

• 综述 •

聚酰亚胺导热材料的制备研究进展

李沐坤¹, 郭永强², 阮坤鹏^{3*}, 顾军渭^{1,3*}

(1. 西北工业大学伦敦玛丽女王大学工程学院, 西安 710072; 2. 北京航空航天大学化学学院, 北京 100083;
3. 西北工业大学化学与化工学院, 西安 710072)

摘要:聚酰亚胺(PI)具有优异的绝缘性能、力学性能、耐热性能、耐辐射性能等,广泛应用于高精密智能控制系统、5G 通讯终端与基站等领域。但 PI 材料的导热系数(λ)较低,无法满足当下及未来高功率电子电气设备的导热/散热需求。因此,研究开发新一代 PI 导热材料成为国内外的研究热点。本文系统总结了 PI 导热材料的研究进展,主要从本征型导热 PI 和 PI 导热复合材料两方面展开,介绍了相关概念、分类与影响因素,阐述了 PI 导热材料的制备及研究进展,分析了 PI 导热材料的内禀导热机理,最后总结了该领域内目前面临的挑战、展望了 PI 导热材料的发展方向。

关键词:聚酰亚胺; 本征导热; 导热复合材料; 导热系数

Progress in Preparation of Thermally Conductive Polyimide Materials

LI Mu-kun¹, GUO Yong-qiang², RUAN Kun-peng^{3*}, GU Jun-wei^{1,3*}

(1. *Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;*

2. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100083, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Polyimide (PI) has excellent insulation properties, mechanical properties, heat resistance, radiation resistance, *etc.*, and is widely used in high-precision intelligent control systems, 5G communication terminals and base stations. However, the thermal conductivity coefficients (λ) of PI materials are low, which cannot meet the thermal conductivity/heat dissipation requirements of current and future high-power electronic and electrical equipment. Therefore, research and development of the new generation of thermally conductive PI materials has become a research hotspot at home and abroad. This review systematically summarizes the research progress of thermally conductive PI materials, mainly from two aspects: intrinsically thermally conductive PI and thermally conductive PI composites. Related concepts, classifications and influencing factors are introduced, the preparation and research progress of thermally conductive PI materials are expounded, and the thermal conduction mechanisms of thermally conductive PI materials are analyzed. Finally, the current challenges in this field are summarized, and the development directions of thermally conductive PI materials are prospected.

Keywords: Polyimide; Intrinsic thermal conductivity; Thermally conductive composites; Thermal conductivity coefficient

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-07; 修回: 2022-12-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51973173), 西北工业大学 2022 年度博士论文创新基金(CX2022073), 西北工业大学 2022 年度大学生创新创业训练计划项目(S202210699381)

* 通讯联系人: 阮坤鹏, 男, 博士研究生, 主要从事导热高分子复合材料研究。E-mail: jsyzrkp@126.com;

顾军渭, 男, 教授, 主要从事结构/功能高分子复合材料研究。E-mail: gjw@nwpu.edu.cn; nwpugjw@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.007

随着 5G 时代的到来,电子设备向高功率化、高密度化和高集成化方向迅速发展,大功率芯片、无线充电、蓝牙等技术的集成使电子设备的发热量急剧增加,严重影响设备的稳定性、可靠性与使用寿命^[1,2]。聚酰亚胺(PI)是一种综合性能非常优异的聚合物材料,具有低介电常数和介电损耗角正切值,出色的耐高低温性能和尺寸稳定性,以及优异的抗辐射性、耐候性和化学稳定性等优点^[3],广泛应用于微电子、太阳能电池和气体分离领域^[4]。然而,PI 的本征导热系数(λ)较低,无法适应当下柔性显示器、折叠屏及可穿戴设备等高效快速的导热/散热要求,影响其电子设备的工作稳定性和使用寿命^[5]。近年来,诸多研究者致力于高导热 PI 材料的制备研究,主要思路可以分为两方面:一是通过 PI 分子结构与聚集态结构调控合成本征型导热 PI,二是向 PI(或其前驱体聚酰胺酸(PAA))中添加高导热填料制备填充型 PI 导热复合材料^[6]。本文从上述两方面入手,系统总结了 PI 导热材料的研究进展,介绍了相关概念、分类与影响因素,阐述了 PI 导热材料的制备及研究进展,分析了 PI 导热材料的内禀导热机理,最后对该领域内目前面临的挑战进行了总结,对 PI 导热材料的发展方向进行了展望。

1 本征型导热聚酰亚胺

1.1 本征型导热聚酰亚胺概述

本征型导热 PI 是指不添加导热填料,仅在 PI 的合成和成型过程中,通过改变 PI(或其前驱体 PAA)分子结构和聚集态结构来获得特殊物理结构与高 λ 的导热 PI 材料。本征型导热 PI 的优点在于避免了填料引入对于 PI 材料力学性能和加工性能的影响,缺点在于其合成制备过程相对复杂繁琐,成本较高,效率较低,目前难以实现其大批量生产及产业化^[7]。

PI 的本征导热性能主要由 PI 分子结构和分子链有序程度决定,同时也受加工方法、环境温度等因素影响。Yorifuji 等^[8]通过温度波分析(TWA)法测量了 21 种 PI 膜的本征面间热扩散系数($\alpha_{\perp}$),发现不同结构 PI 膜的本征 $\alpha_{\perp}$ 差别很大。基于 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)和 4,4'-联苯醚二酐(ODPA)为二酐单体与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为二胺单体制备的 PI 膜的 $\alpha_{\perp}$ 较高;基于含氟二酐单体(如六氟二酐(6FDA))、含氟二

胺单体(如 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB))与含硫二胺单体(如 4,4'-硫代二苯胺(SDA))制备的 PI 膜的 $\alpha_{\perp}$ 较低;基于只含一个苯环的二酐单体(如均苯四甲酸酐(PMDA))和只含一个脂环的二酐单体(如 1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(CBDA))制备的 PI 膜的 $\alpha_{\perp}$ 也较低。不同 PI 之间本征导热性能差异明显的主要原因在于分子链取向与有序程度的差别,同时也与分子链紧密堆积程度有关。为了方便反映不同 PI 分子链在面间方向的取向性、有序程度与紧密堆积程度,研究者基于修正的 Vucks 方程提出了一个新的物理参数 $\Phi_{\perp}$,其计算式如下:

$$\Phi_{\perp} = \frac{n_{\perp}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} K_p \frac{\overline{\alpha_{\perp}}}{V_{vdw}} \quad (1)$$

其中, $n_{\perp}$ 为面间折射率, n_{av} 为平均折射率,采用棱镜耦合测量仪测得; K_p 为分子链堆积系数, $\overline{\alpha_{\perp}}$ 为单位体积的面间极化率,采用密度泛函理论(DFT)计算得到。 $\Phi_{\perp}$ 越大,反映 PI 分子链在面间方向取向性更强、分子链紧密堆积程度越高。结果表明, $\Phi_{\perp}$ 越大,PI 膜的本征 $\alpha_{\perp}$ 越高。在设计合成的 21 种 PI 中,基于 BPDA 和 ODA 制备的 PI 膜的 $\Phi_{\perp}$ 最高(0.3669),其 $\alpha_{\perp}$ 亦最高(0.18 mm²/s);基于 1,4-二氟-2,3,5,6-苯四甲酸二酐(P2FDA)和 TFDB 制备的 PI 膜的 $\Phi_{\perp}$ 最低(0.2896),其 $\alpha_{\perp}$ 亦最低(0.09 mm²/s)。主要原因在于基于 BPDA 和 ODA 制备的 PI 分子呈刚性棒状结构,分子链易沿 PI 膜面间方向取向,且分子链紧密堆积程度高,因此其本征面间导热性能较优;而基于 P2FDA 和 TFDB 制备的 PI 分子呈柔性弯曲结构,不易沿 PI 膜面间方向取向,且分子链紧密堆积程度低,因此其本征面间导热性能较差。

Wong 等^[9]研究了加工方法对 PI 本征导热性能的影响,通过静电纺丝法制备了 PI 电纺纤维膜,其本征面内 λ ($\lambda_{\parallel}$) 高达 3.80 W/(m·K),他们将 PI 电纺纤维膜的本征高导热性能归因于 PI 电纺纤维的高度取向。Kurabayashi 等^[10]研究了环境温度对 PI 本征导热性能的影响,发现 PI 膜的本征 $\lambda_{\parallel}$ 和面间 λ ($\lambda_{\perp}$) 均随环境温度的上升而缓慢上升。当温度从 260 K 上升至 355 K 时,PI 膜的本征 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 由 0.85 W/(m·K) 和 0.19 W/(m·K) 小幅上升至 1.25 W/(m·K) 和 0.34 W/(m·K)。在课题组前期的工作中,Gu 等^[11]也发现 PI 膜的

本征 λ 随环境温度的升高而小幅上升。当环境温度达到 473 K 时,PI 膜的本征 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 为 1.19 W/(m·K) 和 0.24 W/(m·K),较常温(293 K)下的 $\lambda_{\parallel}$ (0.88 W/(m·K)) 和 $\lambda_{\perp}$ (0.21 W/(m·K)) 提高了 35.2% 和 14.3%,主要归因于温度的升高增强了晶格振动频率,提高了声子传递速率。然而,低温下 PI 膜的本征导热性能随温度的变化规律却与上述情况相反。Morikawa 等^[12]研究表明,在 10~300 K 的温度范围内,PI 膜的 $\alpha_{\perp}$ 随着温度的升高迅速下降,下降速率先快后慢。Kapton PI 膜的 $\alpha_{\perp}$ 在 30 K 时高达 0.64 mm²/s,而在 300 K 时仅为 0.11 mm²/s,主要归因于极低温度(30 K)下,PI 聚集态结构发生变化,其结构有序度较 300 K 时更高,使得传热过程中声子散射减少。

1.2 本征型导热聚酰亚胺的制备及研究进展

液晶高分子材料通常具有更优的分子链取向与更高的本征导热性能^[13],关于本征型导热 PI 的制备研究也主要围绕液晶 PI(LC-PI)开展。然而,由于液晶 PI 的分子设计难度大、合成工艺复杂,相关制备研究报道极少。Ueda 等^[14]设计合成了一种含乙炔基端基和硅氧烷间隔单元的 LC-PI 膜,其分子链沿膜面间方向有序排列,使其本征 $\alpha_{\perp}$ 高达 0.18 mm²/s,较普通 PI 膜的本征 $\alpha_{\perp}$ (0.12 mm²/s)提升了 50.0%。在课题组前期的工作中,Gu 等^[15]以 ODA 和 1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(TPE-Q)为二胺单体、4,4'-对苯二氧双邻苯

二甲酸酐(HQDA)为二酐单体、4-苯基乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA)为封端剂,通过优化调控液晶区间与固化温度相匹配制备出一种本征高导热 LC-PI 膜(图 1)。当两种二胺单体 ODA 和 TPE-Q 的摩尔比为 1 : 3 时,液晶聚酰亚胺预聚膜(*pre*LC-PI)具有热致型液晶特性,液晶区间为 272~388 ℃(其固化温度 350 ℃)。液晶区间内固化的 LC-PI 膜在室温下保留液晶织构,室温下 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别达到 2.11 W/(m·K) 和 0.32 W/(m·K),明显高于普通 PI 膜的 $\lambda_{\parallel}$ (0.77 W/(m·K)) 与 $\lambda_{\perp}$ (0.15 W/(m·K))。同时 LC-PI 膜具有优异的力学性能和热性能,展现出在高发热量柔性电子领域中的应用前景。

1.3 本征型导热聚酰亚胺的导热机理

由于 PI 分子链中不存在可自由移动电子,其主要导热机理为声子(简正模能量量子)导热,即 PI 本征导热是通过晶格结构的振动、依靠原子和分子在其平衡位置附近的振动来实现^[12]。普通 PI 的本征 λ 通常较低,其主要原因在于:大多数 PI 分子链的无序程度高,分子链或晶格的非谐性振动、晶区与非晶区的界面、缺陷等引起声子在分子链间的散射,降低声子的平均自由程与声子群速,不利于热流的快速传递^[8]。LC-PI 等分子链高度有序、聚集态结构规整的 PI 材料通常具有更高的本征 λ ,其主要机理在于:传热过程中,声子在分子链间的散射程度低,声子平均自由程增大,赋予

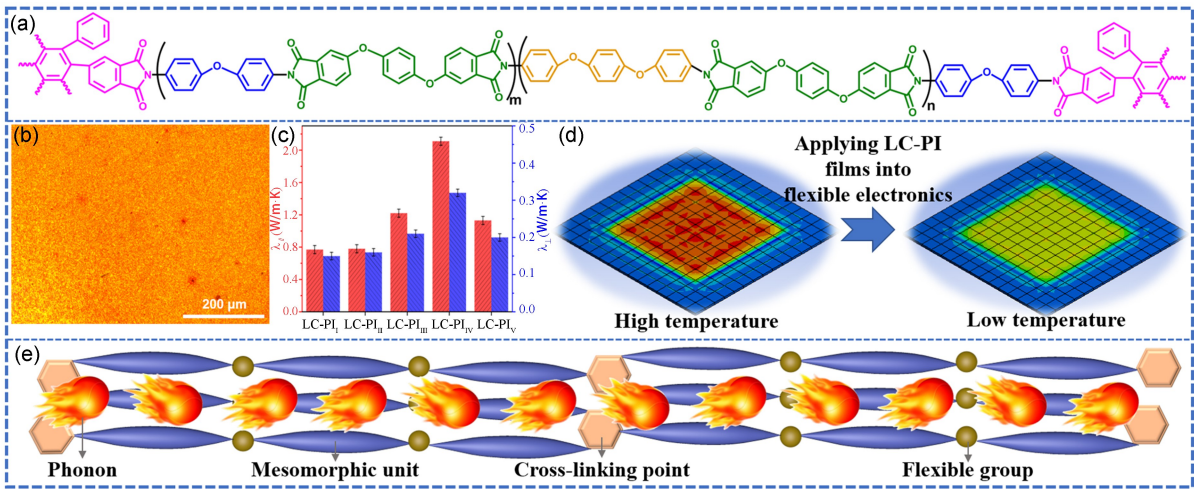


图 1 LC-PI 的分子结构(a), POM 照片(b), 本征导热性能(c), 热管理性能模拟结果(d) 和本征导热机理示意图(e)^[15] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 1 Molecular structure (a), POM image (b), intrinsic thermal conductivity (c), simulation results of thermal management performance (d) and schematic diagram of intrinsic thermal conduction mechanism (e) of LC-PI (Reprinted with permission from Ref. [15]; Copyright 2021 American Chemical Society)

该类 PI 材料优异的本征导热性能^[15]。

此外,如前文所述,PI 膜的本征导热性能通常呈各向异性,Kurabayashi 等^[16]对该现象内禀机理进行研究,首先通过理论计算得到 PI 膜的本征 $\lambda_{//}$ 与 $\lambda_{\perp}$,再通过双折射测试得到 PI 膜面内方向分子链取向角的标准偏差(σ), σ 越小说明 PI 分子链取向程度越高。当 $\sigma < 1^\circ$ 时, $\lambda_{//}$ 明显大于 $\lambda_{\perp}$, $\lambda_{//}$ 与 $\lambda_{\perp}$ 的比值基本保持恒定,约为 20;当 $\sigma > 1^\circ$ 时,随着 σ 增大, $\lambda_{//}$ 与 $\lambda_{\perp}$ 的比值逐渐减少,直至接近 1,即只有当 PI 分子链完全无规时,PI 膜的本征导热性能才呈各向同性。该研究结果说明 PI 膜本征导热性能的各向异性主要归因于分子链的取向,各向异性程度随着分子链取向程度的增大而增大。

2 填充型聚酰亚胺导热复合材料

2.1 填充型聚酰亚胺导热复合材料概述

填充型 PI 导热复合材料(以下简称 PI 导热复合材料)是指在 PI 基体(或其前驱体 PAA)中添加一定量的高导热填料制备的 PI 导热复合材料^[17]。相较于本征型导热 PI,PI 导热复合材料的优点在于工艺简单方便、易于产业化,缺点在于为了获得具有较高导热性能的 PI 复合材料往往需要填充大量导热填料,易带来界面热障等问题,同时过多导热填料的引入也不可避免地使 PI 复合材料的力学性能急剧恶化,给材料加工、成本和密度等带来了新的挑战^[18]。

依据不同的方法,可对 PI 导热复合材料进行以下几种不同的分类。根据 PI 导热复合材料结构与导热性能的对称性,可分为各向同性和各向异性 PI 导热复合材料^[19]。各向同性 PI 导热复合材料是指各个方向上导热性能基本相同的 PI 导热复合材料。例如通过导热填料和 PI 基体(或其前驱体 PAA)简单均匀共混制备的 PI 导热复合材料。各向异性 PI 导热复合材料是指导热性能在不同方向上存在明显区别的 PI 导热复合材料。例如采取一定方法使导热填料在 PI 基体(或其前驱体 PAA)内沿某一方向定向排列的 PI 导热复合材料。根据 PI 导热复合材料的导电性,可分为导热/导电和导热/绝缘 PI 复合材料^[20]。PI 基体为电绝缘体,其复合材料的导电性能由导热填料的性质决定,也受导热填料用量的影响。导热/绝缘 PI 复合材料一般为填充绝缘导热填料(主要包括

金属氧化物、金属氮化物或非金属氮化物导热填料,如氧化铝(Al_2O_3)、氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)等)的 PI 复合材料,也包含一些填充导电填料但填料用量极少或电导率较低的 PI 复合材料。导热/导电 PI 复合材料一般为填充大量高导电填料(如石墨、碳纳米管(CNT)、石墨烯等)的 PI 复合材料。根据 PI 导热复合材料内导热填料的种类数量^[21],可分为单类填料/PI 和多类填料/PI 导热复合材料。单类填料/PI 导热复合材料是指向 PI 基体(或其前驱体 PAA)内添加一种导热填料的复合材料。多类填料/PI 导热复合材料是指向 PI 基体(或其前驱体 PAA)内添加两种或两种以上导热填料的复合材料;根据多种填料是基于直接共混还是异质结构设计,可进一步将多类填料/PI 导热复合材料分为直接共混填料/PI 和异质结构填料/PI 导热复合材料。

PI 导热复合材料的影响因素有很多,主要包括:导热填料的种类、用量,导热填料与 PI 基体间的界面、导热填料的取向和环境温度等^[22]。一般情况下,导热填料的 λ 越高、导热填料的用量越大,PI 导热复合材料的导热性能越优,可以通过导热通路理论解释,具体将在后文进行详细阐述。

导热填料与 PI 基体间的界面对 PI 导热复合材料的 λ 有着重要影响,较好的界面连接容易降低界面热障,进而提升 PI 导热复合材料的导热性能。王春博^[23]通过原位聚合制备多壁碳纳米管/PAA(MWCNT/PAA)溶液,再通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 MWCNT/PI 导热复合膜。进而采用原位接枝法,向 MWCNT/PAA 溶液中添加少量 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550),通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 MWCNT 接枝 PI(MWCNT-g-PI)导热复合膜。KH-550 将 PAA 及 PI 分子链成功接枝在 MWCNT 导热填料上,改善了两相界面。通过 Maxwell-Garnett 有效介质模型计算得出,10 wt% MWCNT-g-PI 的界面热障为 $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$,低于 10 wt% MWCNT/PI 的界面热障 ($3.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$)。10 wt% MWCNT-g-PI 导热复合膜的 λ 为 $0.43 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,高于相同填料用量下 MWCNT/PI 导热复合膜 ($0.39 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$),较纯 PI 膜 ($0.23 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 提升了 87.0%。Lu 等^[24]采用球磨法将 BN 剥离为氮化硼纳米片(BNNS),再用 KH-550 对 BNNS 进行表面功能化改性(f -BNNS),并通过“刮涂-热

亚胺化”法制备了 f -BNNS/PI 导热复合膜。当 f -BNNS 导热填料的质量分数为 1 wt% 时, f -BNNS/PI 导热复合膜的 λ 为 0.44 W/(m·K), 较相同填料用量下 BNNS/PI 导热复合膜的 λ (0.28 W/(m·K)) 提升了 57.1%, 是纯 PI 膜 λ (0.23 W/(m·K)) 的 1.9 倍, 主要归因于 BNNS 的表面功能化改性改善了 BNNS 导热填料与 PI 基体间的界面, 降低了界面热障。在课题组前期的工作中, Gu 等^[11] 通过尿素熔体对氧化石墨烯(GO)进行氨基化改性(NH_2 -GO), 经热还原制得氨基化还原氧化石墨烯(NH_2 -rGO)导热填料, 进而采用“刮涂-热亚胺化”法制备 NH_2 -rGO/PI 导热复合膜(图 2)。当 NH_2 -rGO 的质量分数为 15 wt% 时, NH_2 -rGO/PI 导热复合膜常温下的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别为 7.13 W/(m·K) 和 0.74 W/(m·K), 明显高于 15 wt% rGO/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ (5.50 W/(m·K)) 和 $\lambda_{\perp}$ (0.62 W/(m·K)), 较纯 PI 膜的 $\lambda_{\parallel}$ (0.87 W/(m·K)) 和 $\lambda_{\perp}$ (0.21 W/(m·K)) 提升了 719.5% 和 252.4%。通过拉曼光谱对 NH_2 -rGO/PI 导热复合膜内界面热障及界面处声子散射进行表征, 辅以有效介质理论模型计算, 证明了氨基化改性改善了 rGO 导热填料与 PI 基体间的界面, 降低两相界面热障, 减少界面处的声子散射, 优化了界面处的热传导。

导热填料的取向也对 PI 导热复合材料的导热性能有着重要影响。通过对填料的设计或对加工工艺的设计优化, 可以实现导热填料在 PI 基体内的取向, 提升 PI 导热复合材料整体或特定方向上的导热性能^[25]。Haruki 等^[26] 通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 BN/PI 导热复合膜。特别地, 在制备过程中, 利用直流电场(4500 V, 4.5 h)对 BN 导热填料进行取向。结果表明, 经过电场取向, 体积分数为 14.2% BN/PI 导热复合膜的 λ 为 0.59 W/(m·K), 高于相同填料用量下未经电场取向制备的 BN/PI 导热复合膜(0.40 W/(m·K)), 约为纯 PI 复合膜(0.20 W/(m·K)) 的 3.0 倍。Ma 等^[27] 在 GO 表面接枝 γ -FeOOH 和 γ -Fe₂O₃ 磁性粒子, 制备了 GF 磁性导热填料, 将其引入 PAA 中, 经“刮涂-磁场(MF)诱导-热亚胺化”制备了导热填料高度取向的 MF-GF/PI 导热复合膜。当 GF 导热填料的质量分数为 5 wt% 时, 经磁场诱导取向的 MF-GF/PI 导热复合膜的 λ 为 0.88 W/(m·K), 较相同填料用量下未经磁场诱导制备的 GF/PI 导热

复合膜(0.51 W/(m·K)) 提升了 72.5%, 为纯 PI 膜(0.20 W/(m·K)) 的 4.4 倍。在课题组前期的工作中, Gu 等^[28] 采用聚乙二醇三甲基壬基醚(TMN)对“溶剂插层-超声剥离”法制备的氟化石墨烯(GeF)进行液晶化改性(LC-GeF), 再与本征高导热 LC-PI 基体复合制备 LC-GeF/LC-PI 导热复合膜。由于液晶化改性, LC-GeF 沿 LC-PI 复合膜面内方向有序排列。当 LC-GeF 导热填料的质量分数为 15 wt% 时, LC-GeF/LC-PI 导热复合膜室温下的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别达到 4.21 W/(m·K) 和 0.63 W/(m·K), 较普通 PI 膜的 $\lambda_{\parallel}$ (0.77 W/(m·K)) 和 $\lambda_{\perp}$ (0.15 W/(m·K)) 提升了 446.8% 和 320.0%, 较 LC-PI 膜的 $\lambda_{\parallel}$ (2.11 W/(m·K)) 和 $\lambda_{\perp}$ (0.32 W/(m·K)) 提升了 99.5% 和 96.9%, 也高于相同填料用量下 GeF/LC-PI 导热复合膜($\lambda_{\parallel}$ =3.36 W/(m·K), $\lambda_{\perp}$ =0.61 W/(m·K))。

另外, 环境温度也对 PI 导热复合材料的 λ 有着一定影响。与 PI 的本征导热性能类似, PI 导热复合材料的 λ 一般随着环境温度的升高而逐渐上升。在本课题组前期工作中, 当环境温度由 260 K 上升至 355 K 时, 15 wt% LC-GeF/LC-PI 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别由 4.21 W/(m·K) 和 0.63 W/(m·K) 上升至 4.55 W/(m·K) 和 0.68 W/(m·K)^[28], 主要归因于环境温度的升高会增强晶格的振动以及提高声子运动速度, 进而提升 PI 导热复合材料的导热性能。

2.2 填充型聚酰亚胺导热复合材料制备及研究进展

2.2.1 单类填料/聚酰亚胺导热复合材料

(1) 金属氧化物/聚酰亚胺导热复合材料

常用的金属氧化物导热填料主要包括 Al_2O_3 、氧化镁(MgO)、氧化锌(ZnO)等, 均具有优良的导热性能和电绝缘性能^[29]。由于金属氧化物性能稳定且成本较低, 其在 PI 导热复合材料的科学研究和工业生产中备受青睐。

费川等^[30] 以微米级 Al_2O_3 (mAl_2O_3) 为导热填料, 通过“旋涂-热亚胺化”法制备了 mAl_2O_3 /PI 导热复合膜。复合膜的 λ 随着 mAl_2O_3 导热填料用量的增加而上升, 当 mAl_2O_3 导热填料的质量分数为 30 wt% 时, 复合膜的 λ 为 0.48 W/(m·K), 为纯 PI 膜 λ (0.20 W/(m·K)) 的 2.4 倍。Wong 等^[9] 通过同轴静电纺丝法制备了 Al_2O_3 @PI 复合电纺纤维膜, 其中 Al_2O_3 包覆在 PI 电纺纤维表

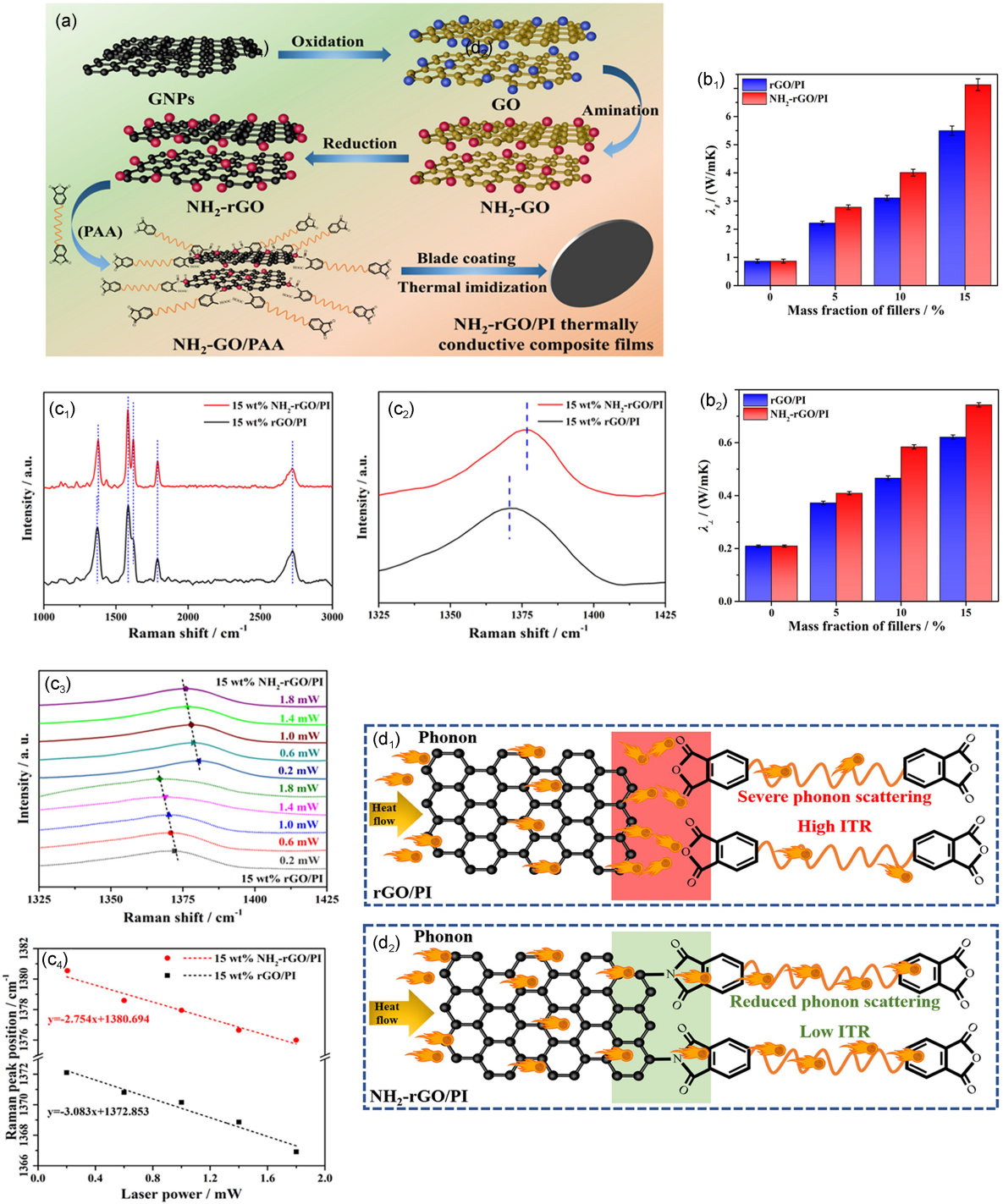


图 2 $\text{NH}_2\text{-rGO/PI}$ 导热复合膜的制备流程示意图(a), 导热性能(b₁, b₂), 拉曼光谱图(c₁ ~ c₄) 和导热机理示意图(d₁, d₂)^[11] (2021 Kunpeng Ruan *et al.* 版权许可)

Figure 2 Schematic diagram of the preparation process (a), thermal conductivity (b₁, b₂), Raman spectra (c₁ - c₄) and schematic diagrams of thermal conduction mechanisms (d₁, d₂) of thermally conductive $\text{NH}_2\text{-rGO/PI}$ composite films (Reprinted with permission from Ref. [11]; Copyright 2021 Kunpeng Ruan *et al.*)

面,相互连接形成了高效的导热通路。当 Al_2O_3 的质量分数为 59.3 wt% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ 达到 9.66 W/(m·K),较纯 PI 电纺纤维膜的 $\lambda_{\parallel}$ (3.80 W/(m·K)) 提升了 1.5 倍。Ando

等^[31] 分别将乙酸镁(MgAc)和 PI 分散在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)中,将得到的 MgAc/PI/DMAc 分散液涂覆在硅基底上,在氮气气氛下 380 ℃ 热处理使 DMAc 溶剂蒸发、MgAc 分解为

MgO,制得 MgO/PI 导热复合膜。当 MgO 的体积分数为 3.5%时,MgO/PI 导热复合膜的 λ 为 0.16 W/(m·K),较纯 PI 膜的 λ (0.14 W/(m·K)) 提升了 14.3%。Ando 等^[32] 还以 BPDA 为二酐单体、SDA 和 TFDB 为二胺单体,通过“旋涂-热亚胺化”法制备了具有相分离结构的 PI 基体(两相分别记为 TF-PI 和 SD-PI),再将金字塔型 ZnO(p-ZnO)导热填料引入相分离 PI 基体内,制备了 p-ZnO/相分离 PI 导热复合膜(图 3a)。p-ZnO 与 TF-PI 相的相容性更佳,使 p-ZnO 只在 TF-PI 相内分布并沿着膜面间方向取向,降低导热逾渗阈值,在低填料用量下实现面间导热通路的高效构筑。研究人员将这种结构称为“垂直双逾渗(VDP)结构”。当 p-ZnO 导热填料的体积分数为 27%时,p-ZnO/相分离 PI 导热复合膜的 $\lambda_{\perp}$ 达到 1.54 W/(m·K),较相同填料用量下基于将 p-ZnO 导热填料混入单一 PI 基体内制备的 p-ZnO/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\perp}$ (0.49 W/(m·K)) 提升了 2.1 倍,较纯相分离 PI 膜的 $\lambda_{\perp}$ (0.30 W/(m·K)) 提升了 4.0 倍。进一步地,Ando 等^[33] 将导热填料换为针状 ZnO (n-ZnO)制备了具有 VDP 结构 n-ZnO/相分离 PI 导热复合膜(图 3b)。当 n-ZnO 导热填料的体积分数为 23%时,n-ZnO/相分离 PI 导热复合膜的 $\lambda_{\perp}$ 达到 2.00 W/(m·K),高于相同填料用量下 n-ZnO/相分离 PI 导热复合膜(1.17 W/(m·K)) 和 p-ZnO/PI 导热复合膜(0.58 W/(m·K)),较纯相分离 PI 膜的 $\lambda_{\perp}$ (0.30 W/(m·K)) 提升了 5.7 倍,主要归因于 n-ZnO 具有更大的长径比,较 p-ZnO 可在相同填料用量下实现更多面间导热

通路的构筑。

(2)氮化物/聚酰亚胺导热复合材料

常见的氮化物导热填料主要包括 BN、AlN、氮化碳(C_xN_y)等,具有 λ 高、热膨胀系数低、介电常数低等优点,广泛用于 PI 导热复合材料的制备研究与工业生产^[34]。

BN 存在六种晶体结构:六方 BN (h-BN)、立方 BN (c-BN)、菱面体 BN (r-BN)、纤锌矿 BN (w-BN)、正交 BN 以及单斜 BN。其中,h-BN 具有类似石墨的层状晶体结构,具有高导热性能、高强度、低吸湿率、高电击穿强度、良好的抗氧化性和低介电常数等优点。由于其颜色为白色,常被称作“白色石墨烯”^[35]。黄培等^[36] 以 h-BN 为导热填料,通过“流延-热亚胺化”法制备了 h-BN/PI 导热复合膜。复合膜的导热性能随着 h-BN 用量的升高而升高。当 h-BN 的质量分数为 20 wt%时,h-BN/PI 导热复合膜的 λ 为 0.29 W/(m·K),较纯 PI 的 λ (0.17 W/(m·K)) 提升了 70.6%。Du 等^[37] 通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 h-BN/PI 导热复合膜。当 h-BN 的质量分数为 80 wt%时,h-BN/PI 导热复合膜的 λ 为 2.58 W/(m·K),较纯 PI 的 λ (0.38 W/(m·K)) 提升了 5.8 倍。Fan 等^[38] 分别以微米级 h-BN(mBN,直径约 2.7 μm) 和纳米级 h-BN(nBN,直径约 70 nm)为导热填料,通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 mBN/PI 和 nBN/PI 导热复合膜。当 h-BN 导热填料的质量分数为 25 wt%时,mBN/PI 和 nBN/PI 导热复合膜的 λ 分别为 0.41 和 0.49 W/(m·K),较纯 PI 膜(0.20 W/(m·K)) 提升了 105.0%和 145.0%。研究人

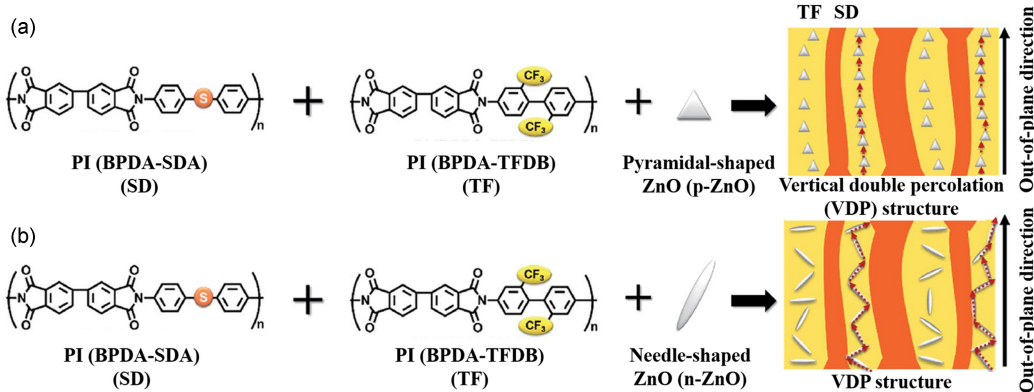


图 3 p-ZnO/相分离 PI (a)和 n-ZnO/相分离 PI (b)的 VDP 结构示意图^[33] (2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 3 Schematic diagrams of the VDP structures of p-ZnO/phase-separated PI (a) and n-ZnO/phase-separated PI (b) (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry)

员将 nBN/PI 复合膜导热性能更高的原因归结于 nBN 在 PI 基体中分散性更佳、声子散射更少。

然而, BN 表面缺少活泼官能团, 化学性质过于稳定, 导致 BN 很难被 PI 基体 (或其前驱体 PAA) 良好浸润, 无法在 PI 基体中均匀分散, 影响 BN-BN 导热网络的高效构筑。故研究者通常需要对 BN 进行表面功能化改性以降低界面热障。于晓燕等^[39]采用酞酸酯偶联剂对 h-BN 进行表面改性(*f*-h-BN), 进而通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 *f*-h-BN/PI 导热复合膜。*f*-h-BN 的水接触角提升至 159.7°, 高于 h-BN (149.5°)。当 *f*-h-BN 导热填料的质量分数为 40 wt% 时, *f*-h-BN/PI 导热复合膜的 λ 为 0.70 W/(m·K), 高于相同填料用量下 h-BN/PI 导热复合膜 (0.66 W/(m·K)), 是纯 PI 膜 λ (0.19 W/(m·K)) 的 3.7 倍, 主要归因于酞酸酯偶联剂改性后改变了 h-BN 的表面能, 使其与 PI 基体相容性得到改善, 界面热障减小。Shen 等^[40]采用乙基纤维素(EC)对 BN 进行改性(BN_EC), 进而通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 BN_EC/PI 导热复合膜。当 BN_EC 导热填料的质量分数为 30 wt% 时, 导热复合膜的 λ 为 1.31 W/(m·K), 明显高于 BN/PI 导热复合膜 (0.70 W/(m·K)), 较纯 PI 膜 (0.20 W/(m·K)) 提升了 5.6 倍。在课题组前期的工作中, Gu 等^[41]采用 γ -

(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)和氨丙基异丁基笼型倍半硅氧烷(NH₂-POSS)对 BN 进行表面改性(*f*-BN), 经“原位聚合-静电纺丝-热压”法制备 *f*-BN/PI 导热复合材料。当 *f*-BN 导热填料的质量分数为 5 wt% 时, *f*-BN/PI 导热复合材料的 λ 为 0.71 W/(m·K), 高于相同填料用量下 BN/PI 导热复合材料的 λ (0.69 W/(m·K)), 为纯 PI (0.17 W/(m·K)) 的 4.2 倍。

近年来, 研究者发现通过球磨法、超声剥离法和湿化学法等方法将 h-BN 剥离为少层甚至单层的 BNNS, 可以进一步提升填料的导热性能^[42]。BNNS 的结构类似于石墨烯或石墨纳米片, 由共价键合的 B—N 环组成, 具有优异的硬度、杨氏模量、电阻率、结构稳定性、抗氧化性和导热性能, 其理论 λ 高达 1700~2000 W/(m·K)^[43]。Yu 等^[44]通过熔融氢氧化物辅助液体剥离 h-BN 制备了 BNNS 导热填料, 将其引入 PI 基体中, 通过“刮涂-热亚胺化”法制备 BNNS/PI 导热复合膜 (图 4)。当 BNNS 的质量分数为 7 wt% 时, BNNS/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别达到 2.95 W/(m·K) 和 0.44 W/(m·K), 较 PI 基体的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ (均为 0.25 W/(m·K)) 分别提升了 1080.0% 和 76.0%。Jeong 等^[45]以“刮涂-热亚胺化”法制备了 BNNS/PI 导热复合膜。当 BNNS 的质量分数为 30 wt% 时,

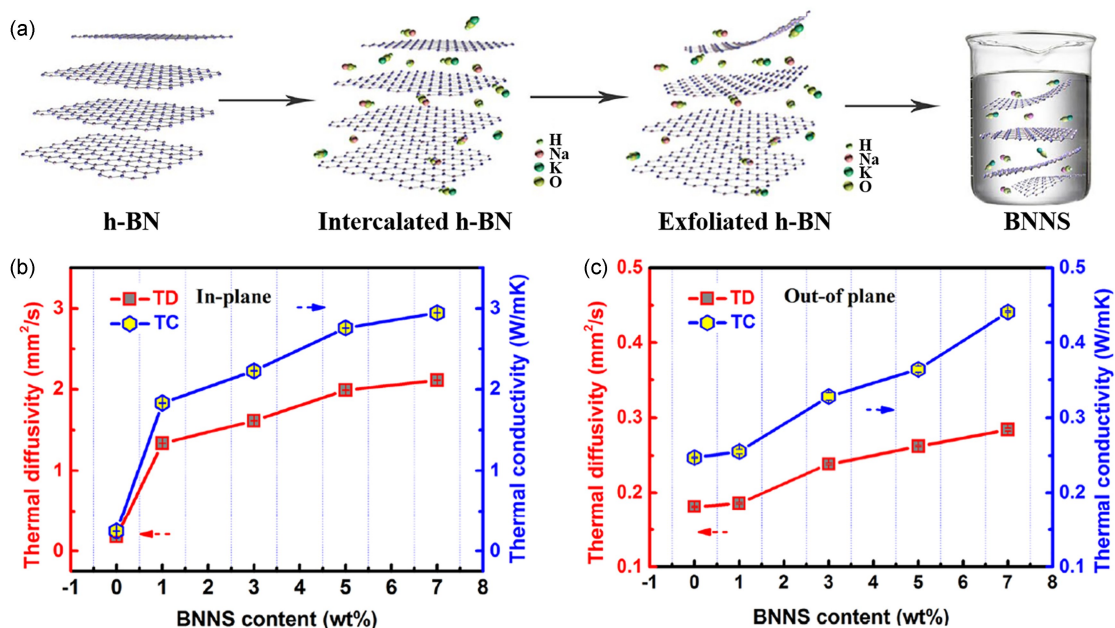


图 4 BNNS 制备流程示意图(a), BNNS/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\alpha_{\parallel}$ (b), $\lambda_{\perp}$ 和 $\alpha_{\perp}$ (c)^[44] (2018 Ting Wang *et al.* 版权许可)

Figure 4 Schematic diagram of the preparation process of BNNS (a), $\lambda_{\parallel}$ and $\alpha_{\parallel}$ (b), $\lambda_{\perp}$ and $\alpha_{\perp}$ (c) of thermally conductive BNNS/PI composite films (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright 2018 Ting Wang *et al.*)

BNNS/PI 导热复合膜的 $\lambda_{//}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别为 2.38 W/(m·K) 与 1.14 W/(m·K), 为纯 PI 膜 $\lambda_{//}$ (1.81 W/(m·K)) 与 $\lambda_{\perp}$ (0.34 W/(m·K)) 的 1.3 倍和 3.3 倍。

AlN 是一种类金刚石结构氮化物, 导热性能优异, 电绝缘性优良, 热膨胀系数小, 是良好的耐热冲击材料。Ando 等^[46] 通过“旋涂-热亚胺化”法制备了 AlN/PI 导热复合膜。当 AlN 的体积分数为 60% 时, AlN/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\perp}$ 达到 3.20 W/(m·K), 较纯 PI 膜的 $\lambda_{\perp}$ (0.26 W/(m·K)) 提升了 11.3 倍。Liu 等^[47] 采用 KH-560 对 AlN 进行表面改性 (*f*-AlN), 通过“流延-热亚胺化”法制备了 *f*-AlN/PI 导热复合膜。当 *f*-AlN 导热填料的体积分数为 9% 时, *f*-AlN/PI 导热复合膜的 λ 为 0.70 W/(m·K), 高于相同填料用量下 AlN/PI 导热复合膜 (0.65 W/(m·K)), 较纯 PI 膜的 λ 提升了 233.3%。Wang 等^[48] 采用“刮涂-热亚胺化”法制备了 AlN/PI 导热复合膜。当 AlN 的质量分数为 10 wt% 时, AlN/PI 导热复合膜的 $\lambda_{//}$ 达到 9.50 W/(m·K), 远高于纯 PI 膜 (0.23 W/(m·K))。

C_xN_y 是近年来新兴的一类氮化物导热填料, 由于其高导热和电绝缘特性, 逐渐受到研究者的关注。Tian 等^[49] 以石墨化氮化碳 ($g-C_3N_4$) 为原料, 采用热刻蚀法将 $g-C_3N_4$ 片层剥离制备了氮化碳纳米片 (CNNS) 导热填料, 再通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 CNNS/PI 导热复合膜。当 CNNS 质量分数为 20 wt% 时, CNNS/PI 导热复合膜 $\lambda_{//}$ 、 $\lambda_{\perp}$ 和体积电阻率 (ρ_v) 分别达到 2.04 W/(m·K)、0.32 W/(m·K) 和 $3.8 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 均优于纯 PI 膜 ($\lambda_{//} = \lambda_{\perp} = 0.18 \text{ W/(m·K)}$, $\rho_v = 2.5 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$), 主要归因于 CNNS 优异的导热性能和绝缘性能。

(3) 碳材料/聚酰亚胺导热复合材料

碳材料是指由完全由碳元素组成的材料, 主要包括 CNT、石墨烯及其衍生物、金刚石等, 较金属氧化物和氮化物, 其通常具有优异的导电性能和导热性能, 常被用来制备导热/导电 PI 复合材料^[18]。

CNT 按照管壁层数分为单壁 CNT (SWCNT)、复壁 CNT 和多壁 CNT (MWCNT)。一般情况下, CNT 管壁层数越少, 其导热性能越优^[50]。但是, 由于 SWCNT 和复壁 CNT 复杂的制备过程和高昂的成本, 很少被应用于制备 PI 导热复合材料。MWCNT 相对易于制备、成本更低, 但是其受

限于导热性能一般, 通常作为辅助性导热填料, 与其他高导热填料一同引入 PI 基体中, 制备 PI 导热复合材料, 仅填充 MWCNT 制备 PI 导热复合材料的相关研究较少。Feng 等^[51] 首先通过化学气相沉积 (CVD) 法制备了垂直生长的 CNT 阵列 (VACNT), 再将具有自修复性能的弹性 PI 共聚物 (EMPI) 基体引入 VACNT 间隙中制备了兼具多功能的 EMPI@VACNT 导热复合材料 (图 5)。当 VACNT 导热填料的质量分数为 30 wt% 时, EMPI@VACNT 导热复合材料的 λ 高达 12.50 W/(m·K)。此外, EMPI@VACNT 导热复合材料还兼具高弹性和自修复性能, 可作为一种智能柔性材料, 高效降低电子器件间的界面热障。

GO 是近十几年来材料科学领域最受关注的材料之一, 其易于制备, 在很多溶剂中都具有较好的分散性, 也具有一定的导热性能^[52]。Tsai 等^[53] 通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 GO/PI 导热复合膜。当 GO 导热填料的质量分数为 10 wt% 时, GO/PI 导热复合膜的 λ 为 0.32 W/(m·K), 较纯 PI 膜 (0.13 W/(m·K)) 提升了 1.5 倍。进一步采用 2,2'-偶氮二异丁腈和甲基丙烯酸缩水甘油酯对 GO 进行表面功能化改性 (g-GO) 制备了 g-GO/PI 导热复合膜。当 g-GO 导热填料的质量分数为 10 wt% 时, g-GO/PI 导热复合膜的 λ 大幅提升至 0.81 W/(m·K)。

然而, GO 表面过多的含氧官能团使其导热性能受限, 研究者通常将 GO 还原成还原氧化石墨烯 (rGO) 作为高导热填料来提升 PI 复合材料的导热性能。Fang 等^[54] 将 GO 包覆在 PI 微球表面, 利用水合肼还原制备 rGO/PI 微球, 将 rGO/PI 微球于 230 °C、1000 MPa 下热压 30 min 制得具有三维导热网络的 rGO/PI 导热复合材料。当 rGO 的质量分数为 2 wt% 时, rGO/PI 导热复合材料的 λ 为 0.26 W/(m·K), 较纯 PI (0.17 W/(m·K)) 提升了 52.9%。许家瑞等^[55] 采用“冷冻-干燥”法处理 rGO/PAA 分散液得到具有三维网络结构的 PAA 黏结 rGO 气凝胶, 经热酰亚胺化制得 PI 加固的 rGO 三维网络结构模板 (3DrGO-PI); 再使用 PAA 胶液浇铸上述 3DrGO-PI 模板制备得到具有 rGO 三维导热网络结构的 3DrGO/PI 导热复合膜。当 rGO 的质量分数为 8 wt% 时, 复合膜的 λ 达到 1.57 W/(m·K), 为纯 PI 膜 λ (0.18 W/(m·K)) 的 8.7 倍, 也明显高于相同填料用量

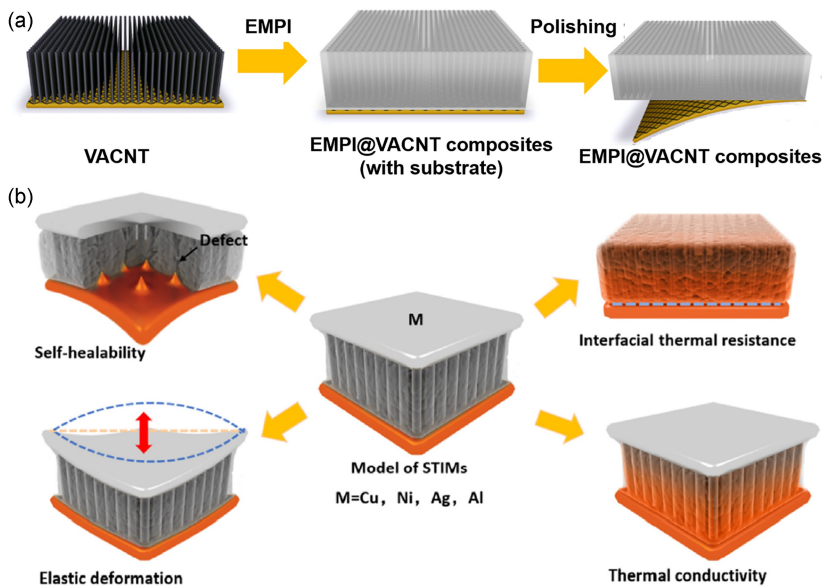


图5 EMPI@VACNT 导热复合材料的制备流程(a)及其多功能示意图(b)^[51] (2021 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 5 Schematic diagrams of the preparation process (a) and the multifunctionalities (b) of thermally conductive EMPI@VACNT composites (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2021 Elsevier Ltd.)

下基于普通共混工艺制备的 rGO/PI 导热复合膜 ($0.51 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。在课题组前期的工作中,Gu 等^[56]以 $\text{NH}_2\text{-POSS}$ 对 GO 进行改性,辅以水合肼还原制备化学改性石墨烯(CMG),再以“原位聚合-静电纺丝-热压”法制备 CMG/PI 导热复合材料(图 6)。当 CMG 导热填料的质量分数为 5 wt% 时,CMG/PI 导热复合材料的 λ 为 $1.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,为纯 PI($0.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)的 3.8 倍,且优于相同填料用量下 rGO/PI 导热复合材料的 λ ($0.83 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。将 5 wt% CMG/PI 导热复合材料贴附在手机 CPU 上,可以将 CPU 的工作温度由 52.3°C 降低至 50.4°C ,说明 5 wt% CMG/PI 导热复合材料具有较好的热管理性能,能够将 CPU 工作时积聚的热量更快地传递到空气中,降低 CPU 的工作温度。

此外,研究者开发了一些石墨烯衍生物作为导热填料制备 PI 导热复合材料。Lin 等^[57]采用 CVD 法在镍(Ni)网基底上生长石墨烯,再用酸刻蚀法除去 Ni 网基底制得石墨烯织物(GWFs),最后用 PAA/DMAc 溶液浸渍 GWFs,经真空脱气、热亚胺化制备出 GWFs/PI 导热复合膜(图 7)。当 GWFs 的质量分数为 12 wt% 时,GWFs/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别达到 $3.73 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.41 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,分别为 PI 基体的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ (均为

$0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 的 14.9 倍和 1.6 倍。Jung 等^[58]采用硼酸对膨胀石墨进行掺杂改性制备了硼掺杂石墨,再通过超声辅助剥离工艺制备了硼掺杂石墨烯(B-g)导热填料,最后通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 B-g/PI 导热复合膜。结果表明,在仅填充 0.01 wt% B-g 导热填料的情况下,B-g/PI 导热复合膜的 λ 从纯 PI 的 $0.14 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提升至 $0.33 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,也明显高于相同填料用量下石墨烯/PI 导热复合膜的 λ ($0.17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。

金刚石也是一类具有优异导热性能的碳材料,但由于其高昂的成本,关于其作为导热填料制备 PI 导热复合膜的研究较少。Morimune-Moriya 等^[59]以纳米金刚石(ND)为导热填料,通过“刮涂-热亚胺化”法制备了 ND/PI 导热复合膜。当 ND 导热填料的质量分数仅为 0.1 wt% 时,ND/PI 导热复合膜的 $\lambda_{\parallel}$ 和 $\lambda_{\perp}$ 分别达到 $3.17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.08 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,分别较纯 PI 膜的 $\lambda_{\parallel}$ ($2.09 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 和 $\lambda_{\perp}$ ($0.39 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 提升了 51.7% 和 176.9%。此外,少量 ND 导热填料的引入起到力学增强的效果,提升了 PI 复合膜的力学性能,0.1 wt% ND/PI 导热复合膜的拉伸强度和杨氏模量为 235.0 MPa 和 7.9 GPa ,均高于纯 PI 膜 (216.0 MPa 和 4.7 GPa),归因于 ND 与 PI 分子链间的强 $\pi\text{-}\pi$ 相互作用。

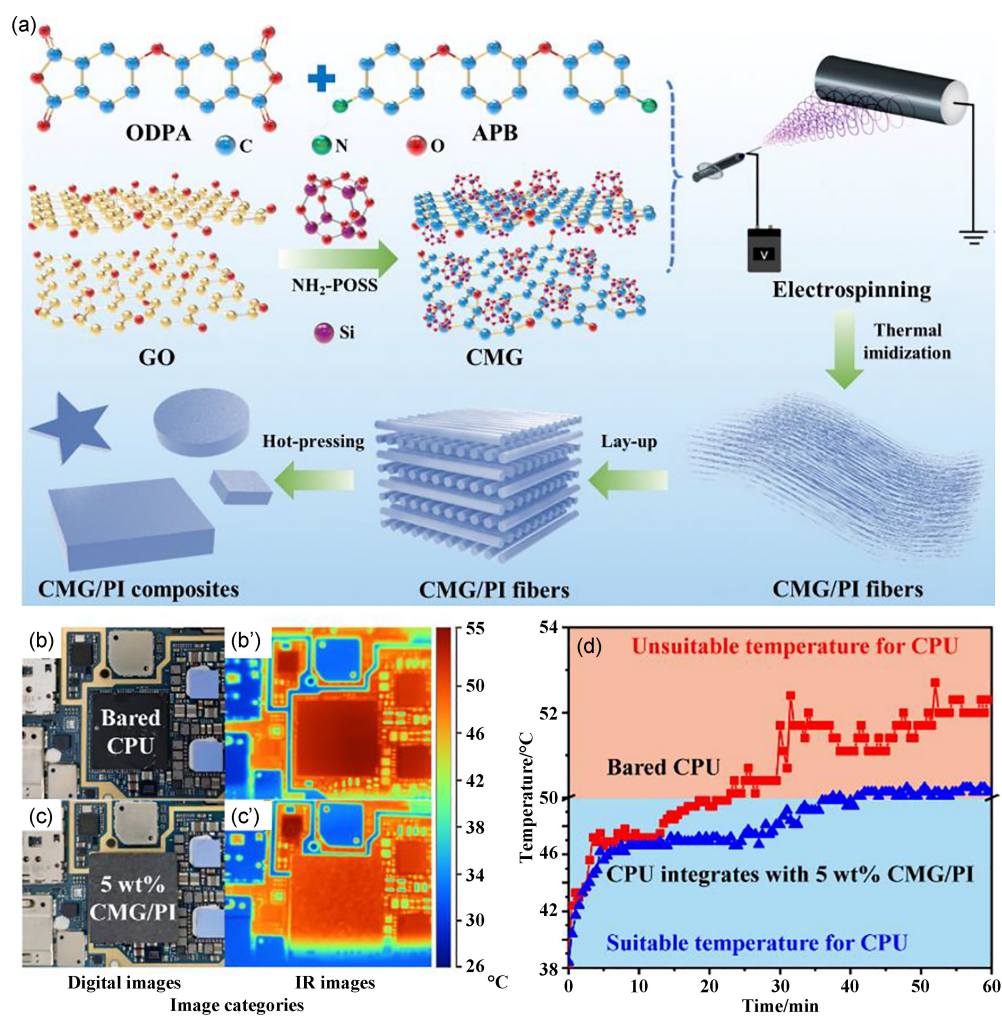


图 6 CMG/PI 导热复合材料的制备流程示意图(a), 裸露的手机 CPU 照片(b)及其工作时的红外热成像照片(b'), 贴附有 5 wt% CMG/PI 导热复合材料的手機 CPU 照片(c)及其工作时的红外热成像照片(c'), 手机 CPU 工作时的温度-时间关系曲线(d)^[56] (2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 6 Schematic diagram of the preparation process of thermally conductive CMG/PI composites (a), the photo of the bare mobile phone CPU (b) and its infrared thermal image during working process (b'), the photo of the mobile phone CPU attached with thermally conductive 5 wt% CMG/PI composites (c) and its infrared thermal image during working process (c'), the temperature-time relationship curve of the mobile phone CPU during working process (d) (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry)

2.2.2 多类填料/聚酰亚胺导热复合材料

(1)直接共混填料/聚酰亚胺导热复合材料

单一类型的导热填料受限于其形状、尺寸、种类的单一性,难以充分发挥填料的性能优势。将不同形状或不同尺寸的导热填料复配可以增大导热通路的形成概率,提升导热网络密度,进而提高 PI 导热复合材料的导热性能^[60]。

孙善卫等^[61]采用 KH-550 分别对微米级 BN、亚微米级 Al_2O_3 和纳米级 Al_2O_3 进行表面功能化改性。当导热填料的质量分数为 50 wt%时,改性微米级 BN/PI、亚微米级 Al_2O_3 /PI 和纳米级

Al_2O_3 /PI 导热复合膜的 λ 分别为 0.31、0.48 和 0.50 W/(m·K)。进一步地,将三种改性导热填料按照 5 : 3 : 2 的质量比制备 PI 基导热复合膜。当导热填料的质量分数为 50 wt%时,复合膜的 λ 达到 0.78 W/(m·K),高于各个单类导热填料填充的 PI 基导热复合材料。瞿雄伟等^[62]分别采用 KH-550 和 ODA 对 BN 和 ND 进行表面功能化改性(M-BN & ND-ODA)以提高二者在 PI 基体中的分散性,改善两相界面间的相容性。当填料总质量分数为 10 wt%、M-BN 和 ND-ODA 质量比为 9 : 1 时,PI 基复合膜的 λ 达到 0.33 W/(m·K),

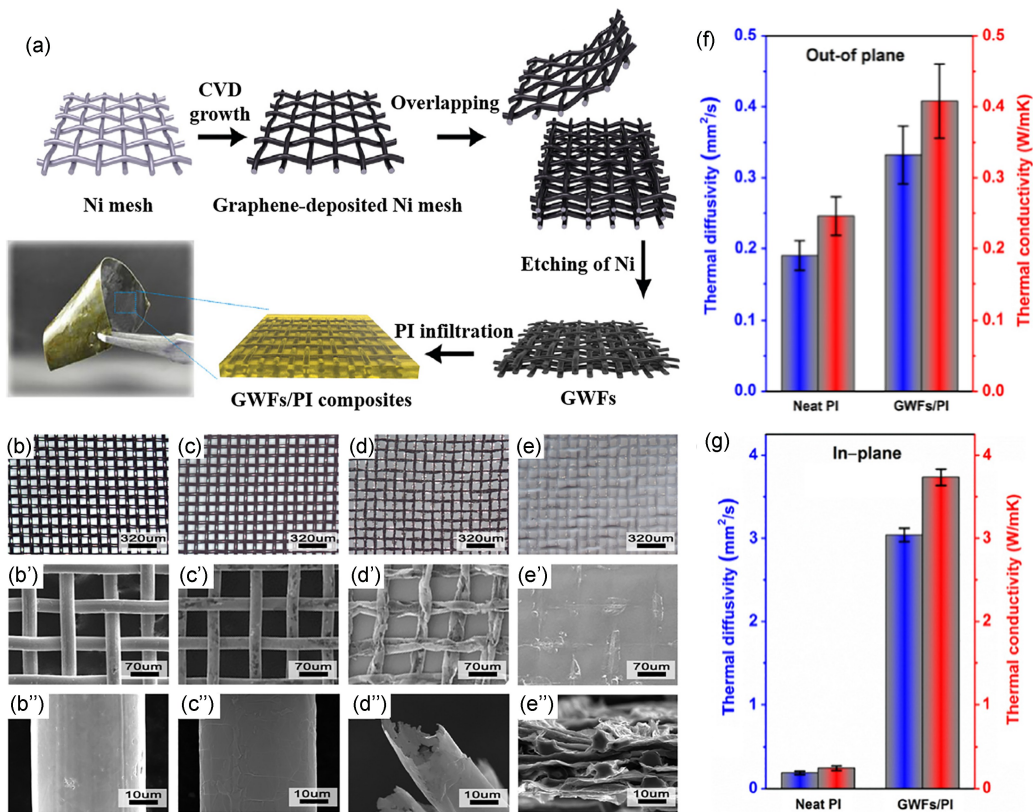


图 7 GWFs/PI 导热复合膜的制备流程示意图(a);Ni 网(b~b''),经石墨烯生长的 Ni 网(c~c''),GWFs(d~d''),GWFs/PI 导热复合膜(e~e'')的光学显微镜照片,SEM 照片及其局部放大图;PI 和 GWFs/PI 导热复合膜的面内导热性能(f)和面间导热性能(g)^[57](2016 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 7 Schematic diagram of the preparation process of thermally conductive GWFs/PI composite films (a); Optical microscope images, SEM images and corresponding local enlarged images of Ni mesh (b~b''), graphene-deposited Ni mesh (c~c''), GWFs (d~d''), thermally conductive GWFs/PI composite film (e~e''); In-plane (f) and through-plane (g) thermal conductivity properties of PI and thermally conductive GWFs/PI composite films (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright 2016 Elsevier Ltd.)

优于相同填料用量下基于其他 M-BN 和 ND-ODA 质量比制备的 PI 基复合膜(0 : 1,0.26 W/(m·K); 2 : 3,0.29 W/(m·K); 7 : 3,0.32 W/(m·K); 1 : 0,0.29 W/(m·K))。且通过采用该质量比填充 30 wt% 导热填料制备的 M-BN/ND-ODA/PI 导热复合膜 λ 达到 0.60 W/(m·K),是纯 PI 膜(0.17 W/(m·K))的 3.5 倍。张春琪等^[63]以 h-BN 微粉及绢云母微粉为原料,通过冻融循环结合超声工艺剥离出 BNNS 及云母纳米片(MNS);之后以 BNNS 和 MNS 为绝缘导热填料,采用原位聚合法制备了 MNS/BNNS/PI 导热复合膜。当填料总质量分数为 25 wt%、MNS 和 BNNS 的质量比为 1 : 2 时,复合膜的 λ 达到 0.74 W/(m·K),优于相同填料用量下 MNS/PI 导热复合膜(0.25 W/(m·K))和 BNNS/PI 导热复合膜(0.65 W/(m·K)),也优于相同填料用量下其他 MNS 和 BNNS 的质

量比下 MNS/BNNS/PI 导热复合膜(1 : 5,0.67 W/(m·K); 1 : 1,0.60 W/(m·K); 2 : 1,0.49 W/(m·K))。

此外,将不同尺寸的同种填料进行复配也可以提升 PI 导热复合材料的导热性能。Wan 等^[64]向 PI 基体中引入微米 AlN (m-AlN,直径~5 μ m)和纳米 AlN (n-AlN,直径~50 nm),发现 m-AlN 和 n-AlN 的配比对 m-AlN/n-AlN/PI 导热复合材料的导热性能有着显著影响。控制 m-AlN 和 n-AlN 的总质量分数为 60 wt%,当 m-AlN 和 n-AlN 的质量比为 1 : 2 时,m-AlN/n-AlN/PI 导热复合材料的 λ 最高,达到 1.50 W/(m·K),明显高于 m-AlN 和 n-AlN 的质量比为 0 : 1、1 : 5、1 : 1 时 m-AlN/n-AlN/PI 导热复合材料的 λ (分别为 1.12、1.31、1.19 W/(m·K)),归因于质量比为 1 : 2 时,m-AlN 和 n-AlN 可以形成最完整的导热

网络和最佳的表面接触,降低了界面热障并抑制了声子散射。当 $m\text{-AlN}$ 和 $n\text{-AlN}$ 的质量比为 1:2 时, $m\text{-AlN}/n\text{-AlN}/\text{PI}$ 导热复合材料具备优异的力学性能,抗弯强度、抗弯模量以及无缺口冲击强度分别高达 89.6 MPa、17.9 GPa 和 6.9 kJ/m²,高于基于 $m\text{-AlN}$ 和 $n\text{-AlN}$ 质量比为 0:1、1:1、1:1 制备的 $m\text{-AlN}/n\text{-AlN}/\text{PI}$ 导热复合材料,主要由于质量比为 1:2 时,界面空隙或缺陷最少, $m\text{-AlN}/n\text{-AlN}/\text{PI}$ 导热复合材料结构最优,对传递应力和防止复合材料中的裂纹扩展起着关键作用。Hsu 等^[65]采用 3-巯基丙酸(MPA)分别对微米 BN ($m\text{-BN}$,直径 $\sim 1\ \mu\text{m}$)和纳米 BN ($n\text{-BN}$,直径 $\sim 70\ \text{nm}$)进行表面改性,引入到 PI 基体中制备 $m\text{-BN}/n\text{-BN}/\text{PI}$ 导热复合膜。当改性 BN 的质量分数为 30 wt%、 $m\text{-BN}$ 和 $n\text{-BN}$ 质量比为 7:3 时, $m\text{-BN}/n\text{-BN}/\text{PI}$ 导热复合膜的 λ 最高,达到 1.20 W/(m·K),较单一 $m\text{-BN}/\text{PI}$ 、单一 $n\text{-BN}/\text{PI}$ 导热复合膜的 λ (0.60、0.48 W/(m·K))提升了 1.0 倍和 1.5 倍,较 $m\text{-BN}$ 和 $n\text{-BN}$ 质量比为 7:3 的 $m\text{-BN}/n\text{-BN}/\text{PI}$ 导热复合膜的 λ (0.72 W/(m·K))提升了 66.7%,归因于当 $m\text{-BN}$ 和 $n\text{-BN}$ 质量比为 7:3 时, $m\text{-BN}$ 成为导热网络的主体组成部分,适量的 $n\text{-BN}$ 在 $m\text{-BN}$ 间隙中形成连接,提升了 BN 导热填料之间的接触, $m\text{-BN}$ 和 $n\text{-BN}$ 在 PI 基体内形成了最多的导热通路以及最优的导热网络。

(2) 异质结构填料/聚酰亚胺导热复合材料

虽然导热填料的直接共混可以一定程度上提升导热网络的构筑效率,提升 PI 复合材料的导热性能,但是填料与填料间存在较高的界面热障,阻碍 λ 的进一步提升^[66]。研究者近些年来开始关注如何将多类导热填料更好地结合,降低填料间界面对于 PI 导热复合材料 λ 提升的阻碍。研究发现,将一种导热填料原位生在另一种导热填料上,制备异质结构导热填料可以进一步降低界面热障,进而提升相同导热填料用量下 PI 复合材料的导热性能^[67]。

Li 等^[68]在 $h\text{-BN}$ 表面包覆聚多巴胺,再利用硝酸银在其表面生长银粒子制备了 $h\text{-BN}@Ag$ 异质结构导热填料及相应的 $h\text{-BN}@Ag/\text{PI}$ 导热复合膜。当 $h\text{-BN}@Ag$ 异质结构导热填料含量为 10 wt%时,复合膜的 λ 达到 0.38 W/(m·K),较相同填料用量下 $h\text{-BN}/\text{PI}$ 导热复合膜的 λ (0.35

W/(m·K))提升了 8.6%,较纯 PI 膜的 λ (0.18 W/(m·K))提升了 111.1%。主要归因于表面 $h\text{-BN}$ 表面的 Ag 具有高导热性能,声子可以利用 Ag 作为桥梁在 $h\text{-BN}$ 间传递,增加了导热通路的数量。Yan 等^[69]首先以硝酸对多壁碳纳米管进行羧基化改性($f\text{-MWCNTs}$),再将硼酸和尿素包覆在 $f\text{-MWCNTs}$ 表面,经氨气气氛烧结制备 BN 包覆 MWCNTs (BN-c-MWCNTs)异质结构导热填料,进而制备 $\text{BN-c-MWCNTs}/\text{PI}$ 导热复合膜。当 BN-c-MWCNTs 异质结构导热填料的质量分数为 3 wt%时,复合膜的 λ 达到 0.39 W/(m·K),较相同填料用量下 MWCNTs/PI 导热复合膜的 λ (0.31 W/(m·K))提升了 25.8%,较纯 PI 膜的 λ (0.19 W/(m·K))提升了 105.2%。研究人员将 $\text{BN-c-MWCNTs}/\text{PI}$ 复合膜的高导热性能归因于三个方面:(1)BN 和 MWCNT 各自具有高导热性能,其 λ 分别高达 300 和 2800 W/(m·K);(2)氨气烧结技术可以根据 MWCNT 的形状,将 BN 的形态从传统的颗粒状转变为纳米层,有效提高 BN 的纵横比,大幅度提高其导热增强效果;(3)BN 纳米层表面的羟基改善了 BN-c-MWCNTs 在 PI 基体中的分散性,有利于导热网络的高效形成。在课题组前期的工作中,Gu 等^[70,71]分别通过物理沉积法和化学接枝法制备了“点-面”状银沉积石墨烯($r\text{GO}@Ag$)和“线-面”状碳纳米管接枝石墨烯($r\text{GO}@m\text{CNT}$)异质结构导热填料,并采用“原位聚合-静电纺丝-热压”法制备相应的 PI 基导热复合材料(图 8)。研究表明,当 GO 和 AgNO_3 质量比为 2.54、GO 和 $m\text{CNT}$ 质量比为 2.00 时, $r\text{GO}@Ag$ 、 $r\text{GO}@m\text{CNT}$ 异质结构导热填料具有最佳的结构和形貌特征,赋予 PI 复合材料最优的导热性能。当 $r\text{GO}@Ag$ 异质结构导热填料的质量分数为 15 wt%时, $r\text{GO}@Ag/\text{PI}$ 导热复合材料的 λ 高达 2.12 W/(m·K),高于相同填料用量下 $r\text{GO}/\text{PI}$ 导热复合材料(1.51 W/(m·K)),为纯 PI (0.27 W/(m·K))的 7.9 倍。当 $r\text{GO}@m\text{CNT}$ 异质结构导热填料的质量分数为 10 wt%时, $r\text{GO}@m\text{CNT}/\text{PI}$ 导热复合材料的 λ 高达 1.60 W/(m·K),高于相同填料用量下 $r\text{GO}/\text{PI}$ 导热复合材料(1.21 W/(m·K)),为纯 PI (0.27 W/(m·K))的 5.9 倍。进一步地,针对不同异质结构导热填料的结构特征,以有效介质理论为基础,结合能量守恒定律提出并建立了相应的 PI 基导热复合材料的

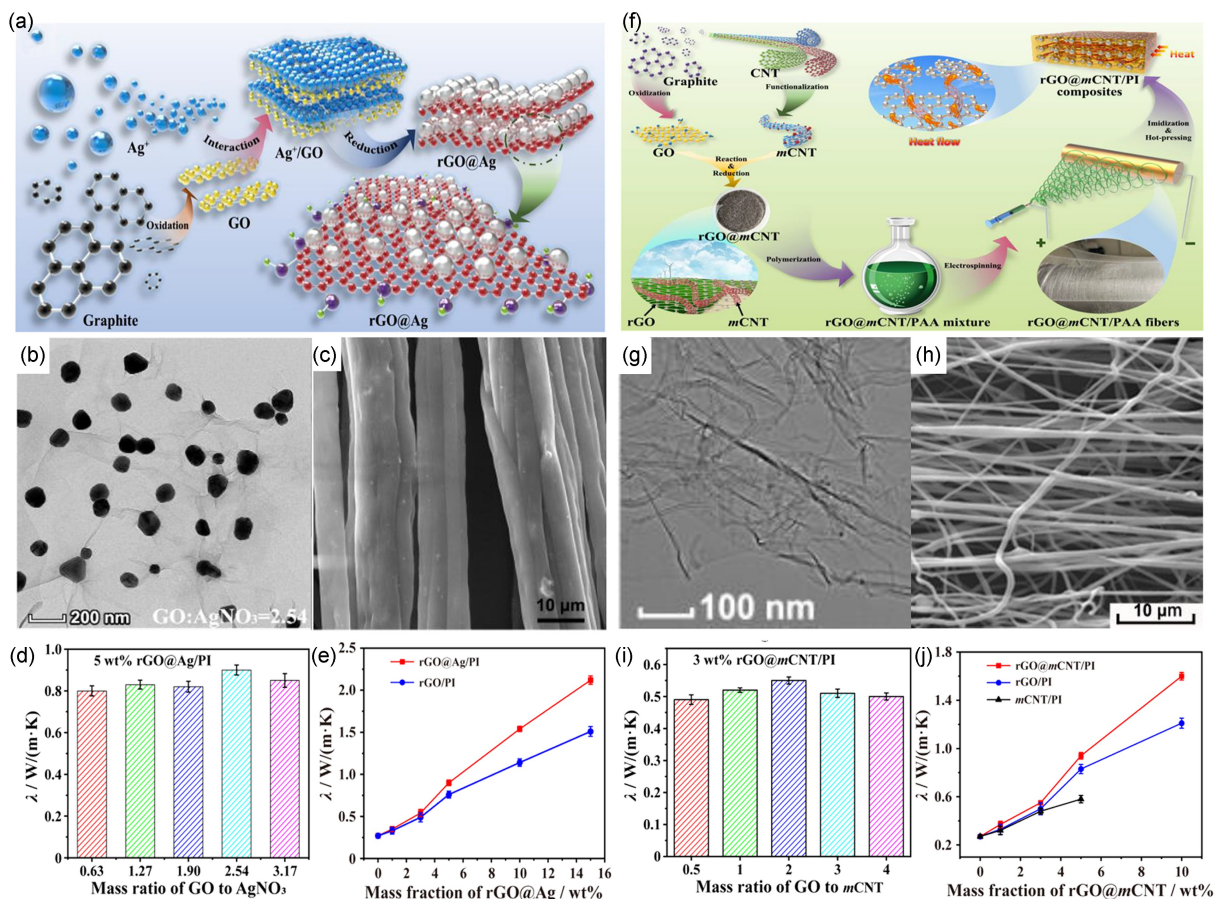


图 8 $rGO@Ag$ 异质结构导热填料的制备流程示意图(a)和 TEM 照片(b); $rGO@Ag/PI$ 电纺纤维的 SEM 照片(c), GO 与 $AgNO_3$ 质量比(d)与 $rGO@Ag$ 用量(e)对 PI 导热复合材料 λ 的影响结果图^[70] (2019 American Chemical Society 版权许可); $rGO@mCNT/PI$ 导热复合材料的制备流程示意图(f); $rGO@mCNT$ 异质结构导热填料的 TEM 照片(g), $rGO@mCNT/PI$ 电纺纤维的 SEM 照片(h), GO 与 $mCNT$ 质量比(i)和 $rGO@mCNT$ 用量(j)对 PI 导热复合材料 λ 的影响结果图^[71] (2019 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 8 Schematic diagram of the preparation process (a) and the TEM image (b) of thermally conductive hetero-structured $rGO@Ag$ fillers; SEM image of $rGO@Ag/PI$ electrospun fibers (c), influences of the mass ratio of GO to $AgNO_3$ (d) and the amount of $rGO@Ag$ (e) on the λ of thermally conductive PI composites (Reprinted with permission from Ref. [70]; Copyright 2019 American Chemical Society); Schematic diagram of the preparation process of thermally conductive $rGO@mCNT/PI$ composites (f); TEM image of thermally conductive hetero-structured $rGO@mCNT$ fillers (g), SEM image of $rGO@mCNT/PI$ electrospun fibers (h), influences of the mass ratio of GO to $mCNT$ (i) and the amount of $rGO@mCNT$ (j) on the λ of thermally conductive PI composites (Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry)

导热模型和导热经验方程,明晰了异质结构导热填料用量、分布以及导热填料与 PI 基体两相界面等因素对 PI 基导热复合材料导热性能的影响。此外,Gu 等^[72]还通过原位生长法制备了碳纳米管柱立石墨(CPEG)异质结构导热填料及相应 PI 导热复合材料。当 CPEG 质量分数为 10 wt%, CPEG/PI 导热复合材料的 λ 高达 1.92 W/(m·K),高于相同填料用量与组分比例制备的碳纳米管/石墨/PI(CEG/PI)导热复合材料(1.12 W/(m·K)),

为纯 PI (0.27 W/(m·K))的 7.1 倍。主要归因于 CEG 中 CNT 和 EG 之间作用力弱、界面热障低;而 CPEG 中的 CNT 柱立于石墨(EG)表面,节点处界面热障低,能充分发挥 CNT 轴向高导热和 EG 面内方向高热导的特点,赋予 PI 导热复合材料高导热性能。此外,在 1000 次“加热-冷却”循环后,10 wt% CPEG/PI 导热复合材料的 λ 较未经升降温循环试样的 λ 仅降低约 2.1%,表明 CPEG/PI 导热复合材料具有较好的耐环境温度

稳定性。

2.3 填充型聚酰亚胺导热复合材料的导热机理

目前广为接受的 PI 导热复合材料的导热机理为导热通路理论。该理论核心在于导热填料的互相接触。具体而言,在 PI 基体中,当导热填料互相接触时,会形成用于高效传递热量的通路,由于 PI 基体本身的热障较大,热流将沿着热障较小的导热填料通路传递,最终形成导热通路^[73]。

PI 导热复合材料内导热通路的形成效率主要受导热填料的用量、导热性能以及 PI 复合材料中的界面影响^[74,75]。当导热填料用量较少时,彼此孤立互不接触,被 PI 基体所包覆,形成“海-岛”体系,难以形成有效的导热通路;随着导热填料用量的增加,导热填料开始互相接触并在局部逐渐形成导热通路;当导热填料的用量增大到一定程度时,导热通路完全形成并相互交错,并形成导热网络,因而 PI 复合材料的 λ 快速上升^[76]。此外,当填料的导热性能越高时,其与 PI 基体的导热性能差异越大,热量将更倾向于沿着导热填料排布方向传递,即更易形成导热通路^[77]。最后,PI 复合材料中的界面(包括导热填料之间的界面以及导热填料与 PI 基体之间的界面)对导热通路的形成有很大影响;导热通路形成的本质原因在于填料形成的通路的整体热障较低,利于传热;通过设计异质结构导热填料来改善导热填料之间的界面,或通过填料表面功能化改性改善导热填料与 PI 基体之间的界面,均有利于降低界面热障,进一步减少导热通路上的整体热障,最终提升复合材料内部的传热效率,大幅提高 PI 复合材料的 λ ^[78]。

3 结语及展望

5G 时代电子设备向高功率化、高密度化和高集成化方向迅速发展,其热量的急速积聚极大地影响了电子设备的稳定性、可靠性与使用寿命,亟需使用 PI 导热材料来解决其导热/散热问题。本文系统总结了 PI 导热材料的研究进展,主要从本征型导热 PI 和 PI 导热复合材料两方面展开,介绍了相关概念、分类与影响因素,阐述了 PI 导热材料的制备及研究进展,分析了 PI 导热材料的本质导热机理。虽然目前关于 PI 导热材料已取得诸多的进展,但仍存在一些问题亟待解决。(1)关于本征型导热 PI 材料,其相关研究目前仍处于起

步阶段,面临合成成本高昂、制备技术路线少等挑战,距离产业化仍有很大差距,需要加大研究力度,探寻高效实现分子链高度取向的新方法;(2)关于多类填料填充的 PI 导热复合材料,目前研究者对填料最佳配比的探索仍基本采用试验法,其效率较低,可以尝试采用人工智能、机器学习等方法更快地计算出最合理的填料配比,高效构建微纳米多层次、多尺度的导热网络;(3)关于 PI 导热材料(尤其是 PI 导热膜)的 λ (包括整体 λ 、 $\lambda_{//}$ 和 $\lambda_{\perp}$)测试方法目前仍不统一,造成测试结果的相互可比性较低,需要多方交流合作将测试方法与测试标准尽可能统一。相信在解决上述问题后,PI 导热材料会作为关键高端材料,助力航空航天、汽车工业、新能源利用等诸多领域加快发展步伐。

参考文献:

- [1] Chen, H. Y.; Ginzburg, V. V.; Yang, J.; Yang, Y. F.; Liu, W.; Huang, Y.; Du, L. B.; Chen, B. Thermal conductivity of polymer-based composites: fundamentals and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, 59, 41-85.
- [2] 杨菊香, 杨莹, 贾园, 刘振. 导热高分子材料的制备及其应用研究进展. *高分子通报*, **2021**, (8), 1-8.
- [3] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, **2006**.
- [4] 路庆华, 郑风. 光电功能聚酰亚胺材料及器件. 北京: 科学出版社, **2020**.
- [5] 高梦岩, 王畅鸥, 贾妍, 翟磊, 莫松, 何民辉, 范琳. 聚酰亚胺薄膜材料的导热分析方法. *绝缘材料*, **2021**, 54(11), 1-10.
- [6] Gu, J. W.; Ruan, K. P. Breaking through bottle-necks for thermally conductive polymer composites: a perspective for intrinsic thermal conductivity, interfacial thermal resistance and theoretics. *Nanomicro Lett.*, **2021**, 13(1), 110.
- [7] Xiao, T. C.; Fan, X.; Fan, D. S.; Li, Q. High thermal conductivity and low absorptivity/emissivity properties of transparent fluorinated polyimide films. *Polym. Bull.*, **2017**, 74(11), 4561-4575.
- [8] Yorifuji, D.; Ando, S. Molecular structure dependence of out-of-plane thermal diffusivities in polyimide films: a key parameter for estimating thermal conductivity of polymers. *Macromolecules*, **2010**, 43(18), 7583-7593.
- [9] Xia, J. W.; Zhang, G. P.; Deng, L. B.; Yang, H. P.; Sun, R.; Wong, C. P. Flexible and en-

- hanced thermal conductivity of a Al_2O_3 @polyimide hybrid film *via* coaxial electrospinning. *RSC Adv.*, **2015**, 5(25), 19315-19320.
- [10] Kurabayashi, K.; Goodson, K. E. Impact of molecular orientation on thermal conduction in spin-coated polyimide films. *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86(4), 1925-1931.
- [11] Ruan, K. P.; Guo, Y. Q.; Lu, C. Y.; Shi, X. T.; Ma, T. B.; Zhang, Y. L.; Kong, J.; Gu, J. W. Significant reduction of interfacial thermal resistance and phonon scattering in graphene/polyimide thermally conductive composite films for thermal management. *Research (Wash D C)*, **2021**, 2021, 8438614.
- [12] Morikawa, J.; Hashimoto, T. Thermal diffusivity of aromatic polyimide thin films by temperature wave analysis. *J. Appl. Phys.*, **2009**, 105(11), 113506.
- [13] Yuan, S. J.; Peng, Z. Q.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Enhancement of intrinsic thermal conductivity of liquid crystalline epoxy through the strategy of interlocked polymer networks. *Mater. Chem. Front.*, **2022**, 6(9), 1137-1149.
- [14] Shoji, Y.; Ishige, R.; Higashihara, T.; Morikawa, J.; Hashimoto, T.; Takahara, A.; Watanabe, J.; Ueda, M. Cross-linked liquid crystalline polyimides with siloxane units: their morphology and thermal diffusivity. *Macromolecules*, **2013**, 46(3), 747-755.
- [15] Ruan, K. P.; Guo, Y. Q.; Gu, J. W. Liquid crystalline polyimide films with high intrinsic thermal conductivities and robust toughness. *Macromolecules*, **2021**, 54(10), 4934-4944.
- [16] Kurabayashi, K.; Asheghi, M.; Touzelbaev, M.; Goodson, K. E. Measurement of the thermal conductivity anisotropy in polyimide films. *J. Microelectromechanical Syst.*, **1999**, 8(2), 180-191.
- [17] Sato, K.; Horibe, H.; Shirai, T.; Hotta, Y.; Nakano, H.; Nagai, H.; Mitsuishi, K.; Watari, K. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20(14), 2749-2752.
- [18] 杨晓悦, 金亚旭, 赵彬灿. 碳纳米管/聚酰亚胺导热抗静电复合材料的制备与性能. *山东化工*, **2022**, 51(17), 7-9.
- [19] Dai, W.; Yu, J. H.; Wang, Y.; Song, Y. Z.; Alam, F. E.; Nishimura, K.; Lin, C. T.; Jiang, N. Enhanced thermal conductivity for polyimide composites with a three-dimensional silicon carbide nanowire@graphene sheets filler. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(9), 4884-4891.
- [20] Tsai, M. H.; Tseng, I. H.; Chiang, J. C.; Li, J. J. Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(11), 8639-8645.
- [21] Yang, N.; Xu, C.; Hou, J.; Yao, Y. M.; Zhang, Q. X.; Grami, M. E.; He, L. Q.; Wang, N. Y.; Qu, X. W. Preparation and properties of thermally conductive polyimide/boron nitride composites. *RSC Adv.*, **2016**, 6(22), 18279-18287.
- [22] Dai, W.; Yu, J. H.; Liu, Z. D.; Wang, Y.; Song, Y. Z.; Lyu, J. L.; Bai, H.; Nishimura, K.; Jiang, N. Enhanced thermal conductivity and retained electrical insulation for polyimide composites with SiC nanowires grown on graphene hybrid fillers. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2015**, 76, 73-81.
- [23] 王春博. 高导热聚酰亚胺/聚芳醚酮复合材料制备及性能研究. 长春: 吉林大学, **2020**.
- [24] Ou, X. H.; Lu, X. M.; Chen, S. S.; Lu, Q. H. Thermal conductive hybrid polyimide with ultrahigh heat resistance, excellent mechanical properties and low coefficient of thermal expansion. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 122, 109368.
- [25] Zhou, Y. C.; Yao, Y. G.; Chen, C. Y.; Moon, K.; Wang, H.; Wong, C. P. The use of polyimide-modified aluminum nitride fillers in AlN@PI /epoxy composites with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation. *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 4779.
- [26] Haruki, M.; Jun, T. D.; Funaki, R.; Onishi, H.; Tada, Y. Enhancing thermal conductivities of hexagonal boron nitride/fluorinated polyimide composite materials using direct current electrical fields. *Thermochim. Acta*, **2020**, 684, 178491.
- [27] Liu, D. X.; Chi, H. T.; Ma, C. G.; Song, M. Y.; Zhang, P.; Dai, P. B. Improving in-plane and out-of-plane thermal conductivity of polyimide/boron nitride film with reduced graphene oxide by a moving magnetic field induction. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 220, 109292.
- [28] Ruan, K. P.; Gu, J. W. Ordered alignment of

- liquid crystalline graphene fluoride for significantly enhancing thermal conductivities of liquid crystalline polyimide composite films. *Macromolecules*, **2022**, 55(10), 4134-4145.
- [29] 李超, 刘红宇. 用于导热填料的片状氧化铝的制备. *硅酸盐通报*, **2020**, 39(7), 2286-2290.
- [30] 费川, 刘毅鑫. 氧化铝导热增强聚酰亚胺薄膜的制备和表征. *纤维复合材料*, **2020**, 37(3), 27-29.
- [31] Murakami, K.; Yamada, K.; Deguchi, K.; Shimizu, T.; Ando, S. Preparation of soluble polyimide/MgO nanohybrid films by *in situ* hybridization method and evaluation of their thermal conductivity. *J. Photopol. Sci. Technol.*, **2010**, 23(4), 501-506.
- [32] Yorifuji, D.; Ando, S. Enhanced thermal conductivity over percolation threshold in polyimide blend films containing ZnO nano-pyramidal particles: advantage of vertical double percolation structure. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(12), 4402-4407.
- [33] Uchida, S.; Murakami, T.; Iwamura, T.; Ishige, R.; Ando, S. Enhanced thermal conductivity in immiscible polyimide blend composites with needle-shaped ZnO particles. *RSC Adv.*, **2017**, 7(25), 15492-15499.
- [34] Tanimoto, M.; Yamagata, T.; Miyata, K.; Ando, S. Anisotropic thermal diffusivity of hexagonal boron nitride-filled polyimide films: effects of filler particle size, aggregation, orientation, and polymer chain rigidity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5(10), 4374-4382.
- [35] 李佩悦, 马立云, 谢恩俊, 任子杰, 周新军, 高惠民, 吴建新. 六方氮化硼高导热纳米材料: 晶体结构、导热机理及表面修饰改性. *材料导报*, **2022**, 36(6), 44-55.
- [36] 韩宝军, 吴海银, 丁成成, 俞娟, 王晓东, 黄培. 高导热聚酰亚胺复合材料的性能. *南京工业大学学报(自然科学版)*, **2020**, 42(4), 522-527.
- [37] Du, B. X.; Xiao, M. Effects of thermally conducting particles on resistance to tracking failure of polyimide/BN composites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **2014**, 21(4), 1565-1572.
- [38] Zhang, G. D.; Fan, L.; Bai, L.; He, M. H.; Zhai, L.; Mo, S. Mesoscopic simulation assistant design of immiscible polyimide/BN blend films with enhanced thermal conductivity. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(12), 1394-1402.
- [39] 杨曦, 姚亚超, 张伯涵, 苏创, 于晓燕. 高导热聚酰亚胺/氮化硼复合材料的制备与表征. *胶体与聚合物*, **2016**, 34(1), 19-21.
- [40] Liu, L.; Shen, S. Y.; Wang, Y. Y. Enhanced thermal conductivity of flexible h-BN/polyimide composites films with ethyl cellulose. *e-Polymers*, **2019**, 19(1), 305-312.
- [41] Guo, Y. Q.; Lyu, Z. Y.; Yang, X. T.; Lu, Y. J.; Ruan, K. P.; Wu, Y. L.; Kong, J.; Gu, J. W. Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron nitride/polyimide composites. *Compos. B Eng.*, **2019**, 164, 732-739.
- [42] Li, J. L.; Yin, J. H.; Ji, T. Y.; Feng, Y.; Liu, Y. Y.; Zhao, H.; Li, Y. P.; Zhu, C. C.; Yue, D.; Su, B.; Liu, X. X. Microstructure evolution effect on high-temperature thermal conductivity of LDPE/BNNS investigated by *in situ* SAXS. *Mater. Lett.*, **2019**, 234, 74-78.
- [43] Dong, J.; Cao, L.; Li, Y.; Wu, Z. Q.; Teng, C. Q. Largely improved thermal conductivity of PI/BNNS nanocomposites obtained by constructing a 3D BNNS network and filling it with AgNW as the thermally conductive bridges. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 196, 108242.
- [44] Wang, T.; Wang, M. J.; Fu, L.; Duan, Z. H.; Chen, Y. P.; Hou, X.; Wu, Y. M.; Li, S. Y.; Guo, L. C.; Kang, R. Y.; Jiang, N.; Yu, J. H. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites with boron nitride nanosheets. *Sci. Rep.*, **2018**, 8(1), 1557.
- [45] Hwang, G. H.; Kwon, Y. S.; Lee, J. S.; Jeong, Y. G. Enhanced mechanical and anisotropic thermal conductive properties of polyimide nanocomposite films reinforced with hexagonal boron nitride nanosheets. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(18), 50324.
- [46] Tanimoto, M.; Ando, S. Effects of orientational relaxation of polymer chains induced by isotropic particles on the enhanced thermal conductivity of AlN-filled polyimide films. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2014**, 27(2), 193-198.
- [47] Liu, L. Z.; Cao, C. H.; Ma, X. Y.; Zhang, X. R.; Lv, T. Thermal conductivity of polyimide/AlN and polyimide/(AlN + BN) composite films prepared by *in situ* polymerization. *J. Macromol. Sci. A*, **2020**, 57(5), 398-407.
- [48] He, X. H.; Yu, X.; Wang, Y. C. Significantly enhanced thermal conductivity in polyimide composites with the matching of graphene flakes and

- aluminum nitride by *in situ* polymerization. *Polym. Compos.*, **2020**, 41(2), 740-747.
- [49] Wang, Y. Y.; Zhang, X.; Ding, X.; Zhang, P.; Shu, M. T.; Zhang, Q.; Gong, Y.; Zheng, K.; Tian, X. Y. Imidization-induced carbon nitride nanosheets orientation towards highly thermally conductive polyimide film with superior flexibility and electrical insulation. *Compos. B Eng.*, **2020**, 199, 108267.
- [50] 林晨, 郝智, 汪朝宇, 申朕. 碳纳米管增强硅橡胶的导热和力学性能研究. *有机硅材料*, **2021**, 35(4), 22-27.
- [51] Yu, H. T.; Feng, Y. Y.; Chen, C.; Zhang, Z. X.; Cai, Y.; Qin, M. M.; Feng, W. Thermally conductive, self-healing, and elastic polyimide@vertically aligned carbon nanotubes composite as smart thermal interface material. *Carbon*, **2021**, 179, 348-357.
- [52] 庄昌昌, 崔怡雯, 段晓圆, 刘亚青, 赵贵哲, 张志毅. 功能化还原氧化石墨烯/天然橡胶导热复合材料的性能研究. *橡胶工业*, **2021**, 68(3), 163-167.
- [53] Tseng, I. H.; Chang, J. C.; Huang, S. L.; Tsai, M. H. Enhanced thermal conductivity and dimensional stability of flexible polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide. *Polym. Int.*, **2013**, 62(5), 827-835.
- [54] Xu, L. B.; Chen, G. F.; Wang, W.; Li, L.; Fang, X. Z. A facile assembly of polyimide/graphene core-shell structured nanocomposites with both high electrical and thermal conductivities. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2016**, 84, 472-481.
- [55] 魏世洋, 郑智博, 余桥溪, 范振国, 刘四委, 池振国, 张艺, 许家瑞. 具有 rGO 三维导热网络结构聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能. *高分子学报*, **2019**, 50(4), 402-409.
- [56] Guo, Y. Q.; Xu, G. J.; Yang, X. T.; Ruan, K. P.; Ma, T. B.; Zhang, Q. Y.; Gu, J. W.; Wu, Y. L.; Liu, H.; Guo, Z. H. Significantly enhanced and precisely modeled thermal conductivity in polyimide nanocomposites with chemically modified graphene *via in situ* polymerization and electrospinning-hot press technology. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(12), 3004-3015.
- [57] Gong, J. R.; Liu, Z. D.; Yu, J. H.; Dai, D.; Dai, W.; Du, S. Y.; Li, C. Y.; Jiang, N.; Zhan, Z. L.; Lin, C. T. Graphene woven fabric-reinforced polyimide films with enhanced and anisotropic thermal conductivity. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2016**, 87, 290-296.
- [58] Ha, Y. M.; Kim, Y. N.; Kim, Y. O.; So, C.; Lee, J. S.; Kim, J.; Jung, Y. C. Enhanced mechanical properties and thermal conductivity of polyimide nanocomposites incorporating individualized boron-doped graphene. *Carbon Lett.*, **2020**, 30(4), 457-464.
- [59] Morimune-Moriya, S.; Obara, K.; Fuseya, M.; Katanosaka, M. Development and characterization of strong, heat-resistant and thermally conductive polyimide/nanodiamond nanocomposites. *Polymer*, **2021**, 230, 124098.
- [60] Zhou, Y. C.; Wang, L.; Zhang, H.; Bai, Y. Y.; Niu, Y. J.; Wang, H. Enhanced high thermal conductivity and low permittivity of polyimide based composites by core-shell Ag@SiO₂ nanoparticle fillers. *Appl. Phys. Lett.*, **2012**, 101(1), 012903.
- [61] 孙善卫, 方超. 高导热聚酰亚胺薄膜的制备及性能表征. *安徽化工*, **2021**, 47(2), 64-69.
- [62] 杨娜, 王农跃, 姚艳梅, 潘滋涵, 瞿雄伟. 氮化硼和纳米金刚石混杂填充聚酰亚胺导热复合材料的制备与表征. *高分子材料科学与工程*, **2017**, 33(1), 153-157.
- [63] 张春琪, 吴斌, 宋江伟, 景录如. 介电导热云母/氮化硼纳米杂化聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究. *绝缘材料*, **2021**, 54(2), 37-42.
- [64] Luo, H. L.; Liu, J. K.; Yang, Z. W.; Zhang, Q. C.; Ao, H. Y.; Wan, Y. Z. Manipulating thermal conductivity of polyimide composites by hybridizing micro- and nano-sized aluminum nitride for potential aerospace usage. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **2020**, 33(8), 1017-1029.
- [65] Li, T. L.; Hsu, S. L. C. Enhanced thermal conductivity of polyimide films *via* a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride. *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114(20), 6825-6829.
- [66] Li, T. L.; Hsu, S. L. C. Preparation and properties of thermally conductive photosensitive polyimide/boron nitride nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121(2), 916-922.
- [67] Zhang, Y.; Xiao, S. X.; Wang, Q. Y.; Liu, S. W.; Qiao, Z. P.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Economy, J. Thermally conductive, insulated polyimide nanocomposites by AlO(OH)-coated MWCNTs. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(38), 14563-14568.
- [68] Li, R. Y.; Lv, X. W.; Yu, J.; Wang, X. D.;

- Huang, P. Dielectric, thermally conductive, and heat-resistant polyimide composite film filled with silver nanoparticle-modified hexagonal boron nitride. *High Perform. Polym.*, **2020**, 32(10), 1181-1190.
- [69] Yan, W.; Zhang, Y.; Sun, H. W.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Chen, X. D.; Xu, J. R. Polyimide nanocomposites with boron nitride-coated multi-walled carbon nanotubes for enhanced thermal conductivity and electrical insulation. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(48), 20958-20965.
- [70] Guo, Y. Q.; Yang, X. T.; Ruan, K. P.; Kong, J.; Dong, M. Y.; Zhang, J. X.; Gu, J. W.; Guo, Z. H. Reduced graphene oxide heterostructured silver nanoparticles significantly enhanced thermal conductivities in hot-pressed electrospun polyimide nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(28), 25465-25473.
- [71] Guo, Y. Q.; Ruan, K. P.; Yang, X. T.; Ma, T. B.; Kong, J.; Wu, N. N.; Zhang, J. X.; Gu, J. W.; Guo, Z. H. Constructing fully carbon-based fillers with a hierarchical structure to fabricate highly thermally conductive polyimide nanocomposites. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7(23), 7035-7044.
- [72] Guo, Y. Q.; Wang, S. S.; Ruan, K. P.; Zhang, H. T.; Gu, J. W. Highly thermally conductive carbon nanotubes pillared exfoliated graphite/polyimide composites. *Npj Flex. Electron.*, **2021**, 5(1), 1-9.
- [73] 曲可新. 低介电高导热聚酰亚胺复合纤维膜的结构设计及性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, **2022**.
- [74] 高梦岩, 王畅鸥, 贾妍, 翟磊, 莫松, 何民辉, 范琳. 聚酰亚胺薄膜材料的各向异性导热行为研究与进展. *高分子学报*, **2021**, 52(10), 1283-1297.
- [75] 史博伦. 聚酰亚胺/氮化硼复合环氧树脂制备方法及其导热与电气性能研究. 重庆: 重庆大学, **2021**.
- [76] Mu, L. W.; Shi, Y. J.; Feng, X.; Zhu, J. H.; Lu, X. H. The effect of thermal conductivity and friction coefficient on the contact temperature of polyimide composites; experimental and finite element simulation. *Tribol. Int.*, **2012**, 53, 45-52.
- [77] Zhou, Y. C.; Bai, Y. Y.; Yu, K.; Kang, Y.; Wang, H. Excellent thermal conductivity and dielectric properties of polyimide composites filled with silica coated self-passivated aluminum fibers and nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 102(25), 252903.
- [78] Wu, X.; Li, H. L.; Cheng, K.; Qiu, H. X.; Yang, J. H. Modified graphene/polyimide composite films with strongly enhanced thermal conductivity. *Nanoscale*, **2019**, 11(17), 8219-8225.