

# 石墨烯/聚酰亚胺复合材料研究进展

余小霞,吴新宇,王海风\*

(东华大学材料科学与工程学院,上海201620)

**摘要:**综述了近年来石墨烯/聚酰亚胺(GNS/PI)复合材料的研究进展,重点探讨了GNS/PI复合材料的制备方法(包括溶液插层法和原位聚合)、石墨烯的改性以及改性石墨烯/聚酰亚胺(FGS/PI)复合材料的性能(包括力学、热学、电学等性能),最后对GNS/PI复合材料的未来发展趋势和应用前景进行了预测和展望,主要包括GNS/PI复合材料在多元复合体系中的应用和其他新颖应用方向。

**关键词:**聚酰亚胺;石墨烯;复合材料;制备;性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)04-0033-05

## Research advances in graphene/polyimide composites

YU Xiao-xia, WU Xin-yu, WANG Hai-feng\*

(School of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The research advances in graphene/polyimide composites in recent years are reviewed. The preparation of graphene/polyimide composites (mainly including solution intercalation and in situ polymerization) and its properties (mainly in mechanical, thermal, and electrical performance) are focused. Finally, the development trends and application prospects of graphene/polyimide composites are proposed, including the applications of graphene/polyimide composite in multiple composite system and other novel applications.

**Key words:** polyimide; graphene; composites; preparation; performance

聚酰亚胺(PI)自20世纪60年代问世以来,以其诸多优异性能而广泛应用在许多领域,尤其是在飞机制造、航空、电子、电气及机械工业领域。随着航天飞机等航天器的不断提速,发展超音速飞机也成为军用机和民用机的必然趋势,飞机的温度也会大幅度提升。作为先进复合材料,PI基复合材料是目前最耐高温的树脂基复合材料,并且密度低、综合性能最佳,因此PI基复合材料成为航空航天领域的最佳应用材料。

在空间运输系统中,通常采用PI基复合材料制造层压板、帽状截面加强件、蜂窝夹层板、短纤维模压件和大型圆桶等各种形状结构件<sup>[1]</sup>。其中,最早使用的石墨/聚酰亚胺复合材料的重量比常规金属低25%左右,其机械性能指标也能满足空间飞行器的要求<sup>[2]</sup>。近年来,随着新型碳素材料的不断发现与发展,PI基复合材料领域的研究者开始关注新型碳素材料对PI的增强效果。

石墨烯(Graphene)是碳原子以sp<sup>2</sup>杂化方式紧密堆垛而成的蜂窝状晶格结构,作为新兴的二维片层纳米材料,Graphene具有诸多奇妙的特性,包括优异的热学、电学和力学性能<sup>[3]</sup>。无论在结构复合材料领域,还是在功能复合材料研究领域,Graphene

都是一种新奇的理想的增强体。Graphene在导电、机械等性能上和聚酰亚胺恰好互补,因而添加少量的石墨烯即可在提高PI力学性能的同时,也提高其功能性,包括电学性能<sup>[4]</sup>、热学性能<sup>[5]</sup>和其他性能<sup>[6]</sup>,从而可以满足更广泛的新型应用领域。

本文中综述了近年来石墨烯/聚酰亚胺(GNS/PI)复合材料的研究进展。重点探讨了GNS/PI复合材料的制备方法(包括溶液插层法和原位聚合)、石墨烯的改性以及改性石墨烯/聚酰亚胺(FGS/PI)复合材料的性能(包括力学、热学、电学等性能),最后对GNS/PI复合材料的未来发展趋势和应用前景进行了预测和展望,主要包括GNS/PI复合材料在多元复合体系中的应用和其他新颖应用方向。

## 1 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备方法

GNS/PI纳米复合材料的制备方法有2种:溶液插层法<sup>[7]</sup>(共混法)和原位聚合<sup>[8]</sup>。两者的相同之处是都需要经过传统的两步法,即前驱体氧化石墨烯/聚酰胺酸(GO/PAA)的制备和高温热处理过程;区别在于获得前驱体的途径不同。在第一步中,通常以GO或者改性GO为填料制备前驱体GO/

收稿日期:2014-10-13;修回日期:2015-02-03

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助

作者简介:余小霞(1989-),女,硕士生;王海风(1972-),女,博士,副研究员,主要从事的研究方向为特种玻璃及复合材料等,通讯联系人,021-67792856,whf2008@dhu.edu.cn。

PAA;在第二步的高温热处理过程中,PAA 发生热酰亚胺化反应的同时实现部分 GO 的原位热还原,最终得到 GNS/PI 复合材料。

### 1.1 溶液插层法(共混法)

溶液插层法是将氧化石墨溶于有机溶剂体系(DMAc、DMF 等)中,超声处理使氧化石墨充分剥离成为 GO,再加入 PAA 溶液,搅拌共混后得到复合材料的前驱体,最后经过高温热酰亚胺化即可得到 GNS/PI 复合材料。这种常规的溶液共混技术制备工艺简单,容易操作。

Chen 等<sup>[9]</sup>采用溶液插层法得到 FGS/PI 复合薄膜,并对其力学和热学性能进行研究。图 1<sup>[9]</sup>为质量分数分别为 1% 和 2% FGS/PI 复合薄膜的 TEM 图,由此可知,高比面积的官能化石墨烯均匀分散在聚合物基体中。研究表明,复合薄膜的力学、热学性能均得到提高,由此可推断二者之间形成了良好的黏接和较强的相互作用力。

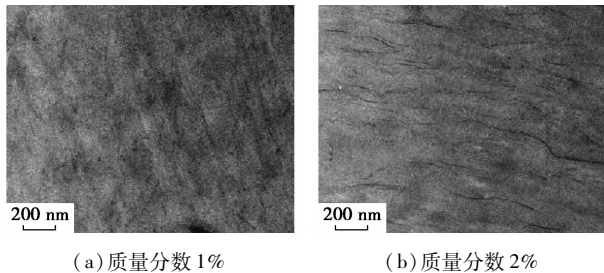


图 1 FGS/PI 复合薄膜的 TEM 图

王亚平等<sup>[10]</sup>以 PDA(对苯二胺)和 BPDA(联苯四甲酸二酐)为单体,DMAc(二甲基乙酰胺)为溶剂,制备得到 PAA,再与 GO 经溶液共混得到前驱体 GO/PAA,经制膜和热酰亚胺化反应后得到 GNS/PI 复合薄膜,并对其热学和力学性能进行研究,研究表明,GO 得到充分剥离后均匀分散在 PI 基体中,

且与 PI 结合紧密;当石墨烯的添加量为 2% 时,薄膜的拉伸强度提高了 53%,热降解温度提高了 10℃。

### 1.2 原位聚合法

原位聚合法的主要过程如下:将表面改性的 GNS 均匀分散在有机溶剂体系(DMAc、DMF 等)中,在一定温度下加入等当量的二酐单体和二胺单体,反应所得溶液经热处理得到复合材料。利用原位聚合法制备 GNS/PI 纳米复合材料,可以解决 GNS 在 PI 基体中的分散和相容性问题,得到分散性良好的聚酰亚胺纳米复合材料。

陈桥等<sup>[11]</sup>以二胺单体、二酸酐单体以及氧化石墨烯为原料,通过原位聚合的方法得到均一透明的 GO/PAA 前驱体,流延成膜后经过高温热处理,同时实现基体材料的酰亚胺化及 GO 的热还原,从而得到 GNS/PI 复合材料,并对其热学和电学性能进行研究,研究表明,GNS 可提高 PI 的低温储能模量和玻璃化转变温度,同时通过改变 GNS 的含量,可以获得导电或介电性能可控的 GNS/PI 复合材料。

Shi 等<sup>[12]</sup>通过原位聚合法制得 GNS/PI 复合薄膜,其中 GO 的质量分数在 0.03% ~ 0.12%。图 2<sup>[12]</sup>为复合薄膜的抗拉强度和杨氏模量随 GO 质

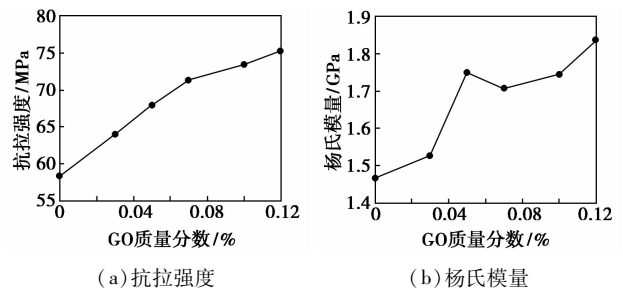


图 2 复合薄膜的抗拉强度和杨氏模量

(上接第 32 页)

- [24] Vasudevan S, Lakshmi J, Sozhan G. Studies on the Al-Zn-In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process [J]. *Desalination*, 2011, 275 (1): 260 - 268.
- [25] Isa M H, Ezechi E H, Ahmed Z, *et al.* Boron removal by electrocoagulation and recovery [J]. *Water Research*, 2014, 51: 113 - 123.
- [26] Liao W P, Yang R B, Kuo W T, *et al.* The application of electrocoagulation for the conversion of MSWI fly ash into nonhazardous materials [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 137: 157 - 162.
- [27] Phalakornkule C, Sukkasem P, Mutchimsattha C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater

[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (20): 10934 - 10943.

- [28] Cotillas S, Llanos J, Cañizares P, *et al.* Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation [J]. *Water Research*, 2013, 47(5): 1741 - 1750.
- [29] Nguyen D D, Ngo H H, Yoon Y S. A new hybrid treatment system of bioreactors and electrocoagulation for superior removal of organic and nutrient pollutants from municipal wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 153: 116 - 125.
- [30] Dubrawski K L, Du C, Mohseni M. General potential-current model and validation for electrocoagulation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 129: 187 - 195. ■

量分数变化关系,由图2可知,当GO的质量分数为0.12%时,复合薄膜的抗拉强度和杨氏模量比纯PI薄膜分别提高了29%和25%,这是由于PI与GO表面的羧基、羰基、羟基等基团之间形成了氢键或者其他配位键。

## 2 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的性能研究

将石墨烯纳米片与聚酰亚胺复合,可以获得集高性能与多功能于一体的先进复合材料,从而扩大聚酰亚胺基纳米复合材料的应用前景。高强度和模量使其可在建筑、机械、航空航天等特殊环境下使用;易于散热的优点使其可望在精密仪器及微电子等领域获得应用;热稳定性的提高使其可应用在汽车、家电、办公等领域。

### 2.1 石墨烯的改性

对石墨烯表面进行有效的化学修饰和改性,可以有效地提高石墨烯在PI基体中的分散性,从而更大幅度地改善复合材料的性能。石墨烯表面附加的官能团可以是小分子,也可以是高分子链,其改性途径主要包括氨化、酯化、异氰酸酯化等<sup>[13]</sup>。这些基团的存在使得石墨烯表面容易官能化,从而与PI基体中所带的官能团很好地契合,形成新的键合,提高石墨烯与PI基体的界面相容性。

Park等<sup>[14]</sup>采用对碘苯胺对GO进行改性得到碘代氧化石墨烯(I-Ph-GO),经过还原反应得还原产物R-I-Ph-GO,再通过原位聚合法制备复合材料,并对其电学、力学性能和水蒸汽透过率进行研究。结果表明,当填料与PI质量比为1:99时,R-I-Ph-GO/PI薄膜的电导率比R-GO/PI薄膜提高了7倍,达到 $5.2 \times 10^{-2}$  S/m;模量从2.5 GPa提高到6.8 GPa,提高了170%;抗拉强度从75 MPa提高到123 MPa,提高了64%,透湿量也有所降低。

Tseng等<sup>[15]</sup>用甲基丙烯酸缩水甘油酯与GO接枝,得到g-GO,再通过溶液插层法(如图3<sup>[15]</sup>所示)分别得到g-GO/PI与GO/PI复合薄膜,并对其热学性能进行研究。结果表明,与GO/PI复合薄膜相比,g-GO/PI复合薄膜呈现出更优的性能。当g-GO质量分数低于10%时,随着g-GO的增加,g-GO/PI复合薄膜的导热系数呈直线上升趋势[由0.13 W/(m·K)增加到0.81 W/(m·K)];当g-GO质量分数低于20%时,g-GO/PI复合薄膜的热膨胀系数低于GO/PI复合薄膜,导热系数高于GO/PI复合薄膜。

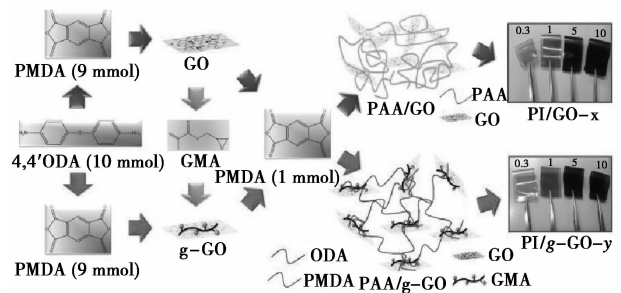


图3 g-GO、PI/GO-x和PI/g-GO-y复合薄膜的制备流程

Kong等<sup>[16]</sup>以PMDA、ODA、GO为原料,DMAC为溶剂,通过原位聚合法合成GO/PAA前驱体,在此过程中采用少量的 $Mg(OH)_2$ 作为交联剂,通过 $Mg^{2+}$ 实现GO和PAA的化学交联反应,最终经过制膜和热酰亚胺化得到化学交联的GO/PI(XLGO/PI)纳米复合薄膜,并对其力学和电学性能进行研究。结果表明,当GO的添加量为质量分数1%时,复合薄膜的力学性能最佳,未采用 $Mg^{2+}$ 化学交联时,抗拉强度和杨氏模量分别提高4%和24%,而采用 $Mg^{2+}$ 化学交联后,抗拉强度和杨氏模量分别提高10%和21%,与GO/PI复合薄膜相比,XLPI纳米复合薄膜的抗拉强度略有降低,杨氏模量提高,断面收缩率降低,介电常数提高(从3增加到20 000),有望应用在介电材料中。

### 2.2 改性石墨烯/聚酰亚胺复合材料的性能研究

Zhang等<sup>[17]</sup>以BTDA、PA和ODA为原料,采用二苯基甲烷二异氰酸酯改性GO,通过溶液插层法得到FGS/PI纳米复合薄膜,并对其热学性能和力学性能进行研究,结果表明,当GO的质量分数为0.75%时,纳米复合材料的拉伸强度和弹性模量均比纯PI提高60%,这是由于二者在高温热处理过程中发生了原位热交联,可交联基团在界面处产生了共价键,从而提高了GNS在PI中的分散性,有利于应力的有效传递。

Huang等<sup>[18]</sup>使用水合肼还原GO,并以十二烷基苯磺酸钠作为表面活性剂,将含氨基的小分子片段(SMS)以共价键的方式接枝在经水合肼还原的GO上;然后使用二苯基甲烷二异氰酸酯对其进行改性得到异氰酸酯改性石墨烯(GN-MDI);再以BPA、ODA为原料,通过原位聚合法得到复合材料,并对其机械性能、热稳定性、导电性和摩擦性能进行研究。结果表明,随着GN-MDI质量分数的增加,复合薄膜的断面收缩率呈现降低趋势,电导率呈现增加趋势;当GN-MDI的质量分数为0.5%时,电导

率增加幅度最大,且耐磨性能提高了 20 倍,摩擦系数下降了 12%。当 GN-MDI 的质量分数达到 2.0% 时,复合薄膜的拉伸强度、模量和硬度比纯 PI 分别提高了 40%、42% 和 53%,玻璃化转变温度升高了约 23℃,225℃ 时薄膜的储能模量提高到 998 MPa。

Park 等<sup>[19]</sup>采用氨基苯对 GO 进行改性,通过原位聚合法得到复合材料,并对其机械性能、电学性能和水蒸汽透过率进行研究。结果表明,当改性 GO 的质量分数为 1% 时,复合薄膜的电导率提高了 11 个数量级,达到  $6.6 \times 10^{-2}$  S/m;当改性 GO 的质量分数为 3% 时:复合薄膜的强度从 75 MPa 增到 138 MPa,提高了 83%,模量提高了 6.1 倍,透湿量降低了 74%。

### 3 石墨烯/聚酰亚胺复合材料的未来发展趋势及应用前景

#### 3.1 多元复合体系

石墨烯纳米片在复合材料中的应用开始扩展到三元复合材料中,以进一步提高二元复合材料的性能。研究表明,添加少量的石墨烯即可提高 PI 基复合材料的性能,可有效降低 PI 基复合材料中添加剂的含量,进一步优化复合材料的综合性能<sup>[20]</sup>。

Yoonessi 等<sup>[21]</sup>以 BPADA 和 BAPP 为原料制备出 PAA,再与覆盖着镍纳米粒子的 GNS 共混,经过高温热处理制备出一种具备优异的磁性和电性能的 Ni/GNS/PI 纳米复合材料,研究结果表明,GNS 和 Ni 纳米粒子良好地分散在 PI 树脂中,并且仅需微量的 GNS 即可显著提高复合材料的磁性和导电性能。

Zheng 等<sup>[22]</sup>先将石墨烯-碳纳米管(Gr-CNTs)超声分散在 NMP 中,在氮气氛围中依次加入 4-氨基苯基醚和 ODP,搅拌 30 min 得到 Gr-CNTs/PAA,再在玻璃片上流延成型后经过阶梯式升温过程得到 Gr-CNTs/PI 复合薄膜,最后将薄膜置于 KOH 溶液中,通过  $\text{AgNO}_3$  实现电化学还原,得到纳米银颗粒,并以此作为晶种,引发银颗粒不断沉积在 Gr-CNTs/PI 复合薄膜的表面。研究结果表明,Ag/Gr-CNTs 可以与 PI 基体有效地结合在一起,形成电子通道,从而使 Ag/Gr-CNTs(2:1)/PI 的电导率提高到  $2.19 \times 10^{-4}$  S,并且可以通过控制 Gr-CNTs 的含量来调节复合薄膜的电导率。

另外,GNS/PI 的多元复合体系也可用于制备电极材料<sup>[23]</sup>、铁磁性半导体材料<sup>[24]</sup>,通过电化学原子层沉积法得到的高分子复合材料具有较高的电化

性能和表面面积,少量的石墨烯又可极大地提高 PI 基复合材料的性能,从而扩大了聚酰亚胺的应用领域。

#### 3.2 其他新颖应用

随着石墨烯基纳米复合材料领域的不断深入研究,GNS/PI 复合材料的应用领域和应用前景也在不断地扩大。

Chang 等<sup>[25]</sup>利用电活性 PI/G 纳米复合材料的氧化还原催化能力与阻气特性的协同效应,制备一种先进的防腐蚀涂料,并采用循环伏安法原位检测涂料电极的腐蚀电流值,结果表明,随着石墨烯含量的增加,电流值呈现降低趋势。

He 等<sup>[26]</sup>将不同尺寸的 GO 与磺化聚酰亚胺(SPI)复合,制备出 GO/SPI 质子交换膜,并研究 GO 的尺寸效应对其结构和性能的影响,结果表明,随着 GO 尺寸的变化,GO/SPI 质子交换膜的质子传导率、甲醇渗透性和机械性能都呈现出规律性的变化趋势,当 GO 的尺寸最小时,复合膜的性能最佳。

另外,GNS/PI 复合材料的其他性能也开始引起研究者们关注,例如纳米复合薄膜的防潮性能<sup>[27]</sup>、光限幅效应<sup>[28]</sup>、光电化学和电致变色特性<sup>[29]</sup>,以及高强度纳米纤维的耐热性能<sup>[30]</sup>。

### 4 结语

GNS/PI 复合材料的制备工艺简单,易于操作。在制备的过程中,不仅可以通过 GNS 或者 PI 的改性,实现二者之间良好的相容,而且可以通过采用不同的改性方法,得到具有特殊功能的复合材料。同时,调节 GNS 与 PI 的含量,可以得到性能可控的 GNS/PI 复合材料。与 PI 相比,GNS/PI 复合材料的性能得到显著改善,这是其他复合材料所难以比拟的,因而极大地扩展了聚酰亚胺的应用领域。尤其是在航空航天领域,多功能高强度 GNS/PI 先进复合材料不仅可以适应太空中极端温度、辐射等恶劣环境,而且可以满足航空航天领域对于轻质结构的要求。作为新型复合材料,GNS/PI 复合材料的研究还不够成熟,使用经验和数据尚不充分,但是,经过广大研究者的专注努力,相信 GNS/PI 复合材料将会广泛应用在更多的领域。

#### 参考文献

- [1] 赵伟栋,潘玲英,蒋文革,等.  $C_r/PI$  蜂窝夹层结构性能[J]. 航空材料工艺,2011,41(4):63-71.
- [2] 徐雪英. 石墨/聚酰亚胺的发展前景及其在空间技术上的应用

- [J]. 国外导弹技术,1983,(1):63-78.
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene [J]. *Nature*, 2005, 438: 197-200.
- [4] Tian G F, Song J D, Liu J N, *et al.* Enhanced dielectric permittivity and thermal stability of graphene-polyimide nanohybrid Films [J]. *Soft Materials*, 2014, 12(3): 290-296.
- [5] Heo C, Chang J H. Polyimide nanocomposites based on functionalized graphene sheets; Morphologies, thermal properties, and electrical and thermal conductivities [J]. *Solid State Sciences*, 2013, 24: 6-14.
- [6] Tsai M H, Chang C J, Lu H H, *et al.* Properties of magnetron-sputtered moisture barrier layer on transparent polyimide/graphene nanocomposite film [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 544: 324-330.
- [7] Song W L, Veca L M, Kong C Y, *et al.* Polymeric nanocomposites with graphene sheets-Materials and device for superior thermal transport properties [J]. *Polymer*, 2012, 53(18): 3910-3916.
- [8] Longun J, Iroh J O. Nano-graphene/polyimide composites with extremely high rubbery plateau modulus [J]. *Carbon*, 2012, 50(5): 1823-1832.
- [9] Chen D, Zhu H, Liu T X. In situ thermal preparation of polyimide nanocomposite films containing functionalized graphene sheets [J]. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2010, 2(12): 3702-3708.
- [10] 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): 143-147.
- [11] 陈桥,吴祯祺,吴刚. 电性能可控的聚酰亚胺/石墨烯杂化材料 [C]. 南昌:2010年全国高分子材料科学与工程研讨会, 2010: 268-269.
- [12] Shi H G, Li Y, Guo T Y. In situ preparation of transparent polyimide nanocomposite with a small load of graphene oxide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(5): 3163-3169.
- [13] Kuilla T, Bhadra S, Yao D, *et al.* Recent advances in graphene based polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(11): 1350-1375.
- [14] Park O K, Kim S G, You N H, *et al.* Synthesis and properties of iodo functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites [J]. *Composites; Part B*, 2014, 56: 365-371.
- [15] Tseng I H, Chang J C, Huang S L, *et al.* Enhanced thermal conductivity and dimensional stability of flexible polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide [J]. *Polymer International*, 2013, 62(5): 827-835.
- [16] Kong J Y, Choi M C, Kim G Y, *et al.* Preparation and properties of polyimide/graphene oxide nanocomposite films with Mg ion crosslinker [J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(8): 1394-1405.
- [17] Zhang L B, Wang J Q, Wang H G, *et al.* Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites [J]. *Composites*, 2012, 43(9): 1537-1545.
- [18] Huang T, Xin Y S, Li T S, *et al.* Modified graphene/polyimide nanocomposites: Reinforcing and tribological effects [J]. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2013, 5: 4878-4891.
- [19] Park O K, Hwang J Y, Goh M, *et al.* Mechanically strong and multi-functional polyimide nanocomposites using aminophenyl functionalized graphene nanosheets [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9): 3505-3511.
- [20] Tsai M H, Tseng I H, Chiang J C, *et al.* Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability [J]. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2014, 6(11): 8639-8645.
- [21] Yoonessi M, Scheiman D A, Dittler M, *et al.* High-temperature multifunctional magnetoactive nickel graphene polyimide nanocomposites [J]. *Polymer*, 2013, 54(11): 2776-2784.
- [22] Zheng Z X, Wang Z H, Feng Q L, *et al.* Preparation of surface-silvered graphene-CNTs/polyimide hybrid films: Processing, morphology and properties [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 138(1): 350-357.
- [23] Yu S J, Jiang Y M, Wang C M. A polymer composite consists of electrochemical reduced graphene oxide/polyimide/chemical reduced graphene oxide for effective preparation of SnSe by electrochemical atomic layer deposition method with enhanced electrochemical performance and surface area [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 430-438.
- [24] Jia L P, Yu S J, Jiang Y M, *et al.* Electrochemical deposition of diluted magnetic semiconductor ZnMnSe<sub>2</sub> on reduced graphene oxide/polyimide substrate and its properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 609: 233-238.
- [25] Chang K C, Hsu C H, Lu H I, *et al.* Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide/graphene nanocomposites with synergistic effects of redox catalytic capability and gas barrier properties [J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(4): 243-255.
- [26] He Y, Tong C Y, Geng L, *et al.* Enhanced performance of the sulfonated polyimide proton exchange membranes by graphene oxide: Size effect of graphene oxide [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 458: 36-46.
- [27] Tsai M H, Tseng I H, Liao Y F, *et al.* Transparent polyimide nanocomposites with improved moisture barrier using graphene [J]. *Polymer International*, 2013, 62(9): 1302-1309.
- [28] Gan Y, Feng M, Zhan H B. Enhanced optical limiting effects of graphene materials in polyimide [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(17): 171105-5.
- [29] Ma L N, Niu H J, Cai J W, *et al.* Photoelectrochemical and electrochromic properties of polyimide/graphene oxide composites [J]. *Carbon*, 2014, 67: 488-499.
- [30] 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. ■