

双层表面改性氮化硼纳米片对环氧基绝缘材料热稳定性的影响

吴毅, 李志刚, 刘智辰, 成先文, 杨子瑞, 曾健
(国网江苏省电力有限公司盐城供电分公司, 江苏 盐城 224000)

摘要: 使用多巴胺(DA)和3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(KH560)对氮化硼纳米片(BNNS)进行双层表面改性, 结合FTIR、TGA、SEM实验测试和反应分子动力学模拟, 探讨双层表面改性的BNNS对环氧基(EP)绝缘材料热稳定性的影响。结果表明: 聚多巴胺(PDA)末端接枝KH560和KH560末端接枝DA两种双层改性方法均成功修饰BNNS表面, 并且双层表面改性的BNNS在复合材料中具有更好的分散性; 双层表面改性的BNNS/EP的电气强度均高于31.2 kV/mm; 双层表面改性能够显著提高复合材料的热稳定性, 其中KH560末端接枝DA的双层改性方法对于提升复合材料热稳定性的效果最佳。KH560末端接枝DA的双层共价键接枝长链的改性方法, 有利于增强界面相容性, 使得BNNS与EP基体相互作用力更大, 且长支链可以填充材料内部的空隙, 从而增强复合材料的热稳定性。

关键词: 环氧树脂; 氮化硼纳米片; 双层表面改性; 复合材料; 绝缘性能; 热稳定性

中图分类号: TM215 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2022)02-0044-07

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.02.006

Effect of Double-layer Surface Modified Boron Nitride Nanosheet on Thermal Stability of Epoxy-based Insulating Materials

WU Yi, LI Zhigang, LIU Zhichen, CHENG Xianwen, YANG Zirui, ZENG Jian

(Yancheng Power Supply Branch of State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd., Yancheng 224000, China)

Abstract: Dopamine (DA) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (KH560) were used to double-layer surface modification of boron nitride nanosheet (BNNS), the effect of the modified BNNS on thermal stability of epoxy-based (EP) insulating materials was discussed combining FTIR, TGA, and SEM experimental test with reactive molecular dynamics simulation. The results show that both methods of grafting KH560 at the end of polydopamine (PDA) and grafting DA at the end of KH560 can modify the BNNS surface successfully, and the double-layer surface modified BNNSs have better dispersion in composites. Besides, the breakdown strength of double-layer surface modified BNNS/EP composites is higher than 31.2 kV/mm. The thermal stability of composites can be obviously improved by double-layer surface modification, the improving effect of grafting DA at the end of KH560 is optimal. The modification of double-layer covalent bond grafting long chains that grafting DA at the end of KH560 can improve the interfacial compatibility, which can enhance the interaction force between BNNS and EP matrix. Moreover, the long chain branch is beneficial to fill the void inside the materials, and so that the thermal stability of composites increases.

Key words: epoxy resin; boron nitride nanosheet; double-layer surface modification; composite materials; insulating properties; thermal stability

0 引言

环氧树脂(EP)因具有优异的绝缘性、化学稳定

性和力学性能, 被广泛应用于制造电力设备和微电子器件^[1-2]。随着特高压输电和微电力电子器件等技术的快速发展, 高电压、大容量、小型化的电力设备和高度集成化的电子器件成为电力领域的主流研究方向^[3]。但在大容量、小型化设备或高集成电子电路中, 热量积累问题更为严重, 导致局部温度

收稿日期: 2021-04-03 修回日期: 2021-05-04

作者简介: 吴毅(1984-), 男(汉族), 江苏盐城人, 高级工程师, 主要从事配网检修与运行管理的研究。

急剧上升。而固体介质长时间暴露在高温下,会使材料造成永久性损伤甚至绝缘失效,缩短电力设备或电子器件的使用寿命^[4-5]。因此,探索具有高热稳定性的新型绝缘材料非常必要。

目前,对环氧树脂、聚酰亚胺和聚碳酸酯等聚合物绝缘热老化的研究报道较多,其研究表明,聚合物长时间处于高温环境中,会对绝缘造成不可逆损害,同时导致绝缘材料的力学性能等也有所降低^[6-8]。近年来纳米技术的发展为开发高性能新型材料提供了新思路。ZHANG Hua等^[9]采用重力混合方法制备了氮化硼纳米片(BNNS)/EP复合材料,实现了5%~40%范围内的可控BNNS质量分数,提高了复合材料的导热系数,同时保持了较低的介质损耗。基于纳米粒子在环氧树脂纳米复合材料的分散程度和分布,发现掺入BNNS的复合材料热稳定性提升效果明显比掺入SiO₂和Al₂O₃的好^[10-12]。已有研究^[13-14]表明,纳米填料表面改性有利于提高复合材料的性能。王楠等^[15]制备了聚多巴胺(PDA)修饰的BNNS,石倩等^[16]制备表儿茶素非共价键改性BNNS,结果均表明复合材料的热稳定性有所提高。LEE J H等^[17]、WENG Ling等^[18]研究了硅烷化BNNS对复合材料热力学性能影响,结果表明,经表面硅化处理的复合材料热力学性能均显著提高,归因于BNNS表面的成功硅化,有助于BNNS在环氧基体中均匀分散,并增强界面结合强度。

为了进一步提高复合材料性能,研究人员提出对纳米填料进行双层表面改性。YU Bin等^[19]通过空气加热法制备了羟基化的h-BN(BNO),然后共价接枝(3-异氰丙基)三乙氧基硅烷,结果表明,添加3%的BNO使EP纳米复合材料的初始热解温度比纯EP提高了42.7℃;而接枝(3-异氰丙基)三乙氧基硅烷的BNO更加显著提高了复合材料的热稳定性和热氧化抗性。YANG Dan等^[20]、ZHANG Chunli等^[21]使用PDA末端接枝硅烷偶联剂对BNNS进行双层非共价键表面改性,增强了BNNS与环氧基的相容性,在改善复合材料防腐性能和导热性能方面具有突出的优势。上述研究表明,双层表面改性纳米填料对复合材料性能提升具有更大的潜力,但目前针对双层表面改性对复合材料绝缘性能和热稳定性的研究结论尚不完善。

基于此,本研究以多巴胺(DA)和硅烷偶联剂(KH560)为改性剂,提出KH560末端接枝DA双层共价键表面改性BNNS的方法,测试其改性程度及

其相应复合材料的电气强度,并从宏观实验和微观仿真两种时空尺度探讨双层表面改性的BNNS对环氧基复合材料热稳定性的影响。

1 实验方法与仿真细节

1.1 主要原材料

环氧树脂(E51)、无水乙醇(EtOH)、甲基四氢苯酐固化剂(MTHPA),分析纯,常州市润翔化工有限公司;2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚促进剂(DMP-30),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氮化硼纳米片(500 nm),上海纳欧纳米技术有限公司;盐酸多巴胺、3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH560)、三羟甲基氨基甲烷(Tris-HCl)缓冲液,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 氮化硼纳米片表面改性

KH560末端接枝DA共价键双层表面改性BNNS方法:①将0.2 g KH560和2 g羟基化的BNNS加入EtOH/H₂O溶液(EtOH和H₂O的质量比为1:1)中,在70℃下磁力搅拌8 h,再使用EtOH清洗和真空抽滤,将滤纸上的固体放在70℃真空箱中干燥24 h,得到KH560单层改性的BNNS(kBN);②然后将一定量kBN加入DA/THF溶液(0.5%DA)中,在60℃下磁力搅拌6 h,再使用EtOH清洗和真空抽滤,将滤纸上的固体放在70℃真空箱中干燥24 h,得到KH560末端接枝DA双层表面改性的BNNS(fbBN)。

PDA末端接枝KH560非共价键双层表面改性BNNS方法:①向300 mL的缓冲溶液(pH=8.5,250 mL Tris-HCl缓冲液+50 mL的无水乙醇)中加入2 g BNNS,使用冷水浴超声1 h保证BNNS均匀分散在溶液里,再称取0.8 g盐酸多巴胺加入上述溶液中,然后在60℃下磁力搅拌12 h,再使用EtOH清洗和真空抽滤,将滤纸上的固体放在70℃真空箱中干燥24 h,得到PDA单层改性的BNNS(dBN);②重复①的磁力搅拌过程后,将KH560加入搅拌后的溶液中,在60℃下磁力搅拌12 h,再使用EtOH清洗和真空抽滤,将滤纸上的固体放在70℃真空箱中干燥24 h,得到PDA末端接枝KH560双层表面改性的BNNS(fdBN)。

1.3 BNNS/EP复合材料制备

使用EP、固化剂和促进剂的质量比为100:80:1,BNNS的质量分数为前三者总质量的3%,复合材

料的制备流程:①将适量EP放在60℃的油浴中30 min, 再按上述质量比例向EP中加入BNNS, 保持60℃油浴, 对该混合物依次执行30 min的电动搅拌(1 000 r/min)和1 h的分散乳化(5 000 r/min);②称取适量的MTHPA加入上述溶液中, 再使用电动搅拌(1 000 r/min)1 h;③称取适量DMP-30加入上述溶液中, 再使用电动搅拌(1 000 r/min)20 min;④将上述溶液放至真空箱中抽真空脱泡2 h, 再使用注射器将脱泡后的溶液注入模具;⑤将模具放入真空箱内, 抽真空1 min, 设置真空箱温度与时间为:80℃下预固化2 h, 120℃下固化2 h后再升温至150℃并保持2 h, 固化结束后取出样品自然冷却至常温。不同表面改性的BNNS和相应BNNS/EP的缩写如表1所示。

表1 不同表面改性的BNNS和相应BNNS/EP的缩写
Tab.1 The abbreviation of BNNS and corresponding BNNS/EP with different surface modification

| 材料 | BNNS缩写 | BNNS/EP缩写 |
|----------------|--------|-----------|
| 纯EP | — | EP |
| BNNS | BN | bEP |
| KH560改性 | kBN | kEP |
| PDA改性 | dBN | dEP |
| KH560末端接枝DA改性 | fkBN | fkEP |
| PDA末端接枝KH560改性 | fdBN | fdEP |

1.4 测试与表征

采用赛默飞世尔科技公司的NICOLET iS10型FTIR进行分子结构分析, 扫描范围为4 000~400 cm^{-1} , 扫描次数为32, 分辨率为4 cm^{-1} 。采用耐驰科学仪器商贸有限公司的STA 449-F5型同步热分析仪对氮化硼纳米片和复合材料样品进行热重分析, 测试温度范围为30~800℃, 氮气气氛, 升温速率为10℃/min。采用赛默飞世尔科技公司的Apreo S型SEM观察样品形貌及填料的分散情况, 样品经喷金处理, 工作电压为10 kV。使用吉林省华博科技工业有限公司的HJC-100kV型计算机控制的线性升压实验装置, 1 kV/s线性匀速升压。

1.5 仿真模型与计算方法

分子模型的建立与计算采用仿真软件(LAMMPS)和反应力场(ReaxFF)^[14,22]。以双酚A型缩水甘油醚(DGEBA)和甲基四氢邻苯二甲酸酐

(MTHPA)为环氧树脂和固化剂分子, 模型包括24个DGEBA和48个MTHPA分子, BNNS模型尺寸为28.4 Å×29.5 Å, 包括175个N原子和B原子, 如图1所示。热老化过程模拟细节: 采用正则系综(NVT), 温度以105 K/ps恒定速率使模拟系统从300 K升至2 400 K, 系统维持2 400 K的温度150 ps, 仿真步长为0.1 fs; 文献[23]表明高温只会加速反应速率而不会改变反应机制。

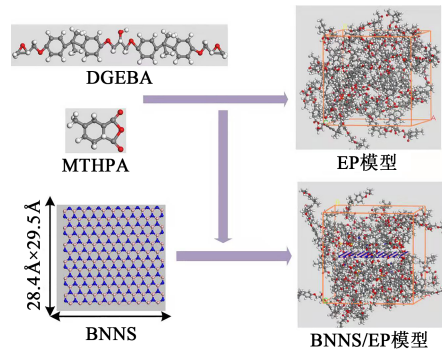


图1 分子模型和复合模型

Fig.1 Molecular models and composite models

2 表征分析

图2为原始BNNS和表面改性BNNS的FTIR图谱。从图2可以看出, BN曲线上的两个最为明显的特征峰分别为1 402 cm^{-1} 处B-N键的面内伸缩振动峰和811 cm^{-1} 处B-N-B键的面外弯曲振动峰。从fkBN曲线上可见, 1 110 cm^{-1} 处为Si-O键的伸缩振动峰, 910 cm^{-1} 处为B-O键的伸缩振动峰, 以及在3 571~3 625 cm^{-1} 间出现氨基的伸缩振动峰, 说明BNNS表面共价键链接的KH560末端成功接枝了DA; 从fdBN曲线上发现, 在3 420~3 588 cm^{-1} 间是氨基、羟基的特征峰, 2 929 cm^{-1} 和2 862 cm^{-1} 处的KH560亚甲基的非对称伸缩振动和对称伸缩振动

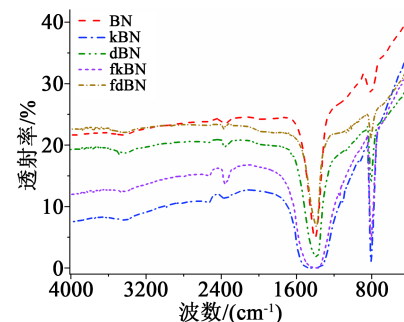


图2 原始BNNS和表面改性BNNSs的FTIR图谱

Fig.2 Infrared spectra of pristine BNNS and modified BNNSs

峰,以及865 cm⁻¹处KH560环氧基的伸缩振动峰,表明BNNS表面附着的PDA末端接枝了KH560。

图3是原始BNNS和表面改性BNNS的热重分析(TGA)曲线。

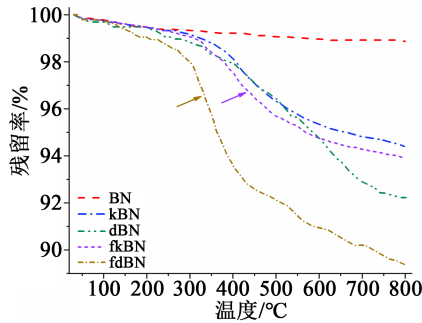


图3 原始BNNS和表面改性BNNS的TGA曲线

Fig.3 TGA curves of pristine BNNS and modified BNNS

从图3可以看出, fkBN在高于250℃时才出现明显的失重现象,与kBN相比, fkBN的失重率更高,说明KH560接枝BNNS后接枝DA成功。对于fdBN样品,质量残留率约为89.36%,其失重率大于dBN,这部分是KH560的接枝量。通过上述分析可知,4种不同的改性方法都成功实现BNNS的表面处理。

图4是EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料的断面SEM图像。从图4可以看出,纯EP的断面呈多河流状,而且表面较光滑,这属于典型的脆性断裂现象;未经表面改性的BNNS/EP纳米复合材料断面中的BNNS出现小范围团聚,说明其与EP基体的相容性不理想,而经表面改性的BNNS/EP纳米复合材料断面变得更加粗糙,在复合材料中表现出良好的分散性;对比单层改性和双层改性样品的图像发现,双层接枝改性的BNNS被EP基体更加均匀包裹,说明其分散性更好。

3 性能分析

3.1 电气强度

使用威布尔分布表征6种样品的电气强度,如式(1)所示,计算结果如图5和表1所示。

$$P_F = 1 - e^{-\left(\frac{E}{\alpha}\right)^\beta} \quad (1)$$

式(1)中: P_F 表示在电场强度 E 下的累计失效概率; E 为样品击穿时的场强; α 为尺度参数,表示绝缘击穿概率为63.2%时的电气强度; β 为形状参数,表示击穿电压的分布范围, β 值越大说明击穿电压值的分散性越小。

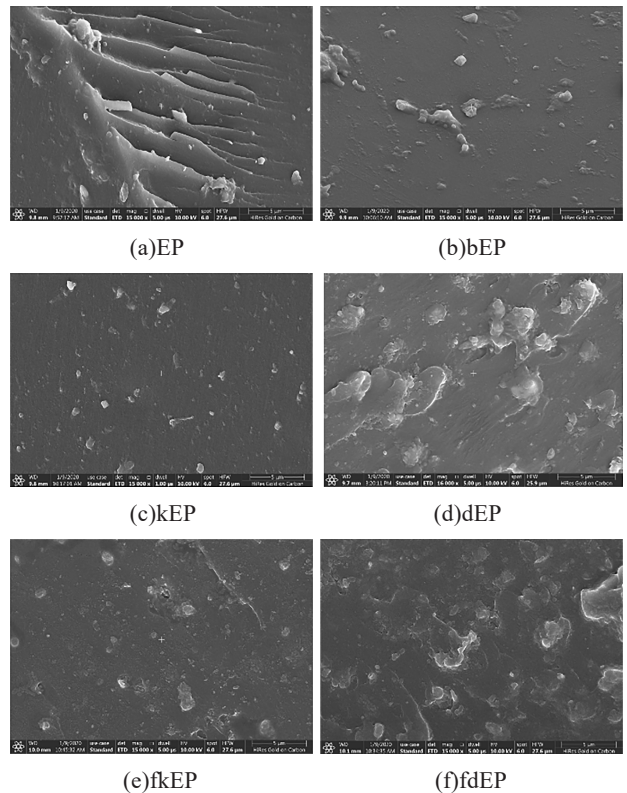


图4 EP和表面改性BNNS/EP纳米复合材料的断面SEM图像

Fig.4 Fracture morphologies of EP and BNNS/EP nanocomposites with different surface modification

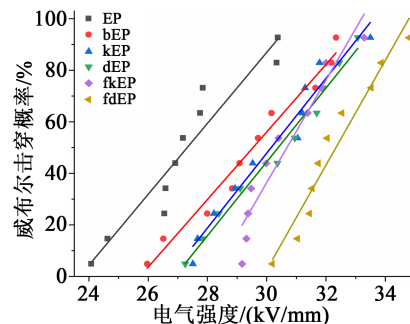


图5 EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料击穿强度的威布尔分布图

Fig.5 Weibull distribution of EP and BNNS/EP nanocomposites with different surface modification

从图5可以看出,掺入BNNS的复合材料电气强度均高于纯EP(28.15 kV/mm),其中fkEP和fdEP复合材料的电气强度均大于31.2 kV/mm,比kEP、dEP复合材料的高,主要源于经过双层表面改性的BNNS能够改善界面处的陷阱特性,有利于更好地抑制复合材料空间电荷的注入和内部偶极子的极化作用。由表2可知,双层表面改性的BNNS/EP电

气强度分散性较小,说明复合材料界面相容性好,改性后的BNNS能够更好地分散在基体中。上述分析表明掺杂BNNS后的环氧基纳米复合材料具有良好的电气强度。

表2 EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料威布尔分布的尺度参数和形状参数

Tab.2 Scale and shape parameters of Weibull distribution of EP and BNNS/EP nanocomposites with different surface modification

| 样品 | Weibull 参数 | |
|------|-------------------|---------|
| | α /(kV/mm) | β |
| EP | 28.15 | 14.83 |
| bEP | 30.42 | 16.21 |
| kEP | 30.96 | 17.07 |
| dEP | 31.20 | 18.58 |
| fkEP | 31.29 | 22.40 |
| fdEP | 32.94 | 24.28 |

3.2 热稳定性

EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料的热重分析实验结果如图6所示。

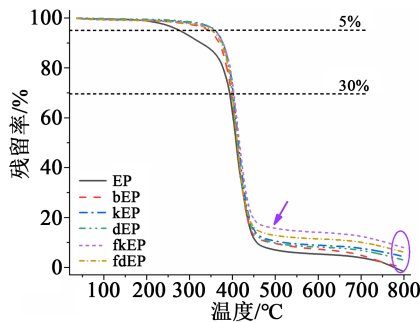


图6 EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetry curves of EP and BNNS/EP nano-composites with different surface modification

从图6可以看出,纯EP和BNNS/EP纳米复合材料均呈现出相似的失重趋势,表明BNNS的掺入没有改变EP的热分解机制。经表面改性处理的BNNS/EP纳米复合材料由于部分功能化官能团活性较大易分解,先于EP分子热分解,该反应过程吸收了部分热量,可以延缓EP分子的热分解。对比不同样品热重分析曲线可以发现,纯EP进入快速热失

重的温度较低,且达到残留质量平稳的温度大约为499°C,明显低于掺入BNNS的纳米复合材料,这说明纳米复合材料热稳定性高于纯EP,需要更高的热分解温度与更长的热分解时间;其中双层接枝改性的纳米复合材料热稳定性提升程度更为明显,由fkEP纳米复合材料的热重分析曲线可见,其在500°C下的残留率为16.79%、800°C下的残留率为7.88%,远高于其他BNNS/EP纳米复合材料。

引入耐热指数温度(T_{HRI})进一步表征BNNS/EP纳米复合材料的热稳定性,计算方法如式(2)^[24],结果如图7所示。

$$T_{\text{HRI}} = 0.49 [T_5 + 0.6(T_{30} - T_5)] \quad (2)$$

式(2)中: T_5 表示热失重5%时的温度; T_{30} 表示热失重30%时的温度。

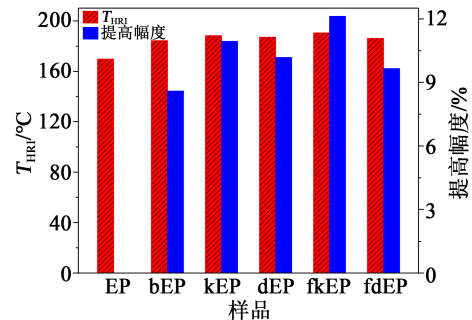


图7 EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料的耐热指数温度

Fig.7 T_{HRI} of EP and BNNS/EP nanocomposites with different surface modification

从图7可以看出,5种BNNS/EP纳米复合材料的 T_{HRI} 都高于纯EP,其中kEP、fEP、fkEP和fdEP4种纳米复合材料的 T_{HRI} 分别为188.5、187.2、190.5、186.3°C,说明双层接枝改性的纳米复合材料热稳定性优于单层改性纳米复合材料,且fkEP纳米复合材料的 T_{HRI} 最高,比纯EP提高了12%。可知,耐热指数温度的表征结果与热重分析实验一致,均说明双层表面改性能够更好地提高复合材料的导热性能,且KH560末端接枝DA的双层共价键改性方法对环氧树脂复合材料热稳定性的提升效果最好。

为了从微观尺度深入探讨双层表面改性BNNS对EP复合材料热稳定性的影响机制,采用反应分子动力学模拟高温下BNNS/EP复合材料的热裂解过程。选取模拟过程中环氧分子初始热解温度(T_1)、初始热解时间(t_1)和完全热解时间(t_f)来综合表征复合模型的热稳定性,参数值越大说明复合模型的

热稳定性越好,结果如图8所示。从图8可以看出, BNNS/EP复合模型的 T_g 、 t_g 和 t_f 均高于纯EP模型,说明掺杂BNNS能够提升复合模型的热稳定性。fkEP纳米复合模型的 T_g 为1569.7 K、 t_g 为12.2 ps、 t_f 为149.2 ps,均高于其他模型,说明其热稳定性最佳。这主要是由于BNNS自身的良好热性能以及双层共价键表面改性使得界面结合强度高,同时增加接枝分子链长度能有效填充材料自由空隙,限制分子链的热运动。

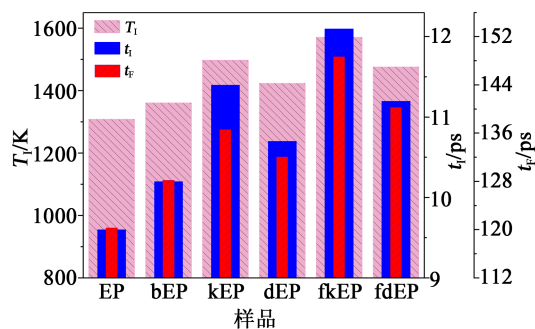


图8 EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料的热稳定性表征参数

Fig.8 Characterization parameters of thermal stability of EP and BNNS/EP with different surface modification

进一步计算不同模型在玻璃化转变温度(T_g)以下的体积热膨胀系数(CTE), T_g 的计算选用密度-温度法,CTE的计算根据式(3),计算结果如图9所示。

$$CTE = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

式(3)中: V 是体系在温度 T 下的体积; V_0 是模拟盒子在初始温度的体积; P 代表恒压过程。

从图9可以看出,掺杂双层表面改性BNNS的

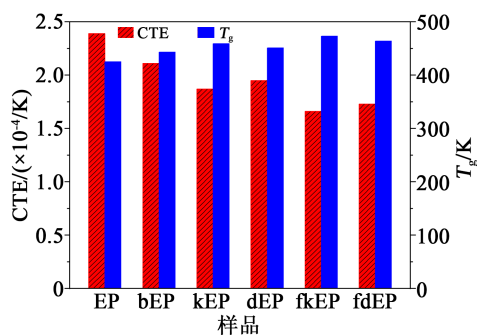


图9 EP和不同表面改性BNNS/EP纳米复合材料的CTE和 T_g

Fig.9 CTE and T_g of EP and BNNS/EP nanocomposites with different surface modification

复合模型热膨胀系数均低于其他模型,其中fkEP和fdEP的热膨胀系数分别为 $1.66 \times 10^{-4}/K$ 和 $1.73 \times 10^{-4}/K$,热膨胀系数越小,分子链热运动越弱,材料热稳定性越好,说明fkEP纳米复合模型的热稳定性最好。上述仿真结果与实验结果一致。

综上可知,双层表面改性的BNNS/EP复合材料的热稳定性更好,其中fkEP热稳定性最佳,这是由于KH560末端接枝DA双层共价键改性的BNNS在基体中具有更好的分散性和结合强度,使复合材料的结构更为致密,限制了分子链的热运动;同时BNNS表面接枝亲和性好的长链,有利于填充复合材料内部分子链间的空隙,使材料内部不易形成微孔或缝隙等缺陷。

4 结论

(1)PDA末端接枝KH560和KH560末端接枝DA均成功修饰了BNNS表面,经双层表面改性的BNNS在复合材料中具有更好的分散性,且其相应的复合材料具有良好的电气强度。

(2)实验测试和分子模拟均表明,两种经KH560和DA双层表面改性的BNNS/EP复合材料均具有更好热稳定性,其中KH560末端接枝DA的双层共价键表面改性效果最佳。

(3)双层表面改性能够有效增强界面相容性和结合强度,限制分子链的热运动,同时亲和性好的长支链易填充至材料内部空隙,减少材料内部的缺陷,从而达到提升复合材料热稳定性的效果。

参考文献:

- [1] 何亭融,曲绍宁,尹训茜. 电子封装用环氧树脂/氮化硼导热复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料,2020,53(7):12-17.
- [2] ADNAN M M, TVETEN E G, GLAUM J, et al. Epoxy-based nanocomposites for high-voltage insulation: A review[J]. Advanced Electronic Materials,2018,5(2):1800505.
- [3] ZHOU Yao, PENG Simin, HU Jun, et al. Polymeric insulation materials for HVDC cables: Development, challenges and future perspective[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2017,24(3):1308-1318.
- [4] HO J S, GREENBAUM S G. Polymer capacitor dielectrics for high temperature applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(35):29189-29218.
- [5] 王鹏,赵政嘉,刘雪山,等. 电力电子设备中的电气绝缘问题[J]. 高电压技术,2018,44(7):2309-2322.
- [6] ZHANG Xiaoxing, WU Yunjian, CHEN Xiaoyu, et al. Theoretical study on decomposition mechanism of insulating epoxy resin cured by anhydride[J]. Polymers,2017,9(8):9.

- [7] ZHAO Tong, LI Tan, XIN Zhe, et al. A ReaxFF-based molecular dynamics simulation of the pyrolysis mechanism for polycarbonate[J]. *Energy Fuels*,2018,32:2156-2162.
- [8] LU Xu, WANG Xuelei, LI Qingmin, et al. A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide [J]. *Polymer Degradation and Stability*,2015,114:72-80.
- [9] ZHANG Hua, HUANG Rongjin, LI Yong, et al. Optimization of boron nitride sphere loading in epoxy: Enhanced thermal conductivity and excellent electrical insulation[J]. *Polymers*,2019,11(8):14.
- [10] QIANG Dayuan, WANG Xinyu, WANG Yan, et al. Thermal stability of epoxy nanocomposites: Surface treatment and morphology impact based on nano SiO₂ and hBN fillers[J]. *Materials Research Express*,2019,6(10):17.
- [11] 李孟宇,马雅婷,赵蕾,等. 纳米 SiO₂ 改性环氧树脂复合材料的热稳定性及使用寿命[J]. *复合材料学报*,2017,34(11):2421-2427.
- [12] 周宏,张玉霞,范勇,等. 片状纳米 Al₂O₃/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*,2014,31(5):1142-1147.
- [13] ZHENG Z Y, COX M, LI B. Surface modification of hexagonal boron nitride nanomaterials: A review[J]. *Journal of Materials Science*,2018,53(1):66-99.
- [14] LI Jiakai, CHEN Jiming, ZHU Mingxiao, et al. Interfacial characteristics of boron nitride nanosheet/epoxy resin nanocomposites: A molecular dynamics simulation[J]. *Applied Sciences-Basel*,2019,9(14):2832.
- [15] 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(22):3837-3841.
- [16] 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.
- [17] LEE J H, SHIN H, RHEE K Y. Surface functionalization of boron nitride platelets via a catalytic oxidation/silanization process and thermomechanical properties of boron nitride epoxy composites[J]. *Composites Part B-Engineering*,2019,157:276-282.
- [18] WENG Ling, WANG Hebing, ZHANG Xiaorui, et al. Improved thermal conductivities of epoxy resins containing surface functionalized BN nanosheets[J]. *Nano Brief Report and Reviews*, 2018,13(11):9.
- [19] YU Bin, XING Weiyi, GUO Wenwen, et al. Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites via solgel process[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2016,4(19):7330-7340.
- [20] YANG Dan, KONG Xinxin, NI Yufeng, et al. Novel nitrile-butadiene rubber composites with enhanced thermal conductivity and high dielectric constant[J]. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*,2019,124:105447.
- [21] ZHANG Chunli, HE Yi, ZHAN Yingqing, et al. Poly(dopamine) assisted epoxy functionalization of hexagonal boron nitride for enhancement of epoxy resin anticorrosion performance[J]. *Polymers for Advanced Technologies*,2017,28(2):214-221.
- [22] DUIN A C TVAN, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons[J]. *Journal of Physical Chemistry A*,2001,105(41):9396-9409.
- [23] DING Junxia, ZHAN Liang, ZHANG Yan, et al. A reactive molecular dynamics study of n-heptane pyrolysis at high temperature [J]. *Journal of Physical Chemistry A*,2013,117(16):3266-3278.
- [24] GU Junwei, LIANG Chaobo, DANG Jing, et al. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride[J]. *RSC Advances*,2016,6(42):35809-35814.