文章编号: 1007 - 4252(2021) 03 - 0003 - 174

石墨烯/聚氨酯纳米复合材料研究进展

张德洲, 徐　晨, 汪　虹, 罗晓东*
(重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

摘要: 石墨烯优异的物理和化学性质, 聚氨酯材料优异的弹性性能及力学性能, 使石墨烯/聚氨酯纳米复合材料在科学研究和工业上受到了广泛的关注。本文综述了石墨烯、聚氨酯的结构和性能, 介绍了提高石墨烯分散性能的方法以及制备石墨烯/聚氨酯复合材料的方法。综述了复合材料当前的部分应用, 对其前景进行了展望。

关键词: 石墨烯; 聚氨酯; 纳米复合材料; 功能化改性
中图分类号: TB332　　**文献标志码**: A

Research progress of graphene/polyurethane Nanocomposites

ZHANG De-zhou, XU Chen, WANG Hong, LUO Xiao-dong*
(School of Metallurgy and Material Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: Graphene's excellent electrical conductivity, thermal conductivity, optical properties, as well as the excellent elasticity and mechanical properties of polyurethane materials, have made graphene/polyurethane nanocomposites attract widespread attention in scientific research and industry. This article briefly introduces the structure and properties of graphene and polyurethane, and introduces the method of improving the dispersion performance of graphene and the method of preparing graphene/polyurethane composite material. The application of composite materials in shape memory materials, electromagnetic interference shielding materials, gas barrier materials and biomedical materials are reviewed. Eventually, the research prospects of graphene/polyurethane nanocomposites are prospected.

Key words: Graphene; Polyurethane; Nanocomposites; Functional modification

0　引言

石墨烯(GR) 是一种具有优异物理性能的二维碳系材料, 它是由 6 个 sp^2 杂化碳原子通过 σ 键连接而成的二维平面晶体, 形状类似于六角型蜂巢状结构且具有微小弯曲角度的平面薄膜[1]。图 1 是以 GR 为基本组元构建的几种材料。英国科学家 Geim

收稿日期: 2021-04-28;　　**修订日期**: 2021-06-07
基金项目: 重庆市基础研究与前沿技术研究计划 (CSTC2018jcyjAX0416) .
作者简介: 张德洲(1997-) , 男, 硕士生, 主要研究方向为复合材料 (E-mail: dezhou_zhang@163.com) .
通信作者: 罗晓东(1981-) , 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为新型功能材料(E-mail: lxd@163.com) .

和 Novoselov[3] 利用胶带剥离法首次制备出了单层 GR，并因此获得了诺贝尔物理学奖。

GR 是目前已经发现的最薄且最硬的材料，它具有优良的导热性、高强的柔韧性和高稳定性等优点[4,5]。虽然 GR 在多个方面都表现出优异的性能，但是由于其表面范德华力的相互作用，使得 GR 难溶于水和其他常见的有机溶剂。

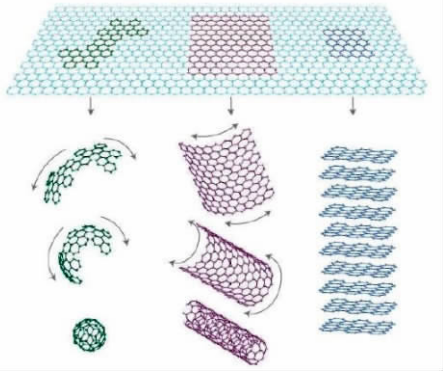

图 1　石墨烯构建的富勒烯(左) 、碳纳米管(中) 、石墨(右) 的示意图[2]

Fig. 1 Schematic diagram of fullerene (left) , carbon nanotube (middle) , and graphite (right) constructed by graphene[2]

聚氨酯(Polyurethane，PU) 是一种高分子化合物，分子链中含有—NH—CO—O—R—的聚合物均可称作聚氨酯[6]。PU 既可以是热固性的，也可以是热塑性的，它在医疗、服饰、建筑、航空航天等多个行业都有广泛的应用。多元醇、异氰酸酯和扩链剂(短链二醇) 是 PU 的主要组成部分，硬链段(异氰酸酯和扩链剂) 加软链段(柔性多元醇长链) 是 PU 最重要的特征。这种特殊的结构使得 PU 具有良好的弹性性能的同时还具有优良的力学性能[7]。但是由于 PU 较差的耐高温、耐老化等性能，且不耐强极性溶剂等缺陷，限制了 PU 的发展。为了克服聚氨酯现存的一些性能上的缺陷，研究者想到通过添加纳米材料的方式来改性聚氨酯材料。近年来，石墨烯改性聚氨酯复合材料凭借其优异的性能及广泛的应用，逐渐进入研究者的视野。

1　Graphene/PU 纳米复合材料的制备

1.1　氧化石墨烯的制备与功能化

实验室中常采用化学氧化还原法来制备石墨烯，另外还有机械剥离、外延生长、CVD 法等[6,8-10]。Brodie 和 Staudenmaier[11,12] 在 19 世纪中后期先后提出了制备氧化石墨烯 (GO) 的方法，Hummers[13] 在 20 世纪中期提出了更高效的方法制备 GO，后人以他们的名字来命名制备 GO 的方法。研究人员在实验过程中对 Hummers 法进行了改。该方法具有反应简单、氧化程度高等优点，制备出的氧化石墨经过超声剥离即可得到单片层的 GO。

对 GO 功能化处理是为了使其能够均匀分散在有机溶剂中，提高 GO 在复合材料基体中的分散程度。GO 功能化改性方式包括非共价键和共价键 2 种，其中最常用的是共价键改性。共价键改性是利用硅烷偶联剂、异氰酸酯、有机胺类等可以与 GO 表面的—OH、—COOH、[—C(O) C—]等基团发生反应，以共价键的方式链接上修饰分子基团[14]。

张明飞等[15] 利用硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 和 GO 反应，成功制备出了 KH550-GO 和 KH560-GO。观察、分析了改性前后 GO 的微观结构变化，发现 KH550 改性的 GO(KH550-GO) 在有机溶剂中的分散性较好。

时镜镜等[16] 通过硅烷偶联剂 KH570 与 GO 的反应，成功制备出了 KH570-GO，并利用还原剂水合肼制备了 KH570-RGO，发现未烘干的 KH570-RGO 可以稳定分散于有机溶剂中长达一个月之久。

杨秋转等[17] 利用硅烷偶联剂 KH570 与 GO 的反应，制备出了 KH570-GO。选用了 13 种常用的有机溶剂，制备 GO 分散液。通过实验对比 GO 在 10 种良溶剂中的溶解性能发现，GO 在 DMF 溶剂中的溶解性最好。另外，GO 在不良溶剂四氯化碳、二氯化碳和氯代叔丁烷中不分散且透光度为零。

1.2　石墨烯的分散方法

GR 在复合材料中的分散问题一直难以解决，这使得 GR 增强复合材料的大规模生产和使用变得困难。GR 层间的 π-π 键堆积、表面范德华力以及其在基体中不溶性是导致 GR 在复合材料中分散性较差的原因。目前，提高石墨烯分散性的方法主要有物理分散法、共价键法和非共价键法。

1.2.1 物理分散法

物理分散法是指通过机械方法将团聚的石墨烯纳米片分散，该过程在没有化学反应发生[18]。物理方法包括超声、搅拌和球磨处理。

超声处理一般用于辅助液相剥离(LEP)[19]技术,将 GR 加入有机溶剂中,通过超声剥离出单层或少层石墨烯,提高 GR 分散程度。Tyurnina 等[19]通过超声 LPE 技术在纯去离子水(DIW)中剥离 GR,研究了频率、输入功率等对超声 LPE 效果的影响,证明了在相对较短的时间内在纯水中控制少层石墨烯薄片的生产和质量的可能性,过程中没有添加任何化学物质,为超声 LPE 发展成为具有成本效益、清洁、环保的下一代二维纳米材料工业应用制造工艺开辟了方向。

搅拌处理可以产生剪切力,用于分散石墨烯。Khodabakhshi 等[20]采用多道次搅拌摩擦处理(FSP)将石墨烯以石墨烯纳米片(GNPs)的形式分散到 AA5052 铝镁合金中,制备了一种新型铝-镁/石墨烯纳米复合材料,利用高倍光学显微镜观察,石墨烯团簇的平均尺寸小于 1 μm,未出现大的团聚,表明该制备工艺可有效分散石墨烯。

球磨处理也可以对石墨烯产生剪切力,利用球磨装置,通过添加易碎的球来引起垂直冲击和碰撞,使石墨烯分散并抑制其团聚。Guo 等[21]采用球磨技术,将超声后的石墨烯纳米片(GNP)和环氧树脂(Epoxy)悬浊液放入球磨机中,得到分散均匀的 GNP/ Epoxy 混合溶液,经真空干燥制得 GNP/ Epoxy 复合材料。表征和分析结果表明,GNPs 在基体中均匀分散,复合材料导热性能显著提高,证明球磨法分散石墨烯的可行性。

1.2.2 共价键法

共价键法是利用硅烷偶联剂、异氰酸酯、有机胺类等可以与 GO 表面的—OH、—COOH、[—C(O)C—]等基团发生反应,以共价键的方式链接上修饰分子基团。共价键法包括有机小分子功能化和聚合物功能化。

通过共价作用使 GO 表面的含氧官能团与有机小分子结合,可提高 GO 分散性和稳定性,即有机小分子功能化。Mungse 等[22]利用十八胺(ODA)与 GO 反应,获得了长烷基链功能化 GO。图 2 表示的是平均摩擦系数随润滑油中 GO-ODA 浓度变化和滑动摩擦圈数的变化关系。结果表明,GO-ODA 的最佳浓度为 0.02 mg/mL,得到的烷基化 GNPs 完全分散在润滑油中,可作为工业摩擦学应用的优良润滑剂。

聚合物功能化是通过引入聚合物链辅助分散[2],提高 GR 的分散性,赋予 GR 更多的性能。Yuan 等[23]用对苯二胺和三聚氰胺对 GO 进行改性,制备了功能化氧化石墨烯(FGO)/聚丙烯(PP)纳米复合材料。所得 FGO 在 PP 基体中具有良好的分散性和较强的界面相互作用。

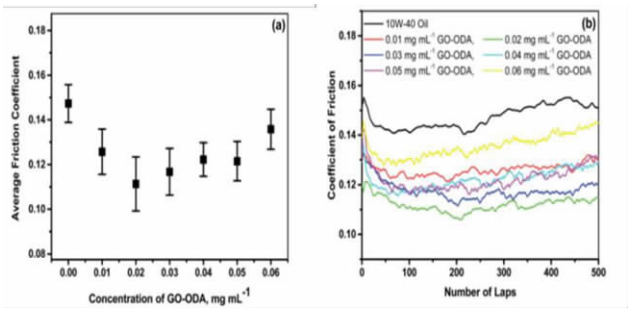

图 2 (a) 平均摩擦系数随 10W-40 润滑剂中 GO-ODA 浓度的变化关系;(b) 单向滑动接触中平均摩擦系数随圈数的变化关系[22]

Fig. 2(a) The average friction coefficient varies with the concentration of GO-ODA in 10W-40 lubricant; (b) The relationship of friction coefficient with the number of turns in one-way sliding contact[22]

1.2.3 非共价键法

非共价键法是用功能化分子通过 π-π 键相互作用、离子键或氢键等方式修饰 GR 表面也可形成稳定的 GR 分散体。

GR 的 sp^2 杂化碳与六原子环形成共轭结构,使其可以与其他具有相同共轭结构的有机物发生 π-π 键相互作用,并吸收 GR 表面的有机分子以提高其分散性。Parviz 等[24]利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的芘衍生物对未处理的原始石墨烯进行修饰,获得了在氯仿溶液中稳定分散的芘功能化石墨烯纳米片,制备了 GR/PMPMA 和 GR/ PSPMA 复合材料。图 3 表示的是 GR/PSPMA-15 和 GR/PMPMA-15 在氯仿中分散体的石墨烯纳米片的 HRTEM 图像,图 3(a)中插图是 GR/PSPMA-15 在氯仿溶液中的分散。结果表明,芘及其衍生物是具有共轭结构的有机分子,可通过 π-π 键相互作用,吸附在 GR 上有效抑制其团聚,使其在氯仿中表现出良好的分散性。

GR 表面含有大量带负电的含氧官能团,利用离子键间的相互作用,减弱分子间作用力,以提高 GR 的分散性。Hassan 等[25]利用静电相互作用将阳离子聚苯胺(PANI)纳米球吸附在阴离子 GO 薄片

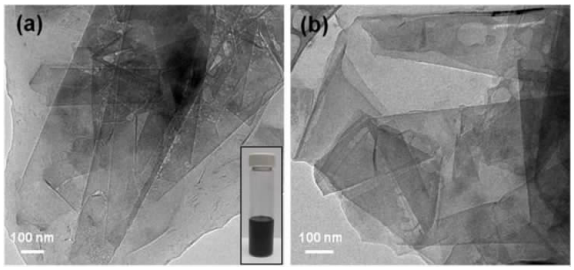

图 3　(a) 石墨烯/PSPMA-15 和(b) 石墨烯/PMPMA-15 中的石墨烯纳米片分散在氯仿中的 HRTEM 图像[24]

Fig. 3 HRTEM image of graphene nanosheets cast from a dispersion of (a) graphene/PSPMA-15 and (b) graphene/PMPMA-15 in chloroform[24]

上,形成独特的层状结构。用氢碘酸(HI) 还原 GO,制备具有互穿网络结构的石墨烯/聚苯胺薄膜。图 4 为三维石墨烯/聚苯胺复合材料的制备工艺步骤示意图。利用静电作用,使带正电的 PANI 纳米球附着在带负电的 GO 薄片上。利用超声浴使 PANI 纳米球均匀吸附在 GO 薄片表面。通过真空辅助自组装(VASA) 形成层状 GO/PANI 纳米结构。利用 HI 还原 GO,经 90 ℃烘干处理,获得 GR/PANI 薄膜。结果表明,静电吸附能使石墨烯和聚苯胺纳米片均匀分散,薄膜的电学性能得到很大改善。

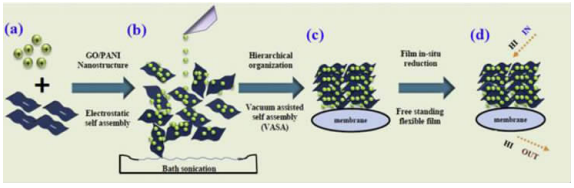

图 4　三维石墨烯/聚苯胺复合材料制备工艺步骤[25]

Fig. 4 Preparation process of 3D graphene/polyaniline composite[25]

氢键是一种强非共价键。GO 表面含有大量—OH、—COOH 基团,容易与其他物质形成氢键作用。通过氢键将有机物与 GO 结合,可以改善石墨烯在基体材料中的分散。Sayyar 等[26] 通过 GR 与基体之间的强氢键作用将 GR 均匀分散到壳聚糖-乳酸基体中,制备石墨烯/壳聚糖(CSG) 复合导电材料。图 5 分别是石墨烯含量为 0 wt.%、1.5 wt.%、3.0 wt.% 的 CSG 薄膜的表面及断面的 SEM 图像。

图中 GR 的加入在薄膜表面没有引起明显的表面孔隙,也没有出现可见团聚,说明 GR 在基体中分散均匀。断面图中,CSG-1.5 和 CSG-3 的内部结构

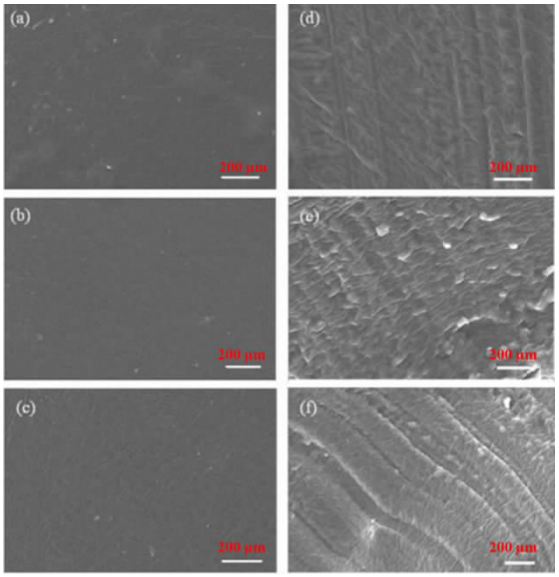

图 5　CSG-0 (a,d) ,CSG-1.5 (b,e) 和 CSG-3 (c,f) 复合薄膜表面 (a-c) 和断面 (d-f) 的 SEM 图像[26]

Fig. 5SEM images of the surfaces (a-c) and cross sections (d-f) of CSG-0 (a,d), CSG-1.5 (b,e) and CSG-3 (c, f) films[26]

比 CSG-0 更加致密和分层,表明基体和 GR 之间有很强的相互作用。测试结果表明,GR 均匀分散,形成独特的三维网络结构,在保留基体可加工性和膨胀性的基础上提高了复合材料的导电性和力学性能,在组织工程领域具有很高的应用价值。

1.3　Graphene/PU 复合材料的制备

1.3.1 溶液混合法

溶液混合法是选用适合的有机溶剂,分别将 GO 和聚氨酯添加到有机溶剂,通过超声分散得到均匀分散的 GO 悬浮液和聚氨酯分散液,将二者均匀混合,经超声、加热搅拌、抽真空和干燥等步骤,制得石墨烯/聚氨酯复合材料。溶液混合法操作简单,是目前使用最普遍的方法。余桂英等[27] 采用溶液混合法制备出了聚氨酯/碳纳米管复合材料,选用氯仿、四氢呋喃、DMF 三种溶剂,通过对比实验发现,聚氨酯分散液宜选用四氢呋喃和 DMF 等比混合,碳纳米管采用 DMF 溶剂超声分散两个小时最为合适,采用溶液混合法,加热、干燥、置于空气中凝固,制备出的聚氨酯/碳纳米管复合材料表面平滑。

1.3.2 原位聚合法

原位聚合的机理是将功能化石墨烯与单体或预

聚体混合,形成稳定的化学键,然后加入合适的引发剂,在热辐射条件下引发聚合反应[28]。该方法不需要使用大量的有机溶剂,不会造成环境压力,而且制备出的复合材料中的填料在基体材料中的分散程度高。杨秋转等[17]利用原位聚合法制备了功能化石墨烯/聚氨酯复合材料。图 6 可见石墨烯在基体材料中分散均匀,呈现出片层状。经过分析测试发现,功能化石墨烯的添加量为 0.5% 时,复合材料的综合性能最好,材料的冲击强度、耐酸碱性能均有大幅提升。

1.3.3 熔融共混法

熔融共混是利用高温和剪切力将填料分散在聚合物基体中。高温使聚合物基体软化,使强化剂相易于分散。该方法制备过程不添加任何溶剂,经济节约,并且不会造成污染,对环境友好。但是熔融共混法制备出的复合材料与前两种方法相比分散性较差,故目前对该方法的研究较少。雷学博等[29]利用熔融共混技术制备了 1227-GO/TPU 复合材料。测试结果表明,材料的热稳定性及部分力学性能均得到了提升。

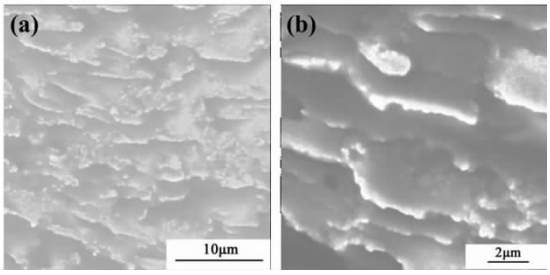

图 6 0.5 wt.% 的功能化石墨烯/聚氨酯复合材料的 SEM 图像:(a) 低分辨率,(b) 高分辨率[17]

Fig. 6 SEM image of 0.5 wt. % functional graphene/polyurethane composite: (a) low resolution, (b) high resolution[17]

2 Graphene/PU 纳米复合材料的应用

2.1 形状记忆材料

形状记忆聚氨酯在受到外部刺激(如热、电压、光、pH 值变化或吸水)触发时,可以从中间形状恢复其原始形状。将石墨烯引入聚氨酯材料可以增强材料的形状记忆性能,并且利用石墨烯良好的导电、导热和光学性质等可以制备多功能形状记忆材料。Jung 等[30]通过引入少量高质量石墨烯作为填料,制备了一种机械强度强、导电、导热、光学透明的形状记忆聚氨酯复合材料。研究发现均匀分散的少层 GR 使 PU 具有 1.8 MPa · cm^{-3} 的高形状恢复力。Seong Min 等[31]通过使用 HBF_4 水溶液作为催化剂,用甲醇或 1-丁醇对 GR 进行了改性,制备了醇改性石墨烯/聚氨酯复合材料。表征、分析结果表明,石墨烯和聚氨酯链之间的共价键增强了复合材料形状的可恢复性。

2.2 电磁干扰屏蔽材料

随着电子设备使用的增加,电磁干扰(EMI)已经成为现代社会关注的一个主要问题,它会影响电子电气设备的功能。铁磁材料、合金和金属材料的电磁干扰屏蔽性能受温度影响较大,不适合作为 EMI 屏蔽材料的候选材料。导电石墨烯/聚氨酯纳米复合材料具有的重量轻、抗紫外线、耐腐蚀等优异的特性是提高电磁干扰屏蔽性能的重要技术条件。因此导电石墨烯/聚氨酯纳米复合材料可以作为 EMI 屏蔽材料的优良候选材料,可用于飞机、航空航天、汽车、可穿戴设备以及柔性电子产品等多个领域。Hsiao 等[32]利用非共价改性法制备石墨烯纳米片(GNS)/水性聚氨酯(WPU)复合材料,当 S-GNSs 含量为 7.7 wt.% 时,WPU 复合材料的电磁干扰屏蔽效果约为 32 dB,表现出良好的 EMI 屏蔽效率。Yao 等[33]采用一锅法制备了石墨烯/聚氨酯(PU)多孔复合材料,研究结果表明,复合材料对近红外和中红外波段的透射率接近 0%,低频波段的 EMI 屏蔽效率达到 30 dB。

2.3 气体阻隔材料

聚氨酯材料凭借其优异的弹性性能和力学性能,在电缆、服饰和医药卫生等领域得到了广泛应用。但是聚氨酯材料极易让水蒸气和一些气体小分子透过,限制了其在气体阻隔领域的应用。将不渗透填料石墨烯引入聚氨酯基体材料中可以有效提高材料的气体阻隔性能。张思维等[34]采用溶液混合法制备的 IP-GONRs/TPU 纳米复合材料。气体渗透试验结果表明,当 IP-GONRs 含量为 3.0 wt.% 时,氧气透过率较普通 TPU 薄膜明显下降,具有优异气体阻隔性能。Xiang 等人[35]通过溶液铸造法制备了一种含有十六烷基功能化低缺陷石墨烯纳米带(HD-GNR)/热塑性聚氨酯(TPU)复合膜。添加不同含量的 HD-GNR,对 HD-GNR/TPU 复合膜进行

气体渗透试验，结果表明 HD－GNR 含量为 0.5 wt.％时，TPU 复合膜的氮气透过率降低了 3 个数量级，表现出良好的气体阻隔性能。

2.4　生物医学材料

聚氨酯(PU) 优良的生物学、力学性能，使其在生物医学领域使用的聚合物材料中脱颖而出，吸引了众多研究者的关注。将导电填料石墨烯引入 PU 材料中可以改善 PU 材料弱导电率的缺陷，从而刺激生物材料上培养的细胞或组织，使其在组织工程中也能有所应用。Saeid Bahrami 等[36] 制备了导电石墨烯/聚氨酯纳米复合材料薄膜，对薄膜的电、机械、物理化学和生物特性进行了表征。结果表明，导电石墨烯/聚氨酯纳米复合材料具有支持细胞附着、扩散和增殖的潜力。Nuha 等[37] 采用溶液混合法制备了金纳米粒子 (AuNPs) /石墨烯/聚氨酯复合膜。经细胞毒性试验，结果表明，细胞活力水平均在 70％以上。证明复合膜在体外对活细胞没有细胞毒性，可应用于生物医学领域。

3　结论与展望

石墨烯优异的物理和化学性质，聚氨酯材料优异的弹性性能及力学性能，使石墨烯/聚氨酯复合材料在许多领域具有广泛的应用。除本文介绍的形状记忆材料、电磁干扰屏蔽材料、气体阻隔材料和生物医学材料外，石墨烯/聚氨酯纳米复合材料在电池、电容器和电化学性能感应等方面也有亟待开发的潜在应用。制备复合材料的几种方法中，溶液混合法和原位聚合法得到的复合材料中石墨烯填料的分散程度相对较高，熔融共混法对环境更加友好。溶液混合法的制备效率高且易操作，是目前使用最普遍的方法; 原位聚合法适用于实验室层面，熔融共混法更适用于工业生产。

迄今为止，石墨烯/聚氨酯复合材料在环保、储能、灵敏检测、导电复合材料等方面的潜在应用仍在研究中，制备方法也在不断地研究、改进中。对石墨烯各种优良性能的不断研究开发，将会推动石墨烯/聚氨酯纳米复合材料科学的进步，进而改变人们的生活。因此，石墨烯/聚氨酯复合材料具有十分广阔的研究前景，且在未来一定会有更加广泛的应用前景。

参考文献:

[1] Tiwari S K, Sahoo S, Wang N, et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect [J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2020, 5(1): 10-29.

[2] 刘　欢. 基于石墨烯功能化改性聚氨酯材料的制备与性能研究 [D]. 江苏理工学院, 2020.

[3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.

[4] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene [J]. Nature materials, 2007, 6(9): 652-655.

[5] Balandin AA, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.

[6] Wang T L, Huntzinger J R, Bayle M, et al. Buffer layers inhomogeneity and coupling with epitaxial graphene unraveled by Raman scattering and graphene peeling [J]. Carbon, 2020, 163: 224-233.

[7] Finnigan B, Martin D, HalleyP, et al. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates [J]. Polymer, 2004, 45(7): 2249-2260.

[8] Kim K S, ZhaoY, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.

[9] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. Nature nanotechnology, 2010, 5(8): 574-578.

[10] Tkachev S V, Buslaeva E Y, Naumkin A V, et al. Reduced graphene oxide [J]. Inorganic Materials, 2012, 48(8): 796-802.

[11] Brodie B C. XIII. On the atomic weight of graphite [J]. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 1859 (149): 249-259.

[12] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphits äure [J]. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1898, 31(2): 1481-1487.

[13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphite oxide [J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

[14] Yu W, Sisi L, Haiyan Y, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review [J]. RSC Advances, 2020, 10(26): 15328-15345.

[15] 张明飞，魏　婷，易红玲，郑柏存. 功能化氧化石墨烯/

聚氨酯-环氧树脂复合材料的制备及其性能［J］. 材料科学与工程学报, 2019, 37(06): 967-972+1029.

[16]时镜镜,马文石,林晓丹. KH-570 功能化石墨烯的制备与表征［J］. 无机化学学报, 2012, 28(01): 131-136.

[17]杨秋转. 石墨烯的功能化及其复合材料的制备［D］. 华南理工大学, 2012.

[18]Jeon C H,Jeong Y H, Seo J J, et al. Material properties of graphene/aluminum metal matrix composites fabricated by friction stir processing［J］. International journal of precision engineering and manufacturing, 2014, 15(6): 1235-1239.

[19]Tyurnina A V, Tzanakis I, Morton J, et al. Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study［J］. Carbon, 2020, 168: 737-747.

[20]Khodabakhshi F, Arab S M, Švec P, et al. Fabrication of a new Al-Mg/graphene nanocomposite by multi-pass friction-stir processing: dispersion, microstructure, stability, and strengthening［J］. Materials Characterization, 2017, 132: 92-107.

[21]Guo W M, Chen G H. Fabrication of graphene/epoxy resin composites with much enhanced thermal conductivity via ball milling technique［J］. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(15): 40565.

[22]Mungse H P, Kumar N, Khatri O P. Synthesis, dispersion and lubrication potential of basal plane functionalized alkylated graphene nanosheets［J］. RSC advances, 2015, 5(32): 25565-25571.

[23]Yuan B, Bao C, Song L, et al. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties［J］. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 411-420.

[24]Parviz D, Yu Z, Verkhoturov S, et al. Gradient films of pristine graphene/pyrene-functional copolymers with janus electrical properties［J］. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(46): 31813-31821.

[25]Hassan M, Reddy K R, Haque E,et al. Hierarchical assembly of graphene/polyaniline nanostructures to synthesize free-standing supercapacitor electrode［J］. Composites science and technology, 2014, 98: 1-8.

[26]Sayyar S, Murray E, Thompson B C, et al. Processable conducting graphene/chitosan hydrogels for tissue engineering［J］. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3(3): 481-490.

[27]余桂英,李小兵,罗　超. 溶液共混法制备聚氨酯/碳纳米管复合材料的工艺研究［J］. 南昌大学学报(工科版), 2012, 34(02): 120-123. 2.

[28]Mao H, Wang X. Use of in-situ polymerization in the preparation of graphene/polymer nanocomposites［J］. New Carbon Materials, 2020, 35(4): 336-343.

[29]雷学博,张于弛,黄锦桢,黄燕红. 熔融共混法制备氧化石墨烯-热塑性聚氨酯复合材料及其性能检测［J］. 福建建材, 2019(07): 13-16.

[30]Jung Y C, Kim J H, Hayashi T, et al. Fabrication of transparent, tough, and conductive shape-memory polyurethane films by incorporating a small amount of high-quality graphene［J］. Macromolecular rapid communications, 2012, 33(8): 628-634.

[31]Oh S M, Oh K M, Dao T D,et al. The modification of graphene with alcohols and its use in shape memory polyurethane composites［J］. Polymer International, 2013, 62(1): 54-63.

[32]Hsiao S T, Ma CC M, Tien H W, et al. Using a non-covalent modification to prepare a high electromagnetic interference shielding performance graphene nanosheet/water-borne polyurethane composite［J］. Carbon, 2013, 60: 57-66.

[33]Yao Y,Jin S, Ma X, et al. Graphene-containing flexible polyurethane porous composites with improved electromagnetic shielding and flame retardancy［J］. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108457.

[34]张思维,赵文誉,李　长,郑玉婴,樊志敏. 功能氧化石墨烯纳米带/热塑性聚氨酯复合材料薄膜的制备及阻隔性能［J］. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(01): 151-157.

[35]Xiang C, Cox P J,Kukovecz A, et al. Functionalized low defect graphene nanoribbons and polyurethane composite film for improved gas barrier and mechanical performances［J］. ACS nano, 2013, 7(11): 10380-10386.

[36]Bahrami S, Solouk A, Mirzadeh H, et al. Electroconductive polyurethane/graphene nanocomposite for biomedical applications［J］. Composites Part B: Engineering, 2019, 168: 421-431.

[37]Al-Attabi N Y, Kaur G, Adhikari R, et al. Preparation and characterization of highly conductive polyurethane composites containing graphene and gold nanoparticles［J］. Journal of Materials Science, 2017, 52(19): 11774-11784.