

石墨烯量子点/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究

闫蕊¹, 王凯², 刘澍鑫¹, 李新宇¹, 李振中^{1*}

(1. 太原工业学院材料工程系, 山西 太原 030008;

2. 山西煤炭进出口集团科学技术研究院有限公司, 山西 太原 030006)

摘要:通过原位反应法制备了一种石墨烯量子点/聚酰亚胺(GQDS/PI)复合膜。通过红外光谱、X射线衍射、拉伸测试、热重分析、扫描电镜等考察了石墨烯量子点的添加量对复合材料的结晶性、热稳定性、力学强度、形貌等的影响。结果表明,石墨烯量子点的加入对复合膜的结晶性影响不大,0.7%的GQDS/PI的拉伸强度达到100 MPa,复合膜的热稳定性也有很大提高。

关键词:聚酰亚胺;石墨烯量子点;复合膜

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0124-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.027

Preparation of graphene quantum dots/polyimide composite membrane and its properties

YAN Rui¹, WANG Kai², LIU Shu-xin¹, LI Xin-yu¹, LI Zhen-zhong^{1*}

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Shanxi Coal Imp. & Exp. Group Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Taiyuan 030006, China)

Abstract: Graphene quantum dots/polyimide (GQDS/PI) composite membrane is prepared via in-situ reaction method. The effects of the addition of graphene quantum dots on the crystallinity, thermal stability, mechanical strength, and morphology of the composite membrane are investigated by means of infrared spectroscopy, X-ray diffraction, tensile testing, thermal weight analysis, and scanning electron microscope. The experimental results show that the addition of graphene quantum dots has little effect on the crystallinity of the composite membrane, the tensile strength of 0.7% graphene quantum dots GQDS/PI reaches 100 MPa, and the thermal stability of the composite membrane has also been greatly improved.

Key words: polyimide; graphene quantum dots; composite membrane; mechanical properties; thermal stability

聚酰亚胺的超高机械性能、良好的热稳定性和化学稳定性使其广泛应用于电子封装领域、分离及电化学领域^[1-4]。随着聚酰亚胺及其复合材料的应用越来越广泛和使用环境越来越苛刻,因此,对其进行性能优化成为是目前研究的主要方向^[5-7]。石墨烯拥有超高的比表面积和热导率,可以在较低的填充含量下改变聚酰亚胺基体的热导率且不明显损害其机械性能。但是由于完美的石墨烯表面无任何官能团,所以其在聚合物基体中容易发生团聚,甚至重新堆积成石墨^[8]。因此不少研究人员致力于解决石墨烯在聚合物基体中分散均匀问题。Marisabel Lebron-Colon等^[9]用改性过的单壁纳米管增强聚酰亚胺,并研究了复合材料的热稳定性和导电性。

Mitra Yoonessi等^[10]制备了石墨烯/聚酰亚胺复合材料,研究了其热稳定性、力学性能以及高温热变形记忆性能。Mitra Yoonessi等^[11]制备了石墨烯/聚酰亚胺复合材料,研究了不同石墨烯含量(质量分数)的复合材料的导电性能,当石墨烯质量分数为5%时,其电导率能达到0.94 S/cm。Li等^[12]制备石墨烯量子点增强聚酰亚胺膜用作纳米过滤膜,研究加入不同石墨烯量子点对膜的耐溶剂性的影响。石墨烯量子点是新型炭材料的一种,即几个纳米尺寸的单层或少层石墨烯,由于其具有量子限域效应、丰富的边缘效应、各种可行的化学掺杂以及结合了石墨烯的性质,因此可以用来对聚合物进行改性。

笔者以石墨烯量子点为填料,通过原位合成法

收稿日期:2019-05-05;修回日期:2019-07-12

基金项目:山西省“1331工程”协同创新中心建设计划经费资助项目(1331KSC);太原工业学院学科带头人项目(2018tygyxy007)

作者简介:闫蕊(1985-),女,博士,讲师,研究方向为石墨烯基聚合物以及燃料电池催化剂的研究, ruiyan1127@163.com;李振中(1972-),男,博士后,教授,研究方向为聚氨酯弹性体的研究,通讯联系人, lzzlyf@126.com。

制备 GQDS/PI 复合材料,通过红外光谱、热重分析、XRD、扫描电镜、拉伸测试等对复合膜进行分析。考察了石墨烯量子点的加入对于复合材料性能的影响。

1 材料与试剂

1.1 仪器

超声波清洗机,SB-5200DTDN 型,宁波新芝生物科技股份有限公司生产;电热鼓风干燥箱,GWX-9140MBE 型,上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产;X 射线衍射仪,TD-3700 型,丹东通达科技有限公司生产;拉力试验机,GOTECH AI-7000M 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司生产;热重分析仪,TA Q5000 型,美国 TA 生产;扫描电子显微镜,JSM-7200F 型,日本电子株式会社生产。

1.2 试剂

4,4'-二氨基二苯醚、均苯四甲酸酐、*N,N*-二甲基乙酰胺、柠檬酸。

2 实验方法

2.1 石墨烯量子点的制备

采用柠檬酸热解法制备 GQDs。其具体制备过程:称取 100 g 柠檬酸放入 1 L 的烧杯中,后将烧杯放到数显温度为 225℃ 的恒温加热套中进行加热,当烧杯的温度达到 200℃ 时柠檬酸开始融化,经过 4 min 左右柠檬酸变成液态,18 min 内液体由无色变为淡黄色和橙色,最后变成橘黄色,石墨烯量子点形成。后用去离子水将其溶解后倒入透析袋中,放入烧杯中透析 1 d 左右,冷冻干燥 36 h,得到石墨烯量子点的粉末^[13]。

2.2 石墨烯量子点/聚酰亚胺复合膜的制备

(1)首先量取 40 mL 的 DMAC 加入到 100 mL 的三口烧瓶中,称取 2.002 4 g 的 ODA 加入到三口烧瓶中。

(2)将三口烧瓶固定在铁架台上,将搅拌桨插入三口烧瓶中并将转速调至 100~120 r/min 之间,然后称取 2.181 2 g PMDA 分多批少量加入到三口烧瓶中,尽量避免加 PMDA 过程中药品的损失,达到充分聚合。

(3)待 PMDA 全部溶解后,将搅拌桨的转速调至 1~3 r/min 之间,反应 8 h,之后停止搅拌,静置数小时排除预聚体中的气泡,形成聚酰胺酸预聚体。

(4)将聚酰胺酸预聚体用玻璃棒均匀涂抹至载

玻片上,静置 1 h 使其去除气泡,后将涂有聚酰胺酸的载玻片放入高温马弗炉中,使其在 80、120、200、250、300、350℃ 各保温 1 h,使聚酰胺酸完成亚胺化处理,形成聚酰亚胺。

(5)最后将冷却后的载玻片放入沸水中,使聚酰亚胺薄膜从载玻片上脱离,完成聚酰亚胺薄膜的制备。

(6)分别称取质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7% 的石墨烯量子点,加入到 ODA 中,按上述制备过程制备出不同石墨烯量子点质量分数的石墨烯量子点/聚酰亚胺纳米复合膜。

2.3 红外光谱表征

利用傅里叶红外光谱仪进行分析,扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} 。

2.4 力学性能表征

采用标准 ASTM D882-09 进行力学性能测试,设置测试拉伸速度为 5 mm/min;每个质量分数测试 5 次并求平均值作为最终数据。

2.5 XRD 表征

利用 XRD 衍射仪对石墨烯量子点/聚酰亚胺复合膜进行测定,设置衍射角在 1.5~90° 之间,工作电压为 40 kV,电流为 150 mA。

2.6 TGA 表征

升温速率为 10℃/min,测试温度范围为室温至 800℃,在氮气气氛下进行测试。

2.7 扫描电子显微镜表征

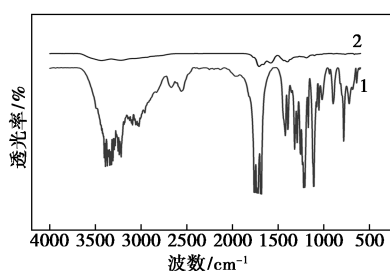
分别将不含石墨烯量子点的聚酰亚胺薄膜及石墨烯量子点质量分数分别为 0.1%、0.3%、0.5% 的聚酰亚胺纳米复合膜裁取拉伸断面处长宽 3 mm 的样品,将断面朝上,进行喷金处理,分别对断面进行扫描电子显微镜观察,观察薄膜内部石墨烯量子点的分散情况及聚酰亚胺的形貌。

3 结果与分析

3.1 GQDS/PI 的红外光谱

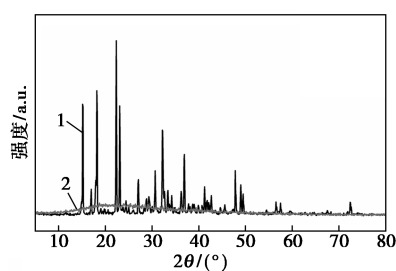
柠檬酸及 GQDS 的红外光谱图如图 1 所示,不同 GQDS 质量分数的 GQDS/PI 的红外光谱图如图 2 所示。

由图 1 可以看出,柠檬酸和石墨烯量子点有着不同的特征谱带,说明柠檬酸已经反应完全且制备的石墨烯量子点中不含有柠檬酸。3 419 cm^{-1} 左右的特征峰为石墨烯量子点对应的羟基的特征峰,1 633 cm^{-1} 左右的特征峰为石墨烯量子点中碳碳



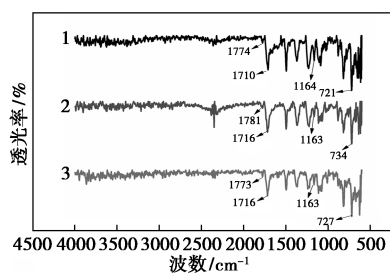
1—柠檬酸;2—石墨烯量子点

图 1 柠檬酸及 GQDS 的红外光谱图



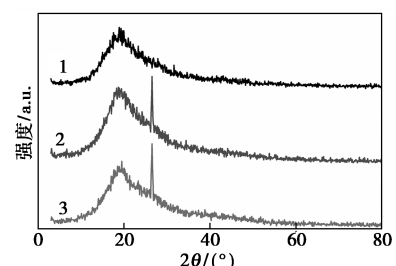
1—柠檬酸;2—石墨烯量子点

图 3 柠檬酸和石墨烯量子点的 XRD 图



1—Gr-0%;2—Gr-0.1%;3—Gr-0.3%

图 2 不同 GQDS 质量分数的 GQDS/PI 的红外光谱图



1—Gr-0%;2—Gr-0.1%;3—Gr-0.3%

图 4 不同 GQDS 质量分数的聚酰亚胺复合膜 XRD 图

双键的结构特征峰。

通过红外光谱可以表征聚酰亚胺薄膜中官能团的谱带。通过图 2 可以看出,在 3 个特征线中,在 1 719、1 780、1 380、1 160、720 cm^{-1} 左右均有特征峰,其中,1 780 cm^{-1} 与 1 719 cm^{-1} 的特征峰为羰基特征峰,1 380、1 160 cm^{-1} 与 720 cm^{-1} 处的特征峰为亚胺环的吸收峰。说明聚酰亚胺薄膜已经制备成功,加入的石墨烯量子点并没有影响到聚酰亚胺的合成。

结合图 1、图 2 可以看出,在添加了石墨烯量子点的聚酰亚胺纳米复合膜的红外图像中并没有看到石墨烯量子点的 3 419 cm^{-1} 左右的特征峰,因此,在石墨烯量子点与聚酰亚胺的合成过程中,石墨烯量子点中的羟基与聚酰亚胺发生了反应^[14]。

3.2 GQDS/PI 的 XRD

柠檬酸及 GQDS 的 XRD 谱图如图 3 所示,不同 GQDS 质量分数的 GQDS/PI 的 XRD 谱图如图 4 所示。

由图 3 可以看出,在热分解以前柠檬酸的 XRD 特征图谱是一系列比较突出的尖锐峰,表明柠檬酸自身的结晶度比较高;而热分解得到的 GQDs 在 26°左右出现了 1 个明显的宽衍射峰,这是石墨的(002)面的峰,进一步说明了石墨烯量子点的生成。

从图 4 中可以看出,各个石墨烯量子点质量分数的聚酰亚胺复合膜在 15~19°之间都有 1 个凸起的馒头峰,说明石墨烯量子点的加入并没有改变到聚酰亚胺的结晶度,聚酰亚胺的内部结构并没有因为石墨烯量子点的加入而有很大的变化。从图 4 中谱线 2、谱线 3 可以看到,在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处出现了很尖很高的衍射峰,这是石墨烯量子点的(002)面的衍射峰,说明石墨烯量子点质量分数的增加没有影响到聚酰亚胺的晶体结构。

3.3 GQDS/PI 的力学性能

GQDS 不同质量分数的 GQDS/PI 的力学性能如表 1 所示。

表 1 GQDS 不同质量分数的 GQDS/PI 的力学性能

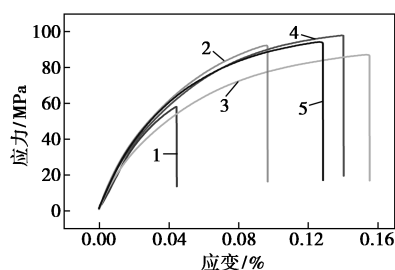
石墨烯量子点 质量分数/%	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弹性模量/ GPa
0	62.33	32.547	2.16
0.1	73.75	29.774	2.22
0.3	86.24	25.463	2.25
0.5	98.33	22.316	2.28
0.7	100.62	20.587	2.31

由表 1 可以看出,当石墨烯量子点加入到聚酰亚胺薄膜中,聚酰亚胺复合膜的弹性模量和拉伸强

度增加,但是断裂伸长率减小。而且随着石墨烯量子点质量分数的增加,弹性模量与拉伸强度继续呈现增加趋势,而断裂伸长率则减小。说明石墨烯量子点的加入也增强了聚酰亚胺复合薄膜刚性,相应地复合薄膜的断裂伸长率就会减小,随着石墨烯量子点质量分数的增加呈现逐渐减小的趋势。

同时,石墨烯量子点质量分数增至0.7%时,复合薄膜的弹性模量与拉伸强度增量不大,甚至与石墨烯量子点质量分数为0.5%时的持平,这是因为石墨烯量子点质量分数增加的同时其相互作用也随之增强,使得石墨烯量子点在聚酰亚胺薄膜中的分散性变差,出现了石墨烯量子点大量聚集现象,从而使复合薄膜受力不均匀。

不同质量分数的石墨烯量子点/聚酰亚胺复合薄膜的应力-应变曲线如图5所示



1—0%; 2—0.1%; 3—0.3%; 4—0.5%; 5—0.7%

图5 GQDS不同质量分数的GQDS/PI的应力应变曲线

由图5中可以看出,石墨烯量子点的质量分数增加的同时,复合薄膜的力学强度随之逐渐增加。纯聚酰亚胺的拉伸强度为60 MPa左右,而加入0.5%的石墨烯量子点时,复合薄膜的强度达到100 MPa,拉伸强度明显提高,说明石墨烯量子点对聚酰亚胺具有很好的增强效果。

3.4 GQDS/PI的形貌

石墨烯量子点及不同质量分数的石墨烯量子点/聚酰亚胺薄膜的拉伸断裂面的SEM和TEM图见图6。

从图6(a)中可以看出,石墨烯量子点在宏观固体状态下以小片堆叠起来。从图6(b)中可以看出,分散的石墨烯量子点的尺寸为5 nm左右。由图6(c)~图6(f)可以看出,纯聚酰亚胺的断面比较平整、光滑,随着石墨烯量子点质量分数的增加,断裂面逐渐变的粗糙,说明GQDS的加入对PI基体起到了增强、增韧的作用^[15-17]。

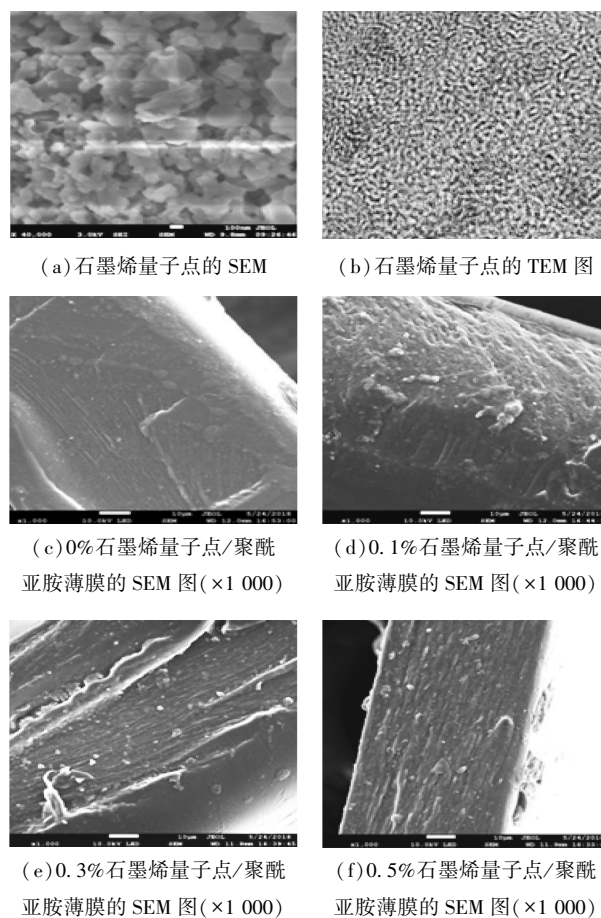
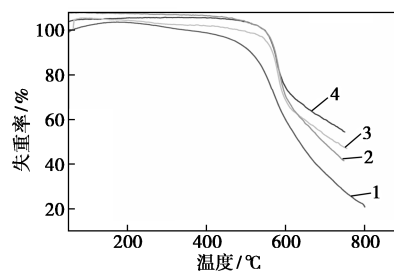


图6 石墨烯量子点及不同质量分数的石墨烯量子点/聚酰亚胺薄膜的拉伸断裂面的SEM和TEM图

3.5 GQDS/PI的热稳定性

4种不同石墨烯量子点质量分数的复合薄膜的热稳定性如图7所示。



1—0%; 2—0.1%; 3—0.3%; 4—0.5%

图7 GQDS质量分数为0、0.1%、0.3%、0.5% GQDS/PI的TGA曲线

从图7中可以看出,随着石墨烯量子点质量分数的增加,复合材料的热分解终止温度趋于上升。室温为100°C时发生的失重现象,是因为聚酰亚胺薄膜中含有残余的水以及DMAC的蒸发造成;而500°C再次发生失重现象,则是因为二酐与二胺分子

结构中存在刚性联苯基团的缘故,但当达到 500℃ 时,二酐与二胺会发生断裂分解,其中不含石墨烯量子点的聚酰亚胺薄膜在 500℃ 左右发生明显的失重迹象,而含有石墨烯量子点的聚酰亚胺都在 550~600℃ 之间才发生明显的失重迹象^[18-19],说明石墨烯量子点的加入明显提高了聚酰亚胺复合膜的热稳定性。原因是石墨烯量子点作为填料,在聚合物基体中可以有效地阻止分子链的松弛来增加热稳定性。也是由于在聚酰亚胺基体中,石墨烯量子点的碳表面起到游离基清洗剂的作用,延迟聚酰亚胺的热降解,提高其热稳定性^[20]。

4 结论

(1) 通过红外光谱表征可以看出石墨烯量子点的生成及其添加并没有影响到聚酰胺酸的合成以及亚胺化的进行。

(2) 复合薄膜中石墨烯量子点的质量分数在 0.5%~0.7% 时复合薄膜的力学性能最优,拉伸强度与弹性模量最高,并且与不含石墨烯量子点的聚酰亚胺薄膜相比在力学性能方面有显著的提高。

(3) 通过 XRD 分析表明,加入石墨烯量子点后的聚酰亚胺薄膜依然处于无定型的状态,没有结晶。

(4) 经 TGA 测试分析后可得,相较于不加石墨烯量子点的聚酰亚胺薄膜,在添加了一定质量分数的石墨烯量子点之后,聚酰亚胺复合膜的热稳定性明显提高。

(5) 扫描电镜的扫描结果表明,石墨烯量子点能够均匀分布在聚酰亚胺基体内。但是当石墨烯量子点质量分数增加时,石墨烯量子点在薄膜中的分散性变差。

参考文献

- [1] 王连才,郭宝华,曾心苗,等.聚酰亚胺泡沫塑料制备与性能研究[J].工程塑料应用,2008,36(3):6-8.
- [2] Chi Qingguo, Gao Zhiyou, Zhang Tiandong, *et al.* Excellent energy storage properties with high-temperature. Stability in sandwich-structured polyimide-based composite films [J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, 7: 748-757.
- [3] Ma Xiaohua, Ramy J Swaidan, Wang Yingge, *et al.* Highly compatible hydroxyl-functionalized microporous polyimide-ZIF-8 mixed matrix membranes for energy efficient propylene/propane separation [J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1: 3541-3547.
- [4] Zhao Qinglan, Yang Dongfang, Cheng Zhang, *et al.* Tailored polyimide-graphene nanocomposite as negative electrode and reduced graphene oxide as positive electrode for flexible hybrid sodium-ion capacitors [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10: 43730-43739.
- [5] Luong Nguyen Dang, Hippie Ulla, Korhonen Juuso T, *et al.* Enhanced mechanical and electrical properties of polyimide film by graphene sheets via in situ polymerization [J]. Polymer, 2011, 52(23): 5237-5242.
- [6] 王亚平,李英芝,张清华.石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2013,29(12):144-147.
- [7] Qu Liangwei, Lin Yi, Hill Darron E, *et al.* Polyimide-Functionalized carbon nanotubes: Synthesis and dispersion in nanocomposite Films [J]. Macromolecules, 2004, 37(16): 6055-6060.
- [8] Bai Hua, Li Chun, Shi Gaoquan. Functional composite materials based on chemically converted Graphene [J]. Adv Mater, 2011, 23: 1089-1115.
- [9] Marisabel Lebrón-Colón, Michael A Meador, James R Gaie, *et al.* Reinforced thermoplastic polyimide with dispersed functionalized single wall carbon nanotubes [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2010, 3: 669-676.
- [10] Yoonessi Mitra, Shi Ying, Scheiman Daniel A, *et al.* Graphene polyimide nanocomposites; thermal, mechanical, and high-temperature shape memory effects [J]. ACS Nano, 2012, 9: 7644-7655.
- [11] Yoonessi Mitra, Gaier James R, Sahimi Muhammad, *et al.* Fabrication of graphene-polyimide nanocomposites with superior-electrical conductivity [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 43230-43238.
- [12] Li Shuxuan, Li Can, Song Xiaojuan, *et al.* Graphene quantum dots doped thin film nanocomposite polyimide membranes with enhanced solvent resistance for solvent-resistant nanofiltration [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 6527-6540.
- [13] Wang Shujun, Chen Zhi Gang, Cole Ivan, *et al.* Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence [J]. Carbon, 2015, 82: 304-313.
- [14] Huang Ting, Xin Yuanshi, Li Tongsheng, *et al.* Modified graphene/polyimide nanocomposites: Reinforcing and tribological effects [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(11): 4878-4891.
- [15] 张金栋,刘刚,郝月,等.还原石墨烯复合材料的力学和电磁性能[J].复合材料学报,2016,33(1):34-43.
- [16] Qin Yuyang, Peng Qingyu, Ding Yujie, *et al.* Lightweight, superelastic, and mechanically flexible graphene/polyimide nanocomposite foam for strain sensor application [J]. ACS Nano, 2015, 9: 8933-8941.
- [17] Ramakrishnan S, Dhakshnamoorthy M, Jelmy E J, *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide-polyimide nanofiber composites [J]. RSC Adv, 2014, 4(19): 9743-9749.
- [18] 马朗,王国建,戴进峰.原位聚合与溶液混合法制备石墨烯/聚酰亚胺复合材料及其性能[J].新型碳材料,2016,31(2):130-134.
- [19] Zhao Li, Cheng Cheng, Chen Yufei, *et al.* Enhancement on the permeation performance of polyimide mixed matrix membranes by incorporation of graphene oxide with different oxidation degrees [J]. Polym Advan Technol, 2015, 26(4): 330-337.
- [20] 寇玉洁.石墨烯/聚酰亚胺复合薄膜的制备及其碳化研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015. ■