



# 原位制备低掺杂高导热聚酰亚胺纳米复合薄膜研究

黎汉江,孙京菲,彭学深,罗文\*

(广东工业大学材料与能源学院,广东广州 510006)

**摘要:** 导热聚合物材料广泛应用于各种电子设备和航空航天工业的热管理领域。添加高导热填料能改善聚合物材料固有的低导热系数,但高添加量会导致力学性能下降,限制其实际应用。因此,提高聚合物材料的导热系数并控制填料占比,以保留其良好的加工性与轻质性,成为该领域研究的热点。聚酰亚胺因其电绝缘性强、高热稳定性和优异的力学性能备受关注,然而,高填料占比会导致高成本和材料脆性等问题,难以满足实际生产需要。石墨烯以其大比表面积和优异导热性能,是导热填料的理想选择。提出了一种低含量(质量分数1%—5%)小片还原氧化石墨烯的掺杂策略,通过原位聚合制备聚酰亚胺复合薄膜。结果表明,利用改进Hummers法和差速离心法后还原制备的小片还原氧化石墨烯形成了有效的高导热碳纳米网络,显著提高了聚酰亚胺复合薄膜的热稳定性、力学性能和导热率。与纯聚酰亚胺薄膜相比,制备得到的SRGO/PI-3薄膜弹性模量提高了20.0%,SRGO/PI-5薄膜硬度提高了19.5%且导热率提高了3.35倍。这种低含量小片还原氧化石墨烯的掺杂策略,有望实现的高导热聚酰亚胺复合薄膜的大规模工业化制备和应用。

**关键词:** 聚酰亚胺复合材料;高导热;石墨烯;力学性能;原位聚合;低含量掺杂;纳米材料;薄膜

**中图分类号:** TB383

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2024)04-0627-06

**引文格式:** 黎汉江,孙京菲,彭学深,等. 原位制备低掺杂高导热聚酰亚胺纳米复合薄膜研究[J]. 材料研究与应用,2024,18(4):627-632.

LI Hanjiang, SUN Jingfei, PENG Xueshen, et al. In-Situ Preparation of Low-Content Nano-Doped Polyimide Composite Films with High Thermal Conductivity[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(4): 627-632.

## 0 引言

近十年来,随着科学技术的发展,集成化的微电子设备向着小型化和高功率的方向发展,微电子设备存在局部过热的问题,进而影响其使用寿命<sup>[1-3]</sup>。因此,工作模块与散热器之间需要高导热的热界面材料,其良好的传热能力会将多余的热量传导出去,从而保护微电子设备的使用安全。导热聚合物因其轻质、耐磨、易加工和成本低等优点,在日常生活和工业制造中被广泛应用<sup>[4]</sup>。传统聚合物材料本身的导热率极低,通过加入高导热填料虽可改善其固有导热系数低的缺点,但较高的添加量会使其力学性能下降,对实际应用不利。因此,制备出同时具有高导热率且填料占比处于较低水平( $<10\%$ )的导热聚合物复合材料,进而保留聚合物薄膜的柔性和易加工性成为该领域的主要挑战<sup>[5]</sup>。

聚酰亚胺(PI)<sup>[6]</sup>是一类主链上含有酰亚胺环的

聚合物,因其优秀的电绝缘性能、高热稳定性和高力学强度,在导热领域极具潜力。PI本身的导热率极低,需通过添加氮化物、氧化物或碳纳米材料等高导热填料改善其导热问题,然而一般需要较高的添加量才可实现较高的导热性能。Song等<sup>[7]</sup>通过添加质量分数30%的 $Fe_3O_4$ 修饰六方氮化硼制备高导热聚酰亚胺薄膜,导热率达到纯PI薄膜的6倍。但从经济和力学性能角度来讲,高填料占比带来的成本高与材质脆性问题限制了其大规模工业化应用。

相比其他导热填料,碳纳米材料因其具有高导热性、高载流子迁移率和低密度等优点而被受青睐<sup>[8]</sup>。邱惠<sup>[9]</sup>通过添加多壁碳纳米管(MWCNTs),制备得到MWCNTs/PI复合材料。对比纯PI薄膜,MWCNTs/PI复合膜的力学强度、电导率和导热率都得到了一定的提升。相比于一维的碳纳米管,更多学者关注和研究二维的石墨烯纳米材料<sup>[10]</sup>。石

收稿日期:2024-01-30

基金项目:广州市科技计划项目(202201010292);国家自然科学基金项目(51803036)

作者简介:黎汉江,硕士研究生,研究方向为导热聚合物材料与偶氮苯分子储能材料。E-mail: 18493052@qq.com。

通信作者:罗文,博士,副教授,研究方向为分子储能材料及有机无机纳米功能材料。E-mail:wenluo@gdut.edu.cn。

墨烯是一种通过单层碳原子以  $sp^2$  杂化的轨道排列方式紧密形成的二维材料,以比表面积大、能够增强复合材料机械强度、提高导热性能而受到学者们的关注<sup>[11]</sup>。制备石墨烯的方法包括机械剥离法、晶体外延生长法、化学气相沉积法以及氧化还原法等<sup>[12-13]</sup>。其中,制备氧化石墨烯(GO)的最主要方法为改进 Hummers 法。利用强氧化剂制备的 GO 有大量含氧基团,提供后续的反应位点并保持良好的水溶性<sup>[14]</sup>。由于 GO 的共轭结构遭到破坏,其导热性能不佳,需通过还原 GO 得到的还原氧化石墨烯(RGO),使其共轭结构得到修复,从而提高其导热性能。目前,大多学者主要集中于研究传统的大片 RGO 作为聚合物导热填料,但在高添加量下仍存在堆叠和团聚问题<sup>[15]</sup>。

本文通过改进 Hummers 法与差速离心法制备小片氧化石墨烯(SGO),利用  $NaBH_4$  还原得到小片还原氧化石墨烯(SRGO)。以 SRGO 作为高导热纳米填料,在低掺杂量下通过原位聚合制备聚酰亚胺复合薄膜(SRGO/PI)。通过傅里叶红外、热重分析、纳米压痕等测试方法表征 SRGO/PI 薄膜的化学和微观结构,力学和导热性能等。结果表明,SRGO/PI 具有良好的热稳定性,且力学性能和导热率相比纯 PI 薄膜均有所提升。

## 1 试验部分

### 1.1 SRGO 的制备

通过改进 Hummers 法和差速离心法制得 SGO<sup>[16]</sup>,超声重新分散得到  $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 SGO 分散液。向 SGO 分散液加入一定量 NaOH 将 PH 值调至 9,加入  $NaBH_4$  搅拌使其分散均匀,在氮气保护下  $85\text{ }^\circ\text{C}$  反应 2 h,经去离子水多次洗涤并抽滤后,真空干燥后得到 SRGO。

### 1.2 SRGO/PI 薄膜的制备

通过原位聚合制备 SRGO/PI 薄膜。量取 16

mL 的 N,N-二甲基己酰胺与 8 mL 四氢呋喃加入圆底烧瓶中,加入 30.4 mg 的 SRGO 超声 1 h。称取 1 462 mg 的 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯加入分散液中超声 1 h 并且搅拌均匀。在冰浴条件下边搅拌边加入 1 551 mg 的 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐,搅拌反应 4 h,使用真空泵抽真空 30 min。随后将粘稠的液体平摊至玻璃板上,放置于加热台上  $80\text{ }^\circ\text{C}$  恒温加热去除有机溶剂,在 120、200 和  $250\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温下各加热 1 h<sup>[17]</sup>,剥离得到填料质量分数为 1% 的 SRGO/PI-1 薄膜。通过同样方法制备得到填料质量分数为 3% 与 5% 的 SRGO/PI-3 与 SRGO/PI-5 薄膜。

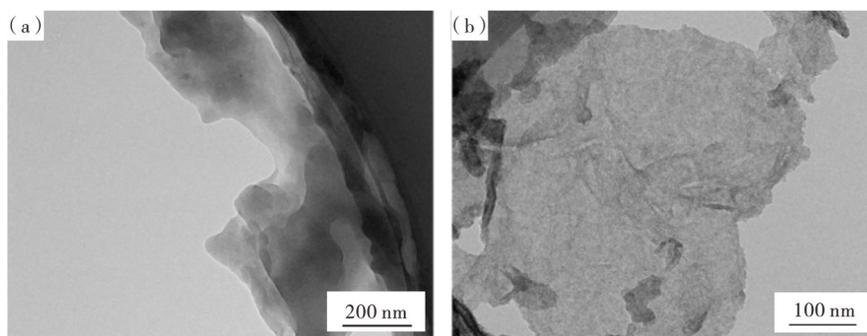
### 1.3 材料表征

使用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet)表征样品。用 JEM-2100 型投射电子显微镜(日本电子株式会社),SU8010 型扫描电子显微镜(日本日立)对样品的形貌进行表征。TGA 4000 型热重分析仪(美国 Perkin Elmer)在室温至  $800\text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内,以  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率对样品进行测试。采用 TI-980 型纳米压痕机(美国 Hysitron)以“十字取点法”选取 5 个点后取平均值,最大加压力 9 mN,保持时间 2 s,测试样品的力学性能。样品的热扩散系数由德国 NETZSCH LFA 467 型激光导热仪测得,通过公式  $\lambda = \rho \times c \times \alpha$  计算导热率,式中  $\rho$ 、 $c$  和  $\alpha$  分别为密度、比热容和热扩散系数。

## 2 结果和讨论

### 2.1 形貌分析

图 1 为 SGO 与 SRGO 高分辨的 TEM 图片。从图 1(a)可见,通过改进 Hummers 法制备的 SGO 尺寸在  $0.8\text{—}1.0\text{ }\mu\text{m}^2$ ,表面整体呈灰黑色的片层状结构,其表面丰富的羧基和羟基等含氧基团及片层的堆叠使得厚度增加、颜色加深<sup>[18]</sup>。经过  $NaBH_4$  还原得到的 SRGO(见图 1(b)),尺寸同样在  $0.8\text{—}1.0$



(a)—SGO;(b)—SRGO。

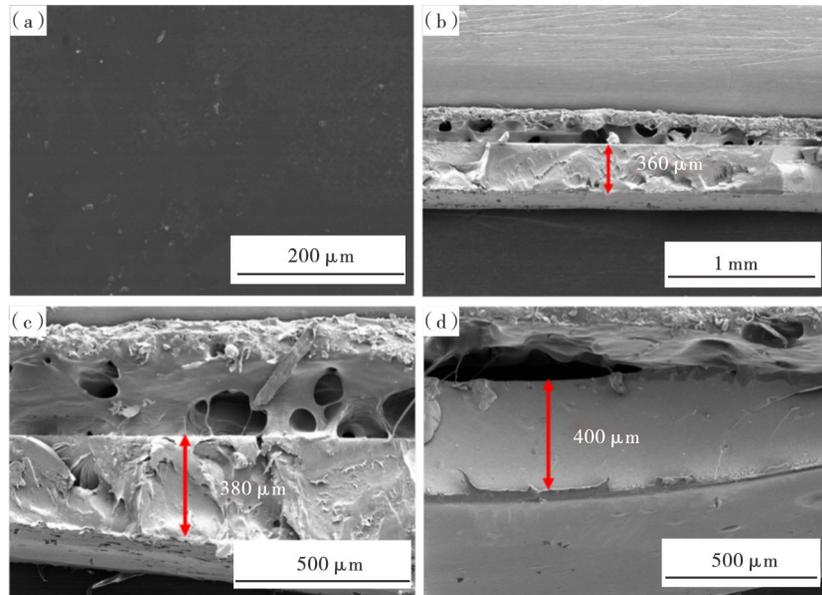
图 1 SGO 和 SRGO 的高分辨的 TEM 图

Figure 1 High resolution TEM images of SGO and SRGO

$\mu\text{m}^2$ , 较为轻薄, 表面颜色较浅, 具有丝绸状的褶皱。这是因为经过还原后, 部分含氧基团被消除, 表面的缺陷减少, 六元环结构得到一定程度的恢复<sup>[19]</sup>。

图 2 为 SRGO/PI 薄膜的高分辨 SEM 图。SRGO/PI 薄膜的表面(见图 2(a)), 整体较为平滑, SRGO 在表面分布均匀。由于 SRGO 是低含量掺杂, 因此从表面看, SRGO/PI-1、SRGO/PI-3 和

SRGO/PI-5 薄膜没有明显差异<sup>[20]</sup>。SRGO/PI 薄膜的断面形貌如图 2(b-d) 所示。SRGO/PI-1 薄膜厚度为  $360\ \mu\text{m}$ , 整体平整, SRGO/PI-3 与 SRGO/PI-5 薄膜厚度分别为  $380$  和  $400\ \mu\text{m}$ , 整体薄膜厚度较均匀。此外, 随着填料质量的增加, SRGO 的刚性对成膜带来一定影响, 薄膜出现不同程度的弯曲情况。



(a)—SRGO/PI 薄膜表面; (b)—SRGO/PI-1 薄膜断面; (c)—SRGO/PI-3 薄膜断面; (d)—SRGO/PI-5 薄膜断面。

(a)—SRGO/PI film surface; (b)—profile of SRGO/PI-1 film; (c)—profile of SRGO/PI-3 film; (d)—profile of SRGO/PI-5 film.

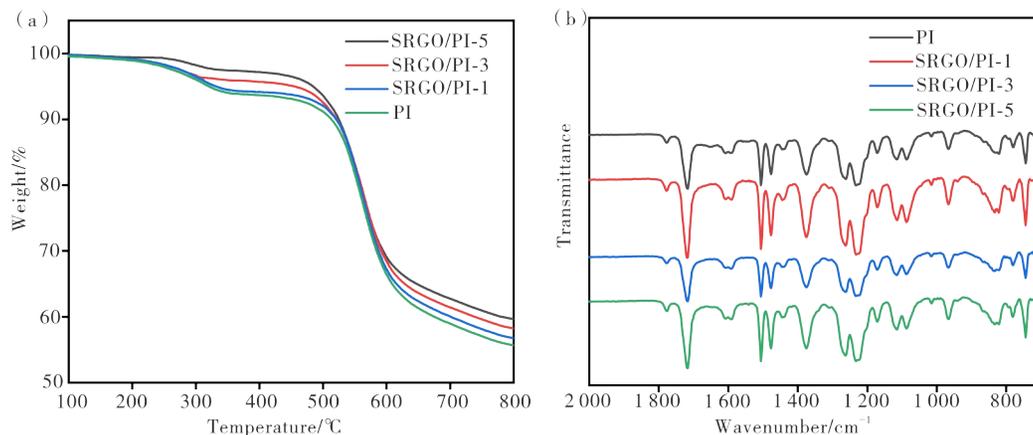
图 2 SRGO/PI 薄膜的高分辨的 SEM 图

Figure 2 High resolution SEM images of SRGO/PI film

## 2.2 热稳定性与化学结构分析

图 3(a) 为纯 PI 和 SRGO/PI 薄膜的 TGA 曲线图。从图 3(a) 可见, 薄膜在  $250\text{--}350\ ^\circ\text{C}$  下有轻微的

失重现象, 这是薄膜上的含氧基团分解所导致。在  $500\text{--}600\ ^\circ\text{C}$  下薄膜均有较大幅度的减重现象, 根据纯 PI 薄膜的 TGA 变化曲线, 这是由于聚酰亚胺的



(a)—TGA; (b)—FT-IR。

图 3 纯 PI 与 SRGO/PI 薄膜的 TGA 和 FT-IR 曲线图

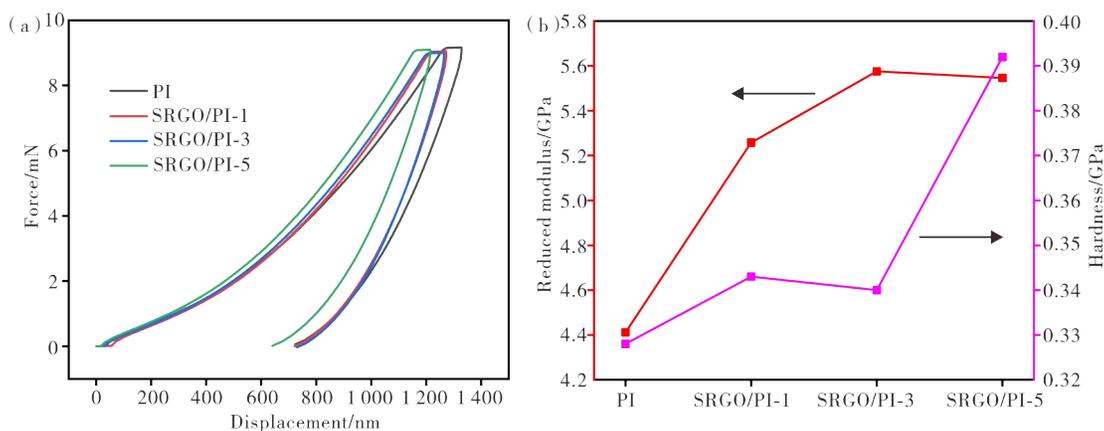
Figure 3 TGA and FT-IR curves of pure PI and SRGO/PI films

分解,其中纯PI薄膜最早出现分解(430℃)。随着SRGO的含量增加,出现分解的温度也在逐步提升,SRGO/PI-5薄膜在温度达到455℃才开始有减重现象,这表明了在低含量掺杂(质量分数1%—5%)的情况下,加入SRGO有助于形成结实有效的导热网络,增强聚酰亚胺薄膜的协同作用,提高热稳定性<sup>[21]</sup>。图3(b)为PI复合薄膜的FT-IR图。从图3(b)可见,加入不同添加量的SRGO后薄膜的FT-IR曲线都与纯PI相近,这是因为加入填料后未改变PI薄膜的化学结构,此外也有填料占比低的原因。

### 2.3 力学性能分析

图4(a)为纯PI和SRGO/PI薄膜的载荷-位移曲线。从图4(a)可见,纯PI和SRGO/PI薄膜具有硬表面。在与尖端接触后,加载力随着位移而增加,

而粘附力可以忽略不计。图4(b)为纯PI薄膜和SRGO/PI薄膜的弹性模量与硬度。从图4(b)可见,纯PI薄膜表现出较低的弹性模量(4.359 GPa)与较低的硬度(0.328 GPa)。在加入SRGO后,由于碳材料的刚性作用,SRGO/PI薄膜的弹性模量与硬度均有不同程度的提高。SRGO/PI-3的弹性模量最高,达到5.232 GPa,相比纯PI薄膜提高了20.0%。SRGO/PI-5也有较高的弹性模量(5.210 GPa),硬度达到0.392 GPa,相比纯PI薄膜的弹性模量和硬度均分别提高了19.5%。考虑到这是在填料质量分数小于等于5%的情况,PI复合薄膜的力学性能有较为明显的提升,对实现大规模的高导热聚酰亚胺复合薄膜的工业化制备与应用有着重要意义。



(a)—载荷-位移曲线;(b)—弹性模量与硬度。  
(a)—load-displacement curves;(b)—reduced modulus and hardness.

图4 纯PI与SRGO/PI薄膜的载荷-位移曲线和弹性模量与硬度

Figure 4 Load-displacement curves, reduced modulus and hardness of pure PI and SRGO/PI films

### 2.4 导热性能分析

图5为不同PI复合薄膜的导热率。导热率是判断导热聚合物是否优异的重要性能之一,纯PI薄膜往往具有很低的导热率( $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。相比于RGO,SRGO能够有效相互连接,形成一个不易发生堆叠和团聚的碳纳米导热网络,极大提升导热率。从图5可见,SRGO/PI-1导热率为 $0.61 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,SRGO/PI-3导热率达到 $0.76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,SRGO/PI-5的导热率最高,为 $0.87 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,是纯PI薄膜的导热率的4.35倍。虽然SRGO/PI薄膜的导热率随填料负载量的增加而提高,但导热率的提高效率逐渐下降,这是因为过多的SRGO会给材料带来无序性,其不在同一水平方向排布或出现严重堆叠等情况,材料穿插在PI间撑大了层间距,使薄膜结构变得松散,热量传递受阻<sup>[22]</sup>。

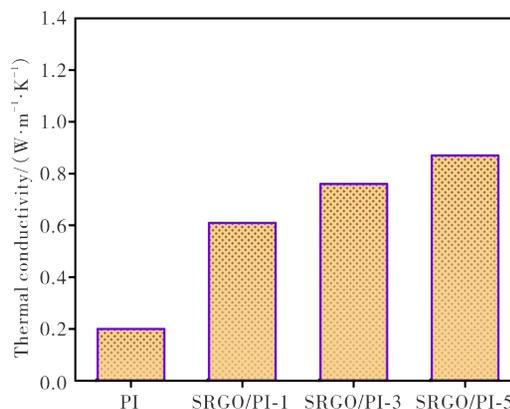


图5 纯PI与SRGO/PI薄膜的的导热率

Figure 5 Thermal conductivity of pure PI and SRGO/PI films

### 3 结论

本文利用改进的Hummers法和差速离心法制备了小片石墨烯纳米材料,作为高导热填料,在低掺杂量下通过原位聚合制备了SRGO/PI复合薄膜,并研究了该复合薄膜的微观形貌、化学性质、热稳定性、力学性能及导热性能。结果表明,在低掺杂量( $\leq 5\%$ )下,SRGO的加入显著提高了PI薄膜的力学性能,弹性模量和硬度最高可达5.232 GPa和0.392 GPa,分别提升了20.0%和19.5%。低含量的SRGO在PI薄膜中形成了有效的高导热碳纳米网络,显著提升了PI薄膜的热稳定性和导热性,其导热率最高达到 $0.87 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,是未掺杂PI薄膜导热率的4.35倍。综上所述,通过低含量SRGO掺杂策略制备的SRGO/PI复合薄膜在热稳定性、力学性能及导热性能方面表现出显著优势,有望实现高导热聚酰亚胺复合薄膜的大规模工业化制备和应用。

### 参考文献:

- [1] NAM K, YU J, YOU N, et al. Synergistic toughening of polymer nanocomposites by hydrogen-bond assisted three-dimensional network of functionalized graphene oxide and carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 149:228-234.
- [2] NAM K, IM Y, PARK H J, et al. Photoacoustic effect on the electrical and mechanical properties of polymer-infiltrated carbon nanotube fiber/graphene oxide composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 153:136-144.
- [3] JIANG F, CUI S, SONG N, et al. Hydrogen bond-regulated boron nitride network structures for improved thermal conductive property of polyamide-imide composites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16812-16821.
- [4] CAO Z J, LIAO W, WANG S X, et al. Polyurethane foams with functionalized graphene towards high fire-resistance, low smoke release, superior thermal insulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1245-1254.
- [5] RUAN K, GUO Y, LU C, et al. Significant reduction of interfacial thermal resistance and phonon scattering in graphene/polyimide thermally conductive composite films for thermal management [J]. *Research*, 2021, 2021:8438614.
- [6] WEI W C, DENG C, HUANG S C, et al. Nickel-Schiff base decorated graphene for simultaneously enhancing the electroconductivity, fire resistance, and mechanical properties of a polyurethane elastomer [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 8643-8654.
- [7] SONG H S, PARK C, BAE Y, et al. Enhanced thermal diffusion in the vertical direction of flexible polyimide composite films with magnetically alignable h-BN platelets via ferrofluids hybridization [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 2921-2930.
- [8] 王婷,黄金,陈志锋,等.光响应性偶氮苯-富勒烯纳米复合材料的水相合成及性能研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(2):2115-2119+2128.
- [9] 邱惠.有机硅改性聚酰亚胺功能材料的制备与性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2022.
- [10] LUO W, LIU J, FANG C, et al. Templating assembly of NIR light-actuated TPU/SCNT- $\text{C}_{60}$  flexible structures with high conductivity and controllable recovery behavior [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25: 101230.
- [11] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. *Nature*, 2007, 446(7131): 60-63.
- [12] MOLDOVAN C F, VITALE W A, SHARMA P, et al. Graphene quantum capacitors for high frequency tunable analog applications [J]. *Nano Letter*, 2016, 16(8): 4746-4753.
- [13] AGO H, ITO Y, MIZUTA N, et al. Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 7407-7414.
- [14] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4: 4806-4814.
- [15] 刘包平,曾辉龙,杨锐,等.生物质花瓣衍生的氮掺杂多孔碳材料制备及性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(6):1095-1100.
- [16] FANG C, LIU J, ZHANG X, et al. In situ formed weave cage-like nanostructure wrapped mesoporous micron silicon anode for enhanced stable lithium-ion battery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 29726-29736.
- [17] DENG W, QU K, YANG M, et al. Impregnation assisted graphene oxide/polyimide nanofiber composites with improved thermal conductivity and breakdown strength [J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29:216.
- [18] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3):902-907.
- [19] SI Y, SAMULSKI E T. Synthesis of water soluble graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6):1679-1682.
- [20] ZHAO S, YAN Y, GAO A, et al. Flexible

- polydimethylsilane nanocomposites enhanced with a three-dimensional graphene/carbon nanotube bicontinuous framework for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(31):26723-26732.
- [21] FENG Y, QIN M, GUO H, et al. Infrared-actuated recovery of polyurethane filled by reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrids with high energy density [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 10882-10888.
- [22] WANG Y, ZHANG X, DING X, et al. Enhanced thermal conductivity of carbon nitride-doped graphene/polyimide composite film via a “deciduous-like” strategy [J]. Composites Science and Technology, 2021,205:108693.

## In-Situ Preparation of Low-Content Nano-Doped Polyimide Composite Films with High Thermal Conductivity

LI Hanjiang, SUN Jingfei, PENG Xueshen, LUO Wen\*

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Thermal conductive polymer materials are widely used in the thermal management of various electronic devices and the aerospace applications. Enhancing the inherent low thermal conductivity of polymer materials by adding high thermal conductivity fillers often compromises their mechanical properties, limiting practical applications. Therefore, balancing improved thermal conductivity with the retention of flexible processability and lightweight is a key research focus. Polyimide is highly regarded for its strong electrical insulation, high thermal stability, and excellent mechanical properties. However, a high filler ratio can introduce issues such as increased cost, brittleness, and difficulty in meeting production needs. Graphene, with its large specific surface area and excellent thermal conductivity, it is a promising filler. However, high filler proportions (>10 wt%) can lead to stacking and agglomeration, negatively impacting the mechanical properties of composites. In this study, we propose a low content (1 wt% to 5 wt%) doping strategy using small pieces of reduced graphene oxide (SRGO) to prepare polyimide thermal conductive composite films via in-situ polymerization. Results show that the low-content SRGO, prepared using an improved Hummers method and differential centrifugal method prior to reduction, forms an effective carbon nanonetwork with high thermal conductivity. This significantly enhances the thermal stability, mechanical properties and thermal conductivity of PI composite films. In particular, its thermal conductivity is 4.35 times higher than that of pure PI films. Compared with hardness in pure polyimide films, the elastic modulus is up to 20.1% and 19.5% higher, respectively. This low-content SRGO doping strategy shows promise for the large-scale industrial preparation and application of high thermal conductivity PI composite films.

**Keywords:** polyimide composite; high thermal conductive; graphene; mechanical property; in situ polymerization; low content doping; nanometer materials; thin film

(学术编辑:孙文)