

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2023.05.013

## 聚酰亚胺/中空玻璃微球低介电复合膜的制备及应用

朱唐宋, 王一平, 张 懿, 贾叙东, 张秋红\*

(高性能高分子材料与技术教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京, 210023)

**摘 要:** 由于 5G 通讯频率和电路集成化的提高, 出现信号传输延迟及功率损耗增大等一系列问题, 对聚合物的低介电性能提出了更高的要求. 本文设计合成了一类含中空玻璃微球的有机无机复合聚酰亚胺低介电薄膜材料——聚酰亚胺/中空微球(PI/SiO<sub>2</sub>-Air)复合膜. 复合材料中的中空玻璃微球经过氨基化处理得到表面含有大量可反应性官能团, 进一步以该微球作为化学交联位点, 得到了均匀分散的 PI 复合薄膜, 同时在复合膜中引入了均匀分布的微孔结构. 所制备的 PI 复合膜具有优异的力学性能, 其拉伸强度可达 201.6 MPa. 此外, 复合 PI 膜具有优异的低介电性能, 在 1 MHz 测试条件下的介电常数可低至 2.42, 介电损耗低至 0.0348. Weibull 击穿场强最高可达 227 kV·mm<sup>-1</sup>, PI 复合膜表现出更高的热稳定性, 吸湿率低至 1.75%. 该类低介电 PI 复合薄膜具有优异的综合性能, 在高频率、低延迟特性的 5G 通讯材料领域具有潜在的应用前景.

**关键词:** 聚酰亚胺, 中空微球, 低介电常数, 复合材料

**中图分类号:** O63      **文献标志码:** A

## Preparation and application of polyimide/hollow glass microsphere composite films with low dielectric properties

Zhu Tangsong, Wang Yiping, Zhang Yi, Jia Xudong, Zhang Qiuhong\*

(Key Laboratory of High Performance Polymer Material and Technology of MOE, Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

**Abstract:** The high frequency and circuit integration of the 5th generation (5G) mobile networks communication results in a series of problems, such as delayed signal transmission and increased power loss, which require polymers as substrates to have lower dielectric properties. In this paper, a kind of low dielectric organic-inorganic composite polyimide (PI) film material containing hollow glass microspheres--polyimide/hollow microspheres (PI/SiO<sub>2</sub>-Air) composite film was designed and prepared. The hollow glass microspheres in the composites were modified by aminopropyltriethoxysilane. Furthermore, the microspheres were used as chemical cross-linking sites to obtain uniformly dispersed PI composite films, and a uniformly distributed microporous structure was introduced into the composite films. The as-prepared PI composite films have excellent mechanical properties with a maximum tensile strength of 201.6 MPa. In addition, the composite PI films have superior low dielectric constant and dielectric loss, with dielectric constant as low as 2.42 and dielectric loss as low as 0.0348 at a frequency of 1 MHz. The Weibull distribution can reach up to 227 kV·mm<sup>-1</sup>, and the PI composite films also exhibit higher thermal stability, with a moisture absorption rate as low as 1.75%. These low dielectric PI composite films have excellent comprehensive performance and have potential applications in the field of 5G communication materials with high frequency and low delay characteristics.

**Key words:** polyimide, glass hollow microspheres, low dielectric constant, composite film

基金项目: 国家自然科学基金(22075130, 21875102)

收稿日期: 2023-05-31

\* 通讯联系人, E-mail: chemzqh@nju.edu.cn

2023年1月,工信部调整频率使用规划,通过新增毫米波频段(E波段,71~76/81~86 GHz)大带宽微波通信系统频率使用规划等方式,进一步满足5G基站等场景应用需求,并为6G预留频谱资源.这标志我国在6G通讯网络规划更进一步,6G相较5G通信频率更高,对通信材料本身也提出了更高的要求.

高频通信要求传播介质材料的介电常数和介电损耗要小,且在较宽频率范围内保持稳定.5G对低介电材料的介电常数要求在2.8~3.2<sup>[1]</sup>,远远小于4G对介电常数要求在3.4~3.7的标准.低介电材料目前主要用于天线材料和柔性线路板材料.4G时代的天线制造材料开始采用聚酰亚胺(Polyimide, PI)膜.但普通PI在高频下(GHz)损耗十分明显<sup>[2]</sup>,无法满足5G终端的需求,随着电子产品的传输高频化和高速数字化,在印制电路板的介质层中传输信号时,不可避免地会发生信号传输速度减慢,或者信号传输时间延迟和传播衰减等现象<sup>[3]</sup>,因此降低介电常数与介电损耗对高频通信材料十分重要.

目前降低介电常数的主流方法主要有两种.一种为在PI分子链内引入含氟基团、刚性的非共轭大环结构及脂环结构等.例如Li et al<sup>[4]</sup>将三氟甲基基团引入PI链段中,将介电常数降低至3.16;Qi et al<sup>[5]</sup>将硅氧烷片段引入PI链段中,将介电常数降低至2.48;Volksen et al<sup>[6]</sup>合成了含降冰片烯、环丁烷等脂环结构的酸酐分子,将介电常数降低至2.6.上述研究对于PI介电的降低主要取决于单体酸酐或二胺分子的成功设计合成,但也存在含氟含硅基团对PI材料的本征介电常数降低程度有限,引入脂环结构导致PI材料热稳定性下降等问题.另一种是在PI材料中引入多孔结构,通过自由控制孔结构的尺寸及调整设计孔隙率实现对PI材料介电性能的控制,例如将聚环氧丙烷作为不稳定组分模板引入PI基底中在高温下分解成孔,介电常数降低至2.5<sup>[7]</sup>;Zhang et al<sup>[8]</sup>将二氧化硅空心管与PI进行自组装作为多孔填料,在3 wt%的添加量下将介电常数降低至2.9.上述研究方法不需要单体含有复杂的结构,因此可以使用一些廉价的单体在维持PI材料性能的同时显著降低生产成本.因此,在PI材料中引入

多孔结构进行改性成为近些年的研究热点.

中空玻璃微球作为常见的聚合物填充材料,由外层的玻璃层和内层的中空结构组成,具有高抗压强度、高击穿场强以及低密度等诸多优点<sup>[9-10]</sup>,常用作树脂、塑料及橡胶等高分子材料填充剂,用于制备超轻材料、消声材料及阻燃材料等方面<sup>[11-13]</sup>.目前文献报道的中空玻璃微球对聚酰亚胺材料进行改性主要聚焦于增加其隔热<sup>[14-16]</sup>、隔音<sup>[17]</sup>性能,增加热稳定性<sup>[18]</sup>,增强摩擦学性能<sup>[19]</sup>等方面,对其改性后材料的相容性<sup>[20]</sup>与力学性能的影响<sup>[21]</sup>也有部分报道,但对于中空玻璃微球用于高击穿场强、低介电材料方面的报道却较少.

针对高频通信中低介电薄膜材料的应用需求,本文设计并合成了一类具有低介电常数、低介电损耗、高力学强度以及高击穿场强的有机/无机杂化聚酰亚胺/中空玻璃微球复合膜.我们对中空微球进行氨基化修饰,使其在PI基底中分散性良好,进而通过氨基与PI中二酐单体的反应增加了聚酰亚胺的交联密度,进一步提高了材料的力学性能.由于微孔的引入,复合膜材料的介电常数和介电损耗都发生了明显的下降.此外,PI链段间存在分子链间电荷转移效应<sup>[22-23]</sup>(CT interaction),这是PI链与链之间的明显的 $\pi$ - $\pi$ 堆叠作用造成的,也同时也造成了PI介电常数过高、颜色较深等问题<sup>[24-27]</sup>,引入氨基化的中空微球作为交联位点,可以有效降低CT作用,通过向中空微球中引入具有极低介电常数的空气( $\epsilon'=1$ ),进一步降低PI的介电常数.复合薄膜中微球粒子具有高绝缘性,且有机-无机杂化薄膜材料具有较好的界面相容性,这使得复合膜的击穿场强也大大提高(图1).本文采用氨基化修饰的中空玻璃微球作为合成复合材料的主要手段,具有反应条件温和,可通过特征参数的调控来调整复合材料的微观形态和性质的特征,使其具备高频低信号延迟材料的应用前景.

## 1 实验部分

**1.1 原料和试剂** 对苯二胺(PDA):分析纯,罗恩试剂;4,4'-二氨基二苯醚(ODA):分析纯,天津希恩思试剂;3,3',4,4'-联苯四甲酸酐(s-BPDA):分析纯,天津希恩思奥普德科技有限公司;3-氨基

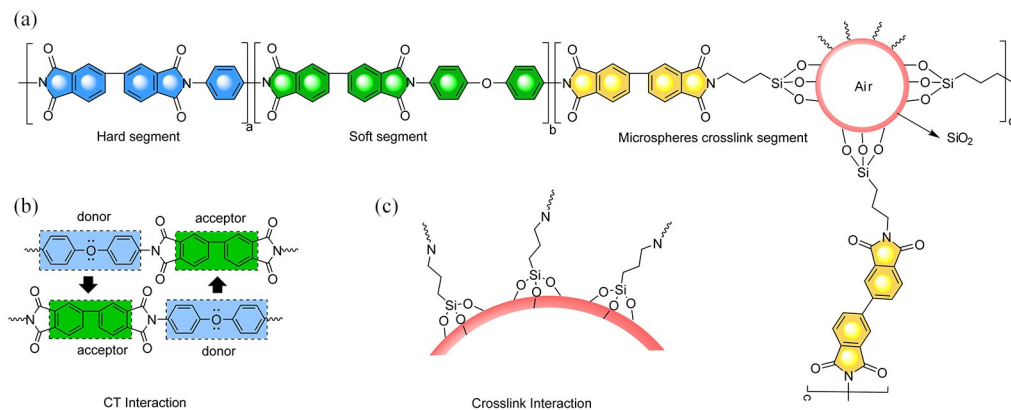


图 1 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的分子结构设计(a)、分子链间相互作用示意图(b)及中空玻璃微球上的交联作用示意图(c)

Fig. 1 The molecular structure design of PI/SiO<sub>2</sub>-Air composite films (a), CT interaction (b), and crosslink interaction on hollow glass microspheres (c)

丙基三乙氧基硅烷(ATPS):分析纯,天津希恩思奥普德科技有限公司;中空玻璃微球:iM30K, 3M Microspheres;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC):分析纯(带分子筛),上海迈瑞尔生化科技有限公司;无水乙醇、二氯甲烷(DCM)、乙醚(Et<sub>2</sub>O)、丙酮(Acetone):分析纯,安徽泽升科技有限公司;过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、冰醋酸(CH<sub>3</sub>COOH):分析纯,国药化学试剂有限公司;PDA,ODA,s-BPDA均经过升华装置提纯;所有溶剂均经过溶剂处理系统除水后使用。

**1.2 测试与表征** 采用扫描电子显微镜(日本岛津SHIMADZU SSX-550 SEM)观察微球及复合物薄膜的表面形貌;红外光谱采用傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker Tensor 27)得到,波数范围为4000~400 cm<sup>-1</sup>;应力-应变谱图采用电子万能试验机(美国Instron Model 34SC-1)得到,测试条件参照GB/T 1040.3-2006,拉伸速度为5 mm·min<sup>-1</sup>,测试温度为25℃,样条为标准哑铃状条,样条宽度为2 mm,标距为10 mm,每个样品测试五次取平均值;介电频谱图采用宽频介电和阻抗谱仪(德国Novocontrol Concept 80)得到,测试频率为10<sup>-2</sup>~10<sup>7</sup> Hz,测试温度为25℃,测试前样品经60℃干燥6 h处理,以除去样品中的水分,测试时的相对湿度小于40%,薄膜厚度为25~75 μm,采用直径为2 cm的圆形铜电极;复合膜的成型加工采用间隙式涂布机(厦门茂森自动化设备MS-

ZN320B)得到。击穿场强由耐压测试仪(武汉长江耐压测试仪)测试得到,测试温度为25℃,样品经60℃真空干燥过夜处理。样品尺寸为10 cm×10 cm,测试尺寸为2 cm×2 cm。采用五点取样法:取样点分别为正方形样品的四角和中心。测试区域使用导电铜胶带覆盖上、下极;接触角测试由表界面张力测量仪(德国Dataphysics Instruments Gmb OCA30)测试得到,测试溶剂为超纯水,每个样品测试五次取平均值。

### 1.3 实验步骤

**1.3.1 中空玻璃微球的羟基化处理** 将中空玻璃微球依次用去离子水、丙酮、去离子水超声处理三次,过滤烘干,使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、乙醇和浓硫酸的混合溶剂(体积比为1:1:3)在超声条件下活化处理35 min,过滤后多次用去离子水洗涤滤饼至中性后烘干备用。

**1.3.2 中空玻璃微球的氨基化处理** 将羟基化处理后的中空玻璃微球分散至ATPS溶液中,加入0.4 mL冰醋酸,室温条件下搅拌12 h,过滤后依次用去离子水、丙酮和去离子水超声处理三次,真空干燥12 h。

**1.3.3 聚酰胺酸(PAA)溶液的制备** 反应开始前,将二胺单体在40~50℃下真空干燥12 h,将二酐单体在100~110℃下真空干燥24 h,在氮气氛围中:将ODA(0.90 g),PDA(0.13 g)加入带有机械搅拌、恒温低温浴槽、温度计和恒压滴液漏斗



的 100 mL 三颈烧瓶中,室温下搅拌,加入 12 mL 无水 DMAC 溶解,待完全溶解后,控制温度至 10 °C,将 2.14 g *s*-BPDA 溶解于 8 mL 无水 DMAC 中,以 1 mL·min<sup>-1</sup> 的滴加速率逐滴滴加至反应体系中,待出现爬杆现象后,继续反应 2 h 后结束反应,除气后得到 PAA 溶液。

**1.3.4 聚酰亚胺/中空玻璃微球(PI/SiO<sub>2</sub>-Air)薄膜材料的制备** 将氨基化修饰后的中空玻璃微球按照 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 15 wt% 的比例分别加入到 PAA 溶液中充分搅拌反应后,使用间隙式涂布机刮涂得到厚度均一的聚酰亚胺酸溶液薄膜,在 60 °C 低温下烘干大部分 DMAC 溶剂,得到聚酰胺酸薄膜,以 100, 160, 220, 280, 320, 350 °C 为不同梯度进行程序升温,升温速率为 1 °C·min<sup>-1</sup>,保温 1 h,再自然冷却至室温,将聚酰亚胺薄膜从基板上剥离,升温至 80 °C 进行退火,得到表面平整、厚度均一的聚酰亚胺薄膜,根据中空玻璃微球固含量的不同分别命名为 Homo-PI, PI-1, PI-2, PI-3, PI-4。

## 2 结果与讨论

**2.1 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的表面形貌表征** 图 2 为 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的扫描电镜图,表征中空微

球在 PI 基底中的分散性。图 2a 和 2b 为中空微球与 PI 复合前后的形貌对比,可以看出中空微球均匀地分散于 PI 基底中,中空微球在 PI 基底中维持了完整的球状结构,没有发生明显的团聚和破裂现象。图 2c 为中空微球进行氨基化修饰后的表面形貌图,可以看出经过氨基化修饰的中空微球的表面粗糙度明显增大,这使得其与 PI 基底的界面作用力更强、分散性更好,受力时应力可更好地传导至微球结构,中空微球的压缩模量相较 PI 更大,可更好地消散应力,使得复合材料的力学强度提高。图 2d 为 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜经过液氮处理脆断后的截面图,可以看到 PI 为片状的多层结构,中空微球均匀地分散于 PI 的片层结构中,进一步说明了中空微球在 PI 中良好的分散性。

**2.2 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的红外表征** 图 3 为 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的 FT-IR 谱图。据附表 1, 1772 cm<sup>-1</sup> (C=O 反对称伸缩振动), 1702 cm<sup>-1</sup> (C=O 对称伸缩振动), 1351 cm<sup>-1</sup> (C-N 伸缩振动) 及 732 cm<sup>-1</sup> (C=O 弯曲振动) 为酰亚胺键的特征峰, 2940 cm<sup>-1</sup> 处 PAA 中游离羧基的特征峰几乎消失,说明 PAA 已经亚胺化完全。1073 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si 反对称伸缩振动), 1013 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si 环状体伸缩振动) 及 1110 cm<sup>-1</sup>

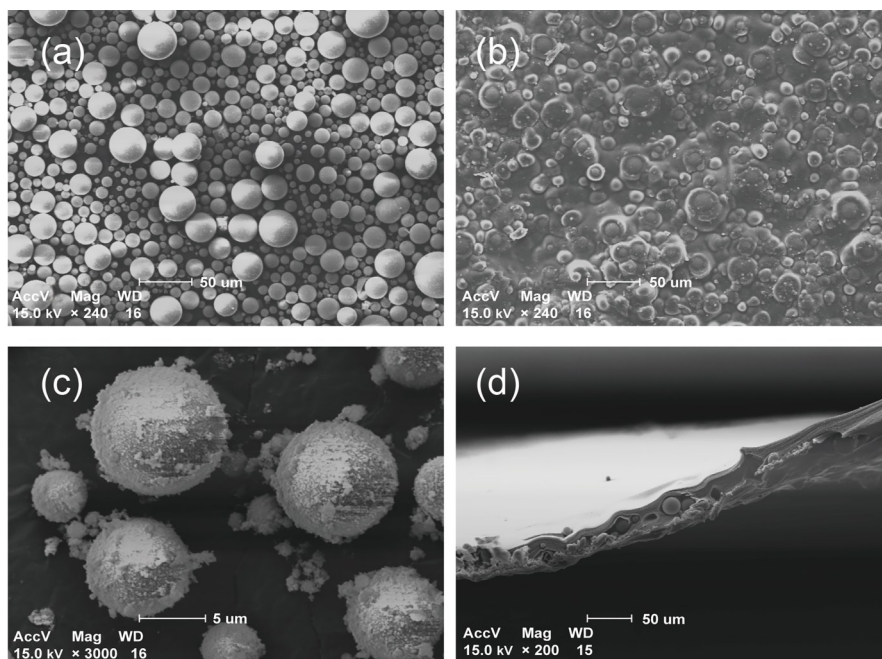


图 2 iM30K 型中空微球(a), 15 wt% 的 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜(b), 氨基化修饰后的中空微球(c)及复合膜断面扫描电镜图(d)

Fig. 2 The SEM photograph of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air composites films

(Si—O—Si 对称伸缩振动), 为中空微球中 SiO<sub>2</sub> 的特征峰, 其吸收峰强度随 SiO<sub>2</sub> 含量的增多而增强. 3472 cm<sup>-1</sup> 中空玻璃微球表面残留的氨基特征峰, 说明氨基化修饰后的中空微球与 PI 基底发生了化学交联反应<sup>[28]</sup>.

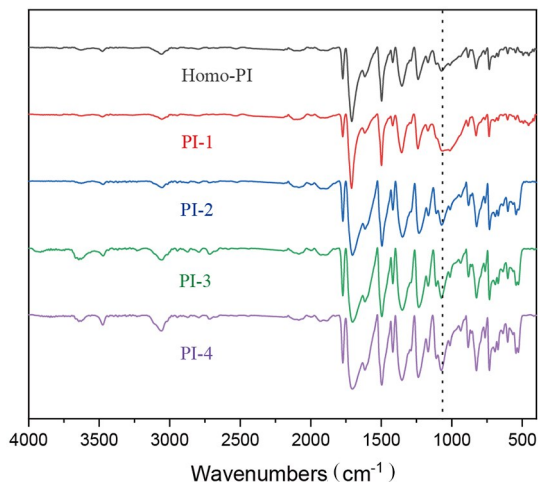


图 3 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air composites films

**2.3 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的力学性能** 传统复合材料在实现介电常数降低时, 材料的力学性能也会随之下降, 如何保证在介电常数下降的同时, 维持材料原有的力学强度, 对低介电材料的制备提出了更高的要求. PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜中的中空玻璃微球经过氨基化处理得到表面含有大量可反应性氨基基团, 与酸酐发生反应后, 体系交联程度增大, 可增强复合膜的力学强度. 本次研究测试了不同中空微球含量对复合膜的断裂应力、最大断裂伸长率、杨氏模量及断裂能的影响(附表 2). 随着中空微球含量的增加, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的最大断裂伸长率呈现出下降趋势, 当中空微球的含量为 15 wt% 时, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的最大断裂伸长率出现最小值, 与对照样的纯 PI 膜相比, 断裂伸长率由 90% 下降至 25%; 最大断裂应力呈现出上升趋势, 当中空微球的含量为 15 wt% 时, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的最大断裂应力出现最大值, 最大应力值增大至 201.6 MPa(图 4a~b). 体系的交联度增大导致复合膜强度增加, 韧性下降.

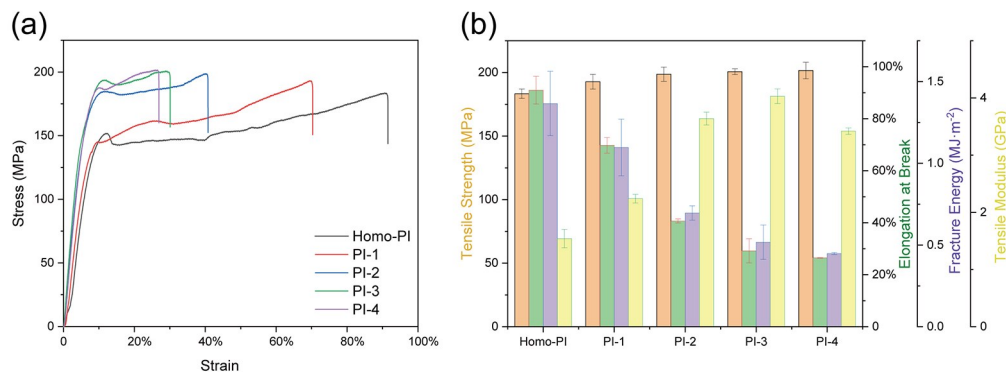


图 4 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的应力-应变曲线(a)及最大应力(橙)、断裂伸长率(绿)、断裂能(紫)和杨氏模量(黄)柱状图(b)

Fig. 4 Stress-strain curves (a), comparison of EL (orange), tensile strength (green) and Young's modulus (purple), and fracture energy (yellow) (b) of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air composite films

由图 4b 可知, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的断裂能随着中空微球的含量增加而下降, 杨氏模量总体呈上升趋势, 说明改性后的中空微球可作为 PI 材料的补强剂, 可有效提高材料的力学强度. SEM 图显示, 中空微球填充于 PI 材料的片层结构中, 可作为支撑点承担外部载荷, 减少 PI 的塑性形变, 氨基化修饰后的中空微球可作为 PI 分子链的化学交联位点, 起到进一步增强的作用.

随着中空微球添加量的增加, 出现了断裂伸长率下降的趋势, 这是由于尽管在填充 PI 材料前中空微球经过氨基化处理, 但中空微球的硬度和模量都远高于 PI, PI 与刚性的微球之间结合强度不够高, 在拉伸时容易发生界面的断裂产生微裂纹等缺陷, 从而使复合材料的韧性下降.

**2.4 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的介电性能** 图 5 为室温下, 频率 10<sup>-2</sup>~10<sup>7</sup> Hz 时, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合

膜的介电常数(图5a)及介电损耗(图5b)频谱图,纯PI膜在1 MHz频率下的介电常数为3.25,中空微球内部含有介电常数最小的空气( $\epsilon' = 1$ ),根据核壳结构的极化率<sup>[29-30]</sup>计算出中空微球的介电常数为1.84,低于未添加微球PI的介电常数.介电常数频谱(图5a)表明,随着中空微球填充量的增加,PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的介电常数依次下

降至3.10,3.02,2.80,2.42(附表5),与纯PI膜相比,下降幅度最高可达25.54%.对于PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜,提高频率对其介电常数的影响较小,介电常数没有明显的降低,说明中空微球并未改变PI本身的内黏滞作用对偶极子的影响,中空微球结构的引入在不同频率下对PI材料本征介电常数几乎无影响.

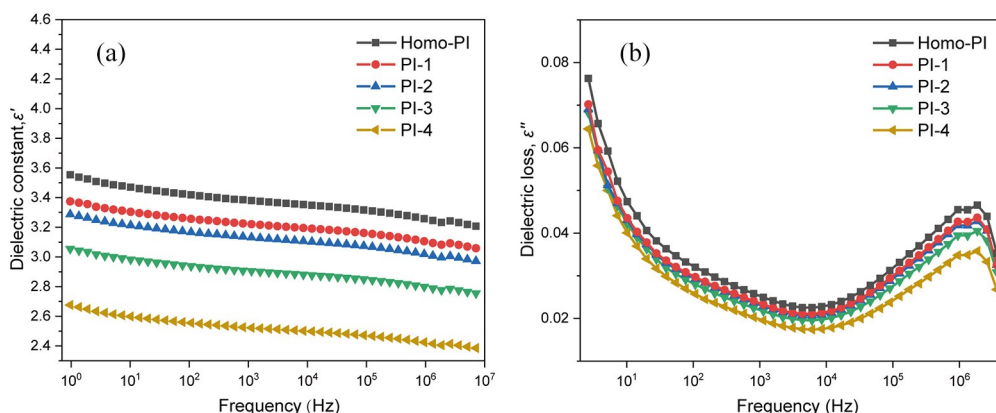


图5 PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的介电常数(a)及介电损耗(b)频谱图

Fig. 5 The dielectric constant (a) and dielectric loss (b) spectra of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air composites films

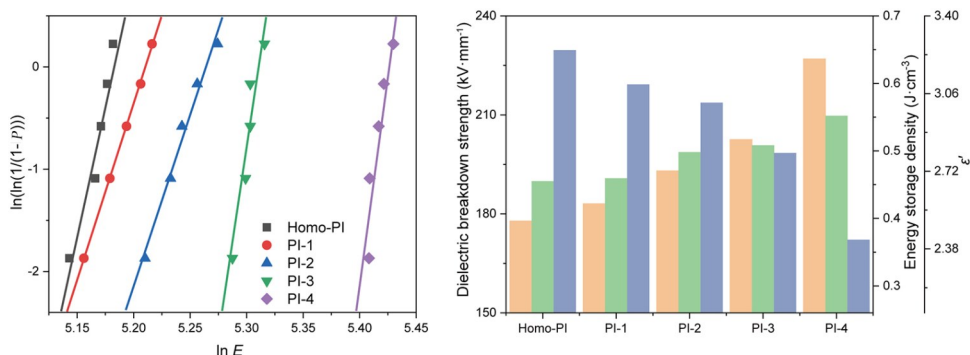
介电损耗频谱(图5b)表明,相较纯PI 0.0455的介电损耗(1 MHz),随着中空微球填充量的增加,PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的介电损耗依次下降至0.0427,0.0418,0.0395,0.0348,与纯PI膜相比,下降幅度最高可达23.52%,中空微球本身的介电损耗为0.002,所以中空微球的填充量增大,复合膜的介电损耗下降.因此具备良好介电性能的中空微珠可通过填充量大小准确调控复合材料的介电常数及介电损耗.

**2.5 PI/SiO<sub>2</sub>-Air复合膜的Weibull分布击穿场强** 作为微电子基底或封装材料的PI薄膜需具备优异的电气绝缘性,因此要求薄膜材料具有更高的击穿场强,高击穿场强材料更有利于微电子器件的安全稳定运行.PI/SiO<sub>2</sub>-Air复合膜的击穿电压测试在室温条件下采用五点法由耐压测试仪测得(附表3),电极为2 cm×2 cm铜电极,击穿场强分布由Weibull分布公式<sup>[31-32]</sup>计算得到.Weibull分布积分函数可以通过对两个对数函数进行线性拟合得到: $\ln(-\ln(1-P)) = \beta \ln E - \beta \ln \alpha$ ,其中, $E$ 是击穿强度, $\alpha$ 是一个标度参数,显

示63.2%的电容器被击穿时的击穿强度, $\beta$ 为形状因子,是表征击穿强度离散程度的Weibull模量, $P$ 是 $E$ 在测量时间中发生的概率, $S$ 为残差平方和.绘制 $\ln(-\ln(1-P))$ 与 $\ln E$ 的线性拟合图(图6a),则可以分别从斜率和 $y$ 轴截距 $-\beta \ln \alpha$ 获得 $\beta$ 和 $\alpha$ 值.线性回归用于确定 $\beta$ 值和 $\alpha$ 值.线性拟合结果和Weibull参数列于附表4中.介电材料的能量存储密度可以通过以下公式计算<sup>[33]</sup>: $U_e = \frac{1}{2} K \epsilon_0 E^2$ ,其中 $\epsilon_0$ 是真空介电常数( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ).储能密度与 $E$ 的平方成正比.储能密度结果列于附表5,复合膜1 MHz下的介电常数、介电损耗、Weibull分布场强及储能密度的对比柱状图如图6b所示.由附表4可得PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的击穿场强数据,复合膜的击穿场强均高于纯PI膜,复合膜的击穿场强随中空微球的填充量增加而增大,最高可达227.03 kV·mm<sup>-1</sup>.

一般的有机无机复合材料的击穿场强都要弱于纯PI膜的击穿强度,但引入中空微球的复合膜材料由于分散性好,有机无机界面相容性好,复合膜的缺陷较少,电子加速路径减少,击穿场强增



图 6 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的 Weibull 分布击穿场强(a)及储能密度(b)谱图Fig. 6 Weibull distribution (a) and energy storage (b) of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air composites films

大. 此外, 修饰后的中空微球形成的交联结构有助于电荷的转移, 因此电荷不易积聚, 使 PI 内部空间电荷密度下降, 从而不会引起电场局部集中而发生击穿. 以上说明了复合膜的介电强度高于纯 PI 介电强度的主要原因.

## 2.6 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的吸湿性与接触角实验

PI 材料在使用过程中的湿热老化不仅对其性能影响较为明显, 也会破坏其电绝缘性, 造成微电子器件使用中的安全隐患. PI 作为一种亲水材料, 在使用过程中介电常数会随其吸水率的上升而上升. 研究进一步验证了中空玻璃微球作为无机材料, 可以通过降低固液接触界面的固体表面能从而改善复合材料的吸水性, 附表 6 为 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的水接触角、固体表面能、液固界面能及吸水率关系表, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的吸水性测试参照 GB/T 1034-1998. 由附表 6 可见随着中空微球的含量的增加, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的吸水率在不断下降, 当中空微球的添加量为 15% 时, 复合膜的吸水率降低至 1.75%, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 系列复合膜的固体表面能的下降趋势与吸水率的下降趋势呈对应关系. 证明随着中空微球的添加, 水在 PI 界面的表面张力变大, 复合膜变得愈来愈疏水. 相较于未添加微球的纯 PI 膜, 吸水率下降了 45.8%, 这样较低的吸水率一方面可以归因于微球中玻璃组分的惰性, 另一方面来源于微球表面与 PI 体系的化学交联作用, 这种化学交联结构使得微球在 PI 体系中分布均匀, 即每一个微球都被 PI 很好地包裹, 保证了该复合材料在高湿环境下的电器绝缘性能不会受到显著影响.

## 3 结论

本文使用经过氨基化修饰的中空玻璃微球合成了一类有机-无机杂化聚酰亚胺低介电常数复合薄膜材料——聚酰亚胺/中空微球复合膜. 氨基化修饰的中空微球在 PI 基底中均匀分散, 起到化学交联位点的作用, 可作为补强剂对复合膜的拉伸强度进行增强. 由于在复合膜中引入了中空微球结构, PI/SiO<sub>2</sub>-Air 的介电常数和介电损耗都有明显下降, 具备良好介电性能的中空微珠可通过控制填充量大小从而精确调控复合材料的介电常数及介电损耗, 具有作为 5G 等高频通信材料的应用条件, 有望降低高频通信时的延迟和衰减情况. 此外有机-无机杂化薄膜材料的界面相容性较好, 有效增强了复合膜的击穿场强, 有望作为电子电路器件的封装材料使用.

## 参考文献

- [1] Lin S Y, Ye Y M, Chen E C, et al. Low dielectric properties and transmission loss of polyimide/organically modified hollow silica nanofiber composites. *Polymers*, 2022, 14(20):4462.
- [2] Cheng T, Lü G, Li Y, et al. Low dielectric polyimide/fluorinated ethylene propylene (PI/FEP) nanocomposite film for high-frequency flexible circuit board application. *Macromol. Material Engineering*, 2021, 306(7):2100086.
- [3] Meador M A B, Wright S, Sandberg A, et al. Low dielectric polyimide aerogels as substrates for lightweight patch antennas. *ACS Applied Material Interfaces*, 2012, 4(11):6346—6353.

- [4] Li Y, Wang Z, Zhu T, et al. Nucleophilic fluoroalkylation as an efficient avenue to achieve fluorinated polyimide monomers containing  $C_{SP^3}-R_f$  from carbonyl compounds. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(16): 2197—2210.
- [5] Qi H, Wang X, Zhu T, et al. Low dielectric poly (imide siloxane) films enabled by a well-defined disiloxane-linked alkyl diamine. *ACS Omega*, 2019, 4(26): 22143—22151.
- [6] Volksen W, Cha H J, Sanchez M I, et al. Polyimides derived from nonaromatic monomers: Synthesis, characterization and potential applications. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 30(1—3): 61—69.
- [7] Carter K R, DiPietro R A, Sanchez M I, et al. Nanoporous polyimides derived from highly fluorinated polyimide/poly (propylene oxide) copolymers. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(1): 213—221.
- [8] Zhang Y H, Lu S G, Li Y Q, et al. Novel silica tube/polyimide composite films with variable low dielectric constant. *Advanced Materials*, 2005, 17(8): 1056—1059.
- [9] 王贵军, 樊洪斌, 宋六九, 等. 玻璃微珠在复合材料中的应用. *纤维复合材料*, 2001(3): 11—12. (Wang G J, Fan H B, Song L J, et al. The basic properties of hollow glass microspheres and their application in composites. *Fiber Composites*, 2001(3): 11—12.)
- [10] 胡传群, 曾黎明, 胡兵. 空心玻璃微珠在复合材料中的应用研究. *绿色建筑*, 2008(3): 46—48. (Hu C Q, Zeng L M, Hu B. Applied study of cenosphere to composite. *Green Building*, 2008(3): 46—48.)
- [11] 章刚, 宋艳江, 来育梅, 等. 玻璃微珠改性热塑性聚酰亚胺研究. *工程塑料应用*, 2005(12): 13—15. (Zhang G, Song Y J, Lai Y M, et al. Study on thermoplastic polyimide modified by glass bead. *Engineering Plastics Application*, 2005(12): 13—15.)
- [12] 王茂功, 刘勤华, 钟顺, 等. 聚酰亚胺/SiO<sub>2</sub>杂化膜的制备、表征和气体渗透性能. *化学通报*. 2007(3): 201—206. (Wang M G, Liu Q H, Zhong S H, et al. Preparation, characterization, and gas separation properties of polyimide/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes. *Chemistry*, 2007(3): 201—206.)
- [13] 钱兴, 田春蓉, 陈可平, 等. 空心玻璃微珠复合聚酰亚胺泡沫的泡孔结构与性能. *高分子通报*, 2014(7): 36—42. (Qian X, Tian C R, Chen K P, et al. The Cell-Structure and properties of polyimide foam filled with hollow glass bead. *Polymer Bulletin*, 2014(7): 36—42.)
- [14] 王亮, 盛维琛, 张侃, 等. 中空玻璃微球/碳酸钙/玻璃纤维毡/硅树脂多相复合材料的导热及力学性能研究. *化工新型材料*, 2018, 46(4): 55—58. (Wang L, Sheng W C, Zhang K, et al. Study on thermal conductivity and mechanism of hollow glass microsphere/calcium carbonate/glass felt mat/silicone resin composite. *New Chemical Materials*, 2018, 46(4): 55—58.)
- [15] 王玉洋, 陈叔平, 史庆智, 等. 中空玻璃微球用于低温液体储罐绝热材料研究进展. *真空与低温*, 2023(4): 282—293. (Wang Y Y, Chen S P, Shi Q Z, et al. Research progress of hollow glass microspheres for cryogenic liquid storage tank insulation. *Vacuum and Cryogenics*, 2023(4): 285—293.)
- [16] 李冬, 杨士山, 陈竦, 等. 中空微球对硅橡胶基绝热材料性能的影响. *化工新型材料*, 2012, 40(1): 81—83. (Li D, Yang S S, Chen Z, et al. Effect of hollow microsphere on properties of silicone rubber thermal insulator. *New Chemical Materials*, 2012, 40(1): 81—83.)
- [17] 梁基照, 朱波. 聚丙烯/中空玻璃微球复合材料隔声特性分析. *塑料科技*, 2014, 42(7): 49—52. (Liang J Z, Zhu B. Analysis on sound insulation performance of PP/HGB composites. *Plastics Science and Technology*, 2014, 42(7): 49—52.)
- [18] 刘卫, 尹苗, 冯欣然, 等. 中空玻璃微球改性环氧树脂复合材料的性能研究. *西南科技大学学报*, 2014, 29(1): 13—19. (Liu W, Yi M, Feng X R, et al. Thermal, morphological and dielectric properties of epoxy resin composites reinforced by hollow glass microspheres. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2014, 29(1): 13—19.)
- [19] 黄伟九, 叶峰, 赵远, 等. 空心微珠-碳纤维共混改性聚酰亚胺复合材料的摩擦学性能. *复合材料学报*, 2013, 30(4): 59—65. (Huang W J, Ye F, Zhao Y, et al. Tribological properties of cenosphere and carbon fiber reinforced polyimide composites. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(4): 59—65.)
- [20] 湛露, 蒋涛, 余双. 中空玻璃微球和增塑剂改性ACM的性能研究. *胶体与聚合物*, 2013, 31(3): 121—123. (Zhan L, Jiang T, Yu S. Properties of ACM modified by hollow glass microspheres and plasticizers. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2013, 31(3): 121—123.)
- [21] 马馨雨, 刘立柱, 翁凌, 等. 中空玻璃微球/聚酰亚胺



- 复合薄膜的制备及性能研究. 化工新型材料, 2018, 46(12): 104—107. (Ma X Y, Liu L Z, Weng L, et al. Preparation and performance of HGM polyimide composite film. New Chemical Materials, 2018, 46(12): 104—107.)
- [22] 王姗, 姜帅, 韩旭辉, 等. 高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展. 功能高分子学报, 2021, 34(6): 570—585. (Wang S, Jiang S, Han X H, et al. Research progress on high-performance polyimide resins and their composites. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(6): 570—585.)
- [23] 伍慧雯, 李华, 康红梅, 等. 6FDA 型聚酰亚胺的合成及其分子量调控. 功能高分子学报, 2012, 25(2): 152—158. (Wu H W, Li H, Kang H M, et al. Synthesis and control of molecular weight of fluorinated polyimide based on 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride. Journal of Functional Polymers, 2012, 25(2): 152—158.)
- [24] Tong Y, Li C, Wei C, et al. Achieving low dielectric loss and high energy density of polyimide composite dielectric film: Inhibiting the formation of conductive path in both macro-microscales. Journal of Material Science, 2022, 57(14): 7225—7238.
- [25] Zhang P, Zhao J, Zhang K, et al. Fluorographene/polyimide composite films: Mechanical, electrical, hydrophobic, thermal and low dielectric properties. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 84: 428—434.
- [26] Chen Y, Liu Y, Min Y. Synthesis and properties comparison of low dielectric silicon containing polyimides. Materials, 2022, 15(8): 2755.
- [27] Li Q, Wang Y, Zhang S, et al. Novel fluorinated random Co-polyimide/amine-functionalized zeolite MEL50 hybrid films with enhanced thermal and low dielectric properties. Journal of Material Science, 2017, 52(9): 5283—5296.
- [28] 李德亮, 王军, 常志显, 等. 二氧化硅表面的 GPTMS 修饰. 化学进展, 2008, 20(7): 1116—1121. (Li D L, Wang J, Chang Z X, et al. The surface modification of silica with GPTMS. Progress in Chemistry, 2008, 20(7): 1116—1121.)
- [29] Liu J G, Wilcox D L. Dielectric mixture model for a hollow-ceramic-sphere composite. Journal of Applied Physics, 1995, 77(12): 6456—6460.
- [30] PhAnsermet J, Baeriswyl E. Dielectric study of hollow microsphere composites. Journal of Material Science, 1994, 29(11): 2841—2846.
- [31] Luo B, Wang X, Wang Y, et al. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric Loss. Journal of Material Chemistry: A, 2013, 2(2): 510—519.
- [32] Wang Y, Chan Y C, Gui Z L, et al. Application of weibull distribution analysis to the dielectric failure of multilayer ceramic capacitors. Materials Science and Engineering B, 1997, 47(3): 197—203.
- [33] Chu B, Zhou X, Ren K, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed. Science, 2006, 313(5785): 334—336.

附表 1 PI/SiO<sub>2</sub>-Air 复合膜的红外特征吸收峰Appendix 1 The FT-IR characteristic absorption peaks of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air films.

基团名称	化学式	吸收峰位置(cm <sup>-1</sup> )	吸收峰类型
羧基	—COOH	2943	伸缩振动
		1650	C=O 对称伸缩振动
酰胺酸	—CONH—	1720	C=O 不对称伸缩振动
		1550	CO—NH 不对称伸缩振动
		1360	CO—NH 对称伸缩振动
		1073	不对称伸缩振动
硅氧键	Si—O—Si	1013	环状体伸缩振动
		1110	对称伸缩振动
		1772	C=O 不对称伸缩振动
		1702	C=O 对称伸缩振动
酰亚胺	—CONOC—	1351	C—N 伸缩振动
		732	C=O 弯曲振动

a TS, tensile strength; EB, elongation at break; TM, tensile modulus (Young's modulus); FE, fracture energy

附表2 PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的力学数据Appendix 2 The mechanical properties of the PI/SiO<sub>2</sub>-Air films

Sample	TS <sup>a</sup> (MPa)	EB <sup>a</sup>	TM <sup>a</sup> (GPa)	FE <sup>a</sup> (MJ·m <sup>-2</sup> )
Homo-PI	183.3±3.7	91.0±5.3%	1.54±0.20	1.366±0.160
PI-1	192.8±5.8	69.8±2.9%	2.24±0.17	1.097±0.075
PI-2	198.7±5.6	40.7±0.8%	3.64±0.04	0.696±0.112
PI-3	200.7±2.3	29.2±4.6%	4.03±0.10	0.517±0.129
PI-4	201.6±6.4	26.5±0.1%	3.42±0.01	0.448±0.055

附表3 PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的击穿场强数据Appendix 3 Data of electric strength of PI/SiO<sub>2</sub>-Air films

Sample	Homo-PI	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4
击穿场强(kV·mm <sup>-1</sup> )	171.25	173.46	186.98	199.82	223.23
	175.20	178.45	187.29	200.15	223.37
	176.09	180.13	187.30	200.98	225.16
	177.06	182.39	191.76	200.99	226.20
	177.99	182.41	195.24	203.53	228.11
平均值	175.52±1.16	179.37±1.65	189.72±1.64	201.10±0.65	225.22±0.91

附表4 PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的线性拟合结果和Weibull参数Appendix 4 Linear fitting results and Weibull parameters of PI/SiO<sub>2</sub>-Air films

Sample	Linear fitting results			S (kV·mm <sup>-1</sup> )	Weibull parameters	
	Slope	y-Intercept	<i>r</i>		$\beta$	$\alpha$ (kV·mm <sup>-1</sup> )
Homo-PI	53.21	-275.69	0.9723	0.1460	53.21	177.89
PI-1	34.50	-179.75	0.9998	0.0011	34.50	183.12
PI-2	33.49	-176.26	0.9914	0.0458	33.49	193.07
PI-3	76.60	-406.82	0.9544	0.2385	76.60	202.55
PI-4	84.38	-457.77	0.93385	0.3423	84.38	227.03

附表5 PI/SiO<sub>2</sub>-Air系列复合膜的介电性能(1 MHz)Appendix 5 The energy storage density of PI/SiO<sub>2</sub>-Air films calculated by  $\epsilon'$  at 1 MHz

Sample	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\alpha/(\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1})$	The energy storage density (J·cm <sup>-3</sup> )
Homo-PI	3.25	0.0455	177.89	0.4551
PI-1	3.10	0.0427	183.12	0.4594
PI-2	3.02	0.0418	193.07	0.4981
PI-3	2.80	0.0395	202.55	0.5083
PI-4	2.42	0.0348	227.03	0.5519

附表6 PI/SiO<sub>2</sub>-Air复合膜的吸水率及表面能Appendix 6 The surface and moisture uptake properties of PI/SiO<sub>2</sub>-Air films

Sample	$\theta$ of H <sub>2</sub> O (°)	$\gamma_s$ (mJ·m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{si}$ (mJ·m <sup>-2</sup> )	Water absorption
Homo-PI	58.05±1.73	66.99	28.48	3.23±0.29%
PI-1	65.49±0.79	64.31	34.11	2.99±0.14%
PI-2	70.23±0.89	62.30	37.67	2.63±0.16%
PI-3	76.89±1.54	59.07	42.55	2.23±0.32%
PI-4	90.36±0.86	51.25	51.71	1.75±0.20%

(责任编辑 杨贞)