

重大工程装备

# 聚合反应时间对聚酰亚胺基碳膜结构和性能的影响研究

陈子豪, 蔡云飞, 张腾飞, 王启民

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

**摘要:** **目的** 系统研究先驱体聚合反应时间对PI膜及其碳化、石墨化后薄膜结构和性能的影响规律。**方法** 通过调整聚合合成聚酰胺酸(PAA)溶液过程中的反应时间,制备石墨膜先驱体聚酰亚胺(PI)原膜,将不同工艺条件下制得的PI膜进行碳化、石墨化处理,得到高导热率石墨膜。利用扫描电镜、红外光谱、拉曼光谱仪和LFA激光闪射仪对制备的PI膜、碳化膜及石墨膜的微观结构和热导率进行检测。**结果** 随聚合反应时间的延长,PI膜酰亚胺化程度和石墨膜的石墨化程度及导热性能先增高、后降低。反应时间为3h时,制得的石墨膜结构致密,石墨片层取向性好,导热性能最好,热导率可达765.2 W/(m·K)。**结论** PI膜先驱体聚合反应时间显著影响PI膜酰亚胺化的程度和有序度,进而影响石墨膜的定向性和导热性能。

**关键词:** 聚酰亚胺; 石墨膜; 聚合反应时间; 热导率

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2022)08-00103-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.08.013

## Effects of Polymerization Time on the Microstructure and Properties of PI-based Carbon Films

CHEN Zi-hao, CAI Yun-fei, ZHANG Teng-fei, WANG Qi-min

(School of Electro-mechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

**ABSTRACT:** The purpose of this paper is to systematically study the effect of precursor polymerization time on the structure and properties of PI films and their carbonized and graphitized films. In this paper, by adjusting the reaction time in the polymerization process of polyamic acid (PAA) solution, the polyimide (PI) original films were prepared, which were the precursor of graphite films. The PI films prepared under different process conditions were carbonized and graphitized to obtain high thermal conductivity graphite films. The microstructure and thermal conductivity of PI films, carbon films and graphite films were

收稿日期: 2021-04-16; 修订日期: 2021-04-28

Received: 2021-04-16; Revised: 2021-04-28

基金项目: 装备预研领域基金(61409220407)

Fund: Equipment Pre-research Foundation of China (61409220407)

作者简介: 陈子豪(1996—),男,硕士,主要研究方向为高导热石墨膜。

Biography: CHEN Zi-hao (1996-), Male, Master, Research focus: high thermal conductivity graphite film.

通讯作者: 张腾飞(1986—),男,博士,讲师,主要研究方向为材料科学与表面工程。

Corresponding author: ZHANG Teng-fei (1986-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: materials science and surface engineering.

通讯作者: 王启民(1977—),男,博士,教授,主要研究方向为材料科学与表面工程。

Corresponding author: WANG Qi-min (1977-), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials science and surface engineering.

引文格式: 陈子豪, 蔡云飞, 张腾飞, 等. 聚合反应时间对聚酰亚胺基碳膜结构和性能的影响研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(8): 103-109.

CHEN Zi-hao, CAI Yun-fei, ZHANG Teng-fei, et al. Effects of Polymerization Time on the Microstructure and Properties of PI-based Carbon Films[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(8): 103-109.

measured by SEM, FTIR Spectrometer, Raman Spectrometer and LFA laser flash analyzer. The results show that with the increase of polymerization time, the degree of imidization of PI films, the degree of graphitization and the thermal conductivity of graphite films first increased and then decreased. When the reaction time was 3 h, the graphite film prepared had the most compact structure, good orientation of graphite sheet and the best thermal conductivity, with the thermal conductivity could reach to 765.2 W/(m·K). The polymerization time of PI film precursor significantly affects the imidized degree and order of PI film, and then affects the orientation and thermal conductivity of the graphite film.

**KEY WORDS:** polyimide; graphite film; polymerization time; thermal conductivity

随着当代电子行业中半导体器件的小型化和集成化程度不断提高,电子元器件的散热需求也在逐渐增加<sup>[1-8]</sup>。现代先进电子元器件高频率、高集成度和高能量密度的特性,使得器件表面产生热量集中,聚集的热量会影响电子元器件的寿命和系统的稳定性<sup>[9]</sup>。因此,为了快速获得二维散热,研制高平面导热系数(TC)的热管理材料是最佳选择<sup>[10-11]</sup>。传统导热系数较高的金属基散热材料(如铜、铝、金、银等),已经难以满足现代电子器件的高散热需求。与传统散热材料相比,金刚石、石墨和石墨烯等碳基材料,拥有更高的理论热导率<sup>[12]</sup>。石墨薄膜<sup>[13]</sup>和石墨烯薄膜<sup>[14-15]</sup>是一种极具发展前景的热管理材料,具有超高的平面TC,在热管理领域受到广泛关注。

人工石墨薄膜具有高度有序的石墨片层结构,通常采用聚酰亚胺(PI)为前驱体,通过高温碳化和石墨化热处理获得。在高导热人工石墨膜的制备过程中,石墨膜与其PI原膜之间存在一定的结构遗传性,优化PI膜制备工艺条件,是制备高定向和高导热石墨薄膜的关键。如PI膜前驱体聚合反应时间显著影响PI膜酰亚胺化程度,进而影响PI膜的有序度和定向性。因此,本文通过改变PI膜制备工艺条件,系统研究其前驱体聚合反应时间对PI膜及其碳化、石墨化后薄膜结构和性能的影响规律。

## 1 试验

### 1.1 PI膜制备

图1为聚酰亚胺合成反应过程,其中反应(1)为聚酰胺酸聚合反应式,反应(3)和(4)分别为单体PMDA和PAA水解反应式。在-15℃水浴环境下,在三口烧瓶中加入二甲基乙酰胺(Dimethylacetamide, DMAC),通入氮气作为保护气体,按1.01:1摩尔配比分别称量PMDA和ODA,将称量好的ODA粉末按一定速率倒入DMAC溶剂中,机械搅拌溶液直至ODA完全溶解。将PMDA粉末分3次匀速加入ODA/DMAC溶液中,均匀搅拌1~6h,制得聚酰胺酸(PAA)溶液。将PAA溶液置于真空室内,真空消泡处理后,将溶液密封放置在-10℃环境中静置12h,形成高相对分子质量的PAA中间体溶液。热亚胺化反应如图1中反应(2)所示。取出PAA溶液后,置于室温环境下2h,以降低溶液表观黏度。随后将PAA溶液滴加在预处理过的玻璃板上,用可调节涂布器设置一定厚度,对PAA溶液进行刮涂制膜,制得具有一定厚度的PAA液膜。将所得液膜放置在鼓风干燥机中按5℃/min升温速率进行阶梯升温至300℃,进行热亚胺化反应,脱水环化生成聚酰亚胺,获得PI薄膜。具体制备参数见表1。

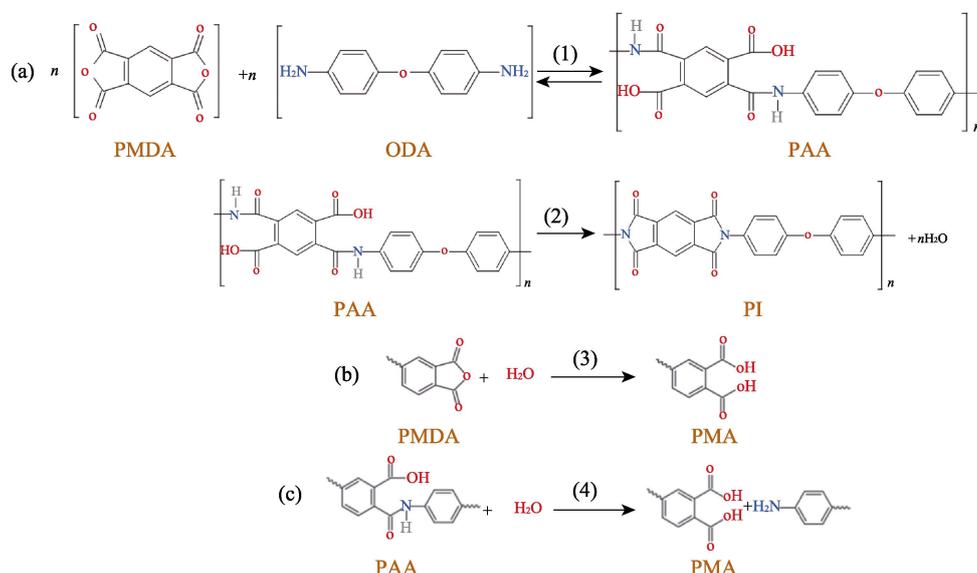


图1 聚酰亚胺合成反应  
Fig.1 Polyimide synthesis equation

表 1 不同聚合反应时间制备聚酰亚胺薄膜的参数  
Tab.1 Parameters of polyimide films prepared with different polymerization time

摩尔比 (PMDA : ODA)	固含量/ %	反应温度/ ℃	反应时间/ h	热亚胺化温度/ ℃	热亚胺化升温速率/ (K·min <sup>-1</sup> )	涂布厚度/ μm
1.01 : 1	9.42	-15	1,2,3,4,5,6	300	5	1 000

### 1.2 PI 膜的碳化、石墨化

将制备的 PI 膜夹在石墨片中, 送入碳化炉, 通入氮气为保护气, 碳化处理温度为 1 300 ℃, 保温时间为 4 h, 冷却后获得碳化膜。随后将碳化处理后薄膜送入高温石墨化炉中, 通入氮气为保护气, 石墨化温度为 2 800 ℃, 保温时间为 6 h, 获得石墨膜。

### 1.3 薄膜表征与分析

采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova NanoSEM 430) 观察薄膜的表面和截面形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher Nicolet IS50) 测定薄膜的分子结构。采用拉曼光谱仪 (HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR Evolution) 测定薄膜碳原子的有序程度。采用激光闪射型热导仪 (LFA 447) 测定薄膜热扩散系数和热导率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚酰亚胺薄膜的 FTIR 分析

通常采用红外谱图来表征 PI 薄膜的酰亚胺化程度。根据 Lambert-Beer 法则<sup>[16]</sup>, 一般通过检测 PI 的特征峰强度 (AB), 如采用 1 380、1 780 cm<sup>-1</sup> 谱带进行酰亚胺化程度计算。通常在 1 780 cm<sup>-1</sup> 谱带计算的酰亚胺化程度值会偏大于 1 380 cm<sup>-1</sup> 谱带所获得的值, 尤其在酰亚胺化反应初期, 所得差值最大。因为在酰亚胺化早期及中期, 聚酰胺酸内酰胺基或羟基的氢原子与酰亚胺环内羰基的氧原子之间易生成氢键。当氢键存在时, 羰基吸收系数增加, 而 1 780 cm<sup>-1</sup> 谱带表示 C=O 不对称伸缩, 因此其吸收系数会随之发生变化, 从而不遵循 Lambert-Beer 定律。采用 1 380 cm<sup>-1</sup> 谱带测定不受氢键影响的 C—N 振动会比用 1 780 cm<sup>-1</sup> 谱带测定的准确<sup>[17-18]</sup>。因此, 本文均采用 1 380 cm<sup>-1</sup> 谱带进行酰亚胺化程度测定。

如图 2a 所示, 不同聚合反应时间制得 PI 膜的红外谱图中, 聚酰亚胺的特征吸收峰 725、1 380、1 500、1 780 cm<sup>-1</sup> 均有出现, 而 1 550、1 660 cm<sup>-1</sup> 的聚酰胺酸特征吸收峰未出现。因此, 可以认定在 1~6 h 聚合反应时间内, 制备的 PI 均较为完全。利用式 (1) 计算薄膜酰亚胺化程度 α, 并采用 1 500 cm<sup>-1</sup> 苯环骨架伸缩振动吸收峰进行基准校正<sup>[16]</sup>。

$$\alpha = \left( \frac{A_{1380}}{A_{1500}} \right)_t / \left( \frac{A_{1380}}{A_{1500}} \right)_\infty \quad (1)$$

式中: (A<sub>1380</sub>/A<sub>1500</sub>)<sub>t</sub> 为 t 样品 C—N 吸收峰强度与苯环吸收峰强度比值; (A<sub>1380</sub>/A<sub>1500</sub>)<sub>∞</sub> 为完全亚胺化时 C—N 吸收峰强度与苯环吸收峰强度比值。

如图 2b 所示, 在 1~6 h 区间内, 随着聚合反应时间的增加, PI 膜的酰亚胺化程度逐渐升高, 在 3 h 时达到最高值 (98.82%), 随后逐渐降低。在图 1 中的亚胺化反应中, PI 的合成原料为 PAA, 更高分子量的 PAA 溶液可在后续热亚胺化反应中获得结构更加致密的 PI 原膜。结合图 1 中聚合反应式, 若反应时间不足时, 溶液内二酐及二胺单体未能全部转化为中间产物 PAA, 使得溶液内 PAA 分子量低, 且溶液内残留的单体会影响其后续热亚胺化反应程度, 导致热亚胺化程度较低, PAA 液膜经热亚胺化后, 不能获得有序晶体结构的 PI 薄膜。在 1~3 h 的聚合反应时间内, 随着反应时间的延长, 反应更加完全, 溶液中 PAA 含量增加, 有利于后续酰亚胺化反应的进行, 且在聚合反应时间为 3 h 时获得酰亚胺化程度最高的 PI 膜。当聚合反应时间达到 4 h 后, 溶液中 PMDA 单体

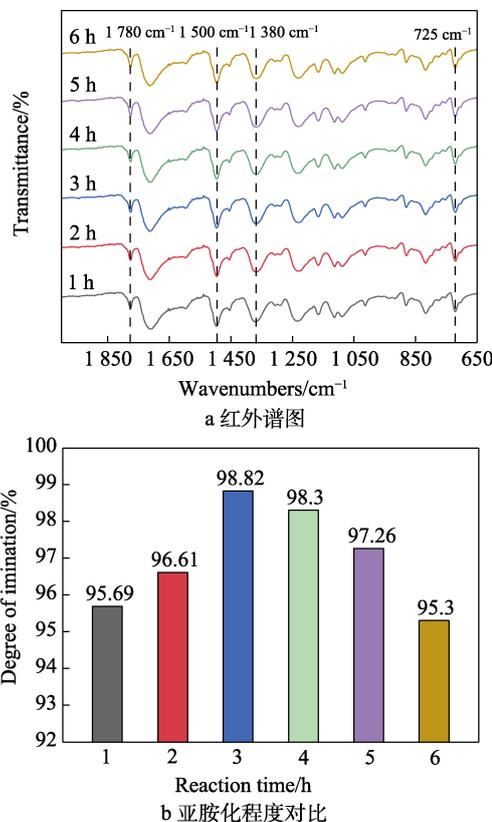


图 2 不同聚合反应时间制得 PI 膜的红外谱图和亚胺化程度对比

Fig.2 (a) FTIR spectrogram and (b) imidization degree of the PI films prepared with different polymerization time

及中间产物 PAA 发生水解反应 (图 1), 导致溶液中 PAA 分子量降低, 使得 PI 膜的酰亚胺化程度降低。

## 2.2 碳化后薄膜的 Raman 分析

拉曼光谱是检测 C 原子结构有序度的主要分析方法。完整性良好的单晶石墨拉曼光谱图中只有  $1583\text{ cm}^{-1}$  的散射峰, 该石墨特征散射峰强由符号 G 表示。对于非单晶石墨, 其拉曼光谱中会出现  $1332\text{ cm}^{-1}$  的散射峰, 该峰符号由 D 表示<sup>[19]</sup>。通常用 D 峰与 G 峰强度比值  $I_D/I_G$  的大小来判断石墨材料中 C 原子结构有序度, 该强度比值越小, 说明石墨材料中 C 原子结构的有序度越高<sup>[20]</sup>。

由图 3a 可知, 高温碳化后, 不同聚合反应时间制得薄膜的 D 峰和 G 峰均为馒头峰, 且 D 峰和 G 峰有部分重合, 说明此时碳膜中 C 元素仍以无定型 C 的形式存在。对不同聚合反应时间制得的薄膜进行 D 峰与 G 峰强度比值计算, 结果如图 3b 所示。随着聚合反应时间的增加, 碳膜的  $I_D/I_G$  值逐渐减小, 在 3 h 时达到最小值 0.961, 随后又呈现上升趋势。由此可见, 在聚合反应时间为 1~3 h 时, 随着反应时间的增加, 所制得的 PI 原膜在碳化后, 薄膜内缺陷逐渐减少, 规整性提高。在反应时间为 3 h 时, PI 基碳膜内的缺陷最少。继续延长反应时间, 制得的 PI 原膜碳化后缺陷会增多, 其规整性变差。

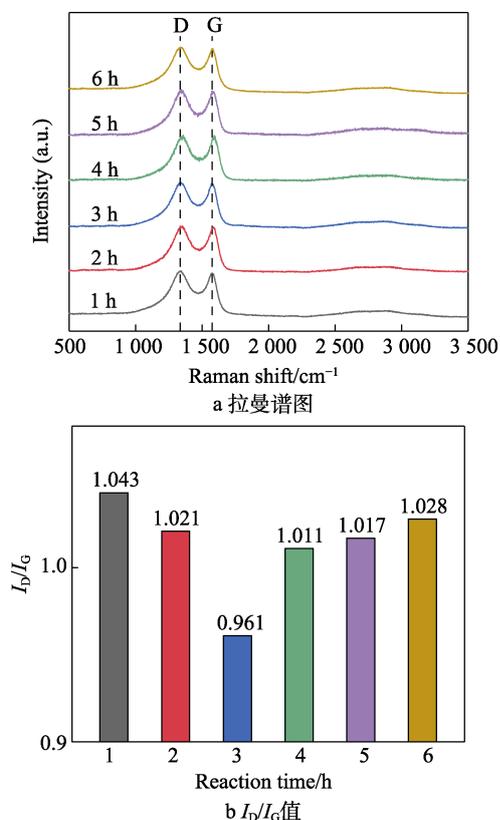


图 3 不同聚合反应时间制得 PI 膜的拉曼谱图和  $I_D/I_G$  值  
Fig.3 (a) Raman spectrogram and (b)  $I_D/I_G$  values of the PI films prepared with different polymerization time

## 2.3 石墨后薄膜的 Raman 分析

不同聚合反应时间制得 PI 膜高温石墨化后薄膜的拉曼谱图及  $I_D/I_G$  值如图 4 所示。在聚合反应时间 1~3 h 内, 随着反应时间的增加, 石墨膜的 D 峰峰强逐渐减小, 3 h 时基本消失; 在 4~6 h 内, 随着反应时间增加, D 峰峰强又逐渐增加。结合图 4b 可以看出, 随着聚合反应时间的增加, 石墨膜的  $I_D/I_G$  值逐渐减小, 在 3 h 时达到最小值 0.024, 随后又呈现上升趋势。这是由于在聚合反应初期, 随着反应时间的增加, 聚合反应更加完全, 所制得的石墨膜内缺陷逐渐减少, 在反应时间为 3 h 时缺陷最少。当超过 3 h 后, 反应时间增加导致副反应的影响增大, 从而使制得的石墨膜内缺陷增多。该结果与碳化薄膜的结果一致, 说明石墨膜与其 PI 原膜和碳化膜之间存在一定的结构遗传性。

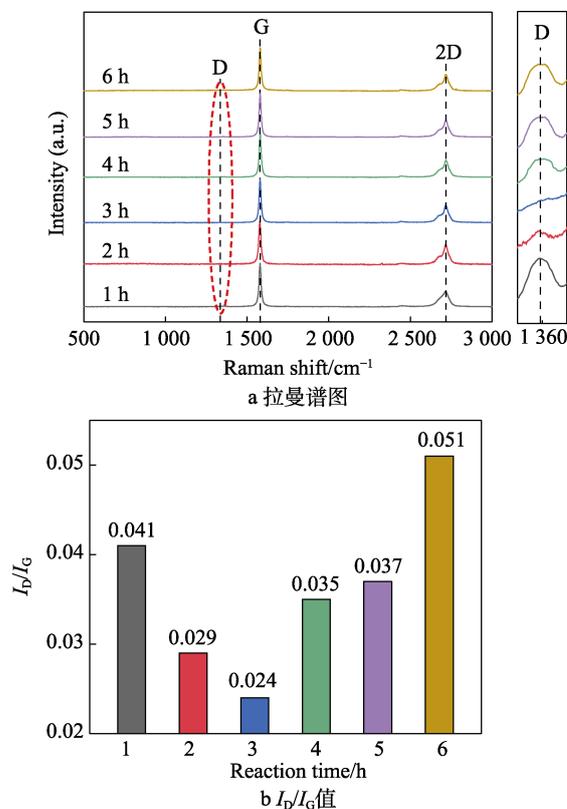


图 4 不同聚合反应时间制得 PI 基石墨膜的拉曼谱图和  $I_D/I_G$  值

Fig.4 (a) Raman spectrogram and (b)  $I_D/I_G$  value of the PI-based graphite films prepared with different polymerization time

## 2.4 石墨薄膜的表截面形貌

不同聚合反应时间制得石墨膜的 SEM 表面形貌如图 5 所示。当反应时间为 1 h 时, 制得的石墨膜表面存在微褶皱。增加反应时间后, 制得的石墨膜表面变平整, 且无明显微孔和凹坑等缺陷。说明增加反应时间可以有效降低石墨薄膜表面的微观缺陷, 获得表面较平整的薄膜。

不同聚合反应时间制得石墨膜的 SEM 截面形貌如图 6 所示, 圆圈区域局部放大, 对应下方的高倍

SEM 截面形貌图。当反应时间为 1 h 时, 制得的 PI 薄膜石墨化后, 截面未出现明显分层。反应时间增加

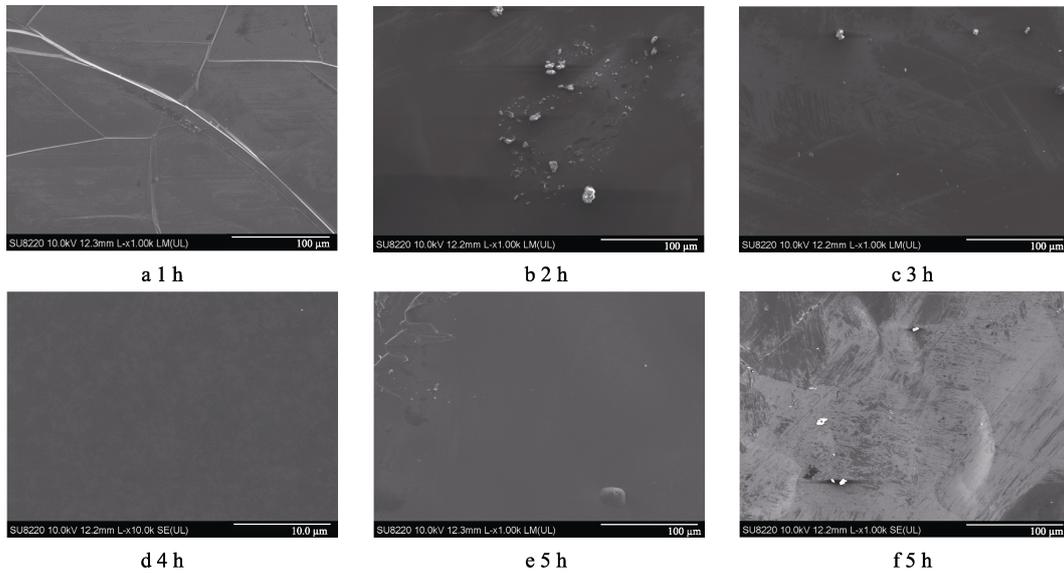


图 5 不同聚合反应时间制得 PI 基石墨膜的 SEM 表面形貌

Fig.5 SEM surface morphology of the PI-based graphite films prepared with different polymerization time

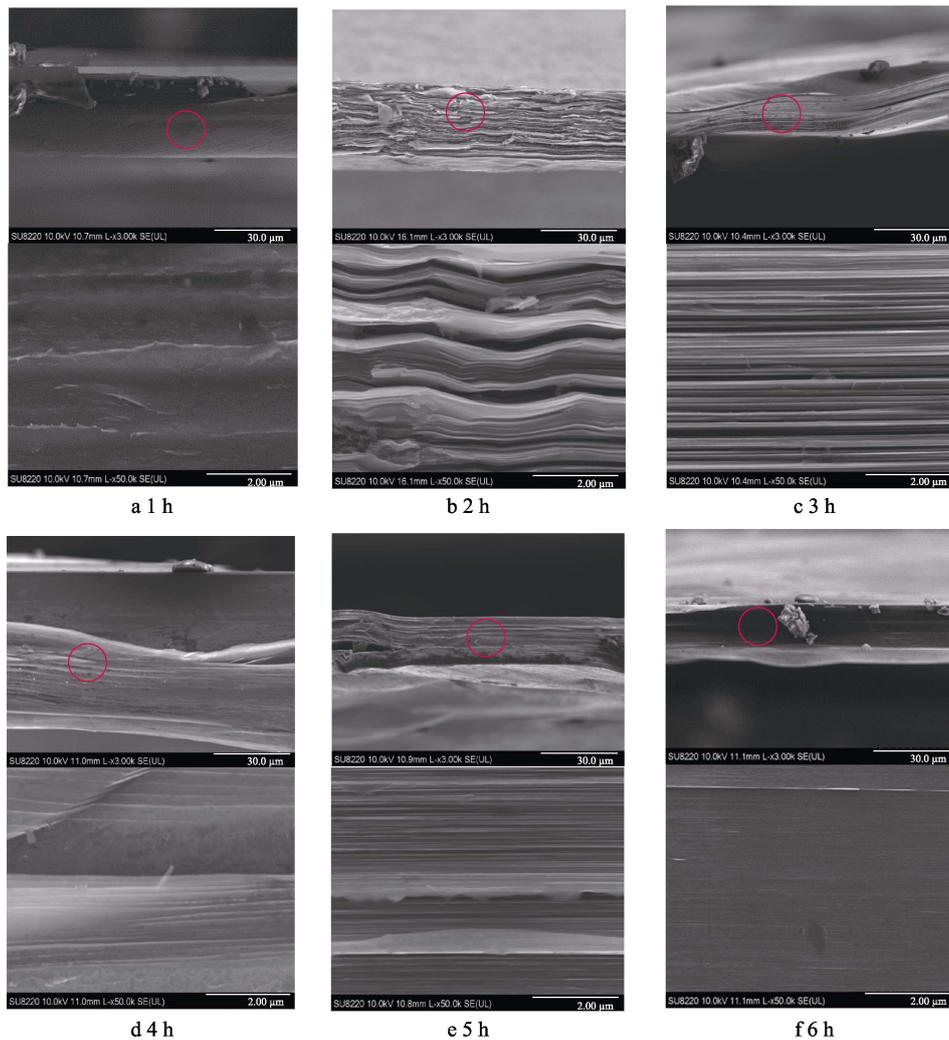


图 6 不同聚合反应时间制得 PI 基石墨膜的 SEM 截面形貌

Fig.6 SEM cross-sectional morphology of the PI-based graphite films prepared with different polymerization time

为 2 h, 薄膜截面开始出现明显分层。反应时间为 3 h 时, 样品截面分层最为明显, 且石墨微晶片层结构相互叠加, 片层有序性提高, 层与层之间接触紧密。随着反应时间的继续延长 (4~6 h), 薄膜截面分层现象逐渐减弱, 片层有序性降低, 层与层之间出现间隙等缺陷。结合前述结果可知, 在反应初期, 反应时间不足时, 酰亚胺化不完全, 碳化石墨化后, 薄膜缺陷较多, 不能获得高度有序的石墨片层结构。随着反应时间的增加, 制得的 PI 薄膜基本趋于完全酰亚胺化, 在反应时间为 3 h 时, 制得的 PI 薄膜经碳化、石墨化处理, 结构有序度最高, 石墨片层结构最为明显。随着反应时间继续增加, 制得 PI 膜酰亚胺化程度又降低, 制得石墨膜缺陷增多, 石墨化程度及结构的有序度降低。

## 2.5 石墨薄膜热导率

不同聚合反应时间制得的石墨膜的热导性能如图 7 所示。当反应时间为 1 h 时, 石墨膜热导率最低。随着反应时间的增加, 石墨膜热导率逐渐提升, 在反应时间为 3 h 时, 石墨膜热导率最高, 为 765.244 W/(m·K)。随着聚合反应时间的继续延长, 石墨膜热导率又逐渐降低。在碳化、石墨化过程中, PI 原膜的有序晶体结构对于形成高度结构有序的石墨膜起主要作用<sup>[21]</sup>。当聚合反应时间较短时, 聚合反应不完全, 导致溶液内 PAA 分子量低, 经热亚胺化后, 不能获得具有有序晶体结构的 PI 薄膜, 碳化、石墨化处理后的薄膜也不能获得高度有序的结构, 薄膜缺陷较多。根据石墨膜材料的热导机理可知, 其主要依靠导热载体声子沿晶面方向的传导。当薄膜中微晶片层间存在较多的晶界、微孔和杂质等缺陷时, 会降低声子平均自由程距离, 增加声子传导过程中的能量损失, 从而导致薄膜热导率降低。适当延长聚合反应时间, 可确保溶液内反应完全, 获得具有高分子量的 PAA 溶液, 经热亚胺化反应后制得具有一定有序晶体结构的 PI 薄膜, 再进行碳化、石墨化处理, 即可获得高

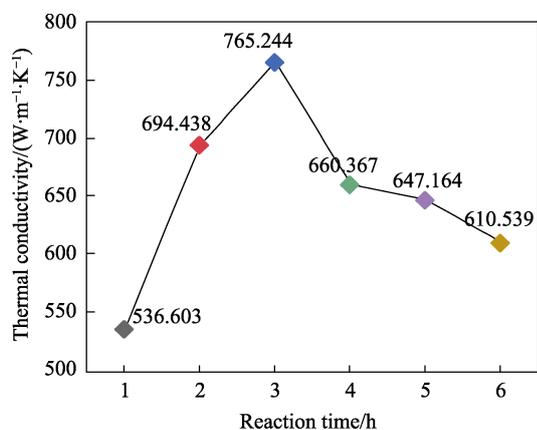


图 7 不同聚合反应时间制得 PI 基石墨膜导热性能  
Fig.7 Thermal conductivity of the PI-based graphite films prepared with different polymerization time

度有序的石墨薄膜, 具有更高的热导率。当聚合反应完全后, 若继续延长反应时间, 溶液内副反应影响增大, 反而会降低溶液中 PAA 溶液分子量, 不利于后续制备结构有序的 PI 原膜和石墨膜, 最终导致制得石墨膜的热导率降低。

## 3 结论

本文研究了聚合反应时间对 PI 薄膜及其碳化、石墨化薄膜的结构和性能的影响。在聚合反应过程中, 若反应时间不足 (<3 h), 溶液内二酐及二胺单体未能全部转化为中间产物 PAA, 导致热亚胺化程度较低, 碳化后碳膜结晶度低, 石墨化处理后的薄膜也不能获得高度有序的结构。若聚合反应过长 (>3 h), 溶液内副反应增多, 降低了溶液中 PAA 溶液分子量, 不利于后续制备具备有序结构的 PI 原膜和石墨膜, 最终导致制得石墨膜热导率降低。当聚合反应时间为 3 h, 制得 PI 膜经碳化、石墨化所得石墨膜结构致密, 石墨化程度高, 石墨片层取向性好, 导热性能好, 其石墨膜热导率可达 765.2 W/(m·K)。

### 参考文献:

- [1] CHUNG D D L. Materials for Thermal Conduction[J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21(16): 1593-1605.
- [2] YANG Wu-lin, ZHOU Ling-ping, PENG Kun, et al. Effect of Tungsten Addition on Thermal Conductivity of Graphite/Copper Composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 55: 1-4.
- [3] ZHOU Cong, JI Gang, CHEN Zhe, et al. Fabrication, Interface Characterization and Modeling of Oriented Graphite Flakes/Si/Al Composites for Thermal Management Applications[J]. Materials & Design, 2014, 63: 719-728.
- [4] HUANG Yu, OUYANG Qiu-bao, GUO Qiang, et al. Graphite Film/Aluminum Laminate Composites with Ultrahigh Thermal Conductivity for Thermal Management Applications[J]. Materials & Design, 2016, 90: 508-515.
- [5] BAI Hua, MA Nan-gang, LANG Jing, et al. Thermal Conductivity of Cu/Diamond Composites Prepared by a New Pretreatment of Diamond Powder[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 52: 182-186.
- [6] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Aluminum Matrix Composites Fabricated in Solid-Liquid Co-Existent State by SPS[J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(5): 1029-1034.
- [7] TAO Peng, SHANG Wen, SONG Cheng-yi, et al. Bio-inspired Engineering of Thermal Materials[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2015, 27(3): 428-463.
- [8] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Processing of Diamond Particle Dispersed Aluminum Matrix Compos-

- ites in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State by SPS and Their Thermal Properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(4): 825-831.
- [9] 申佳欣. 石墨烯薄膜的制备工艺及其应用[D]. 南京: 南京邮电大学, 2017.  
SHEN Jia-xin. Study on Preparation and Application of Graphene Film[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2017.
- [10] ZHOU C, HUANG W, CHEN Z, et al. In-Plane Thermal Enhancement Behaviors of Al Matrix Composites with Oriented Graphite Flake Alignment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 70: 256-262.
- [11] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Processing and Thermal Properties of Al/AlN Composites in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State by Spark Plasma Sintering[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(3): 1557-1563.
- [12] 李宣. 聚酰亚胺基碳膜的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.  
LI Xuan. The Preparation and Research of Polyimide-Based Carbon Films[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [13] INAGAKI M, OHTA N, HISHIYAMA Y. Aromatic Polyimides as Carbon Precursors[J]. *Carbon*, 2013, 61: 1-21.
- [14] XIN Guo-qing, SUN Hong-tao, HU Tao, et al. Large-Area Freestanding Graphene Paper for Superior Thermal Management[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4521-4526.
- [15] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, et al. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper[J]. *Nature*, 2007, 448(7152): 457-460.
- [16] 王少峰, 朱梦冰, 蒋远媛, 等. 聚酰胺酸薄膜表面热亚胺化动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2009, 23(5): 796-800.  
WANG Shao-feng, ZHU Meng-bing, JIANG Yuan-yuan, et al. Kinetic Study of the Thermal Imidization for Poly(amic acid) Film[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2009, 23(5): 796-800.
- [17] HAUBRUGE H G, DAUSSIN R, JONAS A M, et al. Epitaxial Nucleation of Poly(Ethylene Terephthalate) by Talc: Structure at the Lattice and Lamellar Scales[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(12): 4452-4456.
- [18] 翟燕. PMDA-ODA 型聚酰亚胺聚集态结构的可控制备及其薄膜性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.  
ZHAI Yan. Controllable Aggregation Structure Preparation and Films Properties Study for Polyimide Based on PMDA-ODA[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.
- [19] 陈洁, 熊翔, 肖鹏. 不同基体碳对单向 C/C 复合材料导热性能的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2008, 38(1): 47-50.  
CHEN Jie, XIONG Xiang, XIAO Peng. Effect of Carbon Matrix on Thermal Property of Unidirectional C/C Composite[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2008, 38(1): 47-50.
- [20] 成会明, 张名大, 周本濂. 短碳纤维/树脂炭复合材料石墨化行为的研究[J]. *炭素技术*, 1989, 8(2): 7-11.  
CHENG Hui-ming, ZHANG Ming-da, ZHOU Ben-lian. Study on Graphitization Behaviour of Short Carbon fiber/Phenol-Carbon Composite Materials[J]. *Carbon Techniques*, 1989, 8(2): 7-11.
- [21] 翁梦蔓, 余文涛, 卢小闯, 等. 基于聚酰亚胺的高导热石墨膜材料的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(2): 1-8.  
WENG Meng-man, YU Wen-tao, LU Xiao-chuang, et al. Research Progress of High Thermal Conductivity Graphite Film Based on Polyimide[J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(2): 1-8.

责任编辑: 刘世忠