

Polyimide/Graphene Oxide Nanocomposites Films Fabricated by in Situ Polymerization

Si-min Peng¹, Shi-min Wang^{1,2}, Li Wan², Bing-hai Dong^{1,2}

¹Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials

²School of Material Science and Engineering, Hubei Univeristy, Wuhan, China, 430062

Email: pengsimin@126.com¹, shiminwang@126.com²

Abstract: Graphene oxide/polyimide nanocomposites were synthesized by in situ polymerization using 4,4'-oxydianiline, graphene oxide and pyromellitic dianhydride. A homogeneous dispersion of graphene oxide was achieved in polyimide matrix as evidenced by scanning electron microscopy while the structure of the polyimide and graphene oxide is stable in the preparation process by Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The resultant polyimide/graphene oxide nanocomposites not only exhibit excellent thermal resistance by differential scanning calorimetry, but also have stronger thermal stability than pure polyimide by thermogravimetric analysis due to the strong interfacial interaction between the graphene oxide and polyimide matrix, which is favorable for practical use in heat-resisting material.

Keywords: polyimide; graphene oxide; nanocomposite film

原位聚合制备氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米复合薄膜

彭思敏², 王世敏^{1,2}, 万丽², 董兵海^{1,2}

¹功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室

²湖北大学材料科学与工程学院, 武汉, 中国, 430062

Email: pengsimin@126.com¹, shiminwang@126.com²

摘要: 以 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、氧化石墨烯(GO)与均苯四甲酸二酐(PMDA)为原料原位聚合制备氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米(PI/GO)复合薄膜。通过扫描电子显微镜(SEM)证实氧化石墨烯能均一分散在聚酰亚胺基体中, 并通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线衍射光谱(XRD)发现聚酰亚胺与氧化石墨烯的结构在制备过程中很稳定。因为氧化石墨烯和聚酰亚胺基底之间强烈的相互作用, 通过差示扫描量热分析(DSC)发现薄膜的耐热性较好, 且通过热失重(TGA)测试发现纳米复合材料的热稳定性比纯聚酰亚胺要高, 这就有利于耐热材料的实际应用。

关键词: 聚酰亚胺; 氧化石墨烯; 纳米复合薄膜

1 引言

石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状晶格结构的碳质新材料, 其厚度为 0.35 nm, 是构建其它维度碳质材料(如零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨)的基本单元。自从 2004 年曼彻斯特大学 Geim 等^[1-3]从石墨上剥下少量石墨烯单片后便掀起物理和材料学界对其的研究热潮。石墨烯在开发新型电子组件方面特殊的电子特性^[4]、高达 2600m²/g^[5] 理论比表面积、突出的导热性能(3000W/(m·K))和力学性能(1060GPa)以及

室温下高速的电子迁移率(15000cm²/(V·s))^[6], 使其有望在高性能纳电子器件、复合材料、场发射材料、气体传感器及能存储等领域获得广泛应用。

石墨烯由氧化石墨烯还原制得, 氧化石墨烯由石墨经酸氧化开始, 经超声分散等制备, 与昂贵的富勒烯和碳纳米管相比, 氧化石墨烯价格低廉, 原料易得, 具有好的纳米片层结构、比表面积大、表面丰富的功能基团等使其在水和有机溶剂中有较好的分散性, 易与聚合物之间形成化学键或氢键, 从而使其在提高聚合物复合材料的各项性能方面具有更大的潜力, 可用于聚合物纳米复合薄膜的制备。文献表明当聚合物基体中加入石墨烯后, 聚合物的热稳定、力学性能等得到了提高^[7]。但以聚酰亚胺为基体的氧化石墨烯纳米复合物材料却少有

基金项目: 973 计划前期研究专项(2010CB234606); 湖北省教育厅重大科技项目(Z20101001); 湖北自然科学基金重点项目(2009CDA027)

报道。

已在许多高科技领域得到应用的芳香型聚酰亚胺在实际应用中因为自身热膨胀系数较高、导热率和耐电晕性较低等缺点,限制了其更广泛的应用。因此,可以通过制备氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料,在聚合物中引入氧化石墨烯片层结构,以氧化石墨烯的优异性能来改善优化聚酰亚胺的各项性能。

基于以上目的,本文以氧化石墨烯、醚二胺(ODA)和二酐(PMDA)为原料,通过原位聚合法制备氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米复合薄膜,并对所得样品微观结构、热学性能进行初步分析。

2 实验

2.1 主要原材料及处理

4,4'-二氨基二苯醚,化学纯,98%以上,国药集团化学试剂有限公司,80℃真空干燥48h;均苯四甲酸二酐,化学纯,98.5%,国药集团化学试剂有限公司,100℃真空干燥48h;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市福晨化学试剂厂,减压蒸馏备用;氧化石墨烯(graphene oxide,自制),冷冻干燥机干燥48h。

2.2 聚酰胺酸溶液(PAA)的制备

在配有氮气导管的25 mL口烧瓶中加入1 mmol ODA单体和4 mLDMF,搅拌至ODA完全溶解后,在室温下分批加入PMDA 1.02 mmol,加完后抽三次真空,充氮气密封,继续搅拌反应24 h,得到粘稠黄色的聚酰胺酸溶液。

2.3 氧化石墨烯/聚酰亚胺薄膜(PI/GO)的制备

在配有氮气导管的25 mL干燥三颈烧瓶中加入一定量的GO和4 mL DMF,超声分散均匀后加入ODA单体1 mmol,搅拌溶解后于室温下分批加入PMDA 1.02 mmol,加完后抽三次真空,充氮气密封,继续搅拌反应24 h,即可得粘质且分散均匀的棕黄色溶液,将该溶液倒入平底模具中,流延成膜,放入真空干燥箱50℃干燥过夜得干燥的PAA/GO薄膜。将上述PAA/GO薄膜置于通氮气的炉子程序升温热酰亚胺化,分别在100、200、250、300℃各保温1 h,自然冷却至室温,即得PI/GO复合薄膜。

2.4 结构表征与性能测试

由美国Perkin-Elmer公司Spectrum One型傅里

叶红外光谱仪测定薄膜样品的FT-IR光谱;PAA特性粘数($[\eta]$)是以DMF为溶剂,浓度为0.8g/dL在(30±0.1)℃用毛细管内径为0.5-0.6mm的乌氏粘度计测得的;日本电子JEM-100SX透射电镜对GO透射电镜扫描(TEM);将薄膜样品在液氮中脆断,经喷金后,在Nova 400 NanoSEM型扫描电镜上进行断面扫描(SEM);X射线衍射分析(XRD)采用日本理学电机株式会社的D/MAX-IIIIC型X射线衍射仪测试;在Perkin-Elmer DSC7型热分析仪上以10℃/min的升温速率,室温~400℃的测试范围内进行差示扫描量热分析(DSC);采用Perkin-Elmer公司的DETLASERLES TGA7型热重分析仪对样品进行热失重分析(TGA),测试范围为室温~800℃,升温速率10℃/min,流动介质为N₂,流量80 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米复合薄膜(PI/GO)的FT-IR光谱分析

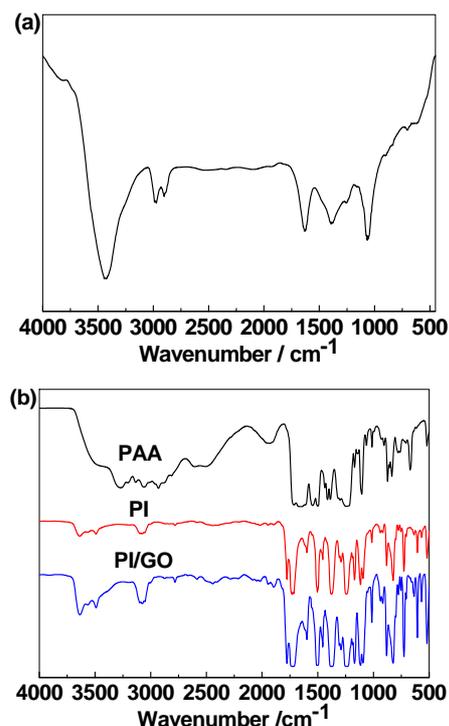


Figure 1. FT-IR spectra of (a) GO and (b) PAA, PI, PI/GO
图1. 氧化石墨烯和聚酰胺酸、聚酰亚胺及氧化石墨烯/聚酰亚胺的红外图谱

氧化石墨烯的FT-IR曲线如图1(a)所示,3428 cm⁻¹处为GO上的-OH伸缩振动峰^[8],2972、2895 cm⁻¹为C-H

键的振动, 1632 cm^{-1} 为吸附的水分子的变形振动^[9], 也有部分是为氧化石墨的骨架振动^[10], 1382 cm^{-1} 为O-H键的变形振动, 1253 cm^{-1} 为C-O-C键的振动, 1059 cm^{-1} 处为C-O键的振动。

从图1(b)中PAA的红外吸收曲线可以看出, 在500-2500 cm^{-1} 处有很明显的N-H键的特征振动峰(-CONH), 并在 1659 cm^{-1} (酰胺I), 1546 cm^{-1} (酰胺II)及 1219 cm^{-1} (酰胺III)出现-CONH-的特征振动峰。热酰

亚胺化后这些特征峰在PI的红外吸收曲线中全部消失, 同时五元环亚胺环上的羰基(C=O)的不对称和对称伸缩振动峰出现在 1777 和 1732 cm^{-1} 处, C-N键的伸缩振动峰出现在 1379 cm^{-1} , 另外在 1116 和 726 cm^{-1} 处出现酰亚胺环的变形振动峰, 这些都说明聚酰胺酸完全环化成了聚酰亚胺^[11]。PI/GO复合薄膜和纯PI薄膜的特征吸收峰基本一致, 说明氧化石墨烯的加入并没有影响聚酰胺酸的酰亚胺化的基本结构。

Table 1. FT-IR spectra data of PAA, PI and PI/GO
表 1. 聚酰胺酸、聚酰亚胺和氧化石墨烯/聚酰亚胺的红外光谱数据

聚合物	吸收峰位置											
纯PAA	3271	3062	2931	1715	1659	1546	1502	1219	1107	875	833	756
纯PI	3076	1777	1732	1598	1505	1379	1243	1170	1116	1094	823	726
PI/GO	3075	1776	1725	1598	1501	1375	1236	1170	1116	1094	823	726

3.2 聚合物特性粘数分析

PAA 的特性粘数是反映聚合物分子量的重要物理量之一。聚合物特性粘数越大, 则其相对分子量越大^[11]。用程时一点法 $[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r) / C}$ 求得 PAA 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.588 dL/g , 用 Adrova 经验公式 $[\eta] = 2.38 \times 10^{-4} \cdot M_w^{0.78}$ 可求得其近似分子量为 22374, 符合成膜要求, 适合用于制备 PAA/GO 复合膜。

3.3 氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米复合薄膜(PI/GO)形貌分析

PI/GO 薄膜的实物照片(图 2e)从宏观上表明薄膜比较均匀, 透明性好, 测得其厚度在 $36\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 表面光滑平整, 柔韧性较好。

图 2a 中具有侧向尺寸的氧化石墨烯片层在微栅网格上, 其大部分特别是中间区域均一平整而无褶皱。光能很好透过它的片层, 说明氧化石墨烯在厚度方向上很薄, 并且各部分区域颜色深浅不一, 透光性不尽相同, 片层左下端颜色明显较上端和右端浅, 这说明制得的氧化石墨烯不全是单片层结构, 而是由几个单片层叠加而成^[15]。

SEM 照片(图 2b,c,d)从微观上表征了复合薄膜的结构。图 2c 中 GO 为薄片状结构。PI 薄膜断面(图 2b)很平整, 而 GO 与聚酰亚胺复合后, 从 PI/GO 断

面(图 2d)可以看出 GO 的薄片状结构, 且 GO(片层状)均一地分散在聚酰亚胺基底中而没有明显的团聚, 一方面因为 GO 表面有丰富的羧基和羟基, 它们与聚酰亚胺上 N 和 O 之间强烈的相互作用, 使得 PI 基体与 GO 之间具有良好的界面作用和化学兼容性^[12]。另一方面二胺与二酐单体反应放热, 这聚合放热产生的膨胀作用使得少量未剥离的 GO 片层间距扩张, 有利于进一步的剥离, 使得 GO 在基体中分散性更均匀^[13]。

3.4 氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米复合薄膜(PI/GO)X 射线衍射分析

如图 3 所示, 氧化石墨烯在 $2\theta = 10.1^\circ$ (d_{001})有个明显的特征衍射峰。聚酰亚胺薄膜在 $2\theta = 17-21^\circ$ 之间有一些较尖的衍射峰, 说明薄膜的晶体粒度较大, 并有较高的分子定向度。随着 GO 加入到 PI 中, 尖峰减弱, 且峰形变钝, 说明 PI 的结晶度降低, 这是 GO 的引入破坏了聚合物链的规整性, 同时对应于纳米复合物两组分的 X 射线衍射峰位置与单独的 PI 和 GO 的特征峰一样, 聚酰亚胺的特征峰并没有发生明显的迁移说明 GO 的加入并没有影响聚酰亚胺结构^[11], 这与 FT-IR 光谱图中的结果相互印证。

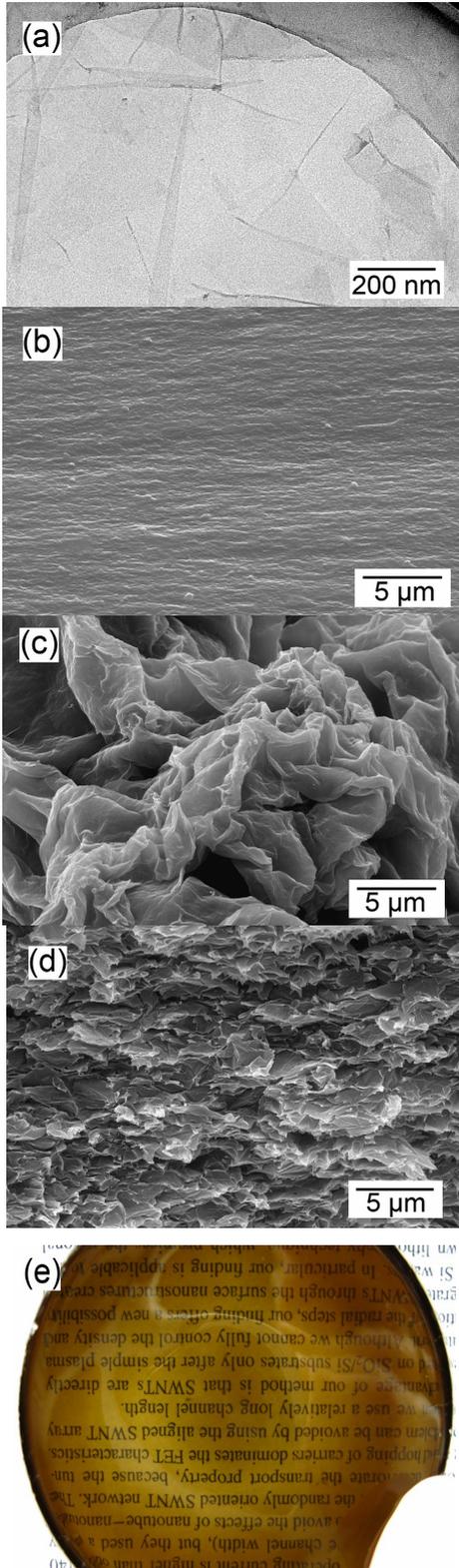


Figure 2. TEM image of (a) GO, SEM image of (b) PI, (c) GO, (d) PI/GO and Macroscopic view of (e) PI/GO
图 2 (a) GO 透射电镜图片, (b) PI, (c) GO, (d) PI/GO 的扫描电镜图片和 (e) PI/GO 的宏观图片

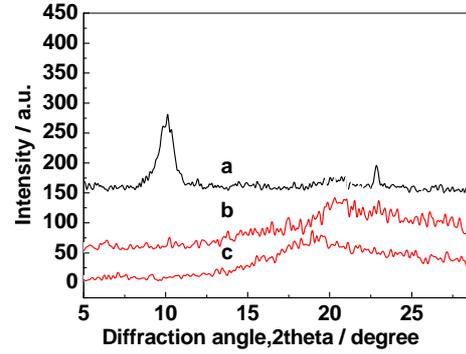


Figure 3. XRD patterns of (a) GO, (b) PI/GO and (c) PI
图 3. (a) GO, (b) PI/GO 和 (c) PI 的 XRD 谱图

3.5 氧化石墨烯/聚酰亚胺纳米复合薄膜(PI/GO) 差示扫描量热分析

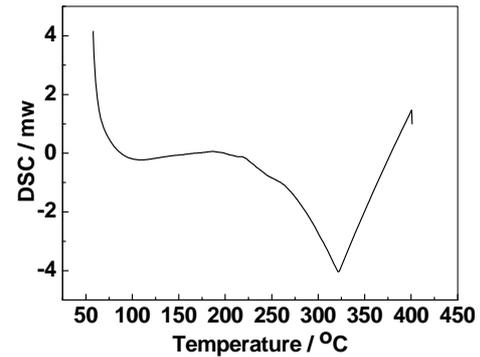


Figure 4. DSC spectra of PI/GO
图 4. PI/GO 的 DSC 图谱

如图 4 所示, PAA/GO 薄膜经过程序升温的热处理后, 样品在 150 °C~250 °C 范围内没有任何吸热峰出现, 这说明经过热处理后, 样品确实发生了亚胺化, 生成聚酰亚胺的结构, 这与红外光谱分析结果相一致^[14]。但在 280~350 °C 区间内出现一个明显的吸热峰, 表明该复合材料存在一个明显的玻璃化转变, 玻璃化转变温度为 325.2 °C, 较高的玻璃化转变温度可以保证材料在较高的温度环境下使用, 具有较高的耐热性能。

3.6 材料的热稳定性分析

图 5a 为氧化石墨烯的 TGA 和 DTG 曲线。从图中可以看出热重过程分为 3 个阶段: 第一阶段是升温的初始阶段, 温度为 20~120 °C, 随着温度的升高, 氧化石墨烯吸附的水分和部分未剥离的氧化石墨的层间水分

挥发引起氧化石墨烯一些较小的失重，这主要与物质的干燥程度有关；第二个阶段是120~380℃，氧化石墨烯表面的官能团开始分解，它是热分解的主要阶段，其间物料的失重率达到30%左右，DTG曲线在187℃出现了最高峰值；第三阶段为氧化石墨烯骨架逐渐分解的过程，温度为380~700℃，DTG曲线在500℃出现了最高峰。因此可知，氧化石墨烯具有较好的热稳定性，但因其具有极强的吸水性，一般很难制的干燥的氧化石墨烯，所以在较低温度下的失水情况难以克服^[15]。

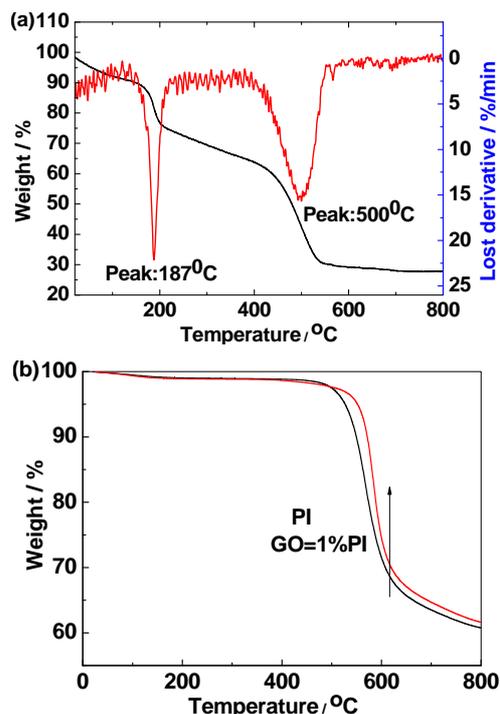


Figure 5. TGA-DTG curves of (a) GO and TGA curves of (b) the pure PI and PI/GO

图 5. (a) GO 的 TGA-DTG 曲线和 (b) PI 和 PI/GO 的 TGA 曲线

从图5b中可以看出，PI与PI/GO复合膜的TG曲线基本吻合，两者都具有相似的热失重行为，PI薄膜在490℃以下基本不失重，而PI/GO复合膜在530℃以下基本不失重，PI/GO复合膜较PI薄膜起始分解温度提高了40℃左右，两者在在10%热失重(Td10%)分别为548℃，571℃，在终止温度800℃时，余重都高于60%，可以说明二者耐热性很好，且加入氧化石墨烯的PI残余率高于纯PI，但此时膜已经碳化成漆黑色。

图5的测试表明：氧化石墨烯的加入，使复合膜的热稳定性能有一定程度提高。由前面对氧化石墨烯的热稳定性能的研究可知：氧化石墨烯在较低温度下

就进行了分解，即到达380℃前的层间水分失去及表面官能团分解，而这一特征并未在复合膜的TGA曲线上显现出来。这一方面是因为复合的氧化石墨烯含量较少，其在低温范围内的失重行为并未影响复合薄膜的热稳定性；另一方面氧化石墨烯比表面积大、片层表面粗糙等使其与聚合物接触的面积也大的特点，再者PI与GO表面富集的羧基、羰基等之间形成了氢键或其它配位键，客观上限制了PI的热振动，氧化石墨烯成为高分子链之间的联接点，因而增大了聚合物链分解时所需要的能量，这种相互作用弥补了氧化石墨烯稍差的热稳定性，也在一定程度上提高了复合薄膜的热稳定性^[15]。

4 结论

利用原位聚合法制备了氧化石墨烯与聚酰亚胺纳米复合薄膜，通过FT-IR和XRD分析测试可知氧化石墨烯的加入并没有影响聚酰亚胺的基本结构。形貌分析表明GO在PI基底中分散均匀且结合紧密。DSC测试分析显示出PI/GO具有较高的玻璃化转变温度，可以保证材料在较高的温度环境下使用。从TGA-DTG分析测试可以看出，由于GO在PI基底中良好的分散性，及PI与GO表面富集的羧基羰基等之间形成了氢键或其它配位键，从而使得PI/GO薄膜热稳定比纯PI有了一定的提高，说明氧化石墨烯对提高聚合物材料的热稳定性有一定的价值。同时这种热稳定性更好的功能薄膜材料，为今后功能化薄膜的研究及应用提供了一种良好的方案，扩大了纳米复合材料的应用前景。

5 致谢

作者感谢功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室通过973计划前期研究专项(2010CB234606)、湖北省教育厅重大科技项目(Z20101001)、湖北自然科学基金重点项目(2009CDA027)对此次研究的支持。

References (参考文献)

- [1] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended grapheme sheets [J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. Proc Natl Acad Sci, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [3] 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.
- [4] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene [J].Nat Mater, 2007, 6: 183-191.

- [5] Chae H K, Siberio-Perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature*, 2004, 427, 523-527.
- [6] Xu Li, Weifeng Zhao, Guohua Chen. Research Progress in Preparation and Characterization of Graphenes[J]. *Materials Review*, 2008, 22(8), 48.
李旭, 赵卫峰, 陈国华. 石墨烯的制备与表征研究[J]. *材料导报*, 2008, 22(8), 48.
- [7] Xu J, Hu Y, Song L, et al. Thermal analysis of poly (vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites [J]. *Polym Degrad Stab*, 2001, 73 (1): 29-31.
- [8] Titelman G I, Gelman V, Bron S, et al. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide[J]. *Carbon*, 2005, 43: 641-649.
- [9] Hontoria-Lucas C, Lopez-Peinado A J, de Lopez-Gonzalez J D, et al. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization [J]. *Carbon*, 1995, 33(11): 1585-1592.
- [10] Sasha S, Richard D P, Sonbinh T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated grapheme oxide nanoplatelets [J]. *Carbon*, 2006, 44: 3342-3347.
- [11] Congshu Huang. Study on Preparation and Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes/Polyimide Composites Films [D]. Lanzhou University, 2008.
黄从树. 多壁碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜的制备及其性能研究[D]. 兰州大学, 2008.
- [12] Hyang H S, Jae W C, Nanda G S. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites [J]. *Eur Polym J*, 2007, 43: 3750-3756.
- [13] Yonggang Yang, Chengmeng Chen, Yuefang Wen, et al. Oxidized graphene and grapheme based polymer composites [J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(3): 193-200.
杨永岗, 陈成猛, 温月芳, 等. 氧化石墨烯及其与聚合物的复合 [J]. *新型炭材料*, 2008, 23(3): 193-200.
- [14] Jin Gao. Preparation of Polyimide Fibers and Their Structure-property Relation [D]. Donghua University, 2004.
高晋. 聚酰亚胺纤维的制备及结构与性能[D]. 东华大学, 2004.
- [15] Qi Ma. A Study on Graphene Oxide Nanocomposite Membrane [D]. Tianjin University, 2008.
麻琪. 氧化石墨烯纳米复合膜研究[D]. 天津大学, 2008.