

石墨烯-聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能表征*

张立彬¹ 王金清¹ 杨生荣^{1**} 孔祥正^{2**}

(¹中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000) (²济南大学化学化工学院 济南 250022)

摘 要 首先制备可均匀分散于 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)中的氧化石墨烯片(GO),将 GO 的 DMF 分散液与聚酰胺酸(PAA)的 DMF 溶液进行液相共混,然后流延成膜制得 GO-PAA 复合薄膜,最后将 PAA 进行热酰亚胺化处理,在此过程中 GO 被原位还原为石墨烯(GS),从而获得石墨烯-聚酰亚胺(GS-PI)复合薄膜.将具有不同石墨烯含量的复合薄膜样品分别进行热重分析及力学和电学性能测试.结果表明,随着 GS 含量的增加 GS-PI 复合薄膜的表面电阻率逐渐降低.使用 1.0 wt% 的 GO 制备的 GS-PI 复合薄膜的表面电阻率降至 $10^6 \Omega$,此后趋于稳定.在 GO 不高于 0.6 wt% 的用量下制备的复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率可发生同步增加;至 GO 用量为 0.6 wt% 二者的增强都达到最高值.此后继续增加 GS 含量,拉伸模量持续提高,断裂伸长率出现下降.在实验涉及的范围内,复合薄膜保持良好的延展性和热稳定性.

关键词 石墨烯-聚酰亚胺复合薄膜,原位还原,抗静电薄膜,表面电阻率,力学性能

石墨烯(GS)作为一种具有较大比表面积和优异电子传导性能且具高导热和高强度的二维纳米碳材料^[1~4],已被广泛用于复合材料性能的改进研究,其中一个很重要的内容就是 GS 对聚合物薄膜材料增强以提高其力学性能、热稳定性和抗静电性^[5~9].作为一种重要的聚合物材料,聚酰亚胺(PI)由于其优异的机械性能、热稳定性、耐辐射和耐化学腐蚀等性能被广泛应用于微电子、航空航天、气体分离和燃料电池等高新技术领域^[10~13].为满足特殊工况下的性能要求经常需要对 PI 材料进行复合以制备性能更加优异的 PI 复合材料,而能否达到目的的关键点在于如何均匀分散添加材料并提高 PI 基体材料与填料间的相互作用^[14].Steurer 等利用机械和熔融共混的方法制备了石墨烯-聚合物复合材料,提高了复合材料的导电性能和力学性能,但其中 GS 用量很大^[15].文献报道称 GS 可以通过热还原氧化石墨烯(GO)获得^[16~18],由于 GO 含有极性功能基团而易分散于极性溶剂(如水和 DMF)中形成稳定的分散液,易与极性聚合物溶液进行溶液混合均匀,同时这些极性基团还能与基体材料中的基团进行化学键结合以增强填料与基体材料间的相互作用^[19,20].Kim 等通过稳定的 GO 分散液与水

溶性聚氨酯(WPU)进行溶液共混,制得均匀分散的 GO-WPU 复合材料,结果表明 GO 在 WPU 中分散均匀且 GO 片层与 WPU 高分子链发生化学键合,复合材料的力学性能得到了显著提高^[16].我们已报道制备二异氰酸酯修饰石墨烯(FGS)-PI 复合薄膜的研究^[18],结果表明 FGS 的加入有助于提高 PI 薄膜的力学性能和热稳定性,但其制备过程要比直接使用 GO 复杂很多.PI 的制备通常需要从前驱体聚酰胺酸(PAA)在 300 °C 以上经热处理进行酰亚胺化获得,此热处理过程同时可将 GO 原位还原成 GS.基于此原理,本论文先制备均匀分散的 GO-PAA 复合薄膜,再进行热酰亚胺化处理以获得均匀分散的 GS-PI 复合薄膜.实验考察了 GO 在 DMF 中的分散性和结构形态,并研究了填料在基体材料中的分散状态,讨论了最初 GO 用量对制备的 GS-PI 薄膜导电性能及力学性能和热稳定性性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

微粉石墨,青岛恒胜石墨有限公司.均苯四甲酸二酐(PMDA, 99.0%),4,4'-二胺基二苯醚(ODA, 98.5%),百灵威科技有限公司.浓盐酸、

* 2014-03-06 收稿,2014-03-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 51075384)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:sryang@lzb.ac.cn;xzkong@ujn.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14069

浓硫酸、高锰酸钾、硝酸钠、双氧水、氯化钡、*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF),天津市富宇精细化工有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 GO 分散液的制备

按照 Hummer 法制备 GO^[21]。将 2.0 g 的微粉石墨和 2.0 g 的硝酸钠加入到 50 mL 的 0 ℃ 浓硫酸中,然后放于冰水浴中,保持温度低于 5 ℃ 并在高速搅拌下缓慢加入 6.0 g 高锰酸钾并混合均匀。随后将混合物快速升温至 35 ℃ 并在此温度下反应 1 h,然后加入 100 mL 去离子水稀释,将混合液温度升至 90 ℃ 并保持 15 min。然后将其倒入 300 mL 去离子水中并加入 20 mL 双氧水,溶液变为亮黄色。最后使用盐酸水溶液(HCl/水体积比为 1/10)对混合物进行反复洗涤,抽滤去除杂质,冷冻干燥后获得氧化石墨粉末。将此氧化石墨粉末超声分散于 DMF 中配成 $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 GO 分散液。

1.3 PI 和 GS-PI 复合薄膜的制备

通过传统的溶液流延成膜及热酰亚胺化两步法制备 PI 及 GS-PI 复合薄膜。首先在 DMF 溶液中按等摩尔比的 PMDA 和 ODA 进行聚合反应制得质量分数为 20% 的 PAA 溶液,再将 GO 分散液与 PAA 溶液进行混合并配成不同质量分数的 GO-PAA 均匀混合溶液,在室温下将混合溶液分别置于玻璃板上自然蒸发溶剂成膜获得 PAA 和 GO-PAA 薄膜。最后将薄膜依次在 120 ℃, 200 ℃ 和 300 ℃ 下热处理 3 h 获得 PI 和 GS-PI 复合薄膜。

1.4 仪器与表征

将 GO 粉末超声分散于 DMF 中然后沉积在硅片表面上,通过原子力显微镜(AFM, Veeco, USA)观察 GO 的表面形貌和片层厚度。将 GO 粉末在 DMF 中的分散液滴于微栅碳网上,晾干后用

透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2010, Japan)观察 GO 的表面形貌。用扫描电子显微镜(FE-SEM, JEOL JSM-6701F, Japan)观察 GS 在复合薄膜中的分散状态及形貌。对薄膜样品的力学性能测试使用 AGS-X 5KN 拉伸试验机(Shimadzu, Japan)进行,实验前将复合材料制成厚度为 0.1 mm 至 0.2 mm 的薄膜,并精确测量其厚度以计算薄膜的拉伸模量和拉伸强度。实验在 23 ℃ 和 25% 相对湿度下进行,拉伸速率为 5 mm/min。使用热重分析仪(TGA, STA 449C, Germany)在空气气氛中以 10 K/min 升温速率在 50 ℃ 至 800 ℃ 温度区间内对材料的热稳定性能进行表征。通过超绝缘计(SM-8220, 上海)测试薄膜样品的表面电阻率。

2 结果和讨论

2.1 GO 的可分散性与结构表征

通过 Hummer 法^[21]制得氧化石墨并分散于 DMF 中形成稳定的 GO 分散液(见图 1(a)),再将 GO 分散液分别滴于硅片和碳网并晾干,然后通过 AFM 和 TEM 进行结构表征。结果如图 1(b)和图 1(c)所示。图 1(a)显示 GO 均匀分散于 DMF 中形成稳定分散液。GO 片层上自带一定量的羧基、羟基和胺基极性功能基团,使其在极性有机溶剂 DMF 中能够被剥离成单片层状结构并保持长时间稳定^[22]。图 1(b)中 AFM 观察结果表明 GO 在 DMF 中可被剥离成约 1 nm 厚的片层氧化石墨烯。此片层结构在图 1(c)的 TEM 图中同样明显可见,与文献报道获得的 GO 片层结构及厚度一致^[23]。稳定的 GO/DMF 分散液易于与 PAA/DMF 溶液进行液相共混并形成均匀分散的 GO-PAA 混合溶液。

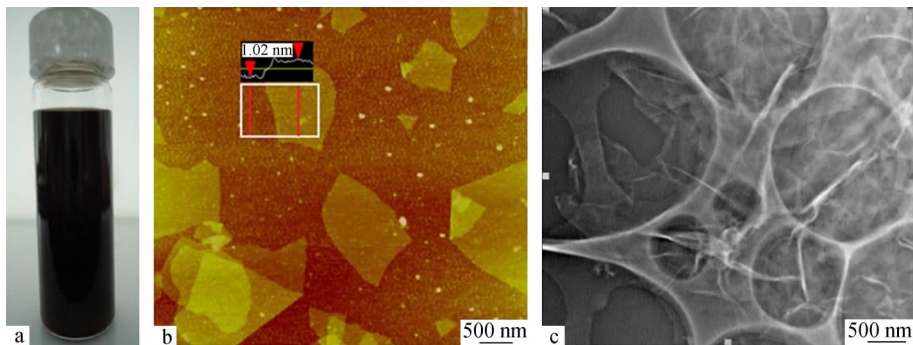


Fig. 1 Photograph of the GO/DMF dispersion (a), AFM (b) and TEM images (c) of GO nanosheets

2.2 PI 和 GS-PI 复合薄膜的形貌性能表征

图 2 给出 PAA 溶液以及加入不同量的 GO 溶液形成的 GO-PAA 混合溶液(图 2, 上)与溶液流延成膜后得到相应的 PAA 薄膜和 GO-PAA 复合薄膜(图 2, 中)及其经热酰亚胺化处理后制得的对应的 PI 和 GS-PI 复合薄膜(图 2, 下)的照片. 图 2 溶液照片显示 GO 均匀分散在 DMF 中, 不发生聚集, GO-PAA 混合溶液稳定存在. 从图 2(中)和图 2(下)中看出 GO-PAA 复合薄膜和 GS-PI 复合薄膜色泽均匀, 无明显聚集物出现. 可见无论是 GO 还是 GS 都均匀分散在复合薄膜中.

图 3 给出了 PI 薄膜和不同添加量的 GS-PI 薄膜的拉伸断面 SEM 图, 图中看出纯 PI 薄膜的断面平整. GS 添加量较低时复合物断面变得粗糙, 有少量孔洞或者间隙存在. 从图 3 图片中左上角给出的高倍 SEM 图片可以清楚看出, 尽管整体图片有间隙存在, 但细微结构观察不到明显孔洞, 复合膜中 GS 与 PI 基材基本上呈连续状态. 但在较高 GS 用量时(2.0 wt%), GS-PI 复合薄膜的拉伸断面变得越加粗糙, 从高倍 SEM 图片可以清楚看出, 此时 GS 与 PI 基材之间明显存在片

状结构和许多间隙.

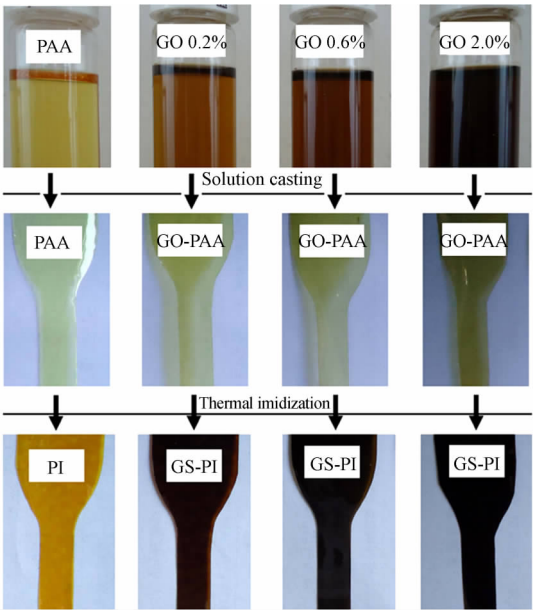


Fig. 2 Photographs of neat PAA solution and GO-PAA mixed solutions with varied GO/PAA mass ratio (upper), PAA and GO-PAA films (middle), PI and GS-PI composite films (bottom) by thermal imidization of the precursor PAA and GO-PAA films

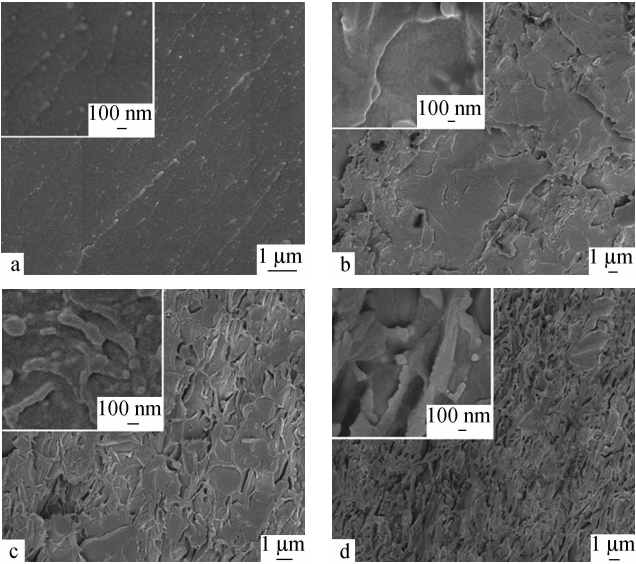


Fig. 3 SEM micrographs of the fractured surfaces upon tensile testing of PI and GS-PI films with different GS loadings expressed as the mass ratio of GO/PAA prior to thermal imidization: (a) PI, (b) 0.2% GS-PI, (c) 0.6% GS-PI and (d) 2.0% GS-PI

2.3 PI 和 GS-PI 复合薄膜的电性能和热稳定性

通过超绝缘计测试不同 GS 含量的 GS-PI 复合薄膜样品(100 mm × 10 mm × 0.1 mm)的电阻, 进而计算出对应的表面电阻率, 图 4 给出的结果表明, 随着样品中 GS 质量分数的增加, GS-PI 复合薄膜的表面电阻率逐渐降低到一定程度并趋于

稳定. 当 GO 添加量超过 1.0 wt% 后, 所得 GS-PI 复合薄膜的表面电阻率降至 $10^6 \Omega$, 达到了作为抗静电薄膜使用的标准要求. GS 是一种新型的二维碳材料, 具有比表面积大和导电性能好等特点. 图 4 结果表明, 将在 PI 薄膜中添加少量 GS 即可有效增加薄膜的导电性能.

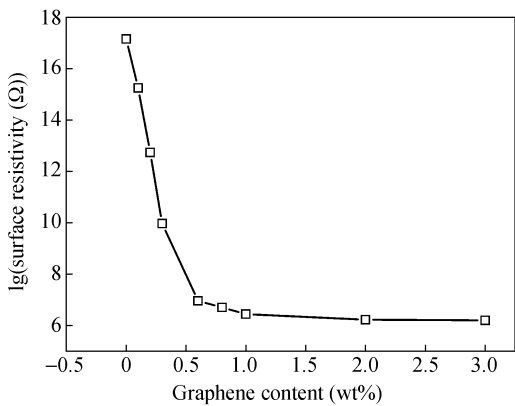


Fig. 4 Surface resistivity of PI and GS-PI films
Graphene content, 0.1 % to 3.0 % , expressed as the mass ratio of GO/PAA prior to thermal imidization

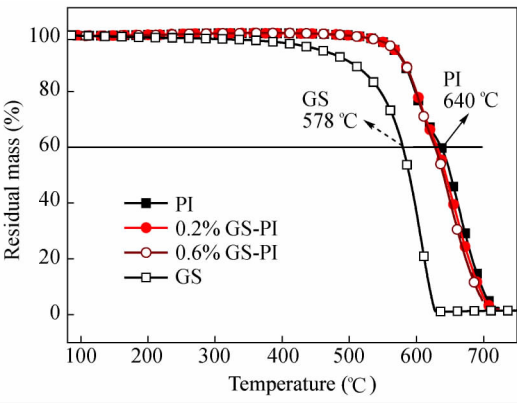


Fig. 5 TGA curves of PI and GS-PI nanocomposites
Graphene content, 0.2 % and 0.6 % , expressed as the mass ratio of GO/PAA prior to thermal imidization

使用热重分析仪测试不同样品的热稳定性能,结果如图 5 所示. 本文制备的 PI 的热稳定性高于 GS. GS 在 400 °C 之前即有缓慢热降解,440 °C 热降解速率变快,578 °C 时试样残重为 60% (40% 已降解,图 5 虚线箭头所示);相比之下,PI 在 500 °C 之前基本不发生热降解,540 °C 失重率仍低于 2.0%,试样残重为 60% (失重 40%,图 5 实线箭头所示)的温度在 640 °C,远高于 GS 对应的 578 °C. 对于 GO 含量为 0.2 % 和 0.6 % 制备的 GS-PI 复合薄膜的热降解曲线,除了在温度在 640 °C 之上其热降解速率略快于 PI,其热稳定性与 PI 基本一致,即复合薄膜的热分解温度并未因 GS 的加入而明显降低. 这表明,在 PI 基体中加入少量本身也具有较好的热稳定性的 GS 所形成的 GS-PI 复合薄膜仍具有良好的热稳定性.

2.4 GS-PI 复合薄膜的力学性能

对不同 GO 添加量制备的 GS-PI 复合薄膜样品进行力学拉伸试验,结果如图 6 和表 1 所示. 结果显示,随着 GS 含量的增加,GS-PI 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率呈现先增加后减小的趋势. 在 GO 添加量为 0.6 wt% 时达到最高值. 相对于 PI 基材,此时 GS-PI 复合薄膜的拉伸强度增加 21.07%,断裂伸长率增加 71.60%,对应的拉伸模量增加了 25.45%. 此后拉伸强度和断裂伸长率略有降低,但拉伸模量继续增加,至 GS 含量对应于 3.0 wt% GO 时,拉伸模量增加至 1.75 GPa,与不含 GS 的 PI 薄膜拉伸模量 (1.10 GPa) 相比增加了 59.10%. 由于 GS 纳米片材的超强力学性能^[24,25],即便使用少量 (≤ 1.0 wt%) GS 对聚合物材料进行复合,材料的拉伸强度和模量都有明

显增强. 许多研究对此给予证实^[8,9,15,16,25~29],图 6 和表 1 结果也与此一致.

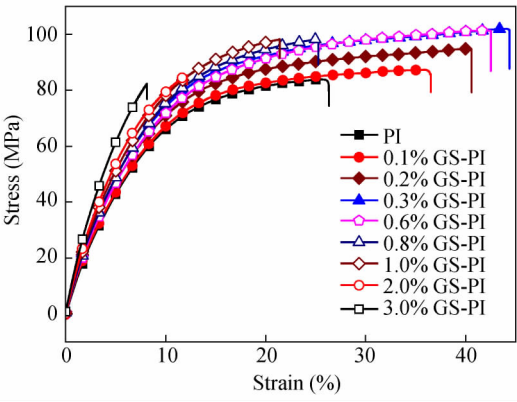


Fig. 6 Typical stress-strain curves of neat PI and GS-PI films
Graphene content: 0.1 % to 3.0 % , expressed as the mass ratio of GO/PAA prior to thermal imidization

值得指出的是,复合材料增强中经常观察到的现象是,经增强后拉伸强度和模量增加但断裂伸长率会同时下降. 这在使用 GO 或者 GS 对多种聚合物基材增强形成的纳米复合材料中得到证实^[8,9,15,16,25~29]. 与此形成明显对比,表 1 实验结果显示,在 GS 添加量不高于 0.6% 的试样中,随着 GS 含量的增加,不仅 GS-PI 复合薄膜的拉伸强度和模量在增加,断裂伸长率也在同步增长. 事实上,使用 GO 或 GS 对聚合物基材增强后复合材料的拉伸强度和模量与断裂伸长率同步增加的研究近期也有报道^[30~32]. Wang 等^[30] 将聚乙烯醇(PVA)和 GO 水溶液混合制备了 PVA-GO 复合薄膜,当 GO 含量不高于 1.5 wt% 时复合薄膜的拉伸强度和模量增加,断裂伸长率也同时上升;

Table 1 Mechanical properties of PI and GS-PI nanocomposites as a function of GS content

Film ^a	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Pure PI	84.0 ± 4.0	1.10 ± 0.06	25.7 ± 5.5
0.1% GS-PI	87.1 ± 4.1	1.17 ± 0.07	36.0 ± 5.6
0.2% GS-PI	94.8 ± 5.9	1.28 ± 0.07	40.2 ± 8.6
0.3% GS-PI	101.4 ± 6.3	1.36 ± 0.09	42.2 ± 4.2
0.6% GS-PI	101.7 ± 5.1	1.38 ± 0.08	44.1 ± 9.6
0.8% GS-PI	98.1 ± 4.9	1.30 ± 0.06	25.1 ± 5.6
1.0% GS-PI	98.1 ± 5.3	1.41 ± 0.06	21.3 ± 4.2
2.0% GS-PI	85.3 ± 4.1	1.50 ± 0.08	12.1 ± 3.6
3.0% GS-PI	82.1 ± 7.9	1.75 ± 0.04	7.9 ± 2.6

^a. GS content (%) referring to GO/PAA mass ratio in the mixture of their DMF solutions prior to thermal imidization.

采用同样方法使用 GS 制备的 PVA-GS 复合薄膜,当 GS 含量为 0.5 wt% 时复合薄膜的拉伸强度增加了 212%,断裂伸长率同步增加 34%。Ji 等^[31]在 GO 存在下通过琥珀酸和乙二醇的原位熔融缩聚制备了聚酯(PES),聚合过程中同时将 GO 热降解为 GS,由此获得 PES-GS 纳米复合物。对材料的表征表明 GS 均匀分布在 PES 基体中,该复合材料的热性能和力学性能都有明显改进。使用 0.5 wt% 的 GS 时材料的起始降解温度升高了 12 ℃,拉伸强度增加了 45%,断裂伸长率同时也增加了 60%。Chiang 等^[32]在使用 GS 对聚乳酸-聚乙二醇(PLA-PEG)共混物熔融填充增强中发现同样的现象,相比未添加 GS 的 PLA-PEG 共混物,使用 0.3 wt% 的 GS 可使纳米复合材料的拉伸强度增加 32.7%,拉伸模量增加 69.5%,与此同时断裂伸长率增加了 21.9%。这些结果都是在很低 GO 或者 GS 添加量(≤0.5 wt%)条件下获得的,继续提高 GS 含量,拉伸强度和模量一般会继续增强,但断裂伸长率会下降。在这些研究中,对此类实验结果的解释除了归因于 GS 的内在超强特性之外,都毫无例外地指出,拉伸强度和断裂伸长率同步上升的尤其重要的原因是 GS 与对应的基体聚合物之间的良好界面相容性和作用力,由此带来的 GS 在基材中的高度均一分布以及可由此达到的 GS 和基材之间的极高接触界面^[25,26,30]。在实现 GS 在基材中高度均一分布的条件下,即便 GS 用量很低也可以在二者之间产生极高的界面,由此可对数倍于基材聚合物回旋半径的界面所在区域内的行为产生作用,增强该区域内聚合物链之间的相互作用^[25,33,34]。

我们注意到,在上述拉伸强度和模量得到增强断裂伸长率同时增加的相关研究中,所使用基体材料都具有一定的极性,与 GO 及 GS 有较好的

相容性。如果在此类体系中 GS 添加量过高,或者对 GS 进行功能化处理,在 GS 和基材之间建立化学键连,拉伸强度和模量会得到更明显增强,但断裂伸长率也会下降。在我们此前的研究中,GO 溶液先经过 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯预处理,利用 GO 含有的羟基等官能团在其表面键连上异氰酸酯基团,此后再与 3,3',4,4'-二苯酐四酸二酐与 ODA 形成的 PAA 混合以及热酰亚胺化处理,在 GS 和 PI 之间形成有效化学键合,所制备 GS-PI 复合薄膜的拉伸强度和模量的增强比本研究制备的复合薄膜明显要高,但断裂伸长率并未增加^[18]。由此认为,使用 GS 对聚合物基材进行增强时,如果基材具有一定极性使其与 GS 具有良好的相容性,二者之间形成高度的接触界面,可望得到拉伸强度和断裂伸长率同步增加的复合材料。在此情况下,如果将基材进行功能化使其与 GS 产生化学键,复合材料的拉伸强度会得到增强,但断裂伸长率会随之降低。

图 3 显示在较高 GS 用量时(2.0 wt%),GS-PI 复合薄膜的拉伸断面变得越加粗糙,GS 与 PI 基材之间明显存在片状结构和间隙,但表 1 数据表明,此时拉伸模量仍在增加,但拉伸强度和断裂伸长率都比低 GS 含量时(GS ≤1.0 wt%)明显下降。

3 结论

在 DMF 溶剂中 GO 可被剥离成单片层结构而分散在其中形成均质稳定的溶液,按照设计量与 PAA 的 DMF 溶液可以充分混合形成均一的 GO-PAA 混合溶液并经流延成膜制得均质 GO-PAA 复合薄膜。将 PAA 及 GO 含量不同的复合膜进行酰亚胺化热处理,同时 GO 原位还原为 GS 从而获得 GS-PI 复合薄膜。随着 GS 添加量增加,

GS-PI 复合薄膜的表面电阻率逐渐降低,使用 1.0 wt% 的 GO 制备的薄膜的表面电阻率降低到最低值约 $10^6 \Omega$, 此后趋于稳定. 表明 GS 的存在可使该复合薄膜由绝缘体转变为可传导电荷的抗静电材料. 对不同 GS 含量的复合薄膜样品分别进行热重分析、力学性能和电学性能测试表明,随着 GS 含量的增加,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均出现先增强后降低的现象. 在 GO 添

加量为 0.6 wt% 时,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率分别增加 21.1% 和 41.7%, 达到最高值. 此时对应的拉伸模量增加 25.5%, 但此后拉伸模量随着 GS 含量提高继续增加. 相对于不含 GS 的 PI 薄膜,使用 3.0% GO 时薄膜的拉伸模量增加了 37.14%. 当 GS 含量较少时,复合薄膜能保持良好的延展性和优异的热稳定性. 对薄膜断裂面的电镜观察表明 GS 在 PI 基体材料中均匀分布.

REFERENCES

- 1 Novoselov K S, Morozov S V, Mohinddin T M G, Ponomarenko L A, Elias D C, Yang R. *Phys Status Solid B*, 2007, 244: 4106 ~ 4111
- 2 Gómez-Navarro C, Burghard M, Kern K. *Nano Lett*, 2008, 8: 2045 ~ 2049
- 3 Kang H, Kulkarni A, Stankovich S, Ruoff R S, Baik S. *Carbon*, 2009, 47: 1520 ~ 1525
- 4 Kaiser A B, Gómez-Navarro C, Sundaram R S, Burghard M, Kern K. *Nano Lett*, 2009, 9: 1787 ~ 1792
- 5 Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk J W, Potts J R. *Adv Mater*, 2010, (22): 3906 ~ 3924
- 6 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A. *Nature*, 2006, 442: 282 ~ 286
- 7 Yu Cuiping(余翠平), Shi Hengchong(石恒冲), Shi Dean(施德安), Yin Jinghua(殷敬华). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (6): 653 ~ 659
- 8 Li Ji(李吉), Ma Wenshi(马文石). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2013, (3): 327 ~ 334
- 9 Wang G, Wei Z, Sang L, Che G, Zhang W, Dong X, Qi M. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31: 1148 ~ 1160
- 10 McDanels D, Serafini T, DiCarlo J. *J Mater Ener Syst*, 1986, 8: 80 ~ 91
- 11 Weng C J, Jhuo Y S, Huang K Y, Feng C F, Yeh J M, Wei Y. *Macromolecules*, 2011, 44: 6067 ~ 6076
- 12 Asano N, Aoki M, Suzuki S, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1762 ~ 1769
- 13 Sazanov Y N. *Russ J Appl Chem*, 2001, 74: 1253 ~ 1269
- 14 Kim B, Bae S, Park Y H, Kim J H. *Macromol Res*, 2007, 15: 357 ~ 362
- 15 Steurer P, Wissert R, Thomann R, Mülhaupt R. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 316 ~ 327
- 16 Yoon S, Park J, Kim E, Kim B. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289: 1809 ~ 1914
- 17 Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, Ruoff R S. *Polymer*, 2011, 52: 5 ~ 25
- 18 Zhang L B, Wang J Q, Wang H G, Xu Y, Wang Z F, Yang S R. *Composites Part A*, 2012, 43(9): 1537 ~ 1545
- 19 Zaman I, Phan T T, Kuan H C, Meng Q, Bao La L T, Luong L. *Polymer*, 2011, 52: 1603 ~ 1611
- 20 Scully K, Bissessur R. *Thermochimica Acta*, 2009, 490: 32 ~ 36
- 21 Hummer W, Offeman R. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 1339
- 22 Keeley G P, O'Neill A, McEvoy N, Peltekis N, Coleman J N, Duesberg G S. *J Mater Chem*, 2010, 20: 7864 ~ 7869
- 23 Si Y, Samulski E T. *Nano Lett*, 2008, 8: 1679 ~ 1682
- 24 Khan U, May P, O'Neill A, Coleman J N. *Carbon*, 2010, 48: 4035 ~ 4041
- 25 Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, Dikin D A, Herrera-Alonso M, Piner R D, Adamson D H, Schniepp H C, Chen X, Ruoff R S, Nguyen S T, Aksay I A, Prud'Homme R K, Brinson L C. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3: 327 ~ 331
- 26 Liang J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y, Guo T, Chen Y. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1 ~ 6
- 27 Zhao X, Zhang Q, Chen D. *Macromolecules*, 2010, 43: 2357 ~ 2363
- 28 Jiang L, Shen X P, Wu J L, Shen K. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 275 ~ 279
- 29 Zaman I, Kuan H, Meng Q, Michelmore A, Kawashima N, Pitt T, Luong L, Ma J. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2735 ~ 2743
- 30 Wang J, Wang X, Xu C, Zhang M, Shang X. *Polym Int*, 2011, 60: 816 ~ 822
- 31 Zhao J, Wang X, Zhou W, Zhi E, Zhang W, Ji J. *J Appl Polym Sci*, 2013, 121: 3212 ~ 3220
- 32 Chieng B W, Ibrahim N A, Yunus W M, Hussein M Z. *Polymers*, 2014, 6: 93 ~ 104
- 33 Harmandaris V A, Daoulas K C, Mavrantzas V G. *Macromolecules*, 2005, 38: 5796 ~ 5809
- 34 Desai T, Keblinski P, Kumar S K. *J Chem Phys*, 2005, 122: 134910

Preparation and Characterization of Graphene Sheet-Polyimide Nanocomposite Films

Li-bin Zhang¹, Jin-qing Wang¹, Sheng-rong Yang^{1*}, Xiang-zheng Kong^{2*}

(¹ Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022)

Abstract Graphene oxide (GO) sheets were first synthesized through oxidation of natural graphite by a modified Hummers method, and then their homogeneous and stable dispersion in *N,N'*-dimethylformamide (DMF) was obtained. Stable and homogeneous solution mixtures of GO and PAA (polyamic acid) in DMF at different mass ratios of GO/PAA were readily prepared. Uniform composite films of GO-PAA were subsequently prepared by solution casting. PAA was turned to polyimides (PI) and GO reduced *in situ* to graphene (GS) at the same time by a subsequent thermal imidization of GO-PAA films, leading to composite films of GS-PI. Electrical resistivity, thermal stability and mechanical property of GS-PI films were studied. The results indicate that the surface resistivity of GS-PI films was significantly decreased with the increase in GS content, lowered to about $10^6 \Omega$, the standard of the anti-static electricity film, in the film prepared with 1.0 wt% of GO in GO-PAA. The tensile strength and the elongation at break of GS-PI composite films were both increased with increase in GS content, reached their maxima in the film prepared with 0.6 wt% of GO in GO-PAA, followed by regular decreases with further increase in GS. Different from the tensile strength and the elongation at break, the tensile modulus of GS-PI was in constant increase with GS content in the film. An increase of 37% was detected in GS-PI film prepared with 3.0 wt% of GO. Moreover, the ductility and the thermal stability of GS-PI were well kept in all the composite films regardless of its GS content.

Keywords Graphene sheet-polyimide films, *In situ* reduction, Anti-static film, Surface resistivity, Mechanical properties

* Corresponding authors; Xiang-zheng Kong, E-mail: srgang@zb.ac.cn

Sheng-rong Yang, E-mail: xzkong@ujn.edu.cn