

氮化硼纳米片对环氧复合电介质的 多目标性能协同提升研究

张豪峰¹, 石万里², 宋 阳², 罗义晖², 张 鹏², 滕富莉³, 姜国庆³, 任俊文³

(1. 南方电网科学研究院有限责任公司, 广东 广州 510530; 2. 南方电网超高压输电公司柳州局, 广西 柳州 545026; 3. 四川大学 电气工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 热导率不佳、力学性能较差等缺点严重制约环氧树脂在电气设备绝缘中的进一步应用。为此, 本文以氮化硼纳米片(BNNS)为填料, 制备了不同BNNS含量的环氧复合电介质(EP/BNNS), 通过对环氧复合电介质内部声子传递、应力分布、极化弛豫、陷阱分布等情况的分析, 系统探究了BNNS改善环氧复合电介质热、力、电学性能的作用机理。结果表明: 当BNNS填充质量分数为5.0%时, 环氧复合电介质的热导率达到0.36 W/(m·K), 弯曲强度、拉伸强度分别达到120 MPa、57.4 MPa, 电气强度达到96.9 kV/mm, 同时还具有良好的介电特性。BNNS的引入可在不破坏环氧复合电介质电气性能的基础上, 实现导热性能与力学性能的优化。

关键词: 环氧树脂; 氮化硼纳米片; 热导率; 力学特性; 介电特性

Research on multi-performance synergistic enhancement of epoxy composite dielectrics by boron nitride nanosheets

ZHANG Haofeng¹, SHI Wanli², SONG Yang², LUO Yihui²,
ZHANG Peng², TENG Fuli³, JIANG Guoqing³, REN Junwen³

(1. Southern Power Grid Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510530, China;
2. Liuzhou Bureau of EHV Power Transmission Company, China Southern Power Grid, Liuzhou 545026, China;
3. College of Electrical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The disadvantages of poor thermal conductivity and mechanical properties severely restrict the further application of epoxy resin in electrical equipment insulation. Therefore, Epoxy composite dielectrics (EP/BNNS) with different BNNS contents were prepared by using nitride nanosheets (BNNS) as fillers. The phonon transport, stress distribution, polarization relaxation, trap distribution, and other conditions inside the epoxy composites dielectric were analyzed, and then the mechanisms of BNNS improving the thermal, mechanical, and electrical properties of the epoxy composite dielectric were systematically explored. The results show that when the BNNS filling mass fraction is 5.0%, the thermal conductivity of the epoxy composite dielectric reaches 0.36 W/(m·K), the bending strength and tensile strength reach 120 MPa and 57.4 MPa, respectively, and the electric strength reaches 96.9 kV/mm, while the composites dielectric also have good dielectric properties. The introduction of BNNS can optimize the thermal and mechanical properties of the epoxy composite dielectric without compromising their electrical performance.

Key words: epoxy resin; boron nitride nanosheets; thermal conductivity; mechanical properties; dielectric properties

0 引言

环氧树脂(EP)作为一种热固性树脂, 被广泛应用于工程领域。其分子结构通常含有两个或多个环氧基团^[1], 在热固化过程中, 环氧基团与不同固化

剂发生交联, 形成耐热、硬质的三维网络结构。固化后的环氧树脂不仅耐腐蚀, 还具有优异的绝缘性能, 常用作电子元器件封装、电缆和高压开关设备的绝缘^[2]。

随着电力系统电压等级的提高, 传统环氧树脂电介质的局限性逐渐显现。例如, 环氧树脂的热导率较低(约为0.2 W/(m·K)), 在长期运行中难以有效散热, 导致内部热量积聚, 温度升高, 进而导致分子

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U23B20132); 中国博士后科学基金项目(2018M643475); 四川省重点研发项目(2023YFG0236); 南方电网科技项目(CGYKJXM20210329)。

链断裂和碳化,影响其绝缘性能^[3]。再如,环氧树脂固化物的交联密度大,力学性能较差,在多种应力作用下易产生微裂纹,导致电荷积聚和局部放电,最终可能引发绝缘击穿。这些缺点限制了环氧树脂在电气设备绝缘中的进一步应用。

在提升环氧树脂导热性能方面,可向分子结构中引入液晶基元如联苯、稠环等。通过液晶基元的有序堆叠,构筑液晶环氧树脂,降低声子散射,进而提升环氧树脂热导率。例如,FAN X R等^[4]、A OL-AMILEKAN等^[5]研究发现利用液晶基元的有序自组装,可以实现环氧树脂热导率的提升,但会在一定程度上牺牲环氧树脂的绝缘特性。相比通过调控分子结构制备本征型高导热、高强度环氧树脂电介质,填充型环氧复合电介质因制备成本低、工艺简单,且能显著提升性能而受到越来越多关注。这类复合电介质通过在环氧树脂中引入高导热、高强度、高绝缘的功能填料,如无机颗粒填料,利用填料的性能优势弥补环氧树脂的不足^[6-7]。

无机颗粒填料包括氧化铝(Al_2O_3)^[8]、氮化铝(AlN)^[9]、氮化硼(h-BN)^[10]等。陈淑梅等^[11]以片状 Al_2O_3 为填料制备环氧复合电介质,研究显示,当片状 Al_2O_3 质量分数达70%时,复合电介质热导率为 $0.89 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,电气强度为 $58.5 \text{ kV}/\text{mm}$ 。CHEN X R等^[12]研究发现,当 AlN 质量分数为2%时,复合电介质的热导率达到 $0.405 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,电气强度显著提升。 h-BN 作为一种新型陶瓷类无机填料,因其优异的绝缘和导热性能(热导率为 $320 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)而受到广泛关注^[13]。此外, h-BN 还具有类似石墨烯的层状结构。然而, h-BN 层间的范德华力和B、N原子间的电负性差异导致其易团聚,直接引入聚合物中易产生缺陷,反而劣化性能。而经剥离处理得到的六方氮化硼纳米片(BNNS)不仅保留了 h-BN 的绝缘性能,而且因层间作用削弱,其单层面内热导率高达 $1\ 700\sim 2\ 000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,同时在水和有机溶剂中的分散性和稳定性相比 h-BN 有所提高^[14]。此外,BNNS具有高比表面积,可与聚合物基体建立纳米级界面联系,被广泛应用于改善环氧树脂性能。但是,目前的研究大多关注单一性能提升,缺乏对BNNS改善环氧树脂热、力、电学性能的系统研究。

本文通过引入BNNS实现环氧树脂导热与力学性能的同时优化。系统分析BNNS的引入对环氧复合电介质内部声子传递、应力分布、极化弛豫、陷阱

分布的影响,并借助双层界面模型阐明BNNS对环氧复合电介质热、力、电学性能的改善机理。

1 实验

1.1 原材料

环氧树脂:双酚A型E-51(环氧当量为192)、固化剂:甲基四氢邻苯二甲酸酐(MTHPA),南通星辰合成材料有限公司;六方氮化硼:直径为 $5\sim 10 \mu\text{m}$,秦皇岛一诺高新材料开发有限公司;促进剂:2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(Q-DMP-30),无锡市明日化工科技有限公司;丙酮、无水乙醇、异丙醇,均为分析纯,成都市科龙化学品有限公司。

1.2 BNNS及其复合电介质的制备

1.2.1 BNNS的制备

利用离子插层辅助液相剥离的方法制备BNNS。首先将 1 g h-BN 粉末、 1 g 柠檬酸锂添加到 100 mL 异丙醇与去离子水的混合液中,其中异丙醇与去离子水的体积比为 $3:1$ 。将 h-BN 分散液超声分散 15 min 后使用超声波二维材料剥离器(功率为 300 W ,频率为 40 kHz)进行剥离处理 6 h 。然后将获得的分散液密封在反应釜(内部结构为聚四氟乙烯)中,并在 180°C 下进行 12 h 的水热处理。待反应釜冷却后,用去离子水洗涤3次混合物以除去残留的异丙醇与柠檬酸锂。最后将洗涤后的分散液置于冻干机中,并在 -40°C 下冻干4天获得BNNS。

1.2.2 环氧复合电介质的制备

首先,称取一定量的BNNS分散在 30 mL 丙酮中,超声处理 40 min (功率为 90 W ,频率为 30 kHz),使BNNS充分分散。依据设定的BNNS含量将其与环氧树脂放置于油浴锅中加热搅拌(60°C),直至丙酮全部除去(丙酮在标准大气压下沸点为 53°C)。随后,关闭油浴加热,保持搅拌,待BNNS与环氧树脂混合物冷却至室温,加入MTHPA与Q-DMP-30,其中环氧树脂、MTHPA、Q-DMP-30三者之间的质量比为 $100:80:1.6$ 。搅拌 5 min 后,将搅拌均匀的环氧混合体系置于环境温度为 60°C 的真空烘箱中真空处理 1 h ,以除去环氧混合体系中由搅拌引入的气泡和残留的丙酮。然后,将环氧混合体系倒入金属模具中按 $120^\circ\text{C}/2 \text{ h}+130^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 的固化程序完成固化。最后,随烘箱冷却至室温得到EP/BNNS复合电介质(BNNS质量分数分别为 2.5% 、 5.0% 、 7.5% 、 10%),并按照BNNS质量分数将EP/BNNS复合电介质分别命名为EP/BNNS-2.5、EP/BNNS-5.0、EP/

BNNS-7.5、EP/BNNS-10。EP/BNNS 复合电介质的制备流程如图 1 所示。

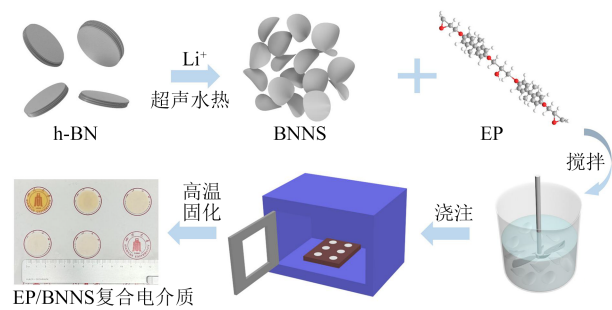


图1 环氧复合电介质的制备过程

Fig.1 Preparation process of epoxy composite dielectrics

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 BNNS 的微观结构与光谱特性表征

利用卡尔·蔡司公司的 ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电镜 (SEM) 对 h-BN、BNNS 以及环氧复合电介质的脆断断面、拉伸断面进行微观结构表征。

利用 FEI 公司的 FEI Talos F200X 型透射电子显微镜 (TEM) 对 BNNS 进行微观结构表征。

利用日本理学公司的 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射 (XRD) 仪获取 h-BN 和 BNNS 的 XRD 图谱, 以表征其具有的晶型结构。测试条件为 Cu-K α 辐射 ($\lambda=0.154$ nm), 2θ 范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 环氧复合电介质性能测试

(1) 热学性能测试

利用湖南湘仪实验室仪器有限公司的 DRL-III 型热导率测试仪测试环氧树脂及其复合电介质的热导率。利用 Mettler 公司的 TGA2 型热重分析仪对环氧复合电介质试样进行热失重测试, 以表征其热稳定性。

(2) 力学性能测试

采用英斯特朗试验设备贸易有限公司的 Instron2340 型电子万能试验机对环氧树脂及其复合电介质进行力学性能测试, 包括拉伸与三点弯曲测试。通过对环氧复合电介质弯曲应力-应变曲线面积进行积分求取其发生断裂前所吸收的能量, 衡量其韧性的 大小。

(3) 电学性能测试

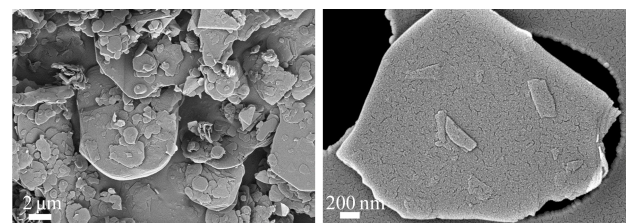
采用 Novocontrol 公司的 Concept 50 型宽频介电阻抗谱仪获取环氧复合电介质在常温 (25°C) 以及变温 ($-10\sim 150^\circ\text{C}$) 下的介电性能。利用北京航天纵横检测仪器公司的 ZJC-100 kV 型计算机控制

电压击穿测试仪获取环氧树脂复合电介质的电气强度。按照 GB/T 1408—2006 将试样制作成长度为 10 mm、宽度为 10 mm、厚度为 0.5 mm 的片状试样, 每种试样开展 10 次电击穿测试, 利用威布尔分布进一步分析环氧树脂及其复合电介质的电击穿性能。利用北京华测试验仪器公司的 Huace TSDC-3000 型热刺激去极化电流测试仪和 6517B 型高精度静电计获取环氧树脂及其复合电介质的热刺激去极化电流 (TSDC) 分布曲线。

2 结果与讨论

2.1 BNNS 的形貌及结构分析

h-BN 与 BNNS 的 SEM 图如图 2 所示, BNNS 的 TEM 图如图 3 所示。从图 2 可以看出, 经过离子插层辅助液相剥离处理后, BNNS 呈现纳米级尺寸, 未剥离的 h-BN 由于片层之间的相互作用, 堆叠形成微米级结构^[15]。由图 3 可知, BNNS 的横向尺寸分布在 $0.6\sim 1\ \mu\text{m}$ 。相比于 h-BN, 剥离后的 BNNS 具有较薄的单层结构, 且重叠部分仍保持良好的透明度, 进一步证明 h-BN 经过剥离处理成功得到 BNNS。



(a) h-BN (b) BNNS

图2 h-BN 与 BNNS 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of h-BN and BNNS

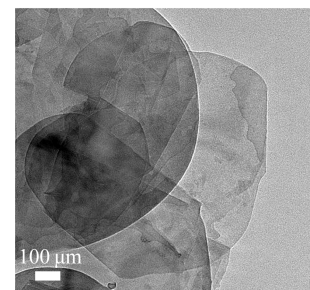


图3 BNNS 的 TEM 图

Fig.3 TEM image of BNNS

h-BN 与 BNNS 的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, BNNS 与 h-BN 在 26.7° 、 41.5° 、 50.1° 、 55.1° 处具有一致的特征衍射峰, 分别对应 (002)、(100)、(102)、(004) 晶面, 表明经过剥离处理后

BNNS 没有产生其他晶相。从图 4 中晶面(002)特征衍射峰局部放大图可以看出,剥离后的 BNNS 特征衍射峰比 h-BN 的特征衍射峰向小角度方向移动了 0.28° , 并且与 h-BN 相比,其半峰宽有所增加,表明 BNNS 纳米片平面间距增大,堆叠减弱^[16]。

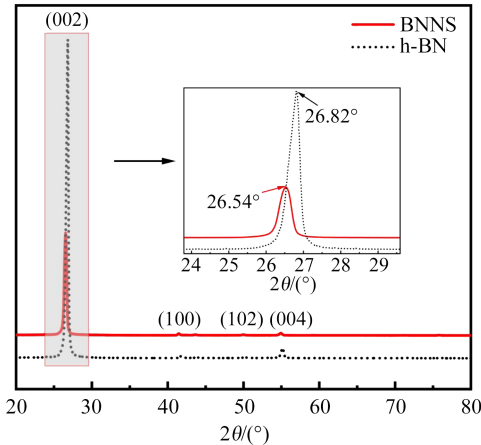


图 4 h-BN 和 BNNS 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectra of h-BN and BNNS

以上分析表明离子插层辅助液相剥离法制备得到的 BNNS 与 h-BN 具有一致的晶型结构,且层间作用被削弱。

2.2 EP/BNNS 复合电介质的微观形貌

EP/BNNS 复合电介质断面结构 SEM 图如图 5 所示。从图 5 可以看出,当 BNNS 填充量较少时(质量分数 $\leq 5.0\%$),EP/BNNS 复合电介质内部缺陷较少,BNNS 与环氧树脂之间界面作用良好。随着 BNNS 进一步的引入(质量分数 $> 5.0\%$),EP/BNNS 复合电介质内部出现明显的结构缺陷,如图 5(d)~(e)中标记所示,表明两相界面间束缚层体积分数减少,界面作用被破坏。这源于 BNNS 表面呈现化学惰性,当过量填充 BNNS 时,易在环氧树脂内部发生团聚产生结构缺陷,对复合电介质的性能造成不良的影响^[17]。

2.3 环氧复合电介质的热学性能

2.3.1 环氧复合电介质的热导率

图 6 为 EP/BNNS 复合电介质的热导率及热导率增长率示意图。从图 6 可以看出,纯环氧树脂的热导率较低,仅为 $0.20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。随着 BNNS 的添加,EP/BNNS 复合电介质的热导率逐渐增大。当 BNNS 质量分数为 2.5% 时,EP/BNNS 复合电介质的热导率增长率较低,这是因为 BNNS 含量较低且无规分布,难以形成有效的导热网络。然而,当 BNNS

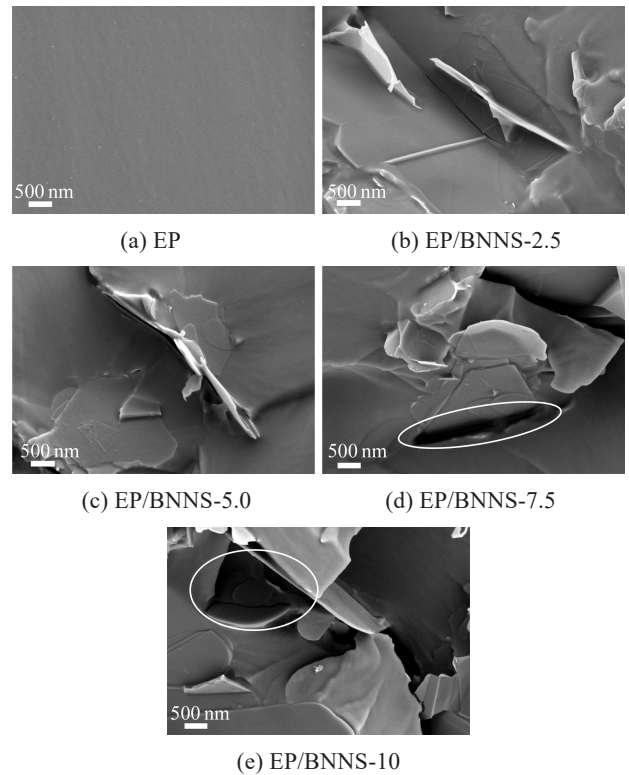


图 5 环氧复合电介质的断面 SEM 图

Fig.5 SEM images of cross-section of epoxy composite dielectrics

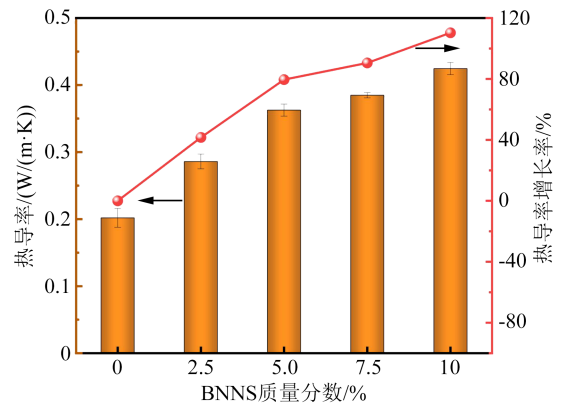


图 6 环氧复合电介质的热导率

Fig.6 Thermal conductivity of epoxy composite dielectrics

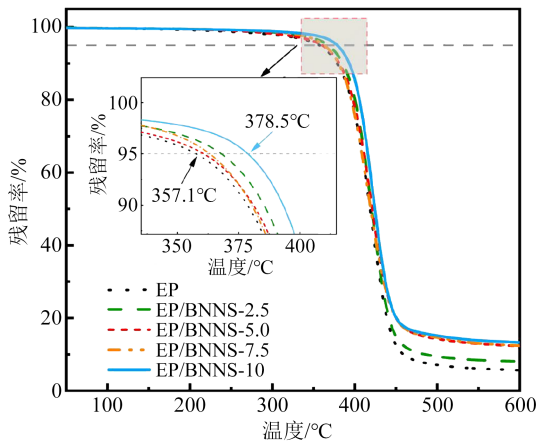
质量分数增至 5.0% 时,EP/BNNS 复合电介质的热导率显著增加至 $0.36 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,明显高于纯环氧树脂。这归因于二维 BNNS 具有优异的的热导率和大比表面积,有利于在环氧树脂中形成有效的传热通道,从而显著提高 EP/BNNS 复合电介质的热导率^[18]。

2.3.2 环氧复合电介质的热稳定性

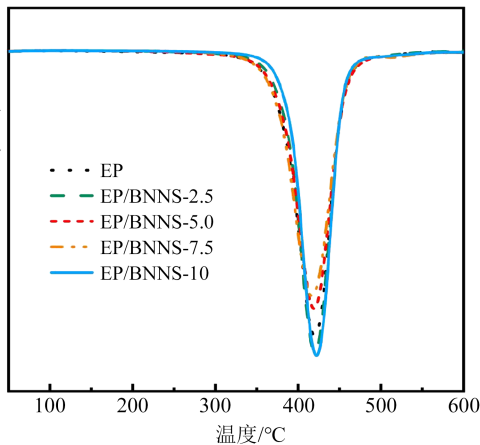
通过 TGA 测试探究 BNNS 的引入对复合电介质热稳定性的影响,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着 BNNS 的引入,EP/BNNS 复合电介质在

热失重 5% 时的起始热分解温度 ($T_{5\%}$) 以及最大热分解温度 (T_{max}) 相较于纯环氧树脂有明显提高。纯环氧树脂的 $T_{5\%}$ 为 357.1°C, 而 EP/BNNS-10 复合电介质的 $T_{5\%}$ 达到 378.5°C, 表明 BNNS 的引入显著提高了复合电介质的热分解温度, 复合电介质的热稳定性得到增强。

断裂伸长率均呈现先上升后下降的趋势。当 BNNS 质量分数为 5.0% 时, EP/BNNS 复合电介质的弯曲强度、韧性、拉伸强度以及断裂伸长率达到最高, 分别为 120 MPa、1.96 mJ/m³、57.4 MPa、3.7%, 相比纯环氧树脂增长明显。然而, 当 BNNS 填充量进一步提高时, EP/BNNS 复合电介质的弯曲强度、韧性、拉



(a) TGA



(b) DTG

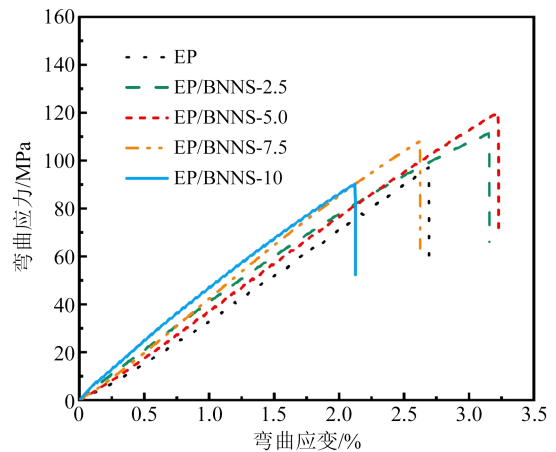
图 7 环氧复合电介质的 TGA 和 DTG 曲线

Fig.7 TGA and DTG curves of epoxy composite dielectrics

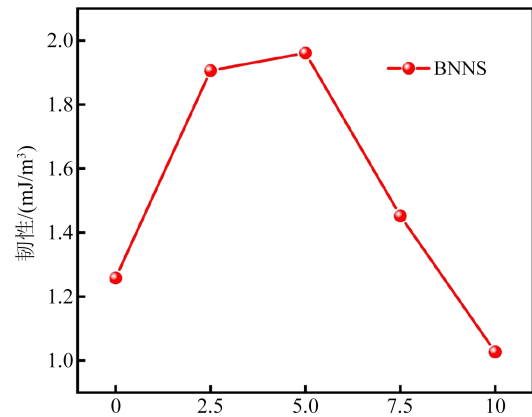
以上结果可从两方面来进行解释: 一方面, BNNS 自身拥有优异的导热特性, 能够及时耗散环氧树脂内部聚集的热量^[19]; 另一方面, BNNS 的存在充当着物理阻挡的作用, 限制束缚层中环氧树脂分子链的运动, 有利于提升 EP/BNNS 复合电介质的热稳定性。

2.4 环氧复合电介质的力学性能

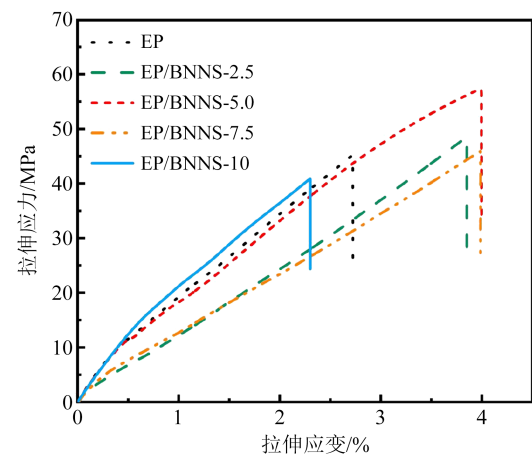
EP/BNNS 复合电介质的力学性能测试结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 随着 BNNS 的引入, EP/BNNS 复合电介质的弯曲强度、韧性、拉伸强度以及



(a) 弯曲应力-应变



(b) 韧性



(c) 拉伸应力-应变

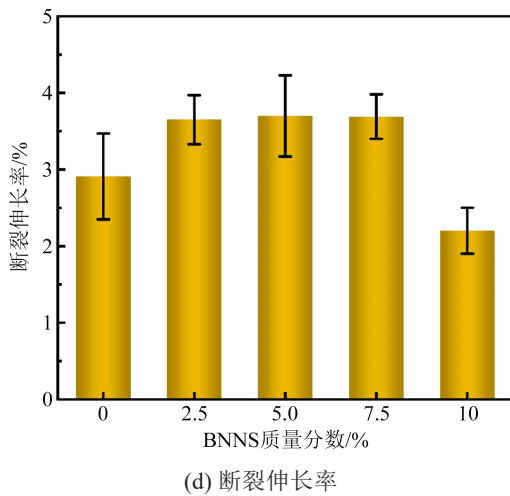


图8 环氧复合电介质的力学性能

Fig.8 Mechanical properties of epoxy composite dielectrics

伸强度以及断裂伸长率都出现明显的下降。

当BNNS填充量较少时, BNNS自身团聚较少, 可以有效分散在环氧树脂内部, 束缚层的体积分数较大。BNNS作为一种刚性纳米填料, 在外部应力作用下形变较小。当复合电介质受外部应力作用时, 应力通过束缚层中的环氧树脂分子链传递到BNNS, BNNS承担部分机械应力, 因此EP/BNNS复合电介质的力学性能得到改善^[20]。随着BNNS填充量的增加, BNNS自身团聚严重, 由此在环氧树脂内部产生大量结构缺陷。在外部应力作用下, 缺陷极易发展成微裂纹, 且缺陷处的应力分布较为集中^[21]。在该情况下, 当外部应力增大时, 微裂纹快速发展, 最后导致EP/BNNS复合电介质结构上的破坏, 使其力学性能显著下降。

通过SEM观察EP/BNNS复合电介质的拉伸断面, 以进一步厘清BNNS在改善环氧树脂力学性能中的作用机理。图9展示了环氧复合电介质拉伸断面的SEM图。由图9(a)可知, 纯环氧树脂的断面裂纹呈现脆性断裂的特点, 其结构比较平滑整齐。从图9(b)~(e)可以看出, 随着BNNS的引入, 复合电介质断面裂纹表现为无规则的锯齿形状, 表明其内部存在应力的传递与耗散。在拉伸应力作用下, EP/BNNS复合电介质内部的裂纹得到发展, 当裂纹发展到BNNS上时, BNNS在承担部分应力的同时会使裂纹在BNNS与环氧树脂界面处发生路径的偏移, 导致裂纹发展路径的延长, 从而起到均化应力分布的作用。然而, 随着BNNS填充量的继续增加, EP/BNNS复合电介质内部出现了大量结构缺陷。

作为应力集中点, 这些缺陷促进了裂纹的快速扩展^[22]。在这种情况下, BNNS的优异力学性能未能得到充分发挥, 反而加速了裂纹的发展, 导致EP/BNNS复合电介质的力学性能下降。因此, 适量引入BNNS可以改善环氧树脂的力学性能。

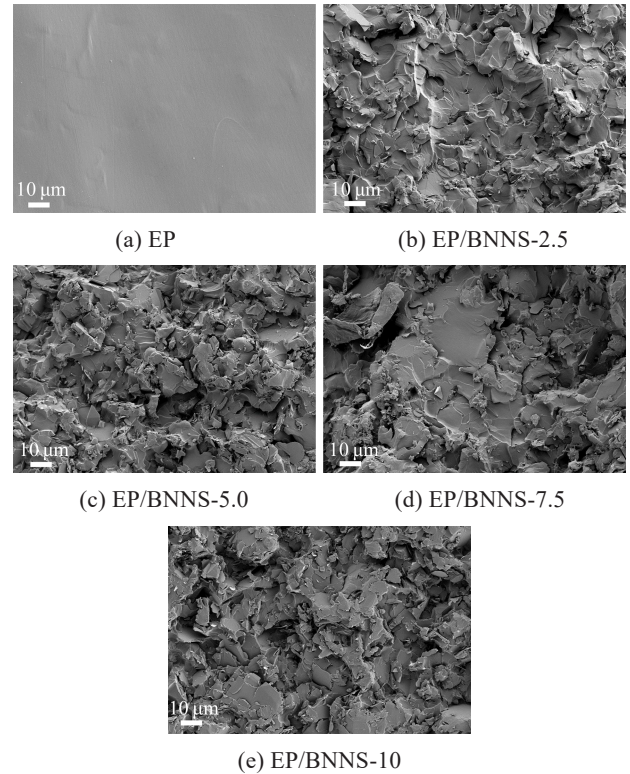


图9 环氧复合电介质拉伸断面SEM图

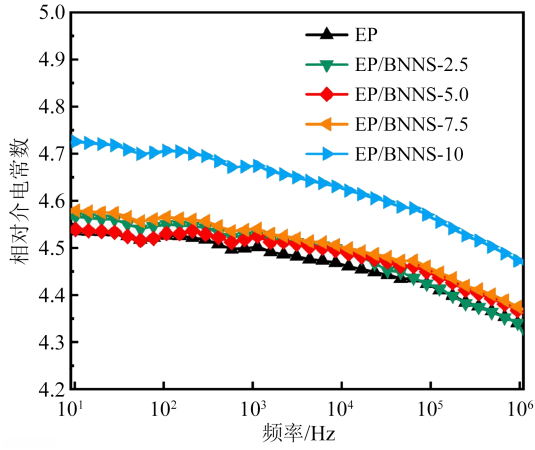
Fig.9 SEM images of tensile cross-section of epoxy composite dielectric

2.5 环氧复合电介质的介电性能

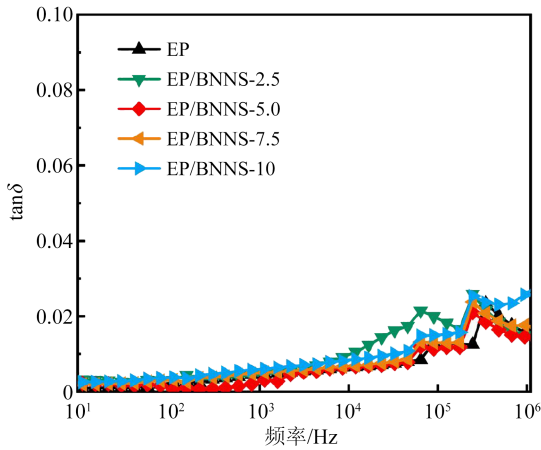
2.5.1 环氧复合电介质的常温介电性能

图10为EP/BNNS复合电介质宽频范围内($10^1 \sim 10^6$ Hz)的常温介电特性频谱图。从图10可以看出, 随着BNNS的引入, EP/BNNS复合电介质的介电常数与介质损耗因数($\tan\delta$)均呈现增大的趋势。在50 Hz下, 纯环氧树脂的介电常数为4.52, 介质损耗因数为0.0015, 而EP/BNNS-10复合电介质的介电常数为4.71, 介质损耗因数为0.0034。在外部电场影响下, 环氧偶极子会跟随电场方向发生偏转形成宏观偶极矩, 产生偶极子转向极化。当填充BNNS后, EP/BNNS复合电介质内部形成BNNS与环氧树脂的界面区域, 引入了界面极化^[23]。对于纯环氧树脂而言, 介电常数的贡献主要来自环氧偶极子的转向极化, 而EP/BNNS复合电介质的介电常数则由环氧偶极子的转向极化和界面极化共同作用产生。

因此,EP/BNNS复合电介质的介电常数相较于纯环氧树脂有所升高。就介质损耗因数而言,EP/BNNS复合电介质内部的界面极化引入了界面极化损耗,导致其介质损耗因数高于纯环氧树脂。



(a) 相对介电常数



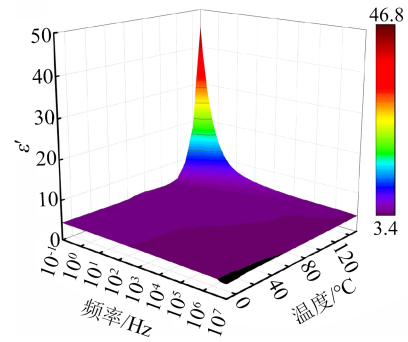
(b) tanδ

图10 环氧复合电介质的介电性能

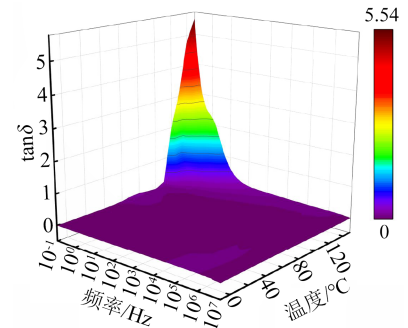
Fig.10 Dielectric properties of epoxy composite dielectrics

2.5.2 环氧复合电介质的变温介电性能

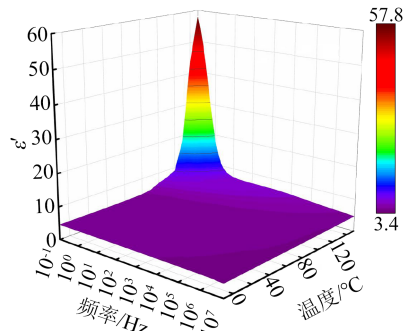
对EP/BNNS复合电介质进行变温(0~150℃)介电测试,以分析高温对其介电性能的影响。图11显示了环氧树脂及EP/BNNS-5.0复合电介质的介电温谱。从图11可以看出,随着温度升高和频率降低,两者的介电常数和介质损耗因数均增大。在低温下,环氧偶极子的热运动较弱,处于凝结状态,松弛时间较长。随着温度升高,偶极子的热运动增强,松弛时间缩短,且低频下偶极子能够更好地跟随交变电场变化,形成偶极子转向极化^[24]。同时,高温导致电介质内部自由电荷运动加剧,这些自由电荷在BNNS与环氧树脂界面处易被捕获,形成空间



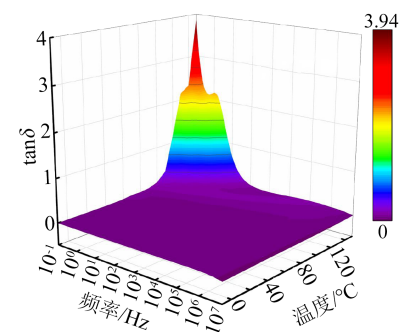
(a) EP的介电常数



(b) EP的tanδ



(c) EP/BNNS-5.0的介电常数



(d) EP/BNNS-5.0的tanδ

图11 环氧复合电介质的介电温谱
Fig.11 Dielectric temperature spectra of epoxy composite dielectrics

电荷,增强了界面极化。因此,高温低频条件下,环氧树脂与EP/BNNS复合电介质的介电常数显著增大。

在 150°C 和 0.1 Hz 下, 环氧树脂的介电常数为 45, 而 EP/BNNS 复合电介质的介电常数为 57。此时, 介质损耗因数也达到峰值, 但复合电介质的介质损耗因数低于环氧树脂。EP/BNNS 复合电介质的介质损耗因数主要来源于松弛极化和电导损耗。随着 BNNS 的引入, 高温下自由电荷的移动受到限制, 从而减少了电导损耗^[25], 因此 EP/BNNS 复合电介质在高温下的介质损耗因数低于环氧树脂。

采用双弛豫 Cole-Cole 模型进一步分析高温下 EP/BNNS 复合电介质内部极化弛豫的分布情况以及 BNNS 与环氧树脂两相间的界面作用, Cole-Cole 弛豫模型的表达式如式(1)所示^[26]。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1)$$

式(1)中: τ 为弛豫时间常数; ε_s 为静态介电常数; ε_∞ 为光频介电常数; α 为弛豫分布参数, $0 < \alpha < 1$ 。

在实际的表征过程中, 直流电导引起的损耗是不可忽略的, 在考虑直流电导损耗的情况下, 基于直流电导修正的双弛豫 Cole-Cole 模型如式(2)所示。

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\sigma_c}{j\varepsilon_0\omega} + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \quad (2)$$

通过对上式进一步分解, 可求得复介电常数实部与虚部的表达式, 分别如式(3)、式(4)所示。

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \operatorname{Re} \left[\frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \right] \quad (3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_c}{\varepsilon_0\omega} + \operatorname{Im} \left[\frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \right] \quad (4)$$

式(2)~(4)中: τ_1 为界面极化弛豫时间; τ_2 为偶极子转向极化弛豫时间; α_1 为界面极化分布参数; α_2 为偶极子转向极化分布参数; ε_0 为真空介电常数; $\Delta\varepsilon_1$ 、 $\Delta\varepsilon_2$ 分别为界面极化和偶极子转向极化的弛豫强度; σ_c 为复合电介质的电导率。

通过对已测量的环氧树脂以及 EP/BNNS 复合电介质的复介电常数实部与虚部进行拟合, 可求出双弛豫 Cole-Cole 模型中的各个参数, 拟合结果如图

12 所示。图 12 中散点符号代表实际测量值, 实线代表拟合值。双弛豫 Cole-Cole 模型中各参数值如表 1 所示。从表 1 可以看出, 随着温度的升高, 环氧树脂和 EP/BNNS 复合电介质的电导率、界面极化和偶极子转向极化弛豫强度均呈现增加的趋势, 弛豫时间则呈现减少的趋势。结果表明, 在高温下环氧树脂和 EP/BNNS 复合电介质的极化行为和载流子的迁移运动得到了增强^[27]。其中, EP/BNNS 复合电介质的界面极化弛豫强度高于环氧树脂, 而偶极子转向极化弛豫强度略低于环氧树脂。这是因为在高温和电场作用下, BNNS 的引入使得更多自由电荷积聚在环氧树脂与 BNNS 的界面区域, 加强了复合电介质的界面极化弛豫强度。而界面区域处的束缚层中环氧树脂分子链运动受限, 一定程度上抑制了环氧偶极子在电场作用下的转向, 导致偶极子转向极化弛豫强度下降^[28]。从弛豫强度分布来看, EP/BNNS 复合电介质界面极化弛豫强度增加的效果强于偶极子转向极化弛豫强度减弱的效果, 因此, EP/BNNS 复合电介质在高温下具有相较于环氧树脂更高的介电常数。对于电导率而言, 高温下 EP/BNNS 复合电介质的电导率低于环氧树脂, 这有助于减小复合电介质的介质损耗。

2.6 环氧复合电介质的电气强度

工频下 EP/BNNS 复合电介质的电气强度威布尔分布如图 13 所示, 击穿概率为 63.2% 时对应的电气强度如表 2 所示。从图 13 和表 2 可以看出, 与纯环氧树脂相比, 随着 BNNS 的填充, EP/BNNS 复合电介质的电气强度呈现先增大后减小随后又略有增大的趋势, 并保持较高的形状系数。纯环氧树脂的电气强度为 37.8 kV/mm, EP/BNNS-2.5 的电气强度为 109.2 kV/mm, 电气强度增长明显。BNNS 作为二维纳米填料具有更强的耐局部放电能力以及大的比表面积, 可有效阻碍 EP/BNNS 复合电介质内部电树枝的生长, 因此复合电介质的电气强度得到提高^[29]。

然而, 当 BNNS 填充量进一步增加时, BNNS 自身的团聚以及环氧树脂与 BNNS 弱的界面作用使得 EP/BNNS 复合电介质内部产生孔隙等结构缺陷。孔隙内部贮存着空气, 而空气的电气强度较低, 在电场作用下, 孔隙首先发生局部放电, 加速载流子的碰撞电离, 致使更多的环氧树脂分子链发生断裂, 从而加快电树枝的发展速度, 如图 14 所示, 进而

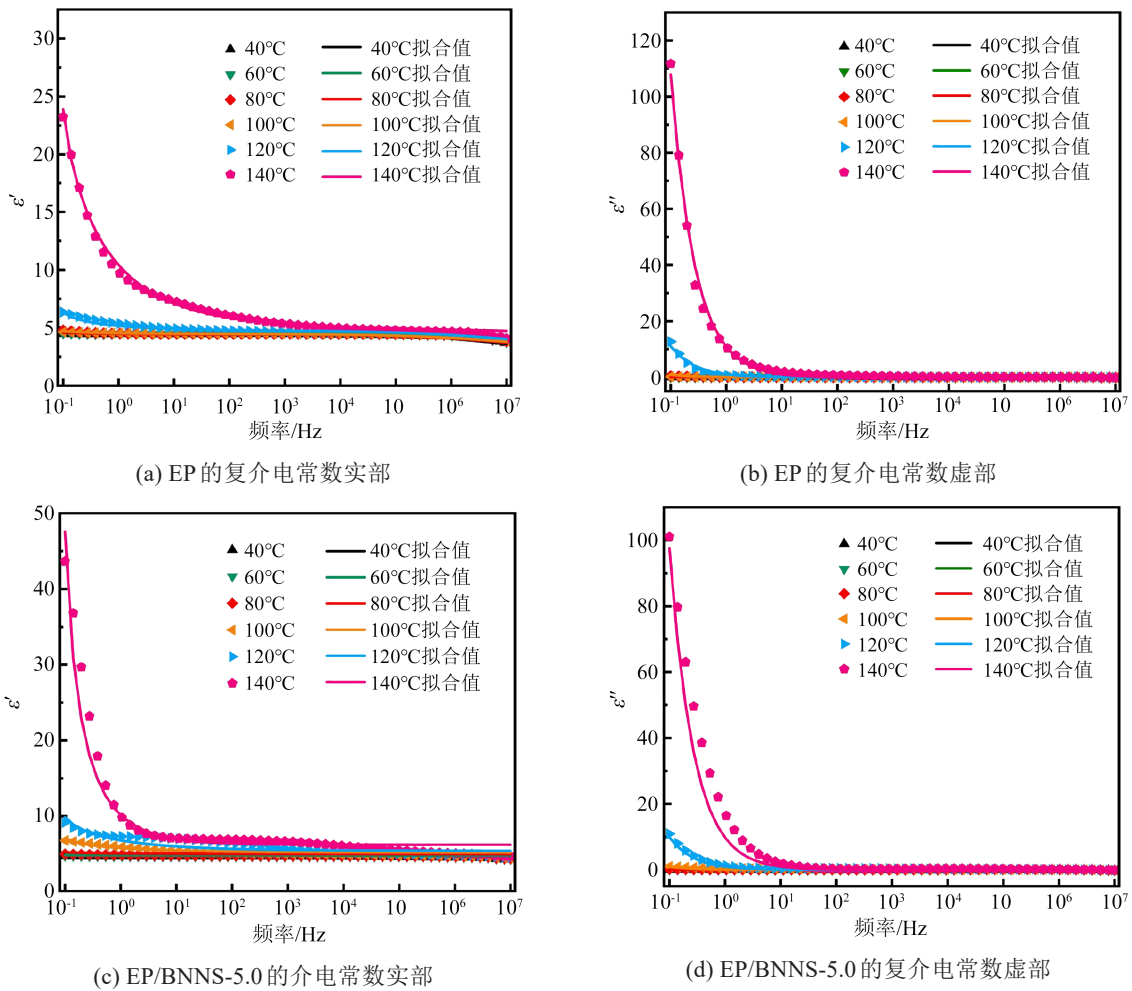


图 12 环氧复合电介质双弛豫Cole-Cole模型拟合示意图

Fig.12 Schematic diagram of the double relaxation Cole-Cole model fitting for epoxy composite dielectrics

表 1 环氧复合电介质复介电常数的双弛豫Cole-Cole模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of double relaxation Cole-Cole model for the complex dielectric constant of epoxy composite dielectrics

试样	温度/°C	$\Delta\epsilon_1$	τ_1/s	α_1	$\Delta\epsilon_2$	τ_2/s	α_2	ϵ_∞	$\sigma_c(S/cm)$
EP	40	0.66	9 580	0.807	1.14	7.36×10^{-9}	0.35	3.3	4.54×10^{-14}
	60	0.84	5 300	0.704	1.29	3.55×10^{-9}	0.46	3.2	5.53×10^{-14}
	80	1.13	2 800	0.709	1.32	2.30×10^{-9}	0.53	3.1	7.34×10^{-14}
	100	1.37	1 500	0.698	1.47	1.77×10^{-9}	0.58	3.0	8.15×10^{-13}
	120	5.71	151	0.639	1.61	1.14×10^{-9}	0.61	3.1	9.74×10^{-12}
	140	57.0	76.08	0.637	3.24	0.98×10^{-9}	0.96	3.1	9.55×10^{-11}
EP/BNNS-5.0	40	0.89	9 620	0.893	0.90	8.02×10^{-9}	0.31	3.7	3.08×10^{-14}
	60	1.31	6 770	0.795	0.95	7.92×10^{-9}	0.53	3.7	4.36×10^{-14}
	80	5.64	4 441	0.756	1.02	6.61×10^{-9}	0.63	3.6	6.48×10^{-14}
	100	9.56	1 500	0.707	1.32	4.12×10^{-9}	0.81	3.9	7.47×10^{-13}
	120	19.77	500	0.684	1.56	1.74×10^{-9}	0.85	3.9	8.69×10^{-12}
	140	240.1	150	0.424	3.15	0.98×10^{-9}	0.95	4.1	8.64×10^{-11}

导致EP/BNNS复合电介质的电气强度降低。

电树枝的发展与载流子的行为密切相关,通过对EP/BNNS复合电介质进行热刺激电流测试,可了

解BNNS的引入对复合电介质内部电荷陷阱分布的影响,进而明晰BNNS对复合电介质电气强度的增强机理。陷阱深度(E)与陷阱电荷量(Q)的计算公

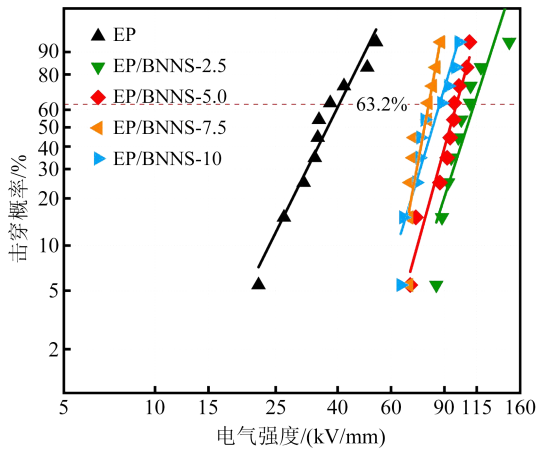


图 13 环氧复合电介质的电气强度

Fig.13 Electric strength of epoxy composite dielectrics

表 2 环氧复合电介质的电气强度威布尔分布

Table 2 Weibull distribution of electric strength for epoxy composite dielectrics

试样	电气强度/(kV/mm)	形状系数
EP	37.8	4.2
EP/BNNS-2.5	109.2	6.5
EP/BNNS-5.0	96.9	7.6
EP/BNNS-7.5	80.2	11.3
EP/BNNS-10	87.3	7.0

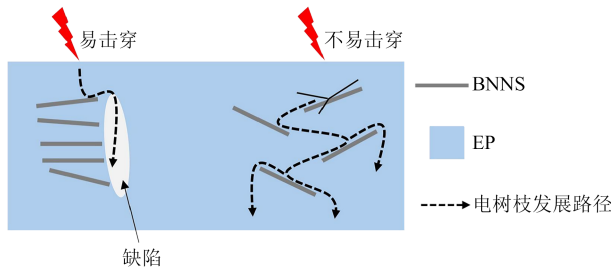


图 14 环氧复合电介质内部电树枝发展示意图

Fig.14 Schematic diagram of the development of electrical branches inside epoxy composite dielectric

式分别如式(5)、式(6)所示^[30]。

$$E = \frac{2.47k\beta_n^2}{\Delta\beta} \quad (5)$$

$$Q = \frac{60 \int_{\beta_0}^{\beta_1} I(\beta) d\beta}{\delta} \quad (6)$$

式(5)~(6)中： k 为玻尔兹曼常数； β_n 为试样热刺激电流峰值对应的温度； $\Delta\beta$ 为电流半峰宽对应的温差； $I(\beta)$ 为试样热刺激电流； δ 为升温速率； β_0 和 β_1 为计算始末的温度。

环氧树脂与EP/BNNS复合电介质的热刺激电流曲线如图15所示，相关陷阱参数如表3所示。从

图15和表3可以看出，环氧树脂与EP/BNNS复合电介质的热刺激电流都处在皮安级。随着BNNS的引入，EP/BNNS复合电介质的热刺激电流峰值、电流峰宽度以及峰值对应的温度均有所上升。纯环氧树脂的陷阱深度与陷阱电荷量分别为1.41 eV与20.4 nC，EP/BNNS-5.0复合电介质的陷阱深度与陷阱电荷量分别为1.35 eV与94.6 nC，结果表明BNNS的引入可有效提高复合电介质内部的陷阱密度，但在一定程度上减小了陷阱深度。

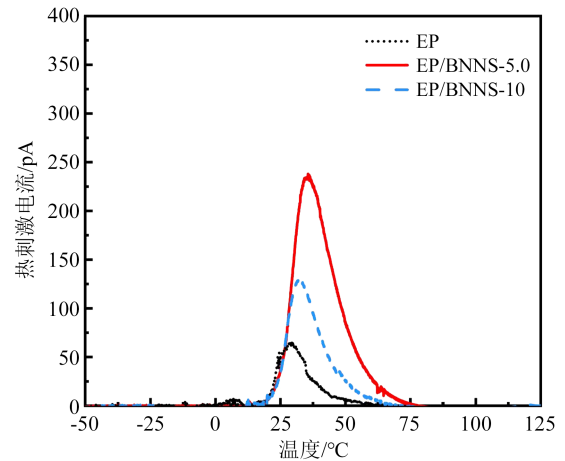


图 15 环氧复合电介质的热刺激电流曲线

Fig.15 Thermal stimulation current curves of epoxy composite dielectrics

表 3 环氧复合电介质的陷阱分布

Table 3 Trap distribution of epoxy composite dielectrics

试样	$I(\beta)/pA$	E/eV	Q/nC
EP	64.5	1.41	20.4
EP/BNNS-5.0	235.2	1.35	94.6
EP/BNNS-10	129.4	1.37	41.2

EP/BNNS复合电介质的陷阱深度大于1 eV，属于深陷阱的范围，对载流子依旧具有良好的束缚作用，另外陷阱密度的增大也在一定程度上弥补了陷阱深度下降的问题。BNNS作为一种二维纳米级填料，具有小尺寸效应和表面效应，使得BNNS与环氧树脂间形成纳米级界面区域，束缚层体积分数增大，进而引入更多的电荷陷阱。当复合电介质内部陷阱密度增大时，载流子被陷阱捕获的概率增大，使得载流子的浓度以及迁移率下降^[31]。在电场作用下，运动受到限制的载流子无法有效地积聚能量，其对环氧树脂分子链的破坏程度减弱，内部电树枝的发展被抑制(如图16所示)，最终EP/BNNS复合电介质的电气强度得到提升。

然而，随着BNNS质量分数进一步增加至10%

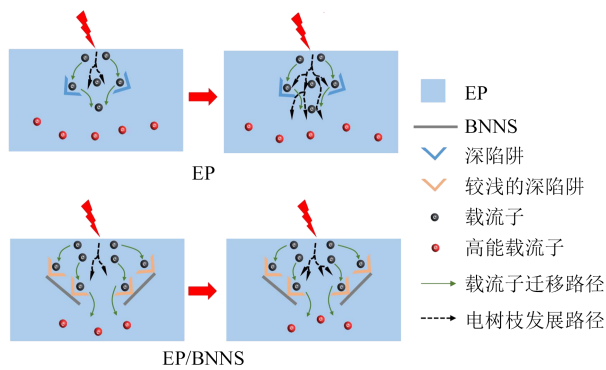


图 16 环氧复合电介质内部载流子输运示意图

Fig. 16 Schematic diagram of carrier transport inside epoxy composite dielectric

时,复合电介质内部的陷阱密度有所下降,但仍高于纯环氧树脂。这是由于高填充量的BNNS在环氧树脂中的分散性不佳引起的。发生团聚的BNNS在复合电介质内部形成结构缺陷,界面作用的劣化导致陷阱深度与密度下降。此时束缚层对载流子的束缚作用减弱,使得载流子在具有更大体积分数的松弛层中运动,导致载流子平均自由程增加^[32-33]。根据自由体积击穿理论可知,载流子的平均自由程与绝缘介质的电气强度成反比。在电场作用下,平均自由程的增加使得载流子具有的动能增大,所形成的高能载流子不断攻击环氧树脂分子链,导致EP/BNNS复合电介质的电气强度出现下降,这与环氧树脂与EP/BNNS复合电介质的电气强度测试结果相佐证。

3 结论

采用离子插层辅助液相剥离法制备得到晶体结构完整的BNNS,并以此为填料制备EP/BNNS复合电介质。通过EP/BNNS复合电介质的微观形貌表征与性能测试,系统分析了不同BNNS含量对EP/BNNS复合电介质热学、力学和介电性能的影响机理,得到主要结论如下:

(1)微观形貌方面,在BNNS填充量较低时,复合电介质内部的缺陷较少。随着BNNS填充量的增加,BNNS出现严重团聚,导致复合电介质内部缺陷增多,且BNNS与环氧树脂之间的界面作用变差。

(2)热学性能方面,随着BNNS的引入,EP/BNNS复合电介质的热导率和热稳定性显著提高,这主要归功于BNNS自身较高的热导率和优异的热稳定性。

(3)力学性能方面,填充适量的BNNS可以显著改善EP/BNNS复合电介质的力学性能。当BNNS填充量较高时,复合电介质内部的缺陷会对其力学

性能造成不利影响。

(4)电学性能方面,引入BNNS后,EP/BNNS复合电介质内部的陷阱密度上升,而陷阱深度略有下降。这些陷阱对载流子的迁移仍然具有良好的限制作用,从而增强了复合电介质的电气强度。在常温下,EP/BNNS复合电介质的介电常数和介质损耗因数略高于纯环氧树脂,这是由于复合电介质内部界面极化增强所致。而在高温下,EP/BNNS复合电介质则能够保持较低的介电常数和介质损耗因数。

参考文献 References

- [1] 邱甲云,安秋风,史书源,等.有机硅改性环氧树脂的研究进展[J].绝缘材料,2023,56(5):1-6.
QIU J Y, AN Q F, SHI S Y, et al. Research progress of silicone modified epoxy resin[J]. *Insulating Materials*,2023,56(5):1-6.
- [2] 潘绍明,张磊,赵坚,等.快速暂态过电压老化对环氧树脂电气强度的影响[J].绝缘材料,2024,57(1):46-50.
PAN S M, ZHANG L, ZHAO J, et al. Effect of VFTO ageing on electric strength of epoxy resin[J]. *Insulating Materials*,2024,57(1):46-50.
- [3] 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.
XIA Y W, PANG X H, WEI C M, et al. Preparation and properties of epoxy resin/functionalized boron nitride nanosheets composite dielectric[J]. *Insulating Materials*,2022,55(7):27-33.
- [4] FAN X R, LIU Z, WANG S S, et al. Low dielectric constant and highly intrinsic thermal conductivity fluorine-containing epoxy resins with ordered liquid crystal structures[J]. *Sustainable Materials*,2023,3(6):877-893.
- [5] OLAMILEKAN A, YEO H. Thermal conducting thermosets driven by molecular structurally enhanced mesogen interactions[J]. *ACS Applied Polymer Materials*,2021,3(8):4147-4155.
- [6] XIAO M, DU B X. Review of high thermal conductivity polymer dielectrics for electrical insulation[J]. *High Voltage*,2016,1(1):34-42.
- [7] 朱刚建,李文晓.核壳颗粒增韧改性环氧树脂基体研究评述[J].材料导报,2024,38(10):273-281.
ZHU G J, LI W X. A review of toughening epoxy resin matrix by core-shell particles[J]. *Materials Reports*,2024,38(10):273-281.
- [8] ZHU C Y, CHEN Z H, ZHU R J, et al. Vertically aligned Al_2O_3 fiber framework leading to anisotropically enhanced thermal conductivity of epoxy composites[J]. *Advanced Engineering Materials*,2021,23(9):2100327.
- [9] 周浩然,袁镇,刘晨. $AlN@Al_2O_3$ /环氧树脂导热复合材料的制备与性能研究[J].绝缘材料,2020,53(8):32-37.
ZHOU H R, YUAN Z, LIU C. Preparation and properties of $AlN@Al_2O_3$ /epoxy resin thermal conductive composites[J]. *Insulating Materials*,2020,53(8):32-37.
- [10] KAN Y Q, XIE Q, LÜ F C, et al. Analysis surface flashover characteristics of epoxy resin/BN thermal insulation material [C]//2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Cancun, Mexico: IEEE,2018:215-218.
- [11] 陈淑梅,刘宇佳,屈海涛,等.片状氧化铝对环氧树脂复合材料性能的影响[J].绝缘材料,2022,55(12):33-37.

- CHEN S M, LIU Y J, QU H T, et al. Effect of flaked alumina on properties of epoxy resin composites[J]. *Insulating Materials*, 2022,55(12):33-37.
- [12] CHEN X R, DAI C, JIANG T, et al. Enhanced thermal and dielectric performance of epoxy resin/aluminum nitride nanocomposites at high temperatures[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(12):5375-5386.
- [13] WANG W, LIU Y, WANG Q. Adjustable boron nitride segregated framework in epoxy resin for high performance thermal management and flame retardant applications[J]. *Composites Science and Technology*, 2023,242:110161.
- [14] 高建,袁正凯,虞锦洪,等. 氮化硼纳米片/环氧树脂复合材料的制备与热性能研究[J]. *绝缘材料*, 2014,47(2):19-24.
GAO J, YUAN Z K, YU J H, et al. Preparation and thermal properties study of boron nitride/epoxy resin composite[J]. *Insulating Materials*, 2014,47(2):19-24.
- [15] HE S J, LUO C M, ZHENG Y Z, et al. Improvement in the charge dissipation performance of epoxy resin composites by incorporating amino-modified boron nitride nanosheets[J]. *Materials Letters*, 2021,298:130009.
- [16] WANG F R, SHENG X X, ZHANG M, et al. Design and enhanced anticorrosion performance of a $Zn_3Mo_2O_{11} \cdot 5H_2O/h$ -BN nanocomposite with labyrinth of nanopores[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(7):3199-3211.
- [17] LU Z J, WU W, DRUMMER D, et al. ZnO nanowire-decorated Al_2O_3 /graphene aerogel for improving the thermal conductivity of epoxy composites[J]. *Polymer Composites*, 2023,44(6):3221-3231.
- [18] QIAN Y X, LUO Y B, HARUNA A Y, et al. Multifunctional epoxy-based electronic packaging material MDCF@LDH/EP for electromagnetic wave absorption, thermal management, and flame retardancy[J]. *Small*, 2022,18(46):2204303.
- [19] WANG Z D, CHENG Y H, SHAO Y Y, et al. Thermal conductivity and electric breakdown strength properties of epoxy/alumina/boron nitride nanosheets composites[C]//2016 IEEE International Conference on Dielectrics. Montpellier, France: IEEE, 2016:355-358.
- [20] CHEN J, CHEN B, LI J Y, et al. Enhancement of mechanical and wear resistance performance in hexagonal boron nitride-reinforced epoxy nanocomposites[J]. *Polymer International*, 2017, 66(5):659-664.
- [21] WANG W, YANG L Y, ZHENG M M, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites via bridged Al_2O_3 network with in situ formed silver nanoparticles[J]. *Polymer Composites*, 2021,43(1):330-338.
- [22] LIU Z, LI J H, LIU X H. Novel functionalized BN nanosheets/epoxy composites with advanced thermal conductivity and mechanical properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020,12(5):6503-6515.
- [23] WANG Z D, ZHANG T, HAO M Y, et al. Novel multifunctional melamine borate-boron nitride nanosheets/epoxy composites with enhanced thermal conductivity, flame retardancy and satisfying electrical insulation[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023,169:107495.
- [24] LI J C, LI S T. Thermal and dielectric properties of epoxy resin filled with double-layer surface-modified boron nitride nanosheets[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 274: 125151.
- [25] JIA Z R, GAO Z G, LAN D, et al. Effects of filler loading and surface modification on electrical and thermal properties of epoxy/montmorillonite composite[J]. *Chinese Physics B*, 2018,27 (11):117806.
- [26] 高波,郝长金,尹小兵,等. 温度对发电机主绝缘频域介电响应的影响研究[J]. *中国电机工程学报*, 2017,37(3):915-923.
GAO B, HAO C J, YIN X B, et al. Research on the influences of temperature on frequency domain dielectric spectroscopy of the main insulation of generator[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2017,37(3):915-923.
- [27] 李少龙,王忠军,刘绍光,等. 微米氧化铝填料对环氧树脂高温介电松弛行为的影响[J]. *绝缘材料*, 2023,56(2):104-109.
LI S L, WANG Z J, LIU S G, et al. Effect of micro-alumina filler on dielectric relaxation behavior of epoxy resin at high temperature[J]. *Insulating Materials*, 2023,56(2):104-109.
- [28] ZAFAR R, GUPTA N. Dielectric spectroscopy of epoxy-based barium titanate nanocomposites: effect of temperature and humidity[J]. *IET Nanodielectrics*, 2020,3(1):20-27.
- [29] 周远翔,闫晨宁,张云霄,等. 氮化硼纳米片改性硅橡胶的直流电气与力学性能[J]. *高电压技术*, 2024,50(1):302-312.
ZHOU Y X, YAN C Y, ZHANG Y X, et al. DC electrical and mechanical properties of silicone rubber modified by boron nitride nanosheets[J]. *High Voltage Engineering*, 2024, 50(1): 302-312.
- [30] 高宇,王小芳,李楠,等. 聚合物绝缘材料载流子陷阱的表征方法及陷阱对绝缘击穿影响的研究进展[J]. *高电压技术*, 2019,45 (7):2219-2230.
GAO Y, WANG X F, LI N, et al. Characterization method for carrier trap and the effect on insulation breakdown within polymer insulating materials: a review[J]. *High Voltage Engineering*, 2019,45(7):2219-2230.
- [31] 李鹏新,崔浩喆,邢照亮,等. 环氧/POSS复合电介质介电与热学性能[J]. *电工技术学报*, 2022,37(2):291-298.
LI P X, CUI H Z, XING Z L, et al. Dielectric and thermal properties of epoxy/poss composites[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022,37(2):291-298.
- [32] 程子霞,邢威威,张云霄,等. 纳米MgO/环氧树脂复合材料的陷阱特性及对电树枝特性的影响研究[J]. *电工技术学报*, 2022,37 (21):5562-5569.
CHENG Z X, XING W W, ZHANG Y X, et al. Study on trap properties of nano-MgO/epoxy resin composites and its influence on electrical tree properties[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2022,37(21):5562-5569.
- [33] SONG J X, XIE Q, LU X Q, et al. Enhanced performance of aramid/epoxy composites by silane coupling treatment of fillers[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2023, 30(3):911-919.

收稿日期:2024-07-05;修回日期:2024-08-21.

作者简介:

张豪峰(1994-),男(汉族),广东广州人,工程师,主要从事电力系统及继电保护的研究;

通信作者:任俊文(1987-),男(汉族),四川成都人,副研究员,主要从事高电压与绝缘技术的研究。