

# 高频低介电半脂环聚酰亚胺薄膜的制备与性能

陆 健<sup>1,2</sup>, 邹国享<sup>1</sup>, 庄永兵<sup>2,3</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049)

**摘要:**针对高频通讯领域对聚酰亚胺(PI)薄膜材料的应用需求,以半脂环二胺5(6)-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茚满(DAPI)与不同的芳香二酐反应,合成了含半脂环结构的PI并制备了对应薄膜,探究了其结构与性能的相关性。结果表明:含半脂环结构的PI具有良好的可溶解加工性,能溶于NMP、DMF、CHCl<sub>3</sub>等常规有机溶剂。制备的薄膜具有良好的力学性能和耐热性,拉伸强度为64.8~82.6 MPa,玻璃化转变温度最高可超过487℃。薄膜的介电常数( $D_k$ )为2.63~4.62(1 kHz~1 MHz)、2.46~2.75(10 GHz),介质损耗因数( $D_f$ )为0.003 1~0.020 5(1 kHz~1 MHz)、0.006 6~0.017 4(10 GHz)。其中,薄膜B-PI(BPADA-DAPI)在10 GHz下的介电常数为2.75,介质损耗因数为0.006 6,表明在PI分子主链上同时引入半脂环和双酚A结构能制备兼具高频低介电常数、低介质损耗的PI薄膜。

**关键词:**聚酰亚胺;薄膜;高频;介电常数;介质损耗

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.02.006

## Preparation and properties of semi-alicyclic polyimide films with low dielectric constant and low dielectric loss at high frequency

LU Jian<sup>1,2</sup>, ZOU Guoxiang<sup>1</sup>, ZHUANG Yongbing<sup>2,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Aimed at the application requirements of polyimide (PI) film materials in the field of high frequency, polyimides containing semi-alicyclic structure were synthesized by the semi-alicyclic diamine 5(6)-amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane (DAPI) with different aromatic dianhydrides. And their corresponding films were prepared, the correlation between their structure and properties was explored. The results show that polyimides containing semi-alicyclic structure have good solubility and processability, they are soluble in conventional organic solvents such as NMP, DMF, CHCl<sub>3</sub>, etc. The corresponding films had good mechanical and thermal properties, their tensile strength ranges from 64.8 MPa to 82.6 MPa, and their glass transition temperature can exceed 487°C. The dielectric constant ( $D_k$ ) of the PI films is 2.63–4.62 at 1 kHz–1 MHz and 2.46–2.75 at 10 GHz, respectively. The dissipation factor ( $D_f$ ) is 0.003 1–0.020 5 at 1 kHz–1 MHz and 0.006 6–0.017 4 at 10 GHz, respectively. In particular, the  $D_k$  and  $D_f$  of the B-PI(BPADA-DAPI) film at 10 GHz is 2.75 and 0.006 6, respectively. It is indicated that the polyimide films with low dielectric constant and low dielectric loss at high frequency can be obtained by the introduction of semi-alicyclic moieties and bisphenol A groups into the main chains.

**Key words:** polyimides; films; high frequency; dielectric constant; dielectric loss

## 0 引言

近年来,微电子、航空航天以及5G/6G通讯等领域对高频低介电绝缘材料的需求日益迫切。聚酰亚胺(PI)作为一种理想的介电绝缘层材料,具有优异的化学稳定性、热稳定性、力学性能和绝缘性能<sup>[1-2]</sup>。随着高频通讯的发展,信号在操作频率为

GHz段的传输过程中发生的延迟和损耗不可忽略<sup>[3-4]</sup>。传统PI薄膜在10 GHz下的介电常数达到3.5以上,介质损耗相对较高,因此,很难满足在高频(10 GHz以上)下应用的需求。研究表明,薄膜材料的介电常数( $D_k$ )和介质损耗因数( $D_f$ )越低,信号传输延迟越小<sup>[5-6]</sup>。为避免出现信号延迟和信号串扰等不良现象,需要开发高频下兼具低介电常数及低介质损耗的PI绝缘层<sup>[7]</sup>。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52173210)

近年来,人们在低频PI薄膜的介电性能调控方面取得了一定的研究成果。根据克劳修斯方程<sup>[8]</sup>,降低介电常数的方法主要有两种:增加自由体积和降低基团的极化率<sup>[1]</sup>。例如,在PI主链中引入含氟基团、低极性脂肪结构<sup>[2,9-13]</sup>、硅氧烷<sup>[14]</sup>是降低其介电常数的有效方式。YANG S Y等<sup>[15]</sup>制备的含氟PI薄膜在1 MHz下具有较低的介电常数(2.75~3.02)及介质损耗因数(0.001 27~0.004 5)。CHEN Z等<sup>[16]</sup>通过原位气泡拉伸方法制备得到PI纳米复合膜,介电常数低至2.29(10 MHz)。另外,在PI膜内引入微孔及孔洞结构也可降低其介电常数<sup>[8,17]</sup>。目前对PI关于其结构与介质损耗相关性的系统研究较少。通过将特殊官能团引入到PI主链中,可以降低PI薄膜介质损耗。HUANG X等<sup>[18]</sup>将苯基硫醚基团添到PI(PMDA/ODA)主链中,通过共聚,采用热酰亚胺化法,合成了不同比例的苯基硫醚基团修饰的PI,经过分子模拟计算,加入苯基硫醚基团的PI薄膜的介质损耗显著降低。XU X等<sup>[19]</sup>制备了聚四氟乙烯(PTFE)/PI复合薄膜,其介质损耗低于纯PI薄膜,但在高频下介质损耗仍然较高,无法满足应用要求。

目前,大量的研究集中于开发低频PI介电薄膜。针对现有研究的不足,KUO C C等<sup>[20]</sup>研究了在高频下(10 GHz)PI分子链结构与介电性能的关系,探讨了其介电常数、介质损耗与结构之间的相关性。结果表明:高频介电常数与含氟量和基团的极化率高度相关,介质损耗与酰亚胺基团含量高度相关,且受结构单元的取向极化和偶极矩大小的影响。此外,含氟PI薄膜的介电常数和介质损耗较低,含酯键的PI薄膜介质损耗最低可达0.004。

本实验以含半脂环结构的二胺单体5(6)-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛苳满(DAPI)与不同结构的芳香二酐反应,合成含半脂环结构的PI并制备对应薄膜,同时探讨其分子链结构与高频介电性能之间的关系,以为研发高频通讯用兼具低介电常数及低介质损耗PI薄膜材料的分子结构设计提供参考与借鉴。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

1,4,5,8-萘四羧酸二酐(NTCDA)、4,4'-(六氟异丙基)二苯酐(6FDA)、双酚A型二醚二酐(BPADDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA),Sigma-Aldrich(美国),使用前在150℃下真空干燥24 h。5(6)-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛苳满(DAPI),纯度≥99.0%,常州市阳光药业有限公司。*N,N*-二甲基吡

咯烷酮(NMP,>99.5%)、甲苯(>99.8%),阿拉丁试剂公司。

### 1.2 PI的合成与薄膜制备

以二胺单体DAPI分别与不同二酐NTCDA、PMDA、6FDA、BPADA合成的聚酰亚胺简称为N-PI、P-PI、6F-PI、B-PI,合成路线如图1所示。B-PI、6F-PI、P-PI的合成步骤见文献[21-22]。本研究中,采用两步热亚胺化法合成PI,以合成N-PI为例:在N<sub>2</sub>气氛下,在配有机械搅拌的三颈烧瓶中加入DAPI(1.331 9 g, 5 mmol),并加入NMP(25 mL),待完全溶解后加入NTCDA(1.340 9 g, 5 mmol),在N<sub>2</sub>气氛下冰水浴中搅拌12 h后,向反应溶液中加入10 mL甲苯作为共沸溶剂,然后将混合溶液加热至回流(约162℃),在回流状态下搅拌至少18 h。甲苯回流时,使用Dean-Stark分水器除去水。待反应溶液冷却至室温后,将其倒入500 mL体积分数为50%的甲醇溶液中。过滤得到沉淀,用甲醇洗涤3次。将洗涤后的产物置于真空烘箱中,在120℃下真空干燥12 h,得到灰白色纤维状产物N-PI(产率为95%)。核磁氢谱(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.09~1.29(m, 3H), 1.37~1.49(m, 3H), 1.70~1.92(m, 3H), 2.29~2.40(m, H), 2.58(s, H), 7.10~7.30(m, 4H), 7.33~7.51(m, 3H), 8.83(s, 4H)。红外光谱: ν = 3 030~2 867 cm<sup>-1</sup>(C-Hx伸缩振动), 1 770 cm<sup>-1</sup>(酰亚胺中的C=O,对称伸缩振动), 1 718 cm<sup>-1</sup>(酰亚胺中的C=O,不对称伸缩振动), 1 371 cm<sup>-1</sup>(酰亚胺C-N伸缩振动)。元素分析: C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,理论值: C, 77.09%; H, 4.46%; N, 5.63%。实测值: C, 75.19%; H, 4.67%; N, 5.67%。使用DMF洗脱液通过凝胶渗透色谱仪(GPC)测试N-PI的分子量: M<sub>n</sub>(数均分子量)=31 499 g/mol, M<sub>w</sub>(重均分子量)=100 633 g/mol, PDI(多分散指数)=3.19。

二酐单体为BPADA、6FDA、PMDA时分别得到黄色产物B-PI、浅黄色产物6F-PI、浅绿色产物P-PI(产率分别为96%、95%、94%)。使用DMF洗脱液通过凝胶渗透色谱仪(GPC)测试得到B-PI的分子量为: M<sub>n</sub>=185 908 g/mol, M<sub>w</sub>=270 783 g/mol, PDI=1.46; 6F-PI的分子量为: M<sub>n</sub>=231 454 g/mol, M<sub>w</sub>=279 317 g/mol, PDI=1.21, P-PI的分子量为: M<sub>n</sub>=158 451 g/mol, M<sub>w</sub>=275 223 g/mol, PDI=1.74。

将干燥所得的PI粉末溶解在氯仿中,配成固含量为5%的铸膜液,用0.45 μm PTFE滤头进行过滤,然后静置、脱泡,倒在洁净光滑的培养皿里,溶剂在室温环境下缓慢挥发2 d,得到固体薄膜,将得到的薄膜置于真空干燥箱中,在120℃下真空干燥12 h。

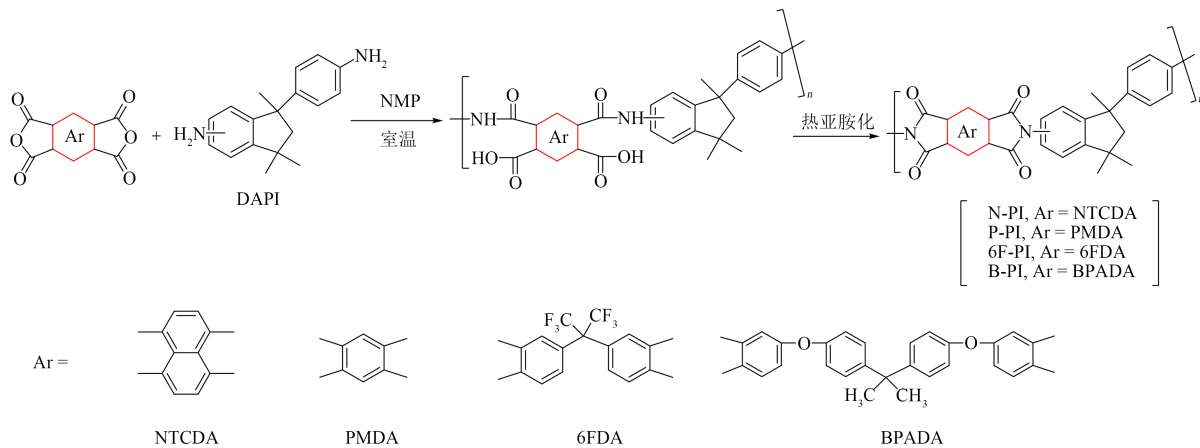


图1 PI的合成路线

Fig.1 Synthesis route of PI

### 1.3 性能测试与表征

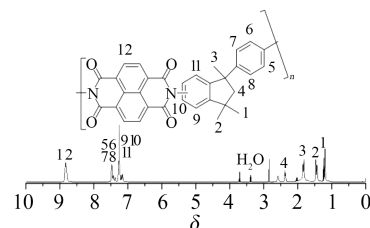
PI的分子量采用美国沃特世公司 Waters1515 型凝胶渗透色谱仪测试,以二甲基甲酰胺为洗脱剂,聚苯乙烯为外标。PI的傅里叶红外光谱采用美国赛默飞世尔科技公司 Nicolet-Is50 型傅里叶变换红外光谱仪测试。PI的核磁共振谱采用瑞士布鲁克公司 AVANCEIII 600 MHz 型光谱仪测试,溶剂为氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )。PI粉末的元素分析采用德国元素分析系统公司 Vario MACRO cube 型元素分析仪进行测量。将PI分别溶解在丙酮、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砷(DMSO)、*N,N*-二甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇、乙醇、三氯甲烷中,测试聚合物的溶解性。PI薄膜力学性能采用日本岛津公司 AGS-X-10KN 型万能拉伸试验机,按照 ASTM D638-Type 5 进行测试,速率为 5 mm/min。PI的热分解温度采用日本精工公司 TG-DTA6300 型热重分析仪测试, $\text{N}_2$ 气氛,测试温度为 25~800 $^\circ\text{C}$ ,升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。PI薄膜的玻璃化转变温度采用美国 TA 仪器公司 DMA Q800 型动态热机械分析仪测试,测试温度为 50~500 $^\circ\text{C}$ ,升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试频率为 1 Hz。PI薄膜的聚集态结构采用日本日立株式会社 Smartlab(9)型 X 射线衍射仪测试,测试范围为 5 $^\circ$ ~50 $^\circ$ 。PI的比表面积、吸脱附曲线采用麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司麦克 2460 型全自动物理吸附仪(BET)测试。PI薄膜的密度通过浮力法,采用德国哥廷根公司 Sartorius LA 120S 型天平测试,再根据薄膜的密度计算出自由体积分数<sup>[8]</sup>。PI薄膜的低频介电性能采用德国 NOVOCONTROL 公司 GmbH Concept 50 型宽频介电常数测试仪测试,频率范围为 1 kHz~1 MHz,薄膜半径>20 mm。PI薄膜的高频介电性能采用美国安捷伦公司 PNA-N5244A 型矢量网络分析

仪(VNA)测试,测试频率为 10 GHz,薄膜尺寸为 4 cm×5 cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PI的合成与表征

通过两步热亚胺化法合成了含半脂环结构的PI,合成的N-PI的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图2所示。从图2可以看出,N-PI分子链上每个官能团上的氢在 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中都有相应的归属信号。利用傅里叶红外光谱(FTIR)表征进一步确定其结构,结果如图3所示,从图3可以看出,1 371 $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺C-N的伸缩振动特征吸收峰,1 718  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺中C=O的不对称伸缩振动特征吸收峰,1 770  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺中C=O的对称伸缩振动特征吸收峰。另外,元素分析测试结果与理论值相吻合,证实了目标PI产物化学结构的正确性。

图2 N-PI的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图Fig.2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of N-PI

### 2.2 溶解性能

4种半脂环PI在 25 $^\circ\text{C}$ 下的溶解性测试结果如表1所示,其中“+”表示溶解,“-”表示不溶解。从表1可以看出,4种PI在室温下均溶于常规的极性有机溶剂,如NMP、DMF、 $\text{CHCl}_3$ 等,而在甲醇、乙醇中则不溶。良好的溶解性归因于PI分子结构中含有含氟基团、半脂环结构及柔性的双酚A结构。

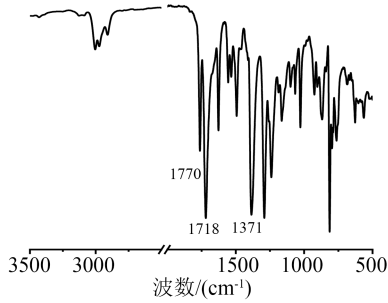


图3 N-PI薄膜的红外光谱

Fig.3 FTTR spectra of N-PI film

表1 PI在有机溶剂中的溶解性能

Tab.1 Solubility of PIs in organic solvents

溶剂	N-PI	6F-PI	B-PI	P-PI
丙酮	-	+	-	-
四氢呋喃(THF)	-	+	+	+
二甲基亚砜(DMSO)	-	+	-	+
<i>N,N</i> -二甲基吡咯烷酮(NMP)	+	+	+	+
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	+	+	+	+
甲醇	-	-	-	-
乙醇	-	-	-	-
三氯甲烷	+	+	+	+

2.3 聚集态结构

为了评估4种PI中是否存在孔径<2 nm的微孔,将PI粉末进行了全自动物理吸附测试,测得的比表面积如表2所示,吸附和脱附曲线如图4所示。从表2可以看出,6F-PI的比表面积较大,达到220 m<sup>2</sup>/g,结合图4的吸附曲线图可知,该曲线为II类吸附等温线,在低压时,没有很高的吸附量,曲线有上凸趋势,说明该聚合物中没有微孔结构。N-PI、B-PI、P-PI均属于III类吸附等温线,曲线下凹,且无明显拐点,吸附气体量随压力增加平缓上升,因此聚合物属于无孔材料。

表2 PI的聚集态结构参数及比表面积

Tab.2 Aggregate structure parameters and surface areas of PIs

PI	层间距(Å)	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	自由体积分数
N-PI	5.92	25	0.165
6F-PI	5.69	220	0.194
B-PI	5.67	16	0.164
P-PI	5.70	86	0.195

通过广角X射线衍射仪表征了4种PI薄膜的聚集态结构,结果如图5所示。从图5可以看出,制备的PI薄膜在2θ=14.51°~15.55°处均有一个宽的衍射峰,表明薄膜为无定型结构。从表2可以看出,2θ对应的平均链间距为5.67~5.92 Å。其中,B-PI相对于N-PI具有更小的平均链间距,且衍射峰较窄,

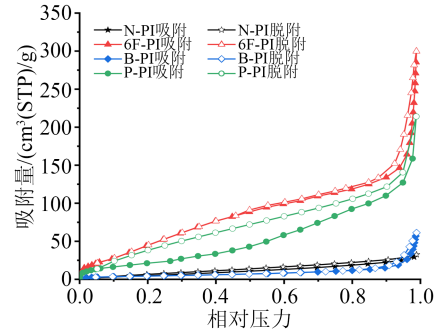


图4 PI粉末的N<sub>2</sub>吸附和脱附等温线

Fig.4 N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms of PI powders

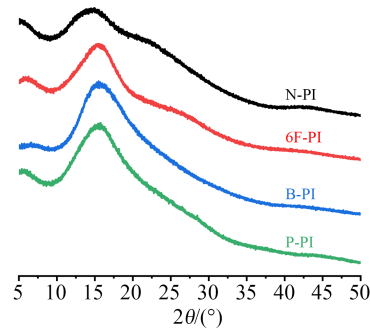


图5 PI薄膜的XRD曲线

Fig.5 XRD curves of PI films

表明引入柔性BPADA骨架的PI在膜内更易形成紧密的链间堆积。依据密度测试,计算得到4种PI薄膜的自由体积分数为0.164~0.195,表明相较于常规的致密PI薄膜<sup>[2]</sup>,它们具有较高的自由体积分数。

2.4 力学性能

图6为4种PI薄膜的应力-应变曲线,力学性能数据列于表3中。从表3和图6可以看出,制备的PI薄膜均具有良好的力学性能,其拉伸强度(σ<sub>m</sub>)为64.8~82.6 MPa,模量(E<sub>l</sub>)为1.32~2.93 GPa,断裂伸长率(ε<sub>b</sub>)为5.8%~73.8%。对比文献[21]报道的采用同种聚合单体DAPI与PMDA、6FDA制备的PI薄膜,本研究制得的P-PI和6F-PI表现出更好的力学性能。不同结构的芳香二酐,对应薄膜的力学性能显著不同。N-PI与6F-PI薄膜表现为脆性断裂,

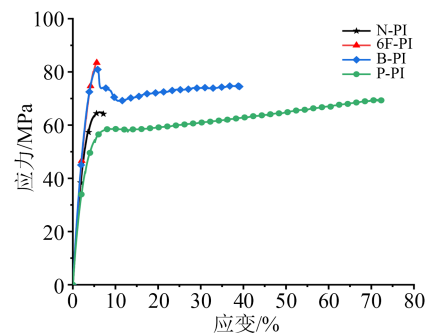


图6 PI薄膜的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of PI films

表3 PI薄膜的力学性能和热性能

Tab.3 Mechanical and thermal properties of the PI films

PI	力学性能			热性能		
	$\sigma_m$ /MPa	$E_l$ /GPa	$\epsilon_b$ /%	$T_g$ /°C	$T_{5\%}$ /°C	$T_{10\%}$ /°C
N-PI	64.8±1.6	2.93±0.07	7.1±0.9	> 487	506	514
6F-PI	82.6±1.7	2.46±0.04	5.8±0.8	338	501	514
B-PI	74.4±4.3	2.30±0.12	39.1±1.7	232	503	510
P-PI	68.1±3.1	1.32±0.20	73.8±6.1	455	504	512

而B-PI与P-PI薄膜表现为韧性断裂。N-PI分子链刚性较大,薄膜的自由体积分数较小,从而阻碍链段的活动以至不能实现强迫高弹形变,使薄膜呈现脆性断裂。6F-PI分子链具有较大的刚性,且分子链排列有序度较小<sup>[2,23]</sup>,因此薄膜表现为脆性断裂。B-PI分子链含有柔性的醚键,分子链容易发生形变,且聚合物分子量较高,因此对应薄膜表现为韧性断裂,薄膜同时具有较高拉伸强度和断裂伸长率。尽管P-PI分子链的刚性较大,但对应薄膜的自由体积分数较大,导致分子堆砌较为松散,链段运动余地较大,使得薄膜拉伸时仍呈现韧性断裂,断裂伸长率高达73.8%。

2.5 热性能

通过TGA和DMA评估PI薄膜的热性能,结果如图7、图8和表3所示。从表3可以看出,含半脂环PI薄膜均具有良好的耐热性,它们的初始分解温度均高于400°C,5%分解温度( $T_{5\%}$ )和10%分解温度( $T_{10\%}$ )分别为501~506°C和510~514°C。从图8可以看出,基于NTCDA和PMDA的PI薄膜表现出较高的玻璃化转变温度( $T_g$ )。其中N-PI的 $T_g$ 最高可超过487°C,高于6F-PI( $T_g=338^\circ\text{C}$ )和B-PI( $T_g=232^\circ\text{C}$ ),这归因于NTCDA和PMDA的高刚性结构限制了聚合物分子链的运动,从而提高了 $T_g$ 。相比之下,由于B-PI分子骨架中含有柔性醚键和半脂环结构,链段易于活动,分子链构象旋转容易,内旋转位垒较小, $T_g$ 较低。

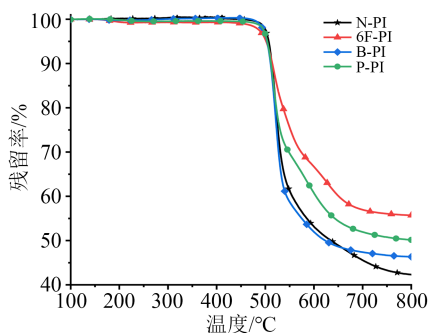


图7 PI薄膜的TGA曲线

Fig.7 TGA curves of PI films

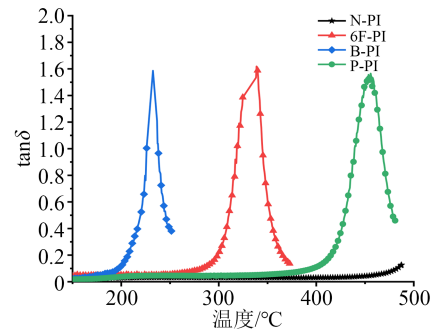
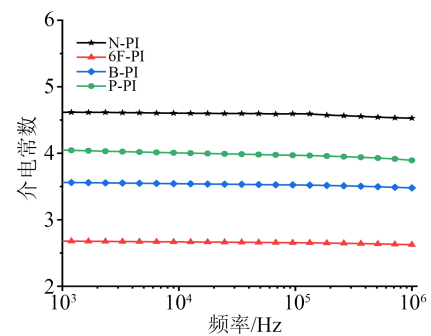


图8 PI薄膜的DMA曲线

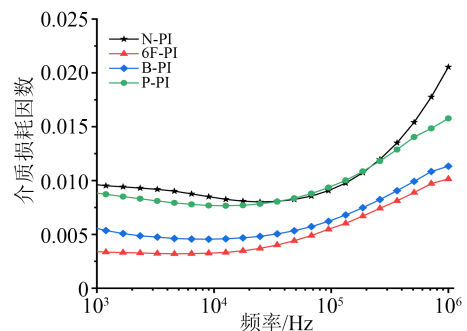
Fig.8 DMA curves of PI films

2.6 介电性能

含半脂环PI薄膜的介电性能随频率变化曲线如图9所示,在1 kHz、10 kHz、1 MHz的介电常数及介质损耗因数列于表4中。



(a)介电常数



(b)介质损耗因数

图9 PI薄膜的介电常数和介质损耗因数对频率依赖性

Fig.9 Dielectric constant and dielectric loss factor as a function of frequency for PI films

表4 PI薄膜在低频和高频下的介电性能

Tab.4 Dielectric properties of PI films at low frequency and high frequency

PI	介电常数				介质损耗因数			
	1 kHz	10 kHz	1 MHz	10 GHz	1 kHz	10 kHz	1 MHz	10 GHz
N-PI	4.62	4.60	4.53	2.66	0.009 3	0.008 1	0.020 5	0.014 5
6F-PI	2.68	2.65	2.63	2.59	0.003 5	0.003 1	0.010 1	0.011 1
B-PI	3.55	3.53	3.48	2.75	0.005 6	0.004 4	0.011 3	0.006 6
P-PI	4.03	4.00	3.89	2.46	0.008 4	0.007 2	0.015 8	0.017 4

从图9可以看出,薄膜的介电常数随频率增加稍有降低,这是由频率增加后PI链的偶极极化延迟导致。从表4可以看出,低频下薄膜的介电常数从大到小依次为N-PI、P-PI、B-PI、6F-PI。含氟PI(6F-PI)薄膜具有最低的介电常数,其在1 MHz时,介电常数低至2.63。N-PI的介电常数较高,这是由于萘环为平面共轭结构,既有利于形成分子链间紧密堆积,减小膜内自由体积分数(如表2所示),又能增强偶极极化作用,导致介电常数增加。随着频率的增加,PI薄膜的介质损耗因数先是大体保持不变然后增加,原因是当频率增加到一定程度时,偶极子极化已经跟不上外电场的变化,需要较长时间才能达到稳定状态,因此会引起能量损耗增加,导致薄膜的介质损耗增加。薄膜的介质损耗因数从大到小依次为N-PI、P-PI、B-PI、6F-PI,这表明含氟基团及双酚A结构在分子链上的引入可在一定程度上降低PI薄膜的介质损耗。

从表4还可以看出,含半脂环PI薄膜在10 GHz下的介电常数均相较于低频下减小。具有平面共轭结构的N-PI和P-PI介电常数相对较低,这可能因为其分子链具有高刚性,分子链的构象旋转困难,从而导致高频下偶极子极化延迟现象更为显著,介电常数变小。同时,含半脂环PI薄膜在10 GHz下相对于低频下均具有较高的介质损耗,这可能是在高频下偶极极化完全跟不上外电场变化,极化滞后效应导致介质损耗增加。由表4可知,分子主链引入半脂环结构和双酚A结构的B-PI具有较低的介质损耗因数(0.0066),这是因为它的重复结构单元中低酰亚胺基团含量导致在高频(10 GHz)下具有低的取向极化,从而产生低的介质损耗<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

将含半脂环结构的DAPI和不同结构的芳香二酐进行聚合,制备的含半脂环结构PI薄膜具有优异的力学性能、耐热性以及良好的介电性能(10 GHz)。它们能溶解于NMP、DMF、CHCl<sub>3</sub>等有机溶剂,拉伸强度为64.8~82.6 MPa,玻璃化转变温度最高可超过487℃。研究发现,引入半脂环结构及双酚A结构的PI薄膜高频下具有较低的介电常数(2.75)及介质损耗因数(0.0066),优异的综合性能使得含半脂环结构PI薄膜在5G/6G高频通讯领域具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

[1] 陆健,邹国享,庄永兵. 聚酰亚胺薄膜的介电性能调控研究进展[J]. 绝缘材料,2021,54(11):34-40.

- [2] ZHUANG Y, SEONG J G, LEE Y M. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains[J]. *Progress in Polymer Science*,2019,92:35-88.
- [3] ZHANG M, LI B, WANG J J, et al. Polymer dielectrics with simultaneous ultrahigh energy density and low loss[J]. *Advanced Materials*,2021,33(22):2008198.
- [4] 皇甫梦鸽,李一丹,张燕,等. 面向5G应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展[J]. 绝缘材料,2020,53(8):1-9.
- [5] 谢高艺,马春平,全大萍,等. 低介电聚合物材料研究进展[J]. 绝缘材料,2021,54(9):15-29.
- [6] QIAN C, BEI R, ZHU T, et al. Facile strategy for intrinsic low-*k* dielectric polymers: Molecular design based on secondary relaxation behavior[J]. *Macromolecules*,2019,52(12):4601-4609.
- [7] CHERN Y T. Low dielectric constant polyimides derived from novel 1,6-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]diamantane[J]. *Macromolecules*,1998,31(17):5837-5844.
- [8] ZHUANG Y, ANDO S. Evaluation of free volume and anisotropic chain orientation of Tröger's base (TB)-based microporous polyimide/copolyimide membranes[J]. *Polymer*,2017,123:39-48.
- [9] CHERN Y T, WANG J J. Hydrolytic stability and high  $T_g$  of polyimides derived from the novel 4,9-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]-diamantane dianhydride[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*,2009,47(6):1673-1684.
- [10] MATHEWS A S, JUNG Y, LEE T, et al. Microstructure and properties of fully aliphatic polyimide/mesoporous silica hybrid composites[J]. *Macromolecular Research*,2009,17(9):638-645.
- [11] ZHONG M, WU X, SHU C, et al. Organosoluble polyimides with low dielectric constant prepared from an asymmetric diamine containing bulky *m*-trifluoromethyl phenyl group[J]. *Reactive and Functional Polymers*,2021,169:105065.
- [12] 杨洋,张燕,职欣心,等. 高脂环含量低介电常数聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. 绝缘材料,2020,53(10):44-50.
- [13] WANG Z H, FANG G Q, HE J J, et al. Semi-aromatic thermosetting polyimide resins containing alicyclic units for achieving low melt viscosity and low dielectric constant[J]. *Reactive and Functional Polymers*,2020,146:104411.
- [14] NAGENDIRAN S, CHANDRAMOHAN A, DINAKARAN K, et al. Octahedral oligomeric silsesquioxane (OAPS and OG) - Polyimide hybrid nanocomposite films: Thermo-mechanical, dielectric and morphology properties[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*,2019,56(12):1082-1096.
- [15] YANG S Y, GE Z Y, YIN D X, et al. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(3-trifluoromethylphenyl)ethylidene]diphthalic anhydride and aromatic diamines[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*,2004,42(17):4143-4152.
- [16] CHEN Z, LIU S, YAN S, et al. Overall improvement in dielectric and mechanical properties of porous graphene fluoride/polyimide nanocomposite films via bubble-stretching approach[J]. *Materials and Design*,2017,117(2):150-156.
- [17] LIU L, LÜ F, LI P, et al. Preparation of ultra-low dielectric constant silica/polyimide nanofiber membranes by electrospinning[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,

- 2016,84:292-298.
- [18] HUANG X, WANG J, LI Q, et al. Impact of the phenyl thioether contents on the high frequency dielectric loss characteristics of the modified polyimide films[J]. *Surface and Coatings Technology*,2019,360:205-212.
- [19] XU X, 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(17):12683-12689.
- [20] KUO C C, LIN Y C, CHEN Y C, et al. Correlating the molecular structure of polyimides with the dielectric constant and dissipation factor at a high frequency of 10GHz[J]. *ACS Applied Polymer Materials*,2020,3(1):362-371.
- [21] LI F, SHEN J, LIU X, et al. Flexible QLED and OPV based on transparent polyimide substrate with rigid alicyclic asymmetric isomer[J]. *Organic Electronics*,2017,51(12):54-61.
- [22] FARR I V, KRATZNER D, GLASS T E, et al. The synthesis and characterization of polyimide homopolymers based on 5(6)-amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane[J]. 2000, 38(15): 2840-2854.
- [23] RAGOSTA G, ABBATE M, MUSTO P, et al. Effect of the chemical structure of aromatic polyimides on their thermal aging, relaxation behavior and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Science*,2011,47(6):2637-2647.

---

收稿日期:2022-01-19 修回日期:2022-02-17

作者简介:陆健(1995-),男(汉族),安徽蚌埠人,硕士生,主要从事聚酰亚胺电子材料的研究;邹国享(1979-),男(汉族),湖北荆州人,教授,研究方向为高分子材料改性;庄永兵(1976-),男(汉族),湖北荆州人,研究员,研究方向为功能性聚酰亚胺的设计、制备及应用。