

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.006

# 含降冰片低介电透明聚酰亚胺的合成及性能

黄安民, 彭军, 王进, 杨海洋

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

**摘要:** 以对苯二胺(PDA)、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB)、降莰烷-2-螺- $\alpha$ '-环戊酮- $\alpha$ '-螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四甲酸二酐(CPODA)为原料制备了一系列含降冰片基的共聚低介电常数透明聚酰亚胺薄膜材料。采用傅里叶变换红外光谱、热重分析、热机械分析、介电测试、光学测试、力学性能测试研究了 TFDB 中三氟甲基对合成材料综合性能的影响,同时通过分子模拟技术分析了材料微观结构,解释了性能变化的内在机理。结果表明,合成的聚酰亚胺材料已经完全亚胺化;随着 TFDB 物质的量分数从 0% 增加到 40%,热失重 1% 温度从 453 °C 降低到 432 °C,在频率为 10<sup>5</sup> Hz 条件下,介电常数从 2.87 降低到 2.68,介电损耗角正切从 0.007 3 降低到 0.004 8,截止波长从 372 nm 降低至 361 nm;合成的材料在 450 nm 处的透过率均达到了 85%。TFDB 引入使材料拉伸性能下降,所有材料均溶解于 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺。分子模拟结果表明,降冰片基团中不含有苯环,缺少苯环电子共轭,在三氟甲基吸电子作用和大体积效应下,单位体积的偶极矩和极化率降低,分子链间距增大,分子间的作用力减小,聚合物的内聚能密度随之降低,聚合物的自由体积分数增加。降冰片与三氟甲基的引入可使聚酰亚胺材料的介电常数降低、光学性能得到提升,可以通过调节 TFDB 的含量来平衡材料的综合性能。

**关键词:** 低介电常数;透明性;聚酰亚胺;降冰片;分子模拟

**中图分类号:** TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0037-07

## Synthesis and Properties of Polyimide Containing Norborneol with Transparency and Low Dielectric Constant

Huang Anmin, Peng Jun, Wang Jin, Yang Haiyang

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

**Abstract:** Transparent polyimide films containing norborneol with low dielectric constant were prepared by incorporating 2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine (TFDB) into polymer backbones dispiro[4,7-methanoisobenzofuran-5(3H),1'-cyclopentane-3',5''(3'H)-[4,7]methanoisobenzofuran]-1,1'',2',3,3''(4H,4''H)-pentone, octahydro- (CPODA)/p-phenylenediamine (PDA). Fourier transform infrared spectrum, thermogravimetry, thermomechanical analysis, dielectric, optical and mechanical tests were carried out to investigate the effects of trifluoromethyl groups in TFDB on the comprehensive properties of the films. Molecular simulation was used to analyze the microstructures of the films and explain the internal mechanism of the performance variation. The results show that the imidization of the film is fully completed. When the mole fraction of TFDB increases from 0% to 40%, the 1% weight loss temperature decreases from 453 °C to 432 °C, the dielectric constant decreases from 2.87 to 2.68 and the tangent of dielectric loss angle decreases from 0.007 3 to 0.004 8 at a frequency of 10<sup>5</sup> Hz, the cutoff wavelength decreases from 372 nm to 361 nm. The transmittance of the films all reach 85%. The tensile properties of the film decrease due to the introduction of TFDB and the film can be dissolved in *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide. The molecular simulation indicates that the absence of benzene ring in norborneol group leads to a lack of benzene ring electron conjugation. Both the dipole moment and polarizability per unit volume are decreased and the spacing between molecular chains is increased as a result of the electron absorption and large volume effect of trifluoromethyl. The intermolecular force reduces, and the cohesive energy density of the polymer declines simultaneously, the free volume fraction of the polymer increases. The introduction of norborneol and trifluoromethyl can decrease the dielectronic constant and enhance the optical performance of the polyimide film and the comprehensive performances can be balanced by adjusting the TFDB content.

**Keywords:** low dielectric constant; transparency; polyimide; norborneol; molecular simulation

通信作者: 彭军, 博士, 研究方向为功能性高分子材料

收稿日期: 2023-08-15

引用格式: 黄安民, 彭军, 王进, 等. 含降冰片低介电透明聚酰亚胺的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 37-43.

Huang Anmin, Peng Jun, Wang Jin, et al. Synthesis and properties of polyimide containing norborneol with transparency and low dielectric constant[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 37-43.

随着5G通信行业的高速发展,低介电常数、高透明的功能型聚合物材料需求越来越旺盛<sup>[1-2]</sup>。聚酰亚胺拥有优异的耐热性能和力学性能,在这些领域显示出巨大的潜力和优势。然而聚酰亚胺分子链中的酰亚胺基团极性大,导致材料的介电常数和介电损耗角正切值较高,产品在高频条件下不能满足应用需求<sup>[3-4]</sup>。在聚酰亚胺的低介电应用中,部分产品还需要材料具有透明性,但是聚酰亚胺的内部存在广泛的电荷转移效应,导致材料普遍呈黄色。另外在聚酰亚胺产品加工过程中,往往需要在(300±20) °C的温度下保持5~30 min<sup>[5]</sup>,因此,聚酰亚胺应具有较高的热稳定性<sup>[6-7]</sup>。近年来,这些多功能化的聚酰亚胺受到更多研究者的青睐<sup>[8]</sup>。

目前降低聚酰亚胺介电常数的主要方法是减少分子链中酰亚胺基团密度、引入吸电子基团等方法<sup>[9-10]</sup>,这些方法也可以提高聚酰亚胺的透明度,但是会降低材料的热稳定性。笔者为了降低材料的介电常数,在二酐端去掉苯环,切断苯环的电子共轭<sup>[11]</sup>,引入降冰片结构;为了保证反应的正常进行,二胺端采用最活泼的对苯二胺。为了进一步提高材料的介电性能和光学性能,引入三氟甲基,考察三氟甲基含量对合成的聚酰亚胺性能的影响。同时通过分子模拟软件,分析影响聚酰亚胺介电性能的各种因素,从理论上对功能性聚酰亚胺的微观结构与宏观性能关系进行梳理。通过对结构单元电子轨道、偶极矩和分子极化分析,构建结构与介电性能、光学性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

降苡烷-2-螺- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺-2"-降苡烷-5,5',6,6"-四甲酸二酐(CPODA):工业纯,日本引能仕株式会社;

对苯二胺(PDA):工业纯,浙江龙盛集团;

2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB):化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):化学纯,上海安耐吉化学有限公司;

其它配套溶剂及试剂:分析纯,上海安耐吉化学有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: NICOLET-460型,美国尼高力仪器公司;

热重(TG)分析仪: TGA/DSC1/1100型,德国耐驰仪器制造有限公司;

静态力学性能分析仪: TMA Q400型,美国TA公司;

万能电子拉力机: CMT 6503型,深圳市新三思材料检测有限公司;

紫外-可见分光光度计: Lambda 35型,美国珀金埃尔默仪器有限公司;

阻抗分析仪: 4294A型,美国安捷伦科技公司;

分子模拟软件: Materials Studio 8.0,美国Accelrys公司。

### 1.3 材料制备

CPODA, PDA与TFDB共聚合成聚酰亚胺方案如图1所示。由于TFDB的三氟甲基具有吸电子作用,导致TFDB的氨基供电子能力相对较弱,而PDA的氨基活性远高于TFDB,故在共聚实验中实行先将CPODA与TFDB的氨基反应再与PDA反应的路线。具体操作如下:反应体系固含量设计为20%,将DMF全部加入250 mL三口烧瓶中,开启搅拌加入TFDB溶解,再加入CPODA(两倍TFDB物质的量)进行反应,室温条件下反应4 h,然后加入PDA溶解,继而加入剩下的CPODA反应4 h,最后每次添加0.001 g的CPODA调节反应体系的黏度为(100±1) Pa·s。

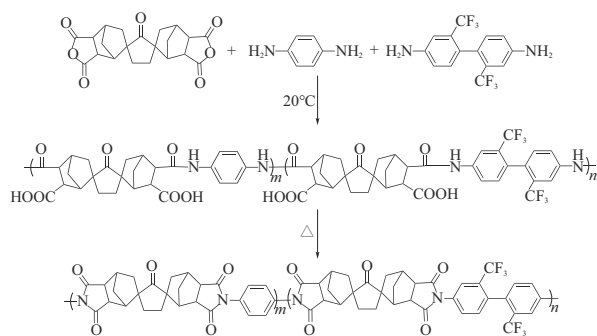


图1 CPODA, PDA与TFDB共聚合成聚酰亚胺方案

将上述所合成浆液真空脱泡,用300  $\mu\text{m}$ 的刮刀均匀涂覆在玻璃板上,然后转移至高温程序烘箱加热,加热温度为100 °C, 10 min; 150 °C, 10 min; 200 °C, 30 min; 250 °C, 30 min; 320 °C, 30 min,加热完成后高温烘箱自然风冷,得到(20±2)  $\mu\text{m}$ 的低介电透明聚酰亚胺薄膜。制得的聚酰亚胺中TFDB的物质的量分数以10%递增,分别命名为PI-1(不含TFDB), PI-2(10%), PI-3(20%), PI-4(30%), PI-5(40%)。

#### 1.4 测试与表征

FTIR分析:采用全反射(ATR)模式。

TG分析:氮气氛围,采用10 °C/min的升温速率,测试温度范围为50~700 °C。

热机械分析(TMA):升温速率为5 °C/min,氮气氛围,载荷为0.05 N,温度范围为50~350 °C。

力学性能测试:拉伸性能参照GB/T 1040.3-2006测试,试样尺寸为20 mm×200 mm,拉伸速度为20 mm/min,标距为50 mm。

光学性能测试:使用紫外-可见分光光度计测试,使用前应预热30 min,聚酰亚胺薄膜的厚度为(20±2) μm。

介电性能测试:先将薄膜裁成20 mm×20 mm的规格,然后双面喷金,参照GB/T 5594.4-2015进行介电性能测试,扫描频率为10<sup>3</sup>~10<sup>7</sup> Hz。根据式(1)进行计算:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (1)$$

式中:ε为待测样品相对介电常数;C为待测样品的电容,可以根据仪器测试得到;d为待测样品厚度(喷金前测试厚度);S为待测样品面积(喷金的面积);ε<sub>0</sub>为真空介电常数,ε<sub>0</sub>=8.854×10<sup>-12</sup> F/m。

#### 1.5 Materials Studio 分子模拟

(1)结构单元的静电势和电子轨道分布。

首先建立结构单元模型,依据密度泛函理论(DFT)分析基态下电子结构。使用DMOL3+模块,先进行结构优化,然后在B3LYP杂化泛函水平上分析静电势并得到偶极矩<sup>[12]</sup>。

(2)极化率。

通过VAMP模块中分析结构单元的极化率,以NDOO/AM1为参照。

(3)不定型晶胞的建立及相关参数计算。

首先构建两种结构单元,然后根据共聚比例生成含有25个重复单元的聚合链,在298 K温度和0.2 g/cm<sup>3</sup>的密度下,构建不定型聚合物,通过以下步骤进行优化<sup>[13-14]</sup>:①结构优化;②标准大气压条件下对等温等压系综进行动力学模拟,动态时间1 000 ps;③退火,在温度为300 K到1 000 K下进行10个循环;④等温等体积系综动力学模拟,其中步长1.0 fs,动态时间500 ps。

得到不定型晶胞以后,计算均方回转半径、范德华力、静电力、内聚能密度和自由体积分数,这些参数通过Forcite分析和计算得出,用于聚酰亚胺的

基本性能研究<sup>[15-16]</sup>。

自由体积分数通过式(2)计算。

$$V_{FF} = \frac{V_F}{V_F + V_0} \quad (2)$$

式中:V<sub>FF</sub>为自由体积分数;V<sub>F</sub>,V<sub>0</sub>分别为聚合物的自由体积和占有体积,Connolly半径为0.132 5 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

利用FTIR表征聚酰亚胺薄膜的结构,所得谱图如图2所示。图2中,不同结构单元的特征峰如下:PI-3和PI-5二胺TFDB的三氟甲基(-CF<sub>3</sub>)特征峰位于1 093 cm<sup>-1</sup>和1 317 cm<sup>-1</sup>处,说明TFDB已经嵌入分子链中。聚酰亚胺的主要特征峰为:723~737 cm<sup>-1</sup>处酰亚胺环的面内弯曲振动吸收峰;1 370~1 378 cm<sup>-1</sup>处酰亚胺环上C-N键的伸缩振动特征峰,1 712~1 721 cm<sup>-1</sup>处酰亚胺环羰基C=O的对称伸缩振动峰,1 771~1 780 cm<sup>-1</sup>处酰亚胺环羰基C=O的不对称伸缩振动峰。这4处特有的吸收峰共同证明聚酰亚胺的基本结构。另外,1 548 cm<sup>-1</sup>和1 647 cm<sup>-1</sup>处的-CO-NH-酰胺基特征峰消失,说明亚胺化比较完全。

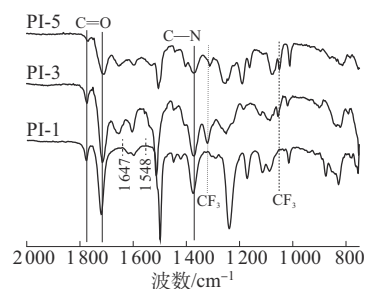


图2 聚酰亚胺薄膜PI-1,PI-3,PI-5的FTIR谱图

### 2.2 热性能分析

采用TG分析法在氮气中评价了5种聚酰亚胺薄膜的热稳定性,如图3所示。由图3得出,所合成的聚酰亚胺在700 °C的残炭率都超过60%,同时在350 °C下几乎没有质量损失,说明材料满足一般的柔性覆铜板需求。聚酰亚胺的热稳定性以热失重1%温度进行评判,由图3可以得出,聚酰亚胺材料的热失重1%温度随着TFDB含量的增加而降低,说明TFDB的加入使材料的热稳定性降低。不添加TFDB的材料的热失重1%温度为453 °C,但是随着TFDB的加入,聚合物热失重1%温度开始下降,PI-5的热失重1%温度为432 °C。这一方面是因为分子间距离增大相对容易降解,另一方面则是三氟甲基的耐热性相对酰亚胺基团差。

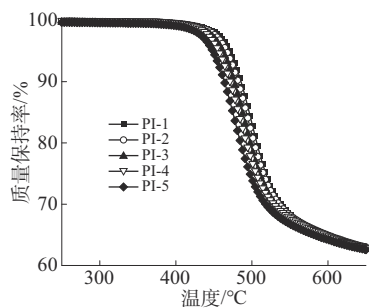


图3 5种聚酰亚胺薄膜的TG曲线

为了评估薄膜的实用热性能,利用TMA对5种聚酰亚胺薄膜进行了测试,结果如图4所示,图中 $\Delta l/l_0$ 为长度的变化和原温度时的长度之比。通过图4得到了聚酰亚胺材料在50~200 °C的线膨胀系数,发现随着TFDB含量的增加,材料的线膨胀系数增大,PI-5的线膨胀系数已经超过 $50 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,因为三氟甲基体积大,分子链之间的间隙更宽,分子更容易运动,所以线膨胀系数增长比较明显。所有薄膜在玻璃化转变温度附近,分子链段运动明显加速,薄膜急速膨胀,在TMA曲线图中形成明显的拐点,此拐点所处温度是聚酰亚胺实际应用的最高上限温度。PI-4的拐点温度在300 °C左右。说明TFDB物质的量分数超过30%时,材料的最高使用温度将低于300 °C。

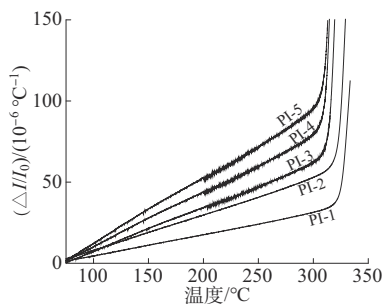


图4 5种聚酰亚胺薄膜的TMA曲线

### 2.3 分子模拟

聚酰亚胺内部存在广泛的电荷转移现象,为了考察分子结构对宏观性能的影响程度,通过Materials Studio模拟结构单元占有电子能级最高的高能轨道(HOMO)和未占据电子能级最低的低能轨道(LUMO),同时进行了静电势计算,如图5所示。在大部分聚酰亚胺体系中,HOMO轨道一般位于二胺残基上,LUMO轨道常见于酰亚胺基团或者二酐残基上,这是因为二胺残基和酰亚胺基团(或二酐残基)一般作为电荷转移过程中的电子供体和电子受体。在本研究中,由于CPODA中不含有苯环,电子

共轭效应低,两者的HOMO都有向二酐端移动的趋势。从图5可以看出CPODA-PDA中,HOMO轨道偏向酰亚胺基团,而CPODA-TFDB结构单元中的HOMO轨道完全移动至二酐端。在TFDB中,由于两个三氟甲基靠得比较近,又具有非常强的吸电子能力,导致CPODA单元由电子受体变为电子供体,因此HOMO轨道全部移位至CPODA残基端,这种情况会大幅减少结构单元中的电荷转移,降低酰亚胺环的偶极矩,减少分子的极化,同时大幅降低分子中电荷转移络合物的形成,对降低介电常数非常有利,同时也能提高材料的透明度。

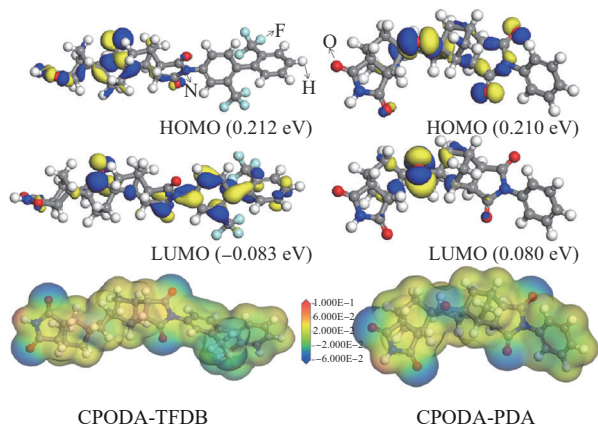


图5 结构单元分子轨道分布以及静电势能图

计算了结构单元的偶极矩和极化率,用以分析材料介电性能和光学性能,结果见表1。理想状态下不考虑离子极化和界面极化,根据德拜方程[式(3)]得出,宏观介电常数与微观量化参数极化率和偶极矩正相关,在本研究中,CPODA中不含有苯环,所以有更少的苯环电子共轭。

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_e + \frac{\mu^2}{3k_b T}) \quad (3)$$

式中: $\varepsilon$ 为材料的介电常数, $K_b$ 为玻尔兹曼常数, $T$ 为温度, $N$ 为单位极化分子数, $\alpha_e$ 为电子极化

表1 结构单元的偶极矩和分子极化率

项目	结构单元	
	CPODA-TFDB	CPODA-PDA
$\mu/\text{Debye}$	X向	0.13
	Y向	-0.37
	Z向	1.23
	总	1.69
$V/10^{-23} \text{ cm}^3$	603	456
$\alpha$	626	531
$\mu/V_{\text{vdw}}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-3}$
$\alpha/V_{\text{vdw}}$	1.038	1.164

注: $\mu$ 为偶极矩, $V$ 为占用体积, $\alpha$ 为极化率, $\mu/V_{\text{vdw}}$ 为单位体积偶极矩, $\alpha/V_{\text{vdw}}$ 为单位体积极化率。

率, $\mu$ 为偶极矩。

三氟甲基所带负电荷切断了结构单元中的电子共轭,抑制电子的自由离域,减弱结构单元在电场中产生的极化。结合图5,聚酰亚胺分子结构中普遍存在电荷转移现象,氟原子的存在可以减少络合物的形成,有利于提高光学性能。但是这种现象产生电子聚集,在分子内部形成多个正电荷聚集区和负电荷聚集区。从图5静电势图中可以看到,三氟甲基的吸电子效应导致引入基团成为负电荷中心,这可在一定程度上降低从CPODA端进行的电荷转移,增加透明度。但是负电荷中心的增加可能会增大分子的永久偶极矩。从表1看出,CPODA-PDA偶极矩仅为1.55,CPODA-TFDB的偶极矩为1.69,这说明三氟甲基引入以后,偶极矩明显增加,但是随着体积的增大,偶极矩与体积的比值,也就是单位体积内的偶极矩下降比较明显。另外,聚酰亚胺的极性主要来源于酰亚胺结构,所以分子链中酰亚胺基团物质的量分数降低对偶极矩减小有积极作用,单位体积偶极矩( $\mu/V_{\text{vdw}}$ )和单位体积极化率( $\alpha/V_{\text{vdw}}$ )能更好地表征结构单元的介电性能,因此三氟甲基的加入并非降低了结构单元中的偶极矩和极化率,而是得益于体积的增加,使 $\mu/V_{\text{vdw}}$ 以及 $\alpha/V_{\text{vdw}}$ 下降。

不同结构的聚合物所展现出的分子链构象具有较大的差异,这对材料的性能产生很大的影响。图6是动力学模拟的聚酰亚胺无定型晶胞图和5种聚酰亚胺分子单链构象图,尽管聚合物的真实构象要比模拟形态复杂得多,但对于直观定性而言,可以大概判断性能与化学结构之间的关系。从图6可以发现,PI-5扭曲程度最大,TFDB含量越高,共聚聚酰亚胺的分子链越容易扭曲,这说明骨架中加入TFDB能赋予分子链更大的活动空间,这是因为TFDB的三氟甲基占用空间大,自由体积较多,分子

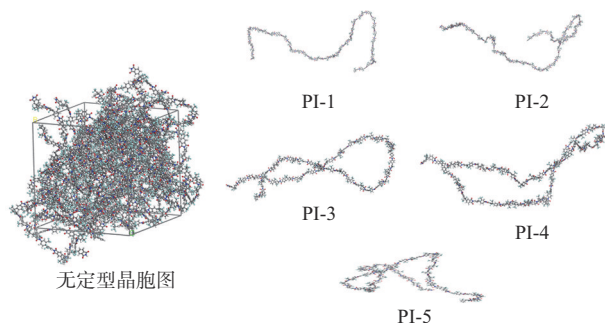


图6 分子模拟聚酰亚胺无定型晶胞图和5种聚酰亚胺分子单链构象图

运动的范围相对较大。

在分子模拟中,范德华力一般用Lennard-Jones势函数描述,静电力用库伦定律表征,分子间作用力大小用内聚能密度评价。表2是通过分子模拟得出的聚酰亚胺分子的主要属性。从表2可以看出,范德华力大于其它的分子作用力。三氟甲基含量越高,能有效地提高体系自由体积分数,自由体积分数的增大会使内聚能密度下降、分子间的作用力减小。自由体积分数的增大,对降低介电常数、提高光学性能作用明显。

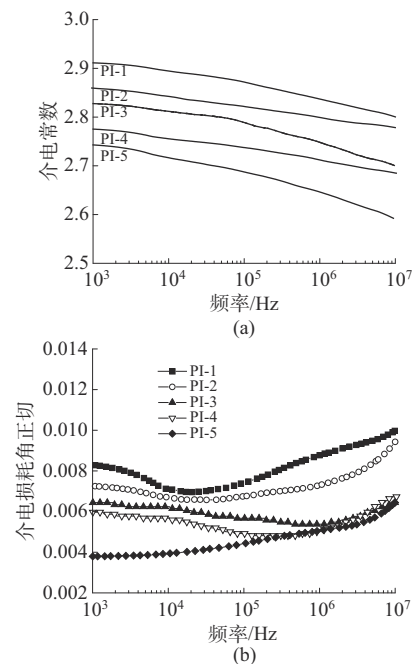
表2 聚酰亚胺分子模拟的构象属性表

试样编号	$S_z/\text{\AA}$	$V_{\text{FF}}/\%$	CED/ ( $10^8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	范德华力/ ( $10^8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	静电力/ ( $10^8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
PI-1	23.2	26.1	2.88	2.29	0.42
PI-2	22.3	26.9	2.83	2.21	0.41
PI-3	21.8	27.5	2.78	2.15	0.38
PI-4	21.2	28.3	2.75	2.11	0.36
PI-5	20.6	29.8	2.63	2.07	0.33

注: $S_z$ 为均方回转半径, $V_{\text{FF}}$ 为自由体积分数,CED为内聚能密度。

## 2.4 介电性能与光学性能分析

图7为5种聚酰亚胺薄膜的介电性能曲线。一般的聚合物在交变电场中频率越高,介电常数越小。由图7看出,本研究所合成共聚聚酰亚胺也符合此规律,同时随着TFDB含量的增加,所测材料的介电常数降低,说明三氟甲基的引入可以降低介电常数。介电损耗角正切总体上随频率的增加先降



a—介电常数; b—介电损耗角正切

图7 5种聚酰亚胺的介电常数和介电损耗角正切

低再升高,这是因为在低频条件下,主要为链段产生极化,此时介电常数对频率不敏感,介电损耗角正切也相对较低;在高频条件下,极化的作用增强,分子链段极化的速度跟不上交变电场频率的变化速度,导致链段滞后电场变化产生能量损耗,进而出现介电损耗角正切增加的普遍现象。普通全芳香的商用聚酰亚胺薄膜的介电常数为3.4,从图7可以看出,5种材料的介电常数均低于3,表现良好的低介电性。在 $10^5$  Hz条件下,不含TFDB的PI-1介电常数为2.87,而共聚聚酰亚胺PI-5的介电常数为2.68,介电损耗角正切也从0.007 3降低到0.004 8,这说明TFDB的吸电子和大体积效应,使介电常数降低比较明显。如上述分子模拟所述,自由体积分数越大,介电性能越优秀。

为了考察三氟甲基对聚酰亚胺光学性能的影响,通过紫外-可见透射光谱对5种聚酰亚胺薄膜进行了测试,结果如图8所示。普通全芳香的商用聚酰亚胺薄膜呈黄色,透过率一般不会超过80%。从图8可以看出,在450 nm处的透过率都达到了85%,说明所合成的聚合物均具有良好的光学性能。同时PI-5的截止波长从PI-1的372 nm降低到361 nm。透过率和截止波长均表明所合成的聚酰亚胺材料光学性能较佳。在可见光范围内含脂环结构单元的薄膜的最大吸收波长相比全芳香型结构的薄膜发生了左移,并且在同一波长时含脂环结构的薄膜透过率相对较高。这主要是由于全芳香族聚酰亚胺结构中有较多的苯环结构,分子内容易形成共轭效应和电荷转移络合物,因而吸光度较大。但是由于脂环结构的引入会削弱这种共轭结构,破坏分子内电荷转移从而使薄膜透明性得到改善。叠加TFDB中三氟甲基的作用,材料的光学性能更好。

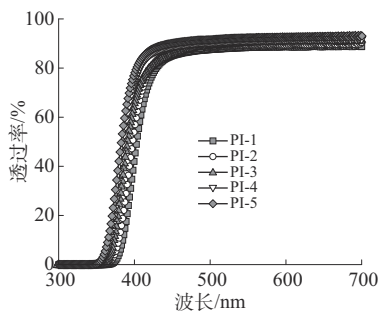


图8 5种聚酰亚胺的紫外-可见透射光谱

## 2.5 拉伸性能与溶解性能分析

表3显示了5种透明聚酰亚胺的拉伸性能和溶解性能。由表3看出,因制备的聚酰亚胺分子结构

中含有降冰片结构,使得分子不共平面、排列疏散、分子间作用力弱,所以这5种聚酰亚胺的拉伸性能均相对较低。而且由于在二胺端引入了三氟甲基,氟原子的大体积效应叠加降冰片的效应,从而使材料的拉伸性能随着TFDB含量的增加而逐渐减弱。但是PI-5的拉伸强度依然大于150 MPa,满足一般柔性覆铜板的应用需求。

表3 5种透明聚酰亚胺薄膜的力学性能与溶解性能

试样编号	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	断裂伸长率/%	DMF溶解情况	DMAc溶解情况
PI-1	213	6.2	12	+	+
PI-2	188	5.3	9	+	+
PI-3	177	4.7	7	+	+
PI-4	169	4.5	6	+	+
PI-5	158	4.1	5	+	+

注:DMF为*N,N*-二甲基乙酰胺;DMAc为*N,N*-二甲基乙酰胺;测试溶解性能时,将10 mg材料在1 mL溶剂中浸泡24 h,+为室温下溶解,-为室温下不溶解。

另外,从表3可以看出,所制备的聚酰亚胺均能溶解于*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和DMF,这说明脂环结构的扭曲性使得分子链间堆积减弱,减小了分子间作用力,溶剂分子更容易渗透到分子链,引发溶胀,继而产生溶解。从实验结果来看,随着TFDB物质的量分数增加,聚酰亚胺的溶解速度更快,这是因为氟原子的体积效应,分子链之间的距离更大,溶剂分子更容易渗透入分子链中,加速聚合物的溶解。

## 3 结论

合成了一系列低介电常数高透明的聚酰亚胺,成功将降冰片引入到聚酰亚胺分子链中,同时引入含有三氟甲基的TFDB,通过分子模拟、结构表征及性能测试与分析得到以下结论。

(1)降冰片基团中不含有苯环,缺少苯环电子共轭,从而使合成的聚酰亚胺具有良好的介电性能和光学性能,在此基础上,将CPODA,PDA与TFDB进行共聚,在三氟甲基的吸电子和大体积效应下,单位体积的偶极矩和极化率降低,分子链之间间距增大,分子间的作用力减小,聚合物的内聚能密度随之降低,聚合物的自由体积分数增加。

(2)TFDB的引入降低了聚酰亚胺的拉伸性能和热稳定性,同时使线膨胀系数增大,但是聚酰亚胺介电常数和介电损耗角正切得到降低、光学性能得到改善,在实际应用中可以根据需求调节TFDB的含量来平衡材料的各项性能。

## 参考文献

- [1] Evans A, Ashutosh G, Sangwan V, et al. Thermally conductive ultra-low-k dielectric layers based on two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(8): 1 142–1 148.
- [2] 潘震,任茜,何志斌,等.热塑性聚酰亚胺工程塑料及其透明化研究进展[J].*工程塑料应用*,2022,50(6):159–165.  
Pan Zhen, Ren Xi, He Zhibin, et al. Research progress on thermoplastic polyimide engineering plastics and their transparentization [J]. *Engineering Plastics Application*. 2022, 50(6):159–165.
- [3] Jayalakshmi C, Inamdar A, Anand A, et al. Polymer matrix composites as broadband radar absorbing structures for stealth aircrafts[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(14):47 241–47 243.
- [4] 丁成成,王晓东,黄培,等.聚酰亚胺复合材料电气绝缘性能的研究进展[J].*工程塑料应用*,2022,50(12):149–154.  
Ding Chengcheng, Wang Xiaodong, Huang Pei, et al. Research progress of electrical insulation properties of PI composites[J]. *Engineering Plastics Application*. 2022, 50(12):149–154.
- [5] Zhang Panpan, Zhao Jiupeng, Zhang Ke, et al. Fluorographene/polyimide composite films: Mechanical, electrical, hydrophobic, thermal and low dielectric properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:428–434.
- [6] Wang Zhaoyang, Xie Yunrui, Shang Yingshuang, et al. Preparation and properties of novel cross-linked fluorinated poly(aryl ether) with low dielectric constant and high thermal stability [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2020, 41(24).DOI: 10.1002/marc.2020001001.
- [7] Fang Linxuan, Zhou Junfeng, Tao Yangqing, et al. Low Dielectric fluorinated polynorbornene with good thermostability and transparency derived from a biobased allylphenol (eugenol) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4):4 078–4 086.
- [8] Wen P, Kim Y, Chun H, et al. Syntheses and characterizations of cardo polyimides based on new spirobifluorene diamine monomer [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 139(2):923–930.
- [9] 罗伟,李琇廷,杨雨箫,等.基于刚性脂环四羧酸二酐的无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J].*高分子学报*,2023,54(7):1 084–1 094.
- [10] Luo Wei, Li Xiuting, Yang Yuxiao, et al. Preparation and properties of colorless transparent polyimide films based on rigid alicyclic tetracarboxylic anhydride[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(7): 1 084–1 094.
- [11] 李明慧,代梦露,刘凤萍,等.低介电常数聚酰亚胺研究进展:结构与性能的关系[J].*高分子通报*,2023,36(8):1 042–1 075.  
Li Minghui, Dai Menglu, Liu Fengping, et al. Research progress of low dielectric constant polyimides: The relationship between structure and dielectric properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36 (8):1 042–1 075.
- [11] 陆健,邹国享,庄永兵.高频低介电半脂环聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J].*绝缘材料*,2023,56(2):39–45.  
Lu Jian, Zou Guoxiang, Zhuang Yongbing. Preparation and properties of semi-alicyclic polyimide films with low dielectric constant and low dielectric loss at high frequency[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(2):39–45.
- [12] Nam K H, Kim H, Choi H K, et al. Thermomechanical and optical properties of molecularly controlled polyimides derived from ester derivatives[J]. *Polymer*, 2017, 108(13):502–512.
- [13] Basconi J, Michael M. Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(7): 2 887–2 899.
- [14] Chen W, Wu C, Cheng H. Modified nose-hoover thermostat for solid state for constant temperature molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 230(16): 6 354–6 366.
- [15] Hasegawa M, Ishigami T, Ishii J. Optically transparent aromatic poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion (1). Self-orientation behavior during solution casting process and substituent effect[J]. *Polymer*, 2015, 74(15):1–15.
- [16] Javadi S, Panahi-Sarmad M, Razzaghi-Kashani M. Interfacial and dielectric behavior of polymer nano-composites: Effects of chain stiffness and cohesive energy density[J]. *Polymer*, 2018, 145(6): 31–40.