

功能化氧化石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能

邢瑞光, 庄晓旭, 王博, 李亚男, 张邦文

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014000)

摘要: 以五氟苯胺作为改性剂对氧化石墨烯进行功能化, 制得氟原子功能化石墨烯。将氟原子功能化石墨烯、4,4-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐溶解在N,N-二甲基乙酰胺中, 用原位聚合合成一系列氟原子功能化氧化石墨烯/聚酰亚胺的复合材料, 并对复合材料的介电性能和力学性能进行研究。结果表明, 氟原子功能化石墨烯添加量为2 wt%时, 低频率下复合材料的介电常数由3.61降低到2.80, 当加入量为2 wt%时, 拉伸强度由11.75 MPa增加到14.2 MPa。

关键词: 石墨烯; 聚酰亚胺; 复合材料; 介电性能; 力学性能

中图分类号: TB333.2

文献标识码: A

收稿日期: 2018-09-19; 修回日期: 2019-05-24

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2018LH05020, 2018LH02003)。

通讯作者: 李亚男, 讲师, 硕士. E-mail: ynli2014@126.com

Preparation and dielectric and mechanical properties of fluorine-functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites

XING Rui-guang, ZHUANG Xiao-xu, WANG Bo, LI Ya-nan, ZHANG Bang-wen

(College of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014000, China)

Abstract: Fluorine-functionalized graphene oxide was obtained by reacting pentafluoroaniline with graphene oxide. Fluorine-functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites were prepared by an in-situ polymerization method using 4,4-diaminodiphenyl ether and pyromellitic dianhydride as the monomers and N,N-dimethylacetamide as the dispersing solvent. The dielectric constant and mechanical properties of the nanocomposites were investigated. Results indicate that when the fluorine-functionalized graphene oxide content is increased from 0 to 2 wt%, the dielectric constant of the nanocomposite decreases from 3.61 to 2.8 and the tensile strength increases from 11.75 to 14.2 MPa.

Key words: Graphene oxide; Polyimide; Composite; Dielectric properties; Mechanical properties

Foundation item: Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2018LH05020, 2018LH02003).

Corresponding author: LI Ya-nan, Lecturer, Master. E-mail: ynli2014@126.com

1 前言

石墨烯是一种碳原子以 sp^2 杂化链接的单原子层石墨, 这种独特的二维结构使石墨烯具有优异的力、热、电和光学性能, 如杨氏模量近 1 TPa, 断裂强度达 130 GPa, 断裂伸长率约 25% 和热导率达 5 000 W/m·K 等^[1-3]。并且使得石墨烯/聚合物复合材料可以在薄膜电容器、超大规模集成电路以及电极材料等诸多领域中都有着广泛的应用前景^[4,5]。但是在石墨烯/聚合物复合材料制备过程中存在两个问题, 一是石墨烯片层间存在 $\pi-\pi$ 相互作用, 使片层间有很强的聚集趋势; 二是石墨烯表面缺乏活性基团, 使石墨烯与聚合物之间存在较弱的界面相互作用, 难以实现石墨烯对聚合物性能的有

效提高, 限制了其实际合成及应用^[6,7]。其中对石墨烯表面进行改性是一种提高石墨烯在聚合物中分散性和界面强度的有效途径^[8]。氟原子功能化氧化石墨烯(F-GO)中碳原子以共价键的方式和含F的化合物相连, 氟元素位于碳环上下^[9,10], 使其具有良好的分散性和界面相互作用, 同时F-GO中的C—F键具有低摩尔极化率, 可有F-GO是提升聚合物基复合材料的优质填料^[11]。

聚酰亚胺(Polyimide, 简称PI)是主链上带有酰亚胺环的一类化合物, 具有优异的热、力和电学性能, 使其作为聚合物基体被广泛的应用于航空航天、汽车、电子等领域^[12,13]。但它的本征介电常数为3.5, 不能满足集成电路和电子器件发展的要求^[14~16]。因而, 为进一步改善PI的介电性能, 使其

成为新一代高介电性能聚合物复合材料的候选材料,目前主要通过向 PI 基体中添加导电粒子,如高介电陶瓷、金属导电粒子、碳纳米管、石墨烯等^[17~19],制备一系列具有较低介电性能的 PI 基介电材料。

本文通过 GO 表面的环氧基团或者 GO 边缘的羧基和五氟苯胺中的氨基发生亲核加成反应,进而实现氟原子功能化的氧化石墨烯(F-GO)。将 F-GO、4,4-二胺基二苯醚和均苯四甲酸二酐采用原位聚方法获得性能优异的 F-GO/PI 复合材料。通过一系列的表征和测试,研究改性填料 F-GO 对 PI 的增强机理、介电性能和力学性能的影响。

2 实验

2.1 F-GO 的制备

采用改进的 Hummers 法制备 GO^[20,21],然后超声分散 GO 悬浮液($5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 56 mL),待 GO 完全分散后,将 2,3,4,5,6-五氟苯胺(3 g, 0.016 mol)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 200 mL)加入到 GO

悬浮液中,并在 $100 \sim 115 \text{ }^\circ\text{C}$ 下油浴加热反应 24 h。将混合溶液在 9000 r/min 下用无水乙醇离心 4 次,每次 20 min。然后用大量蒸馏水($5 \sim 20 \text{ mL}$)将固体在 9000 r/min 下离心 4 次,每次 20 min,直至离心产物呈中性。最后将产物放置在真空冷冻干燥环境中 24 h 得到 F-GO。

2.2 F-GO/PI 复合材料的制备

室温下,将 4,4-二胺基二苯醚(1.0 g, 0.005 mol)超声分散在 100 mL N,N-二甲基乙酰胺中,待完全溶解后,加入 F-GO(20.9、41.8、62.7、83.6、104.5 mg)超声分散 2 h 至溶解,然后分四次加入均苯四甲酸二酐(1.09 g, 0.005 mol),并将混合物在室温下搅拌 24 h 进行预聚合,制得聚酰胺酸溶液。然后,将聚酰胺酸溶液在载玻片上通过流延成膜,并按如下梯度加热进行亚胺化处理: $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h; $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h,亚胺化后将载玻片浸泡在去离子水中 5 min,使复合薄膜在载玻片表面剥离,即 F-GO/PI 复合材料薄膜。合成路线见图 1。

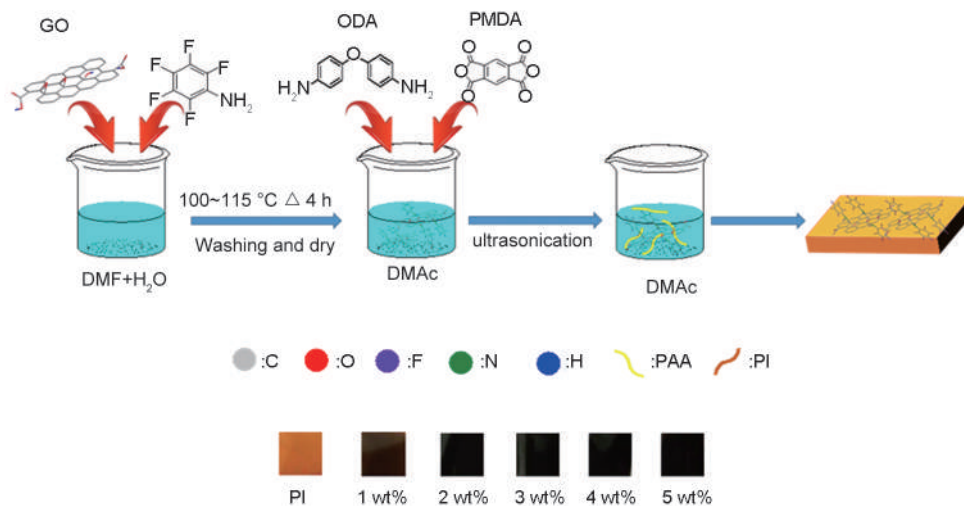


图 1 F-GO/PI 复合材料合成示意图

Fig. 1 F-GO/PI compositesynthesis diagram.

2.3 表征与测试

红外光谱(FTIR)分析采用 Perkin El-mer 的 FTIR-N3896 型傅里叶红外光谱仪。样品结构采用 Bruker 的 DS-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)表征,扫描范围为 $5 \sim 50 \text{ }^\circ$ 。X 射线电子能谱(XPS)测试通过 ESCApHI1600 型 X 射线光电子能谱仪进行材料元素组成分析。样品微观形貌采用 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜(SEM)进行观察。热力学

测试采用综合热分析仪 SDT Q600 分析样品失重温度(TGA),氩气保护,升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。介电常数测试采用 Agilent4294 A 型阻抗分析仪测量,需要对样品上下表面分别进行喷金处理,喷金为直径是 1 mm 的圆形。力学性能通过 SANS CMT-8102 型拉伸试验机进行测量,拉伸速度为 $5 \text{ mm}/\text{min}$ 。接触角测试采用上海中晨公司的 JC2000C1 型的接触角测量仪,测试液体为水。

3 结果与讨论

图2为F-GO、纯PI和5 wt% F-GO/PI复合材料的FTIR和XRD谱图。图2(a)中F-GO的曲线上,在1 622、1 230和1 084 cm^{-1} 分别为C=C的振动特征吸收峰、C—N的伸缩振动特征峰和C—F伸缩振动特征峰^[22],同时石墨烯表面存在的部分含氧官能团的振动峰减弱。表明GO与2,3,4,5,6-五氟苯胺上的氨基发生共价反应形成C—N键,F原子成功接枝在GO上。同时氟化苯胺的还原作用去除了GO上的部分含氧官能团,碳原子的共轭 π 键进一步得到恢复,部分碳原子杂化类型转变为 sp^2 杂化^[23]。PI曲线在1 778 cm^{-1} (C=O不对称伸缩振动)、1 715 cm^{-1} (C=O对称伸缩振动)、1 375 cm^{-1} (C—N伸缩振动)和742 cm^{-1} (C=O弯曲振动)出现聚酰亚胺的特征吸收峰,同时1 660 cm^{-1}

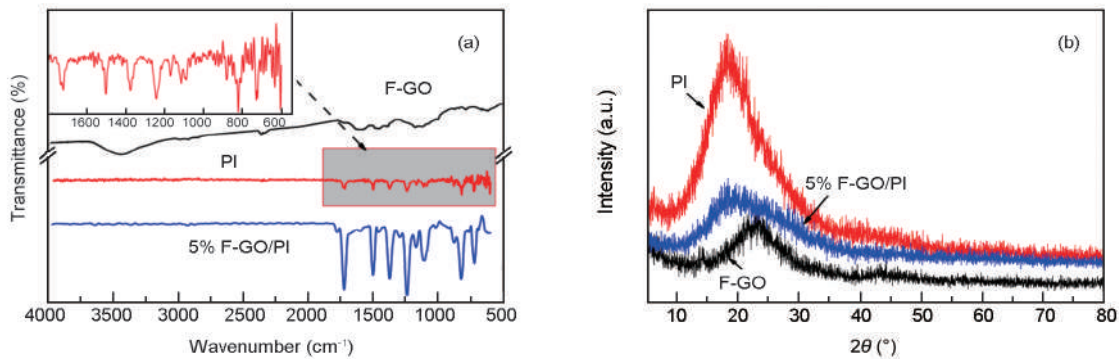


图2 (a) F-GO、PI和5% F-GO/PI的FTIR光谱图;(b) F-GO、PI和5% F-GO/PI的XRD谱图

Fig. 2 (a) FTIR spectra of F-GO, PI and 5% F-GO/PI; (b) XRD pattern of F-GO, PI and 5% F-GO/PI.

F-GO和5 wt% F-GO/PI复合材料的X射线光电子能谱见图3。在图3(a)中F-GO的曲线上,在284.08、400.08、532.08和688.08 eV分别出现C 1s、N 1s、O 1s和F 1s峰,在图3(b)中F-GO的C 1s原子含量为84.1%,O 1s含量为12.3%,N 1s含量为1.0%,F 1s含量为2.5%,表明五氟化苯胺已经接枝到GO的表面。图3(a)中5 wt% F-GO/PI的曲线上,在相同位置出现和F-GO相同的峰,图3(b)中5 wt% F-GO/PI的C 1s、O 1s、N 1s和F 1s含量分别为71.4%、22.6%、5.9%和0.1%,表明F-GO对PI进行修饰后,在F-GO/PI复合材料的全谱图中出现一个新的F 1s峰,而且F-GO/PI复合材料的O 1s峰和N 1s峰的强度分别增强了10.3%和4.9%,这是由于F-GO与PI通过共价键及分子间作用力结合,引入的C—N键和部分含氧官能团所出现的结果。由于添加的F-GO含量少,引入的C—F

(C=O伸缩振动)附近酰胺的特征吸收峰消失证明亚胺化反应进行比较完全。图2(b)中F-GO在 $2\theta = 21.3^\circ$ 处出现了对应(002)晶面的衍射峰,衍射峰较宽,说明样品沿叠加方向的有序度变差,五氟化苯胺小分子进入到石墨烯片层内部使得层间作用力变小,根据Bragg方程计算得知F-GO的层间距为0.4 nm。纯PI在 $2\theta = 18.7^\circ$ 处出现其特有的特征峰,且衍射峰较宽,表明聚酰亚胺薄膜具有一定的结晶度,但是PI结构中有杂原子(N、O)和苯环,降低了分子结构的对称性和柔顺性,导致其结晶能力较弱衍射峰变宽^[24]。在5 wt% F-GO/PI复合材料中PI所对应的峰向右移动到 $2\theta = 19.8^\circ$,是因为F-GO的引入使PI的分子结构越来越致密。结合FTIR和XRD谱图说明F-GO/PI复合材料成功制备。

键少,所以F 1s的含量仅为0.1%。XPS的研究结果与FTIR和XRD谱图分析结果一致。

采用SEM观察F-GO、PI、2 wt% F-GO/PI复合材料和5 wt% F-GO/PI复合材料断裂面的微观形貌见图4。可以看出F-GO表现出明显的褶皱和松散的丝绸布样的超薄层状结构^[25]。纯PI的断面平滑,但当F-GO增加时,F-GO/PI断面变得更加粗糙,上面均匀分散的大小不一片状物,同时在片状物周围出现大小不同的微小空隙。2% F-GO复合材料片状物少,分散均匀;5% F-GO复合材料中的片状物会发生团聚现象,分散情况较差,空隙变多。这种现象出现的原因是:1)高温下氟原子功能化石墨烯上含氧官能团会有气体放出^[26];2)当氟功能化氧化石墨烯含量增加时,其在聚酰亚胺中分散性较差,空隙叠加更为明显,这些结构缺陷对复合材料的力学、热学和电学性能均具有不同程度的影响。

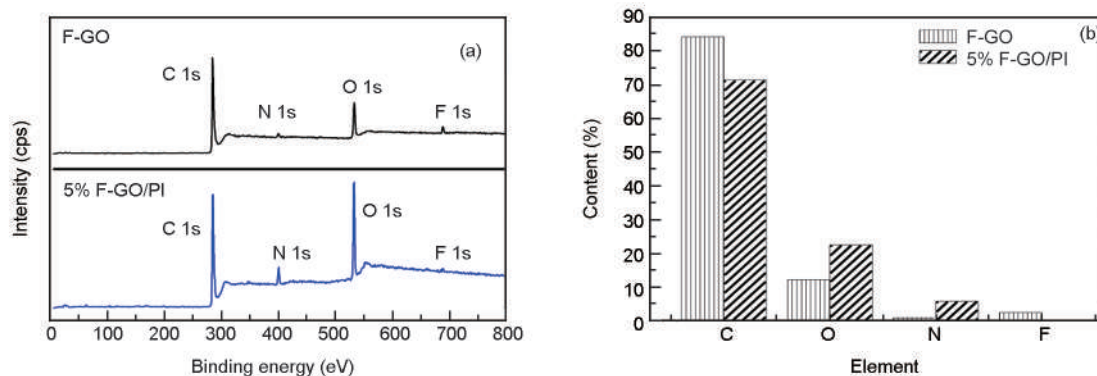


图 3 (a) F-GO 和 5% F-GO/PI 的 XPS 全谱; (b) F-GO 和 5% F-GO/PI 中 C、O、N 和 F 的含量
Fig. 3 (a) The survey curves of F-GO and 5% F-GO/PI; (b) The content of C, O, N and F in F-GO and 5% F-GO/PI.

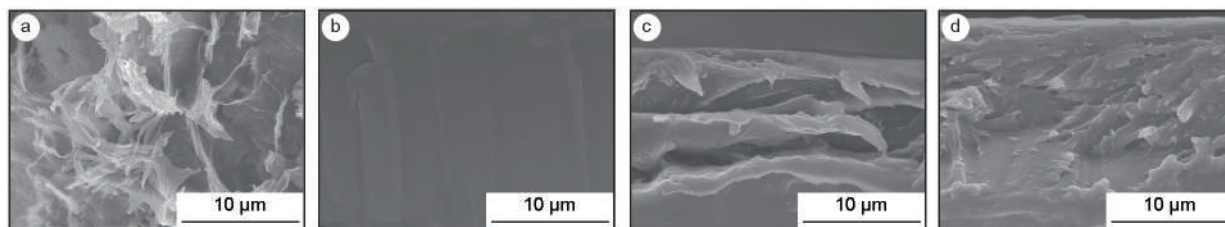


图 4 (a) F-GO, (b) PI, (c) 2% F-GO/PI 复合材料与 (d) 5% F-GO/PI 复合材料断裂面的微观形貌
Fig. 4 (a) F-GO, (b) PI, (c) 2% F-GO/PI compositematerial and (d) 5% F-GO/PI compositematerial microstructure of fracture surface.

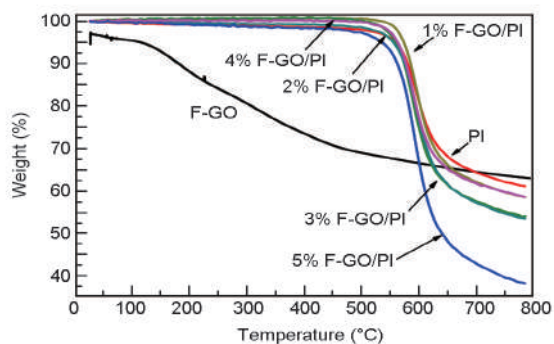


图 5 F-GO、PI 和 F-GO/PI 复合材料在氩气氛围中的 TGA
Fig. 5 F-GO, TGA pattern of PI and composite material in Ar.

表 1 PI 和不同 F-GO 添加量时 F-GO/PI 复合材料在氩气氛围中的 Td^a 与 Td^b

Table 1 PI and composite material the Td^a and Td^b in Ar atmosphere.

Sample	Td ^a (°C)	Td ^b (°C)
Pure PI film	534.27	562.67
1 wt% F-GO/PI	562.18	576.68
2 wt% F-GO/PI	558.90	573.40
3 wt% F-GO/PI	555.13	574.13
4 wt% F-GO/PI	559.00	579.50
5 wt% F-GO/PI	536.20	561.70

图 5 为 F-GO、PI 和不同 F-GO 添加量时 F-GO/PI 复合材料在氩气氛围中的热重分析曲线。F-GO 在 150 ~ 220 °C 区间会有 20% 的重量损失,为 F-GO 中不稳定的含氧官能团受热分解为 CO₂、CO 和水蒸气的逸出而引起的。此后直到 800 °C 出现了约 17 wt% 的失重,为 F-GO 中碳骨架热分解^[27]。复合材料和聚酰亚胺损失的质量分别是 5% (Td^a) 和 10% (Td^b) 对应温度见表 1。当 F-GO 含量增加,复合材料的热解温度先升高后降低,整体高于纯 PI 的趋势。在 1% F-GO 材料的 Td^a 比纯 PI 温度增加约 30 °C。这归因于功能化石墨烯具有较好的耐热特性。另外,F-GO 与 PI 具有较好的分散性,使得复合材料能量转移较容易,增强材料的耐热性能^[28]。当

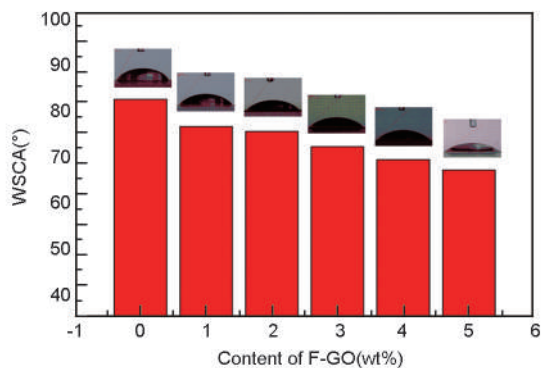


图 6 水滴在 PI 和不同 F-GO 含量的复合材料的接触角
Fig. 6 Contact angle of the pure PI and F-GO/PI films with various amounts of F-GO.

F-GO 含量增大, F-GO 在 PI 分子内部分布不均匀, F-GO 上残存的含氧基团在高温条件下分解出的气体导致复合材料出现的结构缺陷越明显, 使得热量在复合材料内部堆积, 从而导致耐热性下降。

通过测量水滴在不同 F-GO 含量的复合材料和 PI 的接触角来探究材料的表面性质。如图 6 为 F-GO/PI 复合材料和纯 PI 的水接触角。纯 PI、1 wt% F-GO/PI 和 2 wt% F-GO/PI 的接触角分别为 71° 、 62° 和 60.5° 。当 F-GO 添加量变大, 接触角逐渐减小。3 wt% F-GO/PI、4 wt% F-GO/PI 和 5 wt% F-GO/PI 的接触角分别为 55.5° 、 51.3° 和 47.8° 。复合材料的接触角从纯 PI 的 71° 减小了 23.2° , 归因于 F-GO 表面含有亲水的含氧基团, 该含氧基团可以与 PI 的官能团发生作用, 使得 PI 表面的界面能

降低^[29], 故 F-GO 可以增加 PI 的亲水性。

通过电容测试值间接计算 F-GO/PI 复合薄膜在不同频率下介电常数和介电损耗见图 7。在 10 kHz ~ 1 000 kHz 的频率范围内, 纯 PI 的介电常数值为 3.61 ~ 3.75, 介电损耗为 0.005 ~ 0.07, 当 F-GO 含量为 2 wt% 时, 复合材料的介电常数显著降低至 2.8 ~ 3.4, 介电损耗为 0.006 ~ 0.08。低添加量的 F-GO 在 PI 基体间具有良好的分散性, 能有效阻止 PI 中链的取向和运动, 进而减少链间电荷移动导致的极化, 同时 F-GO 中的碳氟键难以发生极化^[30]。当 F-GO 含量增加时, F-GO 在复合材料中易团聚, 使得 F-GO 与 PI 间已发生偶极极化, 所以会使介电常数升高。

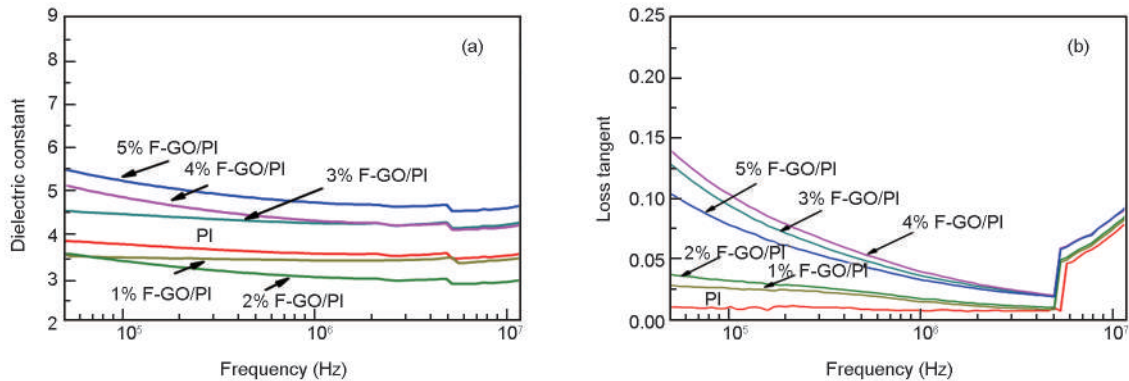


图 7 (a) PI 和复合材料的介电常数; (b) PI 和复合材料的介电损耗

Fig. 7 (a) Dielectric constants of PI and composite material and (b) Dielectric loss of PI and composite material.

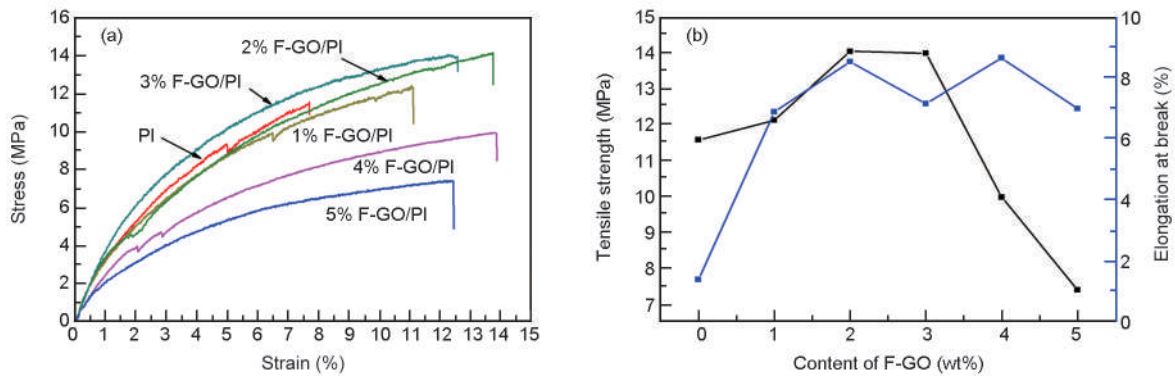


图 8 (a) PI 和复合材料的应力-应变曲线; (b) PI 和复合材料的力学性能

Fig. 8 (a) Typical stress-strain curves of PI and composite material; (b) Mechanical properties of PI and composite material.

图 8 为不同 F-GO 添加量时 F-GO/PI 复合材料和 PI 拉伸测试结果(应力-应变曲线)。纯 PI 的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率分别为 11.75 MPa、175.69 GPa 和 8.11%。2% F-GO 复合材料拉伸强度、弹性模量还有断裂伸长率分别提升为

14.2 MPa、422.41 GPa 和 13.43%。聚酰亚胺复合材料的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率均是先升高后降低。因为功能化石墨烯和聚酰亚胺会发生互相缠绕作用, 进而使得复合材料力学性能增强^[31]。随着 F-GO 的含量增大, F-GO 在 PI 内形成新的结

构,同时复合材料内部由含氧官能团产生的结构缺陷越来越严重,并且缺陷处发生黏连或聚集,影响复合材料的力学性能。

4 结论

利用五氟化苯胺对 GO 进行改性,将改性后的 F-GO、二胺单体和二酐单体通过原位聚合方法制备一系列不同 F-GO 含量的 F-GO/PI 复合材料。2% F-GO/PI 复合材料的介电常数由 3.61 降低到 2.8,介电性能最佳;当 F-GO 的加入量为 2 wt% 时,拉伸强度由 11.75 MPa 增加到 14.2 MPa,力学性能最好。这种通过原位聚合制备分散均匀的低介电性能 F-GO/PI 复合材料的方法为发展多功能的 PI 基先进功能材料提供了一条简单有效的途径。

参考文献

- [1] Chen J H, Jang C, Xiao S, et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 5(3): 206-209.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letter*, 2008, 8(3): 902-907.
- [3] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [4] Fang X L, Liu X Y, Cui Z K, et al. Preparation and properties of thermostable well-functionalized graphene oxide/polyimide composite films with high dielectric constant, low dielectric loss and high strength via in situ polymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 10005-10012.
- [5] Liao W H, Yang S Y, Hsiao S T, et al. Effect of octa(aminophenyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized graphene oxide on the mechanical and dielectric properties of polyimide composites [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(18): 15802-15812.
- [6] Huang T, Xin Y, Li T, et al. Modified graphene/polyimide nanocomposites: Reinforcing and tribological effects [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5(11): 4878-4891.
- [7] Huang T, Lu R, Su C, et al. Chemically modified graphene/polyimide composite films based on utilization of covalent bonding and oriented distribution [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2012, 4(5): 2699-2708.
- [8] Burger N, Laachachia A, Mortazavi B, et al. Alignments and network of graphite fillers to improve thermal conductivity of epoxy-based composites [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 89:505-513.
- [9] Ding Y, Hu Y, Jiang X, et al. Polymer-monomer pairs as a reaction system for the synthesis of magnetic Fe₃O₄-polymer hybrid hollow nanospheres [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(46): 6369-6372.
- [10] Xu Y, Hong W, Bai H, et al. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure [J]. *Carbon*, 2009, 47(15): 3538-3543.
- [11] Li Y N, Wang B, Zhang B W, et al. Hydrophilic fluoro-functionalized graphene oxide/polyvinylidene fluoride composite films with high dielectric constant and low dielectric loss [J]. *Chemistry Select*, 2019, 4: 570-575.
- [12] RAN Min, JIA Li-shuang, CHENG Chao-ge, et al. Temperature-variable Raman scattering study on micromechanical properties of the carbon fiber reinforced polyimide composite film [J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(1): 105-109.
- [13] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(7): 907-974.
- [14] 佟望舒, 张以河, 张 茜. 低介电聚酰亚胺的制备及研究进展 [J]. *科技导报*, 2014, 32(9): 63-66.
(TONG W S, ZHANG Y H, ZHANG Q, et al. Preparation and development of polyimide with low-permittivity [J]. *Science & Technology Review*, 2014, 32(9): 63-66.
- [15] 金成九, 王兴元, 王晓工. 化学法制备低介电常数聚酰亚胺的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2012, 27(10): 1-6.
(JIN C J, WANG X Y, WANG X G, et al. Progress in preparation of low dielectric constant polyimide by chemical method [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2012, 27(10): 1-6.
- [16] 李艳青, 唐旭东, 董 杰. 低介电常数聚酰亚胺的研究进展 [J]. *合成技术及应用*, 2010, 25(2): 29-32.
(LI Y Q, TANG X D, DONG J, et al. Research progress of polyimides with low dielectric constant [J]. *Synthetic Technology and Application*, 2010, 25(2): 29-32.)
- [17] Liu X X, Li Y P, Guo W M, et al. Dielectric and mechanical properties of polyimide composite films reinforced with graphene nanoribbon [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 320(25): 497-502.
- [18] Yang Y, Sun H, Yin D, et al. Highperformance of polyimide/CaCu₃Ti₄O₁₂@ Ag hybrid films with enhanced dielectric permittivity and low dielectric loss [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(9): 4916-4921.
- [19] Xu W, Ding Y, Jiang S, et al. Mechanical flexible PI/MWCNTs nanocomposites with high dielectric permittivity by electrospinning [J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 129-135.
- [20] Xing R G, Li R H, Ge X, et al. Synthesis of 1,3-dicarbonyl-functionalized reduced graphene oxide/MnO₂ composites and their electrochemical properties as supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2018, 35(8): 11338-11343.
- [21] Xing R G, Li Y N, Yu H T, et al. Preparation of fluoro-functionalized graphene oxide via the Hunsdiecker reaction [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(4): 390-393.
- [22] Pu L, Ma Y, Zhang W, et al. Simple method for the fluorinated functionalization of graphene oxide [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(12): 3881-3884.
- [23] 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]. 新型炭材料, 2016, 31(2): 129-134.
(DING M X, WANG G J, DAI J F. Preparation of graphene/polyimide composites by in-situ polymerization and solution mixing and properties [J]. New Carbon Materials, 2016, 31(2): 129-134.)
- [24] Ding M X. Polyimide-chemical Structure and the Relationship Between the Performance and Materials[M]. Beijing: Science Press, 2005: 11-20.
- [25] Li J, Cheng X Q, Shashurin A, et al. Review of electrochemical capacitors based on carbon nanotubes and graphene[J]. Scientific Research, 2012, 1(1): 1-13.
- [26] Luong N D, Pahimanolis N, Hippi U, et al. Graphene/cellulose nanocomposite paper with high electrical and mechanical performances[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(36): 13991-13998.
- [27] Tankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 45: 1558-1565.
- [28] Li J, Deng B J, Zhao X S. Preparation and characterization of long-chain alkyl silane-functionalized graphene film[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(1): 156-161.
- [29] Chaudhary N, Srivastava R, Sharma G D, et al. Luminescent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(26): 9960-9963.
- [30] Zhao X, Zhang Q, Chen D, et al. Enhanced mechanical properties of graphenebased poly(vinyl alcohol) composites[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2357-2363.
- [31] 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: Engineering, 2014, 56: 365-371.