http://pmse.scu.edu.cn

低介电高韧光敏聚酰亚胺树脂的合成固化及性能

王晓旭[1]，宗立率[1,2]，张广胜[1]，姜玲梅[1]，李战胜[1]，王锦艳[1,2]，蹇锡高[1,2]
（1. 大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024；2. 辽宁省高性能树脂材料专业技术创新中心，辽宁 大连 116012）

摘要：开发一种聚酰亚胺基光敏树脂，采用紫外光固化成型可大大增加材料的加工自由度，使其作为低介电介质材料在5G通讯领域有广泛的应用。文中对聚酰亚胺进行结构设计，向其链中引入羟基、醚键、三氟甲基及二氮杂萘酮结构，能在改善其溶解性的同时保持良好的耐热性。进一步利用酰氯化反应使含羟基聚酰亚胺接枝丙烯酸酯基团得到光敏聚酰亚胺（PSPI），将其与稀释单体、引发剂等组分复配得到光敏树脂体系，调节体系中PSPI的含量，探究了PSPI含量对系列光敏树脂固化膜综合性能的影响。结果表明，系列固化膜具有良好的耐热性能和力学性能。其玻璃化转变温度（T_g）在181~198 ℃之间，拉伸强度在53.75~62.61 MPa之间，断裂伸长率在6.93%~10.42%之间。同时在介电性能方面，其介电常数和介电损耗（@20 GHz）最低分别为2.52与0.0110。

关键词：聚酰亚胺；光敏树脂；耐热性能；力学性能；介电常数
中图分类号：TQ323.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0001-09

聚酰亚胺是一种具有优异的力学性能和耐热性能、良好的介电性能、突出的化学稳定性的高性能聚合物[1]，可以加工成薄膜、树脂、涂料、纤维等多种形态，在化工、微电子、航天航空、生物医药及光电材料等领域得到广泛应用[2-4]。然而，聚酰亚胺的加工往往受到限制，是因为其熔融温度高，只能溶于一些非质子性极性溶剂[5, 6]，同时热固化温度较高，固化工艺复杂，这增加了时间成本，且易造成资源的浪费[7]。近年来，开发光敏聚酰亚胺（PSPI）成为众多学者的研究重点[8]。将光敏聚酰亚胺与光引发剂、稀释单体等组分复配得到高性能光敏树脂[9]，一方面能保留聚酰亚胺优异的综合性能，另一方面其加工方式为室温无溶剂型紫外光固化加工，能大大降低加工温度并减少环境污染，在5G通讯领域有着广阔的应用前景。

Liu等[10]通过结构设计得到酸酐封端的聚酰亚胺，依次加入4-氨基苯甲酸和甲基丙烯酸缩水甘油酯，在链上成功接枝丙烯酸酯基团得到PSPI，与反应性稀释剂TMPTA等组分溶于N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）制备了紫外光（UV）固化涂层，涂层凝胶含量在69.3%~86.7%，且在400 nm处的透过率大于78%。Zheng等[11]通过缩合反应得到了还原石墨烯改性的光敏聚酰亚胺预聚物（GPI/AMG），将质量分数80%的GPI/AMG、质量分数5%的反应性稀释剂TMPTA和质量分数4%的光引发剂（Irgacure 184）溶解在11%的N,N-二甲基乙酰胺（DMF）得到了光敏树脂，其玻璃化转变温度在165~173 ℃之间。Guo等[12]以含酚羟基的二胺和芳香二酐为原料，在高沸点溶剂中进行一步酰亚胺化反应，再与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应，合成了马来酸酐封端的PSPI，复配得到的光敏树脂拉伸强度最高为25 MPa。但是，聚酰亚胺结构中引入醚键、脂肪链结构，降低了聚酰亚胺的刚性，使聚酰亚胺的力学性能与耐热性能变差。在改善聚酰亚胺溶解性，并赋予其可光固化能力的同

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0048
收稿日期：2024-03-07
基金项目：国家自然科学基金-面上基金项目(52273065)；中央高校基本科研业务费(DUT24GF303)
通讯联系人：宗立率，主要从事新型电子信息高分子材料研究，E-mail: zongls@dlut.edu.cn；
李战胜，主要从事高性能聚合物膜材料研究，E-mail: lizs@dlut.edu.cn

时，使其具有良好的综合性能至关重要。

综上所述，本文拟通过结构设计，引入—O—，—CH_3，—CF_3等结构改善聚酰亚胺的溶解性，同时引入二氮杂萘酮联苯结构，其大体积、扭曲非共面等特点可以保证聚酰亚胺的耐热性，以结构中的2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷（6FOHA）作为接枝位点，设计合成了一种溶解性良好的光敏聚酰亚胺。该预聚物能溶于反应型溶剂1-（哌啶-1-基）-2-丙烯-1-酮（PPEO），与稀释单体1, 10-双（丙烯酰氧基）葵烷（DTGDA）、交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPTA）及光引发剂1-羟基环己基苯甲酮（HPCK）复配得到光敏聚酰亚胺树脂，系统探究了PSPI含量对光敏树脂固化膜综合性能的影响，本文拓宽了聚酰亚胺在5G通讯领域中的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚A二酐（BPADA）：纯度≥98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；2, 2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷：纯度≥98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；2-(4-氨基苯基-4-[4-(4-氨基苯氧基)苯基])-2, 3-二氮杂萘-1-酮（DHPZDA）：纯度≥98%，大连宝力摩新材料有限公司；3, 4'-二氨基二苯醚（3,4'-ODA）：纯度97%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；甲基丙烯酰氯（MC）：纯度95%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；N-甲基吡咯烷酮（NMP）：分析纯，天津市光复精细化工研究所；N,N-二甲基乙酰胺：分析纯，天津市光复精细化工研究所；三乙胺（TEA）：分析纯，天津市光复精细化工研究所；吡啶（Py）：分析纯，天津市光复精细化工研究所；1-(哌啶-1-基)-2-丙烯-1-酮：纯度98%，上海毕得医药科技有限公司；1, 10-双(丙烯酰氧基)葵烷：纯度≥90%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；三羟甲基丙烷三丙烯酸酯：纯度85%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；1-羟基环己基苯甲酮：纯度98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

1.2 实验过程

1.2.1 光敏聚酰亚胺PSPI的制备：以BPADA和DHPZDA，3,4'-ODA，6FOHA为原料通过溶液缩聚反应合成了光敏聚酰亚胺PSPI。合成过程由Fig.1所示。在氮气氛围中，将DHPZDA（0.2659 g，0.63 mmol），3,4'- ODA（0.9855 g，4.9 mmol），6FOHA（0.4624 g，1.3 mmol）和BPADA（3.2867 g，6.3 mmol)溶于NMP（固含量15%）溶液中，在室温反应10 h得到PAA溶液，然后向反应液中加入0.5 mL吡啶，升温至150 ℃脱水环化5 h。反应结束后，将反应溶液

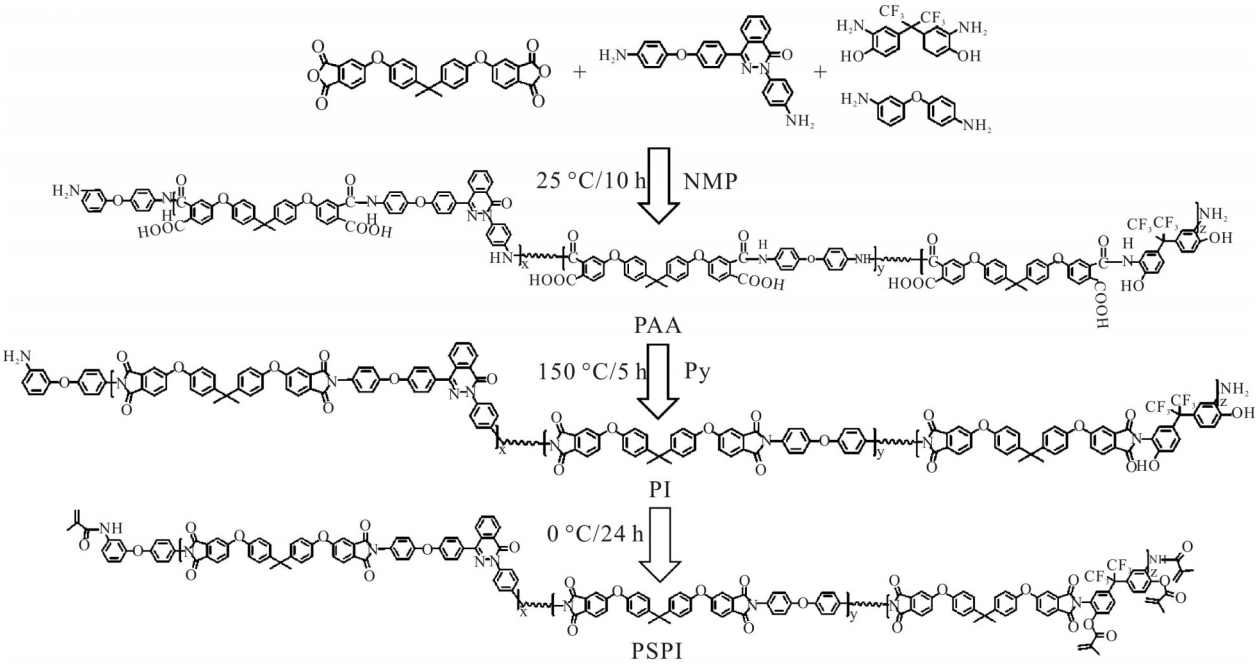


Fig. 1 Synthetic route of PSPI

Tab. 1 Formulation of the UV-curable inks

	w(PSPI)/%	*w*(PPEO)/%	*w*(HCPK)/%	*w*(DTGDA)/%	*w*(TMPTA)/%
20%PSPI	20	50	5	20	5
25%PSPI	25	45	5	20	5
30%PSPI	30	40	5	20	5
35%PSPI	35	35	5	20	5

note: the above photosensitive resin components are mass fractions

倒入无水乙醇中,抽滤,用乙醇洗涤抽滤至液体澄清透明,将所得固体真空80 ℃干燥,得到乳白色聚合物PI;最后将聚酰亚胺PI溶解在DMAc中(固含量15%),再加入三乙胺和甲基丙烯酰氯(摩尔比1:1),冰浴反应24 h,将反应溶液倒入无水乙醇中,抽滤,用乙醇洗涤抽滤至液体澄清透明,将所得固体真空80 ℃干燥,得到淡黄色聚合物PSPI。

1.2.2 固化膜PSPIs的制备:以PSPI为预聚物,1-(哌啶-1-基)-2-丙烯-1-酮为反应型溶剂,1, 10-双(丙烯酰氧基)癸烷为稀释单体,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为交联型稀释剂,1-羟基环己基苯甲酮为光引发剂,磁力搅拌8 h(避光)至混合均匀,得到均相透明溶液。利用刮膜刀将其刮涂于玻璃板上,控制厚度约为80 μm,然后置于紫外灯下曝光180 s,最后在180 ℃干燥2 h、200 ℃干燥2 h、230 ℃干燥2 h得到固化薄膜PSPIs。光敏树脂配方如Tab.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振分析:采用德国Bruker Avance II 400型核磁共振仪(^{1}H-NMR)进行分析。采用氘代二甲基亚砜为溶剂,四甲基硅烷为内标物,25 ℃进行。制样时,称取0.7 mg左右的样品用氘代二甲基亚砜溶解,置于核磁管中分析。

1.3.2 红外光谱分析:利用美国赛默飞世尔科技公司的NEXUS EURO型高级傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)在400~4000 cm^{-1}扫描范围内进行透射法红外表征。采用溴化钾压片法,将经过干燥的1 mg试样与100 mg纯KBr研细均匀,置于模具中压成透明样片进行分析。

1.3.3 流变性能测试:采用美国赛默飞世尔科技公司MARS40型旋转流变仪进行流变性能测试。取1 mL样品倒入测试平台中,随后选择温度-黏度扫描模式,设置升温速率为5 ℃/min,扫描频率为1 Hz,测试温度30~100 ℃。

1.3.4 热失重分析:聚合物的热失重分析(TGA)在瑞士梅特勒托利多公司的METTLER TGA 1 SF/1100型仪器上进行。在氮气氛围中(50 mL/min),升温速率为10 ℃/min,扫描范围为30~800 ℃。

1.3.5 动态热机械分析(DMA):在瑞士梅特勒托利多公司的METTLER DMA/SDTA 8610e仪器上使用9 mm×3 mm×0.05 mm薄膜进行分析。频率为1 Hz,升温速率为5 ℃/min,测试温度范围为30~300 ℃。

1.3.6 力学性能测试:将固化后的薄膜裁成尺寸为20 mm×6 mm×0.05 mm的样条。使用型号为Instron 5942的万能试验机进行拉伸测试,该试验机匹配50 N的传感器,拉伸速率为5 mm/min。

1.3.7 微观形貌表征:使用场发射扫描电子显微镜系统(SU8220, 日本Hitachi)表征PSPI薄膜断面的形态。测试前,利用导电胶将待测样品固定在样品台上,氮气吹扫后对样品进行喷金处理,以此来增加样品的导电性,测试电压为5 kV,测试频率为3 Hz。

1.3.8 介电性能测试:固化后薄膜的介电常数(D_k)和介电损耗(D_f)用Keysight 5080 B网络分析仪在室温25 ℃,20 GHz频率下测量。

1.3.9 接触角测试:PSPIs薄膜与水的接触角用接触角测量仪(JCD2000D2W)测量。在室温用5 μL的水滴在平坦的固化薄膜表面进行,测量范围是0°~180°。

1.3.10 凝胶含量测试:紫外固化程度通过测量固化薄膜的凝胶含量来表征。其原理是固化薄膜的交联部分不溶于氯仿,其余部分可溶。将紫外光固化的薄膜在充满氯仿的索氏提取器中浸泡12 h后,在120 ℃的烘箱中完全干燥后称量。凝胶含量(G)用式(1)计算

$$G = \frac{m_1}{m_0} \quad (1)$$

式中：m_0——氯仿浸泡前的质量，g；m_1——干燥后的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 PSPI表征

2.1.1 结构表征：以含氟二胺6FOHA为光敏单元MC的载体，引入含二氮杂萘酮这种扭曲非共平面结构的二胺DHPADA，与3, 4'-ODA，BPADA共聚反应合成了一种可溶性光敏聚酰亚胺PSPI。通过^{1}H-NMR表征了其结构，如Fig.2所示。经过酰氯化接枝反应，聚酰亚胺中δ10.46的羟基完全消失，端基的氨基（δ5.25）消失，变成PSPI的亚氨基（δ9.75），从PSPI核磁可以看出，δ5.51~6.13位置出现了=C—H的化学位移，其他芳环氢的质子峰均相互对应，可以确定成功制备了光敏聚酰亚胺PSPI。

利用红外谱图对聚合物结构进一步表征，如Fig.3所示。观察Fig.3(a)，PSPI曲线在3490 cm^{-1}附近的吸收峰相对于PI曲线强度增强且范围变宽，说明PI曲线中羟基的伸缩振动峰消失；PSPI曲线中3490 cm^{-1}处出现了亚氨基的伸缩振动峰；观察Fig.3(b)，对比PI与PSPI曲线可以看出，1640 cm^{-1}处观察到=C—H伸缩振动峰，1413 cm^{-1}处出现了=C—H面内变形振动峰，1137 cm^{-1}处出现了=C—H面内摇摆振动峰，669 cm^{-1}处观察到=C—H吸收峰。因此可以确定成功制备了PSPI。

2.1.2 溶解性能表征：由于常规的聚酰亚胺分子链具有刚性、排列对称规整等特点，其在溶剂中的溶解性表现较差，因此需要通过分子结构设计改善其溶解性。将0.02 g PSPI在0.50 mL不同溶剂中进行溶解，室温放置24 h，未完全溶解的聚合物适当加热。从Tab.2中可看出，本文合成的PSPI在N-甲基吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、N,N-二甲

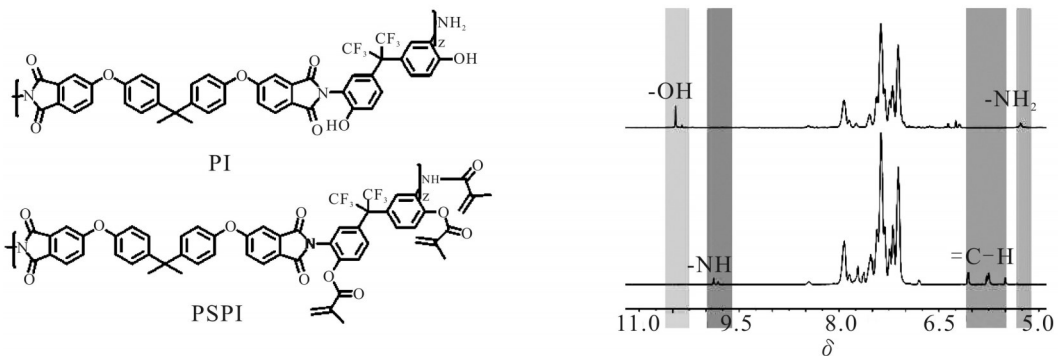


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectra of PI and PSPI

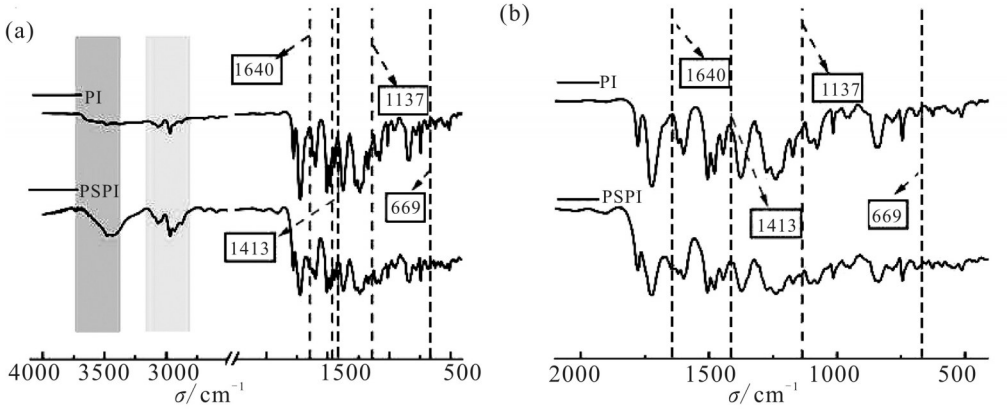


Fig. 3 (a) Complete FT-IR spectra of PI and PSPI; (b) partial FT-IR spectra of PI and PSPI

Tab. 2 Solubility of PSPI in common organic solvents

	NMP	DMAc	DMF	DMSO	PPEO	NVP	CYC	Acetone	Ethanol
PSPI	++	++	++	++	++	++	+	-	-

note: ++: soluble at room temperature; +: slightly soluble by ultrasonic wave or heating; -: insoluble at room temperature, ultrasonic wave or heating

基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)等常见的极性有机溶剂中可常温溶解,在环己酮(CYC)中加热可溶解,但不溶于丙酮、乙醇等溶剂。本文合成的PSPI也可溶于部分稀释剂,如1-(哌啶-1-基)-2-丙烯-1-酮(PPEO)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)等。PSPI拥有良好溶解性的原因,一方面是BPADA的柔性基团—O—降低了分子链的刚性,6FOHA中的—CF_3有利于提高大分子链的自由体积,另一方面是共聚方式破坏了分子链的规整性,进而使聚酰亚胺有良好的溶解性,这为材料的加工成型提供了基础。

2.2 PSPIs固化膜表征

2.2.1 PSPIs流变性能分析:通过旋转流变仪得到的温度扫描曲线见Fig.4。当PSPI的质量分数由20%增加到35%时,在30 ℃时黏度从2.5 Pa·s升至85.8 Pa·s,这是由于PSPI中含有二氮杂萘联苯结构,导致光敏树脂体系中芳香结构增多,黏度逐渐升高。随着温度的升高,光敏树脂PSPIs黏度整体下降,在80 °C时不同PSPI含量的黏度趋于一致,因此可以通过控制温度实现高黏度光敏树脂的刮涂和均一的膜厚。

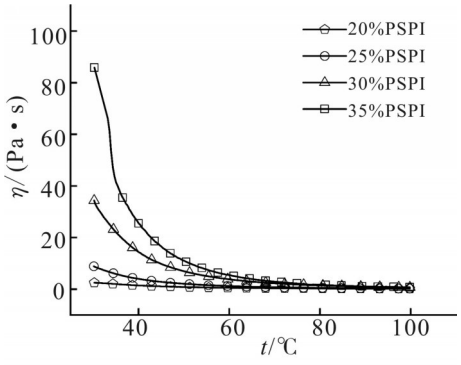


Fig. 4 Rheology curves of PSPIs

2.2.2 PSPIs固化程度表征:利用红外光谱对PSPIs固化程度进行表征。以30%PSPI固化前后的红外光谱图为例,见Fig.5。在固化过程中,C=C键会逐渐转变为饱和单键,红外光谱中双键1407 cm^{-1},952 cm^{-1}和808 cm^{-1}处特征峰减弱甚至消失[13]。因此,可通过跟踪双键1407 cm^{-1},952 cm^{-1}和808 cm^{-1}处红外峰的变化来观察不饱和双键的变化,在固化PSPIs的FT-IR谱图中发现,1407 cm^{-1},952 cm^{-1}和808 cm^{-1}处的峰固化后消失。这一现象表明,光敏树脂体系固化完全。

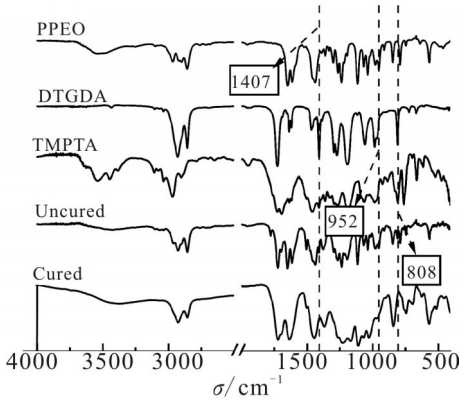


Fig. 5 FT-IR spectra of uncured and cured 30%PSPI

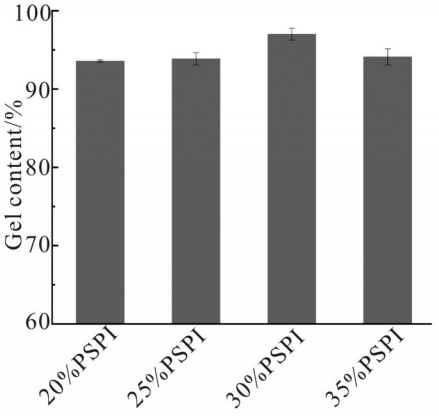


Fig. 6 Gel content of the PSPIs cured films

根据式(1)计算CF-PSPIs的凝胶含量,结果如Fig.6所示。结果发现,系列油墨体系凝胶含量呈现先上升后下降的趋势,且均在90%以上。最高为30%PSPI,凝胶含量为97%,当PSPI质量分数从20%增加到30%时,光敏树脂的活性基团(C=C含量)逐渐增加,在紫外光诱导下快速反应,故凝胶含量逐渐

增加，而当PSPI质量分数增加到35%时，过高预聚物含量使体系存在严重的链缠结，降低了活性基团反应活性，故凝胶含量降低。适当的PSPI含量可提高体系的固化程度。

2.2.3 PSPIs固化膜的力学性能及断面形貌：通过拉伸性能测试对PSPIs的力学性能进行表征，其拉伸强度与断裂伸长率结果见Fig.7(a)，其应力－应变曲线见Fig.7(b)。从Fig.7(a)可以看出，结果呈先上升后下降的趋势，当PSPI的质量分数为30%时，拉伸强度和断裂伸长率均达到最高，分别为62.61 MPa和10.42%。当PSPI质量分数从10%增加到30%，由于固化产生的交联密度变大，增强了交联网络，提高了其拉伸强度，并且刚性长链结构会在体系内产生大的自由体积[14]，有利于提高其断裂伸长率。然而，当PSPI质量分数高于30%时，PSPIs的拉伸强度和断裂伸长率下降。原因是光敏树脂体系中二氮杂萘联苯结构增多，导致刚性过高，分子链运动困难，降低了体系交联密度，导致固化膜的力学性能下降。因此，在光敏树脂体系中添加适量的PSPI可以明显增强固化膜的力学性能。

使用扫描电镜对PSPIs的断面形貌进行表征，如Fig.8所示。当PSPI质量分数从10%增加到30%(Fig.8(a~c))，其拉伸后产生的裂纹逐渐增多。当样品PSPI质量分数从30%变为35%时，其拉伸后产生的裂纹相对减少(Fig.8(c~d))。这是由于体系中PSPI含量过高导致分子链运动困难，降低了体系的

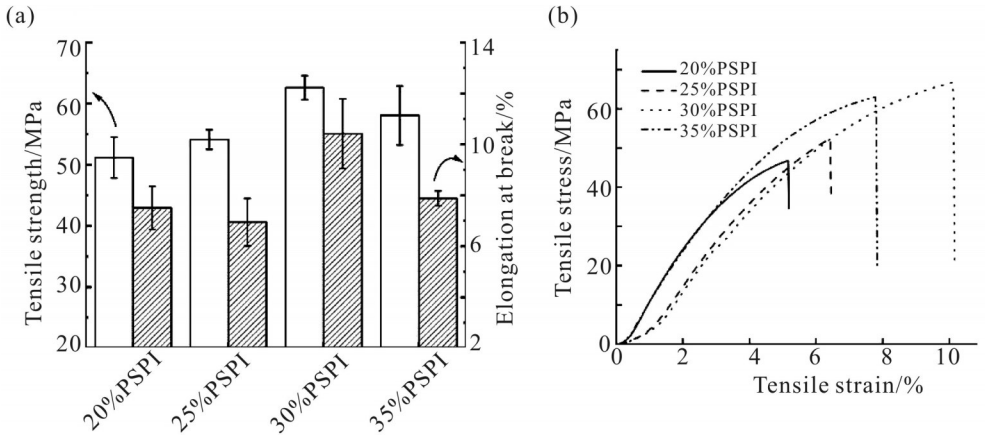


Fig. 7 (a) Tensile strength and elongation at break of the PSPIs cured films; (b) stress-strain curves of the PSPIs cured films

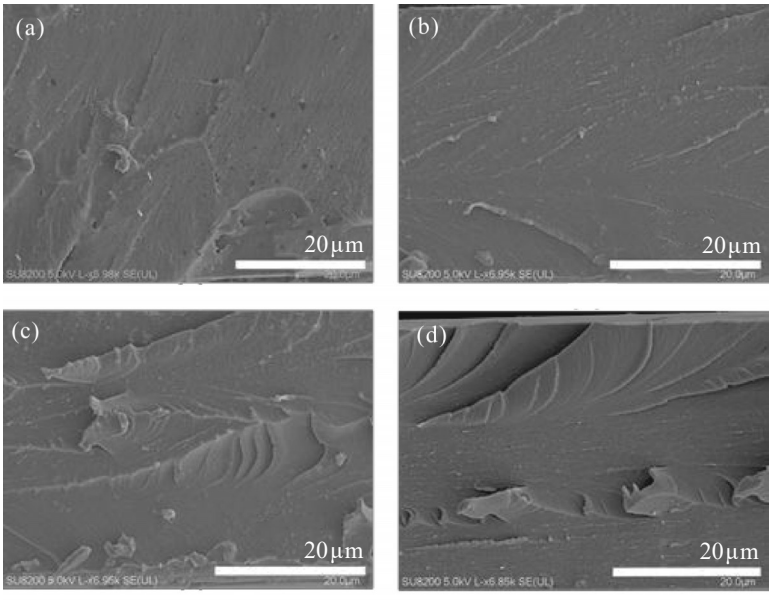


Fig. 8 SEM images of the PSPIs cured films: (a) 20% PSPI; (b) 25% PSPI; (c) 30% PSPI; (d) 35% PSPI

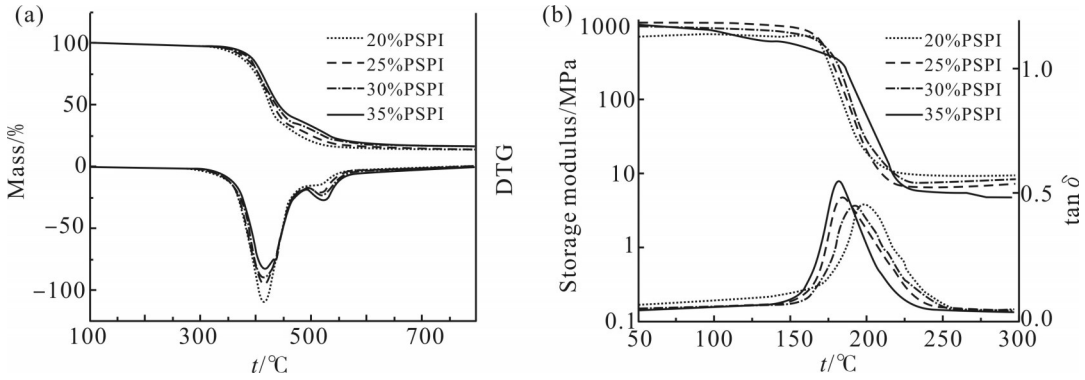


Fig. 9 (a) TGA and DTG diagrams of the PSPIs cured film; (b) DMA diagrams of the PSPIs cured film

交联密度。根据上述分析,PSPIs固化后力学性能所呈现的规律从其微观断面形貌上得到了验证。

2.2.4 PSPIs固化膜的热性能:通过TGA和DMA对PSPIs固化膜的热性能进行表征,数据见Tab.3。

Tab. 3 T_g and main thermogravimetric data of the PSPIs cured films

Sample	T_g/℃	$T_{d5\%}$/℃	$T_{d,max}$/℃
20%PSPI	181	365	413
25%PSPI	184	366	413
30%PSPI	192	368	416
35%PSPI	198	369	417

从Fig.9(a)可以看出,随着PSPI含量的增加,体系的刚性逐渐增加,故固化膜的5%热分解温度($T_{d5\%}$)从365 ℃增加到369 ℃。从DTG图中可以看到,系列固化膜的分解峰有2个,当温度在319~482 ℃时,此峰代表体系中的脂肪链、醚键等柔性结构的分解,当温度在482~565 ℃时,此峰代表体系中苯环等刚性结构的分解。结果说明PSPIs具有优良的热稳定性[15]。

如Fig.9(b)所示,根据DMA的损耗因子曲线得到PSPIs的玻璃化转变温度为181~198 ℃。在光热双重固化后,PSPI质量分数从20%增加到35%,其玻璃化转变温度逐渐提高。由于预聚物PSPI含量的增加,光敏树脂体系刚性程度增加,导致体系的玻璃化转变温度随着PSPI含量的增加而上升。PSPIs具有良好的耐热性能[16]。

2.2.5 PSPIs固化膜的介电性能:对于高频通信领域的介电材料,降低D_k和D_f可以提高信号传输速度,降低信号传输损耗。Tab.4为一系列PSPIs固化膜在20 GHz下的D_k和D_f值。从表中可以看出,当PSPI质量分数从20%增加到30%时,体系的交联密度逐渐增加,使其链缠结越来越紧密,导致体系的自由体积逐渐减小[14],故其介电常数从2.56增加到2.62,由于限制了链段的运动,其介电损耗从0.012降到0.011。PSPI的质量分数从30%增加到35%时,含量过高的PSPI因其高刚性限制了光固化中的碳碳双键反应,导致体系交联密度降低,进而使其介电常数降低,同时介电损耗升高。

Tab. 4 Dielectric properties of PSPIs (@20 GHz)

Sample	D_k	D_f
20%PSPI	2.56	0.0120
25%PSPI	2.58	0.0119
30%PSPI	2.62	0.0110
35%PSPI	2.52	0.0127

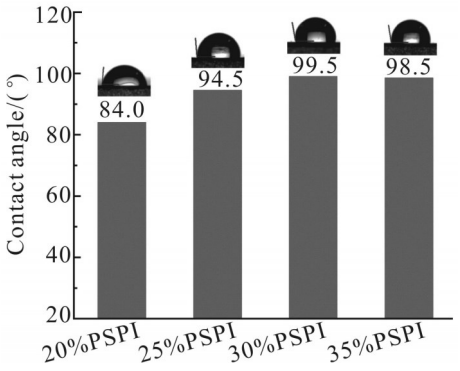


Fig. 10 Contact angle with water of PSPIs

2.2.6 PSPIs固化膜的水接触角:水的介电常数特别高,若介质材料表面亲水,则易聚集水分子,使材料介电性能变差,进而导致信号传输变差。通过测量固化膜与水的接触角表征固化膜的疏水性。由

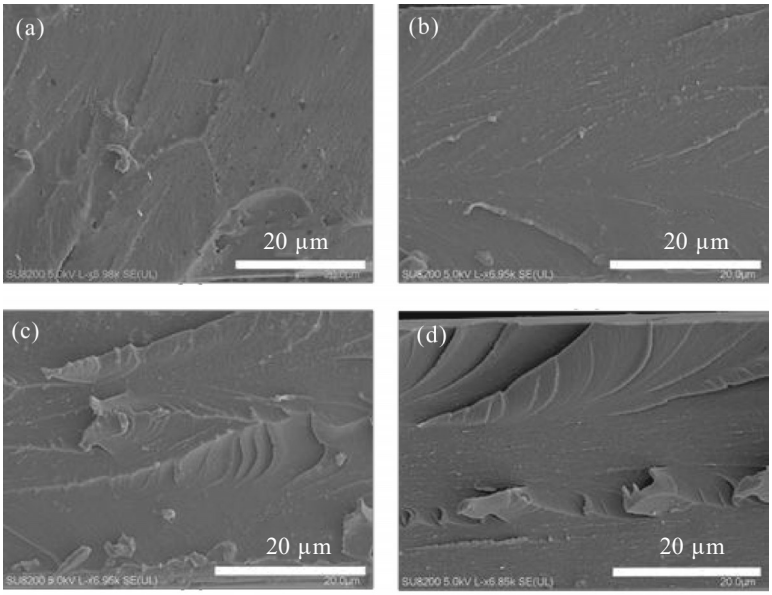


Fig. 11 SEM images of the PSPIs films cross section: (a) 20%PSPI; (b) 25%PSPI; (c) 30%PSPI; (d) 35%PSPI

Fig.10可知，随着固化膜中PSPI含量的增加，体系的交联密度及氟含量增加，当PSPI质量分数为30%时，接触角最大为99.5°，当PSPI含量进一步增加，体系交联密度降低，导致其疏水性稍稍变差。

2.2.7 PSPIs固化膜的微观形貌：为了说明光敏树脂和固化膜的均匀性，使用冷场扫描电镜对固化膜进行表征。将PSPIs薄膜在液氮中脆断，得到非剪切断面，在冷场SEM中观测其形貌，如Fig.11所示。从图中可以发现，膜断面无孔洞结构，且内部致密均匀，说明光敏树脂及固化膜都十分均匀。

3 结论

通过缩聚反应合成了一种光敏聚酰亚胺，并复配得到了无溶剂光敏树脂。经过紫外光固化和后处理，得到具有良好综合性能的PSPIs。当PSPI质量分数从10%增加到30%时，固化膜的拉伸强度随着刚性结构增多而增大，最高达到62.61 MPa，当其质量分数为35%时，过多刚性结构阻碍了分子链运动，降低了体系交联密度，导致拉伸强度降低。T_g则随PSPI逐渐增加从181 ℃上升到198 ℃。结果表明，适量的PSPI可以引入刚性和交联网络结构，提高体系的拉伸强度和耐热性。根据介电测试，35% PSPI固化膜的介电常数为2.52@20 GHz，因为高含量的PSPI在体系中形成了大的自由体积，使其介电常数最低。本文开发的新型高性能光敏树脂解决了传统工程塑料加工困难的问题，在高速通信中具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] 陈海权. 主链含双苯并唑单元聚酰亚胺薄膜的制备及其耐热尺寸稳定性研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
Chen H Q. Preparation of polyimide films containing bisbenzoxazole units in the main chain and study on their heat-resistant dimensional stability[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.

[2] 范航. 侧基交联型聚酰亚胺低介电薄膜的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2024.
Fan H. Preparation and properties of side chain crosslinked polyimide films with low dielectric constant[D]. Changchun: Jilin University, 2024.

[3] 吴高洁. 低热膨胀系数高透过率热塑性聚酰亚胺树脂设计合成研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
Wu G J. Design and preparation of thermoplastic polyimide resins with low CTE and high transmittance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[4] 王炎. 高性能形状记忆聚酰亚胺复合材料的制备与研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
Wang Y. Preparation and study of high performance shape memory polyimide composites[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.

[5] 古倩. 耐高温透明含茚基聚酰亚胺的合成与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
Gu Q. Synthesis and propreties of high temperature resistant transparent polyimide containing indene group[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.

[6] 段亚楠. 耐高温螺环型聚酰亚胺介电高分子的合成及性能分析[D]. 西安: 长安大学, 2023.

Duan Y N. Synthesis and performance analysis of high temperature resistant spiro polyimide dielectric polymers[D]. Xi'an: Chang'an University, 2023.

[7] Rau D A, Herzberger J, Long T E, *et al*. Ultraviolet-assisted direct ink write to additively manufacture all-aromatic polyimides [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 34828-34833.

[8] 裴琦. 可光固化聚酰亚胺、聚醚醚酮薄膜的制备和性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
Pei Q. Preparation and properties of light-cured polyimide and polyetheretherketone films[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2023.

[9] Li X, Yang Y, Zhang Y, *et al*. Dual-method molding of 4D shape memory polyimide ink[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108606.

[10] Liu J, Wang K, Lin L, *et al*. Synthesis and property of fluorinated polyimides with double bond end groups for UV-cured coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 99: 103-109.

[11] Zheng X, Liu J, Wang K, *et al*. Preparation of polyimide/amino-modified reduced graphene oxide composite matrix and its application in UV-cured functionalized films[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 124: 122-128.

[12] Guo Y, Ji Z, Zhang Y, *et al*. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 16307-16314.

[13] Zhang G, Wang C, Jiang L, *et al*. Low dielectric constant photocurable fluorinated poly (phthalazinone ether) ink with excellent mechanical properties and heat resistance[J]. Polymers, 2023, 15: 1531.

[14] Zhu L, Zong L, Wang C, *et al*. Effect of di-halogen monomers embraced in main chain of low-dielectric colorless fluorene-based poly(aryl ether)s on their performance[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33: 1846-1854.

[15] Miao J T, Peng S, Ge M, *et al*. Three-dimensional printing fully biobased heat-resistant photoactive acrylates from aliphatic biomass[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 9415-9424.

[16] Zhou Y J, Zhang Z W, Wang P R, *et al*. High-performance and low-dielectric cyanate ester resin optimized by regulating the structure of linear polyhydroxy ether modifier[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2022, 162: 107136.

Synthesis, Curing and Properties of Photosensitive Polyimide Resin with Low Dielectric and High Toughness

Xiaoxu Wang[1], Lishuai Zong[1,2], Guangsheng Zhang[1], Lingmei Jiang[1], Zhansheng Li[1], Jinyan Wang[1,2], Xigao Jian[1,2]

(*1. Department of Polymer Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Dalian 116012, China*)

ABSTRACT: The development of polyimide-based photosensitive resin that can be molded by UV curing greatly increases the processing freedom of material. Polyimide-based photosensitive resins have great potential as low dielectric material in the field 5G communication. To design the structure of polyimide, hydroxyl groups, ether bonds, trifluoromethyl groups, and diazanaphthone structures were introduced into its chains to improve its solubility while maintaining good heat resistance. The hydroxyl-containing polyimide was further grafted with acrylate groups by chlorination reaction to obtain photosensitive polyimide (PSPI). For obtaining a photosensitive resin system, PSPI was compounded with diluted monomers, initiators, and other components. Then, the effect of PSPI content on the comprehensive performance of the series of photosensitive resin curing films was explored. The results show that PSPIs possess good heat resistance and mechanical properties. The glass transition temperatures (T_g) of PSPIs ranges from 181 ℃ to 198 ℃, the tensile strength ranges from 53.75 MPa to 62.61 MPa, and the elongation at break ranges from 6.93% to 10.42%. Meanwhile, the dielectric constant and dielectric loss (@20 GHz) are as low as 2.52 and 0.0110, respectively. The results indicate that there is a great potential for such novel polyimide-based photosensitive resins.

Keywords: polyimide; photosensitive resin; heat resistance; mechanical properties; dielectric constant