

石墨烯/聚砜酰胺复合薄膜的结构与性能

喻佳丽, 辛斌杰*

(上海工程技术大学 服装学院 上海 201620)

摘要: 采用旋涂法将石墨烯和聚砜酰胺(PSA)制成不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA复合薄膜, 利用光学显微镜、傅里叶变换红外光谱、表面电阻测试、热失重分析和紫外光谱表征和分析石墨烯/PSA复合薄膜的化学组成、大分子结构、热性能、导电性能、力学性能和抗紫外性能。结果表明: 少量的石墨烯可均匀分散于PSA基体中, 其加入基本没有改变PSA的化学结构; 石墨烯-维纳米材料可作为异相成核剂, 有助于提高复合薄膜的结晶度, 其加入使复合薄膜的力学性能和热性能也有所提高; 当石墨烯质量分数为0.1%时, 石墨烯/PSA复合薄膜的表面比电阻由纯PSA薄膜的 $3.10 \times 10^4 \Omega$ 迅速降至 $1.40 \times 10^6 \Omega$, 随着石墨烯质量分数的增大, 石墨烯/PSA复合薄膜的导电性能随之提高。石墨烯对加强复合薄膜对紫外光的吸收和散射、提高其抗紫外线性能有重要作用。

关键词: 石墨烯; 聚砜酰胺; 复合薄膜; 热性能; 导电性能

中图分类号: TS102.6 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2016)08-1654-09

石墨烯是一种具有二维蜂窝纳米结构的新型碳材料, 由单一碳原子通过sp²杂化得到的σ键和π键结合而成, 碳原子间极强的σ键赋予石墨烯极其优异的力学性能, 而每个碳原子贡献一未成键的π电子, 与平面垂直方向形成π轨道, π电子在晶体中可自由移动, 使石墨烯具有良好的导电性^[1]。石墨烯因其高弹性模量、高电子迁移率和优异的热性能等特性, 在各大领域包括石墨烯基复合材料领域, 具有很好的应用前景^[3-6]。

聚砜酰胺(PSA)是由酰胺基和砜基相互连接对位苯基和间位苯基所构成的线型大分子, 由于存在极强的吸电子基团砜基, 且大分子链上苯环含量较高, 沿着大分子链段产生的π电子和ρ电子的非定域作用使得苯环的双键共轭作用增强, 酰胺基团上氮原子的电子云密度明显降低, 使得PSA体现出优异的耐热性、热稳定性和阻燃性, 在航空航天领域、国防军事领域、现代工业领域以及具有防护、阻燃要求的民用领域等有重要的用途^[7-8]。

PSA因比电阻高易产生静电的问题, 同时存在大分子链段上的酰胺基在紫外光下不稳定等缺陷^[9-11]。石墨烯和非导电聚合物复合材料的研究已

有不少^[12-15] Zhang等^[12]采用熔融共混法制备了纳米石墨烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)复合材料, 石墨烯以单片层或少片层的形式在PET基体中均匀分散且连接形成导电网络, 有效提高了复合材料的导电性能。Ansari和Giannelis^[13]通过石墨超声剥离得到的石墨烯与聚偏二氟乙烯制成复合材料, 其弹性模量比纯聚偏二氟乙烯有所提高。Wang^[14]和Choi^[15]等研究了石墨烯/聚氨酯复合材料, 其热性能和力学性能都较为优异。陈卓明等^[9-10]已对PSA/碳纳米管复合材料作了研究, 表明碳纳米管的加入有效改善了PSA的导电性能、热性能和抗紫外性能。汪文等^[16]通过熔融共混法制备了石墨烯微片/聚丙烯导热复合材料, 其导热性能明显优于纯聚丙烯, 加入石墨烯微片显著提高了聚丙烯的热稳定性。

樊玮等^[17]归纳了采用溶液共混法制备石墨烯/聚合物复合材料的研究工作, 得出该方法制备的复合材料导电性等性能都较为优异。Robinson等^[18]将氧化石墨烯分散液滴到Si/SiO₂基底上, 制膜时用N₂吹扫以加快溶剂的挥发, 利用旋涂法沉积得到纳米级的薄膜; 经肼还原后, 得到石墨烯薄膜。

收稿日期: 2015-07-29; 录用日期: 2015-12-16; 网络出版时间: 2016-01-11 14:55

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160111.1455.002.html

基金项目: 上海工程技术大学研究生科研创新项目(E1-0903-14-01159)

通讯作者: 辛斌杰, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为数字化纺织技术及功能性纺织品开发。 E-mail: xinbj@sues.edu.cn

引用格式: 喻佳丽, 辛斌杰. 石墨烯/聚砜酰胺复合薄膜的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(8): 1654-1662.

YU J L, XIN B J. Structures and properties of graphene/polysulfone amide composite membranes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(8): 1654-1662 (in Chinese).

目前关于石墨烯/PSA 复合材料的研究甚少。本文利用石墨烯的优良特性, 采用旋涂法制备出不同质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜, 提高和优化 PSA 材料的导电和抗紫外性能, 以期为 PSA 材料的改性和石墨烯应用领域的开辟提供一定的技术参考。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料为: PSA 纺丝原液, 固含量 12%, 上海特氨纶纤维有限公司; 石墨烯粉末, 层数 1~10 层, 片径 1~5 μm , 厚度约 3 nm, 经插层膨胀剥离法制得, 四川德阳烯碳科技有限公司; 二甲基乙酰胺(DMAC), 上海特氨纶纤维有限公司, 分析纯。

1.2 石墨烯/PSA 复合薄膜的制备

称取一定量的石墨烯粉末加入到装有溶剂 DMAC 的锥形瓶内进行超声处理 60 min, 使其均匀分散在 DMAC 中。接着将相应量的 PSA 纺丝液加入其中进行机械搅拌, 然后超声混合 120 min, 得到不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合纺丝液。取适量的经静置脱泡后的复合纺丝液于台式数显匀胶台的基片上, 先以 1 000 r/min 低速旋转 10 s, 使纺丝液初步摊开, 然后以 3 000 r/min 高速旋转 30 s, 在基片上形成厚度均匀的液状薄膜, 将其浸泡在水中萃取出溶剂后, 在 100 °C 烘箱中恒温放置 2 h 烘干, 从而制备出不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜。

1.3 表征和性能测试

采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司)在真空环境下观察石墨烯的微观形貌特征。扫描电镜的分辨率为 4 nm, 放大倍率可达 30 万倍, 加速电压选择 5~15 kV。

使用 JNOEC XS-213 型光学显微镜, 配备 CCD 彩色数码摄像机, 在 220~240 V、50 Hz/60 Hz、57 mA 的环境下观察复合薄膜中石墨烯片的分散情况以及其表面形态结构, 放大倍数为 40~100×100。

利用 Spectrum-two FTIR 光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)对石墨烯/PSA 复合薄膜的化学组成和分子结构等进行测试。测试条件为衰减全反射(ATR), 扫描次数为 16 次, 数据间隔为 2 cm^{-1} , 分辨率为 16 cm^{-1} 。样品取样大小为 1 cm×1 cm。

采用 TGA4000 型热失重分析仪(美国

PerkinElmer 公司)在氮气气氛保护下对 PSA 以及石墨烯/PSA 复合薄膜进行非等温分解实验, 测试条件为: 样品质量 5~10 mg, 氮气流速 20 mL/min, 30~700 °C, 升温速率 20 °C/min。

力学性能测试是在恒温恒湿条件下(环境温度为(20±2) °C, 相对湿度为(50±10)%)平衡 24 h 后, 沿复合薄膜长度方向切取长为 8 cm、宽为 5 mm 的细长条, 并用 LE104E/02 型天平称量每个长条的质量。然后用 YG065C 型电子强力仪对其进行拉伸力学性能的测试。测试条件为: 试样夹持长度 50 mm, 拉伸速度 10 mm/min, 初张力 0.1 cN, 力测量精度 0.01 cN, 伸长测量精度 0.01 mm, 每个试样测定 10 次, 取各个参数的算术平均值进行分析。将细长的试样条看作纤维束, 可求得试样的面密度:

$$\sigma = \frac{m}{S} = \frac{m}{LW} \quad (1)$$

式中: σ 为面密度, g/m^2 ; m 为试样质量, g ; S 为试样面积, m^2 ; L 为试样长度, m ; W 为试样宽度, m 。从而计算得到复合薄膜的断裂强度:

$$P = \frac{F}{10\sigma W} \quad (2)$$

式中: P 为断裂强度, cN/dtex ; F 为断裂强力, cN 。

复合材料薄膜试样预先在恒温恒湿环境中放置 24 h, 其表面比电阻在 10^6 ~ 10^{17} Ω 范围内时采用上海安标电子有限公司的 ZC36 型高绝缘电阻测量仪进行测试, 选择测试电压为 10~100 V, 最高量程为 10^{17} Ω , 测试环境的温度为(20±2) °C, 相对湿度为(35±10)%; 复合材料薄膜的表面比电阻低于 10^6 Ω 时, 使用 UT70A 通用型数字万用表进行测试, 测量量程为 2×10^2 ~ 2×10^9 Ω 。每个试样测量 10 次, 取其算术平均值来比较不同石墨烯质量分数复合材料的导电性能。

利用美国 Labsphere UV-1000F 型纺织品抗紫外线测试仪对复合薄膜试样(厚度约为 0.001 m, 大小为 5 cm×5 cm)进行抗紫外线性能测试, 测试波长范围为 250~400 nm, 测量范围的透过率为 0~100%, 吸光度为 0~2.5 A, 扫描时间≤5 s, 数据间隔为 1 nm, 样品光束直径为 10 mm。

2 石墨烯/PSA 复合薄膜结构

2.1 微观结构

图 1 为石墨烯的 SEM 照片。图 2 为不同质量

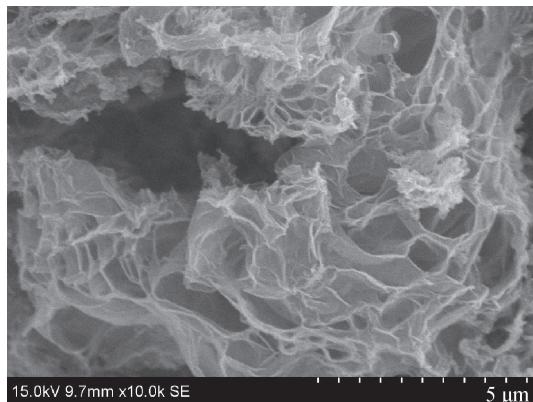


图 1 石墨烯的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photograph of graphene

分数石墨烯对石墨烯/PSA 复合薄膜微观结构的影响。当石墨烯占石墨烯和 PSA 混合体系的质量分数为 0.1% 时, 其基本呈颗粒状均匀分散于 PSA 基体中; 当石墨烯质量分数增至 0.4% 时, 石墨烯均匀分散在基体中, 但部分开始出现团聚现象; 当石墨烯片质量分数占 0.7% 时, 石墨烯的团聚现象逐渐加剧; 继续增加石墨烯质量分数至 1.0% 时, 较强的表面极性使其出现更为严重的团聚现象, 但石墨烯片间的接触点仍增多, 有利于石墨烯导电网络的形成。随着聚合物基体中石墨烯质量分数的增加, 过量的石墨烯在 DMAc 中不易分散。石墨烯团聚现象也会更加明显, 不利于制成平整光滑的薄膜。

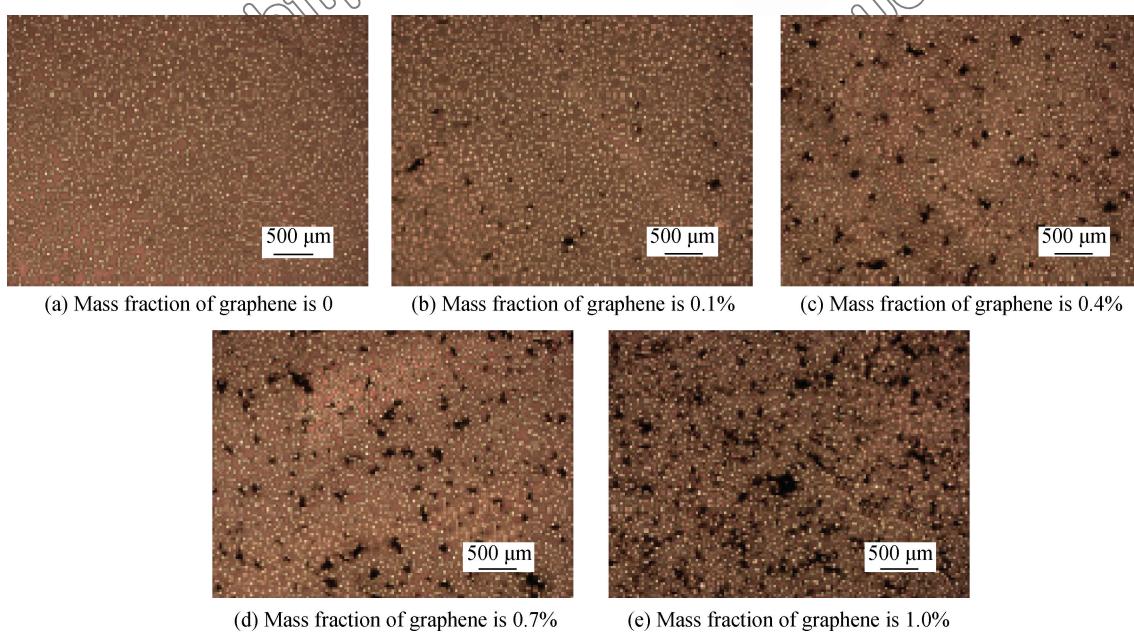


图 2 不同质量分数石墨烯对石墨烯/PSA 复合薄膜微观结构的影响

Fig. 2 Effects of graphene with different mass fractions on microstructures of graphene/PSA composite membranes

2.2 化学结构

图 3 为不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的 FTIR 谱图。可以看出, 石墨烯的加入基本没有改变 PSA 特征吸收峰的位置和形状。在 3320 cm^{-1} 附近的吸收峰对应着 PSA 中酰胺键 N—H 的伸缩振动; 在 1662.79 cm^{-1} 处的吸收峰可判断为 PSA 中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动产生的吸收峰; 1590.85 cm^{-1} 处对应着 C—N 的伸缩振动; $1500\sim1300\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要是由 C—H 面内弯曲振动引起的; $1300\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1000\sim650\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应着 C—C 骨架振动和 C—H 面外弯曲振动特征峰。其中, 148.88 cm^{-1} 处为 $-\text{SO}_2-$ 伸缩振动的特征吸收峰。在 3321.29 cm^{-1} 处纯 PSA 薄膜的特征吸收峰随着石墨烯质量分数的增加逐渐往短波方向移动而产生蓝移现象, 这主要是石墨烯的量子尺寸效应使颗粒费米能级附近的电子能级由连续能级变为分立能级, 禁带宽变大, 光照产生的电子和空穴存在着库仑作用, 空间的强烈束缚导致电子-空穴对的吸收峰向短波方向移动^[19]。由图 3 可知, 纳米颗粒的加入降低了 PSA 在 $4500\sim1720\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内对红外光的反射率, 且随着石墨烯质量分数的增加, 复合薄膜对红外光的反射率呈逐渐下降趋势, 说明在 PSA 基体中添加石墨烯可以增强复合薄膜对红外光的吸收作用。

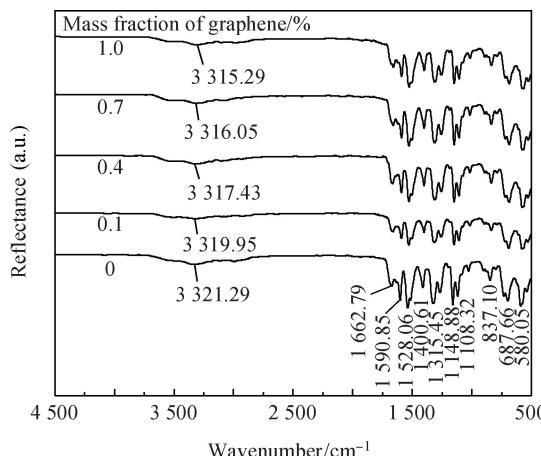


图 3 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene

3 石墨烯/PSA 复合薄膜的性能

3.1 力学性能

石墨烯是一种低维度的异相成核剂, 加入到聚合物中可降低成核位垒, 诱导聚合物结晶, 提高聚合物的结晶速率, 从而提高聚合物的力学性能^[20]。图 4 为石墨烯和石墨烯/PSA 复合薄膜的 XRD 谱图。在图 4(a)的 XRD 谱图中, 可以明显看出约为 26° 的石墨烯特征衍射峰。由图 4(b)可知复合薄膜在 26° 右侧出现强度较高的衍射峰, 且随着石墨烯质量分数的增加趋于尖锐, 这可能是石墨烯颗粒的异相成核作用所致, 将其均匀分散在 PSA 基体中, 增加了聚合物基体的晶核密度, 提高了 PSA 的结晶度, 从而使得复合薄膜的断裂强度增加。这与 Rafiee 和 Zhao 等^[21-22]得出的结论一致, 表明在聚合物中加入少量的石墨烯可以有效地增强聚合物的力学性能。不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的断裂强度和断裂伸长率如图 5 所示, 随着石墨烯质量分数的增加, 复合薄膜的断裂强度提高, 断裂拉伸率减小。复合薄膜力学性能的提高主要是由于加入了高比表面积的石墨烯, 分散于 PSA 基体中, 与 PSA 之间存在氢键作用, 从而产生了很强的黏附力^[23]。当加入 0.7% 石墨烯时, 复合薄膜的断裂强度在实验条件下达到最高, 相比于纯 PSA 薄膜增加了 15% 左右, 此刻断裂伸长率反而有所提高, 其原因可能是石墨烯在 PSA 基体中分散较好, 平铺成网, 复合薄膜的拉伸延展性变好, 而且石墨烯和石墨烯间的范德华力以及石墨烯和 PSA 之间存在的氢键作用较强, 使得复合薄膜的

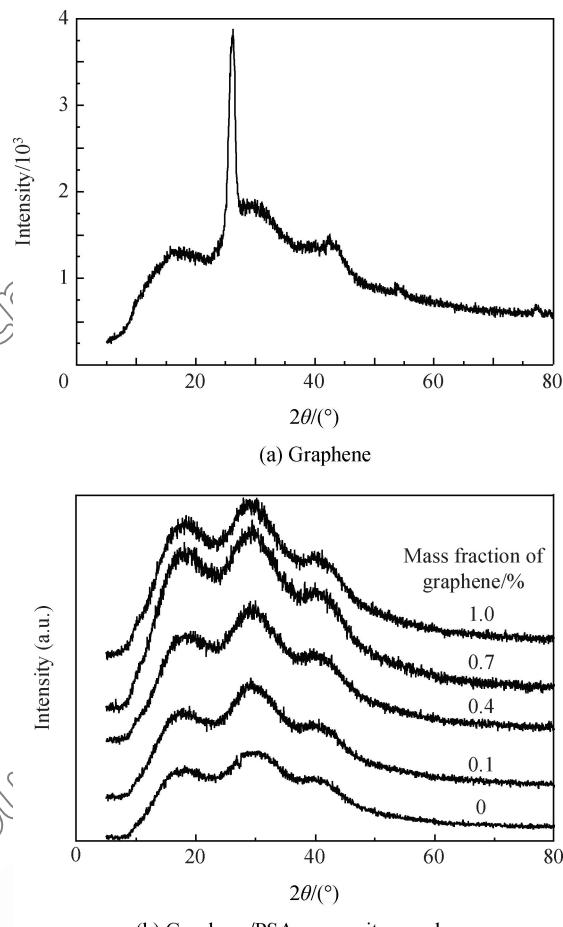


图 4 石墨烯和石墨烯/PSA 复合薄膜的 XRD 谱图

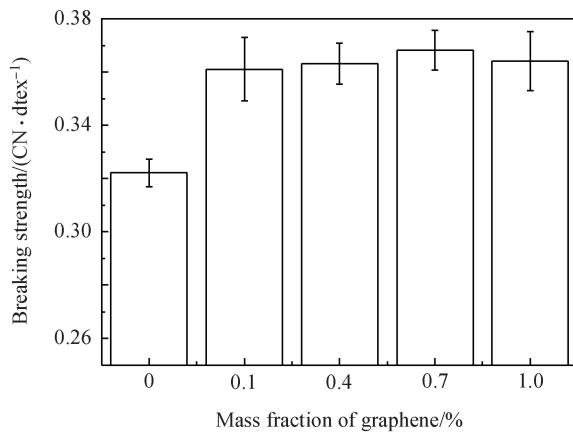
Fig. 4 XRD patterns of graphene and graphene/PSA composite membranes

断裂强度提高。而当石墨烯质量分数较大时, 石墨烯较为严重的团聚现象阻碍了聚合物结晶, 复合薄膜断裂强度的改善幅度开始下降, 但其强度仍优于纯 PSA。

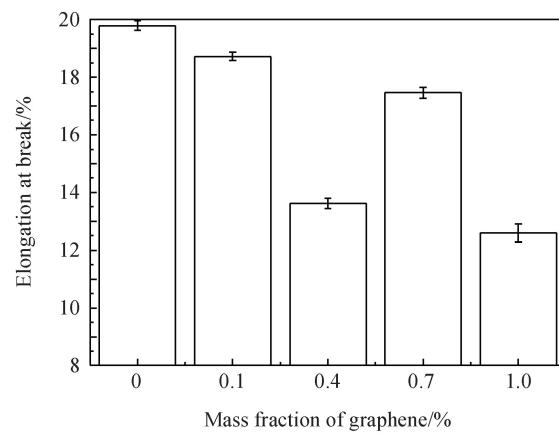
3.2 导电性能

3.2.1 导电网络的建立与分析

石墨烯的导电率及其在基体中的含量与分散等情况, 是影响复合材料导电性能的重要参数。石墨烯/PSA 复合薄膜导电网络形成的示意图见图 6。Simmons^[24]、Sheng^[25]、Ezquerra^[26] 和 Van Beek^[27] 等对复合材料隧道导电进行了公式推导及理论分析, 发现两邻近导电粒子之间满足一定的电导关系式, 表明随着导电填料浓度的增加, 导电粒子间距逐渐减小, 当其小于 10 nm 时, 这些粒子间所具有的强大电场可诱使发射电场的产生, 从而导致电流产生, 即场致发射理论。石墨烯表现出完美的量子隧道效应^[1-2], 石墨烯六元环结构内存在自



(a) Breaking strength



(b) Elongation at break

图 5 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的断裂强度和断裂伸长率

Fig. 5 Breaking strength and elongation at break of graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene

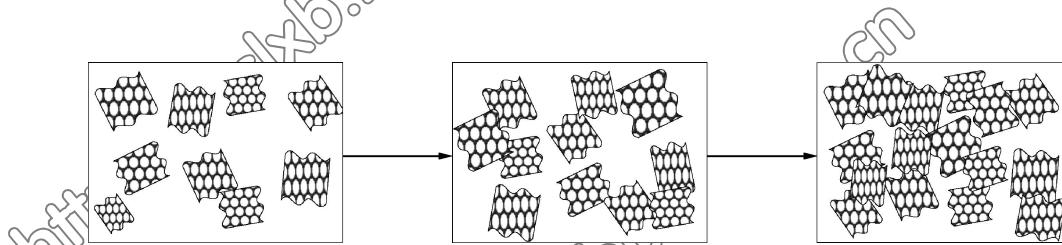


图 6 石墨烯/PSA 复合薄膜导电网络形成的示意图

Fig. 6 Formation diagram of conductive networks in graphene/PSA composite membranes

由移动的电子，随着石墨烯在基体中质量分数的增加，其自由电荷密度增加，电子隧道效应增强，使得复合薄膜的导电性能得到提高。

3.2.2 导电性能测试结果与分析

表 1 为不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的表面比电阻。图 7 为不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜表面电阻数量级的比较。可以看出，当添加 0.1% 的石墨烯时，石墨烯/PSA 复合薄膜的表面比电阻有明显下降。部分石墨烯片之间局部接触，少部分距离很近的石墨烯间产生隧道导电效应，使得局部导电网络形成；逐渐增加石

表 1 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的表面比电阻

Table 1 Surface specific resistivities of graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene

Mass fraction of graphene /%	Surface specific resistivity / Ω
0	3.10×10^{12}
0.1	1.40×10^6
0.4	8.95×10^4
0.7	2.71×10^4
1.0	9.87×10^3

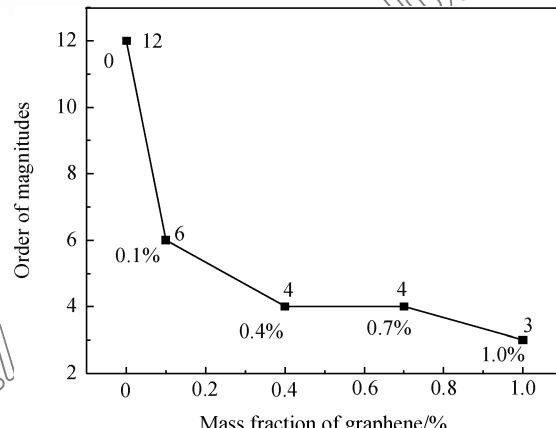


图 7 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜表面电阻数量级的比较

Fig. 7 Comparison of order of magnitudes on surface resistivity of graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene

墨烯质量分数至 0.4%，虽然基体内部的石墨烯间仍未完全接触，但是距离逐渐减小，隧道导电效应更加明显，复合体系内的局部导电网络扩大，使得复合薄膜的电阻率下降，导电性能得到显著的提高；进一步增加石墨烯的质量分数(0.7%)，基体内

部直接接触的导电粒子逐渐增多, 导电网络结构越完整, 此时复合薄膜具有相对较高的导电性能; 随着石墨烯在基体中质量分数的继续增大, 导电网络进一步完善, 但由于石墨烯粒子堆叠团聚, 复合薄膜导电性能改善的幅度下降。

3.3 热性能

石墨烯/PSA 复合薄膜的热分解过程可分为微量失重阶段($30\sim400\text{ }^{\circ}\text{C}$)、热分解阶段($400\sim600\text{ }^{\circ}\text{C}$)和碳稳定阶段($600\sim700\text{ }^{\circ}\text{C}$)3个区间。不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的 TG 和 DTG 曲线如图 8 所示, 在微量失重阶段中, 温度从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 质量的减少主要来源于高聚物分子间结合水和各种助剂的挥发; 继续升高到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 失重主要是由小分子量低聚物的分解引起的。在温度约达 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 样品呈现出较高的质量损失速率, 其原因是试样干燥不充分, 残留较多的溶剂 DMAc 和水分, 在此温度下, 其挥

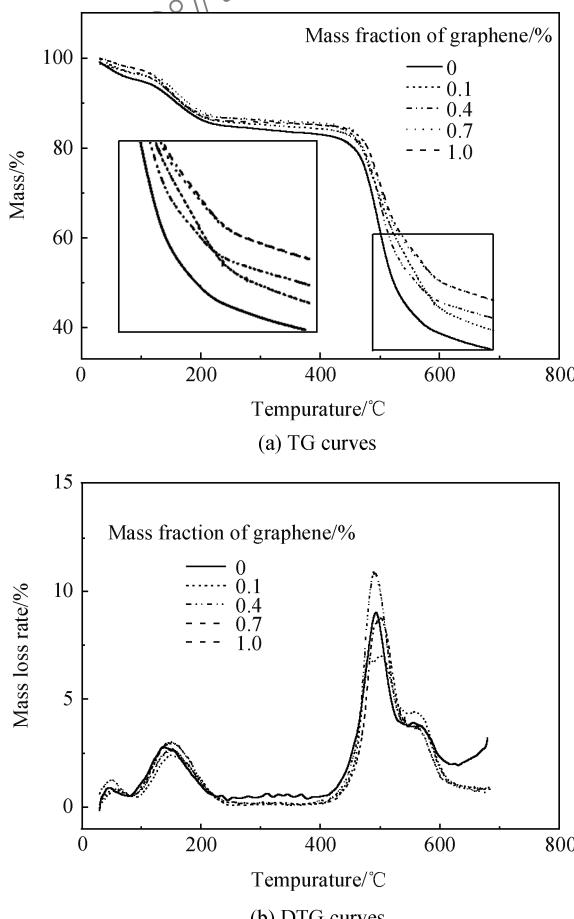


图 8 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 8 TG and DTG curves of graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene

发导致试样出现了较高的质量损失速度。当温度从约 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 TG 曲线出现明显下滑温度区间内, 曲线逐渐趋于平缓基本达到一个平台。当温度接近 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 各试样的 TG 曲线开始下降缓慢基本达到一个平台。插层膨胀剥离石墨烯在制备过程中, 用高锰酸钾作氧化剂, 浓硫酸作插层剂, 所以易在其表面及边缘处引入 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C=O}$ 、 $-\text{OH}$ 等含氧基团, 这些含氧基团在高温环境下的热稳定性不高, 受热时容易产生 CO_2 和 CO 气体, 使得石墨烯有一定的质量损失。

在热分解阶段中, 其质量损失原因可能是 PSA 大分子链的运动速率逐渐增加并越来越剧烈直至断裂, 伴随着小分子物质以气体的形式释放出来形成失重。在氮气环境下, 温度达 $500\sim600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PSA 分解主要发生在酰胺基的 $\text{C}-\text{N}$ 部位, 并且根据键能分析以及 PSA 结构式推断, 导致这阶段的质量损失可能是由于 SO_2 、 NH_3 或 CO_2 气体的产生, 数量的逐渐增加最后引起试样质量的损失率也不断增加。

表 2 为不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜热分解过程的物理参数。可以看出, 石墨烯的加入使得 PSA 的初始分解温度得到显著提高, 即石墨烯有效延长了薄膜的分解时间。

表 2 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜热分解过程的物理参数

Table 2 Physical parameters of graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene in process of thermal decomposition

Mass fraction of graphene/%	$T_0/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$d\alpha/dt$	$T_{\max}/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\alpha/\%$
0	415.32	9.014	493.13	35.18
0.1	417.58	7.015	493.76	37.83
0.4	418.82	10.945	494.87	39.30
0.7	419.47	11.034	494.23	43.45
1.0	421.04	9.817	494.18	43.51

Notes: T_0 —Initial decomposition temperature; $d\alpha/dt$ —Maximum decomposition rate; T_{\max} —Temperature at maximum decomposition rate; α —Residual mass rate at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

在碳稳定阶段, 复合薄膜大部分已被碳化, 温度的升高对残余物的失重影响较小, 基本趋于平稳状态, 而纯 PSA 的质量损失率仍呈下降趋势。当温度近 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 复合薄膜表现出比纯 PSA 薄膜更高的残余率, 说明在 PSA 基体中加入石墨烯可有效地提高 PSA 的耐热性能。

3.4 抗紫外性能

不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜在波长范围 250~400 nm 的紫外光透射率, 相比于纯 PSA 薄膜要低很多, 如图 9 所示, 说明石墨烯的加入明显加强了复合薄膜对紫外光的吸收和散射作用, 提高了其抗紫外线性能, 对紫外线的屏蔽范围显著变宽。这主要是石墨烯的量子尺寸效应具有很大的比表面积和独特的二维结构, 使其拥有优异的光学性质, 对紫外光具有很好的反射、吸收和消弱作用。而且由于制备的石墨烯/PSA 复合薄膜的颜色呈灰黑色, 并随石墨烯质量分数的增大而逐渐加深, 进一步提高了复合薄膜对紫外光的屏蔽作用。

因此, 石墨烯对增强石墨烯/PSA 复合薄膜的抗紫外线性能和延缓其在紫外光照射下的老化现象起重要作用。

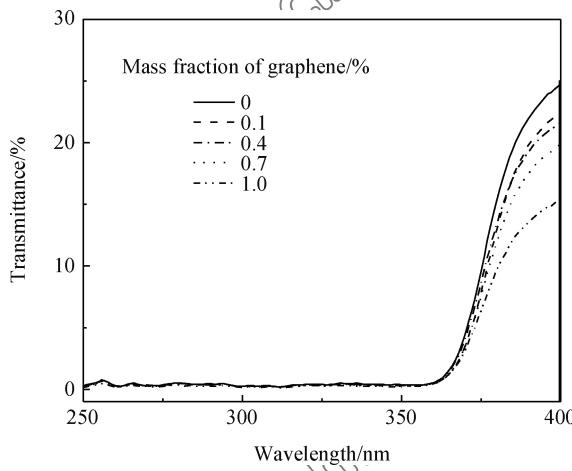


图 9 不同石墨烯质量分数的石墨烯/PSA 复合薄膜的紫外光透过率

Fig. 9 Transmittance of ultraviolet light for graphene/PSA composite membranes with different mass fractions of graphene

4 结 论

(1) 少量的石墨烯能够均匀地分散于聚砜酰胺(PSA)基体中, 但随着石墨烯质量分数的增大, 石墨烯在复合薄膜内会出现团聚现象。

(2) 石墨烯的添加提高了纯 PSA 的结晶性能和断裂强度, 石墨烯/PSA 复合薄膜的热稳定性随着石墨烯质量分数的增大而提高, 但基本不影响 PSA 的分子结构和化学组成。

(3) 向 PSA 中添加石墨烯显著提高了其导电性能, 向纯 PSA 中加入 0.1% 石墨烯后, 其表面比电阻由 $3.10 \times 10^{12} \Omega$ 迅速降至 $1.40 \times 10^6 \Omega$, 并随

着石墨烯质量分数的增大呈下降趋势, 但随着石墨烯团聚现象的加剧, 继续增加石墨烯质量分数其导电性能变化不显著。

(4) 石墨烯/PSA 复合薄膜的抗紫外性能明显优于纯 PSA 薄膜, 对紫外光具有良好的吸收和散射作用, 石墨烯提高了纯 PSA 的抗紫外性能。

参 考 文 献:

- [1] NOVOSELOV K S. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [3] RAO C N R, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(42): 7752-7777.
- [4] LEE C, WEI X, RYSAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5881): 385-388.
- [5] 喻佳丽, 辛斌杰. 铜基底化学气相沉积石墨烯的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 66-71.
- [6] YU J L, XIN B J. Research status and prospect of chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrate[J]. *Materials Review*, 2015, 29(1): 66-71 (in Chinese).
- [7] HUANG X, QI X Y, BOEY F, et al. Graphene-based composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(2): 666-686.
- [8] 孙淑香, 卢智敏, 石风俊, 等. 芳砜纶纤维结构和性能的研究[J]. 河南科学, 2013(2): 161-164.
- SUN S X, LU Z M, SHI F J, et al. Structure and properties of polysulfonamide fiber[J]. *Henan Science*, 2013(2): 161-164 (in Chinese).
- [9] 汪晓峰, 张玉华. 芳砜纶的性能及其应用[J]. 纺织导报, 2005(1): 18-23.
- WANG X F, ZHANG Y H. Properties and application of polysulfonamide fiber[J]. *China Textile Leader*, 2005(1): 18-23 (in Chinese).
- [10] 陈卓明, 辛斌杰, 吴湘济, 等. 功能性聚砜酰胺纳米复合材料的研究现状与分析[J]. 产业用纺织品, 2011, 29(6): 1-8.
- CHEN Z M, XIN B J, WU X J, et al. Research status and analysis of functional polysulfone amide nanocomposites[J]. *Technical Textiles*, 2011, 29(6): 1-8 (in Chinese).
- [11] 辛斌杰, 陈卓明, 吴湘济, 等. 聚砜酰胺/碳纳米管复合材料的热稳定性研究[J]. 材料导报, 2012, 26(16): 31-34.
- XIN B J, CHEN Z M, WU X J, et al. Study on the thermal stability of PSA/CNT composites[J]. *Materials Review*, 2012, 26(16): 31-34 (in Chinese).
- [12] 陈卓明, 辛斌杰, 吴湘济, 等. 聚砜酰胺/纳米二氧化钛复合

- 材料的制备与表征[J]. 合成纤维, 2011, 40(12): 1-5.
- CHEN Z M, XIN B J, WU X J, et al. Preparation and characterization of PSA/nano-TiO₂ composites[J]. Synthetic Fiber in China, 2011, 40(12): 1-5 (in Chinese).
- [12] ZHANG H B, ZHENG W G, YAN Q, et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding[J]. Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers, 2010, 51(5): 1191-1196.
- [13] ANSARI S, GIANNELIS E. Functionalized graphene sheet-poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2009, 47(9): 888-897.
- [14] WANG X, XING W Y, SONG L, et al. Preparation of UV-curable functionalized graphene/polyurethane acrylate nanocomposite with enhanced thermal and mechanical behaviors [J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(6): 854-858.
- [15] CHOI J T, KIM D H, RYU K S. Functionalized graphene sheet/polyurethane nanocomposites: Effect of particle size on physical properties[J]. Macromolecular Research, 2011, 19(8): 809-814.
- [16] 汪文, 丁宏亮, 张子宽, 等. 石墨烯微片/聚丙烯导热复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(6): 14-20.
- WANG W, DING H L, ZHANG Z K, et al. Preparation and properties of graphene nanoplatelets/PP thermal conductive composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 14-20 (in Chinese).
- [17] 樊玮, 张超, 刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 14-21.
- FAN W, ZHANG C, LIU T X. Recent progress in graphene/polymer composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 14-21 (in Chinese).
- [18] ROBINSON J T, ZALALUTDINOV M, BALDWIN J, et al. Wafer-scale reduced graphene oxide films for nanomechanical devices[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3441-3445.
- [19] 张立德. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 60.
- ZHANG L D. Nano materials and nano structures[M]. Beijing: Science Press, 2001: 60 (in Chinese).
- [20] 徐家壮, 唐虎, 李忠明. 低维度碳纳米填料诱导聚合物结晶[J]. 高分子通报, 2011(1): 16-23.
- XU J Z, TANG H, LI Z M. Low-dimensional carbon nano-fillers induced the crystallization of polymers[J]. Polymer Bulletin, 2011(1): 16-23 (in Chinese).
- [21] RAFIEE M A, RAFIEE J, WANG Z, et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content [J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 3884-3890.
- [22] ZHAO X, ZHANG Q H, CHEN D J, et al. Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2357-2363.
- [23] LIANG J J, HUANG Y, ZHANG L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(14): 1-6.
- [24] SIMMONS J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. Journal of Applied Physics, 1963, 34(6): 1793-1803.
- [25] SHENG P, KLAFTER J. Hopping conductivity in granular disordered systems[J]. Physical Review B, 1983, 27(4): 597-600.
- [26] EZQUERRA T A, KULESCZA M, CRUZ C S, et al. Charge transport in polyethylene-graphite composite materials [J]. Advanced Materials, 1990, 2(12): 597-600.
- [27] VAN BEEK E K H, VAN PUL B I C F. Internal field emission in carbon black-loaded natural rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1962, 6(24): 651-655.

Structures and properties of graphene/polysulfone amide composite membranes

YU Jiali, XIN Binjie*

(College of Fashion, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: Graphene/polysulfone amide (PSA) composite films with different mass fractions of graphene were prepared by spin-coating technique. The chemical composition, macromolecular structure, thermal property, electrical properties, mechanical properties and ultraviolet resistance were characterized and analyzed by means of optical microscopy, Fourier transform infrared spectrometer, surface resistance testing, thermal gravimetric analysis and ultraviolet spectrum. The results show that small amount of graphene can be evenly dispersed in PSA substrate, and the introducing of graphene does not change the chemical structure of PSA. The crystallinity of the composite membranes can be improved because the graphene 2D nano material can act as a nucleation agent. The mechanical properties and thermal properties of composite membranes can be improved correspondingly. When the mass fraction of graphene is 0.1%, the surface specific resistance of graphene/PSA composite membranes decreases to $1.40 \times 10^6 \Omega$ quickly, while that of pure PSA membrane is $3.10 \times 10^{12} \Omega$. As the mass fraction of graphene increases, the electrical properties of graphene/PSA composite membranes improves correspondingly. Graphene plays an important role in strengthening the absorption and scattering of ultraviolet light and improving ultraviolet resistance.

Keywords: graphene; polysulfone amide; composite membranes; thermal property; electrical properties