

# 新型可回收氮化硼/环氧树脂复合材料导热与介电性能研究

冯宇<sup>1</sup>, 匡冠霖<sup>1</sup>, 岳东<sup>1</sup>, Victor O. Belko<sup>2</sup>,  
Sergey A. Maksimenko<sup>3</sup>, 杨洲<sup>4</sup>

1. 哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;
2. 圣彼得堡彼得大帝理工大学 高电压工程学院, 俄罗斯 圣彼得堡 859111;
3. 白俄罗斯国立大学 核问题研究所, 白俄罗斯 明斯克 220030;
4. 哈尔滨大电机研究所, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘要:**热固性环氧树脂因具有优异的导热性能与绝缘性能在电工装备领域得到广泛应用,由于其具有稳定的三维网络结构和不可溶性,回收再利用存在挑战性。本文将不同质量分数的氮化硼(BN)加入到环氧(EP)/4-甲基六氢苯酐降解体系中,制备出高导热、高绝缘、可降解型BN/EP复合材料,并对BN/EP复合材料的导热性能、介电性能以及可降解性能进行研究。结果表明:以2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚作为催化剂,在乙二醇作用下该BN/EP复合材料可在200°C下实现常压降解。BN质量分数为15%的BN/EP复合材料热导率为0.335 W/(m·K),比纯EP树脂提高了34%;交流电气强度为101.7 kV/mm,比纯EP树脂提高了13%。BN/EP复合材料可经酯交换降解得到EP降解产物(EDP),与EDP复合后,BN/EP复合材料的导热性能和电气强度基本保持不变。

**关键词:**环氧基复合材料;降解回收;热导率;介电性能;酯交换

**中图分类号:** TM215 **DOI:**10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.05.002

## Thermal conductivity and dielectric properties of new recyclable boron nitride/epoxy resin composites

FENG Yu<sup>1</sup>, KUANG Guanlin<sup>1</sup>, YUE Dong<sup>1</sup>, Victor O. Belko<sup>2</sup>, Sergey A. Maksimenko<sup>3</sup>, YANG Zhou<sup>4</sup>

1. School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;
2. School of High Voltage Engineering, Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg 859111, Russia;
3. Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk 220030, Belarus;
4. Harbin Institute of Large Electric Machinery, Harbin 150040, China)

**Abstract:** Thermosetting epoxy resin is widely used in electrical equipment field due to its excellent thermal conductivity and insulating properties. Due to the stable three-dimensional network structure and insolubility of the thermosetting epoxy resin, its recycling and reuse pose challenges. In this paper, we added different mass fractions of boron nitride (BN) into the epoxy (EP)/4-methylhexahydrophthalic anhydride degradation system to prepare high thermal conductivity, high insulating, and degradable BN/EP composites, and studied their thermal conductivity, dielectric properties, and degradability. The results show that taking 2, 4, 6-tris(dimethylaminomethyl) phenol as the catalyst, the EP/BN composites can achieve atmospheric pressure degradation at 200°C under the action of ethylene glycol. The thermal conductivity of BN/EP composite with 15% mass fraction of BN is 0.335 W/(m·K), which is 34% higher than that of pure EP resin; the AC electric strength is 101.7 kV/mm, which is 13% higher than that of pure EP resin. BN/EP composites can be degraded through transesterification to obtain EP degradation products (EDP). After the BN/EP composites are compounded with EDP, the thermal conductivity and electric strength of the BN/EP composites is basically unchanged.

**Key words:** epoxy-based composites; degradation recovery; thermal conductivity; dielectric properties; transesterification

## 0 引言

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52177017)。

热固性环氧树脂(EP)因收缩率小、耐热性好、

密封性好及电绝缘性优良等特点,广泛应用于复合材料、高性能胶黏剂、电绝缘材料等领域<sup>[1]</sup>。环氧浇注材料是由EP、固化剂、填充剂等混合而成的液态或黏稠状的可聚合树脂混合物,在浇注温度下流动性好、固化快,固化后可形成绝缘性能好、尺寸稳定性好、结构强度大和密封性能好的多功能绝缘制品,主要用于电器、电机绝缘封装件的浇注,如电磁铁、接触器线圈、互感器、干式变压器等高低压电器的整体全密封绝缘封装件的制造。

由于热固性EP具有稳定的三维结构,不能溶解于有机溶剂中,使得热固性EP难以回收,目前随着浇注材料使用年限的延长,大量热固性EP面临退役问题,浪费资源的同时也会造成严重的环境污染<sup>[2]</sup>。因此,开发一种新型可降解回收的EP基材料逐渐成为环保型电工装备的研究重点<sup>[3]</sup>。刘贺晨等<sup>[4]</sup>通过酯交换构建了一种含有动态酯键的新型热固性EP,并且提出动态共价键交联聚合物(Vitrimers)概念。Vitrimers是由动态共价键交联而成的三维网状聚合物,在外部条件刺激下,动态共价键可以实现可逆反应,使其具有自修复以及类似热塑性塑料的可循环使用能力。其中材料的可循环使用能力使其可以进行结构重塑、二次加工和再循环<sup>[5-7]</sup>,并且消除固化和使用过程中产生的内应力。在此基础上,研究人员探索了不同可逆反应如酯交换<sup>[8-9]</sup>、二硫交换<sup>[10-11]</sup>、硅氧烷平衡<sup>[12-13]</sup>、聚酰亚胺的亚胺交换<sup>[14-18]</sup>等来构建Vitrimers,动态共价键克服了传统热固性EP在降解和回收方面的困难,可以有效延长热固性EP的使用寿命。

对EP的导热性能进行优化是目前环氧浇注材料另一个重要的研究方向。常见的优化方式是向EP基体中填充无机填料来提高其整体的导热性能。氮化硼(BN)因具有长程有序的晶格结构和B-N键的强键合作用,可使声子沿晶格方向运动,使其具有较高的本征热导率,被广泛应用于提升EP的导热性能<sup>[19-24]</sup>与绝缘性能<sup>[25-28]</sup>。

但目前协同实现EP可回收与导热性能优化的工作仍处于起步阶段。本研究选用BN作为无机填料,探究不同BN填充比例下EP复合材料的降解回收机理与导热性能和绝缘性能的协同改善情况,研究不同BN填充比例以及不同降解产物填充比例下EP复合材料的导热性能与介电性能变化规律。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

双酚A二缩水甘油醚(DGEBA,纯度为85%)、乙二醇(EG,AR级)、促进剂2,4,6-三(二甲氨基甲

基)苯酚(DMP-30,纯度为95%)、固化剂4-甲基六氢苯酚,纯度为98%)、纳米六方氮化硼(BN,粒径<200 nm,纯度为99.9%),均购于上海麦克林生化科技股份有限公司。

### 1.2 样品的制备

#### 1.2.1 可降解EP的制备

将DGEBA与4-甲基六氢苯酚按质量比1:1在80℃下搅拌混合20 min,随后加入适量的DMP-30环氧促进剂搅拌3 min,最后将EP混合胶液倒入模具中,按照120℃/2 h+150℃/4 h的程序进行热压固化,获得纯EP样品。

#### 1.2.2 可降解BN/EP复合材料的制备

称取不同质量分数的BN,加入DGEBA型EP中,在80℃下搅拌3 h,获得BN/EP混合胶液,随后加入固化剂与环氧促进剂,最后将混合胶液倒入模具中,按照120℃/2 h+150℃/4 h的程序进行热压固化,得到BN/EP复合材料。根据BN质量分数将BN/EP复合材料编号为xBN/EP,其中x为BN的质量分数。

### 1.3 降解与回收实验

称取5 g BN/EP复合材料,按质量比1:5加入乙二醇溶剂,再加入质量为EP-乙二醇体系10%的环氧促进剂作为催化剂,在180℃下高温溶解12 h,获得完全降解液,经过滤后转入氮气环境中在200℃下进行常压蒸馏,得到EP降解产物(EDP),对其进行超声3 h后,与新BN/EP复合体系按不同质量分数(9%、17%、20%、23%)进行混合,经热压固化得到含有不同含量降解产物的BN/EP复合材料。根据降解产物的质量分数将BN/EP复合材料编号为yEDP-xBN/EP,其中y为降解产物的质量分数。

### 1.4 表征与性能测试

使用S-3400N型扫描电子显微镜观察复合材料的断面形貌;使用GD26-FTIR-650型傅里叶变换红外光谱仪获得复合材料的分子价键;使用Novocontrol Concept 40型宽频介电谱仪测试复合材料的介电性能,频率为10<sup>1</sup>~10<sup>6</sup> Hz;使用YDBJ-SZ50型精密交流电源,采用球型电极,调压箱升压至试样击穿,测试复合材料的击穿性能,测试8次,通过双参数Weibull统计分布函数处理数据获得最终电气强度;使用DRL-III型导热系数测试仪(热流法)测试复合材料的热导率;使用CMT4103型电子万能试验机按照GB/T 1040.2—2006相关规定测试复合材料的拉伸强度和断裂伸长率;使用Q800型动态力学分析仪在拉伸模式下对复合材料进行测试,将所得损耗因子曲线峰值对应的温度作为样品的玻璃化转变温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观结构

图1不同BN质量分数的BN/EP复合材料的断面SEM图。从图1可以看出,随着BN含量的增加,复合材料内部的BN分布逐渐变得致密且相互搭接。对比图1(e)和1(f)可以清晰地看到,当BN含量较高时,BN之间堆叠、搭接现象更加明显。

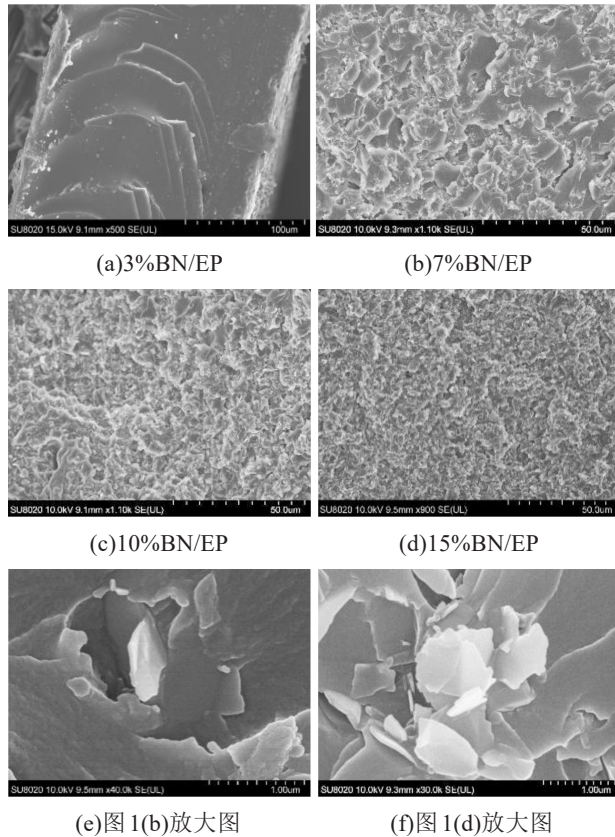
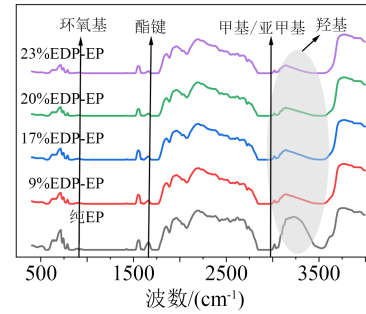


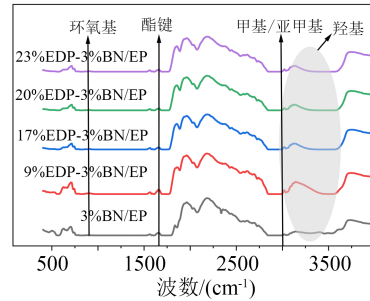
图1 BN/EP复合材料的SEM图

Fig.1 SEM images of BN/EP composites

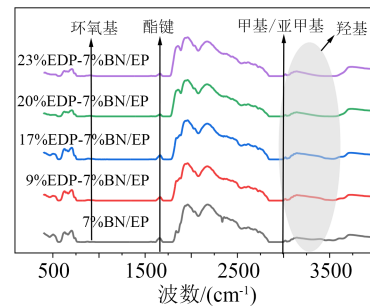
图2为不同降解产物含量EP及BN/EP复合材料的红外光谱图。从图2可以看出,所有样品的红外光谱在 $914\text{ cm}^{-1}$ 的环氧基峰基本消失,表明样品均已完成固化。从图2(a)可以观察到,随着降解产物含量的增加,EP复合材料在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰值相对强度下降。从图2(b)~2(e)可以观察到,含降解产物的BN/EP复合材料相对于不含降解产物的BN/EP复合材料在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基峰值相对强度略有提高,这归因于EP复合材料经过高温醇解后,未被蒸发分离的羟基仍然存于降解产物中。在所有BN/EP复合材料的红外光谱中,均能观察到 $1585\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 处的酯键特征吸收峰,且甲基、亚甲基特征吸收峰的峰值相对强度无明显变化,表明回收前后复合材料内部酯键重聚合



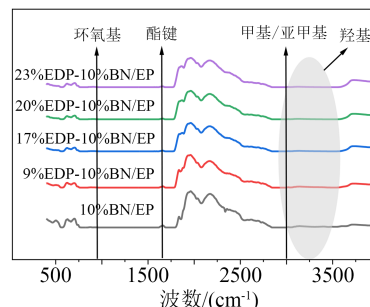
(a)yEDP-EP



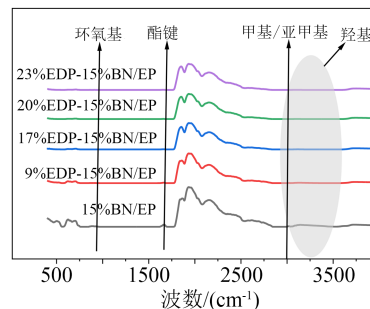
(b)yEDP-3%BN/EP



(c)yEDP-7%BN/EP



(d)yEDP-10%BN/EP



(e)yEDP-15%BN/EP

图2 不同降解产物含量EP及BN/EP复合材料的FTIR  
Fig.2 FTIR of EP and BN/EP composites with different content of degradation product

完成,且分子结构未发生明显变化。

### 2.2 导热性能

图3为纯EP回收前后的热导率测试结果。从图3可以看出,纯EP回收前的热导率为0.250 W/(m·K),当降解产物质量分数为9%、17%、20%、23%时,所得EP的热导率分别为0.262、0.246、0.251、0.253 W/(m·K),与纯EP的热导率相比变化不大。EP基体是通过固化过程中形成的酯键使体系交联紧密,以增强声子振动来实现有效地传热,降解回收过程是酯键断开与重新交联的过程,回收前后EP的导热性能保持稳定,表明酯键重聚合完成。

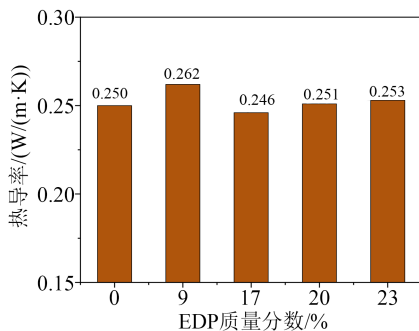


图3 不同降解产物含量EP的热导率

Fig.3 Thermal conductivity of EP with different content of degradation product

不同BN含量BN/EP复合材料的热导率测试结果如图4所示。从图4可以看出,当BN质量分数为3%、7%、10%、15%时,BN/EP复合材料的热导率分别为0.273、0.286、0.303、0.335 W/(m·K)。与纯EP相比,BN质量分数为15%的BN/EP复合材料热导率提高了34%。

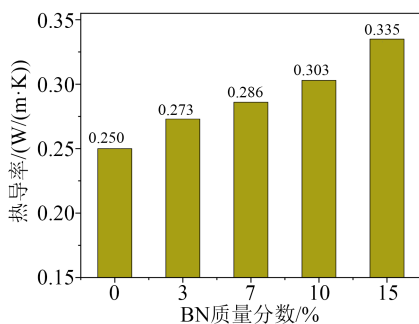
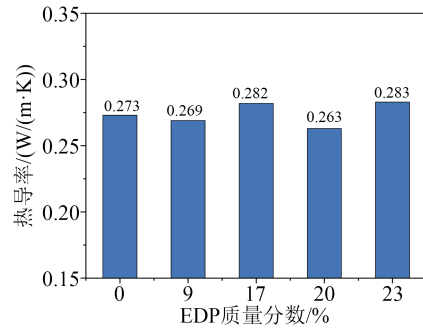


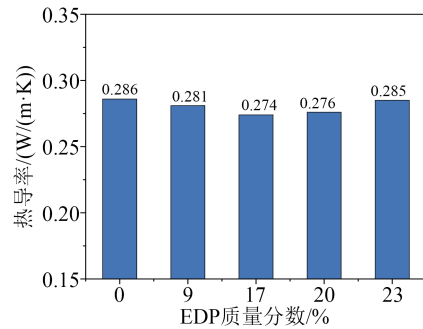
图4 不同BN含量BN/EP复合材料的热导率

Fig.4 Thermal conductivity of BN/EP composites with different content of BN

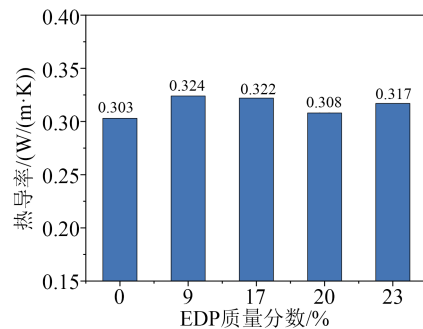
图5为不同降解产物含量BN/EP复合材料的热导率测试结果。从图5可以看出,所有的复合材料在回收前后热导率基本稳定。以图5(a)为例,3%BN/EP复合材料回收前的热导率为0.273 W/(m·K),当降解产物的质量分数为9%、17%、20%、



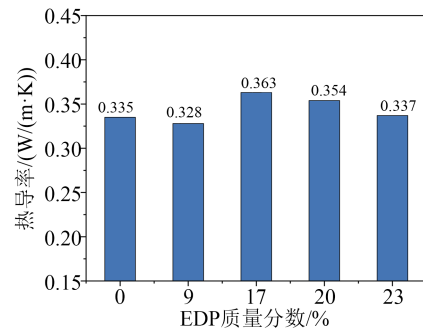
(a)yEDP-3%BN/EP



(b)yEDP-7%BN/EP



(c)yEDP-10%BN/EP



(d)yEDP-15%BN/EP

图5 不同降解产物含量BN/EP复合材料的热导率

Fig.5 Thermal conductivity of BN/EP composites with different content of degradation product

23%时,所得复合材料的热导率分别为0.269、0.282、0.263、0.283 W/(m·K)。

### 2.3 介电性能

图6为纯EP回收前后的介电常数测试结果。从图6可以看出,所有材料的介电常数均随着电场频率的增大而减小,这归因于在高频下,材料内部

极化跟不上电场的变化。而在相同频率下,复合材料的介电常数随降解产物含量的增加先增大后减小,这可能是由于降解产物分布不均造成的内部缺陷引起的。

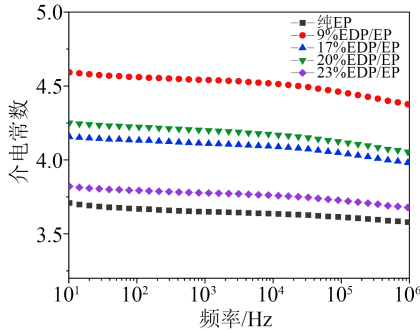


图6 不同降解产物含量EP的介电常数

Fig.6 Dielectric constant of EP with different content of degradation products

不同BN含量BN/EP复合材料的介电常数测试结果如图7所示。从图7可以看出,随着BN含量的增加,复合材料的介电常数先增大,这归因于引入BN后带来的界面极化。在BN质量分数为10%时,BN/EP复合材料的介电常数开始减小,这归因于大量的BN在EP内部堆叠形成团聚,造成界面数量减少。

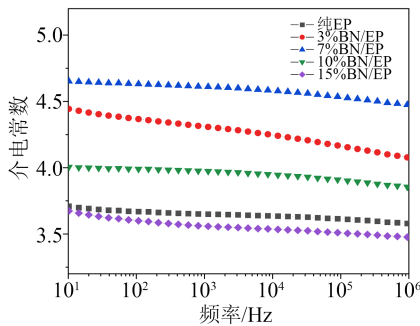
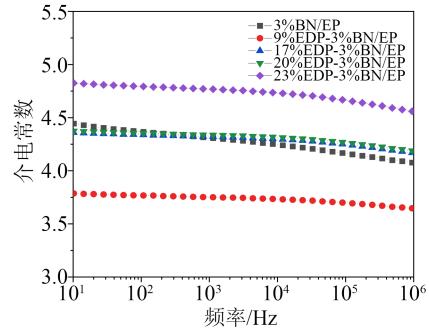


图7 不同BN含量BN/EP复合材料的介电常数

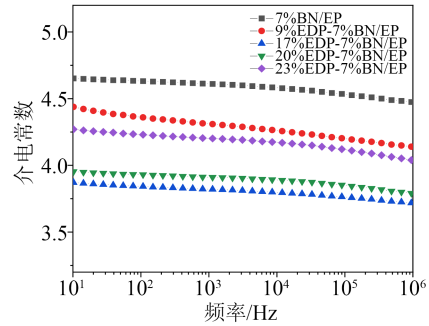
Fig.7 Dielectric constants of BN/EP composites with different content of BN

图8为不同降解产物含量BN/EP复合材料的介电常数测试结果。从图8可以看出,所有的复合材料在回收前后介电常数均在3.75~4.80范围内。其中频率为10 Hz时,10%BN/EP复合材料回收前的介电常数为4.00,当降解产物质量分数为9%、17%、20%、23%时,所得复合材料的介电常数分别为4.05、4.30、4.65、3.90,回收后平均介电常数为4.23左右。

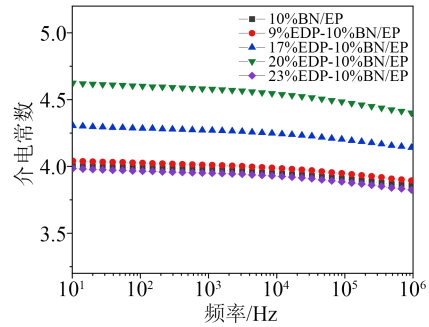
图9为纯EP和不同降解产物含量BN/EP复合材料的介质损耗因数(tanδ)测试结果。从图9(a)可以看出,低频下随着降解产物含量的逐渐增加,EP



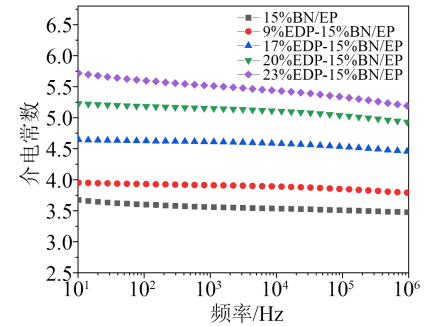
(a)yEDP-3%BN/EP



(b)yEDP-7%BN/EP



(c)yEDP-10%BN/EP



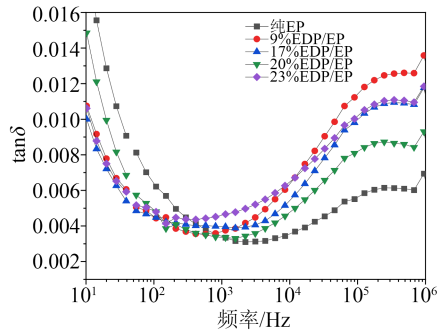
(d)yEDP-15%BN/EP

图8 不同降解产物含量BN/EP复合材料的介电常数

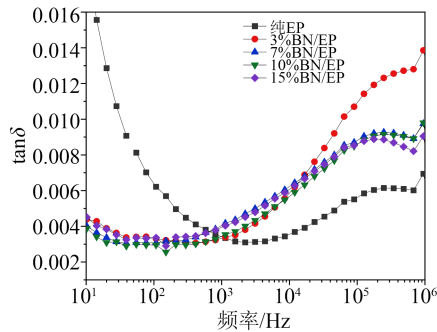
Fig.8 Dielectric constants of BN/EP composites with different content of degradation product

的介质损耗因数略有降低。从图9(b)可以看出,低频下随着BN填充量的逐渐增加,BN/EP复合材料的介质损耗因数降低,当BN的质量分数为0%、3%、7%、10%、15%时,BN/EP复合材料在频率为10 Hz时的介质损耗因数分别为0.017 0、0.005 0、0.004 5、0.004 0、0.004 5。这是由于环氧树脂复合材料的介

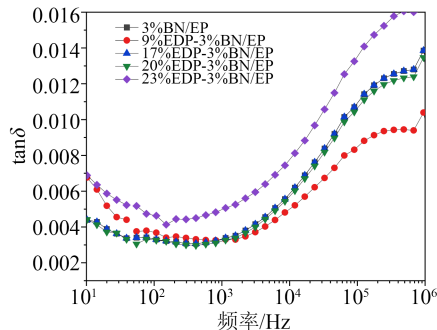
质损耗主要来源于极性基团的电导损耗和松弛极化损耗两部分。由于BN的引入增加了对极性基团的约束,复合材料内偶极子难以随电场的变化而转动,因此复合材料的松弛极化损耗减小。同时BN粒子的界面作用使电荷迁移的路径缩短,因此电导损耗减小。在二者的共同作用下,环氧树脂复合材料的介质损耗因数降低。



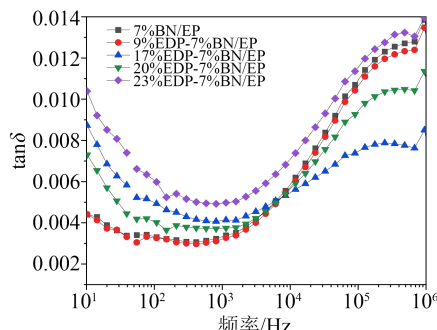
(a)yEDP-EP



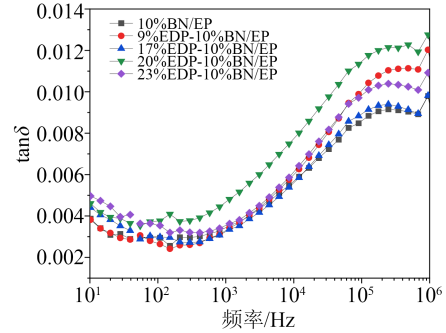
(b)xBN/EP



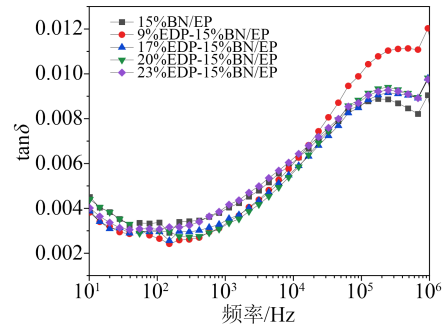
(c)yEDP-3%BN/EP



(d)yEDP-7%BN/EP



(e)yEDP-10%BN/EP



(f)yEDP-15%BN/EP

图9 不同降解产物含量BN/EP复合材料的介质损耗因数  
Fig.9 Dielectric loss factor of BN/EP composites with different content of degradation product

从图9(c)~9(f)可知,当BN质量分数为3%~7%时,各降解产物含量下BN/EP复合材料回收前后的介质损耗因数(10 Hz)为0.004~0.011;当BN质量分数为10%~15%时,各降解产物含量下BN/EP复合材料回收前后的介质损耗因数(10 Hz)为0.004~0.005。随着BN填充量的增加,复合材料回收前后的介质损耗因数趋于稳定。

图10为不同降解产物含量EP的交流电气强度测试结果。从图10可以看出,纯EP试样的交流电气强度为90.24 kV/mm,当降解产物质量分数为9%、17%、20%、23%时,EDP/EP的交流电气强度分别为97.37、96.30、95.92、92.27 kV/mm,回收后EP的平均交流电气强度为95.47 kV/mm。

BN/EP复合材料的交流电气强度测试结果如图11所示。从图11可以看出,当BN质量分数为3%、7%、10%、15%时,BN/EP复合材料的交流电气强度分别为88.52、91.42、94.87、101.70 kV/mm,随着BN填充量上升,BN/EP复合材料的交流电气强度逐步提升,当BN的质量分数为15%时,BN/EP复合材料的交流电气强度比纯EP提高了近13%。这一方面是由于BN本身较高的电气强度及其二维片状结构有效阻挡了击穿路径的发展<sup>[29]</sup>;另一方面是BN会在其于EP基体的界面区域内引入陷阱<sup>[30]</sup>,在击穿

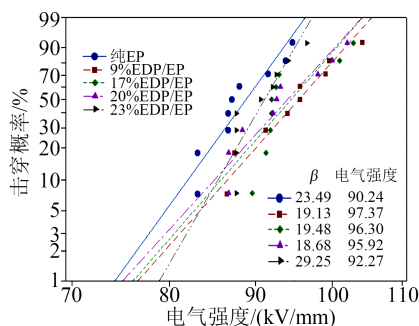


图10 不同降解产物含量EP的交流电气强度

Fig.10 AC electric strength of EP with different content of degradation product

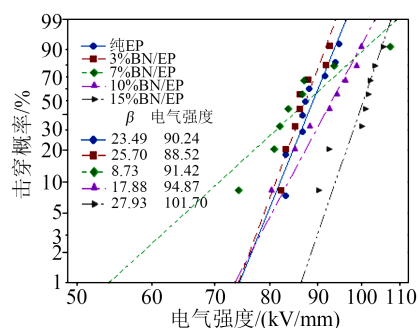


图11 不同BN含量BN/EP复合材料的交流电气强度

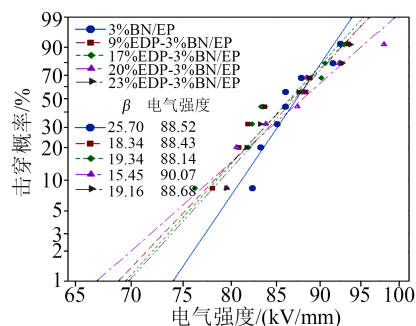
Fig.11 AC electric strength of BN/EP composites with different content of BN

发展过程中捕获载流子,减少参与碰撞电离和电导的载流子,进而提高了交流电气强度。

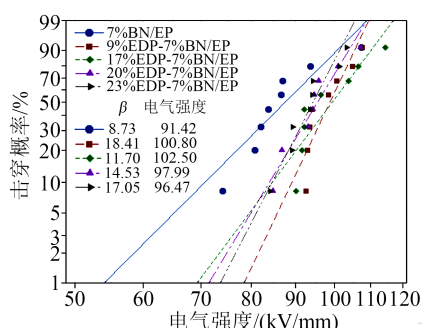
图12为不同降解产物含量BN/EP复合材料的交流电气强度测试结果。从图12可以看出,随着降解产物含量的变化,复合材料的交流电气强度未呈现规律性变化,这可能也与试样中填料是否均匀有关,但回收前后BN/EP复合材料的交流电气强度变化不大。以3%BN/EP复合材料为例,其回收前的交流电气强度为88.52 kV/mm,当降解产物质量分数为9%、17%、20%、23%时,复合材料的交流电气强度分别为88.43、88.14、90.07、88.68 kV/mm,与回收前相当。其中,BN质量分数为15%的BN/EP复合材料交流电气强度最高,其回收后的交流电气强度在100 kV/mm左右。

#### 2.4 力学性能与耐热性能

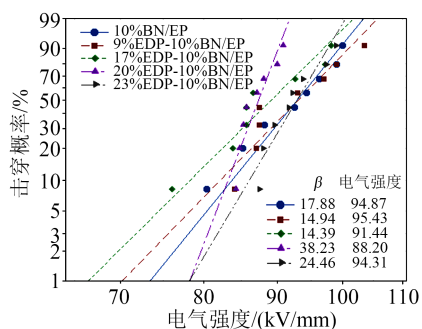
图13(a)为BN/EP复合材料的应力-应变曲线。从图13(a)可以看出,纯EP的拉伸强度为54.92 MPa,断裂伸长率为10.85%。不同BN含量的BN/EP复合材料拉伸强度均低于纯EP,这是由于纯EP内部可形成连续的交联结构,而加入BN会占据环氧树脂的部分空间,导致在树脂内部无法形成连续的交联网络,无法传递应力,从而导致BN/EP复



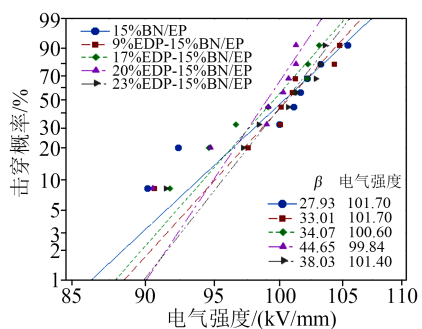
(a)yEDP-3%BN/EP



(b)yEDP-7%BN/EP



(c)yEDP-10%BN/EP



(d)yEDP-15%BN/EP

图12 不同降解产物含量BN/EP复合材料的交流电气强度

Fig.12 AC electric strength of BN/EP composites with different content of degradation product

合材料更容易断裂;且无机填料与有机高分子的相容性差,BN本身会在EP基体中引入缺陷,导致材料中的裂纹扩大,加剧外应力对BN/EP复合材料的破坏。随着BN质量分数从3%增加到15%,BN/EP复合材料的拉伸强度呈先增大后减小的趋势,在BN质量分数为7%时拉伸强度达到最大值,为47.89

MPa,断裂伸长率为9.78%,这是由于在填料含量较低时,BN晶胞的粒径小,比表面积大,通过其与EP分子链进行充分的吸附、键合,相对增强了界面粘合。

图 13(b) 为 7%BN/EP 复合材料和 9%E DP-7%BN/EP 复合材料的应力-应变曲线。从图 13(b) 可以看出,7%BN/EP 复合材料回收前的拉伸强度为 47.89 MPa,断裂伸长率为 9.78%。回收后当降解产物质量分数为 9%时,7%BN/EP 复合材料的拉伸强度为 44.49 MPa,断裂伸长率为 8.38%,相对回收前,拉伸强度下降了 7%,断裂伸长率下降了 14%,但整体上力学性能仍保持较好。

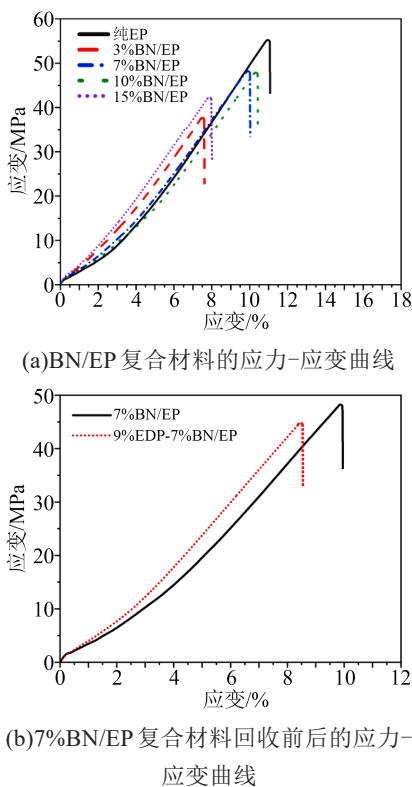


图 13 力学性能测试结果

Fig.13 Test results of mechanical properties

将损耗因子曲线的峰值作为 EP 体系的玻璃化转变温度( $T_g$ ),图 14(a)为 BN/EP 复合材料损耗因子随温度的变化曲线。从图 14(a)可以看出,BN/EP 复合材料的玻璃化转变温度均高于纯 EP 材料的玻璃化转变温度(147℃)。

图 14(b)为 7%BN/EP 复合材料回收前后损耗因子随温度的变化曲线。从图 14(b)可以看出,7%BN/EP 复合材料回收前的  $T_g$  为 152℃,回收后当降解产物质量分数为 9%时,其  $T_g$  为 139℃,较回收前下降了 8.6%,仍具有良好的耐热性。这是由于降解产物中仍残存小分子溶剂,导致环氧树脂体系内部固化交

联密度增大,分子平均链段减小。此外,图 14(b)中,在 50℃到 170℃的升温过程中两种复合材料的损耗因子曲线仅存在 1 个波峰,证明回收前后 EP 体系均已完全固化。

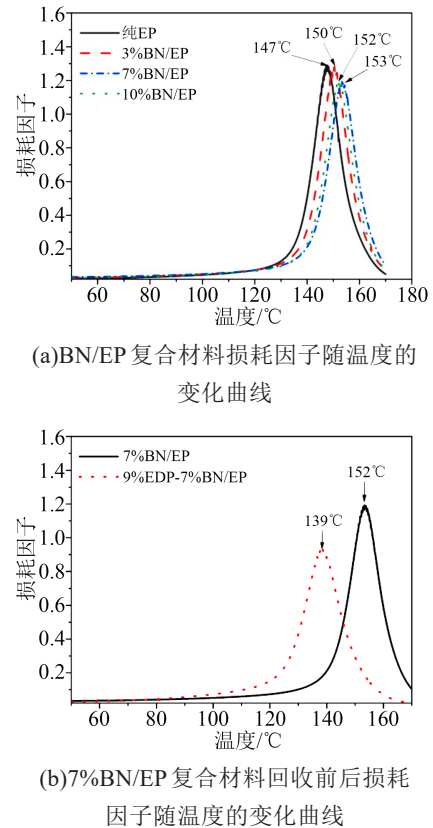


图 14 耐热性能测试结果

Fig.14 Test results of heat resistance performance

### 2.5 回收与导热性能优化机理

本研究引入 DMP-30 作为 EP 复合材料降解的催化剂,使得所制备的高导热环氧树脂复合材料可以在 200℃下溶解于乙二醇溶剂中,在此过程中,催化剂 DMP-30 中的叔胺可与催化酯键以及醇羟基之间发生酯交换反应。当 EP 复合材料样品浸入乙二醇中并加热时,乙二醇分子扩散到 EP 网络中,当样品膨胀时,醇羟基攻击聚合物骨架上的酯键,将长聚合物链段分解成小分子短链段,导致聚合物网络分解,如图 15 所示,酯键断裂,聚合物解聚。将解聚后的降解产物加入新 EP 体系中重新聚合即可实现回收。

与文献报道的早期可回收环氧聚合物中所使用的降解方法,如粉碎、热解<sup>[31]</sup>、高压、金属盐催化剂、强氧化腐蚀、水解等相比,引入 DMP-30 与乙二醇的降解体系避免了毒性大、成本高的问题。由于 DMP-30 通常也作为环氧促进剂用于环氧树脂固化过程中降低固化温度,加快固化过程,在溶解完全

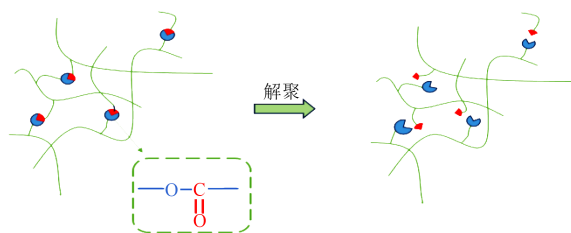


图 15 降解机理示意图

Fig.15 Schematic diagram of degradation mechanism

的EP复合材料溶液中只需将乙二醇溶剂蒸发,无需过度分离即可实现回收,因此该体系也实现了性能稳定、高效、可循环的绿色回收。

BN/EP复合材料的导热机理<sup>[32-33]</sup>如图16所示,声子沿BN路径传播,减少了声子耗散,提升了导热性能。随着填料含量到达某一阈值时,片与片之间紧密接触,填料在基体中形成完整的导热通路,有利于热量沿着高导热填料路径传递,从而实现热量的高效传输。

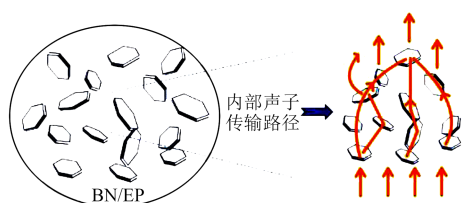


图 16 BN/EP复合材料的导热机理示意图

Fig.16 Schematic diagram of thermal conducting mechanism of BN/EP composite

### 3 结论

本文首先制备了不同BN填充含量的可回收型BN/EP复合材料,随后对其进行降解,并按照不同降解产物含量与新BN/EP复合材料体系共混制成了回收后的复合材料,通过表征其微观结构,探究其热-力-电综合性能,主要得到如下结论:

(1)回收前后复合材料的红外吸收光谱中,除羟基峰值相对回收前略高外,各特征峰相对强度无明显变化,表明回收前后分子结构未发生明显变化。

(2)回收前后BN/EP复合材料的热导率、电气强度变化不大,介电常数有小幅增大。

(3)BN/EP复合材料的力学性能较纯EP有所下降,回收后7%BN/EP复合材料的力学性能较回收前也有所下降,其中当降解产物质量分数为9%时,7%BN/EP复合材料的拉伸强度较回收前仅下降7%,断裂伸长率仅下降14%。

(4)BN/EP复合材料较纯EP的耐热性能有所提高。回收后7%BN/EP复合材料的耐热性较回收前

有所下降,玻璃化转变温度降低了8.5%,但仍具有良好的耐热性能。

### 参考文献:

- [1] JIN F L, LI X, PARK S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. Journal of industrial and engineering chemistry,2015,29:1-11.
- [2] 王艳萍,刘晓琴,井新利,等. 环氧树脂类玻璃高分子研究进展[J]. 化学通报,2021,84(4):313-321.
- [3] 刘端,费铭恩,赵保明,等. 生物基类玻璃高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报,2020,51(8):817-832.
- [4] 刘贺晨,孙章林,刘云鹏,等. 基于酯交换的可回收类玻璃化环氧树脂制备与性能研究[J]. 电工技术学报,2023,38(15):4019-4029.
- [5] CAPELOT M, UNTERLASS M M, TOURNILHAC F, et al. Catalytic control of the vitrimer glass transition[J]. ACS Macro Letters,2012,1(7):789-792.
- [6] JIN Y, LEI Z, TAYNTON P, et al. Malleable and recyclable thermosets: the next generation of plastics[J]. Matter,2019,1(6):1456-1493.
- [7] PODGÓRSKI M, FAIRBANKS B D, KIRKPATRICK B E, et al. Toward stimuli-responsive dynamic thermosets through continuous development and improvements in covalent adaptable networks (CANs)[J]. Advanced Materials,2020,32(20):1906876.
- [8] ZHAO W, AN L, WANG S. Recyclable high-performance epoxy-anhydride resins with DMP-30 as the catalyst of transesterification reactions[J]. Polymers,2021,13(2):296.
- [9] HU K, WEI T, LI H, et al. Interfacial broadening kinetics between a network and a linear polymer and their composites prepared by melt blending[J]. Macromolecules, 2019, 52(24): 9759-9765.
- [10] CHEN M, ZHOU L, WU Y, et al. Rapid stress relaxation and moderate temperature of malleability enabled by the synergy of disulfide metathesis and carboxylate transesterification in epoxy vitrimers[J]. ACS Macro Letters,2019,8(3):255-260.
- [11] 马志燕,王彦,诸静,等. 离子液体改性含二硫键生物质环氧树脂的性能研究[J]. 化工新型材料,2018,46(3):100-102.
- [12] LEGRAND A, SOULIÉ -ZIAKOVIC C. Silica-epoxy vitrimer nanocomposites[J]. Macromolecules,2016,49(16):5893-5902.
- [13] WU X, YANG X, YU R, et al. A facile access to stiff epoxy vitrimers with excellent mechanical properties via siloxane equilibration[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(22): 10184-10188.
- [14] MEMON H, WEI Y, ZHANG L, et al. An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. Composites Science and Technology,2020,199:108314.
- [15] MEMON H, LIU H, RASHID M A, et al. Vanillin-based epoxy vitrimer with high performance and closed-loop recyclability[J]. Macromolecules,2020,53(2):621-630.
- [16] HAJJ R, DUVAL A, DHERS S, et al. Network design to control polyimine vitrimer properties: physical versus chemical approach[J]. Macromolecules,2020,53(10):3796-3805.
- [17] WANG S, MA S, LI Q, et al. Facile in situ preparation of high-

- performance epoxy vitrimer from renewable resources and its application in nondestructive recyclable carbon fiber composite [J]. *Green Chemistry*,2019,21(6):1484-1497.
- [18] MEMON H, WEI Y, ZHANG L, et al. An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites[J]. *Composites Science and Technology*,2020,199:108314.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 陈赓,张翀,杨威.氧化铝-氮化硼复合环氧绝缘材料导热性能与组合物粘度关系研究[J]. *高电压技术*,2019,45(9):2715-2721.
- [22] 张闯,程卓林,王诗航,等.微纳掺杂对环氧/氮化硼复合绝缘热导率和击穿特性的影响[J]. *绝缘材料*,2021,54(6):38-43.
- [23] LIU Z, LI J, LIU X. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6503-6515.
- [24] 张天栋,石壮壮,吴加雪,等.填充型高导热环氧树脂复合材料的研究进展[J]. *绝缘材料*,2022,55(3):10-22.
- [25] HAN Y, SHI X, YANG X, et al. Enhanced thermal conductivities of epoxy nanocomposites via incorporating in-situ fabricated hetero-structured SiC-BNNS fillers[J]. *Composites Science and Technology*,2020,187:107944.
- [26] 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其性能研究[J]. *绝缘材料*,2022,55(7):27-33.
- [27] 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.
- [28] 王永宁,鲁轩,闫立东,等.氨基化改性BN纳米片对环氧表面绝缘特性的影响[J]. *绝缘材料*,2021,54(9):48-54.
- [29] YUE D, YIN J H, ZHANG W C, et al. Computational simulation for breakdown and energy storage performances with optimization in polymer dielectrics[J]. *Advanced Functional Materials*,2023,33(30): 2300658.
- [30] TANAKA T, KOZAKO M, FUSE N, et al. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,2005,12(4): 669-681.
- [31] 苑吉河,张曦,李新田,等.4-甲基六氢苯酐固化双酚A型环氧树脂热解的分子动力学模拟[J]. *绝缘材料*,2020,53(9):24-29.
- [32] 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.
- [33] 虞锦洪,陈亚鹏.高导热环氧复合材料的制备与研究[J]. *绝缘材料*,2021,54(2):14-19.

收稿日期:2023-10-10;修回日期:2023-11-30。

作者简介:冯宇(1987-),男(汉族),黑龙江齐齐哈尔人,教授,博士,研究方向为电气装备用绝缘聚合物介质;通信作者:岳东(1994-),男(汉族),黑龙江鸡西人,讲师,博士,研究方向为绝缘聚合物电介质的结构设计与性能调控。