

PMMA/定向碳纳米管复合材料导电与导热性能的研究

徐化明 李 聃 梁 吉*

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

关键词: 定向碳纳米管; PMMA; 复合材料; 电导率; 导热系数

中国分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861-(2005)09-1353-04

Study on Electrical and Thermal Properties of PMMA/Aligned Carbon Nanotubes Composites

XU Hua-Ming LI Dan LIANG Ji*

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

Abstract: Methyl Methacrylate(MMA) has been filled in the apertures of aligned carbon nanotubes(ACNTs). Then PMMA/ACNTs composites have been synthesized by *in-situ* polymerization. The SEM results show that carbon nanotubes are well dispersed and directionally arranged in the composites. The electrical conductivities of the parallel direction (parallel with ACNTs) and perpendicular direction (perpendicular with ACNTs) of composites were respectively tested to be $15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ and $4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, so the composites were conductivity anisotropic. Compared with PMMA, the thermal stable temperature of composites in air was improved by 100°C , and the thermal conductivity of composites was 13.64 times of PMMA.

Key words: aligned carbon nanotube; PMMA; composite; electrical conductivity; thermal conductivity

碳纳米管于 1991 年被发现^[1], 管径大小为纳米级, 其管壁结构类似石墨, 导电性好, 比表面积大, 具有优异的力学、电学、热学性能。

由于其具有独特的性能, 碳纳米管的应用研究一直是科学家们关注的焦点, 其中碳纳米管复合材料研究被认为是最有前景的领域之一。诸多研究表明, 碳纳米管的加入可以提高基体的力学^[2,3], 电学^[4-7]及热学^[8-10]性能。

但选用非定向碳纳米管作为增强体时, 由于碳纳米管的易团聚性, 会造成在基体中碳纳米管分布不均匀, 从而影响复合材料的最终性能。例如非定向碳纳米管/聚合物复合材料的电导率一般仅在 10^{-2}

$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级^[4-7]。本文采用定向碳纳米管阵列为复合材料骨架, 将 MMA 单体(甲基丙烯酸甲酯)在定向碳纳米管阵列中原位聚合, 以得到碳纳米管在基体中均匀分散的 PMMA/碳纳米管复合材料, 并对该种材料的导电和导热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 定向碳纳米管的制备

采用浮动裂解催化法在石英衬底上制备定向碳纳米管阵列(Aligned Carbon Nanotubes, ACNTs)^[11], 制备装置如图 1 所示。实验中采用二甲苯为碳源, 二茂铁为催化剂, 并将二茂铁溶解于二甲苯中作为反

收稿日期: 2005-01-17。收修改稿日期: 2005-04-05。

国家自然科学基金资助项目(No.10332020)。

*通讯联系人。E-mail: liangji@mail.toinghau.edu.cn

第一作者: 徐化明, 男, 22 岁, 硕士研究生; 研究方向: 碳纳米管。

应溶液,浓度为 $0.02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。实验过程中,反应温度为 $700 \sim 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 通入的氩气及氢气流量分别为 $2000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 反应溶液进给量为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。图 2 为制备的定向碳纳米管样品的扫描电镜图像。所制得的定向碳纳米管的管径分布为 $30 \sim 80 \text{ nm}$, 长度为 $5 \text{ } \mu\text{m}$ 。

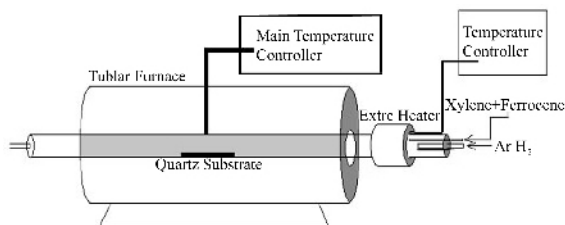


图 1 制备定向碳纳米管阵列装置示意图

Fig.1 Equipment for fabrication of aligned carbon nanotubes

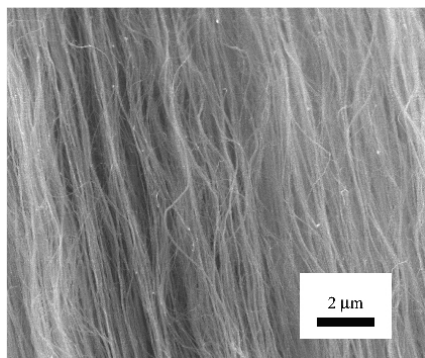


图 2 定向碳纳米管的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of aligned carbon nanotubes

1.2 PMMA/ACNTs 复合材料的制备

采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)和定向碳纳米管作为原料进行原位聚合。首先,把甲基丙烯酸甲酯和 $0.2 \text{ wt}\%$ 的引发剂 AIBN(偶氮二异丁腈)混合进行预聚反应,采用水浴加热,反应温度控制在 $353 \sim 358 \text{ K}$, 时间 $10 \sim 12 \text{ min}$ 。把厚度为 5 mm 的定向碳纳米管放入预聚产物中进行充分浸润,然后把含有定向碳纳米管的预聚产物放入保温炉中,从 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始历时 24 h 缓慢升温至 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 最后制得聚甲基丙烯酸甲酯/定向碳纳米管(PMMA/ACNTs)复合材料。本研究中作为对比材料的纯 PMMA 的制备过程和复合材料一致。

图 3 为 PMMA/ACNTs 复合材料的 SEM(扫描电子显微镜)图片,(a)为复合材料的纵向表面,可以看到在 PMMA 中的碳纳米管是定向排列的,(b)为复合材料的横向断面,可以看出,许多碳纳米管被当中截断,露出空心断面,且许多碳纳米管的内层被抽出,

表明碳纳米管与基体紧密结合。综上所述,制备的复合材料中碳纳米管定向性好,分布均匀,且和基体结合紧密。

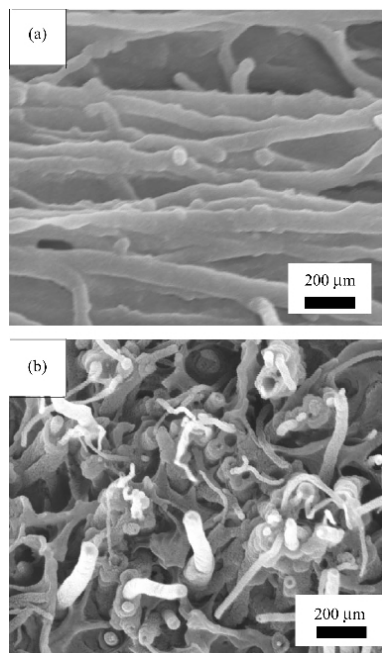


图 3 复合材料的 SEM 图

Fig.3 SEM images of composites

(a: lateral surface; b: upper surface)

1.3 实验设备

扫描电子显微镜为日本 HITACHI 公司生产,型号为 S-N3500。采用富立叶红外-拉曼光谱仪测试样品的红外光谱,分辨率为 1 cm^{-1} , 扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。采用 JR-2 型激光导热仪用热脉冲法测试样品的热扩散率,并按照国家标准 GB11108-89 进行。TGA 分析采用 TGA2050 分析测试,升温速度为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的导电性能

测试了 PMMA/ACNTs 复合材料的纵向和横向的电导率随温度的变化。结果如图 4 所示,复合材料的纵向和横向的电导率分别为 $15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。PMMA 是一种高分子绝缘体,其电导率约为 $2 \times 10^{-18} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 定向碳纳米管的加入使复合材料的导电性提高了 18 个数量级,并且随着温度的升高,复合材料两个方向的电导率都有增大的趋势。根据文献报导,非定向碳纳米管/聚合物复合材料的电导率一般在 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级^[4-7]。上述数据说明碳纳米管在复合材料中的定向排列可以大幅

度提高复合材料的电导率,充分起到碳纳米管的性能增强作用。此外,PMMA/ACNTs 复合材料的电导率有很强的各向异性,纵向和横向的电导率不同,纵向电导率约为横向电导率的4倍左右。计算 PMMA/ACNTs 复合材料的纵向电导率和横向电导率的比值,结果如图 4(b)所示。当温度从 0~300 K 时,两者比值从 3.4 增大到 4.05,这说明随着温度提高,PMMA/ACNTs 复合材料的电导率的各向异性增大。复合材料的电导率主要取决于碳纳米管的电导率,碳纳米管轴向电导率大于横向电导率,故复合材料各个方向的电导率取决于复合材料中碳纳米管的排列。

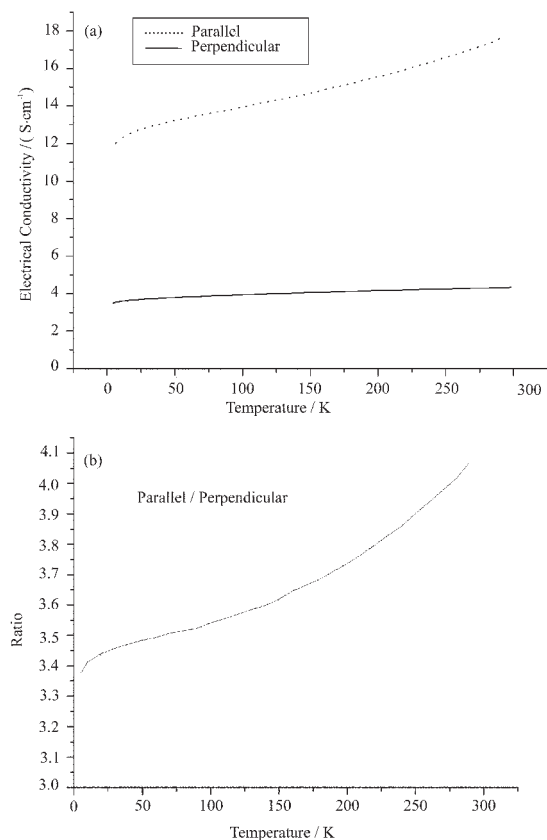


图4 复合材料导电性能

Fig.4 Electrical capability of composites

a: Temperature dependence of electrical conductivities of composites

b: Temperature dependence of electrical conductivity ratio of parallel direction to perpendicular direction

2.2 复合材料的热稳定性

聚合物材料都有一定的使用温度界限,提高其热稳定性可以大幅度扩展其应用范围。实验对复合材料进行热失重分析(TGA),图 5(a)和(b)分别对比

了 PMMA/ACNTs 复合材料和 PMMA 在空气和氮气条件下的热失重情况结果。在空气和氮气条件下,PMMA/ACNTs 复合材料和 PMMA 在一定温度范围内均没有质量的变化,这说明 MMA 的聚合较为完全。由图 5 可以看出,在空气和氮气两种气氛下,PMMA/ACNTs 复合材料和纯的 PMMA 相比,热分解温度都有大幅度的提高,分别提高了约 100 °C 和 60 °C 左右。

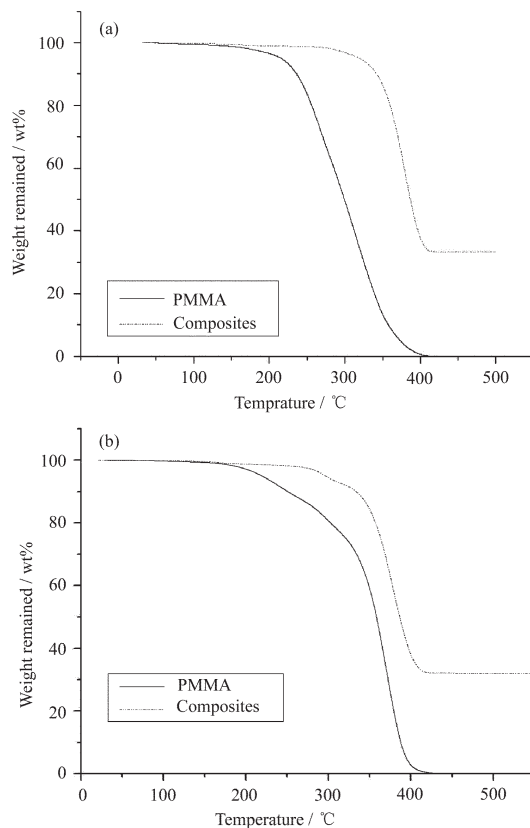


图5 复合材料和 PMMA 的热失重曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis of composites and PMMA (a: in air; b: in N₂)

图 6 为复合材料和基体材料纯 PMMA 的红外光谱测试曲线,复合材料和 PMMA 的红外光谱吸收峰几乎重合,没有新的吸收峰产生,这说明碳纳米管的加入没有产生新的结构,故可以排除碳纳米管与 PMMA 的化学结合提高了复合材料的分解温度。探讨其原因可能是碳纳米管的吸附作用提高了 PMMA 的分解温度。

PMMA 热分解是由于主链中季碳原子的键易断裂所致,该反应先在大分子末端断裂,生成自由基然后按拉链反应机理迅速逐一脱除单体。碳纳米管有很强的吸附能力,可能吸附游离基,从而抑制脱除

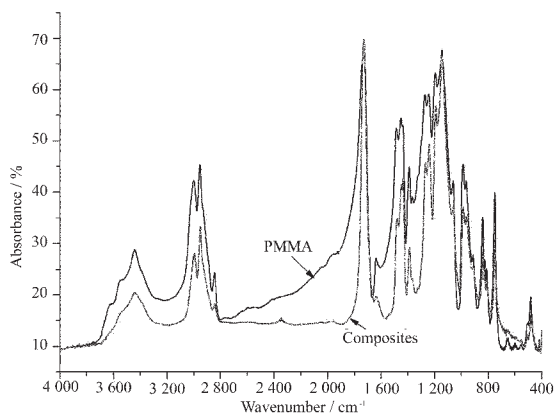


图 6 PMMA/ACNTs 复合材料和 PMMA 的红外光谱曲线

Fig.6 Infrared spectra of PMMA/ACNTs composites and PMMA

表 1 复合材料和 PMMA 的热学性能

Table 1 Thermal capability of composites and PMMA

Sample	Density $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Specific heat $C_p / (\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Thermal diffusion coefficient $\alpha / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Thermal conductivity / $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ $\lambda = 418.68 \alpha C_p \rho$
PMMA	1.14	0.358	0.0013	0.22
composites	1.03	0.342	0.0210	3.00

3 结 论

(1) 采用原位聚合法可以制取 PMMA/ACNTs 复合材料。

(2) 定向碳纳米管的加入,使得 PMMA 从绝缘体变成了定向和横向电导率分别为 $15 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的良导体,电导提高率了 18 个数量级。PMMA/ACNTs 复合材料的纵向和横向的电导率不同,表现出很强的各向异性,并且随着温度升高,两个方向的电导率都提高,各向异性增强。

(3) 加入碳纳米管使复合材料的热稳定性有了大幅度的提高,在氮气和空气气氛下,复合材料的热分解温度比基体材料分别提高了约 100°C 和 60°C 。

(4) 在导热性能上,定向碳纳米管的加入使得 PMMA/ACNTs 复合材料的导热系数达到 $3.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,与基体 PMMA 相比提高了将近 13 倍。

参考文献:

[1] Iijima S *Nature*, **1991**, *354*:56~58

单体的拉链反应,提高 PMMA 的热稳定性。

2.3 复合材料的导热性能

采用热脉冲法测定 PMMA 和复合材料纵向的热扩散率,同时测试两种材料的密度以及比热,通过计算得到两种材料的热导系数。实验结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,PMMA/ACNTs 复合材料纵向的热扩散系数和导热系数分别为 PMMA 的 16.15 倍和 13.64 倍。这说明碳纳米管的加入大幅度提高了基体的导热性能。归其原因,是由于碳纳米管本身拥有良好的导热性能,且复合材料中碳纳米管定向分布,可以充分发挥碳纳米管的导热优势,从而提高了复合材料的导热性能。

[2] Jia Z J, Wang Z Y, Xu C L, et al. *Mat. Sci. Eng. A*, **1999**, *271*:395~400

[3] Jin Zhaoxia, Pramoda K P, Xu Guoqin, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *337*:43~47

[4] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, et al. *Compos. Sci. Tech.*, **2002**, *62*:1993~1998

[5] Kymakis E, Alexandou I, Amaratunga G A J. *Syn. Met.*, **2002**, *127*:59~62

[6] Coleman J N, Curran S, Dulton A B, et al. *Syn. Met.*, **1999**, *102*:1174~1175

[7] Musa I, Baxendale M, Amaratunga G A J, et al. *Syn. Met.*, **1999**, *102*:1250

[8] Hone J, Llaguno M C, Biercuk M J, et al. *Appl. Phys. A*, **2002**, *74*:339~343

[9] Maser W K, Benito A M, Callejas M A, et al. *Mat. Sci. Eng. C*, **2003**, *23*:87~91

[10] Lai M D, Li J, Yang J, *Polym. Int.*, **2004**, *53*(10):1479~1484

[11] BAI Xiao-Dong(拜晓东), WANG Ye(王 野), WU Jian-Jun(吴建军), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem)*, **2005**, *21*(3):304~308