

高分子/石墨烯纳米复合材料研究进展

高秋菊¹, 夏绍灵^{1,2*}, 邹文俊¹, 彭 进¹, 曹少魁²

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001;

2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要: 石墨烯以其优异的力学、光学、电学和热学性能, 得到日益广泛的关注和研究。本文介绍了石墨烯的结构、性能和特点, 并对石墨烯的改性方法进行了概括。本文着重综述了高分子/石墨烯纳米复合材料的研究现状和进展, 并介绍了高分子/石墨烯纳米复合材料的三种制备方法, 即原位插层聚合法、溶液插层法和熔融插层法。此外, 还对高分子/石墨烯纳米复合材料的应用前景进行了展望, 并对石墨烯复合材料研究存在的问题和未来的研究方向进行了讨论。

关键词: 石墨烯; 高分子; 纳米复合材料; 研究进展

引言

石墨烯是以 sp^2 杂化连接的碳原子层构成的二维材料, 其厚度仅为一个碳原子层的厚度。这种“只有一层碳原子厚的碳薄片”, 被公认为目前世界上已知的最薄、最坚硬、最有韧性的新型材料。石墨烯具有超高的强度, 碳原子间的强大作用力使其成为目前已知力学强度最高的材料。石墨烯比钻石还坚硬, 强度比世界上最好的钢铁还高 100 倍^[1]。石墨烯还具有特殊的电光热特性, 包括室温下高速的电子迁移率、半整数量子霍尔效应、自旋轨道相互作用、高理论比表面积、高热导率和高模量、高强度, 被认为在单分子探测器、集成电路、场效应晶体管等量子器件、功能性复合材料、储能材料、催化剂载体等方面有广泛的应用前景^[2]。

石墨烯是一种疏松物质, 在聚合物基体中易团聚, 而且石墨烯本身不亲油、不亲水, 在一定程度上也限制了石墨烯与聚合物化合物的复合, 尤其是纳米复合。因而, 很多学者对石墨烯的改性进行了大量的研究, 以提高石墨烯和聚合物基体的亲和性, 从而得到优异的复合效应。

1 石墨烯的改性方法

1.1 化学改性石墨烯

该方法基于改性 Hummers 法^[3]。首先, 由天然石墨制得石墨氧化物, 再通过几种化学方法获得可溶性石墨烯。其化学方法包括: 氧化石墨在稳定介质中的还原^[4]、通过羧基酰胺化的共价改性^[5]、还原氧化石墨烯的非共价功能化^[6]、环氧基的亲核取代^[7]、重氮基盐的耦合^[8]等。此外, 还出现了对石墨烯的氨基化^[9]、酯化^[10]、异氰酸酯^[11]改性等。用化学功能化的方法对石墨烯进行改性, 不仅可以提高其溶解性和加工性能, 还可以增强有机高分子间的相互作用。

1.2 电化学改性石墨烯

利用离子液体对石墨烯进行电化学改性已见报道^[12]。用电化学的方法, 使石墨变成用化学改性石墨烯的胶体悬浮体。石墨棒作为阴极, 浸于水和咪唑离子液的相分离混合物中。以 10~20V 的恒定电

收稿: 2012-01-09; 修回: 2012-04-24;

基金项目: 郑州科技攻关项目(0910SGYG23258-1);

作者简介: 高秋菊(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事高分子复合材料的研究。E-mail: gaoqiuju2008@yahoo.com.cn;

* 通讯联系人, Tel: 0371-67758722; E-mail: shaoling_xia@haut.edu.cn.

压,经过 30min 的电化学反应,得到了功能化石墨烯,将其放入二甲基甲酰胺中,经超声波处理,得均匀分散的石墨烯溶液。功能化石墨烯的平均长度和宽度分别是 700nm 和 500nm,厚度约 1.1nm。

1.3 π - π 键相互作用

最近 Liu^[13]报道了一种石墨烯改性技术。即通过石墨烯的 π 轨道和聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)之间的 π - π 键相互作用。将聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)溶解在水中,再与石墨烯的水溶液混合。在冰水浴中,经过超声波处理,便得到分散的石墨烯水溶液。

2 高分子/石墨烯纳米复合材料的制备方法

高分子/石墨烯纳米复合材料的机械性能取决于极性、分子量、疏水性、反应性基团等。目前复合材料的制备方法有以下三种。

2.1 原位插层聚合

在原位插层聚合方法中,石墨烯或改性石墨烯首先在液态单体中溶胀。然后用合适的引发剂,扩散并引发聚合,或者用加热或辐射来引发聚合^[14,15]。许多种高分子纳米复合材料已经用这个方法来制备,例如环氧树脂/石墨烯、聚苯胺/石墨烯等。

2.2 溶液插层

石墨烯或改性石墨烯很容易分散在合适的溶剂中,例如水、丙酮、氯仿、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)或甲苯,在分子间作用力的作用下使层与层之间堆叠在一起。然后高分子吸附在层片上,当溶剂蒸发后,层片之间重新组装,形成纳米复合材料^[16]。溶液插层需要高分子或高分子预聚物是可溶的,而石墨烯或改性石墨烯发生膨胀。该方法中溶剂的去除是一个十分重要的问题。在溶液中高分子插层的驱动力,源于溶剂分子的解吸熵,这个过程补偿了插层高分子链构象熵的减少。因此,为了使填充物与高分子链更好地结合,需要大量的溶剂分子解吸附。该方法的主要优点是,极性低或没有极性的高分子可用溶液插层合成纳米复合材料。例如聚乙烯接枝顺丁烯二酸酐(PE-*g*-MA)/石墨、聚苯乙烯(PS)/石墨烯等。

2.3 熔融插层

熔融插层法是指不需要溶剂,在熔融状态,石墨或石墨烯或改性石墨烯与高分子基体进行混合。在高温下,热塑性高分子和石墨烯或改性石墨烯,用传统方法机械混合,如挤出和注射成型^[17],然后高分子链插层或剥落而形成纳米复合材料。用这种方法制备热塑性纳米复合材料很受欢迎。不易吸附或不适合原位聚合的高分子,可用此法,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯/石墨烯、聚碳酸酯/石墨烯等。

3 石墨烯填充不同的高分子复合材料

近年来,以环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯、线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、尼龙、聚苯胺和硅橡胶为基体的石墨烯复合材料的研究都有所报道。其中,出现了较多关于石墨烯在高分子基体中^[18~20]达到纳米水平分散的研究。这些纳米混合材料中,填充少量石墨烯便可使性能有相当大的提高,而这些性能是传统的复合材料无法实现的。

3.1 聚乙烯醇/石墨烯纳米复合材料

Zhao 等^[21]研究表明,通过水溶解的方法,制备以聚乙烯醇为基体的石墨烯纳米复合材料。在石墨烯填充量很低的情况下,聚乙烯醇/石墨烯纳米复合材料的机械性能有了显著的提高。其中,抗张强度提高 150%,当石墨烯的填充量为 1.8%(体积百分含量)时,其杨氏模量增加近 10 倍。对比实验结果和理论模拟的杨氏模量,表明在纳米复合材料薄膜中,石墨烯在高分子基体中主要是随机分散。

3.2 环氧树脂/石墨烯纳米复合材料

Kuilla 等^[22]用原位插层聚合制备了环氧树脂/石墨烯纳米复合材料。环氧树脂的热导率很小,但是加入石墨烯后,其热导率得到了显著提高。填充 1%(wt)氧化石墨烯(GO)和填充 1%(wt)单壁碳纳米管对提高环氧树脂热导率的效果是相似的。而填充 5%(wt) GO 的环氧树脂基复合材料,其热导率是

1 W/mK,这是纯环氧树脂热导率的4倍。当填充20%(wt)GO的环氧树脂基复合材料,其热导率增加到6.44 W/mK。这些结果表明,石墨烯复合材料用于散热是一种很有前途的热界面材料。在玻璃转变温度以下,石墨烯纳米复合材料和单壁碳纳米管的体积热膨胀系数相似。纯环氧树脂的热膨胀系数约 $8.2 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$,而填充石墨5%(wt)的环氧树脂复合材料,在玻璃转变温度以下,热膨胀系数下降了31.7%。填充量为15%(wt)的环氧树脂/石墨烯复合材料,适合用于电磁干扰屏蔽材料,其屏蔽值达到20 dB。

3.3 聚苯乙烯/石墨烯纳米复合材料

用二甲基甲酰胺为溶剂^[23],采用溶液插层,制备了聚苯乙烯/异氰酸酯改性石墨烯纳米复合材料。由于石墨烯的大部分表面已改性,当填充量仅为2.4%(体积百分数)时,该复合材料几乎完全被石墨烯填充。当在PS基体中填充0.1%(体积百分数)GO时,可以得到电导率的渗滤阈值。这个渗滤阈值与任何二维填料相比是它们的三分之一,这归功于石墨烯的均匀分散和极大的纵横比。对于薄膜,填充量大约0.15%(体积百分数)时,复合材料的电导率满足防静电标准($10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)。当填充量在0.4%~1%(体积百分数)之间时,其电导率迅速增加。当填充量是2.5%(体积百分数)时,复合材料的电导率是 $0.1 \sim 1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

3.4 聚苯胺/石墨烯纳米复合材料

用原位插层聚合的方法,制备聚苯胺/石墨烯碳纳米层片/碳纳米管(PANI/GNS/CNT)复合材料^[24]。PANI/GNS/CNT复合材料的比电容比纯PANI和PANI/CNT复合材料的比电容要高得多。GNS和PANI之间的协同效应,使得其比电容提高。PANI/GNS/CNT复合材料的长期循环稳定性优于PANI/CNT和PANI/GNS复合材料。经过1000个周期,PANI/GNS/CNT复合材料的电容与初始电容比仅下降了6%,而PANI/GNS和PANI/CNT复合材料的电容分别下降了52%和67%。

3.5 聚醋酸乙烯酯/石墨烯纳米复合材料

Liang等用水作为溶剂,把GO加入到聚醋酸乙烯酯中,而制得聚醋酸乙烯酯(PVA)/石墨烯纳米复合材料^[26]。PVA/石墨烯纳米复合材料机械性能优于纯PVA。这是由于石墨烯在PVA基体中分子水平的分散和大的纵横比,以及由于在石墨烯和PVA间氢键的存在,而产生牢固的界面粘合。当填充0.7%(wt)的GO时,PVA/石墨烯纳米复合材料的玻璃化转变温度从37.5 $^\circ\text{C}$ 增加到40.8 $^\circ\text{C}$ 。玻璃化转变温度的增加也是由于在石墨烯和PVA间存在氢键。其结晶性和热稳定性比初始PVA高。

3.6 聚氨酯/石墨烯纳米复合材料

用原位插层聚合制备功能化石墨烯(FGS)的水性聚氨酯(WPU)纳米复合材料^[25]。由于FGS粒子在WPU基体中的均匀分散,使纳米复合材料电导率比初始WPU增加了 10^5 倍。由于导电通道的形成,在WPU基体中引发了电导率的突变。当填充FGS仅为2%(wt)时,可得到渗滤阈值。FGS和碳纳米管在提高WPU的电导率方面是等效的。在纳米复合材料中,FGS的存在可提高熔点和WPU软链段的熔化热(ΔH_m)。然而,随着FGS在纳米复合材料中填充量的增加,硬链段的结晶度降低。

Liang等^[26]通过溶液插层的方法,制备了三种纳米复合材料。其纳米填充物是用异氰酸酯改性后的石墨烯、磺化石墨烯、以及还原石墨烯,基体高分子是热塑性聚氨酯(TPU)。TPU/异氰酸酯改性石墨烯纳米复合材料的热降解率大大高于磺化石墨烯和还原石墨烯填充TPU纳米复合材料。与异氰酸酯改性石墨烯相比,磺化石墨烯片上附着的官能团很少。当TPU/石墨烯纳米复合材料填充1%(wt)时,表现出可重复的红外触发行为。此外,TPU/磺化石墨烯纳米复合材料的机械性能有了显著地提高。

3.7 聚偏二氟乙烯/石墨烯纳米复合材料

通过溶解法和压缩模塑法,制备聚偏二氟乙烯(PVDF)/功能化石墨烯(FGS)纳米复合材料^[27]。其结晶性和玻璃化转变温度没有明显的变化。然而,PVDF/FGS复合材料的热稳定高于PVDF/乙二醇(EG)复合材料。而这两种复合材料的机械性能优于纯PVDF。当填充2%(wt)FGS时,可得到PVDF/FGS复合材料电导率的渗滤阈值。而当填充5%(wt)EG时,可得到PVDF/EG复合材料电导率的渗滤阈值。FGS与EG相比,具有更大的纵横比,因而有利于形成更好的传导网络,而导致较低的渗滤阈值。

3.8 聚对苯二甲酸乙二醇酯/石墨烯纳米复合材料

用熔融插层,制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/石墨烯纳米复合材料^[28]。从该纳米复合材料形态分析可知,单层石墨烯的一些片层是由大量薄片堆叠组成的,这些折皱和重叠的石墨烯片可以有效地连接个别石墨烯片,并运载高电流密度,从而导致高电导率。PET/石墨烯纳米复合材料的电导率从 $2.0 \times 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 迅速增加为 $7.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,而当石墨烯含量在 0.47%到 1.2%(体积百分数)之间时,电导率只有稍微的增加。当填充量是 2.4%(体积百分数)时,可得到石墨填充的复合材料的渗透。

3.9 聚碳酸酯/石墨烯纳米复合材料

用熔融插层,制备石墨和功能化石墨烯(FGS)增强的聚碳酸酯(PC)复合材料^[29]。在 PC/FGS 复合材料中,FGS 呈现高度的片状剥离状态。FGS 的填充量比石墨的填料量低时,就可得到电导率的渗透。PC/FGS 纳米复合材料的拉伸模量高于纯 PC 的拉伸模量。此外,随着 FGS 的填充,复合材料的热膨胀系数(CTE)大幅度地下降。

4 高分子石墨烯纳米复合材料的应用展望

在未来几年生物医学领域,高分子/石墨烯纳米复合材料具有广泛的应用前景,如超小型低成本的传感器,用于分析血液和尿液等。在一系列的电致变色设备中,导电高分子/石墨烯复合材料还可作为电极材料。

高分子/石墨烯柔韧电极有一些商业应用,如透明导电太阳能电池涂料和显示器等。而高分子/石墨烯纳米复合材料还可以提供适用于电磁辐射的轻量级有效屏蔽材料。

高分子/石墨烯复合材料其他的商业应用包括:轻汽油灌、塑料容器、省油飞机和汽车部件、较强的风力涡轮机、医疗埋植剂和运动器材等。总之,石墨烯作为纳米填充物的发现,为生产重量轻、成本低、性能高的复合材料开辟了一个新的领域。

5 总结

石墨烯复合材料是代表最尖端技术发展之一。然而,为充分发挥其潜能,仍面临许多挑战。比如,用超声处理和热冲击技术对氧化石墨烯进行剥离,导致剥离片的纵横比减小,其负面影响是使电和热性能增强。由于缺乏共价键或非共价键的相互作用,比如 π - π 键相互作用或氢键结合,而使高分子/石墨烯复合材料的界面附着力降低,因此,应该强调表面化学研究的重要性。

进一步改善石墨烯复合材料的性能还需要重视形态学的影响。因为缺陷和皱褶可能影响其增强能力,因此加强剥离和分散技术的研究,进而提高石墨烯复合材料的机械性能。同时,增加对石墨烯填充物空间组织的掌握,也有利于几乎所有类型复合材料性能的研究。

虽然目前石墨烯复合材料面临着巨大挑战,但是其工业和商业价值不可估量,并且未来会更加明显。

参考文献:

- [1] 刘平桂,龚克成. 化学世界,1999,(5):227~232.
- [2] Georgios K D, Emmanuel T, George E F. Nano Lett,2008,(10): 3166~3170.
- [3] Hummers W S, Offeman R E. J Am Chem Soc,1958,(80):1339.
- [4] Park S, An J, Piner R D, Jung I, Yang D, Velamakanni A, SonBinh T, Nguyen & Rodney S, Ruoff. Chem Mater,2008,(20): 6592~4.
- [5] Worsley K A, Ramesh P, Mandal S K, Niyogi S, Itkis M E, Haddon R C. Chem Phys Lett,2007,(445):51~56.
- [6] Bai H, Xu Y, Zhao L, Li C, Shi G. Chem Commun,2009,1667~1669.
- [7] Bourlinos A B, Gournis D, Petridis D, Szabo T, Szeri A, Dekany I. Chem Mater,2003,(19):6050~6055.
- [8] Lomeda J R, Doyle C D, Kosynkin D V, Hwang W F, Tour J M. J Am Chem Soc,2008,(130):16201~16206.
- [9] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, Schniepp H C, Abdala A A, Liu J, Herrera-Alonso X M, Milius D L, Car R, Prud Homme R K & Aksay I A. Chem Mater,2007,(19):4396~4404.
- [10] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, McWilliams J L, Hamon M A, Haddon R C. J Am Chem Soc,2006,(128):7720~7721.
- [11] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. Carbon,2006,(44):3342~3347.

- [12] Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C, Chen J. *Adv Funct Mater*,2008,(18):1518~1525.
- [13] Liu J, Yang W, Tao L, Li D, Boyer C, Davis T P. *J Polym Sci Part A Polym Chem*,2010,(48):425~433.
- [14] Zheng W, Lu X, Wong S C. *J Appl Polym Sci*,2004,(91):2781~2788.
- [15] Liang J, Wang Y, Huang Y, Ma Y, Liu Z, Cai J, Zhang C, Gao H, Chen Y. *Carbon*,2009,(47):922~925.
- [16] Lee W D, Im S S. *J Polym Sci Part B Polym Phys*,2007,(45):28~40.
- [17] Wanga W P, Pana C Y. *Polymer*,2004,(45):3987~3995.
- [18] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, Dikin D A, Alonso M H, Piner R D, Adamson D H, Schniepp H C, Chen X, Ruoff R S, Nguyen S T, Aksay I A, Prud Homme R K & Brinson L C. *Nat Nanotechnol*,2008,(3):327~331.
- [19] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim N H, Bose S, Lee J H,2010,(35):1350~1375.
- [20] Kotov N A. *Nature*,2006,(442):254~255.
- [21] Xin Zhao, Qinghua Zhang & Dajun Chen. *Macromolecules*,2010,(43):2357~2363.
- [22] Kuilla T, Srivastava S K, Bhowmick A K. *J Appl Polym Sci*,2009,(111):635~641.
- [23] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T & Ruoff R S. *Nature*, 2006,(442):282~286.
- [24] Peponi L, Tercjak A, Verdejo R, Lopez-Manchado M A, Mondragon I, Kenny J M. *J Phys Chem*,2009,(113):17973~17978.
- [25] Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, Kim B K. *Macromol Chem Phys*,2009,(210):1247~1254.
- [26] Liang J, Xu Y, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Li F, Guo T & Chen Y. *J Phys Chem*,2009,(113):9921~9927.
- [27] Ansari S, Giannelis E P. *J Polym Sci Part B Polym Phys*,2009,(47):888~897.
- [28] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, Yang Y, Wang J, Lu Z H, Ji G Y, Yu Z Z. *Polymer*,2010,(51):1191~1196.
- [29] Kim H, Macosko C W. *Polymer*,2009,(50):3797~3809.

The Research Progress of Polymer/Graphene Nanocomposites

GAO Qiu-ju¹, XIA Shao-ling^{1,2*}, ZOU Wen-jun¹, PENG Jin¹, CAO Shao-kui²

(1. *School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)*

Abstract: Graphene is well known for their excellent properties in mechanics, optics, electricity and thermology. So, more and more researchers are interested in it. The current paper introduces the structure and characteristics of graphene. The modification methods of graphene are also summarized. The research progress of polymer/graphene nanocomposites is emphasized in this paper, and three kinds of preparation methods of the polymer/graphene nanocomposites were introduced, namely in situ intercalative polymerization, solution intercalation, melt intercalation. Besides, the application prospect of polymer/graphene nanocomposites is outlooked, and the existing problems and the direction of the future research are also discussed.

Key words: Graphene; Polymer; Nanocomposites; Application