复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
Engineering Village

导热聚酰亚胺及其复合材料的研究进展

涂思帆 杨丹妮 梁旭昀 钟荣健 胡德超 林静

Research progress of thermally conductive polyimide and its composites

TU Sifan, YANG Danni, LIANG Xuyun, ZHONG Rongjian, HU Dechao, LIN Jing

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230612.001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚合物基绝缘导热复合材料中碳系填料的研究进展

Research progress of carbon-based fillers in polymer matrix insulating and thermally conductive composites

复合材料学报. 2021, 38(4): 1054-1065 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201224.001

BN表面改性对BN/环氧树脂复合材料导热性能的影响

Effects of BN surface modification on thermal conductivity of BN/epoxy composites

复合材料学报. 2018, 35(2): 275-281 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170509.002

本征导热高分子材料研究进展

Progress in intrinsic thermally conductive polymers

复合材料学报. 2021, 38(7): 2038-2055 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210312.001

复合材料负泊松比格栅结构设计及力学性能评价

Structural design and mechanical characterization of an auxetic advanced grid structure composite

复合材料学报. 2021, 38(4): 1107-1114 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200623.002

聚合物基电磁屏蔽复合材料的结构设计与性能研究进展

Research progress of structure design and performance of polymer-based electromagnetic shielding composites

复合材料学报. 2021, 38(5): 1358-1370 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201208.003

聚酰亚胺改性C/C复合材料的制备及性能

Preparation and properties of polyimide modified C/C composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 186-191 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.004

扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 40 卷 第 11 期 11 月 2023 年
Vol. 40 No. 11 Nov 2023

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20230612.001

导热聚酰亚胺及其复合材料的研究进展

涂思帆[1]，杨丹妮[1]，梁旭昀[1]，钟荣健[1]，胡德超*[1,2]，林静[2,3]

（1. 佛山科学技术学院　材料科学与氢能学院，佛山 528000；2. 华南理工大学　广东省高性能与功能高分子材料重点实验室，广州 510640；3. 五邑大学　应用物理与材料学院，江门 529020）

摘　要：随着电子设备朝着小型化、集成化和多功能化的趋势不断发展，实现电子材料的高导热性能对电子设备的稳定运行和使用寿命至关重要。聚酰亚胺 (PI) 因其优异的耐热性能和力学性能被广泛应用于热管理领域，然而传统 PI 的本征导热系数较低，难以满足电子器件的快速散热需求，发展新型高导热 PI 及 PI 复合材料成为目前国内外的研究重点。本文从 PI 分子链结构、分子链取向及分子间相互作用等方面阐述了非晶型与液晶型两类本征型导热 PI 的制备与性能调控，系统探讨了填料表面修饰、杂化改性、取向设计、三维网络构筑等方法对 PI 复合材料结构与性能的影响规律，最后对高导热 PI 及 PI 复合材料研究中面临的挑战进行了总结与展望。

关键词：聚酰亚胺；导热性能；复合材料；本征导热；填料；结构设计

中图分类号：TB332　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1000-3851(2023)11-6043-18

Research progress of thermally conductive polyimide and its composites

TU Sifan[1], YANG Danni[1], LIANG Xuyun[1], ZHONG Rongjian[1], HU Dechao*[1,2], LIN Jing[2,3]

(1. School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University, Foshan 528000, China; 2. Key Lab of Guangdong High Property and Functional Macromolecular Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: With the continuous development of electronic equipment towards miniaturization, integration and multifunction, the high thermal conductivity of electronic materials has become critically significant to ensure the stable operation and service life of electronic equipment. Polyimide (PI) is widely used in the thermal management field because of its excellent heat resistance and mechanical properties. However, the intrinsic thermal conductivity of traditional PI is low, which is difficult to meet the rapid heat dissipation requirements of electronic devices. The development of new highly thermally conductive PI and PI composites has become a research hotspot. This paper introduces the preparation and performance regulation of amorphous polyimides and liquid crystalline polyimides based on the molecular chain structure, molecular chain orientation and molecular interaction of intrinsic thermally conductive PI, and discusses the influence of surface modification, constructing hybrid fillers, orientation design, three-dimensional network structure on the structure and performance of PI composites. Finally, the challenges of highly thermally conductive PI and PI composites are summarized and prospected.

Keywords: polyimide; thermal conductivity; polymer composites; intrinsic thermal conduction; filler; structural design

随着电子器件日趋小型化、集成化和功能化，电子元器件运行时产生的大量热量已严重影响电子设备的稳定运行和使用寿命。特别是 5G 时代到来之后，高导热聚合物材料的开发已变得迫在

收稿日期：2023-03-20；**修回日期**：2023-05-17；**录用日期**：2023-06-06；**网络首发时间**：2023-06-12 16:44:48

网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230612.001

基金项目：广东省基础与应用基础研究基金 (2021 A1515110405)；广东省高性能与功能高分子材料重点实验室开放基金 (20220612；20220615)；广东省大学生创新创业培训计划 (S202211847048)；佛山科学技术学院学术基金 (xsjj202206 zrb04；xsjj202206 zrb05)
Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021 A1515110405); Open Fund for Key Lab of Guangdong High Property and Functional Macromolecular Materials (20220612; 20220615); College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program of Guangdong Province (S202211847048); Student Academic Fund of Foshan University (xsjj202206 zrb04; xsjj202206 zrb05)

通信作者：胡德超，博士，特聘青年研究员，硕士生导师，研究方向为高分子改性与功能复合材料　E-mail: msdchu@fosu.edu.cn

引用格式：涂思帆，杨丹妮，梁旭昀，等. 导热聚酰亚胺及其复合材料的研究进展 [J]. 复合材料学报，2023，40(11)：6043-6060.
TU Sifan, YANG Danni, LIANG Xuyun, et al. Research progress of thermally conductive polyimide and its composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11): 6043-6060(in Chinese).

眉睫。聚酰亚胺 (Polyimide，PI) 是一种主链上含有酰亚胺环的高性能聚合物，具有突出的耐热性能、力学性能、化学稳定性和绝缘性能，在航空航天、微电子、轨道交通、柔性显示和新能源等领域得到了广泛应用[1]。但传统 PI 的本征导热率较低，限制了其在电子设备热管理中的应用[2]。为此，研究者们一方面从 PI 的分子结构设计出发，通过调控 PI 的分子链结构、聚集态结构及分子间作用力，有效改善了 PI 结构的有序性，延长了声子传播的平均自由程，使其本征导热系数得以提升[3]；另一方面通过在 PI 基体中添加高导热填料，调控导热填料在基体中的分散分布，构筑有序的导热通路，进而有效减弱声子散射，实现了 PI 复合材料导热性能的显著提高。

基于上述研究，本文聚焦高导热 PI 及其复合材料研究中的热点问题，深入分析了本征型 PI 导热率的影响因素，并从填料的表面修饰、杂化改性、取向设计及三维网络构筑等方面对填充型 PI 导热复合材料进行了阐述，最后对高导热 PI 及其复合材料在研究中面临的技术挑战和发展趋势进行了总结与展望。

1 本征型导热聚酰亚胺

本征导热 PI 是通过在分子设计、合成和加工过程中调控分子链的形态、结构及链间相互作用，提升 PI 内部结构的有序性，减少声子散射，从而获得具有一定导热性能的纯 PI[4]。当前本征型导热 PI 主要分为非晶型 PI 和液晶型 PI，导热率主要受其分子链结构、分子链取向及分子间相互作用等因素影响[5]。

1.1 非晶型聚酰亚胺

通过调控分子链结构可以有效改善非晶型 PI 的导热性能，如 Xiao 等[6] 通过引入不同极性基团的单体制备了一系列含有—CF_3 基团的 PI，表现出良好的透明度、低太阳吸收率和高导热系数，其导热率最高可达 0.40 W/(m·K)，明显高于不含极性基团的 PI (0.19 W/(m·K))，这表明在分子链中引入极性基团的单体可以调控 PI 分子链中结构单元的化学组成，从而提升 PI 的导热性能。此外，提高分子链段聚集体结构的有序性、调控分子量使卷曲的分子链变舒展等方法也可以提高非晶型 PI 的导热率，如 Lei 等[7] 采用两步湿纺丝法通过均苯四甲酸二酐 (PMDA)/对苯二胺 (PDA)、PMDA/4, 4'-二氨基二苯醚 (ODA) 和 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐 (BPDA)/PDA 制备得到 3 种典型的 PI 材料，采用分子模拟方法 (图 1) 从链构象对 PI 性能进行了分析，分子链的有序取向和堆叠结构也可促使声子快速传输，从而提高 PI 的导热率。

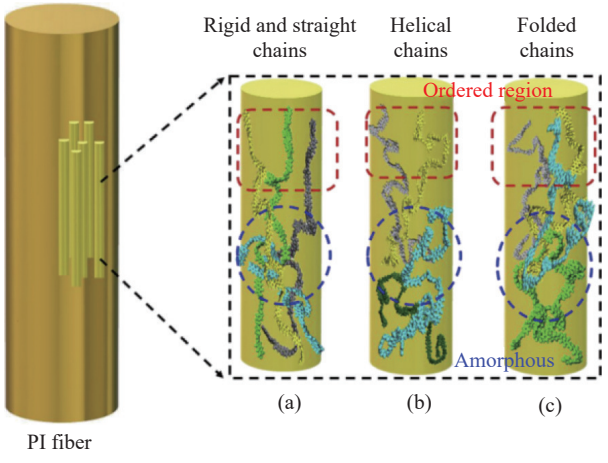


图 1 聚酰亚胺 (PI) 纤维的分子填充模型[7]

Fig. 1 Molecular packing model of polyimide (PI) fibers[7]

分子链沿着取向的方向进行定向排列可以使分子结构中的非晶部分有序化，能够为声子的传输提供高速通道[4]，因此分子链取向被认为是提高非晶型 PI 导热率最有效的途径。Morikawa 等[8] 通过应用温度波分析法 (TWA) 研究了一系列不同结构 PI 薄膜的导热性。结果表明，主链取向会影响自旋涂覆的芳香族 PI 的导热性能，导热系数根据旋转涂层 PI (结构为 PMDA/ODA) 的主链取向变化了 1.4 倍。在改善分子链取向的同时，若还存在氢键相互作用、拉伸或热压过程可进一步提高 PI 的导热率。如 Xiang 等[9] 采用湿纺丝法和热亚胺化沿 PI 纤维轴进行了一定程度的链取向，随后通过热拉伸处理制备得到非晶型导热 PI 纤维。实验发现，由于分子链取向和氢键的存在，未拉伸的 PI 纤维导热率为 1.13 W/(m·K)，拉伸之后可以实现 PI 高导热率 (2.13 W/(m·K)) 和高稳定性 (玻璃化转变温度 T_g~500℃)。Yoon 等[10] 利用 4, 4'-邻二苯二甲酸酐 (ODPA) 和 2, 2-双 [4-(4-氨基苯氧基) 苯基] 丙烷 (BAPP) 通过静电纺丝和热压过程制备了纳米纤维 PI，研究表明，静电纺丝过程改善了链的取向，热压过程中的高压和热处理促进了 π-π 相互作用的形成，提高了 PI 的导热系数，其导热率达到 0.98 W/(m·K)，约为溶液铸型 PI 薄膜的 10 倍。

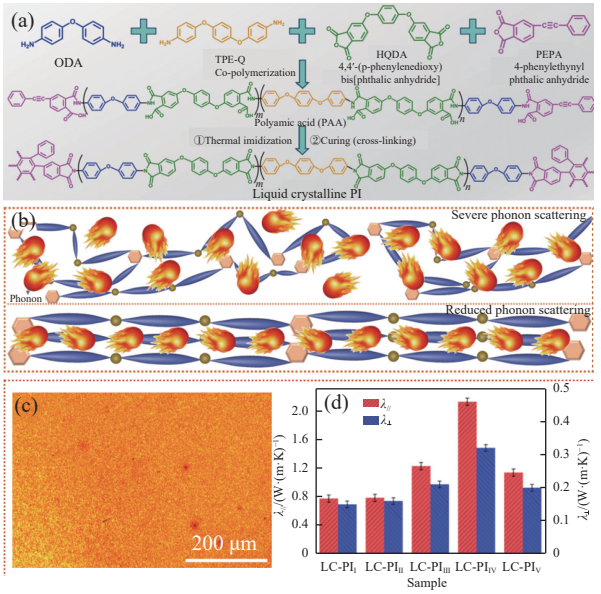
分子间相互作用主要是通过影响分子的空间

构型来有效维持分子链结构的有序性，从而提高聚合物的导热性能[11]。Liu 等[12] 用共聚法将 2, 4, 5, 7-四氨基-1, 8-二羟基蒽-9, 10-二酮 (4NADA) 单体引入到 PI 骨架，研究发现，4NADA 的 π-共轭键抑制了链的畸变，同时其 α-取代基自发地与羰基形成分子内氢键，有效避免了共聚物过量的声子散射。当二胺中 4NADA 的摩尔比为 10% 时，制备的 PI 导热率达到 0.58 W/(m·K)，比普通的 PI 高 3 倍，同时 PI 还具有良好的高温稳定性和优异的力学强度。这种共聚技术虽较易实现，但在 4NADA 高摩尔比下，无规共聚物的自由体积会增加，进而使分子间氢键难以形成，相应的 PI 薄膜也会变得不均匀。

1.2 液晶型聚酰亚胺

液晶 PI 具有排列规整的分子链，可以较好地抑制界面声子散射，提高声子传热的自由度[13]，因此设计液晶 PI 的分子链结构是制备本征型高导热 PI 的有效方法。Ruan 等[14] 合成了具有热致液晶行为的 PI (即 LC-PI) 预聚物，LC-PI 的合成化学反应如图 2(a) 所示。研究发现，通过调整液晶范围可制备出高导热的 LC-PI 薄膜，图 2(b) 为液晶 PI 薄膜的低 (上) 和高 (下) 固有热导率的机制示意图，特别是，该薄膜的液晶范围与固化温度高度拟合，使其分子链可以保持完美的有序结构。此外，如图 2(c) 所示，从固化后 LC-PI_{IV} 薄膜的偏光显微镜 (POM) 图中可以观察到斑点，这表明在液晶范围内 PI 薄膜的液晶结构得到了很好的保留。经测试可知，当 ODA 与 1, 4-二 (4-氨基苯氧) 苯 (TPE-Q) 的摩尔比为 1∶3 时，室温下液晶型 PI 薄膜的面内 ($\lambda_{/\!/}$) 和面外 ($\lambda_{\perp}$) 热导率分别可达 2.11 W/(m·K) 和 0.32 W/(m·K) (图 2(d))，同时表现出优异的力学性能。综上所述，利用液晶分子的有序性制备 PI 是提高其固有导热率的有效途径，但若制备时液晶范围与固化温度不符合，分子链则处于无序状态，PI 导热性能往往难以提升。

液晶聚合物的刚性或半刚性链段使分子链形成有序的结构，呈现出微周期性的取向[3]，由于液晶聚合物主链的取向方向与声子的传导方向相对应，因此除了设计分子链结构，液晶聚合物也有望在链取向方向上提高导热系数。Shoji 等[15] 通过在链端引入乙基端基的交联反应，制备了一种具有硅氧烷单元的交联液晶 PI 薄膜，结果表明 PI 链在薄膜的厚度方向上垂直排列，且交联程度



ODA—4, 4′-diaminodiphenyl ether; TPE-Q—1, 4-bis(4-aminophenoxy)benzene; PI—Polyimide

图 2 (a) 液晶聚酰亚胺 (LC-PI) 的合成化学反应；(b) 液晶 PI 薄膜的低 (上) 和高 (下) 固有热导率的机制示意图；(c) 室温下 LC-PI_{IV} 薄膜的偏光显微镜 (POM) 图像；(d) LC-PI 薄膜的面内导热率 $\lambda_{/\!/}$ 和面外导热率 $\lambda_{\perp}$ 值[14]

Fig. 2 (a) Synthetic chemical reaction of liquid crystalline polyimide (LC-PI); (b) Schematic diagram of the mechanisms for low (up) and high (down) intrinsic thermal conductivities of liquid crystal PI; (c) Polarizing microscope (POM) images of LC-PI_{IV} films at room temperature; (d) In-plane thermal conductivity $\lambda_{/\!/}$ and out-plane thermal conductivity $\lambda_{\perp}$ of LC-PI films[14]

的增加扩大了链排列的面积，这种链排列对声子在 PI 薄膜厚度方向上的传导起了重要作用，从而提高了其热扩散率。

增强分子间相互作用建立连接结构，从而促进声子的传递，有利于提高本征导热 PI 的导热率[5]。为了研究液晶聚合物的导热机制，Sasaki 等[16] 通过对 4-七苯基-4'-氰联苯 (7CB) 全原子分子动力学模拟，确定了对流、分子内相互作用和分子间相互作用对导热系数的贡献。分析表明，平行于向列方向导热率的贡献高于垂直向列方向的贡献，这是由于液晶 PI 在平行于向列的方向上，取向键的拉伸和键弯曲的相互作用更高，且液晶 PI 分子更容易向平行于向列的方向移动。该研究为制备高导热液晶 PI 提供了有力的理论支持。

上述关于非晶型 PI 和液晶型 PI 的大量研究表明，PI 分子链结构、分子链取向和分子间相互作用等因素会对其导热性产生重要影响，典型的本征导热聚酰亚胺的导热性能如表 1 所示。虽然现

在已有大量本征导热 PI 结构设计的研究，但仍有许多问题亟待解决，例如在液晶范围内如何实现可控固化来制备液晶型 PI 及液晶型 PI 在分子间作用的相关研究还有待完善等，都是今后需要努力的方向。因此未来在设计制备本征高导热 PI 时，必须要综合考虑其自身的分子链与聚集态的结构特点，在其他性能兼顾的前提下，通过分子结构设计有目的地调控 PI 以制备出更具发展潜力的新型高导热材料，为拓展本征导热 PI 在更多领域的应用奠定基础。

表 1　本征导热聚酰亚胺的导热性能

Table 1　Thermal conductivity of various intrinsic thermally conductive polyimide

类型	化学结构	导热率/(W·(m·K)$^{-1}$)	参考文献
非晶型聚酰亚胺调控分子链结构	6FDA/TFB/BAPP	0.40	[6]
非晶型聚酰亚胺分子链取向、分子间相互作用	PPD/BIA/BPDA	2.13	[9]
非晶型聚酰亚胺分子链取向、分子间相互作用	ODPA/BAPP	0.98	[10]
非晶型聚酰亚胺分子间相互作用	PMDA/ODA/4NADA	0.58	[12]
液晶型聚酰亚胺调控分子链结构	ODA/TPE-Q/HQDA/PEPA	$\lambda_{/\!/}$=2.11, $\lambda_{\perp}$=0.32	[14]

Notes: FDA—4, 4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride; TFB—2, 2'-bis(trifluoromethyl)-benzidine; BAPP—2, 2-bis(4-(4-aminophenoxy)-phenyl) hexafluoropropane; BPDA—3, 3', 4, 4'-biphenyldianhydride; PDA—p-phenylene diamine; PMDA—Pyromellitic dianhydride; PPD—p-phenylenediamine; BIA—2-(4-aminophenyl)-5-amino-benzimidazole; ODPA—4, 4′-oxydiphthalic anhydride; 4NADA—2, 4, 5, 7-tetraamino-1, 8-dihydroxyanthracene-9, 10-dione monomers; PEPA—4-phenylethynyl phthalic anhydride; HQDA—4, 4′-(p-phenylenedioxy)bis[phthalic anhydride].

2　填充型聚酰亚胺复合材料

尽管本征型导热 PI 在分子结构设计方面取得了较大进展，但由于本征型导热 PI 的反应条件不可控、副产物较多、原料选择有限及成本较高等问题，目前高导热 PI 的理论研究和工业化生产仍主要集中于填充型 PI 导热复合材料。填充型 PI 导热复合材料是通过向 PI 基体中添加高导热填料而制得的，具有制备工艺简单、操作过程方便、加工成本低廉等优势。

众所周知，导热复合材料不仅与聚合物基体相关，还与导热填料的种类、添加量、尺寸形貌等因素密切相关，同时聚合物基体/导热填料、填料/填料之间的界面相互作用也会对复合材料最终的导热性能产生较大影响[17-19]。一般而言，当 PI 复合材料中的导热填料添加较少时，填料容易被 PI 基体包覆，使填料之间难以形成有效的导热通路，PI 复合材料的导热率提升有限；随着填料添加份数的增加，导热填料逐渐搭接形成高效的导热网络。然而，高份数的填料往往会造成 PI 复合材料密度的增加，影响复合材料的轻量化，同时对力学性能也会造成一定的恶化。为了实现 PI 复合材料在较低添加份数下导热性能的显著改善，研究者们从填料表面修饰、杂化改性、取向设计及三维导热网络构筑等方面做了重要探索。表 2 为采用不同方法制备的填充型导热 PI 复合材料的导热性能。

2.1　填料的表面修饰

通过引入导热填料可以明显提升 PI 复合材料的导热率，但聚合物与填料之间的界面不相容是限制 PI 复合材料导热性能的重要因素[20]。填料的表面改性是改善界面不相容、促进填料分散以降低界面热阻的有效方式，常见的填料改性分为共价键改性和非共价键改性[21]。

当填料比增加时，填料在高浓度下会趋于团聚，使填料与聚合物基体的接触面积减少，不利于导热路径的连续性。利用有机改性剂对填料进行表面处理，可以使填料与聚合物基体之间具有较强的界面黏附性，有利于声子耦合和热传输[22]。Chao 等[23]采用 ODA 改性 1D 多壁碳纳米管 (MWCNT)，并通过原位聚合制备了 PI 基纳米复合材料。研究发现，有机改性剂对填料的表面改性可有效提高 MWCNT 与 PI 基体的相容性。研究发现，当添加 3wt% 的 MWCNTs-ODA 时，PI/MWCNTs-ODA 复合薄膜导热系数高达 0.4397 W/(m·K)，比纯 PI 导热系数 (0.1366 W/(m·K)) 增加了 221.89%。同时，PI 复合膜具有优异的力学性能，通过 PI 复合膜的拉伸试验表明，含 3wt%MWCNTs-ODA 的 PI 复合膜的拉伸强度达到 141.48 MPa，比纯 PI 膜高 20.74%。Ruan 等[24]采用表面活性剂聚乙二醇三甲基壬基醚 (TMN) 对 2D 填料氟化石墨烯 (LC-

表 2 填充型导热聚酰亚胺的导热性能

Table 2 Thermal conductivity of polyimide composites with different fillers

类型	填料	添加量	导热率/(W·(m·K)$^{-1}$)	参考文献
共价键改性	ODA改性MWCNT	3wt%	0.4397	[23]
共价键改性	EPPOSS改性Gh-BN	0.3wt%	0.36	[27]
非共价键改性	TMN改性LC-GeF	15wt%	$\lambda_{//}$=4.21, $\lambda_{\perp}$=0.63	[24]
杂化填料	h-BN-ND	40wt%	0.98	[35]
杂化填料	f-MWCNT-g-rGO	40wt%	1.60	[36]
磁取向	PDA改性GF	30wt%	$\lambda_{//}$=2.532, $\lambda_{\perp}$=0.425	[43]
磁取向	mf-BN	30wt%	1.246	[44]
电取向	h-BN	14.2vol%	0.59	[46]
应力取向	GF/AlN	11wt%	11.19	[49]
应力取向	BN	20wt%	14.7	[20]
真空抽滤	ae-BN	30vol%	6.57	[51]
真空抽滤	h-BN@PDA	20vol%	3.01	[52]
模板法	GWFs	12wt%	3.73	[54]
模板法	3DSG	11wt%	2.63	[41]
模板法	CNT@CF	20wt%	4.25	[55]
静电纺丝法	mBN	30wt%	0.696	[61]
静电纺丝法	BNNS, CNT	30wt%	8.40	[62]
隔离结构	BN	30wt%	$\lambda_{//}$=2.81, $\lambda_{\perp}$=0.73	[65]
隔离结构	BNNSs	12.4vol%	4.25	[66]

Notes: MWCNT—Carbon nanotube; TMN—Polyethylene glycol trimethylnonyl ether; LC-GeF—Graphene fluoride; EPPOSS—Epoxidized polyhedral oligomeric silsesquioxanes; Gh-BN—KH550 modified hexagonal boron nitride; ILFG—Ionic liquid functionalized graphene; h-BN—Hexagonal boron nitride; ND—Nanodiamond; f-MWCNT—Urea functionalized multi-walled carbon nanotubes; rGO—Reduced graphene oxide; First GF in Table 2—Reduced GO/γ-FeOOH/γ-Fe_2O_3 hybrid nanoparticle; mf-BN—Fe_3O_4 nanoparticles was attached to the surface of the h-BNs with hydroxyl groups; GF in GF/AlN—Graphene flakes; AlN—Polyhedral aluminum nitride; ae-BN—Polydisperse hexagonal boron nitride; GWFs—Graphene woven fabrics; 3DSG—A rigid three-dimensional structure composed of silicon carbide nanowire@graphene sheets; CNT@CF—Grafted carbon nanotubes onto carbon fiber surface; BNNS—Boron nitride nanosheet; mBN—Micrometer boron nitride.

GeF) 进行液晶改性，利用本征导热 LC-PI 基质制备出导热 LC-GeF/LC-PI 复合薄膜，实现了填料有序排列。结果表明，含 15wt%LC-GeF 的 LC-GeF/LC-PI 复合膜的面内 ($\lambda_{//}$) 和面外 ($\lambda_{\perp}$) 导热率分别达到了 4.21 W/(m·K) 和 0.63 W/(m·K)，远高于正常 PI 的 $\lambda_{//}$(0.77 W/(m·K)) 和 $\lambda_{\perp}$(0.11 W/(m·K))，其杨氏模量、玻璃化转变温度 T_g 和耐热指数 T_{HRI} 分别为 2.4 GPa、349.2℃ 和 278.7℃，也明显优于普通 PI 膜 (1.4 GPa、332.8℃ 和 266.6℃)。

此外，多功能改性剂对填料的表面修饰不仅可以提高 PI 复合材料的导热性，还可赋予 PI 更多的功能性[25-26]。例如，Zhang 等[27] 采用 γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 对 2D 导热填料六方氮化硼 (h-BN) 进行预处理后，制得了改性氮化硼 (Gh-BN)，进一步用环氧基笼型聚倍半硅氧烷 (EPPOSS) 对其改性，制备了 EPPOSS@Gh-BN 纳米片；随后，将其加入到 PI 基体中制备了 PI/EPPOSS@Gh-BN 纳米复合材料 (图 3(a))。如图 3(b) 所示，纯 PI 的断面形貌较光滑，而 PI/EPPOSS@Gh-BN 复合材料的断面中可以明显观察到填料的存在，而且由于 EPPOSS 对复合材料界面的调控作用，PI 与 Gh-BN 之间表现出良好的界面相容性 (图 3(c))。一般而言，填充型聚合物复合材料的力学性能取决于基体与填料在界面处的应力传递效率，良好的界面结合对 PI 复合材料的力学性能也有极大的促进作用，从图 3(d) 可以看出，PI/EPPOSS@Gh-BN 拉伸强度达 114 MPa，明显高于纯 PI 和 PI/Gh-BN 复合材料。此外，PI/EPPOSS@Gh-BN 复合材料还表现出较低的介电损耗 (仅为 0.02) 和良好的导热性能，当 EPPOSS 含量为 0.3wt% 时，PI/EPPOSS@Gh-BN 复合材料导热系数可达 0.36 W/(m·K)(图 3(f))。上述研究表明，POSS 作为一种多功能改性剂有效地扩大了 PI 复合材料的应用领域。

与共价键改性不同，非共价键改性是利用物理相互作用来实现填料的表面功能化，可以有效降低复合材料的界面热阻[28]。Ruan 等[29] 考虑到离子液体 (IL) 的独特结构，采用 π-π、阳离子-π 和范德华力等相互作用制备了 IL 改性的石墨烯 (GN)，

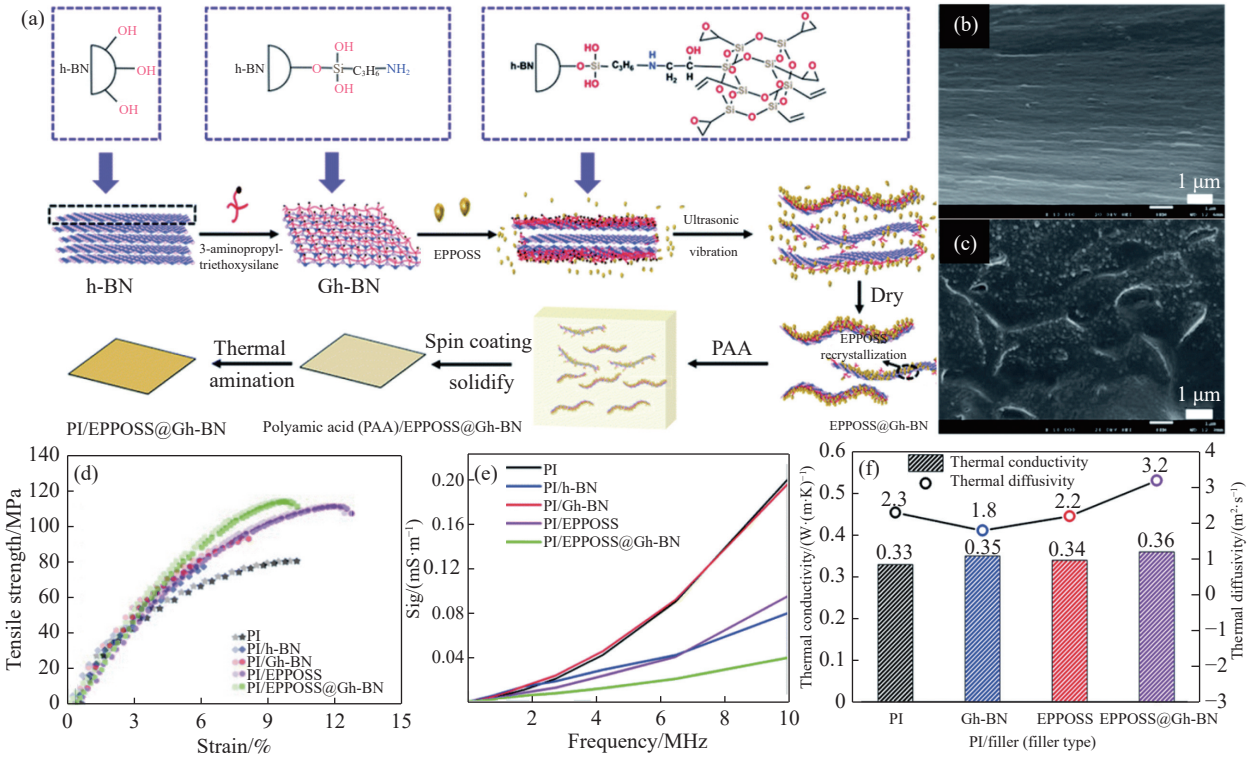


图 3 (a) EPPOSS@Gh-BN 和 PI/EPPOSS@Gh-BN 复合薄膜的制备示意图；纯 PI (b) 和 PI/EPPOSS@Gh-BN 复合材料 (c) 的扫描电镜图像；含不同填料的 PI 复合薄膜的拉伸强度 (d)、介电损耗 (e)、导热系数和热扩散系数 (f)[27]

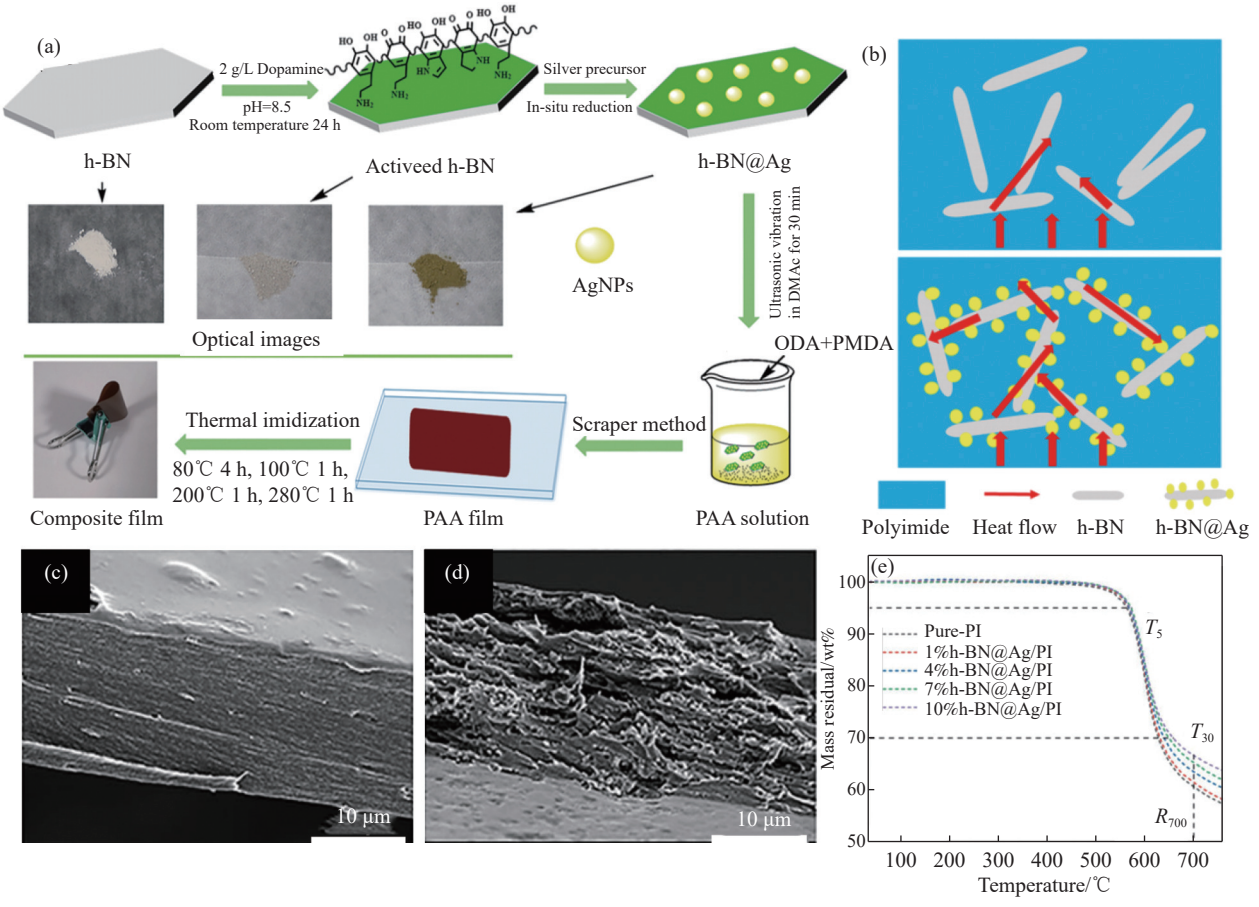
Fig. 3 (a) Schematic diagram of the synthesis of EPPOSS@Gh-BN and PI/EPPOSS@Gh-BN nanocomposite film; SEM micrographs of pure PI (b) and PI/EPPOSS@Gh-BN composites (c); Tensile strengths (d), dielectric losses (e), thermal conductivity and thermal diffusivity (f) of the PI nanocomposite films with different fillers[27]

并通过溶液共混得到离子液体功能石墨烯 (ILFG)/PI 复合材料。由于 ILFG 与 PI 基体具有较强的界面黏附性和亲和性，提高了 GN 在 PI 基体中的分散性、界面相容性和稳定性，因此 ILFG/PI 复合材料表现出优异的导热性能。值得注意的是，尽管通过填料表面改性可以减小界面热阻，提升 PI 复合材料的导热性能，但仍存在表面改性不充分和改性期间导热填料的本征导热率降低的问题[21]。

2.2 杂化填料的构筑

通常，聚合物复合材料的导热系数与填料的形貌结构密切相关[30]，在填充单一填料的聚合物复合材料中，填充维数对导热率的影响往往遵循 2D > 1D > 0D 的趋势，随着填充维数的增加，导热填料之间更容易相互连接，形成良好的导热通路[31]。尽管如此，由于单种填料具有相似的尺寸和形态，即使在填充率较高的情况下，填料之间也存在大量的空隙，不利于导热通路的形成；而利用不同形态结构的填料制备杂化填料不仅能大幅提高填料的紧密度，还可以有效地发挥各自填料的协同作用，实现填料的均匀分散，或者赋予金属及碳基导热填料优异的电绝缘性[32]。根据导热填料的几何结构和接触类型，导热杂化填料可分为“点-线”结构杂化填料、“点-面”结构杂化填料和“线-面”结构杂化填料。例如，与单种 0D 或 1D 导热填料相比，“点-线”结构杂化填料更有助于形成有效的导热渗流网络，从而提高复合材料的导热系数[33]。Tseng 等[34] 在酸处理后的多壁碳纳米管内原位生长了银纳米粒子，制备了具有“点-线”结构的新型杂化填料银填充型碳纳米管 (S-MWCNT)。结果表明，仅添加 1.5wt%S-MWCNTs 杂化填料后，PI 复合材料 (S-MWCNT/PI-1.5) 的热导率即可达 0.37 W/(m·K)。

在 2D 导热填料中，兼具高导热和电绝缘性能的 h-BN 被广泛应用于高导热 PI 复合材料中。为了避免氮化硼在聚合物中的堆积、团聚，目前有许多研究将 h-BN 与 0D 填料进行混合，通过调整填料的杂化比例及 h-BN 与 0D 填料之间的相互作用来提高复合材料的导热性能。如 Li 等[32] 通过原位聚合法、刮板法和热亚化法制备了银-聚多巴胺-六方氮化硼 (h-BN@Ag)/PI 复合膜 (图 4(a))。研究



DMAc—N, N-dimethylacetamide; T_5—Temperatures at the mass loss of 5%; T_{30}—Temperatures at the mass loss of 30%; R_{700}—Residual rate at 700 °C

图 4 (a) 银-聚多巴胺-六方氮化硼 (h-BN@Ag) 填料和 PI 复合膜的制备示意图；(b) PI 复合薄膜的热传输模型；1wt%h-BN@Ag (c) 和 10wt%h-BN@Ag (d) 填充含量的 h-BN@Ag/PI 复合薄膜的扫描电镜图；(e) 纯 PI 和 h-BN@Ag/PI 复合薄膜的热重曲线[32]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the preparation of silver-polydopamine-hexagonal boron nitride (h-BN@Ag) fillers and PI composite films; (b) Heat transport models of the PI composite films; SEM images of h-BN@Ag/PI composite films filled with 1wt%h-BN@Ag (c) and 10wt%h-BN@Ag (d) filler contents; (e) TGA curves of pure PI and h-BN@Ag/PI composite films[32]

发现，当填料含量较低时，PI 复合膜的导热系数没有显著差异；如图 4(b) 所示，随着填料添加份数的增加，h-BN@Ag 在 PI 基体中表现出良好的分散性，且得益于 Ag 纳米颗粒的桥接作用，可形成良好的导热通路。图 4(c) 和图 4(d) 为添加不同份数 h-BN@Ag 的 PI 复合薄膜的扫描电镜图，可以看出，当填料含量为 10wt% 时，h-BN@Ag 彼此相互搭接，PI 复合膜的导热系数达到 0.382 W/(m·K)，约为纯 PI 膜的 1.1 倍；此外，h-BN@Ag 的加入还能够赋予 PI 复合膜良好的热稳定性 (图 4(e))。Yang 等[35] 利用 h-BN 和纳米金刚石 (ND) 作为杂化填料，在 PI 复合材料中构建了有效的导热网络，研究发现，加入 40wt% 混合填料 (ND 和 BN 质量比为 1∶10) 时，PI 复合材料的导热系数最高，达到 0.98 W/(m·K)，是纯 PI 的 5.2 倍。此外，PI 复合材料还具有良好的电绝缘、热稳定性等性能。

类似地，利用 1D 和 2D 导热填料构筑的“线-面”结构杂化填料在导热复合材料中也具有良好的应用前景，可有效降低复合材料的界面热阻。Guo 等[36] 利用 f-MWCNT 和氧化石墨烯 (GO) 构建的杂化填料填充到 PI 中，制备得到了 MWCNT-g-rGO/PI 纳米复合材料，当 f-MWCNT-g-rGO 与 f-MWCNT 的质量比为 2∶1 时，PI 复合材料的最大导热系数达到 1.60 W/(m·K)，约为纯 PI 基体导热系数的 6 倍，同时还保持有良好的力学性能和热稳定性。

上述研究表明，杂化填料的构筑有利于形成良好的导热通路，进而实现在较低填料份数下 PI 复合材料导热性能的提升[37]。然而目前，杂化填料的大规模组装和工业化生产仍存在一定的困难，而且，在杂化填料构筑过程中，对填料的部分处

理 (如酸处理、碱处理等) 也会对填料的晶率造成一定的影响[38]。

2.3 填料的取向设计及三维导热网络

填料的取向设计及三维网络可以克服复合材料在制备过程中填料团聚的缺点，提供了更多的传热通道，在制备高性能导热复合材料方面更具有优势[39-41]。为此，近年来，越来越多的研究通过磁取向、电取向和应力取向对填料进行定向排列，或采用真空抽滤、模板法、静电纺丝、隔离结构等方法构建三维导热网络，实现了 PI 复合材料导热率的显著提高。

2.3.1 磁取向

磁场的方向、大小及位置容易调整，因此通过控制磁场可对磁性物质进行诱导取向，有利于实现导热填料在聚合物中有序分布[42]。

Liu 等[43] 以聚多巴胺 (PDA) 改性的氧化还原石墨烯 (GF) 和磁性针状氧化铁杂化的纳米颗粒为填料，制备得到了 GF-BN/PI(MF) 复合材料 (图 5(a))。通过移动磁场感应策略实现了填料粒子在复合材料中的有序取向，改善了 BN 纳米片与 GF 纳米颗粒之间的协同作用，构建了良好的导热网络，PI 复合材料的断面形貌如图 5(d) 所示。当填料质量分数为 30wt% 时，PI 复合材料的面外和面内导热系数分别达到了 0.425 W/(m·K) 和 2.532 W/(m·K) (图 5(c))，这主要是由于移动磁场感应策略有效改善了 PI 复合材料的导热通路 (图 5(b))。此外，与纯 PI 相比，GF-BN/PI(MF) 还能保持优良的介电性能、较高的拉伸性能和柔韧性。

与移动磁场感应策略不同，具有各向异性的粒子在磁场作用下，沿垂直于 PI 基底的方向重新取向，能显著提高 PI 复合薄膜的垂直导热性能。Song 等[44] 通过铁磁流体表面杂化使四氧化三铁粒子沉积在 h-BN 的表面 (称为 mf-BN)，在磁场的作用下，垂直取向的 mf-BN 填料与 PI 混合制备得到复合薄膜。当 mf-BN 含量为 30wt% 时，PI 复合薄膜的导热系数为 1.246 W/(m·K)，是纯 PI 膜导热系数的 6 倍。

磁取向法有着工艺简单、容易操作、填料取向可控的优势，可解决导热填料的分散问题，同时可以有效降低商业化制备成本。但随着导热填

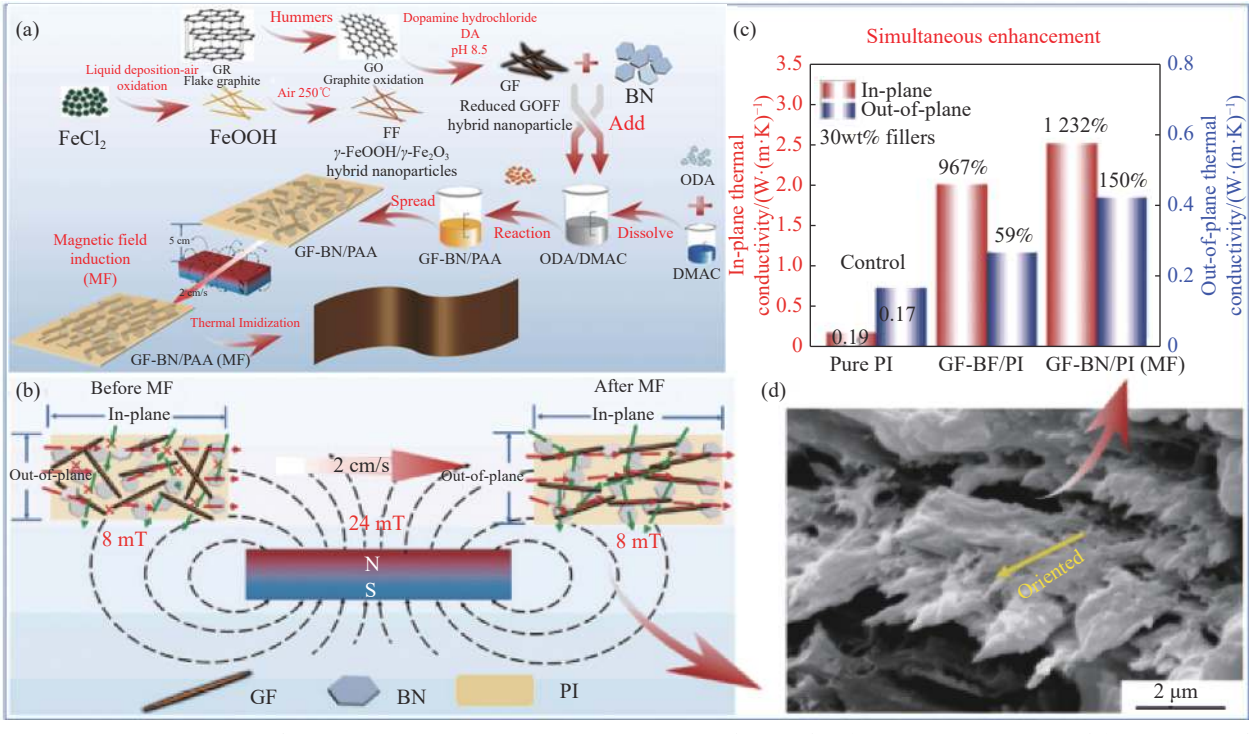


图 5 (a) 石墨烯 (GF) 和移动磁场感应下的石墨烯-氮化硼/聚酰亚胺 (GF-BN/PI(MF)) 复合膜的制备示意图；(b) GF-BN/PI(MF) 复合薄膜的运动磁场感应和导热机制示意图；(c) 纯 PI 和填充含量为 30wt% 的不同 PI 复合膜的导热性能；(d) 30wt%GF-BN/PI(MF) 薄膜撕裂断裂表面的扫描电镜图像[43]

Fig. 5 (a) Schematic illustration of preparation of the graphene (GF) and the graphene-boron nitride/polyimide under moving magnetic field induction (GF-BN/PI(MF)) composite film; (b) Schematic diagram of the moving magnetic field induction and heat conduction mechanism of the GF-BN/PI(MF) composite film; (c) Thermal conductivity of the pure PI and the different PI composite films with 30wt% filler content; (d) SEM images of the fracture surface of 30wt%GF-BN/PI(MF) film[43]

料含量的增高，由于高黏度和严重的团聚现象降低了填料的取向效果，使接触热阻升高，从而降低了导热系数的增长速率[45]。

2.3.2 电取向

在电场作用下，1D 或 2D 结构的导热填料由于感应偶极矩与电场的相互作用可沿着电场方向取向排列[46]，因此，可利用电场诱导取向制备各向异性的导热复合材料。

Haruki 等[46] 发现通过调控电场条件可以控制 h-BN 的取向和排列，并成功制备得到了 h-BN/氟化 PI 复合材料。当 h-BN 的含量为 14.2vol% 时，直流处理制备的 PI 复合材料导热系数为 0.59 W/(m·K)，大约为未经电场处理制备的 PI 复合材料导热系数 (0.40 W/(m·K)) 的 1.5 倍。Romyen 等[47] 通过同时应用电场和磁场实现了碳纳米管 (CNT) 在 PI 复合材料中的定向排列，并研究了不同场强对 CNTs 排列结构的影响。结果表明，当应用的场强较高时，CNTs 的排列程度最佳，可提供更好的导热通路，从而提升 PI 复合材料的导热性能。

电取向法因其电场作用可以制备出具有各向异性的导热 PI 复合材料，但若导热填料本身电场响应较差，则需要进行表面改性处理，且填料含量较多时容易引发团聚现象，影响取向效果从而会降低导热率。

2.3.3 应力取向

在制备 PI 复合材料的过程中，通过剪切力、压力或者拉伸力对导热填料进行有序排列，可获得取向方向上的高导热性[48]。

He 等[49] 通过刮涂和亚胺化使石墨烯片 (GF) 和氮化铝 (AlN) 在剪切力作用下均匀分散在 PI 基体中，采用合适的 AlN 和 GF 配比制备出了 GF/AlN/PI 薄膜，PI/GF、PI/AlN 和 PI/GF/AlN 复合材料的热流传递模型如图 6(a) 所示。由于填料的合理比例所形成的实体结构不仅可以协同提高 PI 复合材料的导热系数，还可以降低其导电性能。实验发现，1wt%GF/10wt%AlN/PI 复合材料导热系数高达 11.19 W/(m·K)(图 6(b)、图 6(c))，同时含 GF 和 AlN 填料的 PI 复合膜比单含 GF 填料的 PI 复合膜的导电率降低了近两个数量级，这些特性有效地拓展了 GF/AlN/PI 复合材料的应用范围。

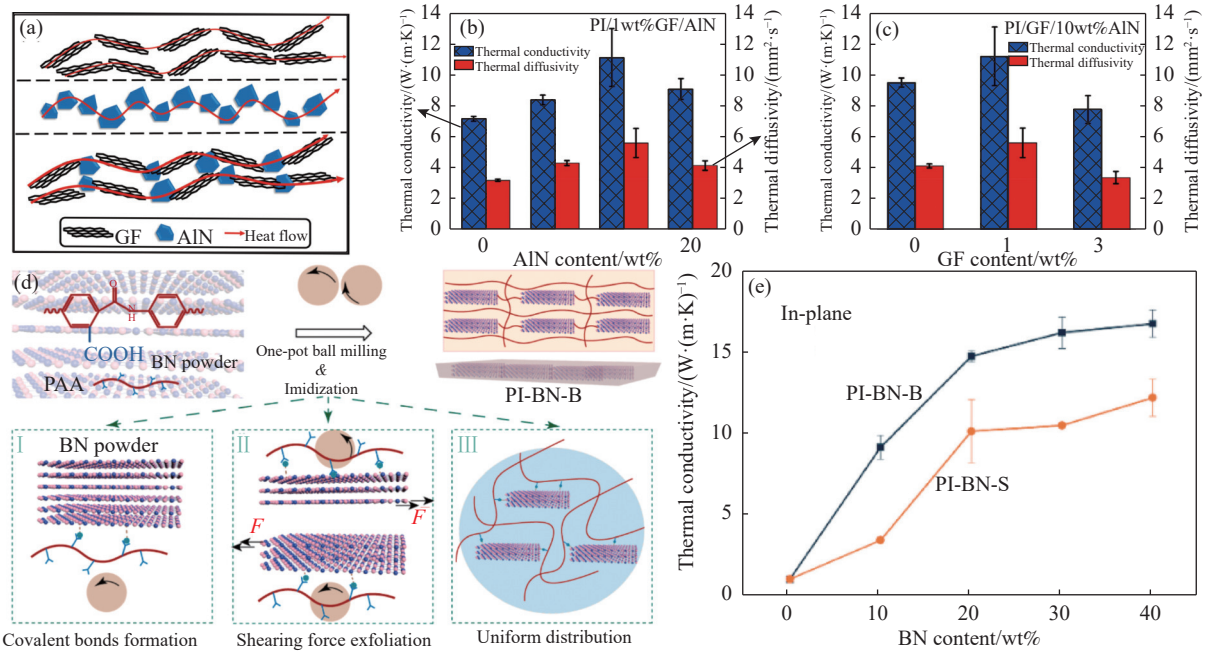


图 6 (a) PI/GF、PI/AlN 和 PI/GF/AlN 复合材料的热流传递模型；填料含量对 PI/GF/AlN 复合材料的热扩散系数和导热系数的影响：(b) AlN；(c) GF[49]；(d) PI-BN-B 复合薄膜的力学化学辅助制备及其对 BN 的影响；(e) 力学化学辅助制备的 PI 复合膜 (PI-BN-B) 和原位聚合制备的 PI 复合膜 (PI-BN-S) 的面内热导率[20]

Fig. 6 (a) Models of the transfer of heat flow in PI/GF, PI/AlN, and PI/GF/AlN composites; Influence of filler content on the thermal diffusivity and thermal conductivity of PI/GF/AlN composites: (b) AlN; (c) GF[49]; (d) Mechanochemical-assisted fabrication of PI-BN-B composite films and effects on BN; (e) In-plane thermal conductivities of PI composite film (PI-BN-B) from mechanochemical-assisted fabrication and the control PI composite film (PI-BN-S) from in-situ polymerization[20]

Ou 等[20]提出使用球磨法制备得到高导热 PI/BN 薄膜 (图 6(d))。在机械力作用下 BN 可在 PI 基质中进行平面内取向，在 PI 复合材料中形成导热网络，当 BN 含量为 20wt% 时，PI 复合材料可以达到 14.7 W/(m·K) 的超高导热率 (图 6(e))。

使用应力取向法制备导热 PI 复合材料，操作简单、成本较低、可规模化生产，但目前此方法局限用于制备薄膜材料，在其他材料的制备领域上还有待拓展。

2.3.4 真空抽滤

真空抽滤可实现导热填料在聚合物复合材料中的取向排列，显著改善复合材料的面内导热性能[50]。Ding 等[51]采用水辅助剥离法制备了微米至纳米范围内的多分散 ae-BN，再通过真空抽滤和热压法制备了一系列具有取向结构的 ae-BN/PI 复合材料 (图 7(a))，当 ae-BN 含量为 30vol% 时，ae-BN/PI 复合材料导热率达到了 6.57 W/(m·K)，表现出优异的面内导热性能 (图 7(b))。

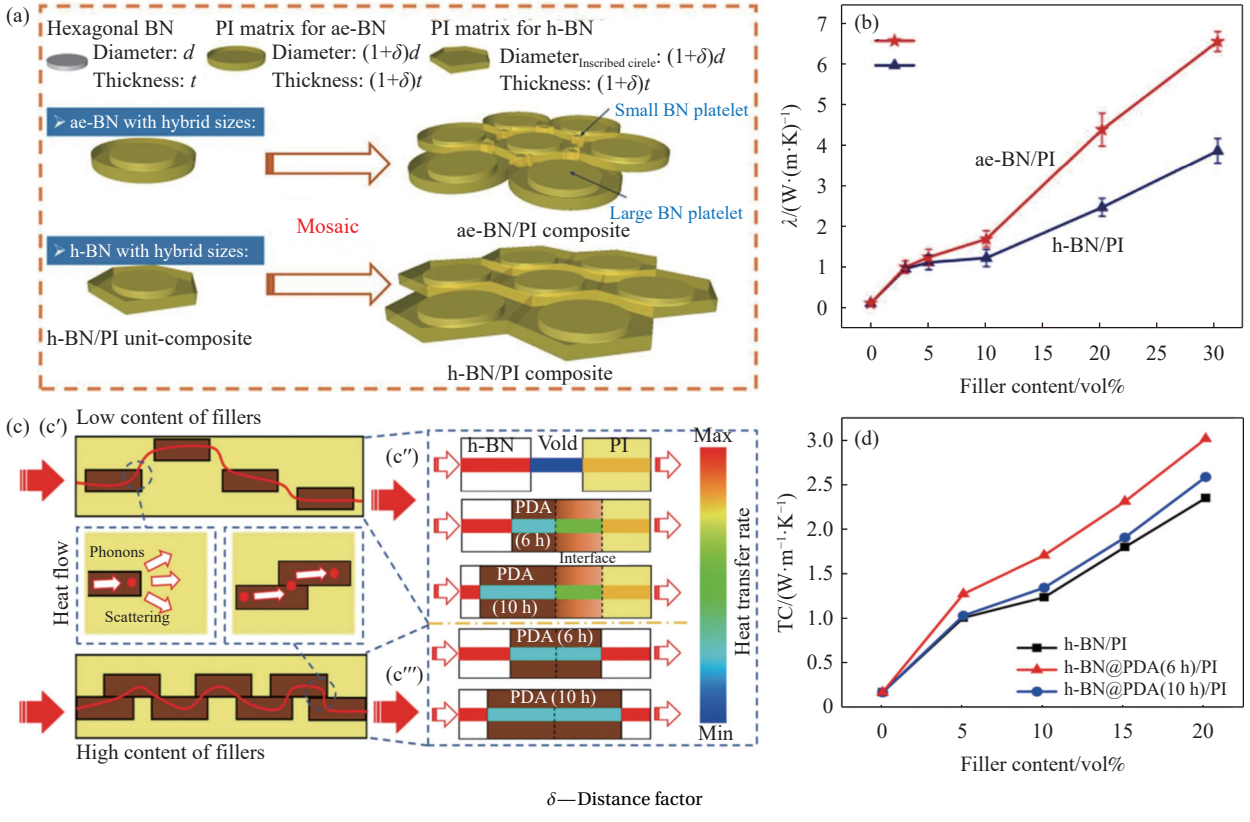


图 7 (a) ae-BN/PI 和 h-BN/PI 复合材料的结构模型；(b) 在室温下 ae-BN/PI 和 h-BN/PI 复合材料的平面内导热率[51]；(c) PI 复合材料的导热模型示意图，特别是复合材料的声子传输模型示意图 (c') 和界面态 ((c''), (c'''))；(d) 具有不同填料含量的复合材料的平面内导热率[52]

Fig. 7 (a) Structure models of ae-BN/PI and h-BN/PI composites; (b) In-plane thermal conductivity of ae-BN/PI and h-BN/PI composites at room temperature[51]; (c) Schematic diagram of the heat dissipation model for PI composites, specifically, the schematic diagram for phonon heat conduction model of composites (c'), and the interfacial state ((c''), (c''')); (d) In-plane thermal conductivity of composites with different filler contents[52]

随后，Ding 等[52]制备了 PDA 改性的 h-BN (h-BN@PDA)，然后通过真空抽滤法和热压法将其添加到 PI 中，制备出结构良好、高导热的复合材料，PI 复合材料的导热模型示意图如图 7(c) 所示。由于 PDA 改性可以显著增强 PI 基质与 h-BN 薄片之间的界面相互作用，成功构建了二维取向结构，且 h-BN@PDA/PI 复合材料的导热系数随着改性填料的增加而增加，表现出明显的各向异性。研究发现，含有 20vol%h-BN@PDA 的 PI 复合材料最高面内导热系数可达 3.01 W/(m·K)，比纯 PI 样品导热系数高 1 405%(图 7(d))。

真空抽滤法具有制备方法简单、易操作的优点，能在填料含量较低时显著提升 PI 复合材料的导热率。但目前这种方法的应用局限于各向异性填料，且抽滤时间较长，抽滤面积会影响最终样品的大小[53]。

2.3.5 模板法

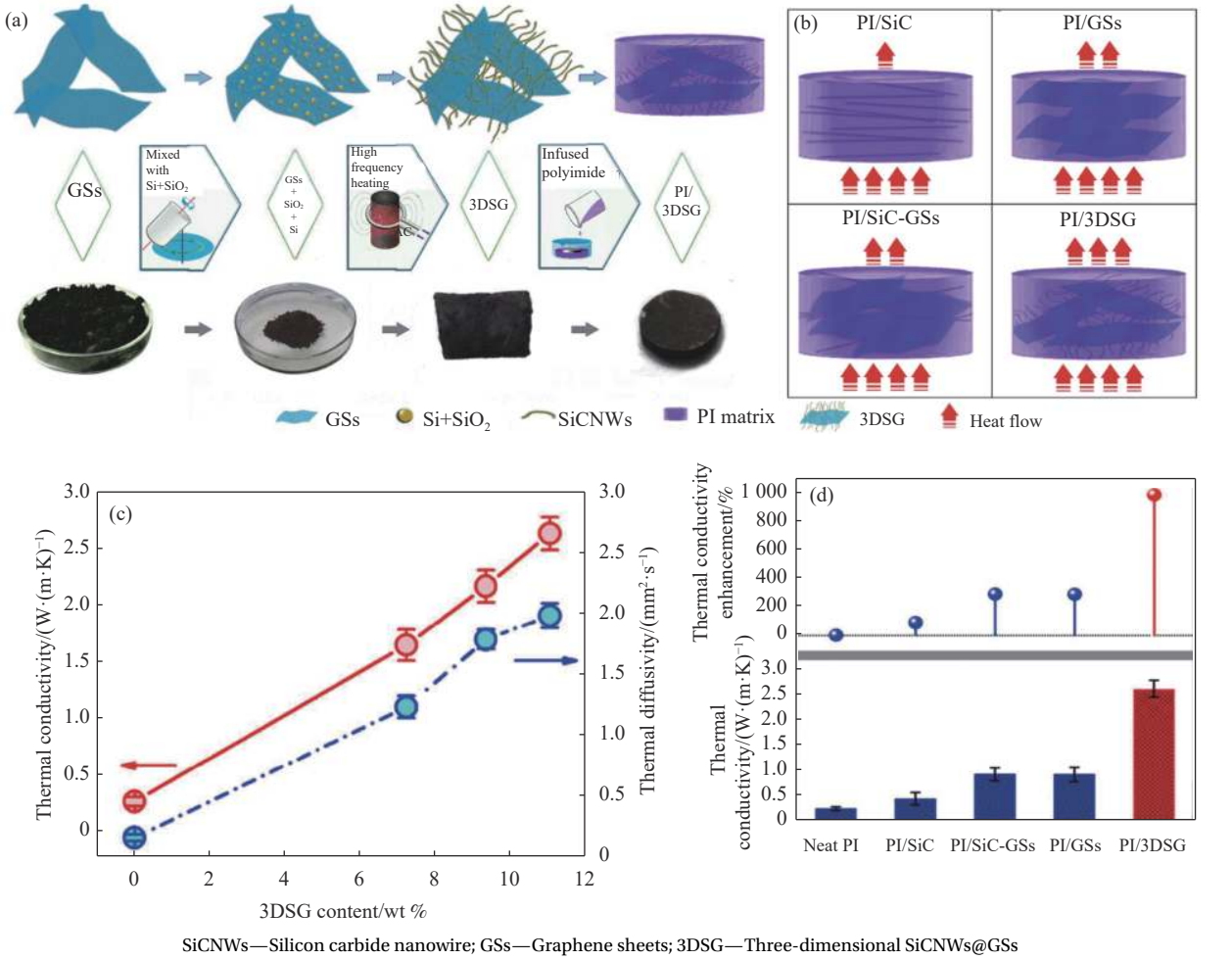
模板法是一种使填料取向有序排列的简单方

法，可构建高效的导热网络结构，近年来引起了广泛关注。

因 Ni 通常作为制备石墨烯的催化剂模板，故 Gong 等[54] 采用化学气相沉积法在 Ni 表面生长石墨烯层，得到石墨烯编织物 (GWFs)，并以此作为导热填料制备出 GWFs/PI 复合材料。结果表明，GWFs/PI 复合材料的热扩散系数和导热率随着 GWFs 填料的加入而增加。当 GWFs 含量约为 12wt% 时，GWFs/PI 复合薄膜的平面内导热率达到 3.73 W/(m·K)，具有良好的热管理应用前景。

Dai 等[41] 制备了由碳化硅纳米线 (SiCNWs)@石墨烯纳米片 (GSs) 组成的刚性三维结构 (3DSG)，将聚酰胺酸注入三维结构得到 PI/3DSG 复合材料 (图 8(a))。研究发现，3DSG 填料对 PI 复合材料的导热系数表现出强烈的协同效应 (PI/SiC、PI/GSs、PI/SiC-GSs 和 PI/3DSG 复合材料的热流模型如图 8(b) 所示)，这主要是由于三维结构能有效降低 PI 复合材料的热阻。同时，随 3DSG 填料的不断加入，PI/3DSG 复合材料的导热系数和热扩散系数逐渐增加。当添加 11wt% 填料时，PI/3DSG 复合材料的导热系数可达 2.63 W/(m·K) (图 8(d))，比纯 PI 的导热系数提高了近 10 倍。除此之外，研究还发现直接将两种填料混合后加入到 PI 基体中，导热性能的改善效果并不明显，这可能是由于碳化硅纳米线和石墨烯纳米片之间的范德华力较弱，且聚合物的存在阻碍了碳化硅和石墨烯之间的直接接触，因此两种填料的协同效应明显弱于 3DSG 填料。

除此之外，冰模板法也被广泛用于制备 PI 复合材料。Wu 等[55] 采用化学酯化方法将 CNTs 接枝到碳纤维 (CF) 表面 (CNT@CF)，并以此作为 PI 复合材料的导热填料。通过冰模板法将 CNT@CF 集



SiCNWs—Silicon carbide nanowire; GSs—Graphene sheets; 3DSG—Three-dimensional SiCNWs@GSs

图 8 (a) PI/3DSG 复合材料的制备工艺；(b) 复合材料的热流模型；(c) 不同填料含量的 PI/3DSG 复合材料的导热系数和热扩散系数；(d) 纯 PI 和 PI 复合材料的导热性能和提升率[41]

Fig. 8 (a) Preparation process of the PI/3DSG composites; (b) Model of heat flow for the composites; (c) Thermal conductivity and thermal diffusivity of PI/3DSG composites with various filler contents; (d) Thermal conductivity and thermal conductivity enhancement of neat PI and PI composites[41]

成到 PI 基体中制备得到 PI/CNT@CF 复合材料(图 9(a)),复合材料中热流的平面内传递示意图如图 9(b) 所示。研究发现,接枝的 CNTs 可以有效提高 CF 表面的粗糙度,增强 CNT@CF 与 PI 基体的界面相容性,也提高了 PI 复合材料的导热系数和尺寸稳定性。含有 20wt%CNT@CF 的 PI/CNT@CF20 复合材料面内导热系数高达 4.25 W/(m·K),比纯 PI 导热系数 (0.34 W/(m·K)) 提高了 1 134%(图 9(c))。同时,与纯 PI 的热膨胀系数 (66.7×10^{-6}/K) 相比,PI/CNT@CF 复合材料的仅为 24.7×10^{-6}/K(图 9(d)),表现出优异的尺寸稳定性。

PI 由于链间相互作用限制了应力下的节段运动,从而降低了可压缩性和弹性,因此制备三维弹性多孔模板是实现 PI 兼具导热和弹性的有效策略。Zhang 等[56] 通过覆盖 PI 层和石墨化处理,制备了三维弹性石墨烯交联碳纳米管海绵 (Gw-CNT)/PI 复合材料。石墨烯层连接了海绵中不连续的碳纳米管,形成了连续的三维结构,作为复合材料的导电网络和弹性模板,使 PI 复合材料兼具高导热性、导电性和弹性。实验表明,PI 复合材料有相对较高的导热系数 3.24 W/(m·K),比 PI 高 1 620%,同时也有适当的压缩性,Gw-CNT/PI 复合材料可广泛应用于柔性弹性热界面导体。

智能热界面材料往往需要具有自愈性、高导热率和弹性变形[57]。为此,Yu 等[58] 通过在柔性 (EM) 和刚性 PI 段之间形成交联,合成了一种自愈弹性 PI 共聚物 (2, 2-(乙二氧) 双 (乙胺) 二苯甲烷二异氰酸酯聚酰亚胺 (EMPI),将合成的 EMPI 填充到垂直排列的碳纳米管 (VACNTs) 的空隙中,获得均匀有序的 EMPI@VACNTs 复合材料。研究表明,EMPI@VACNTs 复合材料具有较高的导热率 (12.5±0.18) W/(m·K),在 (3.5±2.5) MPa 下具有良好的抗压强度,在高达 30% 的应变下,1 天后即可恢复,这表明 EMPI@VACNTs 具有适当的高弹性,这些特性使其在智能热管理中具有重要的应用潜力。

采用模板法与高导热填料进行有效结合可综合提升 PI 复合材料的导热性能。但目前仍存在很大的挑战,很多报道只是在研究如何提升 PI 复合材料的静态导热率,却忽略了在热界面材料实际应用时对所需要材料可靠性和稳定性的研究,此外,制备的导热复合材料也会受到模板尺寸的影响[59]。

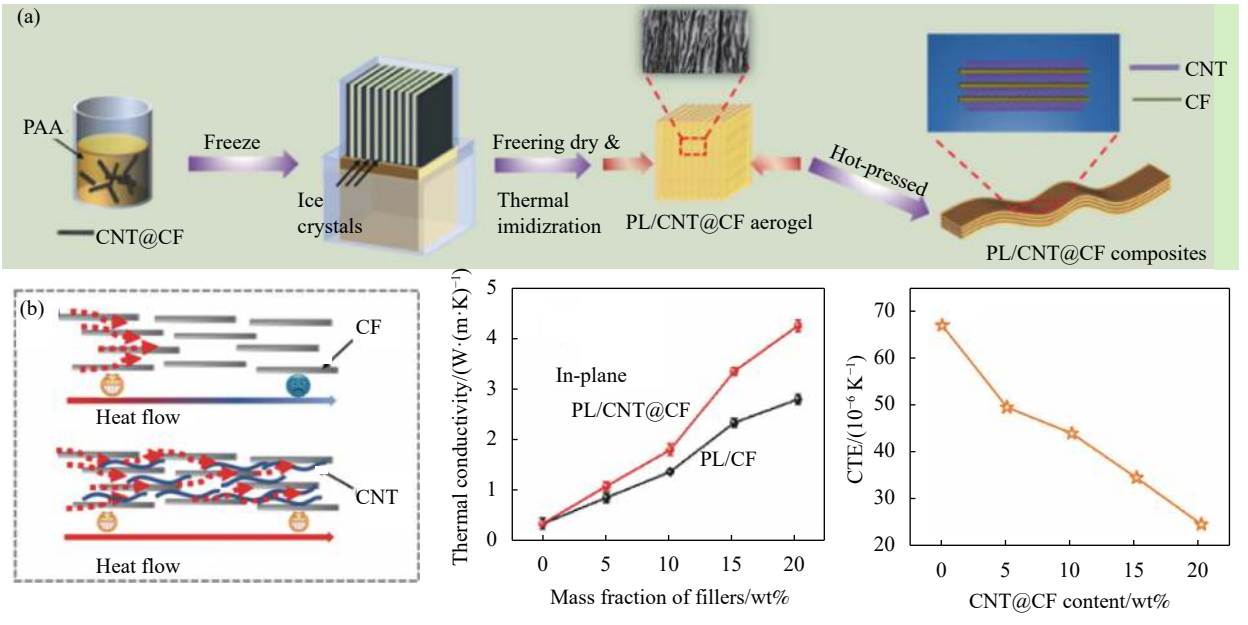


图 9 (a) PI/CNT@CF 复合材料的制备和表征:通过单向冷冻干燥制备 PI/CNT@CF 气凝胶和热压制备 PI/CNT@CF 复合材料的示意图;(b) PI/CF 和 PI/CNT@CF 复合材料中热流的平面内传递示意图;(c) 不同填料质量分数的 PI/CF 和 PI/CNT@CF 复合材料的平面内导热系数;(d) 纯 PI 和 PI/CNT@CF 复合材料在加热过程中的热膨胀系数 (CTE) 值 (温度范围为 25~235℃)[55]

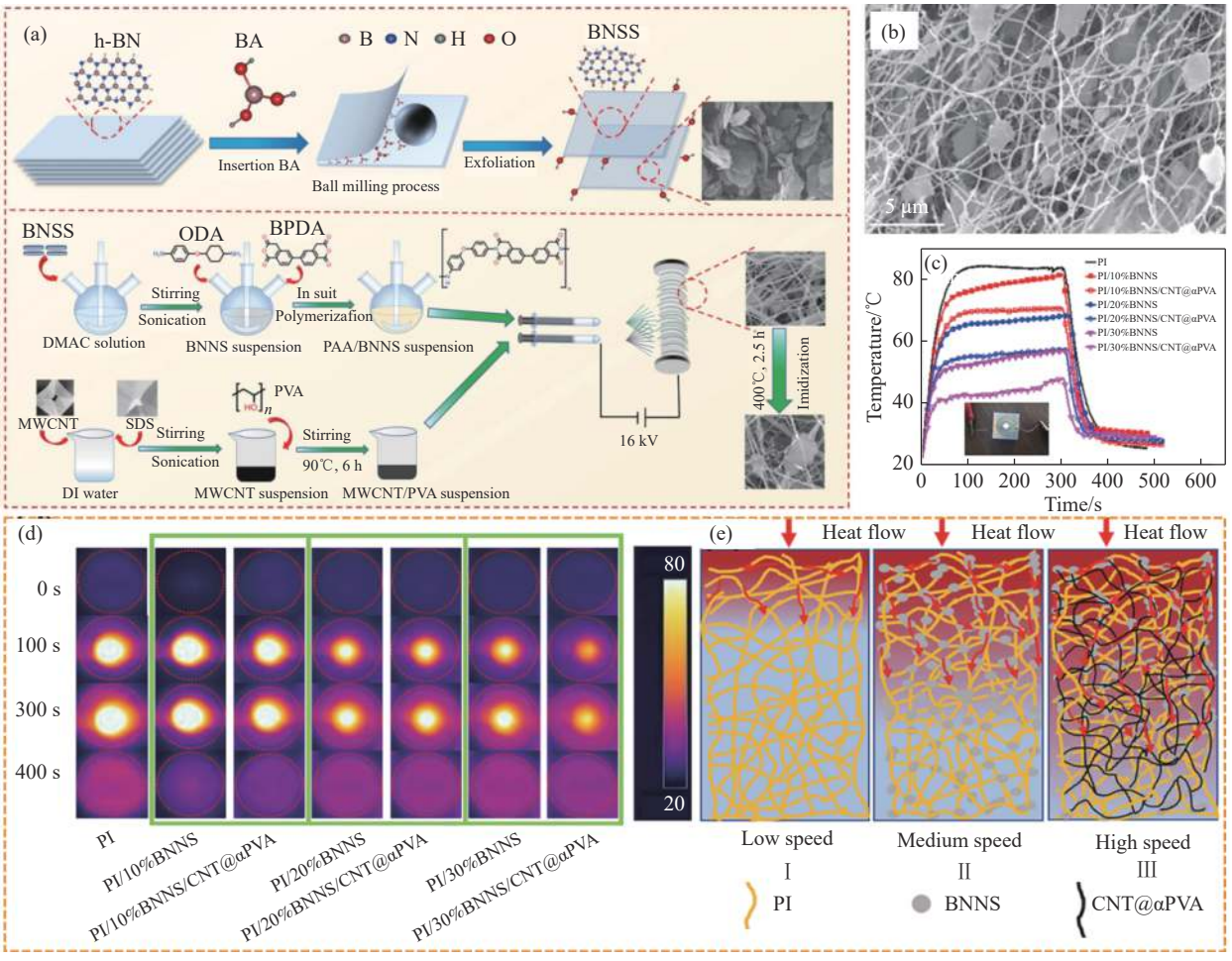
Fig. 9 (a) Preparation and characterization of PI/CNT@CF composites: Schematic of the preparation of PI/CNT@CF aerogels by the unidirectional freeze-drying and fabrication of PI/CNT@CF composites by hot-pressing; (b) Schematic diagram of the in-plane transfer of heat flow in the PI/CF and PI/CNT@CF composites; (c) In-plane thermal conductivity of PI/CF and PI/CNT@CF composites with different filler mass fractions; (d) Coefficient of thermal expansion (CTE) values of pure PI and PI/CNT@CF composites in the heating process (Temperature range of 25-235℃)[55]

2.3.6 静电纺丝

静电纺丝技术可以改善填料在基体中团聚的现象，实现填料在聚合物基体中的有效对齐，可制备出具有高长径比、高比表面积和可控取向的复合材料[60]。

Gu 等[61] 通过原位聚合得到微米氮化硼/聚酰胺酸 (mBN/PAA) 聚合物，随后利用静电纺丝法和热压法制备得到 mBN/PI 导热复合材料。当 mBN/PI 的含量为 30wt% 时，PI 复合材料导热系数达到 0.696 W/(m·K)，是纯 PI 导热系数的 4 倍。

Zhang 等[62] 采用静电纺丝法制备了 PAA/BNNS 和聚乙烯醇 (PVA)/CNT 前体纤维，通过高温处理，最终制备得到高导热性 PI/BNNS/CNT@αPVA 膜 (图 10(a))。



DI water—Deionized water; SDS—Sodium dodecyl sulfate; BNNS—Boron nitride nanosheet; BA—Boric acid

图 10 (a) BNNS 及聚酰亚胺/氮化硼/碳纳米管@碳化聚乙烯醇 (PI/BNNS/CNT@αPVA) 复合膜的制备示意图；(b) BNNS 为 30wt% 的 PI/BNNS/CNT@αPVA 复合膜的 SEM 图像；(c) PI 及其复合膜的表面温度随时间的变化；(d) PI、PI/BNNS 和 PI/BNNS/CNT@αPVA 膜的红外热图像；(e) PI、PI/BNNS 和 PI/BNNS/CNT@αPVA 膜的热传导机制示意图[62]

Fig. 10 (a) Schematic illustration for the exfoliation of BNNS and the fabrication of polyimide/boron nitride/carbon nanotubes@carbonized polyvinyl alcohol (PI/BNNS/CNT@αPVA) composite films; (b) SEM images PI/BNNS/CNT@αPVA films with BNNS of 30wt%; (c) Surface temperature variations of films versus time; (d) Infrared thermal images of PI, PI/BNNS and PI/BNNS/CNT@αPVA films with different BNNS loading; (e) Schematic illustration of heat conduction mechanism of PI, PI/BNNS and PI/BNNS/CNT@αPVA films[62]

为了进一步探究复合膜的散热能力，将 LED 附着在纯 PI 膜及复合膜的表面，通过红外热图像仪进行了测试，LED 达到稳态 (300 s) 后，纯 PI 膜的表面温度高达 84℃，而 PI/BNNS/CNT@αPVA 复合膜的温度则明显降低 (图 10(b))，进一步说明了 PI/BNNS/CNT@αPVA 复合膜具有优异的散热能力，这主要是由于 CNT@αPVA 不仅可以连接 BNNS，实现良好的导热通路，还可以在复合膜中构建双

互穿导热网络，机制示意图如图 10(c) 所示。当 BNNS 含量为 30wt% 时，PI/BNNS/CNT@αPVA 膜的导热系数高达 8.40 W/(m·K)，同时，该 PI 复合膜具有良好的热稳定性、优异的电绝缘性能、耐酸碱性和阻燃性能，体积电阻率可达 10^{15} Ω·cm，在微电子器件热管理领域具有良好的应用前景。静电纺丝法操作简单，适合较大规模生产，但这种方法对聚合物极性、纺丝溶液的浓度和黏度有较高的要求[63]。

2.3.7 隔离结构

近年来，隔离结构已被视为构建连续导热网络的有效方法之一，这是一种在低含量的填料下可以获得高导热性能的有效方法[64]。

Wang 等[65] 通过球磨、高压压缩和低温烧结等简单方法，成功制备出具有各向异性的 PI/BN 导热复合材料。由于 BN 的高度平面排列，构建了高度连接的导热路径，因此，含 30wt%BN 的 PI 复合材料面内导热系数可达 2.81 W/(m·K)，面外导热系数为 0.73 W/(m·K)，分别为纯 PI 导热系数的 3.2 倍和 2.4 倍。

Cao 等[66] 通过 PI 基体与纳米填料氮化硼纳米片 (BNNSs) 之间的范德华相互作用自组装制备了 PI/BNNSs 复合微球，使 BNNSs 均匀地分布在 PI 微球的表面，随后在热压作用下，制备了 PI/BNNSs 纳米复合薄膜 (图 11(a))，断裂形貌如图 11(c) 所示，从图中可以明显观察到制备的复合膜呈现良好的取向结构。测试结果表明，当填料含量为 12.4vol% 时，制备的 PI/BNNSs复合材料的面内导热率达到 4.25 W/(m·K)，比 PI 显著提高了 400%；而添加等含量随机分布 BNNSs的 PI 复合材料导热率仅提高了 62.3%(图 11(d))；且 PI/定向 BNNSs-12.4 复合材料表现出最佳的散热效果、优异的电绝缘和介电性能。

隔离结构是通过降低导热率的逾渗阈值来改善 PI 复合材料的导热性能，该方法制备工艺简单、材料制备环保，但此方法下填料之间的相互作用较差，复合材料最终的强度还有待提高，此外，所用的 PI 需为热塑性的，应用范围存在一定限制[67]。

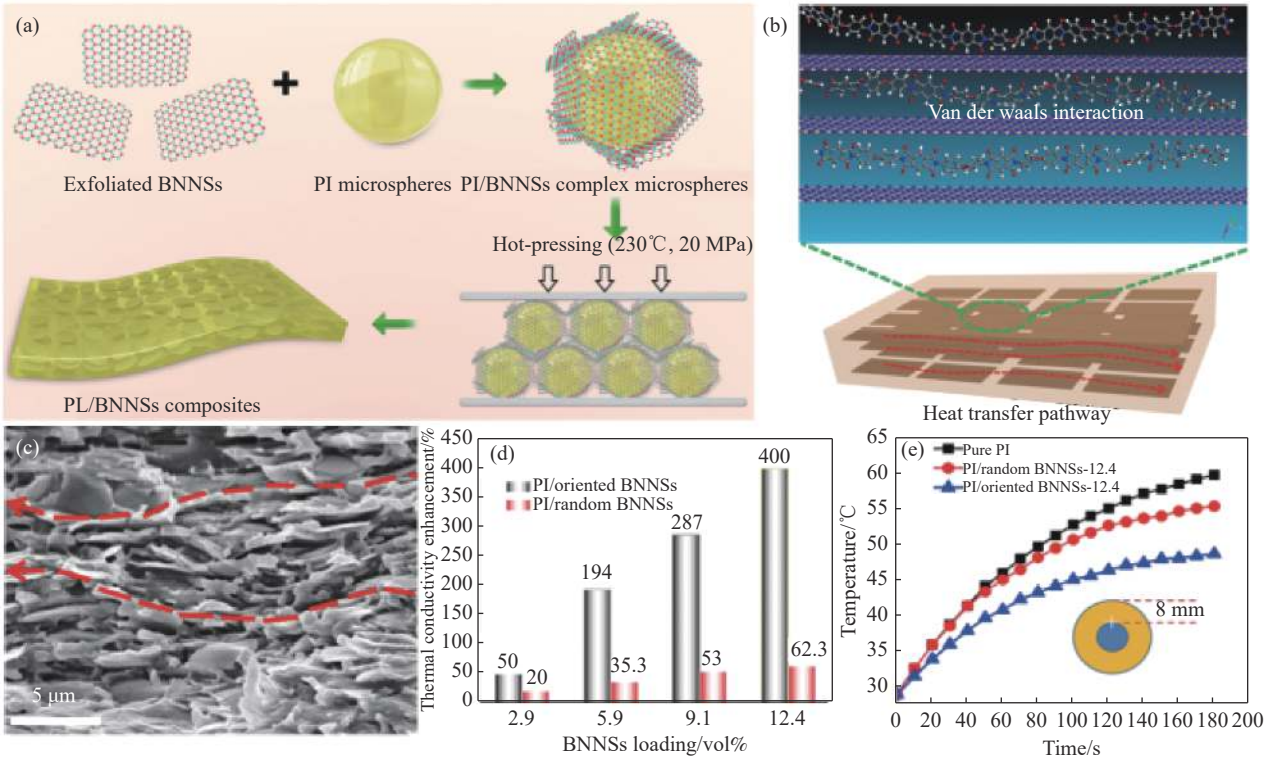


图 11 (a) 制备 PI/定向 BNNSs 复合材料的示意图；(b) PI/取向 BNNSs 纳米复合材料的热流图；(c) PI/定向 BNNSs-12.4 的扫描电镜断裂图像；(d) 比较 PI/取向 BNNSs 和 PI/随机 BNNSs 复合材料的热导率增强作为 BNNSs 加载的函数；(e) 纳米复合材料的表面温度随时间的变化[66]

Fig. 11 (a) Schematic illustration of preparing PI/oriented BNNSs composites; (b) Diagram of in-plane transfer of heat flow in the PI/oriented BNNSs nanocomposites; (c) SEM fracture images of PI/oriented BNNSs-12.4; (d) Comparison of thermal conductivity enhancement between the PI/oriented BNNSs and the PI/random BNNSs composites as a function of BNNSs loading; (e) Surface temperature variations of nanocomposites versus time[66]

3 结论与展望

高导热聚酰亚胺及其复合材料是目前电子设备热管理领域的研究热点，本文总结了非晶型与液晶型两类本征型导热聚酰亚胺(PI)的最新进展，阐述了填料表面修饰、杂化改性、取向设计、三维网络构筑等方法对PI复合材料导热行为的影响规律，主要认识如下：

(1) PI的分子链结构、分子链取向及分子间相互作用等因素均会对PI的本征导热性能产生重要影响，提高PI分子链及聚集体结构的有序性有助于声子的快速传输，有效提升其导热系数，但在液晶范围内如何实现可控固化来制备液晶型PI目前仍面临一定的挑战；此外，分子间相互作用有利于构建长程有序结构，但聚合物链的堆积易降低PI均匀性，如何改善仍需要进一步深入研究；

(2) 填充型PI导热复合材料具有制备工艺简单、操作过程方便、加工成本低廉等优势，是目前高导热PI材料的研究重点。但也存在一些需要改进的地方：(i) PI复合材料的高导热性能往往需要添加较高份数的导热填料，这对复合材料的密度、力学性能会带来较大挑战；(ii) 填料的表面改性是改善界面不相容、促进填料在PI基体中均匀分散以降低界面热阻的有效方式，然而部分导热填料(如h-BN)惰性较强、反应活性较低，并且传统的表面改性往往会破坏导热填料的晶体结构，引起局域声子散射，如何平衡两者的矛盾仍需要进一步研究；(iii) 杂化填料的构筑有利于发挥不同填料之间的协同效应，但不可避免地会增加填料之间的界面热阻，此外，还需要充分考虑杂化填料的构筑对绝缘性能的影响；(iv) 通过磁场、电场及应力等可以实现填料的取向，有利于导热通路的形成，但随着填料含量的增加，整个体系的黏度会不断上升，从而影响填料的取向效果；(v) 真空抽滤、模板法、静电纺丝等方法对高导热PI复合材料的发展均具有重要的促进作用，但上述方法或耗时较长或工艺复杂，在大规模工业生产仍存在一定的困难；(vi) 隔离结构的导热PI复合材料仅限于热塑性PI，应用范围存在一定限制。

综上所述，高导热PI及其复合材料的发展虽然取得了重要的进展，但随着5G时代的到来、各个产业不断升级，对高性能PI导热材料的需求将进一步增大，未来的研究仍需要关注以下几个方面：

(1) 进一步深入研究并阐明PI分子链及聚集态结构、分子间作用力等与PI导热性能之间的构效关系，探明其导热机制；

(2) 开发新型导热填料，并调控晶体结构、尺寸均一性等，提高其本征导热系数；

(3) 探索纳米导热填料的制备技术和构建高效导热网络的新方法，为进一步与传统填料的杂化改性及大规模应用提供可能；

(4) 设计开发新型多功能表面改性剂，提高传统导热填料的表面修饰效果；

(5) 此外，在保证PI导热材料基本性能的前提下，探索使用较低成本且环保的单体材料，优化工艺条件；

(6) 充分利用计算模拟和实验验证相结合的方法，更深入地理解影响PI材料导热率的关键因素，为设计和优化高导热PI材料提供一定的理论支持；

(7) 此外，在改善PI材料导热性能的同时，需要从应用场景出发，兼顾PI导热材料的电绝缘性、力学性能、介电性能、热稳定性能、阻燃性及电磁屏蔽功能等，满足未来电子产品应用环境的多样性和复杂性。

参考文献：

[1] BAI L, ZHAI L, HE M H, et al. Preparation of heat-resistant poly(amide-imide) films with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic application[J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 141: 155-164.

[2] RUAN K P, ZHONG X, SHI X T, et al. Liquid crystal epoxy resins with high intrinsic thermal conductivities and their composites: A mini-review[J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100456.

[3] CHEN H Y, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 59: 41-85.

[4] 查俊伟, 王帆. 高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展[J]. 物理学报, 2022, 71(23): 233601.
ZHA Junwei, WANG Fan. Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films[J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(23): 233601(in Chinese).

[5] 周文英, 王蕴, 曹国政, 等. 本征导热高分子材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(7): 2038-2055.
ZHOU Wenying, WANG Yun, CAO Guozheng, et al. Progress in intrinsic thermally conductive polymers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(7): 2038-2055(in Chinese).

[6] XIAO T C, FAN X, LI Q, et al. High thermal conductivity and low absorptivity/emissivity properties of transparent fluorinated polyimide films[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(11): 4561-4575.

[7] LEI H Y, ZHANG M Y, NIU H Q, et al. Multilevel structure analysis of polyimide fibers with different chemical constitutions[J]. Polymer, 2018, 149: 96-105.

[8] MORIKAWA J, HASHIMOTO T. Thermal diffusivity of aromatic polyimide thin films by temperature wave analysis[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(11): 113506.

[9] XIANG L P, FANG Y T, XU K, et al. Molecular alignment induced high thermal conductivity in amorphous/low crystalline polyimide fibers[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 193: 122959.

[10] YOON D, LEE H, KIM T, et al. Enhancing the thermal conductivity of amorphous polyimide by molecular-scale manipulation[J]. European Polymer Journal, 2023, 184: 111775.

[11] 田付强, 熊雯雯, 夏宇, 等. 高导热环氧树脂基复合绝缘材料及其在金属基覆铜板中的应用[J]. 绝缘材料, 2020, 53(1): 1-8.
TIAN Fuqiang, XIONG Wenwen, XIA Yu, et al. High thermal conductive epoxy resin-based composite insulating material and its applications in metal base copper clad laminates[J]. Insulating Materials, 2020, 53(1): 1-8(in Chinese).

[12] LIU B H, ZHOU Y, DONG L, et al. Enhanced thermal conductivity in copolymerized polyimide[J]. iScience, 2022, 25(11): 105451.

[13] WEN P S, HE R, LI X D, et al. Soluble polyimide as liquid crystal perpendicular alignment layer[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(1): 755-765.

[14] RUAN K P, GUO Y Q, GU J W. Liquid crystalline polyimide films with high intrinsic thermal conductivities and robust toughness[J]. Macromolecules, 2021, 54(10): 4934-4944.

[15] SHOJI Y, ISHIGE R, HIGASHIHARA T, et al. Cross-linked liquid crystalline polyimides with siloxane units: Their morphology and thermal diffusivity[J]. Macromolecules, 2013, 46(3): 747-755.

[16] SASAKI R, TAKAHASHI Y, HAYASHI Y, et al. Atomistic mechanism of anisotropic heat conduction in the liquid crystal 4-heptyl-4′-cyanobiphenyl: All-atom molecular dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, 124(5): 881-889.

[17] GUO Y Q, QIU H, RUAN K P, et al. Hierarchically multifunctional polyimide composite films with strongly enhanced thermal conductivity[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 26.

[18] WANG Y Y, ZHANG X, DING X, et al. Enhanced thermal conductivity of carbon nitride-doped graphene/polyimide composite film via a "deciduous-like" strategy[J]. Composites Science and Technology, 2021, 205: 108693.

[19] JIN S W, JIN Y J, CHOI Y J, et al. Eco-friendly preparation and characterization of highly thermally conductive polyimide/boron nitride composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 166: 107396.

[20] OU X H, CHEN S S, LIU X M, et al. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. Composites Communications, 2021, 23: 100549.

[21] 吴宇明, 虞锦洪, 曹勇, 等. 高导热低填量聚合物基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 760-766.
WU Yuming, YU Jinhong, CAO Yong, et al. Review of polymer-based composites with high thermal conductivity and low filler loading[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 760-766(in Chinese).

[22] MA H Q, GAO B, WANG M Y, et al. Strategies for enhancing thermal conductivity of polymer-based thermal interface materials: A review[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(2): 1064-1086.

[23] CHAO M, LI Y M, WU G L, et al. Functionalized multiwalled carbon nanotube-reinforced polyimide composite films with enhanced mechanical and thermal properties[J]. International Journal of Polymer Science, 2019, 2019: 9302803.

[24] RUAN K P, GU J W. Ordered alignment of liquid crystalline graphene fluoride for significantly enhancing thermal conductivities of liquid crystalline polyimide composite films[J]. Macromolecules, 2022, 55(10): 4134-4145.

[25] ALI A, ANDRIYANA A. Properties of multifunctional composite materials based on nanomaterials: A review[J]. RSC Advances, 2020, 10(28): 16390-16403.

[26] ZHANG C L, ZHANG J R, XU T L, et al. Effects of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) on thermal and mechanical properties of polysiloxane foam[J]. Materials, 2020, 13(20): 4570.

[27] ZHANG Y J, WANG J E, CHEN Y J. Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride enhances the mechanical properties of polyimide nanocomposites[J]. RSC Advances, 2022, 12(12): 7276-7283.

[28] LIU X, GAO Y W, SHANG Y S, et al. Non-covalent modification of boron nitride nanoparticle-reinforced PEEK composite: Thermally conductive, interfacial, and mechanical properties[J]. Polymer, 2020, 203: 122763.

[29] RUAN H, ZHANG Q, LIAO W Q, et al. Enhancing tribological, mechanical, and thermal properties of polyimide compo-sites by the synergistic effect between graphene and ionic liquid[J]. Materials & Design, 2020, 189:

108527.

[30] PRADHAN S S, UNNIKRISHNAN L, MOHANTY S, et al. Thermally conducting polymer composites with EMI shielding: A review[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(3): 1749-1764.

[31] BURGER N, LAACHACHI A, FERRIOL M, et al. Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61: 1-28.

[32] LI R Y, LYU X W, YU J A, et al. Dielectric, thermally conductive, and heat-resistant polyimide composite film filled with silver nanoparticle-modified hexagonal boron nitride[J]. High Performance Polymers, 2020, 32(10): 1181-1190.

[33] HU D C, LIU H Q, MA W S. Rational design of nanohybrids for highly thermally conductive polymer composites[J]. Composites Communications, 2020, 21: 100427.

[34] TSENG I H, LIN H C, TSAI M H, et al. Thermal conductivity and morphology of silver-filled multiwalled carbon nanotubes/polyimide nanocomposite films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126: E182-E187.

[35] YANG X, YU X, NAITO K, et al. Enhanced thermal conductivity of polyimide composites filled with modified h-BN and nanodiamond hybrid filler[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18: 3291-3298.

[36] GUO Y Q, RUAN K P, YANG X T, et al. Constructing fully carbon-based fillers with a hierarchical structure to fabricate highly thermally conductive polyimide nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(23): 7035-7044.

[37] WU K, LEI C X, HUANG R, et al. Design and preparation of a unique segregated double network with excellent thermal conductive property[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7637-7647.

[38] WANG S S, FENG D Y, GUAN H, et al. Highly efficient thermal conductivity of polydimethylsiloxane composites via introducing "Line-Plane"-like hetero-structured fillers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 157: 106911.

[39] ZHANG F, FENG Y Y, FENG W. Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: Design, preparation, properties, and mechanisms[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2020, 142: 100580.

[40] XIAO H, HUANG Z X, ZHANG Z P, et al. Highly thermally conductive flexible copper clad laminates based on sea-island structured boron nitride/polyimide composites[J]. Composites Science and Technology, 2022, 230: 109087.

[41] DAI W, YU J H, WANG Y, et al. Enhanced thermal conductivity for polyimide composites with a three-dimensional silicon carbide nanowire@graphene sheets filler[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(9): 4884-4891.

[42] WU Z, CHEN J Y, LI Q F, et al. Preparation and thermal conductivity of epoxy resin/graphene-Fe_3O_4 composites[J]. Materials, 2021, 14(8): 2013.

[43] LIU D X, CHI H T, MA C G, et al. Improving in-plane and out-of-plane thermal conductivity of polyimide/boron nitride film with reduced graphene oxide by a moving magnetic field induction[J]. Composites Science and Technology, 2022, 220: 109292.

[44] SONG H S, PARK C, BAE Y S, et al. Enhanced thermal diffusion in the vertical direction of flexible polyimide composite films with magnetically alignable h-BN platelets via ferrofluids hybridization[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 2921-2930.

[45] 陈海斌, 陈瑞, 刘美琪, 等. 基于外力诱导取向的高导热聚合物基复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1486-1497.
CHEN Haibin, CHEN Rui, LIU Meiqi, et al. Research progress of force-induced oriented highly thermally conductive polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1486-1497(in Chinese).

[46] HARUKI M, TADA J, FUNAKI R, et al. Enhancing thermal conductivities of hexagonal boron nitride/fluorinated polyimide composite materials using direct current electrical fields[J]. Thermochimica Acta, 2020, 684: 178491.

[47] ROMYEN N, THONGYAI S, PRASERTHDAM P. Alignment of carbon nanotubes in polyimide under electric and magnetic fields[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(6): 3470-3475.

[48] LI M H, ALI Z, WEI X Z, et al. Stress induced carbon fiber orientation for enhanced thermal conductivity of epoxy composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 208: 108599.

[49] 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[J]. Polymer Composites, 2020, 41(2): 740-747.

[50] HUANG Y L, BIAN S W. Vacuum-filtration assisted layer-by-layer strategy to design MXene/carbon nanotube@MnO_2 all-in-one supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(37): 21347-21356.

[51] DING D L, ZOU M H, WANG X, et al. Thermal conductivity of polydisperse hexagonal BN/polyimide composites: Iterative EMT model and machine learning based on first principles investigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 437: 135438.

[52] DING D L, SHANG Z H, ZHANG X, et al. Greatly enhanced thermal conductivity of polyimide composites by polydopamine modification and the 2D-aligned structure[J]. Ceramics International, 2020, 46(18): 28363-28372.

[53] LIANG C B, GU Z J, ZHANG Y L, et al. Structural design strategies of polymer matrix composites for electromagnetic interference shielding: A review[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13(1): 181.

[54] GONG J R, LIU Z D, YU J H, et al. Graphene woven fabric-reinforced polyimide films with enhanced and anisotropic thermal conductivity[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 87: 290-296.

[55] WU Z Q, DONG J, TENG C Q, et al. Polyimide-based composites reinforced by carbon nanotube-grafted carbon fiber for improved thermal conductivity and mechanical property[J]. Composites Communications, 2023, 39: 101543.

[56] ZHANG F, FENG Y Y, QIN M M, et al. Stress controllability in thermal and electrical conductivity of 3D elastic graphene-crosslinked carbon nanotube sponge/polyimide nanocomposite[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(25): 1901383.

[57] LIU L, SHEN S Y, WANG Y Y. Enhanced thermal conductivity of flexible h-BN/polyimide composites films with ethyl cellulose[J]. e-Polymers, 2019, 19(1): 305-312.

[58] YU H T, FENG Y Y, CHEN C, et al. Thermally conductive, self-healing, and elastic polyimide@vertically aligned carbon nanotubes composite as smart thermal interface material[J]. Carbon, 2021, 179: 348-357.

[59] 伍垚屹, 陈松, 张雪娇, 等. 冰模板法制备取向氮化硼@聚多巴胺/纳米银导热网络及其硅橡胶复合导热垫片[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3131-3143.
WU Yaoyi, CHEN Song, ZHANG Xuejiao, et al. Preparation of oriented boron nitride@polydopamine/nanosilver network and silicone rubber thermally conductive composite by ice template method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3131-3143(in Chinese).

[60] JIANG T, CARBONE E J, LO K W H, et al. Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 46: 1-24.

[61] GU J W, LYU Z Y, WU Y L, et al. Dielectric thermally conductive boron nitride/polyimide composites with outstanding thermal stabilities via in-situ polymerization-electrospinning-hot press method[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 94: 209-216.

[62] ZHANG X D, DONG J W, PAN D, et al. Constructing dual thermal conductive networks in electrospun polyimide membranes with highly thermally conductivity but electrical insulation properties[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(4): 1102-1112.

[63] XU Y F, WANG X J, HAO Q. A mini review on thermally conductive polymers and polymer-based composites[J]. Composites Communications, 2021, 24: 100617.

[64] JIN L Y, WANG P, CAO W J, et al. Isolated solid wall-assisted thermal conductive performance of three-dimensional anisotropic MXene/graphene polymeric composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(1): 1747-1756.

[65] WANG H T, DING D L, LIU Q, et al. Highly anisotropic thermally conductive polyimide composites via the alignment of boron nitride platelets[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 158: 311-318.

[66] CAO L, WANG J J, DONG J, et al. Preparation of highly thermally conductive and electrically insulating PI/BNNSs nanocomposites by hot-pressing self-assembled PI/BNNSs microspheres[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 188: 107882.

[67] LIU B C, LI Y B, FEI T, et al. Highly thermally conductive polystyrene/polypropylene/boron nitride composites with 3D segregated structure prepared by solution-mixing and hot-pressing method[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123829.