

文章编号: 1000-3851(2013)01-0014-08

# 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展

樊 玮, 张 超, 刘天西\*

(复旦大学 高分子科学系, 聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 石墨烯是最近几年才发现的炭材料的新成员, 其完美的二维结构和许多奇特的性质, 引起了科学家的极大兴趣。石墨烯和氧化石墨烯的改性以及各种石墨烯/聚合物复合材料的制备成为当前研究的热点之一。与纯的聚合物相比, 石墨烯的加入可赋予复合材料不同的功能性, 不但表现出优异的力学和电学性能, 且具有优良的加工性能, 为复合材料提供了更广阔的应用空间。文中概述了石墨烯/聚合物复合材料的制备方法、结构及性能, 并展望了石墨烯及其聚合物复合材料的研究前景。

**关键词:** 石墨烯; 改性与修饰; 纳米填料/聚合物复合材料; 力学性质; 导电性

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Recent progress in graphene/polymer composites

FAN Wei, ZHANG Chao, LIU Tianxi\*

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Graphene is a new found carbon material and has attracted great academic interests because of its perfect structure and excellent properties. The modification of graphene and/or graphene oxide and their utilization in the fabrication of nano filler/polymer composites with different polymer matrices have been explored by various methods and extensively studied. Compared with pure polymer matrix, the nano filler/polymer composites can become multifunctional with the adding of graphene. The resultant nano filler/polymer composites exhibit enhanced mechanical, electrical and thermal properties as well as improved processability, which can be applied in various fields. Herein, the preparation, structure and properties of graphene/polymer composites are summarized in general and the outlooks of future development were also discussed.

**Keywords:** graphene; modification and functionalization; nano filler/polymer composites; mechanical properties; electrical conductivity

近 20 年来, 纳米科学蓬勃发展, 由于微型化在各个领域中, 如计算机、传感器、生物医药等越来越重要, 纳米技术也越来越受到重视。纳米科学最初的设想来自于著名物理学家费曼 1959 年在加州理工大学的一次演讲。经过半个多世纪的发展, 特别是 20 世纪末期, 随着测量与表征技术的显著提高, 纳米科学技术得到了飞速的发展, 已经成为一个集前沿性、交叉性和多学科特征于一体的新兴研究领域, 其理论基础、研究对象涉及物理学、化学、材料学、机械学、微电子学、生物学和医学等多个不同的学科。这些领域的发展与纳米材料的发展息

息相关, 包括制备不同大小和形状的纳米材料以及将其组装成各种不同的形态结构<sup>[1]</sup>。用纳米材料制作的器材质量更轻、硬度更强、寿命更长、维修费更低、设计更方便, 同时利用纳米材料还可以制作出特定性质的材料或自然界不存在的材料, 例如生物材料和仿生材料。由于纳米材料具有一些独特的结构性能, 在许多领域有着广泛的应用。因此, 材料科学家们一直致力于开发出具有更优异物理和化学性质的新型纳米材料。石墨烯的发现及其聚合物基复合材料的制备是纳米科学领域的重要突破, 对现代纳米科学与技术的发展具有十分重要的

收到初稿日期: 2012-06-25; 收到修改稿日期: 2012-08-16; 网络出版时间: 2012-09-13 10:41:07

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120913.1041.002.html

基金项目: 国家自然科学基金(51125011); 上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“曙光计划”(09SG02)

通讯作者: 刘天西, 教授, 主要从事纳米复合材料研究 E-mail: txliu@fudan.edu.cn

意义<sup>[2-4]</sup>。

Toyota 课题组所研发的纳米黏土/聚合物复合材料为材料科学领域开拓了新的视野, 尤其是采用无机纳米填料制备的无机纳米填料/聚合物复合材料由于性能独特与应用广泛而引起了人们极大的关注<sup>[5]</sup>。20 世纪 90 年代, 大部分研究主要集中在基于天然的层状材料如蒙脱土和层状氢氧化物的纳米填料/聚合物复合材料<sup>[6-18]</sup>, 但是黏土类材料的导电和导热性能都很差。为了克服这方面的缺陷, 碳基填料, 例如炭黑<sup>[19-22]</sup>、膨胀石墨(EG)<sup>[23-26]</sup>、碳纳米管(CNTs)<sup>[27-30]</sup>和碳纳米纤维(CNF)<sup>[31-33]</sup>也被引入到高分子复合材料中。在这些材料中, CNTs 是十分有效的导电填料, 但价格十分昂贵; 因此, 大量生产 CNTs 填充的复合材料十分困难。Nicholas 在 Nature 上的一篇综述中写道<sup>[34]</sup>: 碳纤维不导电, 碳纳米管又太贵, 材料科学家如何能获得实际的导电复合材料呢? 答案是石墨烯。石墨烯是  $sp^2$  杂化的碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的炭材料, 这是目前世界上最薄的即单原子厚度的材料, 并且有着许多潜在的应用。石墨烯具有优异的力学、热学和电学性能: 强度达 130 GPa, 比钢高 100 倍, 是目前强度最高的材料; 热导率可达  $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 是金刚石的 3 倍; 石墨烯载流子迁移率高达  $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ , 是商用硅片的 10 倍以上。石墨烯还有超大的比表面积 ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ )、室温量子霍尔效应和良好的铁磁性, 是目前已知的在常温下导电性能最好的材料, 电子在其中的运动速度远超过一般导体, 达到了光速的  $1/300$ 。由于石墨烯具有上述优异的性能, 有望在微电子、能源、信息、材料和生物医药等领域具有重大的应用空间<sup>[35-40]</sup>。

石墨烯具有优异的导电、导热和力学性能, 可作为制备高强导电复合材料的理想纳米填料, 同时分散在溶液中的石墨烯也可与聚合物单体相混合进而经聚合形成复合材料体系, 此外石墨烯的加入可赋予复合材料不同的功能性, 不但表现出优异的力学和电学性能, 且具有优良的加工性能, 为复合材料提供了更广阔的应用空间。与纯的聚合物相比, 石墨烯/聚合物复合材料的力学、热学、电学和阻燃性能均有显著提高, 同时, 石墨烯增强的聚合物复合材料的力学和电学性能均较黏土或者其他炭材料增强的聚合物基复合材料的性能优异。虽然 CNTs 的力学性能与石墨烯相当, 但是研究发现, 在热学和电学性

能方面石墨烯是更好的纳米填料<sup>[41-44]</sup>。然而, 复合材料的物理化学性质与石墨烯片层在基体中的分散情况以及与基体间的相互作用力密切相关。结构完整的石墨烯是由不含任何不稳定键的苯六元环组合而成的二维晶体, 化学稳定性高, 其表面呈惰性状态, 与其他介质(如溶剂等)相互作用较弱, 且石墨烯片与片之间存在较强的范德华力, 容易产生团聚, 使其难溶于水和常用有机溶剂, 这极大限制了石墨烯的进一步研究和应用。而氧化石墨烯(GO)表面含有大量的含氧官能团, 如羟基、羧基、环氧等, 这些官能团使得石墨烯的改性及修饰成为可能<sup>[45-46]</sup>; 因此, 石墨烯氧化物是大规模合成石墨烯的起点, 也是实现石墨烯功能化的最为有效的途径之一, 可通过将氧化石墨烯作为新型填料来制备功能性纳米填料/聚合物复合材料, 以改善纳米填料/聚合物复合材料的力学、导热、导电等综合物理性能。

## 1 石墨烯

### 1.1 石墨烯的发现

石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料, 它可看做是构建其他维数碳质材料(如零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元(图 1)<sup>[47]</sup>。1940 年就有理论指出石墨烯是石墨的组成单元, 但自由态的二维晶体结构一直被认为其热力学性能是不稳定的, 不能在普通环境中独立存在。直到 2004 年, 曼彻斯特大学 Geim 等<sup>[48]</sup>从石墨上剥下少量石墨烯单片并研究其电学性能, 发现其具有特殊的电子特性以及优异的力学、电学、光学、热学和磁学性能, 从而掀起了石墨烯应用研究的热潮。

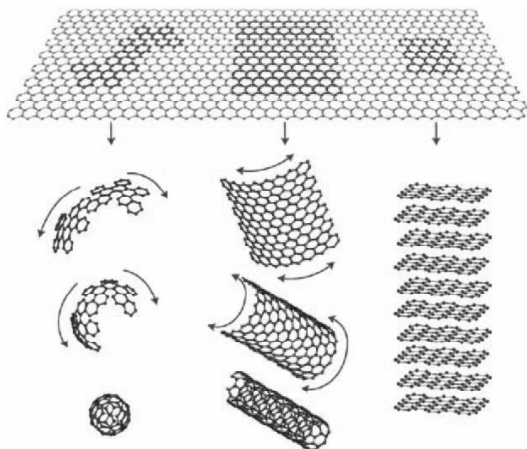


图 1 石墨烯的结构: 炭材料的基本单元<sup>[47]</sup>

Fig. 1 Graphene: Parent of all graphitic forms<sup>[47]</sup>

## 1.2 石墨烯的制备

制备石墨烯的方法主要有如下四种：机械剥离法，即利用胶带粘贴石墨后再转移到硅片上<sup>[48]</sup>；化学气相沉积(CVD)，例如在镍表面沉积乙烯<sup>[49-50]</sup>；外延生长法，例如在惰性晶体碳化硅上外延生长；氧化石墨烯高温脱氧或化学还原法<sup>[51]</sup>。采用气相沉积法制备出的石墨烯具有较完整的晶体结构，为石墨烯电子性能的研究提供了重要的基材，但所制得的石墨烯产量较低，难以规模化生产；化学法可大量制备石墨烯单片，但起始原料常常有缺陷，以氧化石墨烯为原料制备的石墨烯单片存在不同程度的缺陷。此外，由于石墨烯单片之间存在较强的范德华力，很容易相互吸引而发生团聚，因而如何规模化制备稳定剥离的石墨烯基片对石墨烯材料的研究有着重要的意义。考虑到石墨烯的制备成本和可操作性，采用氧化石墨烯为起始材料经过还原制备石墨烯是目前较普遍的制备方法<sup>[52-54]</sup>。

## 1.3 石墨烯的表面改性

石墨烯片层间具有强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用，表面很不活泼，这样的性质同样使其不能很好地与其他材料进行复合，限制了石墨烯的广泛应用，其复合材料也不能充分发挥石墨烯优越的性能。化学法制备的石墨烯是由氧化石墨还原所得，氧化石墨片层结构周边含有羰基、羧基，中间含有羟基和环氧基等高活性的含氧官能团，可以利用这些官能团对石墨烯进行接枝、包覆等化学处理，可以阻止石墨烯在基体中的团聚，有助于其在基体中的均匀分散。与碳纳米管的改性一样，石墨烯也可以通过共价和非共价键修饰，连接在石墨烯表面的官能团可以是小分子<sup>[55-57]</sup>，也可以是聚合物链<sup>[58-60]</sup>。目前，文献报道的石墨烯官能化主要有氨基化、酯化、异氰酸酯化以及聚合物包裹等，也有采用离子液体对石墨烯进行电化学改性的研究报道<sup>[61]</sup>。

## 2 石墨烯/聚合物复合材料的制备及其物理性能

由于石墨烯具有高强度、高导电率、高比表面积，用其对聚合物材料进行改性有望得到高性能的聚合物基复合材料，使复合材料具有高导电率、高强度、高热稳定性并具有一定的阻燃性，进一步扩大聚合物材料的应用范围。聚合物与石墨烯之间的相互作用取决于聚合物、石墨烯和溶剂的极性、分子量、疏水性和反应基团等。目前制备纳米石墨

烯/聚合物复合材料的方法主要有溶液共混法、熔融共混法和原位聚合插层法<sup>[35-38]</sup>，常用的聚合物基体有聚苯乙烯(PS)、聚苯胺(PANI)、聚丙烯酰胺(PMA)、聚乙烯醇(PVA)和聚己内酯(PCL)等。

### 2.1 溶液共混法

溶液共混法是利用溶剂的作用将聚合物分子插入具有片层结构的石墨烯中，形成纳米填料/聚合物复合材料。溶液共混是基于溶剂体系的聚合物以及石墨烯可以溶解或分散在其中。石墨烯或改性的石墨烯需要在合适的溶剂中分散，例如水、丙酮、氯仿、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)或甲苯，然后聚合物会吸附在剥离的石墨烯片层上，当溶剂挥发掉时，片层会重新堆叠并将聚合物夹在层间形成纳米填料/聚合物复合材料。聚合物插层到石墨烯片层间的驱动力来源于溶剂分子解吸附时产生的熵增加，补偿了插层过程中聚合物链的构象熵的减少。因此，大量的溶剂分子需要从填料上解吸附从而吸附聚合物链<sup>[7]</sup>。这种方法的主要优点是可以制备基于低极性或非极性的纳米填料/聚合物复合材料。

Stankovich等<sup>[62]</sup>在DMF中将聚苯乙烯与异氰酸苯酯改性氧化石墨烯混合，随后加入水合肼对其进行化学还原，除去溶剂干燥后进行注模热压，制得了纳米石墨烯/聚苯乙烯导电复合材料。从扫描电镜照片中可以看出<sup>[62]</sup>：石墨烯含量仅为2.4%（体积分数）时，复合材料断面中就充满了石墨烯；石墨烯含量为0.1%时，复合材料达到导电逾渗值，其用量是同类二维纳米填料的1/3，这是由于石墨烯具有非常大的长径比，且在基体中分散均匀；石墨烯含量约为0.15%时，复合材料的电导率达到了抗静电标准( $10^{-6}$  S/m)，在0.4%~1%之间电导率增长迅速；当含量为2.5%时，电导率高达约1 S/m。Ansari等<sup>[63]</sup>用热还原得到的石墨烯与聚偏二氟乙烯在DMF溶液中进行复合，样品经热压成型后获得纳米石墨烯/聚偏二氟乙烯复合材料。研究发现：热还原得到的石墨烯有利于聚偏二氟乙烯形成 $\beta$ 型晶体；复合材料样品比纯聚偏二氟乙烯的热稳定性要好；含4%（质量分数）石墨烯的复合材料的弹性模量比纯聚偏二氟乙烯提高了近2倍；纳米石墨烯/聚偏二氟乙烯复合材料的电渗滤阈值仅为2%。不寻常的是纳米石墨烯/聚偏二氟乙烯复合材料的电阻率随温度的升高反而降低，而通过石墨超声剥离而得到的石墨烯与聚偏二氟乙烯的复合

材料其电阻率随温度的升高反而增加,这是由于在石墨烯/聚偏二氟乙烯中隧道接触电阻占主导地位所产生的结果。

Chen 等<sup>[64]</sup>在 DMF 中采用一步球磨法制备得到了石墨烯/聚苯乙烯复合材料。将石墨微片分散在 PS 的 DMF 溶液中超声,再采用球磨法将石墨微片剥离得到 PS 吸附的石墨烯片层,将溶剂挥发后便可得到石墨烯/PS 复合材料(图 2)。采用球磨法只需一步即可将石墨烯均匀分散在聚合物基体中,省去了繁琐的氧化还原过程,并且保持了材料良好的导电性。采用该种制备方法所得的石墨烯/PS 复合材料的逾渗值约为 2.7%(质量分数),远小于石墨或炭黑增强的复合材料(其逾渗值分别约为 16%和 12%)。

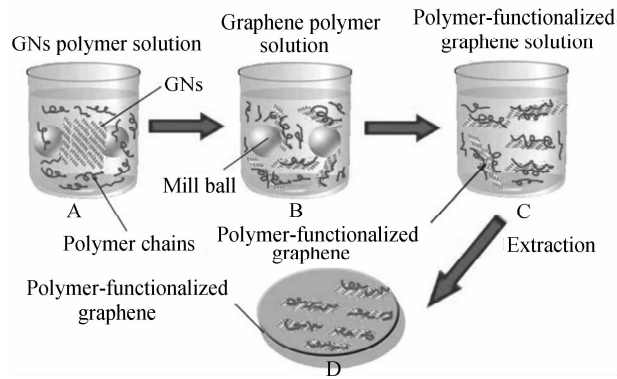


图 2 采用一步球磨法制备石墨烯和功能化石墨烯的示意图<sup>[64]</sup>  
Fig. 2 Schematic illustration of the process for the preparation and functionalization of graphene sheets by one-step in situ ball milling<sup>[64]</sup>

Liang 等<sup>[65]</sup>利用水作为溶剂制备了氧化石墨(GO)/聚乙烯醇(PVA)烯复合材料。从 GO 及 GO/PVA 复合材料的 XRD 谱图中可以看出,纯的 GO 在  $2\theta=10.9^\circ$  处的结晶峰在复合材料中消失了,说明 GO 在 PVA 基体中基本上被剥离成单片层。GO/PVA 复合材料的力学性能与纯 PVA 相比显著提高,当 GO 含量仅为 0.7%(质量分数)时,拉伸强度和杨氏模量分别提高了 76%(从 49.9 MPa 到 87.6 MPa)和 62%(从 2.13 GPa 到 3.45 GPa)。这是由于石墨烯具有大的长径比,在 PVA 基体中分散良好,并且与 PVA 分子链间有着较强的氢键相互作用。从热分析结果<sup>[65]</sup>可以看出,含有 0.7% GO 的复合材料的玻璃化转变温度从 37.5 °C 增至 40.8 °C,这是由石墨烯与 PVA 之间存在强的氢键作用引起的。同时,复合材料的结晶度和热稳定性

也得到了提高。Fu 等<sup>[66]</sup>利用溶液浇膜法制备了 GO/PVA 复合材料薄膜,再将其在过硫酸钠和氢氧化钠的混合溶液中还原,得到石墨烯/PVA 复合材料。这种方法抑制了还原过程中石墨烯在聚合物基体中的聚集,采用简单的还原方法实现了大量制备石墨烯/聚合物复合材料的目的。当 GO 含量仅为 0.7%时,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 40%和 70%。同时,复合材料导电性能也得到显著提高。石墨烯含量从 0.3%增加到 0.7%时,材料的电导率从  $1.3 \times 10^{-8}$  S/m 增至  $2.5 \times 10^{-5}$  S/m,复合材料的逾渗值在 0.3%~0.5%之间。石墨烯含量为 3%时,材料具有最大电导率,为  $8.9 \times 10^{-3}$  S/m。

## 2.2 熔融共混法

在熔融共混法中,无需加入溶剂,石墨烯或者改性石墨烯直接与聚合物熔体相混合,通常是采用传统的挤出或者注塑的方法,在高温下将聚合物与石墨烯机械混合,聚合物链插层到石墨烯片层间,从而形成复合材料。这是制备热塑性高分子复合材料的常用方法,一些不含活性官能团或者不适合原位聚合的高分子体系也可采用这种方法。

Yu 等<sup>[67]</sup>采用熔融共混法制备了纳米石墨烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)复合材料。从透射电镜照片<sup>[67]</sup>中可以看出,石墨烯以单片层或少片层的形式在 PET 基体中均匀分散,石墨烯片层的卷曲和褶皱可以在 PET 基体中形成网络,从而有效提高了复合材料的导电性能。图 3 为石墨烯/PET 及石墨/PET 复合材料的电导率随填料含量的变化曲线。可以看出,石墨烯含量从 0.47%增加到 1.2%(体积分数)时,石墨烯/PET 复合材料的电导率从  $2.0 \times 10^{-13}$  S/m 迅速增至  $7.4 \times 10^{-2}$  S/m,比相同含量的石墨增强的复合材料高约 9 个数量级。石墨烯含量达到 3.0%时,PET 复合材料的电导率最大可达到 2.11 S/m,已足够应用于电磁屏蔽领域。

石墨烯/聚碳酸酯(PC)复合材料也可采用熔融共混法制备<sup>[68]</sup>。XRD 和 TEM 数据显示石墨烯在基体中分散均匀。复合材料的黏弹性可用熔体流变学来研究,退火 10000 s 后,含有 1.0%~1.5%(质量分数)石墨烯的复合材料在刚度逾渗值之上表现出固体的性质,而达到此逾渗值则需要 3%~5%含量的石墨。导电性能测试发现,石墨烯增强的复合材料比石墨增强体系的逾渗值低很多,复合材料的拉伸强度与纯 PC 相比也有明显提高。同时,随

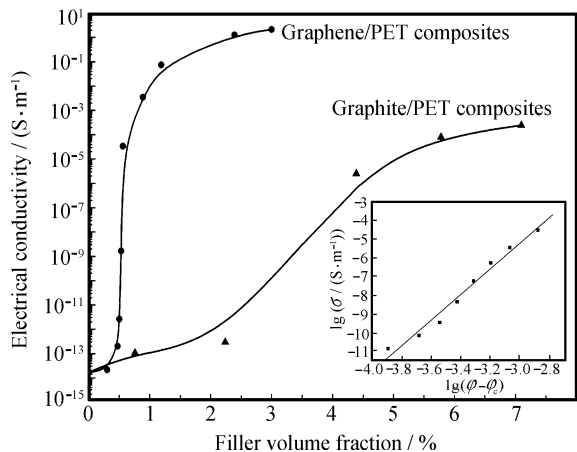


图3 石墨烯/PET及石墨/PET复合材料的电导率随填料含量的变化(插图为电导率对 $(\varphi - \varphi_c)$ 的双对数曲线)<sup>[67]</sup>

Fig. 3 Plots of electrical conductivity versus filler content for graphene/PET composite and graphite/PET composite(The inset is double-logarithmic plot of volume electrical conductivity versus  $(\varphi - \varphi_c)$ )<sup>[67]</sup>

着石墨烯含量的增加,复合材料的热膨胀系数也显著降低,石墨烯/PC复合材料的气体渗透率要远小于石墨/PC复合材料,这主要是由于石墨烯具有较大的长径比,减小了气体分子渗透的截面积,从而降低了气体分子扩散通过膜的渗透率。

### 2.3 原位聚合

原位聚合插层是将单体溶液与GO胶状分散液进行预先混合,使单体分子插入GO层间,然后投入引发剂引发聚合,使得聚合反应在石墨烯片层间进行,得到的反应液经过后处理即可得到复合材料。另外,由于层间聚合放热产生的膨胀作用使得GO片层之间的间距扩张,有利于进一步的剥离,使石墨烯在基体中的分散更均匀。许多聚合物可以通过这种方法制备得到各种不同的纳米填料/聚合物复合材料,例如,聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰胺和聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

Hu等<sup>[69]</sup>采用原位乳液聚合的方法制备了石墨烯/聚苯乙烯(GNS/PS)复合材料。图4给出了GNS/PS制备过程的示意图,透射电镜照片表明连接在石墨烯片层上的PS微球约为90~150nm,同时,石墨烯片层间距从0.37nm增至0.41nm,这主要是由于PS微球连接在石墨烯片层上减弱了石墨烯片层间的范德华力,从而增加了片层间的距离。复合材料的热稳定性比纯PS提高了约100℃,这表明石墨烯片层与高分子链间存在强烈的相互作用。当石墨烯含量为2.0%(质量分数)时,复合材

料的电导率达到 $2.9 \times 10^{-2}$  S/m,与纯PS相比提高显著(约 $1.0 \times 10^{-10}$  S/m)。Xu等<sup>[70]</sup>采用原位聚合法制备了石墨烯/尼龙6(PA6)复合材料,即在GO存在的条件下原位聚合己内酰胺,同时在聚合过程中,GO被热还原成石墨烯(图5)。通过调节己内酰胺与GO的初始比例,可制备不同石墨烯含量(0.01%~10%)的石墨烯/PA6复合材料。实验测得石墨烯上PA6接枝量约为78%,从原子力显微镜照片中<sup>[70]</sup>可观察到均匀的分子刷状结构,表明PA6成功接枝。该课题组采用熔融纺丝法进一步制备了石墨烯/PA6复合纤维,石墨烯含量仅为0.1%的复合材料的拉伸强度和杨氏模量与纯尼龙6基体相比,分别提高了2.1倍和2.4倍。

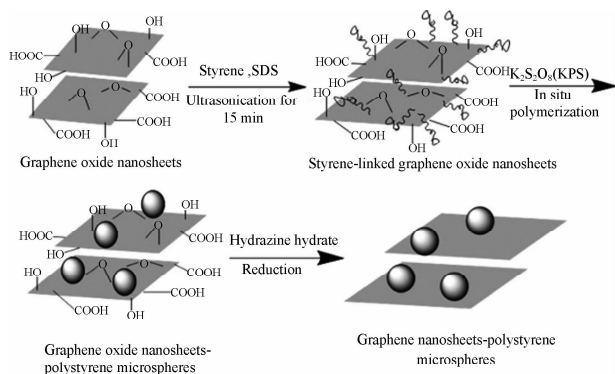


图4 石墨烯/聚苯乙烯复合材料形成的示意图<sup>[69]</sup>

Fig. 4 Schematic of the formation procedure of GNS/PS composite<sup>[69]</sup>

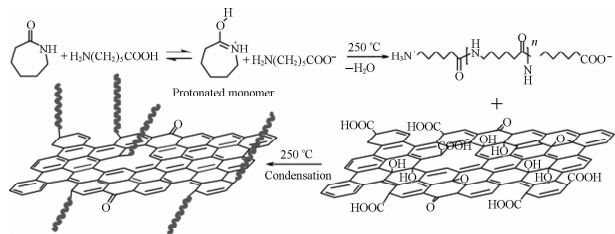


图5 在GO上原位聚合己内酰胺制备所得石墨烯/尼龙6复合材料<sup>[70]</sup>

Fig. 5 Synthesis of graphene-reinforced nylon-6 composite by in situ ring-opening polymerization of caprolactam in the presence of GO<sup>[70]</sup>

Zou等<sup>[71]</sup>采用层离/吸附与原位聚合相结合的方法合成了GO/聚苯胺(PANI)复合材料。GO/PANI为直径60~70nm的扁球状纳米颗粒,呈链状聚集,并具电化学活性;PANI以双层平行排列的方式嵌入GO层间并包覆于其表面,GO/PANI

修饰碳糊电极识别单链小牛胸腺 DNA 和双链小牛胸腺 DNA 时的峰电位分别为 90.99 mV 和 18.00 mV。Han 等<sup>[72]</sup>在 GO 表面进行吡咯的原位聚合,以 1,5-二磺酸萘(1,5-NDA)为掺杂剂合成了 GO/聚吡咯(PPy)复合材料,其导电率达 7 S/cm。此外,PPy 与 GO 的交互作用可显著提高材料的耐热性能,适于作为高温电极材料。

### 3 结论与展望

石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的碳质材料,它可看做是构建其他维数碳质材料(如零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元。目前,无论是在理论还是实验研究方面,石墨烯均已展示出重大的科学意义和应用价值,且已在生物、电极材料、传感器等方面展现出独特的应用优势。随着对石墨烯研究的不断深入,其内在的一些特殊性能如荧光性能、模板性能等也相继被发现。由于石墨烯具有较大的比表面积、径厚比、热导率和电导率,与传统填料相比,石墨烯增强的复合材料具有更加优异的物理性能。氧化石墨烯巨大的比表面积和表面丰富的官能团赋予其优异的复合性能,在经过改性和还原后,在聚合物基体中形成纳米级分散,从而使石墨烯在改变聚合物基体的力学、流变学行为、阻隔性能和热稳定性等方面具有更大的潜力。目前,国外已有石墨烯/聚合物复合材料的相关专利报道,应用领域涵盖了能源行业的燃料电池用储氢材料,合成化学工业的微孔催化剂载体,导电塑料,导电涂料以及建筑行业的防火阻燃材料等方面。可见,石墨烯的发现为制备轻质、低价和高性能及多功能的纳米填料/高分子复合材料提供了新的途径和机遇。

#### 参考文献:

[1] Evanoff D D, Chumanov G. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays [J]. *Chem Phys Chem*, 2005, 6(7): 1221-1231.

[2] Matthew J A, Vincent C T, Richard B K. Honeycomb carbon: A review of graphene [J]. *Chem Rev*, 2010, 110(1): 132-145.

[3] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, Govindaraj A. Graphene: The new two - dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42): 7752-7778.

[4] Daniel R D, Sungjin P, Christopher W B, Rodney S R. The chemistry of graphene oxide [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39

(1): 228-240.

[5] Kato M, Usuki A, Okada A. Synthesis of polypropylene oligomer - clay intercalation compounds [J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(9): 1781-1785.

[6] Alexandre M, Dubois P. Polymer - layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials [J]. *Mater Sci Eng R*, 2000, 28(1/2): 1-63.

[7] Ray S S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing [J]. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(11): 1539-1641.

[8] Zhi Z, Shi Q, Peng J, et al. Partial delamination of the organo-montmorillonite with surfactant containing hydroxyl groups in maleated poly(propylene carbonate) [J]. *Polymer*, 2006, 47(26): 8548-8555.

[9] Peng L, Kim N H, Bhadra S, Lee J H. Electroresponsive property of novel poly(acrylate - acryloyloxyethyl trimethyl ammoniumchloride)/clay nanocomposite hydrogels [J]. *Adv Mater Res*, 2009, 79(15): 2263-2266.

[10] Peng L, Kim N H, Hui D, Rhee K Y, Lee J H. Improved mechanical and swelling behavior of the composite hydrogels prepared by ionic monomer and acid - activated laponite [J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 46(4): 414-417.

[11] Leroux F, Besse J P. Polymer intercalated layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites [J]. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3507-3515.

[12] Kuila T, Srivastava S K, Bhowmick A K, Saxena A K. Thermoplastic polyolefin based polymer - blend - layered double hydroxide nanocomposites [J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(15/16): 3234-3239.

[13] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Adv Mater*, 1996, 8(1): 29-35.

[14] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer - silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes [J]. *Adv Polym Sci*, 1999, 138(2): 107-147.

[15] Zanetti M, Camino G, Reichert P, Mulhaupt R. Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(3): 176-180.

[16] Pavlidou S, Papaspyrides C D. A review on polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Prog Polym Sci*, 2008, 33(12): 1119-1198.

[17] Acharya H, Srivastava S K, Bhowmick A K. Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: Structural characterization and properties [J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(13): 2807-2816.

[18] Costa F R, Satapathy B K, Wagenknecht U, Weidisch R, Heinrich G. Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg - Al layered double hydroxide (LDH) nanocomposites [J]. *Eur Polym J*, 2006, 42(9): 2140-2152.

- [19] Li Q, Park O K, Lee J H. Positive temperature coefficient behavior of HDPE/EVA blends filled with carbon black [J]. *Adv Mater Res*, 2009, 79(1/2): 2267-2270.
- [20] Jeevananda T, Jang Y K, Lee J H, Siddaramaiah, Ranganathaiah C. Investigation of multi-walled carbon nanotube reinforced high-density polyethylene/carbon black nanocomposites using electrical DSC and positron lifetime spectroscopy techniques [J]. *Polym Int*, 2009, 58(7): 755-780.
- [21] Li Q, Siddaramaiah, Kim N H, Yoo G H, Lee J H. Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced high-density polyethylene/carbon black nanocomposites [J]. *Compos Part B*, 2009, 40(3): 218-224.
- [22] Renukappa N M, Siddaramaiah, Sudhaker Samuel R D, Sundara Rajan J, Lee J H. Dielectric properties of carbon black: SBR composites [J]. *J Mater Sci*, 2009, 20(7): 648-656.
- [23] Wang H, Zhang H, Zhao W, Zhang W, Chen G. Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field inducement [J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(1): 238-243.
- [24] Yu A, Ramesh P, Itkis M E, Elena B, Haddon R C. Graphite nanoplatelet - epoxy composite thermal interface materials [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(21): 7565-7569.
- [25] Debelak B, Lafdi K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties [J]. *Carbon*, 2007, 45(9): 1727-1734.
- [26] Chen X, Zheng Y P, Kang F, Shen W C. Preparation and structure analysis of carbon/carbon composite made from phenolic resin impregnation into exfoliated graphite [J]. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67(5/6): 1141-1144.
- [27] Pan H, Qiu Z B. Biodegradable poly(L-lactide)/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites: Enhanced crystallization, mechanical properties, and hydrolytic degradation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1499-1506.
- [28] Xu D H, Wang Z G. Role of multi-wall carbon nanotube network in composites to crystallization of isotactic polypropylene matrix [J]. *Polymer*, 2007, 49(1): 330-338.
- [29] Li Y J, Zhao L P, Shimizu H. Electrically conductive polymeric materials with high stretchability and excellent elasticity by a surface coating method [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(3): 289-294.
- [30] Peng H S, Sun X M, Cai F J, et al. Electrochromatic carbon nanotube/polydiacetylene nanocomposite fibres [J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(11): 738-741.
- [31] Khanna V, Bakshi B R. Carbon nanofiber polymer composites: Evaluation of life cycle energy use [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(6): 2078-2084.
- [32] Tibbetts G G, Lake M L, Strong K L, Rice B P. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites [J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(7/8): 1709-1718.
- [33] Chipara M, Lozano K, Hernandez A, Chipara M. TGA analysis of polypropylene - carbon nanofibers composites [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2008, 93(4): 871-876.
- [34] Kotov N A. Materials science: Carbon sheet solutions [J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 254-255.
- [35] Tapas K, Sambhu B, Dahu Y, Nam H K, Saswata B, Joong H L. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [36] 赵远, 黄伟九. 石墨烯及其复合材料的制备及性能研究进展 [J]. *重庆理工大学学报: 自然科学版*, 2011, 25(7): 64-70. Zhao Yuan, Huang Weijiu. Research progress on preparation and performance of graphene and its composite [J]. *J Chongqing Uni Technol: Natural Science*, 2011, 25(7): 64-70.
- [37] 徐超, 陈胜, 汪信. 基于石墨烯的材料化学进展 [J]. *应用化学*, 2011, 28(1): 2-9. Xu Chao, Chen Sheng, Wang Xin. Progress in the chemistry of materials based on graphene [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2011, 28(1): 2-9.
- [38] 杨永岗, 陈成猛, 温月芳, 杨全红, 王茂章. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合 [J]. *新型炭材料*, 2008, 23(3): 194-200. Yang Yonggang, Chen Chengmeng, Wen Yuefang, Yang Quanhong, Wang Maozhang. Oxidized graphene and graphene based polymer composites [J]. *New Carbon Mater*, 2008, 23(3): 194-200.
- [39] 周俊文, 马文石. 石墨烯及其纳米复合材料的研究 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38(3): 26-28. Zhou Junwen, Ma Wenshi. Research progress on preparation of graphene and its nanocomposite [J]. *New Chem Mater*, 2010, 38(3): 26-28.
- [40] 吕晴, 于杰, 秦军, 罗筑, 谢普. 改性石墨烯的制备及对石墨烯/HDPE 非等温结晶动力学的影响 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 70-76. Lü Qing, Yu Jie, Qin Jun, Luo Zhu, Xie Pu. Preparation of modified graphene and its effect on non-isothermal crystallization kinetics of graphene/HDPE [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 70-76.
- [41] Yu M, Lourie O, Dyer M J, Kelly T F, Ruoff R S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load [J]. *Science*, 2000, 287(5453): 637-640.
- [42] Li Yijun, Wang Kunlin, Wei Jinquan, et al. Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube [J]. *Carbon*, 2005, 43(1): 31-35.
- [43] Yuen S M, Ma C M, Chiang C L, et al. Silane-modified MWCNT/PMMA composites: Preparation, electrical resistivity, thermal conductivity and thermal stability [J]. *Composites Part A*, 2007, 38(12): 2527-2535.
- [44] Itkis M E, Borondics F, Yu A, Haddon R C. Thermal conductivity measurements of semitransparent single-walled

- carbon nanotube films by a bolometric technique [J]. *Nano Lett*, 2007, 7(4): 900-904.
- [45] Park S, Ruoff S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(4): 217-224.
- [46] Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets [J]. *Nat Nanotechnol*, 2007, 3(2): 101-105.
- [47] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, Govindaraj A. Graphene: The new two - dimensional nanomaterial [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(42): 7752-7777.
- [48] 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.
- [49] Eizenberg M, Blakely J M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(III) [J]. *Surf Sci*, 1979, 82(1): 228-236.
- [50] Aizawa T, Souda R, Otani S, Ishizawa Y, Oshima C. Anomalous bond of monolayer graphite on transition metal carbide surfaces [J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 64(7): 768-771.
- [51] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene [J]. *Science*, 2006, 312(5777): 1191-1196.
- [52] Reddy C D, Rajendran S, Liew K M. Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(3): 864-870.
- [53] Boukhalval D W, Katsnelson M I, Lichtenstein A I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(3): 035427-1-035427-6.
- [54] Andres P L, Ramirez R, Verges J A. Strong covalent bonding between two graphene layers [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(4): 045403-1-045403-5.
- [55] Bekyarova E, Itkis M E, Ramesh P, et al. Chemical modification of epitaxial graphene: Spontaneous grafting of aryl groups [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(4): 1336-1337.
- [56] Shan C, Yang H, Han D, Zhang Q, Ivaska A, Niu L. Water soluble graphene covalently functionalized by biocompatible polylysine [J]. *Langmuir*, 2009, 25(20): 12030-12033.
- [57] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. *J Phys Chem C*, 2006, 110(17): 8535-8539.
- [58] Bai Hua, Xu Yuxi, Zhao Lu, et al. Non - covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline [J]. *Chem Commun*, 2009, 13: 1667-1669.
- [59] Salavagione H J, Gomez M A, Marttinez G. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol) [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6331-6334.
- [60] Stankovich S, Piner R D, Chen X, Wu N, Nguyen S T, Ruoff R S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(2): 155-158.
- [61] Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C, Chen J. One step ionic-liquid assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphene [J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(10): 1518-1525.
- [62] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282-286.
- [63] Ansafi S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet/poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites [J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2009, 47(9): 888-897.
- [64] Wu H, Zhao W F, Hu H W, Chen G H. One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized graphene nanocomposites [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(24): 8626-8632.
- [65] Liang J J, Huang Y, Zhang L, et al. Molecular - level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(14): 2297-2302.
- [66] Zhou T N, Chen F, Tang C Y, Bai H W, Zhang Q, Deng H, Fu Q. The preparation of high performance and conductive poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite via reducing graphite oxide with sodium hydrosulfite [J]. *Compos Sci Technol*, 2011, 71(9): 1266-1270.
- [67] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding [J]. *Polymer*, 2010, 51(5): 1191-1196.
- [68] Kim H, Macosko C W. Processing - property relationships of polycarbonate/graphene nanocomposites [J]. *Polymer*, 2009, 50(15): 3797-3809.
- [69] Hu H T, Wang X B, Wang J C, et al. Preparation and properties of graphene nanosheets - polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization [J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 484(4-6): 247-253.
- [70] Xu Z, Gao C. In situ polymerization approach to graphene - reinforced nylon-6 composites [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6716-6723.
- [71] Zou Y H, Wu J, Liu H B, et al. Preparation of polyaniline intercalated graphite oxide composite and its application in detecting DNA [J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(4): 360-364.
- [72] Han Y Q, Lu Y. Preparation and characterization of graphite oxide/polypyrrole composites [J]. *Carbon*, 2007, 45(12): 2394-2399.