

·研究简报·

多壁碳纳米管对聚甲醛性能的影响^{*}

孙 尧 鲍哈达 贾明印 郭朝霞^{**} 于 建^{**}

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程学院 北京 100084)

摘 要 将多壁碳纳米管(MWCNTs)和聚甲醛(POM)在转矩流变仪中熔融混合得到 POM/MWCNT 复合材料. 研究了复合材料的形态、导热性能、导电性能、流变性能和结晶性能. 结果表明, MWCNTs 在没有经过处理的情况下能够均匀地分散在 POM 基体中. 当向 POM 中添加 1.0 wt% 含量 MWCNTs 时, 复合材料的导热系数上升到 0.5289 W/(K·m), 比纯 POM 的导热系数 0.198 W/(K·m) 提高 1.5 倍, 通过有效介质方法(EMA)验证了体系导热系数提高幅度不大的原因是 MWCNTs 与 POM 之间形成了很高的界面热阻. 当 MWCNTs 的含量为 1.0 wt% 时, 体系产生了导电逾渗效应, 逾渗值在 0.5 wt% ~ 1.0 wt% 之间. MWCNTs 对 POM 有显著的成核作用, 当向 POM 中添加 0.5 wt% 含量的 MWCNTs 时, POM 的结晶温度提高 6℃ 左右, 但当 MWCNTs 的添加量进一步增加时, 结晶温度几乎不再变化, 成核效果呈现‘饱和’状态. 另外, 材料的复数黏度、储能模量和损耗模量随 MWCNTs 含量的增加而增加.

关键词 多壁碳纳米管, 聚甲醛, 导热性能, 流变性能, 结晶性能

自从 1991 年日本科学家 Iijima^[1] 关于碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)的研究工作发表以来, CNTs 就以其独特的力学、热学、电学等物理性能引起了广泛关注. 聚合物/CNT 复合材料因兼具 CNTs 优异的物理性能和聚合物易加工成型的特点, 有望在导电、导热、增强型材料等领域获得广泛应用. 目前, 国内外对聚合物/CNT 复合材料的研究报道很多, 涉及各种常用聚合物和聚合物合金, 但有关 POM/CNT 复合材料的研究报道还很少. POM 是一种高度结晶的线型热塑性工程塑料, 具有很好的尺寸稳定性、自润滑性和高强度等优点, 已经广泛应用于电子电气、机械、仪表、日用轻工、汽车、建材、农业等领域. 向 POM 基体中添加 CNTs 制备功能型(导电或导热)材料可以扩大聚甲醛的应用范围.

Wang 等^[2] 采用自制的锅型混炼设备, 通过固相机械力化学方法制备了 POM/CNT 粉末状复合材料. 研究结果表明, 此种加工方法能够有效地增强 POM 基体, 提高 CNTs 在 POM 基体中的分散状态, 以及 CNTs 与 POM 之间的相互作用. 此外, CNTs 的加入提高了 POM 的结晶温度和热稳定性. Zeng 等^[3] 研究了 CNTs 对 POM 加工稳定性的影响. 其研究结果表明, POM 的加工稳定性和 CNTs 的表面化学性质密切相关, 经酸纯化后表面

带有羧基的 CNTs 会促进 POM 分解, 而采用石墨化的 CNTs 可以使 POM/CNT 混合物在熔融加工时保持比较好的稳定性, 而且电性能也很好.

本研究将未经表面处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)与 POM 在转矩流变仪中熔融混合制备 POM/MWCNT 复合材料, 在加工过程中聚甲醛基本不分解. 对复合材料的形态学、导热性能、导电性能、流变性能和结晶性能进行了研究.

1 原材料

POM, 型号 F2002, 密度为 1.41 g/cm³, 三菱化学株式会社; MWCNTs, 密度为 50 ~ 100 kg/m³, 纯度约 95%, 平均粒径 10 nm, 长度 < 10 μm, 清华大学化学工程系绿色反应工程实验室提供.

2 试样的制备与测试

将含量为 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt% 和 5.0 wt% 的 MWCNTs 分别与 POM 在 RH-200A 型转矩流变仪(哈普电器公司)内, 190℃, 60 r/min 条件下熔融混合 10 min 得到 POM/MWCNT 复合材料. 将 POM/MWCNT 液氮脆断, 在 JSM 7402 FESEM 下观察 MWCNT 在 POM 内的分散状况. 用热压法(190℃, 10 MPa, 10 min)将 POM/MWCNT 制成矩形(10 mm × 2 mm × 2 mm)薄片, 用 PPSM-9T(美国 Quantum Design 公司)在室温下测试材料的导热性能. 用热压法(190℃, 10 MPa, 10

^{*} 2008-10-10 收稿, 2008-12-22 修稿; ^{**} 通讯联系人, E-mail: guozx@mail. tsinghua. edu. cn; yujian03@mail. tsinghua. edu. cn

min)将 POM/MWCNT 制成测试样条进行体积电阻率的测定,高阻样品的体积电阻率使用 ZC-36 型高阻仪(上海仪表厂)进行测量,低阻样品的体积电阻率使用四点法进行测量;将 POM/MWCNT 在 190℃,应变 0.5%,扫描频率 0.1 ~ 100 rad/s 下用 MCR300 高级扩展式流变仪(德国 Physica 科学仪器有限公司)测试材料的动态流变性能;采用 DSC 2910(美国 TA Instrument)示差扫描量热仪(DSC)进行 POM/MWCNT 的结晶性能测试,氮气保护,温度范围为 30 ~ 190℃,升温速度为 10 K/min,记录

第二次升温曲线,POM 标准焓值为 335 J/g^[4]。

3 MWCNTs 在 POM 中的分散状态

很多研究表明,MWCNTs 的分散状态对体系的性能有着非常重要的影响^[5,6]。采用 FESEM 对 MWCNTs 含量为 0.5 wt%,1.0 wt%,2.0 wt% 和 5 wt% 的样品经脆断后的断面进行观察,其形貌如图 1 所示。可以清晰地看到,MWCNTs 几乎均匀地分散在 POM 基体中,只有轻度团聚(图中黑色箭头所指为 MWCNTs)。

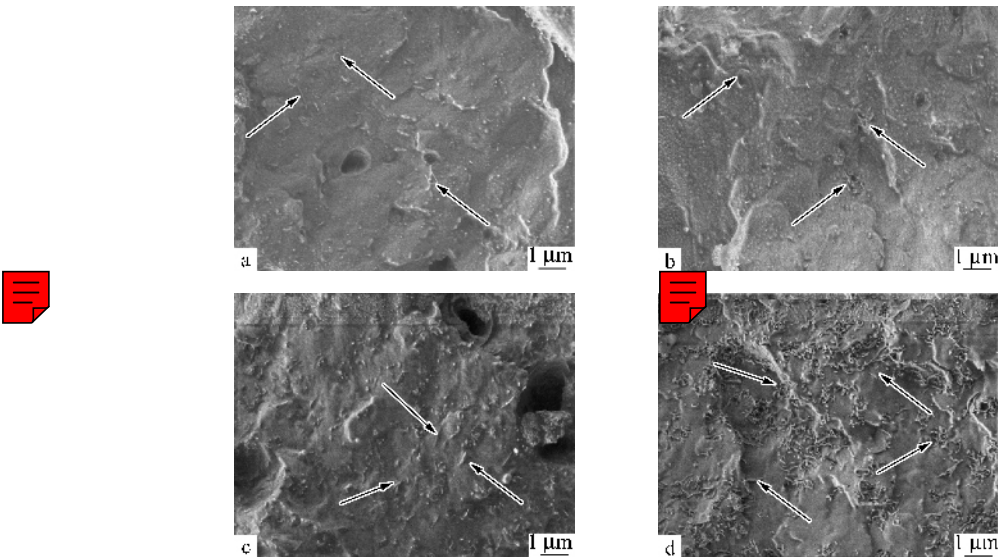


Fig. 1 FESEM pictures showing dispersion state of MWCNTs in POM matrix with different MWCNT contents
a) 0.5 wt% ; b) 1.0 wt% ; c) 2.0 wt% ; d) 5.0 wt%

4 MWCNTs 对 POM 导热性能的影响

由图 2 可以看到,当 POM 中加入 0.5 wt% 的 MWCNTs 时,复合材料的导热系数由 0.198 W/(K·m) 上升到 0.286 W/(K·m)。而当 MWCNTs 的含量为 1.0 wt% 时,复合材料的导热系数上升到 0.5289 W/(K·m),比纯 POM 提高 1.5 倍。当 MWCNTs 的含量继续增加时,复合材料的导热系数变化不大。

本研究中 POM 是热的绝缘体,其导热系数只有 0.198 W/(K·m),添加 1 wt% ~ 5 wt% 导热系数高达 3000 W/(K·m) 的 MWCNTs^[7] 后,体系的导热系数也只能达到 0.5289 W/(K·m),比两者的线性加和值还要低很多。这和文献上报道的其它聚合物/CNT 体系^[6~9] 的情况类似。

文献中报道的几种聚合物/CNT 体系的导热系数随着 CNTs 含量的增加而逐渐增加^[10~14],但增加的幅度一般不大^[6~9]。如环氧/5 wt% CNT 体系只增加 60%^[6]。导热系数增加幅度大的也有个

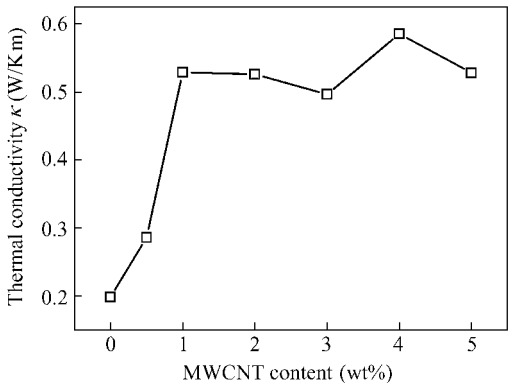


Fig. 2 Thermal conductivities of POM/MWCNT composites at 300 K

别报道^[15]。导热系数增幅较小的主要原因是 CNTs 和聚合物基体间的界面热阻大^[16~18],这使得热量在传递过程中急剧下降,所以即使在聚合物中添加导热率很高的 CNTs,体系的导热率也不会很高。

许多模型用来预测聚合物基复合材料的导热

系数^[19]. Nan^[16] 提出,当极少量碳纳米管(体积分数小于 0.01 时)填充聚合物复合材料时,可以用有效介质方法(EMA)来预测复合材料的导热率,即:

$$\frac{K_c}{K_m} = 1 + \frac{fp}{3} \frac{K_c/K_m}{p + \frac{2a_K}{d} \frac{K_c}{K_m}} \tag{1}$$

其中, K_c 是碳纳米管的导热系数, K_m 是基体的导热系数, K_e 是复合材料的导热系数, f 是碳纳米管的体积分数, p 是碳纳米管的长径比, d 是碳纳米管的直径, a_K 是卡皮查半径,而

$$a_K = R_K K_m \tag{2}$$

其中, R_K 是卡皮查热阻, R_K 约 $8.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K/W}$.

在本实验中,当碳纳米管的含量为 1 wt% 时, K_c 约 3000 W/(K m), $K_m = 0.198 \text{ W/(K m)}$, $f = 0.008$, d 约 10 nm, $a_K = 16 \text{ nm}$, p 约 100(将复合材料用六氟异丙醇溶解,分离出 MWCNTs,然后用透射电镜观察得到),将这些数据代入公式(1),可得:

$$K_e = 0.21 \text{ W/Km}$$

而如果不考虑界面热阻的影响,复合材料的导热系数可以用如下公式预测:

$$\frac{K_e}{K_m} = 1 + \frac{f}{3} \frac{K_c}{K_m} \tag{3}$$

则

$$K_e = 8.198 \text{ W/Km}$$

由以上理论计算可以看出,在没有考虑界面热阻影响时,理论计算所得到的值 8.198 W/(K m)是实验值 0.5289 W/(K m)的近 16 倍;而当考虑界面热阻对复合材料导热系数的影响时,理论计算所得到的值 0.21 W/(K m)与实验值 0.5289 W/(K m)比较接近,由此证明了体系导热系数下降的主要原因是由碳纳米管和 POM 之间的界面热阻造成的.此外,体系的导热系数还与 CNTs 分散程度,CNTs 的直径大小,聚合物的结晶度和取向度等因素有关^[9,20].

5 MWCNTs 对 POM 导电性能的影响

由图 3 可以看出,当 MWCNTs 含量为 0.5 wt% 时,体系的体积电阻率对数值为 15 左右;当 MWCNTs 的含量为 1 wt% 时,体系的体积电阻率对数值陡然下降到 4.6 左右,下降 10 个数量级;当 MWCNTs 含量继续增加时,体系的电阻率有所下降,但是下降幅度不是很大.由此我们可以得出,当 MWCNTs 含量达到 1 wt% 时,MWCNT 在

POM 中形成逾渗网络,使体系的体积电阻率大大降低.因此,体系的逾渗值在 0.5 wt% ~ 1.0 wt% 之间.

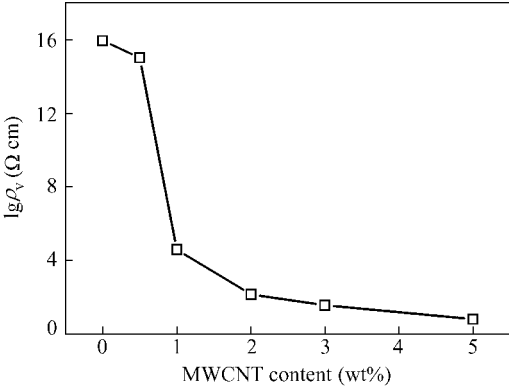


Fig. 3 Conductivities of POM/MWCNT composites with different MWCNT contents

6 MWCNTs 对 POM 流变性能的影响

如图 4(a) 所示,材料的复数黏度随 MWCNTs 含量的增加而增大.MWCNTs 含量对黏度的影响在低频区比高频区显著.纯 POM 的复数黏度随频率改变较小,当 MWCNTs 的含量大于 1 wt% 时,复合材料存在明显的剪切变稀现象.当 MWCNTs 含量较低时(0.5 wt%, 1.0 wt%),复合材料和纯 POM 一样在低频区出现牛顿平台,而当 MWCNTs 大于 1 wt% 时,低频区牛顿平台消失,MWCNTs 含量由 1 wt% 增加到 2 wt% 时,复数黏度出现较大变化.

如图 4(b) 和 (c) 所示,材料的储能模量和损耗模量随着频率的增加而逐渐增大,并且随 MWCNTs 含量的增加而增大.在低频区,当 MWCNTs 含量较低时,体系的储能模量随频率增加的幅度较大,当 MWCNTs 含量较高时(2 wt% 和 3 wt%),曲线的斜率明显降低,储能模量随频率增加的幅度明显减弱.这是由于大量 MWCNTs 的存在抑制了聚合物链段松弛^[5].

7 MWCNTs 对 POM 结晶性能的影响

文献报道^[21-23],MWCNTs 可以诱导很多结晶高分子结晶,具有明显的结晶成核效应.在本研究中,如图 5(a) 所示,加入 0.5 wt% 的 MWCNTs 可以使 POM 的结晶温度由原来的 144.5℃ 升至 150.2℃,提高接近 6℃,成核效应非常显著.但当 MWCNTs 的添加量进一步增加时,结晶温度变化不大.这是由于当 MWCNTs 含量较少时,MWCNTs 孤立地分散在 POM 基体中,起到成核剂的作用,

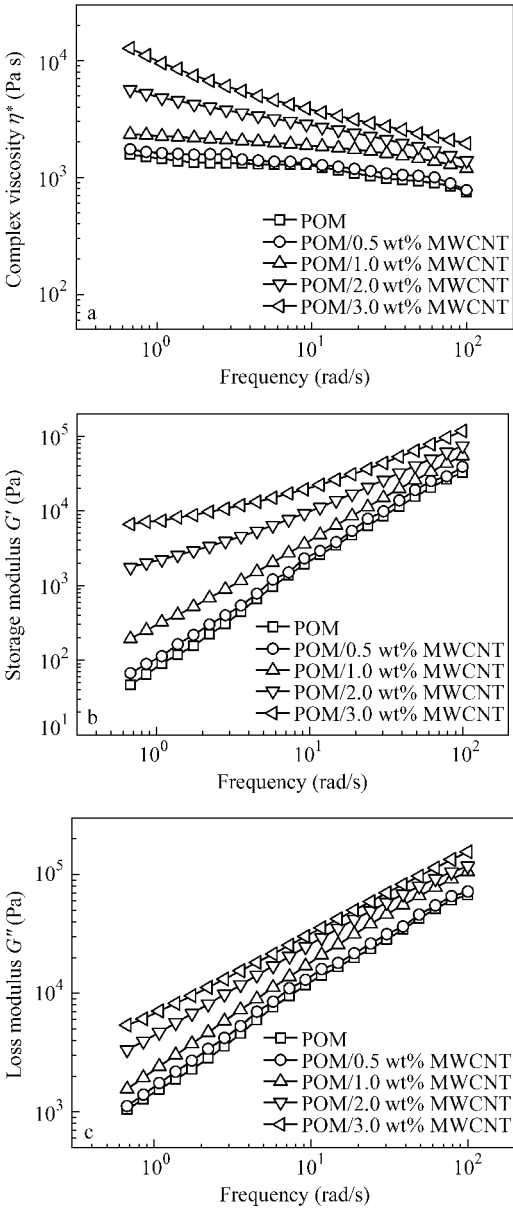


Fig. 4 The complex viscosity (a), storage modulus (b) and loss modulus (c) of POM/MWCNT composites

结晶温度提高幅度较为明显,但是当 MWCNTs 含量超过某一阈值时,大部分 MWCNTs 之间形成网络结构,而不是以孤立的形式存在,因此体系的结晶温度进一步提高的幅度不是很明显.从图 5(a)还可以看出,在 POM/MWCNT 复合材料中,结晶峰明显比纯 POM 的结晶峰窄,说明 POM 的结晶速率也因 MWCNTs 的加入而得到了提高.

图 5(b)是 POM 和 POM/MWCNT 复合材料的 DSC 二次升温曲线.从峰位和焓值(表 1)可以看出,添加不同含量的 MWCNTs 后,POM 的结晶度和熔融温度均变化不大,说明 MWCNTs 的加入对 POM 结晶度和结晶的完善程度均没有明显影响.

而对于文献中报道的某些体系来说,如 PET/MWCNT^[21],结晶度随 CNTs 加入量的增加而降低.

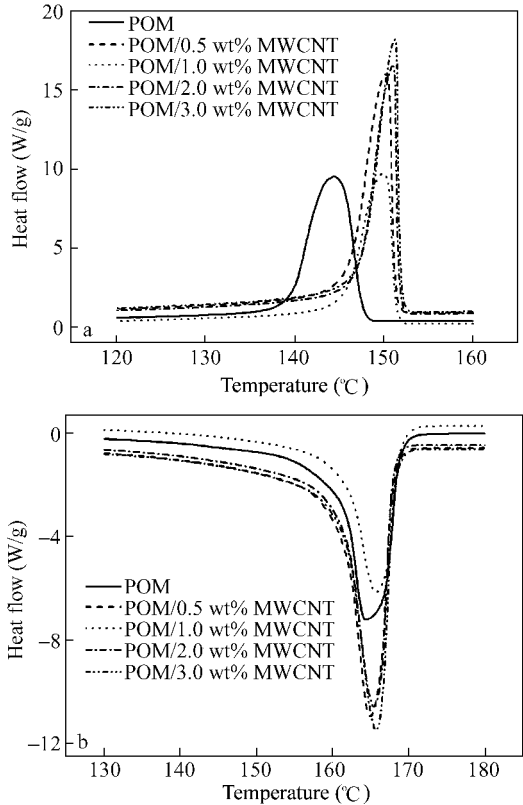


Fig. 5 Differential scanning calorimetry of POM/MWCNT composites
a) Non-isothermal crystallization curves of POM/MWCNT composites ;
b) The second-heating curves of POM/MWCNT composites

Table 1 DSC characteristics of POM/MWCNT composites

MWCNTs content (wt%)	Crystallization temperature (°C)	Melting temperature (°C)	Crystallinity (%)
0.0	144.5	164.4	38.7
0.5	150.2	165.0	39.1
1.0	149.9	165.6	37.7
2.0	151.0	165.4	41.5
3.0	151.3	165.7	42.0

Note 1 Crystallization temperature refers to crystallization peak temperature and melting temperature refers to melting peak temperature

8 结论

当向 POM 中添加 1.0 wt% 含量 MWCNTs 时,复合材料的导热系数提高 1.5 倍,提高幅度较小,原因是 MWCNTs 与 POM 之间形成了界面热阻.体系的导电逾渗值为 0.5 wt% ~ 1 wt%.材料的复数黏度,储能模量和损耗模量随 MWCNTs 含量的增加而增加. MWCNTs 对 POM 有显著的成核作用,当向 POM 中添加 0.5 wt% 含量的 MWCNTs 时,POM 的结晶温度提高 6 °C 左右.

REFERENCES

- 1 Iijima S. *Nature*,1991,354 56 ~ 58
- 2 Wang F,Wu J K,Xia H S,Wang Q. *Plastics,Rubber and Composites*,2007,36 297 ~ 303
- 3 Zeng Y,Ying Z,Du J H,Cheng H M. *J Phys Chem C*,2007,111 13945 ~ 13950
- 4 Wilski H. *Makromol Chem*,1971,150 209 ~ 222
- 5 Zhang Q H,Rastogi S,Chen D J,Lippits D,Lemstra P J. *Carbon*,2006,44 778 ~ 785
- 6 Thostenson E T,Chou T W. *Carbon*,2006,44 3022 ~ 3029
- 7 Haggemueller R,Guthy C,Lukes J R,Fischer J E,Winey K I. *Macromolecules*,2007,40 2417 ~ 2421
- 8 Choi S U S,Zhang Z G,Yu W,Lockwood F E,Grulke E A. *Appl Phys Lett*,2001,79 2252 ~ 2254
- 9 Bonnet P,Sireude D,Garnier B,Chauvet O. *Appl Phys Lett*,2007,91 201910
- 10 Biercuk M J,Llaguno M C,Radosavljevic M,Hyun J K,Johnson A T,Fischer J E. *Appl Phys Lett*,2002,80 2767 ~ 2769
- 11 Liu C H,Huang H,Wu Y,Fan S S. *Appl Phys Lett*,2004,84 4248 ~ 4250
- 12 Choi E S,Brooks J S,Eaton D J,Al-Haik M S,Hussaini M Y,Garnestani H,Li D,Dahmen K. *J Appl Phys*,2003,94 6034 ~ 6039
- 13 Bryning M B,Milkie D E,Islam M F,Kikkawa J M,Yodh A G. *Appl Phys Lett*,2005,87 161909
- 14 Moniruzzaman M,Winey K I. *Macromolecules*,2006,39 5194 ~ 5205
- 15 Nam Y W,Kim W N,Cho Y H,Chae D W,Kim G H,Hong S P,Hwang S S,Hong S M. *Macromol Symp*,2007,249-250 478 ~ 484
- 16 Nan C W,Liu G,Lin Y H,Li M. *Appl Phys Lett*,2004,85 3549 ~ 3551
- 17 Shenogina N,Shenogin S,Xue L,Kebinski P. *Appl Phys Lett*,2005,87 104201
- 18 Huxtable S T,Cahill D G,Shenogin S,Xue L P,Ozisk R,Barone P,Usrey M,Strano M S,Siddons G,Shim M,Kebinski P. *Nat Mater*,2003,2 731 ~ 734
- 19 Ma Chuanguo(马传国),Rong Minzhi(容敏智),Zhang Mingqiu(章明秋). *Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)*,2003,(3) 1 ~ 4
- 20 Bagchi A,Nomura S. *Compos Sci Technol*,2006,66 1703 ~ 1712
- 21 Li Z F,Luo G H,Wei F,Huang Y. *Compos Sci Technol*,2006,66 1022 ~ 1029
- 22 McNally T,Pötschke P,Halley P,Murphy M,Martin D,Bell S E J,Brennan G P,Bein D,Lemoine P,Quinn J P. *Polymer*,2005,46 8222 ~ 8232
- 23 Wang Y,Deng J N,Wang K,Zhang Q,Fu Q. *J Appl Polym Sci*,2007,104 3695 ~ 3701

EFFECT OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES ON THE PROPERTIES OF POLYOXYMETHYLENE

SUN Yao, BAO Hada, JIA Mingyin, GUO Zhaoxia, YU Jian
(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering,
School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Polyoxymethylene (POM)/multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) composites were prepared by melt mixing MWCNTs and POM in a rotational rheometer. The morphology, conductive property, dynamic rheological property, thermal property and crystallization behavior of the composites were investigated. It was found that MWCNTs, without any modification, dispersed homogeneously in the POM matrix. The conductive percolation effect was observed when the MWCNTs content was 1 wt%, with the percolation threshold between 0.5 wt% ~ 1.0 wt%. The thermal conductivity of POM/MWCNT composites increased to 0.5289 W/(K m) with the addition of 1.0 wt% MWCNTs, 1.5 times higher than that of pure POM [0.198 W/(K m)]. When the content of MWCNTs is further increased, the thermal conductivity of the composites hardly changed. The effective media approach (EMA) was used to confirm that the moderate increase of thermal conductivity was contributed to the interfacial resistance between MWCNTs and POM. MWCNTs have significant nucleating effect on POM, and 0.5 wt% MWCNTs could enhance the crystallization temperature of POM by about 6°C, but did not improve further with additional addition of MWCNTs. The complex viscosity, storage modulus and loss modulus of the composites increase with the content of MWCNTs.

Keywords Multi-walled carbon nanotubes, Polyoxymethylene, Thermal property, Rheological property, Crystallization behavior