



聚四氟乙烯纤维/聚酰亚胺低介电常数复合膜的制备及其性能分析

史帅达, 傅雅琴

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为了降低聚酰亚胺(PI)的介电常数和介电损耗, 以加捻聚四氟乙烯(PTFE)纤维为中间层, PI膜为底层和表面层, 制备 PI/PTFE 纤维/PI 复合膜, 并对复合膜的结构形貌、介电性能、击穿强度、力学性能和热性能进行系统分析。结果表明: 复合膜保留了 PTFE 纤维的化学结构和高结晶度, 并呈现出内含孔隙的 PI/PTFE 纤维/PI 三明治结构; 在制备复合膜时利用加捻 PTFE 纤维的低介电常数和低介电损耗的特性, 同时在复合膜中引入空气, 可使制备所得复合膜具有较低的介电常数和介电损耗; 在电场频率为 10 GHz 时, 复合膜的介电常数达到 1.51, 介电损耗达到 0.001; 复合膜的击穿强度为 93.8 kV/mm, 较 PI 膜有所降低; 复合膜纵向拉伸强度可达 118.9 MPa, 失重 5% 的温度高达 534 °C, 表现出良好的力学和热学性能。该研究可为研发高频电场下具有低介电性能的 PI 提供新的方法和实验参考。

关键词: 三明治结构; 聚四氟乙烯纤维; 聚酰亚胺; 低介电常数; 复合膜

中图分类号: TB383.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)03-0139-07

引文格式: 史帅达, 傅雅琴. 聚四氟乙烯纤维/聚酰亚胺低介电常数复合膜的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2025, 53(2): 139-145.

Reference Format: SHI Shuaida, FU Yaqin. Preparation of a PTFE fiber/polyimide composite film with low dielectric constant and analysis of its properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2025, 53(2): 139-145.

Preparation of a PTFE fiber/polyimide composite film with low dielectric constant and analysis of its properties

SHI Shuaida, FU Yaqin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To reduce the dielectric constant and dielectric loss of polyimide (PI), a PI/PTFE fiber/PI composite film was prepared by using twisted PTFE fiber as the middle layer and PI film as the bottom and surface layers. The structure and morphology, dielectric properties, breakdown strength, mechanical properties and thermal properties of the composite film were systematically analyzed. The results showed that the composite film retained the chemical structure and high crystallinity of PTFE fibers, and presented the PI/PTFE fiber/PI sandwich structure containing pores; in the preparation of the composite film, the low dielectric constant and low dielectric loss properties of twisted PTFE fibers were utilized while air was introduced into the composite film, which made the composite film have a low dielectric constant and dielectric loss; when the electric field frequency was 10 GHz, the dielectric constant of the composite film reached 1.51 and the dielectric loss reached 0.001; the breakdown strength of the composite film was 93.8 kV/mm, lower than that of PI; its longitudinal tensile strength could reach 118.9 MPa, and the temperature of 5% weight loss was as high as 534 °C, showing good mechanical and thermal

收稿日期: 2024-04-09 网络出版日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A20264)

作者简介: 史帅达(1998—), 男, 河南安阳人, 硕士研究生, 主要从事高频工况下低介电聚酰亚胺复合材料方面的研究。

通信作者: 傅雅琴, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

properties. The study provides a new method and experimental reference for developing PI with low dielectric properties under a high frequency electric field.

Key words: sandwich structure; PTFE fiber; polyimide; low dielectric constant; composite film

0 引言

近年来,随着微电子工业、5G 通信技术的高速发展,电子产品对高集成、耐高频、高速和高功率特性的要求越来越高^[1-3]。层间介质材料较高的介电常数(D_k)和介电损耗(D_f)会导致串线干扰、信号传输滞后和传输功耗增加^[4],这使得制备高频工况下具有低介电性能的介质材料成为研究热点。聚酰亚胺(PI)是一种性能优异的绝缘介质材料,因具有出色的热稳定性、耐溶剂性、力学性能和介电性能,被广泛应用于微电子、通信等行业^[5-7]。然而,常规 PI 膜介电常数较高(D_k 在 3.2 左右),在高频工况下往往更高,这与高频电子设备绝缘层材料 $D_k < 3.0$ 的需求仍存在差距^[8-9]。因此,研发出在高频下具有较低的介电常数、良好的热稳定性和机械性能的 PI 膜具有重要的社会价值和科学意义。

目前,大量的文献报道了降低 PI 介电常数的改性方法^[10-14],如通过引入具有较大体积和空间位阻的刚性非平面共轭结构,可以有效降低 PI 链的堆积密度,从而制备低介电常数 PI^[15]。然而由于昂贵的成本和繁琐的工艺,目前还难以实现工业化量产。通过构造或引入多孔结构来引入空气($D_k = 1$),可以有效降低 PI 的介电常数^[16-17],但这种结构对材料的拉伸强度有较大损失。通过将 PI 与低介电性能的聚合物混合,引入低偶极矩群降低材料的分子极化率,是降低介电常数和介电损耗最简单、经济的方法^[18-21]。聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有全“氟代”、高度对称分子链结构以及极低偶极矩的聚合物,其 D_k 和 D_f 分别为 2.1 和 0.0003^[22-23]。将 PTFE 与 PI 复合,有望降低 PI 的介电常数和介电损耗。然而,由于 PTFE 极低的表面能和化学惰性,PTFE 粉末难以在 PI 溶液中均匀分散,在一定程度上影响了介电常数^[24-25]。

以加捻 PTFE 纤维为填料对 PI 进行改性,一方面可以基于 PTFE 本身的低介电常数和低介电损耗的特性,降低复合膜在高频工况下的介电常数和介电损耗;另一方面,通过加捻结构可以将空气引入复合膜中,有望进一步降低复合膜的介电常数和介电损耗。由此,本文以加捻 PTFE 纤维为中间层,PI 膜为底层和表面层,制备 PI/PTFE 纤维/PI 复合

膜,并对复合膜的结构形貌、介电性能、击穿强度、力学性能和热性能进行分析,以期为研发高频电场下具有低介电性能的 PI 提供新的方法和实验参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚酰胺酸溶液(PAA,型号:JNC5371,质量分数为 20%,东莞市东霖高分子材料有限公司),双捻聚四氟乙烯纤维(PTFE,2 根纤维加捻,单根纤维直径 180 μm ,捻度:420 捻/m,无捻 PTFE 纤维,单根纤维直径 200 μm ,孝感市珈一纺织品有限责任公司)。

1.2 PI 膜的制备

取 5 g 的 PAA 溶液,放入真空装置中抽真空 1 h 以排除溶液中的气泡。首先将 PAA 溶液浇注于洁净的玻璃板上,然后利用手动刮膜机刮涂成膜,最后在马弗炉中进行阶梯热酰亚胺化,自然冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$,即可得到 PI 膜。马弗炉升温程序为:80 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1 h、150 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1 h、220 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 3 h,升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.3 三明治结构复合膜的制备

取 5 g 的 PAA 溶液放入真空装置中抽真空 1 h 以排出溶液中的气泡。将 PAA 溶液浇注在干燥洁净的玻璃板上,利用刮膜机刮涂成膜,液膜厚约为 350 μm ,并在马弗炉内进行固化处理(分别设置 80 $^{\circ}\text{C}$ 1 h、150 $^{\circ}\text{C}$ 1 h、220 $^{\circ}\text{C}$ 3 h 三组参数,升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 得到底层 PI 膜;将双捻 PTFE 纤维整齐排列在底层 PI 膜上,排列密度控制在 18 根/cm;再将 PAA 溶液浇注 PTFE 纤维上,利用刮膜机刮涂成膜,液膜厚约 400 μm ,置于烘箱中在 50 $^{\circ}\text{C}$ 预固化处理 2 h;后置于马弗炉内进行固化处理(分别设置 80 $^{\circ}\text{C}$ 1 h、150 $^{\circ}\text{C}$ 1 h、220 $^{\circ}\text{C}$ 3 h 三组参数,升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),自然冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$,得到三明治结构的 PI/PTFE 纤维/PI 复合膜(简称 TFPI 复合膜)。将 TFPI 复合膜从玻璃板剥离,80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h,得到 PTFE 纤维质量分数为 50%的复合膜,总膜厚为 550 μm 。在其他制备条件不变的情况下,在预固化过程中使用真空烘箱,对 PTFE/PI 液膜做抽真空处理,制备得到复合膜并记为 DTFPI 复合膜,作为对照样品 1。其他制备条件同 TFPI 复合膜,仅将双捻纤维换成无捻纤

维,制备得到无捻 PTFE 纤维质量分数为 50% 的复合膜,并记为 SFPI 复合膜,将其作为对照样品 2。

1.4 测试与表征

1.4.1 TFPI 复合膜结构表征

采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Thermo Electron Corp) 对样品官能团结构进行表征分析,采用 ATR 法,测试范围: $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。测试前,将样品在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 2 h,以避免水分对红外测试的影响。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 discover, Bruker) 表征样品结晶结构,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$,步进速度 $0.2(^{\circ})/\text{s}$ 。

1.4.2 TFPI 复合膜形貌观测

采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, 德国卡尔蔡司股份公司) 观察薄膜的截面及微观形貌,由于 PI 和 PTFE 具有耐低温的特性难以用液氮脆断,故将样品用剪刀剪出平整的切口,喷金处理后观察,测试电压为 3 kV,工作距离为 8.5 mm。通过 X 射线三维显微镜 (Xradia 610 Versa) 观测样品的内部结构形貌,分辨率为 $2.8427 \text{ }\mu\text{m}$ 。

1.4.3 TFPI 复合膜介电性能测试

采用矢量网络分析仪 (E5071C, Agilent Technologies) 测定样品的介电性能,测试前先将样品在烘箱中 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 以去除水分,测试频率 $8.2 \sim 12.4 \text{ GHz}$,测试方法为波导法。

1.4.4 TFPI 复合膜击穿强度测试

采用击穿电压测试仪 (BDJC-50 kV, 北京北广精密仪器) 测定样品的电击穿强度,测试样品的尺寸为 7 cm (长) $\times 4 \text{ cm}$ (宽)。

1.4.5 TFPI 复合膜力学性能测试

利用万能材料试验机 (Instron-3367, Instron)

测试复合膜纵向的拉伸性能,拉伸试样规格为 $30 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 0.55 \text{ mm}$,拉伸速度为 $2 \text{ mm}/\text{min}$,有效样本容量为 5。

1.4.6 TFPI 复合膜的热稳定性测试

使用热重分析仪 (TG 209, Netzsch) 测试样品热稳定性,样品量为 $5 \sim 8 \text{ mg}$,测试温度 $30 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $40 \text{ mL}/\text{min}$ 的 N_2 氛围,升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TFPI 复合膜的结构分析

图 1(a) 为 PI 膜、PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的红外光谱图。PI 膜在 1772 、 1708 、 1371 cm^{-1} 处所显示的吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰、 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动峰和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰。PTFE 纤维在 1203 cm^{-1} 和 1147 cm^{-1} 处出现 CF_2 对称和不对称伸缩振动吸收峰^[26]。在 TFPI 复合膜中可以观察到上述特征峰,且峰的位置没有明显的变化。这表明复合后,对 PI 膜和 PTFE 纤维的化学结构基本没有影响。图 1(b) 为 PI 膜、PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的 XRD 图谱,从图中可以看出,PI 膜在 $15^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 观察到一个宽峰,没有明显的定型峰。PTFE 纤维在 $2\theta = 18^{\circ}$ 、 31.7° 、 36.8° 、 49.3° 、 56.4° 分别对应的特征峰为 (100)、(110)、(107)、(210)、(300)^[27], (100) 衍射峰对应 PTFE 纤维高度结晶的结构。TFPI 复合膜因添加了具有高结晶度的 PTFE 纤维,在 $2\theta = 18^{\circ}$ 也观察到了较强的衍射峰,衍射峰的位置较 PTFE 纤维没有明显变化。通过 FTIR 和 XRD 分析可知,经过溶液浇注法制备的三明治结构 TFPI 复合膜中,PTFE 纤维的结晶结构未发生显著改变。

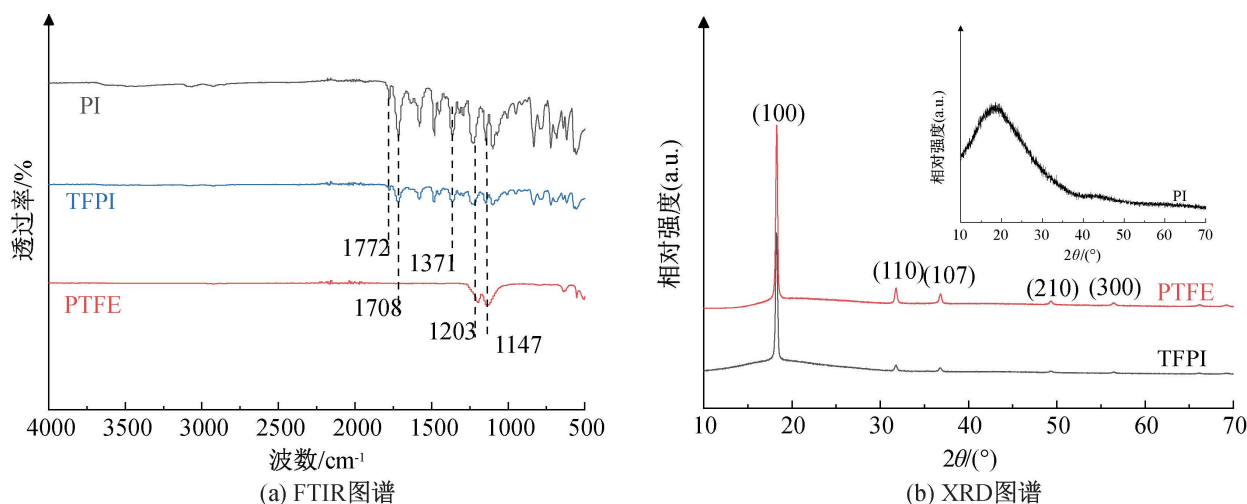
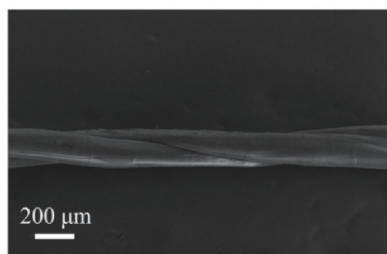


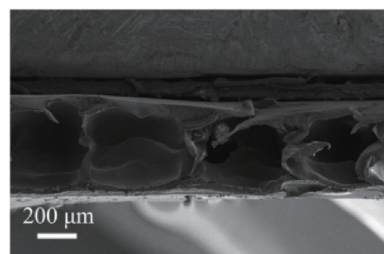
图 1 PI 膜、TFPI 复合膜与 PTFE 纤维的 FTIR 图谱和 XRD 图谱

2.2 TFPI 复合膜形貌分析

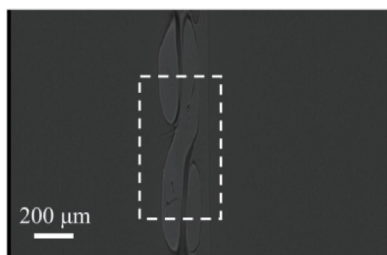
图 2(a)是 PTFE 纤维 SEM 图像,从中可以观察 PTFE 纤维双加捻形貌。图 2(b)是 TFPI 复合膜的截面 SEM 图像,从中可以观察到 PI 膜将排列整齐的 PTFE 纤维包覆在夹层中,形成一种 PI/PTFE 纤维/PI 三明治结构的复合膜。为了进一步观测和分析 TFPI 复合膜夹层的内部结构和特征,



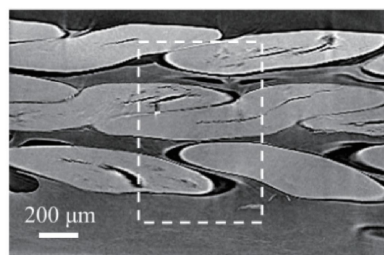
(a) 双捻PTFE纤维SEM图像



(b) TFPI复合膜截面SEM图像



(c) TFPI复合膜纵向CT图像



(d) TFPI复合膜横向CT图像

图 2 PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的 SEM 图像和 CT 图像

2.3 TFPI 复合膜的介电性能分析

TFPI 复合膜在 8.2~12.4 GHz 的介电常数曲线如图 3(a)所示。在 8.2~12.4 GHz 频段,TFPI 复合膜的 D_k 为 1.49~1.56, D_f 为 0.00006~0.011。在电场频率为 10 GHz 时,PI 膜的 D_k 为 3.45,TFPI 复合膜的 D_k 为 1.51。结果表明:溶液浇注制备的三明治结构 TFPI 复合膜在高频工况下具有超低介电常数,较商业化 PI 膜下降 56%。这主要归因于 PTFE 具备低介电常数的特性,同时 PTFE 纤维加捻结构中引入了空气(微观形貌如图 2 所示),因而降低了 PI 膜的介电常数。PTFE 是一种具有全“氟代”高度对称结构的低介电常数聚合物,其 D_k 约为 2.1。首先,当 PTFE 纤维作为填料被引入 PI 膜中时,氟原子原子核对核外电子的吸引力很强,电子与原子核的相互作用很大,电子云密度很高,在外加电场的刺激下氟原子的极化率很低,从而降低 TFPI 复合膜整体的分子极化率。其次,PTFE 纤维具有较大的表面积,会在一定程度上增加整个体系的自由体积,降低体系的酰亚胺化密度。此时,介电常数的降低可以用介电限制效应来解释^[28],即当 PTFE 纤维被引入 PI 基体中,形成了松散的 PI 和 PTFE 链形态,导致自由体积的增加,有效地降低 TFPI 复合膜的介电常数。

对 TFPI 复合膜进行 X 射线三维扫描,结果如图 2(c)和图 2(d)所示。从图 2(c)和图 2(d)中可以观测,在加捻的 PTFE 纤维之间存在孔隙,造成这种现象的原因可能是 PAA 溶液在包覆 PTFE 纤维过程中,因加捻造成相邻 PTFE 纤维微小缝隙处的空气不易排出,从而造成固化后复合膜中孔隙的存在(图中虚线标示处)。

为了分析引入空气对复合膜介电性能的影响,在浇注上层 PAA 溶液后对液膜抽真空处理,以最大限度排除双捻 PTFE 纤维缝隙处的空气,制备得到 DTFPI 复合膜,其在 10 GHz 时的 D_k 为 2.03(如图 3(a)所示),较商业化 PI 膜下降 41.1%。通过 TFPI 复合膜与 DTFPI 复合膜的对比,证明 TFPI 复合膜中存在一定量的空气($D_k=1$),空气的存在有效地降低了复合膜的介电常数。为了明确 TFPI 复合膜中的空气由加捻 PTFE 纤维引入,在其他条件相同的情况下,以无捻 PTFE 纤维替代加捻 PTFE 纤维,制备得到 SFPI(对照样品 2),其在 10 GHz 时的 D_k 为 1.94(如图 3(a)所示)。从图 3(a)中可以看出,SFPI 与 DTFPI 复合膜在 10 GHz 时的介电常数基本类似。上述结果表明,加捻 PTFE 纤维的引入显著降低了 PI 膜的介电常数。

TFPI 复合膜的介电损耗如图 3(b)所示,TFPI 复合膜的介电损耗在 10 GHz 时为 0.001,相较于商业化 PI 膜($D_f=0.013$)大幅降低。TFPI 复合膜极低的介电损耗主要归因于 PTFE 极低的介电损耗特性,其源于 PTFE 聚合物主链的对称构象有效地中和了 CF 键的偶极力,产生零偶极矩,从而限制了极化行为的发生,复合膜的介电损耗大幅降低。然

而,PI 分子链末端的羰基($C=O$)或羟基($-OH$)等极性官能团导致分子之间的偶极-偶极相互作用

增强、电子云结构发生变化,导致分子内部的极化行为增加,进而影响复合膜的介电损耗^[29]。

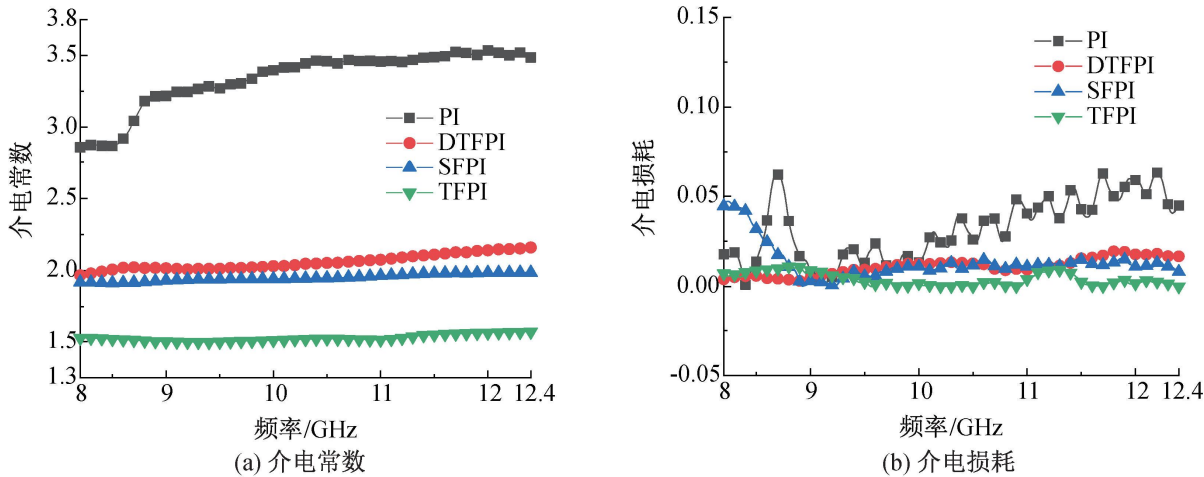


图 3 PI 膜与 DTFPI、SFPI、TFPI 复合膜的介电常数与介电损耗曲线

2.4 TFPI 复合膜的击穿强度分析

TFPI 复合膜的击穿强度如图 4 所示。TFPI 复合膜的击穿强度(93.8 kV/mm)低于 PI 膜的击穿强度(157.8 kV/mm),其击穿强度的劣化可能是因为:复合膜内部存在的孔隙会增大材料的缺陷密度,电场在孔隙处的分布不均匀,当局部受到较大场强时,导致击穿的发生,从而降低了整体的击穿强度;另外,击穿往往沿较短的路径发生,PTFE 纤维之间排列较为松散,且 PI 膜与 PTFE 纤维之间存在

空隙,这为电流提供了最短或最低电阻路径,故而导致击穿强度降低^[30-31]。

2.5 TFPI 复合膜的力学性能分析

图 5 为 TFPI 复合膜与 PI 膜拉伸强度与拉伸模量。PI 膜的拉伸强度为 97.2 MPa,TFPI 复合膜的纵向拉伸强度为 118.9 MPa。TFPI 复合膜拉伸强度较 PI 膜略微升高,这主要是因为 PTFE 纤维的拉伸强度较高,复合膜的总体拉伸强度符合复合则。Li 等^[32]通过溶剂交换过程将湿的 sPI 薄膜转移到水浴中形成多孔 sPI 薄膜,其介电常数为 2.0,拉伸强度仅为 25 MPa。与之相比,TFPI 复合膜在介电常数更低的优势下,具有更高的拉伸强度。另外,相比 PI 膜,TFPI 复合膜的拉伸模量升高,说明 TFPI 复合膜在拉伸受力时不容易发生变形,表现出较高的模量。这是因为高模量的 PTFE 纤维在中间层起到骨架支撑的作用,PTFE 纤维被固化后作为 PI 的增强相,从而使模量提高。综上所述,TFPI 复合膜由于 PTFE 纤维的引入,使得拉伸强度和拉伸模量有所提高。

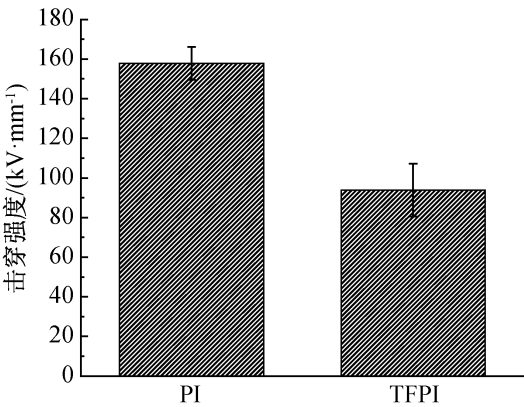


图 4 PI 膜与 TFPI 复合膜击穿强度

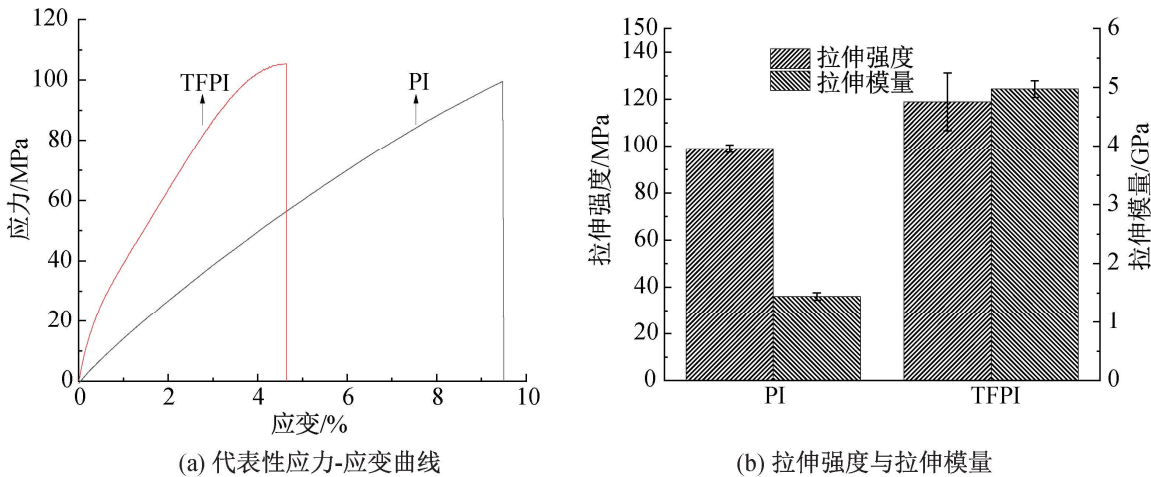


图 5 PI 膜与 TFPI 复合膜的拉伸强度与拉伸模量

2.6 TFPI 复合膜的热稳定性分析

图 6 是在 N₂ 氛围下进行的 PI 膜、PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的 TGA 曲线。为了便于分析,将 PI 膜、PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的热重分析数据对比列入表 1 中。结合图 6 和表 1,可以看出,PI 膜和 PTFE 纤维的起始分解温度($T_{d0\%}$)均高于 450 °C,PTFE 纤维在 600 °C 几乎完全分解,PI 膜在失重 5%的热分解温度($T_{d5\%}$)和 10%的热分解温度($T_{d10\%}$)分别是 500 °C 和 522 °C,PI 膜在 800 °C 时失重不到 50%,原因是芳香杂环结构使 PI 具有优异的热稳定性。PTFE 纤维的 $T_{d5\%}$ 和 $T_{d10\%}$ 分别是 532 °C 和 539 °C,TFPI 复合膜的 $T_{d5\%}$ 和 $T_{d10\%}$ 分别是 534 °C 和 543 °C,较 PTFE 纤维略有升高,这主要是由于 PTFE 纤维的热稳定性略高于 PI 膜,这使得复合膜在高温下更加稳定;此外,当 PI 作为外层的膜时,在 PTFE 纤维外层形成一层屏障,阻止了 PTFE 纤维的热分解,从而使得 TFPI 复合膜的分解温度高于单个材料的分解温度。在 600 °C 后,TFPI 复合膜不再分解,其原因是 N₂ 氛围下的 TGA 测试提供了非氧气环境,并且由于其长链聚合物结构和含氮杂原子的存在,使其在高温下更加稳定,这些特性使得它在 N₂ 气氛下更难分解。对于 TFPI 复合膜, $T_{d5\%}$ 和 $T_{d10\%}$ 热失重温度高于 520 °C,体现出良好的热稳定性。

表 1 PI 膜、PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的热性能参数

试样	$T_{d0\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10\%}/^{\circ}\text{C}$
PI 膜	452	500	522
PTFE 纤维	506	532	539
TFPI 复合膜	507	534	543

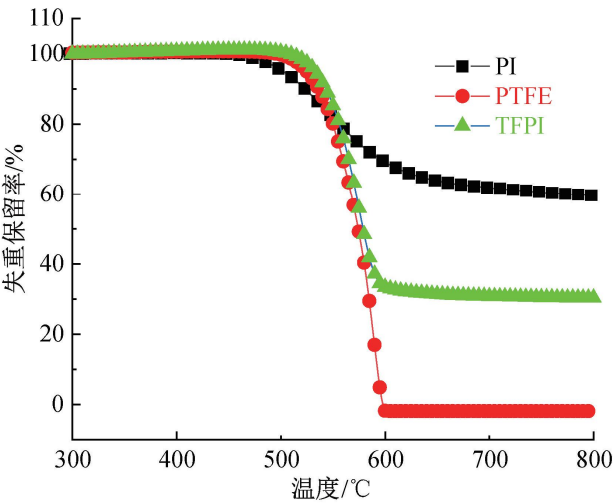


图 6 PI 膜、PTFE 纤维和 TFPI 复合膜的热失重曲线

3 结 论

本文利用 PTFE 纤维的低介电常数和低介电

损耗的特性以及纤维加捻引入空气后的特点,以 PAA 溶液为前驱体,以双捻 PTFE 纤维作为芯层,制备了 PI/PTFE 纤维/PI 三明治结构的复合膜(TFPI 复合膜),研究了 TFPI 复合膜的介电性能、力学性能和热稳定性,所得主要结论如下:

a)经溶液浇注法制备的 TFPI 复合膜保留了 PTFE 纤维的化学结构和高结晶度,加捻 PTFE 纤维接触间隙在固化后有空隙存在;

b)双捻 PTFE 纤维质量含量为 50%的 TFPI 复合膜,在 8.2~12.4 GHz 频段,其 D_k 为 1.49~1.56, D_f 为 0.00006~0.011,在 10 GHz 时,其 D_k 为 1.51, D_f 为 0.001。击穿强度为 93.8 kV/mm,显示复合膜在高频下具有超低的介电常数和介电损耗;TFPI 复合膜的拉伸强度达到 118.9 MPa,断裂伸长率相较于 PI 膜降低,拉伸模量升高;TFPI 复合膜在 $T_{d5\%}$ 和 $T_{d10\%}$ 热失重温度均高于 530 °C,体现出良好的热稳定性。

本文以加捻 PTFE 纤维为芯层制备 PTFE 纤维/PI 三明治结构复合膜,以较低的成本和简单的实验方法解决了 PI 在高频率介电常数和介电损耗偏高的问题,为研发高频电场下具有低介电性能的 PI 提供了新的方法和实验参考。

参考文献:

[1] Constantinou I, Yi X P, Shewmon N T, et al. Effect of polymer-fullerene interaction on the dielectric properties of the blend[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(13): 1601947.

[2] Wang L, Yang J, Cheng W H, et al. Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency signal transmission[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 434.

[3] 贺娟, 陈文求, 陈伟, 等. 低介电常数聚酰亚胺薄膜材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2023, 56(9): 1-6.

[4] Ni H J, Liu J G, Wang Z H, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28: 16-27.

[5] Li T, Sun Y, Dai H Y, et al. Characterization of intrinsic low-polyimide films studied by positron annihilation[J]. Materials Science and Engineering: B, 2022, 278: 115652.

[6] Li Y H, Sun G H, Zhou Y, et al. Progress in low dielectric polyimide film: A review[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107103.

[7] Tafreshi O A, Ghaffari-Mosanenzadeh S, Karamikamkar S, et al. Novel, flexible, and transparent thin film polyimide aerogels with enhanced thermal insulation and high service temperature [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(13): 5088-5108.

- [8] Hu J H, Chen C, Yang F, et al. High performance polyimides containing bio-molecule adenine building block from DNA[J]. *Polymer*, 2018, 146: 407-419.
- [9] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(7): 907-974.
- [10] Kourakata Y, Onodera T, Kasai H, et al. Ultra-low dielectric properties of porous polyimide thin films fabricated by using the two kinds of templates with different particle sizes[J]. *Polymer*, 2021, 212: 123115.
- [11] Wu X L, Cai J, Cheng Y R. Synthesis and characterization of high fluorine-containing polyimides with low-dielectric constant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(16): e51972.
- [12] 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(4): 455-464.
- [13] 贝润鑫, 陈文欣, 张艺, 等. 低介电常数聚酰亚胺薄膜的研究进展[J]. *绝缘材料*, 2016, 49(8): 1-11.
- [14] 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): 1042-1075.
- [15] Zhong M, Wu X M, 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.
- [16] He Z A, Xie J W, Liao Z W, et al. Hierarchical porous structure contained composite polyimide film with enhanced dielectric and water resistance properties for dielectric material [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 151: 106030.
- [17] Li T, Sun Y, Dai H Y, et al. Preparation and characterization of low- κ polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyimide hybrid films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 278: 125716.
- [18] Chen Z G, Zhang Y, Zhao J Q, et al. Imparting low dielectric constant and high toughness to polyimide via physical blending with trifluoropropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(9): 2809-2816.
- [19] Luo J P, Tong H, Mo S, et al. Integrated exploration of experimentation and molecular simulation in ester-containing polyimide dielectrics[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(2): 963-972.
- [20] 高春, 翟建广, 邹明辉. 超低介电常数氟化聚酰亚胺合成与性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(1): 28-32.
- [21] 王金昌, 陈文兴, 吕汪洋, 等. 含氟聚酰亚胺纺丝溶液的流变性能研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2011, 28(4): 501-504.
- [22] Wei H R, He W H, Li Q Z, et al. Glass fiber/polytetrafluoroethylene composite with low dielectric constant and thermal stability for high-frequency application [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(17): 28449-28456.
- [23] Zhang Y, Liu Z Y, Zhang X L, et al. Sandwich-layered dielectric film with intrinsically excellent adhesion, low dielectric constant, and ultralow dielectric loss for a high-frequency flexible printed circuit[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(31): 11749-11759.
- [24] Li R K, Liu Z Y, Chen R, et al. In-situ fabrication of polyimide microphase and its effects on the mechanical and dielectric properties of polytetrafluoroethylene composite films [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 166: 107381.
- [25] Zhang W, Jiang H Z, Nie Y, et al. Composite films with low dielectric constant and dielectric loss factor at high frequency prepared from polyimide and polytetrafluoroethylene [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(12): 4226-4234.
- [26] Xu X L, 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.
- [27] Sato K, Tominaga Y, Imai Y, et al. Deformation capability of poly (tetrafluoroethylene) materials: Estimation with X-ray diffraction measurements[J]. *Polymer Testing*, 2022, 113: 107690.
- [28] Calleja G, Jourdan A, Ameduri B, et al. Where is the glass transition temperature of poly (tetrafluoroethylene)? A new approach by dynamic rheometry and mechanical tests[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 2214-2222.
- [29] Zhang C G, He X J, Lu Q H. 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.
- [30] Qiang D Y, Wang Y, Alhabill F N, et al. Study on quantification method for dispersion and distribution of sphere-like particles and relationship with AC/DC breakdown strength in polymer nanocomposites [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2020, 27(2): 343-351.
- [31] Yu G, Cheng Y J. Effects of inorganic ZnO particle doping on crystalline polymer morphology and space charge behavior[J]. *Coatings*, 2020, 10(10): 932.
- [32] Li H J, Kong X Y, Wang S X, et al. Sustainable dielectric films with ultralow permittivity from soluble fluorinated polyimide[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3095.

(责任编辑:刘国金)