

氮化硼纳米片取向对环氧复合材料导热及绝缘性能的影响

毕世杰, 李 喆, 盛戈峰

(上海交通大学 电子信息与电气工程学院, 上海 200240)

摘要:在BN/环氧树脂混合料的固化过程中施加不同直流电场制备了纳米BN取向程度不同的环氧复合材料, 研究不同电场强度对BN纳米片取向程度的影响, 同时探讨BN纳米片取向程度对环氧复合材料热导率和电性能的影响。结果表明: 随着直流电场强度的增大, BN纳米片的取向与电场方向更相近, 环氧复合材料的热导率得到提升, 介电常数和电导率增大。通过调控BN纳米片的分布取向, 实现了环氧复合材料导热性能和绝缘性能的协同提升。

关键词:环氧树脂; 氮化硼纳米片; 取向; 热导率; 介电特性

中图分类号: TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.05.003

Effects of BN nanosheet orientation on thermal conductivity and insulating properties of epoxy composite

BI Shijie, LI Zhe, SHENG Gehao

(School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Epoxy composites with different orientation degree of nano BN were prepared by applying different DC electric fields during the curing process of BN/epoxy resin mixture, and the influences of different electric field strength on the orientation degree of BN nanosheet were studied, while the influences of orientation degree of BN nanosheet on the thermal conductivity and electrical properties of epoxy composites were discussed. The results show that with the increase of DC electric field strength, the orientation of BN nanosheet is closer to electric field direction, the thermal conductivity of epoxy composites is improved, and the dielectric constant and electrical conductivity increase. By adjusting the distribution and orientation of BN nanosheet, the thermal conductivity and insulating properties of epoxy composite are improved synergistically.

Key words: epoxy resin; boron nitride nanosheet; orientation; thermal conductivity; dielectric property

0 引言

环氧树脂(EP)是一种单个分子中包含两个或两个以上环氧基团的有机高分子化合物,是一种性能十分优异的热固性材料。由于其化学稳定性良好、绝缘性能优异等优点,被广泛应用于电力电子器件基板材料及电力系统绝缘等领域^[1-3],但是纯环氧树脂也存在热导率较低、易老化、使用寿命较短^[4-6]等缺点。随着现代工业的发展,对电力电子器件基板材料的绝缘性能、散热等方面的要求越来越高,纯环氧树脂材料已无法满足使用要求^[7]。研究表明,通过在环氧树脂中掺杂具有高导热性能的氮化硼(BN)可以提升环氧复合材料的散热性能,大幅延长其使用寿命^[8-9]。而且BN的热导率较高、介电

常数较低、绝缘性能优良,适合添加至环氧树脂中实现电气性能的提升^[10-11]。其中,六方氮化硼(h-BN)具有与石墨相似的晶体结构,耐高温,化学性能极为稳定,具有很高的电绝缘性能,热导率随着其取向而发生变化,在垂直于晶体结构c轴方向的热导率比平行于c轴方向的热导率高大概20倍^[12]。

已有大量学者研究了片状无机填料对复合材料性能的影响。姚彤等^[13]研究了微米BN与纳米氧化铝共同掺杂下环氧树脂复合材料的导热与绝缘性能,发现其导热能力与绝缘性能得到了大幅提升。龚瑾等^[14]研究发现,纳米BN/环氧树脂复合材料的介电常数随着表面处理BN的质量分数增大而增大。夏彦卫等^[15]对含有功能BN的环氧复合材料进行了研究,发现其力学性能、热学性能和绝缘性能均得到了有效提升。M DONNAY等^[16]研究表明,通过掺杂硅烷偶联剂表面修饰的BN可以提高环氧

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52077133);上海市自然科学基金项目(19ZR1426100)

复合材料的导热性能与介电性能。张晓星等^[17]将氮化硼纳米片(BNNS)作为填料掺入环氧树脂复合材料中,发现BNNS可有效改善材料的导热性能,同时复合材料的相对介电常数与介质损耗也有所增大。为获得较高的热导率,传统的纳米BN/环氧树脂复合材料中需要填充较高含量的BN,这必然会提高混合料的黏度,使复合材料的制备更加困难。为此,研究人员通过电场诱导方法调整聚合物中填料的排列方向,探索了复合材料导热性能提升的新途径。S KINOSHITA等^[18]通过对复合材料施加频率为60 Hz、幅值为2 kV/mm的电场实现了对材料中BN纳米片的诱导取向,提升了复合材料的热导率,并通过扫描电子显微镜观察到了取向后的BN片。H B CHO等^[19-20]通过在聚合物固化过程中施加直流、交流、脉冲电场多种方式诱导BN纳米片取向,测试比较了不同电场诱导取向对材料热导率的提升程度。

以上工作对提升复合材料的热导率和填料的取向程度进行了广泛的研究,但关于填料取向在提升复合材料热导率的同时,是否会增加电荷运输的通道使得绝缘性能下降,鲜有学者研究。本文通过在复合材料的固化过程中施加不同程度的直流电场来诱导材料内的氮化硼纳米片实现不同程度的取向。通过扫描电子显微镜观察各种取向程度的材料中氮化硼纳米片的分散形态,并进一步通过测量这些材料的热导率和介电特性来研究取向程度对复合材料导热及绝缘性能的影响规律,探讨取向对导热及电荷运输通道协同影响的机理。

1 实验

1.1 主要原材料

双酚A型DER351树脂(液态、环氧当量为169~181 g/eq、25℃下黏度为4 500~6 500 CPS)、固化剂EPIKURE 3046(液态、25℃下黏度为120~280 cPs),美国陶氏集团;纳米BN(片状,厚度为10 nm,直径为0.5~0.7 μm),美国3M公司。

1.2 材料制备

环氧复合材料试样的制备流程如图1所示。将BN与环氧树脂初步混合,使用日本Thinky公司生产的行星式搅拌机依次以500、1 000、2 000 r/min的转速依次分别搅拌3、3、6 min,保证BN与环氧树脂混合均匀。在混合均匀的纳米BN/环氧树脂复合悬浊液中掺入固化剂,再通过行星式搅拌机以2 000 r/min的转速搅拌6 min。将得到的混合物抽真空脱泡处理30 min后倒入模具。模具内放入间距为

3 mm的铜电极,通过DC-DC升压模块可以调节电极电压,进而控制模具内部电场强度。将倒入混合物的模具放入80℃真空烘箱中保持20 h固化成型,在固化过程中分别对铜电极施加0、3.3、6.7、10.0、13.3 kV/m的直流电压,制备不同强度直流电场诱导的复合材料。待烘箱自然冷却至室温后取出,制得厚度为3 mm、BN质量分数为25%的5种不同样品。将施加直流电场为0、3.3、6.7、10.0、13.3 kV/m制得的环氧复合材料分别命名为0-BN/EP、3.3-BN/EP、6.7-BN/EP、10.0-BN/EP、13.3-BN/EP。

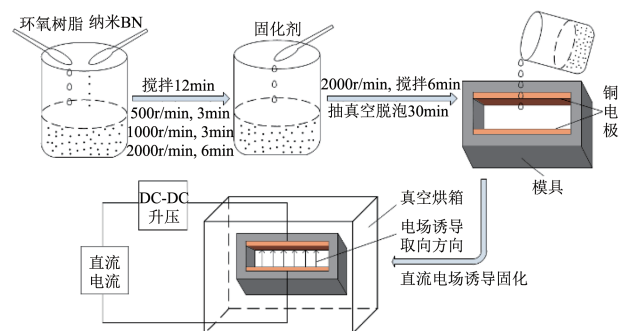


图1 环氧复合材料试样的制备流程

Fig.1 Preparation chart of epoxy composites

1.3 材料性能测试

微观形貌:采用Sirion 200型扫描电子显微镜观察纳米BN及环氧复合材料的断面形貌,观察BN纳米片在不同放大倍数下的形态及其在复合材料中的分散情况、排列方向及取向程度。

XRD测试:采用D8 DaVinci型多功能X射线衍射仪对环氧复合材料试样进行测试,试样厚度为3 mm,直径为1 cm, 2θ 范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。

热导率测试:将环氧复合材料样品打磨成直径为12.7 mm、厚度为1 mm的圆片,使用LFA467型激光导热仪对试样沿厚度方向的热扩散系数(α)进行测试,测试温度为25℃,在试样表面喷上一层黑色石墨油使其能吸收大部分激光脉冲能量,每组试样取5个试样对其数据进行统计学分析。通过与参照样品对比测得试样的定压比热容 C_p ,通过比重瓶法测得试样的密度 ρ ,然后通过公式 $\lambda=\alpha/(\rho\times C_p)$ 计算试样的热导率 λ 。

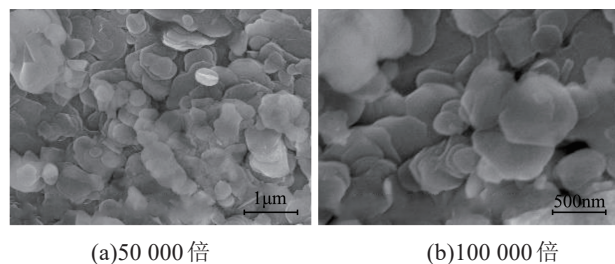
介电频谱测试:采用Concept 40型宽频介电阻抗谱仪测试环氧复合材料试样在室温下的介电常数、介质损耗因数和体积电导率,测试频率为 $10^2\sim 10^6$ Hz,测试交流电压为1 V,试样为圆片形,直径为12 mm,厚度为1 mm。

2 实验结果及分析

2.1 微观分析

图2为所采用的纳米BN放大50 000、100 000

倍后的SEM图。从图2可以看出,BN呈片状形态,直径为 $0.5\sim 0.7\ \mu\text{m}$,厚度为 $10\ \text{nm}$ 。

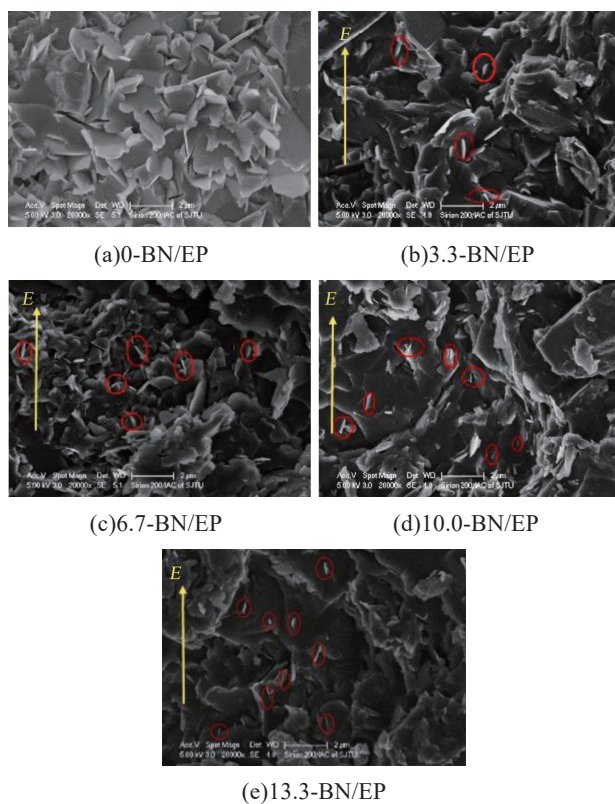


(a)50 000倍 (b)100 000倍

图2 纳米BN的SEM图

Fig.2 SEM images of nano-BN

图3为环氧复合材料的断面微观形貌图。从图3可以看出,当填料质量分数为25%时,BN纳米片在环氧树脂中呈现均匀、孤立的分散状态。随着电场强度的增大,复合材料中BN纳米片的取向程度增强。如图中红色圆圈标记所示,随着取向诱导电场的增强,更多的纳米片在复合材料中呈现垂直分布取向,与固化时的诱导电场方向一致。



(a)0-BN/EP

(b)3.3-BN/EP

(c)6.7-BN/EP

(d)10.0-BN/EP

(e)13.3-BN/EP

图3 环氧复合材料的断面SEM图

Fig.3 Section SEM images of epoxy composites

2.2 XRD图谱

XRD图谱可以反映试样内填料的取向程度。六方BN为六方晶系,对于其面内方向的a轴、b轴和厚度方向的c轴,有 $a=b\neq c$ 。其中a轴的衍射峰与BN的(002)晶面的衍射有关,对应 $2\theta=26.7^\circ$ 处的衍

射峰值;c轴的衍射峰与BN的(100)晶面的衍射有关,对应 $2\theta=41.7^\circ$ 处的衍射峰值。图4为环氧复合材料的XRD谱图。从图4可以看出,随着电场强度的增强,(002)晶面峰值下降,而(100)晶面峰值升高。对于未施加电场的0-BN/EP,其(100)晶面峰值是(002)晶面峰值的11.85%,而对于施加电场为3.3、6.7、10.0、13.3 kV/m制备的复合材料,该比例依次提升至43.83%、112.37%、218.31%、309.77%,这表明随着电场强度的升高,BN纳米片沿电场强度方向排列的程度提高。

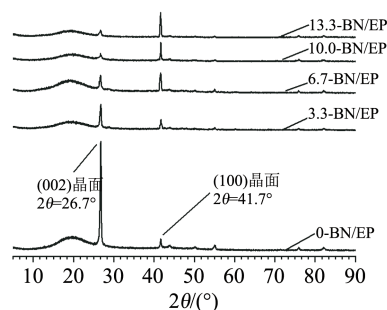


图4 环氧复合材料的XRD图谱

Fig.4 X-ray diffraction of epoxy composites

2.3 纳米片取向程度对环氧复合材料热导率的影响

本研究中测量复合材料在厚度方向上的热导率,这与固化过程中施加的直流电场方向一致,每种环氧复合材料取5个试样进行测试以保证数据的有效性。图5为纯环氧与环氧复合材料的热导率测试结果。

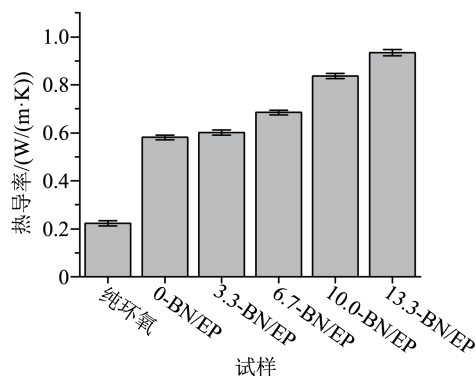


图5 纯环氧与环氧复合材料的热导率

Fig.5 Thermal conductivity of pure epoxy and epoxy composites

从图5可以看出,随着外加直流电场强度的增大,环氧复合材料的热导率提高。纯环氧树脂的热导率仅为 $0.23\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,0-BN/EP的热导率为 $0.58\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,当诱导电场强度为 $13.33\ \text{kV}/\text{m}$ 时,13.33-BN/EP的热导率达到 $0.93\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯环氧树脂热导率的4.1倍和0-BN/EP热导率的1.6倍。这表明

在环氧复合材料制备过程中施加诱导电场可以大幅提升其热导率。

以上现象可以通过纳米BN的取向进行解释,在环氧复合材料固化过程中施加电场,BN会受到电场力、树脂的粘滞阻力和布朗运动力的综合作用。BN纳米片在电场中会产生极化现象,使其产生电场诱导转矩 $T=\mu \times E$, 其中 μ 为极化矩, E 为电场强度。 μ 由 μ_{\parallel} 和 μ_{\perp} 两部分组成, 其中 μ_{\parallel} 平行于纳米片表面, μ_{\perp} 垂直于纳米片表面^[21]。随着电场强度的增大, 纳米片的转矩增大, 进而发生偏转, 偏转过程中, 纳米片表面与电场强度方向的夹角减小, 转矩沿垂直于纳米片表面的分量减小, 逐渐趋向于与电场方向平行^[22]。这与在电镜下纳米片排列形态的观察结果相一致。如图6所示, 在施加电场之前, BN纳米片的分布比较杂乱无章。在施加一定的电场之后, 纳米BN在电场的作用下逐渐趋向于沿电场方向排列。甚至可能会有部分纳米片相互连接, 构成导热的通道桥, 此时热量可以通过通道桥传递, 该通道桥的方向与复合材料的厚度方向越接近, 沿厚度方向的导热路径越短, 热阻越低, 越有利于改善材料的导热性能^[23]。

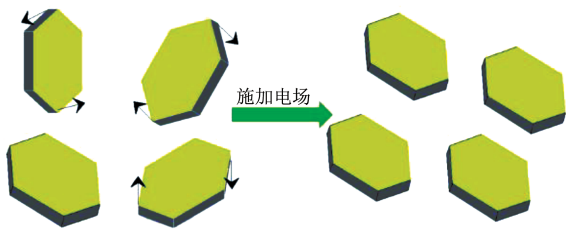


图6 环氧复合材料纳米BN取向原理图

Fig.6 Diagram of nano-BN alignment principle in epoxy composites

2.4 环氧复合材料的电性能

介电常数与介质损耗反映了电介质对外加电场的响应过程, 影响到材料的抗电老化能力。电导率则反映了电介质内部空间电荷迁移的能力, 影响到材料的耐电性能。

2.4.1 介电常数

图7为环氧复合材料介电常数 ϵ_r 随着频率的变化曲线。从图7可以看出, 随着直流电场强度的增大, 纳米BN的取向程度提高, 环氧复合材料的介电常数减小, 但施加了直流电场后复合材料的介电常数仍然大于纯环氧树脂的介电常数。这是由于纳米BN具有较大的比表面积, 掺入环氧树脂中后会引入大量的有机-无机界面^[24], 在界面区环氧树脂的官能团与纳米片存在很强的相互作用, 加剧了界面

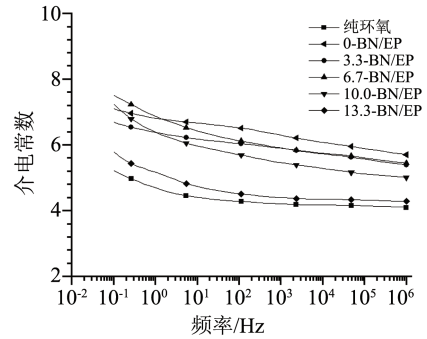


图7 环氧复合材料介电常数随频率的变化

Fig.7 Change of dielectric constant of epoxy composite with frequency

极化作用, 从而增大了复合材料的介电常数。由于界面极化的介电松弛频率较低, 当频率增大后, 许多界面极化随着频率的增加来不及发生, 极化程度减弱, 因此复合材料的介电常数均随着频率增大而减小并趋向于固定值。在直流电场的取向诱导作用下, 环氧分子和纳米BN偶极子会出现转向极化现象, 环氧分子极性增加, 进而增大了材料的介电常数^[25]。诱导电场强度越高, 偶极子转向极化程度越高, 对介电常数的增强作用越强, 故取向程度增强后复合材料的介电常数呈现下降趋势。但由于纳米BN的掺入对复合材料的介电常数影响大于偶极子转向极化的影响, 取向后的复合材料介电常数仍大于纯环氧树脂。

2.4.2 介质损耗

图8为环氧复合材料介质损耗因数 ($\tan\delta$) 随着频率的变化曲线。

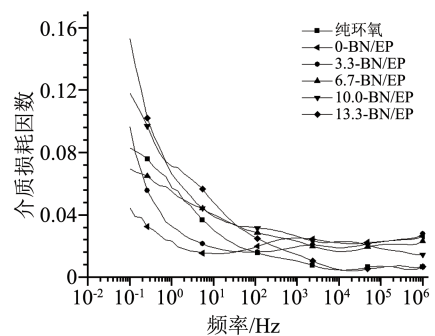


图8 环氧复合材料 $\tan\delta$ 随频率的变化

Fig.8 Change of $\tan\delta$ of epoxy composite with frequency

从图8可以看出, 随着BN纳米片取向程度的提高, 环氧复合材料的 $\tan\delta$ 并没有呈现明显的变化规律, 但是随着频率的增加, $\tan\delta$ 逐渐减小。当测试频率大于 10^3 Hz 后, 各试样的 $\tan\delta$ 逐渐接近。由此可知, BN纳米片的取向对环氧复合材料介质损耗的影响规律并不明显。

2.4.3 电导率

图9为环氧复合材料电导率随着频率的变化曲线。从图9可以看出,随着频率的升高,环氧复合材料的电导率均呈现上升趋势。经过直流电场诱导后,BN填料取向后的复合材料电导率相较于未经电场诱导取向的复合材料略大,但是仍然小于纯环氧树脂。

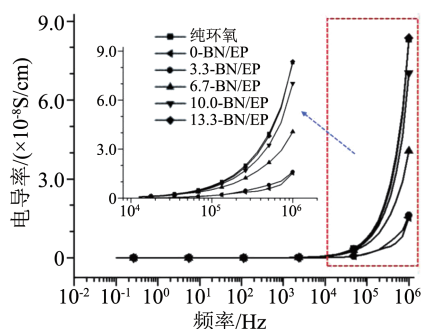


图9 环氧复合材料电导率随频率的变化

Fig.9 Change of electrical conductivity of epoxy composite with frequency

针对以上现象的解释如下:随着测试频率升高,环氧复合材料内电场快速变化,载流子无法跟上其变化速度,因此复合材料的电导率均随着频率升高而增大。环氧复合材料中参与导电的载流子主要来自于局域态向导带的热激发,而载流子的主要输运方式是跳跃电导,则载流子迁移基本过程为:陷阱电子—热激发—导带电子—再入陷—陷阱电子^[26]。环氧复合材料内掺杂的BN无机填料在复合材料的有机-无机界面区引入了大量深陷阱并加深了原有陷阱的能级,降低了聚合物内电子的热激发概率和载流子的迁移率,因此掺杂BN后复合材料的电导率减小。

图10为BN纳米片取向前后的电荷运动路径图。从图10可以看出,当BN纳米片取向分布后,在该排列方向上电荷运动时所需绕过的纳米片减少,运动路径缩短,需要通过的陷阱减少,提高了电荷的迁移率,这在一定程度上增大了材料的电导率。同时,纳米片取向程度越高,电荷运动路径越短,电荷的迁移率越高,故随着取向诱导电场强度的增大,复合材料的电导率呈现一定程度的增大。但由于BN纳米片排列对复合材料电导率的提升作用弱于纳米BN掺杂对复合材料电导率的降低作用,取向后的复合材料电导率仍比纯环氧树脂低。

3 结论

(1)通过在BN/环氧混合物固化过程中施加不同强度的直流电场实现了BN纳米片的取向。在纳

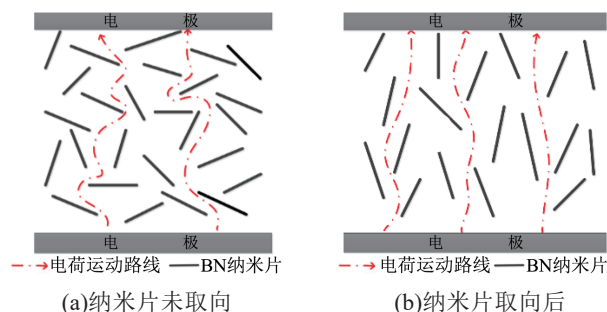


图10 纳米BN取向前后电荷运动路径图

Fig.10 Charge motion path diagram of nano-BN before and after orientation

米BN含量一定的情况下,纳米BN/环氧树脂复合材料中纳米片的取向程度随着电场强度的增大而提高。

(2)随着BN纳米片取向程度的提高,环氧复合材料的热导率大幅提高,当直流诱导电场强度为13.3 kV/m时,纳米片的取向程度最高,此时热导率达到0.93 W/(m·K),是纯环氧树脂热导率的4.1倍,实现了导热性能的大幅提升。

(3)BN纳米片取向后的复合材料电性能随着取向程度的提高而略微下降,但仍然优于纯环氧树脂的电性能。

参考文献:

- [1] DONNAY M, TZAVVALAS S, LOGAKIS E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength[J]. Composites Science and Technology,2015,110: 152-158.
- [2] IDUMAH C I, HASSAN A. Recently emerging trends in thermal conductivity of polymer nanocomposites[J]. Reviews in Chemical Engineering,2016,32(4):413-457.
- [3] 丁宁,穆海宝,丁清鹏,等.基于频域介电谱的环氧树脂受潮评估及影响因素[J].高电压技术,2022,48(2):706-715.
- [4] 张志斌,任明,宋波,等.聚合物材料局部放电电荷后续行为研究[J].高电压技术,2022,48(6):2215-2225.
- [5] XIAO M, DU B X. Effects of high thermal conductivity on temperature rise of epoxy cast winding for power transformer[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2016, 23(4):2413-2420.
- [6] 杜伯学,张苗苗,姜惠兰,等.环氧树脂在低温环境下的电树枝生长特性[J].高电压技术,2016,42(2):478-484.
- [7] 张新娜,刘成莉,李娟,等.填充型树脂基导热绝缘复合材料的研究及应用进展[J].绝缘材料,2015,48(3):8-11.
- [8] DU B X, XIAO M, CHENG L. Effects of BN particles on surface charge of magnet wire insulation for wind power generation[C]// IEEE PES Innovative Smart Grid Technologies. Tianjin, China: IEEE,2012.
- [9] 吴毅,李志刚,刘智辰,等.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[J].绝缘材料,2022,55(2):44-50.

- [10] 王成江,周文戟,范正阳,等.六方氮化硼纳米掺杂增强环氧树脂热学和力学性能的分子动力学模拟[J].绝缘材料,2021,54(1):78-83.
- [11] 马万里,田付强,熊雯雯,等.环氧树脂/氮化硼微米纳米复合材料的导热与电气绝缘性能研究[J].绝缘材料,2019,52(7):36-42.
- [12] CHO H B, TU N C, FUJIHARA T, et al. Epoxy resin-based nanocomposite films with highly oriented BN nanosheets prepared using a nanosecond-pulse electric field[J]. Materials Letters,2011,65(15-16):2426-2428.
- [13] 姚彤,边万聪,杨颖.微米氮化硼-纳米氧化铝复合环氧材料的导热与绝缘特性[J].高电压技术,2021,47(1):251-259.
- [14] 龚瑾,李喆,操卫康,等.颗粒尺寸及表面处理对氮化硼/环氧树脂复合材料介电特性的影响[J].绝缘材料,2019,52(1):10-16.
- [15] 夏彦卫,庞先海,魏成梅,等.环氧树脂/功能化氮化硼纳米片复合电介质的制备及性能研究[J].绝缘材料,2022,55(7):27-33.
- [16] DONNAY M, TZAVALAS S, LOGAKIS E. Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength[J]. Composites Science and Technology,2015,110:152-158.
- [17] 张晓星,胡国雄,伍云健,等.氮化硼纳米片改性环氧树脂导热与介电性能的研究[J].高电压技术,2021,47(2):645-651.
- [18] KINOSHITA S, KOZAKO M, HIKITA M, et al. Effect of electric field application during curing process on thermal conductivity of epoxy composite materials with low content inorganic particles[C]//2012 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Montreal, Canada:IEEE,2012:183-190.
- [19] CHO H B, NAKAYAMA T, SUZUKI T, et al. Electric-field-assisted fabrication of linearly stretched bundles of microdiamonds in polysiloxane-based composite material[J]. Diamond and Related Materials,2012,26:7-14.
- [20] HUYNH M T T, CHO H B, SUZUKI T, et al. Electrical property enhancement by controlled percolation structure of carbon black in polymer-based nanocomposites via nanosecond pulsed electric field[J]. Composites Science and Technology,2018,154:165-174.
- [21] KIM G, SHKEL Y. Polymeric composites tailored by electric field[J]. Journal of Materials Research,2004,19(4):1164-1174.
- [22] 米彦,刘露露,葛欣,等.微秒脉冲电场频率对氮化硼纳米片取向程度及复合材料电热性能的影响[J].电工技术学报,2020,35(15):3348-3355.
- [23] LIU X M, XIAO M, DU B X. Thermal and electrical properties of nanoparticle oriented epoxy/BN/SiC composites for superconducting magnet[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity,2019,29(2):1-5.
- [24] 王旗,李喆,尹毅.微、纳米无机颗粒/环氧树脂复合材料击穿强度性能[J].电工技术学报,2014,29(12):230-235.
- [25] DING Qiang, LI Zhonghua, SHENG Shouguo, et al. Effect of the electric pre-stress to dielectric property of epoxy polymer [C]//Proceedings of 2001 International Symposium on Electrical Insulating Materials. Himeji, Japan:IEEE,2001:191-193.
- [26] 田付强,杨春,何丽娟,等.聚合物/无机纳米复合电介质介电性能及其机理最新研究进展[J].电工技术学报,2011,26(3):1-12.

收稿日期:2022-05-09 修回日期:2022-10-31

作者简介:毕世杰(1998-),男(汉族),山东潍坊人,硕士生,主要从事聚合物纳米复合电介质材料的研究;通信作者:李喆(1978-),男(汉族),广西桂林人,副教授,博士,主要从事聚合物纳米复合电介质材料和智能电网等的研究。