

纳米孔模板浸润法制备聚乙烯纳米线阵列的热导率的实验研究*

曹炳阳^{1)†} 董若宇¹⁾ 孔杰^{2)†} 陈恒²⁾ 徐雁³⁾ 容启亮^{3)†} 蔡岸^{4)†}

1) (清华大学工程力学系热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

2) (西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

3) (香港理工大学工业系统工程系, 香港九龙红磡)

4) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(2010年12月29日收到; 2011年6月26日收到修改稿)

采用纳米孔模板浸润技术制备了直径为 200 nm 的低密度聚乙烯 (LDPE) 纳米线阵列, 并利用纳秒激光闪光法测量了 20—80°C 时 LDPE 纳米线阵列的热导率. 测量得到室温时 LDPE 纳米线阵列的热导率为 2.2 W/mK, 大约比其体材料的热导率高 1 个数量级, 并且纳米线阵列的热导率随温度的升高略有增加. 忽略纳米线之间的声子散射, 估算得到室温下单根 LDPE 纳米线的热导率高于 5 W/mK. 本文制备 LDPE 纳米线热导率的提高源自其分子链定向度增加导致的低维导热效应的增强, 纳米线的分子链定向度受工艺过程中流体剪切、振动、分子链迁移运动、纳米孔约束等几种因素的综合影响.

关键词: 聚合物纳米线, 热导率, 低维导热, 模版浸润法

PACS: 65.80.-g, 66.70.-f, 44.10.+i, 72.20.-i

1 引言

近些年聚合物纳米结构由于其独特的性能而在机械、电子、生物医药和微纳流体器件等领域引起了广泛关注, 不少学者尝试利用聚合物纳米结构薄膜作为热功能界面材料来提高固-固界面的导热性能^[1-3]. 但是, 通常聚合物材料的热导率很低, 大约只有 0.1—1 W/mK, 而且纳米结构材料的热导率常由于边界声子散射的限制而进一步降低^[4-6], 所以现有技术仍然无法满足微纳器件中的超高密度的散热要求. 在聚合物中填充碳纳米管和石墨烯等低维高导热材料^[7-10] 是一种常见的增加聚合物导热性能的方法, 由于界面的接触热阻较高以及添加物受周围环境影响而热导率降低, 聚合物纳米复合材料的热导率仍然大大低于理论预期值^[11]. 因此, 迫切需要增加聚合物纳米结构本身的热导率.

最近的分子动力学模拟研究表明热量沿着聚

乙烯中的单根高分子链主要是以弹道运输方式传播的, 聚合物中单分子链或同向分子链束的导热性质可能非常好, 其热导率可达到约 350 W/mK, 甚至单分子链的热导率还会随分子链长度的增加而不断增大^[12,13], 最近的实验研究也证实了聚合物分子链中热能的弹道运输机理^[14]. 通常情况下, 非晶态聚合物材料中的高分子链为随机取向并且其间的作用很弱, 这大大减小了聚合物材料中声子的平均自由程, 以致其热导率很低, 如果通过纺丝^[15] 或拉伸^[16-18] 工艺提高分子链的定向度, 热量的弹道运输便会得到增强并使该方向的热导率得到显著提高.

Shen 等人最近采用超高倍拉伸技术 (拉伸比为 160—410) 制备了直径为 130—200 nm 的聚乙烯 (PE) 纳米纤维, 测量发现其热导率最高可达到 104 W/mK^[19], 这正是因为拉伸后高分子链经过重构从随机取向趋向于理想的单晶纤维, 提高

* 国家自然科学基金 (批准号: 50976052, 51136001), 新世纪优秀人才支持计划, 教育部“春晖计划”科研合作项目 (批准号: Z2009-1-71004), 航空科学基金 (批准号: 2009ZH53073) 和香港研究资助局 (批准号: PolyU 5347/08E) 资助的课题.

† E-mail: caoby@tsinghua.edu.cn; kongjie@nwpu.edu.cn; mfklyung@inet.polyu.edu.hk

了聚合物纳米纤维中高分子链的定向度. 需要指出, 超高倍拉伸技术制备聚合物纳米线的直径和机械性能不均匀, 其工艺也不能适应大规模制备的要求. 本文基于纳米孔模板浸润技术制备了直径为 200 nm 的低密度聚乙烯 (LDPE) 纳米线阵列, 通过利用激光闪光法对其热导率进行了测量, 发现制备的聚合物纳米线阵列具有较高的热导率, 大约比低密度聚乙烯体材料的热导率高一个量级.

2 聚乙烯纳米线阵列的制备

制备聚合物纳米线阵列的多孔模板浸润方法最初是由 Steinhart 等人提出的 [20], 我们通过施加高频流体振动对该方法进行了改进以增强聚合物流体向纳米孔中的渗透速度, 详细细节可见文献 [21]. 多孔阳极氧化铝 (PAA) 模板从 Whatman Inc. 公司购买, 是直径为 13 mm 的圆片, 所有的纳米孔都是通孔, 孔的直径为 200 nm. 低密度聚乙烯薄膜是齐鲁石化公司生产的商业产品, 薄膜厚度约为 300 μm 、密度为 0.905 g/cm^3 、熔融指数为 2.1—2.9 $\text{g}/10 \text{ min}$. 首先将 LDPE 薄膜放在 PAA 模板上面, 并确保两者保持良好的接触, 将 LDPE 薄膜和模板试样放置于加热炉中并升温至 160 $^{\circ}\text{C}$ (高于 LDPE 的熔点 105 $^{\circ}\text{C}$), LDPE 熔化并渗透到 PAA 模板的纳米孔中. 在渗透过程中, 施加由压电放大器和压电换能器产生的大约 10 kHz 的振动, 以增加聚合物流体渗入薄膜纳米孔的速度, 此外振动导致的剪切率变化能提高分子链的定向度 [22]. 该渗透过程一般需要 1 h 左右, 加工的 LDPE 纳米线阵列厚约为 50 μm . 最后, 样品被冷却到环境温度, 然后在 NaOH 水溶液中洗去 AAO 模板, 再用去离子水和乙醇洗涤后, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的环境中进行真空干燥.

由扫描电子显微镜得到 LDPE 纳米线阵列的截面图和顶面视图如图 1 所示. 由于 PAA 模板纳米孔的几何形状及其均匀性很好, 所以制备的 LDPE 纳米线阵列也具有较好的质量. 整个纳米线阵列样品是由性质不同的两层薄膜组成: 一层是模板外多余的 LDPE 熔体固化形成的基底层; 另外一层是 LDPE 纳米线阵列. 通过 SEM 图像, 可以得到整个纳米线阵列样品的厚度 $L_0 = 313 \mu\text{m}$ 、基底层厚度 $L_s = 171 \mu\text{m}$ 以及纳米线阵列的厚度 $L_{nw} = 42 \mu\text{m}$, 并且有 $L_0 = L_s + L_{nw}$. 对于采用模版浸润法制备的纳米线阵列样品, 基底层和纳米线阵列之间没有接触热阻, 这使得我们可以通过测

量整个样品的热导率来计算获得纳米线阵列的热导率.

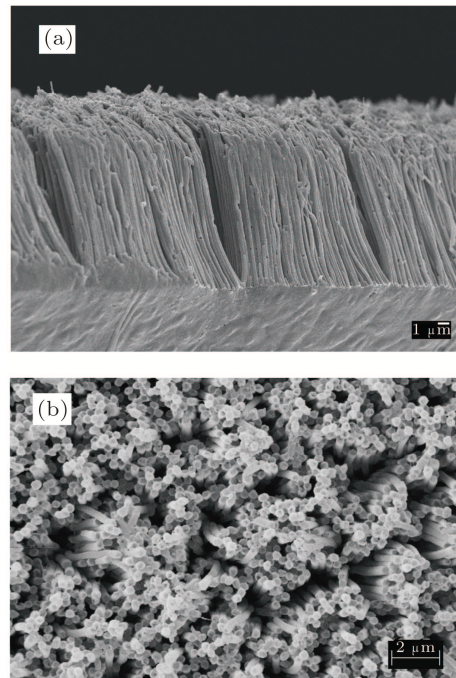


图 1 制备 LDPE 纳米线阵列 (a) 截面图; (b) 顶面视图

3 测量系统和分析方法

本文采用纳秒激光闪光法来测量 LDPE 纳米线阵列的热导率, 测量系统如图 2 所示. 激光闪光法具有不会附加接触热阻和热损失小的优点, 已经广泛应用于测量聚合物 [16,17]、碳纳米管阵列 [23] 和纳米复合材料 [24] 薄膜的热导率. 纳米线阵列样品放置在一个真空腔中, 内部压力约为 0.1 Pa, 以减小热损失. 使用 Q-switched Nd:YAG 激光器产生脉冲宽度为 6 ns、波长为 1064 nm 的纳秒激光脉冲照射基底层的表面. 基底层表面依次沉积了 2 μm 厚的 Au 和 2 μm 厚的石墨, 以保证其不透明性和对辐射热量的吸收. 在激光的照射下, 背面 (即纳米线阵列的表面) 的温度将会升高, 同时导致该表面红外辐射的变化, 这种变化由一个红外探测器进行测量. 理论上, 纳米线阵列表面的温升规律为 [23,24]

$$T(t) = \frac{Q}{\rho_0 c_{p0} L_0} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L_0^2} \alpha_0 t\right) \right], \quad (1)$$

其中 Q 是单位面积吸收的能量, α_0 是纳米线阵列样品的总热扩散率, ρ_0 是总密度, c_{p0} 是总比热, L_0 是

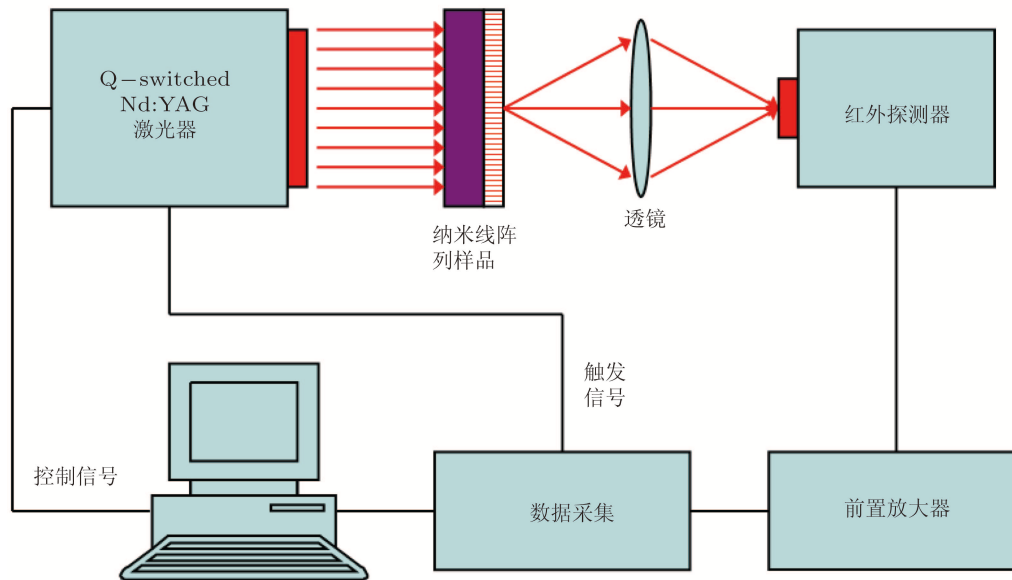


图2 纳秒激光闪光法测量系统示意图

总厚度, 需要注意到该双层薄膜样品的热物理参数是不均匀的. 上式除以最大温升 $T_{\max} = Q/(\rho_0 c_{p0} L_0)$ 得到无量纲温升为

$$\theta(t) = 1 + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{L_0^2} \alpha_0 t\right), \quad (2)$$

它只是样品总热扩散率和厚度的函数. 通过测量得到无量纲温度升高, 可以得到整个样品的总热扩散率, 从而纳米线阵列的热导率也可以计算出来.

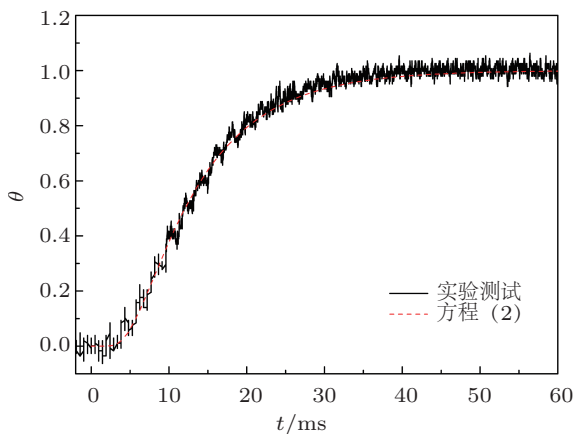


图3 纳米线阵列表面无量纲温升随时间的变化

实验测量得到的 LDPE 纳米线阵列表面无量纲温升曲线如图 3 所示, 该测量结果和 (2) 式的理论预测一致, 测量信号的波动误差在 $\pm 5\%$ 以内. 对于热物性参数不同的双层薄膜, 只要总热物性参数给予恰当定义, 双层薄膜的总热扩散率和热导率就可以通过激光闪光法得到准确测量 [25]. 文献 [25]

对采用激光闪光法测量双层薄膜的热扩散率和热导率进行了详细的研究, 提出双层薄膜样品的总密度和总比热应分别定义为

$$\rho_0 = \frac{\rho[L_s + L_{nw}\varphi]}{L_0}, \quad (3a)$$

$$c_{p0} = \frac{c_p[L_s + L_{nw}\varphi]}{L_0}. \quad (3b)$$

其中 $\rho = 905 \text{ kg/m}^3$ 是 LDPE 的密度, $c_p = 1800 \text{ J/kgK}$ 是 LDPE 的比热, L_s 是基层层的厚度, L_{nw} 是纳米线阵列的厚度, φ 是 PAA 模板的孔隙率, 即 PAA 模板的纳米孔体积与模板总体积的比值. 孔径为 200 nm 的 PAA 模板的孔隙率为 0.424. 理想情况下, 整个阵列样品的总扩散率可以由下式计算:

$$\alpha_0 = \frac{0.138L_0^2}{t_{1/2}}, \quad (4)$$

其中 $t_{1/2}$ 是温升达到最大值的一半时所用的时间. 然而如果存在热损失的话, 采用上式计算得到的热导率会偏高一些. 考虑热损失的影响, 本文采用 Deiovanni 提出的公式计算纳米线阵列样品的总热扩散率 [26]

$$\alpha_0 = \frac{L_0^2}{t_{5/6}} \left[0.8498 - 1.8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1.0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right], \quad (5)$$

其中 $t_{1/3}$ 和 $t_{5/6}$ 分别表示温升达到最大值的 1/3 和 5/6 时所用时间. 因为总热扩散率和总热导率的

关系为 $\lambda_0 = \alpha_0 \rho_0 c_{p0}$, 纳米线阵列的热导率则为

$$\lambda_{nw} = \frac{L_{nw} \lambda_s \lambda_0}{L_0 \lambda_s - L_s \lambda_0}. \quad (6)$$

基底的热导率 λ_s 是通过测量大约 300 μm 厚的 LDPE 薄膜得到的, λ_s 大约为 0.1 W/mK, 考虑目前的测试温度区间在 20—80 $^{\circ}\text{C}$, λ_s 对温度变化并不敏感. 本文采用的纳秒激光闪光法采用约化的温度变化来获得热导率, 不需要直接测量常规方法中难以测量的热流和表面温度, 也避免了接触热阻和热损失的影响, 测试系统的测量误差主要源自红外探测器的非线性和记录信号涨落, 最终测量热导率的实验误差估计在 5% 以内.

4 结果与讨论

测量的 LDPE 纳米线阵列的热导率在 1 W/mK 的量级, 如图 4 所示. 直径为 200 nm 的 LDPE 纳米线阵列在室温下的热导率为 2.2 W/mK, 这大约是相应体材料 (约 0.1 W/mK) 的 20 倍. 商业导热硅脂的热导率约为 2 W/mK, 考虑制备材料和浸润模版技术还有改进的余地, 采用模版浸润法制备的纳米线阵列在开发高导热界面材料领域具有潜在的应用前景. 随着温度从室温升高到 80 $^{\circ}\text{C}$, LDPE 纳米线阵列的热导率提高到 3.8 W/mK, 表明热导率随着温度升高而具有小幅度得增加, 这和文献中聚合物薄膜的实验结果相符合^[15-17], 说明聚合物材料中的声子平均自由程近似为常数. 应该注意到制备的纳米线阵列的热导率比体材料的热导率高很多, 这意味着我们制备的纳米线中的高分子链有较好的定向性. 纳米线热导率得到提高的现象与传统的由边界声子散射引起的尺寸效应相反^[4-6], 而是与低维纳米结构^[27,28]的热运输机理相一致, 这表明所制备的聚合物纳米线中占主导地位的是弹道热运输而非扩散方式.

忽略纳米线之间的声子散射, 可以用测量的纳米线阵列的热导率除以模板孔隙率估算出单根纳米线的热导率, 亦如图 4 所示. 可知, 由于忽略了纳米线之间的声子散射, 这样估算得出的结果仅仅是单根纳米线热导率的下限预测. 在室温下, 200 nm 直径的单根 LDPE 纳米线的热导率为 5.2 W/mK; 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时, 估算值达到 9.0 W/mK, 这几乎比 LDPE 体材料的热导率高两个量级. 与 Shen 等人^[19]采用超高拉伸技术制备的 PE 纳米线相比, 我们制备纳米线的高分子链定向度与拉伸比为 30—50 的定向

度相当. 由于本文制备的聚合物分子链同向性稍差, 而且测量和估算结果包含了纳米线之间声子散射的影响, 本文制备的 LDPE 纳米线的热导率没有文献^[19]中报道的热导率高. 尽管如此, 模版浸润技术在工艺参数调整上可进一步改善, 制备纳米线阵列的热导率提高仍然存在很大的空间. 更重要的是, 由于本文制备的 PE 纳米线阵列工艺简单、质量较高 (例如直径和长度均匀)、适合大规模制备等特点, 在应用领域更具有发展前景.

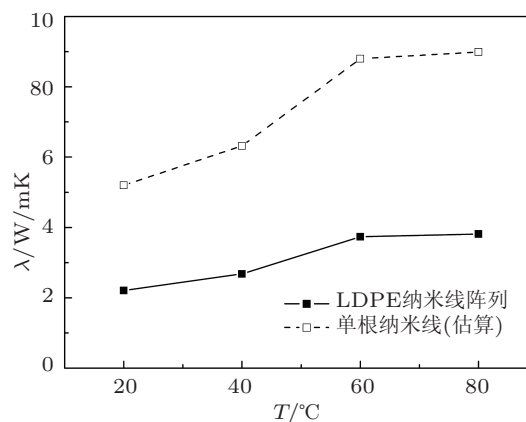


图 4 LDPE 纳米线阵列和估算单根纳米线的热导率

对于模版浸润法制备的 LDPE 纳米线阵列分子链高定向性的物理机理, 目前还没有文献报道和研究, 下面几个因素可能起到了重要作用. 首先, 当聚合物熔体渗透流入到模板的纳米孔中时, 聚合物流体受到剪切率的影响, 分子链在速度剪切方向的定向性得到提高, 而且沿着剪切方向的热传导也随之得到强化^[29,30]. 另外, 目前的制备工艺中由于振动会产生周期性的剪切率变化, 这也有助于高分子链有序性的提高^[22]. 第二, 文献^[31]中报道, 当长分子链通过纳米孔时会出现迁移效应, 长分子链将会拉直并沿运动方向有序排布. 第三, 当聚合物熔体浸润多孔氧化铝模板形成聚合物纳米线时, 纳米空间约束——高分子链和具有高表面能的氧化铝孔表面间的相互作用——也能极大地提高沿轴线方向的聚合物晶体取向. 最近, Garcia-Gutierrez 等人^[32]和 Mhanandia 等人^[33]都在实验中观察到了这种纳米约束机理对聚合物纳米线定向度和结晶度的影响. 总的来说, 目前还没有关于模版浸润法制备的聚合物纳米线分子链高定向性的物理机理的详细研究报道, 尽管还不能确定是否有其他物理机理存在, 纳米孔模板浸润技术制备 PE 纳米线中剪切率、振动、分子链迁移和纳米空间约束的综

合效应可能是纳米线具有高定向性的主要原因。

5 结论

本文采用纳米孔模板润湿技术制备了直径为 200 nm 的低密度聚乙烯纳米线阵列, 利用纳秒激光闪光法测量了其热导率, 结果表明该方法制备的聚合物纳米线阵列具有高热导率. 测量得到室温时 LDPE 纳米线阵列的热导率为 2.2 W/mK, 比其体材料的热导率高 1 个数量级, 并且纳米线阵列的

热导率随温度的升高略有增大. 估算得到室温下单根 LDPE 纳米线的热导率高于 5 W/mK, 表明本文加工的纳米线与拉伸比为 30—50 的聚乙烯纳米线有同等的高分子链定向度. 本文制备 LDPE 纳米线热导率的提高源自其分子链定向度增加导致的低维导热效应, 纳米线的分子链的高定向度受工艺过程中流体剪切、振动、分子链迁移运动、纳米孔约束等几种因素的综合影响. 本文的研究对基于低维效应强化聚合物纳米结构的导热性质具有重要的意义.

- [1] Wang R Y, Segalman R A, Majumdar A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 173113
- [2] Jin J Z, Manoharan M P, Wang Q, Haque M A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033113
- [3] Losego M D, Moh L, Arpin K A, Cahill D G, Braun P V 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 011908
- [4] Chen G 2000 *Int. J. Thermal Sci.* **39** 471
- [5] Liang X G 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 2457
- [6] Cao B Y, Li Y W 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 024106
- [7] Wang Z L, Guo L J, Tang D W, Zhu Y T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3391 (in Chinese) [王照亮, 梁金国, 唐大伟, Zhu Y T 2008 物理学报 **57** 3391]
- [8] Hou Q W, Cao B Y, Guo Z Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7809 (in Chinese) [侯泉文, 曹炳阳, 过增元 2009 物理学报 **58** 7809]
- [9] Jin W, Hui N J, Qu S X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016301 (in Chinese) [金蔚, 惠宁菊, 屈世显 2011 物理学报 **60** 016301]
- [10] Bao Z G, Chen Y P, Ouyang T, Yang K K, Zhong J X 2011 **60** 028103 (in Chinese) [鲍志刚, 陈元平, 欧阳滔, 杨凯科, 钟建新 2011 物理学报 **60** 028103]
- [11] Huxtable ST, Cahill DG, Shenogin S, Xue LP, Ozisik R, Barone P, Usrey M, Strano MS, Siddons G, Shim M, Keblinski P 2003 *Nature Mater.* **2** 731
- [12] Henry A, Chen G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 235502
- [13] Henry A, Chen G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144305
- [14] Wang Z H, Carter J A, Lagutchev A, Koh Y K, Seong N H, Cahill D G, Dlott D D 2007 *Science* **317** 787
- [15] Choy C L, Fei Y, Xi T G 1993 *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.* **31** 365
- [16] Choy C L, Wong Y W, Yang G W, Kanamoto T 1999 *J. Polymer Sci. B: Polymer Phys.* **37** 3359
- [17] Fujishiro H, Ikebe M, Kashima T, Yamanaka A 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1994
- [18] Liu J, Yang R G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174122
- [19] Shen S, Henry A, Tong J, Zheng RT, Chen G 2010 *Nature Nanotech.* **5** 251
- [20] Steinhart M, Wendorff JH, Greiner A, Wehrspohn RB, Nielsch K, Schilling J, Choi J, Gosele U 2002 *Science* **296** 1997
- [21] Kong J, Xu Y, Yung K L, Xie YC, He L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 624
- [22] Rendon S, Burghardt W R, Auad M L, Kornfield J A 2007 *Macromolecules* **40** 6624
- [23] Xie H Q, Cai A, Wang X W 2007 *Phys. Lett. A* **369** 120
- [24] Abdalla M, Dean D, Theodore M, Fielding J, Nyairo E, Price G 2010 *Polymer* **51** 1614
- [25] Absi J, Smith D S, Nait-Ali B, Grandjean S, Berjonnaux J 2005 *J. Euro. Ceram. Soc.* **25** 367
- [26] Degiovanni A 1977 *Rev Gen Therm (France)* **185** 420
- [27] Lepri S, Livi R, Politi A 2003 *Phys. Rep.* **377** 1
- [28] Dhar A 2008 *Adv. Phys.* **57** 457
- [29] Venerus D C, Schieber J D, Balasubramanian V, Bush K, Smoukov S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 098301
- [30] Marencic A P, Adamson D H, Chaikin P M, Register R A 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011503
- [31] Meller A 2003 *J Phys: Condens Matter* **15** R581
- [32] Garcia-Gutierrez M C, Linares A, Hernandez J J, Rueda J J, Ezquerro T A, Poza P, Davies R J 2010 *Nano Lett.* **10** 1472
- [33] Mahanandia P, Schneider J J, Khanefit M, Stuhn B, Peixoto T P, Drossel B 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 4407

Experimental study of thermal conductivity of polyethylene nanowire arrays fabricated by the nanoporous template wetting technique*

Cao Bing-Yang^{1)†} Dong Ruo-Yu¹⁾ Kong Jie^{2)†} Chen Heng²⁾ Xu Yan³⁾
Yung Kai-Leung^{3)†} Cai An⁴⁾

1) (*Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

3) (*Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, China*)

4) (*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(Received 29 December 2010; revised manuscript received 26 June 2011)

Abstract

We fabricate low-density polyethylene (LDPE) nanowire array with a diameter of 200 nm by using a nanoporous template wetting technique, and the thermal conductivity at 20—80°C is experimentally studied by a nanosecond laser flash method. The measured thermal conductivity of the fabricated nanowire array is about 2.2 W/mK at room temperature, which is about one order of magnitude higher than its bulk counterpart. The thermal conductivity is found to increase slightly with the increase of temperature. The estimated thermal conductivity of a single LDPE nanowire is as high as 5 W/mK at room temperature. The high orientation of chain of the LDPE nanowire may arise from the integrative effects of shear rate, vibrational perturbation, translocation, nanoconfinement and crystallization. Findings in this study provide a useful strategy for enhancing the intrinsic thermal properties of polymer nanostructures.

Keywords: polymer nanowire, thermal conductivity, low-dimensional heat conduction, nanoporous template wetting

PACS: 65.80.-g, 66.70.-f, 44.10.+i, 72.20.-i

* Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant Nos. 50976052, 51136001), the Program for New Century Excellent Talents in University, the Chun Hui Program of State Education Ministry (Grant No. Z2009-1-71004), the Aero-Science Foundation of China (Grant No. 2009ZH53073), and the Funding from the Hong Kong Research Grants Council (Grant No. PolyU 5347/08E).

† E-mail: mfklyung@inet.polyu.edu.hk; caoby@tsinghua.edu.cn; kongjie@nwpu.edu.cn