

http://pmse.scu.edu.cn

功能化氮化硼纳米片的制备及在导热聚氨酯复合材料中的应用

王兵¹, 吉海峰¹, 刘迎春², 冯怡¹, 张效洁¹, 张庆新¹, 瞿雄伟¹

(1. 河北工业大学化工学院 河北省功能高分子重点实验室, 天津 300130; 2. 京华塑业有限公司, 河北 廊坊 065800)

摘要: 采用机械砂磨剥离与非共价键表面修饰相结合的方法, 制备了左旋赖氨酸(Lys)功能化接枝氮化硼纳米片(Lys@BNNS), 将其作为填料通过液相混合和热压方式得到热塑性聚氨酯(TPU)复合材料。采用红外光谱、热失重分析仪、X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪、扫描电子显微镜及透射电子显微镜表征了Lys@BNNS的结构与形貌特征; 采用导热仪和红外热成像仪探讨了不同填料含量对复合材料导热性能和散热速率的影响。当填料质量分数达到5%时, Lys@BNNS/TPU复合材料的热导率比纯TPU增加了160%, 散热速率提高了100 s。这对于提高高度集成化电子产品的可靠性和使用寿命具有重要的意义。

关键词: 氮化硼纳米片; 砂磨剥离; 左旋赖氨酸; 导热复合材料

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)09-000

六方氮化硼因层与层之间的范德华力和部分离子性质的力作用^[1], 导致制备氮化硼纳米片(BNNS)存在一定的难度^[2]; 然而自2011年首次使用球磨机对氮化硼进行成功剥离以后, 该技术得到了长足的发展^[3], 从而使得氮化硼在聚合物基复合材料^[4,5]、电催化^[6,7]、吸附剂^[8,9]、储氢材料^[10,11]等领域得到广泛应用。以BNNS为填料制备的聚合物复合材料在热管理领域中有极大的应用潜力。但由于BNNS本身具有离子键性质, 且表面几乎没有活性基团, 因此使用时需要对其表面进行功能化修饰, 以降低其与聚合物基体间的界面张力, 同时减少纳米片间的团聚。而采用砂磨技术和氮化硼表面修饰同时进行的剥离制备方法鲜见报道, 其高的转速和小直径的砂磨珠, 可显著提高剥离效率并进行批量化生产。本文采用砂磨法将左旋赖氨酸(Lys)作为砂磨助剂和接枝剂, 对氮化硼进行剥离并功能化为氮化硼纳米片(Lys@BNNS), 随后, 采用液相混合和热压方法制备了Lys@BNNS/TPU复合材料, 并对其导热性能和散热速率进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 实验原料和试剂

Lys: 98.5%, 化学纯, 上海萨恩化学技术有限公司; 六方氮化硼(h-BN): 分析纯, 山东青州迈特科创有限公司; 热塑性聚氨酯弹性体(TPU): 型号1180A10, 工业品, 德国BASF公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 天津康科德科技有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 天津福晨化学试剂厂。

1.2 功能化氮化硼纳米片的制备

取4 g Lys粉末至烧杯中, 加入196 mL去离子水, 搅拌30 min至Lys完全溶解; 称取2 g h-BN粉末和200 g直径为2 mm的氧化锆砂磨珠; 将上述3种物料依次加入不锈钢砂磨罐中, 开动砂磨机, 设置转速为2000 r/min, 时间为8 h。将悬浮液进行超声分散, 在10000 r/min转速下离心25 min, 冷冻干燥24 h后得到白色粉末, 即左旋赖氨酸表面功能化的氮化硼纳米片, 标记为Lys@BNNS。

1.3 功能化氮化硼纳米片/热塑性聚氨酯复合材料的制备

在100 mL DMF中加入不同质量分数(0.1%, 0.5%, 1%, 3%和5%)的Lys@BNNS, 超声1 h后加入10 g干燥的TPU颗粒, 80 °C搅拌至黏稠状液体形成。然后将其倒入乙醇中, 共沉淀除去DMF, 真空抽滤后在50 °C真空干燥24 h; 最后在180 °C热压

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0192

收稿日期: 2022-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U20A20260); 河北省自然科学基金资助项目(E2016202036)

通讯联系人: 瞿雄伟, 主要从事聚合物共聚共混改性及复合材料研究, E-mail: xwqu@hebut.edu.cn

10 min, 得到 Lys@BNNS/TPU 复合材料。

1.4 测试与表征

1.4.1 Lys@BNNS 的结构表征: 采用溴化钾压片方法制备样品, 在 Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 德国 BRUKER 公司) 上进行测试, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 15 次。采用 D8 Discover 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 BRUKER 公司) 分别对 h-BN 和 Lys@BNNS 晶体结构进行测试, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$ 。采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司) 对 Lys@BNNS 中元素组成进行测试。

1.4.2 热性能测试: 采用 SDT Q600 型热失重分析仪 (TGA, 美国 TA 公司) 分别对 h-BN 和 Lys@BNNS 进行热失重分析, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气氛围。

1.4.3 h-BN 和 Lys@BNNS 的形貌表征: 采用 Nova Nano SEM450 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI 公司) 分别观察 h-BN 和 Lys@BNNS 的表面形貌, 测试前对样品表面进行喷金处理, 加速电压为 1.00 kV 。采用 JEM 2100F 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子株式会社) 对 Lys@BNNS 的形貌进行观察。

1.4.4 复合材料的导热性能测试: 在室温, 采用 TC 3000 型导热系数测量仪 (西安夏溪电子科技有限公司), 使用瞬态热线法对复合材料进行导热系数测

试, 取 5 次测试的平均值。

1.4.5 复合材料的红外热成像分析: 采用 DS-2TPH10-3AUF 型红外热成像仪 (杭州海康威视数字技术股份有限公司) 记录 TPU 基复合材料在散热过程中的表面温度随时间的变化。测试前将样品在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中放置 6 h, 测试时间为 600 s。

2 结果与讨论

2.1 Lys@BNNS 的结构

Fig.1 (a) 为 h-BN, Lys 和 Lys@BNNS 的红外光谱图。 1372 cm^{-1} 处为 B—N 的面内伸缩振动峰, 817 cm^{-1} 处为 B—N—B 的面外弯曲振动峰, 两者均归属为 h-BN 的特征峰^[12]。改性后的 Lys@BNNS 依然保留了 h-BN 的特征峰, 除此之外, 还出现了一些新的吸收峰。 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的宽吸收峰归属于 —NH₂ 和 —OH 的伸缩振动峰, 2942 cm^{-1} 和 2831 cm^{-1} 处为 C—H 的非对称和对称伸缩振动峰, 1583 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰^[13], 这些峰均来自砂磨助剂 Lys。 Fig.1 (b) 为 h-BN 和 Lys@BNNS 在氮气气氛中的热失重曲线。 h-BN 在温度测试范围保持恒定, 而 Lys@BNNS 在 $131\sim 206\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $206\sim 574\text{ }^\circ\text{C}$ 的 2 个温度范围有失重, 这主要归因于 BNNS 表面上 Lys 的分解, 即约有 5.17% 的 Lys 接枝在 BNNS 表面上。 Fig.1 (c) 为 h-BN 和 Lys@BNNS 的 XRD 谱图, 两者在

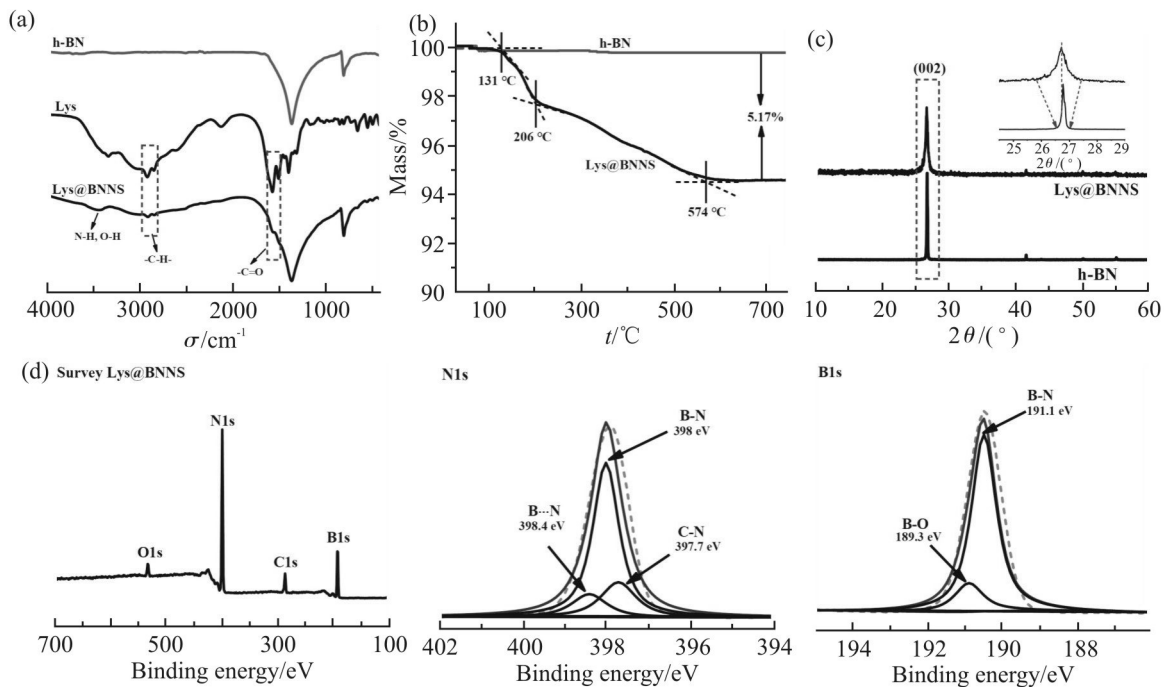


Fig.1 (a) FT-IR spectra of h-BN, Lys and Lys@BNNS; (b) TGA curves of h-BN and Lys@BNNS; (c) XRD patterns of h-BN and Lys@BNNS; (d) XPS survey spectra of Lys@BNNS with the high-resolution N1s and B1s peak-fitting curves

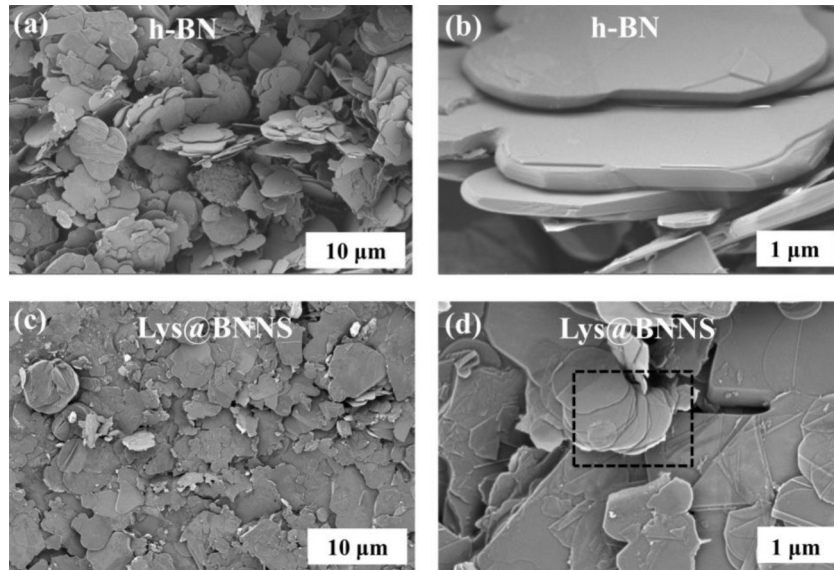


Fig.2 SEM images of (a,b)h-BN and (c,d)Lys@BNNS.The dotted line in (d) is the slip exfoliation

$10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 的出峰位置相似,说明剥离和接枝过程中没有新相产生,且结晶结构也没有被破坏^[14]。此外,Lys@BNNS在(002)面的特征衍射峰强度明显低于h-BN,且Lys@BNNS的半最大值全宽度(Full width at half maximum, FWHM)与h-BN相比出现明显宽化,这是因为砂磨降低了晶体结构的有序性排列和结晶度^[15]。Fig.1(d)为Lys@BNNS化学键和元素组成的XPS谱图,全谱图中的4个特征峰(531.7 eV, 397.42 eV, 284.82 eV和190.49 eV)分别对应O1s, N1s, C1s和B1s,测试值与文献报道的一致^[16,17]。在Lys@BNNS的N1s光谱中,除了397.7 eV(C—N)和

398.0 eV(B—N)的峰外,在398.4 eV处还出现了1个新峰,对应于氮化硼中硼原子和Lys中氨基之间的B \cdots N相互作用^[18]。此外,在Lys@BNNS的B1s光谱中,191.1 eV和189.3 eV处的峰分别对应于B—N和B—O键,B—O键可能来源于超声过程中引入的羟基^[19]。上述结果证明,Lys已成功接枝到BNNS表面上了。

2.2 h-BN和Lys@BNNS的形貌

Fig.2(a,b)分别为不同放大倍数的h-BN的扫描电镜照片,h-BN的横向尺寸为 $5\mu\text{m}$ 左右,具有光滑的表面和边缘。Fig.2(c,d)为不同放大倍数下

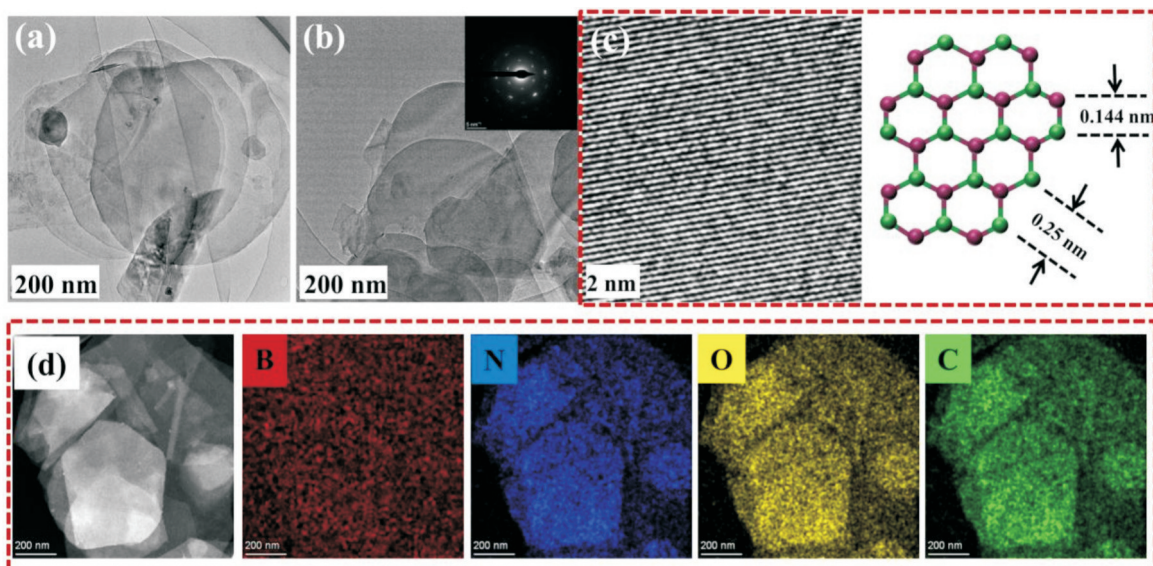


Fig.3 (a,b) TEM images of Lys@BNNS, with the inset of (b) showing the selected-area electron diffraction pattern illustrating typical six-fold symmetry; (c) HRTEM image of Lys@BNNS and a representative crystal structure of the basal plane of h-BN; (d) HR elemental mappings of Lys@BNNS

Lys@BNNS 的扫描电镜照片, 经过赖氨酸辅助砂磨剥离的 Lys@BNNS 的横向尺寸和厚度都显著减小, 并出现明显的滑移剥离和水平滑移导致的错层结构^[20]。因此, 赖氨酸辅助砂磨 h-BN 可得到剥离的 BNNS。

Fig.3 (a) 和 Fig.3 (b) 为 Lys@BNNS 的 TEM 照片, 其中 Fig.3 (b) 中插图为选区的电子衍射图案; Fig.3 (c) 为 Lys@BNNS 的高倍 TEM 图像以及典型的 BN 晶体结构模型, Fig.3 (d) 为 Lys@BNNS 的高倍元素扫描图像。由 Fig.3 (a) 和 Fig.3 (b) 可以看出, Lys@BNNS 显示出较低的衬度^[21], 说明 BNNS 的层数较少, 还可以清楚地观察到水平滑移导致的错层结构, 这与 SEM 的观察结果一致。Fig.3 (b) 中的插图为 h-BN 六重对称点阵结构, 表明剥离后的 BNNS 具有低缺陷和高结晶度的特点^[22]。进一步对样品进行放大, 如 Fig.3 (c), 发现该材料具有明显的点阵结构, 其中相邻两点之间的距离为 0.25 nm, 对应于 h-BN (002) 晶面上 B—B 或 N—N 原子之间的距离^[23]。对其表面的元素分布进行了测定, 如 Fig.3 (d) 所示。在 Lys@BNNS 表面上不仅含有属于氮化硼的 B 元素和 N 元素, 还新增了赖氨酸中含有的 C 元素和 O 元素。因此, h-BN 被成功剥离, 且 Lys 化学接枝到 BNNS 的表面。

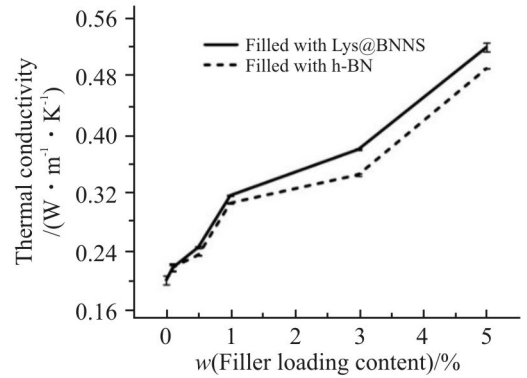


Fig.4 Thermal conductivity of TPU composite as a function of filler content

2.3 Lys@BNNS/TPU 复合材料的导热性能

Fig.4 为 TPU 基复合材料导热率随填料含量变化图。由图可知, 随着导热填料的加入, 复合材料的导热系数呈现单调增加的趋势。纯 TPU 的导热率较低, 仅为 0.20 W/(m·K)。当导热填料 h-BN 的加入量为 5% 时, h-BN/TPU 复合材料热导率增加到 0.45 W/(m·K); 而 5% 的 Lys@BNNS 填充 TPU 时, 复合材料的热导率可达 0.52 W/(m·K), 较纯 TPU 提高了 160%。因此, 在不同的填料用量下, Lys@BNNS/TPU 复合材料的导热系数始终高于 h-BN/TPU, 主要取决于填料在 TPU 中的分散情况及与 TPU 之间的界面相互作用。因 h-BN 粒子表面

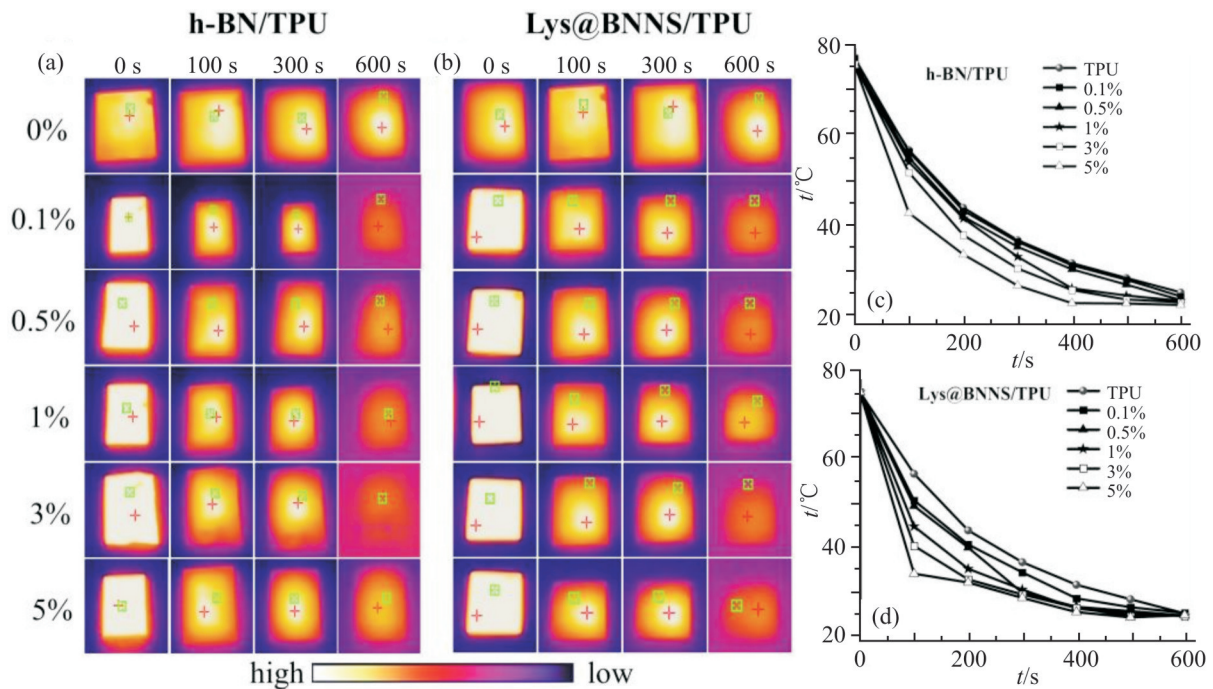


Fig.5 (a) Infrared thermal images of h-BN/TPU composites; (b) surface temperature variations of h-BN/TPU composites with cooling time; (c) infrared thermal images of Lys@BNNS/TPU composite; (d) surface temperature variations of Lys@BNNS/TPU composites with cooling time

光滑,使得其与TPU之间几乎无法进行化学键合或物理缠结,导致h-BN分散不均匀;且与基体TPU间的界面作用较弱,易发生团聚并产生界面孔隙,这将会作为热流储蓄池并通过声子散射的方式限制热量的传递^[4]。而Lys与BNNS表面是化学接枝,提高了Lys@BNNS与TPU基体间的界面作用力,特别是氢键作用,减少了声子散射并提高了界面热传递效率^[24]。

2.4 Lys@BNNS/TPU复合材料的导热应用

为了直观地观察到h-BN/TPU和Lys@BNNS/TPU复合材料在热管理材料中的应用,利用红外热成像仪对复合材料表面温度随时间的变化进行了测试。Fig.5(a)和Fig.5(d)分别记录了不同填料含量时h-BN/TPU和Lys@BNNS/TPU复合材料样品在红外热成像仪下的散热成像照片, Fig.5(b)和Fig.5(c)为这2类复合材料表面温度随时间的变化趋势。随冷却时间的延长,复合材料表面温度呈下降趋势。当冷却时间达到100 s时,相较于h-BN/TPU, Lys@BNNS/TPU复合材料呈现较为显著的温度降低趋势。由Fig.5(b)可以看出, h-BN/TPU稳态温度的时间在550 s,至600 s时温度不再发生变化;而对于Lys@BNNS/TPU复合材料,温度下降得更快,稳态温度在450 s时趋于稳定,至500 s后,表面温度就不再发生变化,较h-BN/TPU的散热速率快了100 s。因此,表面拥有的一NH₂和较大径厚比的Lys@BNNS,以及与TPU间强的氢键作用,提高了声子的平均自由程,进而降低了界面热阻,增加了传热速率,使得Lys@BNNS/TPU复合材料拥有更快的散热速率。

3 结论

以左旋赖氨酸(Lys)为表面修饰剂、辅以砂磨,成功制备了Lys以化学接枝的方式结合到氮化硼纳米片表面的功能化氮化硼纳米片(Lys@BNNS)。随着Lys@BNNS质量分数的增加,Lys@BNNS/TPU复合材料的导热率呈线性增加的趋势,当质量分数达到5%时,Lys@BNNS/TPU复合材料的热导率达到0.52 W/(m·K),为纯TPU的160%。对Lys@BNNS/TPU复合材料进行散热实验的结果显示,其散热时达到稳态温度所需时间较h-BN/TPU缩短了100 s。该制备方法简单,易于规模化制备,将拓展六方氮化硼(h-BN)在催化、储氢和导热电子材料的广泛应用。

参考文献:

- [1] Hou X M, Yu Z Y, Chou K C. Facile synthesis of hexagonal boron nitride fibers with uniform morphology [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 6427-6431.
- [2] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, *et al.* Two-dimensional atomic crystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102: 10451-10453.
- [3] Li L H, Chen Y, Behan G, *et al.* Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 11862-11866.
- [4] Zhi C Y, Bando Y, Tang C C, *et al.* Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2889-2893.
- [5] Cai W, Mu X W, Pan Y, *et al.* Facile fabrication of organically modified boron nitride nanosheets and its effect on the thermal stability, flame retardant, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29: 2545-2552.
- [6] Wang Y X, Wang J D, Zheng P, *et al.* Boosting selectivity and stability on Pt/BN catalysts for propane dehydrogenation via calcinations & reduction-mediated strong metal support interaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 67: 451-457.
- [7] Kovalskii A M, Volkov I N, Evdokimenko N D, *et al.* Hexagonal BN- and BNO-supported Au and Pt nanocatalysts in carbon monoxide oxidation and carbon dioxide hydrogenation reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 303: 120891.
- [8] Gao W J, Liu Y Y, Cao C C, *et al.* Boron nitride nanosheets wrapped by reduced graphene oxide for promoting polysulfides adsorption in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 610: 527-537.
- [9] Chao Y H, Liu M, Pang J Y, *et al.* Gas-assisted exfoliation of boron nitride nanosheets enhancing adsorption performance[J]. *Ceramics International*, 2019, 45: 18838-18843.
- [10] Weng Q H, Wang X B, Wang X, *et al.* Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 3989-4012.
- [11] Lei W W, Zhang H, Wu Y, *et al.* Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage[J]. *Nano Energy*, 2014, 6: 219-224.
- [12] Yuan C, Duan B, Li L, *et al.* Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 13000-13006.
- [13] Mo Z L, Gou H, He J X, *et al.* Controllable synthesis of functional nanocomposites: covalently functionalize graphene sheets with biocompatible L-lysine[J]. *Applied Surface Science*,

- 2012, 258: 8623-8628.
- [14] 杨娜,王农跃,姚艳梅,等.氮化硼和纳米金刚石混杂填充聚酰亚胺导热复合材料的制备与表征[J].高分子材料科学与工程, 2017, 33(1):153-157.
- Yang N, Wang N Y, Yao Y M, *et al.* Preparation and characterization of surface modified boron nitride/diamond polyimide composites with enhanced thermal conductivity [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(1): 153-157.
- [15] Li M, Wang M J, Hou X, *et al.* Highly thermal conductive and electrical insulating polymer composites with boron nitride[J]. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 184: 1007746.
- [16] Shi Y M, Hamsen C, Jia X T, *et al.* Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition [J]. *Nano Letters*, 2010, 10: 4134-4139.
- [17] Ko W Y, Chen C Y, Chen W H, *et al.* Fabrication of hexagonal boron nitride nanosheets by using a simple thermal exfoliation process[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2016, 63: 303-307.
- [18] Yang N, Ji H F, Jiang X X, *et al.* Preparation of boron nitride nanoplatelets via amino acid assisted ball milling: towards thermal conductivity application[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10: 1652.
- [19] Wang J W, Li H R, Li G H, *et al.* Noncovalent functionalization of boron nitride and its effect on the thermal conductivity of polycarbonate composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134: 44978.
- [20] Cao C C, Xue Y M, Liu Z Y, *et al.* Scalable exfoliation and gradable separation of boric acid-functionalized boron nitride nanosheets[J]. *2D Materials*, 2019, 6: 035014.
- [21] 曹超超. 六方氮化硼纳米片的制备、表征及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- Cao C C. Study of the preparation, characterization and properties of hexagonal boron nitride nanosheets [D], Tianjin: Hebei University of Technology, 2021.
- [22] Yuan F, Jiao W C, Yang F, *et al.* Surface modification and magnetic alignment of hexagonal boron nitride nanosheets for highly thermally conductive composites[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 43380-43389.
- [23] Goldberg D, Bando Y, Eremets M, *et al.* Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation [J]. *Chemical Physics Letters*, 1997, 279: 191-196.
- [24] Zhou Y C, Wu S Q, Long Y H, *et al.* Recent advances in thermal interface materials[J]. *ES Materials & Manufacturing*, 2020, 7: 4-24.

Preparation of Functionalized Boron Nitride Nanosheets and Their Application in Thermally Conductive Composites on the Matrix of Polyurethane

Bing Wang¹, Haifeng Ji¹, Yingchun Liu², Yi Feng¹, Xiaojie Zhang¹, Qingxin Zhang¹, Xiongwei Qu¹
 (1. Hebei Key Laboratory of Functional Polymers, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2. Jinghua Plastics Co., Ltd., Langfang 065800, China)

ABSTRACT: L-lysine (Lys) graft-functionalized boron nitride nanosheets (Lys@BNNS) were successfully prepared by a combination of mechanical sand-milling exfoliation and non-covalent bond modification. Lys@BNNS and hexagonal boron nitride (h-BN) were added to thermoplastic polyurethane (TPU) to prepare composites by liquid phase mixing and hot-pressing, respectively. The structure and morphology of Lys@BNNS were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), thermal gravimetric analyzer (TGA), X-Ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The effects of different filler contents on the thermal conductivity and heat emission rate of the Lys@BNNS/TPU composites were explored. The results show that the thermal conductivity of the Lys@BNNS/TPU composite is increased by 160% compared with pure TPU, when the filler mass fraction reaches 5%. This is great significance for improving the reliability and service life of highly integrated electronic products.

Keywords: boron nitride nanosheets; sand-milling exfoliation; L-lysine; thermally conductive composites