

http://pmse.scu.edu.cn

氨基甲基吡啶改性氮化硼/线型低密度聚乙烯 复合材料的热性能及力学性能

唐敢¹, 柯雪¹, 董姗¹, 张兆阳¹, 游峰^{1,2}, 陈蓉³, 刘仿军¹, 江学良¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430205; 2. 湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430062; 3. 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 利用4-氨基甲基吡啶与马来酸酐接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH)成功制备了氨基甲基吡啶接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-Py), 然后采用熔融共混法制备了改性的BN/LLDPE(mBN/LLDPE)复合材料。深入研究了mBN/LLDPE复合材料的热性能和力学性能等。结果表明, LLDPE-g-Py的加入, 使mBN/LLDPE复合材料的导热性能得到很大提升, 但LLDPE-g-Py过多会导致其耐热性降低。为了改善复合材料的耐热性, 将LLDPE-g-Py质量分数固定为10%。当BN质量分数为40%时, mBN/LLDPE复合材料的导热系数达到了0.95 W/(m·K), 为纯LLDPE导热系数(0.32 W/(m·K))的3倍。同时, mBN/LLDPE复合材料的拉伸强度在小幅度下降的情况下, 其断裂伸长率得到明显的改善。

关键词: 复合材料; 线型低密度聚乙烯; 氮化硼; 导热性; 力学性能

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

现代电子技术的快速小型化、高集成化和日益增加的功能, 使电子设备的高效散热已经成为迫切需要解决的问题, 而电子设备的散热能力又限制了其性能、寿命和可靠性^[1]。聚合物材料因其易于加工, 并具有出色的介电性能、低密度和低成本, 广泛应用于热管理材料^[2]。然而, 大多数聚合物的热导率很低(<0.4 W/(m·K)), 不能满足电子设备的散热要求^[3]。为了提高聚合物的热导率, 同时保持其固有性能, 常在聚合物基体中加入高导热性填料来增强其导热性。常见的导热填料有金属填料^[4](Cu, Ag)、陶瓷填料^[5](BN, AlN)和碳基材料^[6](碳纳米管、石墨烯和碳纤维)。

六方氮化硼(h-BN)具有类似石墨的结构, 被称为“白色石墨”。由于其具有优异的物理特性, 如导热性、良好的电绝缘性、介电特性、低热膨胀性以及卓越的热稳定性而备受关注^[7]。因此, h-BN/聚合物复合材料可用作热界面材料, 并适用于热管理应

用。但由于填料之间以及填料与基体之间的界面热阻, 导致复合材料的导热性能增强不足。为了降低界面热阻, 已有许多有关对惰性h-BN^[8]进行改性的报道。Tian等^[9]开发了一种新型的三维网络填充物, 以改善其面外热传导。通过化学气相沉积法, 使碳纳米管生长在氮化硼纳米片(BNNS)上, 促进了BNNS平面间的连接。然后, 将各种具有夹层结构的复合材料组装起来。结果显示, 面外导热系数提高了近330%, 这些复合材料表现出高的面外热传导性。Kong等^[10]以h-BN与1-十二烷醇为原料, 通过超声辅助醇解反应合成了脂肪族基团接枝的六方氮化硼纳米片(Alkyl-BN), 并制备了Alkyl-BN/PP复合材料。由于Alkyl-BN与PP基体之间的界面相互作用增强, 使Alkyl-BN/PP复合材料导热性得到增强。当Alkyl-BN/PP复合材料导热系数达到0.398 W/(m·K)时, 其导热系数约为未改性BN/PP复合材料的1.31倍, 纯PP的1.72倍。Rasul等^[11]通过用硅烷

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0040

收稿日期: 2022-05-27

基金项目: 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室(湖北大学)开放基金(202105); 广东省基础与基础应用研究基金(2019A1515110465)

通讯联系人: 游峰, 主要从事聚合物基复合材料研究, E-mail: youfeng.mse@wit.edu.cn

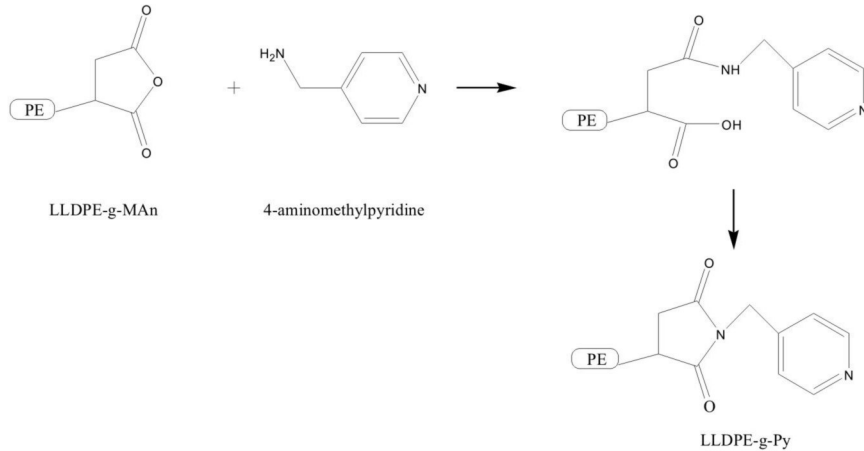


Fig.1 Schematic diagram of reaction between LLDPE-g-MAH and 4-aminomethylpyridine

官能团对BN纳米片进行功能化,增强了BN纳米片与PE基体的界面相互作用。结果表明,仅添加5%的硅烷改性BN(sBN)纳米片,可使PE材料的导热系数提高33%,并最大限度地减少由于快速散热而产生的热点。

LLDPE以其较高的耐温性、良好的柔韧性、可热熔连接和加工成本低等优点而被广泛应用于导热复合材料。本文先利用4-氨基甲基吡啶与马来酸酐接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH)制备出相容剂氨基甲基吡啶接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-Py),再以LLDPE为基体、h-BN为导热材料、LLDPE-g-Py为相容剂,采用熔融共混法制备了改性BN/LLDPE复合材料。本工作期望通过添加相容剂LLDPE-g-Py,增加h-BN与LLDPE基体的界面相互作用,降低复合材料的界面热阻,并使BN均匀分散在LLDPE,达到改善复合材料导热性能及力学性能的目的,有望使LLDPE的应用更加高效化发展。

1 实验部分

1.1 实验材料

h-BN:工业级,TW50,淄博晶源氮化硼有限公司;LLDPE:牌号SP-980, $\rho=0.938\text{ g/cm}^3$,熔体流动速率为 0.6 g/10 min ,韩国LG化学;马来酸酐接枝线型低密度聚乙烯(LLDPE-g-MAH):牌号4208, $\rho=0.938\text{ g/cm}^3$,接枝率为 $0.5\%\sim 1\%$,美国杜邦公司;4-氨基甲基吡啶:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 LLDPE-g-Py的制备:在Polylab QC型Haaka转矩流变仪(德国赛默飞世尔科技有限公司)中将LLDPE-g-MAH与摩尔过量的4-氨基甲基吡啶在

$190\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 60 r/min 下反应 10 min ,得到LLDPE-g-Py。将所得聚合物在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶解在二甲苯中并在甲醇中沉淀以去除过量的含胺分子^[12],然后通过使用Nicolet 6700型FT-IR光谱仪(德国赛默飞世尔科技有限公司)获得的FT-IR光谱确认接枝反应。Fig.1为LLDPE-g-MAH与4-氨基甲基吡啶反应示意图。

1.2.2 mBN/LLDPE复合材料的制备:将已干燥的LLDPE,LLDPE-g-Py和BN按照一定的配比加到Haaka转矩流变仪中,在加工温度为 $190\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 60 r/min 密炼 10 min ,分别制备未改性的BN/LLDPE和改性的BN/LLDPE(mBN/LLDPE)复合材料。BN质量分数分别为 10% , 20% , 30% 和 40% 。在mBN/LLDPE复合材料中,LLDPE与LLDPE-g-Py的质量比为 $7:3$ 。取一定量的BN/LLDPE颗粒置放到R302型平板热压机(武汉启恩科技发展有限公司)中,在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 预热 $8\sim 10\text{ min}$,使其完全熔融,然后在 20 MPa 保压 10 min ,最后冷压 5 min ,制得BN/LLDPE复合材料样片。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析:采用Nicolet 6700型(德国赛默飞世尔科技有限公司)傅里叶变换红外光谱仪,通过压片法和液膜法制样,对样品进行红外表征。光谱分辨率 0.1 cm^{-1} ,波长的测试范围是 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,快速扫描 1 秒/次 。

1.3.2 导热性能分析:采用DRL-III型(湘潭湘仪仪器有限公司)热流法导热仪进行导热性能测试,样品直径为 30 mm 、厚度为 2 mm ,将样品圆片两面均匀涂上导热银硅脂,置于冷热极之间,压力为 300 N ,稳定测试时间为 300 s 。

1.3.3 差示扫描量热(DSC)分析:采用DSC-214型差示扫描量热仪(德国NETZSCH公司)测量复合材料的结晶行为。样品质量5~10 mg, N₂气氛, 流速为40 mL/min和60 mL/min。测试程序: 第1步, 室温~190 °C, 恒温5 min, 升温速率为20 °C/min; 第2步, 190~25 °C, 恒温5 min, 降温速率为10 °C/min; 第3步, 25~190 °C, 升温速率为10 °C/min。结晶度为

$$x = \frac{\Delta H_m^p}{(1-\phi)\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: ΔH_m^0 ——100%结晶LLDPE的熔融焓, 其值为289 J/g^[13]; ϕ ——BN在复合材料的质量分数, %。

1.3.4 动态力学热分析(DMA):采用Q800型(美国TA公司)动态力学热分析仪测试样品的动态力学性能。样品尺寸为20 mm×5 mm×1 mm, 多频应力拉伸模式, 温度范围为25~130 °C, 升温速率为3 °C/min, 频率为1 Hz。

1.3.5 力学性能测试:采用5966型电子万能试验机(美国INSTRON公司)进行拉伸性能测试。样品均为哑铃型标准样条, 测试温度为室温, 拉伸速率为20 mm/min, 每组测试5个样条, 取其平均值。

1.3.6 扫描电子显微镜(SEM)分析:采用JSM-5510LV型(日本电子光学实验室)扫描电子显微镜对复合材料的断面形貌进行观察。将样品放到液氮中冷冻后进行脆断, 再对其喷金后测试, 测试电压为15 kV。

1.3.7 维卡软化点测试:采用ZWK1302-A型(美国MTS公司)热变形维卡软化点测定仪, 按照GB/T1633-2000标准对试样的维卡软化点进行测定。试样规格为10 mm×10 mm×4 mm, 升温速度50 °C/h。

2 结果与讨论

2.1 LLDPE-g-Py的红外分析

Fig.2为4-氨基甲基吡啶和LLDPE-g-Py的FT-IR图。由4-氨基甲基吡啶的FT-IR曲线图可知, 在3358 cm⁻¹处的峰为4-氨基吡啶分子的N-H键伸缩振动吸收峰; 在1606 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹和1475 cm⁻¹处的峰为4-氨基甲基吡啶分子中芳环骨架伸缩振动吸收峰; 在793 cm⁻¹的峰为吡啶环上的C-H面外弯曲振动吸收峰^[14]。

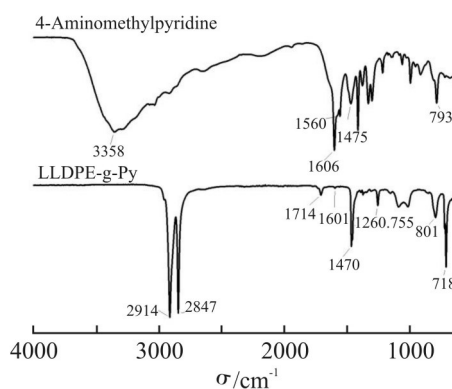


Fig.2 FT-IR spectra of 4-aminomethylpyridine and LLDPE-g-Py

由LLDPE-g-Py的FT-IR图可知, 在2914 cm⁻¹和2847 cm⁻¹处是亚甲基上C-H的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰; 在1714 cm⁻¹为酸酐中C=O的对称伸缩振动峰; 在1470 cm⁻¹处为C-H的弯曲振动峰; 718 cm⁻¹处为聚乙烯链中C-(CH₂)_n-(n>4)的面内摇摆振动吸收峰^[15]。除了这些LLDPE-g-MAH的特征峰外, 在1601 cm⁻¹和1470 cm⁻¹还存在芳环骨架伸缩振动吸收峰, 801 cm⁻¹存在吡啶环上C-H面外弯曲振动吸收峰; 1260 cm⁻¹存在C-N的伸缩振

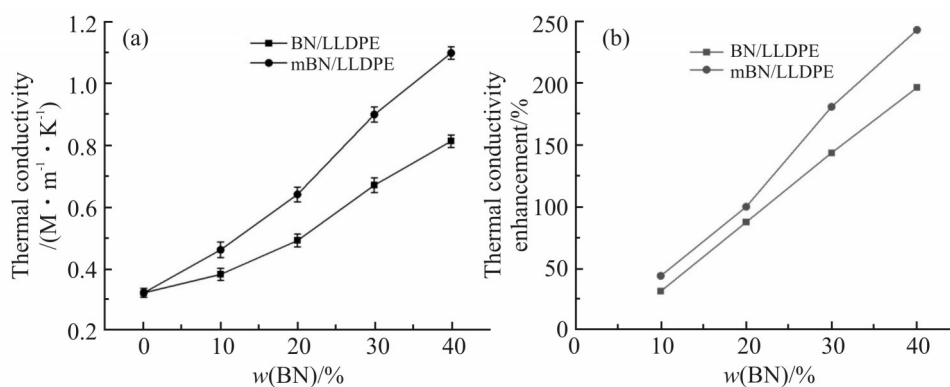


Fig.3 (a) Thermal conductivity and (b) thermal conductivity enhancement of BN/LLDPE and mBN/LLDPE composites with different BN contents

动吸收峰^[14]。由此可知,LLDPE-g-MAH与4-氨基甲基吡啶已反应得到LLDPE-g-Py。

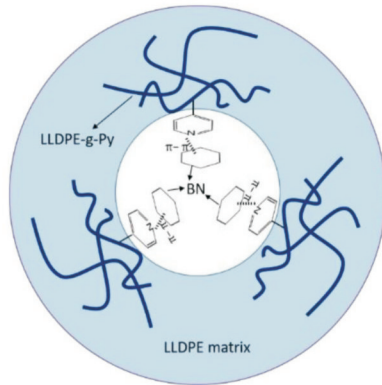


Fig.4 Mechanism diagram of interface interaction between BN and LLDPE-g-Py

2.2 复合材料的热性能分析

Fig.3(a)和Fig.3(b)分别为不同BN含量的BN/LLDPE和mBN/LLDPE复合材料的导热系数和导热系数的提高效率图。由Fig.3(a)可知,随着BN含量的增加,BN/LLDPE和mBN/LLDPE复合材料的导热系数都随之升高,且mBN/LLDPE复合材料的导热系数大于BN/LLDPE。当BN的质量分数为40%时,mBN/LLDPE复合材料的导热系数达到了1.1 W/(m·K),为纯LLDPE导热系数(0.32 W/(m·K))的3.4倍,其热导率增强(TCE)为244%,比BN/LLDPE复合材料(0.81 W/(m·K))的导热系数提高了36%。在填充型聚合物复合材料中,基体与填料的界面热阻很大。因此,界面相互作用对复合材料的导热系数影响很大。在改性后的复合材料中,由于LLDPE-g-Py与BN强的 π - π 的非共价作用^[16],增强了BN与LLDPE基体的界相互作用,降低了BN与LLDPE基

体的界面热阻,同时也改善了BN在LLDPE基体中的分散性,增强了复合材料的热传导效率(如图4)同时,BN添加量的增多,使材料内部形成更多的导热通道,从而进一步提高了复合材料的热导率。

由Tab.1可知,当BN质量分数为10%时,mBN/LLDPE的维卡软化点为63℃,比未改性的BN/LLDPE复合材料下降了19℃;当BN质量分数为40%时,mBN/LLDPE复合材料的维卡软化点下降也很明显。由此可知,虽然LLDPE-g-Py的加入,可以提高材料的导热系数。但LLDPE-g-Py添加过多,会明显降低复合材料的耐热性。在电子封装领域,若材料的耐热性较差,容易导致电子器件从基板中脱落,从而影响材料的使用寿命。因此,为了考虑材料的综合性能,可以通过降低LLDPE-g-Py的含量来研究其导热性能和耐热性。

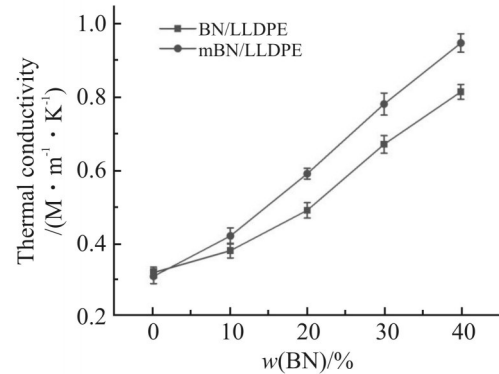


Fig.5 Thermal conductivity of BN/LLDPE and mBN/LLDPE composites ($w(\text{LLDPE-g-Py})$ is 10%) with different BN contents

Fig.5为不同BN含量的BN/LLDPE和mBN/LLDPE复合材料(LLDPE-g-Py质量分数固定为10%)的导热系数。当BN质量分数为40%时,mBN/

Tab.1 Vicat softening point of BN/LLDPE and mBN/LLDPE composites with different BN contents

Sample	w(BN)/%	w(LLDPE-g-Py)/%	Vicat softening temperature/°C
$w(\text{LLDPE-g-Py})=0\%$	Neat LLDPE	0	79
	Neat LLDPE-g-MAH	0	56
	BN/LDPE	10	82
$m(\text{LLDPE}):m(\text{LLDPE-g-Py})=7:3$	mBN/LDPE	10	63
	mBN/LDPE	10	71
	BN/LDPE	40	91
$w(\text{LLDPE-g-Py})=10\%$	mBN/LDPE	40	72
	mBN/LDPE	40	81

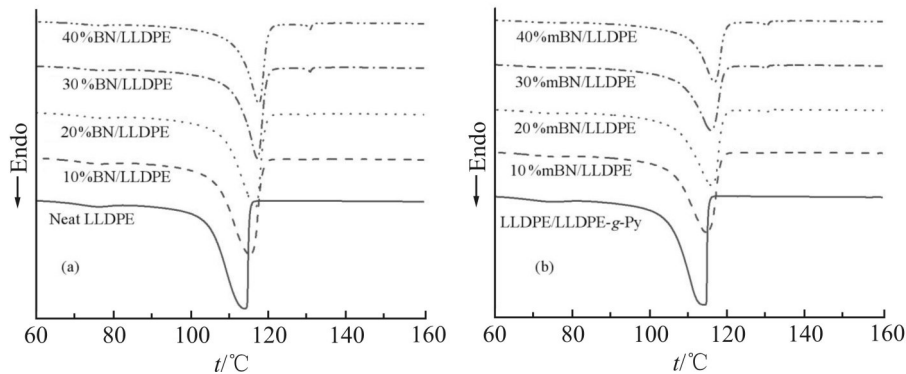


Fig.6 DSC curves of BN/LLDPE (a) and mBN/LLDPE (b) composites with different contents of BN

LLDPE 复合材料的导热系数达到了 $0.95 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，约为纯 LLDPE 导热系数 ($0.32 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 的 3 倍；同时 mBN/LLDPE 复合材料维卡软化点也达到了 $81 \text{ }^\circ\text{C}$ ，相对于含有 18%LLDPE-g-Py 的 mBN/LLDPE 复合材料 ($m(\text{LLDPE}): m(\text{LLDPE-g-Py})=7:3$) 的维卡软化点提高了 $9 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由此可知，LLDPE-g-Py 含量降低时，复合材料的热导率有小幅下降，但其维卡软化点得到提高，复合材料的耐热性增强，其综合性能更好。且当 LLDPE-g-Py 质量分数为 10% 时，mBN/LLDPE 复合材料的导热性能相对于纯 LLDPE 提升了 2 倍，并且其耐热性能下降也没有十分明显。因此，在下面的分析中，mBN/LLDPE 复合材料中 LLDPE-g-Py 的质量分数固定为 10%。

2.3 复合材料的非等温结晶行为分析

Fig.6(a) 和 Fig.6(b) 分别为不同 BN 含量的 BN/LLDPE 和 mBN/LLDPE 复合材料的 DSC 结晶曲线图。由 Fig.6(a) 和 Fig.6(b) 可知，BN/LLDPE 和 mBN/LLDPE 复合材料的结晶温度 (T_c) 都比纯 LLDPE 高。当 BN 质量分数从 10% 增加到 40% 时，BN/LLDPE 复合材料的 T_c 从 $113.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $117.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ；mBN/LLDPE 复合材料的 T_c 从 $113.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $116.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 。 T_c 的提高是因为 BN 的异相成核剂效应促进了 LLDPE 基体的结晶^[17]。当 BN 质量分数从 10% 增加到 40% 时，BN/LLDPE 复合材料的结晶度 (X_c) 从 55.4% 增加到 57.9%；mBN/LLDPE 复合材料的 X_c 从 54.9% 增加到 57.6%。2 种复合材料结晶度的变化都不大。这一结果表明，改性后的 BN 对 LLDPE 基体的结晶度影响不大。但 BN 增加，复合材料的结晶度增加，表明 BN 可以促进 LLDPE 基体的结晶。

2.4 复合材料的动态力学性能分析

Fig.7 为不同 BN 含量的 BN/LLDPE 和 mBN/

LLDPE 复合材料的储能模量 (E') 图。由 Fig.7 可知，当 BN 含量增加，复合材料的 E' 都随之增强，此现象说明 BN 对 LLDPE 具有增强作用。这是因为 BN 刚性强，对复合材料具有增强作用。当没有添加 BN 时，LLDPE 的 E' 高于 LLDPE-g-Py；但随着 BN 含量的增加，mBN/LLDPE 复合材料的 E' 反过来高于 BN/LLDPE 复合材料。例如，当 BN 的质量分数为 40% 时，mBN/LLDPE 的 E' 要比 BN/LLDPE 复合材料高了 11% 左右。这一现象说明改性后的 BN 对 LLDPE 具有更好的增强作用。这一现象主要由两方面因素影响：一方面，因为 LLDPE-g-Py 与 BN 强烈的 π - π 作用，有助于提高 BN 与 LLDPE 基体之间的界面相互作用力；另一方面，LLDPE-g-Py 与 LLDPE 基体分子链产生缠结。从而，大大增强了 BN 与 LLDPE 界面间的黏结作用，使得 mBN/LLDPE 的 E' 要比 BN/LLDPE 复合材料明显提高。后面的 SEM 分析将对这种区别进行验证。

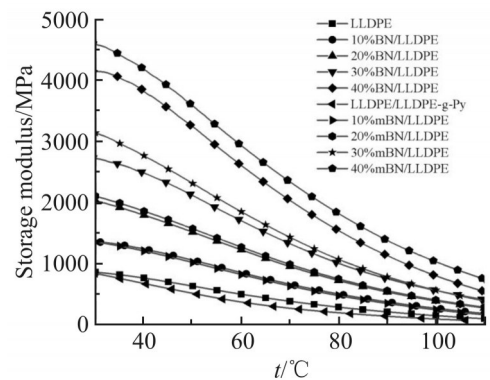


Fig.7 Storage modulus (E') of BN/LLDPE and mBN/LLDPE composites with different contents of BN

2.5 复合材料的力学性能分析

Fig.8(a) 和 Fig.8(b) 分别为 BN/LLDPE 和 mBN/LLDPE 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。由

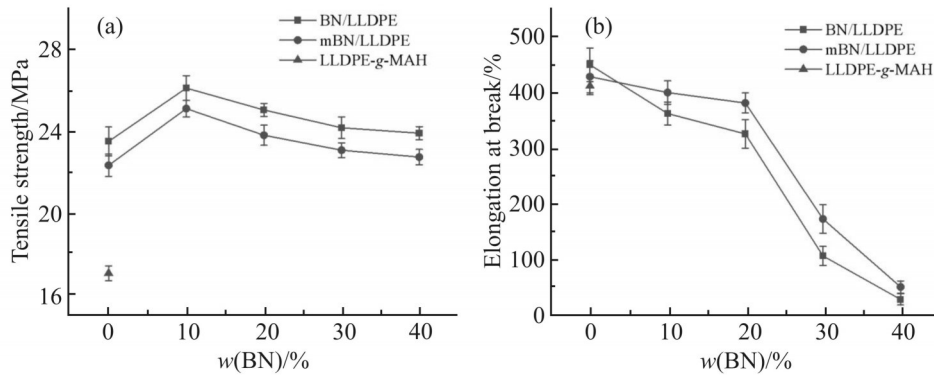


Fig.8 (a)Tensile strength and (b) elongation at break curves of BN/LLDPE and mBN/LLDPE composites with different contents of BN

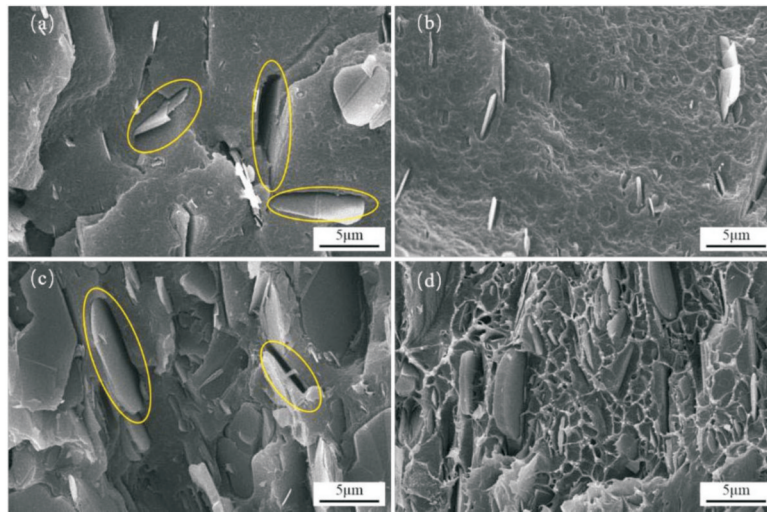


Fig.9 SEM image of BN/LLDPE and mBN/LLDPE composites with different contents of BN
(a):10% BN;(b):10% mBN;(c):30% BN;(d):30% mBN

Fig.8(a)可知,当BN质量分数为10%时,2种复合材料的拉伸强度达到最大,BN/LLDPE复合材料为26 MPa,比纯LLDPE高10%左右;mBN/LLDPE复合材料为25 MPa,低于BN/LLDPE复合材料。这一结果表明LLDPE-g-Py的加入会在一定程度上降低LLDPE的拉伸强度。再继续增加BN的含量,2种复合材料的拉伸强度出现了下降。

由Fig.8(b)可知,随着BN含量的增加,2种复合材料的断裂伸长率都降低。这是因为BN含量增多时,填料与基体间的界面增多,受力时复合材料内部产生的应力也会增大,从而导致复合材料的断裂伸长率下降。当无BN添加时,纯LLDPE的断裂伸长率要比LLDPE/LLDPE-g-Py复合材料高5%左右。但当添加BN后,mBN/LLDPE复合材料的断裂伸长率高于BN/LLDPE复合材料。当BN的质量分数为

10%时,mBN/LLDPE复合材料的断裂伸长率为400%,比未改性的BN/LLDPE复合材料高了10.5%。这是因为改性后的BN能更好地分散在LLDPE基体中,受力时BN微片能更好地吸收传递能量,从而起到增韧效果。由此可知,mBN/LLDPE复合材料在拉伸强度小幅度下降的情况下,其断裂伸长率得到了明显的改善。

2.6 复合材料的微观形貌分析

Fig.9为不同BN含量的BN/LLDPE和mBN/LLDPE复合材料断面SEM图像。由Fig.9可知,当BN质量分数为10%时,在LLDPE基体中,BN片周围存在很大的缝隙,并且BN微片还有拔出现象,说明在BN/LLDPE复合材料中BN与LLDPE基体的界面相互作用不强;改性后的BN微片在LLDPE基体中分散较为均匀,基本没有缝隙,并且mBN/LLDPE

断面比 BN/LLDPE 更加粗糙,说明在 mBN/LLDPE 复合材料中改性后的 BN 微片与 LLDPE 基体界面相面相互作用强。因此, mBN/LLDPE 复合材料的相容性好于 BN/LLDPE。

当 BN 质量分数为 30% 时, BN 片周围同样存在很大的缝隙, BN 片团聚现象也比较严重。mBN 片在 LLDPE 基体中缝隙比较小,而且 mBN/LLDPE 复合材料断面存在“韧窝”,说明即使在 BN 高添加量的情况下, mBN/LLDPE 相容性也比 BN/LLDPE 复合材料好。这是因为没有经过改性的 BN 微片与高分子聚合物之间的相互作用力弱。而在改性后的复合材料中,由于 LLDPE-g-Py 与 BN 之间强的 π - π 非共价作用,有助于提高 BN 与 LLDPE 基体之间的界面相互作用力和 BN 在 LLDPE 基体中的分散性。这也是经过改性的 BN 对于 LLDPE 材料的断裂伸长率及储能模量提升的重要原因。

3 结论

红外光谱表明 LLDPE-g-MAH 与 4-氨基甲基吡啶已成功反应制备出 LLDPE-g-Py。LLDPE-g-Py 的加入可提高复合材料的导热性能,但是过量的 LLDPE-g-Py 会使 LLDPE 的维卡软化点下降。因此考虑到复合材料的综合使用性能,将 LLDPE-g-Py 的质量分数固定为 10%。SEM 分析表明,在 mBN/LLDPE 复合材料断面中比较粗糙,并存在“韧窝”。因此, LLDPE-g-Py 的加入,使吡啶接枝基质上的芳族部分通过与 BN 的 π - π 非共价作用,增加了 BN 与 LLDPE 基体间的界面相互作用,使复合材料的界面相容性得到提升,从而使复合材料的导热率进一步提高,并且其力学性能也得到保留。当 BN 质量分数为 40% 时, mBN/LLDPE 复合材料的导热系数达到 $0.95 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 维卡软化点为 $81 \text{ }^\circ\text{C}$ 。mBN/LLDPE 复合材料的导热性能相对于纯 LLDPE 提升了 2 倍。本文采用的非共价改性提高聚合物导热性的研究方法为制备新型综合性能优异的导热高分子复合材料提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] Wang Z G, Liu W, Liu Y H, *et al.* Highly thermal conductive, anisotropic-ally heat-transferred, mechanically flexible composite film by assembly of boron nitride nanosheets for thermal management[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 180: 107569.
- [2] Burger N, Laachachi A, Ferriol M, *et al.* Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 61: 1-28.
- [3] Hu J, Huang Y, Yao Y, *et al.* Polymer composite with improved thermal conductivity by constructing a hierarchically ordered three-dimensional interconnected network of BN[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 13544-13553.
- [4] Kim D, Lee Y J, Ahn K H. Interconnected network of Ag and Cu in bioplastics for ultrahigh electromagnetic interference shielding efficiency with high thermal conductivity[J]. *Composites Communications*, 2022, 30: 101093.
- [5] Jiang X, Ma P, You F, *et al.* A facile strategy for modifying boron nitride and enhancing its effect on the thermal conductivity of polypropylene/ polystyrene blends[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 32132-32137.
- [6] Wang Y, Xin Z, Shen J, *et al.* Acrylonitrile- butadiene- styrene-based composites derived from “fish- net” - inspired Pickering emulsion for high- performance electromagnetic interference shielding and thermal management[J]. *Composites Communications*, 2022, 30: 101085.
- [7] Zhu W, Gao X, Li Q, *et al.* Controlled gas exfoliation of boron nitride into few - layered nanosheets[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128: 10924-10928.
- [8] Wu M, Yang L, Zhou Y, *et al.* BaTiO₃-assisted exfoliation of boron nitride nanosheets for high-temperature energy storage dielectrics and thermal management[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131860.
- [9] Tian X, Pan T, Deng B, *et al.* Synthesis of sandwich- like nanostructure fillers and their use in different types of thermal composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 40694-40703.
- [10] Kong S, Seo H, Shin H, *et al.* Improvement in mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites using an extremely small amount of alkyl chain-grafted hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Polymer*, 2019, 180: 121714.
- [11] Rasul M G, Kiziltas A, Hoque M S B, *et al.* Improvement of the thermal conductivity and tribological properties of polyethylene by incorporating functionalized boron nitride nanosheets[J]. *Tribology International*, 2022, 165: 107277.
- [12] Vasileiou A A, Docoslis A, Kontopoulou M, *et al.* The role of non-covalent interactions and matrix viscosity on the dispersion and properties of LLDPE/MWCNT nanocomposites[J]. *Polymer*,

- 2013, 54: 5230-5240.
- [13] Brady J M, Thomas E L. Effect of short-chain branching on the morphology of LLDPE - oriented thin films[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1988, 26: 2385-2398.
- [14] Kuercueoglu G S, Yesilel O Z, Kavlak I, *et al.* Nickel (II) center dot center dot center dot pi interaction in [M (ampy)(2) Ni (mu-CN) (2) (CN) (2)] (n) (M= Zn (II) and Cd (II), ampy= 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano- bridged heteronuclear polymeric complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 920: 220-226.
- [15] Czarnecka-Komorowska D, Nowak-Grzebyta J, Gawdzińska K, *et al.* Polyethylene/polyamide blends made of waste with compatibilizer: processing, morphology, rheological and thermo-mechanical behavior[J]. *Polymers*, 2021, 13: 2385.
- [16] Wu H, Kessler M R. Multifunctional cyanate ester nanocomposites reinforced by hexagonal boron nitride after noncovalent biomimetic functionalization[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 5915-5926.
- [17] Cheng S, Chen X, Hsuan Y G, *et al.* Reduced graphene oxide-induced polyethylene crystallization in solution and nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 993-1000.

Thermal and Mechanical Properties of Boron Nitride Filled LLDPE Composites Modified with Aminomethylpyridine

Gan Tang¹, Xue Ke¹, Shan Dong¹, Zhaoyang Zhang¹, Feng You^{1,2}, Rong Chen³, Fangjun Liu¹, Xueliang Jiang¹
 (1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and New Materials, School of Materials Science & Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Ministry of Education Key Laboratory for Green Preparation and Application of Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China; 3. Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Aminomethylpyridine grafted linear low density polyethylene (LLDPE-g-Py) was successfully prepared with 4-aminomethylpyridine and maleic anhydride grafted linear low density polyethylene (LLDPE-g-MAH), and then the modified BN/LLDPE (mBN/LLDPE) composites were prepared by melt blending. In the composites, due to the non-covalent action of LLDPE-g-Py and BN, the interfacial thermal resistance between filler and matrix is reduced, and BN is evenly dispersed in LLDPE matrix, so as to enhance the thermal conductivity of the composite. The thermal and mechanical properties of mBN/LLDPE composites were deeply studied. The results show that the thermal conductivity of mBN/LLDPE composites is greatly improved by the addition of LLDPE-g-Py, but too much LLDPE-g-Py will reduce its heat resistance. In order to improve the heat resistance of the composite, the LLDPE-g-Py mass fraction is fixed at 10%. When the BN mass fraction is 40%, the thermal conductivity of mBN/LLDPE composite reaches 0.95 W/(m·K), which is about 3 times that of pure LLDPE (0.32 W/(m·K)). At the same time, the tensile strength of mBN/LLDPE composites decreases slightly, and its elongation at break is significantly improved.

Keywords: composites; linear low density polyethylene; boron nitride; thermal conductivity; mechanical properties