

石墨烯的功能化研究进展

刘 欢 刘 玉 牟志刚 潘君丽 刘维桥*

(江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213000)

摘 要 石墨烯结构独特,在电子、聚合物、汽车和生物制药等领域具有巨大的应用潜力,石墨烯的功能化研究已成为国内外研究热点。综述了近年来石墨烯表面功能化改性研究进展。石墨烯表面功能化改性方法主要包括非共价键功能化和共价键功能化改性。非共价键功能化改性分为 π - π 键相互作用、离子键作用和氢键作用 3 种。共价键功能化改性分为聚合物功能化和有机小分子功能化。总结了石墨烯与改性分子的相互作用、反应类型及相关应用,对石墨烯功能化发展前景进行了展望。

关键词 石墨烯,功能化,非共价键,共价键

Recent advance in the functionalization of graphene

Liu Huan Liu Yu Mou Zhigang Pan Junli Liu Weiqiao

(College of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology,
Changzhou 213000)

Abstract Graphene has a unique structure and great application potential in the fields of electronics, polymers, automobiles and bio-pharmaceuticals. The functionalization of graphene has become a hot area of research at home and abroad. The research progress of graphene surface functional modification in recent years was reviewed. Graphene surface functional modification methods mainly included non-covalent bond functionalization and covalent bond functionalization. Non-covalent bond functionalization was divided into three categories: π - π stacking, ionic bonding and hydrogen bonding effect. Meanwhile, covalent bond functionalization was divided into two categories: polymer functionalization and organic small molecular functionalization. The interactions between graphene and modified molecules, reaction types and related applications were summarized. Finally, current challenges and future research directions were also presented in terms of surface functional modification for graphene.

Key words graphene, functionalization, non-covalent bond, covalent bond

2004 年英国著名物理学家 Andrew Geim 和 Konstantin Novoselov^[1]从普通石墨中发现了石墨烯,这一发现对于研究石墨烯的分子式和化学特性具有重要意义,两人也因此获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。石墨烯的基本结构单元为苯六元环,因此其具有极其稳定的化学特性。作为目前发现的最薄的二维材料^[2],石墨烯厚度仅为 0.35nm。石墨烯具有调节范围宽和轻薄的特性,用其制备的石墨烯纳米复合材料在电子、聚合物、汽车和生物制药等^[3-6]领域具有巨大的应用潜力。但石墨烯本身具有反应惰性且范德华力的相互作用会导致不可逆的聚集,使其难溶于水及常用的有机溶剂,更难与有机

或无机材料复合,这是石墨烯作为填料应用于复合材料的最大障碍^[7]。如何提高石墨烯与溶剂和高分子基体的相容性成为研究热点之一。目前采取的方法主要是对石墨烯表面进行有效可控的功能化改性。对石墨烯进行功能化改性的方法主要有 2 种,即非共价键和共价键功能化改性。石墨烯的功能化改性可改善石墨烯的分散性,使其能够在基质中均匀分散,从而制备高质量的聚合物碳纳米复合材料。

1 石墨烯的非共价键功能化改性研究

通过对石墨烯内部结构进行分析,可以了解实现石墨烯非共价键功能化改性的方式。通过烯片层

基金项目:江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016030-21);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX18-0990);江苏理工学院人才引进项目(KYY16025)

作者简介:刘欢(1995-),女,硕士研究生,研究方向为绿色材料设计及制造。

联系人:刘维桥(1966-),男,博士,教授,研究方向为资源综合利用。

分子和功能分子之间的相互作用力,制备具有特定功能的石墨烯基复合材料^[8]。分子间的相互作用力有助于石墨烯形成稳定的结构体系。在范德华力和分子之间静电力的作用下,利用现代物理技术或者采取聚合物包覆技术可以实现石墨烯的表面功能化改性。非共价键功能化改性是在不破坏原有功能键的基础上,开发石墨烯的新功能。根据作用键的不同,主要分为 π - π 键作用、离子键作用和氢键作用 3 种类型。

1.1 π - π 键相互作用

通过采用 π 电子与具有大 π 键共轭体系的物质相互结合的方法减少石墨烯团聚的现象,用这种方法能够改变石墨烯原有的功能,并赋予其新的功能。该方法经常用于将芳香结构的有机小分子物质填充到石墨烯的分子结构之中^[9]。石墨烯可以自主形成附聚物,由于 π - π 键堆叠引起的范德华力在石墨烯片之间的相互作用,使得表面自由能最小化,导致形成的石墨烯分散体的浓度很低^[10]。采用化学氧化法制备石墨烯的过程中,通常是先制备石墨烯氧化物,然后通过化学还原方法获得石墨烯材料。石墨烯氧化物在水中具有较好的溶解性,但其经过还原后的产物很容易发生聚集,并且难以再次分散^[11]。

芳香结构的有机小分子能够与石墨烯产生 π - π 键堆积作用,提高 π - π 键的强度。Stankovich 等^[12]使用聚苯乙烯磺酸钠(PSS)修饰经过氧化处理的石墨烯表面,然后通过化学还原方法得到 PSS 修饰的石墨烯。PSS 作为一种水溶性高分子,被吸附在石墨烯表面,不仅能使 PSS 修饰的石墨烯在水中保持较好的分散性,同时大分子 PSS 有较大的位阻效应,避免了石墨烯的规模性聚集反应,从而提高了复合材料的使用性能。

茈及其衍生物是常用的含有共轭结构的有机分子,能与石墨烯形成强 π - π 键相互作用,并对石墨烯表面进行有效修饰。Su 等^[13]通过电子给体材料茈和受体材料茈酰亚胺(PDI)与氧化石墨烯发生 π - π 键相互作用,得到功能化氧化石墨烯,再对其进行还原反应,制备了功能化氧化石墨烯复合薄膜。结果表明:功能化氧化石墨烯经过还原反应后能在水中稳定地分散;功能化氧化石墨烯复合薄膜的导电性得到增强,制备的复合薄膜可以用作正极材料。Liu 等^[14]通过聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)与石墨烯进行反应,制备出功能化石墨烯。将功能化石墨烯分散在水中得到石墨烯水溶液,再将茈封端的 PNIPAAm 溶解在水中,然后加入到石墨烯水溶

液,经过冰水浴和搅拌得到石墨烯基复合材料。结果表明,功能化石墨烯的分散能力较好,与聚合物混合后制备的复合材料具有较高的硬度和较宽的延展性。

经过高分子聚合物功能化改性的石墨烯,在保留原有功能的基础上又表现出新的功能特性。Bai 等^[15]以导电聚合物硫化聚苯胺为改性剂,通过氧化石墨烯与改性剂之间的相互作用制备了具有优异导电性同时又溶于水的化合物。制备过程如下:首先对氧化石墨进行超声剥离处理,然后将硫化聚苯胺与氧化石墨水溶液混合,经还原得到黑色溶液,溶液能够在一段时间内保持稳定的化学性质。

1.2 离子键相互作用

离子键作为化学键的一种结构,其相互作用也能实现石墨烯非共价键功能化改性。研究发现,石墨烯表面含有大量带负电荷的含氧官能团,通过电荷之间的排斥,能够减弱分子间的作用力。目前通过离子键相互作用实现石墨烯功能化改性主要有 2 种方法:一种是直接利用表面带电荷的石墨烯,通过这种方式减弱分子作用力,对石墨烯进行优化;另一种是通过电荷之间的相互作用力,在石墨烯表面加入相反的电荷,改变石墨烯原有的结构,赋予其新的物质特性。

表面活性剂含有疏水性和亲水性 2 种基团,2 种基团对水的反应不同,因此使用表面活性剂可以改善石墨烯的分散性。Park 等^[16]利用 KOH 与氧化石墨烯的含氧官能团进行反应,在反应过程中产生了大量的电荷,产物具有极高的稳定性。十二烷基苯磺酸钠(SDBS)同样是利用离子键的相互作用,其作为一种阴离子表面活性剂已成功应用于改善物质的分散性。Chang 等^[17]利用超声技术在水合肼条件下,通过还原反应制备了 SDBS 修饰的功能化石墨烯,通过离子之间的相互作用,使石墨烯在溶液达到一个稳定的状态。Mustafa 等^[18]开发了一种超声波辅助表面活性剂-水溶液分散石墨的方法。通过表面活性剂 SDBS 与石墨烯反应,提供大量的多层石墨烯。由于表面活性剂涂覆的片材之间的库仑力排斥,剥落的薄片分散体相对稳定,这些分散体可通过真空过滤形成薄膜或通过喷涂沉积成单独的薄片。实验结果表明:功能化石墨烯表面的缺陷或氧化物较少,通过真空过滤形成的薄膜导电性良好。Yue 等^[19]通过 L-半胱氨酸(L-Cys)对氧化石墨烯进行非共价键功能化改性。L-Cys 作为环保化学试剂,是一种弱还原剂,含有氨基、巯基和羰基。改性

过程如下:将氧化石墨烯分散在超纯水中,加入一定量 L-Cys 进行搅拌,冷冻干燥后形成非共价键功能化的氧化石墨烯(3D GOL)。实验结果表明,随着 L-Cys 用量的增加,3D GOL 孔隙逐渐增加,孔径从几微米减小到几百纳米。通过 L-Cys 与氧化石墨烯的反应,L-Cys 被氧化成胱氨酸,从而抑制了石墨烯层的聚集。

1.3 氢键相互作用

与离子键功能化改性类似,氢键功能化改性也是利用氧化石墨烯表面带有的羧基、羟基等含氧官能团,这些官能团容易与亲水性的高分子、生物大分子、医用抗生素等形成氢键。研究发现,氢键之间具有强大的能量,分子间氢键的断裂有利于新物质的重新组合。通过氧化石墨烯的含氧官能团与引入的具有亲水性高分子,如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯亚胺等反应,可以调节石墨烯片层间的作用力。PVA 分子链中含有大量羟基,容易与氧化石墨烯中的含氧官能团形成氢键。Yang 等^[20]将层状 PVA 与氧化石墨烯混合,石墨烯分子中的含氧基团与 PVA 中的分子基团形成新的氢键,经过化学反应改善了原有物质的性质。

生物大分子材料中含有电负性较大的原子,如脱氧核糖核酸(DNA)、蛋白质、核酸等,这些原子可以与石墨烯产生氢键作用。Patil 等^[21]将 DNA 与石墨烯进行反应,制备了稳定性极高的功能化石墨烯。制备过程如下:首先采用化学氧化法合成氧化石墨烯,然后加入新解螺旋单链 DNA,利用胍还原氧化石墨烯。结果表明,在没有 DNA 的条件下,氧化石墨烯会产生集聚。Long 等^[22]通过氨基癸烷溶液对石墨烯进行非共价键功能化改性,改性过程中烷烃链始终垂直于石墨烯表面。拉曼光谱分析表明,氨基癸烷溶液是通过非共价键的方式对石墨烯进行功能化改性,功能化改性使石墨烯的 sp^2 杂化保持完整。在石墨烯表面通过非共价键接枝 1-氨基癸烷,制备功能化石墨烯,这种方法能够钝化石墨烯场效应器件,延缓了石墨烯场效应器件的腐蚀速度。

可通过聚乙二醇(PEG)等修饰氧化石墨烯对医学药物基因载体进行改性,使得氧化石墨烯表面负载 PEG,从而达到改性目的。杜士彬^[23]通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯,将氧化石墨烯充分分散在水溶液中,通过添加 PEG 得到功能化氧化石墨烯。相比于氧化石墨烯,PEG 修饰的功能化氧化石墨烯的生物相容性更好,毒性更低,PEG 降低了

氧化石墨烯对肿瘤细胞的毒性。将 PEG 修饰的功能化氧化石墨烯作为药物载体连接叶酸,使得靶向药物运输到肿瘤细胞表面,可以充分发挥药物抗肿瘤效应。

2 石墨烯的共价键功能化改性研究

2.1 聚合物功能化改性

使用聚合物作为改性剂可以实现石墨烯功能化,其原理是通过引入聚合物链辅助分散石墨烯。目前主要采用 graft-from 法和 graft-to 法实现石墨烯的功能化改性^[24]。这 2 种方法的主要区别是对石墨烯进行改性的方式不同。graft-from 法是在石墨烯片层上进行修饰,引发原位聚合;graft-to 法是引入活性官能团进行合成,通过偶联反应进行接枝。

2.1.1 graft-from 法

graft-from 法是利用石墨烯分子边缘结构不稳定进行功能化改性。通过链接的方式在石墨烯表面形成单体聚合,在边缘部位发生接枝聚合。原子转移自由基聚合是最常用的功能化石墨烯的方法。通过引发聚合反应,在反应过程中产生自由基并形成动态平衡。

Shen 等^[25]使用聚合物作为改性剂制备了具有两亲性的功能化石墨烯。制备过程中,首次使用了化学氧化和超声剥离的方法,利用硼氢化钠的还原性,通过过氧化二苯甲酰的催化作用,将苯乙烯和丙烯酰胺与石墨烯进行共聚,得到功能化石墨烯,改善了石墨烯的溶解性。

Li 等^[26]使用 1,10-菲咯啉-5-胺(phen)对氧化石墨烯进行化学改性,制备了具有自感应功能的石墨烯基复合涂层。制备过程如下:用 phen 作为腐蚀指示剂,接枝在氧化石墨烯表面,使得 phen 可以分散在含有石墨烯层的聚合物基质中。通过添加锂皂石促进了改性氧化石墨烯在水性聚氨酯基质中的分散性,同时提高了纯聚氨酯涂层的耐腐蚀性。功能化石墨烯可以与 Fe^{2+} 形成红色络合物,预测钢的腐蚀程度,制备的复合涂层具有自感应和防腐蚀功能。

Ma 等^[27]利用 γ -射线辐射氧化石墨烯水分散体,合成了过氧化石墨烯(GPO),以 GPO 作为官能引发和交联中心,使用含有烯二炔的分子环化合成了改性石墨烯水凝胶纳米复合材料。该复合材料既具有高拉伸强度、中等弹性模量和 5300% 的极高延展性,又具有非常低的滞后性和优异的回弹性。这种改性石墨烯水凝胶纳米复合材料在有机溶剂中表现出有良好的溶解性和导电性。

2.1.2 graft-to 法

graft-to 法的实验原理是通过官能团之间的化学反应实现石墨烯功能化改性。将聚合物接枝到氧化石墨烯表面时,氧化石墨烯表面的含氧官能团与聚合物发生酯化反应或者偶联反应,从而实现功能化改性。Cao 等^[28]通过化学反应将长链烷基接枝到石墨烯表面,经过长链的整合改变分子的化学性质,使石墨烯具有良好的亲油性,能够很好地分散在物质和溶剂中。

Salavagione 等^[29]在 *N,N*-O-二环己基碳二亚胺(DCC)和 4-二甲氨基基吡啶(DMAP)的催化作用下,通过氧化石墨烯与 PVA 之间的酯化反应对氧化石墨烯进行改性。通过水合肼还原氧化石墨烯,得到还原的石墨烯杂化物,在温和条件下石墨烯杂化物可溶于水和二甲基亚砷。酯化程度主要取决于 PVA 的立构规整度,石墨烯杂化物改变了聚合物的玻璃化转变温度、结晶度和热稳定性。

Ma 等^[30]使用乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂实现了石墨烯的功能化。利用硅烷化石墨烯含有的乙炔基与硅树脂中的物质发生化学反应,制备出聚硅氧烷复合材料。通过实验发现,功能化石墨烯具有良好的分散性,表现出相对活泼的化学性质,因此制备的复合材料热稳定性和导热率得到提高。

上述 2 种方法都可以将聚合物或者是小分子接枝到氧化石墨烯边缘及缺陷部位,graft-from 法对聚合物的可控性较高,但接枝度较低,需要将引发剂固定在石墨烯表面。graft-on 法接枝度高,可以将聚合物接枝在石墨烯表面,但对聚合物的可控性差。

2.2 有机小分子功能化改性

石墨烯的小分子共价键功能化改性是通过氧化石墨烯表面羟基、环氧基的亲核开环反应,异氰酸酯化反应、共轭平面的重氮化反应、环加成反应和硅烷化反应等^[31]实现的。

白静静等^[32]利用有机小分子实现了石墨烯的共价键功能化改性。制备过程如下:使用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)对合成的氧化石墨烯进行表面改性,得到功能化石墨烯。通过傅里叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱等进行表征,结果表明 TDI 成功接枝到氧化石墨烯表面,功能化石墨烯能在无水二甲基甲酰胺(DMF)中均匀分散,并长时间保持稳定,表明其在有机溶剂中的分散性良好。

较高的温度能够破坏石墨烯稳定的化学结构,使之产生活性自由基,形成共价键。Bekyarova 等^[33]将硝基苯添加到石墨烯分子中,使其具有新的

化学性质。通过红外谱图可以观察到硝基苯是否连接在石墨烯分子上。

靳飞^[34]以 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)为偶联剂,通过与氧化石墨烯中的羟基反应再进行化学还原,得到 KH570-FG。将 KH570-FG 与聚乙酸乙烯酯进行复合制备了复合材料并研究了功能化改性的最佳反应条件。结果表明,随着 KH570-FG 含量的增加,复合材料的电导率、介电常数和介电损耗均明显提高。

于璐洋等^[35]采用 Hummers 法制备氧化石墨烯,通过氧化石墨烯与巯基乙醇之间的氧化还原反应,合成了功能化石墨烯。结果表明,功能化石墨烯具有良好的导电性,对于重金属 Cd^{2+} 有较强的灵敏度,能够用于水中重金属的检测,在重金属检测方面具有重要作用。

实现石墨烯功能化改性的方法有很多,但大多使用的是化学方法。与物理反应相比,化学反应能够在反应过程中释放出大量能量,环加成反应也是使用较多的反应之一。自由基和双烯类化合物在环加成反应中使用较多^[36]。环加成反应能够产生大量化学衍生物,形成新的化学性质,主要应用于高分子材料、生物科技、纳米电子设备、太阳能电池等^[37-42]领域。

3 结语

尽管对石墨烯的功能化改性研究已经取得了瞩目的成绩,但如何将研究成果应用于现实生活当中,实现大规模的生产是需要思考和解决的问题。非共价键功能化改性方法操作简单,能够保持石墨烯的分子结构和性质,提高其在溶剂中的分散性;缺点是引入了表面活性剂等其他组分,分子与石墨烯之间作用力较弱,不稳定。同时,非共价键功能化改性剂种类有限,具有一定的局限性。

目前普遍采用共价键功能化改性方法实现石墨烯功能化。共价键功能化改性的优点是提高了石墨烯在溶剂中的分散性和相容性,增强了石墨烯的稳定性;缺点是对石墨烯功能化进行共价键改性会改变分子结构和性质,使得一些性能缺失,有些改性剂如异氰酸酯,具有一定的毒性,因此限制了其应用。

石墨烯具有复杂的结构和良好的化学稳定性,合成条件会影响石墨烯尤其是石墨烯衍生物的性能,因此完善石墨烯功能化改性方法及开发新型改性方法具有重要意义。石墨烯纳米复合材料的性能高度依赖于纳米级结构,由于对石墨烯的结构要求

比较高,而制备的性能优异的石墨烯较少,从而导致实验重复性差,这也是今后需要解决的重点问题。

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [2] 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用[J]. *中国科学*, 2009, 39(9): 887-896.
- [3] Li Y, Hu Y, Zhao Y, et al. An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(6): 776-780.
- [4] Zhao Shuai, Xie Shicheng, Sun Peipei, et al. Synergistic effect of graphene and silicon dioxide hybrids through hydrogen bonding self-assembly in elastomer composites[J]. *RSC Adv*, 2018, 8: 17813-17825.
- [5] Zeng Xin, Yuan Yi, Wang Ting, et al. Targeted imaging and induction of apoptosis of drug-resistant hepatoma cells by miR-122-loaded graphene-InP nanocompounds[J]. *Nanobiotechnol*, 2017(15): 9.
- [6] Chul Chung, Young-Kwan Kim, Dolly Shin, et al. Biomedical applications of graphene and graphene oxide[J]. *Accounts Chem Res*, 2013, 46(10): 2211-2224.
- [7] 吴力. 石墨烯功能化改性及其聚氨酯纳米复合材料的制备[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [8] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 6156-6214.
- [9] 吕鹏, 冯奕钰, 张学全, 等. 功能化石墨烯的应用研究新进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2010, 40(11): 1247-1256.
- [10] Cui J, Song Z, Xin L, et al. Exfoliation of graphite to few-layer graphene in aqueous media with vinylimidazole-based polymer as high-performance stabilize[J]. *Carbon*, 2016, 99: 249-260.
- [11] 凌良仲. 石墨烯/PET复合导电纤维的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- [12] Stankovich S, Piner R D, Chen X, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(2): 155-158.
- [13] Su Q, Pang S, Alijani V, et al. Composites of graphene with large aromatic molecules[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(31): 3191-3195.
- [14] Liu J Q, Yang W R, Tao L, et al. Thermosensitive graphene nanocomposites formed using pyrene-terminal polymers made by RAFT polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(2): 425-433.
- [15] Bai H, Xu Y X, Zhao L, et al. Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline[J]. *Chemical Communications*, 2009, 13: 1667-1669.
- [16] Park S, An J, Piner R D, et al. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6592-6594.
- [17] Chang H, Wang G, Yang A, et al. A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(17): 2893-2902.
- [18] Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul King J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. *American Chemical Society*, 2009, 131: 3611-3620.
- [19] Yue Huanjuan, Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, et al. Evolution of structure and functional groups in the functionalization of graphene oxide with L-cysteine[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1163: 449-454.
- [20] Yang X, Li L, Shang S, et al. Synthesis and characterization of layer-aligned poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites[J]. *Polymer*, 2010, 51(15): 3431-3435.
- [21] Patil A J, Vickery J L, Mann S, et al. Aqueous stabilization and self-assembly of graphene sheets into layered bio-nanocomposites using DNA[J]. *Adv Mater ASAP*, 2009, 21(31): 3159-3164.
- [22] Long B, Manning M, Burke M, et al. Non-covalent functionalization of graphene using self-assembly of alkane-amines[J]. *Advanced Function Materials*, 2012, 22: 717-725.
- [23] 杜士彬. 功能化氧化石墨烯作为药物基因载体在肿瘤治疗中的应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2018.
- [24] Salavagione H J, Gomez M A, Martinez G. Polymer modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6331-6334.
- [25] Shen J F, Hu Y Z, Li C, et al. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets[J]. *Small*, 2009, 5: 82-85.
- [26] Li Jing, Jiang Zhiyuan, Gan Lingzhu, et al. Functionalized graphene/polymer composite coatings for autonomous early-warning of steel corrosion[J]. *Composites Communications*, 2018, 9: 6-10.
- [27] Ma X, Li F, Wang Y, et al. Functionalization of pristine graphene with conjugated polymers through diradical addition and propagation[J]. *Chem Asian J*, 2012, 7: 2547-2550.
- [28] Cao Y, Feng J, Wu P. Alkyl-functionalized graphene nanosheets with improved lipophilicity[J]. *Carbon*, 2010, 48(5): 1683-1685.
- [29] Salavagione H J, Gomez M A, Martinez G. Polymer modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly(vinyl alcohol)[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 6331-6334.
- [30] Ma W S, Li J, Zhao X S. Improving the thermal and mechanical properties of silicone polymer by incorporating functionalized graphene oxide[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(15): 1-8.