

• 综述 •

聚酰亚胺基导热绝缘复合薄膜的研究进展

王艳艳, 张献*, 肖超, 丁欣, 郑康, 刘香兰, 官艺, 陈林, 田兴友*

(中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所 光伏与节能材料重点实验室, 合肥 230031)

摘要:聚酰亚胺(PI)薄膜作为综合性能最优的聚合物材料之一,已经被广泛应用于各类微电子器件。随着电子元器件的功率密度急剧增加,热积累问题已经成为制约其发展的瓶颈。具有高导热性能的 PI 绝缘薄膜材料被认为是解决上述热积累问题的有效方法之一。由于 PI 薄膜的本征导热性能较差,近年来,国内外研究学者在提高 PI 薄膜导热性能方面做了大量工作。本文从阐述热量在 PI 薄膜中的传输机理出发,概述了近年来导热 PI 绝缘薄膜的研究进展与发展现状,重点讨论了绝缘导热型填料、导电导热型填料以及三维导热骨架等增强 PI 绝缘复合薄膜导热性能的策略,最后对 PI 基导热绝缘复合薄膜研究进展和未来可能的发展趋势进行了总结和展望。

关键词:聚酰亚胺; 导热系数; 导热填料; 导热通路; 复合材料

Research Progress of Polyimide Based Thermally Conductive Insulating Composite Film

WANG Yan-yan, ZHANG Xian*, XIAO Chao, DING Xin, ZHENG Kang, LIU Xiang-lan,
GONG Yi, CHEN Lin, TIAN Xing-you*

(Key Laboratory of Photovoltaic and Energy Conservation Materials, Institute of Solid State Physics,
Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Polyimide (PI) acting as one of the best polymer materials, has been widely used in various microelectronic devices. With the sharp increase in the power density of electronic components, thermal accumulation has become a bottleneck restricting their further development. PI film with high thermal conductivity and electrical insulation is considered as a promising strategy to solve the problem. However, the low thermal conductivity of PI film cannot meet the demand on fast heat dissipation of electronic device. At present, researchers have performed plenty of work in improving the thermal conductivity of PI film. This paper firstly discusses the mechanism of heat transfer in PI film, and then reports the research progress of thermally conductive PI film in recent years, focusing on insulating thermally conductive filler, electrically and thermally conductive filler coated with insulating layer and three-dimensional thermally conductive skeleton reinforcing the thermal conductivity of PI film. Finally, the progress of research on the thermally conductive PI film and the possible future development trends are summarized and prospected.

Keywords: Polyimide; Thermal conductivity; Thermally conductive filler; Thermal pathway; Composite material

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-28; 修回: 2023-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2094), 中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(YZJJZX202015)

* 通讯联系人: 张献(1980-), 男, 研究员, 主要从事高性能聚酰亚胺功能薄膜的研究。E-mail: xzhang@issp.ac.cn; 田兴友(1972-), 男, 研究员, 主要从事电子器件封装关键功能材料的研究。E-mail: xytian@issp.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.009

聚酰亚胺(PI)作为综合性能最优的聚合物材料之一,因具有优异的耐高低温、耐化学腐蚀、轻质高强等特性,最初被应用于航空航天、电子电气等领域^[1]。近年来,随着半导体技术和电子封装技术的快速发展,电子器件逐渐向轻薄化、柔性化方向发展,PI 薄膜作为解决问题能手的“黄金薄膜”,逐渐被用作电子器件的基板等封装材料。随着电子器件高功率密度集成化及体积的小型化,更多的电子元器件被集成封装在更小的内部空间中。电子器件在高速运行的过程中不可避免地会产生大量的焦耳热,这些焦耳热被聚集在小的密闭空间内,不能及时高效散失,导致“热点”问题日益突出,严重威胁电子器件的安全性和长期运行稳定性,甚至会造成电子器件的烧毁^[2~8]。因此,如何实现高效散热已成为限制电子器件发展的瓶颈问题之一。

PI 薄膜作为基板材料,主要起到支撑、固定电子元器件的作用,电子器件运行产生的热量会经 PI 基板传递到临近部位。此外,作为封装材料,PI 薄膜又与散热器直接接触,对把热量快速传递到散热器起到关键作用。因此,PI 薄膜对解决电子器件的“热点”问题有巨大潜力。但与绝大多数碳氢聚合物一样,PI 因缺乏结晶结构而展现出低的导热性能(导热系数约为 $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),无法满足电子器件的快速散热需求^[9,10]。目前学术界和产业界最常用的提高 PI 薄膜导热性能的方法就是在 PI 基体中引入导热填料,这些导热填料在 PI 基体中相互搭接形成高效的传热通道,最终实现 PI 薄膜导热性能的大幅提升^[11~22]。该方法工艺简单,导热性能提升明显,易于规模化生产。同时,考虑到导热 PI 薄膜主要应用于电子器件的基板和封装材料,这些部位对 PI 薄膜的电绝缘性能有较高的要求,这就要求在添加导热填料后,PI 薄膜在具备高导热性能的同时仍要保持优异的电绝缘性。

目前,就导热 PI 绝缘薄膜的制备来说,研究人员主要从三个方面开展工作:(1)选用导热绝缘填料如氮化硼(BN)、氧化铝(Al_2O_3)、碳化硅(SiC)、氮化铝(AlN)、金刚石等增强 PI 薄膜导热性能,研究内容涉及导热填料的类型与形貌的选取、导热填料表面改性及导热通路的构筑^[23~30];(2)采用导电导热材料如石墨烯、碳纳米管、金属材料等来增强 PI 薄膜导热性能,但需重点解决薄

膜电绝缘问题,研究内容主要包括(i)采用二氧化硅(SiO_2)、聚多巴胺(PDA)等对导电导热填料表面包覆实现绝缘化^[29,31,32],包覆剂本身不具有高导热特性;(ii)通过 SiC、BN 等在导电导热填料表面的原位生长或表面包覆实现绝缘导热复配填料的制备,且二者发挥协同作用^[25,26,33];(3)采用模板法、外场诱导、化学气相沉积等手段构筑三维导热骨架,完善声子的传递路径,实现 PI 薄膜水平和垂直两个方向导热性能的大幅提升^[13,34~45]。

毫无疑问的是,材料导热性能的高低与热量在其内部的微观传递形式息息相关。不同材料其内部热量传递机理也不尽相同。为了更好地理解和设计高导热 PI 绝缘薄膜材料,本文首先阐述了热量在 PI 薄膜中的传输机理,接着详述了 PI 基导热绝缘复合薄膜的研究进展,最后进行了总结并展望了未来可能的发展趋势。

1 聚酰亚胺基导热绝缘复合薄膜的热传输机理

物质的热是物质内部大量微观粒子(分子、原子、电子)无规则运动的宏观表现。物质间热量的传输本质上就是通过这些粒子间的碰撞、振动将热量向周围扩散^[46]。宏观上,热量的传递形式有热辐射、热对流和热传导,固体间热量的传递主要以热传导为主,即热量通过接触界面从高温物体向低温物体传递或从同一物体的高温端向低温端传递。不同材料中微观粒子的运动形式和排列方式不同,致使热量传导的方式和能力也不尽相同。

目前,PI 薄膜常用的制备方法是由二酐和二胺在极性溶剂如 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)或四氢呋喃(THF)/甲醇中先进行低温缩聚获得聚酰胺酸(PAA)溶液,PAA 成膜后加热至 300°C 左右进行环化脱水后转变为 PI 薄膜;也可以在 PAA 溶液中加入乙酐和叔胺类催化剂,在溶剂中进行化学环化脱水反应制备 PI 薄膜。图 1 是一种典型的热亚胺化制备 PI 薄膜的结构示意图,由均苯四甲酸二酐(PMDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)在溶剂中先低温缩聚形成 PAA 溶液,再在 300°C 下热亚胺化反应制得 PI 薄膜。

与绝大多数聚合物一样,PI 属于非晶的饱和体系,内部既没有能够自由移动的电子也没有长

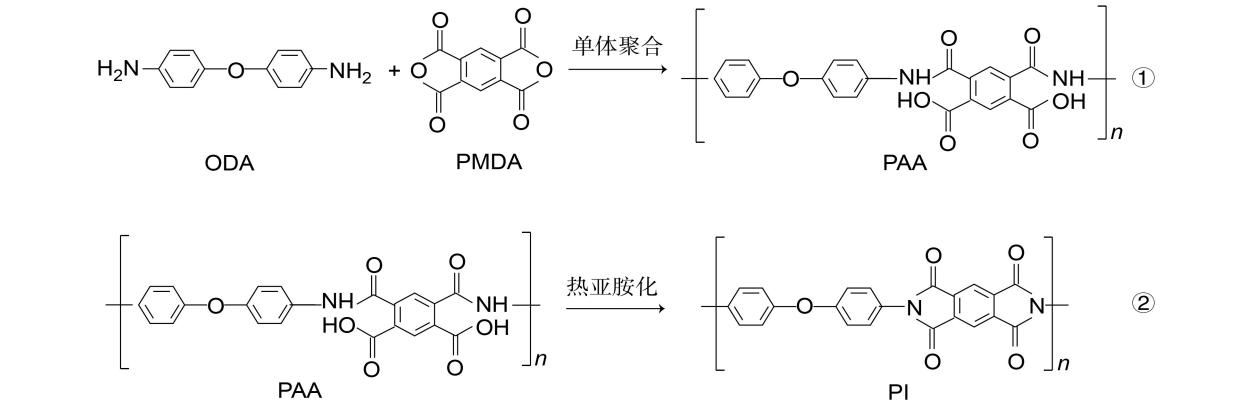


图 1 一种典型的热亚胺化法制备 PI 薄膜的结构示意图

Figure 1 Schematic diagram of the PI film prepared by typical thermal imidization

程有序的晶体结构。此外,由于聚合反应的随机性,PI 分子量分布较宽。微观上,PI 的分子结构中依然存在空隙和杂质等缺陷,使得声子在传递的过程中易发生散射,大幅降低声子平均自由程,严重影响热量在 PI 基体中的传递效率。因此,通常需要在 PI 基体中引入高导热填料,通过构筑热传递网络提高 PI 薄膜的导热性能,表 1 是常见的导热填料的导热系数。

表 1 常见导热填料的导热系数

Table 1 Thermal conductivity of common thermally conductive fillers

材料种类	导热系数($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
银(Ag)	419
铜(Cu)	401
金(Au)	317
铝(Al)	237
BN	200~600(面内)
石墨烯	3500~5300(面内)
SiC	260
AlN	230
Al ₂ O ₃	30
碳纳米管	2000~3000(轴向)
金刚石	3000
碳纤维	530(轴向)

目前,导热通路理论常被用来描述填料填充型导热复合材料中的热量传递机理。该理论认为聚合物基复合材料导热性能的提高是由于热流更倾向沿热阻较小的填料网络优先传递。如图 2(a)所示,当填料含量较低时,填料与填料之间没有形成连续导热网络,热量的传递路径为基体-填料-基

体。此时,复合物的导热性能往往不能得到明显改善,原因归因于两方面:(1)PI 分子链内原子经简谐振动进行热量传递,效率较低;(2)热量经 PI 基体传递到填料时,在两相界面处会发生声子散射,降低声子平均自由程。当填料含量高时(图 2b),填料与填料之间能够实现相互搭接形成连续的导热网络。此时,热量更倾向于沿热阻较低的填料网络进行传递,PI 基复合薄膜的导热系数会有明显提高,相比于纯 PI 薄膜通常会有数量级的提升,但仍远低于导热填料自身导热系数。这归因于热量在传递过程中会在填料与 PI 基体的界面处以及填料与填料搭接处的界面发生散射。目前,研究人员通常采用对填料表面进行化学改性提高填料与基体的相容性、在填料与 PI 基体的界面处或填料与填料的界面处引入共价键、选用大尺寸填料以及构筑三维导热骨架等手段来降低界面热阻,从而改善 PI 基复合薄膜导热系数的增强效率。

2 聚酰亚胺基导热绝缘复合薄膜的研究进展

2.1 绝缘导热型填料增强聚酰亚胺薄膜导热性能

陶瓷类材料是最为常见的绝缘类导热填料,主要包括 BN、Al₂O₃、AlN 和 SiC 等,其导热系数在几十到几百之间。陶瓷类导热填料不含自由移动电子,热量在它们内部的传递主要是由较大振动振幅的晶格带动临近晶格振动。陶瓷材料的导热绝缘特性能够满足 PI 薄膜在导热和绝缘方面的性能需求,但在导热 PI 复合薄膜制备过程中,陶瓷填料一般尺寸较大且呈现化学惰性,导致它

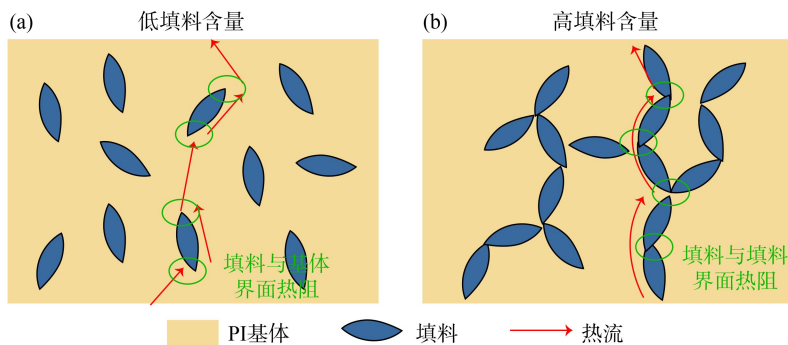


图2 PI基复合薄膜的热传递路径示意图:(a)低填料含量,(b)高填料含量

Figure 2 Schematic diagram of heat transfer path in PI film: (a) low filler content, (b) high filler content

们难以在PI薄膜中均匀分散,会引入更多缺陷,严重影响PI薄膜的综合性能。研究人员通常需要采用球磨、超声、化学剥离等方法对BN等陶瓷填料进行片层剥离或小型化处理。研究表明,在相同填料含量下,相比于未处理的BN,剥离后的BN对PI薄膜的导热系数提升更为明显^[22,47,48]。这是因为剥离后的BN提供了更多的传热路径。Wang等^[49]首先通过熔融氢氧化物辅助液相剥离法将六方氮化硼粉体(h-BN)剥离为厚度为3 nm的氮化硼纳米片(BNNS),然后通过BNNS与PAA均匀混合和溶液浇筑最终制备了PI/BNNS复合薄膜。PI/BNNS复合薄膜的导热系数随BNNS含量的增加而增加,在填料添加量为7 wt%时,PI/BNNS复合薄膜水平和垂直方向的导热系数分别为2.95和0.44 W·m⁻¹·K⁻¹。Ou等^[50]利用PI的前驱体PAA浆料与BN进行球磨混合,在机械剪切力的辅助下实现了部分BN的剥离以及BN与PAA的共价连接,进一步通过刮涂-热亚胺化处理获得厚度为30 μm的PI/BN复合薄膜。在BN含量为20 wt%时,PI/BN复合薄膜水平导热系数达到了14.7 W·m⁻¹·K⁻¹。此外,BN的引入也大幅降低了PI薄膜的热膨胀系数(CTE),使其从纯PI薄膜的33.5 ppm/K降至20 ppm/K。

界面热阻是影响PI薄膜导热性能的一个重要因素。界面热阻是声子由一相传递到另一相时,在两相界面处因声子振动频率不匹配造成的声子散射。由于界面热阻的存在,聚合物基复合材料的导热系数通常要比导热填料的本征导热系数低2~3个数量级。研究表明,在导热填料表面引入极性基团如—NH₂、—OH以及含孤对电子的原子,可有效提高导热填料与PI分子链间的相

互作用^[30,51,52],增强二者相容性从而降低界面热阻。Guo等^[53]采用KH550和NH₂-POSS对BN(f-BN)表面进行功能化改性,使f-BN表面富含—NH₂等活性基团,这些活性基团与PI前驱体PAA中的—COOH存在良好相互作用,大幅提高了f-BN与PI基体的相容性,从而有效抑制了界面处的声子散射。在相同填料含量下,f-BN/PI复合薄膜的导热系数、介电性能和热稳定性均优于未改性的BN/PI复合薄膜。当f-BN含量为30 wt%时,f-BN/PI复合薄膜的导热系数为0.71 W·m⁻¹·K⁻¹,高于BN/PI复合薄膜的0.69 W·m⁻¹·K⁻¹。随填料含量的增多,PI复合薄膜的介电常数和介电损耗也分别表现了不同程度的升高。如当f-BN含量为30 wt%时,PI复合薄膜在1 MHz频率下的介电常数和介电损耗分别升至3.32和0.004,但均低于对应的BN/PI复合薄膜(介电常数为3.77,介电损耗为0.007)。Ding等^[54]基于聚多巴胺(PDA)在BN表面的原位聚合反应,在BN表面引入苯环、—OH和含孤对电子的N原子实现了BN与PI分子链之间良好的π-π共轭作用、静电吸引和氢键作用。当BN@PDA负载量为20 vol%,BN@PDA/PI复合薄膜面内热导率为3.01 W·m⁻¹·K⁻¹,比未改性的BN/PI复合薄膜和纯PI薄膜分别提升了28%和1405%,初始分解温度(T_{10%})达到525.2 °C,抗拉强度和杨氏模量分别为38.80 MPa和8.33 GPa。活性材料改性的导热填料通过增强填料与PI分子链间的相互作用,可显著降低填料与PI基体间的界面热阻,从而大幅提升PI薄膜的导热性能。

另外,通过不同类型及形貌的导热填料复配,可以进一步完善导热网络的构筑,使声子沿由导热填料构筑的热通道进行传递,从而降低界面热

阻,提升热传输效率。常用的策略有:(1)形貌相同但尺寸不同的导热填料混合,其中大尺寸导热填料为主要传热路径,小尺寸导热填料的引入起到填充空隙的作用,优化填料在 PI 基体中的填充密度,完善导热网络;(2)不同形貌导热填料间的复配,主要涉及零维-二维(0D-2D)以及一维-二维(1D-2D)导热填料间的复配。如将 0D 填料附着在 2D 填料上,0D 填料的存在可有效避免 2D 填料之间的团聚,促进 2D 填料在 PI 基体中充分舒展,有效完善 0D-2D 复合填料在 PI 基体中所构筑的导热通路;对于 1D-2D 复合填料来说,1D 填料突出的长径比优势可将 2D 填料桥连在一起形成连续导热通路。需要指出的是,不同尺寸、形貌的导热填料间复配存在最佳比,这是因为适量小尺寸或低维度导热填料的引入可起到连接大尺寸或 2D 导热填料的作用,进而完善导热网络;相反,当小尺寸或低维度导热填料占比过量时,不仅在 PI 基体中引入了更多的界面,而且会破坏大尺寸或 2D 导热填料所形成的导热通路,不利于 PI 薄膜导热性能的提升。如 Luo 等^[55]通过 AlN 微纳尺寸(m-AlN:5 μm ,n-AlN:0.05 μm)的复配制备了具有良好电绝缘特性的 PI 导热薄膜,并比较了不同 m-AlN 含量及同等含量下 m-AlN 与 n-AlN 不同占比对 PI 薄膜导热系数的影响。结果表明,随 m-AlN 添加量的不断增加,PI 薄膜导热系数逐渐增加,当 m-AlN 添加量为 60 wt% 时,PI/m-AlN 薄膜的导热系数到达 $1.12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。有趣的是,当部分 m-AlN 被 n-AlN 取代后,PI 复合薄膜的导热系数呈现先增加后降低的趋势。这是因为少量 n-AlN 的引入填补了 m-AlN 颗粒之间的大缝隙,完善了导热通路的形成。但当 n-AlN 含量持续增加,m-AlN 占比下降时,更多小尺寸 n-AlN 的存在不利于导热通路的形成;此外,小尺寸 n-AlN 占比增加,导致导热填料整体的表面积增加,使得填料与基体之间界面增多,界面热阻增大,从而加剧声子在界面处的散射。导热通路的破坏和界面热阻的增加二者共同作用使得 PI/AlN 复合薄膜导热系数下降。另外,PI/AlN 复合薄膜的介电常数和介电损耗随着 AlN 负载量的增加而增加,这归因于 AlN 的引入使界面极化效应增加以及 AlN 较高的介电常数。具体地,当 m-AlN 添加量为 60 wt% 时,PI 复合薄膜在 1 MHz 频率下的介电常数和介电损耗分别增至 4.6 和

0.012,但该数值仍在绝缘范围。Yang 等^[56]通过对 BN 表面的氨基化(BN-NH₂)处理以及 BN-NH₂与羧基化金刚石(ND-COOH)微纳杂化体系的构筑,分别探究了填料表面改性及 2D-0D 微纳杂化体系对 PI 薄膜导热性能的增强效果。在相同填料含量下,PI/BN-NH₂复合薄膜的导热系数均高于 PI/BN 复合薄膜,当 BN-NH₂负载量为 40 wt% 时,PI/BN-NH₂复合薄膜的导热系数为 $0.73 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,是纯 PI 基体的 3.9 倍。这归因于两方面因素:(1)BN 表面的氨基化处理提高了 BN 与 PI 基体的相容性,促进填料更好的分散;(2)BN 表面的氨基与 PAA 之间形成强的共价作用,减少了填料与 PI 基体界面处的声子散射。以 40 wt% 填料添加量为基础,进一步将不同质量比的 BN-ND 复合填料引入到 PI 基体中。结果表明,复合材料的导热系数先随 ND 含量的增加而增加,当 ND:BN 的质量比为 1:10 时复合材料的导热系数最高,达到 $0.98 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,这主要归因于与 BN 相比,纳米 ND 镶嵌在 BN 表面更有助于其在 PI 基体中构建有效的导热通路。然而,随 ND 占比继续增加,PI/BN-ND 复合薄膜的导热系数反而下降,这归因于过多的小尺寸 ND 取代了导热通路的主要贡献者 BN,导热通路被破坏,并且过量 ND 的存在亦会引入更多界面,增强了声子在填料-填料界面以及填料-基体界面处的散射。PI 复合薄膜的介电常数和介电损耗随填料含量的增加而略有增加,这主要归因于两方面因素:(1)随着填料含量的增加,介电常数较高的 BN 主导了 PI 复合薄膜的介电常数;(2)BN 含量的增加,使填料与基体之间的界面效应增强,但 PI 复合薄膜整体仍保持了良好的电绝缘性能,满足其在有电绝缘要求的场合中应用。Yang 等^[24]通过 2D BN 与 1D SiC@SiO₂ 晶须协同作用搭建导热通路,从而改善了 PI 薄膜的导热性能。当复合填料的体积分数为 27.6% 时(质量比 BN:SiC@SiO₂=4:1),PI 复合薄膜的导热系数达到了 $0.95 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。该导热性能的提高不仅归因于 2D BN 与 1D SiC@SiO₂ 晶须在 PI 基体中通过相互搭接,完善了导热网络的形成,促进了热量的快速传递,也归因于钛酸盐偶联剂对 BN 的改性及硅烷偶联剂对 SiC@SiO₂ 的改性,提高了填料与基体的亲和力,降低了界面热阻。此外,PI 薄膜的介电常数和介电损耗在填料加入之后均有不同程度增加,当复合填料的体积分数增至 27.6% 时,PI

薄膜在 1 MHz 频率下的介电常数和介电损耗分别从原来的 3.6 和 0.017 增至 16.2 和 0.44。这主要归因于填料的引入增加了填料与基体之间的界面数量,从而增加了 PI 复合薄膜中的界面极化强度。此外,除 BN、AlN 及 SiC 等常用陶瓷填料外,近年来,一些新型导热绝缘填料逐渐引起人们的关注。如金刚石作为碳的同素异形体,每个碳原子都以 sp^3 杂化轨道与另外 4 个碳原子形成共价键,所有的价电子都参与了共价键的形成,没有自由电子,不导电,但高结晶结构赋予了其优异的导热系数,理论值约为 $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如 Morimune-Moriya 等^[57]利用纳米金刚石(ND)作为导热填料,通过原位聚合法制备了高强高耐热的 PI 导热薄膜。当 ND 负载量为 0.1 wt% 时,PI 复合薄膜的导热系数在面外和面内方向分别提高了 175% 和 45%,杨氏模量增加了 70%,热分解温度也从纯 PI 薄膜的 544 增至 572 $^{\circ}\text{C}$ 。此外,类石墨氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)作为一类半导体材料因其独特的类石墨层状结构、原子间强共价键和键长短的特点,使其也具有高的面内热传输能力,近年来在导热领域颇受关注。如 Dong 等^[58]采用分子动力学模拟预测了 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的导热性能。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 导热系数随横向尺寸的变化在 $50.9 \sim 111.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 范围内波动。Wang 等^[59]也首次采用 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为新型导热填料增强 PI 薄膜的导热性能。当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载量为 20 wt% 时,PI/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 薄膜的面内导热系数为 $2.04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,相比于纯 PI 薄膜($0.18 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)提升了 11 倍。同时,由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的半导体特性,PI/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合薄膜在填料含量为 20 wt% 时体积电阻率仍保持较高数值,约为 $3.83 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.2 导电导热型填料增强聚酰亚胺薄膜导热性能

聚合物复合材料的导热特性除与导热填料的类型、界面热阻、导热通路有关外,也与导热填料本征导热系数的大小密切相关。一般来说,导热填料本征导热系数越大,在相同填料含量下复合材料导热系数提升幅度会越大。高导热系数填料更易在低添加量下满足聚合物对导热性能提升的需求,并且有效避免导热填料的过量对聚合物基体的力学等综合性能的影响。由表 1 可知,相比于陶瓷填料,金属和无机碳材料均展现了更为优异的导热系数,如石墨烯在室温下的理论导热系

数高达 $5300 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[60]。这是因为在金属和无机碳材料中,自由移动的电子和声子均为热传递的载体。此外,相比于陶瓷填料的化学惰性,金属和无机碳材料具有制备方法灵活,形貌可控可控以及表面易功能化等特点。基于以上优势,将其作为导热填料引入到 PI 基体中被广泛关注。遗憾的是,金属和无机碳材料的加入在提高 PI 薄膜导热性能的同时,也提升了其导电性,从而限制了 PI 薄膜在有电绝缘要求的场合中应用。因此,为了能够发挥导电导热填料优异导热性能的优势,同时兼顾 PI 基体的电绝缘性能,大量对金属和无机碳材料绝缘化的研究工作逐渐开展,其中利用电绝缘材料进行表面包裹是普遍采用的一类方法。如 Zhou 等^[61]利用 SiO_2 作为绝缘包覆层、聚乙烯吡咯烷酮为偶联剂对 Ag 纳米颗粒(Ag 直径约 50 nm)进行原位包覆,成功制备了具有核-壳结构的导热绝缘 Ag@ SiO_2 复合填料。进一步将不同比例 Ag@ SiO_2 : Al 以 50 vol% 添加量引入到 PI 基体中,再经高温-热压处理获得厚度为 1 mm 的 PI 复合薄膜。当 Ag@ SiO_2 含量为 0 时,Al/PI 复合薄膜的导热系数为 $2.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。随 Ag@ SiO_2 含量逐渐增多,Al 纳米颗粒占比减少,PI 复合薄膜的导热系数逐渐升高,当 Al 纳米颗粒含量减少到 0 时,Ag@ SiO_2 /PI 复合薄膜的导热系数升高为 $7.88 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,这主要是由于 Ag 的本征导热系数($419 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)要远高于 Al ($237 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),该结果也进一步表明,导热填料本征导热系数的大小对 PI 薄膜导热系数有显著影响。此外,作者以 Ag@ SiO_2 /PI 复合薄膜为基础,进一步探究了 SiO_2 绝缘层厚度对 Ag@ SiO_2 /PI 复合薄膜导热系数的影响。结果表明,随 SiO_2 绝缘层厚度逐渐从 0 增至 10、40、70 以及 100 nm 时,Ag@ SiO_2 /PI 复合薄膜的导热系数和介电常数逐渐降低,如图 3 所示,这表明表面 SiO_2 绝缘层对 Ag@ SiO_2 /PI 复合薄膜的导热和介电性能均有重要影响。

尽管利用表面绝缘包裹方式可以满足导电导热填料绝缘性需求,但绝缘层的存在往往会阻碍导热填料之间的直接接触进而抑制高效导热通路的形成。热量的传递路径是先经绝缘层然后到导热填料,然后再经导热填料传递到绝缘层,完成热量在单个导热填料中的传递,以此递推热量在无数个导热填料之间进行传递。由于大部分的绝缘

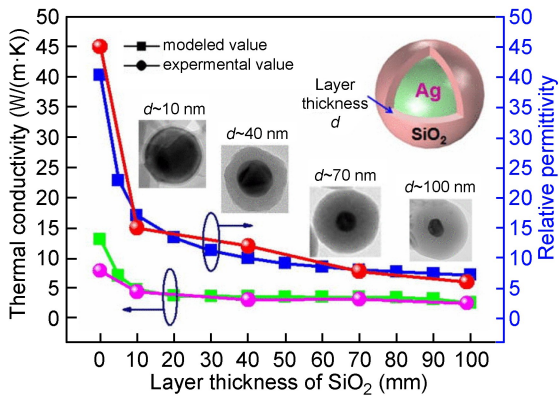


图3 PI复合薄膜的导热系数和介电常数随SiO₂厚度的变化^[61] (2012 AIP Publishing 版权许可)

Figure 3 Thermal conductivity and dielectric constant of PI composite film with the variation of SiO₂ thickness (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2012 AIP Publishing)

层是热的不良导体,在热量传递过程中界面热阻将会大幅增加,从而削弱热量传递效率。基于此,研究人员提出利用高导热的无机绝缘材料对导电导热填料进行表面包覆改性,从而发挥二者的协同导热作用。Dai 等^[62] 为了克服石墨烯(GSs)的导电性同时利用其优异的导热性能,通过在石墨烯表面原位生长 SiC 纳米线制备了 SiC_{NWs}-GSs 复合填料。这里, SiC_{NWs} 的引入有以下几方面优势: (1)GSs 表面的 SiC_{NWs} 有效阻止了 GSs 在 PI 基体中相互接触形成导电网络,从而确保了 PI/SiC_{NWs}-GSs 复合薄膜的电绝缘性; (2)相比于不导热的绝缘包覆层, SiC_{NWs} 具有较高的导热系数 (390 W·m⁻¹·K⁻¹),能与 GSs 协同提高 PI 基体的导热系数; (3)SiC_{NWs} 和 GSs 之间的共价作用使复合填料界面处的声子散射有效降低,进一步确保了 SiC_{NWs}-GSs 复合填料高的导热性能; (4) SiC_{NWs} 的存在大幅增加了 GSs 的表面积,使得 SiC_{NWs}-GSs 之间更易相互接触形成导热通路。结果表明, PI/SiC_{NWs}-GSs 复合薄膜展现了优异的电绝缘性和导热性。在 SiC_{NWs}-GSs 添加量为 7 wt% 时, PI/SiC_{NWs}-GSs 复合薄膜的电导率尽管从纯 PI 薄膜的 1×10⁻¹⁵ S·cm⁻¹ 升到 1×10⁻¹⁰ S·cm⁻¹, 但该数值仍属于电绝缘范围; 此外, 该复合薄膜的导热系数相比于纯 PI 薄膜提高了 138%, 为 0.577 W·m⁻¹·K⁻¹。另外, 该复合薄膜具有宽的温度使用范围, 在三次高低温循环后 (25~175 ℃) 热导率保持一致, 这主要归因于 PI 基

体、SiC_{NWs} 以及 GSs 优异的耐热性能。Wang 等^[33] 通过在 rGO 表面原位生长 g-C₃N₄ 纳米片, 成功制备了高导热且电绝缘的 rGO@g-C₃N₄ 复合填料, 然后通过“类落叶”策略实现了 PI 基体中导热通路的成功构筑, 大幅提升了 PI 薄膜的导热性能。值得注意的是: (1)g-C₃N₄ 与 rGO 之间的结合力主要是 π-π 相互作用, 因此 g-C₃N₄ 在 rGO 表面的原位生长并不会破坏 rGO 的结构, rGO 仍能保持其优异的导热性能; (2)g-C₃N₄ 作为半导体, 不仅能有效阻止 rGO@g-C₃N₄ 在 PI 基体中相互接触时导电网络的形成, 而且其自身良好的导热性能 (约为 45.4 W·m⁻¹·K⁻¹) 又能与 rGO 协同提高 PI 基体的导热性能; (3)g-C₃N₄ 表面含有丰富的活性基团 (-NH₂), 与 PI 的前驱体 PAA 之间具有良好氢键等相互作用, 能有效降低填料与 PI 基体之间的界面热阻; (4) 相比于 rGO@g-C₃N₄ 在 PI 基体中均匀分散来说, “类落叶”策略的采用实现了低含量 rGO@g-C₃N₄ 均匀沉积在 PI 薄膜的底部形成导热通路。结果表明, 当 rGO@g-C₃N₄ 添加量为 10 wt% 时, PI/rGO@g-C₃N₄ 复合薄膜的面内导热系数提升到了 6.08 W·m⁻¹·K⁻¹, 约是纯 PI 薄膜的 30 倍。同时该复合薄膜保持了较高的体积电阻率约为 1×10¹² Ω·cm。

2.3 三维导热骨架增强聚酰亚胺薄膜垂直导热性能

由表 1 可知, 目前常见的导热填料如 BN、SiC、石墨烯、碳纳米管、银纳米线等多为一维纳米线或二维纳米片层, 在 PI 热亚胺化过程中, 这些材料倾向于沿水平方向取向排列。这往往导致 PI 薄膜水平方向导热系数大幅提高, 而垂直方向因缺乏连续的结晶结构导致导热系数提升并不明显。但就 PI 薄膜来说, 把“热点”热量经其厚度方向快速传递到临近部位在某些场合下更为重要。因此, 提高 PI 薄膜垂直方向的导热性能对解决电子器件的热积累问题非常关键。近年来, 研究人员提出了多种策略实现导热填料在 PI 薄膜厚度方向有序排布, 如模板法、外场诱导等, 构筑声子在 PI 薄膜厚度方向的传递路径, 实现 PI 薄膜面外导热系数的大幅提升。如图 4 所示, Duan 等^[63] 提出了通过将 BN 片层包覆在球形 Al₂O₃ 上, 增强了 BN 沿垂直方向的有序排列, 从而提高了 PI 薄膜的面外导热系数。当 Al₂O₃@BN 在 PI 基体

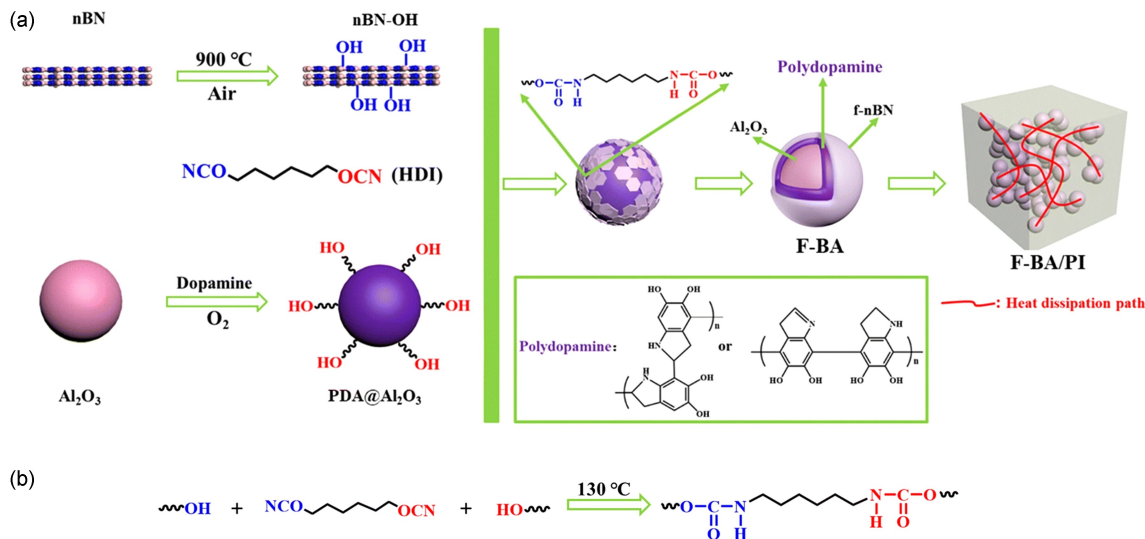


图 4 (a) PI/Al₂O₃@BN 复合薄膜的制备过程示意图;(b) 1,6-二异氰酸己烷作为“桥接剂”与聚多巴胺和 BN 上的羟基的反应过程^[63] (2020 Springer Nature 版权许可)

Figure 4 (a) Schematic diagram of the preparation process of PI/Al₂O₃@BN film; (b) Reaction process of 1,6-diisocyanatohexane as a “bridging agent” with hydroxyl groups on polydopamine and BN (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2020 Springer Nature)

中添加量为 25 wt% 时,复合薄膜的水平 and 垂直导热系数分别为 6.41 和 1.01 W·m⁻¹·K⁻¹,相比于纯 PI 薄膜(0.18 W·m⁻¹·K⁻¹)分别提高了 36 和 6 倍。PI/Al₂O₃@BN 复合薄膜同时保持了优异的介电性能,在 10²~10⁶ Hz 频率范围内介电常数和介电损耗分别小于 3.5 和 0.02。

Liu 等^[64]利用磁场驱动的方法调控了还原氧化石墨烯(rGO)在 PI/BN 复合体系中的排布取向。作者首先用 rGO 包裹被聚多巴胺改性的氧化铁,然后通过均匀混合和原位聚合法将 rGO 和 BN 引入到 PI 基体中,最后在磁场作用下,氧化铁诱导 rGO 沿磁场方向取向,使得复合薄膜的面外方向导热通路得到了增强。rGO 的偏转也增强了 rGO 和 BN 纳米片之间的接触,完善了导热网络;当填料含量为 30 wt% 时,PI 复合薄膜的面内和面外导热系数分别达到 2.532 和 0.425 W·m⁻¹·K⁻¹,比纯 PI 薄膜分别提高了 1233% 和 150%。

近期,Liu 等^[65]报道了一类新型三维导热填料,通过利用 g-C₃N₄ 原位包覆互连碳微球(CM)制备了一个“类豌豆夹”的核壳结构 CM@g-C₃N₄ 复合粉体,其中导热填料的“核”由数个直径为 300~500 nm 的碳微球首尾互连形成,“壳”由半导体 g-C₃N₄ 组成。g-C₃N₄ 作为壳层不仅赋予了 CM@g-C₃N₄ 优异的电绝缘性,其表面丰富的-NH₂ 使 CM@g-C₃N₄ 与 PI 基体间产生共价连

接,从而减少了填料与基体间的界面热阻。当 CM@g-C₃N₄ 添加量为 30 wt% 时,PI 复合薄膜在水平和垂直方向的导热系数相比于纯 PI 薄膜分别提高了 11 倍(1.98 W·m⁻¹·K⁻¹)和 2.4 倍(0.43 W·m⁻¹·K⁻¹)。此外,由于 CM@g-C₃N₄ 优异光吸收能力,PI/CM@g-C₃N₄ 复合薄膜在模拟太阳光下呈现出优异的光-热转化能力,实现了低温环境下的温度调控。该复合薄膜在高低温环境下均具有优异的热管理能力,从而保障了电子器件在较宽温度范围内的可靠稳定运行。此外,归因于半导体 g-C₃N₄ 作为 CM 的封装外壳,CM@g-C₃N₄ 得以保持优异的电绝缘性,当 CM@g-C₃N₄ 添加量为 30 wt% 时,PI 复合薄膜的体积电阻率为 1.4×10¹² Ω·cm。

3 结论与展望

本文主要介绍了近年来 PI 基导热绝缘复合薄膜的研究进展与发展现状,重点讨论了绝缘导热型填料、导电导热型填料以及三维导热骨架增强 PI 薄膜导热性能的制备策略。对于有机-无机复合型 PI 导热绝缘膜来说,连续微观导热通道的构筑是关键,导热性能主要受无机填料类型、形貌及微观排布方式等因素影响。针对 BN 等陶瓷填料已有大量研究方案,如何进一步完善薄膜综合性能是关键。金属、碳基等导电导热填料具有本

征导热系数高等优势,但为了满足绝缘的应用场景需求,大量工作主要围绕绝缘包覆等杂化或复配体系的制备及性能系统开展。同时,针对目前行业迫切需求的高面外导热系数 PI 薄膜,采用模板法等构筑垂直方向导热网络成为近年来的研究热点,如何同时提升薄膜不同方向的导热性能是未来迫切需要解决的问题。

随着高导热 PI 薄膜应用领域越来越广泛,预计未来可能在以下方面开展更多研究工作:(1)开发高品质导热填料,实现 PI 薄膜导热系数提升和工业化应用;(2)通过高导热各向同性导热填料的制备或工艺简单的取向结构设计,满足 PI 薄膜不同方向导热系数的大幅提高,实现热量沿不同方向的快速传递;(3)结合不同应用场景,实现导热 PI 薄膜的多功能集成,如电热、热电、储热及电磁屏蔽性能等;(4)PI 基高效热管理材料在柔性电子、新能源、智能纺织品等方面的开发和应用。

参考文献:

- [1] 李梦嘉,金欣,王闻宇,牛家嵘. 高性能聚酰亚胺纤维的分子结构设计与发展现状. 高分子通报, **2022**, (12), 26-34.
- [2] Zhao, P. P.; Deng, C.; Zhao, Z. Y.; Li, X. Y.; Chen, H.; Wang, Y. Z. Benzaldehyde decorated octadecylamine for tailor-made molecular fire-fighting and efficient thermal energy management. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431, 133480.
- [3] Zhang, B.; Wang, L. W.; Zhang, C.; Wu, S. F. High-performance cellulose nanofiber-derived composite films for efficient thermal management of flexible electronic devices. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 439, 135675.
- [4] 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.
- [5] Wang, Y.; Wang, H. T.; Liu, F.; Wu, X. L.; Xu, J. L.; Cui, H. X.; Wu, Y. J.; Xue, R.; Tian, C.; Zheng, B. J.; Yao, W. Flexible printed circuit board based on graphene/polyimide composites with excellent thermal conductivity and sandwich structure. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2020**, 138, 106075.
- [6] 高梦岩,王畅咏,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.
- [7] 查俊伟,王帆. 高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展. 物理学报, **2022**, 71(23), 155-172.
- [8] 蔡云飞,陈子豪,张腾飞,王启民. 聚酰亚胺基石墨膜材料研究进展. 装备环境工程, **2022**, 19(8), 110-119.
- [9] 杨雪薇,李睿,赵宁,徐坚. 基于六方氮化硼纳米片导热复合材料的研究进展. 高分子通报, **2020**, (12), 1-8.
- [10] 汪朝宇,郝智,申脐,周琴. 填料填充型聚合物基导热材料的研究进展. 高分子通报, **2022**, (1), 18-23.
- [11] Gu, J. W.; Lv, Z. Y.; Wu, Y. L.; Guo, Y. Q.; Tian, L. D.; Qiu, H.; Li, W. Z.; Zhang, Q. Y. Dielectric thermally conductive boron nitride/polyimide composites with outstanding thermal stabilities *via in-situ* polymerization-electrospinning-hot press method. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2017**, 94, 209-216.
- [12] Shi, C. Y.; Hao, X. J.; Zha, J. W. Aluminum nitride/polyimide nanocomposite films with high thermal conductivity and low dielectric permittivity. *J. Adv. Phys.*, **2012**, 1(1), 78-83.
- [13] Wang, H. T.; Ding, D. L.; Liu, Q.; Chen, Y. H.; Zhang, Q. Y. Highly anisotropic thermally conductive polyimide composites *via* the alignment of boron nitride platelets. *Compos. B Eng.*, **2019**, 158, 311-318.
- [14] 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.
- [15] Deng, W.; Qu, K. X.; Yang, M.; Li, G. A.; Ren, Y. C.; Cui, W. W. Impregnation assisted graphene oxide/polyimide nanofiber composites with improved thermal conductivity and breakdown strength. *J. Polym. Res.*, **2022**, 29(6), 216.
- [16] 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.
- [17] He, X. H.; Wang, Y. C. Highly thermally conductive polyimide composite films with excellent thermal and electrical insulating properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(5), 1925-1933.
- [18] 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.
- [19] Li, R. Y.; Ding, C. C.; Yu, J.; Wang, X. D.; Huang, P. Enhanced thermal conductivity of polyimide composite film filled with hybrid fillers. *High Perform. Polym.*, **2021**, 33(8), 905-913.
- [20] Zhou, Y. C.; Wu, S. Q.; Liu, F. High-performance polyimide nanocomposites with polydopamine-coated copper nanoparticles and nanowires for electronic applications. *Mater. Lett.*, **2019**, 237, 19-21.
- [21] 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.
- [22] Fang, Y. T.; Dong, J.; Zhao, X.; Chen, T. T.; Xiang, L. P.; Xie, Y. S.; Zhang, Q. H. Covalently linked polydopamine-modified boron nitride nanosheets/polyimide composite fibers with enhanced heat diffusion and mechanical behaviors. *Compos. B Eng.*, **2020**, 199, 108281.
- [23] Ma, X. Y.; Liu, L. Z.; Zhang, X. R.; Lv, T. Thermal conductivity enhancement of polyimide films filled with BN and AlN fillers. *High Perform. Polym.*, **2019**, 31(8), 959-968.
- [24] Yang, Y.; Gao, J. M.; Lei, T.; Yang, J.; Wang, J.; Liu, J. Thermal conductivity and mechanical properties of polyimide composites with mixed fillers of BN flakes and SiC@SiO₂ whiskers. *Polym. Eng. Sci.*, **2020**, 60(5), 1044-1053.
- [25] Liu, D. X.; Ma, C. G.; Chi, H. T.; Li, S. H.; Zhang, P.; Dai, P. B. Enhancing thermal conductivity of polyimide composite film by electrostatic self-assembly and two-step synergism of Al₂O₃ microspheres and BN nanosheets. *RSC Adv.*, **2020**, 10(69), 42584-42595.
- [26] Zou, D. X.; Huang, X. Y.; Zhu, Y. K.; Chen, J.; Jiang, P. K. Boron nitride nanosheets endow the traditional dielectric polymer composites with advanced thermal management capability. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 177, 88-95.
- [27] Kausar, A. Nanodiamond reinforcement in polyamide and polyimide matrices: fundamentals and applications. *J. Plast. Film Sheeting*, **2018**, 34(4), 439-458.
- [28] Clausi, M.; Zahid, M.; Shayganpour, A.; Bayer, I. S. Polyimide foam composites with nano-boron nitride (BN) and silicon carbide (SiC) for latent heat storage. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2022**, 5(2), 798-812.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Haruki, M.; Tanaka, K. Controlling thermal conductivities and electrical insulation properties of carbon nanofiber/polyimide composites using surface coating techniques. *Polym. Compos.*, **2020**, 41(8), 2990-2997.
- [33] Wang, Y. Y.; Zhang, X.; Ding, X.; Li, Y.; Zhang, P.; Shu, M. T.; Zhang, Q.; Gong, Y.; Zheng, K.; Wu, B.; Tian, X. Y. Enhanced thermal conductivity of carbon nitride-doped graphene/polyimide composite film via a “deciduous-like” strategy. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 205, 108693.
- [34] Ding, D. L.; Wang, H. T.; Wu, Z. Q.; Chen, Y. H.; Zhang, Q. Y. Highly thermally conductive polyimide composites via constructing 3D networks. *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 40(17), e1800805.
- [35] Yorifuji, D.; Ando, S. Enhanced thermal diffusivity by vertical double percolation structures in polyimide blend films containing silver nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 211(19), 2118-2124.
- [36] 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.
- [37] Wei, S. Y.; Yu, Q. X.; Fan, Z. G.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Chen, X. D.; Zhang, Y.; Xu, J. R. Fabricating high thermal conductivity rGO/polyimide nanocomposite films *via* a freeze-drying approach. *RSC Adv.*, **2018**, 8(39), 22169-22176.
- [38] Song, H. S.; Park, C.; Bae, Y. S.; Kim, Y. S.; Lim, H. S.; Yoo, Y. Enhanced thermal diffusion in the vertical direction of flexible polyimide composite films with magnetically alignable h-BN platelets *via* ferrofluids hybridization. *J. Mater. Res. Technol.*, **2022**, 20, 2921-2930.
- [39] 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.
- [40] Zhang, Q. R.; Xue, T. T.; Tian, J.; Yang, Y.; Fan, W.; Liu, T. X. Polyimide/boron nitride composite aerogel fiber-based phase-changeable textile for intelligent personal thermoregulation. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 226, 109541.
- [41] Chung, S. H.; Kim, J. T.; Kim, H.; Kim, D. H.; Jeong, S. W. Magnetic alignment of graphite platelets in polyimide matrix toward a flexible electronic substrate with enhanced thermal conductivity. *Mater. Today Commun.*, **2022**, 30, 103026.
- [42] 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.
- [43] Zhang, F.; Feng, Y. Y.; Qin, M. M.; Gao, L.; Li, Z. Y.; Zhao, F. L.; Zhang, Z. X.; Lv, F.; Feng, W. Composite networks: stress controllability in thermal and electrical conductivity of 3D elastic graphene-crosslinked carbon nanotube sponge/polyimide nanocomposite. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(25), 1970173.
- [44] Loeblein, M.; Bolker, A.; Tsang, S. H.; Atar, N.; Uzan-Saguy, C.; Verker, R.; Gouzman, I.; Grossman, E.; Teo, E. H. T. 3D graphene-infused polyimide with enhanced electrothermal performance for long-term flexible space applications. *Small*, **2015**, 11(48), 6425-6434.
- [45] Niu, H. Y.; Guo, H. C.; Kang, L.; Ren, L. C.; Lv, R. C.; Bai, S. L. Vertical alignment of anisotropic fillers assisted by expansion flow in polymer composites. *Nanomicro Lett.*, **2022**, 14(1), 153.
- [46] Zhou, Y. C.; Li, S. S.; Zhao, Y.; Ling, Z. Y.; Zhang, Z. G.; Fang, X. M. Compatible paraffin@SiO₂ microcapsules/polydimethylsiloxane composites with heat storage capacity and enhanced thermal conductivity for thermal management. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 218, 109192.
- [47] Zhou, S. S.; Xu, T. L.; Jin, L. Y.; Song, N.; Ding, P. Ultraflexible polyamide-imide films with simultaneously improved thermal conductive and mechanical properties: design of assembled well-oriented boron nitride nanosheets. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 219, 109259.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] Ou, X. H.; Chen, S. S.; Lu, X. M.; Lu, Q. H. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry. *Compos. Commun.*, **2021**, 23, 100549.
- [51] Wang, Z. D.; Cheng, Y. H.; Yang, M. M.; Huang, J. L.; Cao, D. X.; Chen, S. Y.; Xie, Q.; Lou, W. X.; Wu, H. J. Dielectric properties and thermal conductivity of epoxy composites using core/shell structured Si/SiO₂/polydopamine. *Compos. B Eng.*, **2018**, 140, 83-90.
- [52] Huang, J. C.; He, C. B.; Xiao, Y.; Mya, K. Y.; Dai, J.; Siow, Y. P. Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties. *Polymer*, **2003**, 44(16), 4491-4499.
- [53] 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.
- [54] Ding, D. L. ; Shang, Z. H. ; Zhang, X. ; Lei, X. F. ; Liu, Z. G. ; Zhang, Q. Y. ; Chen, Y. H. Greatly enhanced thermal conductivity of polyimide composites by polydopamine modification and the 2D-aligned structure. *Ceram. Int.*, **2020**, 46(18), 28363-28372.
- [55] 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.
- [56] Yang, X. ; Yu, X. Y. ; Naito, K. ; Ding, H. L. ; Qu, X. W. ; Zhang, Q. X. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites filled with modified h-BN and nanodiamond hybrid filler. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2018**, 18(5), 3291-3298.
- [57] 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.
- [58] Dong, Y. ; Meng, M. ; Groves, M. M. ; Zhang, C. ; Lin, J. Thermal conductivities of two-dimensional graphitic carbon nitrides by molecule dynamics simulation. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **2018**, 123, 738-746.
- [59] 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.
- [60] Li, Y. H. ; Zhu, Y. F. ; Jiang, G. P. ; Cano, Z. P. ; Yang, J. ; Wang, J. ; Liu, J. L. ; Chen, X. H. ; Chen, Z. W. Boosting the heat dissipation performance of graphene/polyimide flexible carbon film *via* enhanced through-plane conductivity of 3D hybridized structure. *Small*, **2020**, 16 (8), e1903315.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] Duan, G. Y. ; Cao, Y. T. ; Quan, J. Y. ; Hu, Z. M. ; Wang, Y. ; Yu, J. R. ; Zhu, J. Bioinspired construction of BN@ polydopamine@ Al₂O₃ fillers for preparation of a polyimide dielectric composite with enhanced thermal conductivity and breakdown strength. *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55(19), 8170-8184.
- [64] 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.
- [65] Liu, S. S. ; Wang, Y. Y. ; Xiao, C. ; Jiang, M. ; Ding, X. ; Zhang, H. ; Zheng, K. ; Chen, L. ; Tian, X. Y. ; Zhang, X. Pea-pod-like carbon microspheres encapsulated by graphene-like carbon nitride for enhanced thermal conductivity in polyimide films. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(9), 6553-6562.