

HDPE/MWCNT 复合材料薄膜热导率的激光脉冲法研究

陈新贵, 何冠虎, 杜金红, 裴嵩峰, 郭敬东*

中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

* E-mail: jdguo@imr.ac.cn

收稿日期: 2008-05-12; 接受日期: 2008-11-05

国家自然科学基金(批准号: 50706057, 90606008)资助项目

摘要 采用激光脉冲法测量了高密度聚乙烯/多壁纳米碳管(HDPE/MWCNT)复合材料薄膜的热导率. 研究发现热导率随MWCNT含量增加而升高, 并且在 MWCNT 含量小于 3.35 wt%(体积百分比)时热导率随MWCNT含量增加变化的速度明显高于 MWCNT 含量高于 3.35 wt% 的区域. 当温度低于 HDPE 熔点时, 热导率随温度变化很小, 而当温度超过 HDPE 熔点时, 热导率明显增大. 提出 HDPE/MWCNT 复合材料的热导率与 MWCNT 导热网络的形成密切相关; 并建立了热导率渗流模型, 计算结果与实验结果基本相符.

关键词

HDPE/MWCNT 复合材料
热导率
渗流模型
激光脉冲法

正温度系数导电高分子复合材料(PTC)是一种电阻、功率特性的热敏感材料. 由于 PTC 导电材料具有独特的自动“开关”功能, 已被广泛地用于制备自控温加热电缆、面状发热体及过流过压过热保护元件, 为石油化工、电子电器、电力、交通运输、农牧业、造纸、家用及医疗业提供重要的保证^[1,2]. 高分子 PTC 材料一般由聚合物和导电物质复合而成, 炭黑(CB)和高分子材料的复合材料是目前最常用的高分子 PTC 材料. 但是用 CB 制造 PTC 材料需要较大的 CB 添加量才能获得优良的电学性能, 而这不仅会增加材料的粘度、影响材料的加工性能和流动性, 而且还会降低 PTC 材料的机械性能.

理想的 PTC 材料应该具有低的室温电阻率, 低导电颗粒添加量以及良好的 PTC 效应. 由于多壁纳米碳管(MWCNT)导电性能优异, 而且易于在复合材

料中形成网络结构, 制造成本也逐渐下降, 使用 MWCNT 代替 CB 用于制造 PTC 材料引起人们的广泛关注^[3,4]. He 等人^[3]采用 MWCNT 与高密度聚乙烯(HDPE)复合制备的 HDPE/MWCNT PTC 材料, 其室温电阻系数从 $10^{15} \Omega \cdot m$ 降低到 $10^4 \Omega \cdot m$ 仅需要添加 3 wt% 的 MWCNT. MWCNT 添加量为 5.4 wt% 的 HDPE/MWCNT 复合材料其 PTC 效应强度(峰值电阻率与室温电阻率的比值)可以达到 1.1×10^4 .

PTC 材料主要应用于温度敏感器件, 因此导热性能是决定它对温度变化响应灵敏度的关键物理性能^[5]. 然而人们目前对于 MWCNT/高分子复合导电 PTC 材料的研究都集中在其导电性能方面, 对其导热性能的研究尚少有报道. 本文采用激光脉冲法测量 HDPE/MWCNT 复合材料的热扩散率, 计算分析了材料热导率随 MWCNT 添加量及温度的变化规律. 根

据材料的电导率与热导率的相似性,参考有关高分子复合材料的电导率理论建立了适用于高分子材料/MWCNT复合PTC材料的热导率渗流模型,理论计算结果与实验结果符合良好。

1 实验

HDPE/MWCNT复合材料使用的MWCNT由成都有机所提供,长度分布为20~40 nm。HDPE与MWCNT在转矩流变仪中加热到160℃熔融共混,在同样温度下经平板硫化机热压成厚度为100 μm的薄膜,再经过130℃热处理去掉热历史后成为测试样品。

热扩散率测量采用激光脉冲法,用脉冲激光加热试样的前表面,根据一维绝热传热方程可推导出试样后表面的无量纲温升曲线为^[6]:

$$\theta(L,t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \alpha t\right), \quad (1)$$

其中 $\theta(L,t)$ 是试样后表面在 t 时刻的无量纲温度, L 是试样厚度(m), α 是热扩散率(m^2/s)。根据(1)式可推导出热扩散率的计算公式为:

$$\alpha = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (2)$$

其中 $t_{1/2}$ 为试样后表面温升达到最大温升一半时的时间,如图1所示。

试样的热导率的计算公式为:

$$\lambda = \rho C \alpha, \quad (3)$$

其中 λ 是热导率($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), C 是比热($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ρ 为材料密度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

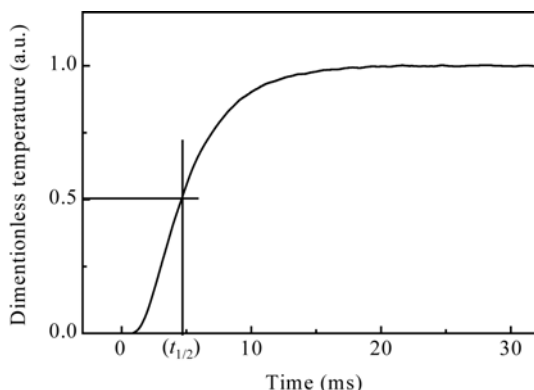


图1 HDPE/MWCNT薄膜热扩散率测量实验探测曲线

复合材料的比热根据科珀-奈曼定律计算得到:

$$C = fC_f + (1-f)C_p, \quad (4)$$

其中 f 为MWCNT的百分含量,MWCNT在200 K以下的比热与石墨的比热非常接近^[7], $C_f (= 796 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 为MWCNT的室温比热^[8], $C_p (= 1300 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 为HDPE室温下比热^[9]。

复合材料的密度计算公式为:

$$\rho = \frac{\rho_f \rho_p}{(1-f)\rho_f + f\rho_p}, \quad (5)$$

$$V = \frac{f\rho}{\rho_f}, \quad (6)$$

其中 V 是MWCNT体积分数(vt%), $\rho_f (= 1750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ ^[10]为MWCNT密度; $\rho_p (\approx 951 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 为HDPE的密度,HDPE的室温热扩散率为 $0.215 \text{ mm}^2/\text{s}$ ^[11],基于以上数据得到的HDPE室温热导率为 $0.266 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

测量系统示意图如图2所示。采用Nd:YAG激光器对试样前表面加热,激光脉冲宽度为8 ns,波长为 $1.06 \mu\text{m}$ 。采用PV型碲镉汞(MCT)红外探测器探测试样后表面的温升曲线,探测器响应时间为40 ns,截止波长为 $12.5 \mu\text{m}$ 。数据采集由带宽为500 M的数字记忆示波器(TDS3052B)完成。整套装置的测量误差小于±5%。

2 实验结果及讨论

2.1 热导率随MWCNT添加量的变化规律

图3给出了不同MWCNT添加量的HDPE/MWCNT复合材料薄膜热导率的测量结果。从图3中可以看出,HDPE/MWCNT复合材料薄膜的热导率的变化趋势明显分成两个阶段。在MWCNT含量小于3.35 vt%(体积百分比)时,热导率随MWCNT含量增加而快速升高;而当MWCNT含量高于3.35 vt%时,热导率随MWCNT含量增加而升高的速度明显下降。图4是HDPE/MWCNT复合材料薄膜电导率随MWCNT添加量的变化曲线。可以看出,HDPE/MWCNT复合材料热导率与电导率随MWCNT添加量的变化趋势相近,都是随MWCNT添加量的增加而增大,但电导率的变化更为剧烈。这可能是因为材料的导电主要靠电子的输运实现,因此对于MWCNT的添加量有更

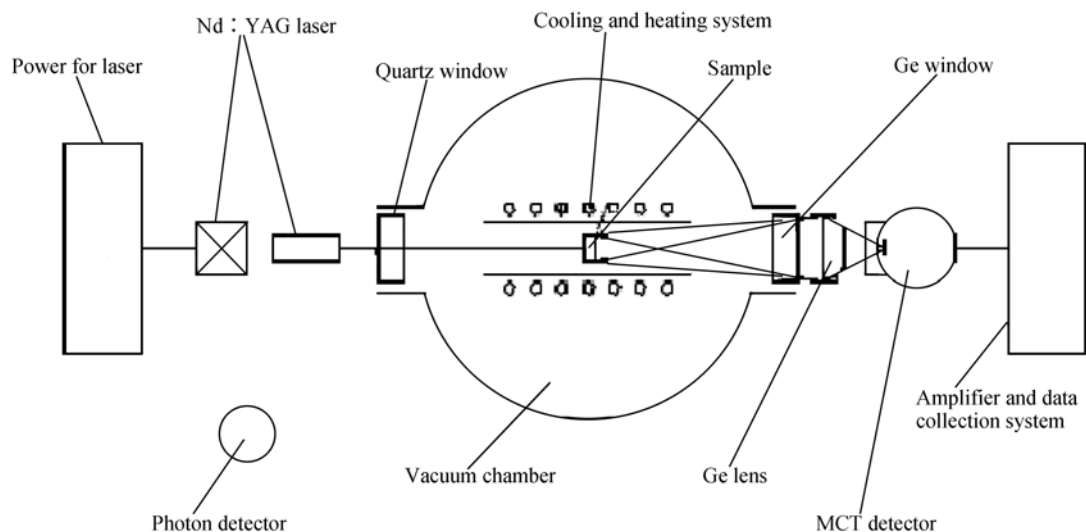


图2 薄膜热扩散率测量系统示意图

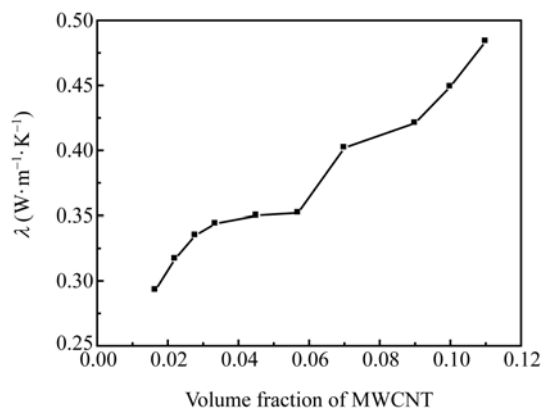


图3 HDPE/MWCNT复合材料薄膜热导率与MWCNT添加量的关系

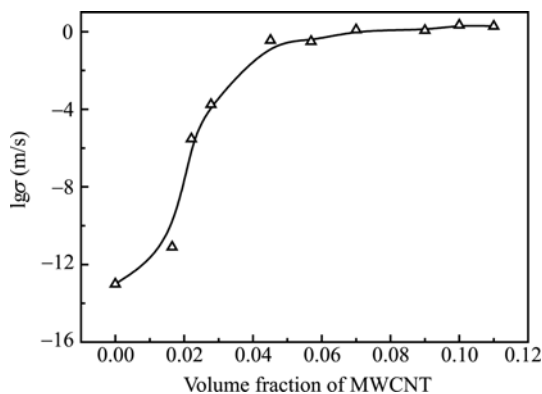


图4 HDPE/MWCNT复合材料电导率与MWCNT添加量的关系

强的依赖性,而热导率同时包含电子导热和声子导热两部分,受MWCNT添加量的影响相对较小。

人们对纤维填料的高分子复合材料的热导率已提出了多种模型,如: Springer-Tasi, Rayleigh, Cheng-Vachon, Nilesen, Halpin-Tsai, Agari Y模型等^[12~18]。Goyanes等人在研究Al/PMMA复合材料热导率时,采用Nilesen模型获得很好的拟合结果^[19]。Krupa I等人使用Agari Y模型研究HDPE/石墨复合材料热导率也得到了与实验值相符的结果^[20]。Young等人曾采用逐渐接近均质化的方法计算纳米碳管作为填料时的高分子复合材料热导率^[21]。但对于本工作中HDPE/MWCNT复合材料热导率的测量,这些模型的拟合结果与实验值均有较大差异(见图5)。

由于材料中热传导和电导的相似性,参考高分子复合材料的电导率预测模型和理论可能有助于理解HDPE/MWCNT的热导率变化规律并建立相应的预测模型。早在1935年,Russell就根据材料中热传导和电导的相似性推导了一种用于高分子复合材料热导率预测的模型^[22]。

在对导电高分子复合材料的电导率进行预测时,Mamunya根据渗流理论,建立了导电高分子复合材料电导率的经验公式^[23]:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \left(\frac{V - V_c}{F - V_c} \right)^{t_{\text{eff}}}, \quad (7)$$

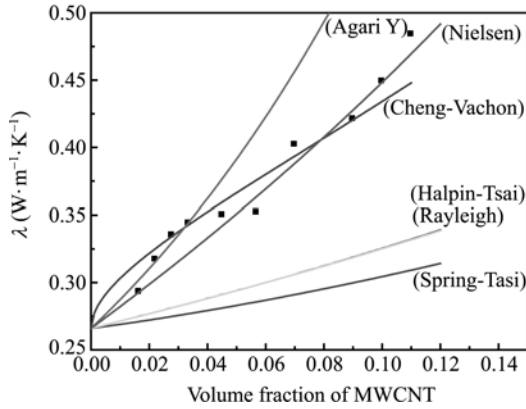


图 5 HDPE/MWCNT 复合材料薄膜热导率实验结果与不同模型的比较

$$t_{\text{eff}} = t_0 \times \left(1 + k \times \left(\frac{V - V_c}{F - V_c} \right)^n \right), \quad (8)$$

其中 σ , σ_m , σ_c 分别为复合材料电导率, 体系可能存在的最大电导率及临界电导率; V 为填料的体积分数; V_c 为临界体积分数, 当填料达到这一体积分数时, 在基体内部形成导通的网络结构; t_0 是一个与体系维数有关的常数, 一般为 1.6~1.9 之间的常数; $k=28V_c$; $n(=0.35)$ 是衡量指数; t_{eff} 与受体系混合度影响程度的指数; F 是填料的封装密度系数, 定义为:

$$F = P/V\rho_f, \quad (9)$$

其中, P 为填料质量; ρ_f 为填料的密度。

对于纤维填料的高分子复合材料, 在纤维填料含量很少以至于纤维间互不接触时, 其传热性能可以认为是两种成分传热性能的简单叠加。但当填料浓度达到一个临界分数的时候, 填料之间会形成互联的网络结构, 此时, 这种网络结构的连通性会对材料的热性能产生较大影响, 对于填料的传热性能高于基体的情况, 如本文研究的 HDPE/MWCNT 复合材料, 连通性越好, 意味着有更多的热量可以通过纤维网络进行传递, 材料的传热性能越强。当填料浓度继续增加到所有的纤维都连成网络后, 热导率随 MWCNT 含量增加而升高的速度则开始减缓。

Aharoni S M 在研究 Fe/(AMOCO AI 537) 复合材料的电导率时认为存在两个临界体积分数 V_{c1} , V_{c2} ^[24]。在填料体积分数达到 V_{c1} 时, 平均每一个导电颗粒具有一个连接点, 即颗粒是半联通状态。此后每增加一

个没有任何连接点的导电颗粒就可以连接另外两个具有一个连接点的颗粒, 因此随着导电颗粒的增加, 导电网络会迅速增加, 电导率变化很快。当填料体积分数达到 V_{c2} 时, 平均每个导电颗粒具有两个连接点, 导电网络已经完全建立, 此时增加填料将不再明显改变电导率。

参考上述高分子复合材料的电导率理论, 本文建立了一个类似电导率渗流模型的高分子复合材料热导率渗流模型: 1) 存在两个 MWCNT 临界体积分数 V_{c1} , V_{c2} ; 2) 在 MWCNT 体积分数小于 V_{c1} 时, 认为 MWCNT 完全分散在 HDPE 基体中, 复合材料热导率与纯 HDPE 热导率差别很小; 3) MWCNT 体积分数介于 V_{c1} 和 V_{c2} 之间时, 网络是局部连通的, 连通度用参数 A 表示; 4) 在 MWCNT 体积分数达到 V_{c2} 时, 在 HDPE 中形成完全连通的网络结构。则复合材料的热导率可表示为:

$$\begin{cases} \lambda = \lambda_0 + \frac{(\lambda_{c2} - \lambda_{c1})}{1 - e^{-1}} \times A, & (V_{c1} < V < V_{c2}), \\ \lambda = \lambda_{c2} + (\lambda_f - \lambda_{c2}) \left(\frac{V - V_{c2}}{F - V_{c2}} \right)^{t_{\text{eff}}}, & (V_{c2} < V), \end{cases} \quad (10)$$

$$\begin{cases} A = 1 - e^{-(V - V_{c1})/(V_{c2} - V_{c1})}, \\ t_{\text{eff}} = t_0 \times \left(1 + k \right) \left(\frac{V - V_{c2}}{F - V_{c2}} \right)^n, \end{cases} \quad (11)$$

其中 A 为连通度, $\lambda_0(=0.266 \text{ W} \cdot \text{mK})$ 是 HDPE 的室温热导率; λ_{c1} 和 λ_{c2} 为 MWCNT 体积分数等于 V_{c1} 和 V_{c2} 时的复合材料热导率; $t_0=1.9$, $k=1.78$, $n=0.35$; 假设 MWCNT 与 HDPE 基体是完全接触的, 即封装系数 $F=1$ 。

当 MWCNT 体积分数小于 V_{c1} 时, 复合材料热导率与纯 HDPE 热导率差别很小, 因此有 $\lambda_{c1} \approx \lambda_0$, 将实验曲线外推可得到 $V_{c1} = 1 \text{ wt\%}$ 。而从实验曲线可以看出, 热导率随 MWCNT 添加量的变化在 3.35 wt% 处出现“拐点”, 即 $V_{c2}=3.35 \text{ wt\%}$ 。

图 6 是模型计算结果与实验结果的比较。从图 6 中可以看出, 计算结果与实验结果基本相符。这说明, 这一热导率渗流模型对于解释 HDPE/MWCNT 中的传热行为是合理的。

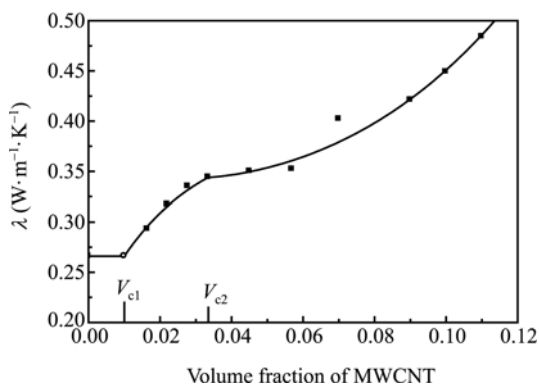


图 6 HDPE/MWCNT 复合材料薄膜热导率实验结果与模拟结果的比较

2.2 热导率随温度的变化规律

作为 PTC 材料, 在其工作温度区, 热导率是衡量其对温度变化敏感性能的重要参数. 图 7 是 MWCNT 含量为 8.74 wt% 和 2.78 wt% 的 HDPE/MWCNT 热导率与温度关系图(计算所用 HDPE 和 MWCNT 比热分别参考文献[8,9]中曲线获得). 可以看出, 在 120℃ 以下, 热导率随温度变化很小. 而在 120~130℃ 这个很小的温度范围内, 由于 HDPE 的熔融转变使 HDPE/MWCNT 热导率随温度升高而快速升高. 图 8 是引自文献[3]的 MWCNT 含量为 3 wt% 的 HDPE/MWCNT 电阻—温度关系图. 从图 8 中可以看出, 当温度同样在 120~130℃ 范围内时, 复合材料中的 HDPE 发生熔融转变产生体积膨胀, 使 MWCNT 网络断开, 导致试样的电阻率在这一转变过程中随温度升高而快速升高, 这与传统的高分子 PTC 材料相同.

比较图 7 和 8 的结果可以看出, 在 HDPE 熔化过程中, 导热性能没有因为 MWCNT 网络的断开而下降, 相反, 试样的热导率反而随温度的上升有很大程度上升. 这是由于在这一过程中, HDPE 的热导率由于发生熔化而大幅度上升, 这种上升远大于 MWCNT 网络断开导致的渗流传热性能的下降. 由于 HDPE/MWCNT 复合材料在作为 PTC 材料在其应用温度区间内, 热导率高, 从而保证了 HDPE/MWCNT 在作为 PTC 材料使用时拥有良好的温度响应性能.

3 结论

在 MWCNT 含量小于 3.35 wt% 时, HDPE/MWCNT

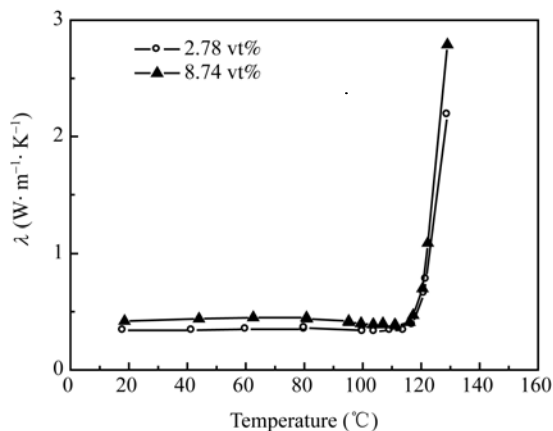


图 7 HDPE/MWCNT 复合材料薄膜热导率与温度的关系

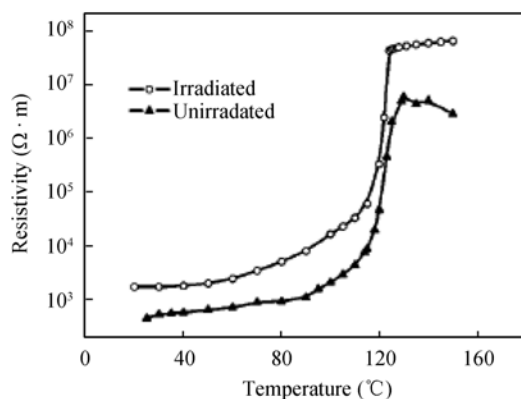


图 8 MWCNT 添加量为 3 wt% 的 HDPE/MWCNT 复合材料薄膜电阻率-温度曲线^[3]

复合材料薄膜热导率随 MWCNT 含量增加而迅速升高; 而当 MWCNT 含量高于 3.35 wt% 时, 热导率随 MWCNT 含量增加而升高的速度变缓.

建立了热导率渗流模型, 指出 MWCNT 添加量存在两个临界体积分数 V_{c1} 和 V_{c2} . 当 MWCNT 体积分数达到临界体积 V_{c1} 时, 导热网络开始在局部形成并随着 MWCNT 含量的增加网络的导通程度迅速增加; 当 MWCNT 体积分数达到 V_{c2} 时, 形成完整的导热网络. 采用该模型得到的计算结果与实验结果相符.

在 HDPE/MWCNT 复合材料作为 PTC 材料的应用温度区间(电阻剧烈变化的温度区间), 热导率没有因为电阻率增大而减小, 反而有很大程度升高, 表明 HDPE/MWCNT 复合材料具有很好的温度响应性能.

参考文献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56—58[[doi](#)]
- 2 Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Berlin: Springer-Verlag, 2001
- 3 He X J, Du J H, Ying Z, et al. Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(6): 062112—062214[[doi](#)]
- 4 Lee J H, Kima S K, Kima N H. Effects of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the positive temperature coefficient characteristics of carbon-black-filled high-density polyethylene nanocomposites. *Scr Mater*, 2006, 55(12): 1119—1122[[doi](#)]
- 5 Wu F, He X, Zeng Y, et al. Thermal transport enhancement of multi-walled carbon nanotubes/high-density polyethylene composites. *Appl Phys A*, 2006, 85(1): 25—28 [[doi](#)]
- 6 Parker W J, Jenkins R J, Butler C P, et al. Flash method of determining thermal diffusivity specific heat and thermal conductivity. *J Appl Phys*, 1961, 32(12): 1679—1684[[doi](#)]
- 7 Mizel A, Benedict L X, Cohen M L, et al. Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes. *Phys Rev B*, 1999, 60(5): 3264—3270[[doi](#)]
- 8 Touloukian Y S, Kirby R K, Taylor R E, et al. *Thermophysical Properties of Matters: Specific Heat, NonMetallic Solids*. New York: Plenum, 1970
- 9 Cser F, Hopewell J, Kosior E. Reversible melting of semi-crystalline polymers (2): Annealing near to the melting point. *J Therm Anal Calorim*, 1998, 53(2): 493—508 [[doi](#)]
- 10 Kim G M, Michler G H, Potschk P. Deformation processes of ultrahigh porous multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composite fibers prepared by electrospinning. *Polymer*, 2005, 46(18): 7346—7351[[doi](#)]
- 11 Touloukian Y S, Powell R W, Ho C Y, et al. *Thermophysical Properties of Matters: Thermal Diffusivity*. New York: Plenum, 1973
- 12 Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of polymer composites. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49(9): 1625—1634[[doi](#)]
- 13 Agari Y, Ueda A, Nagai S, et al. Thermal conductivity of a polyethylene filled with disoriented short-cut carbon fibers. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43(6): 1117—1124[[doi](#)]
- 14 Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of composites in several types of dispersion systems. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42(6): 1665—1669[[doi](#)]
- 15 Springer G, Tsai S. Thermal conductivities of unidirectional materials. *J Comp Mater*, 1967, 1(2): 166—173[[doi](#)]
- 16 Rayleigh L. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *Philos Mag*, 1892, (34): 481—502
- 17 Cheng S C, Vachon R I. Thermal conductivity of two and three-phase solid heterogeneous mixtures. *Int J Heat Mass T*, 1969, (12): 249—256
- 18 Halpin J C. Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites. *J Comp Mater*, 1969, 3(4): 732—734
- 19 Goyanes S N, Marconi J D, Kěnig P G, et al. Analysis of thermal diffusivity in aluminum (particle)-filled PMMA compounds. *Polymer*, 2001, 42(12): 5267—5274[[doi](#)]
- 20 Krupa I, Novák I, Chodák I. Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties. *Synth Met*, 2004, 145(2-3): 245—252[[doi](#)]
- 21 Song Y S, Youn J R. Evaluation of effective thermal conductivity for carbon nanotube/polymer composites using control volume finite element method. *Carbon*, 2006, 44(4): 710—717[[doi](#)]
- 22 Russell H W. Principles of heat flow in porous insulators. *J Am Ceram Soc*, 1935, 18(1-12): 1—5[[doi](#)]
- 23 Mamunya E P, Davidenko V V, Lebedev E V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler. *Polym Composite*, 1995, 16(4): 319—324[[doi](#)]
- 24 Aharoni S M. Electrical resistivity of a composite of conducting particles in an insulating matrix. *J Appl Phys*, 1972, (43): 2463—2465