

氮化硼纳米片/橡胶复合材料研究进展

李雪雨, 宋万诚, 陆少杰, 贾红兵*

(南京理工大学 教育部软化学和功能材料重点实验室 南京 210094)

摘要: 综述了氮化硼纳米片的制备、功能化改性及其对硅橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶导热性能的影响, 并对氮化硼纳米片/橡胶复合材料的应用进行了展望。

关键词: 氮化硼纳米片; 橡胶; 硅橡胶; 天然橡胶; 丁苯橡胶; 导热性能; 综述

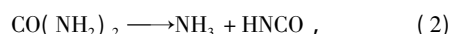
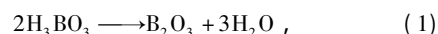
中图分类号: TB 332 文献标志码: A 文章编号: 1000-1255(2020)05-0438-05

氮化硼(BN)是由氮和硼元素通过共价键构成的晶体,主要晶型为六方氮化硼(h -BN)、立方氮化硼、菱方氮化硼和纤锌矿氮化硼^[1]。其中 h -BN具有典型的二维形态和六方层状结构^[2],氮和硼都处于 sp^2 杂化状态并以六边形进行彼此连接,层与层之间通过弱范德华力结合^[3],同时具有离子特性^[4]。 h -BN是多种晶型中最稳定的,其结构与石墨类似,被称为“白色石墨”。BN纳米片(BNNS)由数个单层 h -BN组成^[5],其表面不存在任何官能基团,结构稳定,呈化学惰性,平面边缘具有如羟基、氨基等官能基团^[6]。BNNS具有良好的电绝缘性^[7]、介电常数低^[8]、高导热性^[9]和低介电损耗^[10]等优异性能,在橡胶领域具有广阔的应用前景。然而,由于BNNS层间具有较强的范德华力作用,易于团聚,与橡胶的相容性较差,导致BNNS对橡胶性能的提高有限,通常需要对BNNS进行功能化改性^[11-12]。本工作对BNNS的制备和改性、BNNS对橡胶导热性能的影响进行了综述,以期对BNNS的研究应用提供技术支撑。①

1 BNNS的制备方法

1.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法是通过惰性气体将硼源及氮源带入到高温管式炉中发生化学反应,然后沉积到晶格匹配的基底上,从而得到BNNS。Nag等^[13]用 H_3BO_3 和 $CO(NH_2)_2$ 在氮气的保护下,加热至900℃制得BNNS,主要反应式为:



该方法制备的BNNS厚度较难控制、质量较差,而且成本高昂、过程复杂,因此难以大规模生产^[14]。

1.2 机械剥离法

机械剥离法包括透明胶带法和机械球磨法。Pacile等^[15]采用透明胶带法制备出了二维结构的BNNS。具体过程为:将粒径约为10 μ m的 h -BN通过反复“黏贴”的方式进行剥离,最终可得到少层甚至只有1个原子层厚度的BNNS。该方法工艺简单且得到的BNNS缺陷少、晶格完整,但过程繁琐、制备效率低,难以规模化生产。机械球磨法可用于大规模制备BNNS。球磨法主要是利用剪切力打破 h -BN层间范德华力的相互作用,得到BNNS。Liu等^[16]采用氮硼烷与 h -BN共混球磨,得到了层数为2~10、厚约3nm的BNNS。

1.3 超声辅助液相剥离法

超声辅助液相剥离法制备BNNS的机理是选择可以和BN表面强相互作用的溶剂,然后再经过超声处理的双重作用,打开BN层与层间的范德华力,将其剥离成纳米片层结构。Wang等^[14]以 h -BN颗粒为原料,以甲磺酸(MSA)为液相剥

① 收稿日期:2019-11-21;修订日期:2020-06-10。

作者简介:李雪雨(1996—),女,安徽淮北人,硕士研究生。主要从事高分子材料改性方面的研究工作。

基金项目:航空科学基金资助项目(2016 ZF 59009)。

* 通讯联系人。

离剂,采用低功率超声处理,得到 BNNS/MSA 悬浮液,并通过透射电子显微镜和原子力显微镜发现,所获得的 BNNS 主要是单层或少层,且厚度小于 3 nm。该方法直接简单、经济有效,可大规模制备 BNNS,但缺点是 BNNS 不能在溶剂中长时间稳定。

除了上述几种主要的制备方法外,BNNS 的制备方法还有二次外延生长法^[17]、冻融剥离法^[18]和化学剥离法^[19]等,并存在各自的优势和弊端。因此,有必要进一步探索制备 BNNS 的高效方法。

2 BNNS 的改性

2.1 非共价改性

非共价改性主要是利用填料和改性剂之间的非共价作用,如范德华力、氢键、静电力及 $\pi-\pi$ 键作用力等。其优点为既能保持 BNNS 的原有结构,又能在橡胶基体中较好地分散。

Ma 等^[20]将聚噻吩(PT)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)通过 $\pi-\pi$ 作用对 BNNS 进行非共价改性。PT 或 PVP 的主链与 BNNS 之间具有强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用,从而防止 BNNS 的团聚。Wu 等^[21]采用连续的水处理和超声辅助水解使 BNNS 带上负电,加入氯化铁,三价铁离子被吸附到 BNNS 表面,并充当引发剂和氧化剂引发罗丹宁发生原位氧化聚合,形成罗丹宁包覆的 BNNS。

值得注意的是,缺电子的硼原子具有 Lewis 酸的特征,易受到 Lewis 碱的攻击而形成稳定的络合物^[22],因此也常利用 Lewis 碱(如胺和膦)与 BN 形成络合物,从而对 BN 进行剥离的同时进行包覆改性。Lin 等^[23]采用十八胺(ODA)以及胺端基聚乙二醇(PEG)对 *h*-BN 进行功能化和剥离,制备了 ODA 及胺端基的 PEG 包覆的 BNNS。Lin 等^[24]首先采用球磨机对 *h*-BN 进行机械处理,通过破坏其晶体结构引入缺陷,利用缺陷点与 Lewis 碱的相互作用,大大提高对 *h*-BN 的改性效率,然后用 ODA 进行官能化,从而获得可溶性的胺包覆的纳米片。

2.2 共价改性

可通过共价键将反应性改性剂接枝到纳米填料的表面。Du 等^[25]将氟化铵与 *h*-BN 粉末混合,在 1 800 °C 下反应 24 h,再通过离心分离,最

终得到了单层或少层的氟化氮化硼纳米片(F-BNNS)。其中氟原子是以共价键的形式与 BNNS 结合在一起的。氟化铵对 BNNS 的改性过程为:(1)氟化铵解离出的氟离子与 *h*-BN 表面的硼原子发生 sp^3 杂化;(2)BN 薄片局部区域(例如边缘)的层间距扩大,这有利于铵离子的嵌入;(3)插入的铵离子的扩散使 F-BNNS 从大量 *h*-BN 中脱落。

Toby 等^[26]在超声辅助液相剥离法制备的 BNNS 中加入二叔丁基过氧化物,二叔丁基过氧化物分解产生的自由基引发 BNNS 形成叔丁氧基官能化 BNNS,进一步使用强氧化剂去除 BNNS 结合的烷氧基,形成羟基化 BNNS(BNNS-OH)。Li 等^[27]采用氢氧化钠(NaOH)处理 BNNS,在其边缘引入羟基官能团来使 BNNS-OH 在水性聚合物中具有良好的分散性。Zhang 等^[28]将 BNNS 在 NaOH 溶液中于 85 °C 进行处理以引入羟基,然后与 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应引入异氰酸酯基团。

由于 BNNS 的表面无任何官能团,大部分反应性改性剂难以直接接枝到 BNNS 表面,因此也可采用非共价改性的方法先使 BNNS 的表面带上活性官能团,然后再进一步进行化学改性。Wu 等^[29]以三价铁离子为氧化剂,罗丹宁为反应性单体,将聚罗丹宁包覆在 BNNS 的表面,然后和羧化丁腈橡胶(XNBR)进行剪切混合,因机械降解引起断链形成 XNBR 自由基,通过化学接枝到聚罗丹宁的巯基上,制备了橡胶接枝的 BNNS。

3 BNNS/橡胶复合材料的导热性能

3.1 导热机理

导热橡胶的导热性能是由橡胶基体和导热填料综合作用决定的。一般来说,橡胶的导热性能差,而填料自身的导热性则远远大于橡胶。当填料用量达到一定量时,填料粒子在胶料中形成导热网链,当导热网链的取向与热流方向平行时,便能很大程度上提高胶料的导热性能^[30]。橡胶和填料可看作是 2 个热阻,当 BNNS 填充量较小时,不能形成导热网链,从热流方向来看,橡胶和 BNNS 相当于是串联的热阻,阻值越大导热性越差。当 BNNS 填充量较大时,填料之间相互接触,形成热阻小的导热网链,此时橡胶和填料在热流

方向上相当于并联,导热网链在热量传递过程中占主导地位,橡胶复合材料的导热性能大幅增加^[31]。

Dunn 等^[32]提出了模型[见式(4)]用于预测片状填料填充的复合材料的导热性能:

$$\lambda/\lambda_1 = 1 + \varphi/[S(1-\varphi) + \lambda_1/(\lambda_2 - \lambda_1)], \quad (4)$$

式中: λ 为复合材料的导热系数; λ_1 为聚合物的导热系数; λ_2 为填料的导热系数; φ 为填料的体积分数; 当沿平面测量导热系数时, S 为 $\pi d/4 X$, 当测量厚度方向上的导热系数时, S 为 $1 - \pi d/2 X$, 其中 d 为片状填料的有效直径, X 为片状填料的厚度, π 为圆周率。

3.3 BNNS 对橡胶导热性能的影响

硅橡胶(SiR)具有优异的耐候性和耐化学性,通常用作导热材料的基体。Liu 等^[33]发现 BNNS 能大幅提高 SiR 的导热性能,当填料质量分数为 14.0% 时,导热率可提高 30.0%。但是,当 BNNS 的质量分数为 18.0% 时,复合材料的扯断伸长率下降 40%。柯瑞林等^[34]发现加入质量分数为 20% 的 BNNS 能使 SiR 的导热系数提高 334%。Yang 等^[35]将较低含量的一维碳纳米管(CNT)和一定含量的 BNNS 并用填充 SiR,发现当加入质量分数为 0.53% 的 CNT 时,BNNS/CNT/SiR 复合材料的热导率提高了 75.0%,比填充质量分数为 24.85% 的 BNNS/SiR 复合材料还高 25%。原因可能是 CNT 和 BNNS 具有协同作用,并形成了 3D 网络增加了导热路径。上述研究提供了通过填料并用来提高 SiR 导热性能的思路。

天然橡胶(NR)具有优异的机械强度^[36],并具有较高的弹性、耐屈挠性和电绝缘性,但其热导率仅为 0.21 W/(m·K)。为了提高 NR 的导热性能,王希玮^[37]采用胶乳混合-共沉淀的方法制备了 BNNS/NR 复合材料,发现当 BNNS 质量分数为 5.0% 时,BNNS/NR 的拉伸强度提高了 466%,导热率提高了 20.4%。Kuang 等^[38]通过强剪切增加 BNNS/NR 复合材料中 BNNS 的取向,显著提高了 BNNS/NR 复合材料的导热率,当 BNNS 的质量分数为 50.5% 时,取向 BNNS/NR 的导热率比未取向 BNNS/NR 提高了 47.0%。

丁苯橡胶(SBR)具有优异的耐磨性、耐老化性、耐水性和气密性等^[36],但其热导率仅为 0.19 W/(m·K)。Wu 等^[39]首先用 NaOH 溶液处

理 h-BN 颗粒,使羟基官能团附着在表面上。然后置于水中超声处理以形成浓度更高的 BNNS 分散体,最后通过硅烷化合成含硅官能团的 BNNS(Si-BNNS)。与纯 SBR 相比,质量分数为 21.9% 填料的 Si-BNNS/SBR 复合材料的导热系数增加了 253.0%,这是由于 Si-BNNS 和 SBR 之间的界面相容性大幅提高引起的。

Yang 等^[40]先将多巴胺吸附在 BNNS 表面,然后使多巴胺聚合生成聚多巴胺包覆的 BNNS,利用 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙三甲氧基硅烷(KH 560)改性多巴胺包覆的 BNNS,改善 BNNS 与丁腈橡胶(NBR)的界面状况。结果表明,当聚多巴胺和 KH 560 修饰 BN 的质量分数为 49.3% 时,NBR 的热导率提高了 2.6 倍。Cao 等^[41]发现质量分数为 30% 的 BNNS 能使氯化聚乙烯橡胶/乙丙二烯橡胶/BNNS 复合材料的热导率提高 4.9 倍。

4 展 望

橡胶的导热性能较差,采用 BNNS 可大幅提高橡胶的导热性能。BNNS 填充导热橡胶是近年来的研究热点,但如何利用改性 BNNS 同时提高橡胶的导热性能和机械性能,一直是研究者追求的目标。因此,目前对 BNNS 的剥离和改性技术需要进一步完善,研制出导热率更大、热力学性能更好的橡胶基复合材料尚需进一步努力。

参考文献:

- [1] 王晓冰. 氮化硼纳米材料的合成与应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 24-26.
- [2] Yin Jun, Li Jidong, Hang Yang, et al. Boron nitride nanostructures: Fabrication, functionalization and applications[J]. Small 2016, 12(22): 2942-2968.
- [3] Muthu R N, Rajashabala S, Kannan R. Synthesis and characterization of microporous hybrid nanocomposite membrane as potential hydrogen storage medium towards fuel cell applications[J]. Ionics 2019, 25(8): 3561-3575.
- [4] 杨艳飞. 氮化硼纳米球、纳米片及其复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学 2017.
- [5] Sun Jiajia, Yao Yimin, Zeng Xiaoliang, et al. Preparation of boron nitride nanosheet/nanofibrillated cellulose nanocomposites with ultrahigh thermal conductivity via engineering interfacial thermal resistance[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(17): 563.
- [6] Sato K, Horibe H, Shirai T, et al. Thermally conductive com-

- posite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(14): 2749–2752.
- [7] Chang Renjie, Wang Xiaochen, Wang Shanshan, et al. Growth of large single-crystalline monolayer hexagonal boron nitride by oxide-assisted chemical vapor deposition [J]. *Chemistry of Materials* 2017, 29(15): 6252–6260.
- [8] Fan Benhui, Zhou Mingyu, Zhang Chong, et al. Improved dielectric properties in polypropylene/poly(vinylidene fluoride) binary blends containing boron nitride nanosheets: Toward high-voltage current application [J]. *Journal of Physical Chemistry (C)* 2019, 123(18): 11993–12000.
- [9] Liu Feihua, Li Qi, Li Zeyu, et al. Poly(methyl methacrylate)/boron nitride nanocomposites with enhanced energy density as high temperature dielectrics [J]. *Composites Science and Technology* 2017, 142: 139–144.
- [10] Lao Jiaping, Xie Haiyan, Shi Zhuqun, et al. Flexible regenerated cellulose/boron nitride nanosheet high-temperature dielectric nanocomposite films with high energy density and breakdown strength [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 7151–7158.
- [11] Yu Jinhong, Mo Hailin, Jiang Pingkai. Polymer/boron nitride nanosheet composite with high thermal conductivity and sufficient dielectric strength [J]. *Polymers for Advanced Technologies* 2015, 26(5): 514–520.
- [12] Weng Qunhong, Wang Xuebin, Wang Xi, et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews* 2016, 45(14): 3989–4012.
- [13] Nag A, Raidongia K, Hembram K P S S, et al. Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(3): 1539–1544.
- [14] Wang Yan, Shi Zixing, Yin Jie. Boron nitride nanosheets: Large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole [J]. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21(30): 11371–11377.
- [15] Pacile D, Meyer J C, Girit C O, et al. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes [J]. *Applied Physics Letters* 2008, 92(13): 133107.
- [16] Liu Lin, Xiong Zhitao, Hu Daqiang, et al. Solid exfoliation of hexagonal boron nitride crystals for the synthesis of few-layer boron nitride nanosheets [J]. *Chemistry Letters*, 2013, 42(11): 1415–1416.
- [17] Fan Dongliang, Feng Jin, Zhang Suyun, et al. Synthesis, structure, and magnetic properties of Ni and Co nanoparticles encapsulated by few-layer h-BN [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 689: 153–160.
- [18] Li Chen, Wang Tailin, Wu Yongzhong, et al. Fabrication of two-dimensional nanosheets via water freezing expansion exfoliation [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(49): 495302.
- [19] Du Miao, Wu Yongzhong, Hao Xiaopeng. A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets [J]. *Crystengcomm* 2013, 15(9): 1782–1786.
- [20] Ma P, Spencer J T. Non-covalent stabilization and functionalization of boron nitride nanosheets (BNNSs) by organic polymers: Formation of complex BNNSs-containing structures [J]. *Journal of Materials Science* 2015, 50(1): 313–323.
- [21] Wu Xian, Yang Zhijun, Kuang Wenyi, et al. Coating polyrhodamine onto boron nitride nanosheets for thermally conductive elastomer composites [J]. *Applied Science and Manufacturing* 2017, 94: 77–85.
- [22] Lin Yi, Connell J W. Advances in 2 D boron nitride nanostructures: Nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene [J]. *Nanoscale* 2012, 4(22): 6908–6939.
- [23] Lin Yi, Williams T V, Connell J W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, 1(1): 277–283.
- [24] Lin Yi, Williams T V, Cao Wei, et al. Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets [J]. *Journal of Physical Chemistry (C)* 2010, 114(41): 17434–17439.
- [25] Du Miao, Li Xianlei, Wang Aizhu, et al. One-step exfoliation and fluorination of boron nitride nanosheets and a study of their magnetic properties [J]. *Angewandte Chemie-International Edition* 2014, 53(14): 3645–3649.
- [26] Sainsbury T, Satti A, May P, et al. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134(45): 18758–18771.
- [27] Li Jing, Gan Lingzhu, Liu Yuchen, et al. Boron nitride nanosheets reinforced waterborne polyurethane coatings for improving corrosion resistance and antifriction properties [J]. *European Polymer Journal* 2018, 104: 57–63.
- [28] Zhang Yinhang, Choi J R, Park S J. Enhancing the heat and load transfer efficiency by optimizing the interface of hexagonal boron nitride/elastomer nanocomposites for thermal management applications [J]. *Polymer* 2018, 143: 1–9.
- [29] Wu Xian, Liu Wei, Zhang Chun, et al. Grafting rubber chains onto boron nitride nanosheets for highly flexible, thermally conductive composites [J]. *European Polymer Journal* 2018, 100: 12–17.
- [30] 杨坤民, 陈福林, 岑兰, 等. 导热橡胶的研究进展 [J]. *橡胶工业* 2005, 52(2): 118–123.
- [31] 孔娇月, 陈立新, 蔡聿锋. 导热高分子复合材料研究进展 [J]. *中国塑料* 2011, 25(3): 7–12.
- [32] Dunn M L, Taya M, Hatta H, et al. Thermal conductivity of hybrid short fiber composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 1993, 27(15): 1493–1519.
- [33] Liu Pingyuan, Li Licheng, Wang Liming, et al. Effects of 2 D boron nitride (BN) nanoplates filler on the thermal, electrical, mechanical and dielectric properties of high temperature vulcanized silicone rubber for composite insulators [J]. *Journal of*

- Alloys and Compounds 2019 ,774: 396 – 404.
- [34] 柯瑞林, 邹雄, 毛琳, 等. 氮化硼纳米片及其导热硅橡胶复合材料的制备[J]. 绝缘材料 2017 ,50(9): 7 – 10.
- [35] Xue Yang, Li Xiaofei, Wang Haosheng, et al. Thermal conductivity improvement in electrically insulating silicone rubber composites by the construction of hybrid three-dimensional filler networks with boron nitride and carbon nanotubes [J]. Journal of Applied Polymer Science 2019 ,136(2): 46929.
- [36] 陶慧, 陈双俊, 张军. 导热橡胶模型及导热橡胶的应用研究进展[J]. 橡胶工业 2012 ,59(7): 440 – 448.
- [37] 王希玮. 功能化氮化硼纳米片的制备及其高分子复合材料性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [38] Kuang Zhiqiao, Chen Yulong, Lu Yonglai, et al. Fabrication of highly oriented hexagonal boron nitride nanosheet/elastomer nanocomposites with high thermal conductivity [J]. Small , 2015 ,11(14): 1655 – 1659.
- [39] Wu Xian, Liu Heng, Tang Zhenghai, et al. Scalable fabrication of thermally conductive elastomer/boron nitride nano-sheets composites by slurry compounding [J]. Composites Science and Technology 2016 ,123(8): 179 – 186.
- [40] Yang Dan, Kong Xinxin, Ni Yufeng, et al. Novel nitrile-butadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant [J]. Applied Science and Manufacturing 2019 ,124: 105447.
- [41] Cao Ming, Shu Junjie, Chen Peng, et al. Orientation of boron nitride nanosheets in CM/EPDM co-continuous blends and their thermal conductive properties [J]. Polymer Testing 2018 ,69: 208 – 213.

Research progress in boron nitride nanosheets/rubber composites

LI Xue-yu, SONG Wan-cheng, LU Shao-jie, JIA Hong-bing

(Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The preparation, functional modification of boron nitride nanosheets and their effects on the thermal conductivity of silicone rubber, natural rubber and styrene butadiene rubber were reviewed with 41 references, and the application of boron ni-

tride nanosheets/rubber composites was prospected.

Key words: boron nitride nanosheets; rubber; silicone rubber; natural rubber; styrene butadiene rubber; thermal conductivity; review

•国内简讯•

废旧轮胎综合利用行业规范条件发布 日前, 中华人民共和国工业和信息化部 2020 年第 21 号公告发布了《废旧轮胎综合利用行业规范条件》, 将原轮胎翻新、废轮胎综合利用两个行业准入条件合并为一个废旧轮胎综合利用行业规范条件。

与原准入条件及公告管理暂行办法相比, 变化内容主要体现在适用范围、生产规模、工艺及装备、环保及安全、管理要求等方面: (1) 明确规范条件适用范围; (2) 删除企业经营规模要求; (3)

提高技术工艺及装备要求; (4) 强化环保、安全等方面要求; (5) 完善管理要求。

我国废旧轮胎综合利用行业正快速发展, 废旧轮胎回收利用率逐年提升。2019 年, 综合利用企业约 1 500 家, 从业 10 万人, 回收利用量约 2 亿条, 回收利用率约 60%。其中, 轮胎翻新量约 500 万条, 再生橡胶产量约 3 Mt, 橡胶粉产量约 1 Mt, 热裂解处理量约 1 Mt。

(上海擎督信息科技有限公司金秋能源石化工作室 钱伯章 供稿)