

聚亞醯胺/石墨烯複合薄膜之製備與導熱性質研究 Preparation and Properties of Thermal Conductive Polyimide/Graphene Nanocomposite Films

林信全¹、李政佳¹、曾怡享²、江仁吉¹、蔡美慧^{1*}

Shen-Hsin Lin¹, Jheng-Jia Li¹, I-Hsiang Tseng², Jen-Chi Chiang¹, and Mei-Hui Tsai^{1*}

¹ 國立勤益科技大學化工與材料工程系

¹ Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology

² 逢甲大學化學工程學系

² Department of Chemical Engineering,
Feng Chia University

E-mail: tsaimh@ncut.edu.tw

NSC: 101-2221-E-167-002

摘要

本研究以制備聚亞醯胺奈米複合薄膜，由實驗得知加入接枝 glycidyl methacrylate (g-TrG) 的石墨烯，同時增強熱傳導性與尺寸安定性，隨著添加 2wt% 時，其導熱值增加至 0.52W/mK 較純聚亞醯胺 0.13W/mK 相比，此外 PI/g-TrG-2 表現出低的熱膨脹係數為 29 ppm / °C，由於石墨烯剛硬的結構抑制了聚亞醯胺分子鏈，且 PI/g-TrG 奈米複合薄膜表現出優良的熱穩定性和高的機械強度，它們潛在優良特性可改善印刷電路熱傳遞能力。

關鍵字詞：聚亞醯胺、石墨烯、熱傳導

Abstract

Polyimide (PI) nanocomposites films with significantly enhanced thermal conductivity and dimensional stability were simultaneously achieved by incorporation of glycidyl methacrylate-grafted graphene oxide (g-TrG) in PI. The PI/g-TrG nanocomposites exhibited linear enhancement in thermal conductivity with g-TrG content. With the addition of 2wt% of g-TrG in PI, its thermal conductivity dramatically increased to 0.52 W/mK compared to 0.13 W/mK for pure PI. Moreover, this PI/g-TrG-2 exhibited a low coefficient of thermal expansion of 29 ppm/°C because of the improved PI chain orientation by rigid g-TrG. The PI/g-TrG nanocomposites combined with excellent thermal stability and high mechanical strength indicated that they are potential substrate materials for modern flexible printed circuits with efficient heat transfer capability.

Keywords: Polyimide、Graphene、Thermal conductivity

1. 前言

聚亞醯胺(Polyimide)，是一種具有多種優良特性的高分子材料，擁有優越的耐熱性、耐化學性、高機械強度及電器特性，廣泛的被應用在工程塑膠、電子業、IC 封裝、航太科技^[1]等方面，

為了因應電子元件密度的增加與體積的輕薄雙重要求下^[2]，因此將聚亞醯胺製備開發成高特殊功能，如高熱傳導、高介電…等等

高分子/石墨烯複合材料因為其有許多潛在的應用性，近來已引起廣泛的注意。高分子中加

入石墨烯可改善高分子的各種性質包括機械性質、導熱性、導電度及介電性質等^{[3],[4]}。石墨烯強化高分子複合材料因為其有許多潛在的應用性，近來已引起廣泛的注意。此種複合材料無論是在高分子材料的補強及擴展在電子、電機設備上之應用，都深具潛力。

由於石墨烯為無機材料，在聚合物中易產生有機無機的相分離，一旦產生相分離會使機械性質、導熱性質等下降，使得複合材料應用性大幅下降^[5]，因此在石墨烯的改質上顯得非常重要，本研究藉由未改質與改質石墨烯導入聚亞醯胺，探討聚亞醯胺複合膜的導熱性質上的差異。

2. 實驗方法

1. 製備含環氧基的石墨烯(g-TrG)

首先取 250mL 三頸瓶將石墨烯和 AIBN 放置其中，再加入溶劑於超音波震盪 2 小時後加入單體 glycidyl methacrylate(GMA)，石墨烯與 GMA 和 AIBN 的重量比是 1:0.5:0.03，該混合物加熱到 80°C，然後在氮氣環境下攪拌 24 小時反應後，該混合物冷卻至室溫，在利用丙酮沖洗將未反應上的單體與起始劑清洗乾淨，離心烘乾後得官能化的石墨烯(g-TrG)，並利用 XRD 與 XPS 鑑定石墨烯的特性。

2. 製備聚亞醯胺／官能化石墨烯混成薄膜

首先在室溫下將有攪拌棒之 100ml 三頸瓶固定於攪拌機上，通入高純度氮氣，以等莫耳比依序將二胺 4,4'-oxydianiline(ODA) 與溶劑 dimethylacetamide(DMAc)放置三頸瓶中，待完全溶解後再加入二酸酐 Pyromellitic dianhydride(PMDA)，然後加入官能化石墨烯，含量分別為 0.1、0.5、1、2wt% 反應三小時即獲得 PAA/g-TrG 預聚物，再依序將反應所得預聚物倒入玻璃片上，以 450 μ m 間隙刮刀刮成平坦均勻的薄膜，再置入階段式烘箱，升溫條件為溫度 80°、150°、170°、350° 各加熱 1 小時，進行熱亞醯胺化縮合反應，經熱亞醯胺化後得聚亞醯胺／官能化石墨烯混成薄膜。將其製備出薄膜利 SEM 分

析型態學。熱傳導係數測試採用 ASTM D5470 方式分析設備。

3. 結果與討論

如圖一所示由於有機物與無機物之間的熱穩定性不同，故在鑑定石墨烯表面接枝有機物時，可以用這樣的方式鑑定其接枝量，如圖一所示為 Graphite、GO、g-GO、g-TrG 與 TrG 的熱重分析結果，石墨烯熱穩性很好沒有太大的裂解，而氧化後的 GO 在 150°C 之間先行熱裂解，因為 GO 上的羥基和羧基會於此溫度下進行熱裂解，經過 350°C 後達到穩定，而改質後的 g-GO 與 g-TrG 在 300~400°C 之間先行熱裂解，因為接枝上的 glycidyl methacrylate(GMA)會於此溫度下進行熱裂解，改質與未改質碳管的重量殘餘量相比較，即可估算石墨烯上有機物之含量為 20wt% 與 40wt% 左右。如圖二所示石墨表面，分別在 284.5、285.5 及 286.3eV 有三個訊號，碳管表面 SP² 之 C=C、SP³ 之 C-C 及 C-OH 的結構訊號

圖二石墨表面，分別在 284.5、285.5 及 286.3eV 有三個訊號，石墨表面 SP² 之 C=C、SP³ 之 C-C 及 C-OH 的結構訊號，由圖三所示可看出還原後的石墨烯表面的官能基減少了，因為在高溫過程中，官能基不耐高溫情況下被熱裂解，而圖四所示改質石墨烯(g-TrG)可以看到表面接枝 glycidyl methacrylate(GMA)後產生的 C-O、C-O-C 及 C=O 鍵結官能基束縛能訊號，因此已成功利用自由基法使 glycidyl methacrylate(GMA)成功接枝在石墨烯表面。

圖五所示(a,b)為石墨烯(TrG)經過氧化還原之後的 TEM 圖，在用低倍觀察石墨烯有很大的底表面積，而石墨烯的層數有明顯的減少，在用高倍解析度觀察，顯示石墨烯單層表面有一絲一絲皺折，因為文獻顯示在使用酸性條件下脫層，石墨烯的表面會呈現此狀況，這表示成功將石墨烯脫層單層。

由圖五所示(c,d)為石墨烯(TrG)經過自由基接枝 glycidyl methacrylate(GMA)之後的 TEM 圖，可以看出改質石墨烯(g-TrG)的表面明顯有一點一點，在用高倍解析度觀察，顯示表面有一顆大小不一的高分子小顆粒，這表示成功利用自由基法接枝將單體(GMA)接枝在石墨烯的表面。

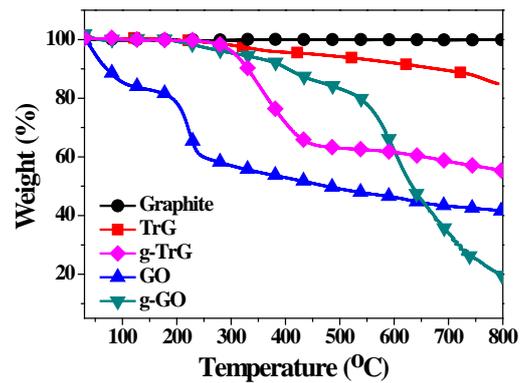
圖六所示(a)為 PI/g-TrG 斷面低倍率圖經過改質之後可以看到改質石墨烯(g-TrG)在聚亞醯胺有很好的相容性，整片被高分子給包覆，當複合膜斷裂時被抽出，但還保持完整的結構，(b) PI/g-TrG 斷面高倍率圖，可以觀察到改質石墨烯(g-TrG)可以保持良好的分散效果，不會因此而團聚且表面平整沒有任何缺陷，呼應導熱的數據，可以有較降低介面熱阻的存在，證實成功利用自由基法接枝將單體(GMA)接枝在石墨烯(g-TrG)的表面上(c)為 PI/TrG 為低倍率斷面圖可以看到一片一片石墨烯(TrG)團聚在一起，比較(a)分散效果證實改質石墨烯成功的利用自由基法接枝(GMA)單體在其表面上，(d)為 PI/TrG 為高倍率斷面圖，可以看石墨烯與 PI 有者較不好的相容性，因此呈現一個很明顯的小山丘出來，因此若經由改質可以有效改善與高分子間的分散問題。

圖七所示由結果也可以看出在低添加量便有補強熱傳導之效應。在分別導入石墨烯(TrG)的聚亞醯胺複合材料系統與導入改質石墨烯(g-TrG)的聚亞醯胺複合材料系統，其結果展現優異的熱傳導改善性質，PI/TrG 複合膜導入 0.1~2wt% 的添加量使 K 值由 0.13 上升到 0.15~0.35W/mK，而 PI/g-TrG 複合膜導入 0.1~2wt% 的添加量使 K 值由 0.13 上升到 0.25~0.52W/mK，可有效提升 108% 的 K 值，其 K 值更大於前兩者，表示在改質的系統上，是可以有效的達到熱傳導補強效果，而探究其原因：

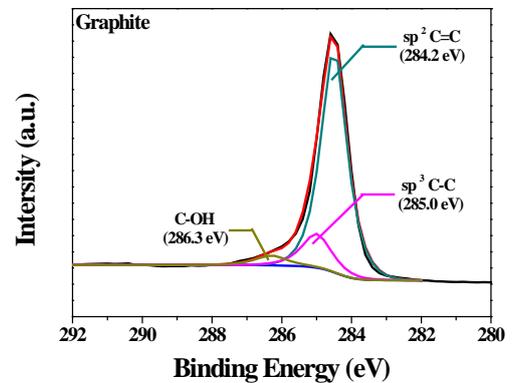
- (1) 石墨烯(TrG)與改質石墨烯(g-TrG)在進行聚亞醯胺反應時，而後者聚亞醯胺的二胺會因為改質石墨烯(g-TrG)接枝的單體開環以形成有效的共價鍵結，而在改質石墨烯(g-TrG)與高分子鏈間的堅硬共價

鍵結可以有效降低兩異質介面所產生的介面熱阻抗，使得聲子的振動更易在兩者間擴散。

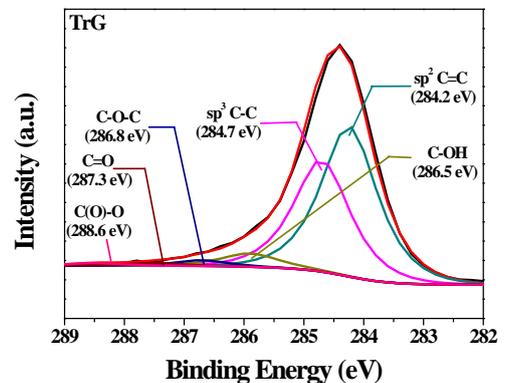
- (2) 分散性較佳的改質石墨烯(g-TrG)使其在高含量時就可以形成有效熱流網狀結構，而大幅增加熱流擴散之區域，故兩系統在少許的添加量時即可明顯改善基材之熱傳導。



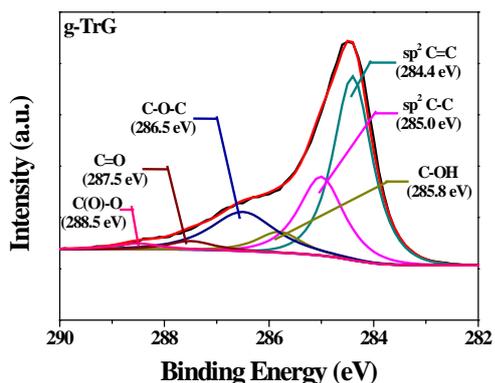
圖一 石墨烯熱重損失圖



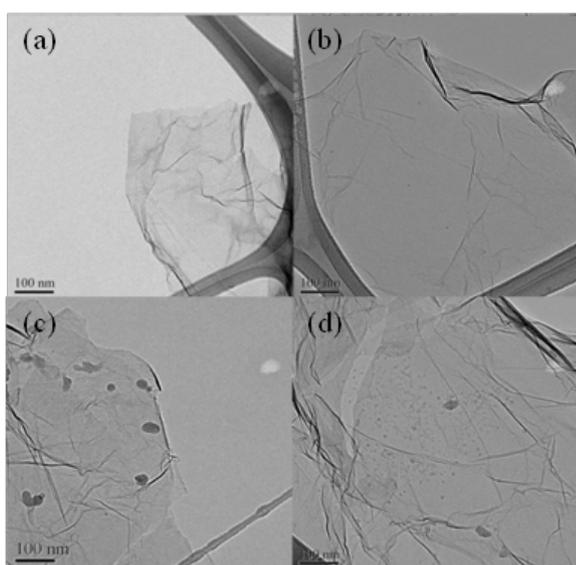
圖二 石墨(Graphite)C 1s-XPS 圖譜



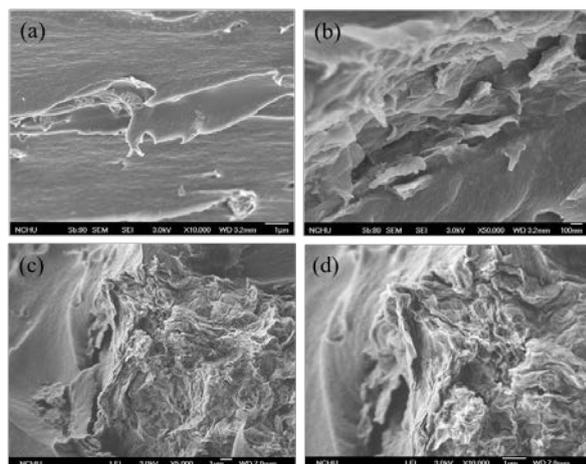
圖三 石墨烯(TrG) C 1s-XPS 圖



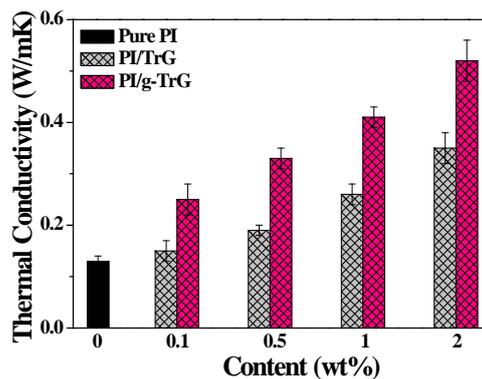
圖四 改質石墨烯(g-TrG) C 1s-XPS 圖



圖五 未改質石墨烯低倍率 x 10k (a) 高倍率 x 50k (b), 改質石墨烯低倍率 x 10k (c) 高倍率(d)



圖六 PI/g-TrG 複合膜截面 1wt%(a)x 10k(b)x 50k, PI/TrG 複合膜截面 1wt% (c)x 10k(d)x 50k



圖七 石墨烯/聚亞醯胺複合膜熱傳導係數之影響

表一 石墨烯/聚亞醯胺複合膜性質整理

Sample	DMA		TMA	TGA	Thermal Conductivity (W/mK)
	E ^a (MPa)	Tg ^b (°C)	CTE ^c (ppm/°C)	Td ₅ ^d (°C)	
Pure PI	1515	415	45	550	0.13
PI/TrG-0.1	1944	422	37	556	0.15
PI/TrG-0.5	2229	417	35	568	0.19
PI/TrG-1	2391	418	33	575	0.26
PI/TrG-2	2587	419	30	546	0.35
PI/g-TrGO-0.1	2007	413	38	558	0.25
PI/g-TrG-0.5	2443	416	32	570	0.33
PI/g-TrG-1	2849	421	31	575	0.41
PI/g-TrG-2	3060	427	29	582	0.52

^a Storage modulus at 60 °C.

^b The temperature at the maximum of Tan δ curve was designated as Tg.

^c The coefficient of thermal expansion determined over the range of 100~200 °C.

^d The thermal decomposition temperature at 5% weight loss.

4. 結論

本實驗研究結果顯示，因為官能化石墨烯具有良好的分散性，當添加到高分子中形成好的相容性，純聚亞醯胺儲存模數從 1515MPa 提升到 3060MPa，同時也改善了聚亞醯胺的導熱問題，2wt%的改質石墨烯就可達到 0.52W/mK，有別於未改質石墨烯添加至 2wt%才達到 0.35W/mK。若改善填充物與高分子間的分散效果，並保有石墨烯的完整結構亦或影響複合膜的性質將有利於聲子與聲子之間的傳遞，將可促使熱傳導網路更為穩定，大幅增加了聚亞醯胺未來產業界使用的潛力。

5. 誌謝

本研究承蒙國家科學委員會研究計畫(NSC 101-2221-E-167-002)之經費補助，使本計畫研究得以順利進行，僅此致謝。

6. 參考文獻

1. M. K. Ghosh, K. L. Mittal, *Polymides Fundamentals and Applications*, Chap 1,(1996).
2. 金進興，*工業材料*，**107** 期，頁128,(1996)

3. Tapas Kuilla , Sambhu Bhadra, Dahu Yao, Nam Hoon Kim,Saswata Bose, Joong Hee Leea, Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, Vol.35, pp.1350-1375, 2010
4. D. Chen, H. Zhu, T. Liu, *ACS App. Mater. &Inter.*,2, (2010), 3702-3708
5. K. P. Pramoda, H. Hussain, H. M. Koh, H. R. Tan, C. B. He, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 48, (2010), 4262-4267