

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.007

聚谷氨酸修饰BN对BN@聚谷氨酸/硅橡胶复合材料性能的影响研究

张婷^{1*}, 宋健民²

(1. 郑州黄河护理职业学院, 河南 郑州 450066; 2. 郑州大学 水利与土木工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用聚谷氨酸(γ -PGA)对氮化硼(BN)进行表面修饰, 用以制备BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料。采用XRD、FTIR、SEM和TG等测试手段对样品的结构、形貌和热稳定性进行了表征, 研究表明, γ -PGA成功对BN进行修饰改性, 并且未对BN晶体结构产生影响; 经过 γ -PGA修饰后的BN在硅橡胶中的团聚现象明显改善, 同时提升了填料与基体间的界面相容性。研究了BN@ γ -PGA的添加量对复合材料性能的影响, 与BN/硅橡胶复合材料相比, BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料导热系数得到了提升, 当BN@ γ -PGA填充量为30 wt.%时, 复合材料导热系数提高到0.89 W/(m·K), 是原始BN/硅橡胶复合材料导热系数的1.5倍, 是纯硅橡胶的4.9倍, 拉伸强度在3.2 MPa, 断裂伸长率为107%, 此外, 复合材料的热稳定性也有着一定的提升。

关键词: 聚谷氨酸; 氮化硼; 硅橡胶; 表面修饰; 导热性能; 拉伸强度

中图分类号: TQ333.93

文献标识码: A

Effect of polyglutamic acid modified BN on properties of BN@polyglutamic acid/silicone rubber composites

Zhang Ting^{1*}, Song Jianmin²

(1. Zhengzhou Yellow River Nursing Vocational College, Zhengzhou 450066, China; 2. College of Water Conservancy and Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The surface modification of boron nitride (BN) with polyglutamic acid (γ -PGA) was used to prepare BN@ γ -PGA/silicone rubber composites. The structure, morphology and thermal stability of the samples were characterized by XRD, FTIR, SEM and TG. The results showed that γ -PGA modified BN successfully, and had no effect on the crystal structure of BN. After γ -PGA modification, the agglomeration phenomenon of BN in silicone rubber is improved obviously, and the interface compatibility between filler and matrix is improved. The effect of content of BN@ γ -PGA on the properties of the composites was studied. Compared with BN/silicone rubber composite, the thermal conductivity of BN@ γ -PGA/silicone rubber composite has been improved. When BN@ γ -PGA content is 30 wt.%, the thermal conductivity of the composite is increased to 0.89 W/(m·K), about 1.5 times of that of the BN/silicone rubber composite and 4.9 times of that of pure silicone rubber. The tensile strength of the composite is 3.2 MPa, elongation at break is 107%. In addition, the thermal stability of the composite also has a certain improvement.

收稿日期: 2022-07-16

修回日期: 2022-08-15

作者简介: 张婷(1989—), 女, 硕士, 讲师, email: ztwryc@163.com

基金项目: 河南省医学教育研究课题(Wjx2019138)

Keywords: polyglutamic acid; boron nitride; silicone rubber; surface modification; thermal conductivity; tensile strength

氮化硼(BN)是一类高性能陶瓷材料,具有高绝缘性^[1]、高导热^[2]、优异化学稳定性^[3]、高耐磨^[4]和低介电损耗等特性,并且还具有重量轻、成本低等优势,在电子器件、机械加工、有机固体润滑涂层、光学器件等领域有着广泛的应用。BN常见的晶体结构主要有六方型(*h*-BN)和立方型(*c*-BN),其中,*h*-BN具有类石墨烯的二维层状结构,多用于电子器件等领域^[5-7],而*c*-BN主要应用于超硬材料的制备^[8-9]。然而,由于BN表面缺乏活性官能团,化学惰性强,使得其在聚合物、金属以及陶瓷等基体中的润湿性较差,导致材料性能得不到高效发挥,不利于复合材料综合性能的提升^[10-14]。近些年,大量研究者通过对BN进行表面金属化、表面有机物修饰等手段来提升BN在基体界面的物理化学特性,进而改善复合材料整体性能。桂阳海等^[15]通过对*c*-BN粉体表面复合化学镀(Ni-P)-SiC镀层,提升了样品表面粗糙度,改善了*c*-BN与树脂基体的把持力,并将其应用于磨具加工领域,可提高模具加工效率与使用寿命;乔红斌等^[16]介绍了各种填充材料对涂层摩擦磨损和力学性能的改善,系统对比概述了有机固体润滑涂层的研究进展;石倩等^[17]采用表儿茶素对BN进行表面修饰,有效改善了BN在环氧树脂基体中的团聚现象,当BN填充量为20 wt.%时,复合材料导热系数相比于未改性前提高了106%;Zhang等^[18]以聚多巴胺(PDA)为表面修饰剂,对BN进行了改性处理,以BN@PDA为填料制备的BN@PDA/硅橡胶复合材料的导热系数和热稳定性都得到了一定的提升。可见,通过对BN粉体进行表面修饰改性,是提升BN与基体材料界面相容性的有效途径之一,但现有报道处理工艺复杂,经济性不高,不利于产业化应用,鉴于此,寻求一种简单、高效、经济性优异的BN表面修饰技术是研究的重点。

聚谷氨酸(γ -poly glutamic acid, γ -PGA)是一种天然高分子材料,其侧链上含大量游离羧基基团,具有优异的延展性、吸水性、修饰和交联特性^[19]。近几年, γ -PGA作为包覆剂在药物控释方面受到研究者的广泛重视^[20-21],还有专利报道了以聚谷氨酸作为分散剂,来改善BN在聚氨酯体系中的团聚现

象^[22],具有有益的效果。但将 γ -PGA对BN进行表面修饰,以达到改善氮化硼填料在聚合物基体中的分散性的研究还鲜有报道。本研究以 γ -PGA表面修饰BN,研究了BN@ γ -PGA对硅橡胶复合材料导热性能及力学性能的影响,以为提升材料综合性能提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

六方氮化硼粉末(平均粒径1 μm ,纯度>99.5%),清河县创盈金属材料有限公司; γ -PGA(纯度99%,分子量700 kDa),西安冰禾生物科技有限公司;硅橡胶,宁波瑞辰高科新材料有限公司;含氢硅油,济南兴飞隆化工有限公司;阻聚剂,百灵威科技有限公司;铂络合物,上海硅友新材料科技有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 材料制备

1.2.1 γ -PGA改性BN

在室温条件下,配制浓度为0.20 mg/mL的 γ -PGA水溶液,待用。称取一定量的BN粉末加入到事先已经称量好去离子水的烧杯中,机械搅拌5 min,在搅拌下以2 mL/min的速度向BN水溶液中滴加 γ -PGA水溶液,总共滴定10 mL,滴加完毕后继续搅拌60 min,搅拌转速为240 r/min,而后用去离子水洗涤3次,离心、干燥后即可得到修饰的BN@ γ -PGA。

1.2.2 导热复合材料的制备

分别将硅橡胶、含氢硅油、阻聚剂、铂络合物以及BN@ γ -PGA导热填料依次加入(其中BN@ γ -PGA的添加量分别为5 wt.%、10 wt.%、20 wt.%和30 wt.%),在真空搅拌机中搅拌,设定搅拌温度为40 $^{\circ}\text{C}$,搅拌时间为15 min,搅拌转速150 r/min,制得均匀分散的共混物,将其放置于模具内,在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为:120 $^{\circ}\text{C}$,15 min^[23]。以原始BN为填料制备BN/硅橡胶复合材料作为对照组。

1.3 测试与表征

采用美国尼高力公司的红外光谱仪(Magna-IR550型)对BN、BN@ γ -PGA以及 γ -PGA进行表征,

扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为32次;采用荷兰帕纳科公司X'Pert PRO MRD型X射线衍射分析仪测试对BN和BN@ γ -PGA晶体结构进行测试,测试条件为:衍射源采用Cu靶,衍射角为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,工作电压为40 kV,电流100 mA;采用日本日立公司SU8020型扫描电子显微镜观察复合材料断面微观结构;采用德国耐驰公司的STA409PC型热重分析仪对复合材料在 N_2 气氛中,对复合材料的热稳定性进行测试,测试温度范围为室温 $\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;采用湘潭仪器仪表公司的DRL-III型导热系数测试仪测定复合材料的导热系数,测试试样为尺寸 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的片材,每个样品测试5次,取平均值;采用济南永测工业设备公司的WDW-20E型万能材料试验机测试试样的拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 BN@ γ -PGA的物相分析

图1为BN和经过 γ -PGA修饰改性后的BN@ γ -PGA的XRD图谱。由图可知,BN与BN@ γ -PGA样品的X射线衍射峰形基本一致,特征峰分别位于 26.77° 、 41.6° 、 55.13° 和 75.92° 处,分别对应着六方氮化硼的(002)、(100)、(101)、(004)和(110)晶面^[24],与标准图谱(JCPDS No. 34-0421)相吻合,并且BN@ γ -PGA的图谱中并无新峰的出现。这充分说明了BN经 γ -PGA修饰改性后,并未产生新的杂质相,仍保留了原始BN的晶体结构。

2.2 BN@ γ -PGA的分子结构分析

图2为 γ -PGA、BN和BN@ γ -PGA的红外图谱。

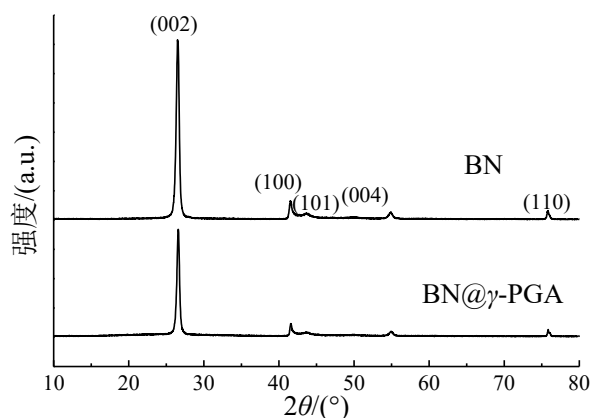


图1 BN和BN@ γ -PGA的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of BN and BN@ γ -PGA

由图2可以看出,BN和BN@ γ -PGA在 1381 cm^{-1} 和 798 cm^{-1} 处存在两个吸收峰,分别为B—N的面内伸缩振动峰和面外弯曲振动峰。在BN@ γ -PGA的图谱中,位于 3326 cm^{-1} 、 2931 cm^{-1} 和 1598 cm^{-1} 处还出现了新的特征峰,分别对应N—H对称伸缩振动峰、饱和C—H键伸缩振动峰和酰胺基中C=O的伸缩振动带(酰胺吸收带I)^[25-26],这充分证明了BN成功被 γ -PGA修饰。

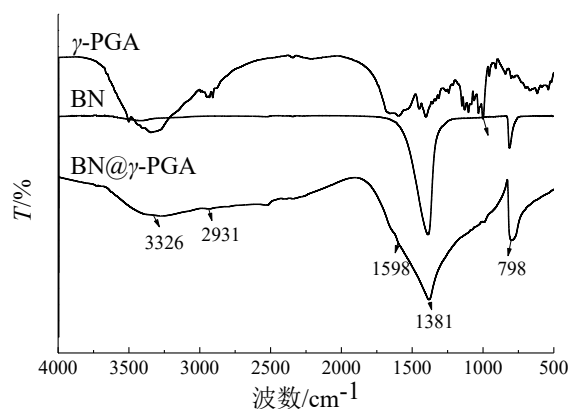


图2 BN、 γ -PGA和BN@ γ -PGA的FTIR图谱

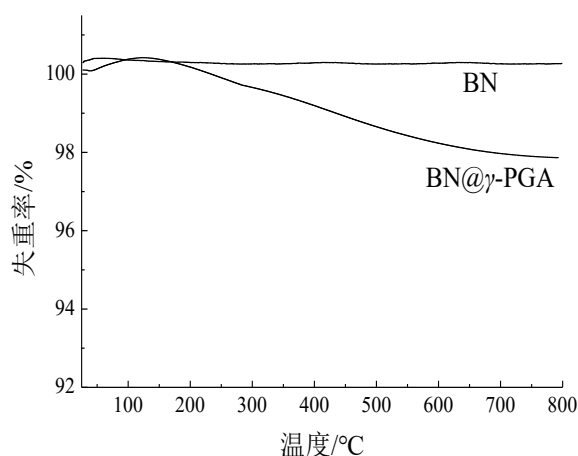
Fig.2 FTIR spectra of BN, γ -PGA and BN@ γ -PGA

2.3 BN@ γ -PGA的热失重分析

图3为BN和BN@ γ -PGA的热失重曲线图。由图3可知,BN由室温至 800°C 升温过程中几乎没有发生失重现象,这是由于BN具有极强的高温稳定性,有文献报道BN在氧化氛围中的抗氧化温度可达到 900°C ,真空条件下高达 2000°C ^[24],因此在室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ 下,BN质量基本不发生减少。但BN表面被 γ -PGA修饰后,由于 γ -PGA的分解温度较低,因此BN@ γ -PGA的TG曲线显示出了一定的失重,其热失重约为2.43 wt.%,这进一步证明了 γ -PGA成功修饰在了BN表面,且质量为2.43 wt.%,这也与上述红外数据相吻合。

2.4 复合材料断裂面的SEM分析

图4是分别以BN和BN@ γ -PGA为导热填料制备的硅橡胶复合材料样品SEM,其中导热填料的添加量分别为5 wt.%、10 wt.%、20 wt.%和30 wt.%。由图4可以看出,以BN为填料制备的样品,BN在基体中的分散性较差,存在一定团聚、孔洞现象(图4(a)),特别是随着填料添加量的增大,BN与硅橡胶基体之间的界面缺陷更加明显,BN与基体间存在大量孔洞、间隙(图4(c)₁)和(d)₁)。以BN@ γ -PGA为

图3 BN和BN@ γ -PGA的TG图谱Fig.3 TG spectra of BN and BN@ γ -PGA

导热填料制备的复合材料样品,相比于BN未修饰改性前,填料在基体中团聚现象明显改善(图4(a₂)),特别是提高BN@ γ -PGA的添加量后,填料仍被高分子基体紧密、连续、完整的包覆,基本不存在明显孔洞和界面分离现象。分析认为,BN经过 γ -PGA表面修饰后,一方面,由于 γ -PGA是一种阴离子线性聚合物,具有一定的空间位阻作用,阻碍了BN颗粒之间的聚集;另一方面,修饰后的BN表面存在大量-COOH、-NH₂和-OH等活性基团^[25],提升了BN与硅橡胶基体之间的界面相容性。

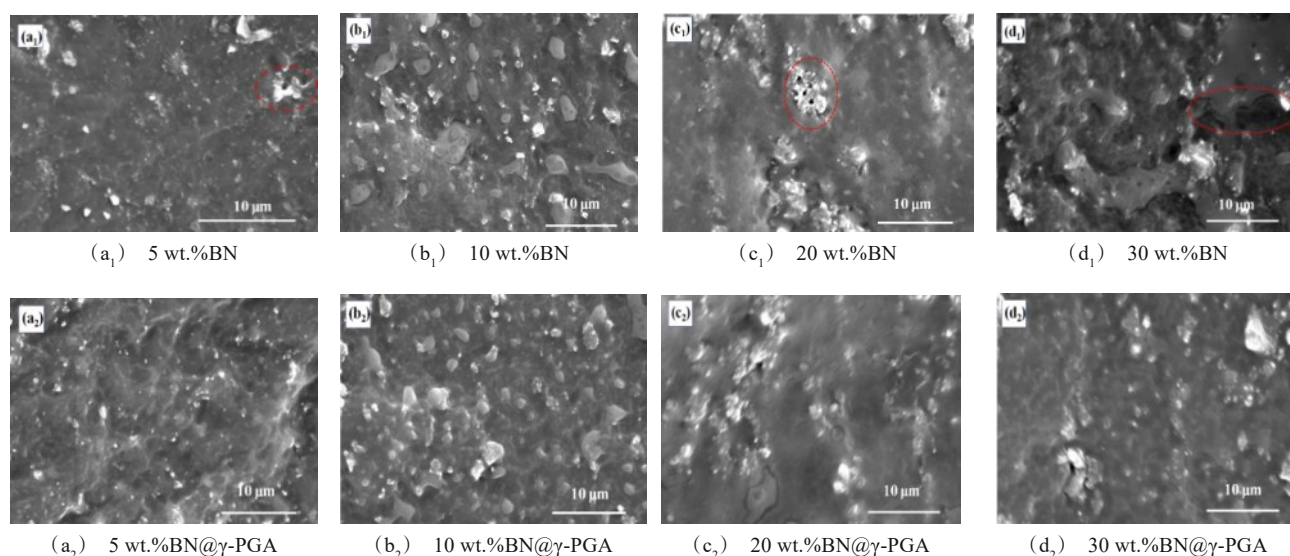
2.5 复合材料导热性能分析

图5为分别以BN和BN@ γ -PGA为填料在不同添加量下(填料的质量分数分别为5 wt.%、10 wt.%、20 wt.%和30 wt.%)对复合材料导热系数的影响。由图可知,在填料添加量相同的情况下,BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料的导热性能始终优于BN/硅橡胶复合材料,并且随着填料添加量的提升,材料的热导率逐渐增大,两者的趋势表现基本相一致,当填料添加量为30 wt.%时,BN/硅橡胶样品的热导率在0.57 W/(m·K),BN@ γ -PGA/硅橡胶样品热导率在0.89 W/(m·K),提升了56%。

分析认为,BN化学惰性强,与硅橡胶基体之间的界面相容性较差,而这种情况随着填料的添加量增大越发明显,因此表现出了热导率虽然增大,但斜率却有所下降的现象。而BN经过 γ -PGA表面修饰改性后,BN表面存在大量活性基团,改善了BN在基体中的团聚情况,同时也有效提升了BN与硅橡胶基体之间的界面相容性,使得界面缺陷减少,降低了界面热阻和声子散射^[17],形成的导热网络更好,进而提升了复合材料的导热系数。

2.6 复合材料热稳定性分析

添加不同质量分数BN@ γ -PGA制得的BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料在N₂氛围下的TG曲线如图6所示。由图6可知,在测试温度范围内(0~600 °C),所有BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料样品与纯硅橡胶

图4 BN/硅橡胶和BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料断裂面SEM照片Fig. 4 SEM images of BN/silicone rubber and BN@ γ -PGA/silicone rubber composites

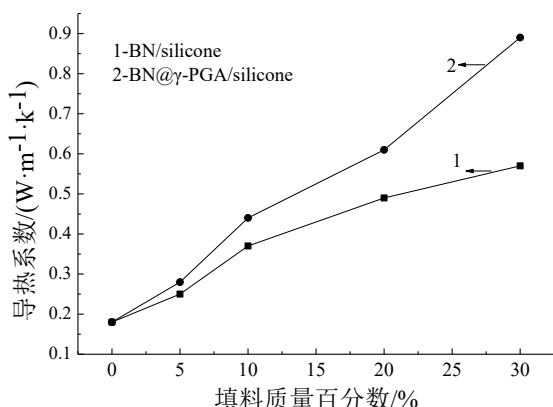


图 5 以 BN 和 BN@ γ -PGA 为填料制备硅橡胶复合材料的热导系数

Fig. 5 Thermal conductivity of silicon rubber composites prepared with BN and BN@ γ -PGA

曲线变化趋势基本相一致,这说明 BN@ γ -PGA 导热粒子的加入并未影响基体原有的高分子降解机制。当质量损失率为 20 % 时,添加量为 5 wt.%、10 wt.%、20 wt.% 和 30 wt.% BN@ γ -PGA 制备样品的热分解温度分别为 359.55、360.82、365.82 和 366.17 °C,这说明了随着 BN@ γ -PGA 添加量的增大,热分解温度逐步提升,复合材料的热稳定得到改善。分析认为,一方面,当 BN@ γ -PGA 均匀分散在硅橡胶体系中,由于 BN 自身具有优异的热稳定性,进而提高了复合材料整体的热稳定性,同时,BN 自身具有极高的导热性(导热系数 $>600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[27]}$,有利于将热量有效传递到外界环境中,进而提高了复合材料的热稳定性。另一方面,随着 BN@ γ -PGA 添加量的增大,BN 与硅橡胶之间存在一定的分子间作用力限制了其运动,特别是 BN 经 γ -PGA 表面修饰后,与硅橡胶基体间拥有良好的界面相容性,从而提高了材料的分解温度。

2.7 复合材料力学性能分析

图 7 为不同 BN@ γ -PGA 添加量对硅橡胶复合材料力学性能影响。由图 7(a)可以看出,随着 BN@ γ -PGA 添加量的增大,复合材料拉伸性能得到一定改善,特别是当 BN@ γ -PGA 添加量为 5 wt.%~20 wt.% 时,复合材料拉伸性能提升较快,继续增大填料添加量至 20 wt.%~30 wt.% 时,复合材料拉伸性能提高变得缓慢。分析认为,这可能是由于 BN@ γ -PGA 粒子与硅橡胶分子链相互缠绕,形成较多物理交联点,同时填料与高分子基体之间具有较好的界

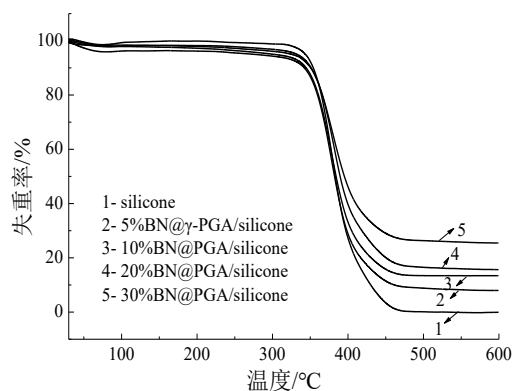
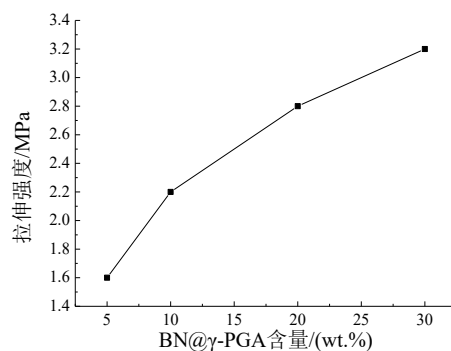
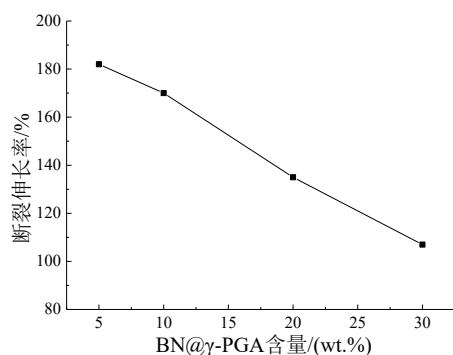


图 6 添加不同质量分数 BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料的 TG 曲线图

Fig. 6 TG curves of BN@ γ -PGA/silicone rubber composites with different content



(a) 拉伸强度



(b) 断裂伸长率

图 7 添加不同质量分数 BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of different mass fractions of BN@ γ -PGA/silicone rubber composites

面结合力,具有一定的补强作用,这也与文献的研究结果相一致^[11]。样品的断裂伸长率测试数据如图 7

(b)所示,由图可知,随着BN@ γ -PGA含量的升高,复合材料的断裂伸长率逐渐降低,当BN@ γ -PGA为30 wt.%时,断裂伸长率降至107%。分析认为,这可能是由于BN经过 γ -PGA修饰后,增强了BN与硅橡胶基体之间的亲和性,束缚了硅橡胶分子链与BN@ γ -PGA的相对滑移,限制了分子链的运动所致。

3 结论

(1)聚谷氨酸(γ -PGA)成功对BN进行表面修饰改性,并且并未对BN的晶体结构产生影响,经过 γ -PGA表面修饰后,BN在硅橡胶中的分散性以及与其基体间的界面相容性得到了明显改善。

(2)将BN@ γ -PGA作为导热填料加入到硅橡胶基体中制备BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料,当BN@ γ -PGA添加量为30 wt.%时,复合材料的导热率达0.89 W/(m·K),与纯硅橡胶相比,热导率提升了4.9倍,同时,在相同填料含量下,BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料导热系数始终优于BN/硅橡胶复合材料。

(3)对BN@ γ -PGA/硅橡胶复合材料的力学性能进行了测试,结果显示,随着填料添加量的增大,复合材料的抗拉强度逐渐增大,当BN@ γ -PGA添加量为30 wt.%时,材料的拉伸强度为3.2 MPa,断裂伸长率为107%,同时复合材料的热稳定性也得到了提升。

(4)本研究提出的基于 γ -PGA修饰的BN表面改性技术,工艺流程简单,易操作,有效提升了BN与硅橡胶基体界面亲和性,未来该技术有望应用于有机固体润滑涂层、5G电子界面材料等领域,以进一步提升材料综合特性。

参考文献

- [1] Li Q, Chen L, Gadinski M R, et al. Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites[J]. *Nature*, 2015, 523: 576-579.
- [2] Feng C, Wan S, Wu W, et al. Electrically insulating, layer structured SiR/GNPs/BN thermal management materials with enhanced thermal conductivity and breakdown voltage[J]. *Composite Science Technology*, 2018, 167: 456-462.
- [3] 俞康康. 新型氮化硼/硅橡胶导热复合材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
- [4] 郑襄丹, 魏毅, 刘卫平, 等. 不同尺度片状氮化硼改性环氧树脂复合材料性能研究[J]. *航空制造技术*, 2020, 63(18): 65-73.
- [5] Guerra V, Wan C Y, McNally T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 100: 170-186.
- [6] 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.
- [7] 张振昊, 孙海滨, 杨荣坤, 等. 六方氮化硼在绝缘导热聚合物复合材料中应用研究进展[J]. *现代陶瓷技术*, 2020, 41(4): 256-267.
- [8] 张旺玺, 梁宝岩, 卢金斌, 等. 超硬材料包覆新技术研究综述[J]. *超硬材料工程*, 2019, 31(5): 41-48.
- [9] 范春明. 无粘结剂聚晶立方氮化硼圆弧刃刀具的研磨技术[D]. 秦皇岛: 燕山大学车辆与能源学院, 2020.
- [10] Gu J, Zhang Q, Dang J, et al. Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride[J]. *Polymer Advance Technology*, 2012, 23: 1025-1028.
- [11] 向方雨, 张勇. 氮化硼对硅橡胶复合材料导热性能和力学性能的影响[J]. *特种橡胶制品*, 2021, 42(3): 1-5, 10.
- [12] 武向南, 翟乐, 王农跃, 等. 液相剥离法六方氮化硼纳米片的制备及在复合材料中应用的研究现状[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(3): 185-190.
- [13] 王楠, 胡程耀, 郭世艳, 等. 多巴胺修饰氮化硼对环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(11): 3837-3841.
- [14] 张春丽. 表面修饰氮化硼及其在环氧树脂中的应用研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [15] 桂阳海, 牛连杰, 韩勤会, 等. 氮化硼粉体表面复合化学镀(Ni-P)-SiC复合镀层研究[J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(7): 14-17.
- [16] 乔红斌, 张大伟, 田雪梅, 等. 有机固体润滑涂层的研究进展[J]. *材料保护*, 2021, 54(12): 153-157+195.
- [17] 石倩, 雷华, 苏亚, 等. 表儿茶素修饰BN对BN@表儿茶素/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(4): 794-799.
- [18] Zhang X Y, Yi J, Yin Y Y, et al. Thermal conductivity and electrical insulation properties of *h*-BN@PDA/silicone rubber composites[J]. *Diamond & Related Materials*, 2021, 117: 108485: 1-7.
- [19] 张二伟, 刘宁, 吴涛, 等. γ -PGA的基本特性、生产方

- 法及相关应用[J]. 食品工业科技, 2018, 39(16): 318-324.
- [20] 游立, 姜波, 汤俊祥, 等. 聚 γ -谷氨酸包覆介孔分子筛 MCM-41 控释体系研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2019, 53(1): 69-76.
- [21] 李媛. 细菌 γ -PGA/CS/Fe₃O₄ 纳米粒子的制备及其应用研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学生命科学学院, 2019.
- [22] 华东理工大学. 一种高填充六方氮化硼/水性聚氨酯复合材料的制备方法: 中国, CN111019330A[P], 2020-4-17.
- [23] 马腾飞, 王宽, 杨洋, 等. 氮化硼表面改性及其对氮化硼/硅橡胶复合材料热性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(2): 173-177.
- [24] 李晨. 六方氮化硼纳米片的制备、功能化及其在导热聚合物中的应用[D]. 济南: 山东大学晶体材料研究所, 2016.
- [25] 朱学亮. γ -聚谷氨酸分子量的调控及其对重金属离子的吸附[D]. 郑州: 河南大学, 2018.
- [26] Wang L, Hu D, Kong X K, et al. Anionic polypeptide poly (γ -glutamic acid)-functionalized magnetic Fe₃O₄-GO-(o-MWCNTs) hybrid nanocomposite for high-efficiency removal of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) heavy metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 38-49.
- [27] 李佩悦, 马立云, 谢恩俊. 六方氮化硼高导热纳米材料: 晶体结构、导热机理及表面修饰改性[J]. 材料导报, 2022, 36(6): 1-12.