

石墨烯/聚氨酯复合材料的研究进展

殷常乐,温绍国*,王继虎,杜中燕,张 露

(上海工程技术大学 化学化工学院,上海 201620)

摘要:石墨烯是一种新型二维纳米片层碳材料,拥有极高的机械强度、电子迁移率、导热系数及独特的化学结构,将其作为填料对聚氨酯进行功能化改性可有效改善基体的力学、导热导电、电磁屏蔽等性能,因此成为近年来复合材料研究领域的一大热点。本文对石墨烯改性及其在聚氨酯材料中的研究进展进行了综述,以复合材料的制备方法、性能研究进行分类,对复合材料常用的拉伸、压缩、导热模型建立方法进行了总结,展望了石墨烯/聚氨酯复合材料产业化的挑战与机遇。

关键词:石墨烯;聚氨酯;制备方法;性能研究;模型建立

引言

自 2004 年被首次发现至今,石墨烯(Graphene)及其复合高分子材料已经吸引了科学界的极大兴趣与关注,因其比表面积大,质量轻,强度高的特点,使得石墨烯突破了传统石墨填料高用量低性能的瓶颈^[1]。聚氨酯以其卓越的性能,被长期广泛应用于工业中。作为新一代功能性材料,石墨烯在聚氨酯中的应用一直是材料化学研究的重点。为了赋予聚氨酯更好的使用性能,石墨烯被用作高效功能性填料加入到聚氨酯基材中,使其在力学性能^[2]、表面性能^[3]、耐热性^[4]、导电性^[5]等方面获得更好的突破。本文对最近石墨烯/聚氨酯复合材料的性能研究与结构设计进行了总结,并就复合材料的制备方法、结构表征、性能测试、理论模型建立进行了综述。

1 介绍

聚氨酯(polyurethane,PU)是一种由多异氰酸酯和多元醇经逐步加成反应,后经扩链、交联制得的嵌段共聚物。在常温下,聚氨酯以弹性体^[6]、发泡塑料^[7]、涂料^[8]等多种形式存在,大大拓宽了聚氨酯的使用范围。根据制备方法与产物形态的不同,聚氨酯主要分为热塑性聚氨酯(TPU),聚氨酯发泡材料(PUR)和水性聚氨酯(WPU)三种形式。

为了增强聚氨酯的实用性,常针对聚氨酯基体进行改性处理,以改善材料的物理化学性能,主要有以下两种改性方法。

1.1 原料结构

通过控制不同嵌段单体链段长度,可以对聚合产物的物化性能进行控制,产物的结构可以在线性与体形之间自由转换,优化聚氨酯生产的工艺难度与产品性能^[9]。但仅仅通过调整体系配方提升性能是有限的,因而,在体系中引入功能化改性剂是聚氨酯改性功能化研究的重点。聚氨酯单体异氰酸酯中的 $\text{—N}=\text{C}=\text{O—}$ 基团是高度不饱和基团,反应活性很高,反应产物可以拥有很高的键能和稳定性^[10],这也为其化学改性提供了基本条件。

1.2 加工工艺

热塑性聚氨酯(TPU)是一种在室温下呈高弹性的聚合物,软段含量较长使其可以经过反复热处理而不影响使用。针对 TPU 的改性方式除了传统的原位改性(In situ modification)、溶液共混(solution

mixing)外,还可通过熔融共混等方式使基体与填料共混,进行后期的加工处理。此外,聚氨酯的加工工艺也逐渐向环保趋势倾斜,例如聚氨酯材料的交联过程也从最初单一的热交联,化学交联逐渐转变为新型的UV固化交联方式,不仅降低了生产成本,同时避免了环境污染,成为近年来水性聚氨酯(WPU)的一个发展方向。经UV固化后,材料可以具有更加优异的耐水性、耐醇性以及良好的硬度和装饰效果^[11]。

石墨烯是一种由碳原子 sp^2 杂化形成的单层片状新型碳材料,其层间存在的 π - π 键,石墨烯材料在电子迁移、热传导等方面大大优于传统碳材料,甚至金属材料。同时,由于单层石墨烯厚度不到1nm,所以石墨烯拥有较高的高长径比和比表面积。特殊的结构和优异的性能,使得石墨烯备受科学界的关注。

常规的石墨烯制备方法包括从下到上(bottom-up)与从上到下(top-down)两条路线。

从下到上(bottom-up)的方法,顾名思义,是指从碳元素到石墨及其衍生物的过程,包括气相沉积法^[12](chemical vapor deposition, CVD), SiC 外延生长法^[13](SiC epitaxial growth), 一氧化碳还原法^[14](CO reduction), 电弧放电法^[15](arc discharge), 碳纳米管解链^[16](unzipping carbon nanotube), 自组合法^[17](self-assembly)等。从下到上的方法通常需要在铜箔等金属基底上进行,所得石墨烯的面积较大,可以满足电子产品的应用,正因如此,CVD法成为电子产业中制备大面积石墨烯的主要方法。这类方法虽然可以得到特定品质的石墨烯,但生产成本较高,产量低,不能进行大规模的生产。

从上到下(top-down)方法是通过对天然石墨进行氧化剥离得到。石墨衍生物制备石墨烯实质上是通过酸液插层的方式扩大层间距,通过打破石墨层间强烈的范德华力实现层间剥离,随后利用超声辅助使得片层完全展开成为少片层结构。此外,2004年Geim与Novoselov^[18]利用胶带对片层石墨反复剥离,即微机械剥离法,最终得到少量少层高质量石墨烯,两人因此获得2010年诺贝尔化学奖。机械研磨法是另一种简单制备石墨烯的方法,球磨时产生的巨大剪切力可以扩大石墨的层间距,生成少层结构的石墨烯。但在机械剥离的过程中会切断石墨烯片层的横向尺寸,进而造成石墨烯产物的尺寸不稳定。相比之下,液相超声剥离可以很好地避免对石墨烯结构造成破坏。首先,需要对石墨原料进行强氧化反应,扩大石墨的层间距,这易于将氧化石墨剥离成单层氧化石墨(graphite oxide),接着通过大功率的超声波对氧化石墨进一步剥离得到氧化石墨烯(graphene oxide),再利用水合肼等还原剂进行还原,消耗掉氧化石墨烯表面的含氧基团,最终得到性能良好,分布均匀的还原氧化石墨烯(reduced graphite oxide)。这一类方法主要包括Brodie^[19], Staudenmaier^[20], Hummers^[21]法等。化学法制备的还原氧化石墨烯含有部分羟基(—OH),羧基(—COOH),环氧基(—CH₂O—)等基团,减弱了氧化石墨烯的导电性,但该方法相对简单易实现,已经成为石墨烯产业化生产的主要方法之一。

2 石墨烯在聚氨酯基体中的改性研究

2.1 非共价键法

作为新型功能性填料,石墨烯与高分子之间相容性以及基体中的分散性直接决定了高分子材料的结构与性能。氧化石墨烯表面富含羟基、羧基等亲水官能团,可在水-石墨烯界面形成强烈氢键,氧化石墨烯可在在水中形成良好的分散,但还原后的石墨烯憎水憎油。因此,添加进高分子前需要对石墨烯进行表面改性。根据改性方式不同,大致分为共价键改性与非共价键改性。

非共价键改性是指石墨烯内部结构未被破坏,仅仅利用 π - π 键、氢键等方式对石墨烯进行改性的一种方法。石墨烯与聚合物混合过程中,层间强烈的范德华力很容易使其发生二次团聚,导致复合材料内部发生应力集中等现象,而非共价键改性可以很好地避免这种情况的发生。

最常用的非共价键法是利用离子型表面活性剂改变石墨烯表面的电荷状态,疏水端与石墨烯表面结合,亲水端使石墨烯片层表面带正电荷,由此产生的静电互斥效应使石墨烯均匀分散在基体中。Hsiao等^[22]先用十八烷基三甲基氯化铵(STAC)改性氧化石墨烯,再通过水合肼还原,实验结果表明,经磺酸基团改性还原氧化石墨烯(S-GNS)较原始还原氧化石墨烯(P-GNS)在水中分散性得到提高(见图1)。Choi

等^[23]利用十二烷基硫酸钠(SDS)对功能氧化石墨烯片层(FGS)进行表面改性并与水性聚氨酯(WPU)溶液混合,结果表明,SDS 用量为 3phr 时,FGS 在 WPU 中的分散性最佳。

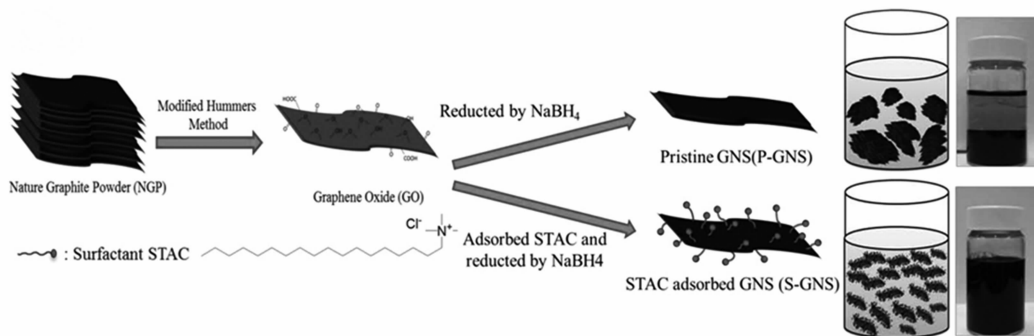


图 1 原始石墨烯(P-GNS)与 STAC 改性石墨烯(S-GNS)制备机理图^[22]

Figure 1 Schemes of the procedure for preparation of P-GNS and S-GNS^[22]

在石墨烯与基体相互结合时,两者之间的界面结合力决定了相容性以及受力时的应力滑移等作用。因此,氢键作用(hydrogen bonding interaction)被科学家们普遍认为是另一种非共价键改性石墨烯的突破口^[24]。基于以上理论,Liang 等^[25]利用简单的溶液共混制备了氧化石墨烯(GO)/聚乙烯醇(PVA)复合材料,并就 GO 在 PVA 中的分散情况进行了表征,扫描电镜显示在用量为 0.7%(wt)时,GO 片层在 PVA 基体中可以很好分散。

2.2 共价键改性

利用氧化石墨烯表面进行共价键引入其它小分子改性基团或高分子链并还原是另一类石墨烯改性的方法。由于共价键的键能很强,通过适当控制改性剂用量,可以使石墨烯表面性质发生很大变化,但共价键改性一般会破坏石墨烯面内结构,损坏其内在性质,反应过程复杂,且需要用到大量有机溶剂^[26]。

常规共价键改性石墨烯的方法主要包括与基体的预改性、偶联剂改性和石墨烯表面的高聚物接枝改性等。

2.2.1 聚氨酯基体预改性 关于石墨烯与异氰酸酯的改性最早可追溯到 2006 年,Stankovich^[27]课题组利用异氰酸酯改性氧化石墨烯(iGO),经改性的 iGO 能分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜等一些有机溶剂中。FTIR 实验结果显示,氧化石墨烯表面的羟基、羧基会逐步衍生成酰胺键、氨基甲酸酯键(见图 2)。基于此研究,Stankovich^[28]进一步将聚苯乙烯接枝于异氰酸化石墨烯上面,溶液共混过程中,氧化石墨烯表面的高分子避免了团聚发生,使其可以稳定分散在基体中。

Appel 等^[10]将功能化石墨烯与多元醇在高压均质的条件下进行无溶剂原位反应,结果发现,随着异氰酸酯硬段的含量增加,石墨烯在 PU 基体中的分散性提高。此外他们^[29]还将石墨烯用碳酸钾和碳酸亚乙酯进行羟烷基化反应,而后接枝聚醚多元醇,最后在机械搅拌下加入 MDI 单体进行原位聚合 PU 并在模具中固化成型。结果表明接枝石墨烯可以在有机溶剂中良好分散。

2.2.2 偶联剂改性 作为常用的表面改性剂,偶联剂可以在高分子与填料之间建立“键桥”(Bonding bridge),在不影响基体内部结构的前提下改善填料在基体中的分布。Wang 等^[30]利用 KH550 同时对氧化石墨烯和 PU 进行硅烷化改性,在二环己基碳二亚胺(DCC)催化下,氧化石墨烯表面修饰上硅醇键(f-GNS);改性硅醇端的 PU 与 f-GNS 在水相体系中进行溶胶-凝胶(sol-gel)反应,得到了 f-GNS/PU 复合材料,经原子力显微镜(AFM)对复合材料横截面进行观察发现改性石墨烯的厚度从 1.122nm 增加到 2.496nm(见图 3),这是因为硅烷分子链的连接增加了石墨烯的径向尺寸。Li 等^[31]先用 KH570 改性氧化石墨烯然后用水合肼还原得到 KH-GN 分散液,最后用浸涂法将 PU 置于分散液中得到 KH-GN/PU 复合材料。从 SEM(见图 4)可以看出,泡沫内部骨架上的亲水性转为亲油性。

2.2.3 高聚物接枝改性 在高分子改性石墨烯的方法中,石墨烯的表面接枝(Grafting)是制备最佳性能

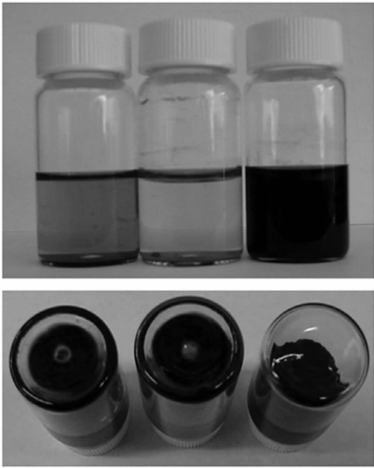


图 2 1mg/mL 浓度 GO/DMF 分散液(左)、异氰酸苯酯改性 GO/水分散液(中)、异氰酸苯酯改性 GO/DMF 分散液(右)。
上图为制备后放置 24 h 后,下图为瓶子反转后底部的分散情况^[28]。

Figure 2 Vials containing dispersions (1 mg/mL) of GO in DMF (left), phenyl isocyanate-treated GO in water (middle), and phenyl isocyanate-treated GO in DMF (right). The top image shows the dispersions 24 h after preparation. The bottom image shows the inverted dispersions with the precipitate clearly shown on the bottom of the left and middle vials^[28].

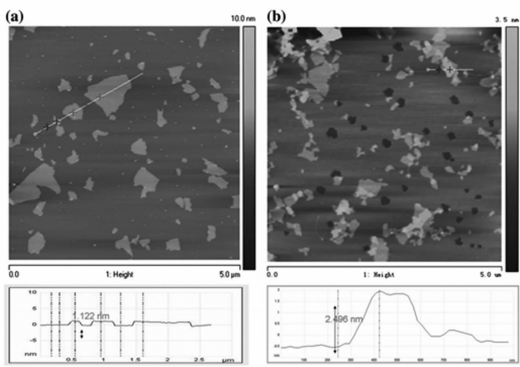


图 3 敲击模式下(a)GO 和(b)硅烷化 GO 的 AFM 显微图像^[30]
Figure 3 Tapping-mode AFM images of (a) GO and (b) f-GNS^[30]

填料的方法之一。表面接枝法是指在石墨烯表面引入高分子活性官能团,再从活性点进行高分子化学反应获得接枝大分子的方法。Fang 等^[32]将氧化石墨烯羟基化,再将引发剂溴代丙酰溴与其共价键反应,最后在石墨烯表面生长聚苯乙烯(PS),实验通过氨基苯乙醇来控制重氮化的程度,由引发剂/单体的摩尔浓度比([M]/[I])来控制 PS 分子量(见图 5)。当[M]/[I]为 250:1时,改性石墨烯的厚度从~2.2nm 增加到~8nm。拉曼光谱显示,由于共价键功能化的作用,石墨烯微晶区减少。

3 石墨烯/聚氨酯复合材料的制备方法

3.1 熔融共混法

对工业生产而言,熔融共混是最容易实现的方法,不仅避免了引入溶剂造成的环境污染问题,同时可以节约生产成本,因此适合大规模生产。Kim 等^[33]将石墨、还原氧化石墨烯与剥离石墨烯分别与热塑性聚氨酯(TPU)在 180℃下进行熔融共混,并利用 TEM 与 WAXD 对复合材料进行表征。结果显示,未处理的石墨经过熔融过程并不能剥离,剥离氧化石墨烯在基体中倾向于堆积团聚,而还原氧化石墨烯可以

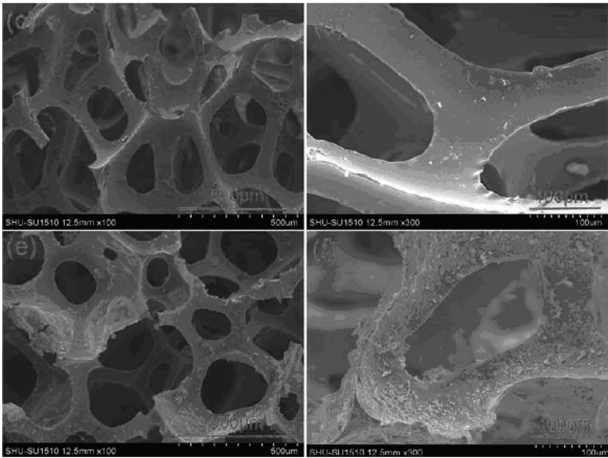


图 4 原始 PU 泡沫(c, d)与 KH570 改性 PU 泡沫(e, f)的形貌图^[31]
Figure 4 Morphological images of the (c,d) original and (e,f) KH-GN sponge^[31]

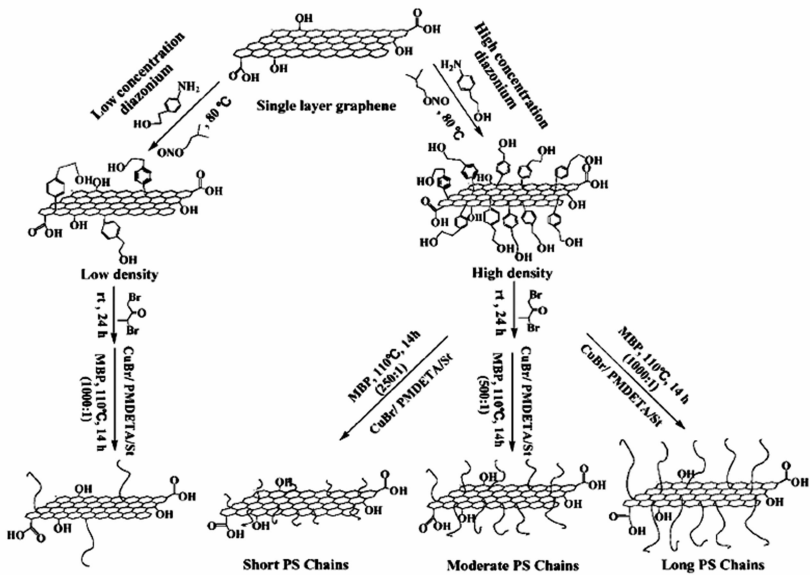


图 5 制备可控功能化单层石墨烯片层的合成路线^[32]
Figure 5 Synthetic routes for achieving controllable functionalization of SLGNs^[32]

均匀分散,并且熔融点集中在 TPU 的硬段位置。如果要利用熔融法制备高分子复合材料,必须使用熔融温度较高的聚合物,避免物料发生降解。

3.2 溶液共混法

在石墨烯制备的后处理阶段,由于石墨烯片层间强烈的范德华力,烘干和研磨时常常会造成片层的重新堆积,导致不可逆的团聚,最终使石墨烯层数增加导致石墨化。如果能在混合阶段使石墨烯以分散液的形式与聚氨酯共分散沉积,就可以保证石墨烯的高比表面积,使其与高聚物充分接触。与熔融共混法相比,溶液共混更容易得到分子级分散的石墨烯/聚氨酯复合材料。

Yousefi 等^[34]将 GO 水溶液与 PU 乳液进行溶液共混,在未加分散剂的情况下加入一定量水合肼溶液在 80℃下还原反应 24h,最后倒入模具成型。将复合分散液进行 Zeta 电位分析发现,GO/PU 表面电位从 -50~-55mV 降至 -70mV,rGO/PU 表面电位降至 -62mV,表面的电荷密度较混合前有所提高。证明湿法制备时氧化石墨烯与还原氧化石墨烯均可均匀地分散在 PU 基体中,并且带阴离子的基团吸附

在石墨烯的片层边缘。这也进一步支撑了作者对异氰酸酯在石墨烯还原过程中可作为稳定剂的猜想。

Park 等^[35]用异氰酸烯丙酯对 GO 改性,再将 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与聚己内酯(PCL)在 DMF 溶液中进行预反应生成 PU 预聚物,接着用丙烯酸羟乙酯(HEA)封端后加入光引发剂,最后倒入聚乙烯模具中在 UV 灯照射下交联固化。通过对 PU 的拉伸性能进行测试,在改性石墨烯用量为 1~1.5%(wt)时,材料拉伸模量不同程度提高;用量大于 2%(wt)时,拉伸模量小于纯 PU。结合 DSC 热流数据发现在低含量下,改性石墨烯可作为有效的交联剂减缓结晶过程,含量增加后石墨烯会提供更多的成核点同时扰乱链取向。类似的理论曾在 Kim^[36]的研究中出现:氧化石墨烯石墨烯表面含大量羟基,机械混合时会和异氰酸酯基发生反应,因此石墨烯可以充当交联剂的作用。

3.3 原位聚合法

原位聚合法是在实验层面上最常用的制备石墨烯/聚氨酯复合材料的方法,这种方法一般从液态环境引入单体并聚合,以此可以扩大石墨烯片层间距。根据聚氨酯的合成过程分为一步法和两步法,异氰酸酯基团反应活性较高,因此实际生产中以两步法为主,即先将二元醇与异氰酸酯生成 PU 预聚体,再加入多元醇进行交联反应。

3.3.1 一步法 Cai 等^[37]设计了一种线性聚氨酯大分子,以 MDI 为单体,PCL 为二元醇,用一次性投料法在氰酸酯端基上引入氧化石墨烯封端,并利用 SEM 对材料断面的石墨烯分散进行表征,结果发现石墨烯片径在 50nm 以下,证明 PU 基体中的石墨烯达到了纳米级分散。

Scognamillo 等^[38]用一步法将 IPDI 和 HDI 作为反应单体与邻苯二酚反应,采用 1,4-丁二醇作为扩链剂,加入石墨烯片在超声环境下进行原位反应,生成 TPU/Graphene 复合材料。通过对产物粘弹性流变测试后发现,在一定的测试频率范围内,复合材料的储能模量 G' 随石墨烯填料量增加而减小,这种现象可以解释为石墨烯片层的润滑效应;用 DSC 对产物的热性能进行分析后发现,在升温过程中并未观察到有放热峰存在,因此断定聚合反应完全,同时复合材料的玻璃化温度和流变特性受聚氨酯体系和填料用量变化而变化,石墨烯在 HDI-BD 体系中可充当润滑剂,而在 IPDI-BD 中充当补强剂。

3.3.2 两步法 通过添加不同量硬段单体与扩链剂,Pokharel 等^[39]利用两步法制备了不同链段长度的 PU/GNP 复合材料,并利用 DSC、DMA 和 FE-SEM 考察了材料的性能。从 DSC 图谱分析,在 ~200℃ 区域观察到一个放热峰,并且峰强随石墨烯添加量增大而增大,原位反应过程中 GO 的加入使得纯 PU 在加热过程中发生二次结晶,这归因于氨基甲酸酯上的氨基与 GO 上的环氧基发生反应导致二次结晶发生。在降温至 130℃ 时,长硬段 PU 较短硬段 PU 的结晶放热峰更弱,这是由于硬段越长分子链运动越剧烈,冷却结晶温度越低。从应力应变曲线来看,经 GO 改性的 PU 较纯 PU 均有不同程度提高,证明 GO 片层可以起到转移载荷的目的。而不同链段长度的 PU 复合材料,应变硬化是改善拉伸强度和断裂伸长率的主要原因,而 GO 片层沿软段与应变方向的取向可以改善 PU 的应变硬化,从而改善材料的力学性能。

为了使聚氨酯分子结构发生交联,在保证加工性的基础上,必须使用两步法对聚氨酯进行端基控制然后采用多元醇进行交联反应。Zhang 等^[40]先将 GO 与生物油基多元醇进行共混,制备出复合交联剂,然后在 DBTDL 存在下与 IPDI 进行预聚反应,最后加入交联剂进行交联并浇铸成型,制备出热固性聚氨酯/石墨烯复合材料。拉伸试验表明,GO 对复合材料的断裂伸长率和韧性有很大提高。作者认为,GO 对热固性聚氨酯与传统热塑性聚氨酯的力学增强增韧机理不同,由于实验原料中未加入二元醇作为软段,而是用蓖麻油与 GO 共同作为交联,所以 GO 可作为次要软段存在于基体中。

3.3.3 其它方法 除以上提及的几种方法之外,一些特殊的方法也用来制备 GO/PU 复合材料。例如 Chen 等^[41]利用球磨法制备了 TPU/GNs 复合材料,首先将 PEMG(软段)、GNs、BDO(扩链剂)与乙醇加入研磨罐,在乙醇介质中研磨 1~24h,将混合物烘干后加入 TDI 作为硬段,搅拌 3min,最后将产物浇铸成型(见图 6),并对产物进行电性能与形貌分析。结果表明,当 GNs 添加量达到 2%(wt)时,复合材料达到导电阈值,在研磨 6h 后,石墨烯在醇中被剥离开并分布在 PU 相中。

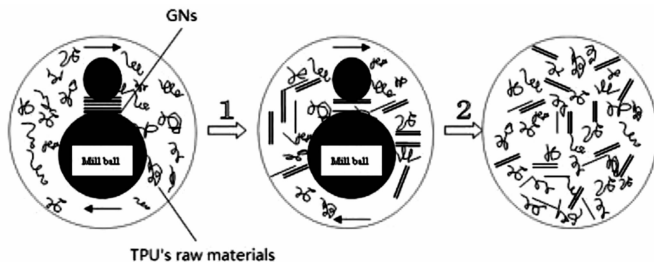


图 6 球磨法原位合成热塑性聚氨酯/石墨烯纳米片层工艺示意图

TPU/GNs: 热弹性聚氨酯/石墨烯纳米片层; BM: 球磨^[41]

Figure 6 Schematic illustration of the process for in situ synthesis TPU/GNs composite by BM

TPU/GNs: thermoplastic polyurethane/graphene nanoplatelets; BM: ball milling^[41]

由于石墨烯与聚氨酯的热膨胀系数不同,许多科学家也在高温下用热压法使两者简单链接结合,得到的聚氨酯/石墨烯薄纸可获得良好的电化学性能,有望在下一代电极材料中出现^[42]。

4 性能与分析

4.1 力学性能

4.1.1 拉伸性能 石墨烯用作填料可以对基体的力学性能产生巨大影响,这是因为石墨烯的高比面积与高表面活性。

Chen 等^[43]将氧化石墨烯用茚甲醇改性后与 PU 进行溶液共混,结合 TEM 结果分析,热处理过程打破了石墨烯的长程有序,使石墨烯表面呈现皱褶,而这种现象引起的原因可能是石墨烯与茚衍生物之间的 π - π 键相互作用形成了非共价键连接的 PU 低聚体分子链,在石墨烯/聚氨酯之间建立了氢键与隐形长度。拉伸数据表明,隐性长度的释放有利于改善填充 PU 的弹性和强度,伸长率可以达到 900%。

Landa 等^[44]利用 DSC 和 DMA 分别研究了熔融法 Graphene/PUR 复合材料的结晶度,结合两种实验分析数据发现,填充 PUR 的结晶度急速上升,随着填料用量增加,结晶放热时间变短,结晶进程加速,根据 AFM 相图分析,Graphene/PUR 的结晶尺寸小于纯 PUR。

Khan 等^[45]分别在 DMF 和 THF 中利用旋涂法对 PU/GO 进行湿法共混,GO 的质量分数从 0% 到 90% 不等。GO 的质量分数大于 50% (wt) 时,材料的拉伸模量呈指数递增,在应变量为 3% 时杨氏模量为 1 GPa,而两种溶剂对复合材料的性能影响差别很小。DSC 数据显示随 GO 含量升高,PU 软段结晶含量下降。

填料补强纳米材料的杨氏模量值常常用 Halpin-Tsai 模型^[46,47]来计算,其中,石墨烯在聚氨酯中随机取向(E_r)或定向取向(E_u)时复合材料的杨氏模量分别用公式(1)与公式(2)来表示,

$$E_r = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1 + \eta_L \xi V_g}{1 - \eta_L V_g} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2\eta_T V_g}{1 - \eta_T V_g} \right] \quad (1)$$

$$E_u = E_m \frac{1 + \eta_L \xi V_g}{1 - \eta_L V_g} \quad (2)$$

$$\eta_L = \frac{E_g/E_m - 1}{E_g/E_m + \xi} \quad (3)$$

$$\eta_T = \frac{E_g/E_m - 1}{E_g/E_m + 2} \quad (4)$$

$$\xi = \frac{2l}{3d} \quad (5)$$

式中: E_r 为随机分布 GO 复合材料的 M_{200} (应变 200% 时的拉伸模量); E_u 为 GO 取向与样品表面平行排列的复合材料的 M_{200} ; E_g 为 GO 的 M_{200} ; E_m 为 PU 的 M_{200} ; l 为 GO 片层的平均长度; d 为 GO 片层的平均

厚度; V_g 为 GO 在复合材料内的体积分数^[46]。

Yousefi 等^[48] 利用改进 Hummer 法制备出大片径氧化石墨烯,将超过 5%(wt)GO 与聚氨酯乳液进行共混,最后在 80℃ 下与水合肼进行共还原反应,制备了 PU/rGO 复合材料。通过对实验结果进行 Halpin-Tsai 模型计算后发现,实验结果恰好介于随机取向与定向取向之间,因此证明,石墨烯的取向分布状态对复合材料的拉伸模量有很大影响。rGO 用量低于 1%(wt)时,测试数据与 HP 模型中的随机分布曲线接近,证明 PU 与 rGO 之间存在强烈的界面相互作用;rGO 用量约 2%(wt)时,rGO 的自取向与模型相差较大。模型进一步确定了在高含量下 rGO 片层的自排列现象。

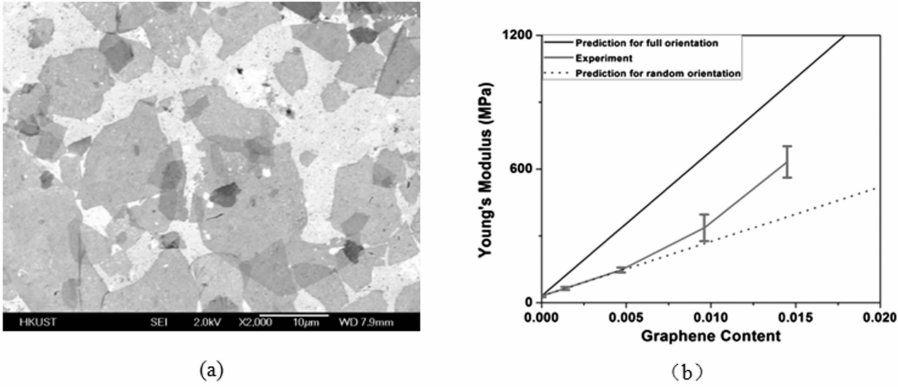


图 7 (a)石墨烯片的 SEM 图像;(b)PU/rGO 复合材料的杨氏模量关于石墨烯体积分率的曲线图。

实验数据线上下分别代表基于 Halpin-Tsai 模型的完全定向取向与随机取向的理论曲线^[48]

Figure 7 (a)SEM image of graphene sheets;(b)Young's modulus of PU/rGO composites plotted against volume fraction of graphene. Two lines above and below the experimental data represent the predictions based on the Halpin-Tsai model for composites containing ellipsoids with random and perfect orientations, respectively^[48]

4.1.2 压缩性能 针对多孔状材料,常将其看做闭孔泡沫材料,利用公式(6)–(7)对材料的压缩模量进行 Gibson-Ashby 理论模型分析^[49,50],

$$\sigma_n = \sigma_m \left(\frac{200}{\rho} \right)^2 \left[\frac{1 + \sqrt{200/\rho_s}}{1 + \sqrt{\rho/\rho_s}} \right]^2 \tag{6}$$

$$E_n = E_m \frac{\Phi^2 \left(\frac{200}{\rho_s} \right)^2 + (1 - \Phi) \left(\frac{200}{\rho_s} \right)}{\Phi^2 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^2 + (1 - \Phi) \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)} \tag{7}$$

式中, σ_n 和 E_n 分别是理论压缩强度和压缩模量, σ_m 和 E_m 分别是实测压缩强度和压缩模量; ρ 是材料的密度/(kg·m⁻³); Φ 是复合材料中的聚合物体积分数^[46]。

Yan 等^[51] 在多元醇分散液中对 GO 进行醇化改性,水合肼原位还原后再加入异氰酸酯进行固化得到 GNS-RPUF 发泡材料。在对复合材料进行压缩实验后发现,用量在 0.3%(wt)时,GNS-RPUF 的压缩强度和压缩模量比空白 RPUF 分别提高了 32%和 36%。通过建立 Halpin-Tsai 与 Gibson-Ashby 两种模型,压缩模量的实验数据与理论数据基本吻合。

4.2 导热性能

石墨烯是现今已发现热导率最高的物质,达到 4840~5300W/mK^[52]。将石墨烯作为一种填料加入聚氨酯,可以有效改善聚氨酯的导热性能。聚氨酯的热传导是通过晶格振动来实现,而填料-填料、填料-基体之间的界面不相容现象会阻挡声子传递,大大影响材料的导热性能^[53]。通常情况下,经改性后的石墨烯需要与基体发生偶联以此来改善基材导热网络组成。

Ma 等^[54] 先将 GO 用 KH550 进行硅烷化改性,然后水合肼还原,再用 TDI、PCL 作为聚氨酯单体生

成聚氨酯溶液,最后加入含量从 0.05~0.2%(wt)不同量改性 GO 分散液(AFG)制备了石墨烯/聚氨酯涂料。利用 TG 和热导率分析仪对涂料的热性能进行分析,发现 AFG/PU 的热稳定温度为 307℃,高于纯 PU 的 274.2℃,材料的热导率从纯 PU 的 0.2492 分别上升到 0.2810、0.2947、0.3491W/mK,证明石墨烯提供了一个低阻声子传播通道。

Debye 公式(8)常用来计算材料的热导率,而热导率常用热流法或平板法测试并根据公式(9)^[55]计算:

$$\lambda = \frac{C_p v l}{3} \quad (8)$$

$$k = \alpha C_p \rho \quad (9)$$

式中, λ 是声子导热系数, k 是材料导热系数, C_p 是每单元体积的热容, v 是平均声子速度, l 是声子平均自由行程, α 是热扩散系数, ρ 是材料密度^[55]。

平行模型^[56]常用来对复合材料热导率进行估算,在平行模型中,每一种混合相对材料的整体导热率单独发挥作用,影响与体积分数成正比,如公式(10)所示,

$$k_c = k_p \Phi_p + k_m \Phi_m \quad (10)$$

式中, k_c 是复合材料的热导率, k_p 是填料的热导率, k_m 是聚氨酯基体的热导率, Φ_p 与 Φ_m 是填料与基体的体积分数。

这套理论模型基于良好的填料分散情况建立,因此针对填料分散性不好的情况有一定局限性。

4.3 导电性能

对于高分子而言,导电网络的构成并不是由导电的填料-填料之间形成,而是由高分子-填料之间的导电隧道来进行电流传导。填料含量低时,填料仅仅作单独的导电单元而不是导电网络存在,因此导电性能改善很小;直到填料量增加到足以突破聚合物的隧道阻力,复合材料的导电性能会获得极大提高,此时的填料量称为导电阈值^[57,58]。通过在聚氨酯基体中加入石墨烯,可以达到改善材料导电性能的作用,并且由于石墨烯的比表面积大,只需要极少添加量就可达到增强材料导电性的目的。

Lee 等^[59]先制备出热还原石墨烯(FGO),在原位法合成水性聚氨酯涂料阶段加入石墨烯,成功制备出 FGO/WPU。0.5mm 厚度涂膜的直流电导性由微型电流计来测定,实验结果显示,添加 3%(wt)的石墨烯后材料的电导率提高了 5 个数量级,而导电值域的添加量在 2%(wt),此时 WPU 的内部可以形成均匀的导电网络。

实验后为了求出材料的导电阈值,填料电导率随填料量增加的关系可以根据有效电导率公式建模^[13],

$$\sigma_c = \sigma_t [(\phi - \phi_c)^t] \quad (11)$$

式中, ϕ 是填料体积分数, ϕ_c 是导电值域, σ_t 是填料电导率, σ_c 是复合材料电导率, t 是标度指数。

Stankovich 等^[28]利用溶液共混还原法制备了 graphene/PS 复合材料,用四探针法对其导电性能进行了测试,对测试结果进行线性拟合后发现,复合材料的导电值域在石墨烯含量为 0.1%(vol)。添加量为 1%(vol)和 2.5%(vol)时,电导率分别达到了 $\sim 0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $\sim 1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

4.4 气体阻隔性

作为一种二维材料,石墨烯的厚度仅为 0.3nm 左右,相对较大的片层面积有利于石墨烯在分子基体中延长气体透过路径(见图 9),由此成为了理想的气体阻隔材料^[60]。

Xiang 等^[61]通过改性 Hummer 法制备了低性能缺陷的石墨烯片层,经十六烷基分散剂改性石墨烯后经溶液浇铸法制备了 HD-GNR/TPU 复合材料,针对材料的透气性,采用了动态真空压降法进行测试。结果显示,随低缺陷石墨烯添加量的增加, N_2 通过气室的总时间从空白样的 100s,到添加量 0.1%(wt)的 500s 增加到 0.2%(wt)的 1000s,当用量超过 0.5%(wt)时,材料在较短时间几乎是完全不透气

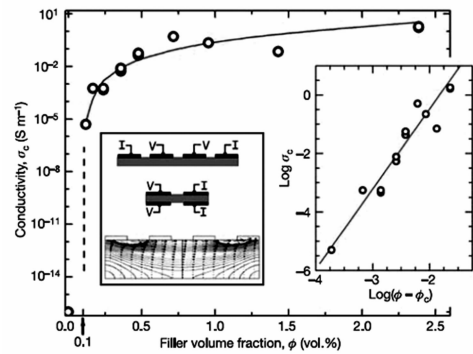


图 8 聚苯乙烯-石墨烯电导率随填料体积分率变化的函数

主图是复合材料电导率(σ_c)关于填料体积分率(Φ)的拟合曲线。右插图是 $\log\sigma_c$ 关于 $\log(\Phi-\Phi_c)$ 的点图， Φ_c 是复合材料的导电值域。左插图内：上、中两幅图分别代表四探针设置的两种模式，平面模式和横断面模式；下图是在箭头方向外场下试样电流密度(轮廓线)的计算分布图，样品厚度是电极宽度与电极间距离的两倍以上^[28]。

Figure 8 Electrical conductivity of the polystyrene-graphene composites as a function of filler volume fraction.

Main figure, composite conductivity, σ_c , plotted against filler volume fraction, Φ . Right inset, $\log\sigma_c$ plotted against $\log(\Phi-\Phi_c)$, where Φ_c is the percolation threshold. Left inset: top and middle diagrams show the four-probe setup for in-plane and transverse measurements, respectively; bottom diagram, one of the computed distributions of the current density (contour lines) with local directions and magnitude (shown by arrows) in a specimen for the following conditions—the sample thickness is twice the electrode width and the gap between them^[28].



图 9 纳米片层改性聚合物薄膜后的气体透过路径^[60]

Figure 9 Permeation path imposed by nanoplatelet modification of polymer films^[60]

的,因为压力变化未被检测到(见图 10)。由此作者推断,高纵横比石墨烯会在高分子的气体阻隔性能发挥重大作用。

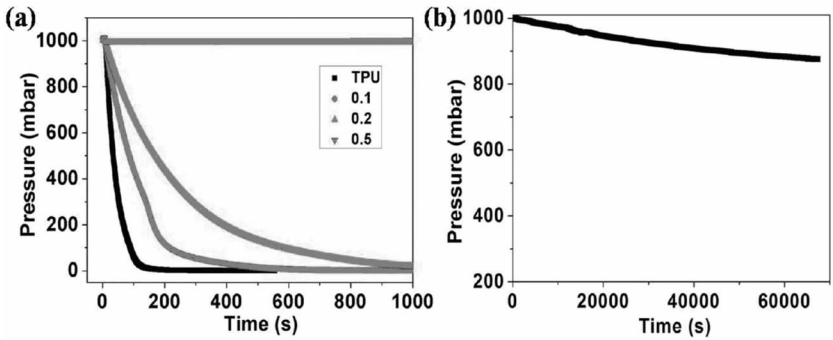


图 10 (a) TPU 与 TPU/HD-GNRs 薄膜随时间压力下降曲线 (b) 在更长的时间周期内 TPU/0.5%(wt) HD-GNRs 复合薄膜的压力下降曲线^[61]

Figure 10 (a) Pressure drop of TPU and TPU/HD-GNRs films with respect to time. (b) Pressure drop of TPU/0.5%(wt) HD-GNRs composite film over a longer time period^[61]

对于弹性体材料, Nielsen 模型^[62]可以用来建立透气性对比的模型,

$$\frac{P}{P_o} = \frac{1 - \Phi}{1 + (r/d)(\Phi/3)} \quad (10)$$

式中, P 是理论气体渗透率, P_o 是原始样气体渗透率, r/d 是填料纵横比, Φ 是填料体积积分率^[62]。

Guo 等^[63]用滴涂法在聚乙烯薄膜表面沉积了一层石墨烯膜, 以此来考察复合材料的透气性, 并通过 Nielsen 模型进行结果分析与估计。结果显示, 20nm 厚的石墨烯使聚乙烯基体的水蒸气透过率降低了 90%, 而片层石墨烯的理想阻隔效果要好于 Nielsen 模型的理论数据。

4.5 介电性能

Chen 等^[64]利用原子转移自由基聚合反应在 GO 表面聚合 PMMA, 然后将其与 PU 进行共混并还原后浇铸成型, 制备了 MG-PU 复合材料。利用阻抗分析仪对材料的介电性能进行了测试(见图 11), 结果表明, 随着频率增大, 所有复合材料的介电常数增加, 介电损耗也增加。从变化趋势来看, 复合材料的介电常数随着石墨烯用量的增加而增大。据此推断石墨烯/聚氨酯材料可作为一种新型的电子机械应用方面的材料。

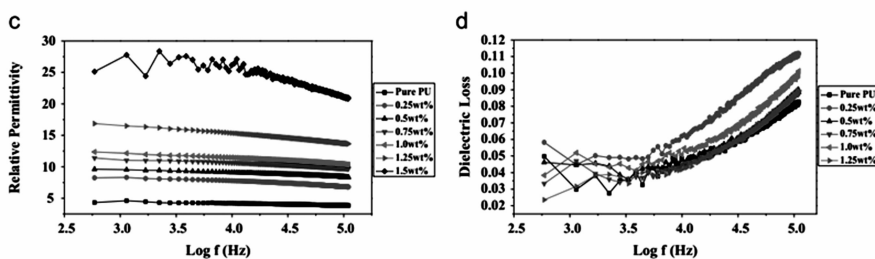


图 11 MG-PU 复合材料的介电常数与介电损耗^[64]

Figure 11 Dielectric constant (c) and dielectric loss (d) of MG-PU composites^[64]

Wu 等^[65]先制备了芳环聚酰胺改性超支化石墨烯(GS-HBA), 然后在 DMF 溶液中将 TPU 与改性石墨烯进行共混, 最后除去溶剂, 用热压法制备了 GS-HBA/TPU 复合材料, 并对材料的介电性能进行了测试。通过添加导电填料形成微电容器网络, 相邻导电填料之间起到电极作用。实验发现, 在低频率下 GS-HBA 的介电性能获得改善, 经改性的石墨烯分散性得到改善, 避免团聚的同时可在材料内形成更多的微型电容器, 因此介电性能得到了改善。

4.6 形状记忆

形状记忆高分子(Shape memory polymer, SMP)是一种受外界刺激(例如热、电、光、磁场或湿度)可以恢复其本来形状的高分子材料, 根据 Hu 等^[66, 67]的定义(见图 12), SMP 包括:

- (1) 提供稳定结构并使其恢复原本形状 of 交联点或者交联网络;
- (2) 可使其短时间保持形状可形变分子链。

聚氨酯是由硬段和软段组成的嵌段共聚物, 根据适当的分子设计, 聚氨酯可以获得形状记忆的功能, 引入石墨烯可以使聚氨酯成为具有良好导电、导热性能的多功能形状记忆材料。

Yoo 等^[68]将 GO 和 rGO 分别与 PU 基体进行共混, 并以静电纺丝的方式进行制备。为了测试材料的形状记忆效应, 材料在 50℃ 被拉伸至 100% 伸长率后冷却至 0℃ 并保持 5min, 再重新加热到 50℃, 在试样无支撑状态下考察试样的伸长率恢复值。测试发现石墨烯的加入改善了 PU 的形状记忆性能, 因为石墨烯的高热导率促进了热流的扩散, 使形状恢复时间缩短。随着 rGO 添加量增大, 形状记忆功能也随之增加, 这归因于低缺陷石墨烯 C—C 单键的结构重整使材料的热导率增加。

4.7 自修复

Kim 等^[69]先将 0~1% (wt) GO 与异氰酸苯脂搅拌制得异氰酸苯脂改性石墨烯填料, 然后利用 MDI 和 PTMG 制备了—OH 端 PU, 接着将填料与 PU 进行溶液共混, 最后浇铸成型得到 PU/MG 复合材料。

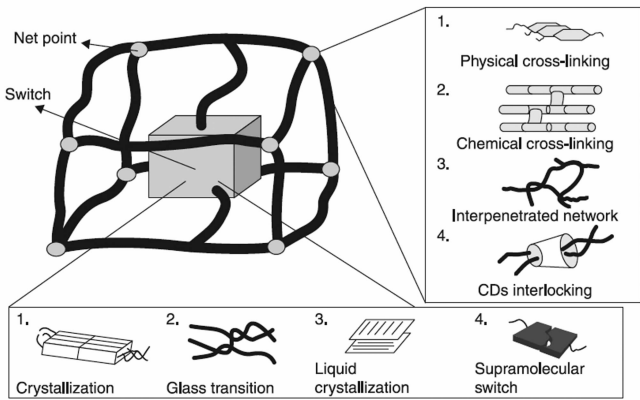


图 12 形状记忆高分子的分子链组成机理^[66]
Figure 12 Molecular mechanism of shape memory polymers^[66]

对材料进行近红外吸收测试后发现,石墨烯含量为 0.5%(wt)时,PU 的近红外吸收增强了 10 倍。在自修复性能方面,首先将材料挠曲 50%~60%或用刀片切断,然后在近红外光下照射 2h 以保证材料的完全修复。结果发现,添加石墨烯的 PU 材料较纯 PU 在自修复方面均获得很大提高(见图 13),其中,含 0.75%(wt)石墨烯的 PU 的弹性应力甚至超过了未经破坏处理的样品。这类技术为功能高分子扩大应用提供了新的契机。

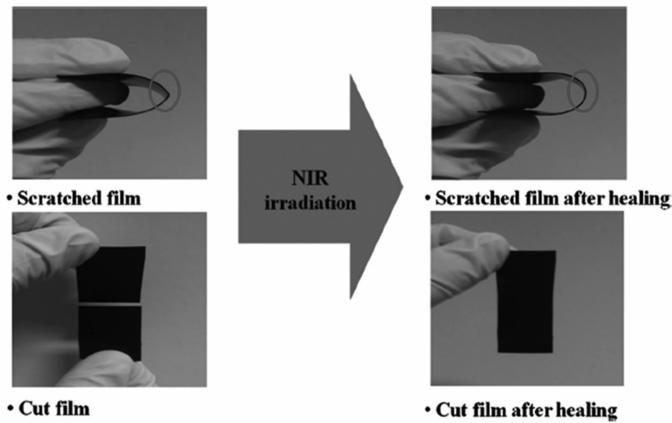


图 13 对 PU/MG 纳米复合材料薄膜进行近红外激发修复对比照片^[69]
Figure 13 Photographs showing NIR induced healing of PU/MG nanocomposite films^[69]

Huang 等^[70]用机械共混法将少层石墨烯(FGO)与 TPU 进行溶液共混,浇铸成膜后,在样品上割出一个 5mm 的裂口,通过红外、电、电磁三条路线分别对样品进行激发修复(见图 14)。数据显示在不同的石墨烯添加量前提下,修复效率最高可达 99%,相比之下,纯 TPU 的修复效率几乎为 0。石墨烯的添加可使材料的红外吸收效率大大提高,这是由于石墨烯可作为纳米吸热与热量转移单元将能量传递至受损处使 TPU 分子链重新缠结达到修复目的。而从光修复时间来分析,光修复时间并未随 FGO 的用量增加而减少,FGO 用量在 5%(wt)时修复时间达到最低,这可能是由于红外吸收能力的相互影响,石墨烯阻止了基体分子链运动。

4.8 电磁屏蔽效应

Hsiao 等^[71]将 GO 用双十八烷基溴化铵进行表面改性,然后将 GO 加入 WPU 水溶液中共混,并加入水合肼还原制备了 rGO/WPU 复合材料。最后将聚环氧乙烷(PEO)作为模板高分子与 WPU 共同进

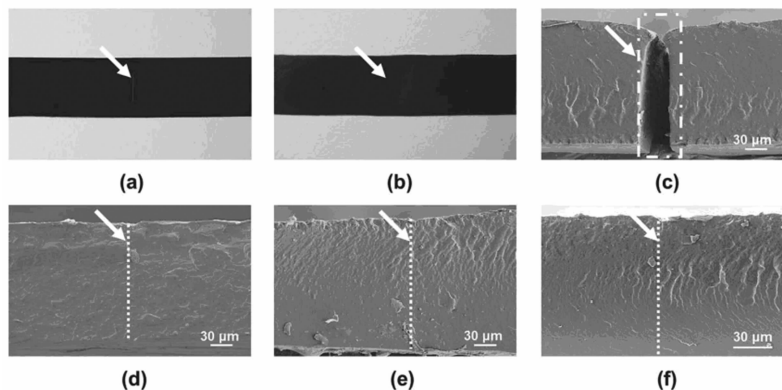


图 14 6%(wt)FG 添加量 PU 样品自修复前后的光学和扫描电镜图像。

a-b)红外光刺激修复(a)前(b)后样品断面的光学图像。c-f)断裂试样的横断面 SEM 图像,

(c)修复前,(d)红外光修复后,(e)电场修复后,(f)电磁场修复后^[70]。

Figure 14 Optical and SEM images of the fractured sample with 6%(wt) FG loading before and after healing.

a,b) The optical images of the fractured sample before a) and after b) IR light healing. c-f) The cross-sectional SEM images of the fractured samples before c) and after IR light d), electricity e), electromagnetic wave f) healing, respectively^[70].

行静电纺丝,并对材料进行了表面形貌,电导率,电磁屏蔽等方面的测试。实验结果发现,经过 10 个周期的层层重叠,石墨烯已经完全包覆在 WPU 纤维的表面,rGO/WPU 展现了良好的电磁屏蔽性能。其中电磁屏蔽有效值达到了 34dB,这对厚度 1mm 的薄膜来说是很高的提升。

为了提高石墨烯/聚氨酯电磁屏蔽性能,Hsiao 等^[72]利用 2-氨基丙烯酸甲酯盐酸盐单体(AEMA)在 PGN 表面进行自由基聚合,而后将不同含量 AEMA-GNs 与 WPU 进行湿法共混,最后浇铸成型。电磁屏蔽实验后发现,材料的电磁屏蔽有效值最高可达 38dB。此项研究为质轻导电的电磁屏蔽材料结构设计提供了一种全新的思路。

4.9 发泡材料吸油性能

对于聚氨酯发泡材料,石墨烯的引入一般通过简单蘸涂法来实现。Liu 等^[73]利用浸渍法将聚氨酯泡沫(PUF)用乙醇超声清洗后浸入 GO 悬浮液中(2mg/ml),另用原位还原法制备 rGPU,即将 GO/PU 材料继续浸入水合肼中 80℃ 反应 1h 得到。接触角结果显示,rGPU 复合泡沫的水接触角为 127°,而油滴在泡沫表面不会形成接触角,在 1s 内就会被泡沫内孔吸收。利用不同种类的油性及水性试剂对 rGPU 进行测试后发现,rGPU 在氯仿中的吸油值最大可达到 160g·g⁻¹。实验发现,经过 50 次反复吸油使用,rGPU 的质量未发生变化,并且吸油性能没有变差。石墨烯有望作为一种低成本的吸油改性剂在处理石油泄漏与油水分离中发挥作用。

5 结语

作为一种新型填料,石墨烯可以赋予聚氨酯:(1)良好的拉伸与压缩性能;(2)优异的导电导热以及介电性能;(3)大大提高气体阻隔性能;(4)提高自修复、形状记忆、电磁屏蔽等智能效应。通过改善化学合成方法、分子链设计等方式可以使石墨烯充分发挥高比表面积及功能化特点。

但石墨烯/聚氨酯复合材料的应用仍受到诸多限制,例如:(1)石墨烯原料的纵横比及表面活性难以控制,复合材料的导电性影响较大;(2)简单共混时的分散性问题难以解决,低添加量时的制品性能均一性不佳;(3)石墨烯材料的成本偏高,难以将传统低廉填料取代。

作者认为,石墨烯在聚氨酯中的应用存在以下一些机遇与挑战:

(1)产业化方面对于石墨烯与聚氨酯的加工方法普遍以共混为主,需要对石墨烯与聚氨酯共混时的

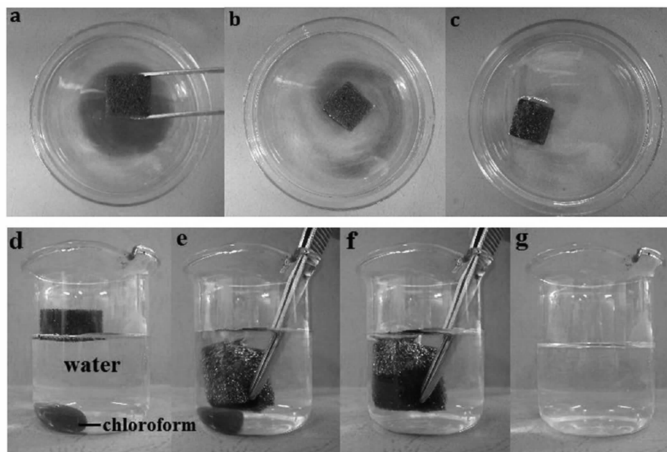


图 15 (a-c)rGPU 泡沫在水相中可选择性地吸附柴油;(d-g)rGPU 泡沫在水相中可选择性地吸附氯仿^[73]

Figure 15 (a-c) Selective absorption of diesel oil on water by the rGPU sponge and (d-g) selective absorption of chloroform in water by the rGPU sponge^[73]

相结构与界面效应进行理论研究,保证两者的相容性;

(2)应考虑从原料着手,加大对异氰酸酯与石墨烯的原位改性研究,从原料层面形成连贯的产业链,缩短石墨烯从生产到应用的中间环节;

(3)在应用方面,从功能性聚氨酯的使用着手,拓展石墨烯在合成时的表面基团的设计,降低成本的同时优化与下游聚氨酯产品的技术对接。

参考文献:

- [1] Wu J, Huang G, Li H, et al. *Polymer*, 2013, 54(7): 1930~1937.
- [2] Li Y, Pan D, Chen S, et al. *Mater Desig*, 2013, 47: 850~856.
- [3] Yadav S K, Cho J W. *Appl Surf S*, 2013, 266: 360~367.
- [4] Yu B, Wang X, Xing W, et al. *Ind Eng Res*, 2012, 51(45): 14629~14636.
- [5] Jung Y C, Kim J H, Hayashi T, et al. *Macro Rapid*, 2012, 33(8): 628~634.
- [6] Wongtimnoi K, Guiffard B, Bogner-Van De Moortele A, et al. *Comp Sci T*, 2011, 71(6): 885~892.
- [7] Hodlur R M, Rabinal M K. *Comp Sci T*, 2014, 90: 160~165.
- [8] Ding J N, Fan Y, Zhao C X, et al. *J Comp Ma*, 2011, 46(6): 747~752.
- [9] Scognamiglio S, Gioffredi E, Piccinini M, et al. *Polymer*, 2012, 53(19): 4019~4024.
- [10] Appel A K, Thomann R, Mülhaupt R. *Polymer*, 2012, 53(22): 4931~4939.
- [11] 王小军, 陈小庆, 王茜红. *现代涂料与涂装*, 2008, 11(10): 17~20.
- [12] Wang X, You H, Liu F, et al. *Chem Vapor*, 2009, 15(1/3): 53~56.
- [13] Rollings E, Gweon G H, Zhou S Y, et al. *J Phys Ch S*, 2006, 67(9): 2172~2177.
- [14] Kim C D, Min B K, Jung W S. *Carbon*, 2009, 47(6): 1610~1612.
- [15] Li N, Wang Z, Zhao K, et al. *Carbon*, 2010, 48(1): 255~259.
- [16] Karmakar S, Kulkarni N V, Nawale A B, et al. *J Phys D*, 2009, 42(11): 115201.
- [17] Zhang W, Cui J, Tao C, et al. *Angew Chem*, 2009, 121(32): 5978~5982.
- [18] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, 2004, 306(5696): 666~669.
- [19] Brodie B C. *Phi T Roy*, 1859: 249~259.
- [20] Staudenmaier L. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1898, 31(2): 1481~1487.
- [21] Hummers Jr W S, Offeman R E. *J Am Chem S*, 1958, 80(6): 1339~1339.
- [22] Hsiao S T, Ma C C M, Tien H W, et al. *Carbon*, 2013, 60: 57~66.
- [23] Choi S H, Kim D H, Raghu A V, et al. *J Macr S*, 2012, 51(1): 197~207.
- [24] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. *Appl Phys L*, 2000, 76(20): 2868~2870.

- [25] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. *Adv Funct M*, 2009, 19(14): 2297~2302.
- [26] 唐征海, 郭宝春, 张立群, 等. *高分子学报*, 2014, 7: 865~877.
- [27] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S B T, et al. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342~3347.
- [28] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. *Nature*, 2006, 442(7100): 282~286.
- [29] Appel A K, Thomann R, Mülhaupt R. *Macro Rapid*, 2013, 34(15): 1249~1255.
- [30] Wang X, Xing W, Song L, et al. *Surf Coat*, 2012, 206(23): 4778~4784.
- [31] Li B, Liu X, Zhang X, et al. *J Appl Poly*, 2015, 132(16): 41821~41828.
- [32] Fang M, Wang K, Lu H, et al. *J Mat Chem*, 2010, 20(10): 1982~1992.
- [33] Kim H, Miura Y, Macosko C W. *Chem Mater*, 2010, 22(11): 3441~3450.
- [34] Yousefi N, Gudarzi M M, Zheng Q, et al. *J Mat Chem*, 2012, 22(25): 12709~12717.
- [35] Park J H, Kim B K. *Smart Mat S*, 2014, 23(2): 25~38.
- [36] Kim H, Miura Y, Macosko C W. *Chem Mater*, 2010, 22(11): 3441~3450.
- [37] Cai D, Jin J, Yusoh K, et al. *Comp Sci T*, 2012, 72(6): 702~707.
- [38] Scognamiglio S, Gioffredi E, Piccinini M, et al. *Polymer*, 2012, 53(19): 4019~4024.
- [39] Pokharel P, Choi S. *Compos P A*, 2015, 69: 168~177.
- [40] Zhang J, Zhang C, Madbouly S A. *J Appl Poly*, 2015, 132(13): 41715.
- [41] Chen D, Chen G. *J Reinf Pl*, 2013, 32(5): 300~307.
- [42] Tai Z, Yan X, Xue Q. *J Power Sou*, 2012, 213: 350~357.
- [43] Chen Z, Lu H. *J Mat Chem*, 2012, 22(25): 12479~12490.
- [44] Landa M, Canales J, Fernández M, et al. *Polym Test*, 2014, 35: 101~108.
- [45] Khan U, May P, O'Neill A, et al. *Carbon*, 2010, 48(14): 4035~4041.
- [46] Affdl J C, Kardos J L. *Polym Eng S*, 1976, 16(5): 344~352.
- [47] Bai X, Wan C, Zhang Y, et al. *Carbon*, 2011, 49(5): 1608~1613.
- [48] Yousefi N, Gudarzi M M, Zheng Q, et al. *Compos P A*, 2013, 49: 42~50.
- [49] Gibson L J, Ashby M F, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999: 209~214.
- [50] Gibson L J, Ashby M F. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematic Phys Sci*, 1982, 382(1782): 43~59.
- [51] Yan D, Xu L, Chen C, et al. *Polym Int*, 2012, 61(7): 1107~1114.
- [52] Seol J H, Jo I, Moore A L, et al. *Science*, 2010, 328(5975): 213~216.
- [53] Pollack G L. *Rev M Phys*, 1969, 41(1): 48.
- [54] Ma W, Wu L, Zhang D, et al. *Colloid P S*, 2013, 291(12): 2765~2773.
- [55] Rides M, Morikawa J, Halldahl L, et al. *Polym Test* 2009, 28: 480~489.
- [56] Progelhof R C, Throne J L, Ruetsch R R. *Polym Eng S*, 1976, 16(9): 615~625.
- [57] 黄毅, 陈永胜. *中国科学 B 辑化学*, 2009, 39(9): 887~896.
- [58] 孙大立, 彭盛霖, 欧阳俊, 等. *物理化学学报*, 2011, 5: 18.
- [59] Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, et al. *Macro Ch P*, 2009, 210(15): 1247~1254.
- [60] Paul D R, Robeson L M. *P. Polymer*, 2008, 49(15): 3187~3204.
- [61] Xiang C, Cox P J, Kukovec A, et al. *ACS nano*, 2013, 7(11): 10380~10386.
- [62] Nielsen, L. E. *J Macromol Sci A*, 1967, 1: 929~942.
- [63] Guo F, Silverberg G, Bowers S, et al. *Env Sci Tec*, 2012, 46(14): 7717~7724.
- [64] Chen T, Qiu J, Zhu K, et al. *Mater Lett*, 2014, 128: 19~22.
- [65] Wu C, Huang X, Wang G, et al. *J Mat Chem*, 2012, 22(14): 7010~7019.
- [66] Hu J, Ding X, Tao X, et al. *J DHU-Engl*, 2002, 19(3): 89~93.
- [67] Hu J, Chen S. *J Mat Chem*, 2010, 20(17): 3346~3355.
- [68] Yoo H J, Mahapatra S S, Cho J W. *J Phys Chem C*, 2014, 118(19): 10408~10415.
- [69] Kim J T, Kim B K, Kim E Y, et al. *Eur Polym J*, 2013, 49(12): 3889~3896.
- [70] Huang L, Yi N, Wu Y, et al. *Advan Mater*, 2013, 25(15): 2224~2228.
- [71] Hsiao S T, Ma C C M, Liao W H, et al. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(13): 10667~10678.
- [72] Hsiao S T, Ma C C M, Tien H W, et al. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, 7(4): 2817~2826.
- [73] Liu Y, Ma J, Wu T, et al. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(20): 10018~10026.

Advances Research on Graphene/Polyurethane Composites

YIN Chang-le, WEN Shao-guo*, WANG Ji-hu, DU Zhong-yan, ZHANG Lu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: As a novel two-dimensional laminar carbon nano material, graphene has excellent mechanical strength, high electron mobility, coefficient of thermal conductivity and unique chemical structure. Graphene can impart polyurethane (PU) with better mechanical, electrical, thermal and electromagnetic shielding properties as a filler, which make it a hotspot in composite material research field in recent years. In this paper, the research progress of modified graphene and incorporating graphene into polyurethane material was reviewed. The preparation method and performance of PU composites were classified and the common model establishing method on tensile, compression, thermal conductivity was analyzed. Furthermore, the challenge and opportunity of bulk production for graphene/polyurethane composites were prospected.

Key words: Graphene; Polyurethane; Preparation method; Performance investigation; Model establishing