高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING
http://pmse.scu.edu.cn

含联苯结构的高频低介电聚酰亚胺薄膜的制备与性能

王淼，王文彬，刘适，李林蔓，龚鹏剑，程沛，秦家强
（四川大学 高分子科学与工程学院 先进高分子材料全国重点实验室（四川大学），四川 成都 610065）

摘要：为满足高频通讯对聚酰亚胺（PI）薄膜低介电常数（D_k）和低介电损耗（D_f）的需求，本文基于联苯结构能够促进分子链有序堆砌的特性，使用含联苯结构的二酐（HDA）和二胺（BAPB），通过调控联苯含量制备了一系列 PI 薄膜。结果表明，随着联苯含量的增加，分子链堆砌更有序，在 17~40 GHz 频率范围内介电损耗显著下降。在 20.9 GHz，D_k 从 3.42 降至 3.07，D_f 从 0.0156 降至 0.0065。同时，柔性醚键含量的增加使玻璃化转变温度（T_g）略有降低，所得薄膜仍保持优异的热稳定性和力学性能。本研究为高频低介电 PI 薄膜的分子结构设计提供了新的依据。

关键词：高频通讯；聚酰亚胺；联苯结构；介电常数；介电损耗

高性能聚酰亚胺（PI）因其优异的耐高温性、机械强度、化学稳定性及绝缘性能，在航空航天[1]、微电子[2-5]、柔性显示[6, 7]和多孔隔膜[8]等领域具有广泛应用前景。然而，随着高频通信技术的发展，常见的芳香族聚酰亚胺薄膜在高频下的介电常数和介电损耗较高（D_k 为 3.4~3.6，D_f 为 0.010~0.014），易导致信号传输延迟和衰减[9]。因此，研究开发高频低介电常数和低介电损耗的聚酰亚胺薄膜，已成为当前介电材料领域的研究热点[10, 11]。

联苯结构堆砌排列能力强，在高频低介电聚酰亚胺分子设计中展现出独特优势[12, 13]。介电常数与材料的摩尔极化率成正比，增加非极性的联苯结构比例，可有效稀释单位体积内极性基团的密度，降低整体分子极化率，从而实现 D_k 的降低[14]。此外，联苯结构具有强的分子间相互作用，促进分子链形成更有序的排列堆叠，抑制交变电场下偶极子的弛豫损耗，从而降低 D_f[15, 16]。

本文基于联苯结构的特性，设计引入了含联苯结构的联苯二醚二酐（HDA）和 4,4'-双（4-氨苯氧基）联苯（BAPB），通过调控联苯含量制备一系列聚酰亚胺薄膜。系统研究联苯结构含量变化对分子链堆砌行为、高频介电性能、热性能及力学性能的影响，为高频通信用聚酰亚胺薄膜材料的分子结构设计提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-氧双邻苯二甲酸酐（ODPA）纯度 99.5%，4,4'-二氨基二苯醚（ODA）纯度 99.5%，常州市阳光药业有限公司；4,4'-双（4-氨苯氧基）联苯（BAPB）纯度 99.5%，天津众泰材料科技有限公司；4,4'-联苯二酚（纯度 99%），4-硝基邻苯二甲腈（纯度 98%），碳酸钾（分析纯），氢氧化钾（分析纯），二

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0152
收稿日期：2026-03-27
基金项目：国家重点研发计划（2023YFB3812800）；国家自然科学基金资助项目（U24A20284）
通讯联系人：秦家强，主要从事耐热高分子与功能材料研究，E-mail: jqqin@scu.edu.cn

甲基亚砜（分析纯），上海泰坦科技股份有限公司；N-甲基吡咯烷酮（NMP），N,N'-二甲基乙酰胺（DMAc），乙酸酐，冰乙酸，盐酸，去离子水，无水乙醇，成都科隆化工有限公司。

1.2 二酐单体的合成

参考文献方法合成二酐单体[17]，具体合成步骤如下。

（1）4,4'-双（3,4-二氰基苯氧基）联苯（HTA）的合成：将 4-硝基邻苯二甲腈（2.8 g），4,4'-联苯二酚（1.8621 g），DMSO（30 mL），K_2CO_3（4.14 g）放入单口瓶中，在室温下搅拌 48 h，然后升温至 60 ℃搅拌 2 h。将混合物倒入 700 mL 去离子水中，收集沉淀物，得到 HTA 淡黄色粉末，产率为 90%。^{1}H-NMR（400 MHz，DMSO-d6）：δ8.14（d，J = 8.5 Hz，2H），δ7.87（d，J = 2.5 Hz，2H），δ7.83（d，J = 8.5 Hz，4H），δ7.47（dd，J = 8.8 Hz，2H），δ7.31（d，J = 8.8 Hz，4H）。

（2）联苯二醚二酐（HDA）的合成：在单口瓶中加入 1 g HTA，1.6 g KOH，12.5 mL 无水乙醇和 12.5 mL 水，升温至 100 ℃反应 50 h。趁热过滤，将滤液倒入 1000 mL 水中，滴加稀盐酸溶液调节 pH = 1~2，过滤、烘干，得到淡黄色粉末。依次用冰醋酸/乙酸酐（V:V = 2:1）混合溶剂和乙酸酐/DMAc（V:V = 1:10）混合溶剂进行重结晶，得到 HDA 单体白色粉末，产率为 65%。^{1}H-NMR（400 MHz，DMSO-d6）：δ8.11（d，J = 8.5 Hz，2H），δ7.86（d，J = 8.5 Hz，4H），δ7.59（d，J = 8.5 Hz，2H），δ7.52（s，J = 2 Hz，2H），δ7.32（d，J = 8.5 Hz，4H）。

1.3 PI 的合成

采用两步法合成 PI，合成路径图如 Fig.1 所示。以 HDA 与 ODA 聚合体系为例，将二胺单体溶于 NMP 中，完全溶解后加入等摩尔比的二酐单体，控制体系固含量为 10 wt%，搅拌反应 24 h，得到聚酰胺酸（PAA）溶液。通过调控联苯结构比例，得到了 5 种 PAA 体系，分别是 ODPA-ODA（P0）、50%HDA-50%ODPA-ODA（P1）、HDA-ODA（P2）、HDA-50%BAPB-50%ODA（P3）、HDA-BAPB（P4），特性粘度分别为 2.67、1.48、1.58、2.11 和 2.33 dL/g。将上述 PAA 溶液均匀涂覆于玻璃板上，以 80 ℃/1 h，140 ℃/1 h，220 ℃/1 h，300 ℃/0.5 h 的工艺进行热酰亚胺化，得到对应的 PI 薄膜。

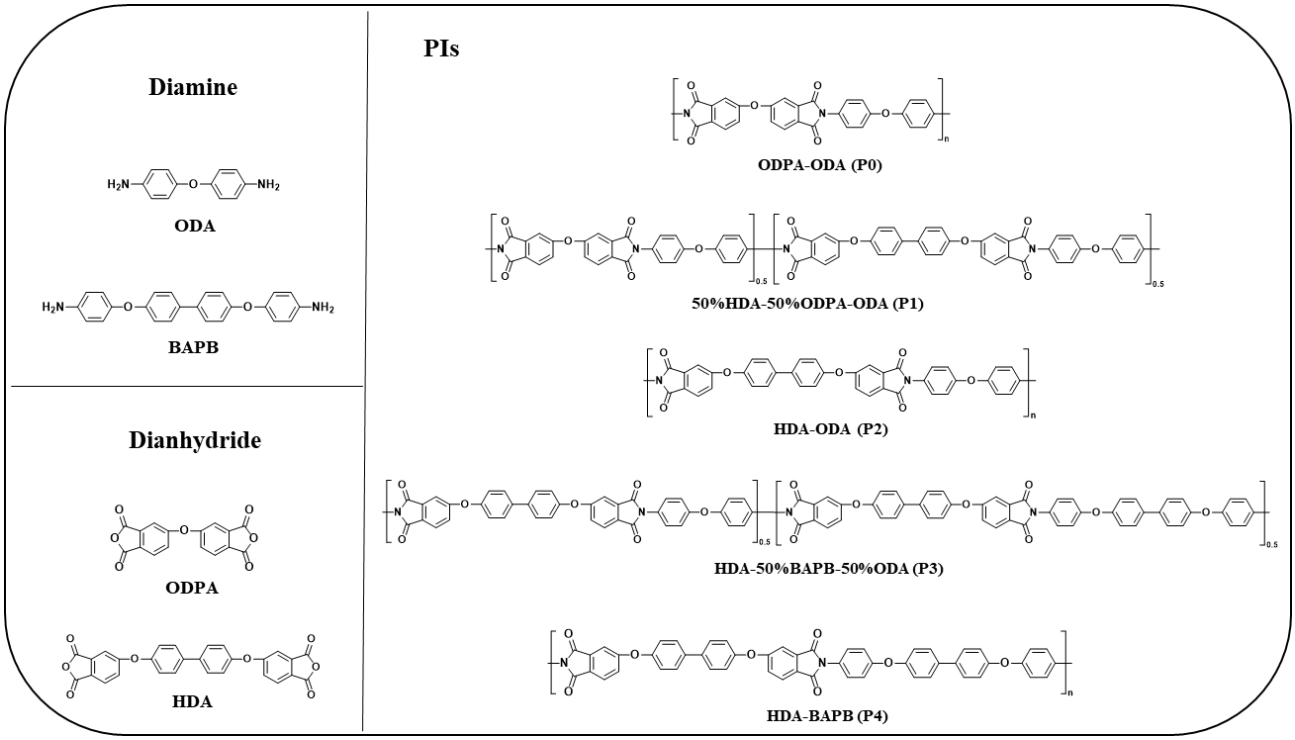


Fig. 1　Synthesis route of polyimides

1.4　测试与表征

1.4.1　核磁共振氢谱分析：采用德国 Bruker AV II-400 MHz 型核磁共振波谱仪进行 ^{1}H-NMR 分析，以氘代 DMSO（DMSO-d6）为溶剂。

1.4.2　红外光谱表征：采用美国 Nicolet is50 型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）进行分析，使用全反射模式，扫描范围为 4000~525 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}。

1.4.3　特性粘度测试：采用合肥申谊玻璃制品有限公司的 0.4~0.5 mm 乌式粘度计对特性粘度进行测定。配置 PAA 试样浓度为 0.2 g/dL，测试温度为 25 ℃。

1.4.4　X 射线衍射分析：采用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪（XRD）进行分析，靶材为铜靶，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描速度 5˚/min，角度为 5˚~90˚。

1.4.5　高频介电测试：使用矢量网络分析仪（Ceyear，3672C）对分离式圆柱腔（SPR1840）进行测试，频率为 17~40 GHz，温度为 25 °C，湿度为 70%。

1.4.6　动态力学热分析（DMA）：采用美国 Q850 型仪器进行测试。采用拉伸模式，测试温度范围为 50~350 °C，测试频率为 1 Hz，升温速率为 10 °C/min。

1.4.7　热失重分析（TGA）：采用瑞士梅特勒托利多 TGA2 型仪器进行，在 N_2 氛围下测试，测试温度范围为 50~800 °C，升温速率为 10 °C/min。

1.4.8　力学性能测试：采用美国 Instron 5967 型电子万能试验机进行拉伸性能测试，样品长 3 cm，宽 1 cm，拉伸夹具标距为 1.5 cm，测试速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 红外结构分析

采用 FT-IR 对 PI 薄膜的化学结构进行表征，结果如 Fig.2 所示。PI 薄膜在 1779 cm^{-1} 和 1716 cm^{-1} 处出现明显的 C=O 伸缩振动峰，在 1369 cm^{-1} 处出现 C—N 的伸缩振动峰，在 1233 cm^{-1} 处出现 C—O—C 醚键的特征吸收峰。同时，在 1620 cm^{-1} 与 1510 cm^{-1} 处没有酰胺基团的吸收峰。上述结果说明联苯体系聚酰亚胺已完全亚胺化。

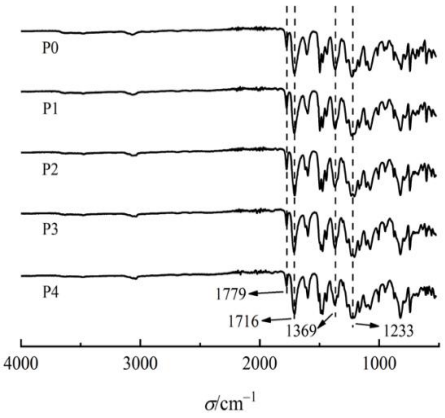


Fig. 2 FT-IR spectra of PI films

2.2 XRD 表征

采用 X 射线衍射分析了联苯结构含量对 PI 薄膜聚集态结构的影响，结果如 Fig.3 所示。所有 PI 薄膜呈现一个弥散峰，且随着联苯含量的增加，P0~P4 的衍射峰峰形逐渐趋于尖锐，半峰宽减小。上述结果表明，联苯结构的引入使分子链的有序性呈增加的趋势。

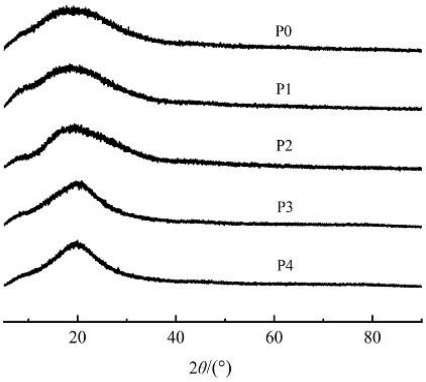


Fig. 3 X-ray diffractograms of PI films

2.3 高频介电性能

采用矢量网络分析仪对 PI 薄膜的高频介电性能进行测试，结果如 Fig.4 所示。如 Fig.4(a)所示，随着联苯含量的增加，相比于 P0 体系，引入联苯结构的体系介电常数在不同频率下均有不同程度的降低。以 20.9 GHz 为例，P0 体系的介电常数为 3.42，P4 体系降至 3.07。PI 分子链中的联苯结构与醚键属于低极性基团，其含量的增加稀释了单位体积内强极性基团的密度，从而降低了分子极化率，使 PI 薄膜的介电常数下降。如 Fig.4(b)所示，相比于介电常数，介电损耗在不同频率下随联苯含量增加的变化规律更为显著。随着联苯含量的增加，介电损耗从 P0 的 0.0156 持续降至 P4 的 0.0065，降幅达 58%。结

合 XRD 分析结果，随着联苯含量的增加，分子链排列的有序程度增加，有效抑制了偶极子在交变电场下的弛豫损耗，从而降低了 PI 薄膜的介电损耗。以上结果表明，联苯结构的引入提升了 PI 薄膜的高频介电性能，且对介电损耗的降低作用尤为显著。

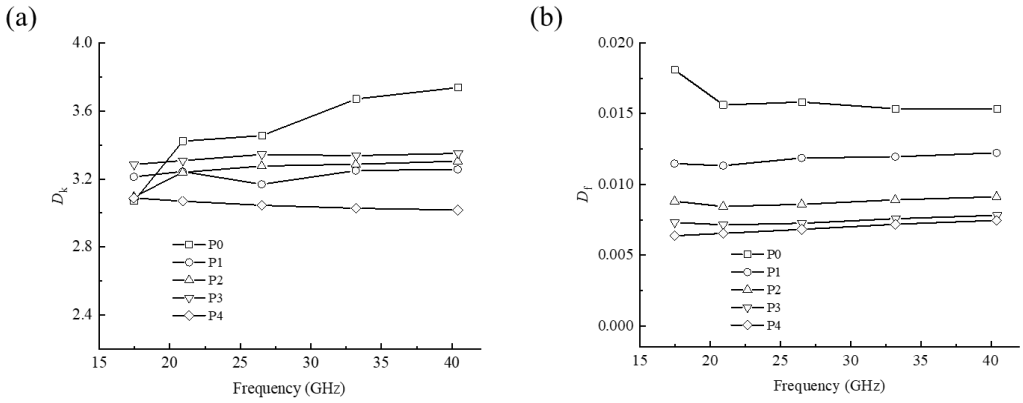


Fig. 4　(a) Dielectric constant and (b) dielectric loss of PI films at 17~40 GHz

2.4　热性能

采用 TGA 和 DMA 对 PI 薄膜的热稳定性和玻璃化转变温度进行测试，结果如 Fig.5 所示，相关数据汇总于 Tab.1。如 Fig.5(a)所示，随着联苯含量的增加，PI 薄膜的热分解温度呈现略微下降的趋势。PI 薄膜热失重达 5%时的分解温度（$T_{d5\%}$）从 P0 的 535 ℃降至 P4 的 507 ℃，热失重达 10%时的分解温度（$T_{d10\%}$）从 P0 的 556 ℃降至 P4 的 536 ℃。如 Fig.5(b)所示，随着联苯结构含量的增加，分子链中柔性醚键的比例相应增加，使分子链柔顺性增大，玻璃化转变温度（T_g）逐渐降低。P0~P4 样品的 T_g 从 293 ℃逐渐降至 257 ℃。但所有 PI 薄膜的 $T_{d5\%}$高于 495 ℃，$T_{d10\%}$高于 525 ℃，T_g 高于 255 ℃，在 800 ℃时的残留量超过 50%。上述结果表明所制备的 PI 薄膜具有优良的耐热性能，且联苯含量的增加未对 PI 薄膜的热分解温度产生明显影响。

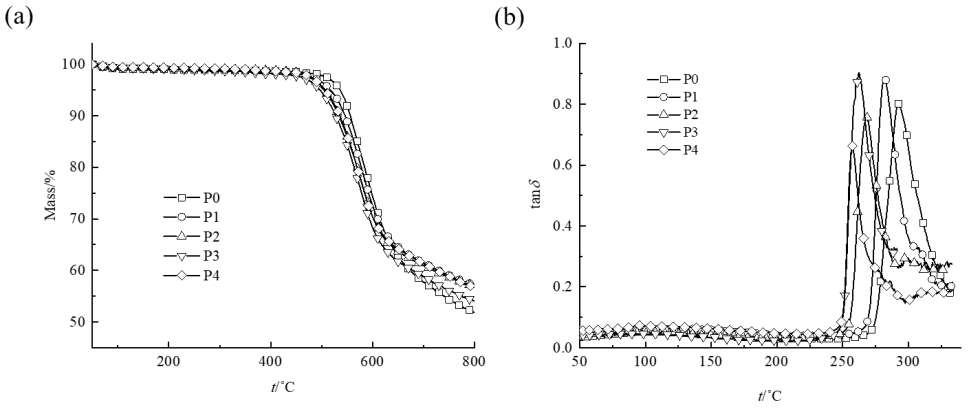


Fig. 5　(a) TG and (b) loss factor curves of PI films

Tab. 1　Thermal properties of PI films

Samples	$T_{d5\%}$/℃	$T_{d10\%}$/℃	Residual mass/%	T_g/℃

P0	535	556	52	293
P1	517	546	57	282
P2	504	534	57	269
P3	496	528	54	263
P4	507	536	57	257

2.5 力学性能

采用万能拉伸机对 PI 薄膜的力学性能进行表征，结果如 Fig.6 所示。PI 薄膜的拉伸强度为 111.6~128.9 MPa，杨氏模量为 2.61~3.02 GPa，断裂伸长率在 10.5%~13.0%的范围内。上述结果表明 PI 薄膜具有良好的力学性能。

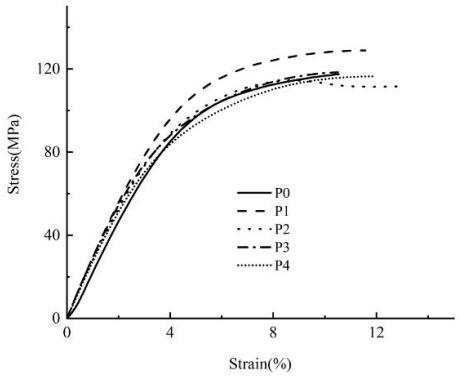


Fig. 6 Stress-strain curves of PI films

3 结论

本文设计合成了含联苯结构的二酐单体 HDA，并与含联苯结构的二胺单体 BAPB 以及不含联苯结构的单体 ODPA、ODA 进行组合，通过调控联苯含量，采用两步法制备了一系列联苯结构的聚酰亚胺薄膜。研究结果表明，随着联苯结构含量的增加，PI 分子链更加有序规整堆砌。在 17~40 GHz 频率范围内，联苯结构含量的增加使 PI 薄膜的介电损耗发生了明显降低。在 20.9 GHz 下，介电常数从 3.42 降至 3.07，介电损耗从 0.0156 降至 0.0065。同时，所有 PI 薄膜的 $T_{d5\%}$高于 495 ℃，T_g 高于 255 ℃，拉伸强度高于 110 MPa，表现出优异的热稳定性和力学性能。本研究为高频低介电性能的聚酰亚胺薄膜的制备提供了新的依据。

参考文献：

[1] Gouzman I, Grossman E, Verker R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1807738.

[2] Islam Z, Fu Y, Deb H, et al. Polymer-based low dielectric constant and loss materials for high-speed communication network: Dielectric constants and challenges[J]. European Polymer Journal, 2023, 200: 112543.

[3] Zheng W, Yang T, Qu L, et al. Temperature resistant amorphous polyimides with high intrinsic permittivity for electronic applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 436: 135060.

[4] Li Y, Pu Z W, Yang Z Z, et al. Design and synthesis of fluorinated polyimides with low thermal expansion and enhanced dielectric properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 685: 938-947.

[5] Zhang D, Li L, Wang Y, et al. Methods and strategies to decrease the dielectric properties of polyimide films: a review[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2023, 108: 1-12.

[6] 蒲玉婕, 张景洪, 杨馥瑜, 等. 无色透明低介电含氟聚酰亚胺的制备与理论模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(6): 16-24.

Pu Y J, Zhang J H, Yang F Y, et al. Preparation and theoretical simulation of colorless and transparent fluorine polyimides with low dielectric constant[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(6): 16-24.

[7] Shen J, Jiang P, Wang Y, et al. Soluble sulfoxide biphenyl polyimide film with transmittance exceeding 90%[J]. Polymer, 2022, 254: 125050.

[8] 柏雨婷, 严岑琪, 李祯, 等. 采用原位成孔法制备热闭孔特性的高强度聚酰亚胺多孔薄膜[J]. 物理化学学报, 2024, 40(9): 83-89.

Bai Y T, Yan C Q, Li Z, et al. Preparation of high-strength polyimide porous films with thermally closed pore property by in situ pore formation method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2024, 40(9): 83-89.

[9] Liu H, Sawada R, Yanagimoto S, et al. Frequency-dependent dielectric properties of aromatic polyimides in the 25–330 GHz range[J]. Applied Physics Letters, 2024, 124: 232903.

[10] Kim J, Nam K H. Intrinsic low-dielectric constant and low-dielectric loss polyimides[J]. Fibers and Polymers, 2025, 26: 4673-4690.

[11] Nagella S R, Ha C S. Structural designs of transparent polyimide films with low dielectric properties and low water absorption: a review[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 2090.

[12] 刘飞龙, 徐勇, 王新龙, 等. 联苯型聚酰亚胺的研究和应用进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(11): 202-205.

Liu F L, Xu Y, Wang X L, et al. Research and application progress of biphenyl polyimides[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(11): 202-205.

[13] Yu Z, Fang Y, Lu X, et al. Methyl side-group-regulated terphenyl polyimides with high heat resistance and ultralow thermal expansion for OLED applications[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 6658-6666.

[14] Li H, Wei P, Wang Y, et al. High-frequency 5G substrate: low dielectric biphenyl polyimide with low CTE and high thermal stability[J]. Materials Today Advances, 2024, 23: 100514.

[15] Bei R, Chen K, Liu Q, et al. Relationship among the water adsorption, polymer structure, and high-frequency dissipation factor: Precise analysis of water adsorption of low-dielectric constant polyimide films[J]. Macromolecules, 2024, 57: 2142-2153.

[16] Fang Y, He X, Kang J C, et al. Colorless transparent and thermally stable terphenyl polyimides with various small side groups for substrate application[J]. European Polymer Journal, 2024, 202: 112640.

[17] Liu C, Wang J, Lin E, et al. Synthesis and properties of phthalonitrile-terminated oligomeric poly(ether imide)s containing phthalazinone moiety[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 460-468.

Preparation and Properties of High-Frequency Low-Dielectric Polyimide Films Containing Biphenyl Structure

Miao Wang, Wenbin Wang, Shi Liu, Linman Li, Pengjian Gong, Pei Cheng, Jiaqiang Qin

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: To meet the demands of high-frequency communication for polyimide (PI) films with low dielectric constant (D_k) and low dielectric loss (D_f), this study leverages the ability of biphenyl structures to promote the orderly stacking of molecular chains. A series of PI films were prepared by controlling the biphenyl content using dianhydride (HDA) and diamine (BAPB) containing biphenyl structures. The results demonstrate that as the biphenyl content increases, the molecular chain stacking becomes more ordered, and the dielectric loss significantly reduces within the frequency range of 17~40 GHz. At 20.9 GHz, D_k decreases from 3.42 to 3.07, and D_f decreases from 0.0156 to 0.0065. Meanwhile, the increase in the content of flexible ether bonds slightly lowers the glass transition temperature (T_g), although the resulting films still maintain excellent thermal stability and mechanical properties. This study provides new insights into the molecular design of high-frequency, low-dielectric PI films.

Keywords: high frequency communication; polyimide; biphenyl structure; dielectric constant; dielectric loss