

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.001

聚醚酰亚胺/氮化硼杂化微球的制备及其导热应用

庞米娜, 涂思帆, 张海琛, 陈晓烽, 陈高发, 易铁山, 胡德超

(佛山大学材料与能源学院, 广东佛山 528000)

摘要: 采用溶液再沉淀法制备了聚醚酰亚胺(PEI)微球, 利用扫描电子显微镜探究了离心速度、离心时间、表面活性剂用量、搅拌速度等因素对PEI微球尺寸和形貌的影响; 随后, 通过单宁酸(TA)辅助球磨六方氮化硼, 制备了TA改性的氮化硼纳米片(TA-BNNS), 并将其与PEI微球进行组装, 制备了PEI/TA-BNNS杂化微球; 最后采用激光导热仪研究了PEI/TA-BNNS杂化微球对环氧树脂导热性能的影响。研究表明, 当离心速度为5 000 r/min、离心时间为30 min、搅拌速度为500 r/min时, PEI微球粒径分布较均匀、形貌较平整。此外, 聚乙烯醇(PVAL)表面活性剂能有效阻止PEI微球团聚, 当PVAL的加入质量为PEI的2倍时, 制备得到的PEI微球尺寸最大。TA辅助球磨制备的TA-BNNS表现出优异的水分散性, 与PEI微球进行组装制备的PEI/TA-BNNS杂化微球能够在环氧树脂基体中形成良好的导热通路, 有效提高环氧复合材料的导热性能。当添加质量分数20%的杂化微球后, 环氧复合材料的热导率可达0.62 W/(m·K), 复合材料的拉伸性能最高可达69.4 MPa, 导热性能和拉伸性能均高于添加等量无规分布填料的环氧复合材料。

关键词: 聚醚酰亚胺; 氮化硼纳米片; 杂化微球; 导热性能; 环氧树脂

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0001-07

Preparation of polyetherimide/boron nitride hybrid microspheres and their thermally conductive application

PANG Mina, TU Sifan, ZHANG Haichen, CHEN Xiaofeng, CHEN Gaofa, YI Tieshan, HU Dechao

(School of Materials and Energy, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract : Polyetherimide (PEI) microspheres were prepared by using solution-reprecipitation method. Scanning electron microscopy was employed to investigate the influence of centrifugation speed, centrifugation time, surfactant dosage, and stirring speed on the size and morphology of PEI microspheres. Subsequently, tannic acid(TA)-modified boron nitride nanosheets (TA-BNNS) were prepared by ball milling of hexagonal boron nitride under the assistance of tannic acid, which were then assembled with PEI microspheres to obtain PEI/TA-BNNS hybrid microspheres. Finally, a laser flash apparatus was used to study the effect of PEI/TA-BNNS hybrid microspheres on the thermal conductivity of epoxy resin. The results indicate that when the centrifugation speed is 5 000 r/min, centrifugation time is 30 min, and stirring speed is 500 r/min, PEI microspheres exhibit a relatively uniform particle size distribution and smooth morphology. Additionally, polyvinyl alcohol (PVAL) surfactant effectively prevent the agglomeration of PEI microspheres, and the largest PEI microspheres are obtained when the amount of PVAL is twice that of PEI. TA-BNNS prepared through TA-assisted ball milling exhibit excellent water dispersibility. The as-obtained PEI/TA-BNNS hybrid microspheres can form effective thermal conductivity pathways within the epoxy resin matrix, and significantly enhance the thermal conductivity of epoxy composites. It is found that the thermal conductivity of epoxy composites with 20% hybrid microspheres can reach 0.62 W/(m·K). In addition, the tensile properties of epoxy composites can reach up to 69.4 MPa. Notably, the thermal conductivity and tensile property of epoxy/PEI/TA-BNNS composites are both higher than that of the epoxy composites with equal amounts of randomly distributed fillers.

Keywords : polyetherimide ; boron nitride nanosheets ; hybrid microspheres ; thermal conductivity ; epoxy resin

基金项目: 国家自然科学基金项目(52303074)

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

收稿日期: 2024-12-02

引用格式: 庞米娜, 涂思帆, 张海琛, 等. 聚醚酰亚胺/氮化硼杂化微球的制备及其导热应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2): 1-7.

PANG Mina, TU Sifan, ZHANG Haichen, et al. Preparation of polyetherimide/boron nitride hybrid microspheres and their thermally conductive application[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 1-7.

随着半导体技术和5G通信技术的蓬勃发展,电子器件的小型化、精密化和功能化程度不断提高,电子设备的高效热管理变得至关重要^[1-3]。为了提高电子设备的性能、使用寿命和运行可靠性,开发高导热电子封装材料具有重要的理论和现实意义^[4-5]。

环氧(EP)树脂是一种质轻、价廉、电绝缘、力学强度高、化学稳定性好的热固性材料,被广泛应用于电子封装领域^[6-7]。然而,普通的EP树脂本征热导率非常低,通常需要添加高份数的导热填料(如石墨烯、碳纳米管、氮化硼、氧化铝、氮化铝等)^[8-10],其中,六方氮化硼(h-BN)是一种由硼原子和氮原子交替排列形成的二维片层材料,具有与石墨烯类似的蜂窝结构^[11-12]。与石墨烯等碳纳米材料相比,h-BN的带隙宽度较大(5.2~5.9 eV),具有优异的电绝缘性,在聚合物基导热绝缘复合材料中具有良好的应用前景^[13-14]。但h-BN具有极高的化学惰性,与聚合物基体的界面相容性较差,很难在聚合物基体中分散均匀并形成有效的导热通路,这使得复合材料的界面热阻较高,热导率难以得到大幅提升^[15-16]。此外,添加高含量的h-BN还会造成封装材料的密度提高,且对EP复合材料的力学性能造成严重影响。

近年来,基于隔离结构的复合材料引起了导热、导电及电磁屏蔽等众多领域研究人员的广泛关注^[17-19]。其中,在导热复合材料领域,研究者们通过将氮化硼、石墨烯、碳纳米管等高导热填料附着在聚合物微球的表面,经过进一步热压成型后,制备了一系列具有隔离结构的高导热聚合物基复合材料^[20-22]。研究发现,与直接共混得到的复合材料相比,这种隔离结构能够使导热填料紧密分布在聚合物微球间的界面,可以在低含量导热填料的情况下实现对填料网络的有效调控,形成均匀连续的导热通路,进而显著改善聚合物材料的导热性能^[23]。例如,Xu等^[24]通过原位还原氧化石墨烯(GO),制备了聚酰亚胺/还原氧化石墨烯(PI/r-GO)核壳杂化微球,经热压后,制备的隔离结构PI/r-GO纳米复合材料表现出优异的导热性能,当r-GO质量分数为2%时,PI/r-GO纳米复合材料的热传导率可达0.26 W/(m·K)。随后,Cao等^[25]将氮化硼纳米片(BNNS)结合在PI微球表面,通过热压成型制备了具有高度有序BNNS网络的导热PI/BNNS复合材料,复合材料的

面内导热系数最高可达4.25 W/(m·K)。尽管上述隔离结构复合材料的聚合物基体主要为热塑性聚合物,但这种在聚合物微球表面附着导热填料进而构筑高效导热网络的方法为调控EP树脂的高导热性能提供了启示:如果能够将氮化硼结合在聚合物微球的表面,制备的杂化微球添加到EP树脂中后,有望解决氮化硼在EP树脂中的团聚问题,促进导热通路的形成,从而实现EP复合材料导热性能的显著改善。目前,利用这种核壳杂化微球调控EP复合材料的导热性能还鲜有报道。

为此,笔者通过溶液再沉淀法制备了聚酰亚胺(PI)微球,并与单宁酸(TA)改性的BNNS(TA-BNNS)进行组装,制备了PI/TA-BNNS杂化微球。研究了PI及其杂化微球的结构与形貌,探究了杂化微球对EP复合材料导热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP树脂:工业级,中石化巴陵石油化工有限公司;

固化剂($C_{13}H_{14}N_2$):工业级,上海麦克林生化科技有限公司;

PI:1010,东莞市静天塑胶原料有限公司;

聚乙烯醇(PVAL):1788,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

h-BN:工业级,吉安纳朴材料科技有限公司;

TA:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

丙酮:分析纯,广东广试试剂科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高功率数控超声波清洗器:KQ-400KDE,昆山市超声仪器有限公司;

高速台式离心机:TG16-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

电热鼓风干燥箱:WGL-65B,天津泰斯特仪器有限公司;

半圆行星球磨机:BQM-0.4L,长沙米淇仪器设备有限公司;

冷冻干燥机:SCIENTZ-18N,宁波新芝生物科技股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SU8010,日本日立公司;

激光导热仪:LFA467,德国NETZSCH公司;

万能材料试验机:INSTRON-5582,美国英斯特朗公司。

1.3 试样制备

1.3.1 BNNS的剥离

将2 g h-BN, 1.2 g TA 和 30 g 去离子水加入烧杯中,超声处理 15 min,随后倒入球磨罐,在 400 r/min 下进行球磨处理 20 h,将分散液在 3 000 r/min 下离心处理,去除未被剥离的h-BN,然后,将上清液离心洗涤4次至中性,去除多余的TA,冷冻干燥后得到TA改性的BNNS(TA-BNNS)。

1.3.2 PEI/TA-BNNS 杂化微球的制备

将8 g PEI加入装有320 mL DMAc的三颈烧瓶中,在60 °C下搅拌溶解,随后,加入16 g PVAL继续搅拌溶解,得到PEI/PVAL/DMAc的溶液。同时,将16 g PVAL加入到320 mL的去离子水中,在60 °C下搅拌溶解,得到PVAL/H₂O的沉淀液。随后,在60 °C下,将PVAL/H₂O沉淀液通过恒压漏斗逐滴缓慢加入到搅拌速度为500 r/min的PEI/PVAL/DMAc溶液中,随着沉淀液的加入,溶液颜色慢慢变白,得到PEI微球悬浮乳液。当沉淀液全部滴加完成,继续在60 °C下搅拌2 h,得到乳白色分散液。最后在离心机5 000 r/min的条件下离心30 min,并用去离子水洗涤4次,冷冻干燥后得到PEI微球。将制备的PEI微球分散在去离子水中,超声搅拌均匀后,按比例将TA-BNNS添加到PEI微球分散液中,超声均匀后,静置沉降,产物经冷冻干燥即得到PEI/TA-BNNS杂化微球。

1.3.3 EP树脂的固化

将PEI/TA-BNNS杂化微球超声分散在丙酮中,同时把EP树脂放进80 °C的烘箱里加热,使其容易流动。将PEI/TA-BNNS杂化微球作为填料,按照0%,3%,5%,7%,10%,20%的质量分数分别加入到EP树脂中,在油浴锅里机械搅拌15 min后加入固化剂,再搅拌10 min。把产物放在真空烘箱里,在70 °C的条件下抽真空15 min进行脱泡处理,随后按照80 °C/2 h,120 °C/2 h,150 °C/2 h进行梯度固化。

1.4 测试与表征

采用FESEM在5 kV加速电压下对PEI微球、TA-BNNS和PEI/TA-BNNS杂化微球的微观形貌进行分析。

采用激光导热仪测试EP树脂复合材料的热

导率。

利用万能材料试验机按照GB/T 1040-2006测试EP复合材料的拉伸性能,拉伸速率为5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PEI微球的制备与表征

图1为不同离心速度下制备的PEI微球的SEM形貌照片。实验发现,当离心速度为8 000 r/min(图1a)和6 000 r/min时(图1b),PEI微球大小不一,只有当离心速度为5 000 r/min时(图1c),微球形貌最均一,粒径可达3.84 μm。图1d是离心后的上清液,从图中可以看出上清液仍存在一定量尺寸很低的小微球,且部分小微球被周围的PVAL包埋,故用于构建导热通路时,只取沉淀中粒径均一的微球。

在离心速度为5 000 r/min下,当离心时间由30 min(图2a)逐渐增加至50 min(图2b)和60 min(图2c)时,出现了很多粒径大小不一的微球,这是因为离心时间过长导致粒径小的微球都被离心出来。此外,研究发现通过控制PVAL的用量可以调控微球尺寸。

如图3a所示,若只在配置PEI溶液时加入PVAL,制备的PEI微球尺寸仅有2.1 μm左右,且微球的尺寸大小不一;若加入的PVAL质量是PEI的1.4倍,制备得到的微球尺寸在2.5 μm左右(图3b);将加入的PVAL质量提升至PEI的2倍,制备的微球尺寸可达到3.6 μm(图3c),有效增加了微球粒径,且微球形貌更为均一。

图4为不同搅拌速度下制备的PEI微球的SEM照片。若搅拌速度过低,在DMAc溶剂中的H₂O分子存在分布浓度低且无法快速均匀扩散的问题;若搅拌速度过高,PEI/PVAL/DMAc的流体状态不稳定,PEI可能被拉伸形变;当搅拌速度适中时,H₂O分子的扩散速度也适中,PEI微球的形貌较规整。实验表明,当其它条件不变时,搅拌速度为250 r/min时,得到的微球(图4a)形貌不如搅拌速度500 r/min下制备的微球(图4b)均一,进一步提高转速后,微球尺寸出现降低且粒径分布变宽(图4c)。

2.2 TA-BNNS和PEI杂化微球的制备与表征

利用TA辅助球磨剥离了h-BN,制得水分散性良好的TA-BNNS。图5为h-BN,TA-BNNS及PEI/TA-BNNS杂化微球的SEM照片。由图5a可以看出,未剥离的h-BN面内尺寸较大,而剥离后形成的

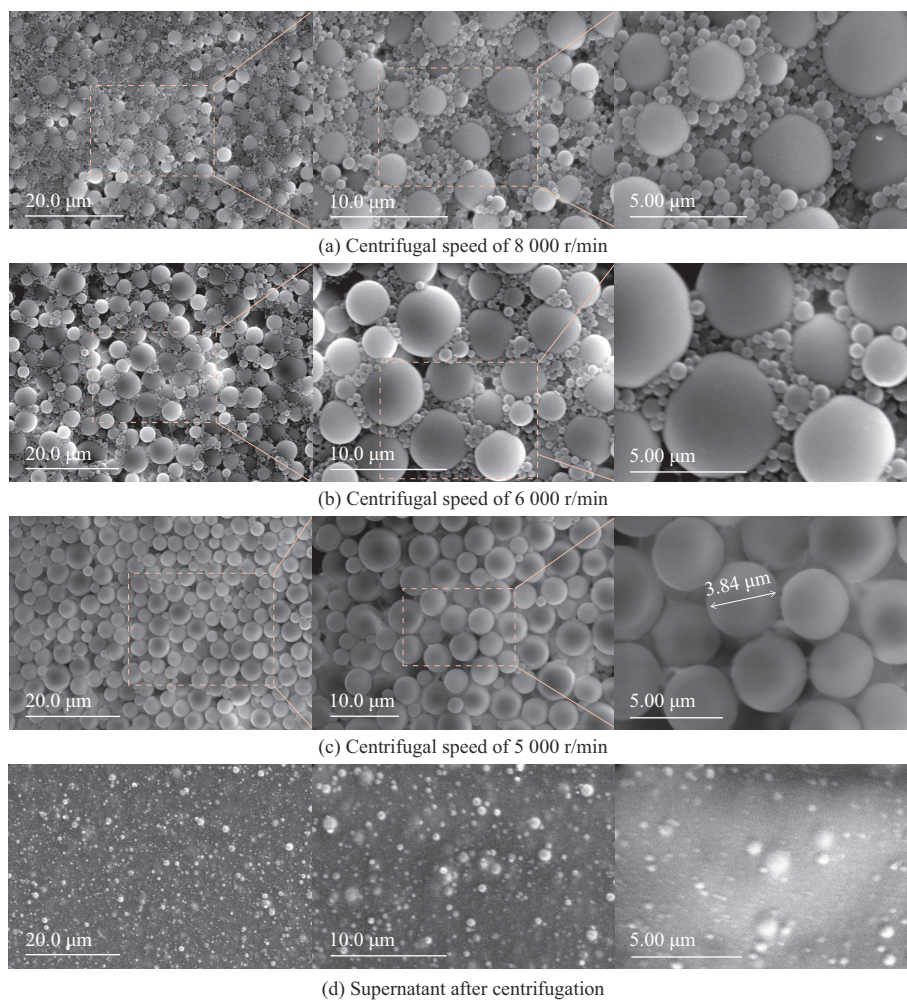


图1 不同离心速度下PEI微球的SEM照片

Fig. 1 SEM photos of PEI microspheres under different centrifugation speed

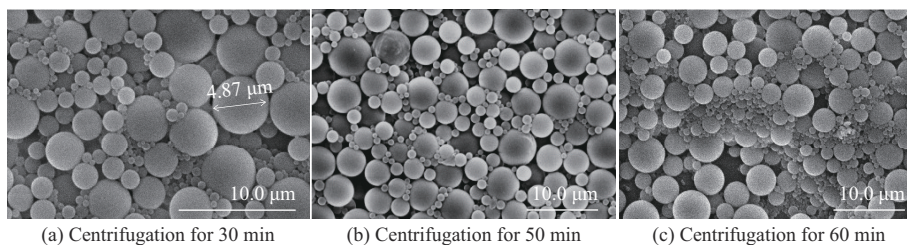


图2 不同离心时间下PEI微球的SEM照片

Fig. 2 SEM photos of PEI microspheres under different centrifugation time

TA-BNNS面内尺寸显著降低,呈现二维纳米片层结构(图5b)。将PEI微球超声分散在水中,滴加TA-BNNS分散液后,TA-BNNS通过氢键和 π - π 相互作用吸附在PEI微球表面,在瓶子底部出现沉淀,即为PEI/TA-BNNS杂化微球。图5c是不同放大倍数的杂化微球SEM照片,由图5c可知,TA-BNNS能稳定地组装在PEI微球表面,杂化微球粒径达 $4.05\ \mu\text{m}$ 。

2.3 杂化微球对EP复合材料性能的影响

将PEI/TA-BNNS杂化微球分别按0%,3%,5%,

7%,10%,20%的质量分数添加到EP树脂中,研究了杂化微球对EP复合材料导热性能和力学性能的影响规律。如图6a所示,与填充等量无规分布填料(即将PEI微球和TA-BNNS直接加入)的复合材料相比,含有PEI/TA-BNNS杂化微球的EP复合材料导热性能更为优异,且随着PEI/TA-BNNS杂化微球添加量的增加,EP复合材料的热导率呈现显著提升。当添加20%质量分数的杂化微球后,EP复合材料的热导率可达 $0.62\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而等量无规分布的填料

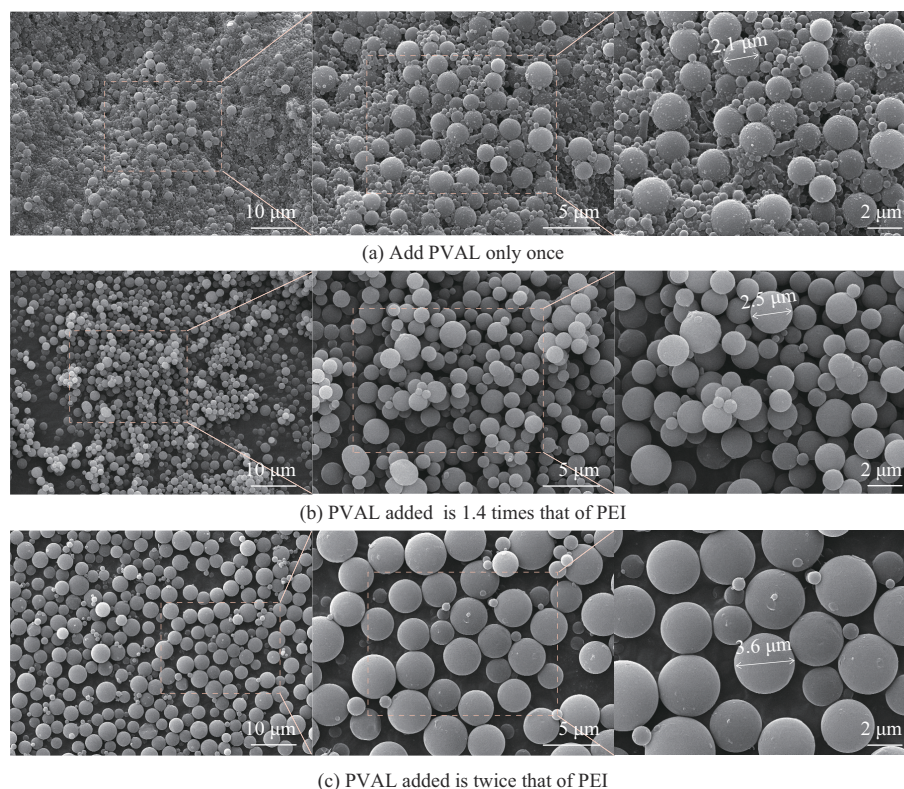


图3 添加不同量PVAL制备的PEI微球的SEM照片

Fig. 3 SEM photos of PEI microspheres with different amount of PVAL

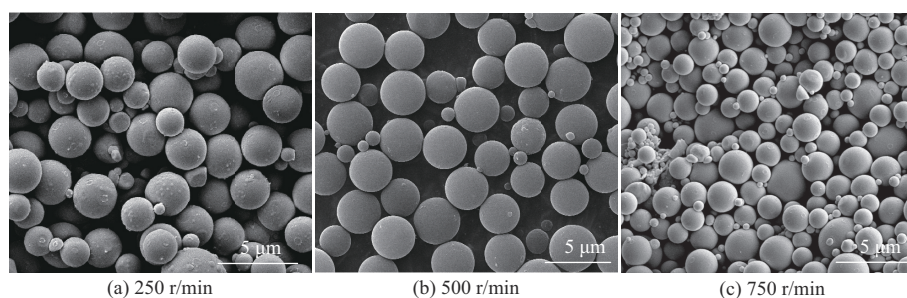


图4 不同搅拌速度下PEI微球的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of PEI microspheres at different stirring speed

改性的EP复合材料热导率仅为 $0.49 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。此外,力学性能结果表明,低含量的填料有利于提升EP复合材料的拉伸强度,但随着填料份数的增加,复合材料的力学性能出现降低。值得注意的是,含有PEI/TA-BNNS杂化微球的EP复合材料的拉伸强度明显高于含有无规分布填料的复合材料(图6b)。如图7所示,这主要是因为PEI/TA-BNNS杂化微球表面的BNNS能够相互搭接,在EP树脂基体中形成了良好的导热通路,而无规分布的BNNS则容易出现严重的团聚现象,不仅破坏了导热网络,而且容易形成应力集中点,造成力学性能出现降低。

3 结论

(1)采用溶液再沉淀法制备了PEI微球,研究了离心速度、离心时间、PVAL含量、搅拌速度等对PEI粒径大小和分布的影响。当离心速度为 $5\,000 \text{ r}/\text{min}$ 、离心时间为 30 min 、搅拌速度为 $500 \text{ r}/\text{min}$ 、PVAL加入质量为PEI的2倍时,PEI微球粒径分布较均匀、形貌规整。

(2)利用BNNS辅助球磨h-BN,制得了水分散性良好的TA-BNNS,TA-BNNS的尺寸明显降低,进一步与PEI微球进行杂化组装,构建了PEI/TA-BNNS微球。

(3) PEI/TA-BNNS杂化微球能够在EP树脂基

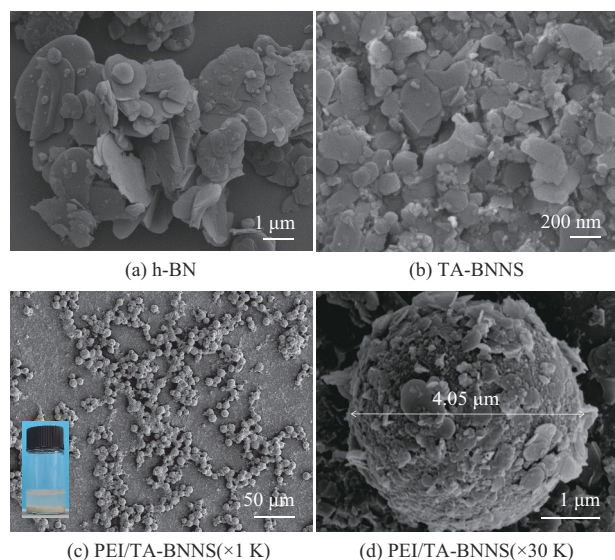


图5 h-BN, TA-BNNS 及 PEI/TA-BNNS 杂化微球的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of h-BN, TA-BNNS and PEI/TA-BNNS hybrid microspheres

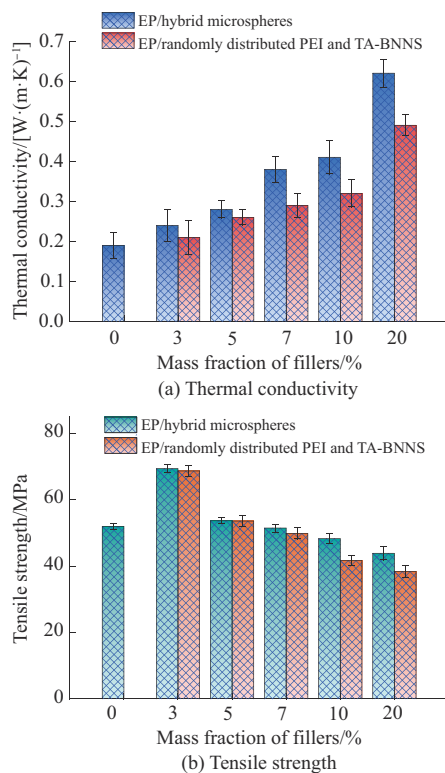


图6 EP复合材料的热导率和拉伸强度

Fig. 6 Thermal conductivity and tensile strength of EP composites

体中形成良好的导热通路,有效提高EP复合材料的导热性能,添加质量分数为20%的杂化微球后,EP复合材料的热导率可达 $0.62 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,拉伸性能最高可达 69.4 MPa ,导热性能和力学性能均显著高于添加等量无规分布填料的EP复合材料。

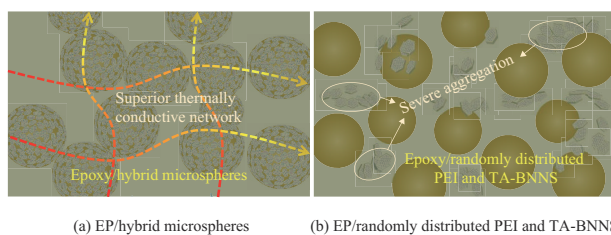


图7 EP复合材料的导热网络示意图

Fig. 7 Schematic diagram of thermal conductivity network of EP composites

参考文献

- [11] ZHA Junwei, WANG Fan, WAN Baoquan. Polymer composites with high thermal conductivity: Theory, simulation, structure and interfacial regulation[J]. Progress in Materials Science, 2025, 148. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101362.
- [2] WU Kai, WANG Jiemin, LIU Dingyao, et al. Highly thermoconductive, thermostable, and super-flexible film by engineering 1D rigid rod-like aramid nanofiber/2D boron nitride nanosheets[J]. Advanced Materials, 2020, 32(8). DOI: 10.1002/adma.201906939.
- [3] GUO Yongqiang, RUAN Kunpeng, SHI Xuetao, et al. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: A review[J]. Composites Science and Technology, 2020, 193. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108134.
- [4] 刘佩东, 胡晓丹, 宋诗慧, 等. 聚合物基电子封装材料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7):160–167.
LIU Peidong, HU Xiaodan, SONG Shihui, et al. Research progress of polymer-based electronic packaging materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):160–167.
- [5] WAN Yanjun, LI Gang, YAO Yimin, et al. Recent advances in polymer-based electronic packaging materials[J]. Composites Communications, 2020, 19:154–167.
- [6] WEN Yingfeng, CHEN Chao, YE Yunsheng, et al. Advances on thermally conductive epoxy-based composites as electronic packaging underfill materials—A review[J]. Advanced Materials, 2022, 34(52). DOI: 10.1002/adma.202201023.
- [7] WU Xinfeng, TANG Bo, CHEN Jin, et al. Epoxy composites with high cross-plane thermal conductivity by constructing all-carbon multidimensional carbon fiber/graphite networks[J]. Composites Science and Technology, 2021, 203. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108610.
- [8] ZHAO Haoyu, YU Mingyuan, LIU Ji, et al. Efficient preconstruction of three-dimensional graphene networks for thermally conductive polymer composites[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1). DOI: 10.1007/s40820-022-00878-6.
- [9] RUAN Kunpeng, SHI Xuetao, ZHANG Yali, et al. Electric-field-induced alignment of functionalized carbon nanotubes inside thermally conductive liquid crystalline polyimide composite films[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(38). DOI: 10.1002/ange.202309010.

- [10] CHEN Jin, HUANG Xingyi, SUN Bin, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1):337–345.
- [11] YANG Mingzhe, HU Dechao, GUO Youkui, et al. Glucose-assisted exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets and modification with hyperbranched polymers for thermally conductive epoxy composites: implications for thermal management[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(11):16 315–16 324.
- [12] CAI Qiran, SCULLION Declan, GAN Wei, et al. High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion[J]. *Science Advances*, 2019, 5(6). DOI: 10.1126/sciadv.aav0129.
- [13] HU Dechao, MA Wenshi, ZHANG Zhilin, et al. Dual bio-inspired design of highly thermally conductive and superhydrophobic nanocellulose composite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9):11 115–11 125.
- [14] WU Wentong, ZHENG Mingsheng, LU Kejian, et al. Thermally conductive composites based on hexagonal boron nitride nanosheets for thermal management: Fundamentals to applications [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 169. DOI: 10.1016/j.compositesa.2023.107533.
- [15] HU Dechao, LIU Huaqing, MA Wenshi. Rational design of nano-hybrids for highly thermally conductive polymer composites[J]. *Composites Communications*, 2020, 21. DOI: 10.1016/j.coco.2020.100427.
- [16] 涂思帆, 杨丹妮, 梁旭昀, 等. 导热聚醚酰亚胺及其复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(11):6 043–6 060.
- 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):6 043–6 060.
- [17] PANG Huan, XU Ling, YAN Ding-Xiang, et al. Conductive polymer composites with segregated structures[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(11):1 908–1 933.
- [18] XU Yingte, WANG Yan, ZHOU Changge, et al. An electrically conductive polymer composite with a co-continuous segregated structure for enhanced mechanical performance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(33):11 546–11 554.
- [19] WANG Zhiguo, GONG Feng, YU Wancheng, et al. Synergetic enhancement of thermal conductivity by constructing hybrid conductive network in the segregated polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 162:7–13.
- [20] ZHANG Xiang, WU Kai, LIU Yuhang, et al. Preparation of highly thermally conductive but electrically insulating composites by constructing a segregated double network in polymer composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 175:135–142.
- [21] LIU Baocheng, LI Yanbao, FEI Ting, 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. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123829.
- [22] MAO Zepeng, ZHOU Zichen, ZHANG Jun, et al. Comparison between randomly distributed structure and 3D segregated structure in chlorinated polyethylene/MWCNT composites: electrical conductivity, mechanical property, flame resistance and rheological property[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 221. DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109338.
- [23] HU Shengfei, XU Bingfeng, ZHAO Yang, et al. Preparation of CNTs/PP@Gr composites with a segregated structure and enhanced electrical and thermal conductive properties by the Pickering emulsion method[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 222. DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109374.
- [24] XU Lubo, CHEN Guofei, WANG Wei, et al. A facile assembly of polyimide/graphene core-shell structured nanocomposites with both high electrical and thermal conductivities[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:472–481.
- [25] CAO Lei, WANG Jingjing, DONG Jie, 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. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.107882.