

石墨烯/聚氨酯纳米复合材料的制备 及力学性能研究*

严红革^{1†}, 曾跃辉¹, 陈宪宏^{1,2}

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要:采用改进的 Hummers 法制备出氧化石墨烯(GO),并用苯基异氰酸酯对其功能化,接着将功能化的氧化石墨烯(iGO)与4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中进行超声混合得到均匀混合液,再将混合液与聚四亚甲基醚二醇(PTMG)、1,4-丁二醇(BD)在DMF溶剂中进行原位聚合制备iGO/热塑性聚氨酯(TPU)纳米复合材料(GO-TPU),同时在相同条件下合成PU以供对比.采用XRD、FT-IR、XPS、Raman光谱、SEM和万能拉伸试验机对GO的功能化效果及GO-TPU的性能进行了表征.结果表明:苯基异氰酸酯成功接枝于GO表面,iGO在TPU基体中分散均匀,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均随GO含量的增加表现为先增大后减小的变化规律,当iGO的质量分数为1%时GO-TPU的拉伸强度和断裂伸长率均为最大值,分别为4.26 MPa和500%,与纯TPU相比,分别提高了127.1%和27.3%.

关键词:氧化石墨烯;聚氨酯;纳米复合材料;力学性能

中图分类号:O631

文献标志码:A

Study on Preparation and Mechanical Properties of Graphene /Polyurethane Nanocomposites

YAN Hongge^{1†}, ZENG Yuehui¹, CHEN Xianhong^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared via improved Hummers method, and then the GO was functionalized with phenyl isocyanate. Subsequently, functionalized GO (iGO) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) were mixed under sonication in dimethylformamide (DMF) solvent to obtain a homogeneous mixture. The mixtures were reacted with polyoxytetramethylene glycol (PTMG) and 1,4-butanediol (BD) in DMF solvent to prepare the iGO/thermoplastic polyurethane (PU) nanocomposites (called GO-TPU), while neat TPU was synthesized under the same conditions for comparison. Characterizations were carried out by XRD, FT-IR, XPS, Raman spectroscopy, SEM and mechanical properties were tested. The results show that the phenyl isocyanate is successfully grafted onto the surface of GO. The tensile strength and elongation at break of nanocomposites are increased first and then decreased with

* 收稿日期:2017-05-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51374102), National Natural Science Foundation of China(51374102); 湖南省自然科学基金资助项目(14JJ5020), National Natural Science Foundation of Hunan Province(14JJ5020); 湖南省教育厅基金资助项目(16K025)

作者简介:严红革(1968-),男,安徽定远人,湖南大学教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: yanhg68@163.com

the increase of iGO. Uniform dispersion of iGO is observed in the PU matrix when the content is less than 1% (mass fraction). It is found that the most significant improvement of the tensile strength (4.26 MPa) and elongation at break (500%) is obtained with iGO at 1% content. When compared with neat TPU, the increase is 127.1% and 27.3%, respectively.

Key words: graphene oxide; polyurethane; nanocomposites; mechanical property

石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化方式形成的一种具有二维蜂窝状结构的碳材料,独特的单原子层状结构,使其具有优异的力学、热学性能,引起了国内外研究者的极大关注^[1-3],已被应用于传感器、催化剂载体、能量储存器件及聚合物的性能改善等方面^[2,4].然而,石墨烯的化学惰性,限制了其应用范围.目前主要解决方案是对其进行表面修饰,进而实现其在基体中的纳米级分散^[5].

热塑性聚氨酯(TPU)是一种嵌段共聚物,其强度和模量介于橡胶与塑料之间,具有很好的熔融加工性能和物理性能的可调节性^[6-7],在家电、绝缘材料、胶黏剂和生物仿生材料等各大领域都有着广泛的应用^[8-9].但其耐热以及力学性能等方面存在着不足,极大限制了它的应用范围^[5-6].针对 TPU 存在的上述缺陷,许多研究者采用多种方法对其进行改性,以满足 TPU 性能要求,但这些方法要么存在成本太高,要么改善效果不明显等缺点^[10].

本研究采用改进 Hummers 法制备出 GO,接着用苯基异氰酸酯对其功能化处理,得到 iGO,称取一定量 iGO 与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)在二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中混合均匀,再将其与聚四亚甲基醚二醇、1,4-丁二醇在 DMF 溶剂中进行原位聚合,制备出 GO 改性的 TPU(GO-TPU),该方法从根本上解决了石墨烯在基体中分散困难的技术瓶颈.研究了不同含量的 iGO 对复合材料性能的影响,为了便于比较,我们在相同条件下合成 TPU 以供对比.

1 实验

1.1 主要原材料及其试剂

天然鳞片石墨(纯度为 99%),青岛恒利德石墨有限公司;4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI),上海迈瑞尔化学技术有限公司;聚四亚甲基醚二醇(PTMG, $M_n = 1\ 000\ \text{g/mol}$),上海迈瑞尔化学技术有限公司;1,4-丁二醇(BD),上海迈瑞尔化学技术有限公司;苯基异氰酸酯(PI),杭州万科科技有限公司;二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,使用前经活化分子筛干燥处理;浓硫酸、浓盐酸、浓磷酸、高锰酸钾等

均为分析纯.

1.2 GO 与 iGO 的制备

GO 采用改进 Hummers 法制备^[11-12],其透射电镜图如图 1 所示,可以看出 GO 呈褶皱透明状,表明制备出的 GO 较薄^[13].称取 500 mg GO 加入 100 mL 平底烧瓶中,接着添加 50 mL 的无水 DMF 和 2 mmol PI,将烧瓶用 N_2 充满,并密封处理,开启磁力搅拌器,常温反应 24 h 后,将混合物倒入盛有 500 mL CH_2Cl_2 的烧杯中,有黑色沉淀物出现,经抽滤,再将过滤所得到的黑色沉淀物放入盛有 250 mL CH_2Cl_2 的烧杯中,搅拌均匀后抽滤,该操作重复 2 次,除去残留的 PI,获得 iGO,将其在 60 °C 真空条件下干燥,将干燥后 iGO 磨成粉备用. iGO 制备反应原理示意图如图 2 所示.

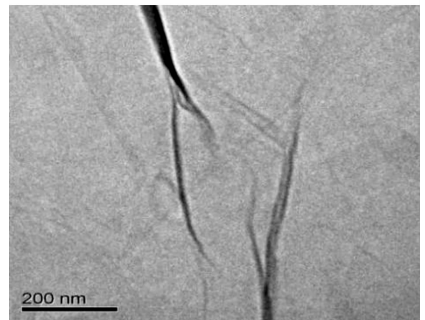


图 1 GO 的透射电镜照片

Fig. 1 The TEM image of GO

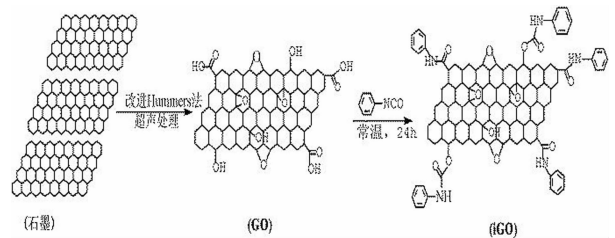


图 2 iGO 的制备示意图

Fig. 2 Illustration of iGO synthesis

1.3 GO-TPU 纳米复合材料的制备

将 0.063 g iGO 添加到盛有 80 mL DMF 溶剂的 250 mL 三口烧瓶中,于 40 kHz 的超声水浴中超声 2 h;接着将 5.48 g MDI 添加到烧瓶中,在 N_2 保护下搅拌 10 min;将温度升至 80 °C,将溶解有

23.88 g PTMG 的 20 mL 无水 DMF 溶液加入三口烧瓶中,反应 12 h 后,添加 2.38 g BD 继续反应 24 h 后停止反应,将反应混合物倒入装有 1 000 mL 甲醇的烧杯中,经沉淀和抽滤处理,将固体产物在 50 °C 真空条件下干燥 24 h,制备出 GO-TPU 纳米复合材料.将 20 g GO-TPU 添加到 70 mL DMF 溶剂中,在搅拌和超声条件下得到均匀分散的悬浮液,随后将溶液倒入聚四氟乙烯模具中干燥成型,得到了质量分数为 0.2% GO-TPU 薄膜.采用上述方法依次制备纯 TPU 薄膜和 iGO 质量分数分别为 0.5%、1%、1.5% GO-TPU 薄膜.

1.4 测试与表征

TEM: Tecnai F20 型(荷兰),取少量样品溶解后滴在微栅上,干燥后表征,加速电压 200 kV; FT-IR: Nicolette 380 型(美国),取适量样品与溴化钾研磨混合后压片制样,进行检测; XRD: Siemens D-5000 型(德国),Cu 靶, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 2θ 角度 $5 \sim 60^\circ$; XPS: 250Xi 型(美国 Thermo Scientific 公司),使用单色 Al-K α X-ray,功率为 200 W,固定通能模式工作,通能选用,全扫描 81.95,窄扫描 35.75 eV,步长分别为 0.1 eV 和 0.05 eV; SEM: S-4800(日本 Hitachi 公司),试样用液氮淬断,断面喷金后进行扫描测试;拉伸测试:按国家标准 GB/T 528-2009,在 JX-J12 型电子万能试验机(深圳市新三思材料检测有限公司)上对薄膜试样进行拉伸性能测试,拉伸速率为 500 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

石墨,GO 和 iGO 的 XRD 图谱如图 3 所示.由图可知,石墨在 2θ 为 26.48° ($d = 0.35 \text{ nm}$) 位置出现了一个明显的吸收峰,该峰为其特征衍射峰^[13];经 Hummers 法处理后, 26.48° 的 2θ 衍射峰的消失,在 10.35° ($d = 0.86 \text{ nm}$) 处出现一新的衍射峰,该峰即为 GO 的特征衍射峰^[4],表明石墨已被充分氧化^[14-15];与 GO 相比, iGO 的衍射峰出现在 8.22° ($d = 1.08 \text{ nm}$) 的位置,下降了 2.13° ,这可归因于 PI 上的 -NCO 与 GO 表面的羟基、羧基发生了化学反应^[14],增大了 GO 石墨层间距所致,同时预示着 PI 成功接枝于 GO 表面.

2.2 红外光谱分析

图 4 为石墨、GO、iGO、TPU 和 GO-TPU 的 FT-IR 谱图.由图可知,石墨没有呈现出较强的吸收峰.GO 中出现多处吸收峰,波数为 3431 cm^{-1} 和 1383 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为羟基(-OH)的伸

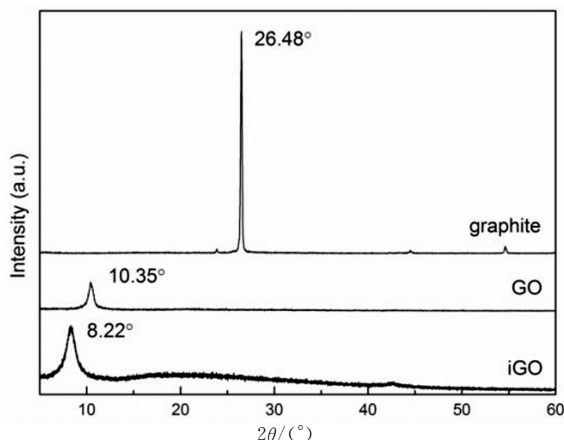


图 3 石墨、GO 和 iGO 的 XRD 图谱

Fig. 3 The XRD patterns of graphite, GO and iGO

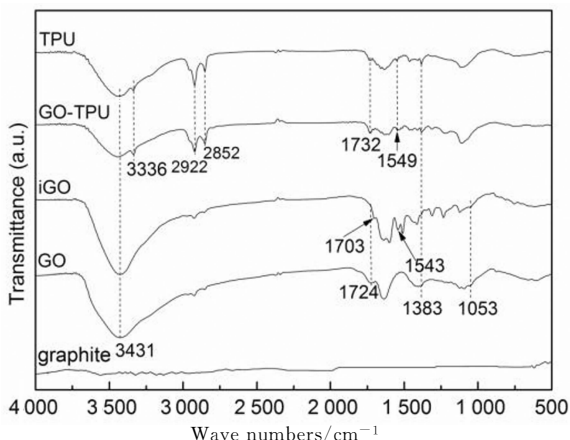


图 4 石墨、GO、iGO、TPU 和 GO-TPU 的 FT-IR 图谱

Fig. 4 The FT-IR spectra of graphite, GO, iGO, TPU and GO-TPU

缩振动峰和变形振动峰, 1724 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基(C=O)的伸缩振动峰, 1053 cm^{-1} 位置吸收峰为环氧基(-C-O-C-)的伸缩振动峰^[16-17],由此可见 GO 表面含有羟基、羧基和环氧基等官能团,表明石墨被成功氧化.与 GO 图谱相比,功能化后的 iGO 存在明显不同, 1383 cm^{-1} 处 -OH 吸收峰的减弱,归因于 -OH 与 PI 中 -NCO 基团发生反应被部分消耗, 1724 cm^{-1} 处吸收峰移至 1703 cm^{-1} (红移),是由于 GO 表面羟基与 PI 中 -NCO 基反应所生成的氨基甲酸酯基(-NH-COO-)中的 C=O 伸缩振动峰^[18],同时, 1543 cm^{-1} 位置出现了新的吸收峰,该峰归属于 -NH-COO- 或酰胺基中 N-H 变形振动和 C-N 伸缩振动的组合吸收峰^[19-20],表明 PI 中 -NCO 基团与 GO 表面羟基、羧基发生了化学反应,PI 成功接枝于 GO 表面.与纯 TPU 相比,经原位聚合制备出的 GO-TPU 图谱呈现出与纯 TPU 相似的特征的吸收峰,在 3336 cm^{-1} 处的吸收峰为 N-H 的伸缩振动峰, 2922

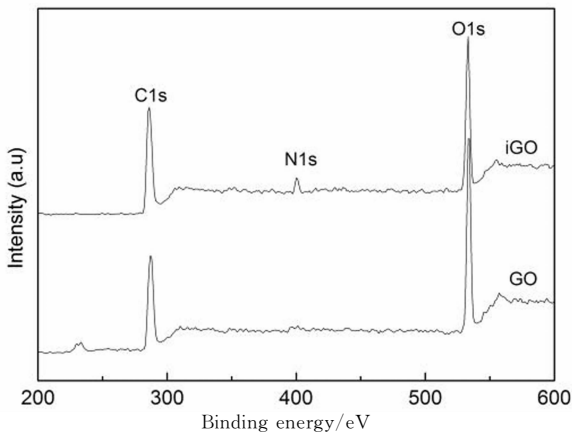
cm^{-1} 、 $2\ 852\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现的较强吸收峰分别为亚甲基的对称和反对称伸缩振动峰^[21];与 iGO 相比, C=O 伸缩振动峰从 $1\ 703\ \text{cm}^{-1}$ 处移 $1\ 732\ \text{cm}^{-1}$ 位置(蓝移),以及 N-H 变形振动和 C-N 伸缩振动的组合吸收峰移动至 $1\ 549\ \text{cm}^{-1}$ 位置,源于 TPU 与 iGO 中氨基甲酸酯基(-NH-COO-)等官能团化学环境完全不同所致,同时也表明 iGO 与 TPU 复合成功.

2.3 XPS 分析

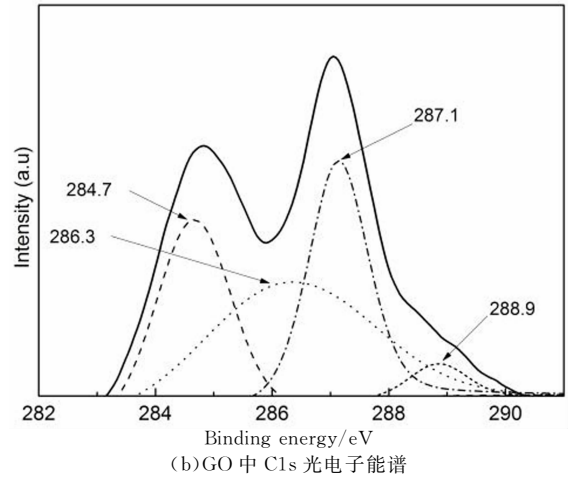
XPS 具有元素定性和定量分析能力,可快速测定出样品的全部或大部分元素^[22].我们采用 XPS 对 GO 和 iGO 样品进行了表征.图 5 为 GO 和 iGO 的 XPS 全谱图(图 5(a))及 GO 和 iGO 中 C1s 分峰拟合后的 XPS 能谱图(分别为图 5(b)和图 5(c)).图 5(a)中 GO 存在 C1s($287.2\ \text{eV}$)和 O1s($533.2\ \text{eV}$)两个吸收峰,其中 C 和 O 所占的比率分别为 63.4%和 36.6%.图 5(b)中 C1s 的 XPS 能谱存在 C-C($284.7\ \text{eV}$),C-O($286.3\ \text{eV}$,源于环氧或羟基),C=O, ($287.1\ \text{eV}$,源于羧基)和 O-C=O ($288.9\ \text{eV}$,源于羧基)特征峰^[12],表明 GO 表面含有羟基、羧基和环氧基等基团,石墨被氧化. iGO 的 XPS 全谱中不仅存在 C1s 和 O1s 的光电子能谱,还出现了 N1s($399.5\ \text{eV}$)新峰,其中 C、O、N 所占的比率分别为 67.0%,29.7%和 3.3%.与 GO 相比,其 C1s 的 XPS 能谱中除了出现有 C-C、C-O、C=O 和 O-C=O 特征吸收峰外,还出现了 C-N ($285.3\ \text{eV}$)和 O=C-N($287.2\ \text{eV}$)两个新吸收峰,结合 N1s 中 -NH- ($399.5\ \text{eV}$),证实有酰胺基(-CO-NH-)存在^[23].以上结果表明 PI 已成功接枝于 GO 表面,与 FTIR 的分析结果一致.

2.4 溶解性分析

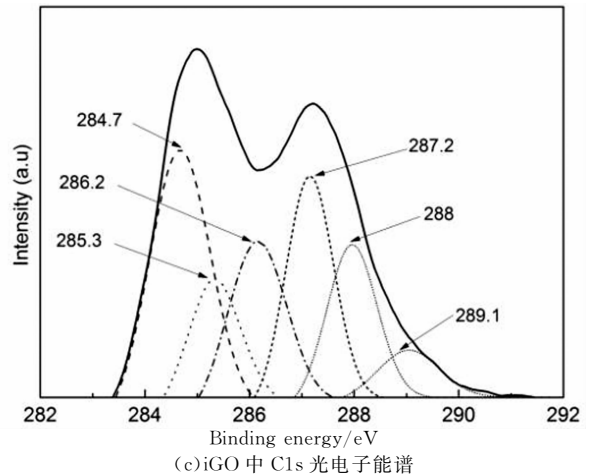
图 6 为超声处理后 GO 和 iGO 分别分散于水和 DMF 中静置一周后的照片(溶液浓度均为 $1\ \text{mol/L}$).从图 6(a)(b)可以看出,GO 在水中具有较好的分散



(a) GO 和 iGO 的 XPS 全谱



(b)GO 中 C1s 光电子能谱



(c)iGO 中 C1s 光电子能谱

图 5 GO 和 iGO 的 XPS 全谱以及 GO 和 iGO 中 C1s 的 XPS 图谱
Fig. 5 (a) XPS survey scans of GO and iGO; (b) C1s XPS spectra of GO; (c) C1s XPS spectra of iGO

性能,但在 DMF 中出现少量黑色沉淀物,这是由于 GO 表面含有羟基、羧基等亲水官能团,与水能形成较强的氢键作用所致^[4,18];比较图 6(c)(d)可以发现,iGO 在水和 DMF 中的分散性出现了截然相反的效果,归于功能化后的 GO 表面 -OH 和 -COOH 基团与 PI 上的 -NCO 基团发生了化学反应,使 GO 表面亲水基团的数量急剧减少,致使 iGO 亲水性变差,亲油性变好.

2.5 断面形貌分析

增强材料在聚合物基体中的分布状态和形貌对复合材料的性能有着极大的影响.图 7 是 iGO 含量对复合材料形貌影响结果的 SEM 照片.比较图 7 可以发现纯 TPU 的断面平整光滑;当 iGO 的质量分数 $\leq 1\%$ 时,随着 iGO 含量的增加,断面呈现明显的韧性断裂特征,iGO 在基体中分散均匀,观察不到明显的颗粒状或堆积物;当 iGO 的质量分数为 1.5% 时,复合材料断面有明显鼓起的颗粒出现(图 7(e)),表明 iGO 在 TPU 基体中开始出现团聚现象.

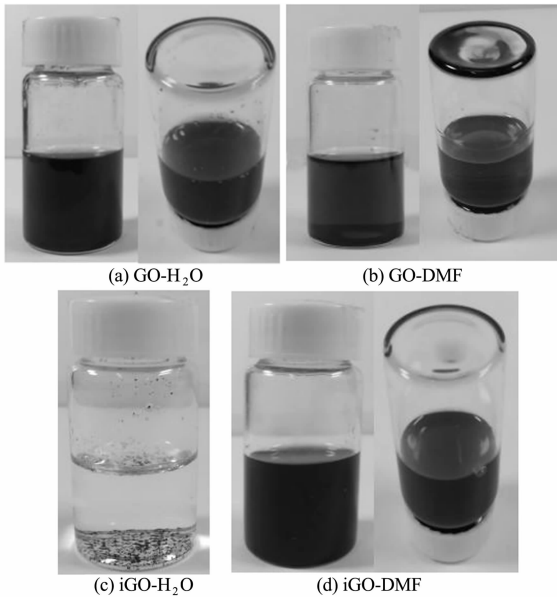
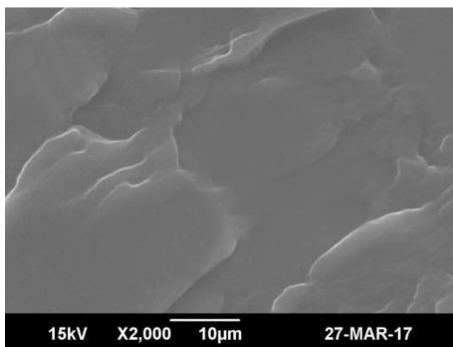
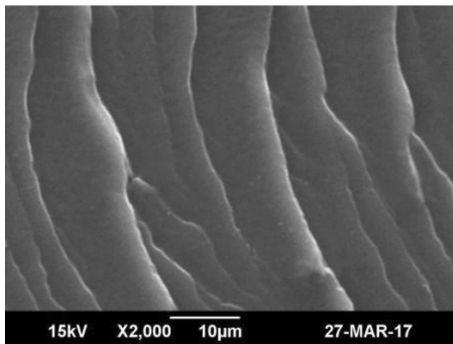


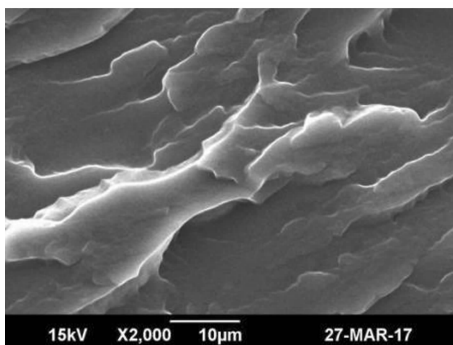
图 6 GO 和 iGO 分别分散于水和 DMF 中的照片
Fig. 6 The photographs of GO and iGO dispersed in water and DMF separately



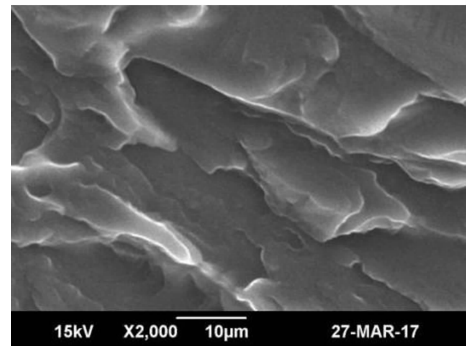
(a) TPU



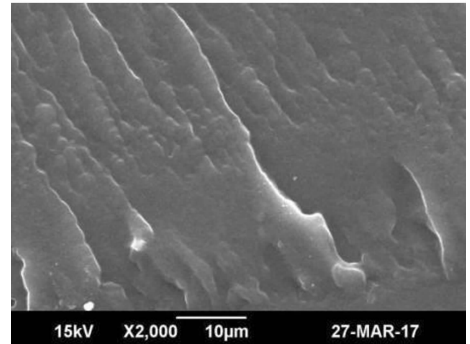
(b) iGO: 0.2 %



(c) iGO: 0.5 %



(d) iGO: 1 %



(e) iGO: 1.5 %

图 7 iGO 含量对 GO-TPU 形貌的影响
Fig. 7 Effects of iGO content on fracture surface morphologies of GO-TPU

2.6 力学性能分析

图 8 为 iGO 含量对 GO-TPU 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的影响图谱. 由图 8 可知, 拉伸强度和断裂伸长率均随 iGO 含量的增加表现为先增大后减小的变化规律, 当其质量分数为 1% 时拉伸强度和断裂伸长率均为最大值, 分别为 4.26 MPa 和 500%, 与纯 TPU 相比, 分别提高了 127.1% 和 27.3%, 这是由于当 iGO 质量分数低于 1% 时, iGO 在 TPU 基体中分散均匀, 其与基体之间能形成紧密结合, 在拉伸过程中, 外界应力能有效地从基体转移到 iGO 上^[24], 且其含量越高, 该作用越明显; 当质

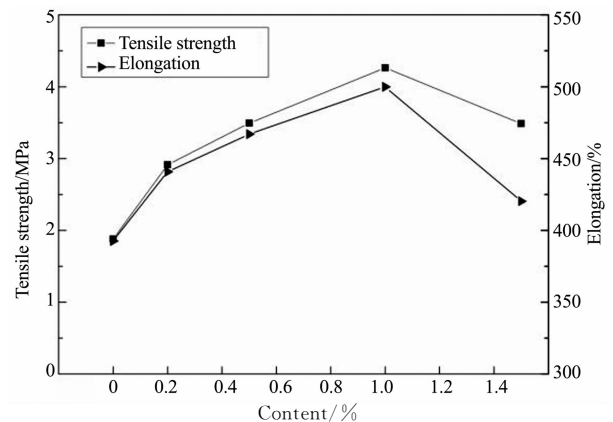


图 8 iGO 含量对 GO-TPU 拉伸强度和裂伸长率的影响图
Fig. 8 Effects of iGO content on mechanical properties of GO-TPU nanocomposites

量分数 $>1\%$ 后,其在 TPU 基体中容易发生团聚,产生应力集中^[20],从而使复合材料的力学性能下降。

3 结 论

通过改进的 Hummers 法制备 GO,采用苯基异氰酸酯对 GO 进行表面修饰制备 iGO。采用原位聚合将其添加到以 MDI、PTMG 为合成单体、BD 为扩链剂合成 TPU 体系中,制备不同 iGO 含量的 GO-TPU 纳米复合材料。研究表明:当 iGO 质量分数低于 1% 时,iGO 在 TPU 基体中分散均匀,随 iGO 含量的增加,复合材料的力学性能增加,当 iGO 的质量分数为 1% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值,与纯 TPU 相比分别提高了 127.1% 和 27.3% ;当 iGO 含量继续增加,iGO 在 TPU 基体中发生团聚,产生应力集中,复合材料的力学性能下降。

参考文献

- [1] LAN Y, LIU H, CAO X H, *et al.* Electrically conductive thermoplastic polyurethane/polypropylene nanocomposites with selectively distributed grapheme [J]. *Polymer*, 2016, 97: 11–19.
- [2] DING Y, ZHU J Q, WANG C H, *et al.* Multifunctional three-dimensional graphene nanoribbons composite sponge [J]. *Carbon*, 2016, 104: 133–140.
- [3] HAN N R, CHO J W. Click coupled stitched graphene sheets and their polymer nanocomposites with enhanced photothermal and mechanical properties [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2016, 87: 78–85.
- [4] JING Q F, LIU W S, PAN Y Z, *et al.* Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites [J]. *Materials and Design*, 2015, 85: 808–814.
- [5] BANDYOPADHYAY P, PARK W B, LAYRK R K, *et al.* Hexylamine functionalized reduced grapheme oxide/polyurethane nanocomposite coated Snylon for enhanced hydrogen gas barrier film [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 500: 106–114.
- [6] BANSALA T, JOSHI M, MUKHOPADHYAY S, *et al.* Electrically conducting graphene-based polyurethane nanocomposites for microwave shielding applications in the Ku band [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 1546–1560.
- [7] JIANG S, LI Q F, WANG J W, *et al.* Multiscale graphene oxide - carbon fiber reinforcements for advanced polyurethane composites [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2016, 87: 1–9.
- [8] JING Q F, LIU Q, LI L, *et al.* Effect of graphene-oxide enhancement on large-deflection bending performance of thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Composites Part B Engineering*, 2016, 89(1): 1–8.
- [9] ZHOU K Q, GUI Z, HU Y, *et al.* The influence of cobalt oxide - graphene hybrids on thermal degradation, fire hazards and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites [J]. *Proceeding of Clinical Medicine*, 2016, 88: 10–18.
- [10] 何志平, 李敏, 顾铁卓, 等. 石墨烯/热塑性聚氨酯薄膜的制备及性能 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013, 8: 26–29.
HE Z P, LI M, GU Y Z, *et al.* The preparation and performance of graphene/thermoplastic polyurethane nanocomposites [J]. *Fiber Reinforced Plastic/Composites*, 2013, 8: 26–29. (In Chinese)
- [11] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [12] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806–4814.
- [13] KRISHNAMOORTHY K, VEERAPANDIAN M, YUN K, *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation [J]. *Carbon*, 2013, 53(1): 38–49.
- [14] KIM H, MIURA Y, MACOSKO C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(11): 3441–3450.
- [15] DU Q L, ZHENG M B, ZHANG L, *et al.* Preparation of functionalized graphene sheets by a low-temperature thermal exfoliation approach and their electrochemical supercapacitive behaviors [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3897–3903.
- [16] KRISHNAMOORTHY K, MOHAN R, KIM S J. Graphene oxide as a photocatalytic material [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(111): 244101–114312.
- [17] SZABÓ T, BERKESI O, FORGÓ P, *et al.* Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(11): 2740–2749.
- [18] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S B T, *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342–3347.
- [19] DANIEL R B, MALDONADO J L, ORACIO B G, *et al.* Polymer solar cells based on P3HT:PC 71 BM doped at different concentrations of isocyanate-treated grapheme [J]. *Synthetic Metals*, 2015, 200: 91–98.
- [20] LI J H, ZHANG G P, DENG L B, *et al.* In situ polymerization of mechanically reinforced, thermally healable graphene oxide/polyurethane composites based on Diels-Alder chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(48): 20642–20649.
- [21] BARIKANI M, HONARKAR H. Synthesis and characterization of chitosan-based polyurethane elastomer dispersions [J]. *Monatshfte für Chemie-Chemical Monthly*, 2010, 141(6): 653–659.
- [22] 陈宪宏, 林明, 陈振华. 多壁碳纳米管功能化及其增韧环氧树脂的研究 [J]. *材料导报*, 2007, 21(s1): 121–123.
CHEN X H, LIN M, CHEN Z H. Research on functionalization of multi-walled carbon nanotubes and its toughening epoxy resin [J]. *Materials Review*, 2007, 21(s1): 121–123. (In Chinese)
- [23] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, *et al.* Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings [J]. *Carbon*, 2015, 93: 555–573.
- [24] YADAV S K, CHO J W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 266(1): 360–367.