

多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料热导率研究^{*}

王建立¹⁾ 熊国平²⁾ 顾明¹⁾ 张兴^{1)†} 梁吉²⁾

1) (清华大学工程力学系, 北京 100084)

2) (清华大学机械工程系, 北京 100084)

(2008 年 10 月 22 日收到, 2008 年 11 月 15 日收到修改稿)

用 Pt 细丝代替已有 3ω 方法中的薄膜热线, 并设计了基于 Labview 程序的虚拟测量系统, 准确、方便地测量了聚丙烯复合材料的热导率. 测量结果发现, 多壁碳纳米管/丁苯橡胶/聚丙烯三元复合材料的热导率随着多壁碳纳米管/丁苯橡胶粉末含量的增加变化不大, 多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料的热导率随着多壁碳纳米管含量增加而增大, 复合材料热导率远小于简单混合规则预测的结果, 而与有效介质理论符合很好.

关键词: 3ω 法, 多壁碳纳米管, 聚丙烯复合材料, 热导率

PACC: 0720, 0660, 4450

1. 引言

高分子聚合物复合材料具有良好的加工性和易成形性, 在电子器件封装等领域有广泛的应用前景. 碳纳米管(CNT)具有良好的机械性能, 优异的热学和电学性质, CNT 作为聚合物的增强基来提高材料的电导率和热导率是目前研究的热点^[1].

虽然实验得到的单根多壁碳纳米管(MWCNT)热导率达到 $\sim 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[2], 单壁碳纳米管(SWCNT)热导率更高^[3], 但是 CNT 复合材料热导率的实验数据却远低于混合模型的理论预测结果. 研究表明, 复合材料热导率除了受 CNT 含量的影响以外, 还与 CNT 的几何尺度、纯度、分布方向等因素有关^[4-8]. 为此, 研究者提出了很多不同的理论模型, 但目前还没有一个公认模型能准确预测复合材料热导率, 所以用实验快速、准确地测量复合材料热导率更具有普遍性.

目前文献报道的有瞬态热线法^[9], 稳态热流法^[10], 比较法^[11], 3ω 方法^[12, 13], 闪光法^[14]以及其他方法^[6, 15]都可以用于测量复合材料热导率. 其中 3ω 方法已经广泛应用于测量体材料、薄膜材料以及流体的热导率^[16-18]. Putnam 等^[12]用 3ω 薄膜热线方法测量了 Al_2O_3 /聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材

料热导率, 得到 Al_2O_3 颗粒与基体材料之间的界面热阻约为 $3 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, 为理论研究提供了数据参考^[19]. 文献 [12] 先通过磁控溅射在复合材料上加工一层厚度为 2 nm 的 Ti 金属层, 然后在 Ti 金属层上沉积厚度为 300 nm 的 Au 薄膜, 用光刻和化学腐蚀等技术加工得到薄膜热线. 在测量复合材料热导率之前, 薄膜热线需要在一个较宽的温度范围内校核其电学性质. 显然, 这种加工、校核薄膜热线的过程过于复杂, 不利于方法的推广.

本文采用 3ω 细丝热线测量流体的原理^[18], 用已知电热性质的 Pt 细丝代替已有方法中的薄膜热线, 用热压的方法将 Pt 丝埋入待测复合材料中, 同时设计了基于数据采集卡和 Labview 程序的虚拟锁相系统用于测量复合材料的热导率. 通过改变增强基材料及其质量百分比, 研究了增强基的结构和含量对复合材料热导率的影响.

2. 测量原理

如图 1 所示, 将 Pt 热线与铜丝引线焊接成电阻测量的四线结构, 并用热压的方法保证复合材料与热线之间紧密接触. 当热线中通过角频率为 ω 的交流电时, 热线中产生频率为 2ω 的焦耳加热量, 由此引起频率为 2ω 的温度波动. 在较小的温度变化范

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50676046, 50733006)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: x_zhang@tsinghua.edu.cn

围内,热线电阻温度系数不变,因此热线的电阻调制频率也为 2ω 。频率为 ω 的电流与频率为 2ω 的电阻波动相乘将产生频率为 3ω 的电压信号,该信号的幅值和相位中包含了待测材料的热物性参数。

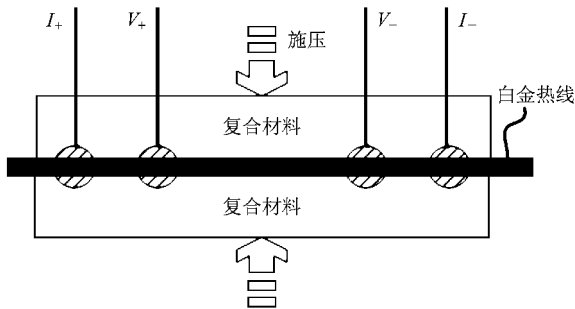


图1 3ω 细丝热线法测试复合材料热导率示意图

当 Pt 热线中通入交流信号 $I_0 \cos(\omega t)$, 根据一维柱坐标导热模型, 复合材料以及热线的温度控制方程分别为

$$\frac{1}{\alpha_c} \frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_c}{\partial r}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{\alpha_h} \frac{\partial T_h}{\partial t} = \frac{I_0^2 R \cos^2(\omega t)}{l \pi r_0^2 \lambda_h} - \frac{p'}{l \pi r_0^2 \lambda_h}. \quad (2)$$

其中

$$\frac{p'}{l} = -\lambda_c 2\pi r \left. \frac{\partial T_c(x, r, t)}{\partial r} \right|_{r_0}; \quad (3)$$

R 为热线电阻; α 为热扩散系数, 即 $\alpha = \lambda / (\rho C_p)$; λ , ρ 与 C_p 分别为热导率, 密度和热容; r_0 与 l 分别为热线的半径及长度。文中下标 h 和 c 分别表示热线和复合材料。

求解上述温度控制方程, 可以得到如下的热线温度表达式:

$$\Delta T_h = \Delta T_{dc} + \operatorname{Re}\{\bar{u} e^{i2\omega t}\}, \quad (4)$$

其中

$$\bar{u} = \frac{I_0^2 R}{4\pi l} \frac{K_0(kr_0 i^{1/2})}{\lambda_c kr_0 i^{1/2} K_1(kr_0 i^{1/2}) + (\rho C_p)_h r_0^2 \omega K_0(kr_0 i^{1/2})}, \quad (5)$$

k^{-1} 为温度振荡在复合材料内部的渗透厚度, 即 $k^{-1} = (\alpha_c / \omega)^{1/2}$; K_0 以及 K_1 分别表示 0 阶和 1 阶第二类修正 Besselk 函数; ΔT_h 表示热线的温度变化, 即 $\Delta T_h = T_h - T_0$, T_0 是初始温度。

根据电阻温度计原理, 热线两端的电压可以表示为

$$V = I_0 \cos \omega t (R + R' \Delta T_h), \quad (6)$$

其中 R' 表示热线电阻随温度的变化。Cahill 在文献 [16] 中指出, 用 3ω 电压信号的实部拟合得到的结果比虚部可靠, 所以本实验中采用测量 3ω 电压信号的实部计算待测复合材料热导率。由 (6) 式中可以得到 3ω 电压信号实部的有效值的表达式

$$V_{3\omega} = \frac{\sqrt{2}}{4} I_0 R' \operatorname{Re}\{\bar{u}\}. \quad (7)$$

3. 实验系统与测试

3.1. 实验材料

实验用化学气相沉积生成 MWCNT, 并用氢氟酸和硝酸提纯。图 2 所示的是 MWCNTs 在透射电子显微镜 (TEM) 下的图像。测量得到 MWCNT 的直径在 10—50 nm 之间, 长度约为 $5 \mu\text{m}$ 。然后用喷雾干燥的方法制备 MWCNT/丁苯橡胶 (SBR) 复合材料, 该 MWCNT/SBR 粉末呈球状颗粒, 直径约为 $10 \mu\text{m}$ [20]。

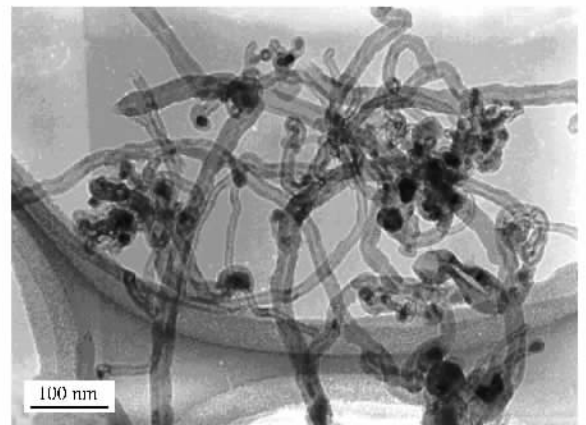


图2 MWCNTs 的 TEM 图像

将该粉末复合材料用机械熔融的方式与用马来酸酐截枝的改性聚丙烯 (MA-g-PP) 共混, 共混温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 时间为 25 min, 转速为 50 r/min。改性聚丙烯的截枝率约为 2%, 熔融指数为 0.45 g/10 min。图 3 所示的是共混以后 MWCNT/SBR/PP 三元复合材料在扫描电子显微镜 (SEM) 下的图像。研究表明这种三元复合材料能使材料韧性有很大提高 [21], 为了进一步研究 MWCNT/SBR 粉末对复合材料热导率的影响, 本文按不同质量百分比制备了 3 个 MWCNT/SBR/PP 三元复合材料样品。同时, 为了单独讨论 MWCNT 对复合材料热导率的影响, 用同样的方法直接将 MWCNT 与 MA-g-PP 材料共混 (MWCNT 未被橡

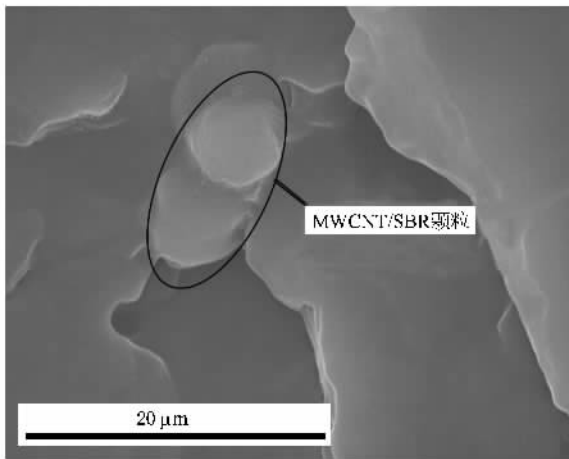


图3 三元复合材料的 SEM 图(样品中 MWCNT/SBR 粉末含量为 5wt%)

胶包裹),得到两个样品的 MWCNT 百分比分别为 12vol% 与 23vol%。表 1 显示实验样品中各成分的体积百分比。

表 1 实验样品,单位 vol%

实验样品	MWCNT/SBR/PP			MWCNT/PP	
	I	II	III	I	II
SBR	2.5	1.7	16		
MWCNT	1	1.4	3.4	12	23
MA-g-PP	96.5	96.9	80.6	88	77

3.2. 实验系统

如图 1 所示,首先将一根直径为 $30 \mu\text{m}$ 的 Pt 热线与直径为 $100 \mu\text{m}$ 的 Cu 丝焊接成电阻测量的 4 线结构,夹在两层厚度约为 3 mm 复合材料中间。然后将两层复合材料样品夹在两块铜板之间,用螺纹调节两铜板的夹紧程度。再将铜板放进 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱加热 15 min 左右,当复合材料进入熔融状态时,由于铜板的挤压作用,复合材料与热线之间将紧密接触。等样品缓慢冷却以后,如图 4 所示连接测量电路。由于热线两端 1ω 电压是 3ω 电压的 10^4 左右,因此在测量 3ω 电压之前,有必要将直流电阻箱的电阻调节至与热线电阻基本相同,从而将 1ω 基波电压基本调平。实验同时测量了电阻箱两端 1ω 电压以及不同频率下热线 3ω 电压信号的幅值、相位、实部和虚部,根据电阻箱两端 1ω 电压以及电阻箱阻值可以计算出回路电流,由(7)式,用非线性最小二乘法拟合热线两端 3ω 电压信号,从而得到待测复合材料的热导率。

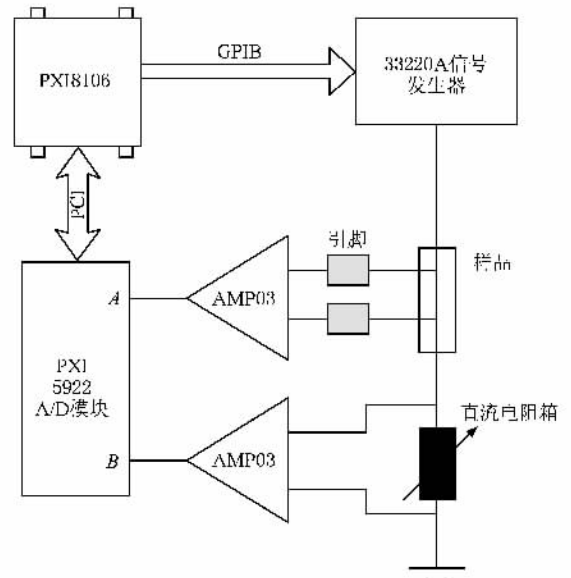


图 4 基于 Labview 程序的虚拟 3ω 实验系统

与传统采用锁相放大器不同,本实验采用了 24 位模/数转换卡以及 Labview 程序虚拟实现了锁相放大器的功能。图 4 所示的是基于 Labview 虚拟锁相系统的实验电路,其中包括由 GPIB-USB 转换器控制 Agilent 33220A 信号发生器输出不同频率的交流信号,用单位差分放大器 AMP03 获取热线与电阻箱两端电压,由 PXI 5922 模数转换器将电压的模拟信号转换为数字信号,并通过 PCI 总线连接进入工业计算机 PXI 8106 中处理。整个系统的最大采样速率可达到 15 MHz ,分辨率为 $0.6 \mu\text{V}$ 。与硬件锁相放大器相比,这个系统具有更大的灵活性,可以通过修改 Labview 采集程序以满足不同的测量要求。由于采集卡分辨率限制,用于测量小于 $10 \mu\text{V}$ 的微弱信号时相对误差较大,需要加前置放大器以提高测量精度。

4. 结果与讨论

为了验证实验方法以及系统的可靠性,首先测量了 MA-g-PP 基体材料的热导率。图 5 显示埋入复合材料中的 Pt 热线两端 3ω 电压分量与频率的关系。从图中可以发现,不考虑 Pt 丝与复合材料的界面热阻,实验结果与模型拟合结果符合很好。测量得到改性 PP 基体的导热系数约为 $0.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,与文献[9,14]测得的结果符合。

图 6 显示复合材料热导率实验测量的结果。从

图中可以发现,当橡胶包裹的 MWCNT 的体积分数分别为 1vol%、1.4vol% 和 3.4vol% 时,得到的热导率基本相同,约为 $0.24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。图 7 显示的是在 PP 基体材料中加入 25wt% 的 MWCNT/SBR 粉末的 SEM 图。从图中发现,高热导率的 MWCNT 被橡胶包裹,没有在基体中形成有效的导热网络,对复合材料热导率贡献非常有限。此外, MWCNT 的表面缺陷及其在粉末材料中弯曲缠绕等因素也可能导致其优良的导热性能未能充分地发挥。

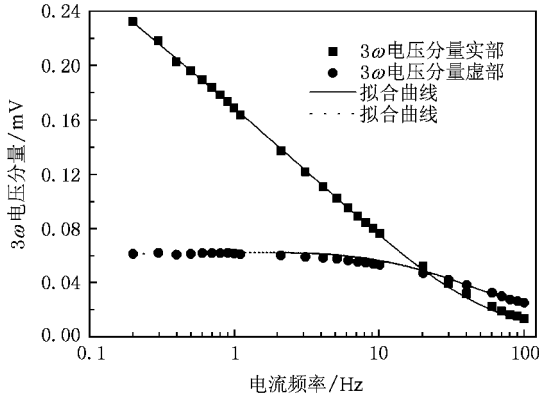


图 5 MA-g-PP 基体材料的热导率测量结果。(■)和(●)表示 3ω 电压分量的实部和虚部,实线与虚线分别表示用(7)式得到的热导率拟合 3ω 电压分量的实部和虚部的计算结果

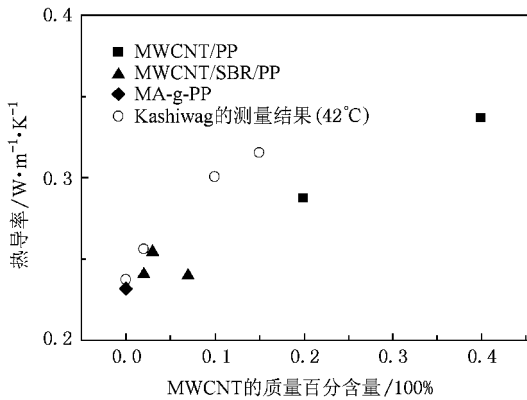


图 6 在室温下测量得到的复合材料热导率与 Kashiwagi 实验结果^[6]的比较

当在 MA-g-PP 基体中直接加入体积分数为 12vol% 的 MWCNT(未被橡胶包裹), MWCNT/PP 复合材料的热导率是纯 PP 材料的 1.25 倍。当 MWCNTs 的体积分数达到 23% 时,复合材料热导率约是纯 PP 材料的 1.5 倍,达到 $0.337 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如果 MWCNT 热导率为 $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[2],根据混合规则^[22],两个复合材料样品的热导率将分别达到 48.2

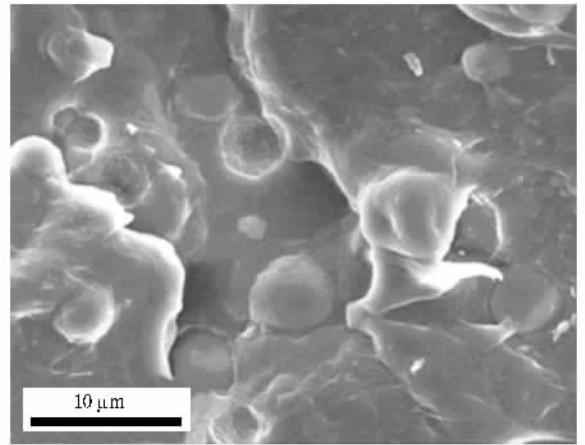


图 7 三元复合材料的 SEM 图(样品中 MWCNT/SBR 粉末含量为 25wt%)

$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $92.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 远高于实验测量结果。显然,简单混合规则不能准确预测复合材料热导率。

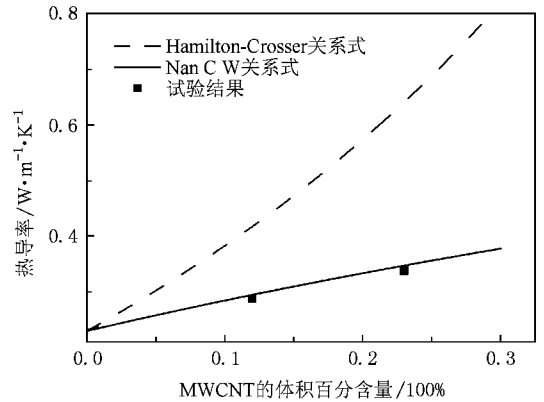


图 8 MWCNT 复合材料热导率实验数据与理论模型预测结果比较(实线和虚线分别表示用有效介质模型(Nan C W)和 Hamilton-Crosser 模型的计算结果)

研究表明,高热导率纳米颗粒弥散到聚合物中得到复合材料热导率提高不多的主要原因可能是颗粒与基体材料之间存在很大的 Kapitza 热阻^[19,23]。有效介质理论^[19]能同时考虑填充材料与基体材料之间的界面热阻,填充材料的几何尺度等因素,能有效预测纤维、CNT 作为增强基的复合材料的热导率。如图 8 所示的是 Hamilton-Crosser 公式^[24]和有效介质理论^[19]计算得到的结果。可以发现,实验的结果与有效介质理论计算得到的结果符合。计算所用 Kapitza 热阻为 $9 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, MWCNT 的平均直径为 30 nm,长度为 $5 \mu\text{m}$,热导率取 $400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

K^{-1} 基体材料热导率为 $0.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 本文拟合实验数据所用的 Kapitza 热阻要明显大于文献报道值^[12], 相当于在 MWCNT 周围又包裹了一层 200 nm 厚度的基体材料. 由于 MWCNT 的体积百分比含量较高, 分别为 12vol% 和 23vol%, 由图 9 可以发现, MWCNT 并没有均匀分散在基体材料中, 绝大多数是形成了团簇, MWCNT 与基体材料没有很好的接触, 局部区域还可能形成空隙, 这可能是导致 Kapitza 热阻增加的主要原因.

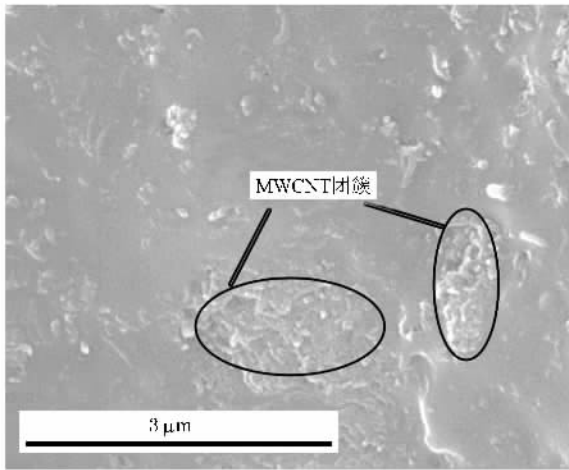


图 9 将 23vol% MWCNT 弥散在 MA-g-PP 基体中的 SEM 图

值得注意的是, 实验得到的以 SWCNT 作为增强剂的复合材料热导率普遍大于加入相同体积百分比的 MWCNT 复合材料, 而且 MWCNT 弥散到固体聚合物中的增强效果要小于液体. Kashiwagi 等在 PP 中添加 2wt% 的 MWCNT, 热导率提高不到 8%^[6], 本文测量的复合材料中 MWCNT 含量分别为 20wt% 和 40wt%, 热导率分别只提高 25% 和 50%. 而 Biercuk

等^[4]将 1wt% SWCNT 弥散在环氧树脂中, 热导率就提高 125%; Choi 等将 1.0vol% MWCNT 弥散到热导率为 $0.1448 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的流体中, 热导率能提高 160%^[24]. 根据有效介质理论, 这些现象可能有以下解释: SWCNT 的热导率高于 MWCNT^[2,3]; 长径比大的高热导率填充介质更能提高复合材料热导率, SWCNT 的长径比约为 10^3 , 而本文 MWCNT 长径比不到 200, 对应复合材料热导率相差 3 倍左右^[25]; 化学作用势使得 MWCNT 热导率降低^[25], 而且在聚合物中要比流体中更明显; MWCNT 与流体的界面热阻要小于其与聚合物之间的界面热阻, Wilson 等^[26]得到 Pt 纳米颗粒在水中的界面热阻为 $8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$, 约为 Putnam 等^[12]测量得到的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PMMA}$ 复合材料界面热阻的 1/4.

5. 结 论

用热压的方法将 Pt 热线埋入待测复合材料中, 并用数据采集卡和 Labview 程序设计虚拟锁相系统, 可以准确、方便地测量得到高分子聚合物及其复合材料的热导率. 用这种方法测量了 MWCNT/SBR/PP 三元复合材料热导率, 结果发现热导率随着 MWCNT/SBR 粉末橡胶含量的增加变化不大, 约为 $0.24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 测量 MWCNT/PP 复合材料热导率发现, 复合材料热导率随着 MWCNT 含量增加而增大, 23vol% 含量对应热导率为 $0.337 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. MWCNT 复合材料热导率明显小于混合规则预测的结果, 而有效介质理论同时考虑了 CNT 与基体材料之间的界面热阻, CNT 的几何形状等因素, 可能是一种比较合理的理论预测手段.

- [1] Winey K I, Kashiwagi T, Mu M F 2007 *MRS Bulletin* **32** 348
- [2] Fujii M, Zhang X, Xie H Q, Ago H, Takahashi K, Ikuta T, Abe H, Shimizu T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502
- [3] Yu C H, Shi L, Yao Z, Li D Y, Majumdar A 2005 *Nano. Lett.* **5** 1842
- [4] Biercuk M J, Llaguno M C, Radosavljevic M, Hyun J K, Johnson A T, Fischer J E 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2767
- [5] Choi E S, Brooks J S, Eaton D L, Al-Haik M S, Hussaini M Y, Garmestani H, Li D, Dahmen K 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6034
- [6] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, Shields J, Kharchenko S, Douglas J 2004 *Polymer* **45** 4227
- [7] Huang H, Liu C H, Wu Y, Fan S S 2005 *Adv. Mat.* **17** 1652
- [8] Yu A P, Itkis M E, Bekyarova E, Haddon R C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 133102
- [9] Zhang X, Fujii M 2003 *Poly. Eng. Sci.* **43** 1755
- [10] Patton R D, Pittman Jr C U, Wang L, Hill J R 1999 *Composites A* **30** 1081
- [11] Du F M, Guthy C, Kashiwagi T, Fisher J E, Winey K I 2006 *J. Poly. Sci. B* **44** 1513
- [12] Putnam S A, Cahill D G, Ash B J, Schadler L S 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6785
- [13] Feng P, Wang T H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2249 (in Chinese)
- [14] Weidenfeller B, Hofer M, Schilling F R 2004 *Composites A* **35** 423
- [丰平、王太宏 2003 物理学报 **52** 2249]

- [15] Gojny F H ,Wichmann M H G ,Fiedler B ,Kinloch I A ,Bauhofer W , Windle A H , Schulte K 2006 *Polymer* **47** 2036
- [16] Cahill D G 1990 *Rev. Sci. Instrum.* **61** 802
- [17] Cahill D G ,Katiyar M , Abelson J R 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6077
- [18] Chen F ,Shulman J ,Xue Y Y ,Chu C W , Nolas G S 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 4578
- [19] Nan C W ,Liu G ,Lin Y H , Li M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3549
- [20] Zhou X W ,Zhu Y F ,Gong Q M , Liang J 2006 *Mater. Lett.* **60** 3769
- [21] Zhou X W 2006 *Dissertation* (Tsinghua University). Beijing ,China (in Chinese)[周湘文 2006 博士学位论文(清华大学)]
- [22] Shalin R E 1995 *Polymer matrix composites* (New York : Chapman & Hall)
- [23] Huxtable S T ,Cahill D G ,Shenogin S ,Xue L P ,Ozsisik R ,Barone P , Usrey M ,Strano M S ,Siddons G ,Shim M , Koblinski P 2003 *Nat. Mater.* **2** 731
- [24] Choi S U S ,Zhang Z G ,Yu W ,Lockwood F E , Grulke E A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2252
- [25] Shenogin S ,Bodapati A ,Xue L ,Ozsisik R , Koblinski P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2229
- [26] Wilson O M ,Hu X Y ,Cahill D G , Braun P V 2002 *Phys. Rev. B* **66** 224301

A study on the thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composite^{*}

Wang Jian-Li¹⁾ Xiong Guo-Ping²⁾ Gu Ming¹⁾ Zhang Xing^{1)†} Liang Ji²⁾

1) (Department of Engineering Mechanics ,Tsinghua University ,Beijing 100084 ,China)

2) (Department of Mechanical Engineering ,Tsinghua University ,Beijing 100084 ,China)

(Received 22 October 2008 ; revised manuscript received 15 November 2008)

Abstract

A convenient 3ω method was developed to measure the thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube/polypropylene (MWCNT/PP) composite ,in which the metal strip heater was substituted for a platinum wire ,and the commercial lock-in amplifier was replaced by a Labview-based virtual measurement system. The experimental result showed that ,the thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube/styrene-butadiene rubber/polypropylene (MWCNT/SBR/PP) ternary composite varied slightly with MWCNT/SBR powder loading ; the thermal conductivity of MWCNT/PP composite increased with the increasing MWCNT loading ; the composite thermal conductivity was far less than that expected from the law of mixtures ,but in good agreement with the effective medium approach by incorporating the thermal interfacial resistance between the MWCNT and the surrounding polymer matrix .

Keywords : 3ω method ,multiwalled carbon nanotube ,polypropylene composite ,thermal conductivity

PACC : 0720 , 0660 , 4450

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50676046 and 50733006).

[†] Corresponding author. E-mail : x_zhang@tsinghua.edu.cn