

Synthesis and Properties of Novel Nano-Copper/Paraffin/PVP Thermo-Sensitive Composites*

XU Bin, LOU Baiyang*, LIU Chunlei, DONG Fangliang

(Institute of Material and Surface Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Nano-copper/paraffin/PVP thermo-sensitive composites were prepared by high energy ball milling. The samples were characterized by SEM(Scanning Electron Microscope), TEM(Transmission Electron Microscopy) and FTIS(Fourier Transform Infrared Spectrometer). The thermal expansion, thermal sensitivity and thermal stability were investigated. The experimental results reveal that copper particles are well coated by the paraffin/PVP organic complexes. Those nano-copper/paraffin/PVP composite particles milled for 100 h are near-spherical in shape and the size of particles is about 100 nm. There are interactions among PVP, paraffin and nano-copper. The thermal expansion of composite is affected obviously by the additive amount of PVP. Little amount of PVP increases the thermal expansion of composites, while the thermal expansion is inhibited when the PVP content exceeds the specific value. With the addition of PVP, the thermal stability is improved effectively, however the thermal sensitivity is not affected obviously.

Key words: nano-copper/paraffin/PVP; thermal expansion; thermal sensitivity; thermal stability; high energy ball milling
EEACC:0550 **doi:10.3969/j.issn.1004-1699.2011.12.004**

新型纳米铜/石蜡/PVP 温敏复合材料的制备及其性能*

徐斌, 楼白杨*, 刘春雷, 董方亮

(浙江工业大学材料与表面工程研究所, 杭州 310014)

摘要:采用高能球磨法制备了纳米铜/石蜡/PVP 温敏复合材料。用扫描电镜(SEM)、高分辨透射电镜(TEM)和傅立叶变换红外光谱仪(FTIS)对复合材料的微观形貌和结构进行了表征,并测试了复合材料的膨胀性、温敏性和稳定性。结果表明,石蜡/PVP 复合有机物对铜粒的包覆效果良好,球磨 100 h 的复合颗粒近似球形,粒径约为 100 nm。PVP 与石蜡、纳米铜粒之间存在一定的相互作用。PVP 的加入量对复合材料的膨胀性影响明显,少量 PVP 可提高复合材料的膨胀性,随着 PVP 含量的增加,复合材料的膨胀性受到抑制。PVP 的添加可以有效改善复合材料的稳定性,但对复合材料的温敏性影响不明显。

关键词: 纳米铜/石蜡/PVP; 膨胀性; 温敏性; 稳定性; 高能球磨

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)12-1676-05

微系统技术(MST)是关于让系统和与此相关器件变得微型化的技术,微流体系统是微系统技术的重要组成部分,主要用于驱动和控制气体、液体等流体。最近几年,基于电、磁、压电、热气压等驱动方式的复杂微流体泵、阀已经陆续问世^[1-4]。但由于其复杂性,大多数装置需要和集成电路集成在一起,并且需要许多独立运作的泵、阀来完成复杂和类似的功能,提供的驱动方式,或不能产生大位移,或不能产生大驱动力,并需要复杂的制备方法,近年来,以石蜡作为热膨胀材料的微驱动器(图1)得到了大量研究^[5-7]。

石蜡在其熔点温度附近具有很大的体膨胀系数,

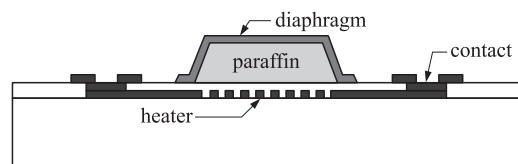


图1 石蜡微驱动器

当压力为 200 MPa 时,其最大体膨胀率可以达到 15%;而且石蜡微驱动器装置可以采用与容纳它的聚合物材料相同的模制和压纹工艺进行制作,制作工艺简单,集成度高。混合不同成分的石蜡,其熔点可变,这使石蜡微驱动器在不允许有较大温度变化的环境

中使用成为可能。但是石蜡的热传导能力极差,难以对环境作出快速响应;有文献报道,在驱动腔中间带有薄膜加热器的石蜡微驱动器消耗 17 s 驱动时间获得的驱动位移仅为 $35 \mu\text{m}$ ^[8]。对于上述问题, Malfliet 等^[9]提出了一种新的思路:在给定体积和类型的石蜡中加入高导热添加剂或增大加热器面积来有效缩短驱动时间。他们采用乳液聚合法制备了石蜡微胶囊,然后通过电沉积技术在微胶囊表面镀铜,发现镀铜石蜡微胶囊在较低的熔化温度下(相比纯石蜡)具有较好的热膨胀性和更高的比热容。随后, Himanshu 等^[10]分别将一定比例的石墨加入到石蜡中,组装成原位加热微驱动器,和同类型纯石蜡微驱动器比较,驱动时间减少了 90%,显示了良好的热传导性。Goldschmidtboing 等^[11]将平均粒径 30 纳米的碳黑加入到石蜡中,组装成自加热微驱动器,实验显示碳黑的加入导致了微驱动器的高效率和更少的驱动时间。由于铜具有很高的导热系数,室温下分别是固态、液态石蜡的 1 300 和 4 000 倍,且比石墨、碳黑等碳系材料高 3~4 倍,因此,将高导热铜粉与石蜡结合形成一类新型高导热性能的相变材料用于微驱动器将是一个新的具有挑战性的研究课题^[12]。

然而石蜡在固液相变时,高导热颗粒与液态石蜡间存在极大的密度差,分布在液态石蜡中的固体颗粒极易沉淀,破坏了复合材料的导热网链,导致材料性能的降低。因此,限制了这些高导热系数固体颗粒的使用。近年来,已有学者利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)具有较强的吸湿性、粘结性、成膜性、表面活性 and 络合能力,制备出稳定性良好的各类纳米复合材料^[13-14]。为了降低铜粒的氧化,抑制复合材料的分层现象,本文选择 PVP 作为添加剂,制备纳米铜/石蜡/PVP 复合材料,分析讨论该复合材料的微观形貌及结构,并对其膨胀性、温敏性、稳定性及其影响因素进行分析研究。

1 实验方法

将石蜡(熔点为 $60 \text{ }^\circ\text{C} \sim 62 \text{ }^\circ\text{C}$) 在烘箱内 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 5h 后,放入烧杯中,在恒温水浴锅中加热熔化,将 PVP 用石油醚分散,加入到熔化的石蜡里, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 30 min,冷却干燥,制备出石蜡/PVP 复合有机物。将铜粉(用 200 目分析筛过筛)与熔化的复合有机物混合,用玻璃棒搅拌 5 min,使铜粒表面预包覆一层复合有机物,干燥冷却之后放入 QM-1SP 球磨机,在氩气保护下球磨。为防止在球磨中有杂质进入,采用玛瑙罐球磨。设定球磨机转速 250 r/min 。100 h 后取出球磨样品,样品编号见表 1。

表 1 复合材料试样编号

sample numbers	copper-to-paraffin-to-PVP mass ratios
1	240:30:1
2	160:20:1
3	120:15:1
4	80:10:1
5	40:5:1

用高分辨透射电子显微镜(Tecnai G2 F30, 荷兰 FEI 公司),扫描电子显微镜(VEGA 3 LMU, 捷克 TESCAN 公司)观测复合材料的形貌,用傅立叶变换显微红外光谱仪(Nicolet 6700, 美国 Thermo 公司),测定复合材料的化学结构。采用热压成型工艺,把复合材料装入自制玻璃管(直径 10 mm, 长度 45 mm, 一端封闭),用自制温控光学测微装置测试复合材料的膨胀性。将复合材料在某一特定温度下水浴加热一段时间(理论上为无限长)至复合材料整体温度与水温保持一致时的伸长量,即最大伸长量,定义为热膨胀性,用体膨胀率表示。计算出圆柱形复合材料的体膨胀率 R :

$$R = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\% = \frac{L \cdot S - L_0 \cdot S}{L_0 \cdot S} \times 100\% = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\%$$

式中: V 为复合材料膨胀后的体积; V_0 为复合材料初始体积; L 为复合材料膨胀后的长度; L_0 为复合材料初始长度; S 为玻璃管截面面积。

将一定温度下,复合材料达到一定体膨胀率所需的加热时间,定义为温敏性。根据石蜡熔点的不同,在某些特定温度下对复合材料进行连续 10 次加热和冷却,其膨胀性的变化趋势,即用最大体膨胀率的变化幅度定义为稳定性。

2 实验结果和讨论

2.1 复合材料的形貌特征

图 2 为复合材料热压成型后的断口位置的扫描电镜照片,由图 2 可见,复合颗粒呈层片状等多种不规则体形,彼此之间存在间隙,分散较均匀。分析其

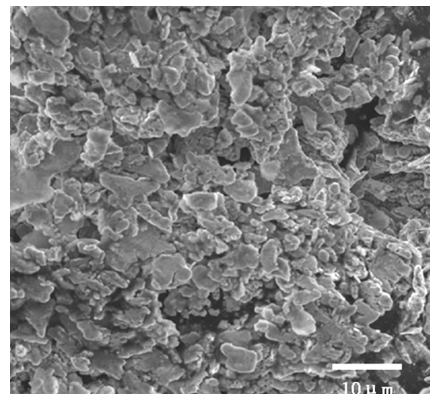


图 2 复合材料的 SEM 照片

原因,可能是当液态石蜡凝固结晶时,纳米铜粒由于其极大的比表面积,对其周围的石蜡有较强的吸附作用,起到了异相成核的作用。

图3为球磨100 h复合材料的透射电镜照片。经超声波分散后,复合颗粒近似球形,粒径约为100 nm,中心为纳米铜粒,表层为石蜡包覆层。铜粒表面的有机物能有效地减弱铜粒在球磨过程中的冷焊,起到助磨作用,并且形成一层保护膜,提高纳米铜粒的稳定性和抗氧化性能,颗粒的分散均匀性也得到改善。

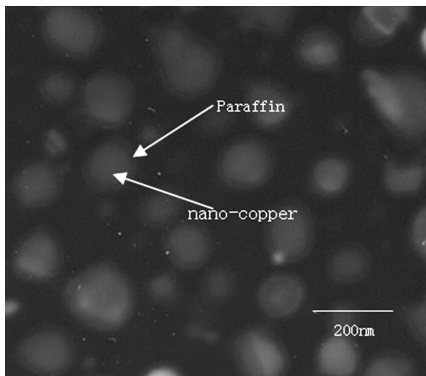


图3 复合材料的TEM照片

2.2 复合材料的红外光谱

图4为复合材料的红外光谱分析,扫描范围为 $500\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。由图4可见,在石蜡的红外图谱中主要有6个吸收峰, 2957 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动峰, 2919 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的对称伸缩振动峰, 2850 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动峰; 1468 cm^{-1} 峰为 $-\text{CH}_2$ -的弯曲振动和 $-\text{CH}_3$ 的不对称变形振动重叠引起的; 1379 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的对称变形振动峰, 721 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ -的面内摇摆振动峰。

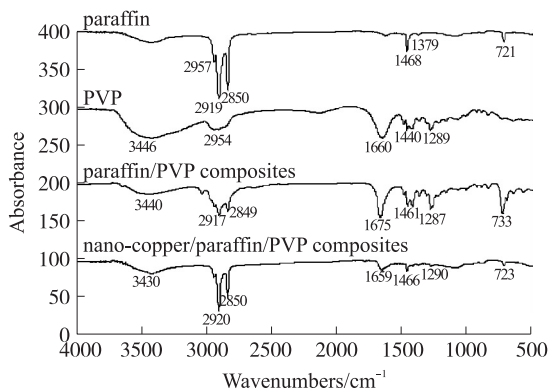


图4 复合材料的红外分析光谱

PVP的红外图谱中, 3446 cm^{-1} 为O-H的伸缩振动吸收峰,可能是由于吸水的缘故。 2954 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩吸收, 1660 cm^{-1} 为羰基 $-\text{C}=\text{O}$ 特征峰, 1289 cm^{-1} 为 $-\text{C}-\text{N}$ -的伸缩振动峰。其余峰为单键的伸缩振动、分子骨架振动或含氢基团的弯曲振动。由

石蜡/PVP复合有机物的红外图谱与PVP的对比,发现PVP结构中的羰基特征峰发生了明显位移,由 1660 cm^{-1} 移至 1675 cm^{-1} 左右,表明PVP与石蜡混合后存在分子间的微观相互作用,石蜡饱和C-H链状结构明显影响了PVP的分子振动。由纳米铜/石蜡/PVP复合材料的红外图谱可以看出,纳米铜的添加导致了石蜡/PVP复合有机物中的羰基吸收峰向低频方向移动,从 1675 cm^{-1} 变化到 1659 cm^{-1} ,这表明在高能球磨过程中, $-\text{C}=\text{O}$ (PVP)与纳米铜粒表面的相互作用使羰基吸收峰谱带发生红移,这种相互作用主要是PVP羰基中的氧与铜粒的配位作用^[15-17]。红外光谱分析说明,PVP与石蜡的微观相互作用是导致复合材料粘度增大的主要原因,复合材料中的PVP与纳米铜粒的络合作用,以及其聚合物长链的空间位阻效应,稳定分散了纳米铜粒。

2.3 PVP含量对复合材料膨胀性的影响

图5为各试样在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时的体膨胀率。由图5可见,随着PVP含量的增加,复合材料的膨胀率逐渐增大,达到一个峰值后又出现回落。3#体膨胀率最大。

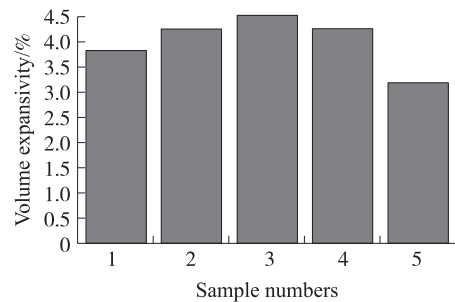


图5 各试样在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下的膨胀率

复合材料的膨胀性是石蜡、PVP和纳米铜粒共同作用的结果。随着PVP含量的增加,复合材料体系的粘度增大,对石蜡分子的束缚作用加强,分子运动受到限制,在宏观上表现为膨胀性能的降低。而在PVP含量较低的情况下,这种作用对石蜡分子的束缚作用不明显,相反由于增加了体系的致密度,在热压成型过程中,使复合材料中的空隙及空气减少,相同容积下可以增加复合材料的质量,进而增加石蜡的质量,表现为复合材料的膨胀量增大。当石蜡与PVP的质量比为15:1时,膨胀性能最好。

2.4 PVP含量对复合材料温敏性的影响

图6为复合材料在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下的温敏曲线。由图6可见,各试样体膨胀率在20 s~50 s增长幅度较大,50 s~60 s趋势减缓,60 s以后趋于稳定,体膨胀率不再变化,说明复合材料内部温度已经一致,考虑到石蜡传热滞后的影响,各试样达到平衡状态时间均在50 s~60 s,说明PVP含量对复合材料的温敏性

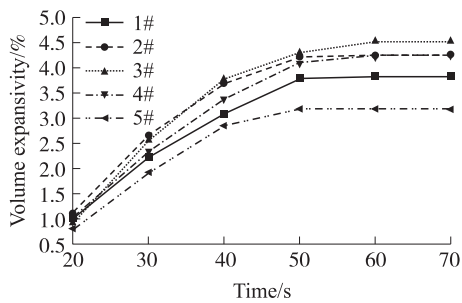


图 6 纳米铜/石蜡/PVP 复合材料在 55 °C 下的温敏曲线

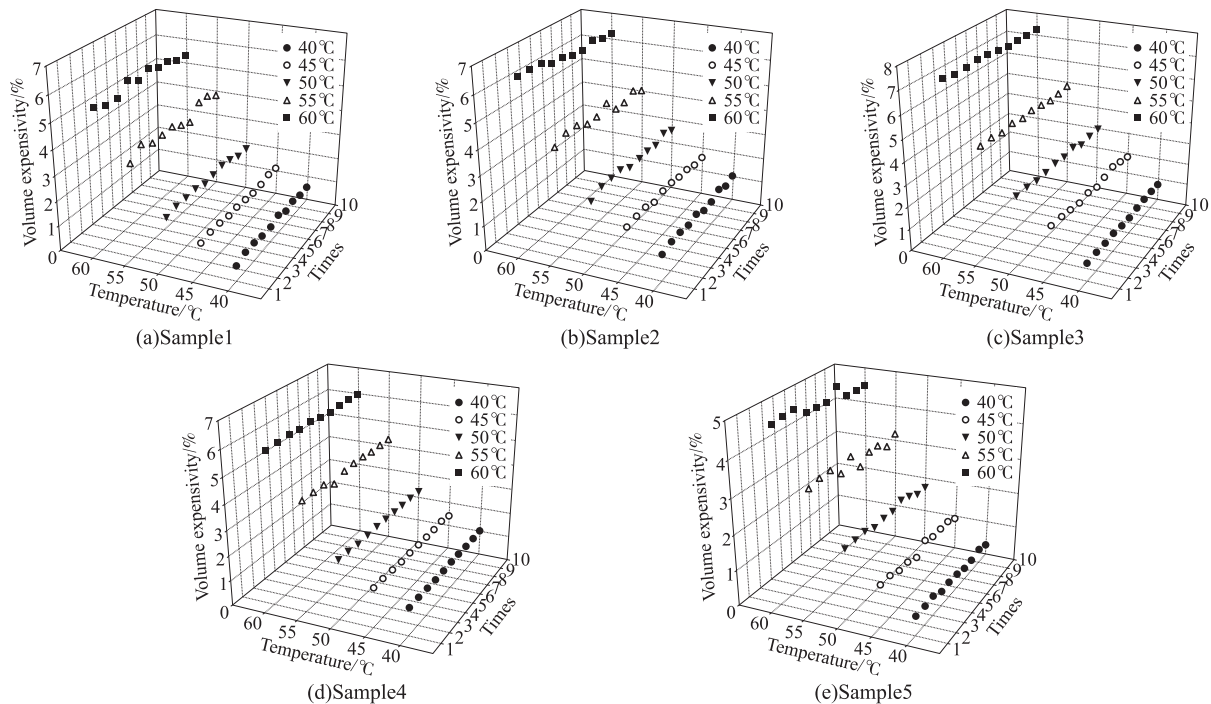


图 7 试样的稳定性

图 8 为未添加 PVP 和添加 PVP 的复合材料(2#)在 80 °C 下水浴加热 1 周后的照片。从图中可看出, PVP 的添加对复合材料的分散稳定性影响明显。未添加 PVP 的复合材料出现明显的氧化和分层现象, 上部分深褐色的悬浮液主要由少量纳米铜粒及其氧

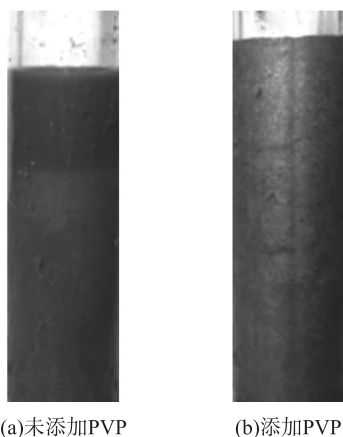


图 8 复合材料 80 °C 放置 1 周的照片

影响不明显。这可能是因为复合材料温敏性的提高主要靠高热纳米铜粒的加入量, PVP 和石蜡均为有机高分子材料, 导热系数低, 因此 PVP 的添加并不能有效改善石蜡的热传导能力。

2.5 PVP 含量对复合材料稳定性的影响

图 7 为各试样在不同温度时反复测量 10 次的体膨胀率。可以看出在熔点以下温度, 即 40 °C ~ 60 °C 区间内, 每次体膨胀率保持基本相同, 波动范围在 0.3% 以内, 说明复合材料的稳定性良好。

化物(CuO_2)和液态石蜡组成, 下部分为沉淀的纳米铜粒及其氧化物。添加 PVP 的复合材料, 颜色分布均匀, 显示了良好的稳定性和抗氧化性。

在复合材料的制备过程中, 纳米铜粒比较均匀的分散在有机物当中。在高温下, 石蜡融化成液态, 由于 PVP 的加入, 体系的粘度增大, 使铜粒的热运动及布朗运动作用减弱, 防止其因碰撞产生的团聚; PVP 的存在可以降低界面张力或在液滴间形成静电排斥或空间阻碍。另外, PVP 的粘结特性又可以增加铜粒有效吸附层的厚度, 增加界面粘度, 使铜粒周围紧密地凝聚着有机物分子, 铜粒起着一种微晶作用, 这样通过建立某种键或形成凝聚而使复合材料强度提高, 有利于乳液体系的稳定。但是, 实验过程中发现, PVP 质量比超过石蜡时, 复合有机物发生硬化, 不能形成乳液状态。在复合材料的制备过程中也不利于铜粒的分散, 因此, PVP 的含量应确定一个最佳值, 本文选定石蜡与 PVP 的质量比为 15 : 1, 复合材料的综合性能较好。

3 结论

(1)石蜡/PVP复合有机物对铜粒的包覆效果良好,球磨100 h后,复合颗粒近似球形,粒径约为100 nm,PVP与石蜡、纳米铜粒之间存在一定的相互作用。

(2)PVP的加入量对复合材料的膨胀性影响明显,少量PVP可提高复合材料的膨胀性,随着PVP含量的增加,复合材料的膨胀性受到抑制。PVP的添加可以有效改善复合材料的稳定性,但对复合材料的温敏性影响不明显。

参考文献:

- [1] Shoji S, Esashi M. Microflow Devices and Systems[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1994, 4: 157-171.
- [2] Judy J W. Microelectromechanical Systems (MEMS): Fabrication, Design and Applications [J]. Smart Materials and Structures, 2001, 10: 115-134.
- [3] 乔大勇,苑伟政,马志波.一种基于静电排斥力的纵向微驱动器研究[J].传感技术学报,2006,19(6):2662-2664.
- [4] 杨昊宇,赵小林,戴旭涵.平面线圈MEMS微电磁驱动器的理论分析与实验研究[J].传感技术学报,2006,19(5):1920-1923.
- [5] Carlen E T, Mastrangelo C H. Paraffin Actuated Surface Micromachined Valves[C]//Shimoyama I, Kuwano H, eds. Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). USA: IEEE, 2000. 381-385.
- [6] Liu R L, Bonanno J. Single-Use, Thermally Actuated Paraffin Valves for Microfluidic Applications[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 98: 328-336.
- [7] Svedberg M, Nikolajeff F. On the Integration of Flexible Circuit Boards with Hot Embossed Thermoplastic Structures for Actuator Purposes[J]. Sensors and Actuators A, 2006, 125: 534-47.
- [8] Lehto M, Boden R, Simu U, et al. A Polymeric Paraffin Microactuator[J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2008, 17(5): 1172-1177.
- [9] Malfliet A, Deferme G, Stappers L, et al. Synthesis and Characterization of Composite Coatings for Thermal Actuation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(1): 50-56.
- [10] Sant H J, Ho T, Gale B K. An in Situ Heater for a Phase-Change-Material-Based Actuation System[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010, 20(8): 1-7.
- [11] Goldschmidtboing F, Katus P, Geipel A, et al. A Novel Self-Heating Paraffin Membrane Micro-Actuator[C]//Brand O, Zohar Y, eds. Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). USA: IEEE, 2008. 531-534.
- [12] 楼白杨,周玉浜,徐斌.铜基纳米功能复合材料的微观形貌特征[J].传感技术学报,2006,19(5):2334-2336.
- [13] Zheng M P, Gu M Y, Jin Y P, et al. Preparation, Structure and Properties of TiO₂-PVP Hybrid Films[J]. Materials Science and Engineering B, 2000, 77(1): 55-59.
- [14] Engels V, Benaskar F, Jefferson D A, et al. Nanoparticulate Copper-Routes Towards Oxidative Stability[J]. Dalton Transactions, 2010, 39: 6496-6502.
- [15] 王艳丽,谭德新,徐国财.超细纳米Pd粒子与聚乙烯吡咯烷酮的相互作用[J].高等学校化学学报,2010,31(5):881-884.
- [16] Sz'araz I, Forsling W. Spectroscopic Study of the Simultaneous Adsorption of PVP and Azelaic Acid on γ -Alumina[J]. Langmuir, 2001, 17(13): 3987-3996.
- [17] Koo C M, Ham H T, Choi M H, et al. Characteristics of Polyvinylpyrrolidone-Layered Silicate Nanocomposites Prepared by Attrition Ball Milling[J]. Polymer, 2003, 44(3): 681-689.



徐斌(1978-),男,浙江舟山人,2004年毕业于浙江工业大学,获工学硕士学位,并在浙江工业大学机械工程学院材料与表面工程研究所留校任教至今。2010年至今攻读浙江工业大学博士研究生。主要研究方向为新型纳米温敏复合材料制备及应用研究,xub@zju.edu.cn;



楼白杨(1958-),女,浙江杭州人,教授,博士生导师。主要从事金属材料、纳米复合材料和表面工程等方面的研究工作。