

新型无定形全氟二氧杂环戊烷聚合物的研究进展

门秀婷^{1,2} 王 丽^{1,2*} 王学军^{1,2} 刘美君^{1,2} 范慧鹏³

(1.含氟功能膜材料国家重点实验室,桓台 256401;2.山东东岳高分子材料有限公司,桓台 256401;
3.山东华夏神州新材料有限公司,桓台 256401)

摘 要 阐述了常见的无定形全氟二氧杂环戊烷聚合物的研究进展,其中主要涉及环状单体的制备、聚合物的结构和性能以及聚合物在塑料光导纤维、气体分离膜、全氟磺酸质子交换膜等领域的应用。最后展望了该类聚合物今后的研究发展方向。

关键词 全氟聚合物,二氧杂环戊烷,环状单体,无定形聚合物

Research progress on new amorphous perfluorodioxolane polymer

Men Xiuting^{1,2} Wang Li^{1,2} Wang Xuejun^{1,2} Liu Meijun^{1,2} Fan Huipeng³

(1.State Key Laboratory of Fluorinated Functional Membrane Materials,Huantai 256401;
2.Shandong Dongyue Polymer Material Co.,Ltd.,Huantai 256401;
3.Shandong Huaxia Shenzhou New Material Co.,Ltd.,Huantai 256401)

Abstract The research progress of common amorphous perfluorodioxolane polymers was reviewed,mainly including preparation of cyclic monomers,structure and properties of polymers.Also,the application development of polymers in plastics optical fibers,gas separation membrane and perfluorosulfonic proton exchange membrane were also summarized.Finally,the development trends were proposed as well.

Key words perfluoropolymer,dioxolane,cyclic monomer,amorphous polymer

20 世纪 80 年代以前,所有的工业化含氟材料都是半结晶材料,由于结晶聚合物透光性差,溶解性差,大大限制了含氟材料的应用^[1]。1985 年,杜邦公司最先通过将 2,2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烯(PDD)与四氟乙烯(TFE)共聚,得到一种全氟无定形聚合物,并将其商业化,其商品名为 Teflon® AF^[2],开启了全氟无定形聚合物的制备及应用技术研究领域。此后,旭硝子公司将全氟丁烯基乙烯醚(PBVE)进行环聚得到一种无定形树脂,即 Cytop®^[3]。苏威公司将 2,2,4-三氟-5-三氟甲基-1,3-二氧杂环戊烯(TTD)引入聚合物得到 Hyflon® AD^[4]。这 3 种无定形聚合物主链上都有一系列脂肪环结构,且具有优异的化学稳定性、热稳定性、电学性能和透光性,在有机溶剂中有较好的溶解性,使其成为广受关注的全氟材料^[5]。目前,大多数的无定形全氟环状聚合物是通过含有聚合双键的全氟

环状单体聚合得到。笔者从全氟环状单体、聚合物以及聚合物应用三个方面介绍了该类聚合物的最新研究进展。

1 全氟二氧杂环戊烷/烯单体

常见的全氟环状单体有全氟-1,3-二氧杂环戊烯及其衍生物[图 1(a)]和全氟-2-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷及其衍生物两类[图 1(b)]。

1975 年,杜邦公司在专利 US3865845 中首次公开全氟-1,3-二氧杂环戊烯及其衍生物的制备方法。其中,单体 PDD 和 PD 在放置时自聚倾向严重^[6-8]。相比之下,单体 PMD 和 TTD 的聚合反应活性则较弱,这是由于 4 位或 5 位上的—CF₃和—CF₃O 取代基的空间位阻效应。

全氟-2-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷由于 4,5 位上取代基的不同产生了一系列的衍生物。在该类衍

基金项目:国家重点研发计划“重点基础材料技术提升与产业化”专项(2016YFB0302003);国标委综合[2015]52 号项目(20151848-T-469);山东省博士后创新项目专项资金(201401002)

作者简介:门秀婷(1990-),女,工程师,主要从事含氟聚合物设计与合成研究。

联系人:王丽(1979-),女,工程师,主要从事含氟聚合物及其膜材料研究。

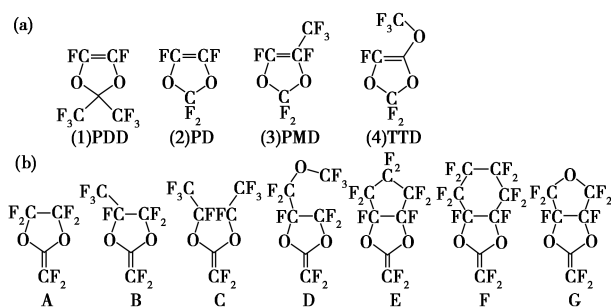


图1 常见的全氟二氧杂环戊烯单体(a)和
全氟二氧杂环戊烷单体(b)的结构示意图

生物中,由于取代基的不同会导致单体的反应活性有差异^[9-11],结果见表1。对比发现4,5位取代基中单取代比双取代反应活性更高,这可能是由于双取代单体中两个取代基较强的吸电子效应和较大的空间位阻。特别的,单体G的反应活性比单取代的单体B,D反应活性高,目前尚不清楚具体原因^[11-12]。

2 聚合物

2.1 全氟-1,3-二氧杂环戊烯类单体的聚合物

含有全氟-1,3-二氧杂环戊烯类单体的聚合物是全氟无定形树脂中最重要的一类聚合物。1976年,杜邦公司在专利 US3978030 中首次公开了该单体的均聚物及与 TFE 的共聚物^[13]。PDD 均聚物的玻璃化转变温度(T_g)为 334℃,呈无定形结构,但是脆性很大,且熔融流动性差,难以加工成最终产品,将该环体与 TFE 共聚后则变得柔韧可加工。由于 TFE 是结晶性聚合物,随着共聚物中 TFE 含量的增加,聚合物的结晶性增强。1985 年,杜邦公司以过硫酸盐为引发体系,利用乳液聚合制备了 PDD-TFE 共聚物^[14],并推出产品,其商品名为 Teflon® AF,主要有两个牌号,分别是 Teflon® AF 2400 (PDD:87%,摩尔分数,下同)和 Teflon® AF 1600 (PDD:65%), T_g 分别为 240 和 160℃。随着共聚物中环状结构的增加,树脂的 T_g 提高,其折射率、耐温性、介电常数等均有变化。Wood 等^[15]在超临界 CO₂ 中聚合得到了品性更高的 PDD-TFE 共聚物,但未见工业应用报道。

TTD-TFE 共聚物也可以水为反应介质制备^[16]。苏威公司将该种共聚物产业化,其商品名为 Hyflon® AD,主要有 Hyflon® AD 60 和 Hyflon® AD 80 两个牌号。与 Teflon® AF 相比,Hyflon® AD 在含氟溶剂中有较好的溶解性和较低的黏度,更适用于溶液处理技术,但其 T_g 较低,仅为 110~115℃,这使材料的高温使用性能受到限制。而且,

TTD 结构的空间体积比 PDD 小,Hyflon® AD 的分子链段堆积比 Teflon® AF 更紧密,因此,Hyflon® AD 膜更适合作致密的气体分离膜^[17]。此外,苏威公司制备了 TTD-TFE-PFSVE 三元共聚物^[18],发现 PFSVE 结构的引入可以明显改善全氟聚合物对玻璃基体的粘结性,可以用作光学或电子器件的抗反射涂层。

除 TFE 外,该类单体还可以与多种其他不饱和单体进行共聚,如三氟氯乙烯、六氟丙烯、偏氟乙烯等,但未见有深入报道^[19]。近年来,随着燃料电池技术的发展,全氟二氧杂环类单体与末端带磺酰氟基团的全氟乙烯基醚单体(如 CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F)的共聚物因其优异的性能受到广泛关注,且已进入工业应用阶段。Watakabe 等^[20-21]将 PDD 等一系列含有二氧杂环结构的全氟单体分别与末端带磺酰氟基团的全氟乙烯基醚单体(简称全氟磺酸单体)进行自由基共聚,得到主链上含有二氧杂环结构的全氟磺酸聚合物,并将其用于聚合物燃料电池中的固体电极材料。相比 TFE 与全氟磺酸单体的共聚物,该含有二氧杂环结构的聚合物不仅有较好的气体渗透性,而且有更高的软化点,因此能更好的适应固体聚合物燃料电池的高温使用环境。此外,Yoshitake 等^[22]将 PDD 引入传统的长链全氟磺酸离子交换树脂(PFSAs),发现聚合物的热稳定性和尺寸稳定性得到提高,且其软化点比传统的长链全氟磺酸聚合物高 40℃。

2.2 全氟-2-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷类单体的聚合物

2.2.1 均聚物

含有全氟-2-亚甲基-1,3-二氧杂环戊烷类单体的常见聚合物包含均聚物和共聚物,其制备和研究多见于实验室,尚未见商业化报道。这类单体在单体聚合或溶液聚合体系下均很容易通过全氟过氧化二苯甲酰引发进行均聚反应,均聚过程中主要进行烯加成反应,还可能会伴随有开环异化反应发生,生成微量副产物聚酯^[9,23],但是,通过对聚合物进一步纯化基本可以除去该副产物。

单体 A 的均聚物链段堆积紧密,呈半结晶态(熔点 230℃),在有机溶剂中溶解性较差,即使是在含氟溶剂中也难以溶解^[24-25]。随着氧杂环结构的4,5位引入取代基,B-G 单体的均聚物均呈现无定形态^[11,23]。E、F 单体中有环烷基,将其均聚物溶解在六氟苯中形成溶液,浇筑成膜发现膜的光学透过性好,但是由于结构刚性较大^[26],其均聚物也比较

脆,难以形成自支撑薄膜。各类均聚物的 T_g 和折射率见表 1。

表 1 单体 A-G 的均聚反应速率,其均聚物的 T_g 和折射率(632nm)

单体	A	B	C	D
反应速率 R_p / ($\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ^注	1.63	1.56	0.15	1.40
均聚物 T_g / $^{\circ}\text{C}$	106	135	165	101
折射率(632nm)	1.3443	1.3310	1.3280	1.3328
单体	E	F	G	
反应速率 R_p / ($\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ^注	0.18	0.25	1.66	
均聚物 T_g / $^{\circ}\text{C}$	190	165	168	
折射率(632nm)	1.3290	1.3420	1.3570	

注:溶剂为 1,2,2-三氟三氯乙烷(FC-113),[单体]=1.8mol/L
[全氟过氧化二苯甲酰(引发剂)]=0.05mol/L,41 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.2 共聚物

部分衍生物的共聚物结构见图 2。由于 A 和 C 两种单体的竞聚率几乎相同,将二者进行共聚可产生理想的无规共聚物^[27],其共聚物结构见图 2(a)。随着聚合物中 A 的含量减少,聚合物结晶性减弱,当单体 A 的含量少于 70% 的时候,共聚物没有结晶性能,呈完全无定形结构,可在含氟溶剂(如六氟苯和全氟三丁胺)中溶解;此时,共聚物薄膜是光学透明的,有较低的折射率。随着聚合物中单体 A 的含量减少,折射率降低,不同组成的共聚物在波长 589nm 的折射率见表 2。由表可知,与传统的 Cytop[®] (1.34) 和 Teflon[®] AF1600 (1.31) 相近。Okamoto 等^[28]研究了单体 A 和 C 的共聚物在气体分离领域的应用,发现随着共聚物中单体 A 含量的增加,聚合物分子链堆积紧密,膜的气体选择性提高;反之,共聚物的气体渗透性提高。因此,通过改变共聚物中两种单体的含量,可以平衡聚合物的气体选择性和气体渗透性两种性能。将单体 C 含量为 43%~74% 的一系列 A 和 C 的共聚物与三大商业化材料 Teflon[®] AF2400、Hyflon[®] AD60 和 Cytop[®] 进行比较,发现聚合物薄膜的气体渗透性能排序如下: Teflon[®] AF2400 > Hyflon[®] AD60 > A 和 C 共聚物 > Cytop[®]。而该共聚物在一些常见气体对(H_2/CH_4 ; He/CH_4 ; N_2/CH_4 ; CO_2/CH_4)的选择性上则比以上 3 种商业化材料都要高。Fang 等^[29]用氯三氟乙烯代替单体 A,与单体 C 共聚,同样得到有较好气体选择性的聚合物。

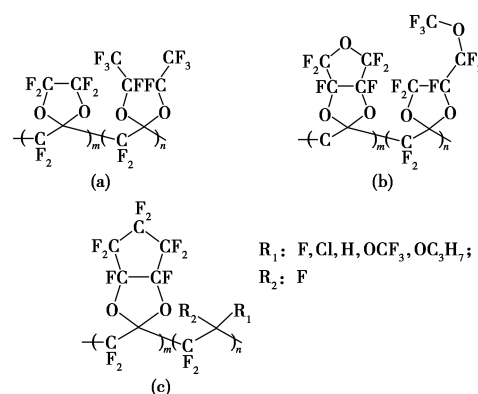


图 2 部分衍生物的共聚物结构图
[(a)单体 A 和 C 的共聚物;(b)单体 D 和 G 的共聚物;
(c)单体 E 和烯类单体的共聚物]

表 2 不同组成的 A 和 C 共聚物及其折射率

聚合物编号	A / %	C / %	折射率(589nm)
1	53	47	1.3407
2	28	72	1.3316
3	19	81	1.3290

Yang 等^[30]将单体 D 和 G 进行共聚,得到的共聚物结构见图 2(b)。由图可知,该聚合物为完全无定形结构。随着聚合物中单体 G 含量的增加,其 T_g 升高,折射率增大。将纯化后的聚合物进行浇筑成膜,得到的膜柔韧性好,且在紫外区到近红外区是透明的。Mikes 等^[10]将单体 E 与三氟氯乙烯(CTFE)、全氟正丙基乙烯基醚(PPVE)、偏二氟乙烯(VDF)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)等物质共聚,得到的共聚物结构见图 2(c)。由图可知,其可以制备成柔韧性较好,同时又有较低折射率的薄膜。

3 聚合物的应用

全氟无定形聚合物不仅有结晶全氟聚合物优异的热稳定性和化学稳定性,同时还具有较好的透光性以及在有机溶剂中良好的溶解性,其在光学材料和气体分离材料等领域有重要的应用价值。

市售的 Teflon[®] AF、Hyflon[®] AD 和 Cytop[®] 聚合物均有较低的折射率,从紫外光区到红外区域较好的光学透过性使其成为较理想的塑料光导纤维材料以及其他特种光学材料^[31]。旭硝子基于 Cytop 制造的 Fontex[™] 是目前速度最快的塑料光导纤维材料^[32]。但是 Cytop 的 T_g 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 左右,材料的实际使用温度仅在 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右,且其制备过程较复杂,开发综合性能优异的新型材料是非常必要的。因此,一系列新型环状结构的 A-G 的均聚物得到了

研究开发。

对于气体分离膜,有两个重要的衡量特性:气体选择性和气体渗透性。商业化的全氟聚合物 Teflon[®] AF1600 和 Teflon[®] AF 2400 有较好的气体渗透性,并且随着聚合物中 PDD 含量的增加,其氧气渗透性增加^[33]。Hyflon[®] AD 的分子链段堆积比 Teflon[®] AF 更紧密,因此 Hyflon[®] AD 的气体渗透性较差,但是在气体选择性上更有优势,综合两种特性,Hyflon[®] AD 膜更适合用作致密的气体分离膜^[17]。与用于气体分离的传统聚合物(如聚砜和聚酰亚胺)相比,商业化的全氟聚合物 Teflon[®] AF 和 Hyflon[®] AD 有更好的气体渗透性,但是针对一些气体的选择性较差(如 H_2/CH_4 ; He/CH_4 ; N_2/CH_4 ; CO_2/CH_4)^[34-35]。

4 结语

全氟二氧杂环戊烷/烯单体的引入促进了全氟无定形聚合物的制备,从而丰富了含氟聚合物在光学和气体分离等领域的应用。Teflon[®] AF、Hyflon[®] AD 和 Cytop[®] 材料性能优异并已成功商业化,但是其仍有一定的性能局限,如用于光学纤维材料的 Cytop[®] 实际使用温度较低。因此,在光学纤维领域,人们一直在致力于合成性能更优异的含有新型环状结构的全氟聚合物。近两年来,关于各类新型全氟二氧杂环结构的单体申请了大量的专利,并将其聚合物用于气体分离,表明通过分子结构设计来制备全氟无定形聚合物,并用于气体分离领域是备受关注的研究热点。

此外,由于全氟二氧杂环戊烷结构的引入可以提高聚合物的热稳定性、化学稳定性和气体渗透性,许多研究人员将该环状结构用于聚合物改性。比如将其引入到全氟离子交换树脂中得到带有环状结构的离子型聚合物,并用于聚合物燃料电池的固体电极材料,大大提高了材料的耐高温和气体渗透性能。

综上所述,全氟无定形聚合物在光导纤维领域已经得到了商业化应用,而在气体分离和燃料电池等领域仍有较大的发展潜力,是重要的应用研究方向。

参考文献

- [1] Teng H X. Overview of the development of the fluoropolymer industry[J]. Applied Sciences, 2012, 2(4): 496-512.
- [2] Zhang H, Weber S G. Teflon[®] AF materials[J]. Topics in Current Chemistry, 2012, 308: 307-337.
- [3] Nakamura M, Kaneko I, Oharu K, et al. Novel fluorine-containing cyclic polymer; EP0303298[P]. 1990-01-30.
- [4] Milani A, Tommasini M, Castiglioni C, et al. Spectroscopic studies and first-principles modelling of 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD) and TTD-TFE copolymers (Hyflon[®]; AD)[J]. Polymer, 2008, 49(7): 1812-1822.
- [5] Yampolskii Y P. Amorphous perfluorinated membrane materials: structure, properties and application[J]. Russian Journal of General Chemistry, 2009, 79(3): 657-665.
- [6] Resnick P R. Fluorinated dioxoles; US3865845[P]. 1975-02-11.
- [7] Navarrini W, Tortelli V, Russo A, et al. Organic hypofluorites and their new role in industrial fluorine chemistry[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1999, 95(40): 27-39.
- [8] Navarrini W, Tortelli V, Colaianna P, et al. Perfluorodioxoles, the preparation process thereof, and homopolymers and copolymers therefrom; US5646223[P]. 1997-07-08.
- [9] Liu W H, Mikeš F, Guo Y Z, et al. Free-radical polymerization of dioxolane and dioxane derivatives: effect of fluorine substituents on the ring opening polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(20): 5180-5188.
- [10] Mikes F, Teng H X, Kostov G, et al. Synthesis and characterization of perfluoro-3-methylene-2,4-dioxabicyclo[3.3.0]octane; homo- and copolymerization with fluorovinyl monomers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(23): 6571-6578.
- [11] Yang Y, Mikeš F, Yang L, et al. Investigation of homopolymerization rate of perfluoro-4,5-substituted-2-methylene-1,3-dioxolane derivatives and properties of the polymers[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2006, 127(2): 277-281.
- [12] Zhang B, Li L L, Mikeš F, et al. Multidimensional NMR characterization of perfluorinated monomer and its precursors[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2013, 147(147): 40-48.
- [13] Resnick P R. Polymers of fluorinated dioxoles; US3978030[P]. 1976-08-31.
- [14] Resnick P R, Buck W H. Modern fluoroplastics[M]. Chichester, UK; Scheirs J, 1997, 397.
- [15] Wood C D, Michel U, Rolland J P, et al. New fluoropolymer materials[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2004, 125(11): 1671-1676.
- [16] Colaianna P, Brinati G, Arcella V. Amorphous perfluoropolymers; US5883177[P]. 1999-03-16.
- [17] Prabhakar R S, Freeman B D, Roman I. Gas and vapor sorption and permeation in poly(2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) [J]. Macromolecules, 2004, 37(20): 7688-7697.
- [18] Avataneo M, Veneorini A. Amorphous fluorinated polymer; EP2722350[P]. 2014-04-23.
- [19] Russo A, Navarrini W. Perfluoro-4-methyl-1,3-dioxole; a new monomer for high- T_g amorphous fluoropolymers[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2004, 125(18): 73-78.

- [20] Watakabe A, Eriguchi T, Tanuma T, et al. Solid polymer electrolyte material, liquid composition, solid polymer fuel cell and fluoropolymer; US7220508[P]. 2007-05-22.
- [21] Perry R L, Roelofs M G, Wheland R C, et al. Ionomers and ionically conductive composition; US20130245219[P]. 2013-09-19.
- [22] Yoshitake M, Watakabe A. Perfluorinated ionic polymers for PEFCs (Including supported PFSA) [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2008, 127-155.
- [23] Mikeš F, Yang Y, Teraoka I, et al. Synthesis and characterization of an amorphous perfluoropolymer: poly(perfluoro-2-methylene-4-methyl-1, 3-dioxolane) [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4237-4245.
- [24] Okamoto Y, Mikeš F, Yang Y, et al. The effect of fluorine substituents on the polymerization mechanism of 2-methylene-1,3-dioxolane and properties of the polymer products[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128(3): 202-206.
- [25] Mikeš F, Baldrian J, Teng H X, et al. Characterization and properties of semicrystalline and amorphous perfluoropolymer; poly(perfluoro-2-methylene-1,3-dioxolane)[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(22): 1272-1277.
- [26] Liu W H, Koike Y, Okamoto Y. Synthesis and radical polymerization of perfluoro-2-methylene-1, 3-dioxolanes[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(23): 9466-9473.
- [27] Koike K, Mikeš F, Zhang H, et al. Synthesis and characterization of copolymers of perfluoro(2-methylene-4,5-dimethyl-1, 3-dioxolane) and perfluoro(2-methylene-1, 3-dioxolane) [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 156(12): 198-202.
- [28] Okamoto Y, Zhang H, Mikeš F, et al. New perfluoro-dioxolane-based membranes for gas separations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 471(6): 412-419.
- [29] Fang M, Okamoto Y, Koike Y, et al. Gas separation membranes prepared with copolymers of perfluoro(2-methylene-4,5-dimethyl-1, 3-dioxolane) and chlorotrifluoroethylene[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 188: 18-22.
- [30] Yang Y, Mikeš F, Yang L, et al. Novel amorphous perfluoro-copolymeric system; copolymers of perfluoro-2-methylene-1, 3-dioxolane derivatives[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(5): 1613-1618.
- [31] Koike Y, Ishigure T, Murofushi H, et al. Plastic optical fiber; US7058271[P]. 2006-06-06.
- [32] Ujihara H, Hayashi N, Minakawa K, et al. Polymer optical fiber tapering without the use of external heat source and its application to refractive index sensing[J]. *Applied Physics Express*, 2015, 8(7): 072501.
- [33] Tiwari R R, Smith Z P, Lin H, et al. Gas permeation in thin films of "high free-volume" glassy perfluoropolymers; Part I. Physical aging[J]. *Polymer*, 2014, 61(22): 5788-5800.
- [34] Lokhandwala K A, Pinnau I, He Z J, et al. Membrane separation of nitrogen from natural gas; a case study from membrane synthesis to commercial deployment [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 346(2): 270-279.
- [35] Ahn J, Chung W J, Pinnau I, et al. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 314(1): 123-133.

收稿日期: 2017-05-04

(上接第 7 页)

- [3] Peigney M, Siegert D. Piezoelectric energy harvesting from traffic-induced bridge vibrations [J]. *Smart Materials and Structures*, 2013, 22(9): 231-252.
- [4] Vazquez R M, Jimenez F J, Frutos J D. Optimal linear model for piezoelectric materials involved in road traffic energy harvesting applications[J]. *Math Mod and Meth in Mod Sic*, 2012, 2(1): 1110-1115.
- [5] Xiang H J, Wang J J, Shi Z F, et al. Theoretical analysis of piezoelectric energy harvesting from traffic induced deformation of pavements[J]. *Smart Materials and Structures*, 2013, 22(9): 324-355.
- [6] Dragoman D, Dragoman M. Giant thermoelectric effect in grapheme[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(20): 1-3.
- [7] Verma R, Bhattacharya S, Mahapatra S. Thermoelectric performance of a single-layer graphene sheet for energy harvesting[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2013, 60(6): 2064-2070.
- [8] Wang J T, Ball J M, Barea E M, et al. Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 724-725.
- [9] Chen S, Brown L, Levendov F M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(2): 1321-1323.
- [10] Kang D, Kwon J Y, Cho H, et al. Oxidation resistance of iron and copper foils coated with reduced graphene oxide multilayers[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 7763-7769.
- [11] Wang G, Yang J, Park J, et al. Facile synthesis and characterization of grapheme nanosheets[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(22): 8192-8195.
- [12] Teng C C, Ma C C M, Lu C H, et al. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites[J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5107-5116.
- [13] Wang S, Tambraparni M, Qiu J, et al. Thermal expansion of graphene composites[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(14): 5251-5255.

收稿日期: 2017-04-20

修稿日期: 2018-06-07