

·综述·

氮化硼的制备改性及其橡胶应用研究进展

刘 驰¹ 袁雪建¹ 张 信^{1*} 曹振胜² 曹盼盼² 李鹏鹏¹ 岳嘉继¹ 吴秋雨³ 苒向阳³ 侯连龙^{1*}

(¹河北科技大学材料科学与工程学院 河北省柔性功能材料重点实验室 石家庄 050018)

(²河北神龙管业有限公司 衡水 053500)

(³河北雄发新材料科技发展有限公司 衡水 053000)

摘要: 氮化硼(BN)因其高导热、电绝缘及优异热稳定性等综合优势,成为一类极具潜力的功能填料,可以突破传统橡胶基体的性能局限。然而BN与橡胶基体之间固有的界面不相容性,是制约复合材料性能优化的关键瓶颈,对BN进行改性至关重要。本文介绍了BN的制备、改性方法及其在橡胶中的应用研究进展。首先概述了BN的结构、性质与主要制备方法,论述了为改善界面结合而采用的共价与非共价改性策略,并系统总结了BN在三元乙丙橡胶、硅橡胶和天然橡胶等不同橡胶基体中,对复合材料导热、热稳定性、阻燃及力学性能的提升效果。本文旨在为高性能BN/橡胶复合材料的开发提供有益参考,并展望其未来发展方向。

关键词: 氮化硼; 橡胶复合材料; 界面改性; 导热性能

Research Progress on the Preparation, Modification, and Application of Boron Nitride in Rubber

LIU Chi¹, YUAN Xue-jian¹, ZHANG Xin^{1*}, CAO Zhen-sheng², CAO Pan-pan², LI Peng-peng¹,
YUE Jia-ji¹, WU Qiu-yu³, CHANG Xiang-yang³, HOU Lian-long^{1*}

(¹Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, School of Materials Science and Engineering,
Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

(²Hebei Shenlong Pipeline Industry Company Limited, Hengshui 053500)

(³Hebei Xiongfa New Materials Technology Development Company Limited, Hengshui 053000)

Abstract: Boron nitride (BN) has emerged as a highly promising functional filler for overcoming the performance limitations of conventional rubber matrices by leveraging its superior comprehensive properties, including high thermal conductivity, electrical insulation, and excellent thermal stability. However, the inherent interfacial incompatibility between BN and rubber matrices poses a fundamental challenge to optimizing composite performance, making the modification of BN imperative. This review summarizes recent advances in the preparation, modification strategies, and application of BN in rubber composites. It begins with an overview of the structure, properties, and primary synthesis methods of BN. Subsequently, covalent and non-covalent modification strategies employed to enhance interfacial bonding are discussed. This review systematically summarizes the improvements achieved in the thermal conductivity, thermal stability, flame retardancy, and mechanical properties of composites based on various rubber matrices, including EPDM, silicone rubber, and natural rubber. This study aims to provide a valuable reference for the development of high-performance BN/rubber composites and offers perspectives

2025-12-18 收稿, 2026-02-25 录用, 2026-04-07 网络出版

基金项目: 河北省省级科技计划(项目号 253A7619D)

* 通信联系人: 张信, E-mail: zhangxin@hebust.edu.cn; 侯连龙, E-mail: llhou@hebust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.366

on future research directions.

Keywords: Boron nitride; Rubber composite material; Interface modification; Thermal conductivity

引用: 刘驰, 袁雪建, 张信, 曹振胜, 曹盼盼, 李鹏鹏, 岳嘉继, 吴秋雨, 苒向阳, 侯连龙. 氮化硼的制备改性及其橡胶应用研究进展. 高分子通报, 2026, 39(5), 749–763.

Citation: Liu, C.; Yuan, X. J.; Zhang, X.; Cao, Z. S.; Cao, P. P.; Li, P. P.; Yue, J. J.; Wu, Q. Y.; Chang, X. Y.; Hou, L. L. Research progress on the preparation, modification, and application of boron nitride in rubber. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(5), 749–763.

氮化硼(BN)是一种由硼原子和氮原子构成的化合物,其结构与碳材料相似,呈现出六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)、立方氮化硼(cubic boron nitride, c-BN)等多种同素异形体,是一类极具潜力的功能填料。BN作为无机填料,与有机聚合物基体之间固有的界面不相容问题,限制了其性能的充分发挥。因此,当前的研究重点已从简单的物理共混,转向通过表面改性(如共价接枝、非共价包覆)与结构设计来提升界面结合效果与导热网络构建。将氮化硼作为功能填料添加到聚合物基体中,旨在通过构建功能复合材料,来突破传统材料在导热、绝缘、耐热等方面的性能瓶颈。例如,闫福铎等^[1]系统综述了氮化硼在环氧树脂导热材料中的应用,柯雪等^[2]则详细探讨了h-BN改性高分子材料以及与其他填料杂化高分子材料导热性能的研究进展。凭借这些优良性能,氮化硼/橡胶复合材料在导热材料、电子封装、耐磨部件和高压电缆等领域展现出广阔的应用前景。目前,关于氮化硼在橡胶中的应用尚鲜见综述报道。本文将简要介绍氮化硼的结构、性质与制备方法,并论述其共价与非共价改性策略,全面总结其在三元乙丙橡胶、硅橡胶、天然橡胶等不同橡胶基体中的应用研究进展,并对未来的发展方向进行展望。

1 氮化硼的结构和性质

氮化硼的结构与金刚石、石墨等碳材料高度相似,具有多种同素异形体,且理化性质独特。其中,对六方氮化硼、立方氮化硼和氮化硼纳米管(BNNT)的研究和应用最为广泛,具体结构如图1所示。此外,其他常见形式还有纤锌矿氮化硼(wurtzite boron nitride, w-BN)、无定形氮化硼(amorphous boron nitride, a-BN)以及类洋葱状氮化硼(onion-like boron nitride, o-BN)等。

c-BN的结构与金刚石相似,B和N原子以 sp^3

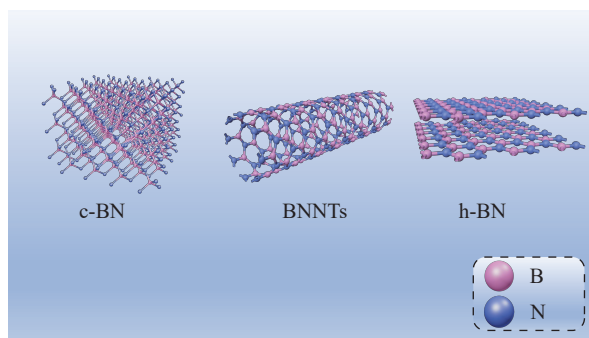


图1 不同种类的氮化硼结构示意图

Figure 1 Schematic diagrams of different types of boron nitride structures

杂化形式通过强共价键形成三维网络结构。这种结构赋予c-BN极高的硬度和导热性,使其成为仅次于金刚石的超硬材料。c-BN的导热系数可达 $1300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,但其制备条件苛刻,通常需要高温高压^[3]。c-BN因其硬度高,广泛用于切削工具、研磨等领域,作为导热填料在橡胶复合材料中较少单独使用,但与h-BN联合使用时,可协同提升复合材料的导热性能。

BNNT的结构类似于碳纳米管,由h-BN层卷曲而成,具有优异的机械强度、热稳定性和电绝缘性。Ko等^[4]通过水性聚合物两相萃取法实现了高纯度、直径分选的BNNT的制备,为BNNT的大规模应用奠定了基础。Zhou等^[5]通过设计硼源,实现了BNNT的表面生长,并发现镍衬底上的BNNT具有更佳的耐腐蚀性和导热性。Pornea等^[6,7]的研究表明BNNT具有良好的导热性。

h-BN是氮化硼最常见的稳定形式,其结构与石墨高度相似,因此常被称为“白色石墨”。h-BN由B和N交替排列形成六元环,这些六元环在二维平面内通过强共价键连接,形成稳定的层状结构。层内B—N键具有较高的键能和离子性,赋予h-BN优异的面内机械强度和导热性。然而,层与层之间主要通过较弱的范德华力连接,使得

h-BN 易于剥离成单层或少层氮化硼纳米片^[8,9]。这种层状结构是 h-BN 表现出各向异性的根本原因。

BN 的性质主要包括: (1) 高导热性, h-BN 在面内方向具有极高的导热系数, 理论值可达 $400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[8]。这种高导热性源于其轻原子质量、强共价键以及低声子散射。然而, 其面外导热系数相对较低, 通常在 $1\sim 30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间, 这种各向异性在复合材料应用时需要特别考虑, 通常需要通过取向排列来优化整体导热性能; (2) 优异的电绝缘性, BN 是一种带隙约为 $5.5\sim 6.1 \text{ eV}$ 的宽带隙半导体, 具有极高的电阻率和击穿强度, 使其成为理想的电绝缘材料。这对于电子封装和高压电缆等应用至关重要^[9-13]; (3) 良好的热稳定性, BN 在惰性气氛下可稳定至 2000°C 以上, 在氧化气氛下也能稳定到 900°C 左右, 远高于大多数聚合物材料的分解温度, 这使得其在高温应用中具有显著优势^[14]; (4) 化学惰性, BN 对大多数酸、碱和熔融金属具有良好的化学稳定性, 不易发生反应, 这保证了其在复杂环境下的长期使用性能; (5) 低摩擦系数和润滑性, 与石墨类似, BN 也具有有良好的润滑性能, 可作为固体润滑剂; (6) 机械性能, 单层 BN 具有极高的杨氏模量和拉伸强度, 但宏观本体材料的机械强度相对较低, 且脆性较大。

2 氮化硼的制备与改性

2.1 氮化硼的制备

2.1.1 高温高压法

高温高压法 (high-temperature high-pressure, HPHT) 最早由 Wentorf^[15] 提出。主要用于合成热力学上稳定的 c-BN 和高结晶度的 h-BN 单晶, 因为它们的形成都需要极高的压力和温度条件。该方法通常利用 BN 粉末与碱金属氮化物催化剂混合, 在高压釜中施加数千兆帕的压力和数千摄氏度的温度来制作。

c-BN 的合成通常以 h-BN 为原料, 在约 $5\sim 7 \text{ GPa}$ 的压力和 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ 的温度下进行, 并需要添加 Li_3N 、 Mg_3N_2 等催化剂。Pan 等^[16] 通过高温高压法, 以 o-BN 为前驱体, 成功合成了具有高密度纳米孪晶亚结构的 c-BN 纳米颗粒。这种方法利用了 o-BN 独特的高度褶皱结构, 结合特殊设计的合成路线, 实现了纳米孪晶亚结构的形成, 这对于提升 c-BN 的硬度和韧性具有重要意义。除了

前驱体设计, 原料粉末的形貌尺寸同样会影响最终产物的性能。Xiao 等^[17] 研究了 c-BN 粉末粒径对 c-BN/Al-Co-TiN 材料性能的影响, 通过 HTHP 烧结, 发现 $1 \mu\text{m}$ 粒径的 c-BN 粉末在 Al-Co-TiN 黏结剂体系下, 能获得最佳的相对密度、抗弯强度、显微硬度、断裂韧性和磨损比。Ma 等^[18] 提出了一种高温高压新合成思路, 通过在压缩阶段引入高温, 成功制备了晶粒尺寸为 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 的透明多晶 c-BN (MPT-cBN)。这种 MPT-cBN 在 15 GPa 和 1500°C 下制备, 其维氏硬度达到 68 GPa , 显著高于传统烧结的 c-BN 的 58 GPa , 表明该方法有效促进了晶界和孔隙的闭合, 提升了材料的硬度和透明度。这些研究表明, HPHT 法在 c-BN 的制备中, 通过优化前驱体、粒径和工艺参数, 可以实现对 c-BN 微观结构和宏观性能的精确调控。虽然 h-BN 在常温常压下是稳定的, 但制备大尺寸、高结晶度的 h-BN 单晶通常也需要 HPHT 法。Tian 等^[19] 利用 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 作为溶剂, 通过 HPHT 法成功合成了尺寸高达 1.2 mm 的无色透明 h-BN 单晶。XRD 和拉曼光谱分析证实了其优异的晶体质量, 前驱体中较低的氧含量有助于实现高产率。该方法在小型和大型立方压砧设备中均得到验证, 表明 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 是一种经济高效的 h-BN 单晶生长替代溶剂。

HPHT 法的优点在于能够制备高密度、高硬度、高结晶度的 c-BN 和 h-BN 单晶, 但其缺点是设备成本高昂, 工艺复杂, 难以实现大尺寸和连续化生产, 且能耗较大。

2.1.2 前驱体法

前驱体法是一种相对温和且成本较低的氮化硼制备方法, 通常用于合成 h-BN 粉末、纳米片或纳米管, 最早由 Paine^[20] 提出。该方法通过选择合适的含硼和含氮前驱体, 在一定温度下进行热解或氨化反应。

常用的前驱体包括硼酸、氧化硼、硼砂、尿素、三聚氰胺、氨气等。Qu 等^[21] 通过低温燃烧合成法, 以 HNO_3 、尿素、硼酸和葡萄糖为前驱体, 在 350°C 下制备了比表面积高达 $936 \text{ m}^2/\text{g}$ 的片状 BN。这种片状 BN 具有高密度的结构缺陷和丰富的 $-\text{NH}_2/-\text{OH}$ 基团, 显著增强了其水润湿性和电负性, 使其在染料吸附方面表现出优异的性能。对于工业级聚合物复合材料而言, 合成工艺的可扩展性与成本是核心问题。Eyssa 等^[13] 通过硼酸和尿素合成了纳米 h-BN, 其工艺简单、原料

低廉,且生成的h-BN填料在EPDM基体中展现出优异的补强与热稳定效果,代表了面向大规模工程应用的主流合成流程。与二维片层BN不同,BNNT的制备依赖于高温下的前驱体转化,还面临合成后产物多分散性与杂质残留的问题。虽然前驱体法能够实现BNNT的生长,但往往伴随着副产物。针对这一问题,Ko等^[4]的研究重心从合成转向了提纯,建立了一种基于水性聚合物双相萃取的高效分离技术。该方法利用不同手性与直径的BNNT在两相体系中表面润湿性的差异,成功实现了BNNT的高纯度提取与分选,为BNNT的大规模应用提供了可能。

前驱体法的优点是成本相对较低,易于实现大规模生产,且可以通过调整前驱体和反应条件来调控产物的形貌和尺寸。缺点是产物的结晶度可能不如HPHT法高,且可能存在杂质残留。

2.1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)是一种通过气相反应在衬底表面生长氮化硼薄膜或纳米结构的技术。由Rand等^[22]推广应用。

在高质量h-BN薄膜的CVD生长过程中,前驱体的物理状态直接决定了工艺的复杂度和薄膜的均匀性。Kim等^[23]利用传统气相前驱体硼烷,在铜衬底上通过CVD法成功合成了h-BN薄膜,并实现了对薄膜厚度的精确控制。他们将h-BN薄膜作为石墨烯器件的介电层,显著提升了石墨烯的迁移率。而Kondrashov等^[24]则采用更具工业化前景的固体前驱体氨硼烷,在低压和1000 °C的条件下,通过电阻加热在铜箔衬底上合成了1 cm × 1 cm大面积的氮化硼薄膜。采用固体前驱体能够简化气体输送系统,使得操作简便易行。CVD法不仅可以制备薄膜,还可以用于生长各种纳米结构。Peng等^[25]通过CVD法在氮化镓(GaN)衬底上直接垂直自组装生长了取向六方氮化硼,并制备了垂直有序的h-BN/GaN异质结光电探测器,展现出超高的紫外光响应度。为了进一步突破固相衬底表面晶格的限制,实现原子级精准的结构组装,具有原子级平整表面和独特流变特性的液态金属体系引起了科研人员的研究兴趣。Li等^[26]综述了液态金属催化CVD法可控制外延异质结构的最新进展,指出利用熔融金属作为催化剂,可以实现石墨烯/h-BN超有序阵列、多级刻蚀以及石墨烯/MXene异质结构的可控

制备,为原子级制造和新型应用提供了思路。

CVD法的优点是产物纯度高、结晶度好、形貌可控性强,且可以实现大面积制备。缺点是设备复杂、成本较高,且对前驱体的纯度要求严格。

2.2 氮化硼的改性

BN因其表面呈化学惰性,与多数非极性或弱极性橡胶基体之间存在固有的界面不相容性,因此产生的热传递阻抗导致了明显的界面热阻,限制了复合材料导热性能。根据Swartz等^[27,28]的热阻理论模型,表面改性本质上是在刚性填料与柔性基体间构建热量传递通道或应力传递网络,最终实现导热或力学性能的协同提升。所以对BN进行改性的目的不仅在于提高填料在基体中的宏观分散性,更在于从微观上优化填料与基体间的界面相互作用。

2.2.1 共价改性

共价改性通过在BN表面引入羟基、胺基等活性官能团,使其能够与聚合物基体形成化学键或强相互作用,通过化学反应接枝其他分子,从而显著增强界面结合力。

硅烷偶联剂因其独特的双官能团结构,成为连接无机填料与有机基体的标准“分子桥”。然而,不同基体对偶联剂的结构需求不同。在环氧体系中,改性的重点在于最大化接枝密度与取向度。李俊伟等^[29]以3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性的氮化硼(h-BN@KH550)为填料,液晶环氧为基体,制备了图案化复合材料。该复合材料的面外导热系数和面内导热系数达到了26.0和36.6 W/(m·K),分别是直接共混复合材料的10.8和11.8倍。Varughese等^[30]通过3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)对h-BN纳米片(h-BNNs)进行功能化,显著增强了环氧纳米复合材料的力学性能,APTS-h-BNNs复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别提高了95.37%和70.50%。Mehdipour等^[31]通过酸处理和热处理激活h-BN表面,随后进行硅烷化处理,增加了硅烷含量,显著改善了h-BN与环氧树脂基体的相容性,使得复合材料的垂直面导热系数提高了123.8%。而在弹性体体系中,偶联剂需兼顾界面结合与分子链的运动约束。Qin等^[32]合成了一种利用双 γ -三乙氧基硅基丙基四硫化物(Si69)改性的BN(g-BN),并将其用于天然橡胶复合材料。与未改性的BN相比,添加10 wt%的g-BN/NR复合材料的导热系数提高了44.40%,拉伸强度提高了

15.47%, 断裂伸长率提高了29.56%。分子动力学模拟揭示了Si69中的多硫键参与了橡胶的硫化过程, 是实现导热性能和力学性能同步增强的原因。

为了突破单一硅烷改性的局限, 多重改性与界面自组装改性成为新的研究方向。Wang等^[33]在天然橡胶复合材料中, 通过单宁酸和硅烷偶联剂对BN和 Si_3N_4 进行共改性, 优化了填料分散性和界面相容性, 使得复合材料的拉伸强度、导热系数和耐磨性均得到显著提升。Hanif等^[34]通过TA辅助生成十八胺(ODA)来改性BNNT, 并将其接枝到 Al_2O_3 表面, 制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{ODA-BNNT}$ 复合材料(图2)。将 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{ODA-BNNT}$ 与环氧树脂复合后, 可在体系中形成相互连接的热传导通路, 从而提升复合材料的热传导性能与力学性能。表征结果表明, 该方法能使BNNT在基体中均匀分布。当添加2 wt%的ODA-BNNT时, 所制备的环氧树脂复合材料的导热系数达到 $5.117 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 拉伸应力为7.43 MPa。与未添加BNNT的纯环氧树脂及未改性BNNT环氧复合材料相比, 该材料的导热系数分别提升了2528%、76.56%和54.7%, 拉伸应力分别提高了270%、221%和34%。

除了导热和力学性能的提升, 共价改性应用正向着耐高温与阻燃等特种功能方向拓展。Yang

等^[35]通过共价键改性BN, 制备了高温聚醚醚酮复合材料。添加30 wt%改性BN, 复合材料界面热阻降低48%, 导热系数提高12%, 拉伸性能有所提升。在阻燃领域, Yang等^[36]通过利用一种新型的有机磷化合物DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物)、4-氨基苯甲酸和对苯二甲醛对BN进行阻燃功能化, 制备了环氧树脂复合材料, 显著提升了材料的阻燃性和导热性。这些研究表明, 共价改性能够通过形成稳定的化学键, 从根本上解决BN与聚合物基体之间的界面相容性问题, 从而实现复合材料性能的显著提升。

2.2.2 非共价改性

利用两亲性聚合物或表面活性剂的物理包覆构建空间位阻, 是防止BN填料团聚的常用方法。Huynh等^[37]就利用聚丙烯酸(PAA)作为水溶性外壳对BNNT进行改性(图3), PAA的长链不仅使填料在水相中分散更均匀, 还提升了与PVA基体的相容性。仅需30%的填充量, 复合材料的导热系数就能够提升21.7倍。除了基础的分散作用, 高分子包覆层还可以赋予材料功能特性。Ren等^[11]利用PVP功能化的BNNS与芳纶纳米纤维复合, 构建了高强度的绝缘导热薄膜; Pornea等^[7]则引入CAPA改性的BNNT, 实现了PDMS基体的阻

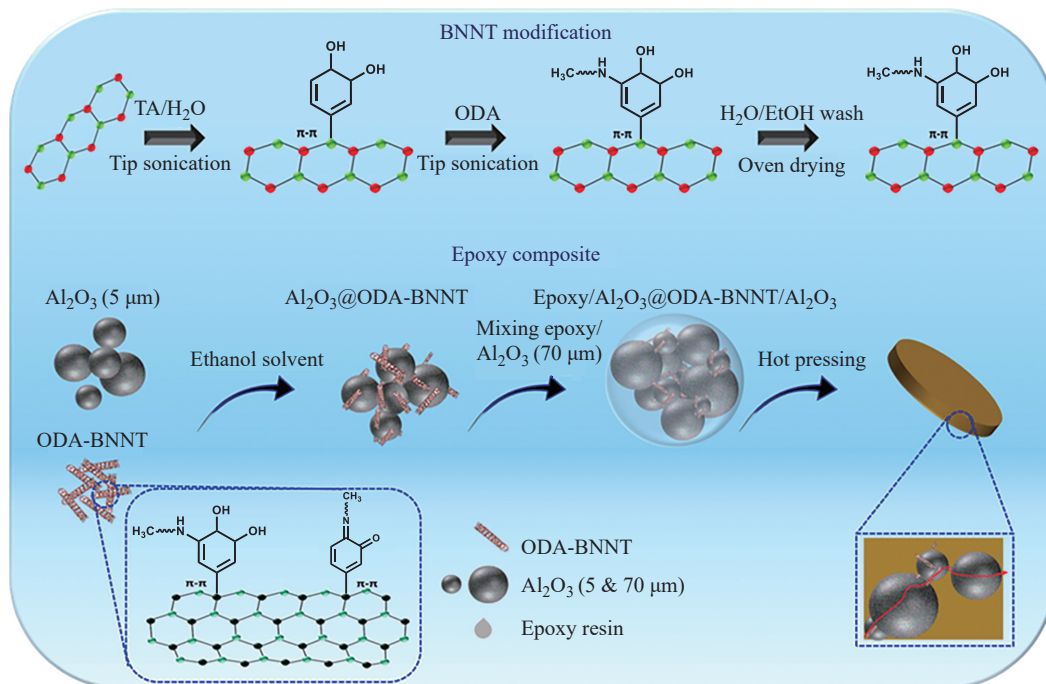


图2 BNNT改性及BNNT沉积 Al_2O_3 环氧复合材料制备示意图^[34] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 Schematic of BNNT modification and BNNT-deposited Al_2O_3 epoxy composite fabrication (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright (2024) American Chemical Society)

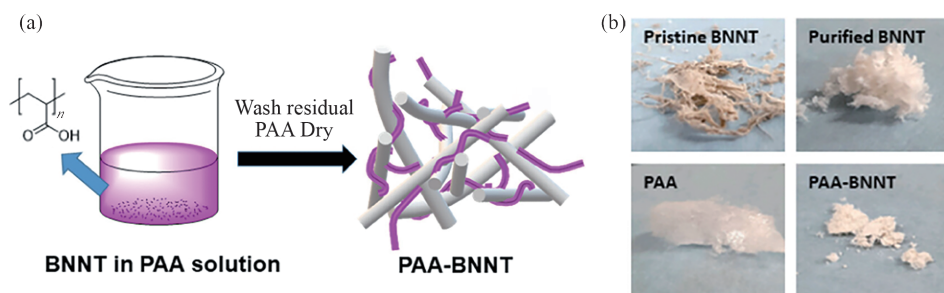


图3 (a) PAA-BNNT合成路线示意图;(b) BNNT、PAA及PAA-BNNT数码照片^[37] (2024 American Chemical Society 版权许可)

Figure 3 (a) Synthesis route to PAA-BNNT; (b) Digital images of BNNT, PAA, and PAA-BNNT (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright (2024) American Chemical Society)

燃增强。这些研究表明,高分子包覆层实质上是在填料与基体材料间构建了一个过渡区,为缓解界面应力集中提供功能特性。另一方面,小分子表面活性剂的引入为调节BN的工业加工性能提供了更灵活的手段。Neeraja等^[38]采用十六醇(CA)对BNNS进行表面功能化。与高分子不同,CA利用其羟基与BN表面的物理吸附,实现了对填料亲水亲油性的精准调控。这种改性不仅改善了溶解性,更显著增强了BNNS的乳化性与润滑性。这一研究不仅改善了BNNS在基体材料中的分散性,更将BN的应用场景从导热材料领域拓展至流体工业领域。

随着仿生学的发展,受到海洋贻贝启发,可以利用富含儿茶酚基团多巴胺和单宁酸TA通过多点氢键和 π - π 相互作用在BN惰性表面形成涂层来进行改性。Yang等^[39]的一项对比研究证实了仿生非共价改性的优势,他们对比了6-氨基己酸(共价)与TA(非共价)2种方法,发现非共价改性将界面热阻降低了40.9%,远优于共价改性的19.7%。共价改性对降低界面热阻的效果更加明显,这表明保留BN的晶格完整性对于导热路径至关重要。而Guo等^[40]进一步研究了“TA包覆+硅烷接枝”的双重改性方法,使SR复合材料的导热系数提升至基体的6倍。此外,Liu等^[41]在XNBR体系中的研究指出,聚儿茶酚-聚胺(PCPA)涂层的厚度也是关键变量,适度的涂层厚度能有效提升界面相容性,将导热系数提升至纯胶的2.5倍。

除了单一的化学改性,利用物理作用力来辅助进行网络组装也是提升导热效率的有效路径。Du等^[42]采用“强制网络组合法”,通过物理挤压迫使h-BN与石蜡/PDMS形成连续的导热通路,有效规避了传统共混中的填料沉降问题。Mert

等^[43]则利用乳液模板法构建了大孔h-BN骨架,为相变材料提供了高效的热传导支架。在更精细的微纳制造领域,吴泽凡等^[44]结合同轴静电纺丝技术,设计了皮芯结构的PAN/GHBN纳米纤维膜。GHBN的定向排列不仅使热响应速度提升了58%,还赋予了膜材料优异的疏水性。这些工作展示了非共价改性在构筑复杂三维结构方面的灵活性。

BN的表面改性策略主要分为共价改性的“化学接枝”与非共价改性的“物理修饰”两大路径。共价改性通过硅烷偶联剂构建坚实的“分子桥”,能显著增强界面结合并提升复合材料的力学与导热性能;而非共价改性则利用 π - π 堆叠等温和相互作用,在改善分散性的同时最大程度保留了BN的本征晶格结构。然而,改性效果表现出显著的基体依赖性,虽然共价键合在NR等不饱和基体中表现优异,但在EPDM等饱和基体中,过度的化学接枝可能引发结构缺陷从而降低导热效率。在特定体系下,非共价改性能更好地保持导热通道的完整性,其降低界面热阻的效果优于共价改性。因此,界面改性必须在增强导热性能和维持结构完整之间寻求平衡,依据基体选择不同的改性方法。

3 氮化硼在橡胶中的应用

3.1 在三元乙丙橡胶中的应用

三元乙丙橡胶(EPDM)因其在电缆绝缘与密封材料等领域的广泛应用,当前的研究重点已不再局限于导热性能,而是逐渐拓展至材料在动态热稳定、高压绝缘等实际工作条件下的应用。如何实现复杂工况下的多功能协同,正成为推动EPDM材料工程应用发展的研究方向。

高效导热网络的构建依赖填料在多相体系中的选择性定位与取向控制。在多相结构体系中, 填料的空间分布直接决定了导热效率。Cao 等^[45]研究了 PP/EPDM 共混物中 BN 的分散位置对导热性的影响, 研究发现, 通过不同的共混工艺, BN 可以选择性地分散在 PP 相、EPDM 相或界面处。结果表明, 当 BN 主要分散在 PP 相时, 复合材料的导热系数最高, 表明填料分散位置对导热网络形成的重要性。Cao 等^[46]进一步研究了 BNNS 在氯化聚乙烯 (CM) 和 EPDM 共连续共混物中的取向及其导热性能。在 CM/EPDM 质量比为 1:1 的共混物中加入 30 wt% 的 BNNS, 通过剪切取向, 导热系数提高到 $1.65 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 断裂伸长率达到 405%。填料的选择性定位将渗透阈值降低到 17 wt%。与 CM/BNNS 相比, CM/EPDM/BNNS 复合材料在循环载荷下生热量更少, 表明其在动态应用中具有更好的热稳定性。这些研究表明, 通过控制 BN 的定位和取向, 可以有效构建高效的导热路径, 从而显著提升 EPDM 复合材料的导热性能。

针对 EPDM 在高温环境下的稳定性问题, 传统的物理共混改性导致力学性能下降, 而反应性

界面改性则提供了新的解决方案。Li 等^[47]利用六氯环三磷腈与 TA 进行功能化修饰, 在 NaOH 辅助羟基化处理后的 h-BN 表面构建了一层聚磷腈-TA 功能化层 (PDT), 开发出一种协同阻燃剂 (h-BN@PDT) (图 4)。h-BN@PDT 整合了磷/氮阻燃基团和自由基清除型酚羟基, 实现了对 EPDM 复合材料的多功能增强。添加 h-BN@PDT 的 EPDM 老化后拉伸强度达 11.12 MPa, 阻燃性能评估显示, 在仅添加 25 份阻燃剂的情况下达到 UL-94 V-0 等级。锥形量热测试表明材料的热释放速率和烟雾释放速率显著降低。Li 等^[14]通过制备表面改性的反应性氮化硼杂化纳米颗粒, 成功提升了 EPDM 橡胶的热稳定性和阻燃性。与纯 EPDM 相比, 仅添加 1 wt% 氮化硼杂化纳米颗粒, 就使热释放速率、总热释放量和总烟气生成量分别显著降低了 37.5%、37.0% 和 46.1%。同时, 该杂化材料在高温老化条件下仍能保持较高的力学性能。这些结果表明, BN 及其界面改性填料能够有效提升 EPDM 的热稳定性和力学性能, 使其适用于更严苛的工作环境。

在电缆附件等高压应用场景中, 材料需兼顾

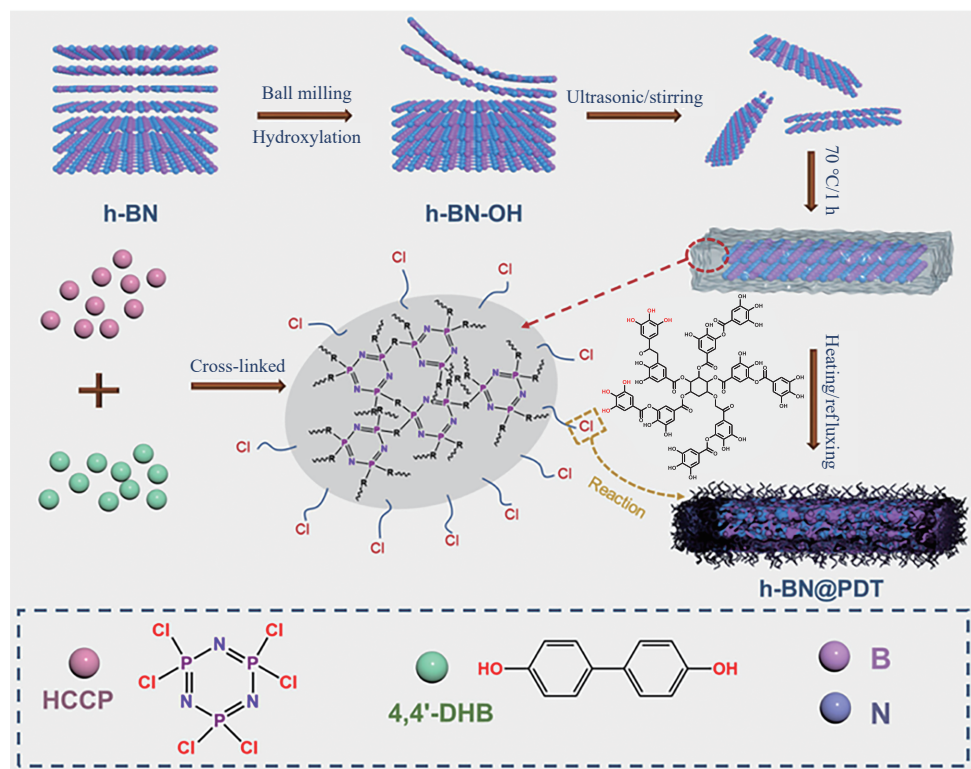


图 4 h-BN@PDT 的合成路线图^[47] (2025 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Synthesis route to h-BN@PDT (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright (2025) American Chemical Society)

散热与绝缘耐压。针对碳纳米管(CNT)虽能提升导电性但严重牺牲击穿强度的两难问题, Zhang等^[10]研究了CNT和h-BN共填充的EPDM橡胶复合材料, 以期改善其电学性能, 用于电缆附件应用。结果显示, CNT的加入会增加导电性和非线性系数, 但会降低电击穿强度。然而, 添加10 wt%的h-BN能够有效缓解这种降低, 与纯EPDM相比, 电击穿强度降低幅度减少了19.95%, 与CNT/h-BN/EPDM在70 °C下相比, 降低幅度减少了13.74%。仿真模拟证实了该复合材料能够消除电场集中, 并提高抗雷击能力。这表明h-BN在EPDM中不仅能提供导热性, 还可以利用其电绝缘性来“中和”CNT的导电性, 从而保证在导热的同时提高了材料的实用性。这充分说明, BN在EPDM中的应用是高度面向实际工况(如高压、高温), 其绝缘性、耐热性、导热性同等重要。

EPDM作为典型的非极性橡胶, 其与BN的界面相容性尤为重要。当前研究已从单一的提升导热转向“导热-绝缘-阻燃-力学”多功能协同。例如通过聚磷腈功能化BN, 实现了阻燃与热稳定的双重提升, 体现了“结构-功能”一体化设计思路。然而, EPDM/BN复合材料在动态疲劳、湿热老化等复杂工况下的长期界面稳定性仍缺乏系统研究, 这是其未来工程应用的研究重点。

3.2 在硅橡胶中的应用

硅橡胶(SR)在柔性电子与热界面材料等领域被广泛应用, 大量的研究通过引入BN来提高硅橡胶的导热性能, 重点在于如何构建更高效的导热结构。

目前有2种思路:“取向法”和“三维骨架法”。为了突破垂直方向的导热极限,“取向法”通过使填料沿固定方向排列, 大幅提高导热效率。Kim等^[48]通过微成型技术实现了氮化硼微片的双向排列, 这种有序结构使得材料在3D堆叠集成电路应用中, 其垂直面和面内方向分别达到了6.9 W/(m·K)和7.4 W/(m·K)的导热系数, 同时保持了柔韧性和弹性。Ji等^[49]通过多级拉伸挤出、逐层堆叠和热压等方法, 在SR中构建了高度垂直排列的h-BN/碳纤维(CF)网络, 在5 wt%含量下实现了高达9.5 W/(m·K)的垂直面导热系数和优异的电绝缘性。为了进一步降低界面热阻, Huang等^[50]设计了一种基于非溶剂诱导相分离和原位焊接技术的SR/BN薄膜。该工艺极大地增强了BN的垂直取

向度, 在15 wt%低BN含量下, 就实现了垂直面导热系数达到15.4 W/(m·K)。“取向法”虽然能获得较高的单方向导热性能, 但是采用的逐层堆叠或多级拉伸等工艺较为复杂精细, 如何使其与橡胶工业中主流的大规模混炼与加工技术相兼容, 是其走向产业化应用必须解决的关键问题。

相对而言,“三维骨架法”则提供了更具工业应用前景的研究思路。Ji等^[51]通过模仿燕子巢结构, 在SR中构建了三维还原氧化石墨烯/BN骨架, 在体积分数14.3%的低填料含量下实现了高达1.41 W/(m·K)的导热系数。模型拟合和有限元模拟解释了性能增强的机制, 为大规模生产导热橡胶复合材料提供了经济高效的方法。Liu等^[52]通过静电自组装和冰模板法制备了具有互锁界面的蜂窝状纳米金刚石/氮化硼(ND/BN)网络, 并将其引入柔性SR中。在ND/BN体积分数9.9%下, 复合材料的导热系数达到1.03 W/(m·K), 并保持了理想的介电性能, 在30%压缩变形和300次弯曲后仍能保持96.1%和91.9%的导热系数。这些研究表明, 通过构建有序的导热网络和优化填料取向, 可以大幅提升SR的导热性能。除了优化材料结构, 降低填料与材料基体间的界面热阻也是提升导热效率的关键。Oktaee等^[53]研究了Al₂O₃、BN、Al₂O₃/ZnO等陶瓷填料和粒径对SR导热系数的影响, 发现用体积分数50% h-BN替代体积分数10% Al₂O₃后, 可使导热系数从1.56 W/(m·K)提升到2.07 W/(m·K), 提高了32%。Ge等^[54]对降低界面热阻进行了更深入的化学改性研究。采用全氟聚醚(PFPE), 通过非共价功能化对BNNS进行表面改性, 得到FBNNs, 并引入SR中(图5)。结果表明, PFPE通过引入足量氟原子有效降低了BNNS的表面能, 从而增强了其与SR基体的相容性并显著提升了BNNS纳米颗粒在SR基体中的分散性, 并将BNNS/SR复合材料的界面热阻从1.54×10⁵ kW⁻¹降低至1.16×10⁵ kW⁻¹。最终, FBNNs/SR复合材料的导热系数达到1.97 W/(m·K)。

随着可穿戴技术的兴起, SR复合材料的应用正从单一散热向“热-电-力”多功能应用转变。Fu等^[55]开发了一种软弹性、导热、电绝缘的h-BN@共晶镓铟合金(EGaIn)/硅酮弹性体(Ecoflex)复合材料, 作为可穿戴电子产品的封装和热界面材料。该材料在可穿戴LED灯中替代PDMS后, 操作温度降低了20 K, 在热电发电

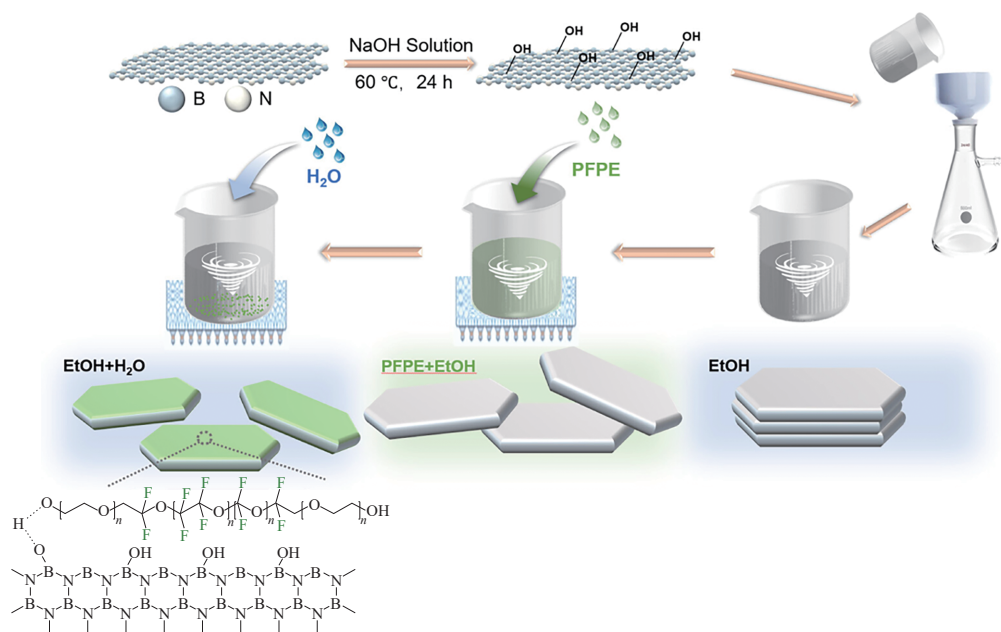


图5 FBNNS制备示意图^[54] (2025 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Schematic diagram of FBNNS preparation (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright (2025) American Chemical Society)

机中封装后输出功率增加了100%。Zeng等^[56]研究了BNNS对CNT/SR复合材料介电和力学性能的影响,发现掺入2 wt% CNT和5 wt% BN后,复合材料的介电常数提高了92%,拉伸应力达到836 kPa,断裂伸长率达到332%,模量达到557 kPa,热稳定性也提高到400 °C。Li等^[57]在干式配电变压器用硅橡胶复合材料的热老化特性研究中发现, h-BN和Al₂O₃的添加改善了热稳定性,优化后的复合材料在200 °C下预计寿命为3128 h。这些研究表明, BN在SR中不仅能提供优异的导热性,还能提升其电学、力学、热稳定性和柔韧性,使其成为多功能复合材料的重要组分。

从应用角度分析,硅橡胶因其高分子链柔顺、极性低,更适合非共价改性与结构导向的导热网络构筑。硅橡胶体系中的导热网络构筑已从简单共混发展为“三维骨架”“垂直取向”等精细结构设计。例如,燕巢仿生骨架在低填料含量下就能实现高效导热,体现了“结构引导功能”的设计理念。然而,这类结构往往依赖冰模板、静电自组装等技术,其与橡胶工业中常用的密炼、挤出等工艺的兼容性仍是产业化难点。

3.3 在天然橡胶中的应用

天然橡胶(NR)的应用场景对其力学性能有极高要求,因此, BN在NR中的研究重点在如何保证高导热的同时,通过强化界面结合来保持甚

至提升复合材料的力学强度。

传统的物理共混难以满足NR对界面强度的要求,利用偶联剂进行化学键合仍是提升界面结合力最简单有效的方式。Qin等^[32]合成了一种利用Si69改性的BN,并将其用于NR/g-BN复合材料。与NR/BN相比, NR/g-BN复合材料的导热系数达到0.665 W/(m·K),提高了44.40%,拉伸强度达到19.78 MPa,断裂伸长率提高29.56%。分子动力学模拟揭示了强界面相互作用增强了NR/g-BN复合材料的力学性能和导热性。Wang等^[58]研究了硬脂酸改性微晶纤维素增强天然橡胶导热复合材料的性能。在NR/BN复合材料中加入1.8 wt%的硬脂酸改性微晶纤维素,导热系数提高了17.3%,拉伸性能提高了20%。分子动力学模拟证实了界面增强与实验结果一致。这些研究表明,“实验表征+分子模拟”已经成为界面热力学研究的标准方法。

为了突破单一改性的局限,当前的界面改性正向仿生化与多元化方向发展。Wang等^[33]提出了一种极具代表性的“共价-非共价协同”方法,通过TA和硅烷偶联剂的共改性,优化了BN和Si₃N₄在NR中的分散性和界面相容性。BN-Si₃N₄/NR复合材料在13:7的比例下表现出最佳性能,拉伸强度提高了17.2%,导热系数提高了32.8%,耐磨性提高了40.3%,同时保持了抗湿滑性能。贾海香

等^[59]采用的“核-壳”结构设计则代表了另一种研究思路。利用氧化石墨烯(GO)与BN反应,生成GO负载BN(BN@GO)导热填料,采用胶乳共混法制备BN@GO/NR复合材料,利用共价键使GO紧紧包覆BN纳米片,改善了BN纳米片与橡胶基体之间的相容性。BN@GO更易在橡胶基体中形成导热网络结构;与填充BN纳米片的NR复合材料相比,BN@GO/NR复合材料的热导率、拉伸强度和撕裂强度分别提高了48.5%、55.0%和44.5%。

除了传统的导热增强,NR复合材料也在不断拓展新的功能。An等^[60]研究突破了单一导热机制的限制,将金属有机框架(MOF)引入到BN/NR复合材料,在70 wt%的高填料含量下,该复合材料的导热系数达到了11.48 W/(m·K)。虽然高填充通常会严重牺牲力学性能,但利用MOF的高比表面积实现了导热和吸附冷却的双重模式,主要面向对热管理要求极高但对形变要求相对较低的电子设备。

上述研究说明了增强界面结合力是NR/BN复合体系的关键以及展示了“共价-非共价复合界面改性”的可行性。未来可进一步探索基于动态共价键的界面改性,使复合材料兼具高导热与损伤自修复能力。

3.4 在丁腈橡胶中的应用

丁腈橡胶(NBR)及其羧基化衍生物(XNBR)因优异的耐油性和物理机械性能,广泛应用于密封件、胶管及医疗防护领域。然而,在极端摩擦工况下的热老化,以及高端医疗应用对生物相容性的严苛要求,推动了BN改性研究向摩擦热管理与生物功能化2个前沿方向深化。

XNBR在医疗领域的应用通常会面临力学与生物学性能的平衡问题。针对这一问题,Vishakh等^[61]采用先进的超声分散-高压剪切联用技术,制备了h-BN与少层石墨烯(FLG)的混合水分散体,实现了二维填料在XNBR中的亚微米级协同分散。在提升拉伸强度与玻璃化转变温度的同时,还保持了优异的抗菌活性与生物相容性。这种综合特性,为开发下一代高性能医用橡胶制品提供了重要的理论与实验依据。

对于橡胶密封件而言,摩擦生热导致的基体热氧老化是失效的主因。因此,填料不仅需要补强,更需具备减少摩擦和提升导热的双重功效。Zhang等^[62]利用分子动力学(MD)模拟了BNNT

在NBR基体中的摩擦学行为。模拟表明,BNNT的引入构建了自润滑导热界面,显著提升了剪切强度和断裂韧性,降低了摩擦系数与磨损率。从根本上延缓了密封件在极端环境条件下的热老化进程,延长了使用寿命。这一研究展示了利用高导热填料解决摩擦学难题的新思路。

3.5 在氟橡胶中的应用

作为高端密封与防护材料的代表,氟橡胶(FKM)的改性研究不再局限于传统的导热增强,而是针对电子封装与核环境的特种功能定制。BN不仅要构建导热通道,还要降低介电性能,提升耐辐射性能。

在微电子热管理领域,材料需兼具高效散热与信号传输的低延迟性。Chen等^[63]针对这一需求,利用高压均质法制备了高质量的六方氮化硼薄片(h-BNF),并将其引入FKM中制备超薄复合薄膜。该研究的创新之处在于利用h-BNF的二维形态实现了多功能的同步优化:在显著提升导热系数的同时,有效降低了材料的介电常数。此外,该薄膜还展现出优异的附着力、阻燃性及高强度特性,是一种现代高集成度电子设备热管理的理想界面材料。

针对核工业及航天领域的强辐射环境,材料的耐老化寿命至关重要。BN在提升FKM辐射稳定性方面同样有一定的作用。Wu等^[64]研究发现,通过机械共混引入h-BN,不仅使复合材料的拉伸强度较纯FKM提升了30%,更赋予其卓越的抗辐射损伤能力,使复合材料断裂伸长率降低50%所需的辐射吸收剂量达到纯FKM的1.69倍。傅里叶红外光谱和X射线光电子能谱表征证实,h-BN与FKM基体之间发生了协同交联反应。这种化学相互作用不仅强化了导热网络,更限制了高能射线引发的自由基降解反应,从而实现了导热性与辐射抵抗能力的双重增强。这一发现为FKM在极端辐射工况下的长寿命服役提供了重要的改性思路。

3.6 在其他橡胶中的应用

除了上述主流橡胶基质体系之外,引入BN填料还可以满足丁苯橡胶(SBR)在轮胎工业中对低滚动阻力与节能性能的需求,以及氯化丁基橡胶(CIIR)在防护领域中高阻隔性能的要求。

在SBR轮胎制造领域中,如何通过材料改性在降低动态生热的同时增强安全性,是目前面临

的科学问题与工程挑战。针对这一问题,Ding等^[65]研究了一种基于多元组分协同作用的设计策略,将呋喃焦磷酸酯修饰的氮化硼(PPAP-BN)与可膨胀石墨(EG)共同复合到SBR基体中。研究表明,该复合体系并非各组分的简单物理共混,而是构建了高效的导热通道与炭层屏障结构:在导热系数显著提升的基础上,抑制热量累积并阻断燃烧反应路径。该工作为开发同时具备低滚动阻力与高阻燃安全性的高性能轮胎提供了重要的材料设计思路。

对于具有优异气密性的CIIR,当前研究的关键在于如何有效提升BN二维纳米片的径厚比,从而在基体内构建更为完善且致密的阻隔网络。Aparna等^[66]采用TA辅助的液相剥离策略,成功实现h-BN的高效剥离与稳定分散。剥离所得的高径厚比BN纳米片在CIIR基体中形成了典型的“迷宫”阻隔结构,通过降低气体与溶剂的渗透系数,来提升材料的阻隔性能。同时TA的生物活性还赋予了复合材料抗菌功能。此外,该材料在油水分离领域所展现的应用潜力进一步表明,通过表面功能化剥离技术,有望将传统阻隔橡胶拓展为集力学增强、介质防护与环境净化于一体的多功能智能材料。

表1归纳了不同改性BN填料在多种橡胶中的应用效果。在化学改性方面,共价键改性与非共价键改性均能有效提升导热效率。但共价键结合能提供更强的界面结合力,从而在低填充量下获得更好的提升效果。相对于化学改性,通过物理改性构建的有序结构更能显著提升复合材料的导热效率。

围绕BN在橡胶中的应用,研究重点已从早期的简单物理共混方法,转变为如今的精细化结构设计。为解决界面结合力与结构完整性之间的矛盾,界面改性技术历经3个阶段:传统的硅烷偶联剂连接虽能显著提升力学性能,但易破坏结构导致热导率降低;随着仿生学发展,进阶的仿生非共价修饰在保留BN结构的同时,降低界面热阻约40%;而最新的双重协同策略实现了导热与耐磨性能的同步提升。在宏观导热网络构筑层面,虽然“三维骨架法”和“取向法”有效解决了低填充量下的逾渗难题并实现了超高导热,但其结构脆弱和各向异性限制了工业化应用。因此,未来的发展方向在于如何利用高效的非共价界面改性技术来优化三维导热网络,开发适应工业化生产的稳定导热结构。

表1 不同改性方法制备BN/橡胶复合材料的导热性能与特点总结

Table 1 Summary of thermal conductivity and characteristics of BN/rubber composites under different modification strategies

改性机理	改性方法	橡胶种类	填料体系	填充量	导热系数 W/(m·K)	改性效果
结构改性	取向结构:连续相选择性分布	EPDM	BNNS	质量分数30%	1.65	提升412% (较未取向)
	取向结构:非溶剂诱导相分离+原位焊接	SR	BNNS	质量分数15%	15.4	效果显著 (未取向结构 <2 W/(m·K))
	取向结构:多级拉伸挤出+逐层堆叠	SR	h-BN/CF	质量分数5%	9.5	提升560% (较未取向)
	3D骨架:仿生燕窝结构	SR	rGO/BN	体积分数14.3%	1.41	效果显著 (传统结构在 0.3~0.4 W/(m·K))
化学改性	非共价改性:PFPE修饰	SR	FBNNs	体积分数32.7%	1.97	提升35% (较未改性)
	共价改性:Si69接枝	NR	g-BN	质量分数10%	0.665	提升44.4% (较未改性)
双重改性	非共价改性:TA+聚磷腈	EPDM	h-BN@PDT	质量分数20%	9.5	提升19% (较未改性)
	非共价改性:TA+硅烷偶联剂	NR	BN/Si ₃ N ₄	质量分数20%	0.312	提升32.8% (较未改性)
杂化填充	MOF修饰	NR	MOF-BN	质量分数70%	11.48	效果显著 (均高于其他改性效果)

4 总结与展望

通过对氮化硼(BN)的制备工艺、表面改性方法及其在橡胶中应用的系统总结,可以发现,相关研究重点已从最初的简单物理共混,逐渐转向通

过表面改性(如共价接枝、非共价包覆)和结构设计来提升其在基体中的分散性与界面结合性。然而,目前研究仍面临以下挑战:一是如何平衡不同改性方法所带来的界面结合强度与材料结构完整性之间的矛盾;二是实验室中精密的取向调控

技术与工业大规模加工工艺之间尚不兼容。因此,未来研究应聚焦于以下方向:发展共价与非共价协同改性策略,并引入生物大分子等进行复合改性,以实现 BN 导热网络构筑过程的精准调控;开发能够与现有橡胶挤出、压延等加工工艺相兼容的诱导取向技术,以推动其工业化应用。此外,在人工智能快速发展的背景下,结合机器学习辅助设计,开发能在复杂工况下长期保持稳定性的多功能橡胶复合材料,也将成为一个具有前景的研究方向。

参考文献

- 1 闫福铎,殷凤仕,鲁楠,刘子奥,侯晓刚,孙高梅琳. 氮化硼/环氧树脂导热复合材料研究进展. 复合材料学报, **2025**, 44: 1–17.
- 2 柯雪,董姗,刘婵玉,李梦莎,游峰,江兵兵,江学良,姚楚. 氮化硼功能化改性高分子导热复合材料的制备及性能研究进展. 高分子材料科学与工程, **2024**, 40(3), 180–190.
- 3 Zhang, Y. Y.; Gao, W.; Li, Y. J.; Zhao, D. H.; Yin, H. Hybrid fillers of hexagonal and cubic boron nitride in epoxy composites for thermal management applications. *RSC Adv.*, **2019**, 9(13), 7388–7399.
- 4 Ko, J.; Kim, D.; Sim, G.; Moon, S. Y.; Lee, S. S.; Jang, S. G.; Ahn, S.; Im, S. G.; Joo, Y. Scalable, highly pure, and diameter-sorted boron nitride nanotube by aqueous polymer two-phase extraction. *Small Meth.*, **2023**, 7(4), 2201341.
- 5 Zhou, Z. Y.; Zhang, K.; Xiao, G.; Wang, Y.; He, Q.; Wang, N. Y.; Wu, L. Y.; Yao, Y. G. Surface growth of boron nitride nanotubes through boron source design. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(48), 2304450.
- 6 Pornea, A. G.; Dinh, D. K.; Hanif, Z.; Yanar, N.; Choi, K. I.; Kwak, M. S.; Kim, J. Preparations and thermal properties of PDMS-AlN-Al₂O₃ composites through the incorporation of poly(catechol-amine)-modified boron nitride nanotubes. *Nanomaterials*, **2024**, 14(10), 847.
- 7 Pornea, A. G. M.; Choi, K. I.; Jung, J. H.; Hanif, Z.; Kwak, C.; Kim, J. Enhancement of isotropic heat dissipation of polymer composites by using ternary filler systems consisting of boron nitride nanotubes, h-BN, and Al₂O₃. *ACS Omega*, **2023**, 8(27), 24454–24466.
- 8 Zhang, W. C.; Liang, Y.; Yue, D.; Feng, Y. Hexagonal boron nitride nanosheets: fabrication, thermal properties and application in polymers. *High Perform. Polym.*, **2024**, 36(4), 211–229.
- 9 Darabdhara, G.; Borthakur, P.; Boruah, P. K.; Sen, S.; Pemmaraju, D. B.; Das, M. R. Advancements in two-dimensional boron nitride nanostructures: properties, preparation methods, and their biomedical applications. *J. Mater. Chem. B*, **2025**, 13(37), 11540–11581.
- 10 Zhang, T. D.; Xu, H. D.; Dai, C. X.; Zhang, C. H.; Zhang, Y. Q.; Chi, Q. G. Carbon nanotubes and hexagonal boron nitride nanosheets co-filled ethylene propylene diene monomer composites: improved electrical property for cable accessory applications. *High Volt.*, **2024**, 9(3), 546–555.
- 11 Ren, J. W.; Jiang, G. Q.; Wang, Z.; Qing, Q.; Teng, F. L.; Jia, Z. R.; Wu, G. L.; Jia, S. L. Highly thermoconductive and mechanically robust boron nitride/aramid composite dielectric films from non-covalent interfacial engineering. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2023**, 7(1), 5.
- 12 Tang, L.; Ruan, K. P.; Liu, X.; Tang, Y. S.; Zhang, Y. L.; Gu, J. W. Flexible and robust functionalized boron nitride/poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) nanocomposite paper with high thermal conductivity and outstanding electrical insulation. *Nanomicro Lett.*, **2023**, 16(1), 38.
- 13 Eyssa, H. M.; Maziad, N. A.; Kansouh, W.; Ramadan, W. Neutron attenuation performance of EPDM rubber with BN nanoparticles/B₂O₃ composite and studying physical, thermal and mechanical properties. *Nucl. Eng. Technol.*, **2024**, 56(11), 4563–4577.
- 14 Li, F. S.; Ye, W. B.; Ke, Y. C.; Yang, C.; Chu, F. K.; Wang, B. B.; Song, L.; Hu, Y.; Hu, W. Z. Surface-reactive nanocomposite approach for improving thermal stability and flame retardancy of ethylene propylene diene monomer rubber. *Appl. Surf. Sci.*, **2025**, 712, 164187.
- 15 Wentorf, R. H. Jr. Synthesis of the cubic form of boron nitride. *J. Chem. Phys.*, **1961**, 34(3), 809–812.
- 16 Ying, P.; Gao, Y. F.; Zhang, B.; Wu, Y. J.; Gao, G. Y.; Li, P. H.; Li, Z. H.; Xu, B.; Hu, W. T.; Zhao, Z. S.; He, J. L.; Yu, D. L.; Tian, Y. J. High-pressure synthesis of cBN nanoparticles with high-density nanotwin substructures. *ACS Omega*, **2020**, 5(1), 650–654.
- 17 Xiao, C. J.; Zheng, H. Y.; Tao, H. J.; Ma, J. M.; Zhang, Q. F.; Tang, L. H. Effect of particle size of cubic boron nitride powders on the properties of polycrystalline cubic boron nitride composites. *Bull. Mater. Sci.*, **2024**, 47(4), 255.
- 18 Ma, G. L.; Liu, J. X.; Liang, H.; Huang, M. Y.; Tian, Y.; Wang, J. P.; Zheng, L. P.; Li, Q.; He, R. Q.; Liang, W. J.; Guo, R. A.; Peng, F. A new high pressure and high temperature synthesis idea: preparation of micron polycrystalline transparent cubic boron nitride. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **2023**, 113, 106194.
- 19 Tian, M.; Wang, N. N.; Wang, G.; Al Shahriar Akash, M.; Shi, H.; Shu, J. P.; Chen, R. W.; Afzal, N.; Hu, Z.

- N.; Yang, S. S.; Zhang, L. L.; Zhang, Y.; Xing, J. J.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Wan, N.; Cheng, J. G. High-pressure high-temperature synthesis of hexagonal boron nitride single crystals from a $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ solvent. *Cryst. Growth Des.*, **2024**, 24(20), 8557–8562.
- 20 Paine, R. T.; Narula, C. K. Synthetic routes to boron nitride. *Chem. Rev.*, **1990**, 90(1), 73–91.
- 21 Qu, J. L.; Li, Q.; Luo, C.; Cheng, J.; Hou, X. M. Characterization of flake boron nitride prepared from the low temperature combustion synthesized precursor and its application for dye adsorption. *Coatings*, **2018**, 8(6), 214.
- 22 Noor Mohammad, S. Electrical characteristics of thin film cubic boron nitride. *Solid State Electron.*, **2002**, 46(2), 203–222.
- 23 Kim, K. K.; Hsu, A.; Jia, X. T.; Kim, S. M.; Shi, Y. M.; Dresselhaus, M.; Palacios, T.; Kong, J. Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride film as a dielectric layer for graphene devices. *ACS Nano*, **2012**, 6(10), 8583–8590.
- 24 Kondrashov, I. I.; Pereyaslavtsev, A. Y.; Obraztsova, E. D.; Rybin, M. G. CVD synthesis of boron nitride from a solid precursor. *J. Phys. Conf. Ser.*, **2022**, 2227(1), 012006.
- 25 Peng, Y.; Yang, Y. F.; Xiao, K.; Yang, Y. L.; Ding, H. R.; Deng, J. Y.; Sun, W. H. Direct synthesis of vertical self-assembly oriented hexagonal boron nitride on gallium nitride and ultrahigh photoresponse ultraviolet photodetectors. *Nanomaterials*, **2023**, 13(9), 1546.
- 26 Li, L.; Zhang, Q.; Li, H.; Geng, D. C. Liquid metal catalyzed chemical vapor deposition towards morphology engineering of 2D epitaxial heterostructures. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(99), 14636–14648.
- 27 Swartz, E. T.; Pohl, R. O. Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, **1989**, 61(3), 605–668.
- 28 Pietrak, K.; Wiśniewski, T. S. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. *J. Power Technol.*, **2014**, 95, 14–24.
- 29 李俊伟, 张泽平, 容敏智, 章明秋. 基于图案化方法制备高导热氮化硼/液晶环氧复合材料. *高分子学报*, **2025**, 56(2), 306–321.
- 30 Varughese, J. J.; M S, S. Influence of silane and polyethylene glycol functionalization of boron nitride nanosheets on mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites: machine and deep learning forecasting. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(3), 2190–2208.
- 31 Mehdi pour, M.; Doğan, S.; Hezarkhani, M.; Dericiler, K.; Arik, M. N.; Yıldırım, C.; Beylergil, B.; Yildiz, M.; Saner Okan, B. Enhancing directional thermal conductivity in hexagonal boron nitride reinforced epoxy composites through robust interfacial bonding. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(3), 2740–2755.
- 32 Qin, Z. Y.; Wang, L. Q.; Lin, X. F.; Huang, L. F.; Wang, Z.; Li, Z. L.; Li, Z. W.; Lu, S. R. Preparation and molecular dynamics simulation of natural rubber thermal conductive composites reinforced with boron nitride modified by a hyperbranched coupling agent. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(10), 9115–9133.
- 33 Wang, Z. H.; Yang, F.; Yu, F. J.; Yin, H. S. Thermodynamic properties of silicon nitride and boron nitride/natural rubber composites co-modified by tannic acid and silane coupling agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(46), e57780.
- 34 Hanif, Z.; Dinh, D. K.; Pornea, A. G. M.; Yanar, N.; Kwak, M. S.; Kim, J. Protruding boron nitride nanotubes on the Al_2O_3 surface enabled by tannic acid-assisted modification to fabricate a thermal conductive epoxy/ Al_2O_3 composite. *ACS Omega*, **2024**, 9(37), 38946–38956.
- 35 Yang, B. Y.; Jiang, Z. L.; Yang, Y.; Jiang, B.; Gao, H.; Shang, Y. S.; Zhang, H. B. Covalent-bond modified boron nitride for high-temperature poly(ether ether ketone) composites: enhancement of thermal conductivity and mechanical properties by interfacial strengthening. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(17), 16098–16107.
- 36 Yang, Y. Z.; Lin, L. M.; Wang, Z. Z. Flame-retardant functionalized boron nitride for epoxy resin with excellent flame retardancy and enhanced thermal conductivity. *High Perform. Polym.*, **2025**, 37(4), 252–267.
- 37 Huynh, T. Q.; Kim, J.; Kim, J. G.; Ahn, S. Physical adsorption of polyacrylic acid on boron nitride nanotube surface and enhanced thermal conductivity of poly(vinyl alcohol) composites. *ACS Omega*, **2024**, 9(29), 31925–31932.
- 38 Neeraja, S. M.; Bindhu, B. Cetyl alcohol surface functionalization: a strategy for modulating electronic characteristics of boron nitride nanosheets. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **2023**, 18(4), 1515–1527.
- 39 Yang, W.; Lin, Y. C.; Zhu, Y. Q.; Zhen, C. X.; Tao, W. H.; Luo, Y. L.; Wang, X. J. Synergistic effect of dual-modification strategy on thermal conductivity and thermal stability of h-BN/silicone rubber composites: experiments and simulations. *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **2025**, 163, 108716.
- 40 Guo, Y. K.; Zhao, X. S.; Ma, W. S. Based on mussel-inspired modified BN fillers and their application in thermally conductive silica rubber. *Diam. Relat. Mater.*, **2023**, 134, 109777.
- 41 Liu, X. Y.; Han, Q. Y.; Yang, D.; Ni, Y. F.; Yu, L. Y.; Wei, Q. G.; Zhang, L. Q. Thermally conductive elastomer composites with poly(catechol-polyamine)-modified boron nitride. *ACS Omega*, **2020**, 5(23), 14006–14012.

- 42 Du, Q. Y.; Li, C. L.; Sun, J. Y.; Zhang, H.; Zhang, X. W.; Liu, C. H.; Wu, D. M.; He, J. Y.; Guo, Z. H. Efficient preparation of polydimethylsiloxane-based phase change composites by forced network assembly with outstanding thermal management capability. *J. Polym. Res.*, **2023**, 30(4), 158.
- 43 Mert, H. H.; Simsek, E. B.; Balta, Z.; Mert, M. S. Hexagonal boron nitride-loaded macroporous foams as frameworks for development of n-eicosane-based composite phase-change materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2023**, 148(13), 5943–5956.
- 44 吴泽凡, 郝红玲, 肖焱, 崔青云, 胡雪敏, 杨文秀. 基于静电纺丝构建的聚丙烯腈/六方氮化硼衍生物复合膜及其对自主合成香精的释放性能研究. *高分子通报*, **2025**, 38(10), 1536–1545.
- 45 Cao, M.; Sun, M. M.; Zhang, Z.; Xia, R.; Chen, P.; Wu, B.; Miao, J. B.; Yang, B.; Qian, J. S. Effect of the blending processes on selective localization and thermal conductivity of BN in PP/EPDM co-continuous blends. *Polym. Test.*, **2019**, 78, 105978.
- 46 Cao, M.; Shu, J. J.; Chen, P.; Xia, R.; Yang, B.; Miao, J. B.; Qian, J. S. Orientation of boron nitride nanosheets in CM/EPDM co-continuous blends and their thermal conductive properties. *Polym. Test.*, **2018**, 69, 208–213.
- 47 Li, F. S.; Zhao, K. X.; Ke, Y. C.; Yang, C.; Wang, B. B.; Chu, F. K.; Hu, W. Z.; Song, L.; Hu, Y. Polyphosphazene-functionalized boron nitride nanosheets as a multifunctional synergist for enhanced thermal-oxidative stability and fire safety of EPDM composites. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, 8(23), 12283–12295.
- 48 Kim, Y. G.; Jung, I. Y.; Mun, Y.; Shin, J. H.; Lee, S. G.; Koirala, G. R.; Kang, T.; Ok, J.; Choi, H.; Kim, J.; Shin, Y.; Kwon, S. J.; Kim, T. I. Bi-directional assembly of boron nitride μ -platelets by micro-molding for advanced thermal interface materials. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(38), 2421607.
- 49 Ji, Y.; Han, S. D.; Zhang, Q.; Wu, H.; Guo, S. Y.; Zhang, F. S.; Qiu, J. H. Constructing a highly vertically aligned network of h-BN/CF in silicone rubber composites: achieving superior through-plane thermal conductivity and electrical insulation. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 266, 111024.
- 50 Huang, T. Q.; Wang, T.; Jin, J.; Chen, M.; Wu, L. M. Design of silicon rubber/BN film with high through-plane thermal conductivity and ultra-low contact resistance. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 469, 143874.
- 51 Ji, X. W.; Wang, Z. J.; Wang, J. Y.; Ye, N.; Zhang, H.; Lu, Z. Y.; Li, J. C.; Lu, Y. L. Mimicking swallow nest structure to construct 3D rGO/BN skeleton for enhancing the thermal conductivity of the silicone rubber composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 248, 110473.
- 52 Liu, H. T.; Hu, J. K.; Yang, W. L.; Zhu, J. J.; Fu, L. C.; Li, D. Y.; Zhou, L. P. Honeycomb networks of boron nitride/nanodiamond with interlocking interfaces enhance the application reliability of silicone rubber thermal conductivity composites. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(10), 9064–9078.
- 53 Oktace, A.; Klier, K.; Giesen, R. U.; Heim, H. P. Thermal conductivity of silicone rubber composites: effects of ceramic fillers, pressure, and temperature. *Adv. Eng. Mater.*, **2025**, 27(20), 2500444.
- 54 Ge, X.; Chen, R.; Liu, J.; Qu, M. C. Coating boron nitride nanosheets with a perfluoropolyether to improve thermal conductivity. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, 8(12), 5992–6003.
- 55 Fu, Q. Q.; An, Z. J.; Dong, A. L.; Zhang, S. L.; Zhou, W. X.; Chu, R. N.; Qi, Y. Z.; Ai, J.; Liu, Q. J. Soft elastic, thermally conductive, electrically insulating h-BN@EGaIn/Ecoflex composites as encapsulation and thermal interface materials applied in wearable electronics. *Adv. Mater. Technol.*, **2025**, 10(6), 2401365.
- 56 Zeng, Y.; Tang, L. Effects of boron nitride nanoplates on the dielectric and mechanical properties of carbon nanotubes/silicone rubber composites. *Polym. Adv. Technol.*, **2024**, 35(6), e6463.
- 57 Li, W. Y.; Zhou, L. J.; Qian, Y. Y.; Lei, Q.; Xia, Y. Y.; Wang, D. Y. Research on thermal aging characteristics of silicone rubber composite materials for dry-type distribution transformers. *E Polym.*, **2025**, 25, 20240064.
- 58 Wang, Z.; Li, Z. L.; Chen, D. M.; Qin, Z. Y.; Wang, L. Q.; Zhang, X. H.; Li, Z. W.; Lu, S. R. Performance of thermally conductive NR composites reinforced with stearic acid-modified microcrystalline cellulose: a combined experimental and molecular dynamic simulation study. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(3), 2841–2857.
- 59 贾海香, 张志毅. 氧化石墨烯负载氮化硼/天然橡胶复合材料的制备及性能研究. *橡胶工业*, **2024**, 71(9), 663–668.
- 60 An, D.; Chen, H. F.; He, R. Z.; Chen, J. Q.; Liu, C. L.; Sun, Z. J.; Yu, H. T.; Liu, Y. Q.; Wong, C.; Feng, W. MOF decorated boron nitride/natural rubber composites with heterostructure for thermal management application through dual passive cooling modes base on the improved thermal conductivity and water sorption-desorption process. *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 248, 110469.
- 61 Vishakh, M. G.; Painuly, D.; Ragupathy, L.; Kanappally, A.; Vadivelu, P. Boron nitride and few layers graphene incorporated carboxylated butadiene nitrile rubber

- hybrid nanocomposites: preparation, properties and mechanistic insights. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(10), 8811–8830.
- 62 Zhang, X. K.; Wang, D. X.; Cui, J. Z.; Zhao, J.; Yang, Y. D.; Li, Y. L. A molecular dynamics study on the mechanical and tribological behaviors of nitrile butadiene rubber composites reinforced by boron nitride nanotubes. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 42, 111141.
- 63 Chen, J.; Lin, Y. B.; Hu, W. B.; Yu, Y. L. High toughness, flexible and thermally conductive fluorine rubber composite films reinforced by hexagonal boron nitride flakes for thermal management. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2024**, 187, 108466.
- 64 Wu, Z. H.; Shen, H.; Wang, Y.; Jiao, L. M.; Chen, Y. Z.; Gong, X. L.; Lin, M. Z. Enhancing mechanical property, thermal conductivity, and radiation stability of fluorine rubber through incorporation of hexagonal boron nitride nanosheets. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(13), 11659–11672.
- 65 Ding, D.; Xu, W. Z.; Qin, Z. Q.; Cheng, Z. H.; Zhang, Z. H.; Qiao, M. X. Improvement of flame retardancy and thermal conductivity of SBR by piperazine pyrophosphate-modified boron nitride synergistic expandable graphite. *Iran. Polym. J.*, **2024**, 33(2), 209–222.
- 66 Aparna, A.; Abhirami, S. D.; Sethulekshmi, A. S.; Jayan, J. S.; Saritha, A.; Jose, R. A.; Joseph, K. Effective role of tannic acid in the fabrication of hydrophobic, oleophilic, antibacterial, boron nitride/chlorobutyl rubber nanocomposite for reusable protective clothing and oil-water separation. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 263(Pt 1), 130341.