

• 综述 •

聚酰亚胺基材料制备类石墨材料研究进展

翁梦蔓, 赵晓君, 罗旭良, 闵永刚*
(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 聚酰亚胺 (PI) 因其独有的分子结构和高碳含量, 是制备优质类石墨材料的前体。同时其热处理加工程序简单, PI 制备类石墨材料也有望从实验室走向实际生产。本文就近年来国内外针对 PI 基制备类石墨材料的研究现状, 以不同的材料形式为板块, 综述了 PI 基制备类石墨材料的技术路径和研究进展, 重点介绍了 PI 基制备类石墨膜、碳泡沫和碳纤维的研究进展。

关键词: 聚酰亚胺; 石墨膜; 类石墨泡沫; 碳纤维

Research Progress of Graphite-like Materials Prepared from Polyimide-based Materials

WENG Meng-man, ZHAO Xiao-jun, LUO Xu-liang, MIN Yong-gang*
(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Polyimide (PI) is a precursor for the preparation of high-quality graphite-like materials due to its unique molecular structure and high carbon content. At the same time, due to the simple heat treatment process, the preparation from PI to graphite-like materials is expected to move from the laboratory to actual production. Based on the research status of PI-based graphite-like materials at domestic and foreign in recent years, this work summarizes the technical path and research progress of PI-based graphite-like materials prepared from different material forms. Graphite-like films, graphite-like foams and carbon fibers prepared from PI-based materials are highlighted in this work.

Keywords: Polyimide; Graphite film; Graphite-like foam; Carbon fiber

石墨因其特殊的微观分子结构, 具有耐高温、导热导电、化学性能稳定等优点^[1]。在宏观上, 不同的结构形态使得石墨在众多领域有较大的应用价值和潜力。为实现可持续绿色发展, 人工合成类石墨材料成为减少天然石墨材料消耗的关键。目前, 不同形式的类石墨材料已得到研制, 如图 1 所示, 石墨膜、碳泡沫、碳纤维为类石墨材料中最为主要的类石墨材料形态。

随着科技的发展, 设备元件趋于微型集成化, 热耗散成为重要的评估指标。防止热量聚集, 实

现有效散热成为了设备元件正常运行乃至更新迭代过程中不可避免的重要环节。因此, 散热材料在元器件整体中必不可少。相较于传统的金属散热材料, 石墨膜^[2]具备质轻、体积小、可弯曲等优点, 有利于微型集成化、轻量化发展, 在可穿戴柔性设备中具备更大的应用潜力。

碳泡沫^[3]是由石墨烯片相互交联形成的三维网状结构。泡沫的结构形态和石墨材料的特质, 使得碳泡沫拥有广泛的应用价值。由于具有高比表面积、化学性能稳定, 碳泡沫的吸附性能非常显

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2023-01-15; 修回: 2023-03-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFB0408100), 国家自然科学基金联合基金项目重点支持项目 (U20A20340)

作者简介: 翁梦蔓 (1997-), 女, 硕士, 主要研究聚酰亚胺基石墨膜制备

* 通讯联系人: 闵永刚 (1963-), 男, 博士, 主要研究特种聚酰亚胺及其产业化。E-mail: ygmin@gdut.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.013

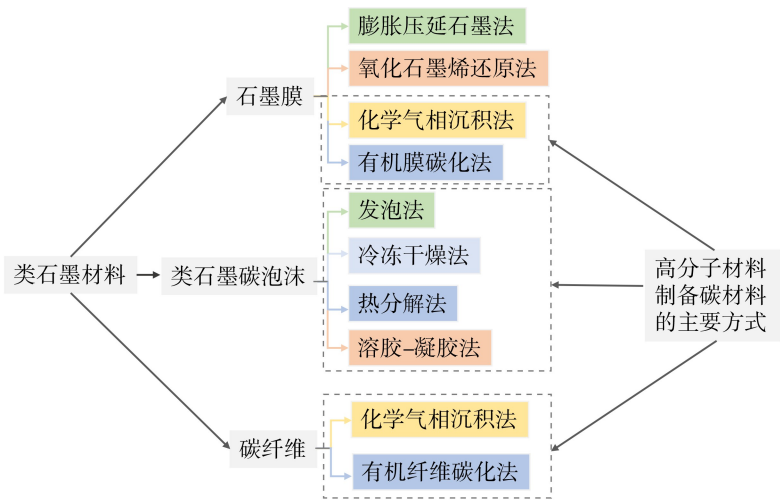


图 1 类石墨材料及其主要制备方法

Figure 1 Graphite-like materials and their main prepared methods

著,在水汽吸附、空气净化等环保能源领域优势突出。由于具有良好的导电性和高柔韧性,碳泡沫在电磁屏蔽、柔性传感等领域也有一席之地。

碳纤维^[4]是由石墨微晶沿着纤维轴向堆砌而成的乱层石墨结构。纤维的结构形态和石墨的本征特性使得碳纤维具有“外柔内刚”的特性。碳纤维具有高模量和各向异性,具有“单向”增强作用。而由于柔韧性优异,碳纤维也可通过横纵交织形成纤维织物,具有更优异的增强作用。目前,碳纤维主要是作为增强材料,与不同的基体复合制备复合材料,应用于航空航天、风能发电等领域。

改变加工方式和加工条件可得到不同结构形态的类石墨材料(图 1)。石墨膜和碳纤维的主要加工方法中,化学气相沉积法(CVD 法)和有机膜(纤维)碳化法均可通过高分子材料制备石墨膜。在 CVD 法中,高分子材料作为固态碳源,首先转化为挥发性前体,然后将其送入 CVD 反应器并在基板上沉积石墨膜(纤维)。有机膜(纤维)碳化法中,PI 膜在惰性气体中,通过加热使非碳元素挥发去除,断裂的碳键发生重排。对于类石墨泡沫,则均可由高分子材料通过不同的方式进行加工。因此,对于高分子前体的选择,需要满足以下条件:(1)含碳量高;(2)分子结构有利于有序重排;(3)热解工艺简单。

聚酰亚胺(PI)作为综合性能优异的特种工程材料之一,广泛应用于各类要求严苛的极端领域,如航空航天^[5]、微电子^[6]、先进制造^[7,8]等领域。除了作为优质的聚合物材料投入实际应用,PI 也是碳材料的优异前体^[9]。相较于其他聚合物基材

料,PI 具有广泛的分子结构,同时具有高碳产率的潜力。在合成过程中,可通过选择不同的二酐和二胺来调控 PI 的分子结构。前体 PI 的分子结构和重复单元的取向会进而影响碳化石墨化后的产物结构。这也赋予了碳材料更多的应用潜力。同时,PI 基制备石墨材料热处理生产程序简单,且在制备高结晶、高取向、高导热性的石墨材料领域中具有很大的潜力。下文将针对不同形态的 PI 基石墨材料详述其制备和应用的研究进展。

1 膜材研究

膜材是 PI 碳化石墨化行为研究中出现最多的形态^[10]。以 PI 为固态碳源,通过 CVD 法制备碳膜的研究较少。该法对设备要求严格,成本高。相比之下,以 PI 为基材的有机膜碳化法工艺成熟,可实现批量化生产。在该法中,PI 膜的碳化大致分为两个阶段:一是在惰性气氛中,在 800~1500℃进行热解,该阶段主要是非碳原子以不同形式脱离膜材;二是在 1800~3000℃进行热处理,这个阶段杂环碳开始重组,逐步形成有序碳结构。

目前 PI 膜的碳化石墨化过程研究主要可分为两大类,一类是对碳化石墨化过程中的变量进行研究,如改变温阶、加热时长、压力等。大部分较早期的研究是属于这一类型研究,为后期的研究工作提供了工艺参考。另一类是对 PI 膜的制备进行配方调整。在该类研究中可总结为两个路线:一是纯 PI 体系,通过改变石墨化温度和 PI 结构来调控碳化石墨化过程;另一类是在 PI 体系中

添加催化剂诱导其碳化石墨化。通常,前者会出现石墨层间结构无序、晶格尺寸小,石墨化温度高等缺点;后者存在两相相容性差、催化剂团聚等问题,导致最终膜材综合性能不佳。

1.1 石墨化工艺及机理研究

早在 20 世纪 90 年代, Bourgerette 等^[11~13]对 Kapton 的 PI 薄膜的碳化石墨化过程展开研究。结果表明在 1000 °C 内, C—N、C=O 键裂解, 以小分子气体(一氧化碳、二氧化碳、氮气)的形式挥发, 高碳含量的膜材逐渐趋于质量稳定。而后石墨化过程中, 杂乱无章的微晶结构边界消失, 聚集成石墨晶体, 膜材的石墨化程度提高。当超过 2500 °C 时, 石墨膜呈现出晶格完善的高石墨化结构。同时, 通过对 Upilex 的 PI 膜展开相同的对照试验, 发现 PI 分子结构中的氧原子含量对碳化过程中形成的微晶尺寸呈负相关趋势, 同时也会降低膜材石墨化能力。

赵根祥等^[14,15]详细研究了 PI 膜在 1000 °C 内的热解行为, 结果表明: 在 500~800 °C 间热解行为剧烈, O、N 元素含量剧烈下降, 膜材中的 C 元素含量提高, 大部分 C 元素以杂环的形式存在。亓淑英等^[16]发现碳化温度达到 700 °C 时, 膜材的电学及力学性能会出现巨大转变, 这也与杂环结构部分生成类石墨结构相关。Hishiyama 等^[17]则通过两步法进行碳化石墨化研究, 发现碳膜随着石墨化温度的升高, 石墨结构逐渐有序生成。

Inagaki 等^[18]选定 Kapton 和 Novax 两种不同牌号的 PI 膜进行不同升温速率的碳化石墨化, 发现两种膜材的石墨化程度同升温速率的变化有所差异, 对于 Kapton® PI 薄膜, 其石墨化程度提高同升温速率的加快成正相关。而 Novax® PI 薄膜的石墨化程度和结晶度则在 2 °C/min 的时候最为优异。证明 PI 分子结构会影响石墨化的结晶过程。

1.2 本征 PI 膜石墨化研究

部分学者研究了 PI 的分子链结构对石墨膜的影响, 提及的分子式如图 2 所示。Hishiyama 等^[19]以 1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA)、对苯二胺(PDA)、3,3',4,4'-二氨基联苯胺四盐酸(TAB)为原料, 自主合成了 PI 膜, 通过分解升温的方式获得了同高度取向的热解石墨质量相当的石墨膜。Jin 等^[20]研究发现, PI 主链中含有邻位取代羟基的 PI (3,3'-二羟基-4,4'-联苯二胺-3,3',

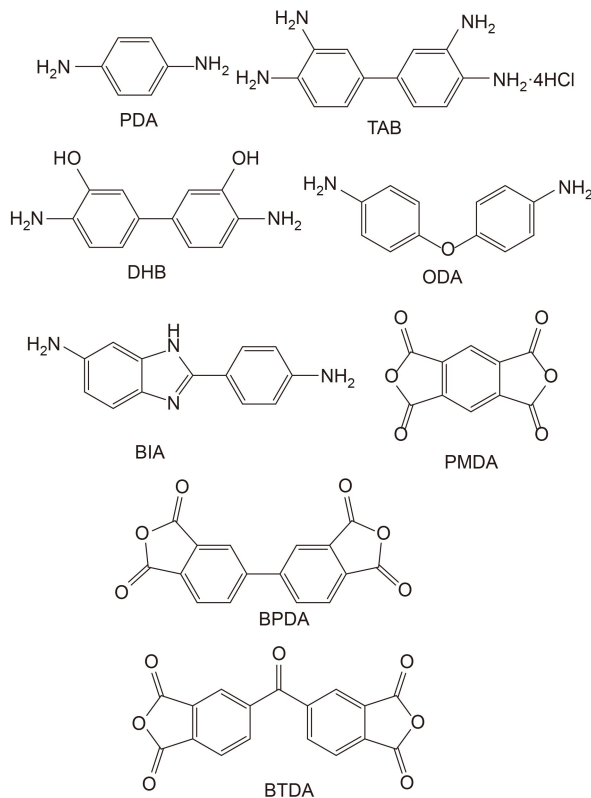


图 2 文中提及的二胺和二酐的结构

Figure 2 The diamine and dianhydride structure mentioned in the text

4,4'-联苯四甲酸二酐, DHB-BPDA) 在碳化过程中通过热解反应转化为聚苯并噁唑(PBO)结构, 从而形成高结晶度、大晶粒尺寸的石墨膜, 在 2500 °C 下制备的石墨薄膜的热导率介于 345~916 W/(m·K)。

Takeichi 等^[21]将聚酰胺酸(PAA)转化为聚酰胺酯, 通过胺酯交换进行亚胺化, 研究不同 PI 前驱体结构对于碳化石墨化的影响。研究表明, 由 PMDA 和 PDA 制得的 PAA 酯化后制得的 PI 薄膜可作为优异的碳前体, 并且石墨化膜的取向随酯化率的增加而增加。而由 BPDA 和 PDA 制得的 PAA 酯化后制得的 PI 薄膜, 聚酰胺酯酰亚胺化时具有更大的离去基团, PI 膜阶段的拉伸模量就越高, 石墨化薄膜也具有更高取向。由 PMDA 和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)制得的 PAA 酯化后制得的 PI 薄膜, 转化为聚酰胺酯, 对石墨化薄膜的取向没有任何影响。

Weng 等^[22,23]研究了不同种类及浓度的叔胺类催化剂对于制备 PI 基石墨膜的影响。研究表明, 叔胺类催化剂有利于 PI 的预亚胺化, 相较于热亚胺法, 通过该法制备的 PI 基膜碳化石墨化

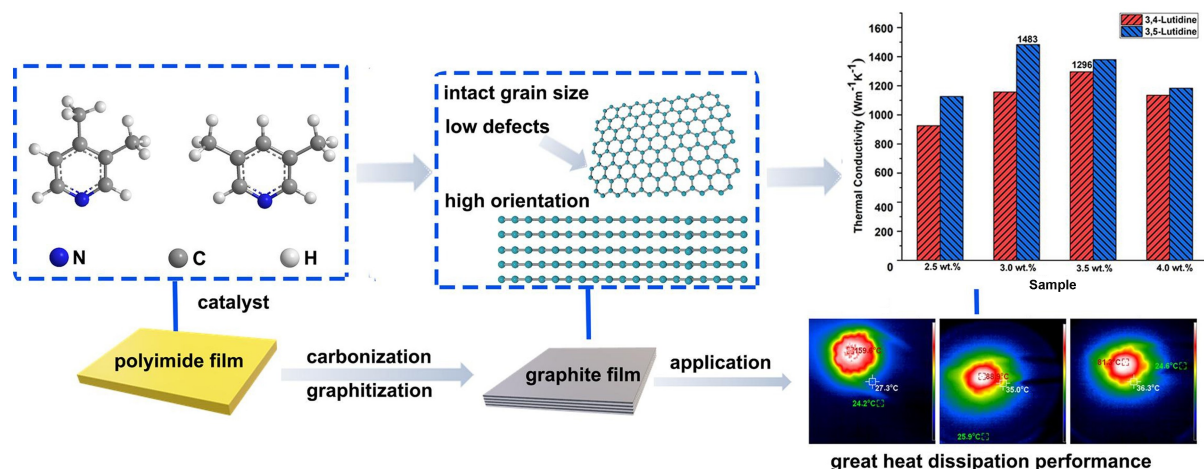


图3 使用催化剂的PI基石墨膜具有良好的晶格结构和高导热率^[23] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 3 The PI-based graphite film with catalyst showing good lattice structure and high thermal conductivity (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 2022 Elsevier)

后,石墨膜出现定向的层状结构,晶格完整且导热率高,碳化石墨化机理及导热性能如图3所示。PI基膜及其石墨膜的质量也会随着催化剂的碱性和结构的不同而变化。

Sun等^[24]通过用不同量的化学催化试剂对PI薄膜进行石墨化,制备了高导热石墨薄膜。结果表明,化学亚胺化PI(CIPI)薄膜比纯热亚胺化PI(TIPI)薄膜具有更高的拉伸强度、热稳定性和亚胺化程度。CIPI薄膜衍生的石墨薄膜呈现出更完整的晶体取向和有序排列。仅用0.72%的化学催化试剂,石墨化的CIPI薄膜就实现了1767 W/(m·K)的高导热率,远高于石墨化TIPI薄膜(1331 W/(m·K)),增加了32.8%。高导热率归因于较大的面内微晶尺寸和较高的晶体完整性。

部分学者研究了PI的分子取向对石墨膜的影响。Zhong等^[25]基于PMDA/ODA体系制备了不同厚度的PI膜,研究发现石墨化后,膜材的面内取向度及结晶度同膜材厚度成反比。Smirnova等^[26]则研究了通过单拉和双拉预处理对不同PI基膜及其石墨膜的影响。研究表明:双轴预拉伸的膜材更有利于石墨层结构的生长,同时PI膜中的微晶结构有利于后序的石墨化。

Murakami等^[27]在2900~3300℃下对PI进行碳化石墨化,开发了工业级的0.5~3 μm厚的大面积、高质量石墨薄膜(图4)。由于石墨层在平面上高度取向,石墨膜具有良好的物理性能。在3200℃处理后,石墨膜电导率为 2.48×10^4 S/cm,薄膜的载流子迁移率为 1.17×10^4 V/cm²,电子和

空穴的载流子浓度分别为 6.98×10^{18} 和 5.90×10^{18} cm⁻³。Murakami等认为高导电性和迁移率源自均质、高度取向的石墨层。

1.3 掺杂型聚酰亚胺膜石墨化研究

通过本征型PI膜制备的石墨膜性能难以得到较大提升。通过加入功能性填料,制备功能性PI膜及其石墨膜成为了当前研究的热点之一。

Li等^[28]通过石墨相氮化碳(g-C₃N₄)催化PI薄膜石墨化制备了超高导热导电石墨薄膜。由0.25 wt% g-C₃N₄催化的PI石墨化(G0.25)获得的石墨膜具有均匀和完美的石墨烯结构和性能。石墨层的间距约为0.335 nm,热导率为1781 W/(m·K),电导率为 1.63×10^6 S/cm。更重要的是,添加g-C₃N₄后,可将石墨化温度从2800℃降低到2500℃,在整个PI石墨化过程中可降低能耗20.5%。所开发的制备技术对于制备大规模、低成本、高质量的散热材料具有重要的指导意义和极具吸引力的工业应用价值。

Niu等^[29,30]基于BTDA/ODA体系,研究了碳化硅(SiC)对PI碳化石墨化过程的影响。研究发现,SiC的含量同膜材的石墨化程度呈正相关,同时也会影响石墨的晶粒尺寸,在石墨化过程中起催化增强作用。经研究,由于SiC先是在1600℃附近发生了晶体结构变化,后是在2600℃之后发生分解,从而提高了碳含量和石墨化程度。该团队也研究并发现了还原氧化石墨烯(RGO)对PI薄膜的碳化石墨化过程也存在诱导作用。

Xi等^[31]基于PMDA/ODA体系,通过原位聚

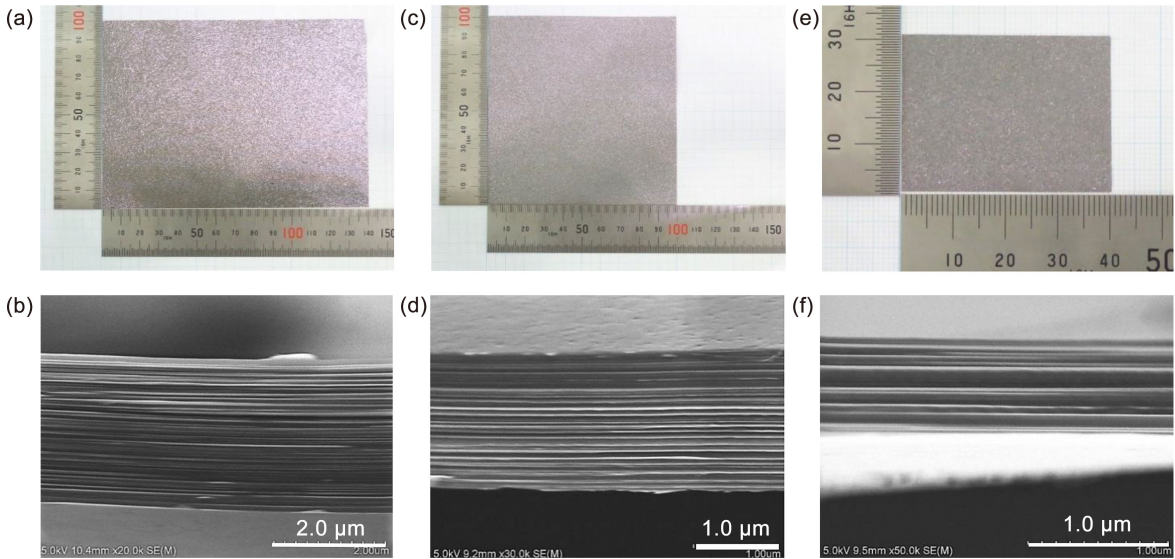


图 4 大面积石墨薄膜及其横截面图(SEM):(a)面积为 14 cm×10 cm 的石墨薄膜,(b)横截面(厚度:2.7 μm),(c)面积为 10 cm×10 cm 的石墨薄膜,(d)横截面(厚度:1.4 μm),(e)面积为 3 cm×4 cm 的石墨薄膜,(f)横截面(厚度:0.68 μm)^[27] (2019 Elsevier 版权许可)

Figure 4 Large area graphite films and its cross sections (SEM). (a) Graphite film with an area of 14 cm×10 cm, (b) cross section (thickness: 2.7 μm), (c) graphite film with an area of 10 cm×10 cm, (d) cross section (thickness: 1.4 μm), (e) graphite film with an area of 3 cm×4 cm, (f) cross section (thickness: 0.68 μm) (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2019 Elsevier)

合法制备了可以反复弯曲的 h-BN/PI 复合薄膜。其中,含有 0.06 wt% h-BN 的 h-BN/PI 石墨膜表现出优异的综合性能,该膜具有 91%的高石墨化度和 1522 W/(m·K)的高导热率。

Ma 等^[32]在将 PI 浸泡在氧化石墨烯(GO)分散液中制备三维复合膜,碳化石墨化后得到了 GO/PI 石墨膜。该石墨膜的柔韧性优异,同时轴向导热率也非常优异,高达 150±7 W/(m·K)。

Li 等^[33]通过 PI 将微米级的石墨烯片连接起来,石墨化后制得柔性、超薄但高导电的石墨烯/PI (g-GO/PI)复合薄膜。PI 通过共价键的形式连接石墨烯片,同时填充了石墨烯层间空隙,有利于提高复合薄膜的面内导热率。制备流程及连接机理如图 5 所示。与纯 g-GO 薄膜相比,g-GO/PI 复合薄膜的面内导热率提高了 21.9%。

而后,Li 团队^[34]改进了合成过程。GO 先与 ODA 发生键合,而后 PMDA 与 ODA 原位聚合,进而得到复合氧化石墨烯/聚酰胺酸(mGO/PAA)膜。添加 7% PI 制备的石墨膜同纯 GO 石墨膜相比,导热率高出 92.3%。同时可承受 200 次弯曲测试,表现出优异的柔韧性。

Loeblein 等^[35]通过多重亚胺化方法合成三维石墨烯(3D-C)/PI 复合薄膜。由于 3D-C 的互连性

质,这种方法大大提高了低固含量 PI (0.3 vol%, 0.35 wt%)的热导率(提高了 1033%)和电导率(提高了 10 个数量级),并且不影响其内在的柔韧性和机械强度。此外,结果还表明,此类薄膜在经过各种热和机械应力循环后仍保持导热和导电性,显著拓宽了 PI 在柔性/可穿戴设备和其他高功率电子设备的应用。

2 类石墨泡沫研究

类石墨泡沫是类石墨材料的另一种结构形态。不同方法制备类石墨泡沫均可采用高分子材料作为基材。同时,各类方法也有基于 PI 基制备类石墨泡沫的研究。其碳化石墨化过程与膜材相似。类石墨泡沫的制备工艺不同,泡孔结构的形成阶段也不同(图 6)。无论是物理发泡还是化学发泡,PI 基中已经存在固定的泡孔。碳化法则是在冷冻干燥形成的 PI 气凝胶的基础上进行碳化石墨化。相较而言,发泡法和碳化法的制孔工艺简单。热分解法和溶胶-凝胶法,则是在热分解过程中,一部分基材以不同形式除去,剩下的基材在高温下固化定型,进而形成类石墨泡沫。目前,PI 基类石墨泡沫的研究,对于其碳化石墨化过程的研究较少,大部分是 PI 基制备工艺和功能材料类

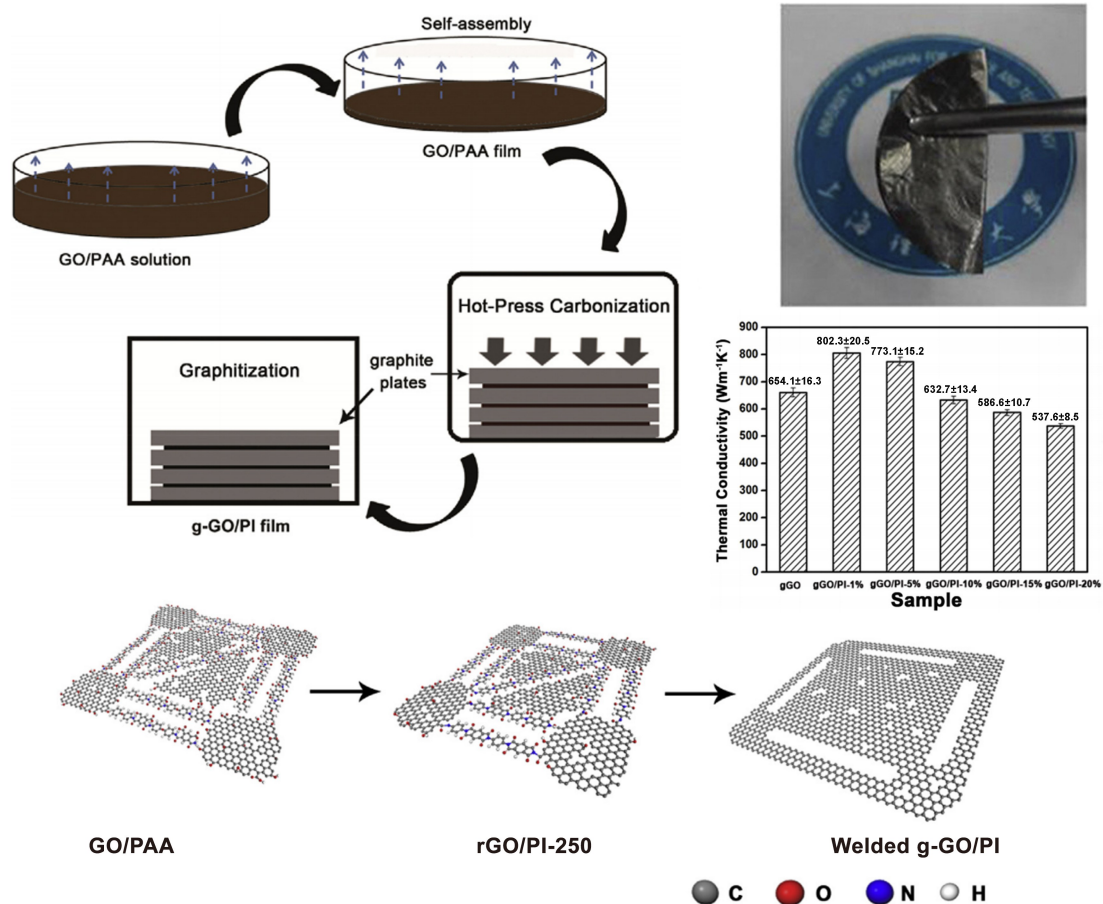


图 5 g-GO/PI 复合膜的制备机理流程图及导热性能^[33] (2018 Elsevier 版权许可)
Figure 5 Schematic procedures of the synthesis and thermal conductivity of the g-GO/PI composite film (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2018 Elsevier)

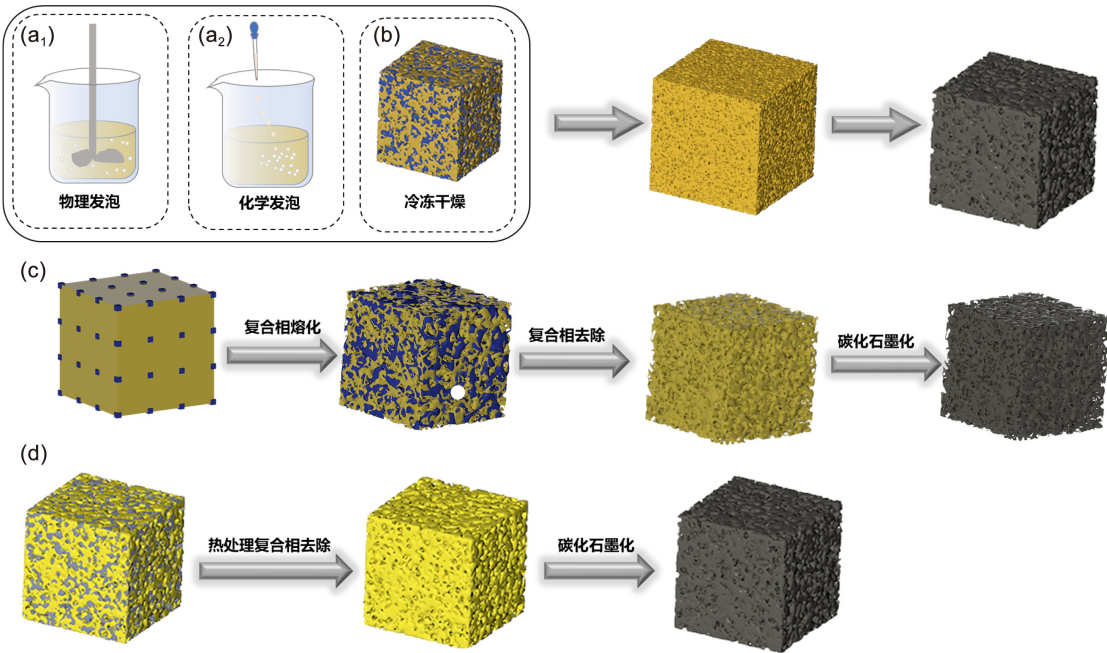


图 6 制备 PI 泡沫的不同形式:(a)发泡法;(b)碳化法;(c)热分解法;(d)溶胶-凝胶法
Figure 6 Different forms of PI foam: (a) foaming method; (b) carbonization method; (c) thermal decomposition method; (d) sol-gel method

的应用研究。独特的多孔结构既可用于吸波领域,又作为载体吸附其他材料。因此,类石墨泡沫在催化、能源等领域有巨大的应用潜力。

Shen 等^[36]对 BTDA/ODA 衍生的 PI 泡沫在空气和 N₂ 中的热稳定性和热解行为进行了研究。结果表明,PI 泡沫在空气中比在 N₂ 中更容易分解,在 800 °C 时,在 N₂ 中约有 55% 的残留物,而在空气中为 0。

Tao 等^[37]基于 PI 薄膜利用高温下石墨层内外压力差的固态发泡技术制备了一种具有闭孔的石墨泡沫。当发泡温度从 2200 °C 升高到 2600 °C 时,石墨泡的体积密度在 0.60~0.42 g/cm³ 之间变化(图 7)。石墨气泡中的封闭孔隙率介于 64.2%~74.0%。石墨气泡的热导率沿面内方向(296.6 W/(m·K))和面外方向(2.79 W/(m·K))呈各向异性。

Inagaki 等^[38]使用聚氨酯(PU)泡沫作为模板成功制备了 PI 类石墨泡沫。将 PU 泡沫浸渍到 PAA 溶液中,然后在 200 °C 下酰亚胺化得到 PU/PI 复合泡沫,加热到 400 °C 以上除去 PU,得到 PI 泡沫,而后 3000 °C 热处理石墨化,形成类石墨泡沫。实验证明,该泡沫可迅速吸附环境水蒸气。同时,可负载光催化剂锐钛矿后漂浮在水面上,有利于水中污染物的光分解,从而提高紫外线效率。

Luo 等^[39]使用油酸镍作为成孔剂和碳化过程催化剂制备具有均匀和可控多孔结构的 PI 复合

材料进而制备类石墨泡沫。热处理过程中油酸镍分解,当温度达到 1200 °C 以上,由油酸镍分解形成的小镍颗粒熔化,这些熔融镍颗粒在促进 PI 泡沫的石墨化方面具有催化作用。结果表明,通过调节参与聚合反应的油酸镍含量,可以在较宽范围内调控类石墨泡沫的孔径。

Liu 等^[40]通过冷冻干燥法制备了 PI/RGO 气凝胶(图 8)。将 PAAS/GO 悬浮液冷冻干燥制成层状的 PAAS/GO 气凝胶,在 300 °C 热处理,转化为 PI/RGO 气凝胶,并在 2800 °C 时进行石墨化。PI 碳化石墨化后形成了导热碳,而 RGO 被热还原成为高质量石墨烯,整体提高了类石墨泡沫的导热性能和力学性能。

3 碳纤维研究

碳纤维是类石墨材料的重要种类。根据纤维的长度,其制备工艺也有所区别。但无论哪种制备方式,都可以用高分子基材料作为原料。有机纤维碳化法是制备连续长碳纤维的重要方式。目前,聚丙烯腈是该领域常用的基材,其制备工艺成熟、制品综合性能优异。作为易加工、含碳量高的高分子材料之一,PI 同样是制备碳纤维的优质原材料。部分学者对不同配方的 PI 纤维及不同加工工艺制备的碳纤维进行研究,引发了广泛关注。CVD 法用于制备短纤,鲜有 PI 基通过该法制备短纤的研究报道。

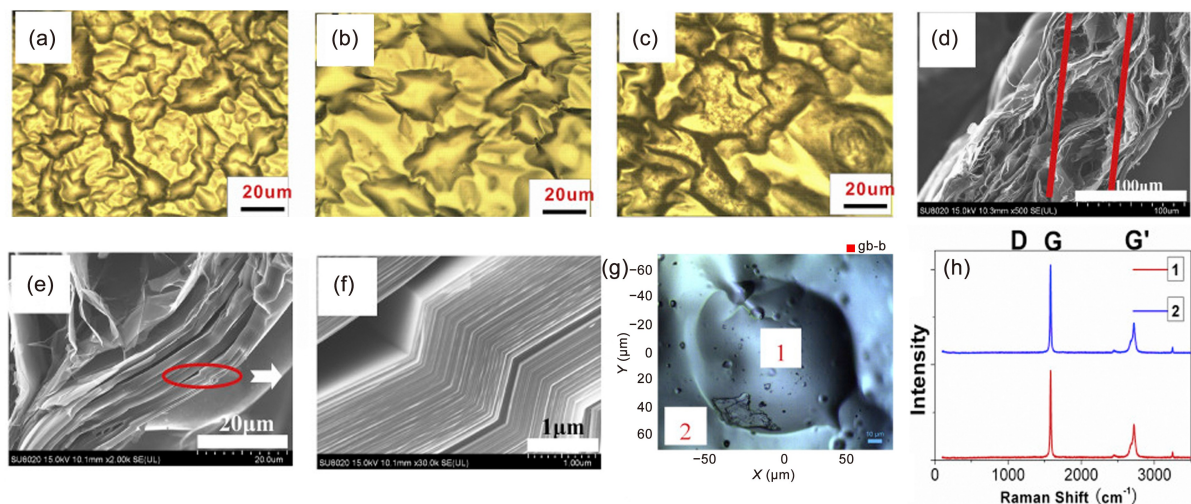


图 7 在 2200 °C (a), 2400 °C (b), 2600 °C (c) 下获得的石墨气泡表面的半圆气泡;用 SEM 观察石墨气泡的结构 (d~f) 以及不同区域石墨气泡的拉曼光谱 (g, h)^[37] (2017 Elsevier 版权许可)

Figure 7 Semicircular bubbles at the surface of graphitic bubbles obtained at 2200 °C (a), 2400 °C (b), 2600 °C (c); the structure of graphitic bubbles observed by SEM (d~f) and Raman spectra of graphite bubbles at different areas (g, h) (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2017 Elsevier)

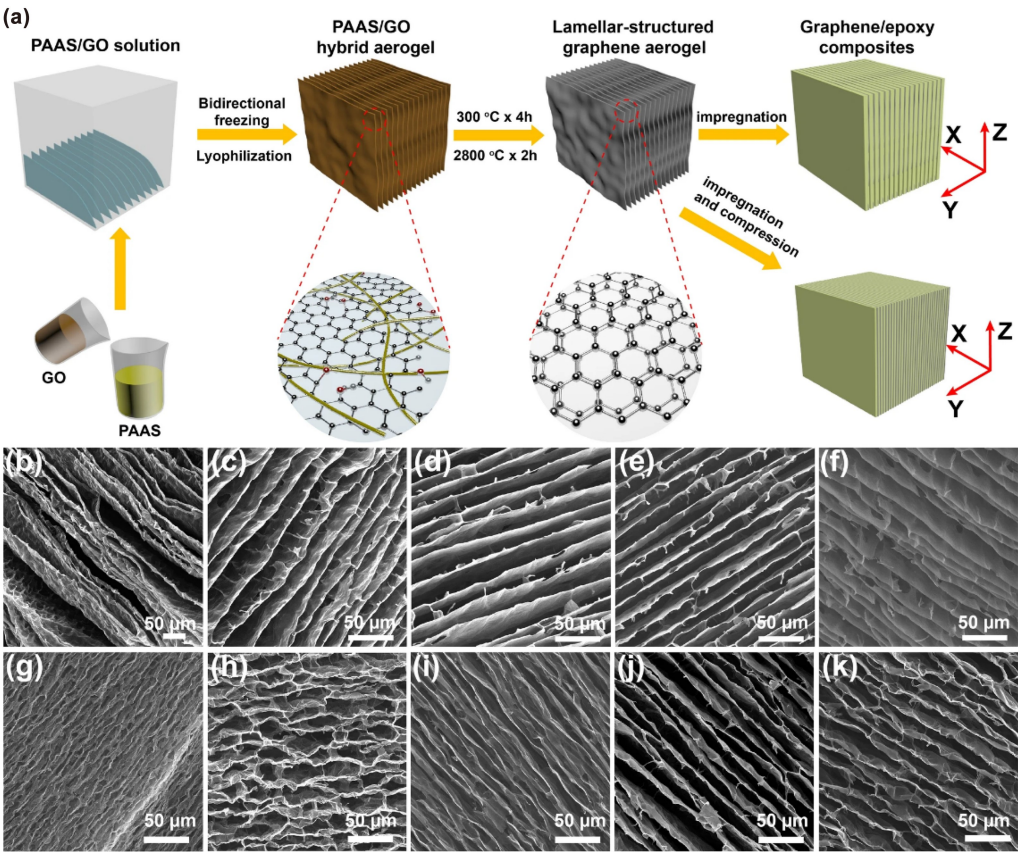


图 8 (a)LSGA 及其环氧复合材料制造示意图。沿 Z 轴观察到的(b) P9G1,(c) P8G2,(d) P7G3,(e) P6G4 和 (f) P5G5 形态的 SEM 图像;沿 Z 轴观察到的(g) P9G1-2800,(h) P8G2-2800,(i) P7G3-2800,(j) P6G4-2800 和 (k) P5G5-2800 的形态 SEM 图像^[40] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 8 (a) Schematic illustration of fabrication of LSGA and its epoxy composite. SEM images of morphologies of (b) P9G1, (c) P8G2, (d) P7G3, (e) P6G4, and (f) P5G5 observed along Z-axis; SEM images of morphologies of (g) P9G1-2800, (h) P8G2-2800, (i) P7G3-2800, (j) P6G4-2800, and (k) P5G5-2800 observed along Z-axis (Reprinted with permission from Ref. [40]; Copyright 2020 Elsevier)

Xiao 等^[41]以 PMDA、ODA 和 PDA 为原料,采用两步湿法纺丝工艺制备无规共聚 PI (co-PI) 纤维。Co-PI 纤维在 N₂ 氛围中,1400 °C 碳化制备碳纤维,然后在氩气(Ar)气氛下,2800 °C 石墨化制备石墨纤维,制备流程如图 9 所示。研究发现,随着 ODA 含量的减少后,co-PI 基石墨纤维的石墨化程度和晶格尺寸均有所提升。

Zhang 等^[42]以 BPDA、ODA、2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(BIA)为原料,制备了 BPDA/ODA 和 BPDA/(PDA/BIA)的 PI 纤维,并经历 1600 °C 制备碳纤维。研究发现,碳收率和石墨化程度强烈依赖于化学结构。BPDA/p-PDA/BIA 得到的碳纤维比 PMDA/ODA 得到的碳纤维表现出更高的碳产率和更有序的石墨结构。

Cao 等^[43]通过两步湿法纺丝工艺制备了

PMDA/(ODA/PDA)PI 纤维。将制备的 PI 纤维在 N₂ 下随温度升高到 1500 °C 进行碳化。结果表明,不同的化学成分对所得 PI 和碳纤维的聚集结构有很大影响。PI 纤维的结晶度和取向度随着 ODA 部分的减少而增加,而相应的 PI 基碳纤维(CFs)则表现出完美的石墨结构。PI 纤维(PMDA/p-PDA)制得的具有扁平链的 CFs 有明显的石墨结构,碳收率达到 95% 以上。

李娜等^[44]采用干湿法纺丝工艺制备 GO/PI 复合纤维。将复合纤维进行化和石墨化处理得到石墨烯/PI 复合碳纤维及石墨纤维。结果表明,GO 的加入使石墨烯/PI 复合碳纤维的力学性能和导热性能明显提高,石墨化程度增加。当复合碳纤维 2800 °C 石墨化后,石墨烯含量为 2.0% 的复合石墨纤维获得了 435.6 W/(m·K)的高导热率。

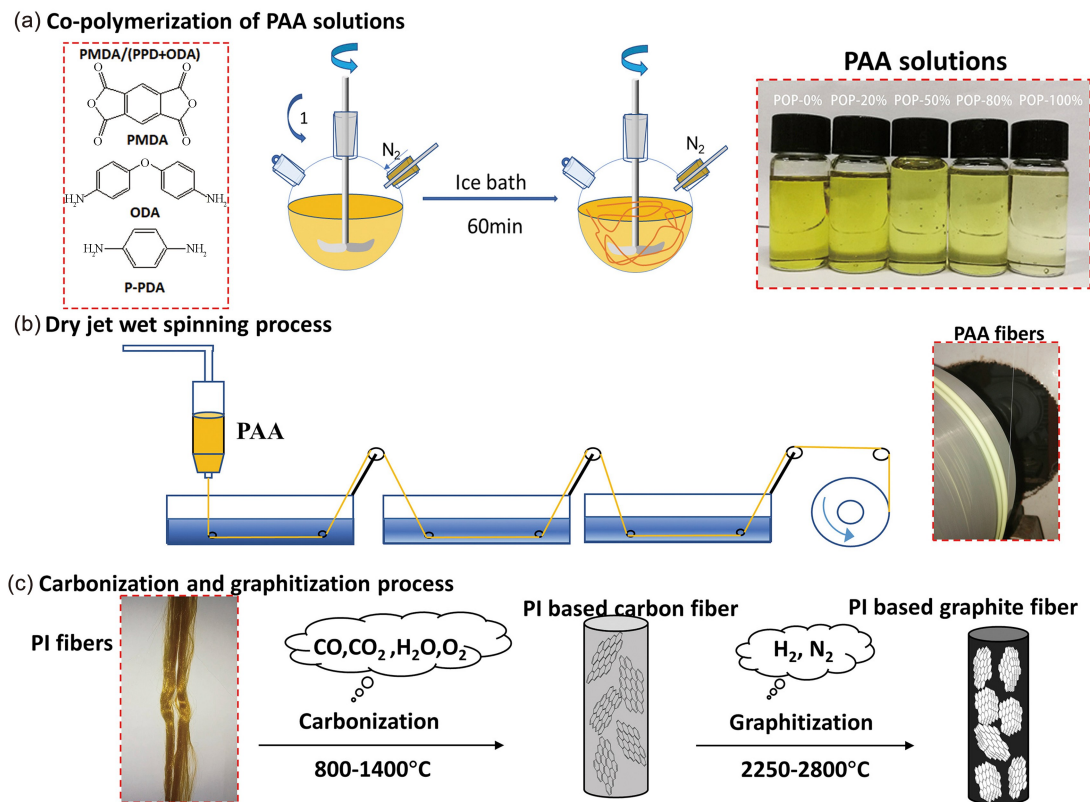


图9 Co-PI纤维制备流程图:(a)PAA溶液共聚,(b)干喷湿纺工艺,(c)碳化和石墨化^[41] (2019 Elsevier 版权许可)

Figure 9 Schematic diagram of the co-PI fibers preparation process: (a) co-polymerization of PAA solutions, (b) dry-jet wet spinning process, (c) carbonization and graphitization (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2019 Elsevier)

Yang 等^[45]基于 PMDA/ODA 体系,通过静电纺丝制备了直径介于 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的纳米纤维。在 $2200\ ^\circ\text{C}$ 热处理后,可提供相对较高的抗拉强度 ($74\ \text{MPa}$) 和 $5.3\ \text{S/cm}$ 的电导率。

4 结语

PI 材料热处理法是制备类石墨材料的主要制备方式之一,尤其在类石墨膜领域。目前膜材的研究较为丰富,主要集中于通过 PI 配方调控石墨膜性能领域,此外通过添加催化剂研究高质量石墨膜的研究也逐渐丰富。同时,为满足高散热需求,针对厚膜的研究也在展开。目前,类石墨泡沫更趋向功能性应用研究,如何实现批量化制备和保持制品的稳定性能将成为研究热点。相较而言,PI 基的碳纤维还未完全成熟。总的来说,PI 作为优秀的碳前体,在制备优质碳材料方向具有广阔的应用潜力。在接下来的研究中,在不断提高石墨材料质量和拓宽石墨材料应用领域的同时,也要兼顾实际生产,为产业落地提供可能性。

参考文献:

- [1] Inagaki, M.; Kaburagi, Y.; Hishiyama, Y. Thermal management material: graphite. *Adv. Eng. Mater.*, **2014**, 16(5), 494-506.
- [2] Simionescu, O. G.; Popa, R. C.; Avram, A.; Dinescu, G. Thin films of nanocrystalline graphene/graphite: an overview of synthesis and applications. *Plasma Process. Polym.*, **2020**, 17(7), 1900246.
- [3] Kim, J. H.; Jeong, E.; Lee, Y. S. Preparation and characterization of graphite foams. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, 32, 21-33.
- [4] Kolobkov, A. S.; Malakhovskii, S. S. Development of carbon fiber production technologies. A review. *Fibre Chem.*, **2020**, 52(1), 1-5.
- [5] Paulmier, T.; Dirassen, B.; Payan, D. Charging behavior of polyimide/adhesive components during eclipse events in geostationary environment. *J. Spacecr. Rockets*, **2011**, 48(2), 226-234.
- [6] 陈恒水. 聚酰亚胺复合材料在微电子领域的应用研

- 究. 塑料科技, **2020**, 48(6), 48-51.
- [7] 倪洪江, 李军, 张代军, 刘金刚, 杨士勇, 陈祥宝. 封接性聚酰亚胺研究进展. 塑料工业, **2022**, 50(3), 1-9.
- [8] 郭海泉, 杨正华, 高连勋. 光敏聚酰亚胺光刻胶研究进展. 应用化学, **2021**, 38(9), 1119-1137.
- [9] Kato, T.; Yamada, Y.; Nishikawa, Y.; Ishikawa, H.; Sato, S. Carbonization mechanisms of polyimide: methodology to analyze carbon materials with nitrogen, oxygen, pentagons, and heptagons. *Carbon*, **2021**, 178, 58-80.
- [10] Inagaki, M.; Takeichi, T.; Hishiyama, Y.; Oberlin, A. High quality graphite films produced from aromatic polyimides. *J. Chem. Phys. Carbon*, **1999**, 26, 245-333.
- [11] Bourgerette, C.; Oberlin, A.; Inagaki, M. Structural and textural changes from polyimide Kapton to graphite: Part I. Optical microscopy and transmission electron microscopy. *J. Mater. Res.*, **1992**, 7(5), 1158-1173.
- [12] Inagaki, M.; Hishiyama, Y. Structural and textural changes from polyimide kapton to graphite: Part II. Magnetoresistance and X-ray diffraction. *J. Mater. Res.*, **1992**, 7(5), 1174-1177.
- [13] Bourgerette, C.; Oberlin, A.; Inagaki, M. Structural and textural changes from polyimide upilex to graphite: Part III. *J. Mater. Res.*, **1993**, 8(1), 121-130.
- [14] 赵根祥, 贾世军, 钱树安. PI膜转变为炭膜过程中的结构变化. 炭素技术, **1997**, 16(5), 12-17.
- [15] 赵根祥, 朱传凤. 高结晶度石墨膜先驱体“Kapton”薄膜热解行为的研究. 炭素技术, **2003**, 22(6), 13-16.
- [16] 亓淑英, 迟伟东, 沈曾民. 聚酰亚胺(PI)膜碳化过程中结构和性能变化研究. 材料科学与工程学报, **2007**, 25(1), 115-117.
- [17] Hishiyama, Y.; Nakamura, M.; Nagata, Y.; Inagaki, M. Graphitization behavior of carbon film prepared from high modulus polyimide film: synthesis of high-quality graphite film. *Carbon*, **1994**, 32(4), 645-650.
- [18] Inagaki, M.; Hishiyama, Y.; Kaburagi, Y. Effect of heating rate during carbonization on graphitization of carbon films derived from aromatic polyimides. *Carbon*, **1994**, 32(4), 637-639.
- [19] Hishiyama, Y.; Yoshida, A.; Kaburagi, Y.; Inagaki, M. Graphite films prepared from carbonized polyimide films. *Carbon*, **1992**, 30(3), 333-337.
- [20] Jin, J. U.; Hahn, J. R.; You, N. H. Structural effect of polyimide precursors on highly thermally conductive graphite films. *ACS Omega*, **2022**, 7(29), 25565-25572.
- [21] Takeichi, T.; Eguchi, Y.; Kaburagi, Y.; Hishiyama, Y.; Inagaki, M. Carbonization and graphitization of Kapton-type polyimide films prepared from polyamide alkyl ester. *Carbon*, **1998**, 36(1-2), 117-122.
- [22] Weng, M. M.; Jian, L. F.; Feng, X.; Luo, X. L.; Hu, J. Q.; Zhang, J. S.; Liu, Y. D.; Min, Y. G. High oriented graphite film with high thermal conductivity prepared by pure polyimide film formed with catalyst pyridine. *Ceram. Int.*, **2021**, 47(17), 24519-24526.
- [23] Weng, M. M.; Luo, X. L.; Jian, L. F.; Liang, J. K.; Hu, J. Q.; Liu, Y. D.; Zhang, J. S.; Feng, X.; Min, Y. G. Lutidine catalyzed highly thermal conductive graphite polyimide films via controlling grain size. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 578, 152029.
- [24] Sun, M. J.; Wang, X. Q.; Ye, Z. Y.; Chen, X. D.; Xue, Y. H.; Yang, G. Z. Highly thermal conductive graphite films derived from the graphitization of chemically imidized polyimide films. *Nanomaterials*, **2022**, 12(3), 367.
- [25] Zhong, D. H.; Sano, H.; Kobayashi, K.; Uchiyama, Y. A study of film thickness dependence of the graphitizability of PMDA-ODA polyimide-derived carbon film. *Carbon*, **2000**, 38(15), 2161-2165.
- [26] Smirnova, V. E.; Gofman, I. V.; Maritcheva, T. A.; Yudin, V. E.; Eto, K.; Takeichi, T.; Kaburagi, Y.; Hishiyama, Y. The effect of different orientations in rigid rod polyimide films on the graphitized products. *Carbon*, **2007**, 45(4), 839-846.
- [27] Murakami, M.; Tatami, A.; Tachibana, M. Fabrication of high quality and large area graphite thin films by pyrolysis and graphitization of polyimides. *Carbon*, **2019**, 145, 23-30.
- [28] Li, S. Z.; Zheng, Z. B.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Chen, X. D.; Zhang, Y.; Xu, J. R. Ultra-high thermal and electric conductive graphite films prepared by g-C₃N₄ catalyzed graphitization of polyimide films. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 430, 132530.
- [29] Niu, Y. A.; Fang, Q. H.; Zhang, X.; Zhao, J. P.; Li, Y. Structural evolution, induced effects

- and graphitization mechanism of reduced graphene oxide sheets/polyimide composites. *Compos. B Eng.*, **2018**, 134, 127-132.
- [30] Niu, Y. A.; Zhang, X.; Wu, J.; Zhao, J. P.; Yan, X. Q.; Li, Y. Catalytic and enhanced effects of silicon carbide nanoparticles on carbonization and graphitization of polyimide films. *RSC Adv.*, **2014**, 4(80), 42569-42576.
- [31] Xi, Y. C.; Yin, C. Q.; Xu, L. X.; Xiong, W.; Xu, H.; Luo, J. P.; Huang, S. R.; Ma, L.; Zhou, L.; Li, X. M. Hexagonal boron nitride as the foaming agent to improve the flexibility of polyimide-derived graphite films with high thermal conductivity. *Appl. Phys. A*, **2022**, 128(10), 902.
- [32] Ma, L. R.; Wang, Y. X.; Wang, Y. Y.; Wang, C. G.; Gao, X. P. Graphene induced carbonization of polyimide films to prepared flexible carbon films with improving-thermal conductivity. *Ceram. Int.*, **2020**, 46(3), 3332-3338.
- [33] Li, H. L.; Dai, S. C.; Miao, J.; Wu, X.; Chandrasekharan, N.; Qiu, H. X.; Yang, J. H. Enhanced thermal conductivity of graphene/polyimide hybrid film *via* a novel “molecular welding” strategy. *Carbon*, **2018**, 126, 319-327.
- [34] Wu, X.; Li, H. L.; Cheng, K.; Qiu, H. X.; Yang, J. H. Modified graphene/polyimide composite films with strongly enhanced thermal conductivity. *Nanoscale*, **2019**, 11(17), 8219-8225.
- [35] Loeblein, M.; Bolker, A.; Tsang, S. H.; Atar, N.; Uzan-Saguy, C.; Verker, R.; Gouzman, I.; Grossman, E.; Teo, E. H. T. 3D graphene-infused polyimide with enhanced electrothermal performance for long-term flexible space applications. *Small*, **2015**, 11(48), 6425-6434.
- [36] Shen, Y. X.; Zhan, M. S.; Wang, K.; Li, X. H.; Pan, P. C. The pyrolysis behaviors of polyimide foam derived from 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride/4, 4'-oxydianiline. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 115(3), 1680-1687.
- [37] Tao, Z. C.; Wang, H. B.; Lian, P. F.; Zhang, J. P.; Liu, Z. J.; Guo, Q. G.; Liu, L. “Graphitic bubbles” derived from polyimide film. *Carbon*, **2017**, 116, 733-736.
- [38] Inagaki, M.; Morishita, T.; Kuno, A.; Kito, T.; Hirano, M.; Suwa, T.; Kusakawa, K. Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template. *Carbon*, **2004**, 42(3), 497-502.
- [39] Luo, Y. L.; Chen, Q. Y.; Zhu, D.; Matsuo, M. Graphite carbon foam films prepared from porous polyimide with *in situ* formed catalytic nickel particles. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116(4), 2110-2118.
- [40] Liu, P. F.; Li, X. F.; Min, P.; Chang, X. Y.; Shu, C.; Ding, Y.; Yu, Z. Z. 3D lamellar-structured graphene aerogels for thermal interface composites with high through-plane thermal conductivity and fracture toughness. *Nanomicro Lett.*, **2020**, 13(1), 22.
- [41] Xiao, M.; Zhang, X. W.; Xiao, W. T.; Du, J. J.; Song, H. H.; Ma, Z. K. The influence of chemical constitution on the structure and properties of polyimide fibre and their graphite fibre. *Polymer*, **2019**, 165, 142-151.
- [42] Zhang, M. Y.; Niu, H. Q.; Qi, S. L.; Tian, G. F.; Wang, X. D.; Wu, D. Z. Structure evolutions involved in the carbonization of polyimide fibers with different chemical constitution. *Mater. Today Commun.*, **2014**, 1(1-2), 1-8.
- [43] Cao, L.; Zhang, M. Y.; Niu, H. Q.; Chang, J. J.; Liu, W. W.; Yang, H. C.; Cao, W. Y.; Wu, D. Z. Structural relationship between random copolyimides and their carbon fibers. *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(4), 1883-1897.
- [44] 李娜, 马兆昆, 陈铭, 宋怀河, 李昂, 贾月荣. 石墨烯/聚酰亚胺复合石墨纤维的结构与性能. *材料工程*, **2017**, 45(9), 31-37.
- [45] Yang, K. S.; Edie, D. D.; Lim, D. Y.; Kim, Y. M.; Choi, Y. O. Preparation of carbon fiber web from electrostatic spinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solution. *Carbon*, **2003**, 41(11), 2039-2046.