

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.026

聚合物/石墨烯复合材料研究进展^{*}

刘伟伟^{1,2}

(1. 潍坊科技学院山东半岛蓝色经济工程研究院, 山东潍坊 262700; 2. 凯里学院化学与材料工程学院, 贵州凯里 556011)

摘要: 综述了近年来聚合物/石墨烯复合材料在制备、表征建模、结构性应用和功能性应用等方面的研究进展, 重点介绍了其中一些具有优异性能的研究体系及今后在研究中需要解决的关键问题。

关键词: 石墨烯; 聚合物; 复合材料; 结构材料; 功能材料

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0133-04

Research Progress of Polymer/Graphene Composites

Liu Weiwei^{1,2}

(1. Shandong Peninsula Blue Economy Academy of Engineering, Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China;
2. School of Chemical and Materials Engineering, Kaili University, Kaili 556011, China)

Abstract: A review was provided on recent advances in preparation, characterization, modeling, applications as structural materials and functional materials about polymer/graphene composites, and the current studying system particularly with excellent performance and the key challenges in the development of polymer/graphene composites were focused on.

Keywords: graphene; polymer; composite; structural material; functional material

聚合物复合材料是以聚合物为基体通过加入增强性粒子状材料或纤维材料而成的一种复合材料, 多通过在聚乙烯、聚丙烯及尼龙等树脂中加入滑石、碳酸钙、炭黑、碳纤维等增强材料来提高复合材料的刚性、强度、耐磨性或导电性等。纳米复合材料则要求复合材料中至少有一相物质的尺寸在纳米量级, 借助纳米材料的表面效应和量子尺寸效应等, 纳米复合材料通常会表现出相对普通复合材料更优越的性能。

以石墨烯为代表的一大类二维片层材料以其独特的结构和性能成为了世界范围的研究焦点之一, 利用二维片材优良的特性, 通过与其它聚合物材料的结合可以赋予复合材料新的优异的性能^[1]。其中聚合物/石墨烯复合材料的研究是该领域中很重要的一个组成部分, 在制备过程中通过将石墨烯的独特性能从微观单片转化到宏观块体, 可以创造出一种新型的复合材料, 其能够将纳米材料在力学、热、光、电等方面的优异性能与传统聚合物材料的优势相结合^[2-3]。目前, 基于聚合物/石墨烯的复合材料已经形成了部分商业化产品, 包括网球拍、自行车、滑雪板等高端体育用品^[4], 且产品数量仍在不断增加, 其它类型的规模应用也在持续研究中。笔者概述了近年来聚合物/石墨烯复合材料在制备、表征建模、结构性应用和功能性应用等方面的研究进展, 重点介绍了其中一些具有优异性能的研究体系及今后在研究中需要解决的关键问题。

1 聚合物/石墨烯复合材料的制备

在电子器件领域的特定应用中通常只需要非常少量的石墨烯即可, 但是在复合材料中石墨烯的用量要相对大很多, 所以大量使用石墨烯等二维片材时的成本是一个需要着重考虑的因素, 另外与用于电子器件领域的石墨烯等二维片材相比, 用于复合材料中的石墨烯的性能要求相对较低。虽然目前的研究已经表明即使添加非常少量的石墨烯(百分之几的体积分数或者更低)就可以显著改善复合材料的力学和电学性能^[1], 然而与其它成熟的碳质材料, 例如炭黑、碳纤维和石墨粉相比, 石墨烯的完全开发还需要在成本和产量方面进一步提高竞争力, 因为即使在聚合物中加入百分之几的石墨烯, 最终成本也会显著增加, 而成本的增加将阻碍其规模化的工业应用, 特别是很难将石墨烯等应用于经济性更高、附加价值较低的大批量产品。所以目前以石墨烯等二维片材为添加剂的复合材料主要应用于高附加值产品, 如高端体育用品、航空航天和生物医学设备等^[4]。在复合材料中使用石墨烯等二维片材时, 必须正确平衡成本和质量两个方面, 因为在实验室制备的高质量石墨烯(比如通过化学气相沉积或液相剥离等方法^[5-6])和工业级规模生产的石墨烯(通常使用机械-化学剥离或热-化学剥离工艺^[7-8])之间还存

^{*} 国家自然科学基金项目(51562017, 11462007)

联系人: 刘伟伟, 博士, 主要从事纳米层片材料的研究

收稿日期: 2016-11-08

在着明显的区别。

另外,聚合物/石墨烯复合材料的加工技术还需要与普遍采用的工业技术相兼容,特别是需要实现方便地将石墨烯等二维片材有效加入到聚合物中形成复合材料。目前石墨烯等二维片材在溶剂或者聚合物中的分散需要借助有机溶剂或者表面活性剂等^[9-11],但无论采用何种助剂用于石墨烯等二维片材的剥离和分散,最终产品中都会有不同程度的吸附残留,这些残留的助剂分子对石墨烯等二维片材与聚合物基体的相互作用可能会产生不利影响,从而弱化石墨烯的改性效果。理想的工艺是使用已经在聚合物领域规模并成熟应用的高分子分散助剂等^[12-13],目前的研究表明高分子分散助剂在多种二维片材(如石墨烯、氮化硼、二硫化钨、硫化钼、硒化物和碲化物等)中具有良好的剥离和分散效果^[14-15],所以对聚合物/石墨烯复合材料领域来讲高分子分散助剂是更合适的选择。

2 聚合物/石墨烯复合材料的表征和建模

大多数含有石墨烯的复合材料具有复杂的结构,其中大量的石墨烯与周围的基体材料相互作用,所以对其表征和建模是改善产品性能和指导生产应用的重要基础^[16-17]。

对聚合物/石墨烯复合材料的成分分析可以使用X射线光电子能谱和热重分析。对石墨烯等质量的表征,拉曼光谱是最有力的手段,可以检测包括缺陷、与周围分子的相互作用方式等特性。此外,拉曼光谱还可用于测量嵌入复合材料中石墨烯片的机械应力^[18-19]。C. Androulidakis等^[18]使用拉曼光谱测量了复合材料中石墨烯的应力应变,将剥离的单层石墨烯片嵌入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/环氧树脂光致抗蚀剂(SU8)体系中并施加轴向压缩,通过监测负载下多种尺寸石墨烯片的2D峰偏移给出了石墨烯发生破坏的临界应变。此外,石墨烯的取向分布与复合材料的力学性能也有密切关系,Li Zheling等^[20]研究了使用偏振拉曼光谱法定量测量纳米复合材料中片材取向的技术,并用该种方式成功量化了块体材料中石墨烯的取向分布。

聚合物/石墨烯复合材料的微观结构表征建模较为困难,因为从液相剥离获得的石墨烯通常具有宽分布的形状和尺寸。A. Liscio等^[17]为此开发了一种结合不同显微镜技术[如原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)]所得形貌的图像来快速自动化处理数据的程序,由于AFM和SEM的分辨率远超纳米片的平均尺寸,因而可以直接在纳米尺度上对单片进行分析。通过逐个测量剥离制备的数千片氧化石墨烯(GO)纳米片的形状和尺寸,来监测GO的形态随超声处理时间的演化。通过对大量从毫米到纳米尺寸GO纳米片的统计得到了多尺度上的定量分布,也为纳米片的两个破坏机制(心部破坏和边缘侵蚀)的相互作用给出了直接的

依据。

3 聚合物/石墨烯复合材料的结构性应用

大多数石墨烯复合材料的研究集中在聚合物基复合材料上,包括热固性聚合物、热塑性聚合物和橡胶等,其中低填量的石墨烯多用于提高基体材料的导电性和热稳定性等,高填量的石墨烯多用于结构增强^[21]。目前多数研究中采用的制备工艺,例如压延成型^[22]、双螺杆挤出^[23]、注射成型^[24]等,都适于扩展、放大后进行工业级应用。此外,一步法原位聚合技术的发展也为石墨烯在复合材料加工过程中的稳定性提供了新的思路,F. Beckert等^[8]在边缘羧化的石墨烯上负载高活性的铁系乙烯聚合催化剂,然后以此为基础通过原位聚合制备了聚乙烯/石墨烯纳米复合材料。Wang Jialiang等^[25]通过原位自由基聚合制备PMMA/官能化石墨烯纳米复合材料,观察到复合材料的力学性能得到显著改进;在当石墨烯质量分数为0.5%时,与纯PMMA相比,纳米复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度分别增加了151%和115%。

N. E. Miri等^[26]以不同质量比(2:1,1:1和1:2)的纤维素纳米晶体(CNC)和GO纳米片(GON)组成复合纳米填料,然后制备了聚乙烯醇(PVA)基纳米复合材料,发现与纯PVA相比,含5%复合纳米填料(CNC与GON质量比为1:2)的PVA基纳米复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度和韧性分别提高了320%、124%和159%,断裂伸长率基本上保持不变。此外,玻璃化转变温度以及纳米复合材料的吸湿性也得到改善。其认为复合材料性能的改善是由于协同效应的作用,与单一纳米填料(CNC或GON)相比,复合纳米填料避免了纳米颗粒在聚合物基质内的聚集现象从而改善了分散均匀性,导致纳米复合材料性能的增强。

Zeng Xiaopeng等^[27]使用溶液混合法制备了PMMA/石墨烯纳米复合材料,发现添加质量分数为1%的石墨烯后,纳米复合材料的玻璃化转变温度提高了37℃;在添加质量分数为0.1%的石墨烯后,纳米复合材料的热膨胀系数降低了68%。Lan Yan等^[28]以热塑性聚氨酯(PUR-T)和聚丙烯(PP)作为聚合物基体,使用微型双螺杆挤出机制备了PP/PUR-T/还原GO(RGO)复合材料,当RGO质量分数仅为0.5%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了341.9%和354.3%。P. Baruah等^[29]通过溶液混合法制备了质量分数分别为0.1%、0.25%和0.5%的GO填充超支化环氧树脂(HBE)基纳米复合材料,并用聚酰胺固化剂在120℃对其进行固化。测试发现将0.5%的GO加入HBE中后,材料粘合强度提高189%,韧性提高263%,拉伸强度提高161%,断裂伸长率提高159%。

对于聚合物/石墨烯复合材料力学性能的理论计算可以借鉴用于描述碳纤维、碳纳米管等复合材料的微机械模型

[30],但是需要注意的是多层石墨烯薄片存在剪切滞后效应,意味着石墨烯作为聚合物中的填料可能存在一个临界尺寸,小于临界尺寸会由于纳米片太小而不能发挥增强作用[19]。C. Valles 等[31]及 S. Panzavolta 等[32]在 PMMA 和半结晶 PP 中的研究都表明面尺寸小于 5 μm 的少层石墨烯带来的增强效果甚微,而面尺寸直径为 20 μm 的较大薄片则使模量提高了 20% 以上。

石墨烯的表面化学性质对复合材料的性能也有重要影响, S. Chandrasekaran 等[33]发现添加了热还原氧化石墨烯 (TRGO) 的环氧树脂复合材料的断裂韧性最高,并将其归因于 TRGO 官能团与环氧树脂的强相互作用,其韧性的改善明显优于碳纳米管体系。需要注意的是其结果还表明石墨烯的填充量存在一个最优范围,过量的添加反而会使复合材料的断裂韧性下降。

Bian Jun 等[34]使用熔融复合法制备了聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) / 微波剥离 GO 纳米复合材料,发现石墨烯在 PBT 中起到了成核剂的作用,增强了纳米复合材料中 PBT 的结晶性;其还观察到在石墨烯质量分数为 4% 的情况下,纳米复合材料的拉伸强度增加了 20%,在石墨烯质量分数为 8% 时,拉伸强度增加了 201%。

C. S. Boland 等[35]以由液相剥离生产的石墨烯 / 氮化硼纳米片作为填料、以 PVA 作为基体,通过湿法纺丝技术制备了复合纤维,纤维的直径和纳米片的体积分数可以通过调节纳米片与 PVA 的注射速率比值来控制。研究发现纤维的拉伸弹性模量和强度随着纳米片体积分数的增加先升高后降低,在纳米片体积分数达到 20% 时,拉伸弹性模量和拉伸强度达到最大值 (分别达到 30 GPa 和 260 MPa)。

4 聚合物 / 石墨烯复合材料的功能性应用

石墨烯与聚合物的结合可以构造三维多孔聚合物 / 石墨烯复合材料, Yu Mei 等[36]通过无模板电沉积法在三维石墨烯网络上合成了高度有序的聚苯胺纳米锥阵列,其中聚苯胺纳米锥在三维石墨烯网络的表面垂直排列,这样的形貌为电解质离子提供了无障碍扩散通道,并增加了材料的比表面积;在 0~0.7 V 的电势窗口内,该复合材料在 1 mol/L HClO_4 中获得了 751.3 F/g 的比电容,并且具有高倍率性及良好的循环稳定性。在 10 A/g 的密度下,其电容为 1 A/g 密度下电容的 88.5%;在充电-放电测试循环 1000 次后材料仍保持了 93.2% 的初始电容。

聚合物 / 石墨烯导电复合材料也可以用于生物电池或化学电池。如聚苯胺 / 石墨烯复合材料泡沫可用作微生物燃料电池的阳极,其可以通过 CVD 法在泡沫状石墨烯上原位沉积聚苯胺制备得到,由于聚苯胺 / 石墨烯复合材料具有很高的细菌负载量并能确保有效的细胞外电子转移,因而是

优良的微生物燃料电池阳极材料。另外, Li Sha 等[37]利用石墨烯的高电导率和导电聚合物的氧化还原能力,研究了一种高性能的聚吡咯 (PPy) / RGO 阴极材料,用于可植入、以生物流体为电解质的生物相容性锌 / 聚合物电池。其中, PPy 长纤维成缠结状均匀分布在涂覆有无定形 PPy 层的 RGO 上,这样的复合结构比 PPy 长纤维的比表面积更大,其中复合材料的比表面积和电导率分别显著增加到了 561 m^2/g 和 141 S/cm,而大比表面积和高电导率对于阴极材料而言是实现更高电化学催化活性的关键因素。

石墨烯与导电聚合物的功能复合材料也被研究用于制备存储器件, T. Mosciatti 等[38]制造了多功能石墨烯-聚合物混合薄膜晶体管, SiO_2 基底上沉积的石墨烯电离能可以通过空气中热处理进行调节,从而实现石墨烯-半导体聚合物混合薄膜晶体管的输出电流从关闭到大小可调。Liu Zhaoyang 等[39]通过喷涂聚二氧乙基噻吩-聚苯乙炔磺酸 / 石墨烯混合液制备得到了大面积、高导电性和高力学性能的石墨烯复合材料膜,以此为电极制备的有机光电探测器性能与现有 Si 基无机光电探测器相当。该复合材料膜进一步优化还可用于透明电极和其它新兴的柔性器件,为可穿戴超级电容器和电子表皮等的开发铺平道路。

此外, M. A. Rahma 等[40]研究了通过溶液流延法制备聚偏二氟乙烯 / TRGO 纳米复合材料,并测试了其电场诱导应变和铁电性能;当石墨烯质量分数为 0.3% 时,电场诱导的应变显著增强至 16.66 pm/V,同时其在 1 kHz 下的介电常数增加至 69。

5 结语

以石墨烯为代表的二维片材为聚合物带来各种优异的性能,该类复合材料可以通过改变纳米片的种类、形态和用量,来调节复合材料的结构和性质,从而适配于不同的应用需求。目前,聚合物 / 石墨烯复合材料已经在从基础研究向商业化应用转化,但是目前的研究结果对工业应用的指导还存在不足,还有很多挑战和机会有待继续研究:①石墨烯等作为平面大分子和聚合物之间的相互作用以及复合材料内的微结构 (包括石墨烯等与聚合物的分布、石墨烯等和聚合物的界面) 等需要进一步研究以实现结构-性质关系的深入理解,从而更有效地进行复合材料的性能设计;②可以将更多功能性的聚合物合理地引入聚合物 / 石墨烯复合材料中以进一步扩展复合材料的功能和应用。

参考文献

- [1] Ferrari A C, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(11):4 598-4 810.
- [2] 黄华栋,等. *工程塑料应用*, 2016, 45(5):130-133.
Huang Huadong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(5):130-133.
- [3] 刘芳,等. *化工学报*, 2016, 44(5):130-133.

- Liu Fang, et al. CIESC Journal, 2016, 67(5):1 635–1 643.
- [4] Aithal P S, et al. International Journal of Management Sciences and Business Research, 2016, 5(4):139–149.
- [5] Xia Zhenyuan, et al. Advanced Functional Materials, 2013, 23(37):4 684–4 693.
- [6] Tölle F J, et al. Carbon, 2014, 75:432–442.
- [7] Tschoppe K, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300(2):140–152.
- [8] Beckert F, et al. Macromolecules, 2014, 47(20):7 036–7 042.
- [9] Haar S, et al. Small, 2015, 11(14):1 691–1 702.
- [10] Ciesielski A, et al. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(39):10 355–10 361.
- [11] Ciesielski A, et al. Chemical Society Reviews, 2014, 43(1):381–398.
- [12] Schlierf A, et al. Nanoscale, 2013, 5(10):4 205–4 216.
- [13] Andrea S, et al. 2D Materials, 2014, 1(3):035006.
- [14] Yang Huafeng, et al. 2D Materials, 2014, 1(1):011012.
- [15] Xia Zhenyuan, et al. Carbon, 2015, 84:254–262.
- [16] Jomehzadeh E, et al. Computational Materials Science, 2015, 99:164–172.
- [17] Liscio A. Scale-dependent fragmentation mechanisms of graphene oxide: A quantitative morphological analysis as new approach for metrology of 2D materials[C]//Proceedings of Materials.it 2016. Catania:CNISM, 2016:289–290.
- [18] Androulidakis C, et al. Scientific Reports, 2014, 4:5 271.
- [19] Anagnostopoulos G, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(7):4 216–4 223.
- [20] Li Zheling, et al. Carbon, 2015, 88:215–224.
- [21] Saleh T A, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 307:230–238.
- [22] Zhao Tingkai, et al. Scientific Reports, 2016, 6:33 833.
- [23] Cho E C, et al. Carbon, 2016, 102:66–73.
- [24] Onyu K, et al. KMUTNB International Journal of Applied Science and Technology, 2016, 9(2):99–111.
- [25] Wang Jialiang, et al. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136(1):43–50.
- [26] Miri N E, et al. Carbohydrate Polymers, 2016, 137:239–248.
- [27] Zeng Xiaopeng, et al. European Polymer Journal, 2012, 48(10):1 674–1 682.
- [28] Lan Yan, et al. Polymer, 2016, 97:11–19.
- [29] Baruah P, et al. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129:26–33.
- [30] Kim M, et al. Composites Science and Technology, 2009, 69(3):335–342.
- [31] Valles C, et al. Faraday Discussions, 2014, 173:379–390.
- [32] Panzavolta S, et al. Carbon, 2014, 78:566–577.
- [33] Chandrasekaran S, et al. Composites Science and Technology, 2014, 97:90–99.
- [34] Bian Jun, et al. European Polymer Journal, 2013, 49(6):1 406–1 423.
- [35] Boland C S, et al. Carbon, 2016, 99:280–288.
- [36] Yu Mei, et al. Carbon, 2015, 87:98–105.
- [37] Li Sha, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(19):16 679–16 686.
- [38] Mosciatti T, et al. ACS Nano, 2015, 9(3):2 357–2 367.
- [39] Liu Zhaoyang, et al. Advanced Materials, 2015, 27(4):669–675.
- [40] Rahman M A, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581:724–730.

(上接第 127 页)

- [37] 林有希,等. 汽车技术, 2005(12):37–40.
- Lin Youxi, et al. Automotive Technology, 2005(12):37–40.
- [38] 班玉红,等. 流体机械, 2009, 37(5):43–45.
- Ban Hongyu, et al. Fluid Machinery, 2009, 37(5):43–45.
- [39] 吴殿杰. 国内汽车涡轮增压器铸造技术的发展 [C]//2012 年全国蠕墨铸铁研讨会暨机床铸件技术交流会会议论文集. 北京:中国稀土学会, 2012:184–192.
- Wu Dianjie. Development of casting technology for domestic automobile turbocharger[C]//Proceedings of 2012 national vermicular cast iron seminar and machine tool castings technical conference. Beijing:The Chinese Society of Rare Earths, 2012:184–192.
- [40] Fujihara K, et al. Biomaterials, 2004, 25(17):3 877–3 885.
- [41] Bakar A, et al. Composite Science and Technology, 2003, 63(3):421–425.
- [42] 宗倩颖,等. 合成树脂及塑料, 2016(3):93–96.
- Zong Qianying, et al. Synthetic Resins and Plastics, 2016(3):93–96.
- [43] 杨丽君. 现代制造, 2014(22): 38–40.
- Yang Lijun. Modern Manufacture, 2014(22): 38–40.
- [44] Xu Anxiu, et al. Materials Science and Engineering:C, 2015, 48:592–598.
- [45] 贾庆卫,等. 中国矫形外科杂志, 2003, 11(3):210–213.
- Jia Qingwei, et al. Chinese Journal of Orthopaedic Surgery, 2003, 11(3):210–213.
- [46] 谭宗尚,等. 饮料工业, 2014, 17(2):39–42.
- Tan Zongshang, et al. The Beverage Industry, 2014, 17(2):39–42.