

研究简报

碳纳米纸/聚乙烯复合材料的电热性能研究

唐 萍,陈志强,胡云平,宾月珍*

(大连理工大学 化工环境生命学部化工学院高分子材料系,大连 116023)

摘要:为改善碳纳米管(CNT)分散性,将 CNT 先制备成碳纳米纸(CNP),然后将 CNP 与高密度聚乙烯(HDPE)进行复合压膜形成具有三明治结构的 CNP/HDPE 复合材料,详细研究了 CNP 的形貌、孔结构、力学性能以及 CNP/HDPE 复合材料的电热性能。结果表明:采用悬浮过滤法可获得表面平整、光滑、孔径均匀的碳纳米纸;碳纳米纸孔径大部分集中在 20nm~40nm 之间;碳纳米纸具有一定的强度和柔韧性。CNP/HDPE 复合材料的拉伸强度和拉伸模量略高于纯 HDPE;在碳纳米管含量相同时,在相同电压下,CNP/HDPE 复合材料其电热性能远高于以共混方式制备的 CNT/HDPE 复合材料。

关键词:碳纳米管纸;电热性能;导电复合材料;聚乙烯

引言

自 1991 年日本科学家饭岛发现碳纳米管以来,以碳纳米管为填充物的复合材料由于具备优异的力学、电学、光学等性能,受到了越来越多的关注^[1~4]。但碳纳米管表面能高,易团聚,最终导致复合材料性能降低。因此,解决碳纳米管分散性问题成为研究热点^[5]。近年来,研究者设计出碳纳米纸/聚合物复合材料,即先将碳纳米管通过管与管间的范德华力缠绕在一起,构成纸状的碳纳米薄层,称为碳纳米纸(也称为 Buckypaper, BP, 巴基纸),然后再采用不同的方法将碳纳米纸与聚合物复合。此方法可以克服共混方法粘度高、分散差的难题,使碳纳米管在聚合物中均匀分散,获得结构可控、性能优异的复合材料^[6~8]。

碳纳米纸通常有两种制备方法:一种是催化化学气相沉积法;一种是悬浮液过滤法^[6]。其中,以悬浮液过滤法的制备方法简单、易操作、所需设备少而常用。制备所得的碳纳米纸材料是一种带有均匀纳米孔的薄膜状或片状材料,其多孔的结构使得碳纳米纸的密度小,但其机械强度较大,可作为基体增强材料使用。Wang 等^[9]将碳纳米纸和环氧树脂基体通过过滤浸渍、热压固化的工艺制得复合材料,所得材料的储能模量可高达 15GPa,同时 AFM 和 SEM 的结果表明,碳纳米管在碳纳米纸和复合材料中具有很好的分散性。

此外,用碳纳米纸与聚合物制备的复合材料可填充较高含量的碳纳米管,且不发生团聚,不降低力学性能^[9]。同时复合材料中高含量的碳纳米管形成平面网状阵列,增长了其共轭区域,提高了聚合物链接纳电荷的能力,其复合材料则具有更优异的电磁屏蔽效能、力学性能和储能性能^[10]。因此,碳纳米纸/聚合物复合材料在电容器^[11~13]、电磁屏蔽及吸波材料^[7,14~16]、传感器^[17~18]等领域具有广阔的应用前景,然而将碳纳米纸/聚合物复合材料应用在电热材料方面的研究还较少。

本研究将碳纳米管制备成碳纳米纸,并考查其形貌、孔径结构,力学性能等因素,然后用碳纳米纸与聚合物复合制备复合材料,查看其复合材料形貌结构、力学性能等因素,最终考查其电热性能,并与同等含量下共混复合材料进行比较。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.011.005

收稿:2016-03-18;修回:2016-07-29;

基金项目:国家自然科学基金项目(NO.21374014);

作者简介:唐萍(1978—),女,工程师,主要从事聚合物基导电复合材料的制备及应用研究;

* 通讯联系人,E-mail:binyz@dlut.edu.cn.

1 实验部分

1.1 实验原料

碳纳米管(CNT):日本昭和电工公司,牌号 VGCF-X,长 $5\mu\text{m}$,直径 15nm ,其电导率和热导率分别为 10^4S/cm 和 1200W/(mK) ;

高密度聚乙烯(HDPE):美孚化工公司,粘均分子量 $5.0\times 10^5\text{g/mol}$;

无水乙醇:天津市大茂化学试剂厂

曲拉通(X-100):西陇化工股份有限公司

1.2 样品制备

(1)碳纳米纸(CNP)的制备

将 100mgCNT 置于研钵中,研磨约 30min ,直至研钵中无颗粒状碳纳米管。随后,将研磨好的碳纳米管倒入烧杯中,加入 200mL 无水乙醇和 2mL 曲拉通,超声分散 30min 。最后,将分散均匀的碳纳米管混合溶液进行真空抽滤,使其在滤纸上沉积,将抽滤好的滤纸取下,用去离子水冲洗,置于鼓风烘箱中烘干,从滤纸上轻轻揭下,即得到碳纳米纸。

(2)CNP/HDPE 复合材料的制备

采用热压法制备 CNP/HDPE 复合材料。首先在碳纳米纸上下表面的左右两端用导电胶将铜箔粘附在碳纳米纸上以充当电极,然后将 HDPE 热压成约 $100\mu\text{m}$ 的膜状样品,最后在 140°C 、 2MPa 的温度及压力下将 HDPE 与 CNP 压成三明治状复合材料。成型过程如图 1 所示。

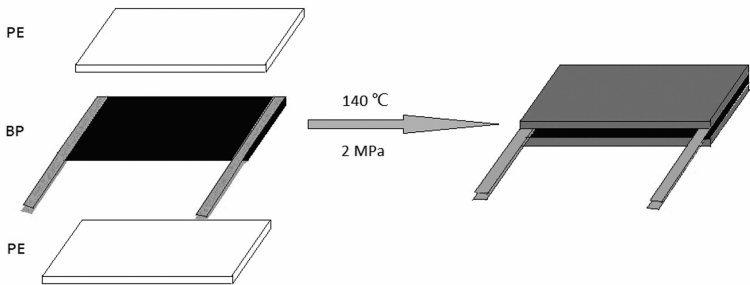


图 1 CNP/HDPE 复合材料制备图

Figure 1 Diagram of the preparation of CNP/HDPE composite

(3)CNT/HDPE 共混复合材料的制备

按比例将 HDPE、CNT 以及抗氧化剂(1010)加入 HAAKE 转矩流变仪中,在加工温度为 160°C ,转速为 20r/min 的条件下混合 15min ;熔融共混后的样品采用平板硫化机在 160°C , 5MPa 的压力下制成约 0.2mm 厚的样品膜。

1.3 测试表征

形貌结构测试:采用 Quanta 450(美国 FEI 公司)扫描电子显微镜(SEM)观察碳纳米纸样品及 CNP/HDPE 复合材料表面及截面形貌。其中 CNP/HDPE 复合材料样品在液氮中淬断,截取样品断面进行观察。此外,对碳纸 SEM 图像采用图像分析软件(Image-Pro Plus 6.0)定量分析了碳纳米纸的孔径大小及分布情况。

碳纳米纸力学性能测试:将碳纳米纸裁成长约为 5cm ,宽约为 $6\text{mm}\sim 7\text{mm}$ 的矩形样品膜,精确测量其厚度及宽度,采用电子单纤维强力仪(型号为:LLY-06ED,莱州市电子仪器有限公司)对碳纳米纸进行拉伸强度测试,拉伸速度为 3mm/min ,间距固定为 30mm 。每组样条 $5\sim 10$ 个。

CNP/HDPE 复合材料力学性能测试:将复合材料裁成长约 5cm ,宽约 5mm 的矩形样条,并精确测量

其厚度,采用英斯特朗万能试验机(型号为:INSTRON 5567A,美国)进行拉伸强度测试,传感器为 100N,拉伸速度为 20mm/min,间距固定为 30mm。每组样品数为 5 个。

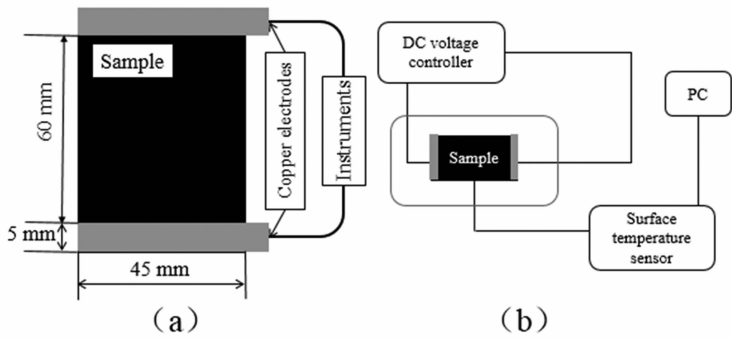


图 2 发热性能测试示意图
(a)样品;(b)自发热测试系统

Figure 2 (a) Sample and (b) Measurement system for the self-heating measurements

气体吸附测试:本实验采用 BELSORP-mini 比表面积和孔径测定仪测试系统来表征碳纳米纸的孔径结构。采用 Barret-Joyner-Halenda(BJH)模型进行分析计算,最终得到碳纳米纸的孔径大小及分布曲线。

电热性能:采用自制电路测试样品自发热性能。测试系统示意图如图 2b 所示,其中外加电压为直流电源,样品表面温度(T_s)由温度传感器(AM-8000K,日本日立公司)测试,并连有电脑进行数据采集,温度传感器粘附于样品正中位置。CNP/HDPE 复合材料发热样品如图 2 所示,发热性能测试时间约 1000s。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米纸

2.1.1 碳纳米纸形貌观察 图 3 为实验制得的碳纳米纸实物图,其中图 3a 为碳纳米纸平铺图,图 3b 为碳纳米纸卷曲图。由图可见,本实验所制得的碳纳米纸可以完整成膜,且碳纳米纸表面平整、光滑无明显缺陷。碳纳米纸比较柔软,可自由弯折折叠不破损,具有一定的柔韧性。本实验制得的碳纳米纸直径约为 8cm。

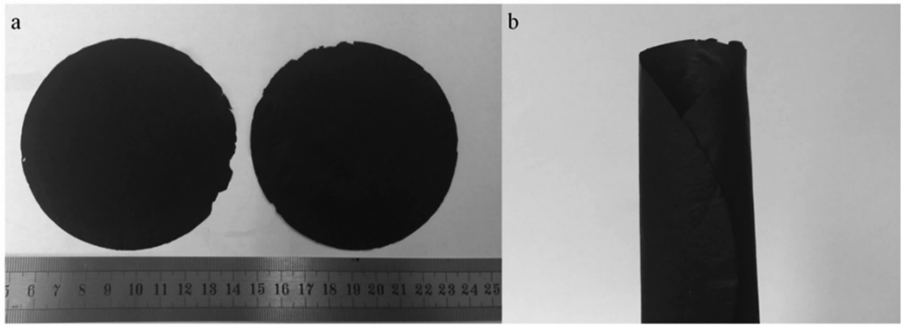


图 3 碳纳米纸实物图
Figure 3 The photo image of the carbon nanpaper

图 4 为碳纳米纸 SEM 图。由图 4 可见,碳纳米纸表面平整、无明显缺陷。碳纳米管之间相互交叉、交缠,形成了具有一定空隙的网络状结构,该结构是在抽滤过程中碳纳米管由于范德华力自行组建而成。此外,碳纳米管均匀分散,相互缠绕形成了均匀的微孔结构。

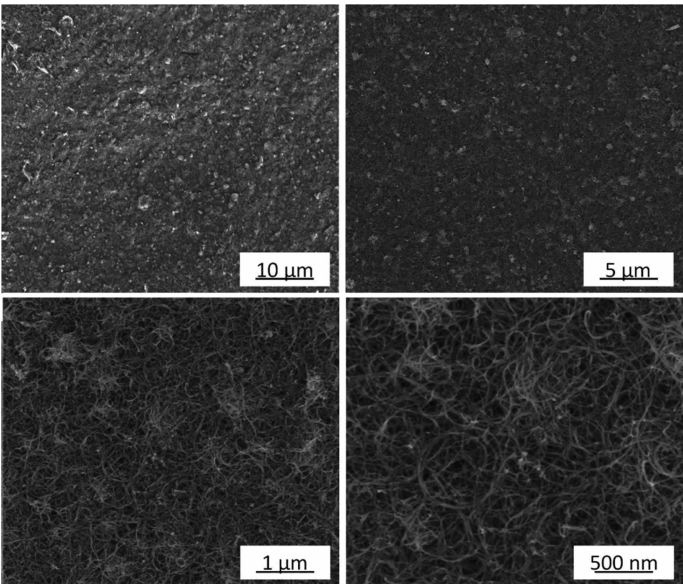


图 4 碳纳米纸 SEM 图

Figure 4 SEM image of the carbon nanopaper

2. 1. 2 碳纳米纸的孔结构

碳纳米纸是由碳纳米管与碳纳米管间的孔隙组成的三维网状结构,其孔径的大小和分布在很大程度上影响碳纸的渗透性能,从而最终影响复合材料的性能。本实验采用比表面积和孔径测定仪测试系统来表征碳纳米纸的孔径结构,并用经典的 BJH 法分析碳纳米纸的孔隙分布。由碳纳米纸的 SEM 图 4 可知,本研究制备得到的碳纳米纸具有均匀、细小的孔隙。这些孔隙是由互相搭接的碳纳米管形成的。由 BJH 法分析得到的孔体积与孔径分布曲线如图 5 所示,由图可见,实验制得的碳纸孔径大部分集中在 20nm~40nm 之间,其它少量孔在 10nm 以下或 60nm 以上。

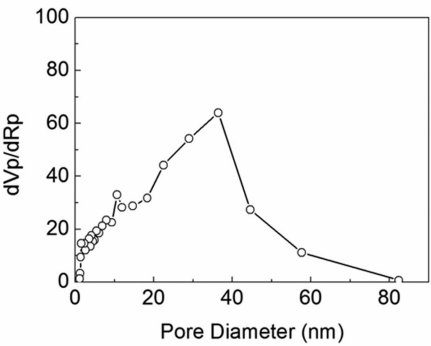


图 5 碳纳米纸孔径分布曲线

Figure 5 Pore size distribution curve of the carbon nanopaper

此外,对碳纸 SEM 图像采用图像分析软件定量分析了碳纳米纸的孔径大小及分布,其孔径分布柱状图如图 6 所示。由图 6 可见,碳纸孔径在 20nm~40nm 之间的孔出现频率较高,表明此范围的孔较多,与氮气吸附测试 BJH 法分析所得基本保持一致,可见实验所得碳纸的孔径大小范围在 20nm~40nm 之间。

2. 1. 3 碳纳米纸的力学性能 碳纳米纸的力学性能采用电子单纤维拉伸仪进行测定,其应力—应变的关系曲线如图 7 所示,其拉伸强度、拉伸模量测试结果如表 1 所示。图 7 为碳纳米纸的五个样品的拉伸曲线,可见五个拉伸样品的拉伸强度在 1. 90MPa~1. 97MPa 之间,其平均值为 1. 91MPa,拉伸模量平均值为 0. 128GPa。文献报道的碳纳米纸的拉伸模量范围约为 0. 2GPa~5GPa^[19,20],拉伸强度约为 2MPa~

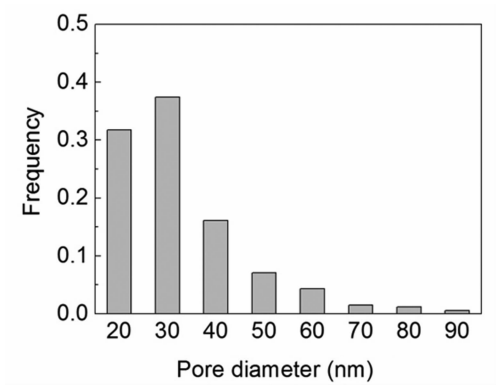


图 6 碳纸孔径分布柱状图

Figure 6 Typical histogram of pore size distribution of the carbon nanopaper

33MPa^[21,22],断裂伸长率约为 0.5%~15%之间。本实验制得的碳纳米纸强度较低,是因为本实验采用悬浮过滤法制备得到碳纳米管纸未经任何修饰及处理,碳纳米管之间没有较强的物理或化学的反应,只是通过范德华力松散的搭接而成^[20]。

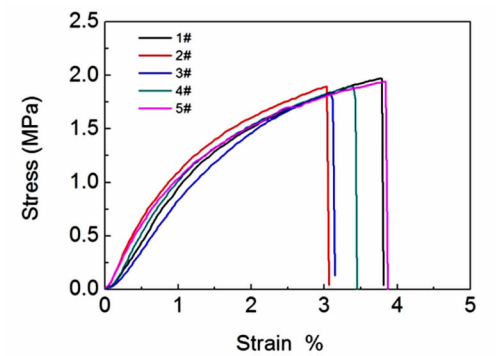


图 7 碳纳米纸膜拉伸曲线

Figure 7 Tensile curve of the carbon nanopaper film

表 1 碳纳米纸拉伸性能测试结果

Table 1 Tensile data of the carbon nanopaper

拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa
1.91±0.04	0.128±0.017

2.2 CNP/HDPE 复合材料

2.2.1 CNP/HDPE 复合材料形貌 图 8 为碳纳米纸(CNP)/HDPE 复合材料的 SEM 图,其中图 8a 为 CNP/HDPE 复合材料断面全貌图,图 8b 为 CNP 与 HDPE 界面,图 8c 为界面处浸入了 HDPE 的碳纳米纸图。由图 8a 可见,CNP/HDPE 复合材料的三层复合结构清晰可见,其中间层为碳纳米纸复合层。复合材料的厚度约为 270μm,其中碳纳米纸复合层的厚度约为 70μm。由前述研究可知,碳纳米纸具有比较均匀的介孔结构,因此在热压复合的过程中有利于聚合物基体的渗透,故而形成较好的相粘合层。如图 8b 所示,CNP 与 HDPE 基体的界面有 HDPE 浸入碳纳米纸中,因此非常致密结实,浸入的 HDPE 基体将碳纳米管包裹。由于碳纳米管在制备成碳纳米纸时分散良好,相互交叉交缠形成网络结构,因而基体浸入后仍然呈现很好的分散状态。

2.2.2 CNP/HDPE 复合材料的力学性能 对 HDPE、CNP/HDPE、CNT/HDPE 三种材料进行力学性能测试,其应力-应变曲线如图 9 所示,实验结果如表 2 所示,其中 CNP/HDPE 和 CNT/HDPE 的碳纳米

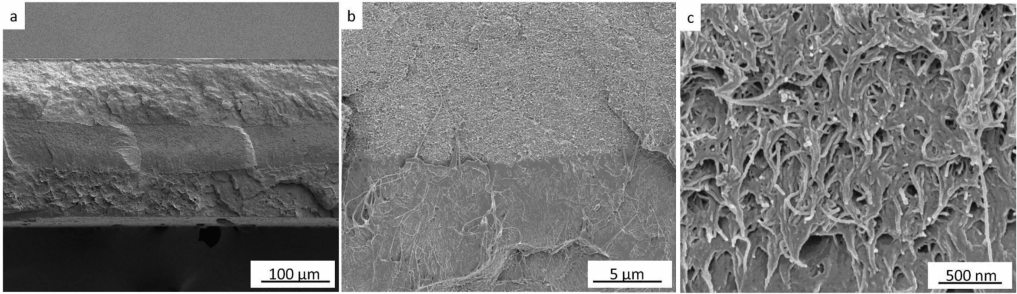


图 8 CNP/HDPE 复合材料 SEM 图
a:断面全貌;b:CNP 与 HDPE 界面;c:浸入 HDPE 的碳纳米纸

Figure 8 SEM image of the CNP/HDPE composite

a:the overall view of cross section; b: the interface of the CNP and HDPE; c: the CNP immersed in the HDPE

管含量均为 8% (wt)。由图 9 可见,纯 HDPE 在拉伸时发生屈服且具有较大的断裂伸长,而 CNP/HDPE、CNT/HDPE 两种复合材料则发生脆性断裂,断裂伸长率很小。对比三种材料的拉伸强度,CNP/HDPE、CNT/HDPE 两种复合材料的拉伸强度显著高于纯 HDPE,表明碳纳米管和碳纳米纸对 HDPE 基体的增强作用。CNP/HDPE 复合材料的拉伸模量高于纯 HDPE 和 CNT/HDPE 复合材料的拉伸模量,可见两种不同制备方法导致复合材料内部结构的差异因而表现出力学性能的差异。

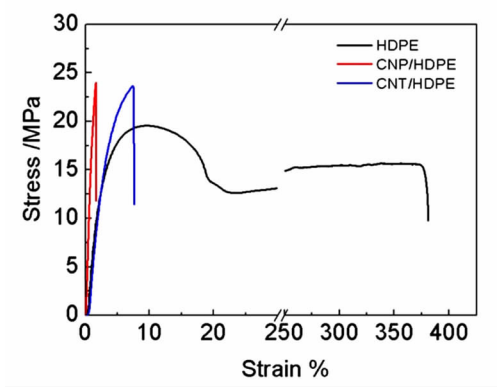


图 9 材料的应力-应变曲线
Figure 9 Stress-strain curves of the composite

表 2 拉伸测试结果

Table 2 The result of tensile measurement of HDPE and composites

样品	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa
HDPE	19.14±1.52	0.993±0.035
CNP/HDPE	24.88±1.48	1.953±0.085
CNT/HDPE	24.78±2.82	0.938±0.058

2.2.3 CNP/HDPE 复合材料的电热性能 图 10 为 CNP/HDPE 复合材料在电压为 2V~9V 时表面发热温度与时间的关系图,用碳纸作为填料在复合材料中的含量为 8% (wt)。由图可见,CNP/HDPE 复合材料的表面发热温度随着外加电压的增加而逐渐增大,当外加电压为 9V 时,表面发热温度可达 113.1℃,具有非常好的发热效果。对相同填料含量的共混材料 CNT/HDPE 复合材料进行发热性能测试,表面发热温度与时间的关系图如图 11 所示,由图可见,当外加电压为 9V 时,共混材料的表面发热温度仅为 34.9℃,其发热温度远远低于 CNP/HDPE 复合材料。可见,以碳纳米纸的形式制备电热材料,具

有非常理想的发热效果,为碳纳米纸的应用领域开拓了新的方向。

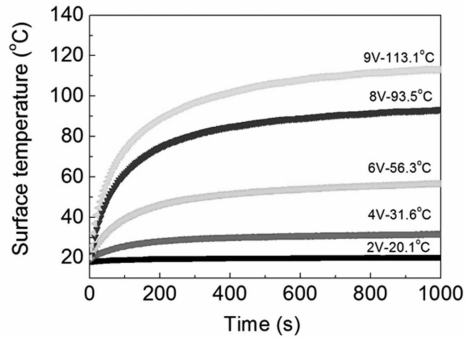


图 10 含量为 8%(wt)的 CNP/HDPE 复合材料在不同电压下表面温度与时间的关系图
Figure 10 Time dependence of surface temperature for the CNP/HDPE composite films with 8%(wt) carbon nanopaper under the indicated voltages.

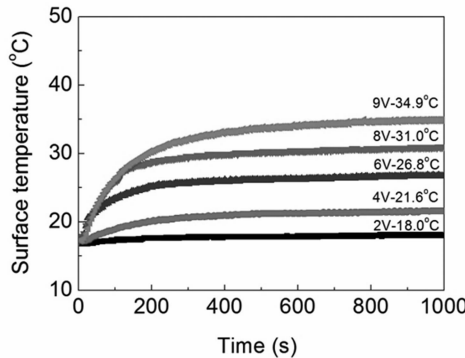


图 11 含量为 8%(wt)的 CNT/HDPE 复合材料在不同电压下表面温度与时间的关系图
Figure 11 Time dependence of surface temperature for the CNT/HDPE composite films with 8%(wt) carbon nanotube under the indicated voltages.

为评价 CNP/HDPE 复合材料在实际应用中的电热性能,采用可充电电池充当外加电压,测试了 CNP/HDPE 复合材料的发热温度与时间的关系曲线,其结果如图 12 所示。本实验中 CNP/HDPE 复合材料的电热性能样品尺寸为 70×45×0.27mm(长×宽×高),使用 4 节充电电池提供了约 6V 的外加电压。由图 12 可见,对 CNP/HDPE 复合材料施加电压后,复合材料表面温度快速升高,至 61.4℃后保持平衡,并在此温度下保持发热约 10h 之久,随后由于充电电池电量逐消耗,发热温度开始逐渐降低,约 1h 后降至室温,不再发热。可见 CNP/HDPE 复合材料在用于便携式发热材料使用时,具有发热温度合适、发热时间长等特点,表明其作为电热材料使用具有很好的应用前景。

3 结论

采用悬浮过滤法制备了碳纳米纸,然后采用热压法与 HDPE 复合制备了 CNP/HDPE 三层复合材料,详细研究了 CNP 的形貌、孔结构、力学性能以及 CNP/HDPE 复合材料的形貌、力学性能及电热性能。主要结果如下:

(1)采用悬浮过滤法可获得表面平整、光滑、孔径均匀的碳纳米纸。碳纳米纸具有一定的强度和韧性,可自由弯曲折叠不破损。通过氮气吸附测试 BJH 法分析碳纸孔径大部分集中在 20nm~40nm 之间,其多孔结构使树脂在热压时具有良好的浸润性;

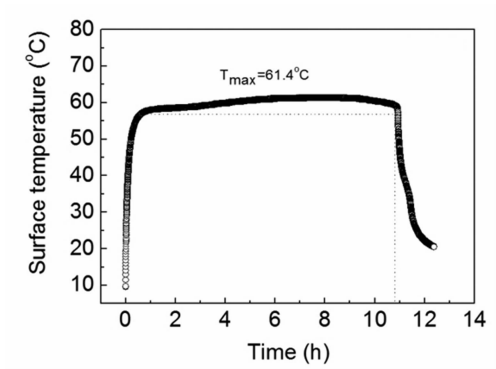


图 12 便携电源下 CNP/HDPE 复合材料 T_s 与时间 t 的关系

Figure 12 Time dependence of T_s for the CNP/HDPE composites film under the rechargeable battery act as applied voltage

(2)CNP/HDPE 复合材料的拉伸强度为 24.88MPa,拉伸模量为 1.953GPa,高于纯 HDPE 及采用熔融共混法制备的复合材料;

(3)用碳纳米纸制备的复合材料的电热性能明显优于共混材料。含量为 8%(wt)的 CNP/HDPE 复合材料在外加电压为 9V 时,可获得 113.1℃的表面发热温度,而相同含量下以共混方式制备的 CNT/HDPE 复合材料的发热温度仅为 34.9℃。

参考文献:

[1] Lee E,Jeong Y G. Composites Part B,2015,77:162~168.

[2] Chu K,Yun D J,Kim D, Park H, Park S H. Organic Electronics,2014,15(11):2734~2741.

[3] Yan J, Kim B,Jeong Y G. J Mater Sci,2015,50(16):5599~5608.

[4] Lee T W,Jeong Y G. Carbohydr Polym, 2015,133:456~463.

[5] Shi R,Wang H,Tang P,Bin Y Z. Frontiers of Chemical Science and Engineering,2014,8(2):171~178.

[6] 李甫,程博闻,康卫民,李磊. 功能材料,2014,2:2001~2006.

[7] Komarov F F, Zukowski P, Kryvasheyev R M, Munoz E, Koltunowicz T N, Rodionova V N, Togambaeva A K. physica status solidi (a), 2015,212(2):425~432.

[8] Hu L B, David S H, George G. Chem Rev,2010,110:5790~5844.

[9] Wang Z, Liang Z, Wang B, Zhang C, Kramer L. Composites Part A, 2004,35(10):1225~1232.

[10] 邱军,郑惠钦. 材料导报, 2011,25(9):1~5.

[11] Köse H, Aydın A O, Akbulut H. Appl Surf Sci,2013,275:160~167.

[12] Wang C,Li D,Too C O, Wallace G G. Chem Mater, 2009,21(13):2604~2606.

[13] Ounnunkad S, Minett A I, Imisides M D, Duffy N W, Fleming B D, Lee C Y, Bond A M, Wallace G G. J Electroanal Chem,2011, 652(1/2):52~59.

[14] Lu S W,Xu W K, Xiong X H, Ma K M, Wang X Q. J Alloys Compd,2014,606:171~176.

[15] Park J G, Louis J, Cheng Q, Bao J, Smithyman J, Liang R, Wang B, Zhang C, Brooks J S, Kramer L, Fanchasis P, Dorrough D. Nanotechnology,2009,20(41):415702.

[16] Lu S W, Ma K M, Wang X Q, Xiong X H, Xu W K, Jia C X. J Appl Polym Sci, 2015;DOI: 10.1002/app.41974.

[17] Rein M D, Breuer O, Wagner H D. Compos Sci Technol, 2011,71(3):373~381.

[18] Ahmadelinezhad A, Wu G, Chen A. Biosens Bioelectron,2011,30(1):287~293.

[19] Steiner S, Busato S, Ermanni P. Carbon,2012,50(5):1713~1719.

[20] Chu H T, Zhang Z C, Liu Y J, Leng J S. Carbon,2014,66:154~163.

[21] Špitalský Z, Aggelopoulos C, Tsoukleri G, Tsakiroglou C, Parthenios J, Georga S, Krontiras C, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. Mater Sci Eng B,2009,165(3):135~138.

[22] Trakakis G, Tasis D, Aggelopoulos C, Parthenios J, Galiotis C, and Papagelis K. Compos Sci Technol, 2013,77:52~59.

Electrical Heating Properties of Carbon Nanotube Paper/High-density Polyethylene Composites

TANG Ping, CHEN Zhi-qiang, HU Yun-ping, BIN Yue-zhen*

*(Department of Polymer Materials and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological
Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)*

Abstract: To improve the dispersibility of carbon nanotubes (CNT) in high density polyethylene (HDPE), carbon nanotube paper (CNP) was prepared by vacuum filtration method and then CNP/HDPE composites were prepared through hot-pressing. The morphology, pore size and mechanical property of the CNP and electrical heating property of CNP/HDPE composites are investigated. Results indicated that the resultant CNP with flat surface and porous structure possess of a certain level of strength and flexibility. The pore size is 20nm~40nm. Three-layered HDPE/CNP/HDPE composites show that the tensile strength and modulus are 24.88MPa and 1.953GPa respectively which are higher than those of pure HDPE. The most important point is that the electrical heating properties of CNP/HDPE sandwiched composites is much better than that of CNT/HDPE mixing blend composites with the same content of carbon nanotubes.

Key words: Carbon nanotube paper; Electrical heating property; Conductive composite; Polyethylene