

石墨烯基吸附材料研究进展

郑 茹 王 帅*

(中南大学化学化工学院,长沙 410083)

摘 要 石墨烯是一种由碳原子构成的单层二维纳米材料,具有超高理论比表面积和极强的表面化学活性,被认为是一类具有很好发展潜力的吸附分离材料。综述了石墨烯、氧化石墨烯及其复合材料的制备方法,以及在去除水中重金属离子和有机污染物方面的应用,并对今后石墨烯基吸附材料的研究方向进行了展望。

关键词 石墨烯,氧化石墨烯,吸附材料,进展

Research development on graphene adsorbent material

Zheng Ru Wang Shuai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Graphene, emerging as a two-dimensional single-layer carbon material, had been considered to be a promising class of adsorptive separation material for its high specific surface area and strong surface chemical activity. The preparation method of graphene, graphene oxide and composites, and its application in removal of heavy metal ions and organic pollutants were mainly summarized. Finally the future research direction of graphene and its composites was prospected.

Key words graphene, graphene oxide, adsorption material, progress

冶金、选矿、化工等工业废水中含有大量的重金属离子和有机污染物,污染物种类繁多,有毒有害难降解,已成为人类面临的一个重要难题。常见的废水处理方法包括化学沉淀、膜分离、离子交换与吸附、生化法、光催化降解、Fenton 氧化法等。吸附分离技术具有吸附效率高、成本低、环境友好、可循环利用等优点,在处理重金属废水和有机废水方面具有独特的技术优势^[1-3]。吸附分离材料的制备是吸附分离技术的关键技术之一。

石墨烯材料具有特殊的石墨表面和高比表面积,对重金属离子和有机小分子具有天然的吸附趋势,这一特性引起了研究者的广泛关注,石墨烯及其衍生物被认为是一类很有发展潜力的吸附分离材料。

近几年,在石墨烯基吸附材料研究领域取得了巨大的进展。笔者就石墨烯、氧化石墨烯及其复合材料的制备方法,及其在去除水中重金属离子和有机污染物的应用方面做了综述,并对今后石墨烯基复合材料的研究方向进行了展望。

1 石墨烯的性质

石墨烯是一种由碳原子构成的二维纳米材料,具有超高的理论表面积($2630\text{m}^2/\text{g}$)、优异的力学、电学、光学等性质,在光电材料、储能材料、传感和探测器、催化、吸附等领域具有潜在的应用前景^[4-6]。

氧化石墨烯(GO)是石墨烯最重要的衍生物,除导电性能有所降低外,其他性能均与石墨烯相似。GO 表面含有丰富的羟基、羧基、环氧基、羰基^[7]等,这些含氧官能团不仅使 GO 在水中分散性好,而且为吸附各种重金属离子、有机污染物、染料及对其改性提供了大量活性位点。现在制备 GO 的方法大多是在 Hummers 法基础上改进而得,改进后的方法大大提高了氧化程度和单层率。Kovtyukhova 等^[8]利用过硫酸钾和 P_2O_5 对本体石墨进行预氧化处理后,再进行 Hummers 法氧化,氧化效果好。Marcano 等^[9]将石墨粉与高锰酸钾混合,加入体积比为 9:1 的 H_2SO_4 和 H_3PO_4 混合酸,在 50°C 下搅拌 12h,再用 H_2O_2 消耗过量的高锰酸钾,洗涤干燥后

基金项目:国家自然科学基金(21206199)

作者简介:郑茹(1992-),女,硕士研究生,主要从事功能高分子材料等方面的研究。

联系人:王帅(1978-),男,博士,副教授,主要研究方向为精细化工、功能高分子材料和化工分离技术。

得到 GO。这种制备方法过程简单,氧化程度高。

2 石墨烯基的功能化改性

采用多种功能化方法将活性官能团引入到 GO 分子结构中,可增加材料的活性吸附位点,提高其吸附能力。常用的功能化方法有共价键修饰和非共价键修饰两大类。

2.1 共价键修饰

GO 的共价键功能化主要是利用 GO 或石墨烯表面的含氧基团等与有机小分子、高分子等发生化学反应,通过增加石墨烯表面的基团,提高其对污染物的吸附能力,这是目前研究最为广泛的功能化方法之一。

Najafi 等^[10]利用氨基乙酸的氨基与 GO 的羧基反应制得氨基乙酸改性 GO 纳米复合物。该反应简单易控制,且因氨基乙酸含有多个配位基团,改性后吸附活性点增加,对 Ni^{2+} 的吸附速率和吸附容量也相应增大。Yao 等^[11]在 GO 悬浮液中加入 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二胺盐酸盐(EDC)和 *N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS)以活化羧酸,之后加入磺胺酸,制得磺化的 GO($\text{GO-OSO}_3\text{H}$)。该材料对放射性元素 Eu^{3+} 的最大吸附容量可达 125.0 mg/g。

2.2 非共价键修饰

非共价改性主要是利用离子键、氢键、 π - π 相互作用、范德华力等非共价键或弱相互作用力,使 GO 或石墨烯表面功能化,以提高其吸附性能。

Wu 等^[12]发现十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分子上带正电荷的季铵离子与 GO 中带负电荷的羧基能发生静电作用,可以提高石墨烯的比表面积、分散性和稳定性,增大层间距等。

3 石墨烯基复合吸附材料

3.1 石墨烯基无机复合材料

GO 的吸附性能虽然优异,但因其在水溶液中分散性好,吸附污染物后很难从水体中分离、回收,易造成二次污染。当前研究比较多的是把 GO 修饰到磁性纳米粒子或者 SiO_2 纳米粒子上,利用外加磁力或者重力将石墨烯从水中分离出来^[13-14]。

磁性材料和石墨烯可以通过化学沉淀法结合。Wang 等^[15]将 GO 水溶液、 FeCl_2 、 FeCl_3 充分混合,在 60℃,通 N_2 条件下机械搅拌并用氨水逐滴调 $\text{pH}=9$,然后陈化 3h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ 磁性复合材料。研究表明,该复合材料对 Cs^+ 、 Sr^{2+} 有良好的吸附能力,且在外加磁场存在下复合材料易于

分离。

石墨烯还可以与 SiO_2 、 MnO_2 等无机氧化物材料复合。Liu 等^[16]制备出了石墨烯包覆的 SiO_2 即 GCS。由于 GCS 上 S、P 和 N 给电子体与苯环 π 键之间的作用,该复合材料对有机磷农药的吸附量高于石墨碳、碳纳米管、纯石墨烯、 $\text{C}_{18}\text{-SiO}_2$ 、 SiO_2 。值得注意的是,GCS 呈固体状态,吸附污染物后可以沉淀在底部,比较容易从水体中分离,具有极大的潜在应用价值。Pan 等^[17]以 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 KMnO_4 、GO 的混合液为原料通过原位氧化还原反应制得 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$ 复合材料。此材料的比表面积比 GO 大($\alpha\text{-GOM}_2$ 为 $2001\text{m}^2/\text{g}$,GO 为 $1711\text{m}^2/\text{g}$),在二元体系中对 Th^{4+} 和 U^{6+} 的吸附量分别达到 408.8 mg/g 和 66.8 mg/g,但吸附机理较为复杂,还有待探究。

石墨烯还能与其他无机材料进行复合。Li 等^[18]利用介孔材料 SBA-15 与 GO 共价连接制备了 GO-SBA-15。GO-SBA-15 对 Pb^{2+} 有很好的吸附选择性,在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、 As^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Zn^{2+} 共同存在下,对 Pb^{2+} 的去除率达到 99%,且在很宽的 pH 范围内有良好的吸附性能。将它用于实际的污水处理,也取得了良好的吸附效果,有望在污水处理领域实现产业化应用。

3.2 石墨烯基高分子复合材料

壳聚糖分子上含有丰富的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$,能够提供大量活性吸附位点,在污水处理中发挥着重要的作用。Ge 等^[19]采用微波辐射法通过简单的酰胺化反应制备了三亚乙基四胺修饰的 GO/壳聚糖复合材料。该材料对 Cr^{6+} 的最大吸附量达 219.5 mg/g,在 20min 内就能达到最大吸附量的 85%,吸附过程极快。Yan 等^[20]通过自组装法成功制得表面电性和形貌可调的壳聚糖/氧化石墨烯(CS/GO)复合材料。

β -环糊精($\beta\text{-CD}$)是一种环状结构化合物,整个分子具有略呈锥形的中空圆筒立体环状结构,空腔内为疏水区,而外侧则由于羟基的存在而呈亲水性。正是这种独特的分子结构, β -环糊精可以与重金属离子和有机物形成包合物。Wang 等^[21]将 EDC 和 NHS 加入到 GO 中搅拌 2h,再将自制的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}$ 加入其中,超声处理 30min,之后通过外界磁场收集,40℃真空烘干即得到吸附性能优异和易分离的磁性环糊精-GO 复合材料(MCG)。Hu 等^[22]首先采用共沉淀法制备了磁性 GO(MGO),然后与 $\beta\text{-CD}$ 进行接枝反应得到磁性复合产物(MGO/

β -CD)。该材料对常见的金属离子及有机物均有良好的吸附性能,是一种很好的吸附剂。

聚吡咯(PPy)的分子链上有带正电荷的氮原子,且比表面积大,在吸附方面有很好的应用前景。Li 等^[23]利用牺牲聚合模板的方法制备出了聚吡咯-氧化石墨烯(PPy-GO)复合材料,并研究了 PPy-GO 对水中 Cr^{6+} 的吸附性能。结果表明,PPy-GO 复合材料对 Cr^{6+} 的吸附量远远大于单纯的石墨烯材料,对 Cr^{6+} 的去除效果是单独使用 PPy 的 2 倍。Zhang 等^[24]采用电化学聚合法制得石墨烯/PPy 纳米复合材料。该材料具有三维网状的结构,通过电控离子转换法可以吸附水中的无机阴离子 ClO_4^- ,与 PPy 吸附相比,具有显著优势。

此外,石墨烯也可以与其他高分子材料复合。Qi 等^[25]曾报道了聚丙烯酰胺-氧化石墨烯(PAM/GO)的制备。把丙烯酰胺溶液与 GO 溶液混合通氨气净化 30min,在介质阻挡放电等离子装置中,电压 120V,功率 240W 下室温放电 30min,洗涤,冷冻干燥即得 PAM/GO 复合材料。

3.3 其他石墨烯基复合材料

施式矿物(SCH)是一种羟基硫酸高铁矿物,对砷酸盐、磷酸盐及一些重金属离子具有很好的清除作用。Dong 等^[26]通过化学沉淀法将 SCH 负载到 GO 上制得 GO/SCH 复合材料。由于该复合材料表面的羧基、内酯基、酚羟基为吸附提供了大量的活性位点,故 GO/SCH 对 Sb^{3+} 的吸附量远比单独使用 GO 和 SCH 时大,经该材料处理的自来水、河流和污水中的 Sb^{3+} 均低于该地区的监管水平。

4 三维石墨烯基吸附材料

由石墨烯发展而来的三维石墨烯材料不但保持了石墨烯优良的物理性能,还兼具高比表面积、多孔性结构、柔韧性好及易循环利用等特点^[27-28],进一步扩展了石墨烯的应用范围,有关三维石墨烯及其复合材料的制备和应用已经成为当前研究的热点。典型的三维石墨烯结构包括石墨烯海绵、石墨烯泡沫、石墨烯气凝胶、石墨烯水凝胶等,制备的方法有化学气相沉积、水热还原、共沉淀、溶胶-凝胶法等^[29]。

4.1 石墨烯基泡沫

目前研究较多的石墨烯基泡沫主要是石墨烯泡沫和 GO 泡沫。石墨烯泡沫最初是以泡沫镍为模板制备的,石墨烯片层在镍表面生长并连接为一个整体。这种方法不但保持了石墨烯优异的性能,同时也继承了泡沫镍各向同性的、多孔的三维骨架结构,

赋予石墨烯一些新的功能,使其对一些吸附质具有选择性。

Jayanthi 等^[30]采用冷冻干燥技术制备了多孔三维石墨烯泡沫。该材料具有大孔结构,允许污染物在孔隙内扩散,对罗丹明 B、孔雀石绿和吡啶黄的吸附效果良好,且避免了由于单层石墨烯堆叠而造成的吸附能力下降的问题。Lei 等^[31]利用化学气相沉积法制得一种 GO 泡沫(GOFs)。该材料具有高表面积($578.4\text{m}^2/\text{g}$),丰富的含氧官能团,其对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 的吸附量分别为 326.4、252.5、381.3、587.6mg/g,比其他传统吸附剂(活性炭、碳纳米管、碳泡沫和 GO)的吸附量都大。石墨烯基泡沫是块状材料,吸附完成后很容易从溶液中分离出来,不需要外加磁场或离心,有效解决了分离回收难的问题。

4.2 石墨烯海绵

石墨烯海绵(SG)也具有多孔结构,但制备方法与石墨烯泡沫不同,在其结构中部分石墨烯片层平行排列,形成了各向异性的结构特征。这种材料的命名是由于它具有类似海绵的可循环利用的高效吸附性能。

Bi 等^[32]通过水热反应制备得到了具有丰富微孔结构的 SG,它能迅速吸附正十二烷等有机物,而且可以通过简单的加热方法进行解吸,实现循环利用。Zhao 等^[33]研究了 S 掺杂的海绵状石墨烯(S-GS)对水溶液中 Cu^{2+} 的吸附性能,结果表明,其吸附容量为 228mg/g,是活性炭的约 40 倍。使用酸性硫脲再生,S-GS 循环使用 5 次的吸附容量基本无损失。

4.3 GO 凝胶

GO 凝胶包括气凝胶和水凝胶,通常采用溶胶-凝胶法制备,先通过水热等过程将 GO 交联形成水凝胶,再通过冷冻干燥或超临界干燥除去水分生成气凝胶。

Zhou 等^[34]利用一步溶胶-凝胶法制备出一种结构新颖的聚硅氧烷-GO(PS-GO)凝胶。该多孔吸附剂能在静态和动态处理中快速、有效地去除重金属离子,尤其是含 Pb^{2+} 的工业废水。Xu 等^[35]在丙烯酸钠单体(SA)和 N,N' -亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA)溶液中加入 GO 溶液,以过硫酸铵为引发剂进行自由基聚合,然后加入聚乙烯多胺(PEPA)水溶液完成接枝反应,最终得到 PSA-GO 双网络水凝胶。该凝胶具有两种聚合物网络,不仅保持了一般水凝胶的亲水透水性,还具有比一般水凝胶更强韧

结实的宏观结构。

5 结语与展望

石墨烯基吸附材料用于处理重金属离子、有毒非金属离子、染料、油污和有机污染物等具有极高的吸附容量和较快的吸附速率,是一类极具应用前景的吸附材料,但要实现石墨烯基吸附材料在污水处理中的产业化应用仍有许多难题要解决。

(1)石墨烯基吸附材料虽然有着较高的吸附容量,但不具有针对性,对污染物的吸附缺乏选择性,未来的研究应着重研究如何通过功能化改性和三维结构的构建来提高吸附剂的选择吸附性。

(2)吸附后水溶液中微纳尺度的石墨烯基吸附材料的回收利用是目前面临的难题,主要发展方向是发展磁性石墨烯基复合材料、三维宏观石墨烯吸附材料等。

(3)石墨烯吸附剂的循环再生利用能大大降低石墨烯吸附材料的应用成本,然而目前的工作缺乏对石墨烯材料吸附后循环再生的相关研究,因此研究石墨烯材料的循环再生技术,对降低应用成本和切实推广石墨烯基材料在水处理领域的应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Emik S. Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu(II) from aqueous solutions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2014, 75(1): 63-74.
- [2] Shaaban A F, Fadel D A, Mahmoud A A, et al. Synthesis of a new chelating resin bearing amidoxime group for adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by batch and fixed-bed column methods[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 632-641.
- [3] Deng J H, Zhang X R, Zeng G M, et al. Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 226(8): 189-200.
- [4] 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.
- [5] Loh K P, Bao Q, Ang P K, et al. The chemistry of graphene[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(12): 2277-2289.
- [6] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [7] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 228-240.

- [8] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(3): 771-778.
- [9] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [10] Najafi F, Moradi O, Rajabi M, et al. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 208: 106-113.
- [11] Yao T, Xiao Y, Wu X, et al. Adsorption of Eu(III) on sulfonated graphene oxide: Combined macroscopic and modeling techniques[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 443-448.
- [12] Wu Y, Luo H, Wang H, et al. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394(1): 183-191.
- [13] Chandra V, Park J, Chun Y, et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3979-3986.
- [14] Zhao G, Song S, Wang C, et al. Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 708(1/2): 155-159.
- [15] Wang X, Yu J. Application of Fe₃O₄/graphene oxide composite for the separation of Cs(I) and Sr(II) from aqueous solution[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 303(1): 807-813.
- [16] Liu X, Zhang H, Ma Y, et al. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(5): 1875-1884.
- [17] Pan N, Li L, Ding J, et al. Preparation of graphene oxide-manganese dioxide for highly efficient adsorption and separation of Th(IV)/U(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 309: 107-115.
- [18] Li X, Wang Z, Li Q, et al. Preparation, characterization, and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273: 630-637.
- [19] Ge H, Ma Z. Microwave preparation of triethylenetetramine modified graphene oxide/chitosan composite for adsorption of Cr(VI)[J]. *Carbohydrate polymers*, 2015, 131: 280-287.
- [20] Yan H, Yang H, Li A, et al. pH-tunable surface charge of chitosan/graphene oxide composite adsorbent for efficient removal of multiple pollutants from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1397-1405.
- [21] Wang D, Liu L, Jiang X, et al. Adsorbent for p-phenylenedia-

- mine adsorption and removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 329(1): 197-205.
- [22] Hu X, Liu Y, Wang H, et al. Adsorption of copper by magnetic graphene oxide-supported β -cyclodextrin: Effects of pH, ionic strength, background electrolytes, and citric acid[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 93: 675-683.
- [23] Li S, Lu X, Xue Y, et al. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide composite nanosheets and their applications for Cr(VI) removal in aqueous solution[J]. *PLoS One*, 2012, 7(8): 43328.
- [24] Zhang S, Shao Y, Liu J, et al. Graphene-polypyrrole nanocomposite as a highly efficient and low cost electrically switched ion exchanger for removing ClO_4^- from wastewater[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3633-3637.
- [25] Qi H, Liu H, Gao Y. Removal of Sr(II) from aqueous solutions using polyacrylamide modified graphene oxide composites[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 208: 394-401.
- [26] Dong S, Dou X, Mohan D, et al. Synthesis of graphene oxide/schwertmannite nanocomposites and their application in Sb(V) adsorption from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 205-214.
- [27] Chen W, Yan L. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8): 3132-3137.
- [28] Hu H, Zhao Z, Wan W, et al. Ultralight and highly compressible graphene aerogels[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(15): 2219-2223.
- [29] Ma Y, Chen Y. Three-dimensional graphene networks: synthesis, properties and applications[J]. *National Science Review*, 2015, 2(1): 40-53.
- [30] Jayanthi S, Eswar N K R, Singh S A, et al. Macroporous three-dimensional graphene oxide foams for dye adsorption and antibacterial applications[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(2): 1231-1242.
- [31] Lei Y, Chen F, Luo Y, et al. Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 593(6): 122-127.
- [32] Bi H, Xie X, Yin K, et al. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(21): 4421-4425.
- [33] Zhao L, Yu B, Xue F, et al. Facile hydrothermal preparation of recyclable S-doped graphene sponge for Cu^{2+} adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 449-456.
- [34] Zhou G, Liu C, Tang Y, et al. Sponge-like polysiloxane-graphene oxide gel as a highly efficient and renewable adsorbent for lead and cadmium metals removal from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 275-282.
- [35] Xu R, Zhou G, Tang Y, et al. New double network hydrogel adsorbent: Highly efficient removal of Cd(II) and Mn(II) ions in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 275: 179-188.

收稿日期: 2016-11-03

修稿日期: 2016-12-22

(上接第 25 页)

- [21] Bao Jinbiao, Junior A N, Weng Gengsheng, et al. Tensile and impact properties of microcellular isotactic polypropylene (PP) foams obtained by supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 111: 63-73.
- [22] Kuboki T. Mechanical properties and foaming behavior of injection molded cellulose fiber reinforced polypropylene composite foams[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2014, 50(2): 129-143.
- [23] Mi H Y, Chen J W, Geng L H, et al. Formation of nanoscale pores in shish-kebab structured isotactic polypropylene by supercritical CO_2 foaming[J]. *Materials Letters*, 2016, 167: 274-277.
- [24] Jahani D, Ameli A, Jung P U, et al. Open-cell cavity-integrated injection-molded acoustic polypropylene foams[J]. *Materials and Design*, 2014, 53: 20-28.
- [25] Kuo C C, Liu L C, Liang W C, et al. Preparation of polypropylene(PP) composite foams with high impact strengths by supercritical carbon dioxide and their feasible evaluation for electronic packages[J]. *Composites Part B*, 2015, 79: 1-5.
- [26] Xia Yin, Jin Fangfang, Mao Zongwen, et al. Effects of ammonium polyphosphate to pentaerythritol ratio on composition and properties of carbonaceous foam deriving from intumescent flame-retardant polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 64-73.
- [27] Wen Panyue, Wang Xiaofeng, Wang Bibo, et al. One-pot synthesis of a novel s-triazine-based hyper branched charring foaming agent and its enhancement on flame retardancy and water resistance of polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 165-174.
- [28] Antunes Marcelo, Realinho Vera, Velasco José Ignacio, et al. Thermal conductivity anisotropy in polypropylene foams prepared by supercritical CO_2 dissolution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(1): 268-276.
- [29] Saiz-Arroyo Cristina, Velasco José Ignacio, Rodríguez-Pérez Miguel Angel, et al. Moulded polypropylene foams produced using chemical or physical blowing agents: structure-properties relationship[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(15): 5680-5692.
- [30] Maheo L, Viot P. Impact on multi-layered polypropylene foams[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2013, 53: 84-93.

收稿日期: 2016-10-25