion[J]. *Flatchem*, 2016, 1:11-19.
- [57] ZOU Y H (邹禹涵). Study on the adsorption performance of graphene oxide to methylene blue[D]. Quanzhou: Huaqiao University (华侨大学), 2016.
- [58] LENG Y Q, GUO W L, SU S N, *et al.* Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211/212(47):406-411.
- [59] LIANG J F, CAI Z, LI L D, *et al.* Scalable and facile preparation of graphene aerogel for air purification[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(10):4843-4847.

