

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.005

水性聚氨酯 / 石墨烯柔性导电复合材料制备及性能

郑玲¹, 邓鑫^{1,2}, 焦晓岚¹, 周依莎¹

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 中南林业科技大学材料表面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘要: 针对石墨烯在与聚合物基体复合中出现的难以均匀分散、易出现团聚的问题, 通过采用不同的分散剂对石墨烯进行非共价键功能化改性, 选取最佳分散剂, 以制备稳定的石墨烯分散液。通过溶液共混法和流延浇铸法将石墨烯均匀分散在水性聚氨酯 (WPU) 基体中, 制备了 WPU/ 石墨烯柔性导电复合材料。溶剂分散效果及吸光度测试结果显示, 聚乙烯醇 (PVAL) 水溶液对石墨烯的分散能力强, 制备的石墨烯分散液较为稳定, 且 PVAL 水溶液的最佳质量分数是 15%, 其吸光度达到 2.943; 导电性能测试结果表明, 石墨烯含量为 WPU 质量的 2% 时, WPU/ 石墨烯柔性导电复合材料综合性能较好, 其电导率为 2.6×10^{-7} S/m, 并在此基础上, 考察发现 WPU : PVAL 水溶液质量比为 80 : 20 时, 复合材料的拉伸强度较未加分散剂的增加了 116%, 电导率为 4.5×10^{-5} S/m, 较未加分散剂的增加了 5 个等级; 扫描电子显微镜结果表明, 加入 PVAL 水溶液后, 石墨烯能均匀地分散在 WPU 基体中, 表明 PVAL 水溶液对石墨烯具有良好的分散作用。

关键词: 水性聚氨酯; 石墨烯; 溶液共混; 分散; 电导率

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0027-06

Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane/Graphene Flexible Conductive Composites

Zheng Ling¹, Deng Xin^{1,2}, Jiao Xiaolan¹, Zhou Yisha¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface & Interface Science and Technology, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract : In order to solve the problem that graphene is difficult to disperse uniformly and easy to agglomerate in the composite with polymer matrix, different dispersants were selected to modify the graphene by non-covalent bond functionalization, and the best dispersant was selected to prepare stable graphene dispersion. Graphene was uniformly dispersed in waterborne polyurethane (WPU) matrix by solution blending and casting method to prepare WPU/graphene flexible conductive composites. The solvent dispersion effect and absorbance test results show that the polyvinyl alcohol (PVAL) aqueous solution has strong dispersion ability for graphene, and the prepared graphene dispersion is relatively stable. The optimum solution concentration of PVAL aqueous solution is 15 wt%, and the absorbance reaches 2.943. The results of conductivity study show that when the graphene content is 2% of WPU mass, the comprehensive performance of WPU/graphene flexible conductive composite is better, and its conductivity is 2.6×10^{-7} S/m. On this basis, it is found that when the mass ratio of WPU : PVAL aqueous solution is 80 : 20, the tensile strength of the composite is 116 % higher than that of the blank film without dispersant, and the conductivity is 4.5×10^{-5} S/m, which is five grades higher than that of the blank film without dispersant. Scanning electron microscopy results show that graphene can be uniformly dispersed in the WPU matrix after adding PVAL aqueous solution, which indicates the PVAL aqueous solution has a good dispersion effect for graphene.

Keywords : waterborne polyurethane ; graphene ; solution blending ; dispersion ; electrical conductivity

近十年来, 柔性电子材料的发展和应用极大地便利了人们的生活。随着智能可穿戴设备的普及, 人工电子皮肤^[1-2]、柔性传感器^[3]、软致动器^[4]等逐渐成为下一代电子材料^[5]。对于柔性电子材料来说,

基金项目: 湖南省自然科学基金 - 省市联合基金项目 (2019JJ60075), 材料表面科学与技术湖南省重点实验室开放课题

通信作者: 邓鑫, 博士, 副教授, 研究方向是高分子复合材料成型与加工

收稿日期: 2022-03-04

引用格式: 郑玲, 邓鑫, 焦晓岚, 等. 水性聚氨酯 / 石墨烯柔性导电复合材料制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):27-32.

Zheng Ling, Deng Xin, Jiao Xiaolan, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane/graphene flexible conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):27-32.

优良的导电性、良好的强度、高的拉伸能力和合适的生物相容性是其基本特性^[6]。

水性聚氨酯(WPU)以水为分散介质,其具有柔韧性好、附着力强、污染性低、耐磨性好、无毒且健康环保等优点^[7],可应用于橡胶、涂料、纺织物等众多领域^[8-9]。但由于WPU缺乏稳定的交联键,导致其耐溶剂性差、电性能和热学性能不佳等,使其应用领域受到限制。因此,需要通过多种方法^[10]来改善WPU的性能。一种常见的方法是添加交联剂制备紫外线固化的WPU^[11-12];另一种方法是通过向WPU中引入碳纳米管、粘土或石墨烯等无机填料来形成有机和无机杂化物^[13]。

石墨烯是一种二维纳米材料,具有超高的强度,同时具有化学机械稳定性好、热导率高等优异的物理化学性能。它可以作为一种理想增强体与其它材料复合,有效提升材料的电学、力学等综合性能。当石墨烯用于改性WPU时,由此制备的涂层材料将表现出高物理性能和功能,如耐磨性和耐刮擦性、抗静电性、导电性和导热性、阻燃性和电磁屏蔽性,从而提高织物涂层和皮革的质量^[14]。由于石墨烯具有这些优异的性能,故将石墨烯与其它材料进行复合从而改善材料的性能成为科研工作者研究的热点^[15]。但是由于石墨烯片层的 $\pi-\pi$ 堆积相互作用和较强的范德华力作用^[16],使石墨烯在与树脂基体复合中难以均匀分散,进而出现团聚的情况。

因此,笔者通过选取不同的分散剂对石墨烯进行非共价键功能化改性,确定最佳分散剂,以制备稳定的石墨烯分散液,采用溶液共混法和流延浇铸法将石墨烯均匀分散在WPU基体中,制备了石墨烯改性WPU柔性导电复合材料,利用扫描电子显微镜(SEM)、数字高阻计和万能试验机对复合材料的微观结构、导电性能和力学性能进行表征和研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

WPU: 1926,工业级,深圳市吉田化工有限公司;

石墨烯: 工业级,深圳市宏达昌进化科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯,西陇科学股份有限公司;

聚乙烯醇(PVAL): 化学纯,上海影佳实业发展有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP): K值为30,国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇: 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

去离子水: 实验室自制。

1.2 主要仪器与设备

紫外-可见分光光度计: N4S型,上海仪电分析仪器有限公司;

万能试验机: EM2.501型,深圳特斯麦特仪器设备有限公司;

数字高阻计: PC68型,上海第六电表厂;

SEM: MAIA 3 XMH型,泰思肯(中国)有限公司。

1.3 实验方法

(1) 石墨烯的分散。

将0.004 g的石墨烯分别加入到20 mL的去离子水、无水乙醇、DMF及PVAL水溶液、PVP水溶液(两种水溶液中)中,配置成浓度为0.2 mg/mL的石墨烯溶液,超声分散并搅拌1 h。随后,静置观察石墨烯在各分散剂中的分散情况。为进一步评价不同浓度下分散剂对石墨烯分散液稳定性的影响,分别选用上述后四种分散剂配置浓度为0.4,0.6,0.8 mg/mL的石墨烯溶液,超声分散并搅拌1 h,静置观察石墨烯的分散情况,并在10 000 r/min离心后取上层清液测其吸光度,确定最佳分散剂为PVAL水溶液。配置质量分数5%,10%,15%,20%,25%的PVAL水溶液,确定最佳PVAL用量,并将其用于柔性导电复合材料的制备。

(2) 柔性导电复合材料的制备。

将不同含量的石墨烯(石墨烯含量为WPU质量的百分数,分别为0%,0.5%,1%,2%,3%)与WPU进行混合(未加分散剂),在室温条件下磁力搅拌4 h,测试电性能、力学性能,来确定最佳石墨烯含量为2%;将WPU与PVAL按照质量比100:0,90:10,80:20,70:30,60:40进行混合,以确定最佳的PVAL水溶液用量。在PVAL水溶液中加入2%的石墨烯,超声搅拌分散1 h得到石墨烯分散液;然后按照所需比例将WPU加入到石墨烯分散液中,在室温条件下磁力搅拌4 h;最后将所制备的产物倒入聚四氟乙烯板中,使其自然流延,在室温静置12 h后放入50℃烘箱中固化10 h,得到柔性导电复合材料。

1.4 性能测试与表征

吸光度测试: 采用紫外-可见分光光度法^[17]测量吸光度。

拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 测试,拉伸速率 100 mm/min。

SEM分析:利用SEM观察试样拉伸断面的形态。

电性能测试:将试样加工成直径为 50 mm 的圆盘形状,在测量电极圆面范围内测量试样厚度,准确至 0.01 mm,至少测量三个不同点,取算术平均值。由式 (1) 计算体积电阻率 (ρ_v)。

$$\rho_v = R_v \times A_e / t \quad (1)$$

式中: R_v ——高阻计上的读数值, Ω ;

A_e ——电极的面积, cm^2 ;

t ——材料试样的厚度, cm 。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯在不同分散剂中的分散情况

为了提高石墨烯在基体中的分散性,选取去离子水、无水乙醇、DMF 及 PVAL 和 PVP 水溶液为分散剂,配置浓度为 0.2 mg/mL 石墨烯分散液,观察分散情况,结果如图 1 所示,出现沉降的时间及分散情况文字描述见表 1。

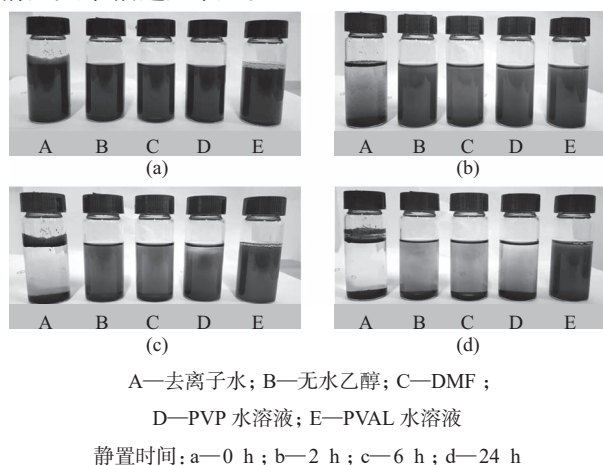


图 1 在不同静置时间下石墨烯在不同分散剂中的分散情况

表 1 石墨烯在不同分散剂中出现沉降的时间及分散情况文字描述

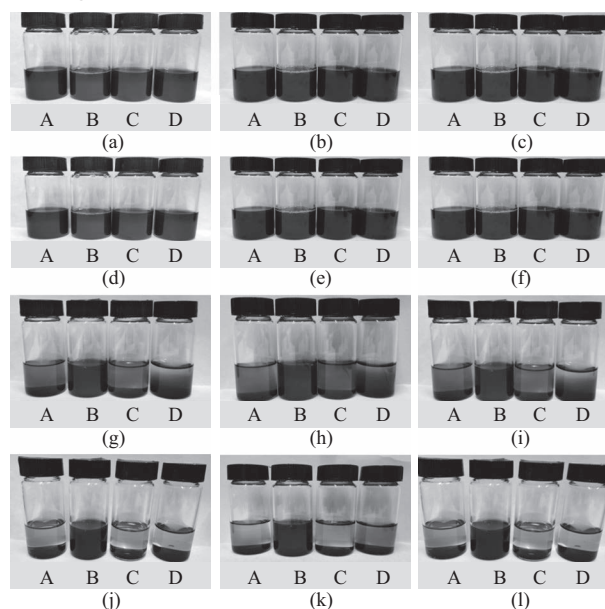
分散剂	t^1/h	静置 24 h 状态
去离子水	2	分层,沉降最多,上层液颜色浅,分散性差
无水乙醇	6	分层,沉降多,上层液颜色较浅,分散性较差
DMF	6	分层,沉降较多,上层液颜色较深,分散较好
PVP 水溶液	12	分层,少量沉降,上层液颜色较深,分散较好
PVAL 水溶液	16	未分层,极少沉降,上层液颜色较深,分散稳定

注: 1) t 为出现沉降的时间。

从图 1 可以看到, PVAL 水溶液具有良好的分散稳定性,上层悬浮液颜色为较深的黑色,分散液稳定。从表 1 可以看到,用无水乙醇、去离子水、DMF 处理的石墨烯悬浮液在 6 h 内显示了不同程度的沉淀和分层。由于去离子水在极短时间内就出现大量沉降,对石墨烯的分散能力较弱,因此排除去离子水作为分散剂备选项。经 PVP 水溶液处理的石墨烯

悬浮稳定时间可达 12 h,静置 24 h 后有少量沉淀,上层颜色较深,分散性较好。用 PVAL 水溶液处理的石墨烯悬浮液,可稳定存放 16 h,静置 24 h 后未明显分层,产生极少量沉降。这是因为分散剂的加入,使石墨烯的表面张力大幅度降低,增加了石墨烯表面的亲水性,使得石墨烯分散液能较稳定地存在,分散性增强。

为了更好地确定最佳分散剂,选择无水乙醇、DMF 及 PVP 和 PVAL 水溶液配置浓度为 0.4, 0.6, 0.8 mg/mL 的石墨烯溶液,超声搅拌并分散 1 h,观察不同浓度下石墨烯在不同分散剂中的分散情况,并在 10 000 r/min 离心后取上层清液测其吸光度,以此来评价不同分散剂对石墨烯稳定性能的影响。图 2 是不同浓度下石墨烯在不同分散剂中的分散情况。从图 2 可以对比出无水乙醇、DMF 及 PVP 和 PVAL 水溶液对石墨烯的分散能力,发现 PVAL 水溶液对石墨烯的分散能力强,在其作用下制备的石墨烯分散液静置 24 h 后未发现明显的分层现象,最为稳定。图 3 是不同浓度及不同分散剂下石墨烯分散液离心后上层清液的吸光度,吸光度越大,说明颗粒分散程度越高,悬浮液稳定性越好^[18]。从图 3 可以看到,相比于其它几种分散剂,在浓度为 0.4, 0.6, 0.8 mg/mL 时 PVAL 水溶液对应的吸光度最大。因



A—无水乙醇; B—PVAL 水溶液; C—DMF; D—PVP 水溶液
静置时间 0 h: a—0.4 mg/mL; b—0.6 mg/mL; c—0.8 mg/mL
静置时间 2 h: d—0.4 mg/mL; e—0.6 mg/mL; f—0.8 mg/mL
静置时间 6 h: g—0.4 mg/mL; h—0.6 mg/mL; i—0.8 mg/mL
静置时间 24 h: j—0.4 mg/mL; k—0.6 mg/mL; l—0.8 mg/mL

图 2 不同浓度下石墨烯在不同分散剂中的分散情况

此综上所述,选用 PVAL 水溶液作为石墨烯的分散剂。PVAL 是一种具有良好生物相容性和可降解性的环境友好型高分子材料,在复合材料领域应用广泛^[19],同时因为其特殊的多羟基结构和双亲性,一方面可以很好地吸附在石墨烯表面,另一方面因为其丰富的羟基结构使石墨烯具有很好的亲水性,从而对石墨烯能够产生良好的分散作用^[20]。

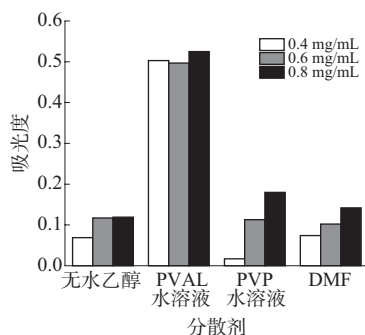


图3 不同浓度及不同分散剂下石墨烯分散液离心后上层清液的吸光度

2.2 PVAL 用量对石墨烯分散性的影响

要获得高浓度的石墨烯分散液,就需要确定 PVAL 水溶液中 PVAL 的最佳用量,进一步考察了质量分数分别为 5%,10%,15%,20%,25% 的 PVAL 水溶液分散石墨烯的能力(石墨烯分散液浓度均为 3 mg/mL),从而确定 PVAL 水溶液中 PVAL 的最佳用量,并将其用于柔性导电复合材料的制备。通过离心分离取上层清液测其吸光度,上层液吸光度值越大,说明石墨烯在 PVAL 水溶液中的分散性越好。图 4 是不同 PVAL 质量分数的石墨烯分散液离心后上层清液的吸光度。由图 4 可知,石墨烯分散液的吸光度随着 PVAL 用量的增加而显著变大,当 PVAL 水溶液的质量分数为 15% 时,分散石墨烯的效果较好,并且分散石墨烯的效果随着 PVAL 用量的提高,上升趋势并不明显。考虑到 PVAL 的加入对柔性导电复合材料的电性能会产生影响,为了达到较好的石墨烯分散效果,选择质量分数为 15% 的 PVAL 水溶液,此时,离心分离后石墨烯分散液的吸

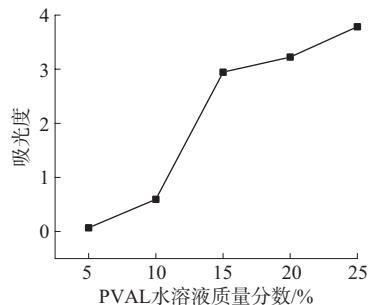


图4 不同 PVAL 质量分数的石墨烯分散液离心后上层清液的吸光度

光度达到 2.943,在此情况下,可以获得稳定的石墨烯分散液。

2.3 WPU/ 石墨烯柔性导电复合材料性能分析

通过溶液共混法和流延浇铸法制备了由石墨烯填充的 WPU 复合材料,并对复合材料的导电性能及力学性能进行了相关研究。表 2 是不同石墨烯含量的 WPU/ 石墨烯柔性导电复合材料的导电性能。由表 2 可见,随着石墨烯含量的增加,复合材料导电性能有一定程度的提高。当石墨烯含量为 0.5% 时,复合材料不具有导电性,分散在 WPU 基体中的导电填料石墨烯粒子间距较大,导电网络尚未搭建,此时电导率较低,其值为 1.5×10^{-10} S/m;当石墨烯含量增加到 2% 时,复合材料的导电性能最佳,其电导率为 2.6×10^{-7} S/m。这是因为在分子基体中加入适量的导电填料,会在 WPU 基体中搭建导电网络,导电粒子产生电子跃迁,使得基体绝缘材料转变为导电材料。图 5 是 WPU/ 石墨烯柔性导电复合材料的拉伸强度。由图 5 发现,适量的石墨烯可以显著提高 WPU 的拉伸强度,但当石墨烯含量增加到 3% 时,其拉伸强度呈下降趋势,可能是因为过多的石墨烯在基体中出现团聚的情况,石墨烯与基体 WPU 之间的界面结合作用降低,导致复合材料的力学性能不理想。当石墨烯含量为 2% 时,复合材料拉伸强度达到最大值。综合表 2 和图 5 确定石墨烯最佳含量为 2%。

表2 不同石墨烯含量的 WPU/ 石墨烯复合材料导电性能

石墨烯含量 /%	体积电阻率 /($\Omega \cdot m$)	电导率 /($S \cdot m^{-1}$)
0	2.41×10^9	4.1×10^{-10}
0.5	6.51×10^9	1.5×10^{-10}
1	5.63×10^6	1.7×10^{-7}
2	3.78×10^6	2.6×10^{-7}
3	6.74×10^6	1.4×10^{-7}

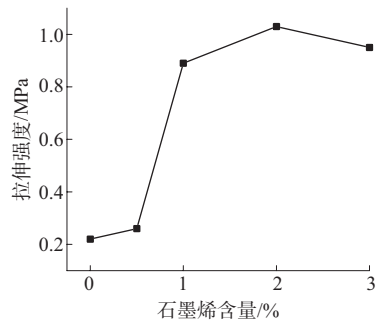


图5 不同石墨烯含量的 WPU/ 石墨烯复合材料的拉伸强度

因此,以石墨烯含量 2% 为定量,来确定最佳 PVAL 水溶液用量,探讨分散剂用量对 WPU 柔性导电复合材料的影响。表 3 是不同用量的 PVAL 水溶液对 WPU/ 石墨烯复合材料导电性能的影响。从

表3可以看到,随着PVAL水溶液用量的增大,复合材料的体积电阻率呈先减小后增大的趋势,电阻率减小是因为适量的PVAL水溶液对石墨烯具有稳定性,PVAL特殊的多羟基结构和双亲性使得石墨烯能均匀分散在基体中,能够充分发挥石墨烯优异的电学性能;但随着PVAL水溶液用量的增加,不导电组分含量也随之升高,出现电阻率增大的情况,同时由于PVAL水溶液用量增大使得WPU/石墨烯复合材料固含量降低,黏度降低,在固化过程中,石墨烯在WPU中重新团聚,分散不均匀。当WPU:PVAL水溶液质量比为80:20时,其导电性能最好,电导率达到 $4.5 \times 10^{-5} \text{ S/m}$,说明适量的PVAL对整个体系有着更好的分散能力,使得石墨烯保持原有的优异电学性能,石墨烯均匀分散在WPU中,搭建了网络结构以形成导电通路,从而能使复合材料导电性能增强。图6是含不同用量PVAL水溶液的WPU/石墨烯复合材料拉伸强度。从图6可以看到,WPU/石墨烯柔性导电复合材料的拉伸强度随着PVAL水溶液用量的增大呈先升高后降低的趋势,当WPU:PVAL水溶液质量比为80:20时,其复合材料的拉伸强度较没加分散剂的空白膜(WPU:PVAL水溶液质量比为100:0)试样增加了116%,分析原因是石墨烯具有较大片层架构,其跨越在WPU分子之间并通过非共价键作用产生交联,提高了复合材料的拉伸强度。综合分析可以得出石墨烯含量为2%,WPU:PVAL水溶液质量比为80:20时,WPU/石墨烯柔性导电复合材料综合性能最好,其拉伸强度较空白膜增加了116%,电导率为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ S/m}$,较空白膜增加了5个等级。

表3 含不同用量PVAL水溶液的WPU/石墨烯复合材料的导电性能

WPU:PVAL水溶液质量比	体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{m})$	电导率/ $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
100:0	1.93×10^9	5.2×10^{-10}
90:10	1.45×10^6	6.9×10^{-7}
80:20	5.63×10^4	4.5×10^{-5}
70:30	6.02×10^5	1.7×10^{-6}
60:40	6.31×10^6	1.6×10^{-7}

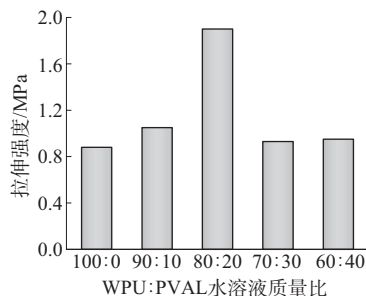
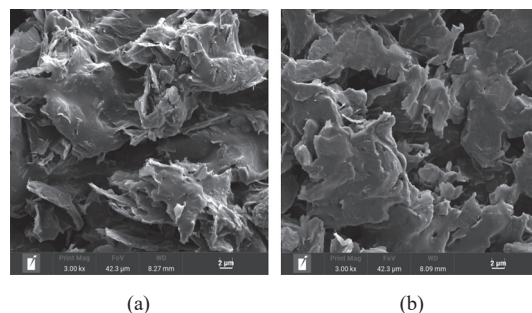


图6 含不同用量PVA水溶液的WPU/石墨烯复合材料的拉伸强度

2.4 SEM 微观分析

为了更好地证明石墨烯含量为2%,WPU:PVAL水溶液质量比为80:20时,WPU/石墨烯柔性导电复合材料综合性能较好,对其和空白膜进行了SEM分析。图7为WPU/石墨烯柔性导电复合材料的SEM照片。通过图7a与图7b的对比,可以发现加入PVAL水溶液分散剂后,石墨烯均匀地分散在WPU基体中,并且石墨烯片层排列更加规整有序,没有观察到团聚现象,这可能是因为PVAL水溶液分散剂有其特殊的多羟基结构和双亲性,既可以很好地吸附在石墨烯表面,又因其丰富的羟基结构使石墨烯具有很好的亲水性,从而对石墨烯能够产生良好的分散作用。



WPU:PVAL水溶液质量比:a—100:0;b—80:20

图7 WPU/石墨烯柔性导电复合材料的SEM照片

3 结论

以WPU为基体,石墨烯为导电填料,通过选取不同的分散剂对石墨烯进行非共价键功能化改性,确定最佳分散剂,从而制备稳定的石墨烯分散液,通过溶液共混法和流延浇铸法将石墨烯均匀分散在WPU基体中,制备了WPU/石墨烯柔性导电复合材料,通过相关测试与表征得到以下结论。

(1) 分散剂分散效果显示,PVAL水溶液对石墨烯的分散能力强,制备的石墨烯分散液最稳定,且PVAL水溶液的最佳质量分数是15%,PVAL水溶液作为分散相明显提高了石墨烯和WPU的相容性;

(2) 导电性能研究发现,石墨烯含量为2%时,WPU/石墨烯柔性导电复合材料综合性能较好,其电导率为 $2.6 \times 10^{-7} \text{ S/m}$,并在此基础上加入分散剂PVAL,考察发现WPU:PVAL水溶液质量比为80:20时,复合材料的电导率为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ S/m}$,较空白膜增加了5个等级;

(3) 拉伸强度测试结果显示,当石墨烯含量为2%,WPU:PVAL水溶液质量比为80:20时,复合材料拉伸强度较空白膜相比增加了116%;

(4) SEM 分析显示,与空白膜相比,加入 PVAL 水溶液分散剂后,石墨烯能均匀地分散在 WPU 基体中,表明 PVAL 水溶液对石墨烯能够产生良好的分散作用;

(5) 综合分析可以得出,石墨烯含量为 2%, WPU:PVAL 水溶液质量比为 80:20 时, WPU/ 石墨烯柔性导电复合材料综合性能最好。

参考文献

- [1] Jeon O, Shin J Y, Marks R, et al. Highly elastic and tough interpenetrating polymer network-structured hybrid hydrogels for cyclic mechanical loading-enhanced tissue engineering[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(19):8 425–8 432.
- [2] Liu Z S, Calvert P. Multilayer hydrogels as muscle-like actuators[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(4):288–291.
- [3] Shin S H, Lee W, Kim S M, et al. Ion-conductive self-healing hydrogels based on an interpenetrating polymer network for a multimodal sensor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371:452–460.
- [4] Lee B P, Konst S. Novel hydrogel actuator inspired by reversible mussel adhesive protein chemistry[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(21):3 415–3 419.
- [5] Lee J, Lee P, Lee H B, et al. Room-temperature nanosoldering of a very long metal nanowire network by conducting-polymer-assisted joining for a flexible touch-panel application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(34):4 171–4 176.
- [6] Wang M X, Chen Y M, Gao Y, et al. Rapid self-recoverable hydrogels with high toughness and excellent conductivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(31):26 610–26 617.
- [7] Lei W Q, Fang C Q, Zhou X, et al. Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(11):1 424–1 432.
- [8] Zhou X, Li Y, Fang C Q, et al. Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink:a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(7):708–722.
- [9] Li J J, Zheng W, Zeng W B, et al. Structure, properties and application of a novel low-glossed waterborne polyurethane[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307:255–262.
- [10] 叶青萱. 石墨烯改性聚氨酯国内文献综述 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2017, 15(3):1–14.
Ye Qingxuan. Domestic literature review of graphene modified polyurethane[J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2017, 15(3):1–14.
- [11] Asif A, Hu L H, Shi W F. Synthesis, rheological, and thermal properties of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions for UV curable coatings[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(9):1 041–1 049.
- [12] 罗晓民,刘蕊,张鹏,等. 可聚合纳米 SiO₂ 改性光固化水性聚氨酯胶膜性能研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46(2):2 109–2 114.
Luo Xiaomin, Liu Rui, Zhang Peng, et al. Study on polymerizable nano-SiO₂ modifying UV-curing waterborne polyurethane film performance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(2):2 109–2 114.
- [13] Yousefi N, Sun X Y, Lin X Y, et al. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31):5 480–5 487.
- [14] 郑春森,赵海平,姚伯龙,等. 功能石墨烯改性水性聚氨酯及其性能 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12):2 643–2 652.
Zheng Chunsen, Zhao Haiping, Yao Bolong, et al. Preparation and properties of functionalized graphene modified waterborne polyurethane[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12):2 643–2 652.
- [15] Sun Z, He Y Z, Fan H J, et al. The preparation and properties of graphene/polyurethane composites for leather finishing[J]. *Leather Science and Engineering*, 2016, 26:10–15.
- [16] 冯见艳. 基于石墨烯 / 水性聚氨酯功能化合皮革涂层的构建及性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.
Feng Jianyan. The construction and performance of graphene/waterborne polyurethane functionalized synthetic leather coatings[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2018.
- [17] 周名成,俞汝勤. 紫外与可见分光光度分析法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
Zhou Mingcheng, Yu Ruqin. Ultraviolet and visible spectrophotometry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1986.
- [18] 张瑾. 石墨烯在水溶液及基体中的分散研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2013.
Zhang Jin. Research on dispersion of graphene in aqueous solution and concrete[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2013.
- [19] 陈琳. 丝素蛋白基及聚乙烯醇基复合材料的制备与表征 [D]. 洛阳: 河南科技大学, 2020.
Chen Lin. Preparation and characterization of silk fibroin-based and polyvinyl alcohol-based composites[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2020.
- [20] Wang Y X, Song Y F, Wang Y, et al. Graphene/silk fibroin based carbon nanocomposites for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(2):773–781.