含氟聚合物 /多壁碳纳米管复合材料的导热性能

林聪妹,曾贵玉,刘佳辉,黄 忠,巩飞艳,张建虎,刘世俊 (中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

terials.org.cn 生行改性 摘 要:为提高含氟聚合物 F2314 的导热性能,采用多壁碳纳米管(MWCNTs)对 F2314 进行改性。用密炼混合法制备了 F2314/ MWCNTs 复合材料。研究了 MWCNTs 含量、温度对 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数的影响。建立了 F2314/MWCNTs 复 合材料的导热模型。结果表明,F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数随 MWCNTs 含量增加而增大。当 MWCNTs 质量分数为 30% 时,30 ℃下 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数高达 0.647 W·m⁻¹·K⁻¹,比纯 F2314 的导热系数提高 3.43 倍。F2314/ MWCNTs 复合材料的导热性能对温度的依赖性与 F2314 的相态转变密切相关。随着温度增加,F2314/MWCNTs 复合材料的导热 系数先增加,然后在玻璃化转变温度附近达到最大值,接着逐渐降低。有效介质方法修正公式的计算结果与实验吻合较好,表明该, 公式可以较好地模拟 F2314 / MWCNTs 复合材料的导热性能。

关键词:含氟聚合物;多壁碳纳米管(MWCNTs);导热性能;界面热阻

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码:A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.016

林聪妹,曾贵玉,刘佳辉,黄忠,巩飞艳,张建虎,刘世俊

1 引言

作为一种新型的准一维功能材料,碳纳米管具有高 模量、高强度、良好的导电性和导热性,在复合材料、电 化学器材、储氢材料、场发射装置、传感器、催化剂载体 等方面获得广泛应用^[1-2]。碳纳米管是迄今为止人们 所知最好的导热材料。根据理论预测,多壁碳纳米管的 导热系数可达 3000 W · m⁻¹ · K^{-1[3]}, 而单壁碳纳米管 的导热系数更高,可达 6000 W·m⁻¹·K^{-1[4]}。试验结 果显示,添加少量的碳纳米管可以显著改善有机流体或 者高聚物的导热性^[5-6]。Biercuk 等人^[5]制备了单壁碳 纳米管/环氧树脂复合材料,40 K和室温下导热性能比 环氧树脂分别提高 70% 和 125%。Hong 等人^[7] 通过添 加1.0%单壁碳纳米管和4.0%多壁碳纳米管将聚甲基 丙烯酸甲酯(PMMA)的导热系数从0.24 W・m⁻¹・K⁻¹ 分别提高至 2.43 W ⋅ m⁻¹ ⋅ K⁻¹和3.44 W ⋅ m⁻¹ ⋅ K⁻¹。

复合材料的导热系数不仅取决于材料本身导热性 质,还与界面热阻有重要关系。由于碳纳米管与高聚 物基体间的界面热阻大[8],即使添加导热系数很高的

收稿日期: 2014-09-04; 修回日期: 2015-05-22

作者简介:林聪妹(1985-),女,助理研究员,主要从事高聚物粘结炸药 的配方设计和性能研究。e-mail: lincmei2009@163.com 通信联系人:刘世俊(1975-),男,副研究员,主要从事含能材料设计及 性能研究。e-mail: lsj99@ sohu. com

碳纳米管,复合材料的导热系数增幅也较小。Cahill 团队^[9]首次测试了碳纳米管悬浮液中碳纳米管与基 体界面处的界面热阻,指出较大的界面热阻限制了复 合材料的热传导。据报道,碳纳米管与基体界面处的 界面热阻为83×10⁻⁸m²・K・W^{-1[10]}。可见,界面热 阻对碳纳米管复合材料的导热系数具有显著的影响。 因此,降低碳纳米管与高聚物间界面热阻成为复合材料 领域的研究热点。赵瑾朝等^[11]采用二氧化硅(SiO₂)包 覆层作为过渡层,降低聚氨酯(PU)与 MWCNTs 间的模 量失配,减少声子的界面散射,提高 PU/SiO₂-MWCNT 复合材料的导热性能。当 SiO₂-MWCNTs 的质量分数 为0.5%和1.0%时,PU/SiO₂-MWCNT复合材料的热导 率比纯 PU 分别提高了 53.7% 和 63.8%。

近年来,随着纳米科学技术的发展,碳纳米管在含能 材料领域的研究和应用引起了国内外学者的广泛关 注^[12]。但是关于碳纳米管对粘结剂体系导热性能影响的 研究报道较少。本研究采用密炼混合方式制备了含氟聚 合物 F2314/多壁碳纳米管(MWCNTs)复合材料,利用激 光脉冲法测试了复合材料的导热行为,考察了碳纳米管 含量和温度对复合材料导热行为的影响,分析了 F2314/ MWCNTs 复合材料的导热机理,应用有效介质方法修正 模型从理论上计算了复合材料的有效导热系数,并模拟 了复合材料的导热行为,以期为碳纳米管导热复合材料 在 PBX 中的应用提供理论和试验依据。

2 试验部分

2.1 原料

氟聚物 F2314(氯含量为 26.3%,重均分子量为 2.74×10⁵ g·mol⁻¹,多分散系数为 3.37)由中吴晨光 化工研究院生产;多壁碳纳米管(MWCNTs),外径约 为 20 nm,长度约为 5 μm,深圳纳米港公司提供。

2.2 F2314 / MWCNTs 复合材料的制备

将质量比为 2:98、5:95、10:90、20:80 和 30:70的 MWCNTs 与 F2314 进行密炼混合,然后微 注塑制成 Φ 12.7 mm×2 mm 试样,用于热物理性能测 试,分别记作 FC-1、FC-2、FC-3、FC-4 和 FC-5,其成型密 度分 别 为 2.023,2.028,2.031,2.038 g·cm⁻³ 和 2.049 g·cm⁻³。

2.3 微观形貌结构分析

利用 CamScan Apollo 300 型扫描电子显微镜

(SEM)观察 F2314/MWCNTs 复合材料的形貌结构, 试验电压为 10 kV,高真空模式。

2.4 热物理性能测试

参照 GJB772A-1997 (406.2) 《比热容、导热率和热 扩散率激光脉冲法》,采用耐驰公司 LFA 447 Nanoflash[™] 型闪光导热仪,在温度范围为 30 ~70 ℃的条件下,对微 注塑成型、尺寸为 Φ12.7 mm×2 mm 的 F2314/ MWCNTs 复合材料进行导热系数测试。

3 结果与讨论

3.1 微观形貌结构分析

图 1 是不同 MWCNTs 含量的 F2314/MWCNTs 复合材料的 SEM 图。从图 1 可以看出, MWCNTs 加 入量为 2%时, MWCNTs 在基体中分散较为均匀, 只存在少量的团聚体。当 MWCNTs 含量达到 5%以上, F2314 基体中存在明显的 MWCNTs 团聚现象。









图1 F2314/MWCNTs 复合材料的微观形貌结构

Fig. 1 The micro morphology structure of F2314/MWCNTs composites

3.2 碳纳米管含量对 F2314 /MWCNTs 复合材料导 热性能的影响

图 2 是 30 ℃下不同 MWCNTs 含量 F2314/ MWCNTs 复合材料的导热系数。从图 2 可以看出,随 着碳纳米管含量增加,F2314/MWCNTs 复合材料的 导热系数明显提高。30 ℃时,纯 F2314 的导热系数为 0.146 W · m⁻¹ · K⁻¹。在 F2314 中加入质量分数为 2%的 MWCNTs,复合材料 FC-1 的导热系数提高至 0.183 W · m⁻¹ · K⁻¹。当碳纳米管质量分数提高至 30%时,FC-5 的导热系数为 0.647 W · m⁻¹ · K⁻¹,比 纯 F2314 导热系数提高 3.43 倍。MWCNTs 在 F2314 基体中随机分布且相互搭接,由于 MWCNTs 具有较 大的长径比,可以形成骨架结构,并在热流方向上形成 导热链。随着 MWCNTs 含量增加,搭接点数目增加, MWCNTs 在基体中形成互穿网络结构,从而提高了复 合材料的导热性能。但是,与纯 F2314 相比,F2314/ MWCNTs 复合材料的导热系数增幅不大。这与文献 报道的其它聚合物/碳纳米管体系的情况一致^[7]。这 主要是因为碳纳米管与 F2314 基体间的界面热阻大, 热量在传递过程中急剧下降,因此添加高导热的 MWCNTs 后,F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数 不是很高,远小于 F2314 和 MWCNTs 导热系数的线 性加和(FC-1、FC-2、FC-3、FC-4 和 FC-5 复合材料的线 性加和值分别为 54.14,135.44,272.23,550.02, 833.81 W·m⁻¹·K⁻¹)。



图 2 30 ℃下 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数与 MWCNTs 含量的关系

Fig. 2 A plot of thermal conductivity of F2314/MWCNTs composites at 30 °C vs. MWCNTs content

3.3 温度对 F2314 /MWCNTs 复合材料导热性能的 影响

图 3 是 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数随 温度的变化曲线。从图 3 可以看出,F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数随温度的变化呈现相同的规律,即 导热系数先随着温度升高而增大,然后达到最大值,接 着逐渐下降。F2314/MWCNTs 复合材料的导热性能对 温度的依赖性主要与 F2314 的相态转变密切相关。导 热系数的最大值出现在 50 ℃附近,对应于 F2314/ MWCNTs 复合材料的玻璃化转变温度(~48 ℃)^[13]。 在其它导热粒子填充复合材料的导热系数与温度关系 研究中也发现了类似的现象。例如,Agarwal 等^[14]制备 了纤维/苯酚甲醛复合材料,发现复合材料的导热系数 在玻璃化转变温度时达到最大值或者峰值。当温度低 于玻璃化转变温度时(<50 ℃),随着温度升高,聚合物 分子链逐渐伸展,导致声子平均自由程增加,因此材料 的热阻降低,热导率提高。当温度高于 F2314/MWC- NTs复合材料的玻璃化转变温度时(>50℃),随着温度升高,分子链段运动产生的微孔数量和尺寸增大,导致复合材料导热系数随温度升高而降低^[14]。



图 3 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数与温度的关系图 Fig. 3 A plot of thermal conductivity of F2314/MWCNTs composites vs temperature

3.4 F2314/多壁碳纳米管复合材料的导热模型

当碳纳米管含量很低(f<0.02)时,Maxwell-Garnett型有效介质方法(EMA)^[15]可以用于计算碳纳米 管复合材料的有效导热系数。在碳纳米管复合材料 中,碳纳米管的导热系数远高于高聚物基体的导热系 数,且碳纳米管的长径比很大。根据有效介质方法,当 碳纳米管随机分散在基体中时,碳纳米管复合材料的 有效导热系数为^[10]:

$$\frac{K_{\rm e}}{K_{\rm m}} = \frac{3 + f(\beta_{\rm x} + \beta_{\rm z})}{3 - f\beta_{\rm x}}$$
(1)

式中, K_{e} 为碳纳米管复合材料的有效导热系数, W·m⁻¹·K⁻¹; K_{m} 为高聚物基体的导热系数,W·m⁻¹·K⁻¹; f 为碳纳米管的体积分数,参数 β_{x} 和 β_{z} 可以用下式计 $\hat{f}^{[10]}$:

$$\beta_{x} = \frac{2(K_{11}^{c} - K_{m})}{K_{11}^{c} + K_{m}}, \beta_{z} = \frac{K_{33}^{c}}{K_{m}} - 1$$
(2)

式中, K^c₁₁和 K^c₃₃分别为一个复合材料晶胞沿着横轴和 纵轴的等效导热系数, W·m⁻¹·K⁻¹。将包覆一层非常 薄的界面热阻层的碳纳米管视为一个复合材料晶胞, 其 结构如图 4 所示。K^c₁₁和 K^c₃₃可以分别用下式计算^[10]:

$$K_{11}^{c} = \frac{K_{c}}{1 + \frac{2a_{K}K_{c}}{dK_{m}}}, K_{33}^{c} = \frac{K_{c}}{1 + \frac{2a_{K}K_{c}}{LK_{m}}}$$
(3)

式中, K_c 为碳纳米管的导热系数,W·m⁻¹·K⁻¹; d和 L分别为碳纳米管的直径和长度,m; a_{κ} 为 Kapitza 半 径,m。通过高聚物基体的导热系数和界面热阻可以 计算得到 $a_{\kappa}^{[10]}$:

$$a_{\rm K} = R_{\rm K} K_{\rm m} \tag{4}$$

式中, R_{κ} 为界面热阻,又称为 Kapitza 热阻,m²・K・W⁻¹; 与界面处的热流和温度梯度有关[10]:

 $Q \approx \Delta T / R_{\kappa}$ (5)

式中,Q 为界面处热流, $W \cdot m^{-2}$; ΔT 为界面处温度梯 度.K。



图4 复合材料晶胞的示意图^[10]

Fig. 4 Schematic illustration of a composite unit cell

对于 F2314/MWCNTs 复合材料,30 ℃下高聚物 基体 F2314 的导热系数 K_m为 0.146 W・m⁻¹・K⁻¹, Kapitza 热阻 R_{κ} 约为 $8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1[10]}$,则 Kapitza 半径 a_κ为11.68 nm。多壁碳纳米管的导热系数 K_c为 3000 W · m⁻¹ · K^{-1[3]},通过公式(3)计算得到的 *K*^c₁₁和 K₃₃分别为0.125 W・m⁻¹・K⁻¹和30.928 W・m⁻¹・K⁻¹。 将 K_{11}^{c} 和 K_{33}^{c} 计算值代入公式(2)可知, β_{x} 和 β_{z} 分别为 -0.1551和210.835。

式(1)为碳纳米管复合材料导热系数的 EMA 计 算公式。该公式考虑了碳纳米管直径、长径比和体积 分数、界面热阻、导热系数比 K_c/K_m对碳纳米管复合材 料有效导热系数的影响。采用 EMA 公式可以计算得 到不同碳纳米管含量的 F2314/MWCNTs 复合材料有 效导热系数 K。,结果见表 1。从表 1 可以看出, EMA 公式计算得到的有效导热系数 K。的理论值比试验值 略大。这一方面是因为 EMA 公式主要适用于碳纳米 管含量为非常少(f<0.02)的复合材料。另一方面,碳 纳米管之间存在较强的范德华引力,并且碳纳米管具 有巨大的比表面积和很高的长径比,在加工过程中碳

表1 30 ℃下不同含量碳纳米管的 F2314/MWCNTs 复合材 料的导热系数

 Table 1
 The thermal conductivity of F2314/MWCNTs com posites with different MWCNTs content at 30 ℃

sample	content of MWCNTs /%	K /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	$\frac{K_{\rm e}}{/{\rm W}\cdot{\rm m}^{-1}\cdot{\rm K}^{-1}}$
FC-1	2	0.183	0.322
FC-2	5 86	0.217	0.587
FC-3	10	0.263	1.031
FC-4	20	0.545	1.927
FC-5	30	0.647	2.833

Note: K is thermal conductivity by test, K_{e} is effective thermal conductivity with interface thermal resistance.

纳米管容易团聚、难以分散。

N.ene

图 5 揭示了 F2314/MWCNTs 复合材料有效导热 系数 K。的理论计算值与试验值的关系。从图 5 可以 看出,有效导热系数 K。的理论计算值与试验值之间呈 线性关系。



图 5 30 ℃下 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数的计算 值与试验值的关系

Fig. 5 Relationship between the calculated values and experimental ones of thermal conductivity for F2314/MWCNTs composites at 30 ℃

因此,为了更加准确地描述高碳纳米管含量的 F2314/MWCNTs复合材料有效导热系数 K。,引入两 个常数 C_1 和 C_2 修正 EMA 公式:

$$\frac{K_{\rm e}}{K_{\rm m}} = \left(\frac{3 + f(\beta_{\rm x} + \beta_{\rm z})}{3 - f\beta_{\rm x}}\right) / C_1 + C_2 \tag{6}$$

通过图 5 有效导热系数 K。的理论计算值与试验值 的线性拟合可以得到 C₁ 和 C₂分别为 4.8241 和 0.6383。EMA 修正公式的计算结果与试验值基本吻 合,如图6所示。可见,采用 EMA 修正模型可以较好地 模拟 F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数测试结果, 理论模型与试验结果的相对误差为0.95%~16.7%。



图 6 30 ℃下 F2314/MWCNTs 复合材料导热系数的 EMA 公 式及其修正公式的计算值与实验值的对比

Fig. 6 Comparison of the calculated values by EMA formula and its modified formula and the experimental ones of thermal conductivity for F2314/MWCNTs composites at 30 ℃

99

4 结 论

(1) F2314/MWCNTs 复合材料的导热系数随 MWCNTs 含量的增加而增大,当 MWCNTs 质量含量 从 2% 提高至 30% 时,复合材料的导热系数从
0.183 W·m⁻¹·K⁻¹增加到 0.647 W·m⁻¹·K⁻¹。

(2)F2314/MWCNTs复合材料的导热系数对温度的依赖性与F2314的相态转变有关。当温度低于玻璃化转变温度时,复合材料导热系数随温度升高而增大。当温度高于玻璃化转变温度时,复合材料导热系数随温度升高而降低。

(3)有效介质方法(EMA)修正模型可以较好地模 拟 F2314/MWCNTs 复合材料的导热性能,理论模型 与试验结果的相对误差为 0.95% ~16.7%。

参考文献:

- [1] Iijima A. Helical microtubes of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] 陈利魁,盛涤伦,杨斌,等.碳纳米管及碳黑对 BNCP 感度性能的影响[J].含能材料,2013,21(1):35-38.
 CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, YANG Bin, et al. Effects of carbon nanotubes and carbon black on sensitivity performances of BNCP [J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2013,21(1):35-38.
- [3] Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21): 215502.
- [4] Berber S, Kwon Y, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [5] Biercuk M J, Llaguno M C, Radosavljevic M, et al. Carbon nanotube composites for thermal management [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(15): 2767-2770.
- [6] Choi S U S, Zhang Z G, Yu W, et al. Anomalous thermal con-

ductivity enhancement in nanotube suspensions [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(14): 2252-2254.

- [7] Hong W T, Tai N H. Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes [1]. Diamond & Related Materials, 2008, 17(7-10): 1577–1581.
- [8] Nan C W, Birringer R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model [J]. *Physical Review B* (Condensed Matter and Materials Physics), 1998, 57(14): 8264–8268.
- [9] Huxtable S, Cahill D G, Shenogin S, et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions[J]. Nature Materials, 2003, 2 (11): 731-734.
- [10] Nan C W, Liu G, Lin Y H, et al. Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(16): 3549-3551.
- [11] 赵瑾朝,杜飞鹏,崔伟,等.聚氨酯/二氧化硅包覆多壁碳纳米管复合材料的导热与电绝缘性能[J].高分子材料科学与工程,2012,28(3):104-106.
 ZHAO Jin-chao, DU Fei-peng, CUI Wei, et al. Thermal conductivity and electrical insulation of polyurethane/silica-coated multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(3): 104-106.
- [12] 曾贵玉,林聪妹,周建华,等.碳纳米管对 HMX 热分解行为的影响[J].火炸药学报,2012,35(6):55-57.
 ZENG Gui-yu, LIN Cong-mei,ZHOU Jian-hua, et al. Influences of carbon nanotubes on the thermal decomposition behavior of HMX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(6):55-57.
- [13] 林聪妹,刘佳辉,刘世俊,等. DMA 方法研究多壁碳纳米管/ F2314 复合材料的粘弹性能[J].含能材料,2015,23(2):140 -145.

LIN Cong-mei, LIU Jia-hui, LIU Shi-jun, et al. Characterization viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotubes/F2314 composites using DMA method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 140–145.

- [14] Agarwal R, Saxena N S, Sharma K B, et al. Temperature dependence of effective thermal conductivity and thermal diffusivity of treated and untreated polymer composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(6): 1708–1714.
- [15] Nan C W, Shi Z, Lin Y. A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 375(5–6): 666–669.

Thermal Conduction Property of Fluoropolymer/multi-walled Carbon Nanotubes Composites

LIN Cong-mei, ZENG Gui-yu, LIU Jia-hui, HUANG Zhong, GONG Fei-yan, ZHANG Jian-hu, LIU Shi-jun (Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: To improve the thermal conduction properties of fluoropolymer (F2314), the F2314 was modified by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The F2314/MWCNTs composites were prepared by a internal melt mixing method. The effects of MWCNTs content and temperature on the thermal conductivity of F2314/MWCNTs composites were studied. A thermal conduction model for F2314/MWCNTs composites was established. The results show that the thermal conductivity of F2314/MWCNTs composite increases with increasing the MWCNTs content. When the mass fraction of MWCNTs is 0.30, the thermal conductivity of F2314/MWCNTs composite at 30 °C is 0.647 W \cdot m⁻¹ \cdot K⁻¹, which is 3.43 times higher than that of pure F2314. The dependence of thermal conduction property of F2314/MWCNTs composite on the temperature is closely related to the phase transition of F2314. With the increase of temperature, the thermal conductivity of F2314/MWCNTs composite increases firstly, then reaches a maximum near the glass transition temperature, and then decreases gradually. The theoretical calculated results according to the modified model of effective medium approach and experimental ones have a good consistency, indicating that the formula can effectively simulate the thermal conduction property of F2314/MWCNTs composite.

Key words:fluoropolymer;multi-walledcarbon nanotube(MWCNTs);thermal conduction property;interface thermal resistanceCLC number:TJ55;O64Document code:ADOI:10.11943/j. issn. 1006-9941.2016.01.016