

功能性石墨烯改善聚合物介电性能的研究进展

许博皓, 杨会歌, 陈金周
(郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 对近年来使用改性石墨烯改善聚合物基复合材料介电性能的研究进行总结, 指出今后的发展方向。**方法** 总结通过石墨烯改性来改善其在聚合物的分散性和提高聚合物基石墨烯复合材料介电性能的方法; 对比石墨烯/聚合物复合材料的复合工艺对其介电常数和介电损耗数值的变化, 总结不同的改性方法对复合材料介电性能的影响。**结论** 石墨烯作为一种性能较优的导电填料对材料介电性能影响巨大, 然而, 由于其物理分散性不好, 极大地阻碍了石墨烯改性聚合物基高介电复合材料的发展。通过对石墨烯进行功能化改性修饰可以有效提高聚合物基复合材料的介电性能, 这种材料可作为电活性聚合物, 在很多需要高介电常数的电介质材料领域, 如超级电容器、感应器、驱动器、智能包装和机器人等方面得到应用。

关键词: 功能性石墨烯; 电活性聚合物; 聚合物基复合材料; 介电性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0007-06

Research Progress of Functional Graphene Used to Improve the Dielectric Properties of the Polymer

XU Bo-hao, YANG Hui-ge, CHEN Jin-zhou
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the researches on the dielectric properties of the polymer matrix composites improved with the modified graphene in recent years, and to point out the future development direction. The method regarding the modified graphene used to improve its dispersity in the polymer and to enhance the dielectric properties of the polymer-based graphene composites was summarized. By comparing the effects of compound technology of graphene/polymer matrix composites on the change in their dielectric constants and dielectric loss, the influence of different modification methods on the dielectric properties of the composites was summarized. The results show that as the conductive filler with excellent properties, the graphene has huge influences on the dielectric properties of the materials. However, its poor physical dispersity greatly hinders the development of modified graphene/polymer based high dielectric composites. Through functional modification of graphene, it can effectively improve the dielectric properties of polymer matrix composites. Such material can be used as electroactive polymer and applied in many dielectric fields requiring high dielectric constants, such as supercapacitor, sensor, actuator, smart packaging and robot.

KEY WORDS: functional graphene; electroactive polymer; polymer-matrix composites; dielectric properties

电活性聚合物(EAP)作为一种刺激响应性材料吸引了众多研究者的关注, 这种聚合物在受到电刺激后, 产生微小的形变, 从而将电能转化为机械能。这种独特的电致动特性使其在人工肌肉、柔性驱动器、

仿生机器人、传感器等诸多方面具有潜在应用。不仅如此, 一些电活性聚合物还可以作为隐身包装材料, 在军用领域贡献巨大^[1]。近 20 年来, 其研究发展迅速, 众多性能优异的 EAP 材料应运而生。大部分的

收稿日期: 2016-07-19

基金项目: 郑州大学博士人才基金(F0000907)

作者简介: 许博皓(1993—), 男, 郑州大学研究生, 主攻导电聚合物。

通讯作者: 陈金周(1959—), 男, 郑州大学教授, 主要研究方向为包装材料。

研究主要集中在制备介电常数较大的聚合物,以期得到较好的驱动效果。也有一部分研究是为了制备低介电常数的复合材料,这种材料主要作为集成电路中的互联材料^[2]以及微电子元件和器件的封装材料^[3]。

通过加入填料的方法来提高聚合物材料的介电性能,从而构建电活性聚合物材料,在这方面已经进行了许多相关的研究。填料是介电高分子复合材料的重要组成部分,也是赋予材料高介电性能的主要原因。目前制备高介电常数复合材料主要有2种方法:将具有高介电常数的陶瓷粒子,如钛酸钡(BT)、钛酸铜钙(CCTO)、二氧化钛等通过与聚合物共混来提高复合材料相对介电常数^[4],但是无机填料的加入降低了复合材料的柔韧性,因此其应用条件受到限制;通过加入导电填料来获得比较好的介电特性,同时保证材料的力学特性。石墨烯作为一种良好的导电填料,从碳黑、碳纳米管中脱颖而出。石墨烯 π 键内具有可以自由移动的电子,这些自由电子可以充当载流子。石墨烯自身是零带隙的半导体,导带与价带之间有着非常窄的重叠,通过掺杂可以使其表现为金属或者半导体特性。石墨烯的载流子浓度达 10^{13} cm^{-2} ,室温下迁移率约为 $1 \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,比铋化钢高出2倍^[5]。施加电压时产生定向移动,因此,宏观上的石墨烯具有优异的导电性,是已知的电导率最大的材料^[6]。当石墨烯作为无机导电填料加入聚合物基体后,不仅可以改变复合材料的导电性能,其介电性能也会随之改变。氧化石墨烯经功能化修饰后加入聚合物基体的路线引起了科研工作者的关注,不同的改性及制备方法也相继出现。文中旨在讨论不同的手段和方法及其特点,为进一步改善聚合物基石墨烯复合材料的开发和应用提供科学依据。

1 理论背景

根据渗流理论的观点,随着导电填料在聚合物基体中的浓度逐渐增加,功能化石墨烯逐步从孤立的分散相变为互相连接的三维网络结构^[7],见图1。这个临界点的石墨烯填料的体积分数称为渗流阈值,在该临界点,因为导电填料网络的构建使得复合材料的导电性能发生跃变。伴随着复合材料导电性能的提高,Maxwell-Wagner极化现象也随之产生^[8],更多的电子聚集在聚合物相的界面,加强了复合材料的极化度,



图1 导电填料逐步构建三维导电网络

Fig.1 The formation of a 3D conductive network with conducting fillers

因而大幅提高了聚合物基复合材料的相对介电常数。

复合材料的渗流阈值取决于导电填料的尺寸和形状,因此氧化石墨烯以其纳米级别的尺寸和高的长径比,大大降低了复合材料的渗流阈值。经过改性后的功能化石墨烯,片层上的官能团使其不易堆叠和团聚,因而扩大了石墨烯片层的层间距。相对增大的层间距使其物理分散性能得到改善,有利于石墨烯在聚合物基体中的均匀分散,从而提高了复合材料的相对介电常数,降低了材料的介电损耗。较高的相对介电常数可以使其在电容器、电致动中提高电荷的储存能力和响应速度;较低的介电损耗可以有效节约能源,减少电子器件的损耗,对实际应用具有重要意义。

2 石墨烯的功能化

在已有的研究中,一些方法主要集中在对石墨烯表面进行处理改性,这类方法的目的是降低氧化石墨烯的高比表面能。在与聚合物基体复合前,通过预先对氧化石墨烯进行处理来减小其极性,这种预处理使得氧化石墨烯与基体的相容性在复合过程中大大增强。Fu等^[9]通过不同种硅烷的离子液体对氧化石墨烯进行处理后,与PLA/EBA-GMAY三元体系进行复合,考察了介电性能以及在渗流阈值前后介电性能对频率依赖性的变化。通过硅烷离子液体的处理,氧化石墨烯在聚合物基中的分散性得到了提高,因此相对介电常数提高到17左右,但是也同时具有较高的损耗模量,使其应用受到很大限制。Wen等^[10]选择P(VDF-TrFE-DB)作为基体,将石墨烯片层通过硅烷偶联剂KH550进行处理,提高其分散性,并与聚合物基体通过自由基加成反应进行交联。经溶液浇注成型的复合材料在1 kHz的条件下,相对介电常数达到了74,介电损耗仅有0.08。相比较没有添加改性石墨烯的对照组,介电常数提高了7倍。该方法的优点是聚合物三元体系的结晶性比较好,大大加强了与石墨烯片层的相容性,并且石墨烯片层通过改性,可以与聚合物基体形成氢键,因而降低了介电损耗。Xiao等^[11]将石墨烯和PVDF的特点结合起来,充分发挥有机-无机材料体系的协同作用,设计并制备了石墨烯/PVDF双层电驱动材料,该材料可以在低电压下产生大变形量,其响应速度在毫秒量级,远远超过现有的高分子驱动材料。有些研究还表明,通过对氧化石墨烯表面的疏水改性,也可以改善其介电性能。Sadasivuni等^[12]使用异氰酸酯MDI对氧化石墨烯进行表面处理,改性后的氧化石墨烯在聚氨酯弹性体的基体中分散良好,因此其疏水性能、介电性能以及力学性能也随之改善。物理处理有通过高温热扩张的方法,扩大了石墨烯的间距,在与聚二甲基硅烷酮基体的复合中分散良好。

对石墨烯进行改性修饰,方法和手段更多地集中在对石墨烯的改性接枝上。Wang 等^[13]以 PVDF 为基体,选择 PVA 对还原的氧化石墨烯进行改性接枝,随后通过溶液浇注的方法与聚合物进行复合成型。在测试频率为 100 Hz 的条件下,复合材料的相对介电常数达到 230,还探讨了不同体积分数的导电填料对介电性能的依赖性,结果表明,在渗流阈值点介电常数达到了最大值,这一结果也与前期的理论结果相吻合。PVA 在该体系中通过羟基与氧化石墨烯上的羧基反应成功接枝到其表面,加大了氧化石墨烯片层的间距,使其不易团聚;PVA 的羟基与基体的氟原子存在的氢键作用使泄漏电流减小,从而达到了减少介电损耗的目的。这种使用核壳结构来改性石墨烯的合成方法,是一种很好的思路^[14]。类似的还有 Shang 等^[15]通过聚合得到以石墨烯片层作为核,导电高分子聚苯胺为壳的一种结构,随后与 PVDF 基体进行溶液浇注和热压成型,该聚苯胺不仅有效减少了泄漏电流的产生,也很好地提高了石墨烯与基体的界面相容性。材料具有很高的击穿电压(275 MV/m)和较低的介电损耗(0.04)。Chen 等^[16]对比了聚苯胺改性还原氧化石墨烯和聚吡咯改性还原氧化石墨烯,研究发现 2 种复合材料的介电损耗均维持在较低水平(0.25 以下),但聚吡咯改性的氧化石墨烯复合材料的介电常数较高,达到 248,而聚苯胺改性的只有 183,因此可以推断在导电聚合物中,聚吡咯是一种较优的改性剂。季铵盐有时也作为改性剂来修饰石墨烯,这种非共价修饰也取得非常良好的一个效果^[17]。

笼型倍半硅氧烷/聚合物杂化材料灵活多样,可以通过自由基聚合、缩聚聚合、开环聚合等反应,将笼型倍半硅氧烷作为主链、侧链或端基加入聚合物体系中,提高聚合物的耐热性和力学性能^[18-20]。Liao 等^[21]将笼状倍半硅氧烷接枝到氧化石墨烯上,使用通过 ODA 和 BTDA 合成的 PAA 作为偶联剂,将修饰过的石墨烯接枝到 PI 长链上,制备出功能化石墨烯和聚合物复合基体。与纯 PI 基体的介电常数相比,其相对介电常数略有下降,获得了介电常数低、力学性能好的聚合物基复合材料。与之类似的是采用八胺基倍半硅氧烷对石墨烯进行改性,八胺基倍半硅氧烷不仅提高了介电性能,其良好的耐热性也使得复合材料的热分解温度从 75.2 °C 升高到 394.5 °C^[22]。Zhang 等^[23]将笼状倍半硅氧烷更进一步修饰为超支化的倍半硅氧烷,随后接枝到氧化石墨烯表面,最终与异氰酸酯基体复合。这种方法大大降低了材料的介电损耗,但是相对介电常数也随之降低。相比于其他接枝侧链,笼状半硅氧烷具有较大的空间位阻,使得氧化石墨烯片层的团聚和堆叠进一步减少,因而最终对氧化石墨烯的分散效果优于其他试剂。环境友好的生物大分子——聚多巴胺,经过研究证明,也可以作为良

好的修饰改性剂。Ning 等^[24]选用羧基丁腈橡胶为基体,使用聚多巴胺(PDA)对氧化石墨烯进行包覆改性,通过控制多巴胺的浓度来控制(PDA)在石墨烯表面的包覆厚度,从而达到改善介电性能和致动性能的目的,同时 PDA 与弹性体之间存在氢键作用,在 1 kHz 下测得相对介电常数为 139,介电损耗为 1.14,且随着 PDA 厚度的增加,介电常数和介电损耗均呈下降的趋势。该研究引入了表面含有大量活性官能团的聚多巴胺来进行仿生修饰,建立了一种可控的纳米介电填料表面包覆有机层的方法,使弹性体开始应用在介电领域。

此外,还有通过高支化芳香族聚酰胺来改性石墨烯的研究。Chen 等^[25]将高度支化的聚酰胺接枝到氧化石墨烯片层上。选用聚氨酯弹性体作为基体,得到的复合材料介电性能和介电损耗有很大提高,对微电机系统的应用具有重要意义。高支化聚合物除了聚酰胺,还可以将聚芳酰胺(HBA)接枝到氧化石墨烯上。Wu 等^[26]通过 HBA 改性接枝氧化石墨烯,将改性后的石墨烯加入 TPU 体系中,不仅提高了复合材料的介电性能(介电常数为 850),而且材料的力学性能也得到很大程度的提高。聚芳酰胺作为一种绝缘聚合物,既减少了氧化石墨烯的团聚,又使泄漏电流不易产生,并且它的加入对热学和力学性能起到改善作用。总的来说,高支化芳香族聚酰胺与前文提到的笼状半硅氧烷类似,也是利用接枝后的功能化石墨烯较大空间位阻来起到较好的分散效果。

除了比较常用的接枝改性方法,利用原子转移自由基聚合(ATRP)方法将聚合物链接枝到氧化石墨烯表面,也不失为一种新颖的方法。Chen 等^[27]通过 ATRP 将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分子链接枝到氧化石墨烯上,再进行还原,利用改性石墨烯与聚氨酯弹性体共同构建了一种非常理想的介电弹性体。

对石墨烯表面处理后再接枝聚合物也是一种很好的制备路线,这种方法可以看作是前 2 种方法的结合。Yang 等^[28]将 PDA 还原后涂敷在还原氧化石墨烯表面,随后用有机氟聚合物接枝在其表面,构建了一种 PF-PDA-RGO 的三元体系。在 P(VDF-HFP)作为基体的条件下,得到相对介电常数为 107.9 和介电损耗为 0.07 的复合材料。Fang 等^[29]将氧化石墨烯羧基化后,将 PI 基体接枝到羧基化的功能石墨烯上,在热学和力学性能提高的同时,相对介电常数增加到 36.9,而介电损耗只有 0.0075。

Chen 等^[30]在氧化石墨烯表面改性接枝,使功能化石墨烯接枝到聚合物主链上,他们所使用的光引发交联的方法,进一步丰富了改性修饰的手段。相比氢键结合,光引发交联的强度更大,同时因其得到的交联结构,介电损耗大大降低,但不足的是其相应的介电常数也随之降低。较低的相对介电常数限制了它的

应用,如何改善这点是后续工作开展的首要目标。

通过结构调控来提高介电性能的方法同样引人注目。Xu等^[31]使用环氧化的离子液体预先处理热还原氧化石墨烯表面,随后与聚氨酯复合制备出具有低介电损耗和低渗流阈值(0.94%)的高介电常数(1000)复合材料,这种方法主要是通过增多功能化石墨烯表面的微孔来加强其麦克斯韦极化程度,进而大幅提高复合材料的介电性能。Liu等^[32]使用热还原氧化石墨烯加入TPU基体中,破坏了分子内氢键的作用,使相对介电常数从7提高到1875,而介电损耗保持在0.43,取得了很大的进展。

3 功能化石墨烯与其他填料的协同作用

石墨烯虽然具有诸多优异性能,但其制备成本远高于其他填料。为了减少石墨烯的使用量,有些研究工作使用了其他填料与石墨烯一起协同作用。

目前,研究较为深入的是碳基材料与石墨烯的共混作用。马琴等^[33]通过电子作用和氢键作用实现了氧化石墨烯和纳米碳球简单有效的自组装,制备了氧化石墨烯包覆纳米碳球核壳杂化粒子。以羧基丁腈橡胶为基体,采用乳液复合法和原位热还原法制备了高性能的介电弹性体复合材料。原位热还原修复了壳层的共轭结构,提高了核壳杂化粒子与基体的界面极化能力,从而提高了复合材料的介电性能。当还原氧化石墨烯包覆的纳米碳球的质量分数为0.75%时,复合材料的介电常数提高到400,是对照组的20倍左右,同时介电损耗保持在较低水平,弹性模量只略微增加,并且在较低的电场强度下就能获得较大的电致形变。Kim等^[34]通过热气相沉积法将碳纳米管沉积在石墨烯表面,随后与氰乙基支链淀粉聚合物基体进行复合,这种方法大大降低了渗流阈值,且得到的介电损耗为0.051,但是得到的相对介电常数只有32,相对不高的介电常数可能与基体较弱的极性有关。Cho等^[35]还将石墨烯纳米点用氨基进行改性,随后与氧化的纳米碳纤维和PVDF基体进行混合,虽然击穿电压减小到390 MV/m,但是相对介电常数增加到60.6,在储能方面具有非常大的潜在应用。

随着研究的不断深入,无机氧化物也逐渐被应用到填料的复合系统中。Wu^[36]将石墨烯片层经辛基三乙氧基硅烷改性后进行还原,与纳米二氧化钛混合加入PS为基体的聚合物中,得到的复合材料的相对介电常数高达1741,是PS空白组的643倍,并且此时的介电损耗只有0.39。Sun等^[37]将MnO₂纳米球堆积在氧化石墨烯片层的表面,构成三维片层的结构,与PVDF基体复合,得到的复合材料在渗流阈值附近相对介电常数高达2360,而介电损耗只有2。

金属粒子因其自身具有良好的导电性,也可以作

为一种优异的填料加入到协同作用的系统中。Wageh等^[38]将纳米银颗粒通过葡萄糖还原的方法附着在石墨烯表面,有效减少了石墨烯的团聚,得到的PVDF为基体的复合材料介电系数为97,而介电损耗只有0.3。此方法更大的扩充了改性石墨烯的手段,使具有良好导电性的金属粒子加入到体系中,并且取得了非常理想的一个效果。使用金属氧化物改性修饰石墨烯的研究相对较少。Ding Ling等^[39]通过水热合成的方法将四氧化三铁与各向异性的单层氧化石墨烯混合,通过原位聚合的方法将混合物与聚酰胺基体复合,制备的复合材料的介电常数得到提高,但是同时,材料的介电损耗也相应提高。

Beeran等^[40]将氨化的氧化石墨烯与纳米纤维素通过物理混合的方式制备出具有良好力学性能、热稳定性的介电复合材料。在氨基化氧化石墨烯的质量分数为3%时,介电常数达到42,并且在介电性能得到提高的同时,复合材料也展现出优异的储能储电特性。该研究说明了纳米尺寸的有机物可以与石墨烯协同作用,但是否还能选用其他种类的纳米有机物有待进一步的探索。

通过以上的研究,可以看出功能性石墨烯与其他填料协同作用对复合材料介电性能影响巨大,甚至可以达到指数倍的增长,具有丰富的应用前景。不仅如此,丰富的填料种类也拓宽了制备优异性能复合材料的手段,因而越来越多的导电填料协同系统开始应用在聚合物基体中。

4 结语

近些年来,关于功能化石墨烯及其提高复合材料介电性能的相关应用研究已经取得了很大的进展。对石墨烯改性的方法主要集中在对石墨烯的表面处理和接枝改性上。经改性的功能化石墨烯,与聚合物基体间大多数通过氢键作用,提高了其在基体中的分散性,介电损耗也随之减小。为了缩减材料较高的制备成本,简化制备工艺,协同填料系统开始被应用在复合材料中,无机填料、有机填料甚至是金属粒子及氧化物的使用相继见诸报端,已取得一系列重要突破。

对于功能化石墨烯与聚合物基体通过共价键和离子键结合的研究目前还比较少,在填料和基体间寻找一个类似“桥梁”的改性剂来连接交联,是今后工作的一个方向。功能化石墨烯与其他填料的协同作用,尤其是与其他纳米填料的多组分协同作用也需要更多的关注。在制备工艺中,热处理方式同样对复合材料的介电性能有显著影响。此外,有限元分析主要集中在施加电压与电致应变的关系,而微观上的分散度与介电常数、价键作用与介电损耗的模型还不是特别完备,对于功能化石墨烯填料的复合材料的介电模拟

工作还需做进一步研究。

参考文献:

- [1] 任鹏刚. 雷达吸波包装膜的研究初探[J]. 包装工程, 2007, 28(2): 4—6.
REN Peng-gang. Study on Radar Wave Absorbing Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2): 4—6.
- [2] 王铎. 微电子封装中包装复合材料的研制[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 38—40.
WANG Duo. Development of the Composite Material for Microelectronics Encapsulation[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 38—40.
- [3] 王家俊, 益小苏. 导热型高性能树脂微电子封装材料之一: 封装材料的制备[J]. 包装工程, 2003, 24(3): 46—48.
WANG Jia-jun, YI Xiao-su. Thermal Conductive High Performance Polymer Microelectronic Packaging Material: Preparation of the Packaging Material[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(3): 46—48.
- [4] 党智敏, 周涛. 介电高分子基复合材料领域的科学问题与挑战[C]//西安: 第十三届全国工程电介质学术会议论文集, 2011.
DANG Zhi-min, ZHOU Tao. Scientific Issues and Challenge in Dielectric Polymer Composites[C]//Xi'an: The 13th National Engineering Dielectric Academic Conference Proceedings, 2011.
- [5] NOVOSELOV K, GEIM A, MOROZOV S, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004(6): 666—669.
- [6] WILLIAMS J R, DI C L, MARCUS C M. Quantum Hall Effect in a Gate-controlled p-n Junction of Graphene[J]. Science, 2007(7): 638—641.
- [7] DANG Z M, YUAN J K, YUAN J W, et al. Fundamentals, Processes and Applications of High-permittivity Polymer-matrix Composites[J]. Progress in Materials Science, 2012(5): 660—723.
- [8] LU H B, ZHANG X Y, ZHANG H. Influence of the Relaxation of Maxwell-Wagner-Sillars Polarization and DC Conductivity on the Dielectric Behaviors of Nylon 1010[J]. Journal of Applied Physics, 2006(1): 104—111.
- [9] FU Y, LIU L S, ZHANG J W, et al. Manipulating Dispersion and Distribution of Graphene in PLA through Novel Interface Engineering for Improved Conductive Properties[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 69—75.
- [10] WEN F, XU Z, TAN S B, et al. Chemical Bonding-Induced Low Dielectric Loss and Low Conductivity in High-K Poly(Vinylidene fluoride-Trifluorethylene)/Graphene Nanosheets Anocomposites[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(19): 11—20.
- [11] XIAO P S, YI N B, ZHANG T F, et al. Construction of a Fish-like Robot Based on High Performance Graphene/PVDF Bimorph Actuation Materials[J]. Advanced Science, 2016, 3(6): 1—6.
- [12] SADASIVUNI K K, PONNAMMA D, KUMAR B, et al. Dielectric Properties of Modified Graphene Oxide Filled Polyurethane Nanocomposites and Its Correlation with Rheology[J]. Composites Science and Technology, 2014(4): 18—25.
- [13] WANG D R, BAO Y R, ZHA J W, et al. Improved Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Poly(Vinylidene Fluoride) and Poly(Vinyl Alcohol)-Functionalized Graphene[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11): 73—79.
- [14] TIAN M, MA Q, LI X L, et al. High Performance Dielectric Composites by Latex Compounding of Graphene Oxide-encapsulated Carbon Nanosphere Hybrids with XNBR[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 144—154.
- [15] SHANG J W, ZHANG Y H, YU L, et al. Fabrication and Enhanced Dielectric Properties of Graphene-polyvinylidene Fluoride Functional Hybrid Films with a Polyaniline Interlayer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013(1): 84—90.
- [16] CHEN T, ZHU K J, LI J H, et al. Insight into Influence of Conducting Polymer Functionalized Graphene on Electromechanical Activity of Polyurethane-based Intelligent Shape-changing Composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015(6): 3730—3738.
- [17] WANG J, WU J L, XU W, et al. Preparation of Poly(Vinylidene Fluoride) Films with Excellent Electric Property, Improved Dielectric Property and Dominant Polar Crystalline Forms by Adding a Quaternary Phosphorus salt Functionalized Graphene[J]. Composites Science and Technology, 2014(1): 1—7.
- [18] PITTMAN C U, LI G Z, NI H L. Hybrid Inorganic/organic Crosslinked Resins Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes[J]. Macromolecular Symposia, 2003, 196(1): 301—325.
- [19] ZHANG Z, GU A, LIANG G, et al. Thermo-oxygen Degradation Mechanisms of POSS/epoxy Nanocomposites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(11): 1986—1993.
- [20] CHEW S L, WANG K, CHAI S P, et al. Elasticity, Thermal Stability and Bioactivity of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Reinforced Chitosan-based Microfibers[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2011, 22(6): 1365—1374.
- [21] LIAO W H, YANG S Y, HSIAO S T, et al. Effect of Octa (Aminophenyl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Functionalized Graphene Oxide on the Mechanical and Dielectric Properties of Polyimide Composites[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014(6): 802—812.
- [22] YU W, FU J F, XING D, et al. A Graphene Hybrid Material Functionalized with POSS: Synthesis and Applications in Low-dielectric Epoxy Composites[J]. Composites Science and Technology, 2014(2): 112—119.
- [23] ZHANG M M, YAN H X, YUAN L X, et al. Effect of Functionalized Graphene Oxide with Hyperbranched

- POSS Polymer on Mechanical and Dielectric Properties of Cyanate Ester Composites[J]. *Rsc Advances*, 2014(4): 30—38.
- [24] NING N Y, MA Q, LIU S, et al. Tailoring Dielectric and Actuated Properties of Elastomer Composites by Bio-inspired Poly(dopamine) Encapsulated Graphene Oxide [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015(7): 755—762.
- [25] CHEN T, QIU J, ZHU K, et al. Achieving High Performance Electric Field Induced Strain: A Rational Design of Hyperbranched Aromatic Polyamide Functionalized Graphene-Polyurethane Dielectric Elastomer Composites[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(12): 21—30.
- [26] WU C, HUANG X Y, WANG G, et al. Hyperbranched-polymer Functionalization of Graphene Sheets for Enhanced Mechanical and Dielectric Properties of Polyurethane Composites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(14): 7010—7019.
- [27] CHEN T, QIU J H, ZHU K J, et al. Poly (Methylmethacrylate)-Functionalized graphene/Polyurethane Dielectric Elastomer Composites with Superiorelectric Field Induced Strain[J]. *Materials Letters*, 2014(8): 19—22.
- [28] YANG K, HUANG X Y, FANG L J, et al. Fluoro-polymer Functionalized Graphene for Flexible Ferroelectric Polymer-based High-k Nanocomposites with Suppressed Dielectric Loss and Low Percolation Threshold[J]. *Nanoscale*, 2014(6): 740—753.
- [29] FANG X L, LIU X Y, CUI Z, et al. Preparation and Properties of Thermo-stable Well Functionalized Graphene Oxide/polyimide Composite Films with High Dielectric Constant, Low Dielectric Loss and High Strength Via in Situ Polymerization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015(3): 5—12.
- [30] CHEN Z G, ZHAO J Q, YAN S, et al. Dielectric Properties of Photocrosslinkable Polyimide/Functional Graphene Oxide composites[J]. *Materials Letters*, 2015(7): 201—204.
- [31] XU C X, YUAN L, LIANG G Z, et al. Building a Poly(epoxy Propylimidazolium Ionic Liquid)/Graphene Hybrid Through Pcation-p Interaction for Fabricating High-k Polymer Composites with Low Dielectric Loss and Percolation Threshold[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(15): 3175—3184.
- [32] LIU S T, TIAN M, YAN B B Y, et al. High Performance Dielectric Elastomers by Partially Reduced Graphene Oxide and Disruption of Hydrogen Bonding of Polyurethanes[J]. *Polymer*, 2015(6): 375—384.
- [33] 马琴. 石墨烯介电弹性体复合材料的设计、制备及电学性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- MA Qin. Graphene Dielectric Elastomer Composite Material Design, Preparation and Study Performance of Electric Power[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [34] KIM J Y, KIM T, SUK J W, et al. Enhanced Dielectric Performance in Polymer Composite Films with Carbon Nanotube-reduced Graphene Oxide Hybrid Filler[J]. *Small*, 2014(10): 3405 .
- [35] CHO S H, LEE J S, JANG J. Poly(Vinylidene Fluoride)/NH₂-Treated Graphene Nanodot/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Enhanced Dielectric Performance for Ultrahigh Energy Density Capacitor[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015(7): 68—81.
- [36] WU C, HUANG X, LI Y, et al. Morphology-controllable Graphene-TiO₂ Nanorod Hybrid Nanostructures for Polymer Composites with High Dielectric Performance[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(4): 729—736.
- [37] SUN J, XUE Q Z, GUO Q K, et al. Excellent Dielectric Properties of Polyvinylidene Fluoride Composites Based on Sandwich Structured MnO₂/Graphene Nanosheets/MnO₂[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014(7): 252—258.
- [38] WAGEH S, HE L, AHMED A, et al. Nano Silver-anchored Reduced Graphene Oxide Sheets for Enhanced Dielectric Performance of Polymer Nanocomposites[J]. *Rsc Advances*, 2014(4): 426—431.
- [39] DING L, LIU L P, LI P G, et al. Dielectric Properties of Graphene-iron Oxide/Polyimide Films with Oriented Graphene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(12): 41.
- [40] BEERAN Y, BOBNAR V, GORGIEVA S, et al. Mechanically Strong, Flexible and Thermally Stable Graphene Oxide/nanocellulosic Films with Enhanced Dielectric Properties[J]. *Rsc Advances*, 2016(6): 138.