

· 研究论文 ·

基于超支化梳形多臂共聚物的石墨烯多功能薄膜制备研究

王敏^{1,2} 何杰¹ 柴园园¹ 叶会见^{1,2} 周洪涛¹ 严维力² 徐立新^{1,2*}⁽¹⁾浙江工业大学材料科学与工程学院 杭州 310014)⁽²⁾浙江工业大学平湖新材料研究院 平湖 314200)

摘 要 通过简单的工艺制备高性能、多功能石墨烯薄膜是石墨烯研究领域的重要课题。本研究利用链行走聚合和原子转移自由基聚合方法相结合的方法,以乙烯和丙烯酸十六烷基酯(HDA)为主要单体设计合成了超支化梳形多臂共聚物 HBPE@PHDA, 利用其辅助天然石墨液相剥离制得石墨烯分散液,进一步经真空抽滤获得不同组成比例的石墨烯复合薄膜(Graphene/HBPE@PHDA); 利用凝胶渗透色谱(GPC)、氢核磁共振(¹H-NMR)和熔融流变分析对所得共聚物的结构、组成进行了表征,并对所得石墨烯复合薄膜的微观结构、导热、力学和形状记忆性能进行了评价。研究表明,所得共聚物由近似球形的超支化聚乙烯(HBPE)核和多重的梳形聚合物侧链聚丙烯酸十六烷基酯(PHDA)构成; 该共聚物作为分散助剂可有效促进石墨烯在普通低沸点有机溶剂中液相剥离,获得由该共聚物非共价稳固修饰的低缺陷石墨烯,同时在所得的石墨烯薄膜中可通过其侧链 PHDA 进行结晶,使所得石墨烯复合薄膜同时呈现优异的力学、各向异性导热和形状记忆性能; 以石墨烯比例为 60 wt% 的样品为例,所得薄膜的拉伸强度可达 3.0 MPa, 平面热导率达 29.4 W·m·K⁻¹, 各向异性比例达 36.8。本研究为柔性、高强、多功能石墨烯薄膜的简单制备提供了新思路。

关键词 超支化, 梳形多臂, 石墨烯薄膜, 各向异性导热, 形状记忆

引用: 王敏, 何杰, 柴园园, 叶会见, 周洪涛, 严维力, 徐立新. 基于超支化梳形多臂共聚物的石墨烯多功能薄膜制备研究. 高分子学报, 2024, 55(12), 1716–1729

Citation: Wang, M.; He, J.; Cai, Y. Y.; Ye, H. J.; Zhou, H. T.; Yan, W. L.; Xu, L. X. Multifunctional graphene films based on designer hyperbranched comb-like multi-arm copolymers. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(12), 1716–1729

石墨烯具有优异的电学、热学和力学等性质, 以及高比表面积和独特的二维纳米结构^[1]. 这些特征使其在多功能薄膜制备及应用领域拥有显著优势^[2]. 经石墨烯纳米片组装和取向所制得的石墨烯薄膜具有优异的导电、各向异性导热、焦耳加热、电磁屏蔽等功能, 并具有轻质、柔性等特点, 以及较高的力学机械强度, 在电子封装^[3,4]、智能驱动^[5]、储能^[6]、可穿戴材料^[7]等诸多领域均具有重要应用前景, 相关研究已经吸引了广泛的关注^[8–13].

迄今, 众多石墨烯薄膜制备方法已被文献报道^[14–23], 根据石墨烯来源不同, 主要有如下 3 种思路: 其一, 利用天然石墨通过 Hummer's 等方法制得氧化石墨烯分散液^[14], 后经真空抽滤^[15]、喷涂^[16]、旋涂^[17]、滴涂^[18]、浸涂^[19]等工艺使石墨烯纳米片组装和取向, 进一步经高温还原制得石墨烯薄膜. 该方法所得石墨烯表面含有丰富的化学基团, 可通过化学交联等手段使所得石墨烯薄膜具有优异的力学机械强度, 但需涉及氧化、还原等复杂步骤, 以及高温和有毒化学试剂的使

2024-05-03 收稿, 2024-07-19 录用, 2024-09-13 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 21474091, 51707175)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: gcsxlx@zjut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24130; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7270

用, 对规模化应用不利. 其二, 通过 CVD 技术^[11,20,21]在金属基底表面生长形成石墨烯, 后经刻蚀等步骤转移到各类聚合物薄膜表面, 获得支撑型石墨烯薄膜. 该方法所得石墨烯结构缺陷较少, 横向尺寸较大, 但制备过程涉及高温条件、昂贵设备以及复杂的石墨烯转移步骤, 同时所得石墨烯薄膜与基底的结合强度也较有限. 其三, 通过球磨^[22]或液相剥离^[23]等工艺由天然石墨直接剥离获得低缺陷石墨烯分散液, 后经真空抽滤、刮涂、旋涂等步骤实现石墨烯取向获得石墨烯薄膜. 该思路制备工艺相对简单, 石墨烯结构缺陷较少, 但其横向尺寸较小, 表面缺乏可反应的化学基团, 难以单独形成足够力学强度的石墨烯功能薄膜. 因此, 如何通过简单工艺制备高性能、多功能、自支撑型石墨烯薄膜仍需研究探索.

本文报道了一种基于超支化梳形多臂共聚物的石墨烯多功能薄膜制备新思路. 该共聚物由超支化聚乙烯(HBPE)和具有结晶能力的梳形多臂聚合物侧链聚丙烯酸十六烷基酯(PHDA)共同构成, 可在温和条件下通过两段聚合工艺设计合成. 通过研究发现, 该共聚物可在超声辅助下基于非共价 CH- π 作用在低沸点有机溶剂中有效促进天然石墨液相剥离, 获得由该共聚物非共价但稳固修饰的低缺陷石墨烯, 进一步通过真空抽滤使所得石墨烯取向, 同时使所述共聚物在石墨烯表面原位结晶, 可成功制得具有优秀力学性能, 同时兼具形状记忆和各向异性导热功能的石墨烯复合薄膜. 该思路以超支化梳形多臂共聚物的设计、合成和应用为纽带, 可实现低缺陷石墨烯的高效剥离、表面修饰和组装应用紧密结合, 具有原料丰富易得、工艺简单、完整可控等优势, 所得石墨烯复合薄膜在电子封装和可穿戴材料等领域具有重要应用前景. 本文工作对所述共聚物的结构组成进行了表征, 对所得石墨烯复合薄膜的力学、各向异性导热和形状记忆等性能进行了研究, 揭示了该共聚物的作用规律与机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

Pd-diimine 催化剂和单体 BIEA 分别参照文献^[24]和^[25]合成; 聚合级乙烯购自杭州今工特种气体有限公司, 聚合前分别经 4 Å 分子筛和氧化铝除氧柱除去水分和氧气; *N,N,N',N'',N'''*-五甲

基二亚乙基三胺(PMDETA, 分析纯)、溴化亚铜(CuBr, 分析纯)和丙烯酸十六烷基酯(HDA, >90%)购自上海阿拉丁生化科技有限公司, 其中 CuBr 使用前依次经冰醋酸和丙酮进行洗涤纯化; 四氢呋喃(THF, 分析纯)、甲醇(分析纯)、甲苯(分析纯)和二氯甲烷(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司, 其中无水级二氯甲烷和甲苯通过氯化钙除水经减压蒸馏获得; 氯仿(分析纯)购自上海凌峰化学试剂有限公司; 天然鳞片石墨(商品号 332461)购自美国 Sigma-Aldrich 公司.

1.2 HBPE@PHDA 的合成

首先合成超支化大分子引发剂 HBPE@Br. 具体地, 在乙烯保护下将 10 mL 无水级二氯甲烷和 0.3 mol BIEA 加入 100 mL Schlenk 瓶中, 搅拌 10 min 使其形成均匀溶液并恒温于 25 °C; 随后加入 0.20 g Pd-diimine 催化剂(0.24 mmol), 在乙烯压力 0.1 MPa 和 25 °C 下持续搅拌聚合 24 h; 反应结束后通过空气吹扫去除溶剂, 所得产物溶解于少量 THF, 加入几滴 HCl 和 H₂O₂ 后搅拌去除残余钯颗粒, 再次吹扫去除溶剂, 所得产物溶解于少量 THF, 通过甲醇进行沉淀, 重复该过程 2~3 次, 产物在 60 °C 下真空干燥 24 h 获得 HBPE@Br (半流动态, 2.3 g).

随后以 HBPE@Br 为引发剂, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法合成 HBPE@PHDA, 聚合工艺参数见表 1. 以聚合 Run 2 为例, 在氮气保护下, 依次将 100 mg HBPE@Br(含 0.069 mmol Br)、12.3 g HDA (41.4 mmol) 和 12.3 mL 无水级甲苯加入 250 mL Schlenk 瓶内, 室温下搅拌使之形成均匀溶液; 进一步加入 47.8 mg PMDETA (0.276 mmol), 搅拌 0.5 h 后进行 3 次循环冻融处理以去除残余氧气; 随后升温至 75 °C, 加入 19.8 mg CuBr (0.138 mmol) 后持续搅拌聚合 1 h; 聚合结束后通过空气吹扫去除溶剂, 所得产物溶解于少量 THF, 加入甲醇进行沉淀, 重复该过程 2~3 次, 经 60 °C 下真空干燥 24 h 获得聚合产物 HBPE@PHDA (黄色固体产物, 约 0.5 g).

1.3 石墨烯薄膜的制备

在 100 mL 的柱状玻璃瓶内, 依次加入 640 mg 天然鳞片石墨、80 mg HBPE@PHDA(Run 2) 和 80 mL 氯仿溶剂, 经密封后置于超声池(KQ-250V, 输出功率 250 W)中于室温下持续超声 48 h, 所得产物在 4000 r/min 下离心 45 min 以去除未剥离石

Table 1 Syntheses of HBPE@PHDA and characterization results from ^1H -NMR and GPC ^a.

Sample	Feed ratio	¹ H-NMR analyses			GPC analyses		
	[−Br]:[HDA]:	Br ^b	HDA ^c	Branch ^d	<i>M</i> _n ^e (kDa)	<i>M</i> _w ^e (kDa)	PDI ^e
	[CuBr]:[PMDETA]	(/100 ethylene)	(/100 ethylene)	(/1000 C)			
HBPE@Br	N/A	2.34	N/A	89	8.1	13.2	1.6
HBPE@PHDA (run 1)	1:400:2:4	2.34	15.3	89	14.3	43.9	3.1
HBPE@PHDA (run 2)	1:600:2:4	2.34	109.1	89	29.1	59.0	2.0

^a Polymerization conditions for Runs 1 and 2: temperature, 75 °C, time, 1 h. ^b Contents of isobutyryl bromide terminal groups in the HBPE@Br. ^c Contents of HDA units in the HBPE@PHDA. ^d Total branch densities of HBPE core in the HBPE@Br and HBPE@PHDA. ^e Number-averaged molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w), and polydispersity index (PDI) determined by GPC with PS as standard.

墨颗粒, 小心收集上部清液约 70 mL, 获得石墨烯初始分散液, 重复上述过程制得大体积石墨烯初始分散液 A. 从分散液 A 中取少量利用 0.20 μm 的尼龙膜进行真空抽滤, 并以氯仿溶剂进行反复洗涤, 所得滤饼在超声辅助下重新分散于少量氯仿中, 获得去除过量聚合物后的石墨烯分散液 B, 用于石墨烯纳米片的各类结构表征. 进一步地, 从石墨烯初始分散液 A 中取部分利用 0.20 μm 的尼龙膜进行真空抽滤, 控制洗涤的次数以调控石墨烯薄膜中聚合物的残留比例, 经室温干燥获得石墨烯比例为 60 wt% 和 75 wt% 的样品, 分别记作 GH60 和 GH75.

1.4 测试与表征方法

核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 通过 500 MHz ANANCE III 型核磁共振仪(瑞士, Bruker)于室温下进行测定, 溶剂为 CDCl_3 . 聚合物分子量及分布通过 S1525 型凝胶渗透色谱仪(美国, Waters)进行测试, 流动相为 THF, 流速为 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试温度为 35 °C, 样品浓度为 5~10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 标样为聚苯乙烯样品. 聚合物熔融流变分析在 MCR302 型旋转流变仪(奥地利, Anton Paar)上进行, 转子 gap 值为 0.3 mm, 角频率为 0.1~100 rad/s , 测试温度分别为 25 °C (HBPE@Br) 和 50 °C (HBPE@PHDA).

示差扫描量热分析(DSC)通过 DSC214 型示差扫描量热仪(德国, Netzsch)进行, 气氛为氮气, 样品用量 5~10 mg. 首先以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度使样品从室温升温至 100 °C, 恒温 3 min 以消除热历史, 进一步以同样的速度降温至 -20 °C, 记录降温曲线, 后以同样的速度从室温升温至 100 °C, 记录升温曲线.

偏光显微镜(POM)照片通过 BX53M-P 型热台偏光显微镜(日本, Olympus)进行记录. 样品通

过载玻片置于热台表面, 首先以恒定的速率从室温升温至 60 °C, 后以同样的速率降温至室温, 相机拍摄间隔为 1 s. 透射电子显微镜(TEM)分析在 300 kV Tecnai G2 F30 型高分辨透射电镜(美国, FEI)上进行, 通过毛细管吸取少量石墨烯分散液滴在无孔碳支持膜表面, 通过红外灯辐照去除溶剂后用于测试.

拉曼光谱(Raman spectra)分析在 InVia 型拉曼光谱仪(英国, 雷尼绍公司)上进行, 波长为 532 nm, 波数范围为 400~3000 cm^{-1} . 原子力显微镜(AFM)照片通过 Dimension ICON 型原子力显微镜(德国, Bruker)获得, 轻敲模式, 用毛细管取少量石墨烯分散液滴于干净云母片表面, 经氮气吹扫去除溶剂后用于测试. 热重分析(TGA)在 SDTQ600 型热重分析仪(美国, TA)进行, 样品用量为 3~6 mg, 从室温以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 100 °C, 恒温 15 min 后以相同的速率继续升温至 800 °C, 测试在 N_2 气氛中进行. 扫描电子显微镜(SEM)照片通过 Nano Nova 450 型场发射扫描电镜(美国, FEI)获得, 测试样品通过液氮冷冻后脆断获得.

石墨烯薄膜应力-应变曲线通过 A-7000-SU1 型电子万能材料试验机(广州高铁检测仪器有限公司)测试获得, 拉伸速率为 1 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 夹具间距 10 mm, 测试温度为室温, 样品规格: 长度 30 mm, 宽度 10 mm, 厚度 50 μm .

石墨烯膜的热导率(λ)根据式(1)进行测试:

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \quad (1)$$

其中, α 为热扩散系数, 通过 LFA-467 型激光热导仪(德国, 耐驰)测得, 测试样品采用圆片试样, 直径为 12.5 mm (垂直方向测试)或 25 mm (水平方向测试), 厚度约 75~80 μm ; ρ 为样品密度, 通过 ME 204 型密度计(瑞士, Mettler Toledo)测定, 样品为 1 cm $\times$ 1 cm 方形薄片; C_p 为样品比

热, 通过 DSC214 型示差扫描量热仪进行测试, 取 5~10 mg 样品粉末在 N_2 保护下, 以升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行测试.

石墨烯薄膜的形状记忆性能通过以下步骤进行测试: 样品首先于 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热处理 10 min, 后弯曲成“U”形, 进一步在外力作用下, 使其在室温下保持该形状 15 min, 随后撤去外力, 将样品放置在加热台上, 用红外热相机记录样品形状, 此时样品的弯曲角度为初始角度(θ_1), 开启加热台, 以恒定的加热速率从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 使样品的形状恢复, 连续拍摄样品形状, 记录恢复角(θ_2)并根据式(2)计算薄膜的形状回复率(R_r):

$$R_r = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 HBPE@PHDA 的合成与结构表征

如图 1 所示, 通过两步聚合工艺合成 HBPE@PHDA. 首先利用 Pd-diimine 催化剂 **1** 催化乙烯和

含溴单体 BIEA 共聚, 基于链行走机理^[26-28]合成大分子引发剂 HBPE@Br, 后利用其引发单体 HDA 聚合通过 ATRP 机理获得 HBPE@PHDA. 其中, 第 1 段聚合在乙烯压力 0.1 MPa 和温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行, 据文献报道^[29,30], 该条件有利于通过链行走机理获得具有高度支化结构的 HBPE, 同时可将一定比例的酰溴基团引入其支链末端; 第 2 段聚合以 CuBr/PMDETA 为共催化体系, 聚合在 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行, 单一改变单体/引发剂投料比例, 分别为 400 (Run 1) 和 600 (Run 2), 以考察是否可有效调控 HDA 单元的引入比例. 所得 HBPE@Br 和对应的 2 个 HBPE@PHDA 共聚物样品通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 进行了表征, 相关结果及参数见表 1.

图 2 给出了所得大分子引发剂 HBPE@Br 和 HBPE@PHDA (Run 2) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 如图 2(a) 所示, 图中 $\delta=0.80\sim 1.40$ 所对应的谱峰分别源自 HBPE 结构中的亚甲基、次甲基和甲基基团^[31], 根据谱峰积分面积, 可根据公式(3)计算获得 HBPE

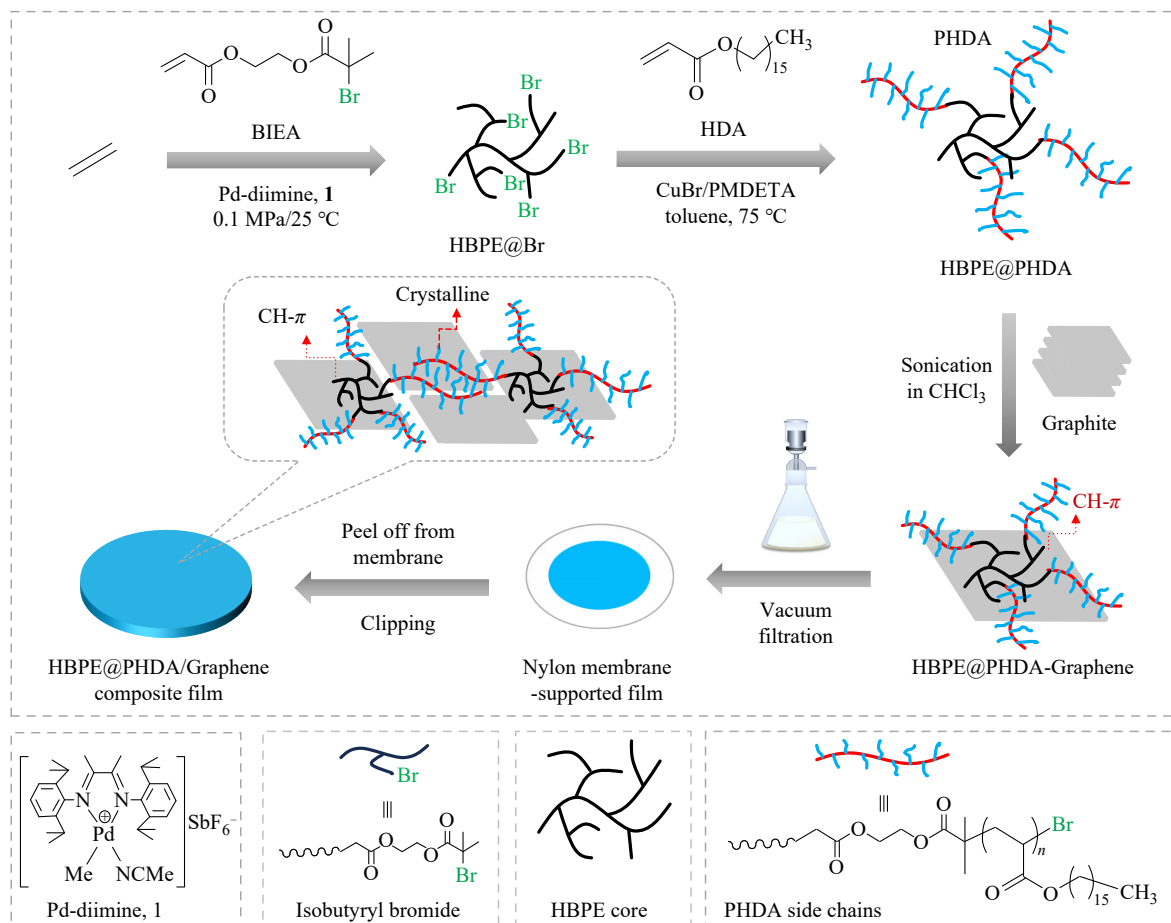


Fig. 1 Preparation of HBPE@PHDA/Graphene composite films with HBPE@PHDA.

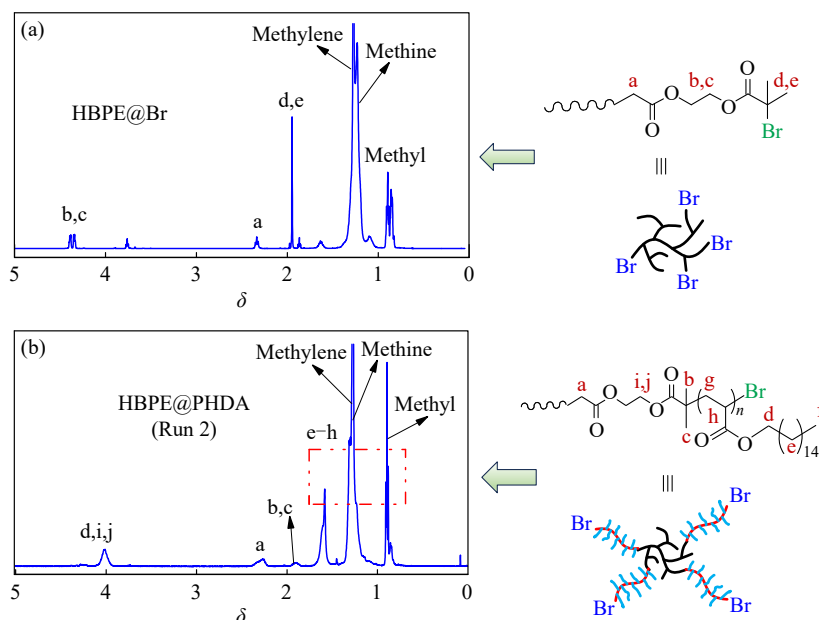


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of (a) HBPE@Br and (b) HBPE@PHDA (Run 2).

骨架的支链密度:

$$B = \frac{S_1/3}{(S_1 + S_2 + S_3)/2} \times 1000 \quad (3)$$

其中 B 为支链密度(/1000 C), S_1 、 S_2 、 S_3 分别为 HBPE 结构中甲基、亚甲基和次甲基氢对应特征峰面积. 经计算, 测得所述 HBPE 骨架的支链密度为 89 支链/1000 C (表 1), 表明所合成的 HBPE@Br 具有较高的支链程度, 这是由于链行走机理导致; 图中谱峰 a 对应于亚甲基基团, 该基团连接 HBPE 骨架和 BIEA 单元^[31], 证实已将异丁酰溴基团引入 HBPE 支链末端, 根据积分面积, 测得其比例为 2.34 Br/100 乙烯单元(表 1). 进一步如图 2(b)

所示, 谱峰 d~h 共同对应于 PHDA 侧链, 该侧链通过 BIEA 结构共价连接于 HBPE 骨架, 表明已将 PHDA 侧链成功引入 HBPE 支链末端, 根据特征峰积分面积, 测得所得 HBPE@PHDA 中 HDA 单元比例为 109.1/100 乙烯单元(表 1); 类似地利用 ¹H-NMR 对 Run 1 中获得的 HBPE@PHDA 进行分析, 其 HDA 比例仅 15.3/100 乙烯单元(表 1), 显著低于 Run 2 所得样品, 这是由于 HDA 投料比例较 Run 2 低的缘故, 表明通过单体投料比例改变, 可有效调控所得共聚物中 HDA 单元的引入比例.

上述各样品的 GPC 流出曲线如图 3(a). 图中 HBPE@Br 的 GPC 曲线呈现窄的单峰形状, 表

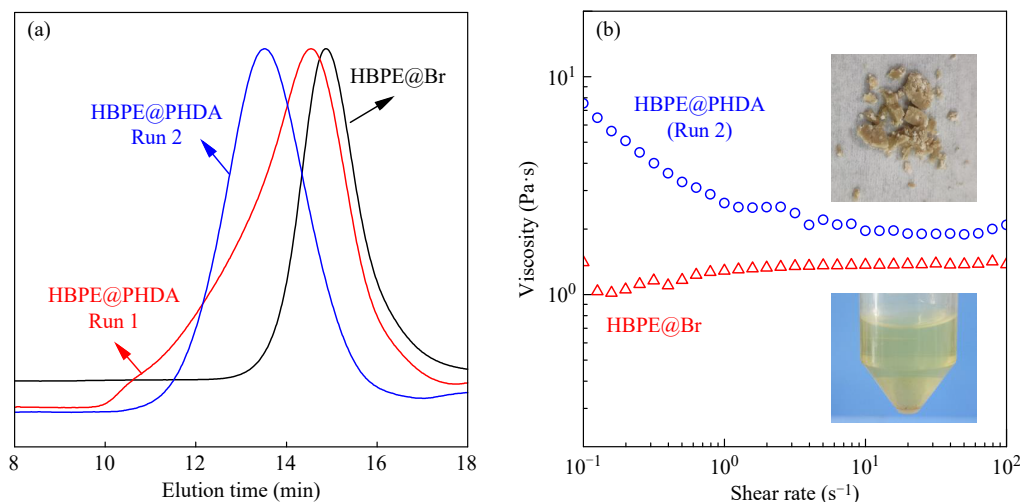


Fig. 3 (a) GPC elution traces for HBPE@Br, HBPE@PHDA (Run 1), and HBPE@PHDA (Run 2); (b) Viscosity versus shear rate for HBPE@Br and HBPE@PHDA (Run 2); Insets in (b): digital photos for (a) HBPE@Br and (b) HBPE@PHDA (Run 2).

明其具有窄的分子量分布, 其数均分子量(M_n)为 8.1 kDa, 分子量分布指数 PDI 为 1.6 (表 1); 与该样品相比, 经 ATRP 后的 2 个共聚物样品的 GPC 曲线均明显左移, 显示分子量增加的趋势, 其 M_n 分别增加至 14.3 kDa (Run 1) 和 29.1 kDa (Run 2) (表 1), 再次证实 PHDA 侧链已成功接枝于 HBPE 支链末端, 同时可通过单体投料比例的改变调控 PHDA 侧链链长. 进一步, 图 3(b) 比较了 HBPE@Br 和 HBPE@PHDA (Run 2) 的熔融流变曲线特征, 如图中显示, 随着剪切速率从 0.1 s^{-1} 到 100 s^{-1} 逐步增加, HBPE@Br 样品的熔融黏度基本保持稳定, 未见剪切变稀现象, 表明其具有近似球形的超支化链形态, 而不同的是, 所得 HBPE@PHDA 样品的熔融黏度呈现先下降后趋于稳定的趋势, 这是由于共聚物结构中存在梳形聚合物侧链 PHDA 导致一定程度的链缠结; 需指出的是, 上述 HBPE@PHDA 样品的熔融黏度随剪切速率增加而下降的趋势, 也可能与体系中由于 PHDA 侧链引入而形成的结晶区域的熔融转变有关; 此外, 图 3(b) 显示室温下 HBPE@Br 样品的黏度较低, 呈现半流动状态, 而 HBPE@PHDA 由于 PHDA 侧链的引入使样品的黏度显著增加, 呈现固体状态; 这些结果共同证实 PHDA 侧链的成功引入. 上述分析表明, 通过所述方法可设计合成由 HBPE 核和多重 PHDA 侧链构成的超支化梳形多臂共聚物, 通过单体投料比例改变可调控共聚物中 HDA 结构单元比例.

2.2 石墨烯薄膜的制备与结构分析

所合成的 HBPE@PHDA 由于具有高度支化结构, 室温下可溶解于一系列普通有机溶剂中, 例如 THF、氯仿、甲苯、乙醚和正庚烷等. 这使得我们可以考察该类共聚物在普通低沸点有机溶剂中促进石墨烯液相剥离的能力及作用规律. 作为例子, 上述由 Run 2 合成的 HBPE@PHDA (表 1) 用于下述的各类石墨烯制备相关研究. 首先以氯仿为溶剂, 以上述共聚物为分散稳定剂, 在石墨投料浓度为 $8.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、聚合物/石墨质量比为 0.125 条件下经液相剥离获得石墨烯初始分散液, 进一步经过滤洗涤去除多余聚合物后经重新分散获得石墨烯分散液. 所得石墨烯经 TEM、AFM、Raman 光谱和 TGA 进行了表征, 结果如图 4 所示. 其中图 4(a) 为所得石墨烯分散液的外观照片, 呈现深黑色、均匀稳定的分散状态, 表明所得石

烯分散液浓度较高, 同时在 HBPE@PHDA 的辅助作用下分散非常稳定; 图 4(b) 为所得石墨烯的 TEM 照片, 显示其具有平整和电子透明状态, 表明该石墨烯结构缺陷较少, 同时厚度较薄; 图 4(c) 为所得石墨烯片层局部区域的电子衍射图, 呈现规则的正六边形图案, 再次证实该石墨烯具有完整的晶体结构, 同时由图中可见, 该衍射图案的内圈衍射强度略小于外圈, 表明该石墨烯片层属于少层结构(厚度 < 5 层)^[32].

图 4(d) 为所得石墨烯片层局部区域经滤波处理后的 TEM 照片, 可看到该石墨烯具有规则的六边形网格结构, 再次证实其保存完好的晶体结构; 图 4(e) 比较了天然石墨和所得石墨烯样品的 Raman 谱图, 由图中可见, 所得石墨烯的 I_D/I_G 比值较天然石墨(0.13)略有提高, 但仍保持在较低水平(0.82), 同样表明其具有较低的结构缺陷^[32,33]; 同时, 图 4(f) 显示, 所得石墨烯的 2D 峰形状较剥离前天然石墨的对应谱峰变得更加对称, 并出现明显低频偏移(26 cm^{-1}), 再次证实所得石墨烯具有少层结构(厚度 < 5 层)^[34]; 此外, 图 4(g) 给出了该石墨烯样品的 AFM 照片, 显示其具有平整的薄片形貌, 同时高度曲线显示该片层厚度为 1.86 nm , 表明其厚度约为 2 层^[35], 与上述 TEM 结果吻合; 图 4(h) 为所得石墨烯样品的横向尺寸(由 TEM 图片分析获得)分布曲线, 显示其横向尺寸主要分布于 $100 \sim 150 \text{ nm}$, 这是由于较强功率下超声波作用使石墨烯碎片化所致, 与文献^[33,35]报道结果总体接近.

图 4(i) 比较了所得石墨烯、HBPE@PHDA 和天然石墨样品的 TGA 曲线, 可以看出, 尽管已通过多次洗涤过滤去除多余聚合物, 所得石墨烯仍呈现出一定的失重比例(25.5%, $600 \text{ }^\circ\text{C}$), 表明共聚物 HBPE@PHDA 可以非共价形式稳固吸附于所得石墨烯表面, 从而导致后者高效液相剥离, 类似的结果在我们的前期各类研究中已多次报道^[23,36], 上述作用源于非共价 $\text{CH}-\pi$ 作用^[37,38]. 总之, 上述结果表明, 利用所得 HBPE@PHDA 可在氯仿中有效促进天然石墨液相剥离, 获得表面由该共聚物非共价稳固修饰的低缺陷少层石墨烯. 进一步, 利用上述所得石墨烯初始分散液(含过量 HBPE@PHDA)经真空抽滤, 通过控制过滤洗涤次数, 成功制得石墨烯含量分别为 60 wt% 和 75 wt% 的 2 个石墨烯复合薄膜样品(GH60、GH75), 可从

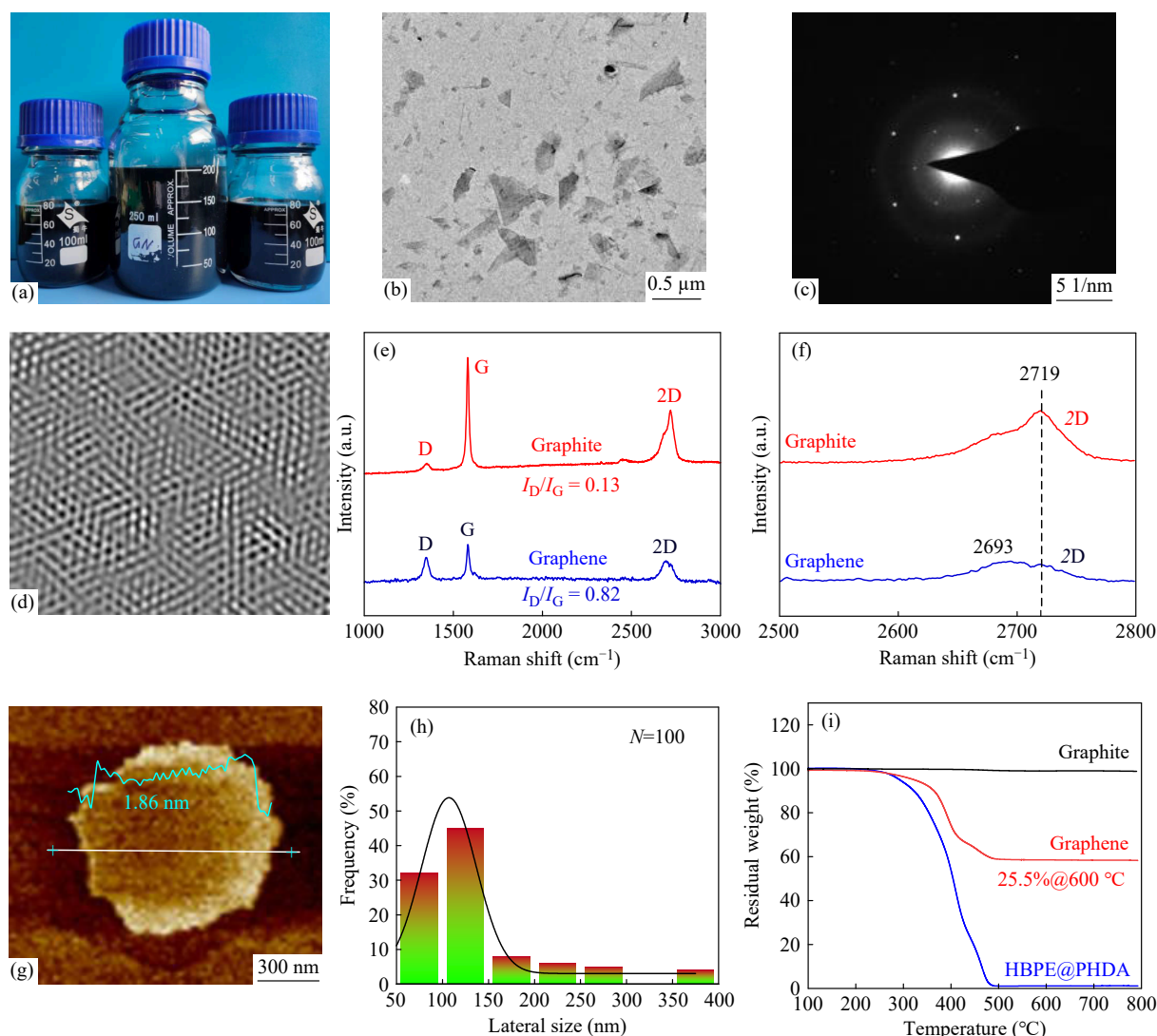


Fig. 4 Characterization results on graphene exfoliated with HBPE@PHDA (Run 2): (a) digital photo for resultant graphene dispersion in chloroform; (b) TEM image; (c) SAED pattern for a flake; (d) filtered TEM image for a flake; Raman spectra for graphite and resultant graphene in the wavenumber range of (e) 1000–3000 and (f) 2500–2800 cm^{-1} ; (g) AFM image; (h) lateral size distribution obtained from TEM image; (i) TGA curves for graphite, HBPE@PHDA, and resultant graphene. Inset in (g): height profile for the graphene flake.

过滤膜片表面直接取下来作为独立支撑薄膜存在。图5(a)和5(b)分别给出了所得薄膜的外观照片,其呈现出均匀而致密的外观;作为代表,图5(c)、5(d)和5(e)分别显示了其中薄膜GH75的表面和断面SEM图,发现所得薄膜呈现一维规则石墨烯取向结构,同时石墨烯片层结合紧密,应与残留的HBPE@PHDA在石墨烯表面通过侧链进行结晶有关。这表明,可利用HBPE@PHDA通过液相剥离工艺并结合真空抽滤手段获得组成比例可调控的自支撑型石墨烯柔性取向薄膜。

2.3 石墨烯薄膜的性能评价

在上述基础上,进一步对所得石墨烯薄膜的

力学、导热和形状记忆性能进行了评价,以考察所述HBPE@PHDA的作用规律。如图5(a)和5(b)所示,所得的2个石墨烯薄膜(即GH60和GH75)虽然石墨烯比例较高,但仍呈现出一定的力学机械强度,可作为独立支撑薄膜存在,同时显示出较高的柔韧性。代表性地,图5(f)给出了其中薄膜GH60的应力-应变曲线,显示该薄膜的拉伸强度高达3.0 MPa,同时断裂伸长率可达2.2%,证实该薄膜具有较好的力学机械强度。作为对比研究,我们也利用HBPE@Br(即不含PHDA侧链)通过液相剥离制备石墨烯进一步通过真空抽滤获得类似结构的石墨烯薄膜,发现其力学性能

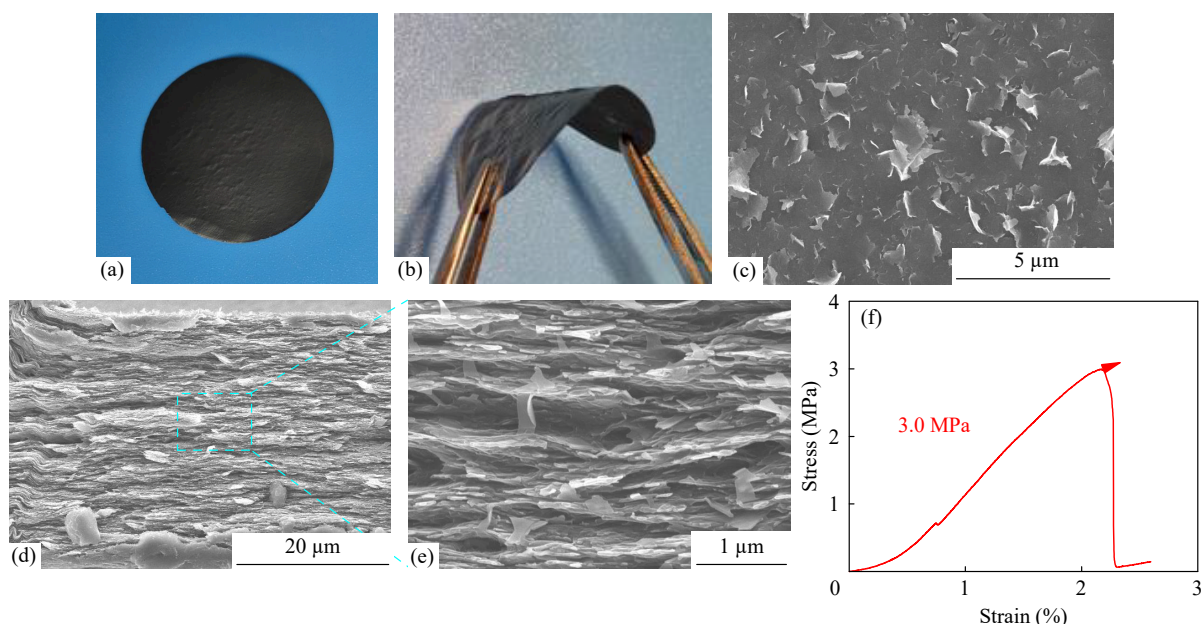


Fig. 5 Characterization results on Graphene/HBPE@PHDA composite films: appearances of GH75 (a) and GH60 (b), respectively; (c) surficial SEM image of GH75; (d, e) cross-sectional SEM images of GH75; (f) stress-strain curve for GH60. Both the films in (a) and (b) have a diameter, 4.0 cm, with a thickness, *ca.* 75.0 μm .

很差, 难以作为独立支撑薄膜存在, 表明通过在 HBPE 结构中引入 PHDA 侧链, 可有效提高石墨烯薄膜的力学机械强度。

如图 6(a) 所示, 所得石墨烯薄膜 (GH60 和 GH75) 均具有较高水平热导率, 其中 GH60 样品达 $29.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。随石墨烯比例增加, 所得 GH75 的水平热导率可进一步提高至 $37.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 表明通过石墨烯取向以及石墨烯含量提高, 所得薄膜可获得优异的水平导热性能; 同时, 图 6(a) 显示, 上述石墨烯薄膜的垂直热导率均显著低于对应的水平热导率, 分别仅为 0.8 和 $1.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这是由于石墨烯作为二维纳米材料, 取向后垂直方向热阻较大, 同时表面残留的共聚物 HBPE@PHDA 使热阻进一步增大的缘故。通过计算, 发现所得石墨烯薄膜 GH60 和 GH75 的水平热导率/垂直热导率比值分别高达 36.8 和 37.0, 表明所得石墨烯薄膜具有典型的各向异性导热特征。

为进一步对所得石墨烯薄膜的导热性能进行评价, 分别通过图 6(b) 和 6(c) 所示装置对它们的垂直和水平方向导热性能进行了评价和比较; 测试过程热台表面温度恒定于 75°C , 圆片形石墨烯薄膜样品分别以水平 (图 6(b)) 和垂直 (图 6(c)) 方向与热台表面接触, 通过红外热像仪记录各时间下样品表面温度; 图 6(d) 记录了样品 GH75 在垂直导热模式下表面温度随时间变化趋势, 显示当

加热时间达 1 min 左右, 薄膜表面温度可达 55°C 左右, 呈现出一定的垂直导热性能; 作为对比, 图 6(e)~6(g) 显示了该薄膜样品在水平导热模式下不同加热时间对应的表面温度变化。在该模式下, 薄膜表面温度仅加热 4 s 后即可达 53.5°C , 显著快于垂直导热性能, 这再次证实所得石墨烯薄膜具有优异的各向异性导热性能。所得石墨烯薄膜 (GH60、GH75) 的形状记忆性能评价通过图 7(a) 所示流程进行。首先通过加热使长条形样品升温至 75°C , 稳定 10 min 后借助外力使其弯曲成特定形状 (如 “U” 形), 后冷却至室温, 上述薄膜形状可稳定保持, 进一步通过逐步加热至 80°C , 薄膜可逐步恢复到最初形状, 2 个薄膜样品均显示出热致可逆的形状记忆性能。作为例子, 图 7(b) 比较了各个循环过程薄膜样品 GH60 的形状恢复率随加热时间变化的趋势, 其中 1、3、5 循环过程样品形状恢复过程的红外热像图显示于图 7(c), 如图中所示, 仅仅通过加热约 40 s, 薄膜即可恢复到最初形状, 形状恢复率接近 100%, 而且各个循环过程样品的形状恢复速率保持稳定, 表明所得石墨烯薄膜具有稳定的热致可逆形状记忆功能。

2.4 HBPE@PHDA 的作用机理

为考察 HBPE@PHDA 在复合薄膜中的作用机理, 进一步对其结晶规律进行了研究。图 8(a)

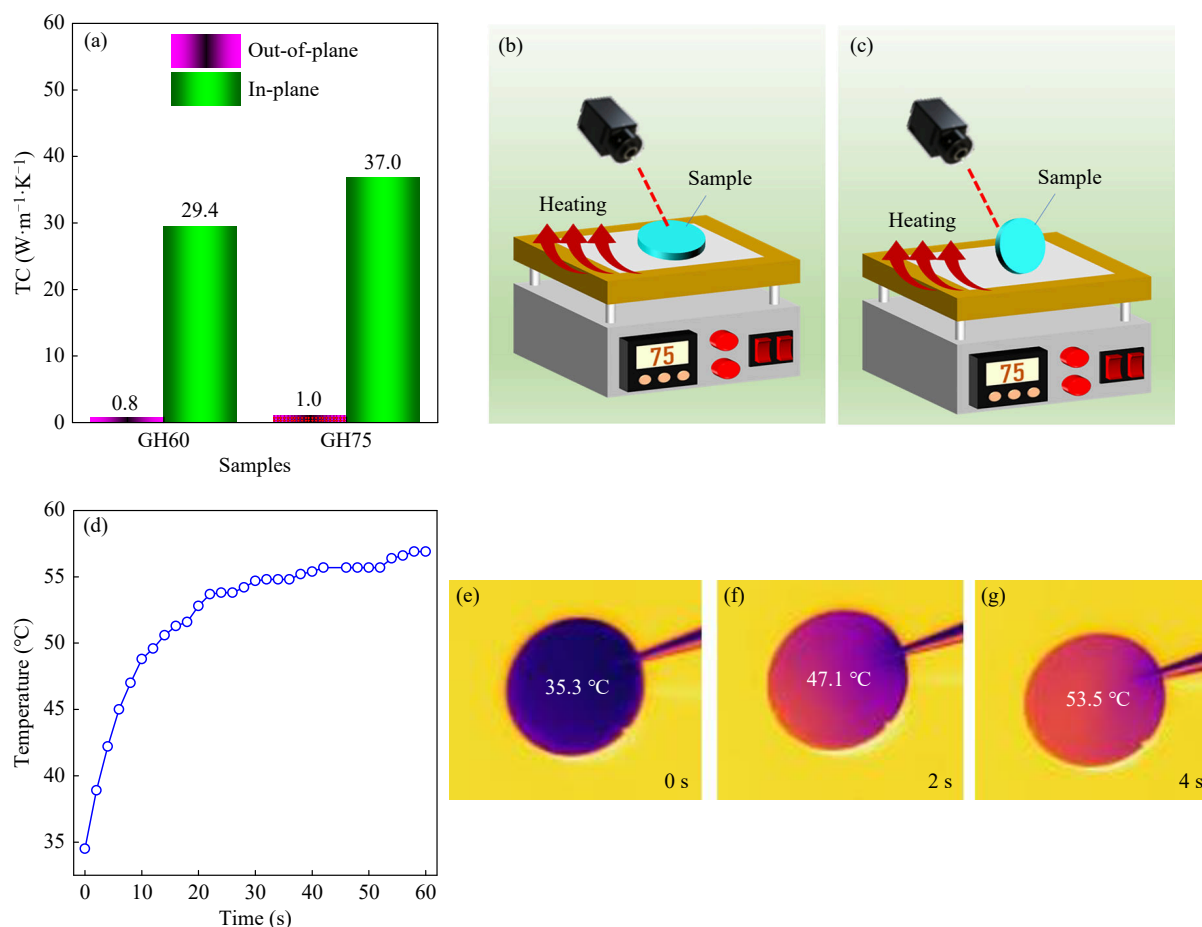


Fig. 6 Evaluation of thermal transfer performance of graphene/HBPE@PHDA composite films: (a) thermal conductivities (TC) of GH60 and GH75; methodology for evaluating thermal transfer performance of GH60 on the vertical (b) and the horizontal (c) direction with a hot plate (75°C); (d) surface temperature versus heating time for GH60 in (b); (e–g) infrared thermal images for the sample in (d) corresponding different heating time.

和 8(b) 分别给出了 HDA、HBPE@Br 和 HBPE@PHDA (Run 2) 的结晶和熔融曲线, 对应数据总结于表 2; 在 HBPE@Br 的 DSC 曲线上未见熔融吸热或结晶放热现象, 表明其不具备结晶能力; 而单体 HDA 和 HBPE@PHDA 曲线上均显示明显的熔融吸热和结晶放热峰, 证实这 2 个样品均具有较强的结晶能力; 由表 1 可见, 相比单体 HDA, 共聚物 HBPE@PHDA 的熔融热有所下降(由 166.5 下降至 $126.8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), 而结晶热则略有提高(由 113.4 提高至 $129.3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), 同时, 无论熔点还是结晶温度均有所提高, 其中熔点由 18.0°C 显著提高到 40.1°C , 表明单体 HDA 接枝聚合到 HBPE 支链末端后其结晶行为有所改变, 但仍保留较强的结晶能力. 图 8(c) 给出了 HBPE@PHDA 在 2 个不同温度下的偏光显微镜照片, 发现该样品在 25°C 时(低于熔点)具有明显的球晶结构, 而在 40°C 时体系由于熔融的发生导致球晶形态变得

模糊, 再次证实该共聚物具有结晶能力. 进一步, 图 8(d) 给出了由上述 HBPE@PHDA 制得的石墨烯复合薄膜 GH60 在 5 次升降温循环过程的 DSC 曲线, 对应的分析结果也一起总结于表 2; 发现石墨烯引入后, 该共聚物同样具备较强的结晶能力, 其各个循环过程的 DSC 曲线几乎完全重合, 其中样品熔融热、结晶热、熔点和结晶温度较 HBPE@PHDA 虽有下降, 但总体保持恒定, 表明该共聚物在石墨烯表面具有稳定的结晶-熔融转变规律.

基于以上分析, 我们认为, 在所得石墨烯复合薄膜体系中, 通过共聚物 HBPE@PHDA 的侧链进行结晶, 实现 HBPE 骨架在石墨烯表面有效物理缠结(图 1), 从而使复合薄膜的力学机械性能显著提高(图 5(f)), 同时通过该共聚物稳定的熔融-结晶转变, 赋予薄膜以形状记忆功能(图 7、8(e)); 图 8(f) 证实了这一结论, 在共聚物 HBPE@

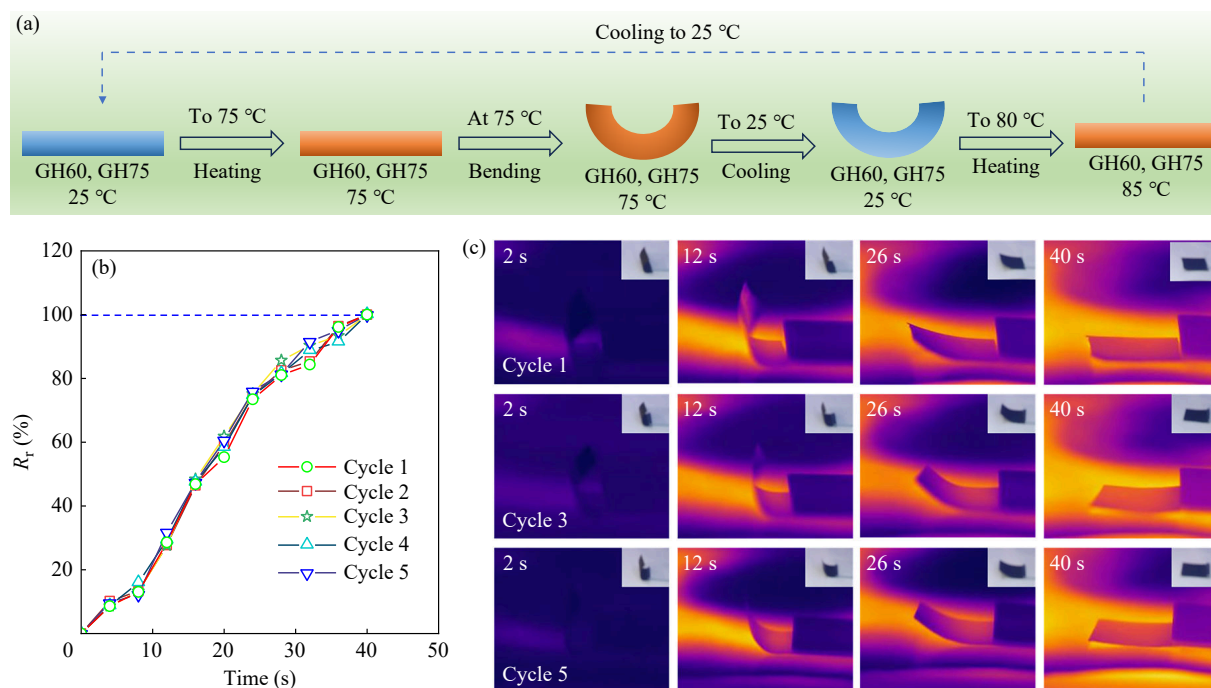


Fig. 7 (a) Methodology for evaluating shape memory performance of graphene/HBPE@PHDA composite films; (b) Shape recovery ratio (R_r , %) as functions of heating time for GH60 in cycles 1–5; (c) Infrared thermal images for GH60 in cycles 1, 3 and 5 during shape recovery course.

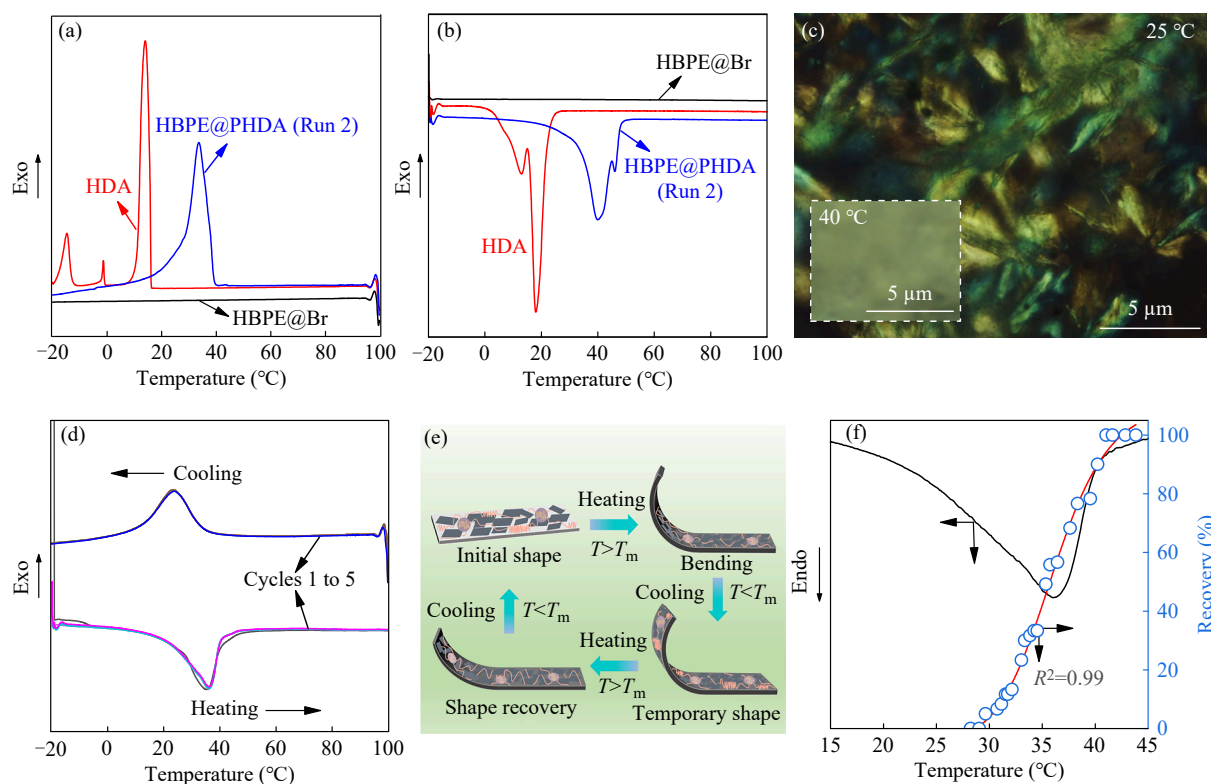


Fig. 8 DSC curves including (a) cooling and (b) 2nd heating course for HDA, HBPE@Br, and HBPE@PHDA (Run 2); (c) POM images for HBPE@PHDA (Run 2) taken at 25 and 40 °C, respectively; (d) DSC curves including cooling and heating curves for GH60 in cycles 1–5; (e) Shape memory mechanism for graphene/HBPE@PHDA composite films; (f) DSC 2nd heating curve for GH60 and its shape recovery ratio versus temperature.

Table 2 DSC results for HDA, HBPE@PHDA (Run 2), and GH60 in cycles 1–5

Sample	Melting ^a			Crystalline ^b		
	ΔH_m^c (J·g ⁻¹)	$T_{m,onset}^d$ (°C)	$T_{m,peak}^e$ (°C)	ΔH_c^f (J·g ⁻¹)	$T_{c,onset}^g$ (°C)	$T_{c,peak}^h$ (°C)
HDA	166.5	15.9	18.0	113.4	16.1	14.0
HBPE@PHDA (Run 2)	126.8	34.6	40.1	129.3	33.8	28.7
GH60-cycle 1	111.5	25.3	36.0	106.5	34.2	23.7
GH60-cycle 2	109.3	26.4	35.2	103.8	34.0	23.3
GH60-cycle 3	108.9	23.9	36.1	103.5	33.4	23.3
GH60-cycle 4	107.8	24.1	36.2	103.5	33.9	23.2
GH60-cycle 5	108.5	23.7	36.3	103.3	33.7	23.1

^a Data obtained from 2nd heating curves; ^b data obtained from cooling curves; ^c melting enthalpy; ^d onset melting point; ^e peak melting point; ^f crystalline enthalpy; ^g onset crystalline temperature; ^h peak crystalline temperature.

PHDA 的 DSC 熔融升温过程, 由其制得的复合薄膜 GH60 形状恢复率急剧增加, 说明是由于该共聚物熔融使薄膜形状得以恢复.

3 结论

通过链行走聚合和 ATRP 相结合, 可设计合成超支化梳形多臂共聚物 HBPE@PHDA; GPC、¹H-NMR 和流变测试证实其由近似球形 HBPE 骨架(支链密度 89/1000 C)和梳形侧链 PHDA 构成, 通过单体 HDA 投料比例改变可调控共聚物中 HDA 结构单元比例. 作为分散稳定剂, 所得共聚物可借助超声有效促进天然石墨在普通低沸点有

机溶剂(如氯仿)中高效液相剥离, 获得由该共聚物非共价稳固修饰的低缺陷石墨烯(吸附比例 25.5 wt%). 从所得石墨烯出发, 通过真空抽滤可获得组成可调的石墨烯取向复合薄膜, 同时呈现出优秀的力学机械强度、各向异性导热性能和稳定的热致可逆形状记忆功能, 对应石墨烯比例 60 wt%, 所得薄膜的拉伸强度达 3.0 MPa, 水平热导率达 29.4 W·m·K⁻¹, 各向异性比例达 36.8. 经 DSC 分析证实, 上述性能源于体系中 HBPE@PHDA 可通过其侧链 PHDA 进行稳定结晶所致. 该研究可为自支撑型高强、多功能石墨烯薄膜简单制备提供工艺简单的特色新方法.

REFERENCES

- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **2004**, 306(5696), 666–669.
- Yang, J.; Li, M. Z.; Fang, S. L.; Wang, Y. L.; He, H. Y.; Wang, C. L.; Zhang, Z. J.; Yuan, B. C.; Jiang, L.; Baughman, R. H.; Cheng, Q. F. Water-induced strong isotropic MXene-bridged graphene sheets for electrochemical energy storage. *Science*, **2024**, 383(6684), 771–777.
- Zhang, X. D.; Guo, Y.; Liu, Y. J.; Li, Z.; Fang, W. Z.; Peng, L.; Zhou, J.; Xu, Z.; Gao, C. Ultrathick and highly thermally conductive graphene films by self-fusion. *Carbon*, **2020**, 167, 249–255.
- Liu, Y. J.; Li, P.; Wang, F.; Fang, W. Z.; Xu, Z.; Gao, W. W.; Gao, C. Rapid roll-to-roll production of graphene films using intensive Joule heating. *Carbon*, **2019**, 155, 462–468.
- Al-mashaal, A. K.; Wood, G. S.; Torin, A.; Mastropaolo, E.; Newton, M. J.; Cheung, R. Dynamic behavior of ultra large graphene-based membranes using electrothermal transduction. *Appl. Phys. Lett.*, **2017**, 111(24), 243503.
- Li, Z. N.; Gadipelli, S.; Li, H. C.; Howard, C. A.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R.; Guo, Z. X.; Parkin, I. P.; Li, F. Tuning the interlayer spacing of graphene laminate films for efficient pore utilization towards compact capacitive energy storage. *Nat. Energy*, **2020**, 5, 160–168.
- Wang, D.; Li, D. W.; Zhao, M.; Xu, Y.; Wei, Q. F. Multifunctional wearable smart device based on conductive reduced graphene oxide/polyester fabric. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 454, 218–226.
- 谢丹, 滕超, 江雷. 绿色制备柔性导热石墨烯-碳化宣纸复合膜. *高分子学报*, **2018**, (11), 1460–1466.
- Zhu, Y. Q.; Shi, Z. F.; Zhao, Y. X.; Bu, S. Y.; Hu, Z. N.; Liao, J. H.; Lu, Q.; Zhou, C. F.; Guo, B. B.; Shang, M. P.; Li, F. F.; Xu, Z. Y.; Zhang, J. L.; Xie, Q.; Li, C. H.; Sun, P. Z.; Mao, B. Y.; Zhang, X. D.; Liu, Z. F.; Lin, L. Recent trends in the transfer of graphene films. *Nanoscale*, **2024**, 16(16), 7862–7873.

- 10 Wang, J.; Sun, L. Y.; Zou, M. H.; Gao, W.; Liu, C. H.; Shang, L. R.; Gu, Z. Z.; Zhao, Y. J. Bioinspired shape-memory graphene film with tunable wettability. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(6), e1700004.
- 11 Chen, Y.; Gong, X. L.; Gai, J. G. Progress and challenges in transfer of large-area graphene films. *Adv. Sci.*, **2016**, 3(8), 1500343.
- 12 Wei, Q. W.; Pei, S. F.; Qian, X. T.; Liu, H. P.; Liu, Z. B.; Zhang, W. M.; Zhou, T. Y.; Zhang, Z. C.; Zhang, X. F.; Cheng, H. M.; Ren, W. C. Superhigh electromagnetic interference shielding of ultrathin aligned pristine graphene nanosheets film. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(14), 1907411.
- 13 Chen, Y.; Li, J. Z.; Li, T.; Zhang, L. K.; Meng, F. B. Recent advances in graphene-based films for electromagnetic interference shielding: review and future prospects. *Carbon*, **2021**, 180, 163–184.
- 14 Renteria, J. D.; Ramirez, S.; Malekpour, H.; Alonso, B.; Centeno, A.; Zurutuza, A.; Cocemasov, A. I.; Nika, D. L.; Balandin, A. A. Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(29), 4664–4672.
- 15 Huang, J. Q.; Xu, Z. L.; Abouali, S.; Akbari Garakani, M.; Kim, J. K. Porous graphene oxide/carbon nanotube hybrid films as interlayer for lithium-sulfur batteries. *Carbon*, **2016**, 99, 624–632.
- 16 Li, K. L.; Zhang, Y.; Wang, Z. Y.; Liu, L.; Liu, H. X.; Wang, J. Electrothermally driven membrane distillation for low-energy consumption and wetting mitigation. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(22), 13506–13513.
- 17 Sui, D.; Huang, Y.; Huang, L.; Liang, J. J.; Ma, Y. F.; Chen, Y. S. Flexible and transparent electrothermal film heaters based on graphene materials. *Small*, **2011**, 7(22), 3186–3192.
- 18 Zhang, T. Y.; Zhao, H. M.; Wang, D. Y.; Wang, Q.; Pang, Y.; Deng, N. Q.; Cao, H. W.; Yang, Y.; Ren, T. L. A super flexible and custom-shaped graphene heater. *Nanoscale*, **2017**, 9(38), 14357–14363.
- 19 Ge, J.; Shi, L. A.; Wang, Y. C.; Zhao, H. Y.; Yao, H. B.; Zhu, Y. B.; Zhang, Y.; Zhu, H. W.; Wu, H. A.; Yu, S. H. Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill. *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, 12(5), 434–440.
- 20 Li, Z. C.; Zhen, Z.; Chai, M. S.; Zhao, X. L.; Zhong, Y. J.; Zhu, H. W. Transparent electrothermal film defoggers and antiicing coatings based on wrinkled graphene. *Small*, **2020**, 16(4), 1905945.
- 21 Kim, H. Y.; Lee, J. W.; Oh, H. M.; Baeg, K. J.; Jung, S.; Yang, H. S.; Lee, W.; Hwang, J. Y.; Kim, K. S.; Jeong, S. Y.; Han, J. T.; Jeong, M. S.; Lee, G. W.; Jeong, H. J. Ultrafast heating for intrinsic properties of atomically thin two-dimensional materials on plastic substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(45), 31222–31230.
- 22 Vu, M. C.; Thi Thieu, N. A.; Lim, J. H.; Choi, W. K.; Won, J. C.; Islam, M. A.; Kim, S. R. Ultrathin thermally conductive yet electrically insulating exfoliated graphene fluoride film for high performance heat dissipation. *Carbon*, **2020**, 157, 741–749.
- 23 Zhang, W. B.; Xu, Y. J.; Ma, J. J.; He, J.; Ye, H. J.; Song, J. W.; Chen, Y. L.; Xu, L. X. Efficient, robust, and flame-retardant electrothermal coatings based on a polyhedral oligomeric silsesquioxane-functionalized graphene/multiwalled carbon nanotube hybrid with a dually cross-linking structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(3), 4430–4440.
- 24 Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(23), 6414–6415.
- 25 Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G.; Kulfan, A.; Podwika, M. Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization. 1. Acrylic AB* monomers in “living” radical polymerizations. *Macromolecules*, **1997**, 30(17), 5192–5194.
- 26 Guan, Z.; Cotts, P. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J. Chain walking: a new strategy to control polymer topology. *Science*, **1999**, 283(5410), 2059–2062.
- 27 Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(1), 267–268.
- 28 Dong, Z. M.; Ye, Z. B. Hyperbranched polyethylenes by chain walking polymerization: synthesis, properties, functionalization, and applications. *Polym. Chem.*, **2012**, 3(2), 286–301.
- 29 Song, J. W.; He, J.; Hu, J. W.; Ma, J. J.; Jiang, H. L.; Hu, S. J.; Ye, H. J.; Xu, L. X. A universal strategy for producing fluorescent polymers based on designer hyperbranched polyethylene ternary copolymers. *Macromolecules*, **2022**, 55(6), 2085–2095.
- 30 He, J.; Song, J. W.; Xu, Y. J.; Zhang, X. H.; Zhou, H. T.; Zhang, W. B.; Li, Y. F.; Yan, W. L.; Ye, H. J.; Xu, L. X. *In situ* constructing high-performance, recyclable thermally conductive adhesives with a hyperbranched-star reversibly cross-linking structure. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(8), 6232–6243.

- 31 Zhang, K. J.; Ye, Z. B.; Subramanian, R. Synthesis of block copolymers of ethylene with styrene and *n*-butyl acrylate *via* a tandem strategy combining ethylene “living” polymerization catalyzed by a functionalized Pd-diimine catalyst with atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, **2008**, 41(3), 640–649.
- 32 Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z. Y.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.*, **2008**, 3(9), 563–568.
- 33 Cui, J.; Song, Z. X.; Xin, L. X.; Zhao, S.; Yan, Y. H.; Liu, G. Y. Exfoliation of graphite to few-layer graphene in aqueous media with vinylimidazole-based polymer as high-performance stabilizer. *Carbon*, **2016**, 99, 249–260.
- 34 Hao, Y. F.; Wang, Y. Y.; Wang, L.; Ni, Z. H.; Wang, Z. Q.; Wang, R.; Koo, C. K.; Shen, Z. X.; Thong, J. T. L. Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy. *Small*, **2010**, 6(2), 195–200.
- 35 Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z. M.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(10), 3611–3620.
- 36 Duan, D. H.; Ye, H. J.; Meng, N.; Xu, C. F.; Han, B.; Chen, Y. F.; Zhong, M. Q.; Xu, L. X. Efficient exfoliation of graphite in chloroform with a pyrene-containing hyperbranched polyethylene as stabilizer to render pyrene-functionalized high-quality graphene. *Carbon*, **2018**, 136, 417–429.
- 37 程飞, 王海平, 叶誉贤, 梁静静, 徐立新. HBPE-*b*-PMMA 嵌段共聚物的合成及其在甲苯中非共价剥离石墨制备石墨烯溶液的研究. *高分子学报*, **2014**, (7), 1002–1009.
- 38 叶誉贤, 梁静静, 王海平, 孟竺, 张晓丹, 徐立新. 基于 CH- π 相互作用的多壁碳纳米管表面 POSS 粒子非共价修饰研究. *高分子学报*, **2015**, (4), 427–436.

Research Article

Multifunctional Graphene Films Based on Designer Hyperbranched Comb-like Multi-arm Copolymers

Min Wang^{1,2}, Jie He¹, Yuan-yuan Chai¹, Hui-jian Ye^{1,2}, Hong-tao Zhou¹, Wei-li Yan², Li-xin Xu^{1,2*}

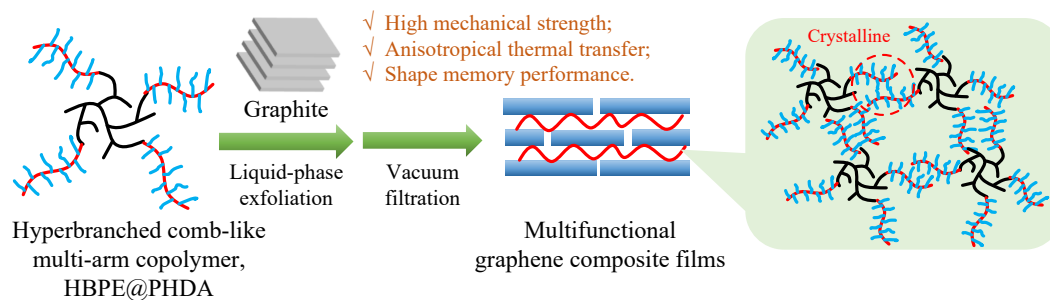
(¹College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

(²Pinghu Institute of Advanced Materials, Zhejiang University of Technology, Pinghu 314200)

Abstract It is highly desirable to produce high-performance, multifunctional graphene films through relatively simple process. Herein, a hyperbranched comb-like multi-arm copolymer, HBPE@PHDA, was designed and synthesized by combining the chain walking ethylene polymerization and atomic transfer radical polymerization of hexadecyl acrylate (HDA). The HBPE@PHDA noncovalently functionalized graphene was further obtained by exfoliating graphite in chloroform under sonication with the copolymer as stabilizer, and subsequently HBPE@PHDA/Graphene composite films were fabricated from the resultant graphene dispersion *via* vacuum filtration. The structure and composition of the HBPE@PHDA were characterized by gel permeation chromatography (GPC), proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and melt rheological measurements, and the performance of the resultant graphene composite films was evaluated. It is confirmed that the HBPE@PHDA consists of a hyperbranched polyethylene (HBPE) core and multiple comb-like poly(hexadecyl acrylate) (PHDA) side chains, and as a stabilizer, the copolymer can effectively promote the exfoliation of graphite in chloroform, rendering the HBPE@PHDA-functionalized graphene free of structural defects. And meanwhile, the copolymer can crystallize through the PHDA side chains in the resultant graphene composite film system, which simultaneously imparts the latter with excellent mechanical, anisotropically thermal transfer, and shape memory performance. As an example, the composite film with 60 wt% graphene exhibits a tensile strength, 3.0 MPa, a thermal conductivity in plane,

* Corresponding author: Li-xin Xu, E-mail: gcsxlx@zjut.edu.cn

29.4 W·m·K⁻¹ with an anisotropical ratio, 36.8. This work provides a new simple way for producing flexible, high-strength, multifunctional graphene films.



Keywords Hyperbranched, Comb-like multi-arm, Graphene films, Anisotropical thermal transfer, Shape memory performance