

综述

高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展*

查俊伟^{1)2)†} 王帆¹⁾

1) (北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083)

2) (北京科技大学, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

(2022 年 7 月 13 日收到; 2022 年 8 月 30 日收到修改稿)

电子器件高度薄型化、多功能化和集成化的时代, 不可避免地会导致复合材料内部的热量积累, 严重影响设备的稳定运行和使用寿命, 如何实现电介质材料快速且高效的导热散热已成为影响电子设备发展的关键问题. 传统聚酰亚胺本征导热系数较低, 限制了在电气设备与智能电网等领域中的应用, 发展新型高导热聚酰亚胺电介质薄膜材料成为国内外研究重点. 本文介绍了复合材料的热传导机制, 概述了近年来高导热聚酰亚胺薄膜的研究进展与发展现状, 重点讨论了导热填料、界面相容、成型工艺对材料导热系数的影响, 最后结合高导热聚酰亚胺复合电介质材料未来发展的需要, 对研究中存在的一些关键科学技术问题进行了总结与展望.

关键词: 聚酰亚胺, 热导率, 导热填料, 复合材料**PACS:** 77.84.Lf, 36.20.-r, 51.20.+d, 44.10.+i**DOI:** 10.7498/aps.71.20221398

1 引言

高分子材料以其优异的电绝缘性、耐化学腐蚀性、质轻以及密度小等特性被广泛用于电子电气、通信、军事装备制造和航空航天等领域^[1,2]. 聚酰亚胺(PI)是由含酰亚胺基链节 $[-C(O)-N(R)-C(O)-]$ 构建的芳杂环高分子化合物, 具有优异的电绝缘性、耐辐照性能和机械性能等特性, 被誉为“解决问题的能手”. PI作为结构或功能材料具有巨大的发展前景, 特别是PI薄膜材料, 具有“黄金薄膜”的美称, 最早被开发和应用的一种PI产品, 在印制电路板、电子封装、层间介质和显示面板等领域中被广泛应用^[3-7] (见图1).

现代电子设备、以芯片为代表的工业器件、混合动力电动汽车以及发光二极管的高度集成和高功率导致产品的尺寸逐渐减小, 由此产生的热量成倍增加的问题越来越突出, 严重影响产品的操作性能

及使用寿命, 热管理系统的高效导热散热越来越受到人们的广泛关注^[8]. 相关研究表明: 电子设备的温度每升高 2 °C, 可靠性就降低 10 %; 温度升高 8—12 °C, 使用寿命减半, 材料的导热性能已成为影响设备正常工作的一个重要参数^[9-11]. 聚合物材料在解决导热散热问题方面显示出了良好的潜力, 但

图 1 PI 薄膜材料的应用^[3-7]Fig. 1. Application of PI film materials^[3-7].

* 国家自然科学基金 (批准号: 51977114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

PI 材料的本征导热系数较低, 通常在 $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下, 远低于金属、碳和陶瓷等材料, 极大限制了 PI 薄膜在高新技术领域的应用. 为了保证设备的正常运行和使用安全性, 寻求适当方法来提高 PI 材料的导热率具有重要意义.

为了解决 PI 材料的导热散热问题, 研究人员主要从两个方面开展工作. 一是对 PI 基体本体改性, 从分子结构设计角度出发, 基于 PI 的 1—3 级结构设计及构筑有序结构; 通过力学拉伸、剪切、离心、纺丝等方式诱导有序结构的形成; 基于分子间相互作用力, 特别是发挥氢键的优势, 在分子链间形成穿插和缠结的结构以及构建侧基之间的氢键作用. 提高 PI 本征热导率的策略即改变基体链结构的形态, 使蜷曲的分子链呈现舒展的状态, 提高链段聚集的有序性, 来创造声子传递的途径, 以此提高基体的本征导热系数. 二是以 PI 为基体, 在基体中添加高导热填料也是改善热导率的有效策略, 目前国内外高导热 PI 复合材料的理论研究和工业化生产主要集中在填充型 PI 复合材料. 导热填料在 PI 基体中相互连接, 形成有序的导热路径, 减少声子传递过程中产生的散射, 实现热量的快速传输. 复合材料的热导率由 PI 基体的结构和填料的性能、填料在基体中的排列以及基体与填料的相互作用等因素共同决定, 同时还要考虑导热通路的构筑以及制备工艺对材料导热性能的影响.

2 热传导机制

热是材料内部的分子、原子和电子等微观粒子移动、转动和振动的能量, 材料的导热机理与其内部的微观粒子的相互碰撞和传递有着密切联系. 热传导的载体有分子、电子、声子 (晶格振动的能量量子) 以及光子. 热量由材料的高温部分向低温部分传递, 而在本质上可认为是振幅较大的分子和原

子带动振幅较小的分子和原子振动, 传导过程如图 2 所示^[12].

不同材料的热传导机制不同, 主要取决于导热载体在材料中所起的作用. 在金属内部存在大量自由移动的电子, 这些电子通过相互作用或碰撞进行热量的传递. 金属也是晶体, 热传导过程还通过晶格的振动来完成, 即还存在声子传导, 但自由电子的传热效率远高于声子, 因此, 金属的热传导载体以电子为主. 在非导体晶体中, 分子或原子有序分布在晶格上, 热传导方式以声子导热为主, 其热导率主要取决于材料的结晶程度和取向度, 从机理上认为取决于声子的散射程度. 造成声子散射的主要原因有: 分子链的高度缠结、分子结构中的空隙、界面和结构缺陷以及分子链间弱的相互作用. 声子的静态散射是由各种缺陷引起的, 动态散射由分子链的非简谐振动造成, 分子链的旋转与链间相互缠结会加剧非简谐振动, 同时链段内旋转产生的多种形态的构象也会引起声子散射^[13].

大多数聚合物为饱和体系, 在其内部不存在自由运动的电子以及电子之间激烈的相互碰撞, 热量主要通过声子进行传递. 分子链在受热时产生振动, 热传导主要依赖分子或原子在固定位置上周围的热振动, 将热量依次传递到相邻的分子或原子, 聚合物的热传导如图 3 所示^[14]. 聚合物具有分子链复杂且极易缠结、分子量多分散性以及分子量大等特点, 结晶度不是很高, 声子在内部传递运动十分困难. 此外, 晶体结构中的缺陷、界面、空隙以及非晶中的无序部分都将引起声子散射, 这些因素对复合材料的热导率产生很大的影响. 因此, 聚合物的热导率普遍较低, 常见聚合物的热导率见表 1.

PI 主要通过二酐和二胺的反应来制备, 常见的合成方法有一步法、二步法、三步法和气相沉积法等^[15], 实验室和工业生产中广泛使用二步法, 最常用的二酐和二胺分别是均苯四甲酸酐 (PMDA) 和

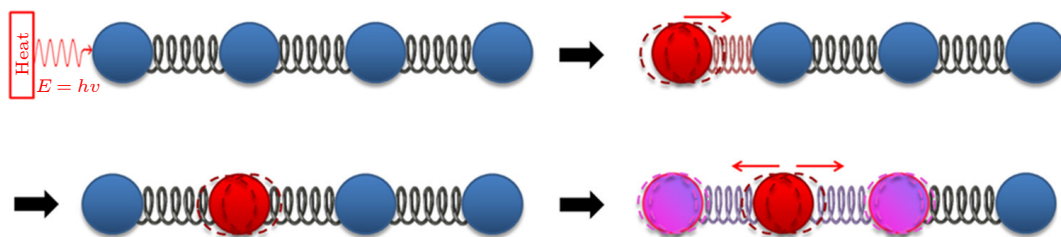
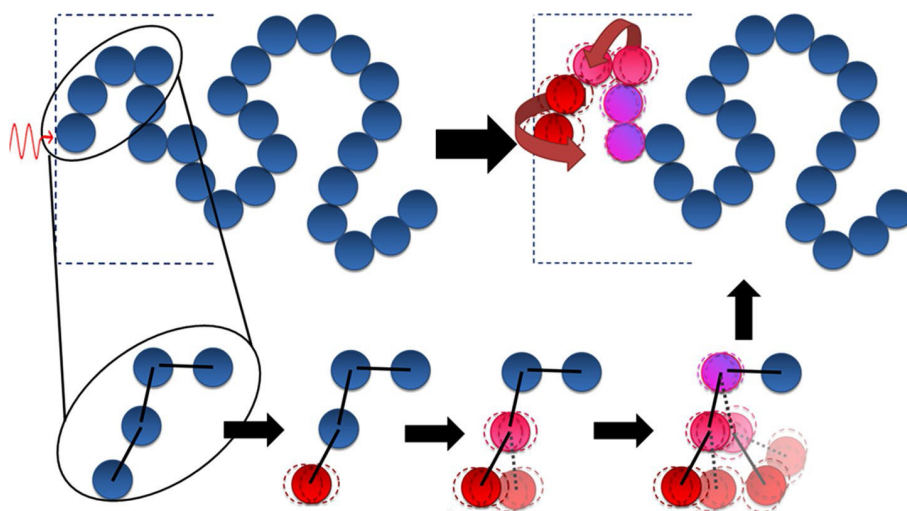


图 2 粒子碰撞在材料中的热传导^[12]

Fig. 2. Thermal conduction in material by collision of particles^[12].

图 3 聚合物的导热机理^[14]Fig. 3. Thermal conductivity mechanism of polymers^[14].

4, 4'-二氨基二苯醚 (ODA). 以此为例, 合成均苯型 PI 的路线如图 4 所示, 其中 DMAC 是 N, N-二甲基乙酰胺, 作为溶剂使用; thermal imidization 表示热亚胺化.

表 1 常见聚合物的热导率

Table 1. Thermal conductivity of the common polymers.

材料名称	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
环氧树脂 (EP)	0.20—0.88
聚氨酯 (PU)	0.25
聚偏氯乙烯 (PVDF)	0.19
聚二甲基硅氧烷 (PDMS)	0.19
聚苯乙烯 (PS)	0.18
低密度聚乙烯 (LDPE)	0.32—0.40
高密度聚乙烯 (HDPE)	0.38—0.51
聚丙烯 (PP)	0.17—0.22
聚醚醚酮 (PEEK)	0.25
聚氯乙烯 (PVC)	0.14—0.17
聚酰亚胺 (PI)	0.10—0.35
聚乙烯醇 (PVA)	0.20
聚四氟乙烯 (PTFE)	0.25
聚甲醛 (POM)	0.40

与环氧树脂、聚偏氯乙烯、聚二甲基硅氧烷等聚合物一样, PI 具有长链的分子组成和随机排列的分子结构, 分子主链中含有大量芳环和含氮五元环, 同时还含有一定数量的醚键. 从刚柔性角度来看, PI 分子呈现较大的刚性, 刚性结构和芳杂环的共轭效应赋予 PI 优异的耐热性和稳定性, 同时可抑制链节的内旋转, 在一定程度上减少声子散射. 还有研究指出, 聚合物链的热导率与单体的类型密切相关,

具有芳香环的聚合物的热导率甚至是聚乙烯的 5 倍, 但由于聚合物链的结合强度低和质量分布不均而大大降低了材料的热导率^[16]. 另外, 由于聚合反应很难有效控制反应的进行、调控晶区与非晶区的组成以及阻止副产物的产生, PI 分子链的缠结、分子量分布不均、非晶结构中的缺陷、空隙、杂质等都使得声子在传导过程中能量、动量及运动方向发生变化, 进而降低声子的平均自由程. 此外, 选用不同二酐和二胺制备的 PI 分子的对称性不同, 侧基基团的结构和排布方式以及引入的不对称链节等因素均会减弱分子结构的定向排列, 降低空间的有序堆积程度, 对 PI 导热性能的提升产生严重影响^[17].

目前解释聚合物复合材料热传导机制的理论主要有导热通路理论、导热逾渗理论和热弹性系数理论^[18]. 其中导热通路理论最常用于解释填充型聚合物的导热机制, 此理论认为导热路径的形成是由于导热填料与聚合物基体内部的接触, 热流通过声子沿着热阻较低的路径或网络传递. 当体系的填料含量较低时, 填料之间彼此分离, 粒子之间的间距较大, 相互作用较弱, 无法形成相互接触的连续的导热通路, 填料被基体包覆, 形成类似“海-岛”的结构, 热量在聚合物基体中沿着基体-填料-基体的路径传输, 声子在填料未连接处发生散射, 不利于提高材料的热导率. 随着填料含量的增加, 填料间相互接触, 在局部形成导热链, 热量沿着导热粒子组成的导热通路传播. 随着填料的进一步增加, 局部的导热链相互搭接形成完整的导热网络, 热量通过声子沿着该网络传递^[19], 如图 5 所示.

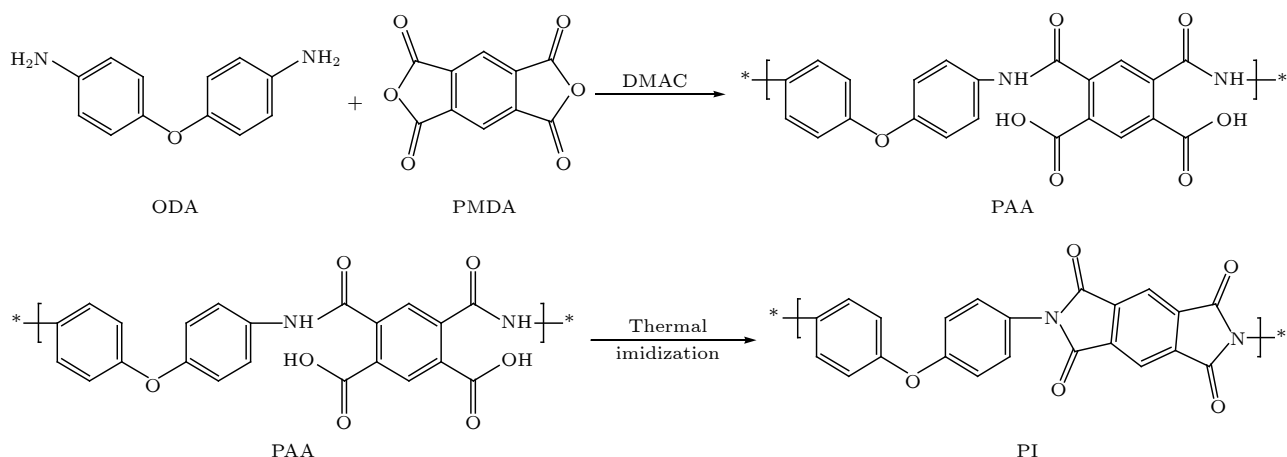
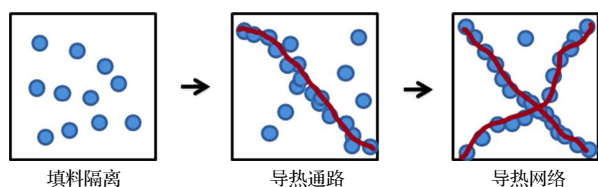


图 4 两步法合成 PI 的路线

Fig. 4. PI two-step synthesis route.

图 5 导热网络形成示意图^[19]Fig. 5. Schematic diagram of the formation of thermal conduction network^[19].

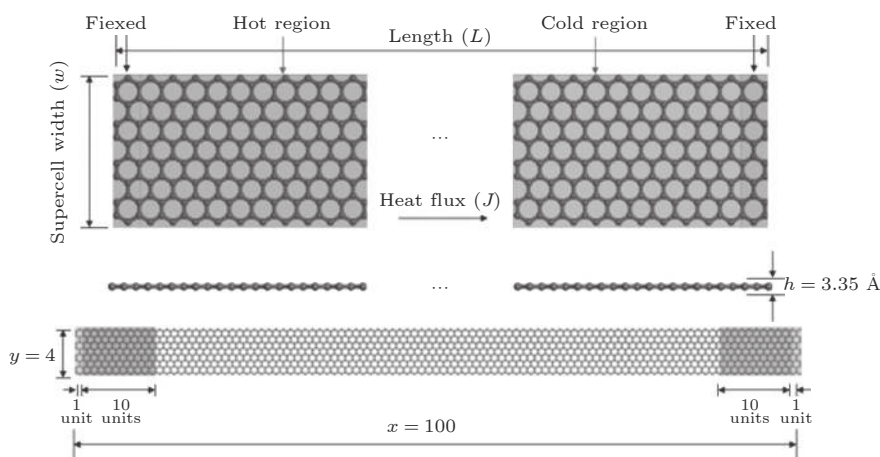
3 复合材料导热系数模拟

聚合物基体和导热填料的选择具有多样性, 合适的模型或方法能够限制实验数量, 并且可以预估候选材料的性能. 因此, 一套成熟的复合材料导热理论对于科学实验的开展具有指导性意义, 有助于指导我们深层次研究导热的内在机理、影响复合材料导热性能的因素、结构设计与性能平衡的关系以及筛选潜在的更有发展前景的材料^[20], 为开发新型高导热电介质复合材料提供强有力的理论支撑.

导热模型对深入理解影响材料导热性能的因素和设计特定导热材料具有一定的参考价值, 导热模型的构建与基体本身和导热填料的组分、结构及性质等因素密切相关. 因此, 理论研究和模型建立在分析和筛选材料中发挥着重要作用. 导热模型通常可以预测许多简单体系的“理想”热导率, 但这些模型大多基于声子通过界面没有热阻和理想的填料形态等假设, 模型的计算往往是定性的. 很多学者依据不同的假设构建了添加填料粒子的复合材料导热模型, 许星星^[21]和蒋涛等^[22]详细总结了目前应用较为广泛的粒子填料导热模型, 在此不进行

过多描述. 除对粒子填料模型的研究外, 还有关于纤维填料模型和多形状填料模型的研究. 这些模型可以确定热导率对填料的负载量以及填料和基体热导率的依赖性. 但大多数模型仅适用于特定的体系, 模型拟合结果与实验数据并不完全一致, 且聚合物基导热复合材料正朝着填料填充复杂性和基体多样性的方向发展, 单纯进行理论模型的研究对于预测真实材料的热导率有一定的局限性. 对于更复杂的复合材料体系, 分子动力学模型、有限元积分模拟和机器学习等模拟方法更能表述实际材料的热管理情况.

分子动力学模拟主要是从原子分子的层面来评价和预测材料的导热性能, 被广泛应用于探索物质的热输运性质. 该方法可以很好地研究石墨烯复合材料的导热行为与微观结构的关系, 更好地处理有缺陷的研究体系^[23]. 2018 年, 徐京城等^[24]采用 opt-Tersoff 分子力场和非平衡分子动力学方法研究了石墨烯/PI 复合膜的尺寸效应, 将微观尺度的石墨烯扩展到宏观尺度的热传递系统, 并用声子态密度解释了复合膜结构引起的热导率差异, 导热计算模型如图 6 所示, 其结果有助于设计和大规模制备高导热 PI 薄膜. 分子动力学除了研究材料的热导率与微观性能的关系, 还能够计算材料的宏观性能参数. Wang 等^[25]以 PI/氮化硼纳米片 (BNNS) 为研究对象, 计算了不同 BNNS 含量的 PI 复合材料在不同温度下的热导率、体积模量、介电常数和击穿强度. 此外, 通过计算 PI/BNNS 复合材料的表面结合能分析了界面相互作用强度, 从能量角度揭示了填料掺杂对材料性能影响的微观机理.

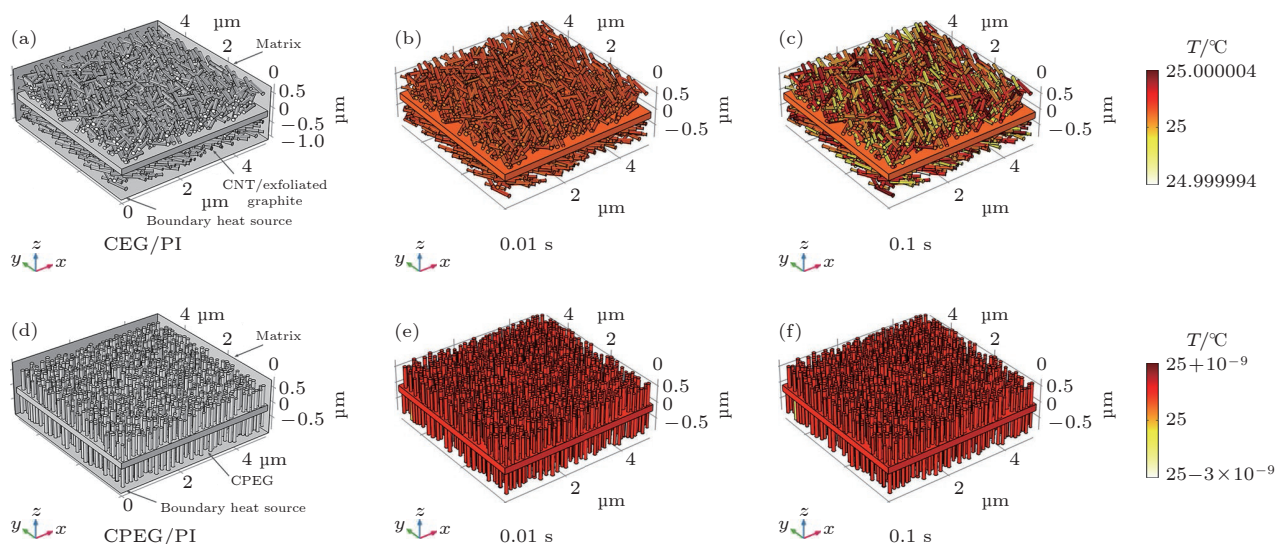
图6 导热系数的计算模型^[24]Fig. 6. Calculation model of thermal conductivity^[24].

导热模型分析了各种理想条件下复合材料的热导率, 仅限于一些特殊的条件下, 但实际材料的形态更复杂, 有限元模拟和机器学习则能够提供更精准的分析 and 预测. 有限元模拟在导热模型的基础上, 考虑实际材料的界面、填料分散状态以及导热网络的搭建等情况准确计算复合材料的界面热阻或热导率. 机器学习是在大量数据的基础上进行训练, 筛选和系统识别具有高导热系数的材料^[26]. Guo 等^[27] 以在剥离石墨上生长的柱撑碳纳米管 (CPEG)/PI 复合材料为研究对象, 采用有限元方法模拟了 CPEG/PI 材料的纳米/微尺度传热过程, 模拟结果如图 7 所示, 从微观角度揭示了热导率增强的内在原因. 基于有效介质理论和能量守恒定律, 建立了更广泛适用的聚合物基复合材料的有效导热系数计算模型和经验公式, 更好地反映了 CPEG/PI 复合材料的实际热导率的变化趋势.

Ding 等^[28] 以多分散六方氮化硼 (ae-BN)/PI 为研究体系, 利用机器学习技术预测了不同含量的 ae-BN/PI 复合材料在不同温度下的平面内热导率. 通过第一性原理, 推导了 ae-BN 的固有导热系数与温度和厚度的关系, 又在此基础上, 考虑工作温度和填料含量的影响, 建立了修正后的迭代有效介质模型 (effective medium theory, EMT), 证明了复合材料边界热阻的降低. 在分子设计和筛选材料中, 利用机器学习技术可以预测新结构的有效特性, 加速发现新型聚合物功能材料. Wu 等^[29] 受机器学习辅助开发聚合物的启发, 使用经过训练的分子设计算法, 从分子的化学基团和空间构象影响声子散射过程的角度出发, 识别了与导热性和其他

目标聚合物性质相关的结构-性质关系, 确定了数千种有前景的聚合物, 成功发现了具有高热导率的材料.

关于复合材料导热系数的模拟, 很多学者基于理论预测、模型建立和器件验证等对其进行了深入研究. 导热模型研究的理论起源于傅里叶定律, 主要研究填充型导热聚合物中填料的种类、含量、几何形状、取向方式以及聚集状态等对材料热导率的影响, 其中又衍生出了碳纳米管/聚合物体系的热导模型, 主要包括混合规则导热模型、均质模型和有效介质模型等^[30]. 这些导热模型可以初步预测材料的热导率值, 但不同的模型都基于一定的理论设想, 又对数据进行近似或忽略处理. 另外, 材料的热导率高度依赖其微观结构和体积分数, 导致实验值和预测值有一定差距. 但这些简化的模型并非没有研究的意义, 有限元分析则是在理论模型的基础上, 考虑材料的某些固有特性对导热性能的影响. 目前, 关于导热模型的研究主要集中于在前人提出的模型基础上进一步考虑其他因素对热导率的影响, 不断对导热模型进行升级和完善, 丰富填充型聚合物复合材料的导热理论. Zhu 等^[31] 通过扩展 Meredith 和 Tobias 的模型, 提出了一个通用且易使用的有效热导率模型, 该模型能够预测非接触球形填料聚合物材料的热导率, 但还需考虑形状因子和接触热阻的影响. Dong 等^[32] 在经典串联、并联模型 (Agari 模型) 的基础上, 提出了一种新的导热模型: 串-并联模型, 通过引入新参数对模型进行修改, 使其与特性系统中的实验数据有更高的拟合度. 新参数的引入提高了预测的精确度, 但也

图 7 PI 基复合材料内部的传热模拟^[27]Fig. 7. Heat transfer simulation inside the PI-based composites^[27].

降低了模型的通用性. 未来导热模型的开发应兼顾预测的准确度和模型的普适性, 对数据计算进行更深入的修正, 以便为制备高导热复合材料提供更直接的参考.

平衡分子动力学 (EMD) 和非平衡分子动力学 (NEMD) 是分子动力学中研究热导率的两种方法. EMD 方法基于 Green-Kubo 公式, 对于外部参数的计算细节具有很强的鲁棒性, 使得这种方法易于使用, 但通常会导致热导率和模拟单元尺寸之间的独立关系. 此外, EMD 法很难获得具有不同形状和尺寸材料的热导率. NEMD 方法基于傅里叶定律, 该方法可以探索具有不同形状的材料的热导系数, 但其计算过程更复杂, 难以确定散装材料的热导率^[33]. 在实际应用中, 有利用分子动力学模拟的方法定量分析具有结构损伤和空位缺陷的复合材料的热导率^[34]、评估不同参数对导热行为的影响^[35]、探究温度梯度对导热系数的影响^[36]等. 分子动力学模型将朝着更高的运算效率、更大的模拟体系、更精确的模拟结果的方向发展. 在未来研究中, 应趋向于多种模拟方法并用, 以提高数据的可信度和预测的准确性为主. Ahmadi 等^[37]利用分子动力学模拟评估了石墨烯片的热导系数, 然后又通过有限元分析评估了石墨烯增强聚丙烯在不同温度下的导热系数.

利用有限元分析来模拟传热过程在导热领域应用较为广泛, 用来验证材料的实际导热能力. 一般是将制备的 PI 或其他聚合物薄膜用作发光二极管 (LED) 芯片和散热器之间的热界面材料, 通过

红外热像记录 LED 的温度随时间的变化, 通过有限元积分模拟分析材料的散热和热管理能力, 阐明所制备材料的结构对于热导率的影响以及导热增强机理. 对于填充型聚合物复合材料来说, 填料粒子的加入会不可避免地材料的机械性能产生一定的影响, 有限元分析能够模拟复合材料结构模型中的应力分布, 从而更深刻地解释材料机械性能的改善以及阐述力学性能和导热性能之间的关系^[10]. 有限元模拟在导热领域的其他应用还包括模拟复合材料的热传输^[38]、表征和分析 3D 编织复合材料面内和面外导热行为^[39]、建立孔隙和颗粒形状的新理论模型^[40]等. 相比于导热理论模型, 有限元分析可以模拟各种几何形状复杂的结构, 考虑界面热阻和导热通路的构筑对于热导率的影响, 还可以用来证明所提出的理论模型. 通常将有限元分析和优化设计相结合, 以减少模拟计算的时间、提高预测的准确性. 但对于涉及更繁琐的体系和更复杂问题分析的计算, 比如体系中含有多种导热填料粒子和多重类型的界面以及全有机导热材料, 利用有限元分析的方法进行预测会耗费大量的时间. 此外, 在具体的应用中, 采用什么类型的单元, 多大的网络密度等需要进行尝试和筛选, 其计算量是惊人的, 模拟结果的准确度也会降低.

与有限元模拟分析不同, 机器学习技术在导热聚合物领域的应用主要是将材料科学与大数据结合开发具有功能性的新型先进热管理材料, 可以进一步分析聚合物的分子结构与导热性能之间潜在

的定量关系, 建立结构-性能关系模型, 揭示材料的热导率和结构之间的相关性. 机器学习技术能够快速高效地预测材料的热导率和界面热阻^[41,42], 用来预测各种单链聚合物的热导率^[26], 预测就地取材的物质的热导率, 比如估计岩石、混凝土、土壤的导热性能^[43–45]. 机器学习技术需要通过大量的数据点建立导热系数数据库, 这些数据库对于同一类材料的导热模拟是通用的, 因此每一个数据库的建立和完善都对以后的相关研究提供了指导和参考. 此项模拟技术可以进行可视化分析, 容易获得需要的数据和结果, 测试数据集时, 其运行速度很快, 但部分数据缺失会使处理过程变得困难. 目前机器学习的使用和发展更强调实际的应用和算法, 在理论研究方面相对滞后. 可以预见, 在未来的研究中, 利用分子动力学模拟、有限元模拟和机器学习技术研究复合材料导热性能与结构的关系将大幅扩展, 并且将会朝着填料多样化、配方复杂化的方向发展, 随着方法的不断升级和计算机模拟速度的提高, 评估导热性能的准确度和筛选材料的能力也将大幅度提高.

4 复合材料的导热性

高导热聚合物按照制备工艺可以分为本征型和填充型两类. 本征导热聚合物是指在分子设计、合成及成型加工过程中通过调控分子链的形态和结构、链间相互作用、促进有序取向等来获得某些特殊的结构, 促进热传导的路径, 减少声子散射, 从而提高材料的导热性. 本征导热聚合物因制备工艺复杂、原料选择有限、反应条件不可控、副产物较多和成本较高等缺陷, 限制了在导热领域的广泛应用. 但有学者致力于开发本征导热聚合物, 考虑分子链结构、取向与结晶度、分子间相互作用力、液晶基元及温度压力等对导热性能的影响, 从而开发新型导热材料^[17]. 填充型导热复合材料制备方法相对简单、填料选择广泛且热导率提升较为有效, 已成为目前国内外研究的重点. 目前, 在填充型导热复合材料领域面临的主要技术问题包括: 1) 无机导热填料在聚合物基体中的相容和有效分散; 2) 填料/基体、填料/填料之间的界面热阻; 3) 导热通路的设计及有效构筑. 针对以上挑战, 研究者们提出了许多解决方案, 通过对填料和基体的表面改性以及利用尺寸效应改善填料在基体中的

分散问题^[46–49]; 通过填料、基体界面行为及界面调控, 组分相互作用的调控与设计来降低界面热阻^[50,51]; 定向构筑三维导热网络^[52]、构建互穿或两相/多连续相导热通路^[53,54]、向自然学习^[55]、基于仿生的结构^[56]等来构筑导热通路. 接下来, 分别介绍本征型和填充型导热 PI 的最新研究进展, 总结正在遇到的科学技术问题并展望未来发展面临的机遇和挑战.

4.1 本征导热 PI

PI 材料因其具有优异的力学性能、耐温性、耐溶剂性以及耐辐照性能等而被广泛研究. 但关于对本征 PI 链结构、分子链取向和分子间作用力的基础研究还比较薄弱. PI 还具有不溶、不熔、不利于加工的特点, 合理设计 PI 的分子结构来调控材料的化学特性是本征导热 PI 研究的技术难点之一. 有学者对 PI 分子链、结构组成与分子间作用力等进行了研究, Dong 等^[57]提出了一个定量描述链间跳跃和链内跳跃相互作用的理论模型, 解释了 PI 热导率的直径依赖性, 又推测了准一维极限下非晶态聚合物的热导率上限. Morikawa 等^[58]研究了芳香族 PI 的化学结构、厚度、黏度、测量方法、主链取向、温度对热扩散系数及热扩散机理的影响. 接下来主要从链结构、分子链取向以及分子间相互作用三个方面概述近年来本征导热 PI 的研究现状.

4.1.1 链结构

通过调控基体结构可以有效改善高分子材料的导热性能, 链结构主要包括一级进程结构和二级远程结构. 一级结构的调控方法主要有: 在分子主链引入醚键、酯基、酰胺基等柔性基团或邻苯二甲酰亚胺刚性单元调控 PI 分子链中结构单元的化学组成、在末端引入苯基炔基并通过化学交联以保持 PI 链的连接顺序、改变 PI 分子链的立体构型来提高分子链段聚集体结构的有序性. 调控二级结构的主要手段是: 通过 PI 分子链构象的模拟研究何种状态下 PI 分子链呈现规整有序排列并保持能量最低状态; 通过加入终止剂、选用不同的制备工艺来调控分子量的大小, 使卷曲的分子链呈现舒展的状态, 从而提高材料的热导率.

从单体分子结构的角度出发, 单体极性基团的数目和极化程度、分子的规整度、内部的紧密程度以及链的排列方式等均会影响其热导率. Xiao 等^[59]

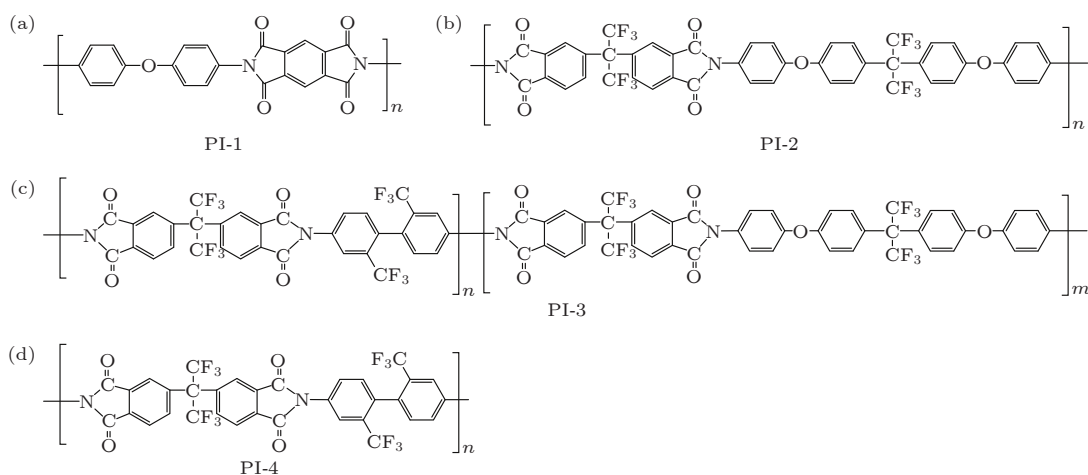

 图 8 PI-1, PI-2, PI-3, PI-4 的化学结构^[59]

 Fig. 8. Chemical structures of PI-1, PI-2, PI-3 and PI-4^[59].

制备了 3 种含有不同极性基团的 PI 来研究极性基团对于材料热导率、透明性、太阳吸收率、抗紫外辐射等性能的影响, 4 种结构式如图 8 所示, 结果表明, 含有 $-\text{CF}_3$ 基团的 PI-4, PI-3, PI-2 的热导率分别为 0.40, 0.28, 0.31 W/(m·K), 明显高于未含有极性基团 PI-1(0.19 W/(m·K)) 的热导率.

所谓“结构决定性质”, PI 分子链结构对于导热性能起着决定性的影响. Lei 等^[60]选择三种典型的 PI 材料, 分别为 PMDA/ODA, PMDA/(对苯二胺)PDA 以及 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐 (BPDA)/PDA, 研究了不同聚酰胺酸 (PAA) 链的化学结构、链刚性以及聚集结构, 分析了 PI 链结构和力学性能之间的矛盾, 从链构象的角度分析了构效关系. 从给出的分子堆积模型来看 (图 9), 有序的取向和堆叠结构有助于声子的快速传输^[60].

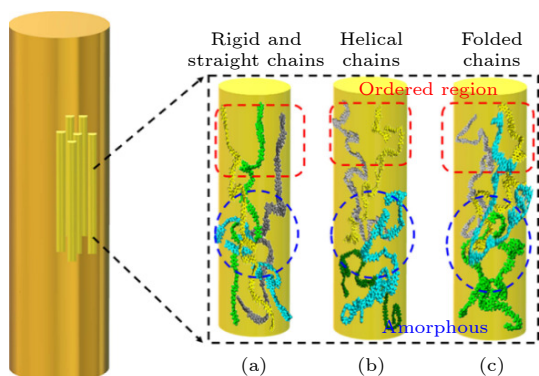

 图 9 PI 纤维的分子堆积模型^[60]

 Fig. 9. The molecular packing model of the PI fibers^[60].

分子内部结构不同对应不同的聚集模式, 因而也会产生不同的热导率值. 此外, 有研究发现在分

子主链中引入刚性骨架和 $\pi-\pi$ 共轭结构, 减少单链的旋转会提高材料的导热系数^[61,62]. 因此, PI 的晶态、非晶态、液晶态等聚集态结构以及分子链中的刚性结构和 $\pi-\pi$ 共轭将会对其热导率产生很大的影响.

4.1.2 分子链取向

在聚合物链优先取向的方向上, 可以显著提高材料的热导率. 分子链沿着取向的方向定向排列, 分子结构中的非晶部分被有序化, 结晶度因此而提高, 晶体结构可为声子的传递提供高速通道, 链取向可认为是提高聚合物本征热导率最有效的因素. 目前关于分子链取向对结晶/半结晶聚合物导热性能影响的研究工作主要集中于结构较为简单的聚乙烯^[20]. 在这里要提到一种具有超高热导率的聚乙烯材料, Shen 等^[63]通过两级加热法制备了热导率为 104 W/(m·K) 的超拉伸聚乙烯纳米纤维. 高导热性是由于纳米纤维中的拉伸效应有助于聚乙烯分子链的重组, 成为“理想”的单晶纤维. 对于本身结晶的聚乙烯来说, 在拉伸取向过程中可能形成了由大量取向分子链组成的针状晶体, 从而大大提高其热导率值. PI 的分子结构远比聚乙烯的分子结构复杂, 目前还没有研究指出通过超拉伸的方式达到像聚乙烯这样的超高导热 PI.

除了拉伸可以实现分子链的定向排列外, 静电纺丝是一项成熟的被广泛用于定向聚合物分子链的技术. 在静电纺丝过程中分子链被高度拉伸, 结晶度因此而提高. 在 4.2 节填充型 PI 部分, 有研究采用静电纺丝技术添加导热填料制备了一系列高导热 PI 薄膜, 其选择静电纺丝的原因是基于此技

术可以控制填料在基体中分散的同时,还可以改善分子链本身的取向,从而提高固有热导率.

在聚合过程中设计特定的单体是增强分子链取向的另一种方法. 通常来说,液晶聚合物中的刚性或半刚性链段使分子链具有有序的结构,分子链在其中呈现微周期性的取向,一般表现出微观各向异性性和宏观各向同性的特征^[20]. 通过在聚合物分子链中引入液晶基元可以实现分子链的取向,从而抑制界面声子散射,提高声子传热的自由程度. 另外,在基体上引入特定的液晶小分子可以有效改善基体与填料之间的界面相容性和相互作用力,有望制备新型高导热聚合物材料. Ruan 等^[64]制备了一种以邻苯二甲酰亚胺基团为刚性介晶单元,以醚键为柔性基团的新型本征高导热液晶 PI (LC-PI) 薄膜. 在液晶温度范围内,分子链可以保持完美的有序结构. 室温下薄膜的面内和面外热导率分别为 2.11, 0.30 W/(m·K), 显著高于传统的 PI 薄膜, LC-PI 还保留了优异的机械性能和热性能,在高度集成的电子领域有着潜在的应用. 由于 PI 的前驱体是 PAA 溶液,具有可加工的特点,液晶 PI 作为导热材料具有一定的优势. 已有学者对 PI 的液晶行为和性质进行了研究. Shoji 等^[65]研究了 PI 薄膜的液晶形态与热扩散率之间的关系,在链末端引入乙炔端基制备了含有硅氧烷间隔单元的交联液晶 PI 薄膜. 结果表明,薄膜在厚度方向上的热扩散率随着交联程度的增加而增加;聚合物链在薄膜的厚度方向上垂直排列,这种排列对声子传导起着重要的作用. Yu 等^[66]以确定取代基的种类和位置对降低液晶 PI 转变温度为目的,合成了新型含硅氧烷的半脂肪型液晶 PI. 结果表明,氯代和氟代取代基对液晶相的形成有促进作用,但使液晶转变温度显著降低,而甲基取代基会严重破坏液晶相的稳定性. 此外, Schab-Balcerzak 等^[67]合成了一种含萘二酰亚胺 (DA) 的脂肪族-芳香族二胺和一种含萘和茈二酰亚胺基的液晶 PI,并研究了它们的热致液晶行为.

在液晶导热 PI 领域,如何制备本征液晶导热 PI 材料,在液晶范围内实现可控固化及其中所涉及的液晶结构如何影响 PI 的导热性能是目前面临的又一重要技术挑战. 此外,将液晶基元引入 PI 分子链或通过选择合适的二酐和二胺直接合成具有液晶结构的 PI,其分子链一般只是在微观水平上保持有序的状态,而在宏观水平上表现为各向同

性的无序状态,因此对导热性能的提升也有一定的局限性. 在今后的本征导热 PI 的研究中,可以从提高 PI 链的微观有序和宏观有序两方面入手,通过分子结构设计有目的地调控 PI 的链结构来制备更具发展潜力的新型高导热材料.

4.1.3 分子间相互作用

分子间相互作用力主要有静电作用力、范德瓦耳斯力和氢键等,这些非共价相互作用影响分子链间的相互作用和空间构型,有助于构建长程有序的结构,促进形成声子传递的通路^[14]. 高分子结构中,共价键相连的原子可为声子的传输提供通道. 氢键和范德瓦耳斯力主要通过促进结晶和限制分子链的扭曲来提高材料的热导率^[17]. PI 中存在酰亚胺基团,很容易在其中引入氢键,提高基体与填料相互作用的同时对 PI 基复合材料的力学性能也有一定的提升. 此外,氢键还可以起到软手柄作用,限制分子链的扭曲运动,提高聚合物的刚性^[68]. Nicholls 等^[69]以热塑性 PI-聚脲为研究体系,将尿素键结合到 PI 中来增强氢键相互作用. Kim 等^[70]从分子链间相互作用的角度,研究了几种不同的氢键对热导率的影响,实现聚合物高的热导率需要强的分子间键取代弱的相互作用,并且分子间键尽可能紧密连接到聚合物主链上,某些氢键的浓度必须超过逾渗阈值等. 总之,基于以上分析,想要建立 PI 分子链间的氢键作用,需要考虑初始原料的分子量、主链和支链的结构、回转半径等因素,找到合适的氢键供体和受体,并进一步优化材料的合成和加工,以此制备本征导热 PI 薄膜.

目前,通过在 PI 中引入氢键来提高材料的导热性能,主要集中在对填充型导热 PI 的研究上,导热填料表面的活性官能团容易和 PI 的羰基形成氢键,有助于热量的传输和导热网络的构筑,同时还可以增强填料与基体之间的相互作用,在 4.2 节中介绍. 以上这些开创性的工作表明,PI 的热导率与其微观结构高度相关,导热性的提升受到 PI 化学结构、分子链取向、结晶程度以及分子间相互作用等多种因素限制.

4.2 填充型导热 PI

填充型复合材料的热导率是聚合物基体和填料共同作用的结果,导热填料是影响复合材料热导率的重要因素之一,但是填料的引入会与聚合物基

体形成接触界面, 填料与填料之间的重叠也会形成新的界面, 热量通过界面时产生界面热阻, 这将大大降低热传导效率. 所以, 填料的微观结构是构建热传导路径、降低聚合物/填料之间的界面热阻以获得高热导率的关键. 因此, 填料的选择与改性、界面的调控是提高复合材料导热性能需要考虑的关键问题^[71]. 另外, 复合材料的制备工艺影响填料在聚合物基体中的分散和分布, 导热填料与聚合物的简单共混也可能引入缺陷, 这对材料的热导率值产生很大的影响^[72]. 本节主要讨论导热填料、界面相容和成型工艺对 PI 薄膜导热性能的影响, 概述并总结近年来填充型导热 PI 的研究进展.

4.2.1 导热填料

常用的导热填料可分为金属、陶瓷和碳系材料. 金属材料主要包括金、银、铜、铝及其合金等, 它们的导热系数为几百甚至上千. 金属的导热以电子传导为主, 以金属为填料能够有效提高材料的导热性能, 但不能满足绝缘的要求, 因此适用于对绝缘性要求不高的导热场景. 碳系材料主要有石墨烯、碳纳米管、石墨烯纳米片以及碳纤维等, 平面热导率高于 $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的石墨烯及其衍生物具有非凡的导热性, 被认为是制备聚合物基导热复合材料并应用于热管理中的最有前景的填料^[73], 近年来以碳系材料为基础填料的导热 PI 已得到广泛研究^[74–76]. Wang 等^[77] 制备了一种新型柔性印刷电路板 (G-FPC), 其中包含一层具有三明治结构的 (PI/M-GF/PI) 石墨烯薄膜, 结构如图 10 所示. 最高导热系数可达 $739.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, G-FPC 还具有良好的散热能力, 可以显著降低芯片温度, 在未来的柔性和可穿戴电子产品中有潜在的应用. Guo 等^[78] 采用原位聚合、静电纺丝结合热压的方法, 制备了一种以全碳基为导热填料的 PI 复合材料, 功能化的多壁碳纳米管和氧化石墨烯 (f-MWCNT-g-rGO) 作为导热填料, 在相对较低的填料负载下实现导热性和机械性能的共同改善.

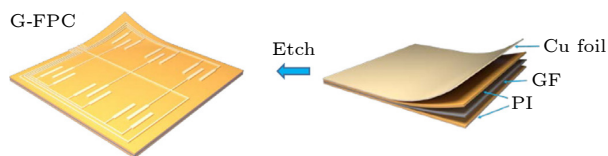


图 10 具有三明治结构的 G-FPC^[77]

Fig. 10. Schematic of G-FPC with sandwich structure^[77].

石墨烯分子间的 π - π 相互作用使得石墨烯总是容易聚集, 导致在聚合物基体中的分散较差, 对于材料导热性能的增强有一定的限制. 研究表明, 在石墨烯表面引入金属纳米粒子, 可以有效限制石墨烯的聚集^[79]. Guo 等^[80] 采用静电纺丝技术结合原位聚合的方法, 制备了高导热银/还原氧化石墨烯/PI(Ag/rGO/PI) 纳米复合材料. 其中银纳米颗粒作为“间隔物”, 可以保持 rGO 高的比表面积, 提高复合材料的跨平面热导率. 当填料 Ag/rGO 的总质量分数为 15% 时, 复合材料的最大热导率值达 $2.12 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

陶瓷填料由于固有的导热和绝缘性, 在导热和电绝缘复合材料中有较好的应用. 主要包括氧化镁 (MgO)、三氧化二铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2) 等氧化物和氮化硼 (BN)、碳化硅 (SiC)、氮化碳 (CN)、氮化铝 (AlN) 等非氧化物. 这些填料的内部没有自由移动的电子, 主要以声子传导热量为主. 其中 BN 因其优异的导热性、良好的力学性能、稳定的分子结构、低的热膨胀系数等优点, 在导热领域也有着广泛的研究和应用^[81].

研究人员发现, 理论上单一填料的聚合物虽然能形成三维导热网络, 但很难实现高的热导率, 是因为填料自身的缺陷和界面的存在会引起声子散射, 单一填料的过量添加还会使填料在基体中难以分散, 影响材料的加工成型, 进而影响复合材料的力学性能^[82]. 通常在聚合物基体中添加两种甚至多种不同形状或不同类型的导热填料, 混合填料体系可以使填料之间建立相互搭接的桥梁, 达到填料的最高填充密度从而构建有效的导热网络. 不同形状或不同尺寸的填料可以填充填料与填料之间或填料与基体之间的空隙, 有助于形成更完整的热传导路径^[83]. 混合填料另外的一个优点是有助于降低填料在聚合物基体中的总填充量, 降低系统的黏度, 从而改善填料在基体中的分散^[20]. 导热网络的有效构筑对填充型复合材料的导热性能产生直接的影响, 根据混合填料在体系中构建的网络结构的不同, 可分为以下四种情况: 1) 两种填料的填充量低, 可均匀分散在聚合物基体中, 但没有形成导热网络, 也不存在协同效应; 2) 一种填料形成了导热网络, 另一种保持均匀分散的状态, 形成了单导热网络, 但不存在协同效应; 3) 一种填料还继续保持均匀分散, 另一种填料将二者搭接在一起形成单导热网络, 存在协同效应; 4) 填料增加到一定程度,

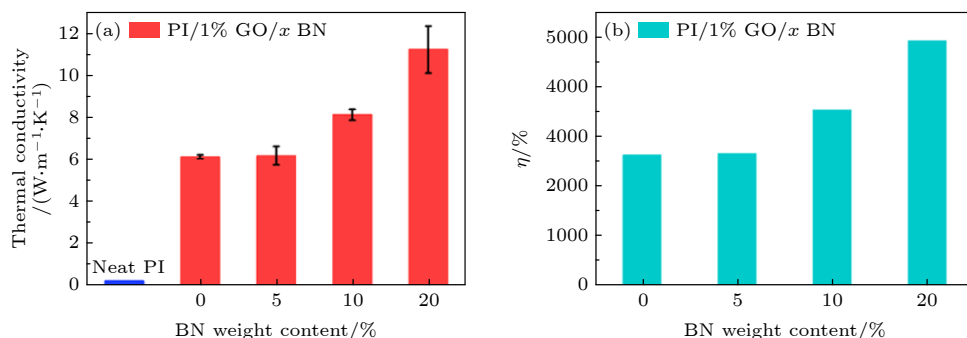
图 11 不同质量含量 BN 的 PI 复合薄膜的导热系数 (a) 和导热系数的增强 (b)^[85]

Fig. 11. Thermal conductivity (a) and thermal conductivity enhancement (b) of PI composite films with different weight contents of BN^[85].

两种填料均形成导热网络, 且双网络相互搭接, 具有协同效应^[84]. 后两种情况形成了单/双导热网络, 又具有协同效应, 这对研究新的方法实现复合材料导热性能的提升具有重要的参考意义.

将两种不同种类的填料混合掺杂可能会高于任何一种填料单独填充所制备的复合材料的热导率, 有研究将碳系材料和陶瓷材料掺杂制备 PI 薄膜, 获得了较高的热导率. He 等^[85] 选用氧化石墨烯 (GO) 纳米片和六方氮化硼 (BN) 二元填料制备了具有高导热性和优异热电绝缘性能的柔性 PI 复合薄膜. 与单独填充相比, 双组分填料对 PI 复合膜的热导率有更强的提升, 理论模型表明, 这可归因于填料之间的协同效应. 在 GO 和 BN(质量分数分别为 1% 和 20%) 单独填充下, 薄膜的热导率分别为 6.118, 6.391 W/(m·K), 而在 GO 和 BN(质量分数分别为 1% 和 20%) 的两种填料填充下, 最大导热系数为 11.203 W/(m·K), 导热数据见图 11. Wang 等^[86] 以氮化碳掺杂氧化还原石墨烯 (rGO@CN) 为导热填料, 当 rGO@CN 的质量含量为 10% 时, 热导率可达 6.08 W/(m·K), 实现了低填料负载量下的高导热. 引入该填料后, PI 复合膜还保持了优异的机械柔韧性、热稳定性和低的热膨胀系数. 在实际的生产和应用中, 还会在 PI 基体中添加一定量的非导热填料, 如玻璃纤维、硼粉等以提高材料的力学性能和稳定性^[87], 但不同种类的填料也不是随意添加, 需要考虑填料用量、填料形状和尺寸等几何性质对导热网络构筑的影响. 此外, 形状相同但粒径不同的填料混合, 可以优化填料的填充密度, 小尺寸的填料填充到大尺寸填料的空隙中, 增加形成导热路径的可能性. 相同类型但形状和尺寸不同的填料也可发挥填料之间的协同作用^[88].

将不同维度的填料组合可以实现高效的热传

导路径, 常用的零维 (0D) 材料主要有球形 Al_2O_3 以及 Ag 微球等球形粒子填料; 一维 (1D) 材料主要有碳纳米管 (CNT)、碳纤维、银纳米线 (AgNWs) 等管状、棒状或线状材料; 二维 (2D) 材料有氮化硼纳米片 (BNNS) 和石墨烯等片状平面材料. 具有协同效应的单一网络主要由 0D+1D, 0D+2D, 1D+2D 的混合填料组成, 单网络示意图如图 12 所示^[84]. 在单导热网络中, 一种填料均匀分散在聚合物基体中, 另一种将它们桥接在一起, 形成具有协同效应的单一网络. Liu 等^[89] 提出了以 Al_2O_3 微球和 BN 为填料的两步协同策略, 以改善 PI 膜中三维导热网络的完善性. 首先 BNNS 包覆 Al_2O_3 微球形成 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 球状填料是第一步协同, 然后 BN 与 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 掺杂形成第二步协同, 其制备工艺如图 13 所示. 包覆在 Al_2O_3 微球表面的 BN 起到桥接导热网络、改善 Al_2O_3 与 PI 界面的作用. $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 进一步与 BN 杂化制备 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}\&\text{BN}/\text{PI}$ 复合材料, 其中 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 帮助 BN 在 PI 基质中形成具有隔离结构的导热网络. 在 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 与 BN 质量比为 2:1 的条件下, 制备出的总填充量为 35%(质量分数) 的 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}\&\text{BN}/\text{PI}$ 复合膜的导热系数为 3.35 W/(m·K), 比纯 PI 提高了 1664%.

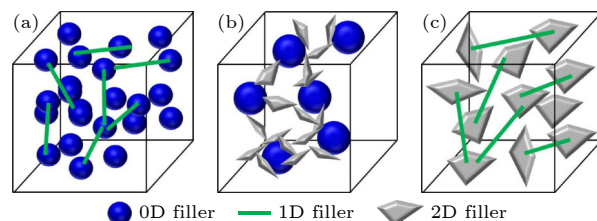
图 12 不同混合填料形成的单网络示意图^[84] (a) 0D+1D 填料; (b) 0D+2D 填料; (c) 1D+2D 填料

Fig. 12. Schematic diagrams of single network formed with different hybrid fillers^[84]: (a) 0D+1D fillers; (b) 0D+2D fillers; (c) 1D+2D fillers.

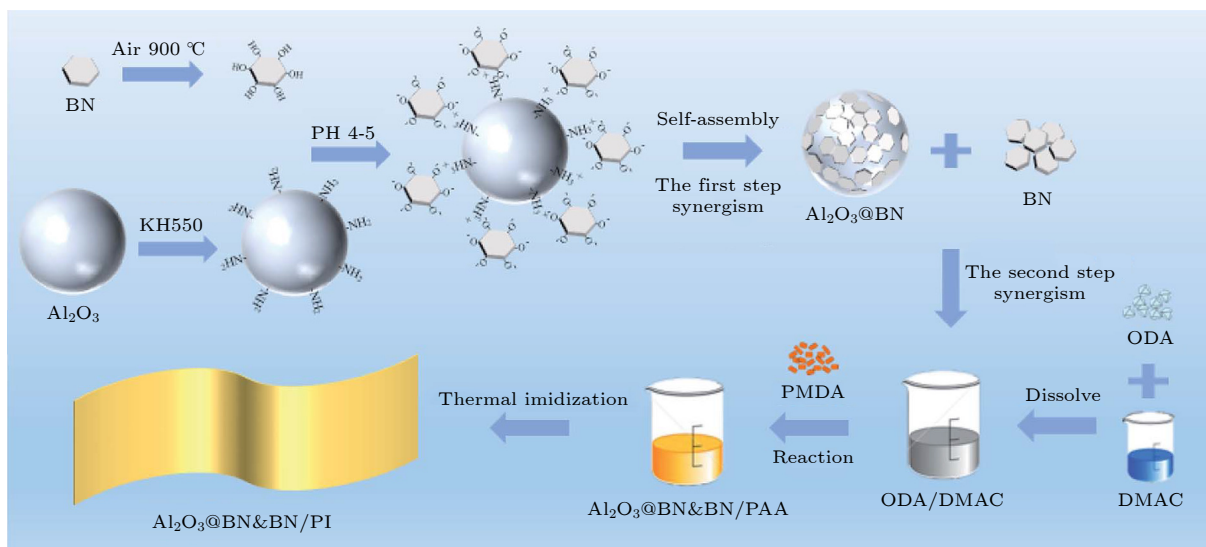
图 13 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}\&\text{BN}/\text{PI}$ 复合薄膜的制备工艺示意图^[89]

Fig. 13. Schematic illustration of $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}$ preparation and fabrication process of the $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{BN}\&\text{BN}/\text{PI}$ composite film^[89].

具有协同效应的双导热网络主要由混合的 1D+2D 填料构建, 同样 2D 片状填料的重叠互连可以实现极低的界面热阻, 1D 填料起到增加网络密度和桥接的作用. 值得注意的是, 双导热网络的形成通常需要更高的填充比, 协同效应在高浓度下更显著, 这种双网络可以提供更有效的导热路径. 有的双重填料体系, 双导热网络一旦形成, 复合材料的导热系数会急剧增加, 这时可用逾渗理论解释导热性能的变化^[90,91]. Zhang 等^[54] 构建了 PI/BNNS 膜 $\text{CNT}@\alpha\text{PVA}$ (碳化聚乙烯醇) 的网络结构, $\text{CNT}@\alpha\text{PVA}$ 网络作为一个连续的导热网络可以连接 BNNS 之间的空隙并帮助构建导热网络, 还可以作为 PI/BNNS 网络的互穿导热网络. 由于双导热网络的形成, 当 BNNS 的添加量为 30% (质量分数), CNT 的加入量为 0.3% (质量分数) 时, 平面热导率达到 $8.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 导热网络示意图见图 14.

值得注意的是, 通过直接共混的方法将两种或多种填料掺杂在一起, 主要利用的是不同尺寸的导热填料的空间匹配效应, 填料杂化的方法还有物理吸附和化学键合, 物理吸附通常是利用静电相互作用或 $\pi-\pi$ 相互作用, 在化学反应过程中直接形成具有特定结构的杂化导热填料^[92]. 化学键合法是先通过预处理将反应基团接到不同的导热填料上, 然后填料之间通过化学反应制备杂化填料, 这种杂化填料由于化学反应可以牢固粘合, 但过度的预处理可能会破坏填料固有的性能, 反而达不到预期的结果^[93].

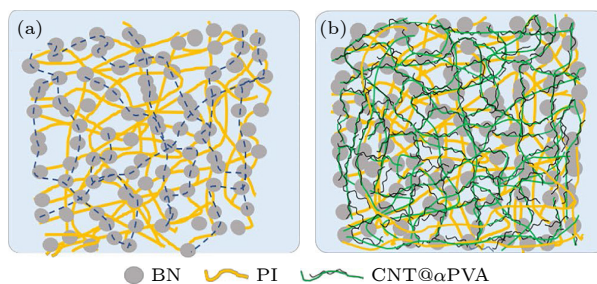
图 14 PI 复合膜的导热网络示意图^[54] (a) PI/BNNS 单导热网络; (b) $\text{PI}/\text{BNNS}/\text{CNT}@\alpha\text{PVA}$ 双导热网络

Fig. 14. Schematic diagram of the thermal conductivity network of PI composite films^[54]: (a) PI/BNNS single thermally conductive network; (b) $\text{PI}/\text{BNNS}/\text{CNT}@\alpha\text{PVA}$ double thermally conductive networks.

4.2.2 界面相容

4.2.1 节提到, 导热填料的引入可以明显提升聚合物材料的热导率, 但由此也产生了大量的聚合物/填料界面, 聚合物与基体之间的界面是限制填充型导热复合材料热导率提升的主要原因之一. 在热传导过程中, 界面处化学环境和声子震动模式不匹配而造成严重的声子散射, 从而导致声子的平均自由程急剧下降^[12]. 当热流通过界面时, 往往会受到一定程度的阻碍, 造成严重的热损失, 导致复合材料的热导率远低于理论值. 另外, 由于聚合物基体和填料的极性不同, 复合过程中, 二者的界面相容性也较差. 填料的表面改性是降低界面热阻提高热导率的有效策略^[94,95], 常见降低界面热阻的方法有: 对填料表面进行化学改性、在填料/聚合物

或填料/填料之间构建共价键、在导热填料的表面涂覆聚合物层以及使用纳米粒子构建填料/聚合物或填料/填料之间的“桥梁”, 这些策略的示意图如图 15 所示^[96].

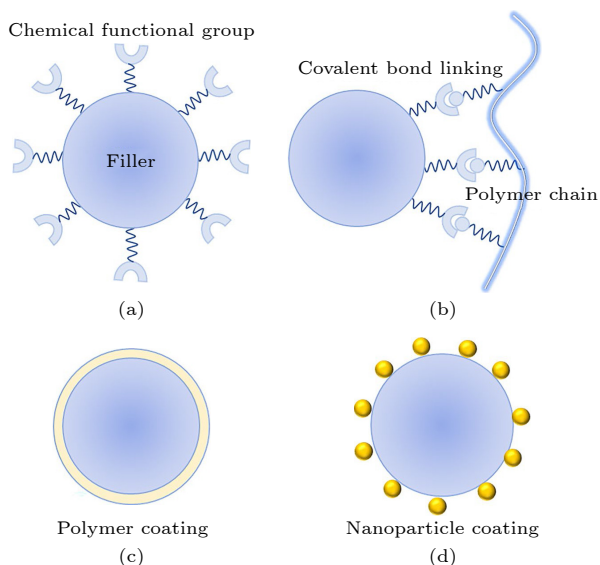


图 15 降低界面热阻的有效策略^[96]

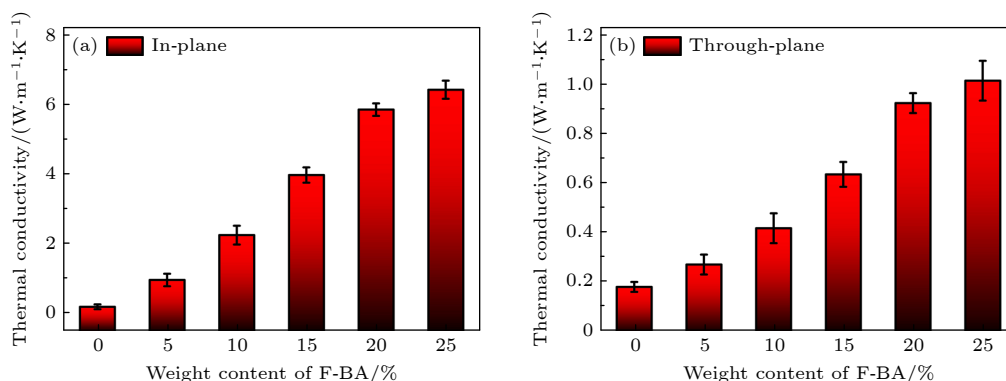
Fig. 15. Effective strategies for reducing interfacial thermal resistance^[96].

许多研究表明, 对填料进行化学改性可以活化惰性填料表面, 在填料表面引入官能团, 能够改善填料/聚合物的界面相容性, 促进填料在基体中的分散. 通常使用硅烷偶联剂或表面活性剂对填料表面活化, 有效地将聚合物的声子振动谱与导热填料连接起来. Yang 等^[97]以 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (γ -MPS) 改性氮化硼 (m-BN), 并以此作为导热填料, 制备了 PI/m-BN 复合材料. 当 m-BN 的质量含量为 40% 时, 复合材料的导热系数为 $0.748 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 杨曦等^[98]制备了以钛酸酯偶联剂改性的六方氮化硼 (h-BN)/PI 复合薄膜, 通过 h-BN 改性前后接触角的变化判断改性效果, 改性后填料质量含量为 40% 的 h-BN 复合膜的热导率为 $0.7032 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯 PI 膜的 3.73 倍.

在聚合物和导热填料之间形成共价键, 有利于声子耦合和热传输, 虽然提高了导热填料在聚合物基体中的分散, 但是化学修饰也有可能引起缺陷的形成, 破坏填料表面完美的结构, 从而降低声子的平均自由程, 所得到的复合材料的热导率值并没有预期的高. 因此, 对填料进行化学改性的关键是引入所需官能团的同时保留导热填料的完整性^[99].

4.1.3 节提到, 静电结合力、范德瓦耳斯力和氢键等这些非共价相互作用可以促进形成声子传递的通路, 有效提高复合材料的热导率值. π - π 堆积属于一种接近共价键强度的非接触化学力, 对于复合材料热导率的提升起到积极的作用^[100]. Cao 等^[101]以 BNNS 为导热填料, 通过 PI 基体与填料之间的范德瓦耳斯相互作用, 制备了自组装的高导热 PI/BNNS 复合材料. BNNS 在 PI 微球变形过程中实现了定向排列, 建立了有效的传热途径, 面内导热系数最高可达 $4.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. h-BN 粉末在超声波辅助液相剥离过程中边缘羟基化, 形成 O—H 极性基团并附着在 BNNS 的表面, 酰亚胺环中丰富的羰基与 BNNS 中极性的 O—H 形成氢键, 有利于提高填料与 PI 链之间的相容性. 同时, BNNS 中的极性 B—N 键与 PI 中的羰基和酰亚胺基的偶极-偶极相互作用可以形成强吸附. 制备的纳米 PI 复合材料还具有优异的电绝缘性能和良好的热稳定性, 可作为导热材料应用在现代电子设备中. Xu 等^[102]等利用氢键效应和 π - π 堆叠相互作用实现了 PI 基体与 r-GO 填料的简易自组装, 制备了核壳结构的 PI/r-GO 复合材料, 构建了高度有序的三维石墨烯网络. 氧化石墨烯有两亲性, 具有羟基、碳基和羧基等亲水性官能团, 可与 PI 的碳基之间形成氢键, 增强了 PI 微球与氧化石墨烯的分子间相互作用. 当 r-GO 的质量分数为 2% 时, 复合材料的导热系数为 $0.26 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

在导热填料表面改性涂覆聚合物可以有效改善填料的表面性能, 这些填料通常具有核-壳结构, 表现出增强的物理和化学性能, 聚多巴胺 (PDA) 是应用较为广泛的一种涂覆聚合物材料. Ding 等^[103]以 PDA 修饰的六方氮化硼 (h-BN@PDA) 为导热填料, 研究了 h-BN@PDA/PI 复合材料的导热能力. 经 PDA 修饰的 h-BN 表面有足够的羟基和氨基与 PI 基体形成氢键, 增强了 PI 基体与 h-BN 之间的亲和力, 界面黏附性也有所改善. 填料与基体还形成对齐的结构, 构建出二维取向的结构. 在体积分数为 20% 的填料含量下 (PDA 对 h-BN 的改性时间为 6 h), PI 复合材料的最高平面导热系数可达到 $3.01 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, PDA 涂层的存在也提高了复合材料的热稳定性. 除了无机填料表面涂覆聚合物外, 还可以将无机物包覆在无机填料表面, 形成核-壳结构的填料. 王雨婷等^[104]以 SiO_2 表面包覆 AgNWs 形成的核壳结构的 AgNWs@ SiO_2 为导热

图 16 PI 复合材料的平面热导率 (a) 和跨平面热导率 (b)^[105]Fig. 16. Thermal conductivity in-plane (a) and through-plane (b) of PI composites^[105].

填料, 通过静电纺丝技术制备了导热且绝缘的 PI 薄膜. 当填料质量分数为 25% 时, 薄膜的热导率达到了 $2.80 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

导热填料在聚合物基体中随机分散难以形成连续的导热路径, 还会增加填料与基体之间接触面积, 从而增大界面热阻. 在填料/填料或填料/基体间搭建“导热桥”是降低界面热阻增加传热面积的又一种有效策略. Duan 等^[105] 制备了一种新型高导热 PI 介电复合材料, 填料颗粒 (F-BA) 由纳米氮化硼 (n-BN) 和聚多巴胺包覆的球形氧化铝 ($\text{PDA}@ \text{Al}_2\text{O}_3$) 组成, 为了改善填料与基体之间的界面相容性, 创新性地使用 1, 6-二异氰酸酯 (HDI) 作为“桥接剂”, 连接 n-BN 和 $\text{PDA}@ \text{Al}_2\text{O}_3$, 形成了核-双壳结构的填料粒子. F-BA 填料 (质量分数为 25%) PI 复合膜平面方向和跨平面方向的热导率分别为 $6.41, 1.01 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯 PI ($0.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 的 36 倍和 6 倍, 具体导热数据见图 16.

Dong 等^[106] 在具有垂直排列的各向异性的 BNNS/PI 材料中加入 AgNWs 作为“导热桥”, 形成相互连通的导热网络, 当 BNNS-AgNWs 的填充量为 20% (质量分数) 时, 复合材料的面内热导率达到 $4.75 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 与未加入 AgNWs 的材料相比, 添加 AgNWs 的 PI 复合膜的热导率随填料含量增加而增加的趋势更突出.

4.2.3 成型工艺

复合材料的制备工艺及成型方法与材料的热导性能有着密切的关系, 成型工艺影响导热填料在基体中分散, 也可能在系统中引入缺陷, 选用合适的成型方法有助于构建导热网络, 以此制备具有更高导热系数的材料. 复合材料的主要制备方式是

共混, 但基体与填料简单的熔融共混、机械共混、溶液共混可能会引起更大的界面, 导热性能的提升达不到理想的效果. 因此, 复合材料的成型工艺对导热性能的提升具有十分重要的意义^[107]. 研究人员通过改善导热填料在基体中的分散程度, 构建有效的导热网络来提高材料的热导率值.

静电纺丝技术在 4.1 节和 4.2 节中有提到, 该工艺可以改善填料在基体中团聚的现象, 实现无机填料在聚合物基体中的有效对齐^[108]. 此项技术还可以使纳米粒子分散在聚合物基体中制备具有大长径比、高比表面积和可控取向的纤维材料^[109]. 许多学者利用静电纺丝技术开展了大量导热 PI 的研究工作^[110]. 在导热填料部分提到的形成双网络结构的 PI 膜^[54], PAA/BNNS 纤维和 PVA/CNT 纤维通过共静电纺丝的技术制备, 这两种前驱体纤维在膜中均匀交织, 前驱体膜经过高温处理后进行 PVA 的炭化和 PAA 的热亚胺化, 从而制备 PI 复合薄膜. Guo 等^[111] 制备了具有高导热性的多层 PI 复合膜. 其中以氧化石墨烯/膨胀石墨 (GO/EG) 为顶部导热和电磁干扰屏蔽层, Fe_3O_4 /PI 为中间屏蔽增强层, 静电纺丝 PI 纤维为基层层来提高 PI 复合膜的导热性和力学性能. 含质量分数 61.0% 的 GO/EG 和 23.8% Fe_3O_4 /PI 的 PI 复合材料的面内导热系数为 $95.40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 电磁干扰屏蔽系数达 34.0 dB, 此复合薄膜在光场和小型化电子设备领域具有广阔的应用前景.

此外, 利用冰模板法^[106]、冷冻干燥技术^[112] 与磁场辅助定向技术^[113,114] 制备导热 PI 薄膜也取得了一定进展. Wei 等^[112] 通过冷冻干燥技术制备了具有三维 rGO 结构的 rGO/PI 复合薄膜. 当填料 rGO 的添加量为 8% (质量分数) 时, PI 膜的热导率

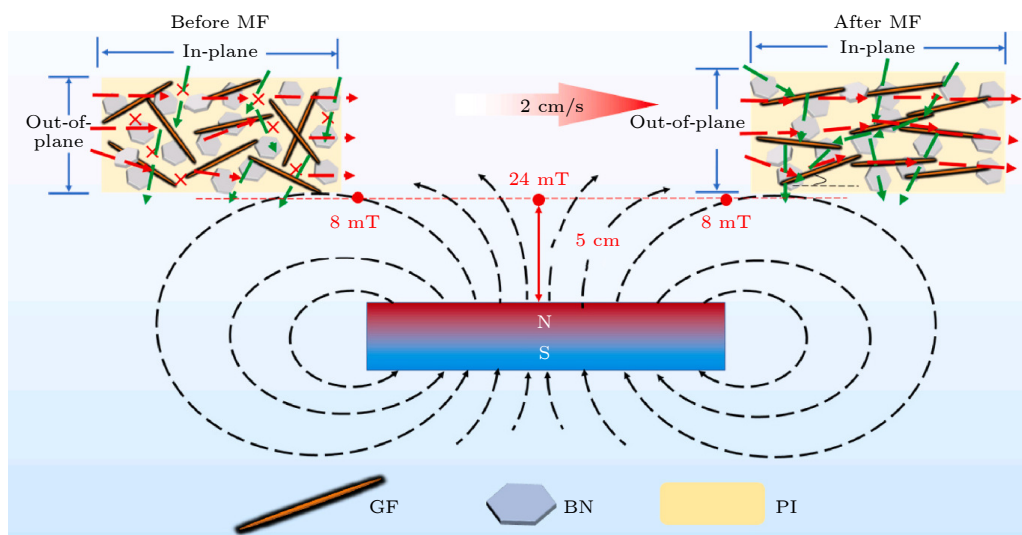
图 17 复合膜的运动磁场感应和热传导机理图^[113]

Fig. 17. Schematic diagram of the moving magnetic field induction and heat conduction mechanism^[113].

可达 $2.78 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而常规方法制备的同样质量分数 (8%) 的 rGO 薄膜的热导率仅为 $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右. Liu 等^[113] 以 PDA 改性的氧化还原石墨烯和磁性针状氧化铁杂化的纳米颗粒为填料 (GF), 制备了 GF-BN/PI(MF) 复合膜. 通过移动磁场感应策略实现了填料粒子在复合膜中的有序取向. 复合膜的运动磁场感应和热传导机理如图 17 所示, 当填料质量分数为 30% 时, 复合膜的面内和面外导热系数分别为 $2.532, 0.425 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

经过以上分析和讨论, PI 分子链结构、填料的选择与改性、界面相容、成型工艺均会对材料的导热性能产生一定的影响, 每种因素对导热性能的影响不同, 但从导热机制的角度考虑, 又存在一定的相关性. PI 分子结构中的羰基可与被羟基化的填料上的极性羟基形成氢键, 氢键的存在可以改善无机填料与 PI 之间的相容性. 对填料表面进行改性是降低界面热阻, 提高界面相容性的有效策略之一. 分子链沿取向的方向有序排列, 可为声子提供高速的传递通道, 而静电纺丝、高温热压、冷冻干燥等工艺可使分子链定向排列, 具有更加有序分子结构. 导热网络的构筑需要填料在基体中有序分散和排列, 填料的选择与含量直接影响导热网络的形成情况. 制备工艺会对导热填料在基体中的分散产生一定影响, 也会强化或削弱导热网络的形成. 因此, 在讨论某种因素对复合材料导热性能影响时, 不能仅局限于单一的影响因素, 应充分考虑各种因素之间的关联性, 以便获得更权威的理论分析结果.

5 结 论

近年来, 随着导热介电高分子材料的应用越来越广, 其研究也越来越深入. 基于导热 PI 薄膜的研究现状和发展趋势, 预计将在以下方面开展更多研究工作. 1) 深入研究 PI 结构的有序化、聚集形态、分子链取向、分子间作用力对 PI 热导率的影响, 找出内在关系并深度阐明导热机制. 还需进一步从链结构、二酐和二胺单体的选择、官能团和封端基团的引入等方面探究液晶导热 PI. 2) 充分考虑导热填料的结构、结晶程度、缺陷及杂质等因素, 寻找和开发新型高质量导热填料以改善无机填料粒子在 PI 基体中的分散问题, 降低填料/填料以及填料/基体间的界面热阻; 进一步研究如何构建导热网络充分发挥填料之间的协同作用, 使 PI 复合材料在低填料含量下具有较高的热导率. 3) 将无机填料粒子引入 PI 基体会增加界面的数量, 严重影响 PI 的导热性和力学性能, 可重点关注和研究全有机导热复合材料, 以避免填料带来的界面相容问题. 4) 充分利用计算机软件结合数学模型对复合材料的导热性能或其他性能进行动态模拟, 更深入地了解影响复合材料导热性能的因素, 为研究 PI 的热传导机制和开发新型高导热 PI 材料提供理论支持. 5) 考虑到未来电子产品应用环境的复杂性, 无论是在低电压环境下的电子/微电子领域, 还是高压、特高压下的电子领域, 开发具有高导热、低介电、低膨胀系数、阻燃性以及电磁屏蔽等性能兼顾的 PI 产品成为未来研究的重要方向.

参考文献

- [1] Song N, Cao D, Luo X, Wang Q, Ding P, Shi L 2020 *Compos. Part A* **135** 105912
- [2] Liu Y R, Xu Y F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 023601 (in Chinese) [刘裕芮, 许艳菲 2022 物理学报 **71** 023601]
- [3] Lian R, Lei X, Chen Y, Zhang Q 2019 *J. Appl. Polym. Sci.* **136** 47771
- [4] Govindaraj B, Sarojadevi M 2018 *Polym. Adv. Technol.* **29** 1718
- [5] Liu J G, Zhang X M, Tian F Q, Yang S Y 2017 *Trans. CES.* **32** 14 (in Chinese) [刘金刚, 张秀敏, 田付强, 杨士勇 2017 电工技术学报 **32** 14]
- [6] Gu J W, Li Z Y, Wu Y L, Guo Y Q, Tian L D, Qiu H, Li W Z, Zhang Q Y 2017 *Compos. Part A* **94** 209
- [7] Yang N 2016 *M. S. Thesis* (Tianjin: Hebei University of Technology) (in Chinese) [杨娜 2016 硕士学位论文 (天津: 河北工业大学)]
- [8] Pan D K, Zong Z C, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- [9] Gao M Y, Wang C O, Jia Y, Zhai L, Mo S, He M H, Fan L 2021 *Insul. Mater.* **54** 1 (in Chinese) [高梦岩, 王畅鸥, 贾妍, 翟磊, 莫松, 何民辉, 范琳 2021 绝缘材料 **54** 1]
- [10] Zhao L H, Wang L, Jin Y F, Ren J W, Wang Z, Jia L C 2022 *Compos. Part B* **229** 109454
- [11] Zhang L, Deng H, Fu Q 2018 *Compos. Commun.* **8** 74
- [12] Wang C B 2020 *Ph. D. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [王春博 2020 博士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [13] Wang Y Y 2021 *Ph. D. Dissertation* (Anhui: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [王艳艳 2021 博士学位论文 (安徽: 中国科学技术大学)]
- [14] Tian F Q, Xiong W W, Xia Y, Yang C 2020 *Insul. Mater.* **53** 1 (in Chinese) [田付强, 熊雯雯, 夏宇, 杨春 2020 绝缘材料 **53** 1]
- [15] Qu K X 2022 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [曲可新 2022 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [16] Liu J, Yang R G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104307
- [17] Zhou W Y, Wang Y, Cao G Z, Cao D, Li T, Zhang X L 2021 *Acta Mater. Compos. Sin.* **38** 2038 (in Chinese) [周文英, 王蕴, 曹国政, 曹丹, 李婷, 张祥林 2021 复合材料学报 **38** 2038]
- [18] Guo Y Q, Ruan K P, Shi X T, Yang X T, Gu J W 2020 *Compos. Sci. Technol.* **193** 108134
- [19] He T R, Qu S N, Yin X X 2022 *Insul. Mater.* **53** 12 (in Chinese) [何亭融, 曲绍宁, 尹训茜 2022 绝缘材料 **53** 12]
- [20] Chen H Y, Ginzburg V V, Yang J, Yang Y F, Liu W, Huang Y, Du L B, Chen B 2016 *Prog. Polym. Sci.* **59** 41
- [21] Xu X X 2018 *M. S. Thesis* (Chongqing: Chongqing University of Posts and Telecommunications) (in Chinese) [许星星 2018 硕士学位论文 (重庆: 重庆邮电大学)]
- [22] Jiang T, Wu H, Zhang Q C, Hao T H 2019 *Hubei Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **41** 526 (in Chinese) [蒋涛, 邬涵, 张群朝, 郝同辉 2019 湖北大学学报 (自然科学版) **41** 526]
- [23] Lan S, Li K, Gao X Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 136801 (in Chinese) [兰生, 李焱, 高新昀 2017 物理学报 **66** 136801]
- [24] Xu J C, Dai S C, Li H L, Yang J H 2018 *New Carb. Mater.* **33** 213 (in Chinese) [徐京城, 戴思畅, 李昊亮, 杨俊和 2018 新型炭材料 **33** 213]
- [25] Wang X S, Zhao T, Wang Y H, Zhang L, Zou L, Zhang Y T 2022 *Comput. Mater. Sci.* **210** 111051
- [26] Zhu M X, Song H G, Yu Q C, Chen J M, Zhang H Y 2020 *Int. J. Heat. Mass. Tran.* **162** 120381
- [27] Guo Y Q, Wang S S, Ruan K P, Zhang H T, Gu J W 2021 *Npj Flex. Elec.* **5** 16
- [28] Ding D L, Zou M H, Wang X, Qin G Z, Zhang S Y, Chan S Y, Meng Q Y, Liu Z G, Zhang Q Y, Chen Y H 2022 *Chem. Eng. J.* **437** 135438
- [29] Wu S, Kondo Y, Kakimoto M, et al. 2019 *NPJ Comput. Mater.* **5** 66
- [30] Zhang M M, Jia G Y, Xiong L P, He Z Y, Yan J C, Ji H B 2020 *Fine Chem.* **37** 1081 (in Chinese) [张萌萌, 贾广跃, 熊丽萍, 何忠义, 晏金灿, 纪红兵 2020 精细化工 **37** 1081]
- [31] Zhu C Y, Yang W X, Xu H B, Ding B, Gong L, Li Z Y 2021 *Int. J. Therm. Sci.* **168** 107088
- [32] Dong M J, Hou G Y, Zhang J C, Liu Li, Liang G Y, Hao X M, Guo Y F, Wang M H 2022 *Compos. Part B* **242** 110033
- [33] Zhang E R, Yao Y P, Gao T Y, Kang D D, Wu J H, Dai J Y 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 064116
- [34] Yang Y, Cao J, Wei N, Meng D H, Wang L N, Ren G H, Yan R X, Zhang N 2019 *Molecules* **24** 1103
- [35] Ghaderi H, Ghasemi H, Rouhi S, Mahdavi E 2021 *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **134** 114830
- [36] Ding Z W, Pei Q X, Jiang J W, Zhang Y W 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 16358
- [37] Ahmadi M, Rouhi S, Ansari R 2021 *J Mater. Design Appl.* **235** 2762
- [38] Sun Y Y, Zhou L Y, Han Yu, Cui Liu, Chen L 2020 *Int. J. Heat. Mass. Tran.* **120** 120517
- [39] Dong K, Zhang J J, Jin L M, Gu B H, Sun B Z 2016 *Compos. Struct.* **143** 9
- [40] Qian L J, Pang X M, Zhou J Q, Yang J X, Lin S S, Hui D 2017 *Compos. Part B* **116** 291
- [41] Goodarzi B V, Bahramian A R 2022 *J. Therm. Anal. Calorim.* **147** 6227
- [42] Wu Y J, Fang L, Xu Y B 2019 *NPJ Comput. Mater.* **5** 1
- [43] Meshalkin Y, Shakirov A, Popov E, Koroteev D, Gurbatova I 2020 *Geophys. J. Int.* **222** 978
- [44] Sargam Y, Wang K J, Cho I H 2021 *Build. Eng.* **34** 101956
- [45] Li K Q, Liu Y, Kang Q 2022 *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **136** 106139
- [46] Jiang Y L, Shi X J, Feng Y Z, Li S, Zhou X P, Xie X L 2018 *Compos. Part A* **107** 657
- [47] Li S S, Liu X, Fang C Q, Liu N L, Liu D H 2018 *RSC Adv.* **8** 20505
- [48] Goto T, Ito T, Mayumi K, Maeda R, Shimizu Y, Hatakeyama K, Kohzolto, Hakuta Y, Terashima 2020 *Compos. Sci. Technol.* **190** 108009
- [49] Lule Z, Kim J 2019 *Polymer* **11** 148
- [50] Hu D C, Liu H Q, Guo Y K, Yang M Z, Ma W S 2022 *Compos. Part A* **158** 106970
- [51] Shi Q, Zhu A P 2020 *Prog. Org. Coat.* **140** 105480
- [52] Ding D L, Wang H T, Wu Z Q, Chen Y H, Zhang Q Y 2019 *Macromol. Rapid Commun.* **40** 1800805
- [53] Lu H, Shi W, Zhou C, Zhang Z N, You F, Liu F J 2021 *Coll. Poly.* **39** 163 (in Chinese) [卢虹, 师雯, 周聪, 张梓楠, 游峰, 刘仿军 2021 胶体与聚合物 **39** 163]
- [54] Zhang X D, Dong J W, Pan D, Yang G, Su F M, Ji Y X, Liu C T, Shen C Y 2021 *Adv. Compos. Hybrid. Ma.* **4** 1102
- [55] Zhou X N, Xu S S, Wang Z Y, Hao L C, Shi Z Q, Zhao J P, Zhang Q G, Ishizaki K, Wang Bo, Yang J F 2022 *Adv. Sci.* **9** 2103592
- [56] Lin Y, Kang Q, Wei H, Bao H, Jiang P K, Mai Y W, Huang X Y 2021 *Nanomicro. Lett.* **13** 1
- [57] Dong L, Xi Q, Chen D S, Guo J, Nakayama T, Li Y Y,

- Liang Z Q, Zhou J, Xu X F, Li B W 2018 *Nat. Sci. Rev.* **5** 500
- [58] Morikawa J, Hashimoto T 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113506
- [59] Xiao T C, Fan X, Fan D S, Li Q 2017 *Polym. Bull.* **74** 4561
- [60] Lei H Y, Zhang M Y, Niu H Q, Qi S L, Tian G F, Wu D Z 2018 *Polymer* **149** 96
- [61] Guo Z, Lee D, Liu Y, Sun F Y, Sliwinski A, Gao H F, Burns P, Luo T F 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 7764
- [62] Ma H, Tian Z T 2019 *J. Mater. Res.* **34** 126
- [63] Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R T, Chen G 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 251
- [64] Ruan K P, Guo, Y Q, Gu J W 2021 *Macromolecules* **54** 4934
- [65] Shoji Y, Ishige R, Higashihara T, Morikawa J, Hashimoto T, Takahara A, Watanabe J, Ueda M 2013 *Macromolecules* **46** 747
- [66] Shoji Y, Ishige R, Higashihara T, Kawauchi S, Watanabe J, Ueda M 2010 *Macromolecules* **43** 8950
- [67] Schab-Balcerzak E, Iwan A, Grucela-Zajac M, Krompiec M, Podgorna M, Domanski, M, Siwy M Janeczka H 2011 *Synth. Met.* **161** 1660
- [68] Gong Y, Zhou W Y, Xu L, Peng J D, Zhao W, Yan Z W 2017 *China Plastics* **31** 1 (in Chinese) [龚莹, 周文英, 徐丽, 彭建东, 赵伟, 闫智伟 2017 *中国塑料* **31** 1]
- [69] Rivera Nicholls A, Pellissier M, Perez Y, Stock J A, Kull K, Julien T, Eubank J, Harmon J P 2019 *Polym. Eng. Sci.* **59** 1948
- [70] Kim G H, Lee D, Shanker A, Shao L, Kwon M S, Gidley D, Kim J, Pipe K P 2015 *Nat. Mater.* **14** 295
- [71] Gu J W, Yang X T, Lü Z Y, Li N, Liang C B, Zhang Q Y 2016 *Int. J. Heat Mass. Transf.* **92** 15
- [72] Hussain A R J, Alahyari A A, Eastman S A, Thibaud-Erkey C, Johnston S, Sobkowicz M J 2017 *Appl. Therm. Eng.* **113** 1118
- [73] 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 2016 *Compos. Part A* **87** 290
- [74] Wu X, Li H L, Cheng K, Qiu H X, Yang J H 2019 *Nanoscale* **11** 8219
- [75] Ma L, Wang Y X, Wang Y Y, Wang C G, Gao X P 2020 *Ceram. Int.* **46** 3332
- [76] Weng M M, Jian L F, Feng X, Luo X L, Hu J Q, Zhang J S, Liu Y D, Min Y G 2021 *Ceram. Int.* **47** 24519
- [77] 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 2020 *Compos. Part A* **138** 106075
- [78] 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 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7035
- [79] Si Y C, Samulski E T 2008 *Chem. Mater.* **20** 6792
- [80] Guo Y Q, Yang X T, Ruan K P, Kong J, Dong M Y, Zhang J X, Gu J W, Guo Z H 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 25465
- [81] An L L, Yang Z H, Zeng X L, Hu W B, Yu Y L, Zhang J Y, Wang Q H 2022 *Chem. Eng. J.* **431** 133740
- [82] Gu J W, Du J J, Dang J, Geng W C, Hu S H, Zhang Q Y 2014 *RSC Adv.* **4** 22101
- [83] Liu L Z, Cao C H, Ma X Y, Zhang X R, Lü T 2020 *J. Macromol. Sci. A* **57** 398
- [84] Huang C L, Qian X, Yang R G 2018 *Mat. Sci. Eng. R* **132** 1
- [85] He X H, Wang Y C 2020 *Ind. Eng. Chem. Res.* **59** 1925
- [86] 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 2021 *Compos. Sci. Technol.* **205** 108693
- [87] Ji C 2020 *M. S. Thesis* (Shenzhen: Shenzhen University) (in Chinese) [纪超 2020 硕士学位论文 (深圳: 深圳大学)]
- [88] Leung S N, Khan M O, Chan E, Naguib H E, Dawson F, Adinkrah V, Lakatos H L 2013 *J. Appl. Polym. Sci.* **127** 3293
- [89] Liu D X, Ma C G, Chi H T, Li S H, Zhang P, Dai P B 2020 *RSC Adv.* **10** 42584
- [90] Che J J, Wu K, Lin Y J, Wang K, Fu Q 2017 *Compos. Part A* **99** 32
- [91] Wu K, Xue Y, Yang W X, Chai S G, Chen F, Fu Q 2016 *Compos. Sci. Technol.* **130** 28
- [92] Wei Y, Shi Y P, Jiang Z Y, Zhang X F, Chen H H, Zhang Y H, Zhang J W, Gong C H 2019 *J. Alloys Compd.* **810** 151950
- [93] Chen C, Li X J, Wen Y F, Liu J W, Li X W, Zeng H X, Xue Z G, Zhou X P, Xie X L 2019 *Compos. Part A* **125** 105517
- [94] Ma X Y 2019 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [马馨雨 2019 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]
- [95] Wang H, Xing W K, Chen S, Song C Y, Dickey M D, Deng T 2021 *Adv. Mater.* **33** 2103104
- [96] Feng C P, Wei F, Sun K Y, Wang Y, Lan H B, Shang H J, Ding F Z, Bai L, Yang J, Yang W 2022 *Nanomicro Lett.* **14** 127
- [97] Yang N, Xu C, Hou J, Yao Y M, Zhang Q X, Grami M E, He L Q, Wang N Y, Qu X W 2016 *RSC Adv.* **6** 18279
- [98] Yang X, Yao Y C, Zhang B H, Su C, Yu X Y 2016 *Coll. Poly.* **34** 19 (in Chinese) [杨曦, 姚亚超, 张伯涵, 苏创, 于晓燕 2016 *胶体与聚合物* **34** 19]
- [99] Xie Z L, Wu K, Liu D Y, Zhang Q, Fu Q 2021 *Compos. Sci. Technol.* **208** 108756
- [100] Li H Y, Li R Y, Liu H L, Wang D M, Zhang P Y, Liu T, Yang A W 2019 *Emerg. Mater. Res.* **8** 55
- [101] Cao L, Wang J J, Dong J, Zhao X, Li H B, Zhang Q H 2020 *Compos. Part B* **188** 107882
- [102] Xu L B, Chen G F, Wang W, Li L, Fang X Z 2016 *Compos. Part A* **84** 472
- [103] Ding D L, Shang Z H, Zhang X, Lei X F, Liu Z G, Zhang Q Y, Chen Y H 2020 *Ceram. Int.* **46** 28363
- [104] Wang Y T, Wu Z J, Wang Z F, Wang X F, Guo N, Zhang X R, Ma Y Y, Chen H, Weng L 2021 *Insul. Mater.* **54** 120 (in Chinese) [王雨婷, 吴子剑, 王正芳, 王雪霏, 郭宁, 张笑瑞, 马英一, 陈昊, 翁凌 2021 *绝缘材料* **54** 120]
- [105] Duan G Y, Cao Y T, Quan J Y, Hu Z M, Wang Y, Yu J R, Zhu J 2020 *J. Mater. Sci.* **55** 8170
- [106] Dong J, Cao L, Li Y, Wu Z Q, Teng C Q 2020 *Compos. Sci. Technol.* **196** 108242
- [107] Cao J M, Tian F Q, Lei Q Q 2022 *Sci. Bull.* **67** 640 (in Chinese) [曹金梅, 田付强, 雷清泉 2022 *科学通报* **67** 640]
- [108] Jiang P, Carbone E J, Lo K W H, Laurencin C T 2015 *Prog. Polym. Sci.* **46** 1
- [109] Li Z, Yin Q F, Hu W W, Zhang J W, Guo J H, Chen J P, Sun T H, Du C Q, Shu J, Yu L G, Zhang J W 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 9025
- [110] 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 Hu, Guo Z H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 3004
- [111] Guo Y Q, Qiu H, Ruan K P, Zhang Y L, Gu J W 2022 *Nanomicro Lett.* **14** 26
- [112] Wei S Y, Yu Q X, Fan Z G, Liu S W, Chi Z G, Chen X D, Zhang Y, Xu J R 2018 *RSC Adv.* **8** 22169
- [113] Liu D X, Chi H T, Ma C G, Song M Y, Zhang P, Dai P B 2022 *Compos. Sci. Technol.* **220** 109292
- [114] Chung S H, Kim J T, Kim H, Kim D H, Jeong S W 2022 *Mater. Today Commun.* **30** 103026

REVIEW

Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films^{*}

Zha Jun-Wei^{1)2)†} Wang Fan¹⁾

1) (*School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 13 July 2022; revised manuscript received 30 August 2022)

Abstract

In the era of highly thin, multi-functional and integrated electronic devices, it will inevitably lead to the heat accumulation inside the composite material, thereby seriously affecting the operation stability and service life of the equipment. How to realize the rapid and efficient heat conduction and heat dissipation of dielectric materials has become a bottleneck problem restricting the further development of electronic devices. The intrinsic thermal conductivity of traditional polyimide is low, which limits its application in electrical equipment, smart grid and other fields. The development of new high thermal conductivity polyimide dielectric film materials has become the focus of research. This paper introduces the thermal conduction mechanism of composite materials, summarizes the research progress and development status of thermally conductive polyimide films in recent years, and focuses on the effects of thermally conductive fillers, interface compatibility, and molding process of the thermal conductivity of materials. Finally, some key scientific and technical issues in the research are summarized and prospected in combination with the future development needs of thermally conductive polyimide composite dielectric materials.

Keywords: polyimide, thermal conductivity, thermal conductive filler, composite materials

PACS: 77.84.Lf, 36.20.-r, 51.20.+d, 44.10.+i

DOI: 10.7498/aps.71.20221398

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51977114).

[†] Corresponding author. E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展

查俊伟 王帆

Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films

Zha Jun-Wei Wang Fan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 233601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221398

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221398>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

导热高分子聚合物研究进展

Research progress of polymers with high thermal conductivity

物理学报. 2022, 71(2): 023601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211876>

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

物理学报. 2022, 71(16): 166501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

基于界面原子混合的材料导热性能

Thermal conductivity of materials based on interfacial atomic mixing

物理学报. 2022, 71(9): 093102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211451>

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

含有倾斜界面硅/锗超晶格的导热性能

Thermal conductivity of Si/Ge superlattices containing tilted interface

物理学报. 2021, 70(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201807>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>