

基于聚酰亚胺的高导热石墨膜材料的研究进展

翁梦蔓¹, 余文涛¹, 卢小闯¹, 李清玲¹, 刘佳¹, 刘屹东^{1,2}, 闵永刚^{1,2}

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 东莞华南设计创新院, 广东 东莞 523808)

摘要:近年来,随着电子设备的小型化、轻量化,高导热石墨膜材料受到广泛关注。本文综述了聚酰亚胺(PI)基石墨膜材料的制备,详细介绍了石墨膜性能的影响因素,主要涉及分子结构、分子取向和其他材料的诱导作用等,简述了石墨膜复合材料的研究和专利近况,并对未来石墨膜材料的研究方向提出了建议与展望。

关键词:聚酰亚胺;石墨膜;导热

中图分类号:TM215.3 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)02-0001-08

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.02.001

Research Progress of High Thermal Conductivity Graphite Film Based on Polyimide

WENG Mengman¹, YU Wentao¹, LU Xiaochuang¹, LI Qingling¹,

LIU Jia¹, LIU Yidong^{1,2}, MIN Yonggang^{1,2}

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Dongguan South China Design Innovation Institute, Dongguan 523808, China)

Abstract: With the miniaturization and lightweight of electronic equipment, graphite film materials with high thermal conductivity were widely concerned recently. In this paper, the preparation of polyimide (PI) based graphite film was reviewed, and the influence factors of their performance, which included molecular structure, molecular orientation, and the inducement of other materials, were introduced in detail. The research and patent situation of graphite film composite materials were summarized, and the future research and development direction were suggested and prospected.

Key words: polyimide; graphite film; thermal conductivity

0 引言

随着科技的高速发展,电子信息产品趋于结构紧凑化、运行高效化,普遍面临发热量高、芯片耐高温性差、散热不充分等问题,大量积累的热量将会严重影响电子器件的正常工作及系统的稳定性。为了解决此类问题,人们开发出以散热系数高、质轻的碳基材料为主的导热材料。其中,石墨膜由于具有优良的导电性、导热性、轻薄性,在微电子封装

和集成领域的应用表现出明显优势^[1-2]。

聚酰亚胺(PI)作为一种特种工程材料,已广泛应用于航空、航天、微电子等领域^[3-6],被称为“解决问题的能手”。早在20世纪70年代,A BÜRGER等^[7]将PI膜经2 800~3 200℃的高温处理得到了高定向的石墨膜,其后众多学者对PI膜的碳化-石墨化行为和机理进行了深入研究。PI膜制备的石墨膜虽然性能优于大部分导热材料,但仍存在导热性待提高、不耐弯折等问题。在此基础上学者们探究了影响石墨膜性能的因素并对其单方面性能(导热性、导电性)的提高做了深入研究。我国虽然在PI膜制备石墨膜这方面的发展较晚,但近几年来在学术研究和专利布局方面都有很大突破。本文主要对PI基膜制备高导热石墨膜的研究进行总结。

收稿日期:2020-05-17 修回日期:2020-06-23

基金项目:广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队(2016ZT060412);广东工业大学百人计划(220418095)

作者简介:翁梦蔓(1997-),女(汉族),广东汕头人,硕士生,主要从事聚酰亚胺基石墨膜制备的研究;闵永刚(1963-),男(汉族),湖北黄冈人,教授,主要从事特种聚酰亚胺及其产业化的研究。

1 石墨膜的制备研究

目前,制备高导热石墨膜主要有4条技术路线:膨胀石墨压延法^[8-9]、氧化石墨烯(GOx)还原法(溶液化学法)^[10-11]、气相沉积(CVD)法^[12-13]、PI类薄膜碳化-石墨化法。膨胀石墨压延法主要是由天然鳞片石墨颗粒膨胀压延而成。GOx还原法是运用化学

试剂通过得失电子的方法还原石墨烯。CVD法则用气态碳源在铜和镍衬底上生长石墨烯。PI类薄膜碳化-石墨化法主要以高聚物(PI、聚丙烯腈)为原材料,经过前驱体的预成型碳化和高温石墨化,制备高性能石墨烯导热片和纤维。表1为4种技术路线的综合比较。

表1 制备石墨膜的主要技术路线

Tab.1 Main technical route for preparing graphite film

工艺方法	优势	劣势	导热系数 /(W/(m·K))	应用领域
膨胀石墨 压延法	工艺简单、成本低廉、 无需高温高压、可批量生产	拉伸强度低、热导率不高	300~600	LED等低端导热领域
GOx还原法	工艺简单、原料廉价、 生产周期短	大量废液污染,石墨烯的电子结构 以及晶体的完整性均受到强氧化剂 严重的破坏	800~1 000	低端导热领域
CVD法	石墨的片层结构完整,石墨晶 型完整度好,在平行层面热导 率达到最高值	制备过程中需要高温高压,造价成 本高,且对实验条件要求苛刻,很难 大范围推广应用	1 800~ 2 200	目前仍停留在实验室研究阶段
PI类薄膜碳化- 石墨化法	结构比较完整,晶型结构缺陷 较少,碳原子有序程度高	PI基材要求高	1 400~ 1 950	PC、平板、手机等电子产品 散热领域

与其他3种方法相比,PI类薄膜碳化-石墨化法在制备具有高热导率的高结晶性和高取向性石墨膜方面更有优势^[14]。PI类薄膜碳化-石墨化法制备高性能石墨烯导热片和纤维包括两个过程:碳化和石墨化。碳化是在减压或在氮气(N₂)氛围中对PI膜进行预热处理,碳化的温度在800~1 500℃。在升温时可对PI膜施加适当压力以避免膜材发皱。石墨化是在减压或在惰性气体(氩气(Ar)、氦气(He)等)的保护下进行,石墨化的温度在1 800~3 000℃。

PI类薄膜制备石墨膜的早期研究以PI商品膜为基膜,对其碳化-石墨化转变过程进行探究。

M INAGAKI等^[15-17]将厚度为25 μm的Kapton® PI薄膜碳化,然后在不同温度下进行石墨化,之后观察膜材横截面的变化。结果表明,在550~1 000℃,C-N、C=O键裂解,以CO、CO₂、N₂的形式脱离膜材,膜材质量先迅速下降然后趋于稳定。在1 000~2 000℃,膜材聚集形成乱层结构,乱层结构中的C、H、O、N逐渐排出,非碳原子脱离留下的空隙变小,微晶结构的边界逐渐消失。在2 000~2 500℃,微晶聚集形成石墨晶体,膜材出现部分石

墨化。超过2 500℃之后,晶格逐步完善,乱层结构逐渐变成有序平行的石墨六角网层结构,膜材呈现出高度石墨化。他们还以Upilex® PI膜做了对比实验,发现PI结构中的含氧量越多,初步形成的微晶直径越小,石墨化能力下降。Y HISHIYAMA等^[18]研究了PI基膜制备的碳膜在1 800~3 200℃的石墨化变化,发现随着温度升高,石墨结构逐渐趋于有序。

随后,国内学者对PI膜碳化过程进行了细化研究。赵根祥等^[19-20]研究了3种国产PI膜在高纯N₂气氛中从室温到1 000℃进行热解炭时的结构转变,实验结果表明:随着热解温度的升高,试样中含碳量增加,且在550~700℃增加最为激烈,这可能是分子发生热缩聚反应,导致C-O、C-N键断开形成新键,致使杂环生长。而试样中含氧量在800℃之前一直下降,这是由于试样分子中的C-O键发生断裂导致氧可能以CO形式逸出。他们还研究了Kapton® PI薄膜在N₂中加热到1 000℃的热分解行为。实验表明,样品的质量损失和尺寸收缩主要发生在500~800℃,当温度超过800℃后,这种现象趋于缓和。亓淑英等^[21]研究了PI薄膜在不同碳化温度下

膜材内部结构转变规律及其对膜材性能的影响。同 A BÜRGER 和赵根祥等的结论相似,在温度区间 500~650℃ 膜材质量损失明显,PI 薄膜在不同热处理温度下内部分子键的断裂、转变情况为:在 700℃ 之前,亚酰胺环沿 C-N 键断裂,脱羰基反应,形成具有共轭腈基和异腈基的苯环型化合物,导致含氧量降低;在 700℃ 之后发生杂环的合并,脱除残留的氮氧,形成连续巨大的芳杂环多环化合物,随后稠环芳构化,类石墨结构的六角碳网层面形成并逐渐生长。同时发现在 700℃ 左右膜材的力学和电学性能出现转折点,这与膜材结构的转变相呼应。

2 影响石墨膜性能的因素

为了扩大研究,学者们不再局限于以 PI 商品膜为基膜,开始使用单体自主合成的 PI 膜,发现影响 PI 膜石墨化性能的因素主要有化学结构^[22]、分子取向^[23]和其他掺杂物质的催化作用。

2.1 分子结构

M INAGAKI 等^[24]选定 Kapton® 和 Novax® 两种配方的芳香族 PI 薄膜(如图 1 所示),经 3 000℃ 石墨化后,在液氮环境下垂直于各石墨膜表面施加 1T 磁场,通过测量横向磁阻来研究碳化过程中升温速率对最终石墨膜性能的影响。测量后发现 Kapton® 膜的石墨化程度随升温速率的升高而升高,而 Novax® 膜的结晶度在升温速率为 2℃/min 时最高,证明 PI 分子的构象变化是影响石墨结晶度的主要因素之一。

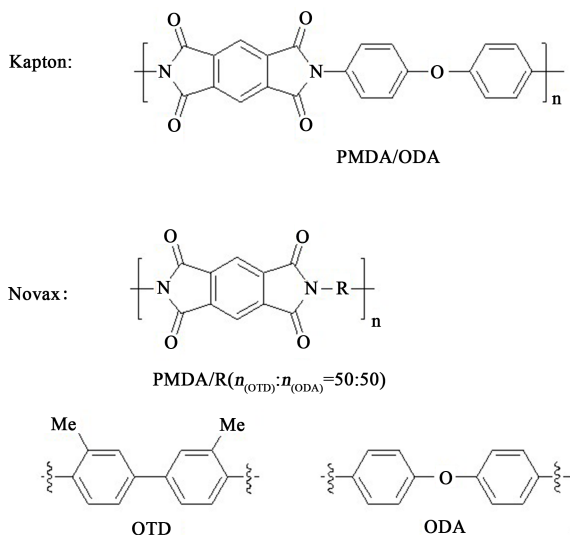


图1 PI薄膜样品牌号及其分子结构

Fig.1 Sample brands and molecular structures of the polyimide films

Y HISHIYAMA 等^[22]研究发现,以 1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA)、对苯二胺(PDA)、3,3',4,4'-二氨基联苯胺四盐酸(TAB)为原料(如图 2 所示),制备的 PI 基膜($n_{\text{PMDA}}:n_{\text{PDA}}:n_{\text{TAB}}=25:23:1$),在 N_2 气氛中,通过红外辐射以 2℃/min 的升温速率加热至 900℃,并在 900℃ 保持 1 h;再在 Ar 气氛中将碳膜夹在石墨板中以 20℃/min 的升温速率从 1 800℃ 加热至 3 200℃,并且每升温 100℃ 保温 30 min,最终在 3 200℃ 时保温 10 min,发现石墨化质量与高度取向的热解石墨(HOPG)相当。

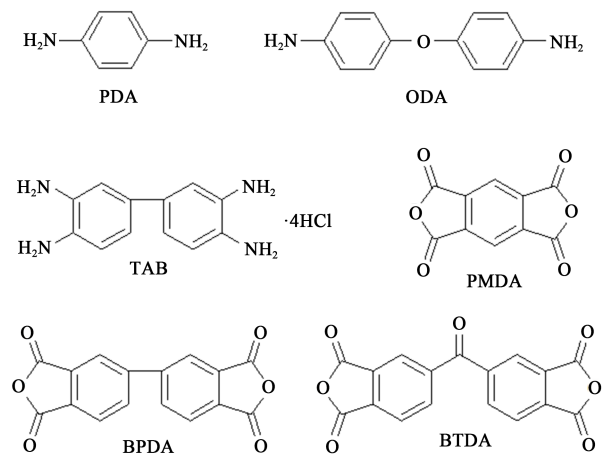


图2 二胺和二酐的分子结构图

Fig.2 The molecular structure diagram of diamine and dianhydride

T TAKEICHI 等^[25]将不同的聚酰胺酸(PAA)转化为聚酰胺酯,通过胺酯交换将其亚胺化后进行碳化-石墨化,探究不同 PI 前驱体结构对于碳化-石墨化的影响。结果表明,由 PMDA 和 PDA 制得 PAA 再经酯化后制得的 PI 薄膜具有高石墨化性,并且石墨化膜的取向随酯化率的增加而增加;同时石墨膜的取向也受烷基酯的影响,聚酰胺酯酰亚胺化时具有更大的离去基团,PI 膜阶段的拉伸模量更低,石墨化薄膜具有更高取向。而对于由 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)和 PDA 制得 PAA 再经酯化后制得的 PI 薄膜,聚酰胺酯酰亚胺化时具有更大的离去基团,PI 膜阶段的拉伸模量更高,石墨化薄膜也具有更高取向。对于由 PMDA 和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)制得 PAA 再经酯化后制得的 PI 薄膜用作前体时,转化为聚(酰胺酯)对石墨化薄膜的取向没有任何影响。

2.2 分子取向

ZHONG D H 等^[26]研究了厚度为 2~26 μm 由

PMDA 和 ODA 制备的 PI 膜在不同热处理温度下的石墨化行为。结果发现,PI 基膜厚度越小,膜平面内取向度越大,制得的石墨膜结晶度越高。

V E SMIRNOVA 等^[27]比较了 3 种厚度相近的刚性棒状结构的 PI 膜在 PAA 阶段进行单拉和双拉预处理后对石墨化性能的影响。研究表明,在碳化-石墨化过程中,PAA 膜的有序晶体结构对形成高度石墨化膜起主要作用。均聚 PI 膜在 PAA 阶段进行双轴预拉伸可提高膜的石墨结晶度和石墨化程度。单轴预拉伸处理的各类 PI 膜的磁阻在所有强度下均低于双轴预拉伸和未拉伸的 PI 膜,证明乱层结构在向石墨结构转化时,单轴预拉伸的膜结构缺陷多于双轴预拉伸和未拉伸的 PI 膜,导致其导电性能降低。

2.3 其他掺杂物质的催化作用

添加少量的催化剂是加速石墨化催化和提高石墨化程度的有效方法。常用的催化剂有金属、非金属及其化合物。

2.3.1 添加金属催化剂

H OKA 等^[28]基于 PMDA 和 ODA 制得的 PAA 溶液,混合乙酰丙酮铁配合物的 N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)溶液,得到含铁的 PAA 溶液,通过热亚胺化制得 PI-Fe 膜。在 600~1 200℃ 各个温度下通 Ar 保温 1 h,将 PI-Fe 和 PI 薄膜碳化。研究发现,在 600~1 200℃,铁促进了 PI 膜的碳化并提高了电导率,但在 1 200℃ 后,铁颗粒从顺磁过渡到铁磁,含铁碳膜和纯 PI 膜制得的碳膜电导率几乎相同。BIN Y Z 等^[29]实验表明 PAA 亚胺化后得到的 PI 膜在镍的催化下,在 1 600℃ 碳化 5 h 后检测到其晶体结构接近于完美的石墨晶体,镍颗粒的催化作用对于改善石墨化程度起着重要作用。

2.3.2 添加非金属及其化合物催化剂

硼能与碳置换形成固溶体,H KONNO 等^[30]对含硼官能团的 PI 薄膜在 1 200~2 600℃ 进行碳化石墨化。研究发现 B-N 键在 800℃ 左右形成,接着在 1 200℃ 时被打断并取代结构中的碳。由于碳原子之间的共价键断裂导致碳骨架重排,硼原子通过间隙扩散连接乱层中断键的碳原子,减小了碳层间距。虽然硼掺杂降低了石墨膜的层间距 d_{002} ,但其碳化-石墨化后分子结构更为无序,不利于石墨结构的发展,同时硼原子的存在干扰了碳膜的导电性能。

NIU Y G 等^[31]在 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐

(BTDA)和 ODA 制得的 PAA 中加入碳化硅(SiC)纳米颗粒制备 PI 膜,分别在 600、800、1 000℃ 下碳化 2 h,研究发现 PI 膜的碳化主要发生了脱氧和脱氮反应。在 2 300℃ 石墨化 2 h 后,随着 SiC 纳米颗粒掺入量的增加,石墨化程度和晶体尺寸增加。引入 3% 的 SiC 纳米颗粒时,石墨化膜的薄层方块电阻达到 0.96 Ω 。这些结果证实了 SiC 纳米颗粒对 PI 膜的碳化-石墨化具有催化作用和增强作用。SiC 在高于 1 600℃ 时会发生晶体结构的转变,从 β -SiC 转变成 α -SiC,到 2 600℃ 时, SiC 发生分解反应,生成气态硅和易石墨化的碳,提高了材料的石墨化程度。NIU Y G 等^[32]在同一组份的 PAA 中加入不同剂量的还原氧化石墨烯(RGO)悬浮液,制得不同 RGO 含量的 RGO/PAA 复合膜,将纯 PI 膜和 RGO/PI 复合膜分别在 N_2 下以 10℃/min 的升温速率升温并在 1 000℃ 和 1 600℃ 下保持 2 h,再在 Ar 气氛下于 2 300℃ 保温 2 h 制得石墨膜。实验结果表明,RGO 含量为 3% 的石墨膜石墨化度为 37.2%,证实了在 RGO/PI 复合膜的石墨化过程中,RGO 片材具有明显的诱导作用。

3 石墨膜复合材料在导热方面的研究

表 2 为常用导热材料的相关参数对比。与其他导热材料相比,PI 基膜制备的石墨膜材料具有密度小、质量轻、熔点高等优点,可以广泛应用于较多领域。但其仍存在许多问题:① 导热率仍有待提高。

表 2 常用导热材料的相关参数

Tab.2 Related parameters of commonly used thermal conductive materials

材料	导热系数 /(W/(m·K))	密度 /(kg/m ³)	熔点 /°C
金刚石	1 300~2 400	3 520	3 550~4 000
PI 类制备的石墨膜	1 400~1 950	950~1 900	3 800~3 900
银	429	10 510	962
金	317	19 320	1 064
铜	407	8 500	1 083
铝	203	2 700	660
铁	49.9	7 250	1 538
硅	150	2 330	1 414
碳化硅	490	3 200	2 700

由表2可以看出,PI基膜制备的石墨膜材压延后热导率优于大部分导热材料,但层间空隙较大,对于其热导率的提高有很大的阻碍作用;②不耐弯折、韧性差。由于高温下化学键的断裂和再生成,非碳原子的离开造成了微观结构上的晶体缺陷,石墨膜的韧性降低,不耐弯折;③碳化石墨设备能耗高。碳化和石墨化的制备工艺不同,存在两次升温降温,具有能耗高、间歇性生产产量低等缺陷。

因此,将PI基膜与其他质轻、高导热的碳原材料复合制备石墨膜复合材料,为以上问题提供了新的解决方案。

3.1 以聚酰亚胺为主体材料制备石墨膜

LI Y H等^[33]将不同含量的氧化石墨烯(GO)和RGO混入DMAc溶液,以PMDA和ODA为反应单体制备PAA,再在80℃的真空环境下放置2 h挥发多余溶剂,然后分别在100、150、250、300℃下固化1 h。在N₂氛围中,将PI膜样品放入管式炉加热,分别在500、1 000、1 500℃温度下保温1 h。结果表明,经过1 500℃的碳化,2% GO/PI复合膜制备的碳膜热导率为172.69 W/(m·K),比2% RGO/PI复合膜制备的碳膜热导率提高了112%,比纯PI膜制备的碳膜热导率提高了184%。研究表明,GO和RGO均可诱导PI膜的碳化同时降低碳化温度。在聚合过程中,GO表面的羟基和羧基可以与单体反应形成共价键,使聚合物链与石墨烯片连接,有利于填充碳膜的缺陷。在碳化过程中,GO的结构将引起高分子结构向涡轮层结构的转变,从而提高导热性。由于含氧官能团的减少,RGO主要通过物理掺杂的形式,依靠范德华力和静电力与PAA连接,RGO/PI复合膜中的RGO无序,使得碳化后的薄膜导热性能和柔韧性不如GO/PI复合膜。

MA L R等^[34]在PI骨架上浸涂GO,然后进行高温退火构造了3D杂化结构碳膜。制备过程如图3所示,具体步骤为:从PI纸浆水性分散液中制备蓬松且高度多孔的PI骨架,再将PI骨架浸涂在通过低温湿化学方法制备的高质量GO悬浮液中,获得稳定的水凝胶复合材料后在40℃下烘干24 h,之后以2℃/min的加热速率加热到1 200℃并保温碳化2 h。在Ar气氛中,在石墨炉中以5℃/min的升温速率加热到2 300℃,保温1 h,待冷却后压延制得致密的柔性石墨烯/聚酰亚胺(g-GO/PI)杂化膜。该方法制备得到的石墨膜具有超柔韧性和超高导热性,具有高达43.9 MPa的拉伸强度和5.17 GPa的弹性模量,轴

向热导率为(150±7) W/(m·K),面向热导率为(1 428±64) W/(m·K)。基于g-GO/PI双向的超柔性和超金属导热性,制造了一种新型的可折叠碳膜折纸散热器,其散热和传热能力比铜更高,为未来的大功率柔性设备提供了新选择。

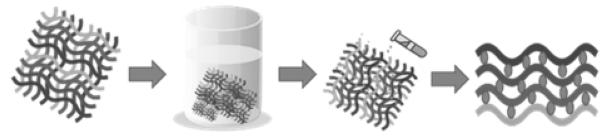


图3 3D混合结构碳膜的制备方法

Fig.3 The preparation process for the 3D hybrid structure carbon film

3.2 以其他碳原材料为主体制备石墨膜

LI H L等^[35-36]提出了“分子焊接”的策略,以PI膜作为焊料,通过共价键连接相邻的石墨烯片,经碳化-石墨化后制备高导热的g-GO/PI杂化膜。制备路线如图4所示。GO/PAA膜是通过蒸发诱导自组装方法制备,先通过超声将GO分散在DMF中,之后将PAA溶液添加到GO溶液中,加热至250℃进行亚胺化,再加热至1 000℃还原成石墨膜。与原始石墨烯薄膜相比,仅添加1%PI的g-GO/PI-1%薄膜热导率提高了21.9%。

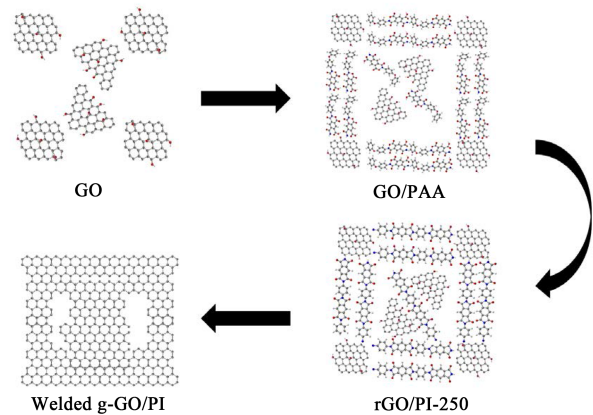


图4 制备g-GO/PI膜的“分子焊接”策略的示意图

Fig.4 Schematic diagram of the “molecular welding” strategy for the preparation of g-GO/PI membranes

该路线制备过程中仍存在PI分散不均匀的问题,改进后的路线如图5所示。ODA通过嫁接策略,将活性位点传递到GO上再进一步通过原位聚合合成PAA,形成mGO/PAA膜,再进行热亚胺化和碳化-石墨化。其中g-GO/PI-7%薄膜的最高热导率达到了(52±5) W/(m·K),比g-GO膜高出了92.3%,

可以经受 2 000 次循环弯曲试验,具有优异的柔韧性。

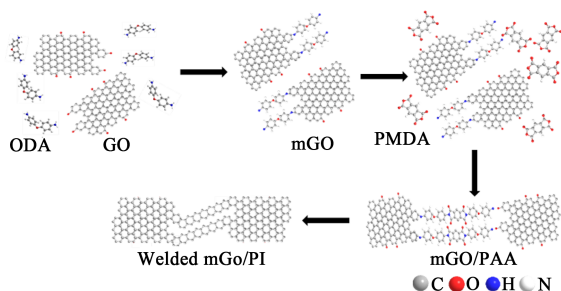


图5 制备g-GO/PI膜改进的“分子焊接”策略的示意图
Fig.5 Schematic diagram of the modified “molecular welding” strategy for the preparation of g-GO/PI membranes

PI与碳原材料复合制备的石墨膜,导热性能和力学性能均优于纯PI膜或碳基材料膜制备的石墨膜。其中以PI为主体,GO为填料制备的石墨膜性能较优。在保证力学性能优异的同时,加入少量的GO可诱导PI碳化和降低碳化温度,同时GO也补充了膜材的缺陷,提高了导热性能。

4 高导热聚酰亚胺基石墨膜复合材料的专利现状

目前,国内采用PI制备高导热石墨膜的授权专利数量较少,2017年授权发明专利最多,达到60件。根据授权数量,申请人排前三的是江苏斯迪克新材料科技股份有限公司、斯迪克新型材料(江苏)有限公司和株式会社钟化,如图6所示。江苏斯迪克新

材料科技股份有限公司、斯迪克新型材料(江苏)有限公司的专利主要是以PI制备的石墨膜为基材,制备各类复合型石墨膜胶带、散热贴片。株式会社钟化则是早在2013年就获得了产生石墨粉末的石墨膜制备方法的专利授权,针对碳化石墨化过程中膜材变形的问题提出了生产工艺的改进。其中,CN103080005B^[37]中公开了一种由PI薄膜制备较少石墨粉末的方法。通过调整二酐PMDA/BPDA的比例和二胺ODA/PDA的比例来适度改变分子定向性,制备多组分PI,解决了石墨膜产生石墨粉末,进而污染应用石墨膜的电子设备,导致内部短路等问题。该专利属于纯PI薄膜制备石墨膜,多数专利公开的配方中,加入了炭黑^[38]、石墨烯^[39]、纳米金刚石^[40]等碳基材料来提高石墨膜的导热性和耐折强度。CN103889196B^[41]中,在PAA溶液加入酰亚胺化促进剂、脱水剂、封端剂、纳米黑液材料和微波发热材料混合制备PI膜,再由其制备较高导热性能和优异抗弯性能的石墨膜。其中,微波发热材料由氧化锌(ZnO)和SiC组合而成,添加纳米黑液材料和微波发热材料有利于热量的吸收转化和PI膜的碳化-石墨化完全。当然,也有部分授权专利提出了促进石墨化和降低石墨化温度的方法。CN106832923B^[42]在PAA中依次添加含钙化合物的溶剂和含过渡金属氧化物的溶剂,搅拌均匀后制得PI膜。其中,添加含钙化合物作为发泡剂,在PI膜石墨化过程中分解产生气体,促进石墨膜发泡,获得了泡孔均匀且热扩散性能好的石墨膜。添加过渡金属氧化物可促进薄膜的石墨化,降低石墨化温度。

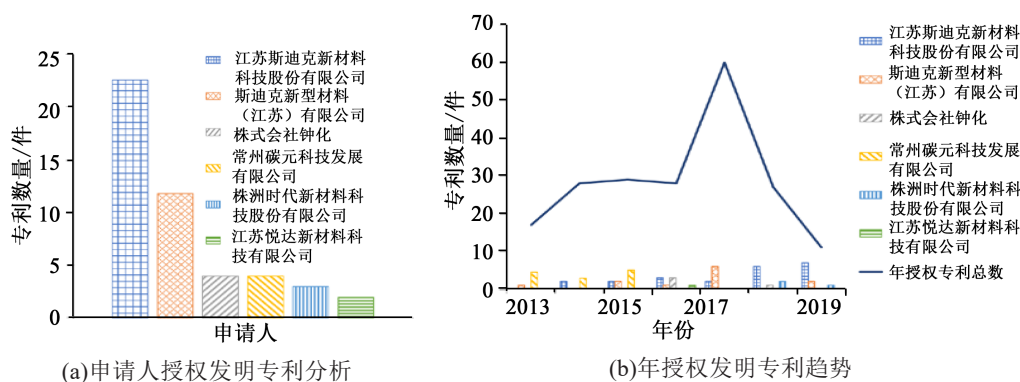


图6 国内授权发明专利分析

Fig.6 Analysis of domestic authorized invention patents

5 结束语

PI类薄膜碳化-石墨化制备的石墨膜已积累了

一定的理论基础,在提高热导率方面也提出了较多方案,但仍存在以下问题:①研究方向较为单一,较

多方案通过与碳基材料结合提高导热性;②大部分仍处于试验阶段,还未投入产业化研究。目前市场上的石墨膜应用范围广、需求大、质量要求高,接下来的研究中,提高PI基膜质量和石墨膜导热性能的同时,也要兼顾降低生产成本和简化生产流程,为实现高导热石墨膜的产业化提供新方案。

参考文献:

- [1] PATON K R, VARRLA E, BACKES C, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. *Nature Materials*,2014,13(6):624-630.
- [2] LIU X X, LIU J L, ZHAN D, et al. Repeated microwave-assisted exfoliation of expandable graphite for the preparation of large scale and high quality multi-layer graphene[J]. *RSC Advances*, 2013,3(29):11601-1606.
- [3] ZHANG K, YU X Y, KUO S W. Outstanding dielectric and thermal properties of main chain type poly(benzoxazine-co-imide-co-siloxane) based cross-linked networks[J]. *Polymer Chemistry*, 2019,10(19):2387-2396.
- [4] LIAN R H, LEI X F, CHEN Y H, et al. Hyperbranched polysiloxane based hyperbranched polyimide films with low dielectric permittivity and high mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2019,136(31):47771-47778.
- [5] JIA M C, ZHOU M T, LI Y J, et al. Construction of semi-fluorinated polyimides with perfluorocyclobutyl aryl ether-based side chains[J]. *Polymer Chemistry*,2018,9(7):920-930.
- [6] GOVINDARAJ B, SAROJADEVI M. Microwave-assisted synthesis of nanocomposites from polyimides chemically cross-linked with functionalized carbon nanotubes for aerospace applications[J]. *Polymers for Advanced Technologies*,2018,29(6):1718-1726.
- [7] BÜRGER A, FITZER E, EYM M, et al. Polyimides as precursors for artificial carbon[J]. *Pergamon*,1975,13(3):149-157.
- [8] LIU Y, QU B X, WU X N, et al. Utilizing ammonium persulfate assisted expansion to fabricate flexible expanded graphite films with excellent thermal conductivity by introducing wrinkles[J]. *Carbon*,2019,153:565-574.
- [9] LIU Y H, ZENG J, HAN D, et al. Graphene enhanced flexible expanded graphite film with high electric, thermal conductivities and emi shielding at low content[J]. *Carbon*,2018,133:435-445.
- [10] CHEN J, YAO B W, LI C, et al. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*,2013,64:225-229.
- [11] PEI S F, CHENG H M. The Reduction of graphene oxide[J]. *Carbon*,2012,50(9):3210-3228.
- [12] ALTUNTEPE A, SEYHAN A, ZAN R. Graphene for Si-based solar cells[J]. *Journal of Molecular Structure*,2020,1200(15):127055-127060.
- [13] REINA A, JIA X T, HO J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition[J]. *Nano Letters*,2009,9(1):30-35.
- [14] INAGAKI M, OHTA N, HISHIYAMA Y. Aromatic polyimides as carbon precursors[J]. *Carbon*,2013,61:1-21.
- [15] BOURGERETTE C, OBERLIN A, INAGAKI M. Structural and textural changes from polyimide kapton to graphite: Part I. Optical microscopy and transmission electron microscopy[J]. *Materials Research Society*,1992,7(5):1158-1173.
- [16] INAGAKI M, HISHIYAMA Y. Structural and textural changes from polyimide Kpton to graphite: Part II. Magnetoresistance and x-ray diffraction[J]. *Materials Research Society*, 1992, 7(5): 1174-1177.
- [17] BOURGERETTE C, OBERLIN A, INAGAKI M. Structural and textural changes from polyimide upilex to graphite: Part III [J]. *Materials Research Society*,1993,8(1):121-130.
- [18] HISHIYAMA Y, NAKAMURA M, NAGATA Y, et al. Graphitization behavior of carbon film prepared from high modulus polyimide film: Synthesis of high-quality graphite film[J]. *Carbon*,1994,32(4):645-650.
- [19] 赵根祥,贾世军. PI膜转变为炭膜过程中的结构变[J]. *炭素技术*,1997(5):12-17.
- [20] 赵根祥,朱传风. 高结晶度石墨膜先驱体“Kapton”薄膜热解行为的研究[J]. *炭素技术*,2003(6):13-16.
- [21] 亓淑英,迟伟东,沈曾民. 聚酰亚胺(PI)膜碳化过程中结构和性能变化研究[J]. *材料科学与工程学报*,2007(1):115-117.
- [22] HISHIYAMA Y, AKAMURA M, AGATA Y, et al. Graphitization behavior of carbon film prepared from high modules polyimide film: Synthesis of high-quality graphite film[J]. *Carbon*, 1994,30(4):645-650.
- [23] HATORI H, YAMADA Y, SHIRAISHI M. In-plane orientation and graphitizability of polyimide films: II. Film thickness dependence[J]. *Carbon*,1993,31(8):1307-1312.
- [24] INAGAKI M, HISHIYAMA Y, KABURAGI Y. Effect of heating rate during carbonization on graphitization of carbon films derived from aromatic polyimides[J]. *Carbon*,1994,32(4):637-639.
- [25] TAKEICHI T, EGUCHI Y, KABUBAGI Y, et al. Carbonization and graphitization of Kpton type polyimide films prepared from polyamide alkyl ester[J]. *Carbon*,1998,36(1):117-122.
- [26] ZHONG D H, SANO H, KOBAYASHI K, et al. Study of film thickness dependence of the graphitizability of PMDA-DA polyimide-derived carbon film[J]. *Carbon*,2000,38(15):2161-165.
- [27] SMIRNOVA V E, GOFMAN I V, MARITCHEVA T A, et al. The effect of different orientations in rigid rod polyimide films on the graphitized products[J]. *Carbon*,2007,45(4):839-846.
- [28] OKA H, INAGAKI M, KABURAGI Y, et al. Incorporation of iron particles into carbon films derived from polyimide[J]. *Solid State Ionics*,1999,121(1-4):157-163.
- [29] BIN Y Z, OISHI K, KOGANEMARU A, et al. Catalytic effect of nickel under carbonization of polyimide films[J]. *Carbon*, 2005,43(8):1617-1627.
- [30] KONNO H, SHIBA K, KABURAGI Y, et al. Carbonization and graphitization of Kpton-type polyimide film having boron-bearing

- ing functional groups[J]. Carbon,2001,39(11):1731-740.
- [31] NIU Y G, FANG Q H, ZHANG X, et al. Structural evolution, induced effects and graphitization mechanism of reduced graphene oxide sheets/polyimide composites[J]. Composites Part B: Engineering,2018,134:127-132.
- [32] NIU Y G, ZHANG X, WU J, et al. Catalytic and enhanced effects of silicon carbide nanoparticles on carbonization and graphitization of polyimide film[J]. RSC Advances,2014,4(80): 42569-4276.
- [33] LI Y H, ZHU Y F, JIANG G P, et al. Boosting the heat dissipation performance of graphene/polyimide flexible carbon film via enhanced through-plane conductivity of 3D hybridized structure [J]. Small,2020,16(8):1903315.
- [34] MA L R, WANG Y X, WANG Y Y, et al. Graphene induced carbonization of polyimide films to prepared flexible carbon films with improving-thermal conductivity[J]. Ceramics International, 2020,46(3):3332-3338.
- [35] LI H L, DAI S C, MIAO J, et al. Enhanced thermal conductivity of graphene/polyimide hybrid film via a novel "molecular welding" strategy[J]. Carbon,2018,126:319-327.
- [36] WU X, LI H L, CHENG K, et al. Modified graphene/polyimide composite films with strongly enhanced thermal conductivity[J]. Nanoscale,2019,11(17):8219-8225.
- [37] 株式会社钟化. 膜以及石墨膜的制造方法: CN 103080005B [P]. 2016-02-10.
- [38] 株洲时代新材料科技股份有限公司. 一种高导热石墨膜的制备方法: CN106629699B[P]. 2018-12-07.
- [39] 株洲时代新材料科技股份有限公司. 利用石墨烯掺杂聚酰胺酸树脂制备高导热石墨膜的方法: CN106853966B[P]. 2019-08-16.
- [40] 北京卡本亿新材料科技有限公司. 一种复合石墨膜及其制备方法和应用: CN107311661B[P]. 2019-11-12.
- [41] 江苏悦达新材料科技有限公司. 一种高导热人工石墨膜的制备方法: CN103889196B[P]. 2016-06-22
- [42] 深圳瑞华泰薄膜科技股份有限公司. 一种用于制备人工石墨膜的聚酰亚胺薄膜及其制备方法: CN106832923B[P]. 2019-07-19.