

· 综述 ·

## 高性能石墨烯/聚合物纳米复合材料的研究进展 ——界面作用力的设计及其影响\*

潘 龙 刘一涛 谢续明\*\*

(清华大学化学工程系高分子所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

**摘 要** 石墨烯是一种二维材料,具有极其优异的电学、力学、热学等性能,制备方法简单且价格低廉,可以在高性能聚合物基复合材料中展现无穷魅力.石墨烯在聚合物中的分散状态,以及与基体间的界面作用是构筑高性能石墨烯/聚合物纳米复合材料的关键因素.本文综述了石墨烯/聚合物纳米复合材料的界面作用力,包括氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆栈、共价、配位作用和成核—结晶作用,并总结和评述了这些界面作用力的优缺点和适用范围.最后展望了多种协同作用在构筑强界面作用力的石墨烯/聚合物基纳米复合材料中的应用前景.

**关键词** 石墨烯, 聚合物基体, 纳米复合材料, 界面作用力

纳米材料由于其特殊的光学、电学、热学、力学等性能,在过去的二十年中得到了飞速的发展.随着纳米器件的高性能化和多功能化,开发新的、综合性能优异的纳米材料成为当前研究的热点.碳元素在地球上含量丰富,是组成有机生命体必不可少的元素,并能够以多种形式的同素异形体(allotropy)存在.从零维的富勒烯(fullerene)<sup>[1]</sup>,到一维的碳纳米管(carbon nanotube)<sup>[2]</sup>,再到二维的石墨烯(graphene)<sup>[3]</sup>,这些高性能碳纳米材料每一次的出现,均引起了人们极大的兴趣.尤其是石墨烯,综合性能非常优异,自2004年被发现起就成为纳米科技领域冉冉升起的新星.石墨烯是由 $sp^2$ 杂化的碳原子组成的具有共轭电子结构的二维材料<sup>[3-5]</sup>,它的厚度只有0.335 nm,是目前发现的最薄的片层材料<sup>[6]</sup>.石墨烯相比其它纳米材料,具有极其优异的力学性能,其极限强度为130 GPa,杨氏模量高达1 TPa,是目前已知材料中力学性能最好的<sup>[7]</sup>.不仅如此,石墨烯还具有非常高的电导率(6000 S/cm)、热导率(5000 W/m·K)和极大的比表面积(2600 m<sup>2</sup>/g)<sup>[8-12]</sup>,这些均为制备高性能的功能化复合材料提供了基础<sup>[13-16]</sup>.

自从黏土/聚合物纳米复合材料被报道以

来<sup>[17-19]</sup>,该纳米复合材料就以其优异的力学性能成为科学界和工业界竞相研究的对象<sup>[20, 21]</sup>.随后由于碳纳米材料的发现,碳纳米材料/聚合物复合体系也被广泛而深入地研究.石墨烯不仅性能优异,且可从石墨直接剥离得到,成本低廉、制备方便.例如可以在溶液中直接超声剥离石墨得到未修饰的石墨烯(pristine graphene)<sup>[22, 23]</sup>,也可以利用强氧化剂将石墨氧化,再借助超声剥离大规模制备含有较多含氧官能团的氧化石墨烯(GO)<sup>[24, 25]</sup>.而GO可以通过化学还原或热还原的方法转化为含氧官能团较少的还原氧化石墨烯(r-GO)<sup>[26-28]</sup>.这类石墨烯纳米材料及其高性能聚合物基纳米复合体系引起了研究者的极大兴趣<sup>[14-16, 29]</sup>.迄今为止,石墨烯已经被成功地引入一系列的聚合物基体中,如环氧树脂<sup>[30-33]</sup>、酚醛树脂<sup>[34-36]</sup>、聚氨酯(PU)<sup>[37-40]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[41, 42]</sup>、聚烯烃<sup>[43, 44]</sup>、聚苯乙烯(PS)<sup>[45-47]</sup>、尼龙(PA)<sup>[48-50]</sup>等,从而制备大量的高性能石墨烯/聚合物纳米复合材料.

值得注意的是,石墨烯和聚合物基体之间的相互作用和相容性是实现高性能聚合物基纳米复合材料的关键.为了获得良好的相互作用和相容性,使石墨烯能够均匀地分散于聚合物基体中,如

\* 石墨烯/高分子复合材料专辑;2014-01-26 收稿,2014-03-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 21274079, 21304053)资助项目.

\*\* 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@mail. tsinghua. edu. cn

何改性和功能化石墨烯表面,设计、调控其与聚合物基体间的界面作用力成了一个急需解决的问题.一般而言,用聚合物对石墨烯进行表面改性和功能化可以利用包括氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆栈、共价作用以及最新发展起来的配位、成核-结晶作用等手法来实现.本文将结合既有的文献报道以及本课题组已有的成果,对石墨烯的表面功能化及其与聚合物之间的不同界面作用力的设计,并对这些界面作用力的特点和适用范围进行评述,同时将展望石墨烯与聚合物基体之间界面作用力的设计在开发高性能石墨烯/聚合物纳米复合材料中的重要意义.

1 氢键作用

氢键主要在电负性较大的原子(N、O、F)与氢原子之间形成,键能通常比共价键小1个数量级,但其在决定物质结构与性能方面有着重要作用,特别是在生物大分子材料中,如纤维素、蛋白质、DNA等<sup>[51,52]</sup>.GO或者r-GO中存在的羟基、羧酸和/或环氧官能为构筑以氢键为主要界面作用力的石墨烯/聚合物纳米复合材料提供了基础.另一方面,不仅是生物大分子材料,一些传统的聚合物中也含有较大电负性的原子,从而能够较为容易地与GO或r-GO形成氢键作用.近年来,研究

人员已经从实验和模拟两方面发展了众多富含氢键的石墨烯/聚合物纳米复合材料,它们包括聚乙烯醇(PVA)<sup>[53~60]</sup>、马来酸酐接枝的聚丙烯<sup>[44]</sup>、磺化的聚苯乙烯<sup>[61]</sup>、聚吡咯<sup>[62,63]</sup>、尼龙<sup>[48~50]</sup>、PU<sup>[37~39]</sup>和纤维素<sup>[51,64,65]</sup>等.

PVA由于分子链中含有大量的羟基,容易与GO或r-GO上的含氧官能团形成氢键,因此是研究石墨烯和聚合物基体之间氢键作用的理想材料之一<sup>[53~60]</sup>.早在2009年,Liang等<sup>[53]</sup>通过简单的水相共混法制备了GO/PVA纳米复合材料,并用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和示差扫描量热法(DSC)等手段证实了GO与PVA基体之间存在氢键作用,且GO在PVA基体中达到了分子级别的分散.正是由于GO与PVA基体之间较强的氢键作用,当GO含量仅为0.7 wt%时,GO/PVA纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量比PVA基体分别提高了76%和62%.此后,又有许多研究者开发了不同结构的高性能石墨烯/PVA纳米复合材料.Liu等<sup>[54]</sup>利用抽滤的方式得到了具有仿生结构的层状GO/PVA纳米复合材料,其结构如图1. PVA通过氢键作用在GO片层之间起到黏合剂的作用,大大增强了纳米复合材料的力学强度和韧性,获得了强韧的GO/PVA复合薄膜.

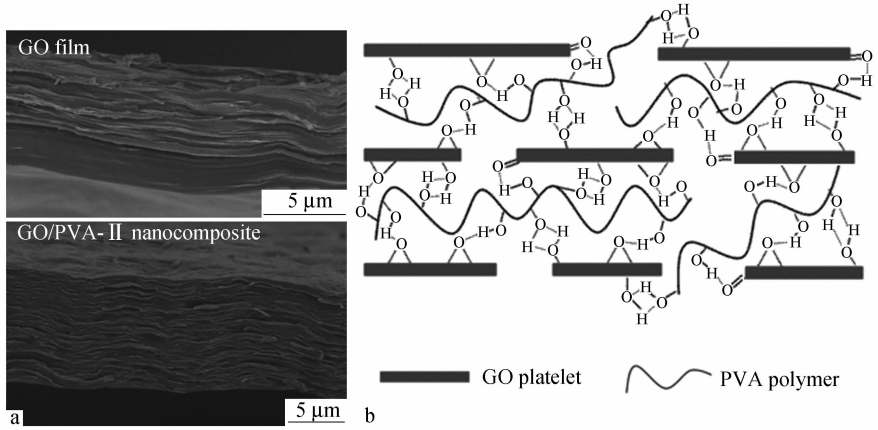


Fig. 1 (a) Cross-sectional SEM images of neat GO and GO/PVA nanocomposite films, and (b) scheme for the internal structure of GO/PVA nanocomposite film<sup>[54]</sup> (Reproduced with permission from Ref. [54]; Copyright 2013, Wiley-VCH)

尼龙是一种非常重要的聚合物材料,其分子链中含有大量的可形成氢键作用的酰胺键,这为开发基于氢键作用的高性能石墨烯/尼龙纳米复合材料提供了必要条件<sup>[48~50]</sup>.例如,Pant等<sup>[48]</sup>利用静电纺丝技术制备了具有蜘蛛网结构的双网络

GO/PA6纳米复合材料,如图2所示.形成这种结构的主要原因在于GO与PA6界面之间形成很强的氢键作用、GO与PA6混合过程中的离子化以及少量PA6的分解.与PA6静电纺丝得到的材料相比,GO/PA6纳米复合材料由于蜘蛛网状结构

的引入,其网络结构变得更加致密,因此其孔隙率变得更小. 所以这种制备简单,价格低廉的纳米复合材料有望在过滤、分离等领域具有潜在应用. 同

时由于尼龙的结构与多肽的酰胺键类似,这种方法也有望在蛋白质类生物大分子材料中得到大规模的应用.

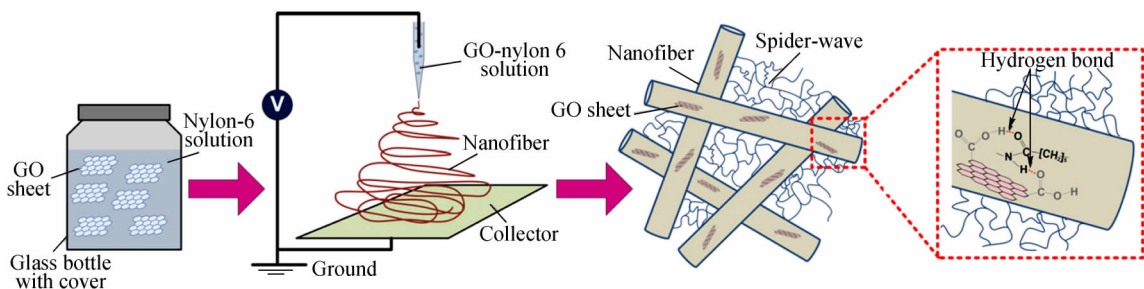


Fig. 2 Scheme for the fabrication of a spider-wave-like nanocomposite and the interaction between GO sheets and nylon-6 molecules by hydrogen bonding<sup>[48]</sup> (Reprinted from Ref. [48]; Copyright (2012), with permission from Elsevier)

不仅如此,氢键大量存在于生物大分子中,对生物大分子的结构和性能有着重要影响. 可以预见,石墨烯与纤维素等生物大分子之间可以形成很强的氢键作用,从而可以用来构筑相应的纳米复合材料<sup>[51,64,65]</sup>. Ouyang 等<sup>[64]</sup>将 GO、纤维素、水合肼放在一起,通过球磨法辅助一步制得以氢键为主导作用的 *r*-GO/纤维素凝胶,随后利用冷冻干燥技术得到具有三维多孔结构的 *r*-GO/纤维素纳米复合材料,并将其成功地应用到超级电容器中. 不仅是纤维素自身,其衍生物也是构筑以氢键为主要界面作用的石墨烯/生物大分子纳米复合材料的重要原料. Gopiraman 等<sup>[65]</sup>利用静电纺丝的技术制备了 2 种不同石墨烯结构的石墨烯/醋酸纤维素 (graphene/CA, graphene-COOH/CA) 纳米复合材料. 结果表明,graphene-COOH 在醋酸纤维素中的分散性要比 graphene 好,并且在同比例的复合材料中,graphene-COOH/CA 的杨氏模量要比 graphene/CA 高. 这主要是归功于 graphene-COOH 中含有大量的羧基,可以与醋酸纤维素之间形成丰富的氢键,使得二者之间具有更好的相容性以及更强的界面作用力.

除了实验的方法,模拟手段<sup>[62,66]</sup>也被应用到石墨烯与聚合物基体之间氢键作用的研究中. Compton 等<sup>[66]</sup>用实验和分子动力学模拟相结合的方法研究了氢键在 GO/PVA 纳米复合材料中的效果. 纯 GO 薄膜在水分子含量为 7 wt% 时具有最佳的杨氏模量,该数值也非常接近分子动力学模拟的结果. 这主要是因为在此含量下,水分子可以在 GO 片层之间形成最适量的氢键,并起到桥接作用,从而提高 GO 薄膜的模量;当水分子含

量过高时,水分子之间的氢键占主导作用,并不能起到强有力的桥接作用,使得 GO 薄膜的模量下降. 而对于 GO/PVA 纳米复合材料薄膜,分子动力学模拟的结果表明柔性的 PVA 分子能够起到与水分子相似的桥接作用,最终当水分子含量为 7 wt% 的时候,GO/PVA 纳米复合材料薄膜的模量比 GO 薄膜提高了 50%.

构筑以氢键为主要界面作用力的石墨烯/聚合物纳米复合材料的方法也可以推广到六方氮化硼 (*h*-BN) 这类无机石墨烯类似物 (inorganic graphene analogues, IGAs) 中. 我们组利用简便、绿色的水相共混法制备了 *h*-BN/PVA 纳米复合材料<sup>[67]</sup>. 在超声作用下,*h*-BN 粉末可以在水相中直接被剥离成含有大量羟基的 *h*-BN 片层,它们可以被均匀地分散在 PVA 基体中并形成氢键作用. 当 *h*-BN 含量仅为 2 wt% 时,所得的纳米复合材料的屈服强度提高了 98%. 并且该纳米复合材料相比 GO 或 *r*-GO/PVA 纳米复合材料具有更好的透光性,有望应用于柔性光电材料等领域中.

从上面的实验和模拟结果来看,氢键的引入能够有效地提高石墨烯/聚合物纳米复合材料的性能,为高性能聚合物基纳米复合材料的制备提供了一种有效的途径. 值得注意的是,石墨烯/聚合物纳米复合材料界面之间的氢键不一定都可以提高纳米复合材料的性能. 究其原因,对于某些聚合物,如聚脲<sup>[68]</sup>,石墨烯与其界面之间的氢键作用会破坏聚合物原有的氢键和结晶性,从而降低了聚合物的性能. 因此,在构筑以氢键为主要界面作用力的石墨烯/聚合物纳米复合材料时,需要考虑到聚合物本身的结构特征,以免造成性能下降.

## 2 $\pi$ - $\pi$ 堆栈作用

石墨烯是由  $sp^2$  杂化的碳原子组成的二维平面共轭结构,含有丰富的  $\pi$  电子,因此可以利用此特征来制备以  $\pi$ - $\pi$  堆栈为主要界面作用力的石墨烯/聚合物纳米复合材料. 根据  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用的原理,聚合物分子中需要含有  $\pi$  电子的共轭结构,而这类聚合物既可以是常见的苯乙烯基聚合物<sup>[45,69,70]</sup>、聚苯胺<sup>[71-73]</sup>等,也可以是含有共轭苯环结构修饰的聚合物<sup>[74-77]</sup>. 不仅如此,研究者们还发展了用含有共轭苯环结构修饰的聚合物作为相容剂,制备界面由  $\pi$ - $\pi$  堆栈连接的石墨烯/聚合物纳米复合材料.

苯乙烯基聚合物是最常见的一类含有共轭结构的聚合物,因此一直受到人们的关注<sup>[45,69,70,78]</sup>. 我们课题组利用工业化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物对石墨烯进行了非共价改性,其原理主要基于PS嵌段中的苯环能够与石墨烯的六元碳环形成  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用<sup>[78]</sup>. 当PS嵌段通过  $\pi$ - $\pi$  堆栈与石墨烯发生作用后,PB嵌段可以伸展在其良溶剂中形成一种“类胶束”结构,从而赋予石墨烯以较高的有机溶解性. 利用SBS辅助超声技术直接对天然石墨进行大规模的液相剥离,可以获得高浓度、低缺陷的未修饰石墨烯溶液,借助真空抽滤的方法,制备出石墨烯/SBS纳米复合材料薄膜. 电导率测量结果表明该薄膜的渗流阈值仅为 0.25 vol%. 此外,Shen 等<sup>[69]</sup> 利用

$\pi$ - $\pi$  堆栈作用的原理,直接将石墨烯和 PS 熔融共混得到了分散性非常好的纳米复合材料. 这些都为构筑具有良好导电性和高强度的石墨烯/苯乙烯基聚合物纳米复合材料提供了一种通用而又经济便利的方法,特别适用于大规模的工业生产.

研究者们最近利用原子自由基转移聚合(ATRP)或者可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)等方法,在聚合物分子链末端或中间引入共轭苯环结构,从而通过  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用构筑了相应的石墨烯/聚合物纳米复合材料<sup>[74-77]</sup>. Liu 等<sup>[75]</sup> 利用 RAFT 方法合成了分子链一端为苣且具有 pH 响应性的聚 *N,N'*-二甲基氨基丙烯酸乙酯(PDMAEA)和聚丙烯酸(PAA),然后将其与石墨烯通过  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用得到相应的纳米复合材料. 由于PDMAEA和PAA可以分别带上正电和负电,因此作者进一步利用基于静电的层层自组装(LBL)法构筑了具有层状结构的石墨烯/聚合物纳米复合材料,其制备过程以及聚合物与石墨烯之间的  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用如图3所示. 该课题组<sup>[76]</sup> 还利用相似的方法合成了一端为苣的聚异丙基丙烯酸酰胺(PNIPAAm),然后与 *r*-GO 通过  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用制备了水溶性的 *r*-GO/PNIPAAm 纳米复合材料. 结果表明 PNIPAAm 的低临界溶解温度(LCST)由原先的 33 °C 下降为 24 °C. Qi 等<sup>[74]</sup> 利用 ATRP 聚合方法也制备出了类似的以  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用为主要界面作用力的石墨烯/聚合物纳米复合材料.

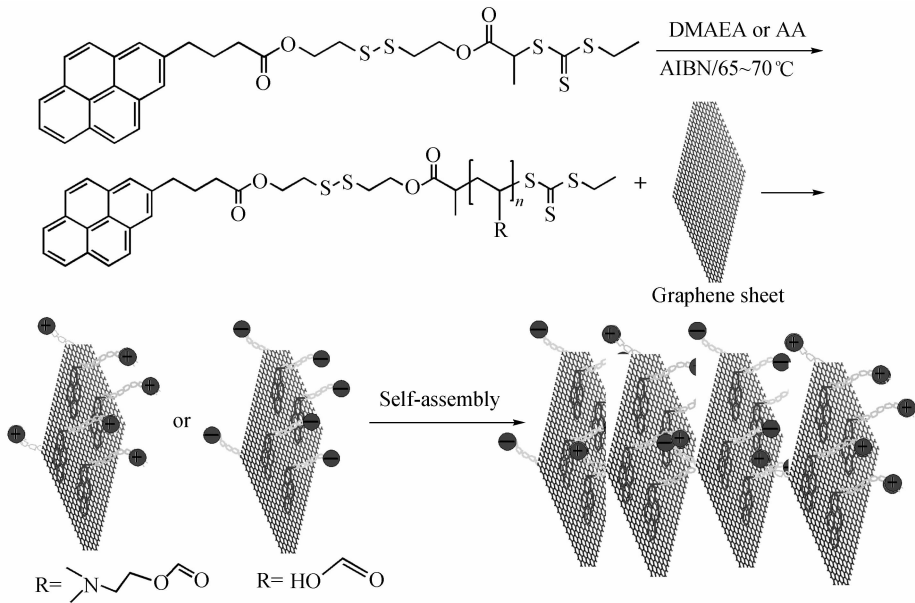


Fig. 3 Synthesis of a pH-sensitive pyrene-polymer nanocomposite via  $\pi$ - $\pi$  stacking for the self-assembly of functionalized graphene nanosheets into a layered structure<sup>[75]</sup> (Reprinted with permission from Ref. [75]; Copyright (2010) American Chemical Society)

虽然含有共轭结构修饰的聚合物可以通过  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用与石墨烯构筑具有较强界面作用的纳米复合材料,但这种含有共轭结构修饰的聚合物制备复杂,价格昂贵,不适用于大规模的生产.因此激励研究者们开发含有共轭结构的聚合物相容剂来增强石墨烯与聚合物之间的界面作用. Tong 等<sup>[79]</sup>利用开环聚合的方法合成了分子链一端带有苣修饰的聚丙交酯(Py-PLA),并将其作为相容剂与 *r*-GO 和聚丙交酯(PLA)共混,制备了 *r*-GO/PLA/Py-PLA 纳米复合材料.由于苣具有共轭的苯环结构,能够与 *r*-GO 形成很强的  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用,因此 *r*-GO 可以在纳米复合材料中具有良好的分散性,并增强了纳米复合材料的结晶性、热稳定性以及力学性能.不仅如此,该纳米复合材料的电导率也比 PLA 提高了近 9 个数量级.该方法为不含有共轭结构的聚合物提供了一种可行且适合大规模生产石墨烯/聚合物纳米复合材料的途径.

由此可以看出,对于非共价的氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用来说,氢键只适合表面含有羟基、羧酸和/或环氧官能团的 GO 或 *r*-GO 纳米复合体系,而这些种类的石墨烯由于其结构的不完整性,导致了其电性能严重下降,不适宜制备具有高导电性的纳米复合材料;而  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用既可以存在于 GO 或 *r*-GO 与聚合物界面之间,也可以存在于未修饰石墨烯与聚合物界面之间,因此可以用来构筑具有完整石墨烯性能的聚合物基纳米复合材料.然而,氢键和  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用都属于弱的非共价作用力,因此由它们主导的石墨烯/聚合物纳米复合材料的增强效果要比共价作用弱.

### 3 共价作用

为了获得高强度的石墨烯/聚合物纳米复合材料,填料与基体之间需要很强的界面连接,而共价键的键能最高,特别适用于制备高强度的石墨烯/聚合物纳米复合材料.共价作用一方面可以使石墨烯在聚合物基体中达到分子水平的分散,另一方面外加载荷可以经过共价键有效地传递至石墨烯上,从而大幅提高石墨烯的增强效果.可以与石墨烯形成共价界面作用的聚合物基体种类繁多,包括 PVA<sup>[80]</sup>、PNIPAAm<sup>[81,82]</sup>、聚丙烯酰胺(PAAm)<sup>[83]</sup>、环氧<sup>[30,32,33]</sup>、聚酯<sup>[84~87]</sup>和 PS<sup>[46,47,88]</sup>等;而实现共价连接的方法也很多,如缩聚<sup>[80]</sup>、自由基聚合<sup>[83]</sup>、点击化学<sup>[81,84]</sup>等.

聚酯、PS、环氧和酚醛等这些具有非常重要

的工业应用价值的聚合物,一直是研究石墨烯/聚合物纳米复合材料的重要基体<sup>[30,32,33,36,84~87]</sup>. Yadav 等<sup>[84]</sup>利用叠氮与碳碳三键之间的点击化学反应制备了聚己内酯-GO(PCL-GO)纳米填料.再将 PCL-GO 与具有形状记忆效应的 PU 混合,得到 PCL-GO/PU 纳米复合材料.点击化学反应使得 GO 与 PCL 之间的界面发生共价连接,且 PCL 与 PU 之间有着良好的相容性,因此得到的 PCL-GO/PU 纳米复合材料具有优异的力学性能、热学性能以及形状记忆效应.例如,当 PCL-GO 的含量为 2% 时,纳米复合材料的断裂应力、杨氏模量、断裂伸长率和热稳定性分别提高 109%、158%、28% 和 71 K.

此外,PS 作为苯乙烯基聚合物中最简单的一种,一直是研究石墨烯/苯乙烯基聚合物纳米复合材料的理想材料<sup>[46,47,88]</sup>. Yu 等<sup>[47]</sup>通过两步酰胺化反应制备了带有双键的功能氧化石墨烯(pv-GO),再通过利用原位微乳液聚合的方法构筑了以共价连接为主要界面作用的高性能 pv-GO/PS 纳米复合材料.共价键的连接不仅增强了石墨烯与聚合物之间的相互作用,而且使其在聚合物中具有良好的分散性,较大程度的提升了复合材料的性能.当 pv-GO 含量为 2 wt% 时,复合材料的热分解温度较 PS 提高了 74 K,储能模量提高 55%.该复合材料还具有优异的防腐性能,当 pv-GO 含量为 2 wt% 时,该复合材料的防腐效率从 37.90% 提高到 99.53%.因此,该方法的出现,为制备高性能的石墨烯/苯乙烯基聚合物纳米复合材料提供了非常重要的参考价值.

环氧和酚醛作为非常重要的树脂,一直在民用和军用材料中发挥巨大作用.如果能将其与石墨烯通过共价连接构筑达到分子水平分散的纳米复合材料,可以预见,其性能会大幅提高且应用范围更加广泛.由于氨基含有活泼氢,可以与环氧发生交联,因此 Gudarzi 等<sup>[30]</sup>利用对苯二胺修饰的 GO 与环氧复合,得到界面连接为共价作用的 GO/环氧纳米复合材料.流变学测试表明,该纳米复合材料的流变渗流阈值达到 0.2 vol%.力学性能测试表明,当 GO 含量仅为 0.4 vol% 时,该纳米复合材料的弯曲模量和杨氏模量较环氧均提高了 30% 左右,且实验结果与利用 Halpin-Tsai 模型得到的理论预测值高度吻合.这些结果表明 GO 在环氧基体中有着良好的分散性以及共价连接对环氧基体具有非常明显的增强效果. Yousefi 等<sup>[31]</sup>

也通过 GO 与环氧之间的共价作用得到相似的结果. 此外作者还证明了共价作用的增强效果要比  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用强. 除了环氧, 酚醛树脂也能够与 GO 或 *r*-GO 以化学键的方式连接, 从而构筑具有强界面作用力的高性能纳米复合材料. Yu 课题组<sup>[36]</sup>首先在 GO 表面进行共价改性, 然后将其与酚醛复合固化得到具有强共价界面作用的纳米复合材料. 同时由于苯酚具有还原作用, GO 在复合

材料制备过程中被还原成 *r*-GO, 因此得到的 *r*-GO/酚醛纳米复合材料力学性能和导电性都有很大的提高, 如图 4 所示. 当 *r*-GO 含量仅为 1.7 vol% 时, 该纳米复合材料的弯曲强度和杨氏模量分别比纯酚醛树脂提高了 316.8% 和 56.7%; 不仅如此, 该复合材料的导电渗流阈值只有 0.17 vol%.

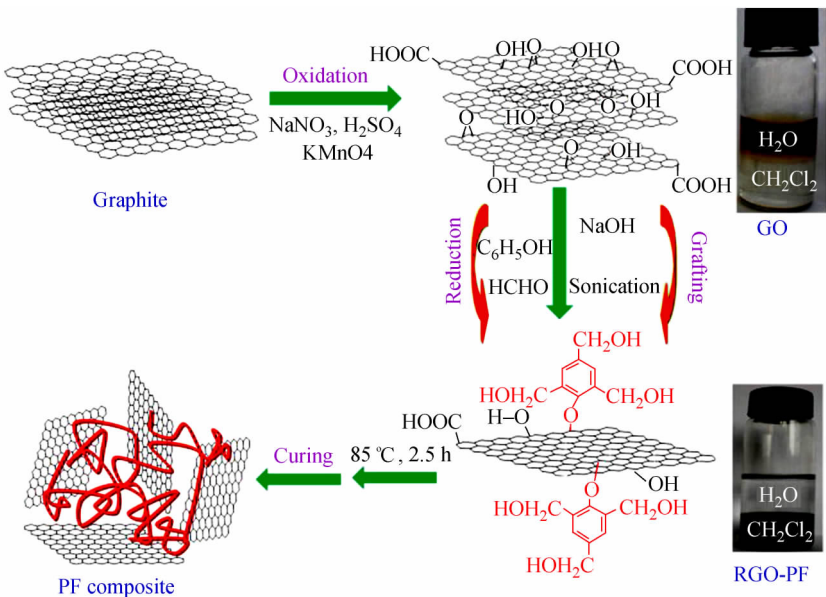


Fig. 4 Scheme for the simultaneous reduction and functionalization of GO during the *in situ* polymerization of phenol formaldehyde composite<sup>[36]</sup> (Reprinted from Ref. [36]; Copyright (2014), with permission from Elsevier)

除了与传统的聚酯、PS、环氧和酚醛等聚合物基体形成共价界面作用, 石墨烯还可以与 PVA、PNIPAAm、PAAm 等功能聚合物形成共价连接, 所得纳米复合材料的应用范围也从增强材料拓展到水凝胶、生物医药等领域<sup>[81~83, 89, 90]</sup>. Liu 等<sup>[83]</sup>利用过氧化的石墨烯 (GPO) 作为多官能团的引发剂和交联中心, 引发丙烯酸酰胺发生自由基聚合, 从而构筑了具有共价和氢键双重界面作用的 GO/PAAm 纳米复合水凝胶. 由于 GO 与 PAAm 分子链之间形成了极强的共价作用, 且 GO 与 PAAm 以及 PAAm 分子链之间存在大量的氢键, 所以在共价键与氢键的双重作用下, 该纳米复合水凝胶材料具有极高的拉伸强度 (0.35 MPa) 和断裂伸长率 (4900%). 不仅如此, 该纳米复合水凝胶在环境温度甚至更低的温度下能够很快地自愈. 若延长愈合时间, 其自愈合效率可以达到 88%. 突出的自愈合性能主要是因为 PAAm 分子

链之间以及 PAAm 和石墨烯之间形成很强的氢键作用. 同样 Pan 等<sup>[81]</sup>也利用点击化学反应构筑了水溶性的 PNIPAAm 接枝的石墨烯生物纳米复合材料, 并将其成功地应用到了药物递送领域.

可以看出, 共价作用不仅可以增强传统的聚合物材料, 也可以获得性能优异的功能聚合物材料, 因此拓宽了石墨烯/聚合物纳米复合材料的使用范围. 但是我们也应该看到, 未修饰的石墨烯表面是惰性的, 没有可以发生共价连接的活性位点, 因此无法与聚合物材料形成共价连接的纳米复合材料. 而经过修饰的石墨烯, 结构上具有不同程度的缺陷, 使得其与聚合物形成的纳米复合材料的某些性能 (例如电学性能) 不能得到有效提高. 不仅如此, 共价连接对石墨烯/聚合物纳米复合材料的增强效果, 通常是以牺牲纳米复合材料的断裂伸长率为代价的, 这也是其它共价增强材料的固有缺点之一.

## 4 配位作用

除了常规的氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆栈和共价作用外,近年来以配位键为主要界面作用力的石墨烯/聚合物纳米复合材料也被越来越多的人认识到<sup>[91,92]</sup>. GO 或 *r*-GO 和含有氮、氧、硫等配位原子的聚合物,可以在中心离子的作用下通过配位作用构筑出石墨烯/聚合物纳米复合材料. 该方法具有操作简便,经济高效等优点. 我们课题组很早便提出了利用配位作用构筑基于石墨烯的碳材料纳米复合体系的概念,并一直致力于配位作用在制备高性能石墨烯或无机石墨烯类似物/聚合物纳米复合材料中的应用<sup>[93~100]</sup>.

我们课题组从二价金属离子(如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等)能够和氧原子发生配位作用的原理出发<sup>[101]</sup>,利用  $\text{Cu}^{2+}$  作为配位中心离子在 GO 与聚氧乙烯(PEO)分子之间构筑出直接的填料/基体配位作用<sup>[94]</sup>. 正是由于 GO 在 PEO 基体中良好的分散性以及和 PEO 基体之间较强的配位作用,当 GO 含量仅为 1 wt% 时,配位的 GO/PEO 纳米复合材料的拉伸强度较 PEO 和未配位的 GO/PEO 纳米复合材料分别提高了 188.3% 和 52.4%,杨氏模量也分别提高了 274.5% 和 74.1% (如图 5 所示),且最大失重温度也从 252  $^{\circ}\text{C}$  分别提高到了 298  $^{\circ}\text{C}$  和 363  $^{\circ}\text{C}$ . 热性能的显著提高也充分说明了  $\text{Cu}^{2+}$  在 PEO 和 GO 之间形成了很强的配位界面作用力,使得聚合物的链段运动受到了极大的限制,因而获得了具有很高热稳定性的石墨烯/聚合物纳米复合材料. 此外我

们组还设计了一种基于  $\text{Cu}^{2+}$  配位的 *r*-GO/二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )/PEO 纳米杂化材料体系,并将其成功的应用于锂离子电池的电极材料中<sup>[95]</sup>.  $\text{MoS}_2$  是一种比电容很高但不导电的电极材料,而 *r*-GO 的加入可以提高体系的导电能力,有利于电子传输. 在  $\text{Cu}^{2+}$  配位作用下,少量柔性 PEO 分子链的引入可以有效的桥接 *r*-GO 和  $\text{MoS}_2$  片层,既能够防止  $\text{MoS}_2$  和 *r*-GO 重新堆叠,还可以增加体系的柔韧性. 因此 *r*-GO、 $\text{MoS}_2$ 、PEO 在  $\text{Cu}^{2+}$  配位作用下,可以很好的协同作用构筑三维网络结构(如图 6),从而制备具有良好电化学性能的阳极薄膜材料.

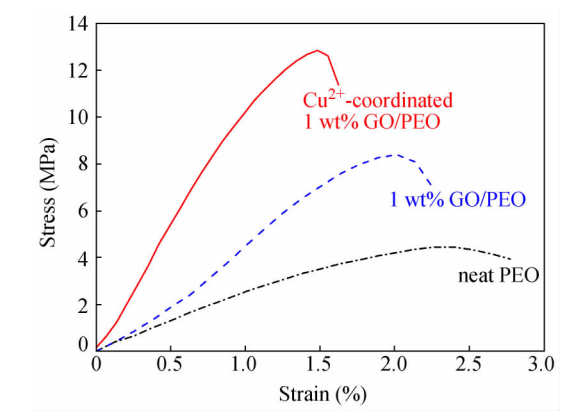


Fig. 5 Stress-strain curves of neat PEO, 1 wt% GO/PEO nanocomposite, and  $\text{Cu}^{2+}$ -coordinated 1 wt% GO/PEO nanocomposite

除了利用配位作用构筑石墨烯/聚合物纳米复合材料,我们课题组还将配位作用拓展到碳纳米多维杂化材料的设计与制备中,并利用得到的

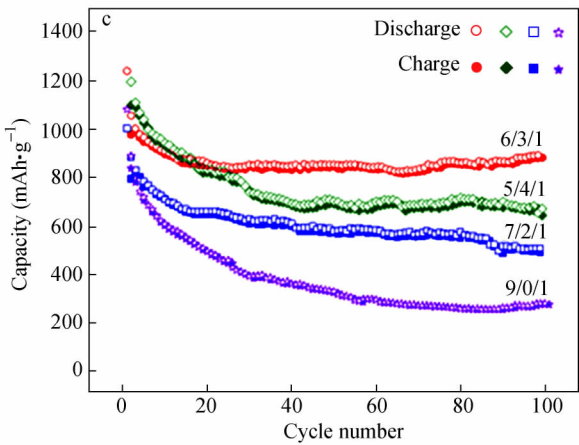
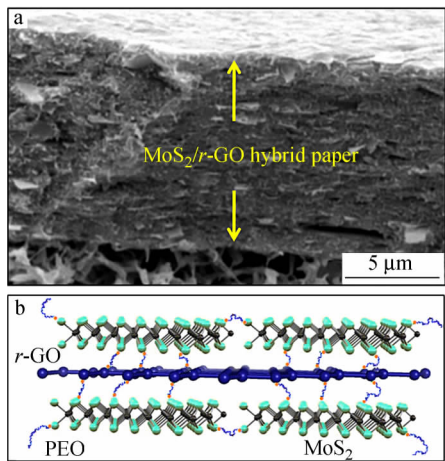


Fig. 6 (a) Cross-sectional SEM image and (b) structural scheme of a piece of flexible and robust *r*-GO/ $\text{MoS}_2$  hybrid paper cross-linked by PEO and (c) cycle performance (current density = 100  $\text{mA g}^{-1}$ ) of different *r*-GO/ $\text{MoS}_2$  hybrid anodes<sup>[95]</sup> (Adapted by permission of The Royal Society of Chemistry)

多维杂化材料作为填料与聚合物复合构筑了高性能的碳/聚合物纳米复合材料. 我们课题组设计了一种基于二价金属离子配位的石墨烯/多壁碳纳米管(*r*-GO/MWCNT)杂化体系<sup>[96]</sup>. 由于 *r*-GO 和 MWCNT 能够通过二价金属离子配位作用形成 *r*-GO/MWCNT 三维杂化网络结构,因此可以用更少的材料获得更多的导电通路. 同时,二价金属离子在 *r*-GO/MWCNT 之间的配位作用有效的提高了 *r*-GO/MWCNT 的结合强度,从而赋予这一杂化网络结构更优异的力学性能. 二价金属离子配位的 *r*-GO/MWCNT 杂化网络结构体系可以构筑优异的透明导电材料,其具有突出的电学和力学性能,

例如透光率为 86% 时杂化材料的表面电阻仅为 680 Ω/sq,这为开发取代铟锡氧化物(ITO)的柔性透明电极材料提供了新思路. 进一步地,我们将二价金属离子配位的 MWCNTs/*r*-GO 三维杂化网络结构引入 SBS 基体中制备出高性能复合材料<sup>[97]</sup>,如图 7 所示. 由于二价金属离子配位的 MWCNTs/*r*-GO 杂化网络结构优异的电学和力学性能,以及 MWCNTs/*r*-GO 与 SBS 基体间较强的界面相互作用,因此在极低的 MWCNTs/*r*-GO 含量下即可显著的增强 SBS 的电学和力学性能<sup>[97]</sup>. 同时,这一杂化网络结构能够很好的限制聚合物链的分解,因而还可显著提高 SBS 基体的热稳定性.

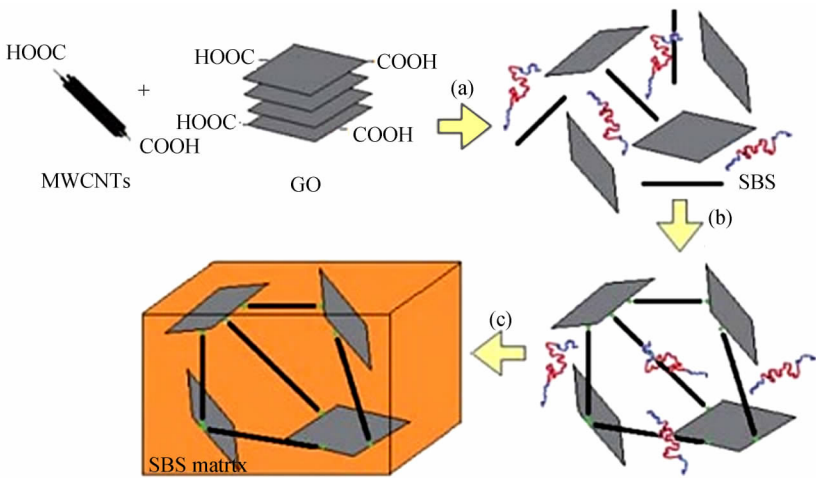


Fig. 7 Scheme for the process of preparing an SBS nanocomposite film filled with a  $\text{Cu}^{2+}$ -coordinated MWCNTs/*r*-GO network, in which MWCNTs and GO are (a) exfoliated in an SBS/NMP solution under sonication, (b) coordinated by  $\text{Cu}^{2+}$  ions, and (c) reduced by hydrazine hydrate, and then vacuum-filtered to obtain a nanocomposite film<sup>[97]</sup>  
(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

我们课题组进一步将通过配位作用构筑高性能石墨烯/聚合物纳米复合材料的方法推广到  $\text{MoS}_2$ 、*h*-BN 等 IGAs 上<sup>[98~100]</sup>. 一方面是由于 IGAs 极强的表面化学惰性,无法按照石墨烯的改性方法对其改性;另一方面 IGAs 具有丰富的可配位原子(N、S、O 等),为金属离子配位改性提供了可能. 以  $\text{MoS}_2$  为例<sup>[98]</sup>,将其与聚合物在二价金属离子作用下形成配位体系;聚合物配体通过配位反应有效的隔离并桥接  $\text{MoS}_2$  片层从而得到具备液相加工性能的  $\text{MoS}_2$  交联网络结构. 通过简便的抽滤方法得到柔韧强健的自站立  $\text{MoS}_2$  “纸”状材料,可潜在地用于大规模电子器件材料中. 同时利用二价金属离子配位的方法构造出较强的  $\text{MoS}_2$  与 PMMA 间的配位界面相互作用,从而可以制备出高强度的  $\text{MoS}_2$ /PMMA 复合材料<sup>[98]</sup>. 另一方

面,*h*-BN 中含有具有丰富孤对电子的 N 原子,可以与聚合物之间在金属离子配位作用下形成很强的界面连接,又因为 *h*-BN 的电子结构与石墨烯类似,可以与共轭结构的分子形成  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用. 因此我们课题组利用聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚苯乙烯 (PMMA-*b*-PS) 嵌段共聚物作为一种“Janus”修饰物,选择性地与 *h*-BN 构筑有配位作用 (PMMA) 或者  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用 (PS) 的纳米杂化体系<sup>[99]</sup>,从而能够有效地调节 *h*-BN 在不同有机溶剂中的分散性以及不同聚合物基体的相容性. 除了二维材料/聚合物纳米复合材料,我们还成功地将配位作用引入到零维纳米粒子与二维片层材料的分级自组装中,制备了一系列结构可控的零维/二维纳米杂化材料<sup>[100]</sup>,可潜在应用于催化、化学或生物探测、储能等领域.

用来制备水凝胶材料的聚合物通常具有丰富的可配位原子,也逐渐被研究者们用来构筑具有配位作用的石墨烯/聚合物纳米复合材料. Cong 等<sup>[102]</sup>在 GO 和聚(6-氨基己酸丙烯酰胺)体系中引入  $\text{Ca}^{2+}$ ,构筑了具有配位和氢键共同作用的双网络水凝胶体系. Bai 等<sup>[103]</sup>也制备了具有配位作用的三维网络结构的 GO 水凝胶.

可以看出,以配位为主导的石墨烯/聚合物复合材料的界面作用能够有效的增强聚合物的性能,并且可以成功的应用到含无机石墨烯类似物的纳米复合材料的结构设计中去.一方面是由于无机石墨烯类似物极强的表面化学惰性,无法按照石墨烯的改性方法对其改性;另一方面无机石墨烯类似物具有丰富的可配位原子(N、S、O 等),为金属离子配位改性提供了可能;除此之外,*h*-BN 的电子结构与石墨烯类似,可以与聚合物界面之间形成配位与  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用共同存在的动态键.这是其它类型的界面作用力在无机石墨烯类似物/聚合物纳米复合材料的制备中所不具备的优点,例如无法构筑以氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆栈或共价作用为界面作用力的  $\text{MoS}_2$ /聚合物纳米复合材料.因此配位作用在构筑石墨烯以及无机石墨烯类似物/聚合物纳米复合材料方面具有重要前景.

## 5 成核-结晶作用

除了氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆栈、共价以及配位作用外,石墨烯/聚合物纳米复合材料中还存在最新发展起来的成核-结晶作用<sup>[104-108]</sup>.石墨烯能够促进结晶性聚合物在其表面进行异相成核,进一步诱导聚合物在其表面结晶,从而形成较强的成核-结晶作用力.我们课题组利用结晶-非晶性三嵌段共聚物聚乙烯基环己烷-*b*-聚乙烯-*b*-聚乙烯基环己烷(PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH)对石墨烯进行非共价改性,得到的石墨烯能够在多种低沸点溶剂中具有良好的分散性<sup>[104]</sup>.一方面石墨烯能够诱导 PE 段结晶,使得 PE 在其表面附生生长,且这种成核-结晶作用强于  $\pi$ - $\pi$  堆栈作用,因此有效地增强了石墨烯与聚合物基体之间的界面连接;另一方面,PVCH 段伸展在外形成一种“类胶束”结构.由于 PVCH 段在众多常规的低沸点有机溶剂,如烷烃、环烷烃和芳香烃等,中有着良好的溶解性,因此改性的石墨烯能有效地分散在这些有机溶剂中,从而极大地拓宽了其液相加工窗口,如图 8 所示.除此之外,Xu 等<sup>[105,106]</sup>研究了石墨烯对聚丙交酯、等规聚丙烯等聚合物结晶过程的影响,同样发现石墨烯能够有效的诱导聚合物结晶,甚至改变聚合物的晶型<sup>[105]</sup>.Zheng 等<sup>[107]</sup>不仅研究了

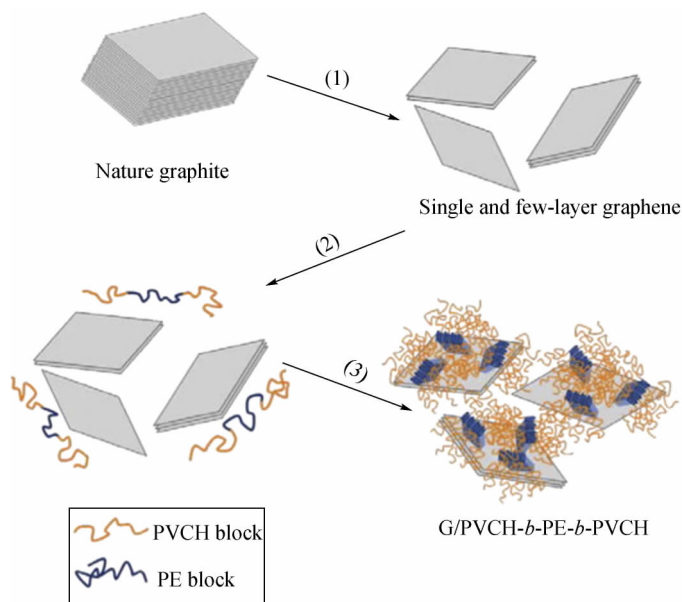


Fig. 8 Process for the crystallization of PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH on the pristine graphene flakes: (a) natural graphite is exfoliated into single- and few-layer pristine graphene flakes in *o*-dichlorobenzene (ODCB) under sonication; (b) the graphene/ODCB solution is mixed with the PVCH-*b*-PE-*b*-PVCH/ODCB solution; (c) the PE block selectively crystallizes on the graphene planes under an isothermal condition<sup>[104]</sup> (Reprinted from Ref. [104]; Copyright (2012), with permission from Elsevier)

结晶性的 PE-*b*-PEO 两嵌段共聚物在 GO 表面的结晶过程,还利用嵌段共聚物末端带有的巯基与金、银纳米粒子反应,制备了相应的石墨烯/纳米粒子/聚合物纳米复合材料,并有望在生物探测、催化等领域发挥作用.

由此可以看出,成核—结晶作用可以用来构筑相对较强的界面作用力,从而制备石墨烯/聚合物纳米复合材料.但同时可以发现,成核—结晶作用只能发生在石墨烯与少数可结晶的聚合物的之间,对大多数聚合物无能为力,因此构筑以成核结晶作用为主要界面作用的石墨烯/聚合物纳米复合材料受到了极大的限制.

## 6 总结与展望

石墨烯/聚合物纳米复合材料以其优异的性能成为目前研究的热点.本文系统性地综述了石墨烯/聚合物基纳米复合材料的界面作用力,包括氢键、 $\pi$ - $\pi$  堆栈、共价、配位作用以及成核—结晶作用,并总结和评述了这些界面作用力的优缺点和适用范围.结果表明,通过合理的结构设计,石

墨烯与聚合物之间可以形成不同的界面作用力,这些作用力不仅能够有效的提高石墨烯与聚合物的界面作用,还可以提高石墨烯在聚合物中的分散性,进一步提高聚合物复合材料的性能和功能.然而这几种作用力都有各自的缺陷,例如氢键、共价键都只能得到修饰的石墨烯纳米复合材料,对于质朴石墨烯无能为力,从而弱化了石墨烯的增强效果; $\pi$ - $\pi$  相互作用虽然构筑质朴石墨烯/聚合物纳米复合材料,但由于其本身属于一种弱的相互作用,所以其对于复合材料的力学性能提高不大;成核—结晶作用只能用于少数结晶性的聚合物体系.另外,近几年才发展起来的配位作用,已经被成功地引入到石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备当中.这种作用力形成简单,经济高效,并且能够很容易的拓展到石墨烯以外的无机石墨烯类似物二维片层材料与聚合物纳米复合材料中,应当给予足够的重视.可以预见,设计一种简单方便,具有多种界面作用力协同作用的石墨烯/聚合物复合体系值得探索.

## REFERENCES

1 Kroto H W, Heath J R, O' Brien S C, Curl R F, Smalley R E. Nature, 1985, 318 (6042) : 162 ~ 163

2 Iijima S. Nature, 1991, 354 (6348) : 56 ~ 58

3 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Science, 2004, 306 (5696) : 666 ~ 669

4 Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E. Science, 2006, 313 (5789) : 951 ~ 954

5 Girit Ç Ö, Meyer J C, Erni R, Rossell M D, Kisielowski C, Yang L, Park C, Crommie M F, Cohen M L, Louie S G, Zettl A. Science, 2009, 323 (5922) : 1705 ~ 1708

6 Geim A K, Novoselov K S. Nat Mater, 2007, 6 (3) : 183 ~ 191

7 Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J. Science, 2008, 321 (5887) : 385 ~ 388

8 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Nano Lett, 2008, 8 (3) : 902 ~ 907

9 Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y. Nat Nanotechnol, 2008, 3 (8) : 491 ~ 495

10 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K. Rev Mod Phys, 2009, 81 (1) : 109 ~ 162

11 Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, van der Zande A M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L. Nano Lett, 2008, 8 (8) : 2458 ~ 2462

12 Geim A K. Science, 2009, 324 (5934) : 1530 ~ 1534

13 Du J, Cheng H M. Macromol Chem Phys, 2012, 213 (10-11) : 1060 ~ 1077

14 Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Macromolecules, 2010, 43 (16) : 6515 ~ 6530

15 Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim N H, Bose S, Lee J H. Prog Polym Sci, 2010, 35 (11) : 1350 ~ 1375

16 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. Nature, 2006, 442 (7100) : 282 ~ 286

17 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1993, 31 (7) : 1755 ~ 1758

18 Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Mater Res Soc Symp Proc, 1989, 171 : 45 ~ 50

19 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. J Mater Res, 1993, 8 (5) : 1185 ~ 1189

20 Ray S S, Okamoto M. Prog Polym Sci, 2003, 28 (11) : 1539 ~ 1641

21 Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Prog Polym Sci, 2010, 35 (3) : 357 ~ 401

- 22 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, 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. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(9): 563 ~ 568
- 23 Khan U, O'Neill A, Lotya M, De S, Coleman J N. *Small*, 2010, 6(7): 864 ~ 871
- 24 Hummers W S, Offeman R E. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339
- 25 Lerf A, He H, Forster M, Klinowski J. *J Phys Chem B*, 1998, 102(23): 4477 ~ 4482
- 26 Chen C, Chen T, Wang H, Sun G, Yang X. *Nanotechnology*, 2011, 22(40): 405602
- 27 Li D, Müller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3(2): 101 ~ 105
- 28 Jung I, Vaupel M, Pelton M, Piner R, Dikin D A, Stankovich S, An J, Ruoff R S. *J Phys Chem C*, 2008, 112(23): 8499 ~ 8506
- 29 Li W, Tang X Z, Zhang H B, Jiang Z G, Yu Z Z, Du X S, Mai Y W. *Carbon*, 2011, 49(14): 4724 ~ 4730
- 30 Gudarzi M M, Sharif F. *Express Polym Lett*, 2012, 6(12): 1017 ~ 1031
- 31 Yousefi N, Lin X, Zheng Q, Shen X, Pothnis J R, Jia J, Zussman E, Kim J K. *Carbon*, 2013, 59: 406 ~ 417
- 32 Ma J, Meng Q, Michelmores A, Kawashima N, Izzuddin Z, Bengtsson C, Kuan H C. *J Mater Chem A*, 2013, 1(13): 4255 ~ 4264
- 33 Wan Y J, Tang L C, Gong L X, Yan D, Li Y B, Wu L B, Jiang J X, Lai G Q. *Carbon*, 2014, 69: 467 ~ 480
- 34 Si J, Li J, Wang S, Li Y, Jing X. *Composites Part A*, 2013, 54: 166 ~ 172
- 35 Liu Y Z, Li Y F, Yang Y G, Wen Y F, Wang M Z. *Carbon*, 2013, 52: 624
- 36 Yuan F Y, Zhang H B, Li X, Ma H L, Li X Z, Yu Z Z. *Carbon*, 2014, 68: 653 ~ 661
- 37 Wu C, Huang X Y, Wang G L, Wu X F, Yang K, Li S T, Jiang P K. *J Mater Chem*, 2012, 22(14): 7010 ~ 7019
- 38 Bian J, Lin H L, He F X, Wei X W, Chang I, Sancaktar E. *Composites Part A*, 2013, 47(0): 72 ~ 82
- 39 Xiang C, Cox P J, Kukovec A, Genorio B, Hashim D P, Yan Z, Peng Z, Hwang C, Ruan G, Samuel E L G, Sudeep P M, Konya Z, Vajtai R, Ajayan P M, Tour J M. *ACS Nano*, 2013, 7(11): 10380 ~ 10386
- 40 Liao K H, Park Y T, Abdala A, Macosko C. *Polymer*, 2013, 54(17): 4555 ~ 4559
- 41 Yang Y K, He C E, Peng R G, Baji A, Du X S, Huang Y L, Xie X L, Mai Y W. *J Mater Chem*, 2012, 22(12): 5666 ~ 5675
- 42 Ju S P, Wang Y C, Huang G J, Chang J W. *RSC Adv*, 2013, 3(22): 8298 ~ 8307
- 43 Choi B, Lee J, Lee S, Ko J H, Lee K S, Oh J, Han J, Kim Y H, Choi I S, Park S. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(6): 533 ~ 538
- 44 Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, Yang Y, Wang J W, Lu Z H, Ji G Y, Yu Z Z. *Polymer*, 2010, 51(5): 1191 ~ 1196
- 45 Maiti S, Shrivastava N K, Suin S, Khatua B B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(11): 4712 ~ 4724
- 46 Fang Z, Ito A, Stuart A C, Luo H, Chen Z, Vinodgopal K, You W, Meyer T J, Taylor D K. *ACS Nano*, 2013, 7(9): 7992 ~ 8002
- 47 Yu Y H, Lin Y Y, Lin C H, Chan C C, Huang Y C. *Polym Chem*, 2014, 5(2): 535 ~ 550
- 48 Pant H R, Park C H, Tijting L D, Amarjargal A, Lee D H, Kim C S. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2012, 407: 121 ~ 125
- 49 Pant H R, Pant B, Park C H, Kim H J, Lee D S, Tijting L D, Hwang B S, Kim H Y, Kim C S. *Fiber Polym*, 2013, 14(6): 970 ~ 975
- 50 Yuan D, Wang B, Wang L, Wang Y, Zhou Z. *Composites Part B*, 2013, 55: 215 ~ 220
- 51 Zhou T, Chen D, Jiu J, Nge T T, Sugahara T, Nagao S, Koga H, Nogi M, Suganuma K, Wang X. *Express Polym Lett*, 2013, 7(9): 756 ~ 766
- 52 Premkumar T, Geckeler K E. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(4): 515 ~ 529
- 53 Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, Chen Y. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(14): 2297 ~ 2302
- 54 Liu L Q, Gao Y, Liu Q, Kuang J, Zhou D, Ju S T, Han B H, Zhang Z. *Small*, 2013, 9(14): 2466 ~ 2472
- 55 Das B, Prasad K E, Ramamurty U, Rao C N R. *Nanotechnology*, 2009, 20(12): 125705
- 56 Xu Y, Hong W, Bai H, Li C, Shi G. *Carbon*, 2009, 47(15): 3538 ~ 3543
- 57 Zhao X, Zhang Q, Chen D, Lu P. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357 ~ 2363
- 58 Jiang L, Shen X P, Wu J L, Shen K C. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(1): 275 ~ 279
- 59 Yang X M, Li L A, Shang S M, Tao X M. *Polymer*, 2010, 51(15): 3431 ~ 3435
- 60 Bao C L, Guo Y Q, Song L, Hu Y. *J Mater Chem*, 2011, 21(36): 13942 ~ 13950
- 61 Hazarika M, Jana T. *Compos Sci Technol*, 2013, 87: 94 ~ 102
- 62 Jia H, Su X, Hou G, Ma F, Bi S, Liu Z. *Integrated Ferroelectrics*, 2013, 145(1): 130 ~ 139
- 63 Lim Y S, Tan Y P, Lim H N, Huang N M, Tan W T. *J Polym Res*, 2013, 20(6): 1 ~ 10
- 64 Ouyang W, Sun J, Memon J, Wang C, Geng J, Huang Y. *Carbon*, 2013, 62(0): 501 ~ 509
- 65 Gopiraman M, Fujimori K, Zeeshan K, Kim B S, Kim I S. *Express Polym Lett*, 2013, 7(6): 554 ~ 563
- 66 Compton O C, Cranford S W, Putz K W, An Z, Brinson L C, Buehler M J, Nguyen S T. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2008 ~ 2019
- 67 Duan Z Q, Liu Y T, Xie X M, Ye X Y. *Chinese Chem Lett*, 2013, 24(1): 17 ~ 19
- 68 Qian X, Song L, Tai Q, Hu Y, Yuen R K K. *Compos Sci Technol*, 2013, 74: 228 ~ 234
- 69 Shen B, Zhai W, Chen C, Lu D, Wang J, Zheng W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3(8): 3103 ~ 3109
- 70 Wu H, Zhao W, Hu H, Chen G. *J Mater Chem*, 2011, 21(24): 8626 ~ 8632
- 71 Liu M, Miao Y E, Zhang C, Tjiu W W, Yang Z, Peng H, Liu T. *Nanoscale*, 2013, 5(16): 7312 ~ 7320

72 Ansari M O, Khan M M, Ansari S A, Amal I, Lee J, Cho M H. *Mater Lett*, 2014, 114: 159 ~ 162

73 Liu Y, Ma Y, Guang S, Xu H, Su X. *J Mater Chem A*, 2014, 2(3): 813 ~ 823

74 Qi X, Pu K, Li H, Zhou X, Wu S, Fan Q L, Liu B, Boey F, Huang W, Zhang H. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(49): 9426 ~ 9429

75 Liu J, Tao L, Yang W, Li D, Boyer C, Wuhrrer R, Braet F, Davis T P. *Langmuir*, 2010, 26(12): 10068 ~ 10075

76 Liu J, Yang W, Tao L, Li D, Boyer C, Davis T P. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2010, 48(2): 425 ~ 433

77 Ren C, Chen Y, Zhang H, Deng J. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(17): 1368 ~ 1374

78 Liu Y T, Xie X M, Ye X Y. *Carbon*, 2011, 49(11): 3529 ~ 3537

79 Tong X Z, Song F, Li M Q, Wang X L, Chin I J, Wang Y Z. *Compos Sci Technol*, 2013, 88: 33 ~ 38

80 Cheng H K F, Sahoo N G, Tan Y P, Pan Y, Bao H, Li L, Chan S H, Zhao J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5): 2387 ~ 2394

81 Pan Y, Bao H, Sahoo N G, Wu T, Li L. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(14): 2754 ~ 2763

82 Zhu S, Li J, Chen Y, Chen Z, Chen C, Li Y, Cui Z, Zhang D. *J Nanopart Res*, 2012, 14(9): 1132 ~ 1142

83 Liu J, Song G, He C, Wang H. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(12): 1002 ~ 1007

84 Yadav S K, Yoo H J, Cho J W. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2013, 51(1): 39 ~ 47

85 Kumar M, Chung J S, Kong B S, Kim E J, Hur S H. *Mater Lett*, 2013, 106(0): 319 ~ 321

86 Han S, Chun B C. *Composites Part A*, 2014, 58(0): 65 ~ 72

87 Oh S M, Oh K M, Dao T D, Lee H I, Jeong H M, Kim B K. *Polym Int*, 2013, 62(1): 54 ~ 63

88 Xiong Z Y, Gu T H, Wang X G. *Langmuir*, 2014, 30(2): 522 ~ 532

89 Monic  veca L, Lu F, Meziani M J, Cao L, Zhang P, Qi G, Qu L, Shrestha M, Sun Y P. *Chem Commun*, 2009(18): 2565 ~ 2567

90 Salavagione H J, G  mez M A, Martínez G. *Macromolecules*, 2009, 42(17): 6331 ~ 6334

91 Park S, Lee K S, Bozoklu G, Cai W, Nguyen S T, Ruoff R S. *ACS Nano*, 2008, 2(3): 572 ~ 578

92 Wu L, Liu L, Gao B, Muñoz-Carpena R, Zhang M, Chen H, Zhou Z, Wang H. *Langmuir*, 2013, 29(49): 15174 ~ 15181

93 Feng Qingping(冯青平). Study on functionalization of multi-walled carbon nanotube and their alignment on substrates(多壁碳纳米管的修饰及在基板上的排列研究). Doctoral Dissertation of Tsinghua University(清华大学博士学位论文), 2007

94 Lin C, Liu Y T, Xie X M. *Aust J Chem*, 2014, 67(1): 121 ~ 126

95 Liu Y T, Zhu X M, Duan Z Q, Xie X M. *Chem Commun*, 2013, 49(87): 10305 ~ 10307

96 Liu Y T, Feng Q P, Xie X M, Ye X Y. *Carbon*, 2011, 49(10): 3371 ~ 3375

97 Liu Y T, Dang M, Xie X M, Wang Z F, Ye X Y. *J Mater Chem*, 2011, 21(46): 18723 ~ 18729

98 Liu Y T, Tan Z, Xie X M, Wang Z F, Ye X Y. *Chem-Asian J*, 2013, 8(4): 817 ~ 823

99 Liu Y T, Xie X M, Ye X Y. *Chem Commun*, 2013, 49(4): 388 ~ 390

100 Liu Y T, Duan Z Q, Xie X M, Ye X Y. *Chem Commun*, 2013, 49(16): 1642 ~ 1644

101 Chen Nan(陈楠), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (5): 635 ~ 642

102 Cong H P, Wang P, Yu S H. *Chem Mater*, 2013, 25(16): 3357 ~ 3362

103 Bai H, Li C, Wang X, Shi G. *J Phys Chem C*, 2011, 115(13): 5545 ~ 5551

104 Chen N, Liu Y T, Xie X M, Ye X Y, Feng X, Chen Y F, Wang Y H. *Carbon*, 2012, 50(12): 4760 ~ 4764

105 Xu J Z, Chen T, Yang C L, Li Z M, Mao Y M, Zeng B Q, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5000 ~ 5008

106 Xu J Z, Chen C, Wang Y, Tang H, Li Z M, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2808 ~ 2818

107 Zheng X, Xu Q, He L, Yu N, Wang S, Chen Z, Fu J. *J Phys Chem B*. 2011, 115(19): 5815 ~ 5826

108 Cheng S, Chen X, Hsuan Y G, Li C Y. *Macromolecules*, 2012, 45(2): 993 ~ 1000

## Progress in High-performance Graphene/Polymer Nanocomposites

### ——Design of Filler/Matrix Interfacial Interactions and Their Influences

Long Pan, Yi-tao Liu, Xu-ming Xie \*

(Key Laboratory of Advanced Materials (Ministry of Education), Department of Chemical Engineering,  
Tsinghua University Beijing 100084)

**Abstract** The extraordinary performances of polymer-matrix nanocomposites endow them with important fundamental and application research values. Graphene, as the first 2-dimensional material, has outstanding electrical, mechanical and thermal properties. Moreover, its preparation method is easy and inexpensive, and can be scaled up for mass production. Therefore, graphene is one of the most attractive filling materials in high-performance polymer nanocomposites. The dispersity of graphene in a polymer matrix, and the interfacial interaction between the two are key to the exploitation of the nanocomposite performances. In this review, different interfacial interactions between graphene and polymer matrices, including hydrogen bonding,  $\pi$ - $\pi$  stacking, covalent bonding and coordination bonding were summarized. Besides, the advantages and disadvantages of these interfacial interactions, as well as their influences on high-performance polymer nanocomposites were discussed.

**Keywords** Graphene, Polymer matrices, Nanocomposites, Interfacial interactions

---

\* Corresponding author; Xu-ming Xie, E-mail: xxm-dce@mail. tsinghua. edu. cn