

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.024

纳米氮化硅改性聚合物基复合材料研究进展*

何小芳^{1,2}, 赵运启¹, 张崇¹, 戴亚辉¹, 曹新鑫^{1,3}

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南焦作 454000; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189;

3. 河北大学化学与环境工程学院, 河北保定 071000)

摘要: 综述了纳米氮化硅($\text{nano-Si}_3\text{N}_4$)改性聚合物(包括聚烯烃、环氧树脂、双马来酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚、聚酯、聚四氟乙烯等)的研究进展,从热学性能、力学性能、结晶性能、摩擦性能和电性能等方面对 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 改性聚合物的效果进行了叙述,并展望了 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 改性聚合物的研究前景。

关键词: 纳米氮化硅; 聚合物; 改性; 研究进展

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0096-04

Advances in Research on Polymer/ $\text{Nano-Si}_3\text{N}_4$ CompositesHe Xiaofang^{1,2}, Zhao Yunqi¹, Zhang Chong¹, Dai Yahui¹, Cao Xinxin^{1,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

3. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071000, China)

Abstract: Research progress of modification of polymer by $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ was reviewed (such as polyolefin, epoxy resin, bismaleimide, polyether ether ketone, polyphenylene sulfide, polyester, polytetrafluoroethylene, etc). From thermal properties, mechanical properties, crystallization properties, friction properties and electrical properties, the modification effects of $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ on polymers were described. Further study trend of modifications of Polymer / $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ composites was predicted.

Keywords: $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$; polymer; modification; research progress

聚合物树脂是三大合成高分子材料中种类最多、应用最广的材料,其应用已深入到经济生活的各个领域,然而其强度低、耐热性、耐光性和阻隔性较差^[1-2],不能完全满足现代工业的要求。聚合物基纳米复合材料综合了纳米粒子的小尺寸效应、大比表面积、表面原子处于活化状态以及与聚合物有强相互作用的优点,大大扩展了聚合物应用范围^[3]。近年来,无机纳米粒子改性有机塑料的研究受到众多学者的关注。纳米氮化硅($\text{nano-Si}_3\text{N}_4$)是其中有代表性的粒子,其耐高温、力学性能好、化学稳定性高、介电性优异^[4]。通过 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 改性可使聚合物的热学性能、力学性能、结晶性能、摩擦性能、电性能等得到较大提高。笔者将针对 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 的结构及改性机理和复合材料热性能、力学性能、结晶性能、摩擦性能、电性能等方面作总结和展望。

1 $\text{Nano-Si}_3\text{N}_4$ 及其复合材料的制备

1.1 $\text{Nano-Si}_3\text{N}_4$ 结构、性能及其改性机理

$\text{Nano-Si}_3\text{N}_4$ 主要含Si、N,少量H、O等,是原子晶体,具有短程有序性,在 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 表面存在硅氮、硅烷胺、硅烷醇、硅氧烷等基团^[5],为 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 表面包覆改性研究提供了基础。无机纳米颗粒表面的基团可与改性剂中基团,如羧基、异丙氧基等缩水结合形成共价键而被改性^[6-8]。改性后

$\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 表面被包覆,粒径降低、表面自由能降低,可均匀分散在聚合物基体中,形成纳米复合材料,从而带来良好纳米效应^[15]。 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 既是优良的高温结构陶瓷材料^[4],又是新型的功能材料和优良的光电材料^[9]。在冶金、航天、汽车工业、微电子领域等有广泛的应用前景^[10-14]。

分散良好的 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 在复合材料中一般从两方面改性聚合物基体^[15]:(1)改变应力。均匀分散纳米粒子较多的表面活性中心和较大的接触面积使其与基体紧密结合。受到外力时,二者不易脱离,基体内很多微变形区会吸收大量能量,既传递外力,又引发基体屈服,达到增韧增强作用;(2)改变晶形。 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 粒子效应可影响结晶倾向较大聚合物的结晶行为和晶体结构,影响材料性能。

1.2 聚合物/ $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的制备

聚合物/ $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料性能的提高水平取决于 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$ 的分散水平及二者相容性好坏,故提高二者相容性对于复合材料性能的改善具有重要意义。目前,直接共混法^[16]和纳米粒子存在下单体原位聚合^[17]是制备 $\text{nano-Si}_3\text{N}_4$

* 河南理工大学 SRTF 项目(10-3-044)

联系人: 何小芳,副教授,主要从事无机/有机复合材料研究
收稿日期: 2012-08-12

Si₃N₄ 复合材料的两种主要方法。通过对 nano-Si₃N₄ 表面改性以提高二者相容性,从而改变复合材料性能。

罗颖等^[18]先将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与 nano-Si₃N₄ 接枝,后与苯乙烯(St)共聚,接枝共聚改性可消除或减少粒子表面基团数,阻止其发生团聚,有效改善 nano-Si₃N₄ 的分散性和稳定性,制备出纳米复合材料。

H. He 等^[17]将高导热 nano-Si₃N₄ 填充一种新型结构环氧树脂(EP),加入适量的硅烷偶联剂 KH-505 作表面改性剂,对 nano-Si₃N₄ 进行表面处理,从而降低其粒径、改善其分散性、降低表面自由能,提高了二者相容性。

M.Zh.Rong 等^[6]在制备的 EP/混合粒子纳米复合材料中,加入适量的聚丙酰胺(PAAM),然后接枝改性含 nano-Si₃N₄ 的混合粒子填料,发现接枝改性极大地改善了填料的分散效果,从而有效改善材料的性能。

王明明等^[7]等浇注制备 EP/nano-Si₃N₄ 复合材料。用硅烷偶联剂 KH-550 作表面改性剂,对导热填料 nano-Si₃N₄ 进行表面处理,增强了填料与基体间相互作用,使 nano-Si₃N₄ 在树脂基体中达到纳米级分散,起到增韧效果。

2 聚合物/nano-Si₃N₄ 复合材料改性研究

2.1 热学性能

Nano-Si₃N₄ 纳米级、耐高温的特点可在很大程度上改变复合材料热性能、流变性能等各方面性能,从而使复合材料黏度、强度等发生变化,来改善复合材料的热性能。

X. L. Zeng 等^[19]在共混搅拌条件下,制备不同含量的双马来酰亚胺三嗪树脂(BT)/nano-Si₃N₄ 复合材料,研究了复合体系的热性能。结果表明:复合材料的热导率随着 nano-Si₃N₄ 含量的增加而增加,当粒子质量分数为 50% 时,热导率最大,为 0.94 W/(m·K),是纯树脂的 5 倍多;热分解温度也如此,当粒子质量分数为 50% 时,其达到 393.99℃,提高了 21.45℃,这是由纳米填料的弯路效应导致渗透率下降所导致的。玻璃化转变温度(T_g)随粒子加入而下降,当粒子质量分数为 0% 时, T_g 为 239.24℃,当粒子质量分数 50% 时, T_g 为 185.39℃。

H. He 等^[20]将 5%~45% nano-Si₃N₄ 与线性酚醛固化树脂机械搅拌,后在 180℃ 和 30 MPa 下热压,制得纳米复合材料,并研究了复合体系的热性能,结果表明:复合材料导热系数随 nano-Si₃N₄ 含量增加而增加,当纳米粒子为 45% 时,复合体系导热系数约为 1.8 W/(m·K)。

Q. L. An 等^[21]将 5%~45% 的 nano-Si₃N₄ 与线性低密度聚乙烯(PE-LLD)粉末混合,然后在 190℃ 和 10 MPa 下热压制得纳米复合材料。复合材料的热性能研究结果表明:nano-Si₃N₄ 在基体中具有独特的核壳结构分散体系;随着 nano-Si₃N₄ 含量和 PE-LLD 颗粒尺寸的增加,复合材料的导

热系数也增大,当填料为 30% 时,导热系数增加到 1.42 W/(m·K),是纯 PE-LLD 的 7 倍;大颗粒 PE-LLD 更容易形成导热网络,效果更好。

J.Tang 等^[22]将不同含量的经硅烷偶联剂表面改性 β -nano-Si₃N₄ 与 EP 共混制得纳米复合材料,并研究了复合体系的热性能。结果表明:复合体系导热系数随填料体积分数增加而增加,当纳米粒子 45.4% 时,导热系数最大,为 9.72 W/(m·K),增加 31.4 倍,由于填料和基质间界面的改善,导致二者接触热阻减小,从而使导热系数增加。

Z.Han 等^[23]将不同质量分数,尺寸从微米到纳米的氮化硼、氧化铝、金刚石、碳化硅、nano-Si₃N₄ 分别与低分子量双酚 A 缩水甘油醚混合并超声搅拌,制得纳米复合材料。复合体系的热性能研究结果表明:相比于其它纳米粒子,纳米氮化硼能更好地提高复合体系导热系数,是最好的填料粒子;而 nano-Si₃N₄ 填充复合材料导热系数只有很少提高。

X.J.Zhang 等^[24]将不同含量的含 nano-Si₃N₄ 混合粒子与 EP(E-44)混合,并用三辊研磨机研磨,制得高含量纳米复合材料。复合材料热性能结果表明:复合填料有力改善了材料导热性,当以 25% nano-Si₃N₄、25% 纳米氧化铝、10% 纳米氮化硼混合改性时,体系导热系数为 2.66 W/(m·K),是纯树脂的 11.6 倍。高含量纳米粒子在复合体系中形成很多网络,热流能够通过这些网络散热,从而提高导热系数。

W.Y.Zhou 等^[25]用质量比为 65:35 的聚乙烯、PE-LLD 混合制备高分子合金,再用处理的 nano-Si₃N₄ 改性,制备复合材料。复合材料热性能结果表明:nano-Si₃N₄ 改善了复合材料导热性;颗粒尺寸越小,含量越多,材料导热系数越大;当颗粒尺寸为 0.2 μ m,质量分数为 20% 时,导热系数最大为 1.8 W/(m·K)。

2.2 力学性能

Si₃N₄ 本身具有高强度、超硬的特点。当经过表面改性的 nano-Si₃N₄ 与聚合物基体混合,就会以纳米级水平均匀分散于聚合物基体中,大大增加二者相容性,并形成良好的界面粘接,不易脱离,且在基体内产生很多微变形区,吸收大量能量,使其既传递外力,又引发基体屈服,从而使复合材料的力学性能得到改善。

R.Voo 等^[26]将 0~2% nano-Si₃N₄ 与双酚 A 型 EP 混合并超声搅拌,后加入固化剂,制得纳米复合材料薄膜,研究了复合体系力学性能,结果表明:复合材料拉伸强度和弹性模量随 nano-Si₃N₄ 含量增加而增加;当粒子为 2% 时,材料弹性模量增加到 2 GPa,储能模量也达到最大;复合材料力学性能得到改善。

G.C.Xu 等^[27]用双螺杆挤出机制得 PP/nano-Si₃N₄ 复合材料,并研究了复合材料的力学性能。结果表明:经硅烷

偶联剂表面改性的 nano-Si₃N₄ 与 PP 之间形成了强烈的有机-无机杂化两相结合结构,当 nano-Si₃N₄ 质量分数从 0% 增加到 2% 时,复合材料的冲击强度从 2.7 kJ/m² 提高到 3.69 kJ/m²,增加多达 25%,而拉伸强度却有略低于 10% 的减小幅度。

X.J.Zhang 等^[24]将含 nano-Si₃N₄ 的混合填料与 EP (E-44) 混合,制得复合材料,并研究了复合体系的力学性能,结果表明:在纳米氮化硼等量的情况下,随着 nano-Si₃N₄ 的增加、纳米氧化铝的减少,复合体系弹性模量减小, nano-Si₃N₄ 对体系弹性模量有重要影响。当 nano-Si₃N₄、纳米氧化铝、纳米氮化硼含量分别为 25%、20%、10% 时,复合体系的弹性模量为 6.245×10^{-2} MPa。

王小东等^[28]将表面改性处理的 nano-Si₃N₄ 与聚苯硫醚 (PPS) 共混挤出制备复合材料,研究了材料的力学性能。实验表明:复合材料拉伸强度和冲击强度随粒子添加量增加而增加,当粒子质量分数为 0.8% 时,拉伸强度提高 22%;当粒子质量分数为 1.2% 时,冲击强度和缺口冲击强度最大,增加了 33% 和 41%;随纳米粒子含量增加,PPS 分子链段松弛所需能量增加,松弛过程延长,体系储能模量降低,损耗模量增加。

李朋博等^[29]将 nano-Si₃N₄ 填充到双马来酰亚胺 (BMI) / 氰酸酯树脂 (CE) 中,研究了复合体系的力学性能,结果表明:当 nano-Si₃N₄ 质量分数为 3.0% 时,材料力学性能最好,冲击强度提高 36.0%,弯曲强度提高 21.8%; nano-Si₃N₄ 粒子可较好分散在树脂基体中,增强材料韧性。

顾红艳等^[30]采用模压成型法制备了含 nano-Si₃N₄ 的混合填料填充的聚四氟乙烯 (PTFE) 复合材料,并研究了复合材料的力学性能,结果表明: nano-Si₃N₄ 及其混杂填料均使复合材料表面硬度增大;纳米复合材料相对于原材料具有较好的拉伸性能。

2.3 结晶性能

Nano-Si₃N₄ 复合材料的许多性能与其结晶性能有着密切的关系。由于 nano-Si₃N₄ 粒径小、表面能较高,采用其填充聚合物树脂后,对聚合物树脂的结晶行为会产生明显的影响,从而引起结晶性能的变化,最终反映为材料性能的差异。

V.Balaji 等^[31]采用热压法制得不同含量的聚醚醚酮 / nano-Si₃N₄ 复合材料,研究了材料的结晶性能,结果表明:当粒子为 2.5%, nano-Si₃N₄ 分散均匀,起到强烈的成核剂作用,提高结晶度;随着其含量增加,粒子阻碍大分子链运动,使复合材料难形成结晶结构,降低结晶度,提高结晶温度,粒子为 10% 时,结晶温度增加 14℃。

W.T.Hao 等^[32]制得 PP / nano-Si₃N₄ 纳米复合材料,试验得知: nano-Si₃N₄ 对材料的结晶性能有着显著的积极影响;

当其质量分数为 2% 时,成核过程切实加快,当其质量分数为 5% 时,晶体生长明显得到促进。

W. Yang 等^[33]也研究了 PP / nano-Si₃N₄ 复合材料非等温结晶动力学和成核活动,PP 纳米复合材料的结晶有效能垒 (ΔE) 分析表明:PP / nano-Si₃N₄ 复合材料的 ΔE 值随纳米粒子含量的增加而增加。

W. T. Hao 等^[34]将 nano-Si₃N₄ 共混改性聚酯,并研究了复合体系的结晶性能。结果表明:KH-550 改性 nano-Si₃N₄ 改善了聚酯的结晶性;但当纳米粒子超过 1% 时,结晶速率降低,PET 链和粒子间的束缚会阻碍结晶作用。

安群力等^[35]用粉末混合法制备出 PE-LLD / nano-Si₃N₄ 导热绝缘材料,并研究了材料的结晶性能,结果表明:加入 Si₃N₄ 后材料熔融温度提高 10℃,当 nano-Si₃N₄ 为 15%,材料熔融焓为 221.5 J/g,提高 17.1 J/g。加入 nano-Si₃N₄ 后 PE-LLD 结晶度增加,粒子起到异相晶核作用,促进了 PE-LLD 分子链结晶。

2.4 摩擦性能和电性能

Nano-Si₃N₄ 具有优异的介电性能,经过表面改性后的 nano-Si₃N₄ 能够以纳米级分散于聚合物基体中,使两者之间实现了纳米级复合,进一步增加其相容性,使材料的摩擦学性能和电性能均比纯聚合物基体有较大改善。

V. Balaji 等^[31]用热压法制得不同质量分数聚醚醚酮 / nano-Si₃N₄ 复合材料,并研究了复合材料的摩擦学性能。结果表明: nano-Si₃N₄ 有助于改善复合材料的摩擦学性能,当其为 2.5% 时,复合材料磨损率开始显著减少,当其为 10% 时,减到最小,这是因为二者之间形成的转移膜起了重要作用。但复合材料摩擦系数相比于纯聚醚醚酮却增大。

Q. H. Wang 等^[36]以短碳纤维、石墨、nano-Si₃N₄ 为混合填料,采用热压成型法制备复合材料,采用环块接触方式进行磨损实验。结果表明:掺入碳纤维和石墨,可以显著改善复合材料的减磨和抗磨能力,单掺入 nano-Si₃N₄,会减弱复合材料耐磨性;聚醚醚酮复合材料的摩擦磨损性能依赖成分的协同作用, nano-Si₃N₄、短碳纤维、石墨的组合更有效地改善了聚醚醚酮复合材料的摩擦学特性;在更高负荷和更快滑动速度下,复合材料表现出了很好的摩擦学性能;复合材料在润滑油下比在水润滑下具有更好的摩擦学性能。

顾红艳等^[30]研究了纳米粒子对 PTFE 复合材料摩擦学性能的影响,试验结果表明:混杂填料均可以改善 PTFE 复合材料的耐磨性能,其中 5% nano-Si₃N₄ 和 10% nano-Al₂O₃ 混杂填充复合材料的耐磨性最好,填料对复合材料摩擦系数影响不大;SEM 分析表明, nano-Si₃N₄、nano-Al₂O₃ 与 PTFE 基体界面结合较好。

吉小利等^[37]制备了 EP / nano-Si₃N₄ 复合材料,研究了

纳米粒子及其含量对复合体系电学性能的影响,结果表明:当改性 EP/nano-Si₃N₄ 质量比为 100:3 时,复合材料击穿场强提高幅度达到最大,在直流和交流电压下,分别提高了 249%,146%;添加 nano-Si₃N₄ 使复合材料的介电常数和介质损耗值减小。

G.C.Xu 等^[27] 制得不同含量 nano-Si₃N₄ 的 PP/nano-Si₃N₄ 复合材料,其中 nano-Si₃N₄ 被硅烷偶联剂表面改性,并研究了复合材料的电性能。结果表明:在交流电和直流电情况下,PP/nano-Si₃N₄ 复合材料的击穿电场强度分别平均增加 40% 和 10%;其中, nano-Si₃N₄ 在 PP 基体中的分散情况对材料电性能也有重要影响,分散性好有利于改善材料电性能。

3 展望

改性聚合物纳米复合材料具有较好的综合性能,得到很多学者的研究,未来也许会有很好的应用。但目前,因受生产工艺及改性技术的限制,还没有得到大规模的生产和应用,未来从以下几方面进行研究,应该会取得一些突破:

(1) 深入探索 nano-Si₃N₄ 在树脂基体中的分散机理,寻找更好的表面改性剂和改性方式,以达到更优异的分散效果和结合方式。

(2) 改进生产工艺,探索更加简单的制备方法,促进工业化生产。

(3) 变单一聚合物基体为多组分混合聚合物基体,实现各种成分优势互补,再经 nano-Si₃N₄ 改性。

深入探索聚合物/nano-Si₃N₄ 复合材料的改性机理,寻找新的低成本、易操作的合成途径,必将使聚合物制品及应用进入更多更新的领域。

参考文献

- [1] Toshniwal L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106 : 706–711.
- [2] Shih Y F, et al. Polymer, 2008, 49 : 4 602–4 611.
- [3] 白春礼. 纳米科技现在与未来[M]. 成都: 四川教育出版社, 2001.
- [4] Danzer R, et al. Engineering Failure Analysis, 2010, 17 : 596–606.
- [5] Li D H, et al. Chinese Science Bulletin, 1993, 38 (4) : 348–350.
- [6] Rong M Z, et al. Tribology International, 2003, 36 : 697–707.
- [7] 王明明,等. 粘接, 2010, 11 : 49–52.
- [8] 方胜阳,等. 化工新型材料, 2009, 37 (4) : 78–80.
- [9] Zh.Karazhanov S, et al. Thin Solid Films, 2010, 518 : 4 918–4 922.
- [10] Khader I, et al. Wear, 2011, 271 : 2 531–2 541.
- [11] Kawai N, et al. International Journal of Impact Engineering, 2011, 38 : 542–545.
- [12] Bocanegra-Bernal M H, et al. Materials Science and Engineering A, 2010, 527 : 1 314–1 338.
- [13] Kim B Y, et al. Thin Solid Films, 2011, 519 : 5 165–5 168.
- [14] Gilliot M, et al. Thin Solid Films, 2008, 516 : 7996–8 001.
- [15] 方征平,等. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (2) : 279–283.
- [16] Yu L, et al. Wear, 1998, 214 : 54–63.
- [17] He H, et al. Journal of Electronic Packaging, 2007, 129 : 469–472.
- [18] 罗颖,等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (6) : 71–74.
- [19] Zeng X L, et al. High thermal conductive BT resin / silicon nitride composites [C]. 2011 International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging, 2011 : 346–348.
- [20] He H, et al. Journal of Materials Science, 2007, 42 : 6 749–6 754.
- [21] An Q L, et al. Polymer Composites, 2009, 10 : 866–871.
- [22] Tang J, et al. Key Engineering Materials, 2007, 336–338 : 1 350–1 352.
- [23] Han Z, et al. Thermal properties of composites filled with different fillers [C]. 2008 Conference Record of IEEE International Symposium on Electrical Insulation, 2008 : 497–501.
- [24] Zhang X J, et al. Advanced Materials Research, 2011, 217–218.
- [25] Zhou W Y, et al. Composites : Part A, 2009, 40 : 830–836.
- [26] Voo R, et al. Journal of Plastic Film and Sheeting, 2011, 27 (4) : 331–346.
- [27] Xu G C, et al. Journal of Composite Materials, 2007, 41 : 2 213–2 223.
- [28] 王小东,等. 中国塑料, 2008, 22 (12) : 44–47.
- [29] 李朋博,等. 材料科学与工程学报, 2009, 27 (4) : 534–537.
- [30] 顾红艳,等. 中国塑料, 2009, 23 (10) : 31–35.
- [31] Balaji V, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119 : 311–318.
- [32] Hao W T, et al. Polymer Testing, 2011, 30 : 527–533.
- [33] Hao W T, et al. Polymer Testing, 2010, 29 : 527–533.
- [34] Hao W T, et al. Polymer Testing, 2012, 31 : 110–116.
- [35] 安群力,等. 合成树脂及塑料, 2008, 25 (1) : 40–43.
- [36] Wang Q H, et al. Materials and Design, 2010, 31 : 3 761–3 768.
- [37] 吉小利,等. 中国塑料, 2008, 22 (8) : 41–45.