http://pmse.scu.edu.cn

无色透明低介电含氟聚酰亚胺的制备与理论模拟

蒲玉婕，张景洪，杨馥瑜，田泉池，瞿伦君
（重庆理工大学 材料科学与工程学院，重庆 400054）

摘要：文中分别以2, 2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFMB)和2, 2'-双(三氟甲基)-4, 4'-二氨基苯基醚(TFODA)与六氟二酐(6FDA)反应制备了2种聚酰亚胺PI-TF-6F和PI-TOF-6F薄膜，采用核磁和红外确认了其结构，研究了其颜色透明性和介电性能。结果表明，PI-TF-6F和PI-TOF-6F薄膜的截止波长分别为371 nm和390 nm，在450 nm的透过率分别为78.1%和77.9%；在1 kHz的介电常数分别为2.92和3.01，介电损耗均低于0.01。同时，基于密度泛函理论(DFT)和分子动力学理论(MD)对其光学吸收能量和介电常数进行了模拟预测，PI-TF-6F和PI-TOF-6F重复单元的垂直激发能量分别为3.53 eV(351 nm)和3.33 eV(372 nm)，极化率分别为479.9和484.4，相对介电常数分别为3.19和3.21。模拟结果为进一步设计制备无色透明和低介电常数聚酰亚胺提供了参考。

关键词：聚酰亚胺；理论模拟；无色透明；介电常数；电荷转移
中图分类号：TQ323.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)06-0016-09

聚酰亚胺(PI)是一类综合性能突出的有机高分子材料，近年来在柔性有机发光显示基膜[1]和5G高频传输天线[2]领域大显身手。其具有优良的热性能、力学性能和绝缘性能，在航空航天[3]、电子信息[4]等领域具有广阔的应用前景。然而，传统商业化的聚酰亚胺(如Kapton)薄膜具有刚性的分子主链和强的分子间相互作用，溶解性和加工性能较差[5]；同时，Kapton薄膜具有较强的芳香共轭性和较强的分子内与分子间电荷转移效应，使其颜色较深、透明性较差、介电常数较高，限制了其进一步应用[6]。聚酰亚胺的聚合工艺主要有化学酰亚胺化法和热酰亚胺化法2种，两者各有利弊。化学酰亚胺化法可以在常温制备PI，能有效避免高温热环化过程可能产生的降解及交联反应，但酰亚胺化程度略低，通常需在高温条件下做短暂的热处理，使酰亚胺化反应充分进行并除去残余溶剂，才能满足产品的使用性能需求。而热酰亚胺化法制备PI则不需要使用脱水剂(乙酸酐)和催化剂(吡啶、三乙胺等)，不需要进一步后处理提纯聚合物，可直接流延高温成膜。在工业实际生产过程中以热酰亚胺法为主，这是因为化学酰亚胺化法制备PI如果未能除尽催化剂，在升温过程中将会影响薄膜的颜色和介电性能，同时酰亚胺化程度也会影响其性能的稳定性。因此，对聚酰亚胺分子结构进行设计和改性，采用热酰亚胺法制备具有良好溶解性、无色透明和低介电性能的聚酰亚胺材料是一项有重要意义的研究工作。

分析经典的介电方程Clausius-Mossotti公式 $\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r - 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3k_bT})$（式中：$\alpha_e$——电子极化率；$\alpha_a$——原子极化率；$\mu$——偶极矩；$N$——分子数密度；$k_b$——玻尔兹曼常数；$T$——温度；$\varepsilon_r$——分子的相对介电常数），从理论上可知，减小分子的极化率和偶极矩是降低材料介 电常数的有效方法。近年来研究发现，引入氟原子、空间大位阻结构和脂

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0099
收稿日期：2024-05-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52003032)；重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目(KJQN202401113)；重庆理工大学研究生创新项目(gzlcx20233009)
通讯联系人：瞿伦君，主要从事聚酰亚胺功能材料研究，E-mail: qulunjun@cqut.edu.cn

环结构可以有效降低PI的介电常数,提升无色透明性[7]。三氟甲基(—CF_3)具有较强的吸电子效应和较大的自由体积,在PI结构中引入—CF_3可以降低分子内和分子链间电荷转移作用,从而减弱分子的极化率和偶极矩,制备具有低介电常数的无色透明PI薄膜[8]。张清华教授等在苯二胺间位上引入—CF_3基团,与六氟二酐(6FDA)反应制备的PI的截止波长为334 nm,在450 nm处的透过率为85.26%,在10 kHz下的介电常数和介电损耗分别为2.27和0.0013[9]。黄明俊等[10]设计合成了在不同取代位置含有不同数目CF_3基团的三联苯胺,与6FDA制备的PI薄膜的截止波长为350 nm,在450 nm处的透过率为84.5%,在10 kHz下的介电常数和介电损耗分别为2.84和0.0053。在PI中引入脂环结构能破坏芳香族PI链段的共轭结构,降低分子链间的相互作用,减少电荷转移络合物的形成,同时能增大链间自由体积,从而提升PI薄膜的透明性和溶解度[11]。Ando等[12]设计合成了含异山梨醇酯的二酐化合物,与不同芳香二胺制备的ISS系列PI薄膜表现出优异的无色透明性和低介电性能,在10 kHz下的最低介电常数和介电损耗分别为2.97和0.0105,与PI薄膜折射率计算得到的介电常数2.66接近;ISS系列PI薄膜的最低截止波长为303 nm左右,在450 nm处的透过率大于90%。张艺等[13]通过引入聚酰胺与PI分子链相互纠缠形成氢键网络结构,构建了超低热膨胀系数(CTE=0.8×10^{-6} K^{-1})的无色透明PI薄膜,最低截止波长为341 nm左右,在400 nm处的透过率为81.9%。肖义等[14]通过引入含有刚性扭曲喹诺啉和强极性砜基团的单元,制备了高透明、高耐热、低介电常数的PI薄膜,最低截止波长为318 nm左右,在450 nm处的透过率为95%,最低介电常数和介电损耗分别为2.28和0.016。近年来,虽然国产无色透明PI发展迅猛,但是柔性显示技术的发展对PI基板材料的综合性能提出了更高的要求[15]。因此,在保持PI薄膜优异的无色透明性能的同时,制备具有低介电常数的聚酰亚胺是电子信息材料领域的重要研究方向。

PI材料的光学性质和介电性能与其分子的电子结构息息相关,对其电子结构的模拟分析可以有效解释其光学性质和介电性能。同时,模拟分析的实验周期短、研发成本低,可以有效辅助PI新材料的分子设计。现有文献运用量子化学理论研究PI重复单元和运用分子动力学理论研究PI晶胞介电性能的以Gaussian、Materials Studio等商业软件为主,其构建方法较为成熟。张建华等[16]收集了652个PI分子结构,使用7种流行的机器学习算法实现了PI材料的玻璃化转变温度(T_g)和无色透明性的预测。武德珍等[17]基于已有PI数据,采用密度泛函理论(DFT)预测了PI的介电常数,用分子动力学模拟方法分析解释了PI的介电性能。路庆华等[18]运用分子动力学研究了氟原子对聚酰亚胺介电常数的影响。Kim等[19]运用密度泛函理论构建了可溶性聚酰亚胺介电常数的估算方法。近年来,在中美关系紧张情况下,国外商业理论模拟软件对国内部分高校实施禁售。由此,开源的计算化学程序ORCA和GROMACS在材料、化学理论模拟研究受到广泛关注,但构建相关方法来预测PI介电性能的研究还较少,值得进一步挖掘。

因此,本文以“实验+模拟”的方式,分别以2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFMB)和2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(TFODA)与六氟二酐(6FDA)反应制备了2种具有无色透明性能和低介电常数的聚酰亚胺PI-TF-6F和PI-TOF-6F薄膜,研究了醚键对PI薄膜颜色和介电性能的影响,并运用量子化学理论和分子动力学模拟辅助验证了其相关性能,进一步挖掘了开源的量子化学和分子动力学模拟程序预测PI新材料相关性能和解释机理方面的应用价值。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(99%)、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(98%)、六氟二酐(99%)和N,N-二甲基甲酰胺(>99%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司,均未作进一步纯化处理。

1.2　聚酰亚胺薄膜的制备

如Fig.1所示,采用热酰亚胺化法制备PI-TF-6F和PI-TOF-6F聚酰亚胺薄膜。以PI-TF-6F为例,在固含量为20%的前提下,将TFMB二胺(1.2809 g, 4.0 mmol)与6FDA二酐单体(1.7769 g, 4.0 mmol)加入单口烧瓶中,加入DMF搅拌溶解,氩气保护下室温反应12 h,生成相应的聚酰胺酸PAA。使用抽气泵

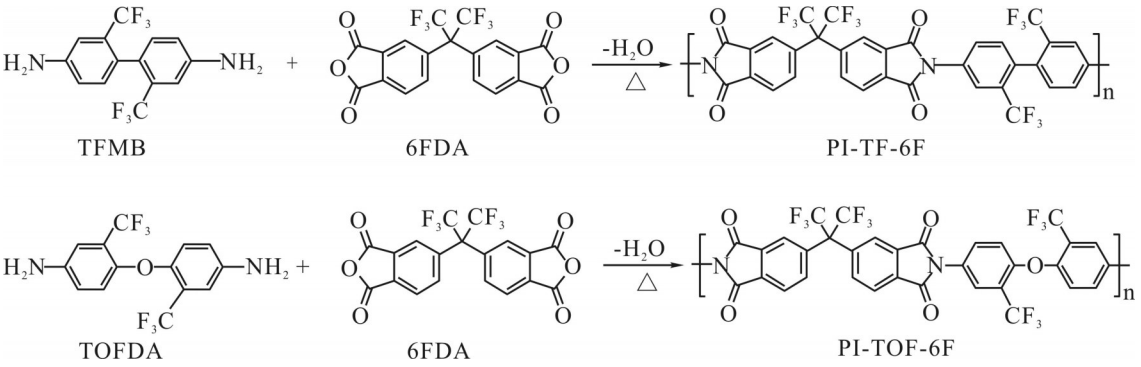


Fig. 1 Polymerization schematic diagram of PI-TF-6F and PI-TOF-6F

对PAA胶液进行减压脱泡处理10 min，使用涂膜机将PAA胶液均匀涂覆在洁净的玻璃板上，置于真空烘箱中进行梯度升温加热，在60 ℃，120 ℃，180 ℃，240 ℃和300 ℃区间分别加热1 h进行热酰亚胺化反应。反应完冷却至室温，将玻璃板置入沸水中进行脱膜，将得到的PI-TF-6F聚酰亚胺薄膜放入烘箱60 ℃干燥24 h待用。PI-TOF-6F薄膜的制备过程和PI-TF-6F一样，将反应单体TFMB二胺换为TFODA二胺（1.3449 g，4.0 mmol）。

1.3 模拟计算方法

采用ORCA量子化学程序包[20]，以B3LYP-D3BJ方法和def2-SVP基组对聚酰亚胺重复单元的基态（S_0）几何结构进行优化，极化率采用PBE0方法，以jul-cc-pVDZ基组计算分析得到，垂直激发能通过含时密度泛函理论（TD-DFT），采用PBE0方法，以def2-SVP基组计算分析得到，使用Multiwfn程序对波函数进行电子结构分析[21]，通过VMD程序绘制分子轨道和静电势分布图[22]。

建立重复单元数为20的单根分子链，构建单根分子链的拓扑和输入文件，采用GAFF力场和MMFF94原子电荷。采用GROMACS分子动力学程序包[23]，构建边长为20 nm的三维晶胞模型，将25条该分子链插入进去；先通过能量最小化过程，然后采用等温等压系综（NPT）进行（1个大气压下，V-rescale热浴，Berendsen压浴）周期性动力学退火消除不合理结构达到平衡，动力学时间为2 ns；最后通过1个大气压下，V-rescale热浴，Parrinello-rahman压浴，动力学时间为10 ns达到平衡，采用GROMACS程序的energy模块和VMD程序对结果进行分析和处理。

1.4 测试与表征

红外光谱由日本岛津的IRAffinity-1采集；核磁测试采用德国布鲁克的Avance 400 MHz核磁共振波谱仪进行；薄膜聚集态采用英国马尔文帕纳科的Empyrean X射线粉末衍射仪测试；热分解温度和玻璃化转变温度由美国TA的Q50和Q20采集。紫外-可见吸收和透过光谱由日本日立Hitachi紫外分光光度计UH5300测试；薄膜的介电性能采用稳科的WK 6500B阻抗分析仪测试；力学性能采用三思泰捷的CMT-1000电子拉力试验机测试。

2 结果与讨论

2.1 PI薄膜的结构表征

Fig.1为PI-TF-6F和PI-TOF-6F薄膜的制备路线，采用热酰亚胺化两步法制备，通过核磁共振氢谱和红外光谱对其结构进行了测定。如Fig.2(a)所示，1790 cm^{-1}和1720 cm^{-1}处的吸收峰为酰亚胺环上C=O的不对称伸缩振动和对称伸缩振动峰，1370 cm^{-1}处的吸收峰为酰亚胺环上C—N的伸缩振动峰，720 cm^{-1}处的吸收峰为C—F伸缩振动峰，3500 cm^{-1}没有出现氨基的伸缩振动峰，说明酰亚胺化完全。同时，如Fig.2(b)所示，核磁共振氢谱上氨基—NH_2在移δ5.00左右的特征信号峰消失也表明PI的成功合成，对其苯环结构上的氢化学位移进行积分和标峰归属，确认了其化学结构的组成，PI-TOF-6F中醚键的吸电子能力使得1号位上H的屏蔽效应增强，往高场移动至δ7.45，而PI-TF-6F中1号位H的化学位移为δ7.70，2至6号位上的H化学位移受醚键影响较小，化学位移相似。

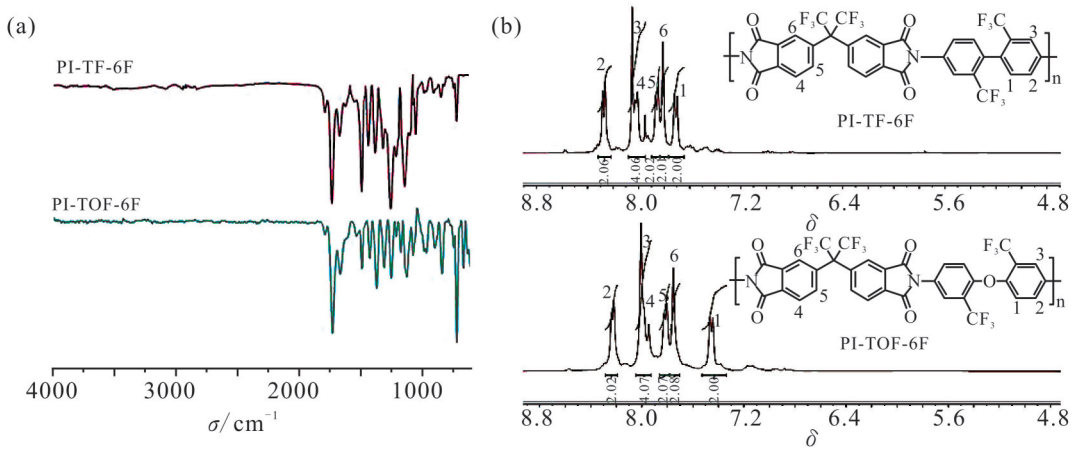


Fig. 2 (a) FT-IR and (b) ^{1}H-NMR spectra of PI-TF-6F and PI-TOF-6F

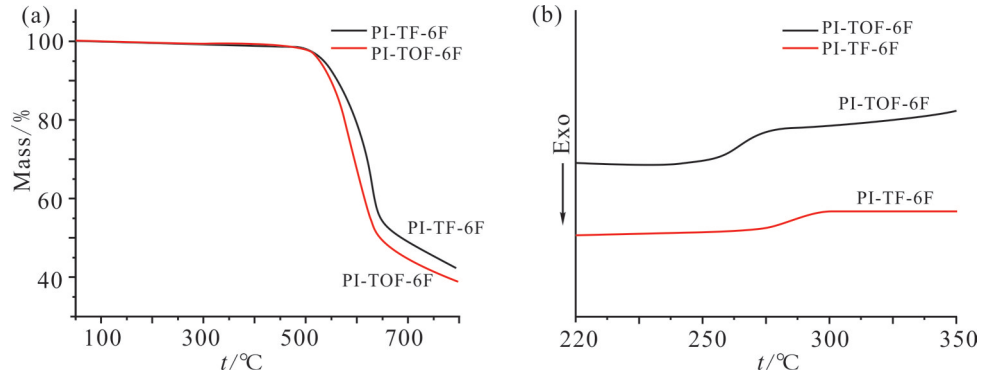


Fig. 3 (a) TGA and (b) DSC curves of PI-TF-6F and PI-TOF-6F

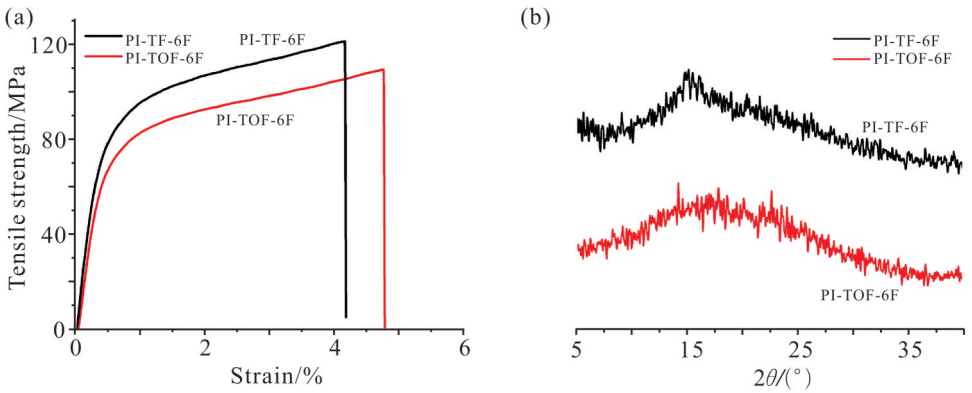


Fig. 4 (a) Stress-strain curves and (b) XRD diffraction patterns of PI-TF-6F and PI-TOF-6F

2.2　PI薄膜的热性能和力学性能

聚酰亚胺的最高使用温度受自身热稳定性的限制,采用TGA和DSC对PI-TF-6F和PI-TOF-6F的热性能进行表征。如Fig.3所示,2种聚酰亚胺均表现出优异的耐热性能,能满足其在电子信息领域的应用。PI-TF-6F和PI-TOF-6F 5%的热失重温度($T_{d5\%}$)分别为527 ℃和520 ℃,玻璃化转变温度(T_g)分别为287 ℃和265 ℃。PI-TF-6F的耐热性性能优于PI-TOF-6F,这是因为二胺TFMB比6FODA的分子结构刚性大,共轭性高,导致PI-TF-6F的分子链柔顺性弱于PI-TOF-6F,分子链运动更困难,热稳定性更好。

如Fig.4(a)所示,使用万能拉伸试验机测试了2种薄膜的应力-应变曲线,PI-TF-6F的拉伸强度为119 MPa,断裂伸长率为4.2%,弹性模量为2143

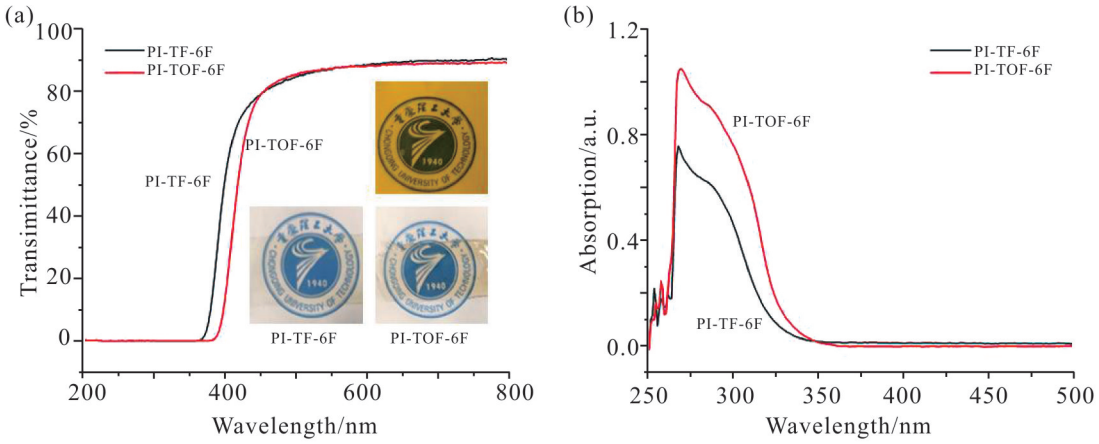


Fig. 5 (a) Ultraviolet-visible transmission spectra of PI-TF-6F and PI-TOF-6F films and (b) absorption spectra in DMF solution

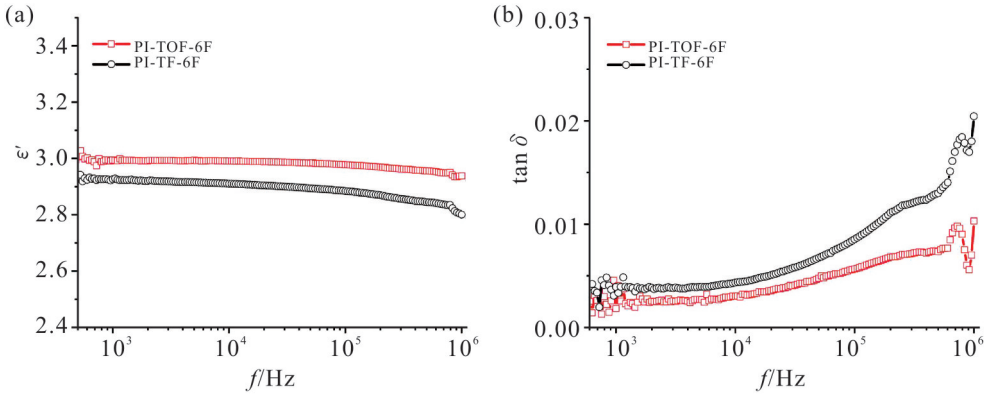


Fig. 6 (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss of PI-TF-6F and PI-TOF-6F films

MPa；PI-TOF-6F的拉伸强度为108 MPa，断裂伸长率为4.8%，弹性模量为2012 MPa，表明2种薄膜的拉伸强度优异，但是韧性差。PI-TF-6F的刚性更大，断裂伸长率和力学性能更差。如Fig.4(b)所示，进一步测试了两种薄膜的XRD衍射谱，薄膜显示出宽而低的弥散峰，其聚集态呈无定形态。PI-TF-6F和PI-TOF-6F最强吸收峰的2θ分别为15°和17°，通过布拉格方程计算出分子链间距分别为0.59 nm和0.52 nm，分子链刚性增加不利于分子链的旋转，分子链间距增加，自由体积增加，进而影响其介电性能。

2.3 PI薄膜的光学性能

含氟聚酰亚胺具有良好的透明性，Fig.5(a)分别为PI-TF-6F和PI-TOF-6F薄膜在200~800 nm处的紫外可见透过光谱图（膜厚约28 um），其截止波长（λ_{cutoff}）分别为371 nm和390 nm，450 nm处的的透过率（T_{450}）分别为78.1%和77.9%，颜色偏浅，明显弱于商用的Kapton薄膜。如Fig.5(b)所示，将其溶解在DMF中，测得紫外吸收的起始波长（λ_{onset}）分别为325 nm和332 nm，对应的光学能隙为3.82 eV和3.73 eV。引入醚键（—O—）会使PI-TOF-6F中的三氟甲基影响苯环上的电子密度分布，使得吸收出现细微变化。其溶液的吸收低于薄膜的吸收是因为薄膜聚集态下分子间相互作用增强，使得吸收红移。

2.4 PI薄膜的介电性能

利用平板式电容法测量了聚酰亚胺薄膜的阻抗性能，其介电常数（ε）和介电损耗（tan δ）由计算得到。如Fig.6(a)所示，PI-TOF-6F和PI-TF-6F 2种薄膜的介电常数随着频率的升高出现细微的下降，在1 kHz下的介电常数分别为3.01和2.92，在10^3 kHz分别略微降至2.94和2.80，低于商用的Kapton薄膜（$\varepsilon\approx$3.50）。如Fig.6(b)所示，PI-TOF-6F和PI-TF-6F 2种薄膜在低频下介电损耗低于0.01，在1 kHz下的介电损耗分别为0.004和0.002，其介电损耗随频率的增大出现略微的增加，在10^3 kHz下分别为0.01和

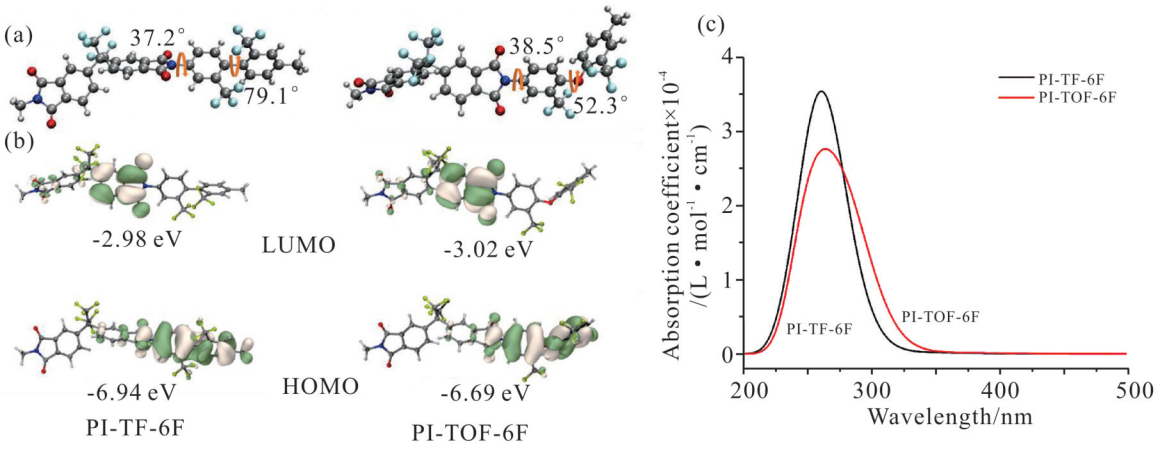


Fig. 7 (a) Geometrically optimized units; (b) HOMOs and LUMOs; (c) simulated ultraviolet absorption spectra of PI-TF-6F and PI-TOF-6F units

Tab. 1 Density, volume parameter, polarizability, dipole moment and relative dielectric constant of PI-TF-6F and PI-TOF-6F units based on theoretical simulation

Units	[a]ρ/(g·cm^{-3})	[a]V_f/nm^3	[a]V_{vdw}/nm^3	α_{FFV}/%	[a]α	[a]μ/Debye	[a]ε_r	[b]ε_r
PI-TF-6F	1.306	240.093	498.469	48.17	479.9	2.16	3.19	2.92
PI-TOF-6F	1.276	237.477	491.710	48.30	484.4	4.12	3.21	3.01

note: [a]theoretical simulation results; [b]experimental test results

0.02,而低的介电损耗能够有效降低微电子器件的发热量及功率损耗。

2.5　PI的理论分析

运用ORCA计算程序优化了2种PI重复单元的基态结构。如Fig.7(a)所示,PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系中二胺残基和二酐残基间的二面角比较接近,分别为37.2°和38.5°;而TFMB和6FODA二胺残基上苯环间的二面角分别为79.1°和52.3°,使得其共轭性增加,有利于增强吸收。如Fig.7(b)所示,PI-TF-6F体系的HOMO与LUMO轨道的能量分别为－6.94 eV和－2.98 eV,能量差为3.96 eV,而PI-TOF-6F体系的HOMO与LUMO轨道的能量分别为－6.69 eV和－3.02 eV,能量差为3.67 eV。HOMO与LUMO轨道之间的能量差越小,越有利于电子的吸收跃迁。同时,计算了它们在基态结构下的垂直激能,得到PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系基态(S_0)到激发态的(S_1)的能量分别为3.53 eV和3.33 eV。如Fig.7(c)所示,根据模拟结果绘制了其理论吸收光谱,PI-TOF-6F的激发能小,使得其紫外吸收红移,薄膜颜色加深,与实验测得的紫外吸收比较接近,这也是PI-TOF-6F薄膜比PI-TF-6F薄膜颜色略深的原因。

PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系的偶极矩(μ)分别为2.16和4.12,较高的偶极矩会使其极化增强。如Fig.8(a)所示,运用Multiwfn和VMD程序绘制了PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系的表面静电势图。从图中可以看出,二胺残基的—CF_3基团表面呈明显的负静电性,而二酐残基的—CF_3基团表面呈明显的电中性,两者二酐残基上羰基—C=O的负静电性最强,分别为－28.59 kcal/mol和－28.27 kcal/mol,最强正静电性部分在二酐残基的苯,分别为27.11 kcal/mol和27.70 kcal/mol。如Fig.8(b)所示,进一步绘制了两者的静电势定量分布图,两者不同静电势区间内的表面积分布相近,10~15 kcal/mol左右的正静电势分布最广(Fig.8(c)和Fig.8(d))。同时,模拟计算了PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系的极化率,分别为479.9和484.4,进一步计算了重复单元的范德华体积,分别为0.7049 nm^{3}和0.7095 nm^3。根据Clausius-Mossotti公式,计算得到PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系理论介电常数分别为3.19和3.21,与实验结果相近。

为了更好地模拟2种PI在纳微米尺度的宏观性能,运用GROMACS软件对其三维晶胞进行了分子动力学模拟。如Fig.9(a)所示,模拟达到平衡时PI-

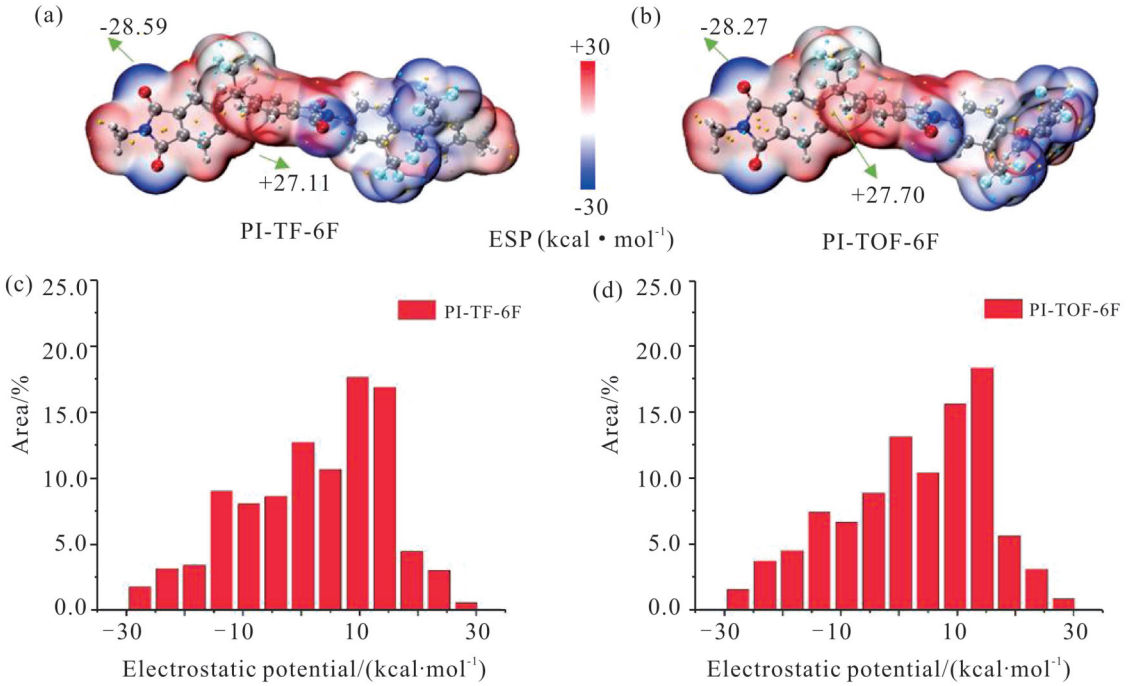


Fig. 8 Electrostatic potential (ESP) maps: (a) PI-TF-6F and (b) PI-TOF-6F units; quantitative distribution diagram of electrostatic potential: (c) PI-TF-6F and (d) PI-TOF-6F units

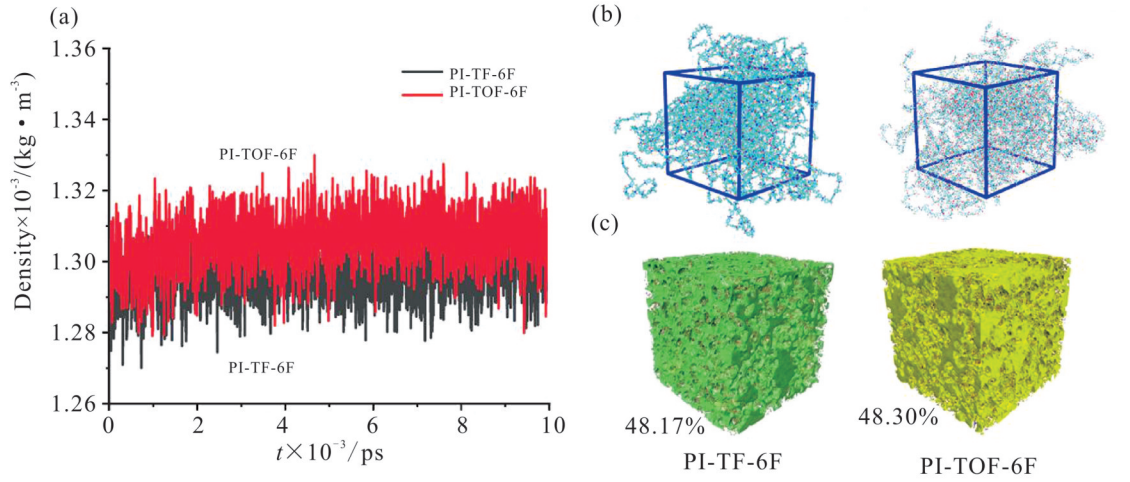


Fig. 9 (a) Density-time curves of PI-TF-6F and PI-TOF-6F, (b) balanced aggregation models of PI-TF-6F and PI-TOF-6F, (c) fraction free volumes of PI-TF-6F and PI-TOF-6F

TF-6F和PI-TOF-6F体系的平均密度分别为1.306 g/cm³和1.276 g/cm³，与实验测得结果相近。如Fig.9(b)所示，PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系平衡后重复单元为20的25条分子链的晶胞尺寸分别为7.786 nm和7.804 nm，均方回转半径（R_g）为7.35 nm和6.55 nm，表明PI-TF-6F体系性比PI-TOF-6F体系的刚性大。如Fig.9(c)所示，PI-TF-6F和PI-TOF-6F体系的自由体积分数（α_{FFV}）分别为48.17%和48.30%，较高的自由体积有利于减少单位空间内的分子数密度，减弱分子间的极化取向，有利于降低薄膜的介电常数。

3 结论

本文制备合成了2种含氟原子的PI-TF-6F和PI-TOF-6F聚酰亚胺薄膜，相对于商业聚酰亚胺Kapton薄膜，具有良好的无色透明性能和低介电性能，在

450 nm的透过率分别为78.1%和77.9%,在1 kHz下的介电常数分别为2.92和3.01。采用密度泛函理论和分子动力学模拟了光学吸收性能和介电常数,较好的辅助佐证了实验结果,为制备无色透明低介电聚酰亚胺薄膜提供了一种思路。

参考文献:

[1] Yang Z, Guo H, Kang C, *et al*. Synthesis and characterization of amide-bridged colorless polyimide films with low CTE and high optical performance for flexible OLED displays[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12: 5364-5376.

[2] Li H, Bao F, Lan X, *et al*. Fluorinated polyimide with triphenyl pyridine structure for 5G communications: low dielectric, highly hydrophobic, and highly transparent[J]. European Polymer Journal, 2023, 197: 112327.

[3] Liu D, Chi H, Ma C, *et al*. Improving in-plane and out-of-plane thermal conductivity of polyimide/boron nitride film with reduced graphene oxide by a moving magnetic field induction[J]. Composites Science and Technology, 2022, 220: 109292.

[4] Zhang C, He X, Lu Q. Polyimide films with ultralow dielectric loss for 5G applications: influence and mechanism of ester groups in molecular chains[J]. European Polymer Journal, 2023, 200: 112544.

[5] Yang D K, Koros W J, Hopfenberg H B, *et al*. The effects of morphology and hygrothermal aging on water sorption and transport in Kapton® polyimide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31: 1619-1629.

[6] Chen H, Huang J, Zhang C, *et al*. Foldable polyimide/ionic liquid composite films with high transmittance and ultraviolet resistance benefiting from the intermolecular multipoint interaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151598.

[7] Bei R, 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, 5: 12807-12815.

[8] Peng J, Wang Q, Wang J, *et al*. Structure and properties of low dielectric constant polyetherimide films containing-CF_3 and cardo groups[J]. Macromolecular Research, 2022, 30: 826-835.

[9] Zuo H T, Gan F, Dong J, *et al*. Highly transparent and colorless polyimide film with low dielectric constant by introducing meta-substituted structure and trifluoromethyl groups[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39: 455-464.

[10] Bao F, Lei H, Zou B, *et al*. Colorless polyimides derived from rigid trifluoromethyl - substituted triphenylenediamines[J]. Polymer, 2023, 273: 125883.

[11] Sawada R, Ando S. Polarization analysis and humidity dependence of dielectric properties of aromatic and semialicyclic polyimides measured at 10 GHz[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128: 6979–6990.

[12] Sawada R, Ando S. Colorless, low dielectric, and optically active semialicyclic polyimides incorporating a biobased isosorbide moiety in the main chain[J]. Macromolecules, 2022, 55: 6787-6800.

[13] Jiang X, Chen K, Li C, *et al*. Ultralow coefficient of thermal expansion and a high colorless transparent polyimide film realized through a reinforced hydrogen-bond network by in situ polymerization of aromatic polyamide in colorless polyimide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 41793-41805.

[14] Ning Z, Yan Y, Wang J, *et al*. High Tg, low dielectric, and colorless transparent polyimides based on rigid 9, 9-spirobixanthene diamines[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 5434-5442

[15] Li Y, Sun G, Zhou Y, *et al*. Progress in low dielectric polyimide film – a review[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107103.

[16] Zhang H, Li H, Xin H, *et al*. Property prediction and structural feature extraction of polyimide materials based on machine learning[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2023, 63: 5473-5483.

[17] Lei H, Li X, Wang J, *et al*. DFT and molecular dynamic simulation for the dielectric property analysis of polyimides[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 786: 139131.

[18] He X, Zhang S, Zhou Y, *et al*. The “fluorine impact” on dielectric constant of polyimides: a molecular simulation study

[J]. Polymer, 2022, 254: 125073.

[19] Park H, Choi H, Kim J, *et al*. Density functional theory-based approach for dielectric constant estimation of soluble polyimide insulators[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2024, 128: 2528-2536

[20] Neese F. The ORCA program system[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2012, 2: 73-78.

[21] Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33: 580-592.

[22] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular Graphics, 1996, 14: 33-38.

[23] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, *et al*. GROMACS: high performance molecular simulations through multi- level parallelism from laptops to supercomputers[J]. SoftwareX, 2015, 1: 19-25.

Preparation and Theoretical Simulation of Colorless and Transparent Fluorine Polyimides with Low Dielectric Constant

Yujie Pu, Jinghong Zhang, Fuyu Yang, Quanchi Tian, Lunjun Qu

(*College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China*)

ABSTRACT: Two kinds of polyimide PI-TF-6F and PI-TOF-6F films were prepared by the reaction of 2, 2'-di (trifluoromethyl) diaminobiphenyl (TFMB) and 2, 2'-bis (trifluoromethyl)-4,4'-diaminophenyl ether (TFODA) with hexafluorodianhydride (6FDA), respectively. Their structures were confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and infrared spectroscopy (IR). The color transparency and dielectric properties were studied. The results show that the cutoff wavelength of PI-TF-6F and PI-TOF-6F films is 371 nm and 390 nm, and the transmittance at 450 nm is 78.1% and 77.9%, the dielectric constant is 2.92 and 3.01 at 1 kHz with the dielectric loss lower than 0.01, respectively. Then, the optical absorption energy and dielectric constant were simulated and predicted based on density functional theory (DFT) and molecular dynamics theory (MD). The vertical excitation energy of PI-TF-6F and PI-TOF-6F units is 3.53 eV (351 nm) and 3.33 eV (372 nm), the polarizability is 479.9 and 484.4, and the relative dielectric constant is 3.19 and 3.21, respectively. These simulation results provide a reference for the further design and preparation of polyimide with colorless, transparent and low dielectric constant.

Keywords: polyimide; theoretical simulation; colorless transparence; dielectric constant; charge transfer