

聚酰亚胺介电性能改性的研究进展

陈钰玮¹, 简凌锋¹, 翁梦蔓¹, 余文涛¹, 刘屹东^{1,2}, 张继升³, 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; 3. 慧迈材料科技(广东)有限公司, 广东 佛山 528200)

摘要: 本文从降低聚酰亚胺在高频下的介电常数(D_k)和介电损耗因数(D_f)出发, 将其改性方法归纳为改变聚合物极性和引入孔隙结构两方面, 综述了近几年国内外相关的研究进展, 发现在引入极性大分子的同时添加孔隙结构, 可使得聚酰亚胺的介电性能达到最优, 同时指出了文献中性能表征的不足并提出了建议。

关键词: 聚酰亚胺; 高频波; 低介电常数; 低介电损耗

中图分类号: TM215.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-9239(2021)09-0009-06

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.09.002

Research Progress on Dielectric Properties Modification of Polyimide

CHEN Yuwei¹, JIAN Lingfeng¹, WENG Mengman¹, YU Wentao¹,
LIU Yidong^{1,2}, ZHANG Jisheng³, 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;

3. Huimai Material Technology (Guangdong) Co., Ltd., Foshan 528200, China)

Abstract: The dielectric constant (D_k) and dielectric loss factor (D_f) of polyimide under high frequency can be reduced by changing the polarity of polymer and introducing pore structure in summary. In this paper, the research progress of the two modification methods at home and abroad in recent years was summarized. It is indicated that the properties of polyimide can be optimized by adding pore structure on the basis of introducing polar macromolecules. At the same time, the shortcomings of properties characterization in literature were pointed out, and the suggestions were proposed.

Key words: polyimide; high frequency wave; low dielectric constant; low dielectric loss

0 引言

5G 的高效便捷极大地提升了各大领域的技术水平和工作效率, 是各国各行业竞相争夺的高地。作为信号接收部件的天线组是 5G 电子设备的重要组成部分, 而天线组中的软板为核心层。核心材料使用低介电绝缘材料可使天线组在接收信号波时降低损耗。美国苹果公司使用以液晶聚合物(liq-

uid crystal polymer, LCP)为软板的天线组, LCP 具有低吸湿性(吸水率<0.004%)和热塑性, 且其介电常数为 2.9~3.2($f < 105$ GHz)。但在毫米波范围内 LCP 天线因为配置原因必须外置, 这使得天线的介电损耗非常大。另一种软板材料聚酰亚胺(polyimide, PI)由于其优异的耐热性和电学特性被广泛作为核心层材料使用, 并且对比 LCP 具有明显的成本和加工优势, 但达到 5G 的第 1 个频率范围(FR1)的 Sub-6G 波段时, 目前市面上的 PI 材料介电常数和介电损耗都不能满足要求, 而且 PI 材料的吸湿性也会显著提升其介电常数, 阻碍其在 5G 中的应用。为促进 PI 在 5G 领域的应用, 从降低 PI 介电常数和介电损耗角度出发改善 PI 性能迫在眉睫^[1]。

在对 PI 进行介电性能改性之前, 必须先了解影

收稿日期: 2020-08-26 修回日期: 2020-09-27

基金项目: 广东工业大学“百人计划”项目(220418095); 广东省“珠江人才计划”项目(501170009)

作者简介: 陈钰玮(1996-), 女(汉族), 江西赣州人, 硕士生, 研究方向为高分子合成应用; 闵永刚(1963-), 男(汉族), 湖北黄冈人, 教授, 研究方向为聚合材料与应用、高性能聚合物材料与加工、节能环保和 PM2.5 等。

响PI介电性能的因素,以及各因素的重要程度。范振国等^[2]利用量子化学计算方法和基团贡献法采集了61种PI分子结构模型单元的12种量子化学结构参数,并通过通径分析法筛选出5种影响PI介电常数的主要因素。计算结果揭示了5种结构参数与PI介电常数之间的内在关系——含氟量的自然律 $e-F\%$ 、偶极距 μ 、溶度参数 δ 与介电常数之间存在正相关关系,而最负原子净电荷 q^- 、侧基长度 L 则与介电常数存在着负相关关系。

为了从已有实现工业化生产的PI合成所用单体原料中选择适用于改性的基础单体组合,李鸿韬等^[3]将市面上较为常见的两种二酐(4,4'-联苯醚二酐(OPDA)和3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA))与两种二胺(4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯(TFMB))进行反应,制得4种PI薄膜,这4种薄膜的重复单元互不相同。对4种PI薄膜的介电性能进行测试,结果发现由OPDA与TFMB合成的PI薄膜介电性能最好,在 10^7 Hz下,介电常数为2.8,介质损耗因数为0.006。这个现象可以用范振国团队的理论模型解释^[2]。TFMB的侧链为 CF_3 ,增大了PI分子的自由体积和含氟量,极大地降低了PI的极性,同时OPDA分子的柔性进一步对PI介电性能产生影响。

上述研究结果表明,要想改善PI的介电性能需从降低其介电常数和介质损耗着手。影响PI介电性能的因素主要有内部因素和环境因素。内部因素为PI的结构,不同PI单体结构或聚合物结构,其介电性能会有较大差别;环境因素中湿度和温度对PI薄膜性能的影响较大,这主要是因为聚酰亚胺是极性高分子材料,其主链上具有大量的极性基团,在潮湿环境中极易吸收水分,从而增大其介电常数和介质损耗^[4]。

从改变PI结构角度来改善PI介电性能的方法主要分为两个方面:一是通过引入基团降低聚合物的整体极性;二是在结构中引入分子筛等中空结构或在结构中形成间隙,引入低介电组分,降低材料整体的介电常数。本文将从这两个方面综述近几年国内外改善PI介电性能的研究进展。

1 改变聚合物极性

改变聚合物极性主要有两种路线,一是引入含氟基团等低极性基团,从而改变聚合物整体的极化率;二是引入大分子侧链以增大体系的自由体积,

从而降低体系的极性。

1.1 引入其他元素改变聚合物的极化率

一般选用氟元素。由于氟原子具有高电负性、低极性和疏水性,氟化PI具有显著的低吸湿性、拒油性、热稳定性和化学稳定性^[5]。含氟基团的引入会降低聚合物单体的对称性或规整度,并且增大体系的自由体积,从而降低聚合物的介电常数。范振国等^[2]研究结果表明,含氟量的增加有利于降低聚合物的介电常数,但当含氟量达到一定程度后,介电常数趋于稳定,当含氟量为34%时,聚合物的介电常数最低,为2.02。

C D SIMONEA等^[6]制备了一系列含不同C-F键的高氟PI,含氟量最高的聚合物单体含8个氟原子。实验结果表明,在1 kHz下该系列高氟PI的介电常数为2.6~2.7。

WU T T等^[7]在BPDA/ODA的主链中引入了一种多功能的二胺2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)来修饰传统PI气凝胶以改善其综合性能。研究发现,当ODA和TFMB的摩尔比为5:5时,材料表现出最低的收缩率、密度和最高的孔隙率。相对介电常数在10 MHz时为1.27~1.35,在1 GHz时为1.29~1.33,而介质损耗因数为0.001~0.004。且TFMB摩尔分数越大,材料的介电常数和介质损耗因数越低。

虽然PI凝胶的介电常数达到令人惊讶的数值1.30,介质损耗也满足材料要求,但是气凝胶的力学性能和热学性能却不理想,应用在天线组上不现实,然而其制备工艺和选材是值得借鉴的,可以在此基础上,将PI的成型形式由气凝胶转换为薄膜。

XU X L等^[8]采用水溶液共混法制备了聚四氟乙烯(PTFE)/聚酰亚胺(PI)杂化膜,将合成的水性聚(聚酰胺酸)铵盐与聚四氟乙烯水乳液共混,然后进行旋涂和热亚胺化(见图1)。在200 kHz下,PTFE/PI杂化膜(PTFE的质量分数为40%)的介电常数达到最低,为2.25,但此时的介质损耗因数却上升到0.15。同时,PTFE/PI杂化膜的5%失重温度($T_{5\%}$)高于520℃、玻璃化转变温度(T_g)高于285℃,热稳定性良好。

在引入氟元素的基础上,研究人员还引入了其他有利于降低PI介电常数的无机填料。白瑞等^[9]分别采用液相剥离法和两步法制备氟化石墨烯溶液和聚酰胺酸前驱体溶液,再通过溶液共混法制备得到PI/氟化石墨烯复合薄膜。结果发现掺杂氟化石

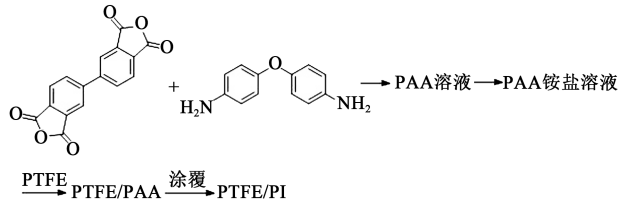


图1 PTFE/PI薄膜的合成

Fig.1 Synthesis of PTFE/PI film

墨烯后复合薄膜的介电常数由3.63下降到2.52 (200 kHz), 在1 kHz~100 MHz内, 随频率的增大介电常数有稍微降低的趋势, 但幅度不大。

1.2 引入大分子侧链改变聚合物的极性

引入大分子侧链可破坏分子的规整度, 发生极化时, 由于侧链密度过大, 极化难度增大, 从而降低极化率。BEI R X等^[10]通过两步法制备了一系列含二苯吡啶核结构, 但侧链不同、苯环数不同的新型PI (PPy6F、mBPPy6F和mTPPy6F), 在 $10^4\sim 10^5$ Hz下测得三者的介电常数分别为2.81、2.61和2.44。当频率升高到 10^6 Hz时, 介电常数有所上升, 但上升幅度均小于0.05。 T_g 均在340~400℃, 热稳定性较好。

王铭钧等^[11]将四甲基-双(γ -氨基丙基)-二甲基硅氧烷(APDS)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)混合, 然后分别与均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸酐(BTDA)和3,3',4,4'-二苯醚四甲酸酐(ODPA)进行无规共聚, 合成了3种含二甲基硅氧烷的共聚PI(POA、BOA和ODOA)。研究表明, POA、BOA和ODOA 3类共聚PI在 10^5 Hz下的介电常数为2.2~2.4, 介质损耗因数在 10^{-3} 水平。他们还研究了温度对3种PI介电性能的影响, 结果表明, 介电常数和介质损耗因数均随温度上升而升高, 在300℃时, ODOA的介电常数升高至2.6, 介质损耗因数也升高至0.02, 这意味着温度对PI介电性能的影响不可忽视。

LI X T等^[12]将一种反应性的含碳稀释剂混合到PI低聚物中, 发现其介电常数从3.4大幅降低到2.5, 并在-150~250℃内比较稳定。通过研究发现, 当频率为 10^8 Hz, 含碳稀释剂添加量为10%~40%时, 介电常数为2.40~2.85, 并随着频率的增大有所升高的趋势。

在引入大分子的同时, 利用聚合物本身的某些性质, 可进一步提升PI的介电性能。QIAN C等^[13]通过充分考虑聚合物链的二次弛豫行为, 设计和合

成了一种新的无定形无氟聚合物(TmBPPA)(见图2), 在 10^4 Hz下测定其介电常数为2.23, 介质损耗因数低于 3.94×10^{-3} 。这是由于对于聚合物体系, 当环境温度低于 T_g 时, 链段间运动被冻结, 然而侧基仍可旋转, 即二次放松或 β 弛豫, 可以极大地影响分子内在的自由体积。

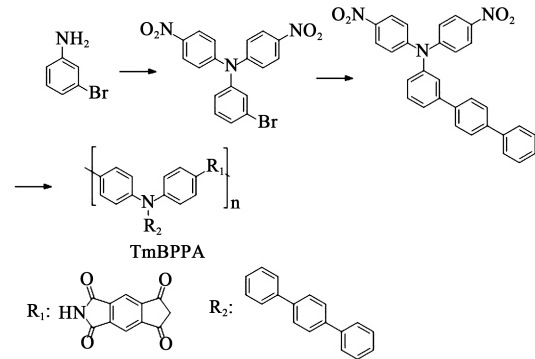


图2 TmBPPA的合成

Fig.2 Synthesis of TmBPPA

WANG C Y等^[14]选用八氨基苯基倍半硅氧烷(OAPS)与氟化PI复合, 制备了一种氟化PI/OAPS杂化聚合物。当OAPS质量分数低于7%时, 复合材料的热分解温度均高于500℃, 在1 MHz测试频率下介电常数为2.2, 具有良好的力学性能、疏水性和溶解性。

由以上分析可以看出, 引入的大分子侧链大多是芳香族脂肪环, 因其弱极性和低密度, 对降低PI的介电常数和介质损耗是不错的选择, 而且由于多键的存在降低了主键断裂的概率, 使得制备的PI材料仍保持较好的热学性能和力学性能。

1.3 通过物理方法改变聚合物的极性

辐射是一种有效改变PI性能的手段。对PI进行辐照处理, 可以通过交联、固化、接枝和降解^[15-17]4个步骤, 改变PI的结构, 从而改变PI的介电性能^[18-20]。

LI H X等^[21]采用1 MeV电子、3 MeV质子、10 MeV质子、25 MeV碳离子等不同辐射源照射PI薄膜, 然后用介电谱分析原始PI薄膜和辐照PI薄膜的介电特性。结果表明, 经4种辐照源辐照后PI薄膜的介电常数随辐照通量的增大而降低。不同辐照通量下PI薄膜的介质损耗因数变化不明显, 但当频率高于 10^4 Hz时, 介质损耗因数随频率的提高而显著升高, 同时介电常数达到最低值(2.7)。这是由于辐照后PI中的聚四氯酸酐基团降解, 极性基团如C-N键和C=O键含量减少, 非极性基团如C-C键含量

增加。但辐射后PI薄膜暴露在空气中会产生化合物,使其力学性能有所降低。

2 在结构中引入孔隙结构

引入孔隙结构是为了引入空气,由于空气的介电常数约为1,可提高系统的孔隙率,降低材料的密度,使单位体积内极化分子的数量减少,从而降低材料的介电常数^[22]。

2.1 引入 POSS

笼型倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)作为一种新型纳米填料近年来成为国内外的研究热点。由于其内部具有无机组分的核并且中空,外部连接有不同有机基团的特性,能够向聚合物中引入纳米孔,使复合物同时具备传统有机组分和无机组分的优良性能^[23]。

LUO K J等^[24]通过马来酰亚胺功能化 POSS (mPOSS)和具有咪唑基团的芳香族聚酰胺(POF)合成了一种可逆交联复合材料。研究发现,随着mPOSS含量的增加,在 10^6 Hz测试条件下,复合材料的介电常数明显降低(从纯POF的4.25降低到POF-0.20的2.25),介质损耗因数也从纯POF的0.029降低到POF-0.20的0.018。

R K REVATHI等^[25]成功合成了一种新型咪唑核非对称二胺单体(4,4-(4,5-二苯基-咪唑-1,2-二基)二苯胺),并以此为前驱体制备了PI。此外,还通过不同质量分数的八氨基苯基硅倍半硅氧烷(NH_2 -POSS)对PI进行增强改性,得到POSS-PI纳米复合材料。结果表明,随着 NH_2 -POSS增强物质量分数的提高,复合材料的介电常数降低,在室温1 MHz下,10%POSS-PI纳米复合材料的介电常数最低(2.1),且抗菌性能较好。

有研究团队在POSS的基础上,进一步引入一些其他的基团对PI进行改性。R REVATHI等^[26]研制了以磷腈核为基的聚酰亚胺(PZI)和POSS增强的磷腈聚酰亚胺纳米复合材料。研究结果发现,在1 MHz下,10%POSS/PZI复合材料的介电常数最低(2.1),并且具有较高的 T_g 、较好的紫外线屏蔽性能、较好的阻燃性、良好的抗菌活性、较高的热稳定性和较高的炭化率。但是这种材料的透明度很低,颜色很深。

汪修权^[23]以4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)为原料,与POSS和氧化石墨烯(GO)复合,制备了氧化石墨烯/笼型倍半硅氧烷/聚

酰亚胺(ODA-GO/POSS/PI)纳米复合薄膜(见图3)。当ODA-GO与POSS的质量分数分别为0.5%和2.0%时,复合薄膜在1 MHz下的介电常数低至2.5,较纯PI薄膜降低了26.4%。

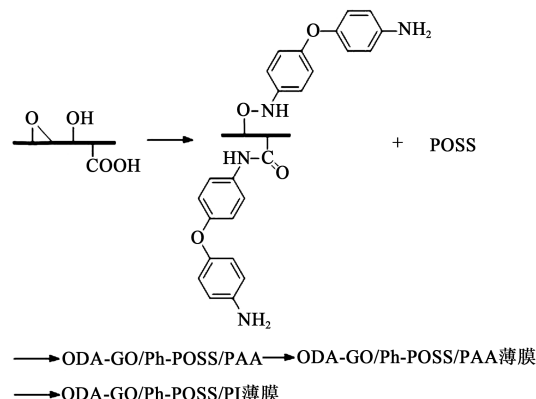


图3 ODA-GO/Ph-POSS/PI的合成
Fig 3 Synthesis of ODA-GO/Ph-POSS/PI

2.2 引入无机孔隙结构

许多常见的无机材料如分子筛、空心玻璃微球等都具有孔隙结构,对其进行修饰后引入PI中,可降低PI的介电常数^[27]。

周德洋等^[28]以功能性PI为基体,空心玻璃微球为填料,采用原位聚合法合成聚酰胺酸溶液,流延成膜,制备了不同含量的空心玻璃微球/PI复合薄膜。结果表明,复合薄膜的介电常数随着空心玻璃微球掺杂量的增大而降低,当空心玻璃微球质量分数达到9%时,复合薄膜的介电常数降低70%左右,在 10^6 Hz下,介电常数低于2.4,同时介质损耗因数在0.05以下,表现出较为优异的低介电性能。

HUANG Z X等^[29]将含不同质量分数纯硅分子筛(A-PSZN)的氨基衍生物与氟化聚酰胺酸(FPAA)共混形成FPAA/A-PSZN前驱体溶液,通过纺丝包覆和热亚胺化法制备了氟化聚酰亚胺(FPI)/A-PSZN杂化膜(见图4)。结果表明,FPI/7%A-PSZN杂化膜在1 MHz下的介电常数从原始FPI的3.11下降至2.65,并且随频率的增大而降低。

2.3 物理方法引入孔隙结构

陈植耿^[30]采用改性氟化石墨烯(GFO)作为纳米改性填料,以聚乙二醇(PEG)作为GFO的插层剂,并将PEG在酰亚胺化过程中分解气化,类似于“爆炸法”促进GFO在PI中的分散,同时由于PEG的分解气化,在PI中留下了孔洞结构,从而制得一种多孔PI(pPI),并进一步制备成复合PI材料(GFO-

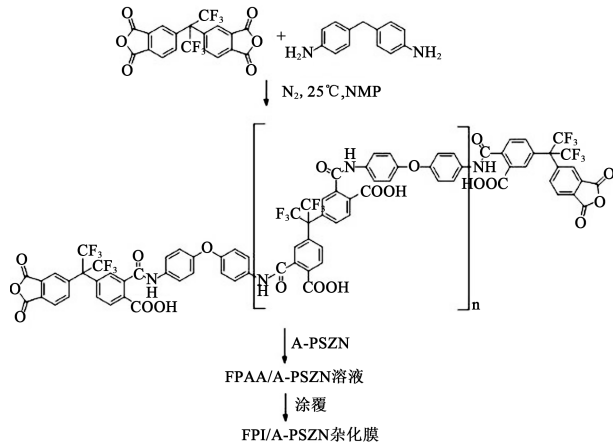


图4 FPAA/A-PSZN的合成

Fig.4 Synthesis of FPAA/A-PSZN

pPI)。研究发现,当GFO的质量分数仅为0.3%时,在1~10 MHz下GFO/pPI的介电常数降低至2.29,并随着频率升高而降低,介质损耗却随之升高,从0.009升高至0.015。然而当GFO的质量分数增加至1.0%时,复合材料的介电常数又回升到2.88。

QIU G R等^[31]使用邻苯二酐(PMDA)为酸酐单体,2,2-双(4-(4-氨基苯氧基))丙烷为胺单体,采用乳液非水聚合法制备了PI微球,该微球直径为31~33 μm。然后用ODA与PMDA制得PI薄膜,并作为基底,掺杂PI微球制得复合薄膜。通过对不同含量PI微球的PI复合材料介电性能进行对比,发现当微球质量分数为10%~50%时,复合材料的介电常数在2.26~2.48(1 MHz),介质损耗因数为0.006 63~0.008 57(1 MHz),对比原有PI的介电性能有了很大的提升。

用物理方法将一种PI制成微球,不仅将微球结构引入复合材料,还将相应单体的基团引入,从物理和化学双层面提升了复合材料的介电性能。而且两种PI的相容性很好,不需要复杂的工艺和额外试剂便可制得复合材料,制备方法简单又经济。

3 结束语

学者们通过各种改进手段,在保证良好力学性能、热学性能和吸湿性能的前提下,将PI的介电常数能降低至2.4水平,介质损耗因数降低至 10^{-3} 水平,促进了高性能PI的发展。在严格控制POSS添加量和分子结构的条件下,引入POSS甚至能将POSS/PI的介电常数降低至2.0。这意味着将POSS等具有孔隙的大分子与氟结合,将会是低介电常数PI发展方向之一。但通过对已有文献关于PI材料

介电性能的测试频率进行整理,发现能达到GHz的研究非常少。这主要是因为目前电学检测设备赶不上材料更新的速度,测试频率还停留在4G水平,对于一些能够提供GHz以上高频波的设备却不配备介电检测软件。另一个问题是,PI的介电性能与温度的关系密切,在高频波环境中,天线组很容易在工作时发热,温度升高,此时PI材料的介电性能又将发生进一步的变化,这是一个PI材料应用过程中不可忽视的因素,但已有的文献却鲜有提及。

目前改善PI介电性能的各种方法均无法实现工业化大生产,还处在初步理论实践阶段。如何使复合材料的合成工艺更简便高效,合成率更高,更适合工业化生产,是亟需攻克的难题。而且随着5G的更新换代,在不久的将来,会提出6G甚至更高的通讯水平,对材料也将会有更高的要求,因此必须将PI与时代要求紧密结合,才能使PI材料应用范围更为广阔。

参考文献:

- [1] 李磊,袁舜齐,何志斌.低介电聚酰亚胺/分子筛复合薄膜的制备及性能研究[J].绝缘材料,2019,52(5):35-39.
- [2] 范振国,陈文欣,魏世洋,等.聚酰亚胺介电常数的定量构效关系研究及其低介电薄膜的分子结构设计[J].高分子学报,2019,50(2):179-188.
- [3] 李鸿韬,于淑会,孙蓉.重复单元结构对聚酰亚胺薄膜力学和介电性能的影响[J].绝缘材料,2020,53(7):23-28.
- [4] 罗杨,吴广宁,刘继午,等.环境温湿度对聚酰亚胺介电强度的影响机制[J].中国电机工程学报,2014,34(36):6578-6584.
- [5] 李子寓,寇开昌,陈虹,等.低介电常数聚酰亚胺材料制备方法研究进展[J].工程塑料应用,2015,43(5):141-144.
- [6] SIMONEA C D, VACCARO E, SCOLA D A. The synthesis and characterization of highly fluorinated aromatic polyimides[J]. Journal of Fluorine Chemistry,2019,224:100-112.
- [7] WU T T, DONG J, GAN F, et al. Low dielectric constant and moisture-resistant polyimide aerogels containing trifluoromethyl pendent groups[J]. Applied Surface Science,2018,440:595-605.
- [8] XU X L, YANG T, YU Y, et al. Aqueous solution blending route for preparing low dielectric constant films of polyimide hybridized with polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2017,28:12683-12689.
- [9] 白瑞,卢翠英,高平强.低介电聚酰亚胺/氟化石墨烯复合薄膜的制备及表征[J].表面技术,2017,46(1):36-39.
- [10] BEI R X, QIAN C, ZHANG Y, et al. Intrinsic low dielectric constant polyimides: Relationship between molecular structure and dielectric properties[J]. Journal of Materials Chemistry C,2017, 8:12807-12815.
- [11] 王铭钧,杨晓慧,姚洪喜,等.低介电常数和低介质损耗的含二硅氧烷共聚聚酰亚胺的制备研究[J].绝缘材料,2018,51(10):

- 16-21.
- [12] LI X T, ZHANG P Y, DONG J, et al. Preparation of low- k polyimide resin with outstanding stability of dielectric properties versus temperature by adding a reactive Cardo-containing diluent [J]. *Composites Part B*,2019,177:107401.
- [13] QIAN C, FAN Z G, ZHENG W W, et al. A facile strategy for non-fluorinated intrinsic low- k and low-loss dielectric polymers: Valid exploitation of secondary relaxation behaviors[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*,2019,10:1-7.
- [14] WANG C Y, CHEN W T, XU C, et al. Fluorinated polyimide/POSS hybrid polymers with high solubility and low dielectric constant[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*,2016, 34(11): 1363-1372.
- [15] ISMAIL N H, MUSTAPHA M, ISMAIL H, et al. Effect of electron beam irradiation on dielectric properties, morphology and melt rheology of linear low density polyethylene/silicone rubber-based thermoplastic elastomer nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*,2017:1-10.
- [16] ABDELRAHMAN M M, OSMAN M, HASHHASH A. Electrical properties of irradiated PVA film by using ion/electron beam [J]. *Progress of Theoretical and Experimental Physics*,2016,23 (1):1-9.
- [17] MACKOVA A, HAVRANEK V, SVORCIK V, et al. Degradation of PET, PEEK and PI induced by irradiation with 150 keV Ar^+ and 1.76 MeV He^+ ions[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*,2005,240(1/2):245-249.
- [18] RAGHU S, ARCHANA K, SHARANAPPA C, et al. Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties[J]. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*,2016,9:117-124.
- [19] RAGHU S, KILARKAJE S, SANJEEV G, et al. Effect of electron beam irradiation on polymer electrolytes: Change in morphology, crystallinity, dielectric constant and AC conductivity with dose[J]. *Radiation Physics & Chemistry*,2014,98:124-131.
- [20] RAGHU S, SUBRAMANYA K, SHARANAPPA C. The change in dielectric constant, AC conductivity and optical band gaps of polymer electrolyte film: Gamma irradiation[J]. *Solid State Physics*,2014,1591:1272-1274.
- [21] LI H X, YANG J Q, DONG S L, et al. Low dielectric constant polyimide obtained by four kinds of irradiation sources[J]. *Polymers*,2020,12(879):1-14.
- [22] 姬亚宁,唐小青,刘业强,等. 低介电常数无氟聚酰亚胺薄膜制备方法的研究进展[J]. *绝缘材料*,2016,49(9):28-32.
- [23] 汪修权. 低介电常数 POSS/GO/聚酰亚胺复合薄膜性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2018.
- [24] LUO K J, SONG G C, WANG Y, et al. Low- k and recyclable high-performance POSS/polyimide composites based on diels-alder reaction[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(5): 944-952.
- [25] REVATHI R K, HARIHARAN A, PRABUNATHAN P, et al. Multifunctional behavior of POSS-reinforced imidazole core polyimide nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*,2019, 76: 5059-5075.
- [26] REVATHI R, PRABUNATHAN P, ALAGAR M. Synthesis and studies on phosphazene core-based POSS-reinforced polyimide nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*,2019,76:387-407.
- [27] 贝润鑫,陈文欣,张艺,等. 低介电常数聚酰亚胺薄膜的研究进展[J]. *绝缘材料*,2016,49(8):1-11.
- [28] 周德洋,张彤,王晓东,等. 空心玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能表征[J]. *塑料工业*,2018,46(3):29-32.
- [29] HUANG Z X, ZHAO J. Low- and superior comprehensive property hybrid materials of a fluorinated polyimide and pure silica zeolite[J]. *RSC Advances*,2016,6(41):34825-34832.
- [30] 陈植秋. 低介电石墨烯/聚酰亚胺复合膜的结构与性能[D]. 广州:华南理工大学,2018.
- [31] QIU G R, MA W, WU L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. *Polymer International*,2020,69(5):485-491.