

点击化学法修饰氧化石墨烯及其在高分子中的应用研究

熊 军, 杨雪颖, 彭少贤, 赵西坡 *

(湖北工业大学材料科学与工程学院, 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 绿色轻质材料与
加工协同创新中心, 武汉 430068)

摘要: 点击化学是一种操作简单方便、灵活高效的化学合成方法, 对石墨烯的改性具有高效和活性位点可控等特点, 是一种新型高效修饰石墨烯的改性法。本文结合点击化学改性石墨烯的特点及在高分子中的应用, 将点击化学功能化修饰石墨烯分为共价键点击功能化和非共价键点击功能化, 其中共价键结合又可细分为边缘点击功能化改性和表面点击功能化改性。本文介绍了叠氮功能改性剂的制备方法及其修饰石墨烯的点击反应原理, 总结了点击功能化石墨烯及氧化石墨烯高分子复合材料的功能特性和应用前景。

关键词: 石墨烯; 氧化石墨烯; 点击化学; 功能化; 高分子复合材料

英国两位科学家 Novoselov 和 Geim 在 2004 年利用机械剥离的方法首次证明, 单层石墨烯能以自由态存在。21 世纪以来, 石墨烯是在已发现无机材料中, 力学性能是最优异的。这是由于石墨烯的结构是由单层 sp^2 杂化的碳原子紧密排列的, 并形成蜂窝状的二维结构。石墨烯的二维层状结构决定了其优异的高力学性能, 模量约为 1100 GPa, 断裂强度约为 130 GPa^[1~3]。

目前, 石墨烯的制备方法有微机械剥离法^[1]、化学气相沉积法(CVD)^[4]、外延生长法^[5]、溶液液相剥离法^[6,7]和氧化还原法^[8]等, 这些制备方法有着各自的优缺点, 如机械剥离法制备过程简单易操作, 能获得高品质的石墨烯, 但重复性差, 产量和产率都很低; 化学气相沉积法制备出的石墨烯具有完整的晶体结构且比表面积大, 在电子设备等领域有明显的优势, 但也具有成本高、产量低且石墨烯转移难等缺点; 外延生长法能得到大面积的单层石墨烯, 但此方法制备条件过于苛刻, 需高温高压等条件, 且难以从衬底上转移出来; 溶液液相剥离法制备过程简单, 且未破坏石墨烯面内原子结构, 但该方法效率低, 而且单片层和多层石墨烯共存, 很难将单片层石墨烯分离出来。对比氧化还原法, 尽管还原氧化石墨烯法制备的石墨烯不能完全消除含氧官能团, 制备的石墨烯存在缺陷和导电性差等缺点, 但是其可以实现量化生产, 而且还可以提供具有良好的可加工性和功能化的石墨烯, 为其在高分子复合材料等宏观应用研究提供了机会。

氧化还原法制备石墨烯的方法主要有三种: Brodie 法^[9]、Staudenmaier 法^[10]、Hummers 法^[11]。Brodie 法和 Staudenmaier 法氧化程度高, 但反应过程会产生 ClO_2 、 NO_2 或者 N_2O_4 等有害气体, 且反应时间长。而 Hummers 法反应时间短, 无有毒气体产生, 安全性较高, 因而成为制备氧化石墨烯普遍使用的方法。Hummers 法是通过强氧化剂浓硫酸、高锰酸钾发生氧化反应, 得到氧化石墨烯(GO), 再通过水合肼等还原剂还原得到石墨烯。GO 在被还原过程中, 随着含氧基团的离去, 石墨烯片层间的范德华力将增强, 导致不可逆的团聚, 从而难以获得单原子层石墨烯。为获取剥离的还原氧化石墨烯, 必须先对 GO 进行功能化修饰, 然后再还原。此外, 由于石墨烯的两憎特性(既疏水又疏油), 很难与其它组分复合制备石墨烯复合材料, 因此也要求对石墨烯进行改性。

点击化学^[12] 又称“链接化学”, 是由诺贝尔化学奖获得者、美国化学家 Sharpless 提出的一种化学合成的新方法。它是强调开辟以碳-杂原子键(C-X-C)合成为基础的组合化学新方法, 并借助这些反应(点

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.009

收稿: 2016-04-26; 修回: 2017-02-24;

基金项目: 国家自然科学基金(51273060), 湖北省科技厅重点新产品新工艺项目(2012BAA12005);

作者简介: 熊军(1992—), 男, 湖北应城人, 硕士研究生, 主要从事石墨烯/橡胶复合材料的研究;

* 通讯联系人, E-mail: xpzhao123@163.com.

击反应)来简单高效地获得分子多样性。它主要包括以下四种类型:(1)端炔基与叠氮的环加成反应(Cu(I)-catalyzed cycloaddition of alkynes and azides, CuAAC)^[13~17]; (2)环炔基与叠氮的环加成反应(strain-promoted cycloaddition of alkynes and azides, SPAAC)^[18~22]; (3)非醇醛羰基化合物的缩合反应(Diels Alder reaction)^[23~25]; (4)巯基与碳碳多键的加成反应(thiol-ene or thiol-yne reaction)^[26~28]。四种点击化学反应原理如图 1 所示。

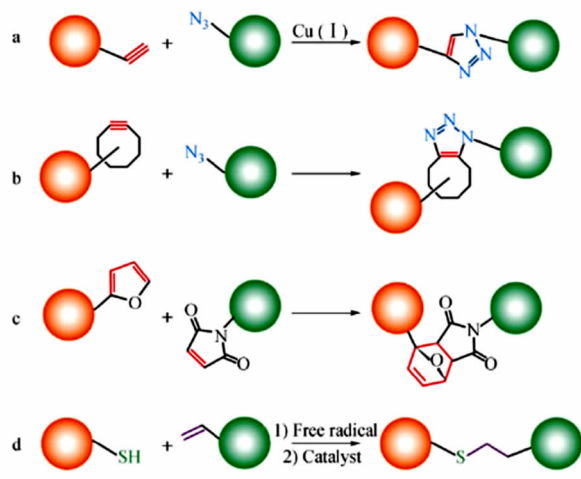


图 1 四种点击反应原理

Figure 1 Principle of four click reaction

近年来,点击化学逐渐成为合成化学及功能化研究的焦点,也在石墨烯功能化领域广泛应用,相比石墨烯功能化的其它方法,它具有操作简单灵活、可控、反应中产生污染小等优点,在绿色环保复合材料制备方面有巨大发展潜力,因而备受关注。2004 年, Hawker 等^[29,30]将点击化学引入到材料科学以及复杂结构聚合物的合成领域。本文针对点击化学对石墨烯及氧化石墨烯功能化改性方面进行了总结,并介绍了其在高分子材料中的应用。

1 共价键结合的石墨烯点击功能化改性

氧化石墨烯与石墨烯具有类似二维平面结构,在其表面分布着不同的官能团,由于分布区域的不同,不同区域官能团的活性不一样,因此反应的类型也就不一样。基于共价键功能化石墨烯,功能化分子与石墨烯相连,根据点击化学反应位置不同可分为边缘点击功能化改性和表面点击功能化改性。

1.1 表面点击功能化

氧化石墨烯表面上含有大量环氧基($-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$)和羟基($\text{C}-\text{OH}$) (如图 2 所示),这些官能团为点击反应提供活性点,通过这些活性点功能化改性氧化石墨烯。

Tu 等^[31]在 2011 年首次报道了氧化石墨烯表面的羟基酯化反应和取代反应,制备出表面叠氮基化的氧化石墨烯,扩展了氧化石墨烯表面点击功能化改性的方法。他们首先将氧化石墨烯(GO)和 2-溴异丁酰溴在常温下搅拌 2d,经酯化反应后分散在 DMF 中,再加入 NaN_3 室温下搅拌 24h,制备出 $\text{GO}-\text{N}_3$ 中叠氮活性高(见图 3),此法在于给点击化学提供可控的特点及优势。Yang 等^[32]利用叠氮化氧化石墨烯($\text{GO}-\text{N}_3$)的高活性,将炔基终止“点击”反应与丙交酯通过“嫁接”的方法,制备出了高接枝率 GO/PLLA 复合材料,并且 $\text{GO}-\text{N}_3$ 可以与含氧聚合物接枝丙交酯等聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚氧化乙烯(PEO),通过高分子之间的相互作用进一步叠氮化,产生较低接枝率的聚合物复合材料。研究发现,这种合成方法石墨烯可以扩展到其它聚合物,在导电材料等复合材料有很大应用价值。

与氧化石墨烯相比较,石墨烯没有含氧官能团,需要首先活化表面,可采用含有炔基的芳香胺类化合

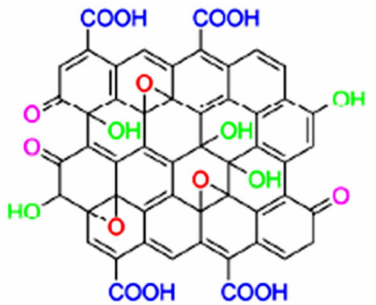
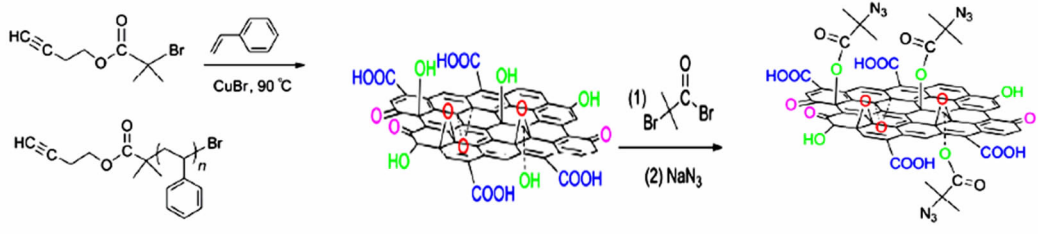


图 2 氧化石墨烯结构式

Figure 2 Structure of graphene oxide

图 3 GO-N₃ 活性中间物的制备Figure 3 Preparation of GO-N₃ active intermediate

物重氮盐(或重氮化合物)反应,对石墨烯进行表面点击功能化改性。

Tour 等^[33]利用十二烷基苯磺酸钠辅助分散的化学还原石墨烯,在 80℃ 下,分别加入一系列的重氮盐进行反应修饰,得到的石墨烯在 DMF 等溶剂中有很好的分散性,且得到的石墨烯最大接枝率为 31%,通过使用不同的重氮盐可以在碳平面引入不同的官能团。Fang 等^[34]利用重氮盐修饰石墨烯,使其表面接上大量的羟基,然后利用羟基与酰溴的反应使石墨烯表面接上很多原子转移自由基聚合(ATRP)的引发剂,通过活性点引发苯乙烯聚合制备苯乙烯复合薄膜,添加 0.9%(wt)的石墨烯,复合薄膜的杨氏模量和拉伸强度分别提高了 57.2%和 69.5%。

利用氧化石墨烯丰富的含氧官能团接枝炔基,然后再还原可得到表面功能化石墨烯。王淞肠^[35]利用氧化石墨烯通过重氮化反应,利用水合肼还原石墨烯后,在石墨烯表面引入炔基,在铜盐的催化下,将聚二乙烯基丙烯酰胺(PDEAm)接枝到预功能化的石墨烯上,从而制备出了石墨烯/PDEAm 复合材料。该法利用重氮化反应成功地在石墨烯表面接枝上炔基,通过点击反应制备出了氧化石墨烯/聚二乙烯基丙烯酰胺(G-PDEAm)纳米复合材料。该路线将可逆加成-断链转移聚合(RAFT)与点击化学结合在一起,创造了一种通用性强、操作简便的制备石墨烯/聚合物复合材料的方法。

然而,利用水合肼还原得到的石墨烯表面仍含有含氧基团。Strano 等^[36]采用自制的溶液相石墨烯(SP-G)和化学气相沉积法石墨烯(CVD-G)为原料,并利用点击反应将聚乙二醇羧酸接枝到石墨烯表面,制备了水分散性较好的石墨烯纳米复合材料。此方法较为灵活方便,可通过设计改变连接石墨烯的功能化改性基团,有望用于制备石墨烯的复合材料和生物传感器。

无论是石墨烯,还是氧化石墨烯都是以叠氮化来得到高活性反应点,而叠氮化中的叠氮基团都是通过 NaN₃ 的亲核取代反应得到的,NaN₃ 既是一种剧毒物,也是一种易爆物,在反应中有着极大风险,但是与其它石墨烯改性方法相比,点击反应可控,操作简单,产物可设计等优点,得到研究者的一致青睐。

1.2 边缘点击功能化改性

通过 Hummers 氧化法可以制备出大量的氧化石墨烯(见图 2),在氧化石墨烯表面上主要有环氧基

和羟基,在边缘上主要有羟基、羧基、羰基、酯基(五元环、七元环)等缺陷结构存在,即使在水合肼^[8,37~40]、硼氢化钠^[41]等还原剂的作用下,仍会有许多羧基等含氧官能团的存在,这些含氧官能团虽然会对共轭改性石墨烯产生不利影响,但它也给点击化学提供了反应活性点,可通过化学反应生成酯或酰胺,从而对氧化石墨烯进行边缘点击功能化改性。

Wu 等^[42]利用氧化石墨烯边缘的羧基进行改性,提高其在有机溶剂的分散性。他们主要是利用 SOCl_2 来活化氧化石墨烯(GO)边缘的羧基,再与炔丙醇经过酯化反应,得到炔基化的氧化石墨烯($\text{GO}-\text{C}\equiv\text{CH}$),然后与叠氮化的聚合物反应(点击反应)将聚苯乙烯接枝到氧化石墨烯上。Wu 等^[43]又通过点击化学对氧化石墨烯边缘进行改性来增强复合材料的性能。将聚(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)的三段共聚物(SEBS)通过点击反应接枝到 GO 边缘,得到功能化改性的化合物聚(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)接枝氧化石墨烯($\text{SEBS}-c\text{-GOS}$)。将含量为 2.0% 的 $\text{SEBS}-c\text{-GOS}$ 作为补强填料加入到聚苯乙烯(PS)中,与单纯的 PS 相比,复合材料的力学性能得到较大提高,而且 $\text{SEBS}-c\text{-GOS}$ 在 PS 中具有良好的界面连接性,展现出良好的相容性,显著提高了复合膜的机械性能和热稳定性。

边缘点击功能化改性后的氧化石墨烯不仅对材料的力学性能有较大的提高,而且对材料的电子性能有明显提高。Cho 等^[44]将杂化导电聚吡咯接枝到氧化石墨烯上,得到了边缘修饰吡咯的氧化石墨烯(GS-PPy)。他们首先利用 SOCl_2 活化边缘的羧基,并与炔基醇反应生成炔基化氧化石墨烯(GS-alkyne),通过点击反应将叠氮化聚(苯乙烯磺酸钠-吡啶磺酸甲酯)($\text{P(SSNa-co-PMS)-N}_3$)接枝到之前得到的 GS-alkyne 上,得到氧化石墨烯接枝聚(苯乙烯磺酸钠-吡啶磺酸甲酯)($\text{GS-f-P(SSNa-co-PMS)}$),最后再与吡咯共聚得到 GS-PPy (如图 4 所示)。 GS-PPy 复合材料具有比较好的记忆功能,且开/关流动比率大于 10^3 。这种制备石墨烯导电杂化聚合物材料的方法为研究生产高非易失性存储设备提供了良好的工艺路线。

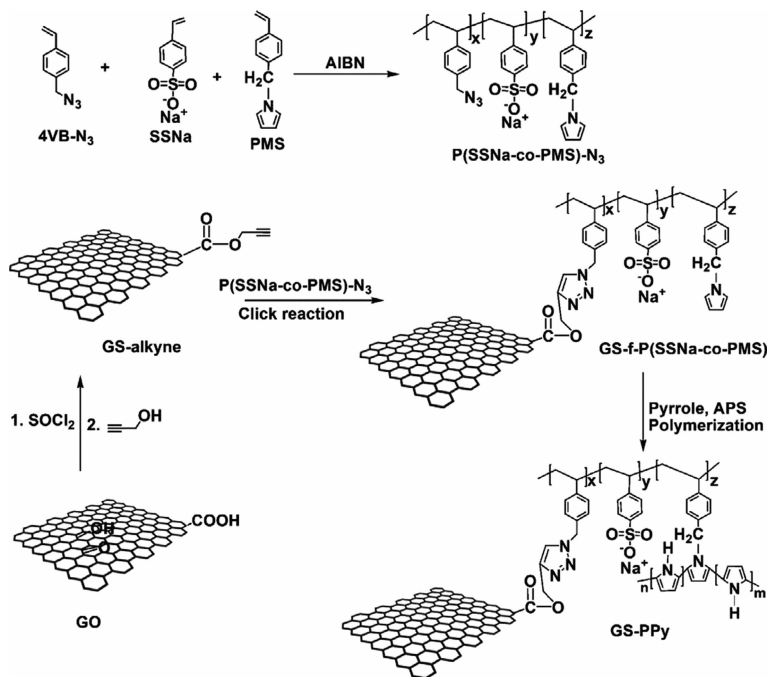


图 4 GS-PPy 的合成路线

Figure 4 GS-PPy of synthesis

边缘点击改性氧化石墨烯后还原得到较完整的石墨烯片层,既提高了石墨烯在聚合物中分散性,又提高了聚合物的性能,为高分子应用研究提供了一种极好的思路。

2 非共价键作用石墨烯点击功能化

由于石墨烯与含有芳香基团的功能化小分子之间存在 π - π 堆积作用以及范德华力,可以将带有芳香基团的小分子牢牢地“吸附”在石墨烯的表面,然后可通过点击反应对石墨烯进行功能化改性。它的特点是保持了石墨烯原来的共轭结构、机械性能以及电化学性能,而且反应操作也较为简单方便。Szunerits 等^[45]在 2012 年首次报道了通过非共价键作用的石墨烯点击功能化改性。通过超声波处理并结合还原反应,可得到衍生物含叠氮化石墨烯的多巴胺(G/DA-N₃),然后与乙炔基的二茂铁通过化学点击反应对石墨烯进行功能化改性。尽管该方法可以还原石墨烯,但程度很轻。经 XPS 测试,C/O 为 3.3,低于 Stankovich 等^[22]所报道的由水合肼还原后的石墨烯的 C/O 比值 10.3,多巴胺衍生物与还原氧化石墨烯之间的作用不仅仅是范德华力和 π - π 堆积作用,而且多巴胺中苯环上的两个羟基与还原氧化石墨烯表面上残余的环氧基和羟基之间可以形成氢键,这对复合物石墨烯-多巴胺的稳定性有着重要的贡献,为合成绿色环保型复合材料开辟了很好的前景。

Chen 等^[46]通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备了含聚丙烯酸甘油酯的双苄酰亚胺衍生物(PBIPGA),而 PBIPGA 与还原氧化石墨烯(RGO)之间可以通过 π - π 堆积作用形成分子自组装,制备出非共价键功能化的 RGO 聚合物复合材料 RGO-PBIPGA,如图 5 所示,RGO-PBIPGA 在水性介质中具有良好的分散性。聚合物复合材料为制备细度均匀,尺寸小的涂料,而涂料细度直接影响涂膜表面的平整性和光泽,该方法为其提供良好应用前景。

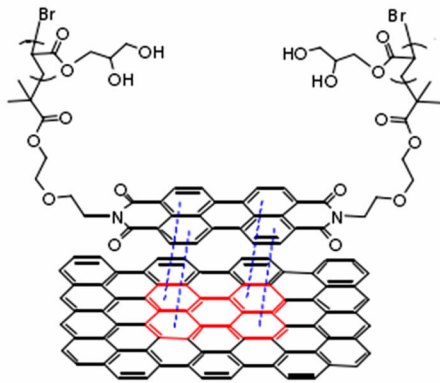


图 5 PBIPGA 与石墨烯之间的作用示意图

Figure 5 Schematic illustration of the interaction between PBIPGA and the graphene

以上研究表明,苄等稠环芳香化合物的衍生物和石墨烯之间有着稳定的 π - π 堆积作用,可通过分子自组装形成稳定的非共价键改性的化合物。通过非共价键作用对石墨烯进行功能化改性,是一种简单方便的、环境友好型的改性方法,是对石墨烯功能化改性的一个重要的合成方法和改性手段。苄(及其衍生物)以及其它稠环芳香化合物^[47]的衍生物与石墨烯之间可以形成 π - π 堆积作用,然后通过点击化学反应实现对石墨烯的功能化改性,这也将成为石墨烯功能化一个重要方向,对于现在倡导绿色环保型材料提供一个好的方向。

3 总结与展望

石墨烯具有优异的物理及电子特性,可明显提高聚合物性能,近年来成为众多研究者的研究首选。但由于石墨烯的二维结构的影响,石墨烯很容易发生团聚,在聚合物中石墨烯的分散性差,对复合材料的性能增强效果不太理想。另外,石墨烯作为一种无机物,存在与聚合物的相容性问题。因此,石墨烯的功能化成为了现在研究石墨烯/聚合物复合材料一个必然的选择。目前,改性石墨烯的方法很多,其中点击

化学以其简单高效和改性效果明显等特点,在石墨烯的功能化改性过程中占有独特而重要的地位,同时,点击化学也是近年的研究的新热点。

本文总结了点击化学在功能化石墨烯及其在高分子方面的应用,将石墨烯和氧化石墨烯的点击功能化改性分为两种情况:即共价键结合的点击功能化改性和 π - π 堆积的非共价键作用的点击功能化改性。通过点击反应在石墨烯和氧化石墨烯功能化改性的纳米复合物的合成路线上,根据反应的特点列出了对石墨烯或者氧化石墨烯进行炔基化或者叠氮基化的连接方法和反应条件,然后再对功能化分子进行相应地叠氮化或者炔基化,通过点击反应将两部分连接起来,完成石墨烯和氧化石墨烯功能化改性,同时,石墨烯和氧化石墨烯功能化改性给高分子复合材料特性提供应用前景。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubons S V, Grigorieva I V, Firsov A. *Sci*, 2004, 306:666~669.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldbrhan D, Miao F, Lau C N. *Nano Lett*, 2008, 8(3):902.
- [3] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim N, Bose S, Lee J. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(11): 1350~1375.
- [4] Shen J, Feng Y. *Phys Chem C*, 2008, 112(34): 13114~13120.
- [5] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N. *Sci*, 2006, 312(5777): 1191~1196.
- [6] Zheng J, Di C, Liu Y, Liu H, Guo Y, Du C, Wu T, Yu G, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46(31): 5728~5730.
- [7] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, Bergin S D, King P J, Khan U, Young K, Gaucher A, De S, Smith R J. *Sci*, 2011, 42(18): 568~571.
- [8] Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(2):101.
- [9] Brodie B C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859, 149: 249~259.
- [10] Staudenmaier L. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1898, 31 (2): 1481~1487.
- [11] Hummers Jr W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80 (6): 1339~1339.
- [12] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 32(35):2005~2021.
- [13] Fournier D, Hoogenboom R, Schubert U S. *Chem Soc Rev*, 2007, 36(8): 1369~1380.
- [14] Meldal M. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(12/13): 1016~1051.
- [15] Golas P L, Matyjaszewski K. *Chem Soc Rev*, 2009, 39(4): 1338.
- [16] Lutz J F, Schlaad H. *Polymer*, 2008, 49(4): 817~ 824.
- [17] Altintas O, Tunca U. *Chem Asian J*, 2011, 6(10): 2584.
- [18] Agard N J, Prescher J A, Bertozzi C R. *J Am Chem Soc*, 2016, 126(46): 15046~ 15047.
- [19] Baskin J M, Prescher J A, Laughlin S T, Agard N J, Chang P V, Miller I A, Lo A, Codelli J A, Bertozzi C R. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104(43): 16793~16797.
- [20] Ning X H, Guo J, Wolfert M A, Boons G J. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(12): 2253~2255.
- [21] Jewett J C, Sletten E M, Bertozzi C R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(11): 3688~3690.
- [22] De Almeida G, Sletten E M, Nakamura H, Palaniappan K K, Bertozzi C R. *Angew Chem*, 2012, 51(10): 2443~2447.
- [23] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 32(35):2005~2021.
- [24] Franc G, Kakkar A K. *Chem Eur J*, 2009, 15(23): 5630~5639.
- [25] Sanyal A. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211(13): 1417~1425.
- [26] Dondoni A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(47): 8995~8997.
- [27] Hoyle C E, Bowman C N. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1540~1573.
- [28] 杨正龙,陈秋云,周丹,卜弋龙. *化学进展*, 2012, 24(Z1):395~404.
- [29] Wu P, Feldman A K, Nugent A K. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(30):3928~3932.
- [30] Helms B, Mynar J L, Hawker C J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(46):15020~15021.
- [31] Yang X M, Ma L, Wang S, Li Y W, Tu Y F, Zhu X L. *Polymer*, 2011, 52(14):3046~3052.
- [32] Huang W C, Wang S, Guo C X, Yang X M. *Polymer*, 2014, 55(18): 4619~4626.
- [33] Lomeda J R, Doyle C D, Kosynkin D V, Hwang W F, Tour J M. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(48):16201~16206.
- [34] Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. *Mater Chem*, 2009, 19(38):7098~7105.
- [35] 王淦肠. 原位 SET-LRP 及点击化学共价修饰石墨烯的研究. 上海:复旦大学硕士学位论文, 2014.

- [36] Jin Z, Mc Nicholas T P, Shih C J, Wang Q H, Paulus G L C, Hilmer A J, Shimizu S, Strano M S. *Chem Mater*, 2011, 23(14): 3362~3370.
- [37] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Klein-hammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S, Ruoff R S. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558~1565.
- [38] Stankovich S, Piner R D, Chen X, Wu N, Nguyen S T, Ruoff R S. *Chem*, 2006, 16:155.
- [39] Gomez-Navarro C, Weitz R T, Bittner A M, Scolari M, Mews A, Burghard M, Kern K. *Nano Lett*, 2007, 7:3499.
- [40] Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan K A, Celik O, Mastrogiovanni D, Granozzi G, Garfunkel E, Chhowalla M. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(16):2577~2583.
- [41] Shin H J, Kim K K, Benayad A, Yoon S M, Park H K, Jung I S, Jin M H, Jeong H K, Kim J M, Cho J Y, Lee Y H. *Adv Funct Mater*, 2009, 19:1987~1995.
- [42] Sun S T, Cao Y W, Feng J C, Wu P Y. *J Mater Chem*, 2010, 20(27):5605~5607.
- [43] Cao Y W, Lai Z L, Feng J C, Wu P Y. *J Mater Chem*, 2011, 21(25): 9271~9278.
- [44] Ramasamy M S, Mahapatra S S, Cho J W. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 455:63~70.
- [45] Kaminska I, Das M R, Coffinier Y, Niedziolka-Jonsson J, Sobczak J, Woisel P, Lyskawa J, Opallo M, Boukherroub R, Szunerits S. *Mater Interfaces*, 2012, 4(2):1016~1020.
- [46] Xu L Q, Wang L, Zhang B, Lim C H, Chen Y, Neoh K G, Kang E T, Fu G D. *Polymer*, 2011, 52(11):2376~2383.
- [47] Xu Y X, Zhao L, Bai H, Hong W J, Li C, Shi G Q. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(37):13490.

Click Chemistry Method Modification of Graphene Oxide and its Application in Polymer

XIONG Jun, YANG Xue-ying, PENG Shao-xian, ZHAO Xi-po*

(*Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Collaborative Innovation Center of Green Light-weight Materials and Processing, School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

Abstract: Click chemistry is a method for chemical synthesis which is simple, convenient, flexible and efficient. And it is a new and efficient way in modifying graphene, which has the characteristics of high efficiency and controllable active site. The click chemistry functional modification for graphene was divided into covalent bonding method and non-covalent bonding method. Covalent bonding method was subdivided into click functional edge and surface modification. In this paper, preparation method of the functional modified agent of the azide and the click reaction principle of the modified graphene were introduced, and the potential application of click chemistry functionalized graphene and graphene oxide polymer composite was summarized.

Key words: Graphene; Graphene oxide; Click chemistry; Functionalization; Polymer composites