

KH570/聚苯乙烯双重改性纳米氮化铝粉末的研究

Nano-AlN Powder Doubly Modified by
KH570 and Polystyrene

马文石, 董安辉

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

MA Wen-shi, DONG An-hui

(College of Materials Science & Engineering, South

China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 采用硅烷偶联剂 KH570 和苯乙烯对无机纳米 AlN 粉末表面进行双重改性, 制备了表面有机改性纳米 AlN 粉末。采用红外光谱、热失重以及 X 射线衍射 (XRD) 对 KH570/聚苯乙烯双重改性前后纳米 AlN 粉末进行了表征。结果表明: 苯乙烯可以与硅烷偶联剂 KH570 共聚并连接在纳米 AlN 粉末表面; 纳米 AlN 粉末最大失重速率温度由改性前的 202.3℃ 上升到 228.07℃; 改性剂的用量约为纳米 AlN 粉末质量分数的 2%~3% 即可获得很好的改性效果, 改性后的纳米 AlN 粉末即使在 70℃ 的热水中浸泡 24h 也不会发生明显的水解, 疏水性和抗水解性能显著提高。

关键词: 硅烷偶联剂; 苯乙烯; 纳米 AlN; 双重改性; 表征

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)09-0023-03

Abstract: Inorganic nano-AlN powder doubly modified by KH570 and polystyrene was prepared. The nano-AlN powder before and after being modified was characterized by FTIR, TG/DTG and XRD. The results showed that some polystyrene (PS) chains were bonded to the nano-AlN particles surface through the silane coupling agent KH570. The temperature of maximum mass loss rate of nano-AlN powder rose from 202.3℃ before being modified to 228.07℃. While the mass fraction of modified agents was about 2%-3% of nano-AlN powder, the modified effects were good. Hydrolysis didn't take place when nano-AlN powder was immersed in water at 70℃ for 24h. The hydrophobic property and anti-hydrolytic property of nano-AlN powder were improved obviously.

Key words: silane coupling agent; styrene; nano-AlN; double modification; characterization

纳米氮化铝 (AlN) 具有高的导热率、可靠的电绝缘性、耐高温、耐腐蚀、无毒、良好的力学性能以及与硅的膨胀系数相匹配等一系列优良性能, 在许多高新技术领域的应用越来越广泛^[1,2]。但它对水敏感, 极易吸收空气中的水分发生水解, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 这不仅给 AlN 粉末储存、运输造成困难, 更重要的是将 AlN 粉末加工成片材或板材的工艺过程中, 不可避免地需要使用到水性黏结剂, 从而对其性能造成严重影响; 此外, 由于纳米氮化铝具有高的表面活性, 极易发生团聚, 使得其应有的性能难以发挥。因此, 如何提高纳米 AlN 粉末的抗水解能力和稳定性, 已成为其大规模应用于电子工业迫切需要解决的重要课题。

利用脂肪酸或者偶联剂对纳米 AlN 进行有机表面改性已有报道^[3,4], 经研究发现单用偶联剂处理纳米 AlN 虽有一定效果, 但不理想^[5]。为此, 本工作采

用偶联剂 (KH570) 对纳米 AlN 进行处理, 再在一定条件下接枝聚苯乙烯进行二次改性, 制备了表面有机改性纳米 AlN 粉末, 有效改善了氮化铝的抗水解性能, 并采用红外光谱、热分析和 X 射线衍射对改性前后的粉末进行了表征。

1 实验

1.1 主要原材料

硅烷偶联剂 (KH570, γ -(甲基丙烯酰氧基) 丙基三甲氧基硅烷): 工业级, 市售; 纳米 AlN 粉末: 纯度 > 99.1%, 总氧含量 < 0.8%, 比表面积 $110\text{m}^2/\text{g}$, 工业级, 日本进口; 过氧化二苯甲酰 (BPO)、无水乙醇和苯乙烯等均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

将一定量的纳米 AlN 粉末、KH570 和无水乙醇加入到四口瓶中, 搅拌 4h, 再加入一定量的苯乙烯和少量引发剂, 升温至 75~80℃ 恒温水浴加热, 经搅拌反应一定时间后, 取出产物进行后处理, 得到改性纳米 AlN 粉末材料。

1.3 测试与表征

采用 Bruker Vector33 型红外光谱仪, KBr 压片法测波数范围为 500~4000 cm^{-1} , 以检测改性前后纳米 AlN 表面官能团的变化; 利用 NETZSCH TG 209 失重热分析仪(氮气气氛, 升温速率为 10℃/min) 分别对改性前后的氮化铝粉末进行 TG/DTG 分析测试。用 X 射线衍射分析改性前后纳米 AlN 粉末的水解稳定性。

2 结果与讨论

2.1 改性氮化铝粉末的红外光谱分析

图 1 是 KH570 改性前后纳米 AlN 粉末的红外光谱图。对比图 1a, b, 3449 cm^{-1} 处的吸收峰是纳米 AlN 表面羟基特征吸收峰, 800 cm^{-1} 以下的宽峰为纳米 AlN 的特征吸收峰。KH570 改性后的纳米 AlN 在 1707, 1637, 1303 cm^{-1} 出现的吸收峰分别是改性剂 KH570 分子中 C=O, C=C 和 C—O 的吸收峰, 这表明 KH570 已经连接在纳米 AlN 的表面。在 1000 cm^{-1} 以下 KH570 分子的特征吸收峰与纳米 AlN 的特征吸收峰重叠形成强宽峰。

对照图 1a, c, 图 c 中 3082, 3060, 3025 cm^{-1} 处的吸收峰为聚苯乙烯中苯环上 C—H 特征吸收峰; 2925, 2847 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH₃, CH₂ 的特征吸收峰; 这表明聚苯乙烯通过 KH570 已连接在纳米 AlN 表面。由于经 KH570 和苯乙烯双重改性的纳米 AlN 粉末先经过甲苯反复洗涤除去了物理吸附在粒子表面的纯聚苯乙烯, 所以可以认为苯乙烯与接枝在纳米 AlN 表面的 KH570 分子中的 C=C 键发生了共聚, 也就是说聚苯乙烯链通过偶联剂分子与纳米 AlN 粒子相连。

2.2 改性前后纳米氮化铝的 TG/DTG 分析

改性前纳米 AlN 粉末的 TG/DTG 变化曲线如图 2 所示。在 150℃ 以下, 未经改性的纳米 AlN 热失重率约 1.5%, 主要为纳米粒子表面的吸附水和少量的吸附气体^[6], 当温度达到 202.3℃ 时出现最大热失重速率; 在 150~600℃ 之间, 未经改性的纳米 AlN 失重率约为 3.1%, 可能是纳米粒子表面的羟基减少所致。这也说明未经表面修饰的纳米 AlN 粉末极易与空气中的水分发生反应。

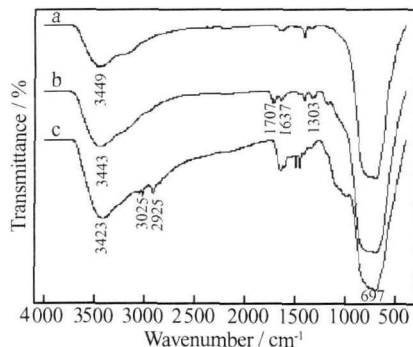


图 1 改性前后纳米 AlN 粉末的红外光谱图

(a) 未经改性的原始 AlN 粉末;

(b) 经 KH570 改性后并用甲苯反复洗涤;

(c) 聚苯乙烯/KH570 双重改性纳米 AlN 并用甲苯反复洗涤

Fig. 1 FTIR spectra of nan AlN powder before and after being modified (a) nan AlN powder

before being modified; (b) nan AlN powder

being modified by KH570 and washed by toluene repeatedly;

(c) nan AlN powder doubly modified by KH570 and polystyrene and washed by toluene repeatedly

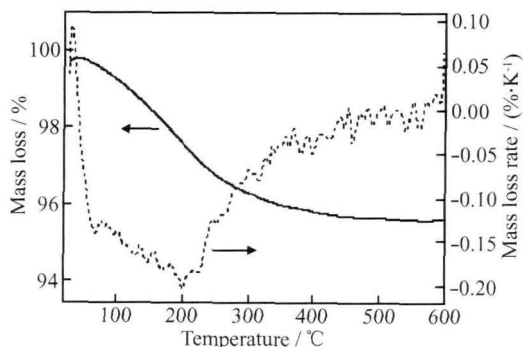


图 2 改性前纳米 AlN 粉末的 TG/DTG 图

Fig. 2 TG/DTG spectra of nan AlN powder before being modified

KH570/聚苯乙烯双重改性后纳米 AlN 粉末的 TG/DTG 变化曲线如图 3 所示。在 150℃ 以下, 经双重改性的纳米 AlN 失重率约 0.8%, 吸附水量明显比未改性时减少, 说明改性后纳米粉末表面的疏水性增加。当温度达到 228.07℃ 时出现最大失重速率。在 150~600℃ 之间, 失重率约为 5.5%, 除了纳米粒子表面的羟基减少外, 主要为改性剂 KH570 和聚苯乙烯热分解所造成的。可见经过表面修饰接枝上聚苯乙烯的双重改性纳米粉末热分解的温度升高, 热稳定性提高。改性前后热失重率数据对比表明, 改性剂用量在纳米 AlN 粉末质量分数的 2%~3% 即可获得很好的改性效果。由于纳米 AlN 比表面积 $S_{\text{比}} = 110\text{m}^2/\text{g}$, 平均粒径 $d_{\text{比}} = 40\text{nm}$, 如果假设表面改性剂的密度为 $\rho = 1\text{g}/\text{cm}^3$, 则可以计算出包覆层的厚度约为 0.23nm。

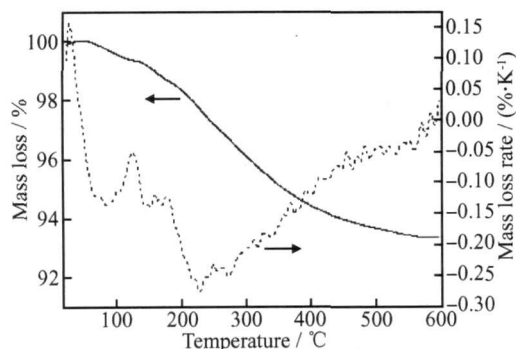


图3 KH 570/ 聚苯乙烯双重改性后纳米 AlN 粉末的 TG/DTG 图

Fig. 3 TG/DTG spectra of nano AlN powder after being doubly modified by KH 570 and PS

2.3 纳米氮化铝粉末改性前后耐水性分析

纳米 AlN 粉末是一种活性很高的材料,遇水极易分解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 NH_3 ^[7,8]。未改性及改性不完全的纳米 AlN 粉末遇水会下沉,随着改性效果的增强,下沉量会逐渐减小,在粉体表面修饰方面,通常采用活化指数来考察改性剂对纳米 AlN 粉末表面的包覆程度,说明表面修饰效果的优劣。本工作曾将改性纳米 AlN 粉末在室温的蒸馏水中浸泡 24h 后,测得其活化指数为 1^[5],说明改性剂对 AlN 粉末表面包覆完好。为了更好地证明改性剂的包覆效果,作者将改性前后纳米 AlN 粉末分别浸泡在室温和 70℃ 的水中,然后采用 XRD 对其抗水解性进行分析,结果如图 4 所示。改性前 AlN 粉末室温下在蒸馏水中浸泡 24h,出现了大量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 衍射峰,并且原来的 AlN 衍射峰基本

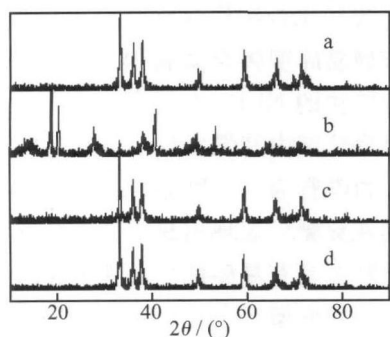


图4 KH570/ 聚苯乙烯双重改性前后纳米 AlN 粉末的 XRD 图

- (a) 未改性的原始纳米 AlN 粉末;
(b) 原始 AlN 粉末室温下浸水 24h;
(c) 改性 AlN 粉末室温下浸水 24h;
(d) 改性 AlN 粉末在 70℃ 水中浸泡 24h

Fig. 4 XRD spectra of nano AlN powder before and after being doubly modified by KH 570 and PS

- (a) raw AlN powder; (b) raw AlN immersing in water at room temperature for 24h; (c) modified AlN immersing in water at room temperature for 24h; (d) modified AlN immersing in water at 70℃ for 24h

消失(图 4a, b),可见纳米 AlN 粉末未经修饰改性时,遇水极易水解^[7]。而经 KH 570/ 聚苯乙烯双重改性后的纳米 AlN 粉末室温下在蒸馏水中浸泡 24h 未出现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 衍射峰,其峰型和改性前纳米 AlN 粉末基本相同。即使将改性后的粉末在 70℃ 的热水中浸泡 24h,其 XRD 图谱仍和未改性的相似,未出现 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 衍射峰,这就更进一步表明改性剂在纳米 AlN 粉末表面形成了完整的包覆层。改性后的 AlN 粉末无论是室温下还是 70℃ 条件下其耐水解的能力都有很大的提高。

3 结论

(1) 聚苯乙烯可以通过硅烷偶联剂 KH 570 连接在纳米 AlN 粉末表面。

(2) 经 KH 570/ 聚苯乙烯双重改性后,纳米 AlN 粉末的最大热失重速率温度由改性前的 202.3℃ 上升到 228.07℃。

(3) 改性剂的用量约为纳米 AlN 粉末质量分数的 2%~3% 即可获得很好的改性效果,改性后的纳米 AlN 粉末即使在 70℃ 的热水中浸泡 24h 也不会发生明显的水解,疏水性和抗水解性能显著提高。

参考文献

- [1] SHEPPARD L M. Aluminum nitride: a versatile but challenging material [J]. *Ceramic Bull*, 1990, 69(11): 1801-1812.
- [2] 秦明礼,曲选辉,林建凉,等. 氮化铝陶瓷研究和发展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, 31(1): 8-12.
- [3] EGASHIRA E, SHIMIZU Y, TAKATSUKI S. Chemical surface treatment of aluminum nitride powder suppressing its reactivity with water [J]. *J Mater Lett*, 1991, 45(10): 994-996.
- [4] 徐征宙,曲选辉,段伯华. 利用硅烷改善氮化铝粉末抗水解性的研究[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(12): 7-9.
- [5] 马文石,董安辉. 纳米氮化铝粉末表面修饰的研究[J]. *电子元件与材料*, 2006, 25(5): 62-64.
- [6] DWECK J, ADERNE R S, SHANFIELD D J. Aluminum nitride oxidation by simultaneous TG and DTA [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, 64: 1163-1169.
- [7] ZHANG Yongheng. Effect of surfactant on depressing the hydrolysis process for aluminum nitride powder[J]. *Mater Res Bull*, 2002, 37: 2393-2400.
- [8] SATO T, HARYU K, ENDO T, et al. High temperature oxidation of hot pressed aluminum nitride by water vapour [J]. *J Mater Sci*, 1987, 22: 2277-2280.

基金项目: 广州市科技计划项目(2006Z1-d0031)

收稿日期: 2006-08-21; 修订日期: 2007-07-06

作者简介: 马文石(1962-),男,博士,副教授,主要从事功能材料、胶黏剂教学科研工作,联系地址: 广州市五山路华南理工大学材料学院(510640)。