第 48 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 7
2020 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200018

纳米氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基复合材料的制备及其导热和力学性能

乔友健，潘志东，王燕民

(华南理工大学材料科学与工程学院，广州 510640)

摘　要：采用一种高能量密度的介质搅拌磨在添加高分子分散剂情形下将硅烷偶联剂改性后的六方氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯均匀预分散在高黏度聚氨酯预聚体中，而后加入扩链剂交联，制备了纳米氮化硼/氧化石墨烯聚氨酯基复合材料。分别探究了硅烷偶联剂改性氮化硼颗粒和氧化石墨烯的改性效果、分散剂对氧化石墨烯的分散效果以及单一和混合掺入氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯的含量对其聚氨酯基复合材料导热和力学性能的影响。另外，通过等效介质模拟计算和分析了氮化硼纳米颗粒或氧化石墨烯与聚氨酯基体界面的 Kapitza 热阻率。采用激光导热仪、耐磨试验机、Shore 硬度计、扫描电子显微镜、红外光谱仪及红外成像仪对样品的改性分散效果、导热及力学性能进行表征。结果表明，通过改性后的纳米无机颗粒与聚氨酯基体相容耦合性好；当改性纳米氮化硼和氧化石墨烯的掺入量分别为 10%和 2% (质量分数)并有效分散在聚氨酯基体中时，其聚氨酯基复合材料的热导率为(0.671±0.033) W/(m·k)，相对于未掺入纳米颗粒的聚氨酯材料(0.233 $W·m^{-1}·K^{-1}$)，提高了 188%。这主要归因于在有效分散的条件下掺入改性纳米氮化硼或氧化石墨烯可使其与聚氨酯基体界面的 Kapitza 热阻率降低。另外，经力学性能测试表明，改性纳米氮化硼/氧化石墨烯聚氨酯基复合材料的 Shore 硬度和磨损率分别为 91 和 2.03%，相对于未掺入纳米无机颗粒的聚氨酯材料，分别提高了 4.12%和降低了 26.63%。

关键词：氧化石墨烯；氮化硼；聚氨酯；介质搅拌磨；力学性能；导热性能；Kapitza 热阻率
中图分类号：TQ317.3　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)07–1062–12
网络出版时间：2020–04–13



Preparation of Hexagonal Boron Nitride/Graphene Oxide/Polyurethane-based Nanocomposite and Its Thermal Conductivity and Mechanical Property

QIAO Youjian, *PAN Zhidong*, *WANG Yanmin*
(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A polyurethane-based nanocomposite with modified hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticle/graphene oxide (GO) was fabricated *via* effective dispersion of modified h-BN and GO into highly viscous polyurethane prepolymer in the presence of a polymer dispersant in a high energy-density stirred bead mill and subsequently crosslinking with a chain extender. The effects of h-BN and GO particles modified by a saline coupling agent，dispersion and h-BN and/or GO contents on the thermal transport capacity and mechanical properties were investigated, and the Kapitza thermal resistivity at the interface between h-BN nanoparticle or graphene oxide and polyurethane matrix was calculated based on the effect media approximation. The samples were characterized by thermal diffusivity measurement, wear rate analysis, Shore hardness measurement, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and infrared image. The results show that the nanoparticles modified by a saline coupling agent and dispersed with a polymer dispersant in the mill have a good compatibility with polyurethane matrix, thus enhancing the thermal conductivity of the nanocomposite, *i.e.*, (0.671±0.033) W/(m·K), which is increased by 188 %, compared to neat polyurethane, *i.e.*, 0.233 W/(m·K). This is possibly because the incorporation of modified h-BN nanoparticles or graphene oxide into polyurethane matrix can reduce the Kapitza thermal resistivity at their interface. Also, the Shore hardness of the polyurethane-based nanocomposite is 91, which is increased by 4.12%, and the wear rate is 2.03%, which is decreased by 26.63%, respectively, compared to those of neat polyurethane.

Keywords: graphene oxide; boron nitride; polyurethane; media stirred bead mill; mechanical property; thermal conductivity; Kaptiza thermal resistivity

收稿日期：2020–01–10。　修订日期：2020–02–04。
基金项目：广东扬帆创新创业研究团队计划(2015B090927002)资助；佛山市重大科技项目(2016AG101415)。
第一作者：乔友健(1993—)，男，硕士研究生。
通信作者：王燕民(1956—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–01–10.　**Revised date:** 2020–02–04.
First author: QIAO Youjian (1993–), male, Master candidate.
E-mail: 604154372@qq.com
Correspondent author: WANG Yanmin (1956–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: wangym@scut.edu.cn

聚氨酯(PU)作为一种常规的高分子材料，因其高耐腐蚀性和耐磨性能、低密度以及普适性，已广泛应用于各种工程中，尤其是作为工业设备的内、外衬耐磨材料[1–4]。然而，聚氨酯较低的热导率限制了它在一些高能量密度或高热流工作环境中的应用。若不及时将热量导出或冷却，会产生较高的温度(>80 ℃)将致使其软化，从而，影响其本征力学性能[5–6]。因此，在保证聚氨酯材料的力学性能的前提下，提高其热导率，可改善设备运行的稳定性和工作效率。

为了提高聚氨酯材料的热导率，现代方法是在聚氨酯基体中掺入一些高热导率的纳米无机颗粒，如氮化硼、碳化硅等陶瓷材料[7–8]；微纳米石墨、碳纳米管、纳米金刚石和石墨烯等碳基材料[9–13]。六方氮化硼呈层状结构，具有较高的热导率、耐高温性、电绝缘性及抗氧化性，且密度较低[14]；石墨烯具有极高的比表面积和热导率，制备方法较多[15]，不同的制备途径所得到的石墨烯具有不同的结构及性质。作为复合聚合物材料的填料，氧化石墨烯的表面及边缘具有丰富含氧官能团，能够与聚氨酯基体相互作用(共价键和非共价键)，且可以用偶联剂改性以改善其与聚氨酯基体的相容性。同时，氧化石墨烯独特的层状结构能够在摩擦过程中形成连续、均匀的转移膜，使复合材料表现出较低的摩擦系数和较长的抗磨寿命。因此，是作为填料的理想石墨烯种类之一[16–19]。Kim 等[7]通过将改性的六方氮化硼掺入聚氨酯中，提升了聚合物复合材料的热导率。研究发现掺入 20%(质量分数)的六方氮化硼时，复合材料的热导率提升了 134%。Huang 等[20]利用了胺基化氧化石墨烯强化了聚酰亚胺材料。发现质量分数为 2%的胺基化氧化石墨烯可显著提高聚酰亚胺的力学性能，同时，氧化石墨烯填料与聚合物基体的界面相互作用，能够有效地减少片状磨削的产生，形成的微细颗粒状磨削结合氧化石墨烯的自润滑作用能使复合材料的抗磨性提高 20 倍。

工业应用的聚氨酯材料一般为浇注型聚氨酯，采用预聚物法(两步法)制备。聚氨酯预聚物在室温下黏度极高，若采用常用的分散手段难以将纳米无机颗粒均匀地分散在其中，而未均匀分散的纳米无机颗粒将导致聚氨酯基复合材料力学性能下降，且无法有效地提升其热导率。因此，可以采用一种行之有效的物理分散方法(例如高能量密度介质搅拌磨[21])在添加适宜高分子分散剂和改性剂情形下可将改性纳米无机颗粒均匀分散和掺入聚氨酯基体中。另外，目前，有关纳米无机颗粒聚氨酯基纳米复合材料主要是掺入单一纳米无机颗粒来改善导热和力学性能，有关 2 种或 2 种以上纳米无机颗粒共掺制备的聚氨酯基复合材料的研究报道鲜见。

本工作旨在采用一种高能量密度介质搅拌磨在添加有机分散剂情形下将硅烷偶联剂改性后的六方氮化硼纳米颗粒与氧化石墨烯有效地混合分散在聚氨酯预聚物中，而后加入扩链剂进行交联，制备出一种具有优良导热和力学性能的六方氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料。另外，通过等效介质模拟计算和分析了氮化硼纳米颗粒或氧化石墨烯与聚氨酯基体在界面的 Kapitza 热阻率。

1　实验

1.1　原料和试剂

原料为聚醚/甲苯二异氰酸酯型聚氨酯预聚体(M90)；扩链剂 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷(MoCA)；纳米氮化硼 (d_{50}=573 nm)，氧化石墨烯(d_{50}=19.61 μm，采用改进的 Hummers 法制备[22])；3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)；辛基苯基聚氧乙烯醚 (Trition X-100)和氢氧化钠 (NaOH，质量分数 99%)；

1.2　改性处理

将纳米氮化硼分散于浓度为 5 mol/L 的 NaOH 溶液中，在反应釜内 120 ℃反应 24 h，使得氮化硼颗粒表面、边缘羟基化，然后将上述溶液用去离子水充分润洗使得 pH 值达到中性，放入烘箱中 80 ℃干燥 5 h。再将氧化石墨烯及预处理后的六方氮化硼颗粒分别与硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)通过溶胶凝胶法改性。取适量 KH-550 溶解于去离子水中，加入分散剂辛基苯基聚氧乙烯醚(Trition X-100)，在 50 ℃搅拌 30 min 使偶联剂充分水解。然后将上述预处理后的氮化硼或氧化石墨烯加入溶液中，在 90 ℃搅拌 12 h。将改性后的氮化硼用去离子水充分润洗，干燥、研磨后分别得到改性纳米氮化硼或氧化石墨烯。

另外，取适量 KH-550 溶于去离子水中，加入分散剂辛基苯基聚氧乙烯醚(Trition X-100)，在 50 ℃搅拌 30 min 充分水解，随后加入预先分散均匀的质量比分别为 5:1、5:2、10:1 及 10:2 的六方氮化硼/氧化石墨烯浆料，将体系温度升至 90 ℃反应 12 h，而后将所得的改性好的颗粒用去离子水清洗和过滤 3 次，经干燥和研磨后得到改性纳米氮化硼/氧化石

墨烯混合粉体。

1.3 复合材料的制备

由于两步法制备的浇注型聚氨酯预聚体常温下黏度极高(≥1 Pa·s)，为了有效地将纳米无机颗粒分散在预聚体中，采用一种 W 型高能量密度介质搅拌磨(深圳叁星飞荣机械有限公司)作为一种有效分散和混合设备[21]，磨珠为直径 1.0~1.2 mm 的钇稳定氧化锆珠；转速为 3 000 r/min；搅拌时间为 10~60 min。

将预先干燥的聚氨酯预聚体倒入搅拌磨中，并加入适量的非离子型高分子分散剂聚乙二醇辛基苯基醚(Trition X-100)，在 1 000 r/min 预搅拌 10 min 使分散剂与预聚体充分混合，而后分别加入改性的纳米氮化硼颗粒、氧化石墨烯颗粒、改性的纳米氮化硼/氧化石墨烯颗粒，经搅拌磨分散后过筛，置于真空干燥箱中 50~80 ℃除泡 2~4 h，而后加入 120 ℃预热的 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MoCA)，中低速搅拌，再次脱泡，于模具中浇注，110 ℃硫化 1 h，在 90 ℃ 保温 16 h 去除残余应力，最终分别制得单掺氮化硼质量分数为 2.5%、5.0%、7.5%和 10.0%的聚氨酯基纳米复合材料、单掺氧化石墨烯质量分数为 0.5%、1.0%和 1.5%的聚氨酯基纳米复合材料、以及混掺纳米氮化硼/氧化石墨烯质量分数为 5.0%/1.0%、5.0%/2.0%和 10.0%/1.0%和 10.0%/2.0%的聚氨酯基纳米复合材料。并采用在 2 000 r/min 转速下机械搅拌将 1.0%改性氧化石墨烯颗粒分散在聚氨酯预聚体中，制得改性氧化石墨烯/聚氨酯基复合材料。

另外，根据上述步骤分别制备了掺入质量分数为 10.0%未改性纳米氮化硼的聚氨酯基复合材料、1.5%的未改性氧化石墨烯的聚氨酯基复合材料以及 10.0%/2.0%未改性纳米氮化硼/氧化石墨烯的聚氨酯基复合材料。

1.4 样品表征

采用丹东百特仪器公司的 BT-9300S 型激光粒度仪对纳米颗粒粒度分布进行分析。采用美国 FEI 仪器公司的 430 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对纳米颗粒及复合材料进行形貌分析。采用荷兰 PAN 仪器公司的 X'Pert 型 X 射线衍射仪对原料进行晶型测试。采用德国 Bruker 仪器公司的 VERTEX 70 型红外光谱仪对样品表面官能团分析。采用中国台湾高铁仪器公司的 Gt-7012-DIN 型耐磨试验机对样品磨耗进行测试。采用乐清市艾德堡仪器公司的 LX-A 型 Shore 硬度计对样品硬度进行测试。采用美国 FLIR 公司的 C2 型红外热像仪对复合材料样品表面温度进行测试。采用德国 Netzsch 仪器公司的 LFA 447 型激光导热仪对样品热导率进行测试。

热导率 λ 由式(1)计算：

$$\lambda = \alpha\, \rho\, c_{\mathrm{p}} \tag{1}$$

其中：α、ρ 和 c_{p} 分别为纳米复合材料的热扩散系数($\mathrm{mm^2/s}$)，密度($\mathrm{g/cm^3}$)和比热容($\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$)。

为了研究声子失配程度(Kapitza 热阻)，结合了等效介质模型来计算纳米颗粒和聚氨酯基体间的界面热阻率。等效介质模型忽略了纳米颗粒片层与片层间的直接传热，假设每个纳米颗粒都被周围的聚氨酯基体包覆。在这种情况下，由于通过介质搅拌磨的充分分散，每个纳米颗粒在聚氨酯基体中随机取向。因此，基于分散均匀的复合材料热导率可通过式(2)~式(8)计算：

$$\lambda_{\mathrm{r}} = \lambda_{\mathrm{PU}} \frac{3 + f[2\beta_{11}(1-L_{11}) + \beta_{33}(1-L_{33})]}{3 - f[2\beta_{11}L_{11} + \beta_{33}L_{33}]} \tag{2}$$

$$\beta_{11} = \frac{\lambda_{11} - \lambda_{\mathrm{PU}}}{\lambda_{\mathrm{PU}} + L_{11}(\lambda_{11} - \lambda_{\mathrm{PU}})} \tag{3}$$

$$\beta_{33} = \frac{\lambda_{33} - \lambda_{PU}}{\lambda_{PU} + L_{33}(\lambda_{33} - \lambda_{PU})} \tag{4}$$

$$\lambda_{11} = \frac{\lambda_{\mathrm{n}}}{\left(1 + \dfrac{\gamma L_{11}\lambda_{\mathrm{n}}}{\lambda_{PU}}\right)} \tag{5}$$

$$\lambda_{33} = \frac{\lambda_{\mathrm{n}}}{\left(1 + \dfrac{\gamma L_{33}\lambda_{\mathrm{n}}}{\lambda_{\mathrm{PU}}}\right)} \tag{6}$$

$$L_{11} = \frac{P^2}{2(P^2-1)} + \frac{P}{2(1-P^2)^{3/2}}\cos^{-1}P \tag{7}$$

$$L_{33} = 1 - 2L_{11} \tag{8}$$

其中：λ_{r} 是纳米复合材料的热导率；λ_{PU} 是聚氨酯的热导率；λ_{n} 是纳米颗粒面内方向的热导率；f 是颗粒的体积分数；$P=d/l$ 是纳米颗粒的纵横比，假设为椭圆形；$\gamma=(1+2P)\alpha$，α 是无量纲参数，根据 Gao 等[23]，α 可以由式(9)获得：

$$\alpha = \lambda_{\mathrm{PU}} \cdot \Delta x / \lambda_i \cdot d \tag{9}$$

其中：λ_i 是界面热导率；Δx 取 0.6 nm；在等效介质模型中，λ_{PU}=0.233 W/(m·K)；λ_{r} 可通过实验得出；氧化石墨烯和氮化硼的热导率分别为 1 500 W/(m·K)[24]和 350 W/(m·K)[25]；实测的二者的中位径分别为 20.000 μm 和 0.619 μm，理论的单片层厚度分别为 0.335 nm 和 0.333 nm。基于以上数据，可以计算出唯一未知的参数 λ_i。同时，界面热阻率 R_i 可以通过

式(10)得出：

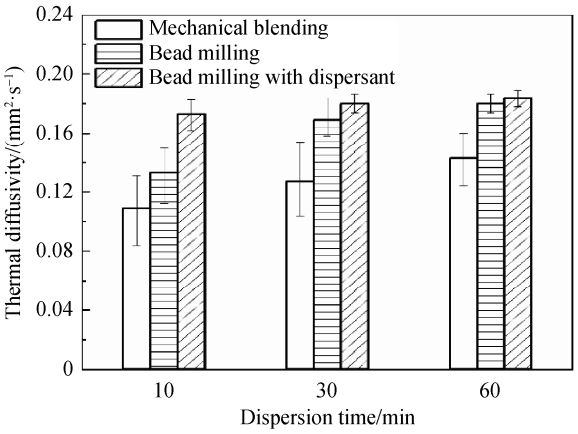
$$R_i = \frac{1}{\lambda_i} \tag{10}$$

2　结果与讨论

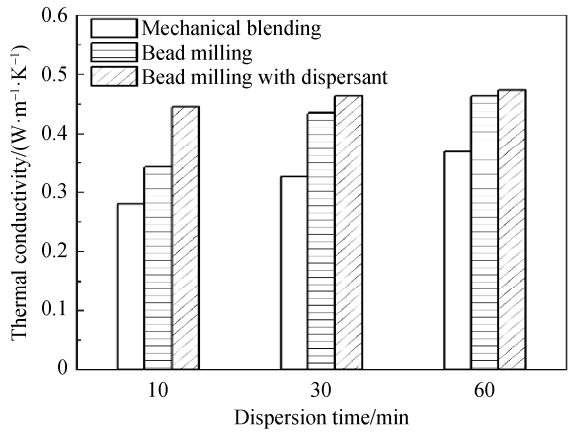
2.1　分散和改性

图 1a 和 1b 分别为通过简单机械搅拌和介质搅拌磨及添加与未添加分散剂下分散的改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率。结果表明，采用机械搅拌难以有效地将氧化石墨烯颗粒分散在高黏度的聚氨酯预聚体中，使得所制得的纳米复合材料的热扩散系数[(0.147±0.019) mm^2/s]及热导率(0.368 $W·m^{-1}·K^{-1}$)均低于通过介质搅拌磨分散所制备的纳米复合材料。当采用介质搅拌磨作为分散手段时，所制得的纳米复合材料的热扩散系数和热导率随着分散时间的增加而增加，尤其在添加分散剂的情形下。这归因于在搅拌磨转子的高转速下(3 000 r/min)施加在微细磨珠的能量可将氧化石墨烯团聚体解聚并分散在聚氨酯预聚物基体中。当分散时间为 60 min 时，1.0% 改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率分别为(0.184±0.007) mm^2/s 和(0.473±0.015) W/(m·K),相比未添加分散剂的纳米复合材料的热扩散系数和热导率分别提高了 2.22%和 2.16%。这说明添加分散剂能够更为有效地将纳米无机颗粒(例如氧化石墨烯)分散在聚氨酯预聚体中，提高了后续制备聚氨酯基纳米复合材料的性能。

图 2 分别为掺入 10.0%改性和未改性氮化硼/聚氨酯基纳米复合材料、掺入 1.5%改性和未改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料以及掺入 10.0%和 2.0%改性与未改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨基纳米复合材料的导热(即，热扩散系数和热导率)和力学性能(即，磨损率和 Shore 硬度)。很明显，掺入 10.0%未改性和改性氮化硼/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数分别为(0.142±0.009) mm^2/s、(0.155±0.006) mm^2/s，热导率分别为(0.397±0.022) W/(m·K)、(0.433±0.015) W/(m·K)。这表明，相对于掺入未改性的纳米氮化硼复合材料，掺入改性纳米氮化硼的复合材料的热扩散系数和热导率分别提升了 9.15%和 9.82%；掺入 1.5%未改性和改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率分别为(0.202±0.009) mm^2/s、(0.217±0.004) mm^2/s 和(0.456±0.019) W/(m·K)、(0.489±0.008) W/(m·K)，表明掺入改性氧化石墨烯复合材料的热扩散系数和热导率分别提升了 7.43%和 7.24%；同样，掺入未改性和改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率分别为(0.217±0.018) mm^2/s、(0.241±0.015) mm^2/s 和 (0.604±0.040) W/(m·K)、(0.671±0.033) W/(m·K)，改性后分别提升了 11.06%和 11.09%。



(a) Thermal diffusivity



(b) Thermal conductivity

图 1　在机械搅拌与介质搅拌磨及添加和未添加分散剂下分散的 1.0%改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率

Fig. 1　Thermal diffusivity and conductivity of 1.0% modified graphene oxide/polyurethane-based nanocomposite by mechanical blending and bead milling with and without dispersant Trition X-100 at different dispersion time

另外，掺入未改性和改性氮化硼/聚氨酯基纳米复合材料的磨损率分别为 4.07%和 2.23%，掺入改性氮化硼纳米复合材料的磨损率降低了 43.98%；而 Shore 硬度分别为 73 和 88，掺入改性氮化硼纳米复合材料的 Shore 硬度提升了 20.55%。掺入未改性和改性氧化石墨烯/聚氨酯纳米复合材料的磨损率和 Shore 硬度分别为 2.55%、2.09%和 78、82，相对于

掺入未改性氧化石墨烯的复合材料，改性氧化石墨烯的复合材料的磨损率和 Shore 硬度分别降低了18.04%和提升了 5.13%。同样。掺入未改性和改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的磨损率和 Shore 硬度分别为 3.04%、2.33%和 81、90，相当于掺入未改性纳米颗粒的纳米复合材料，改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的磨损率和 Shore 硬度分别降低了 23.36%和提升 11.11%。

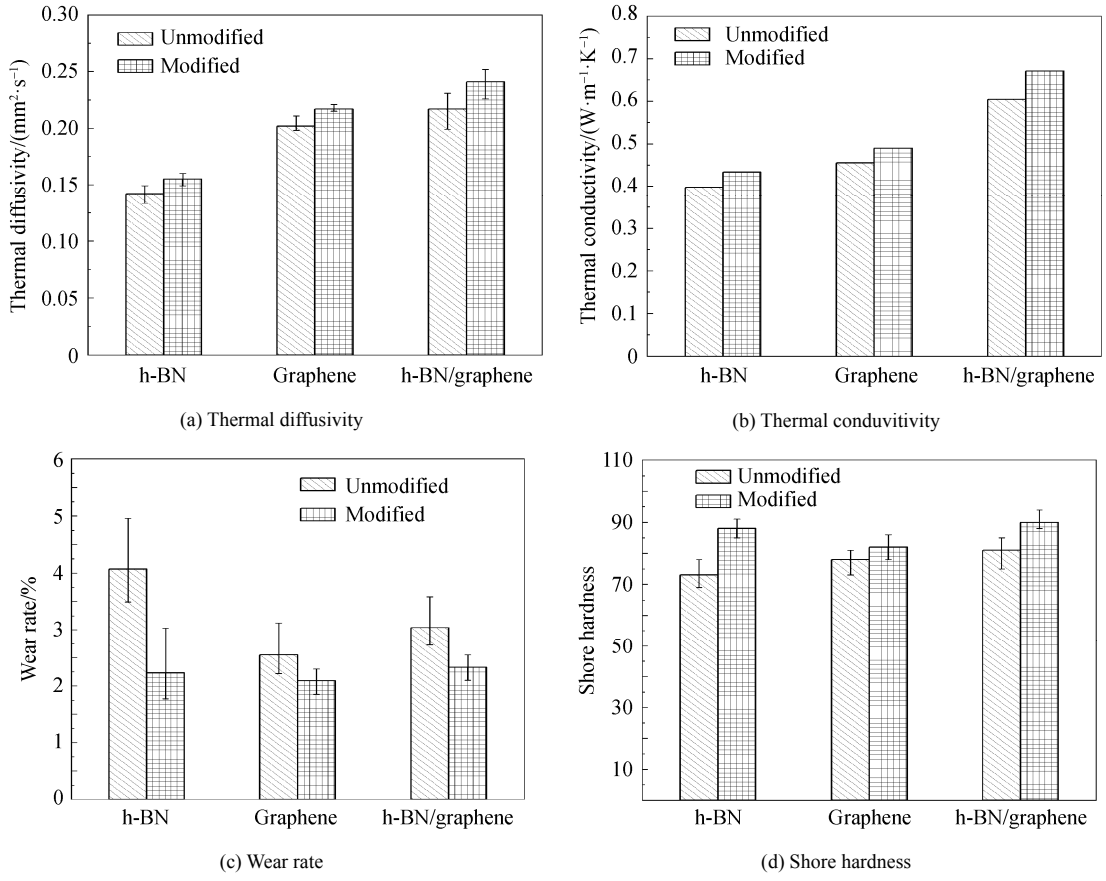
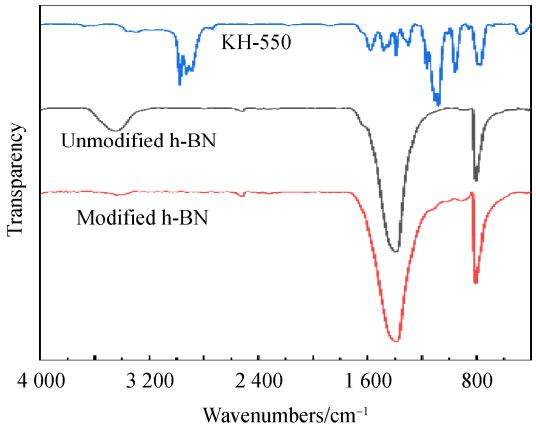


图 2 掺入 10.0%改性或未改性氮化硼/聚氨酯基纳米复合材料、掺入 1.5%改性或未改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料和共掺入 10.0%/2.0%改性或未改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数，热导率，磨损率和 Shore 硬度

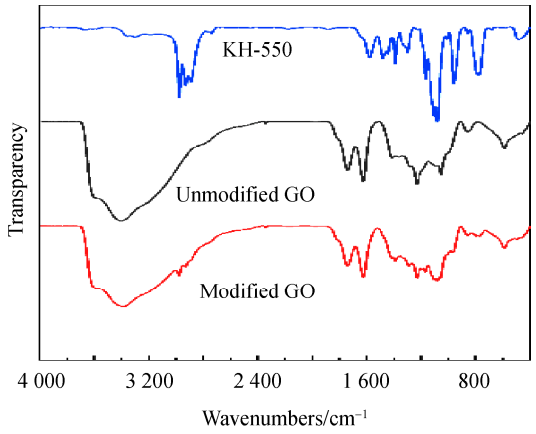
Fig. 2 Thermal diffusivity, thermal conductivity, wear rate and Shore hardness of polyurethane-based nanocomposites with unmodified and modified modified hexagonal boron nitride/ polyurethane (h-BN/polyurethane) (10.0%), graphene oxide(1.5%) and mixed h-BN/grapheme (10.0%/2.0%)

上述结果表明，对掺入聚氨酯材料中的纳米无机颗粒进行改性预处理可提高复合材料的导热性能，还可改善其力学性能。这可能主要归因于采用一种硅烷偶联剂对待掺入聚氨酯材料中纳米无机颗粒表面进行相容性包覆改性后，改善了二者界面耦合相容性，并采用高能量密度搅拌磨在添加分散剂的情形下高速充分搅拌和均匀分散可有效地将改性纳米无机颗粒掺入聚氨酯中。

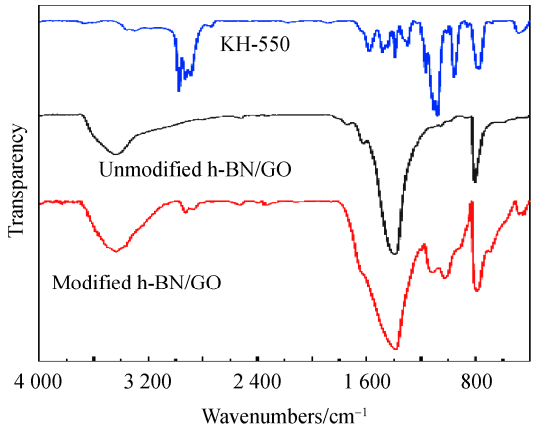
图 3 为改性前后六方氮化硼、氧化石墨烯及六方氮化硼/氧化石墨烯纳米颗粒的红外光谱谱。对于 h-BN，在 1 400 和 800 cm^{-1} 附近为六方氮化硼的伸缩振动，3 400 cm^{-1} 附近为氮化硼预处理后颗粒表面及边缘的羟基的伸缩振动。经预处理后的氮化硼纳米颗粒表面及边缘的羟基附近能够与硅烷偶联剂结合。对于氧化石墨烯，在 1 700 处和 3 400 cm^{-1} 处分别对应其表面的含氧官能团羧基/羰基和羟基的伸缩振动。在 1 370、1 230 和 1 050 cm^{-1} 处的峰是由于羧基弯曲振动、环氧和/或醚型和烷氧基伸缩振动。而经过改性后的氮化硼在 950~1 100 cm^{-1} 附近、氧化石墨烯在 900~1 100 cm^{-1} 附近、氮化硼/氧化石墨烯颗粒在 950~1 100 cm^{-1} 附近以及 2 850~3 000 cm^{-1} 分别对应 Si—O 键和亚甲基群键的伸缩振动，这说明有机硅烷偶联剂可有效地接枝在纳米无机颗粒表面和边缘，可使改性包覆在纳米无机颗粒表面的有机链与聚氨酯有机质基体进行耦合。另外，表 1 为未改性和改性的氮化硼或氧化石墨烯与聚氨酯间界



(a) h-BN



(b) GO



(c) h-BN/GO

图 3　改性前后六方氮化硼、氧化石墨烯及六方氮化硼/氧化石墨烯纳米颗粒的红外光谱

Fig. 3　Fourier transformed infrared spectra of unmodified and modified h-BN, graphene oxide (GO) and h-BN/graphene oxide nanoparticles

面热阻率。相对于未改性纳米无机颗粒，改性的氮化硼或氧化石墨烯与聚氨酯间界面热阻率降低。这是由于相对于未改性的纳米无机颗粒，在添加有机分散剂和充分分散的情形下改性后纳米无机颗粒无明显团聚体和空隙，分散较为均匀(见图 4)。说明改性后纳米无机颗粒可均匀分散在聚氨酯有机质基体中，且相容性好，使得声子散射水平降低，热流可有效地从界面通过，界面热阻率降低，提高了复合材料的热扩散系数及热导率，同时，还改善其力学性能，反之亦然。

表 1　未改性和改性的氮化硼或氧化石墨烯与聚氨酯间界面热阻率

Table 1　Interfacial thermal resistivity between polyurethane and unmodified and modified h-BN or GO

Sample	Average Kapitza thermal resistivity/(m·K·W^{-1})	σ/(m·K·W^{-1})
Unmodified h-BN	196	10.55
Modified h-BN	145	9.18
Unmodified GO	744	29.18
Modified GO	592	19.57

σ is standard deviation of interfacial thermal resistivity.

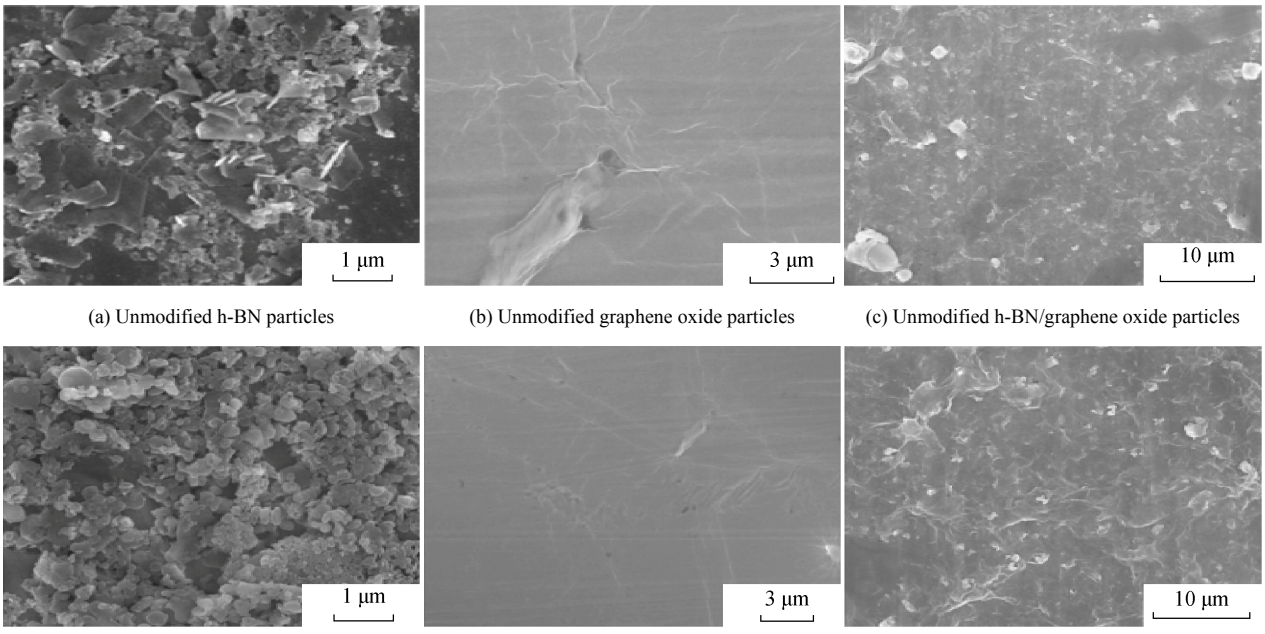
2.2　改性氮化硼掺入量

图 5a 和 5b 为改性纳米氮化硼掺入量对聚氨酯基纳米复合材料热扩散系数和热导率的影响。改性氮化硼/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数及热导率随着改性氮化硼掺入量的增加而增加。当改性纳米氮化硼掺入量为 10.0%时，复合材料的热扩散系数和热导率为(0.153±0.006) mm^2/s 和(0.433±0.013) W/(m·K),相比于未掺入改性纳米氮化硼的聚氨酯(即,0.100 mm^2/s 和 0.233 W·m^{-1}·K^{-1})，提高了 53.00%和 85.84%。

另外，图 5c 和 5d 分别为改性氮化硼掺入量对聚氨酯基纳米复合材料的磨损率和 Shore 硬度的影响。随着改性氮化硼掺入量的增加，复合材料的磨损率出现了波动，而当掺入量为 10.00%时，聚氨酯基纳米复合材料的磨耗率为 2.23%，明显低于未掺入改性氮化硼的聚氨酯材料。在改性氮化硼掺入量为 0~10%的范围内。聚氨酯基纳米复合材料的邵氏硬度处于 85 至 88 之间，与未掺入改性氮化硼的聚氨酯材料的 Shore 硬度(87)无明显差异。结果表明，掺入 10.0%改性氮化硼颗粒可明显降低聚氨酯基纳米复合材料的磨耗率，但未改善其硬度。

2.3　改性氧化石墨烯掺入量

图 6a 和 6b 为改性氧化石墨烯掺入量对聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数及热导率的影响。由图 6a 和 6b 可见，改性氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率随着改性氧化石墨烯掺入量的增加而提高。当改性氧化石墨烯掺入量为 1.5%时，纳米复合材料的热扩散系数为(0.220±0.007) mm^2/s，相比于单一聚氨酯材料

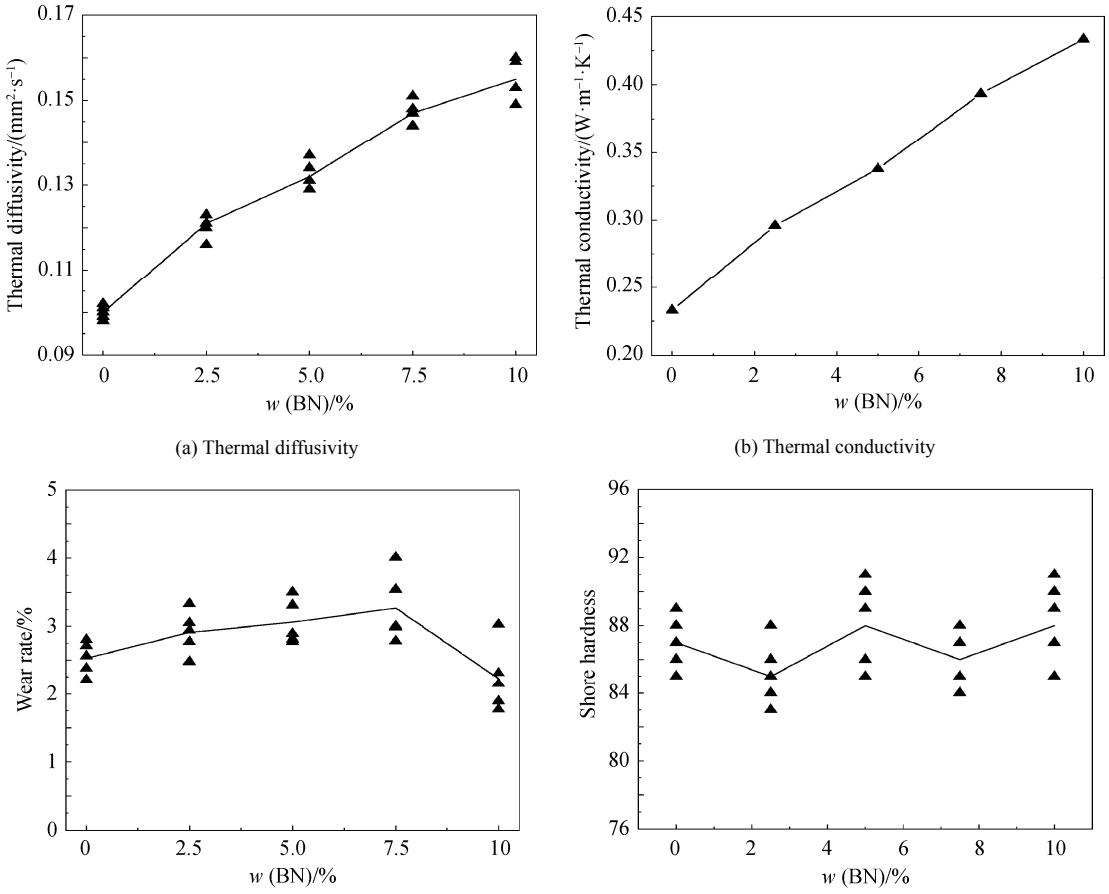


(a) Unmodified h-BN particles (b) Unmodified graphene oxide particles (c) Unmodified h-BN/graphene oxide particles

(d) Modified h-BN particles (e) Modified graphene oxide particles (f) Modified h-BN/graphene oxide particles

图 4 改性前后六方氮化硼、氧化石墨烯及六方氮化硼/氧化石墨烯纳米颗粒的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of unmodified and modified h-BN, graphene oxide and h-BN/graphene oxide nanoparticles



(a) Thermal diffusivity (b) Thermal conductivity

(c) Wear rate (d) Shore hardness

图 5 改性纳米氮化硼掺入量对聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数，热导率，磨损率和 Shore 硬度的影响

Fig. 5 Effect of modified h-BN particles content on thermal diffusivity, thermal conductivity, wear rate and Shore hardness of polyurethane-based nanocomposites

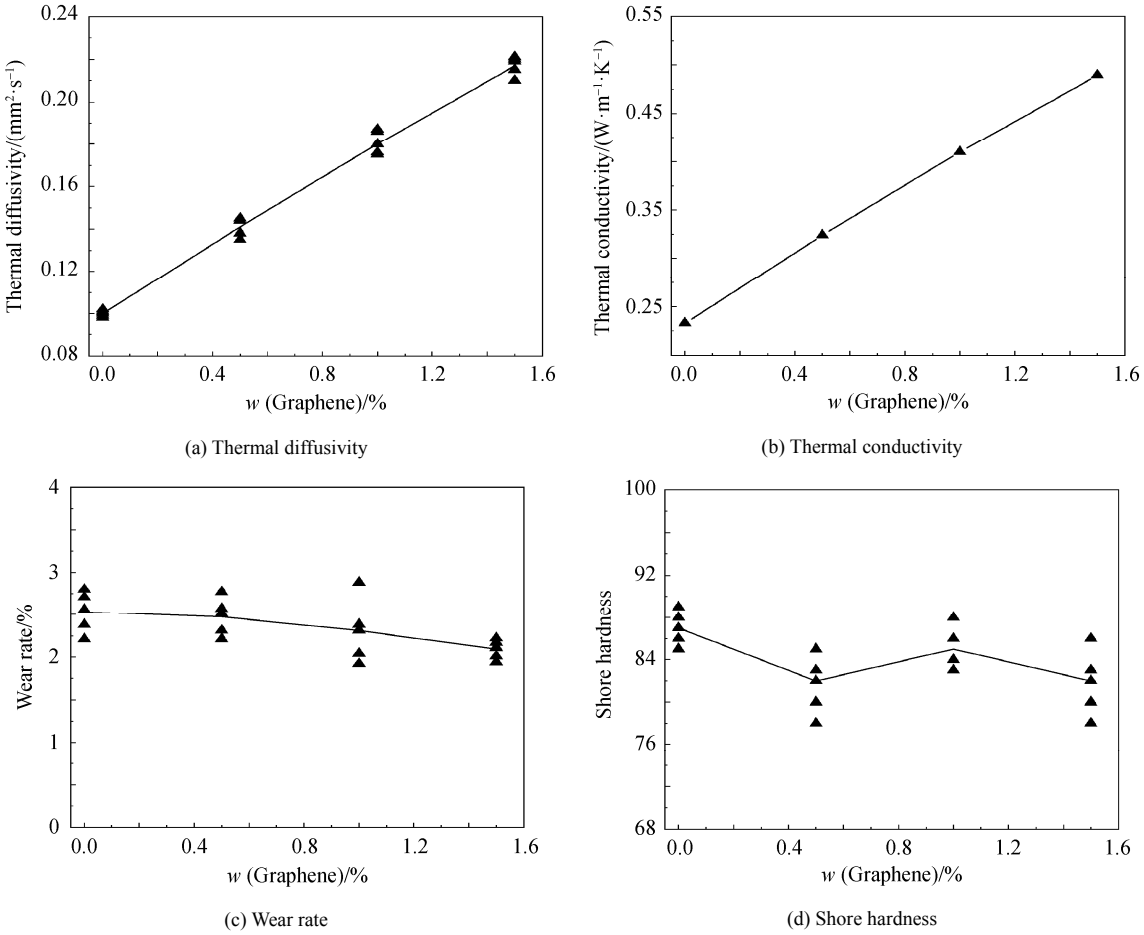


图 6　改性氧化石墨烯掺入量对聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数，热导率，磨损率和 Shore 硬度的影响

Fig. 6　Effect of modified graphene oxide particles content on thermal diffusivity, thermal conductivity, wear rate and Shore hardness of polyurethane-based nanocomposites

(即，0.100 mm^2/s)，提高了 120.00%；其热导率为(0.489±0.015) W/(m·K),相比于单一聚氨酯材料(即，0.233 $W·m^{-1}·K^{-1}$)提高了 109.87%。值得关注的是，掺入 1.5%改性氧化石墨烯聚氨酯基纳米复合材料的热导率(即，0.489 $W·m^{-1}·K^{-1}$)明显高于掺入 10.00%改性氮化硼的聚氨酯基纳米复合材料的热导率(即，0.433 $W·m^{-1}·K^{-1}$)。这主要是由于相对于氮化硼而言，氧化石墨烯具有极高的本征热导率，热量能够迅速地通过氧化石墨烯片层导出。另外，图 6c 和 6d 为改性氧化石墨烯掺入量对聚氨酯基纳米复合材料磨损率和 Shore 硬度的影响，随着掺入量的增加，聚氨酯基复合材料的磨损率降低，当掺入量为 1.00%时，聚氨酯基复合材料的磨耗率为 2.31%，相比于未掺入改性氧化石墨烯的聚氨酯材料(即，2.53%)降低了 8.70%，而当掺入量为 1.50%时，聚氨酯基复合材料的磨耗率为 2.09%，相比于单一聚氨酯材料降低了 17.39%。但是，随着改性氧化石墨烯掺入量的增加，聚氨酯基纳米复合材料的 Shore 硬度呈下降趋势，从 87 (纯聚氨酯)降低至 82 (1.00%氧化石墨烯/聚氨酯纳米复合材料)。掺入适量的改性氧化石墨烯对聚氨酯基纳米复合材料的导热性能有明显的改善，但部分地会影响纳米复合材料的力学性能(如，Shore 硬度)。

2.4　改性氮化硼/氧化石墨烯掺入量

基于单掺入改性氮化硼或改性氧化石墨烯聚氨酯基纳米复合材料所表征各自的导热和力学性能特点，制备了共掺改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料。图 7a 和 7b 为改性氮化硼/氧化石墨烯掺入量(即，5.0%/1.0%、5.0%/2.0%、10.0%/1.0%和 10.0%/2.0%)对聚氨酯基纳米复合材料热扩散系数及热导率的影响。由图 7a 和 7b 可见，改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数和热导率随着改性氧化石墨烯及氮化硼掺入量的增加而升高。改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数在改性氧化石墨烯和纳米氮化硼掺入量分别为 2.0%和 10.0%时达到最大值，为

(0.241±0.015) mm^2/s，相比于单独掺入 10.0%纳米氮化硼的聚氨酯基纳米复合材料(即，0.153 mm^2/s)，其热扩散系数提高了 57.51%，而相比于聚氨酯材料(即，0.100 mm^2/s)，提高了 141.00%。改性氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料的热导率为(0.671±0.033) W/(m·K)，相比于聚氨酯材料(即，0.233 $W·m^{-1}·K^{-1}$)提高了 187.98%。另外，图 7c 和 7d 为改性氮化硼/氧化石墨烯掺入量对聚氨酯基纳米复合材料磨损率和 Shore 硬度的影响。随着改性氧化石墨烯的掺入，聚氨酯基纳米复合材料的磨损率降低。如，当掺入 5.0%改性氮化硼和 2.0%改性氧化石墨烯时，其聚氨酯基纳米复合材料的磨损率为 2.87%；当掺入 10.0%改性氮化硼和 2.0%改性氧化石墨烯时，其纳米复合材料的磨损率最低，为 2.33%，相比于单一聚氨酯材料(即，2.53%)降低了 7.91%。当均匀分散并掺入 10.0%改性氮化硼和 2.0%改性氧化石墨烯于其聚氨酯基体中，其复合材料的 Shore 硬度在 88 至 90 之间，高于单一聚氨酯材料的 Shore 硬度(即，87)。

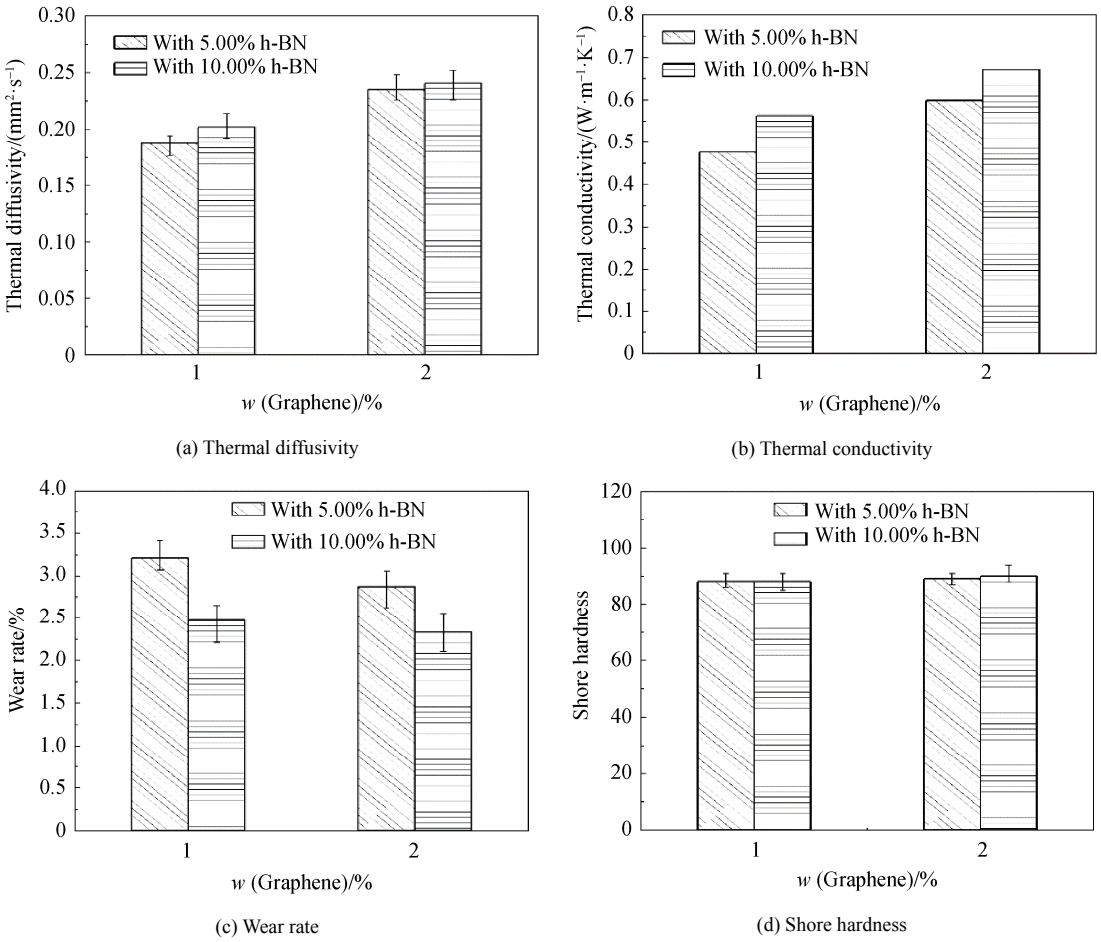


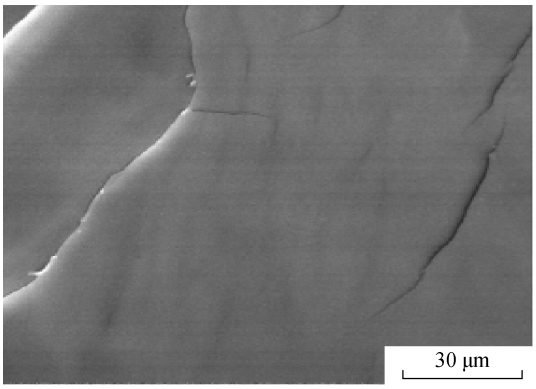
图 7 改性氮化硼/氧化石墨烯掺入量对聚氨酯基纳米复合材料的热扩散系数，热导率，磨损率和 Shore 硬度的影响

Fig. 7 Effect of modified h-BN/graphene oxide particles mass fraction on thermal diffusivity, thermal conductivity, wear rate and Shore hardness of polyurethane-based nanocomposites

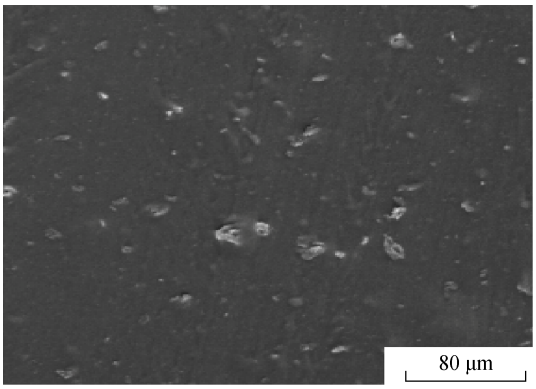
聚氨酯基纳米复合材料导热性能的改善归因于均匀分散并掺入聚氨酯高分子材料中具有较高热导率的改性氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯。这些无机纳米材料具有高的比表面积，若能均匀分散并掺入于聚氨酯基体中，能够进行充分的热交换，同时，改性纳米无机颗粒均匀分散在聚氨酯基体中，且纳米无机颗粒与聚氨酯基体的结合相容性好，也可使得纳米复合材料内部的热流可以经掺入的纳米无机颗粒中快速传输。同理，聚氨酯基纳米复合材料力学性能的改善也是因为随着改性氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯的共掺入，其吸附在颗粒表面的官能团能够与聚氨酯基体更好的相容结合，有利于应力分散，减小了聚氨酯基纳米复合材料的塑性变形和裂碎，从而，改善聚氨酯基纳米复合材料的力学性能(即，磨损率和 Shore 硬度)。文献[26]表明，在摩擦过程中，氧化石墨烯能够在聚氨酯基纳米复合材料

摩擦副接触界面形成具有自润滑和高结合特性的连续转移膜，阻止摩擦对偶的直接接触，从而使聚氨酯基纳米复合材料具有低的磨损率。

图 8a 为聚氨酯断面的 SEM 照片。单一聚氨酯材料的断面虽较为光滑，但有明显的裂纹。图 8b 为聚氨酯基纳米复合材料断面的 SEM 照片。由图 8b 可见，改性纳米无机颗粒均匀地分散在聚氨酯基体中，这主要归因于采用了有效分散方法(即，添加适量的有机分散剂并采用高能量密度介质搅拌磨)和改性方法(即，采用硅烷偶联剂包覆颗粒表面改性)。文献[21]表明，当高能量密度介质搅拌磨作为分散手段，能够通过磨珠之间极高的剪切和挤压作用力将纳米无机颗粒分散在高黏度预聚物中，最终经扩链剂交联得到改性后纳米无机颗粒分散均匀的聚氨酯基复合材料。在改性六方氮化硼/氧化石墨烯/聚氨酯基纳米复合材料中，纳米无机颗粒均匀地分散在聚氨酯基体中且有较高的分布密度，可有效地阻碍、改变和反射微裂纹的扩展[27]。另外，改性后的纳米无机颗粒被聚氨酯基体包裹，与基体有好的相容性。



(a) Neat polyurethane



(b) h-BN/GO/PU nanocomposite

图 8　聚氨酯断面和改性纳米氮化硼和氧化石墨烯聚氨酯基纳米复合材料断面的 SEM 照片

Fig. 8　SEM images of fracture surfaces of neat polyurethane and modified h-BN and GO polyurethane-based nanocomposite

图 9 为聚氨酯、掺入 10.0% 改性氮化硼的聚氨酯基纳米复合材料和掺入 10.0%改性氮化硼和 2.0%改性氧化石墨烯的聚氨酯基纳米复合材料表面温度的红外成像照片。当将样品从室温放置于预先加热至 80 ℃的平板时，掺入改性氮化硼和氧化石墨烯的聚氨酯基纳米复合材料表面温度在红外成像下随着时间推移快速地由深紫色变红色再转变为白色(即，由室温往高温转变)；对于掺入改性氮化硼的聚氨酯基纳米复合材料的表面温度随时间的颜色变化稍缓慢些；而单一聚氨酯材料的颜色变化更为缓慢。这说明掺入改性后具有高热导率改性氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯的聚氨酯基纳米复合材料可迅速地将底部热量传递到材料表面，以达到优良的传热效果。

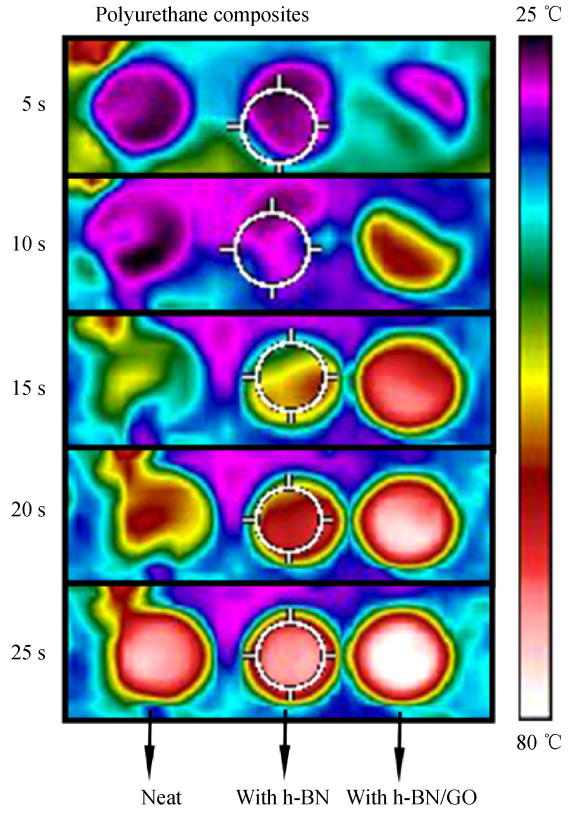


图 9　聚氨酯、改性纳米氮化硼聚氨酯基纳米复合材料和改性纳米氮化硼和氧化石墨烯聚氨酯基纳米复合材料表面温度的红外成像照片

Fig. 9　Infrared images of surface temperature of polyurethane, modified h-BN polyurethane-based nanocomposite and modified h-BN and GO polyurethane-based nanocomposite

3　结论

1) 通过高能量密度介质搅拌磨在添加高分子分散剂的情形下，有效地将改性后氮化硼纳米颗粒和氧化石墨烯分散在高黏度聚氨酯预聚体中，而后加入扩链剂交联，制备了纳米氮化硼/氧化石墨烯聚

氨酯基复合材料。

2) 在添加高分子分散剂和有效机械分散的情形下，改性后纳米无机颗粒可均匀分散在聚氨酯有机质基体中，提高了聚氨酯基纳米复合材料的导热及力学性能。在聚氨酯材料中共掺入 2.0%的改性氧化石墨烯和 10.0%的改性六方氮化硼纳米颗粒，可使其热导率相比于未改性的氮化硼和氧化石墨烯聚氨酯基纳米复合材料提高 11.09%，相比于纯聚氨酯材料提高了 188.00%。根据等效介质模拟计算和分析表明，改性后的六方氮化硼或氧化石墨烯与聚氨酯基体界面的 Kapitza 热阻率相比于未改性的六方氮化硼或氧化石墨烯纳米复合材料分别降低了 35.17%和 30.43%，这归因于经硅烷偶联剂改性纳米无机颗粒与聚氨酯基体的有效耦合及充分分散作用，使得改性纳米无机颗粒与聚氨酯基体界面处的声子散射水平降低。另外，改性氮化硼和氧化石墨烯聚氨酯基复合材料的 Shore 硬度为 91，相比于未改性纳米无机颗粒的聚氨酯基复合材料提高了 11.11%，相比聚氨酯提高了 4.12%；改性氮化硼和氧化石墨烯聚氨酯基复合材料的磨损率为 2.33%，相比于未改性纳米无机颗粒聚氨酯基复合材料降低了 23.36%，相比于聚氨酯降低了 26.63%。

参考文献:

[1] LEI L, ZHONG L, LIN X P, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersions with different chain extenders for potential application in waterborne ink[J]. Chem Eng J, 2014, 253:518–525.

[2] NAZERAN N, MOGHADDAS J. Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application[J]. J Non-Cryst Solids, 2017, 461:1–11.

[3] EVSSA H M, ABULVAZIED D E, ABO-STATE M A M. Application of polyurethane/gamma-irradiated carbon nanotubes composites as antifouling coat[J]. Polym Composite, 2018, 39, E1196–E1207.

[4] JIANG Y, DA Z L, QIU F X, et al. Preparation of novel graphene oxide crosslinked azo polyurethane composite and its application in thermo-optic switch[J]. Optik, 2018, 159: 50–56.

[5] HAN Z, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. Prog Polym Sci, 2011, 36(7): 914–944.

[6] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Graphene–multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. Nano Lett, 2012, 12(2): 861–867.

[7] KIM K, KIM M, KIM J. Enhancement of the thermal and mechanical properties of a surface-modified boron nitride-polyurethane composite[J]. Polym Adv Technol, 2014, 25(8): 791–798.

[8] GUO Z, KIM T Y, LEI K, et al. Strengthening and thermal stabilization of polyurethane nanocomposites with silicon carbide nanoparticles by a surface-initiated-polymerization approach[J]. Compos Sci Technol, 2008, 68(1): 164–170.

[9] SESHADRI I, ESQUENAZI G L, CARDINAL T, et al. Microwave synthesis of branched silver nanowires and their use as fillers for high thermal conductivity polymer composites[J]. Nanotechnology, 2016, 27(17): 175601.

[10] WANG Y, YU J, DAI W, et al. Epoxy composites filled with one-dimensional SiC nanowires–two-dimensional graphene nanoplatelets hybrid nanofillers[J]. RSC Adv, 2014, 4(103): 59409–59417.

[11] CHEN H, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Prog Polym Sci, 2016, 59: 41–85.

[12] FENG C P, NI H, CHEN J, et al. A facile method to fabricate highly thermally conductive graphite/PP composite with network structures[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 25(8): 19732–19738

[13] YAO Y, ZHU X, ZENG X, et al. Vertically aligned and interconnected SiC nanowire networks leading to significantly enhanced thermal conductivity of polymer composites[J]. ACS Appl Mater interfaces, 2018, 11(10): 9669–9678.

[14] 翟风瑞, 单科, 卢敏, 等. 六方氮化硼陶瓷的烧结及其结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 351(6): 59–64.
ZHAI Fengrui, SHAN Ke, LU Ming, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 351(6): 59–64.

[15] 姜丽丽, 鲁雄. 石墨烯制备方法及研究进展[J]. 功能材料, 2012, 43(23):3185-3193.
JIANG Lili, LU Xiong. J Funct Mater (in Chinese), 2012, 43(23): 3185–3193.

[16] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Suspended graphene: A bridge to the Dirac point[J]. Physics, 2008. 3(8): 491–495.

[17] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Lett, 2008, 8(3): 902–907.

[18] SEOL J H, JO I, MOORE A L, et al. Two-dimensional phonon transport in supported graphene[J]. Science, 2010, 328(5975): 213–216.

[19] GHOSH S, BAO W, NIKA D L, et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene[J]. Nature Mater, 2010, 9(7): 555–558.

[20] HUANG T, XIN Y, LI T, et al. Modified graphene/polyimide nanocomposites: Reinforcing and tribological effects[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(11): 4878–4891.

[21] OGI T, ZULHIJAH R, IWAKI T, et al. Recent progress in nanoparticle dispersion using bead mill[J]. Kona Powder Part J, 2017(34): 3–23.

[22] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806–4814.

[23] GAO Y Y, MULLER-PLATHE F. Increasing the thermal conductivity of graphene-polyamide-6,6 nanocomposites by surface-grafted polymer chains: Calculation with molecular dynamics and the effective-medium approximation[J]. J Phys Chem B, 2016, 120(7): 1336–1346.

[24] SELEZENEV A A, ALEINIKOV A Y, GANCHUK N S, et al. Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity coefficient of single-layer and multilayer graphene sheets[J]. Phys Solid State, 2013, 55(4): 889–894.

[25] JO I, PETTERS M T, KIM J, et al. Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride[J]. Nano Lett, 2013, 13(2): 550–554.

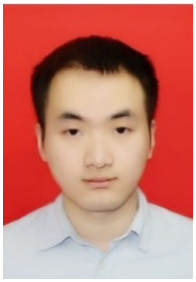
[26] SONG H J, LI N, LI Y, et al. Preparation and tribological properties of graphene/poly(ether ether ketone) nanocomposites[J]. J Mater Sci, 2012, 47(17): 6436–6443.

[27] KANDANUR S S, RARIEE M A, YAVARI F, et al. Suppression of wear in graphene polymer composites[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3178–3183.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



王燕民，男，华南理工大学材料学院教授，博士生导师。中国颗粒制备与处理委员会副主委、中国颗粒学会常务理事和中国科协决策咨询专家，曾任 Physical Separation in Science & Engineering、Particuology 以及现任硅酸盐学报、中国粉体技术的编委。主持过欧共体、瑞典科研基金、中国国基金、广东省重大科技攻关和省基金等几十项科研项目。同时，与德国、英国、瑞典等数国及中国有关机构和企业开展过三十余项国际与国内技术合作研发工作。已发表了 SCI 和 EI 收录论文 140 余篇。参编专著 4 部，已申请中国发明专利 27 项(其中授权 16 项)。主要研究方向为功能性纳米无机材料、陶瓷和玻璃色料和磁性颗粒材料。



乔友健，男，华南理工大学材料学硕士研究生，研究方向为聚氨酯基纳米复合材料的制备及其导热和力学性能研究。参与的项目包括：纳米二氧化硅的制备与应用研究、用于吸附重金属离子纳米黏土基三维复合吸附材料的制备、陶瓷及其复合材料合成的机械力化学效应研究。