

原位聚合法制备石墨烯/聚酰亚胺 复合材料及其性能

郭 准 于 菲 赵 阳 赵玉真*

(西京学院理学院, 西安 710123)

摘 要 以石墨烯(GNS)为改性填料,采用原位聚合法制备了 GNS/聚酰亚胺(GNS/PI)复合材料,对有关产物的形貌和结构进行了表征。研究了 GNS 添加量对复合材料力学、电学和热学性能的影响。结果表明:GNS 为较薄的片层状,表面较光滑,褶皱较少,有含氧基团残留;当 GNS 质量分数为 1.5%时,复合材料力学性能达到最佳,其拉伸强度达 126.7MPa,断裂伸长率达 3.4%,邵氏硬度达 89.7,摩擦系数和磨损率分别比纯 PI 降低了 50.0%和 70.6%;当 GNS 质量分数为 1.0%时,复合材料电导率比纯 PI 提高了 6 个数量级;当 GNS 质量分数为 2.0%时,复合材料热起始分解温度达 559.2℃,比纯 PI 提高 11.4℃。

关键词 石墨烯,聚酰亚胺,原位聚合,复合材料,性能

Synthesis of GNS/PI composite by in-situ polymerization and its property

Guo Zhun Yu Fei Zhao Yang Zhao Yuzhen

(School of Science, Xijing University, Xi'an 710123)

Abstract The graphene (GNS)/polyimide (PI) composite was prepared through in-situ polymerization. The morphology and structure of products were characterized. The influence of graphene dosage on the mechanical, thermal and electrical properties were studied. The results showed that, GNS was thin layer, flaky and less fold, containing residual oxygen-containing groups. The mechanical property of composite was best when the mass fraction of GNS was 1.5% (the tensile strength was 126.7MPa, breaking elongation was 3.4%, shore hardness was 89.7, friction factor and wear rate were 50.0% and 70.6% lower than pure PI respectively). The conductivity of composite was six order of magnitude higher than PI when the mass fraction of GNS was 1.0%. The initial decomposition temperature was 559.2℃, 11.4℃ high than pure PI when mass fraction of GNS was 2.0%.

Key words graphene, polyimide, in-situ polymerization, composite, property

聚酰亚胺(PI)是一类主链上含有酰亚胺环(CONHCO)的聚合物,它具有优异的机械性能、介电性能、热稳定性和化学稳定性,已在航空、航天、微电子和化工等领域获得广泛应用^[1],然而高新科技的快速发展,对该类聚合物的性能提出了更高的要求。人们尝试用各种方法对 PI 进行改性,而引入无机纳米填料不失为一种简单、有效的方法^[2]。在诸多的改性填料中,石墨烯无疑是最受关注的一种。

石墨烯(GNS)是一种单层二维碳质材料,是目前世界上最薄、最坚硬,电阻率最小的材料^[3],具有各种优异性能,例如其单层厚度仅为 0.335nm^[4],

比表面积可高达 2630m²/g^[5],理论强度约 130GPa^[6],热传导率约 5000W/(m·K)^[7],已有研究者将其作为一种理想的改性剂,引入多种高聚物,如聚乙烯醇^[8]、聚氨酯^[9]、聚乳酸^[10]、聚丙烯酸甲酯^[11]、聚苯乙烯^[12]中,以期改善其各方面的性能,或赋予其新的性能。

本研究首先采用改进的 Hummer 法^[13]制得氧化石墨烯(GO),然后用维生素 C(Vc)对 GO 进行化学还原^[14],制得石墨烯,最后采用原位聚合法制得 GNS/PI 复合材料,对有关产物进行了测试和表征,目的在于改善 PI 的力学、热学和电学等性能。

基金项目:陕西省自然科学基金研究计划(2017JQ2037);陕西省教育厅科研计划项目(17JK1160)

作者简介:郭准(1987-),男,硕士,讲师,现从事基础化学教学与研究工作。

联系人:赵玉真。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

天然石墨鳞片,青岛兴和石墨有限公司;硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、双氧水、维生素 C(Vc),均为化学纯,南京化学试剂有限公司;4,4-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸酐(PMDA)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DFM)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP),均为分析纯,国药集团上海化学试剂公司。

超声分散机(HDG-2000 型),杭州浩达超声设备有限公司;扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200 FEG 型),美国 FEI 公司;红外光谱仪(FT-IR, EQUINXSS55 型),德国 Bruker 公司;X 射线粉末多晶衍射仪(XRD, D/max 2550VB3 型),日本理学株式会社;单臂式数显电子万能试验机(WDS 型)、数显邵氏 D 型硬度计(LX 型),济南科盛试验设备有限公司;摩擦磨损试验机(MPX-2000 型),科华试验机制造有限公司;参数分析仪(4200-SCS 型),美国 Keithley 公司;热重分析仪(TG, WRT-2P 型),苏州江东精密仪器有限公司。

1.2 实验部分

1.2.1 石墨烯(GNS)的制备

首先参考文献[13],制得氧化石墨烯(GO),取 0.5g 粉状 GO,加至 200mL DMF 中,充分搅拌 3h 后超声分散 2h,将分散液移至三口烧瓶中,加入 0.2g 保护剂 PVP,搅拌 4h 后,加入 0.5g 还原剂 Vc,水浴加热至 $100 \pm 5^\circ\text{C}$,反应 2h,待溶液颜色完全变为深黑色后,用蒸馏水离心清洗,真空干燥,碾磨,得粉状 GNS。

1.2.2 聚酰亚胺(PI)的制备

取 4.0g ODA,置 250mL 三口烧瓶中,加入 50mL DFM,搅拌至完全溶解,通入氮气,将空气完全置换,分 3 次加入 4.4g PMDA,在通氮气条件下反应约 36h,得黑色黏稠状聚酰胺酸(PAA),将产物均匀涂布于玻璃板,置干燥箱中进行阶梯式固化,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,于 100°C 保温 2h,分别于 150°C 、 250°C 和 300°C 各保温 1h,得 PI。

1.2.3 GNS/PI 复合材料的制备

取 4.0g ODA,置 250mL 三口烧瓶中,加入 50mL DFM,搅拌至完全溶解,加入适量 GNS,超声分散 2h,通入氮气,将空气完全置换,分 3 次加入 4.4g PMDA,在通氮气条件下进行反应,后续步骤同 1.2.2,得 GNS/PI 复合材料。

按上述步骤制得不同 GNS 含量(质量分数,以

ODA、PMDA 总质量为基准)的复合材料。

1.3 测试与表征

采用 SEM 对 GO、GNS 微观形貌和 PI、GNS/PI 复合材料断裂面进行观测,样品喷金处理,加速电压 10kV;分别取 GO、GNS、PI、GNS/PI 样品 2mg,溴化钾压片, 50°C 恒温干燥 12h,进行 FT-IR 分析,扫描范围 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$;将天然石墨、GO 和 GNS 在 50°C 恒温干燥 12h,研磨成粉,进行 XRD 分析,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$,扫描范围 $3 \sim 90^\circ$;采用电子万能试验机对纯 PI 和 GNS/PI 复合材料进行拉伸性能测试,测试速度 $1\text{mm}/\text{min}$;分别取 PI 和 GNS/PI 样品,于 50°C 真空干燥 12h,用邵氏硬度计进行测定,测量点取 6—8 个用摩擦磨损试验机按 GB 3960—83 进行测定,接触形式采用环-环式,摩擦对偶采用 45# 钢,荷载 50MPa;采用参数分析仪对 PI 和 GNS/PI 复合材料进行导电性能测试;采用 TG 在氮气保护条件下,分别对纯 PI 和 GNS/PI 复合材料进行耐热性能测试,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构分析

2.1.1 SEM 分析

GO、GNS、PI 和 GNS/PI 的 SEM 图见图 1。由图可知,GO 呈表面粗糙的片状结构,且有较多褶皱,而 GNS 则呈现较薄的片层状,且表面较 GO 光滑,褶皱较少。PI 的断裂面呈平整、均匀状,具有明显的脆性断裂特征,而 GNS/PI 的断裂面则呈粗糙的撕裂状,具有明显的韧性断裂特征,且未观察到 GNS 有明显的团聚,说明通过原位聚合法引入 GNS,不仅可以提高 PI 的韧性,而且有利于 GNS 在 PI 基体中的分散。

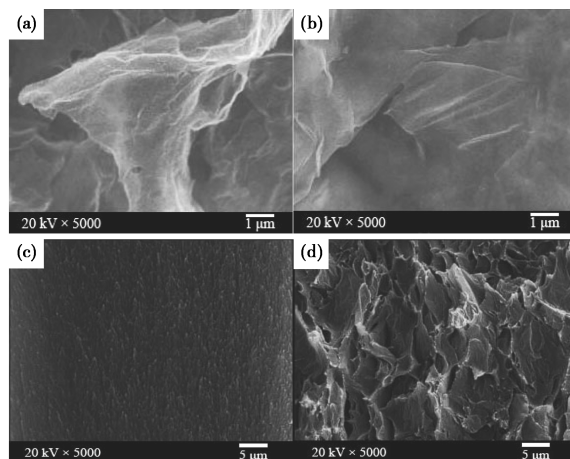


图 1 GO(a)、GNS(b)、PI(c)和 GNS/PI(d)的 SEM 图

2.1.2 FT-IR 分析

图2为GO、GNS、PI、GNS/PI和GNS/PAA的FT-IR谱图。由图可知,GNS在3400和1736 cm^{-1} 处的OH缔合峰和C=O伸缩振动峰明显减弱,在1606 cm^{-1} 处的C=C伸缩振动峰消失,而在1652 cm^{-1} 处出现1个强度相当的新吸收峰,这是GNS中被破坏的C=C共轭结构与保护剂PVP中C=O伸缩振动峰结合形成的;2919和2856 cm^{-1} 处为PVP主链上的亚甲基伸缩振动峰;在1000~1450 cm^{-1} 间仍存在较弱的OH弯曲振动峰。因此,GO经Vc还原后,羧基大幅减少,亲水性减弱,但GNS中仍含有少量含氧基团^[15]。

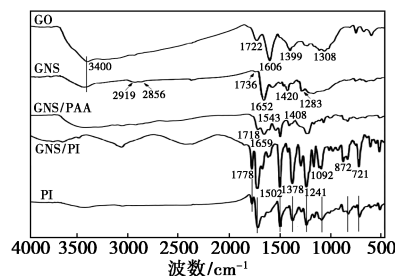


图2 GO、GNS、PI、GNS/PI和GNS/PAA的FT-IR谱图

GNS/PAA在1718 cm^{-1} 、1659 cm^{-1} 、1543 cm^{-1} 和1408 cm^{-1} 处分别为C=O和酰胺基中羰基、酰胺键的伸缩振动峰;GNS/PI在1543 cm^{-1} 处的羰基伸缩振动峰消失,1659和1408 cm^{-1} 处的CN伸缩振动峰减弱,在1724 cm^{-1} 、1778 cm^{-1} 、1378 cm^{-1} 和721 cm^{-1} 分别出现了属于PI的C=O对称伸缩振动峰、C=O不对称伸缩振动峰、CNC轴向伸缩振动峰和C=O弯曲振动峰。说明GNS/PAA经亚胺化,转变为GNS/PI^[16]。

2.1.3 XRD 分析

图3为石墨、GO和GNS的XRD谱图。由图可知,石墨的特征衍射峰(002)位于 $2\theta=26.5^\circ$ 处;GO的特征衍射峰(001)位于 $2\theta=11.1^\circ$ 处;GNS在11.1 $^\circ$ 处的衍射峰消失,在25.1 $^\circ$ 处出现新的较宽的

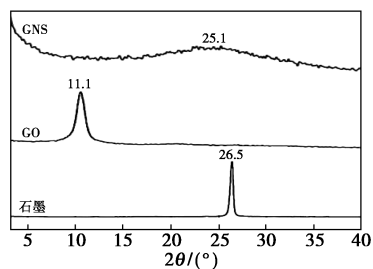


图3 石墨、GO和GNS的XRD谱图

衍射峰。由布拉格方程^[17]计算可知,石墨层间距为0.3349nm,GO层间距为0.8040nm,GNS层间距为0.3559nm。层间距的变化是由于氧化过程引入的含氧基团插入石墨层间,使层间距增大,而GO经Vc还原后,大部分含氧基团被还原,片层间的范德华力拉近了层间距。

2.2 力学性能、邵氏硬度和摩擦性能分析

GNS含量对GNS/PI复合材料力学性能、邵氏硬度和摩擦性能的影响见图4。

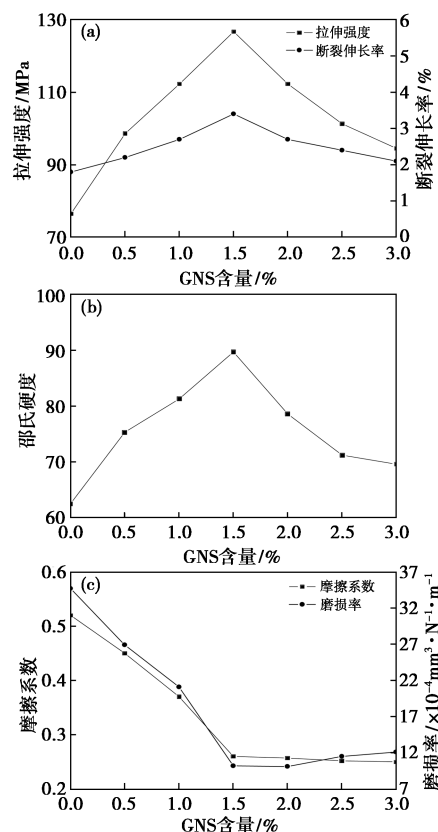


图4 GNS含量对GNS/PI复合材料力学性能(a)、邵氏硬度(b)和摩擦性能(c)的影响

由图4(a)可知,随着GNS质量分数的增加,复合材料的拉伸强度、断裂伸率先升高后降低。当GNS质量分数为1.5%时,分别达到最大值(126.7MPa、3.4%),比纯PI分别提高了65.62%和88.87%。当GNS添加量较少时,在PI基体中的分散度较高,可以和PI基体充分结合,当复合材料受到拉伸力而产生内部裂纹时,高强度的GNS可以有效降低裂纹增长的速度,从而起到提高复合材料拉伸强度和韧性的作用^[18]。当GNS添加量过高时,其分散度快速降低,在固化过程中极易团聚,导致复合材料内部产生孔洞缺陷,当复合材料受到拉伸力时,容易从缺陷处断裂,从而导致复合材料拉伸

强度和韧性降低。

随着 GNS 质量分数的增加,复合材料的邵氏硬度先升高后降低,当 GNS 质量分数为 1.5% 时,复合材料的邵氏硬度达到最大值 89.7,随后开始降低。一方面 GNS 的理论强度可达 130GPa,它的引入可大幅提高基体的硬度,另一方面,经 Vc 还原成的 GNS 尚有残留的含氧基团,这些含氧基团和基体发生反应,增强了 GNS 与基体界面结合的强度,从而提高了基体的抗变形能力^[19]。当 GNS 添加量过高时,强烈的表面吸附作用使其团聚,在基体中的分散性急剧降低,在复合过程中产生结构性缺陷,使复合材料的邵氏硬度大幅降低。

GNS 的引入可明显降低材料的摩擦系数和磨损率,当 GNS 质量分数为 1.5% 时,复合材料的摩擦系数和磨损率均达到最低,分别比纯 PI 降低了 50.0% 和 70.6%。GNS 具有很高的强度和优异的自润滑性能,使 PI 在摩擦中易于向对偶件表面转移,同时生成可以均匀转移的膜,在很大程度上减轻了犁削、撕裂和非黏着性磨损^[20],从而提高了复合材料的耐磨性。

2.3 电性能分析

GNS 含量对 GNS/PI 复合材料电导率的影响见表 1。由表可知,纯 PI 的电导率为 1.51×10^{-12} S/m,绝缘性非常高,而 GNS 的引入使复合材料的导电性急剧提高,当 GNS 质量分数为 1.0% 时,复合材料电导率达到 3.41×10^{-6} S/m,比纯 PI 提高了 6 个数量级。随着 GNS 质量分数的继续增加,复合材料的电导率增长缓慢,当 GNS 质量分数为 3.0% 时,复合材料电导率达到 5.47×10^{-4} S/m。GNS 电导率和机械强度很高,添加少量的 GNS,就可使 PI 形成导电网络,使其导电能力大幅提高^[21],但 GNS 添加量过高会产生团聚,使导电网络产生缺陷,复合材料电导率的增长趋于缓慢。

表 1 GNS 含量对 GNS/PI 复合材料电导率的影响

序号	GNS 含量/%	电导率/($\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$)
1	0	1.51×10^{-12}
2	0.5	2.65×10^{-9}
3	1.0	3.41×10^{-6}
4	1.5	1.92×10^{-5}
5	2.0	3.62×10^{-5}
6	2.5	2.49×10^{-4}
7	3.0	5.47×10^{-4}

2.4 GNS 含量对复合材料热分解温度的影响

GNS 含量对复合材料热分解温度的影响见图 5。

由图可知,纯 PI 的起始热分解温度为 547.8℃,GNS 的引入可提高 PI 的起始热分解温度,当 GNS 质量分数为 2.0% 时,起始热分解温度提高至 559.2℃,比纯 PI 提高了 11.4℃,随后无明显提高。在复合材料的制备过程中,聚酰胺酸进入 GNS 片层中,酰胺酸键与 GNS 残留的含氧基团以氢键方式结合,同时 GNS 对 PI 在热分解过程中的小分子运动产生阻碍作用,使 PI 分子链断裂所需的能量大幅提高^[22],起始热分解温度从而明显提高。

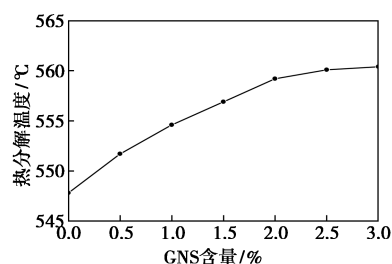


图 5 GNS 含量对复合材料热分解温度的影响

3 结论

采用原位聚合法制备了 GNS/PI 复合材料,考察了 GNS 含量对复合材料力学、热学和电性能的影响。实验结果表明,适量 GNS 的引入,可大幅改善 PI 的力学、电学和热学性能,当 GNS 质量分数为 1.5% 时,复合材料的力学性能达到最佳(拉伸强度达 126.7MPa,断裂伸长率达 3.4%,邵氏硬度达 89.7,摩擦系数和磨损率分别比纯 PI 降低 50.0% 和 70.6%);当 GNS 质量分数为 1.0% 时,复合材料的电导率比纯 PI 提高了 6 个数量级,随后增长变缓;当 GNS 质量分数为 2.0% 时,复合材料的热起始分解温度达 559.2℃,比纯 PI 提高 11.4℃。

参考文献

- [1] 付红梅,朱光明,王宗瑶,等.纳米材料改性聚酰亚胺研究进展[J].中国塑料,2015,29(2):2-7.
- [2] 何维娟,邱祖民,郑楠.无机填料改性及其在高分子材料中的应用[J].化工新型材料,2015,43(8):28-30.
- [3] 朱振峰,程莎,董晓楠.石墨烯的制备和应用[J].功能材料,2013,44(21):3060-3071.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Two dimensional gas of massless dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065):197-200.
- [5] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10):3498-3502.
- [6] Gomez-Navarro C, Burghard M, Kern K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets[J]. Nano Letters, 2008, 8(7):2045-2049.

(下转第 84 页)