

引用格式: 张世伟, 陈功, 杨海霞, 等. 高频低介电耐高温聚酰亚胺复合材料化学结构与性能[J]. 航空材料学报, 2026, 46(2): 26-35.

ZHANG Shiwei, CHEN Gong, YANG Haixia, et al. Chemical structure and properties of high frequency low dielectric high temperature resistant polyimide composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(2): 26-35.

## 高频低介电耐高温聚酰亚胺复合材料 化学结构与性能

张世伟<sup>1</sup>, 陈功<sup>2\*</sup>, 杨海霞<sup>3\*</sup>, 苏正涛<sup>1\*</sup>

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191; 3. 中国科学院化学研究所 极端环境高分子材料重点实验室, 北京 100190)

**摘要:** 针对高频 5G 通信与高超声速飞行器对低介电、耐高温及高力学强度聚酰亚胺复合材料的迫切应用需求, 本工作提出酸酐构型调控的分子结构设计思路, 基于含氟二胺 4, 4'-二氨基-2, 2'-双三氟甲基联苯(TFMB)与不同构型的酸酐制备聚酰亚胺树脂及复合材料, 系统研究酸酐单体构型对材料介电响应、热稳定性及弯曲强度的调控机制。结果表明: 4, 4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)中的三氟甲基(-CF<sub>3</sub>)通过降低表面能与摩尔极化率, 降低复合材料在 X 波段(8.2~12.4 GHz)的介电常数和介电损耗; 而 3, 3', 4, 4'-二苯酮四甲酸二酐(BTDA)和 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐(s-BPDA)的对称刚性骨架则显著提升了材料热稳定性, 使复合材料的玻璃化转变温度大于 470 °C; 不同结构的酸酐共聚可以降低固化温度, 同时赋予复合材料优异的高频低介电特性与良好的耐热性能。通过 6FDA 与 BTDA 共聚的构型互补策略, 不仅实现了聚酰亚胺复合材料的高频低介电特性, 还实现了固化温度降低 24 °C 与弯曲强度提升至 442.8 MPa 的协同优化。

**关键词:** 聚酰亚胺复合材料; 构型互补策略; 低介电; 耐热性能; 弯曲强度

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000102

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000102

中图分类号: V258; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)02-0026-10

### Chemical structure and properties of high frequency low dielectric high temperature resistant polyimide composites

ZHANG Shiwei<sup>1</sup>, CHEN Gong<sup>2\*</sup>, YANG Haixia<sup>3\*</sup>, SU Zhengtao<sup>1\*</sup>

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Key Laboratory of Polymeric Materials in Extreme Environments, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** To address the urgent demand for polyimide (PI) composites with low dielectric properties, high temperature resistance and high mechanical strength in 5G high-frequency communication and hypersonic vehicles, this study proposes a molecular structure design strategy based on anhydride configuration regulation. Polyimide resins and composites are prepared using fluorinated diamine 4, 4'-diamino-2, 2'-bis(trifluoromethyl) biphenyl (TFMB) and anhydrides with distinct configurations. The regulatory mechanisms of anhydride monomer configurations on the dielectric response, thermal stability and mechanical strength of materials are systematically investigated. The results show that -CF<sub>3</sub> groups in 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) significantly reduce the dielectric constant and dielectric loss of composite materials in the X-band (8.2-12.4 GHz) by lowering the surface energy and molar polarizability. In contrast, the symmetric rigid frameworks of 3, 3', 4, 4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) and 3, 3', 4, 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) significantly enhance thermal stability, yielding a glass transition temperature ( $T_g$ ) exceeding 470 °C for the composites. Copolymerization of

structurally diverse anhydrides lowers curing temperature while imparting composites with excellent high-frequency low-dielectric properties and thermal resistance. Building on these findings, a configuration complementary strategy involving copolymerization of 6FDA and BTDA synergistically achieves high-frequency low-dielectric characteristics as well as collaborative optimization of a 24 °C reduction in curing temperature and an increased flexural strength of 442.8 MPa.

**Key words:** PI composite; configuration complementary strategy; low dielectric; thermal resistance; flexural strength

聚酰亚胺(PI)复合材料因其卓越的耐高温性、力学性能及介电稳定性,在航空航天透波构件、高频通信基板等极端环境应用中备受关注<sup>[1-4]</sup>。然而,随着5G高频通信与高超声速飞行器的发展,传统PI复合材料面临多重挑战:一方面,高频电磁场下低介电常数( $\epsilon < 3.0$ )的需求,要求材料兼具分子极性的精确调控与界面极化抑制能力;另一方面,长时间高温服役环境( $> 400$  °C)对树脂基体的热稳定性与固化加工工艺提出更高要求<sup>[5-7]</sup>。此外,复杂工况下复合材料力学性能衰减,也不利于产品的长期结构可靠性<sup>[8-9]</sup>。为应对这一挑战,具有优异综合性能的石英纤维因其本征的低介电特性、耐高温性能与高弯曲强度,被广泛用作树脂基复合材料(由树脂基体与增强纤维组成)的增强体。例如,Wu等<sup>[10]</sup>将聚酰亚胺(PI)树脂与石英纤维复合,成功制备出在高温下仍能保持低介电常数和低介电损耗的材料;同样,鹿海军等<sup>[11]</sup>利用聚酰亚胺树脂(AC721)与石英纤维复合,获得耐热氧老化的低介电复合材料。这些研究表明,利用石英纤维增强是提升PI复合材料在苛刻环境下性能的有效途径。然而,树脂基体本身的性能从根本上制约着复合材料的整体表现。因此,如何通过分子设计获得兼具高耐热性、低介电常数/损耗和高弯曲强度的新型PI树脂基体,成为突破当前PI复合材料性能瓶颈、确保其长期可靠性的核心难点。

近年来,研究者通过引入氟化基团<sup>[12-13]</sup>、芳杂环结构<sup>[14]</sup>或纳米填料<sup>[15-16]</sup>等手段优化PI树脂的介电性能、耐热性能与弯曲强度,但仍存在局限性:含氟单体虽可降低介电极化率,提高介电稳定性,但过量引入易导致热稳定性下降( $-CF_3$ 基团键能较低);刚性芳杂环结构虽能提升耐热性,却可能因分子链堆砌过密加剧界面极化效应<sup>[17]</sup>,使介电常数升高。此外,单一结构改性难以兼顾加工性能(如固化温度)与弯曲强度。研究表明,酸酐单体的空间构型(如对称性、共面性)可显著影响PI分子链的堆砌行为与极化响应<sup>[18-20]</sup>,但现有研究多聚焦于单一酸酐体系,鲜有通过构型互补策略实现性能协同提升的系统探索。

针对上述问题,本工作提出基于酸酐构型调控的分子设计策略:通过优选含氟酸酐(6FDA)、2, 2', 3', 4'-联苯四甲酸二酐( $\alpha$ -BPDA)及对称酮酐(BTDA)等单体,构建刚柔相济的共聚PI树脂体系。旨在通过氟化与构型协同作用降低材料表面能与介电极化率、提升摩尔自由体积,从而实现疏水性与介电稳定性的同步增强;采用对称与非对称酸酐的“结构互补”策略,在有效降低树脂固化温度的同时提升其热分解温度;并结合动态力学与弯曲性能分析,系统揭示酸酐构型-分子链运动行为-宏观性能之间的内在关联。本工作研究酸酐构型对PI/石英纤维复合材料耐热性、介电响应及弯曲强度的调控规律,为高性能PI复合材料的设计提供理论依据与技术支撑。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

4, 4'-二氨基-2, 2'-双三氟甲基联苯(TFMB),天津众泰化工科技有限公司;4, 4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA),北京世纪裕立化学有限公司;2, 2', 3', 4'-联苯四甲酸二酐( $\alpha$ -BPDA)、3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐(s-BPDA)、3, 3', 4, 4'-二苯酮四甲酸二酐(BTDA)和4-苯乙炔苯酐(PEPA),常州市阳光药业有限公司;均苯四甲酸二酐(PMDA),上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,现代东方科技发展有限公司;B型石英纤维布(QWB200),武汉鑫友泰光电科技有限公司。

### 1.2 PI树脂基体的合成

采用单体原位聚合(PMR)方法,以PEPA为封端剂,TFMB为二胺单体,分别与6FDA、BTDA、 $\alpha$ -BPDA、s-BPDA、PMDA五种不同构型的酸酐合成聚合度为2的基础PI树脂基体体系。以TFMB-6FDA为例,在氮气保护下,将6FDA(2.2210 g, 0.005 mol)与PEPA(1.2415 g, 0.005 mol)加入装有磁力搅拌器、冷凝管及温度计的250 mL三口烧瓶中,注入50 mL无水乙醇作为溶剂。体系升温至80 °C并维持机械搅拌(300 r/min)至反应物完全溶

解,随后冷凝回流 3 h。冷却至室温,将 2.4017 g (0.0075 mol) TFMB 加入上述体系,搅拌 12 h 后,得到均一透明的聚酰胺酸(PAA)溶液。反应结束后,通过减压蒸馏脱除 80% 以上溶剂,所得黏稠液涂覆于铝箔表面,置于管式炉中进行阶梯式热亚胺化处理:先以 5 °C/min 速率升温至 150 °C 预固化 1 h,再升至 260 °C 恒温 2 h,最终得到黄色 PI 预聚体粉末,密封保存备用。合成路线如图 1(a)所示。

共聚 PI 预聚体主要以 TFMB 为二胺单体,将等摩尔比的 6FDA 分别与 BTDA、 $\alpha$ -BPDA、*s*-BPDA、PMDA 四种不同构型的酸酐缩合,PEPA 封端,按照上述 PMR 合成方法合成共聚 PI 预聚体粉末,共聚 PI 的分子结构如图 1(b)所示。

### 1.3 PI/石英纤维复合材料的制备

制备理论厚度约为 2 mm 的复合材料板,通过纤维的面密度、体密度和体积分数,计算出所需纤维布的层数,预设含胶量为 45%(质量分数,下同),计算出所需树脂的质量。通过 PMR 法合成体系均一透明的 PAA 溶液,将 PAA 溶液均匀涂抹在石英纤维布

上,每隔 15 min 待溶剂部分挥发重新涂刷,直至所合成的 PAA 溶液全部浸润纤维布。将涂敷完成的纤维布放入真空烘箱中,从室温升至 90 °C 后,保持 15 h,待溶剂几乎全部挥发,得到预浸料;将各预浸料按所定铺层进行预压实,装入模具后按照图 2 所示的模压成型工艺制备 PI 石英纤维复合材料。

### 1.4 表征与测试

静态接触角测量仪(SCA20)测试基础树脂体系室温下与水的接触角大小;通过差示扫描量热分析(DSC-1)在 50 mL/min 的 N<sub>2</sub> 气氛、10 °C/min 的升温速率下,测试 PI 预聚体粉末室温到 480 °C 的固化温度,并分析固化反应过程;通过热重分析仪(TGA-50)在 50 mL/min 的 N<sub>2</sub> 气氛中,对基础及共聚 PI 树脂的固化物进行热性能测试,升温速率 15 °C/min,升温范围为室温到 800 °C。将 PI 石英纤维复合材料裁成 40 mm × 8 mm 的矩形样条,使用动态热机械分析仪(DMA1)通过三点弯曲模式在空气中测试样条,升温速率为 5 °C/min,升温范围为室温到 550 °C。将 PI 石英纤维复合材料裁成

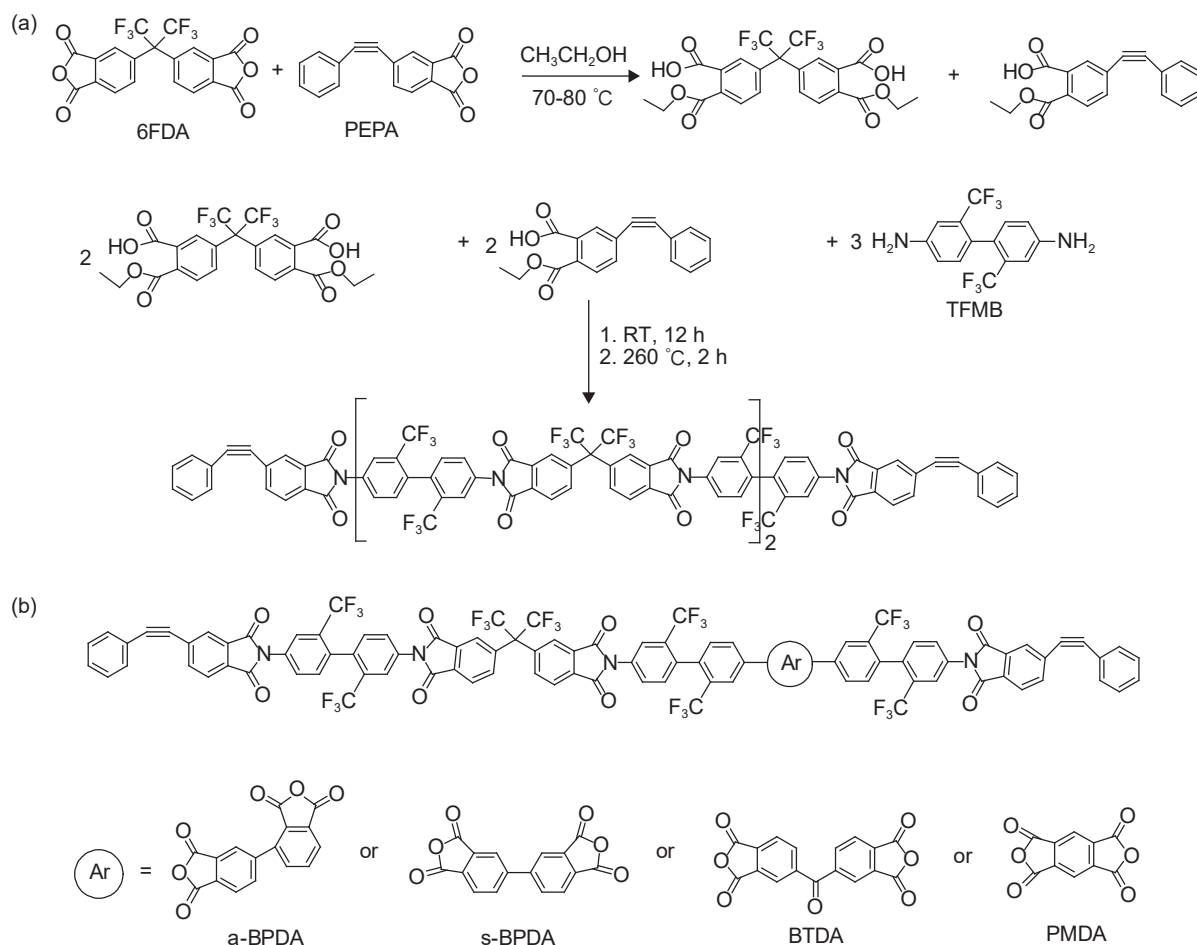


图 1 TFMB-6FDA 的合成路线(a)和共聚聚酰亚胺的分子结构示意图(b)

Fig. 1 Synthetic route of TFMB-6FDA (a) and schematic diagram of the molecular structure of copolyimide (b)

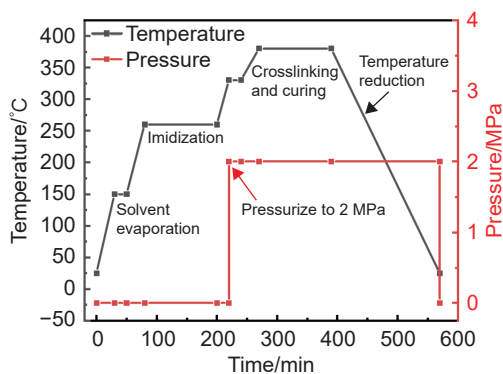


图2 聚酰亚胺复合材料模压成型工艺

Fig. 2 Molding process of polyimide composites

22.86 mm × 10.16 mm 的矩形样条, 在室温的 X 波段下利用矢量网络分析仪 (N5234BPNA-L) 测试 PI 复合材料的介电常数。室温下采用电子万能材料试验机 (Instron5565 5 kN), 依据 GB/T 3356—1999 标准, 测试复合材料的弯曲力学性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 PI 树脂的固化温度和热稳定性

通过 DSC 系统研究基础和共聚 PI 树脂的固化行为(图3), 表1 汇总基础和共聚 PI 树脂的固化温度数据及热分解性能数据。从图3(a)和表1 中的热性能数据可以发现基础树脂体系的固化峰值温度( $T_p$ )均大于 380 °C, 显著增加热压成型过程中的能耗与设备损耗。通过共聚改性, 可以打破 PI 分子链规整的化学结构, 使其在高温下更易流动, 降低交联反应的固化峰值温度。图3(b)中共聚改性 PI 树脂的 DSC 曲线表明, 共聚酸酐是有效降低固化峰值温度的一种有效手段。通过酸酐共聚策略可有效打破分子链的规整排列, 例如将  $\alpha$ -BPDA (非对称联苯结构) 与 6FDA 等比共聚后, 共聚物分子链的构象熵增加, 在升温过程中更易发生链段运动<sup>[2]</sup>。该共聚体系的  $T_p$  降至 374 °C, 较 TFMB-6FDA 和 TFMB- $\alpha$ -BPDA 体系分别降低 25 °C 和 7 °C, 有效改善树脂的成型加工性。

PI 树脂固化物的耐热性能决定石英纤维增强复合材料的使用温度与耐温等级, TGA 揭示分子结构对热稳定性的影响机制。基础和共聚 PI 树脂的 TGA 曲线如图4 所示。在基础体系树脂中能清楚地探究不同结构酸酐对 PI 耐热性能的影响规律。基础树脂中, TFMB-6FDA 的初始分解温度( $T_{d5\%}$ )最低, 这与其分子链中连接两个  $-CF_3$  基团的 C—C 键键能较低(约 305 kJ/mol)密切相关。

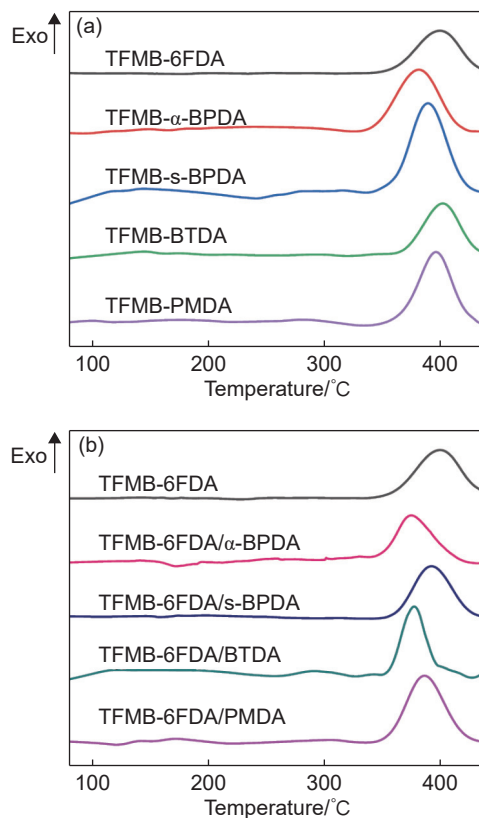


图3 基础(a)和共聚(b)PI树脂的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of base (a) and copolymerized (b) PI resins

表1 基础和共聚 PI 树脂固化峰值温度和热分解性能  
Table 1 Peak curing temperatures and thermal decomposition performance of base and copolymerized PI resins

PI composite	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{d10\%}/^\circ\text{C}$	$R_{w800}/\%$
TFMB-6FDA	399	577	600	55.30
TFMB- $\alpha$ -BPDA	381	607	631	60.58
TFMB-s-BPDA	389	614	636	62.26
TFMB-BTDA	401	606	629	61.00
TFMB-PMDA	397	606	627	55.48
TFMB-6FDA/ $\alpha$ -BPDA	374	586	610	55.28
TFMB-6FDA/s-BPDA	391	589	614	55.85
TFMB-6FDA/BTDA	377	590	615	57.55
TFMB-6FDA/PMDA	385	574	599	51.31

TFMB-s-BPDA 体系因 s-BPDA 酸酐的对称联苯刚性结构, 使  $T_{d5\%}$  达到 614 °C。特别值得关注的是 TFMB-6FDA/BTDA 共聚体系, 其  $T_{d5\%}$  和 800 °C 残损率( $R_{w800}$ )分别达到 590 °C 与 57.55%, 这得益于 BTDA 中的羰基(C=O)是一个强吸电子基团。它通过共振效应稳定并强化酰亚胺基团中与氮相连的羰基键, 这种“结构互补”策略为设计高耐热 PI 树脂提供了新思路<sup>[21]</sup>。

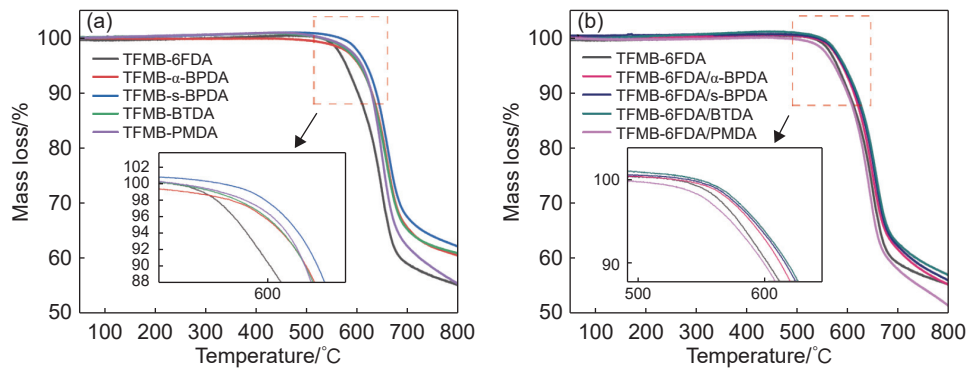


图 4 基础(a)和共聚(b)PI树脂的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of base (a) and copolymerized (b) PI resin

## 2.2 PI/石英纤维复合材料的动态力学性能

DMA 结果显示(图 5),所有 PI/石英纤维复合材料在 250 °C 附近均出现明显的次级松弛转变峰,该现象源于聚酰亚胺主链中 TFMB 单体所含  $-CF_3$  基团的偶极取向运动受限。基础体系复合材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )均超过 400 °C,展现出优异的高温耐受性。通过对比不同酸酐结构的影响发现,复合材料的耐热性能遵循以下规律:TFMB-6FDA ( $T_g = 403$  °C) < TFMB- $\alpha$ -BPDA ( $T_g = 414$  °C) < TFMB-PMDA ( $T_g = 423$  °C) < TFMB-BTDA ( $T_g = 473$  °C) < TFMB-s-BPDA ( $T_g = 484$  °C)。这种排序可能与酸酐单体的分子结构密切相关:6FDA 中三氟甲基

( $-CF_3$ )的空间位阻效应降低分子链堆砌密度,导致自由体积分数增加,从而削弱链段间相互作用力,使  $T_g$  降低;而 s-BPDA 凭借其完全对称的联苯刚性骨架,不仅提高分子链的平面规整度,还通过增强链间共轭效应将  $T_g$  提升至 484 °C<sup>[22-24]</sup>。值得注意的是,通过酸酐共聚改性可有效调控分子链刚性。当 6FDA 分别与 BTDA、PMDA 共聚后,复合材料的  $T_g$  分别提升至 432 °C 和 448 °C。这可能归因于共聚过程中引入的芳杂环结构(如 BTDA 的对称酮酐、PMDA 的稠环结构)使主链内旋转势垒增加,同时刚性单元的比例提高导致分子链构象熵降低,从而显著提升玻璃化转变温度<sup>[25]</sup>。

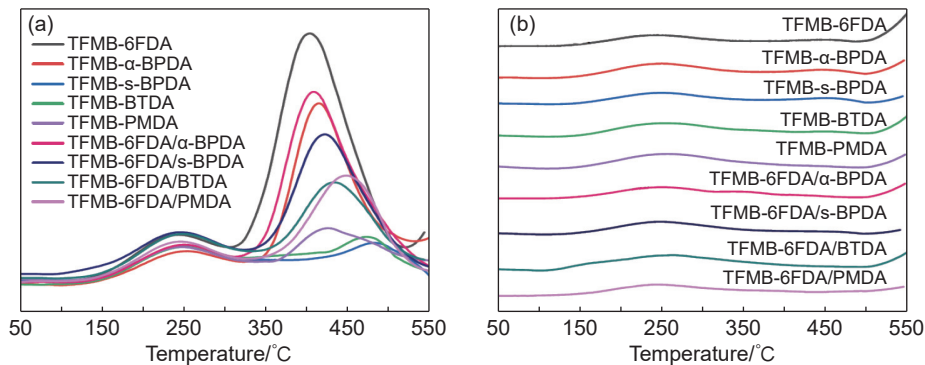


图 5 基础及共聚 PI 复合材料的 DMA 曲线 (a)常规 DMA 曲线; (b)后固化 DMA 曲线

Fig. 5 DMA curves of basic and copolymerized PI composites (a) conventional DMA curves; (b) post-curing DMA curves

为进一步突破耐温极限,本工作对复合材料实施 450 °C/2 h 的后固化处理。如表 2 和图 5(b)所示,后固化使所有体系的玻璃化转变温度( $T_{g450}$ )突破 550 °C。这是由于后固化处理可以让 PI 中的苯乙炔交联固化更完全,形成更加致密的三维网状结构,大幅提升耐热性能<sup>[22]</sup>。

## 2.3 PI/石英纤维复合材料的弯曲性能

图 6 和表 2 的弯曲性能测试结果表明,所有 PI/石英纤维复合材料的弯曲强度( $F_S$ )与弯曲模量

( $F_M$ )分别分布于 300~450 MPa 和 15~19 GPa 区间,展现出优异的力学承载特性。基础体系中,TFMB- $\alpha$ -BPDA 体系以 412.6 MPa 的弯曲强度居于首位,其性能优势源于联苯异构结构的双重作用:刚性联苯骨架赋予树脂本征高强度,而非对称分子构型可通过改善树脂加工性能,促使树脂在加工过程中充分浸润纤维束,减少界面孔隙缺陷,从而优化应力传递效率<sup>[22]</sup>。共聚改性后,弯曲性能呈现梯度提升趋势(TFMB-6FDA/BTDA > TFMB-

表2 PI复合材料的动态力学性能  
Table 2 Dynamic mechanical properties of PI composites

PI composite	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{g450}/^\circ\text{C}$	$F_S/\text{MPa}$	$F_M/\text{GPa}$
TFMB-6FDA	403	> 550	394.2	17.5
TFMB- $\alpha$ -BPDA	414	> 550	412.6	17.8
TFMB-s-BPDA	484	> 550	324.6	15.7
TFMB-BTDA	473	> 550	367.3	18.4
TFMB-PMDA	423	> 550	398.1	18.3
TFMB-6FDA/ $\alpha$ -BPDA	408	> 550	408.6	18.8
TFMB-6FDA/s-BPDA	422	> 550	414.1	17.0
TFMB-6FDA/BTDA	432	> 550	442.8	18.3
TFMB-6FDA/PMDA	448	> 550	415.5	17.9

6FDA/s-BPDA > TFMB-6FDA/PMDA > TFMB-6FDA/ $\alpha$ -BPDA > TFMB-6FDA), 其中 TFMB-6FDA/BTDA 体系以 442.8 MPa 的弯曲强度和 18.3 GPa 弯曲模量达到性能峰值。该现象可归因于 BTDA 的对称刚性结构与 6FDA 柔性链段的协同效应: BTDA 酸酐中的羰基(C=O)增强了分子链的极性和电子离域能力, 这显著提高聚酰亚胺材料的力学性能; 与柔性单体 6FDA 共聚时, BTDA 的 C=O 以及 BPDA 的刚性结构有效地补偿 6FDA 的柔性, 使得最终材料的强度和模量显著高于单独使用 6FDA 的体系<sup>[21]</sup>。这种刚柔相济的分子设计策略, 为兼顾复合材料高强度与高模量提供理论支撑<sup>[26]</sup>。

#### 2.4 PI/石英纤维复合材料的介电性能

图7对比基础体系与共聚改性PI复合材料在X波段的介电性能。其中图7(a-1)和7(a-2)表明基础体系复合材料在X波段展现出优异的介电稳

定性, 介电常数( $\epsilon$ )分布于 2.80~3.05, 介电损耗( $\tan\delta$ )分布于 0.005~0.008, 均随频率波动幅度较小。其中, 含氟体系PI的优异介电性能可归因于分子设计的双重作用机制: 首先, TFMB中两个 $-\text{CF}_3$ 基团的强电负性有效降低材料的摩尔极化率, 其诱导效应削弱主链偶极矩的取向极化; 其次,  $-\text{CF}_3$ 基团的三维空间位阻效应使体系摩尔体积增加, 根据式(1) Clausius-Mossotti 方程表明摩尔极化率( $P_m$ )降低与摩尔体积( $V_m$ )增加的协同作用显著抑制了介电极化响应<sup>[27]</sup>。

$$\epsilon = \frac{1 + 2(P_m/V_m)}{1 - (P_m/V_m)} \quad (1)$$

进一步分析酸酐结构的影响发现, TFMB-6FDA、TFMB- $\alpha$ -BPDA 和 TFMB-BTDA 体系的 $\epsilon$ 值均低于 3.0。这源于三类酸酐的独特结构优势: 6FDA 中的 $-\text{CF}_3$ 单元通过氟原子的诱导效应进一步削弱主链偶极矩, 使得 $P_m$ 降低,  $-\text{CF}_3$ 基团较大的体积使 $V_m$ 增大。 $\alpha$ -BPDA 的联苯异构结构打破分子链的共面排列, 增大体系的 $V_m$ ; BTDA 的完全对称酐酐结构则提高分子取向度, 使极性基团分布更加均匀, 从而降低局部电场畸变, 降低介电常数<sup>[21-28]</sup>。特别是, 高摩尔浓度 $-\text{CF}_3$ 的 TFMB-6FDA 体系获得稳定且较低的介电常数, 证实氟化策略对介电性能调控的关键作用。

图8为聚合度为2的五种基础聚酰亚胺树脂的静态水接触角测试结果。水的介电常数( $\epsilon \approx 80$ )显著高于常规有机溶剂, 树脂基体的吸水性会直接影响复合材料在潮湿环境下的介电稳定性<sup>[29-30]</sup>。接触角测试表明, 材料疏水性能与其表面能及分子链极性官能团含量密切相关。其中, 含氟量最高的 TFMB-6FDA 体系表现出最优的疏水特性, 接触

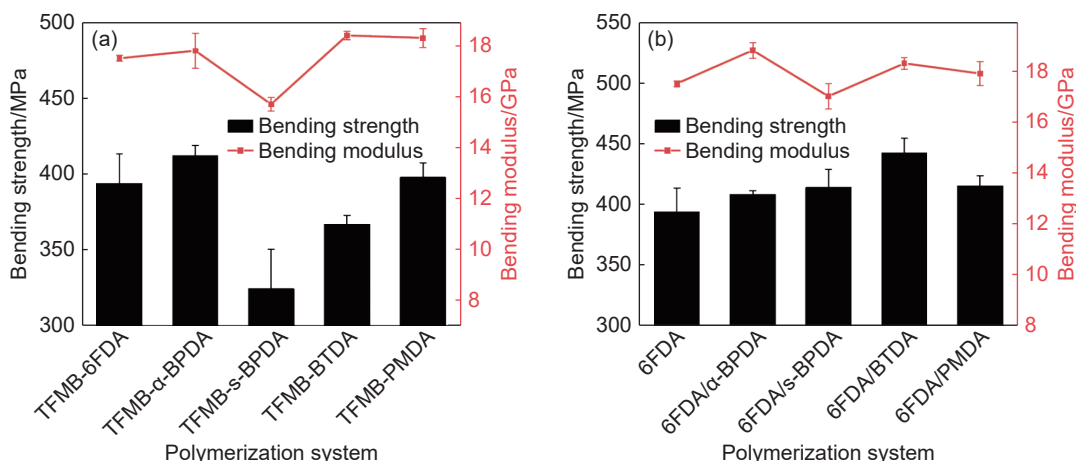


图6 基础(a)和共聚(b)PI复合材料的弯曲力学性能

Fig. 6 Bending mechanical properties of base (a) and co-polymerized (b) PI composites

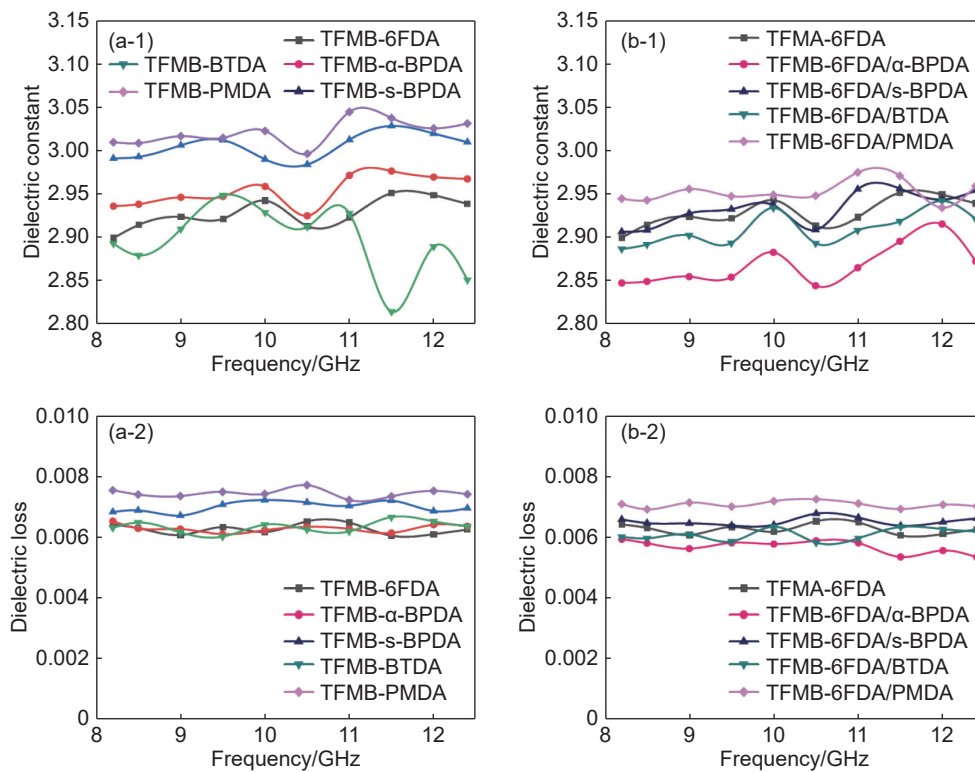


图 7 基础(a)和共聚(b)PI复合材料的介电性能频率谱图 (1)介电常数;(2)介电损耗

Fig. 7 Dielectric frequency spectra of basic (a) and co-polymerized (b) PI composites (1) dielectric constant; (2) dielectric loss

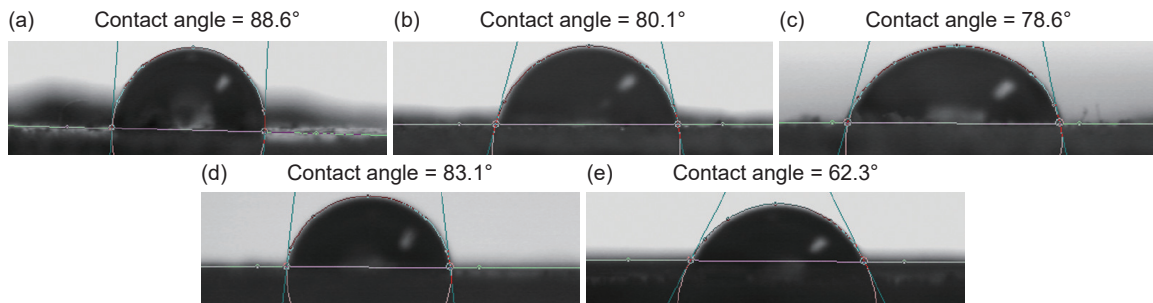


图 8 基础聚酰亚胺树脂接触角测试 (a)TFMB-6FDA; (b)TFMB- $\alpha$ -BPDA; (c)TFMB-s-BPDA; (d)TFMB-BTDA; (e)TFMB-PMDA

Fig. 8 Contact angle tests of basic polyimide resins (a) TFMB-6FDA; (b) TFMB- $\alpha$ -BPDA; (c) TFMB-s-BPDA; (d) TFMB-BTDA; (e) TFMB-PMDA

角高达  $88.6^\circ$ 。这归因于氟原子的强电负性可有效降低材料表面能,同时 $-CF_3$ 基团的空间位阻效应阻碍极性基团向材料表面的迁移,氟元素掺入是调控PI树脂疏水性能的关键策略<sup>[31-32]</sup>。基于此,选择TFMB-6FDA作为共聚改性基体,其与石英纤维复合后不仅能维持长期疏水性能,还可通过降低界面极性相互作用抑制介电常数的湿度敏感性。

共聚改性策略为优化聚酰亚胺的介电性能提供更广阔的空间。如图7(b-1)和7(b-2)所示,相较于均聚物TFMB-6FDA,TFMB-6FDA/BTDA和TFMB-6FDA/ $\alpha$ -BPDA共聚体系的介电常数显著降低,且介电损耗角正切值( $\tan\delta$ )也更低。TFMB-

6FDA/BTDA体系中BTDA的对称酮酐结构不仅可以提高分子构象规整度,还通过降低极性基团密度有效抑制介电损耗。图9进一步阐明TFMB-6FDA/ $\alpha$ -BPDA复合材料的制备并与电磁波相互作用方式。该共聚体系的高频低介电特性源于分子结构的协同效应:6FDA中的 $-CF_3$ 使体系的 $P_m$ 降低, $\alpha$ -BPDA的联苯异构单元引入非共面扭曲,使分子链堆砌密度下降, $V_m$ 增大。通过模压成型制备的复合材料在X波段具有较低的介电常数和介电损耗<sup>[33]</sup>。本工作制备的共聚PI复合材料(特别是TFMB-6FDA/ $\alpha$ -BPDA石英纤维复合材料)展现出优异的高频低介电性能,其介电常数较主流商业

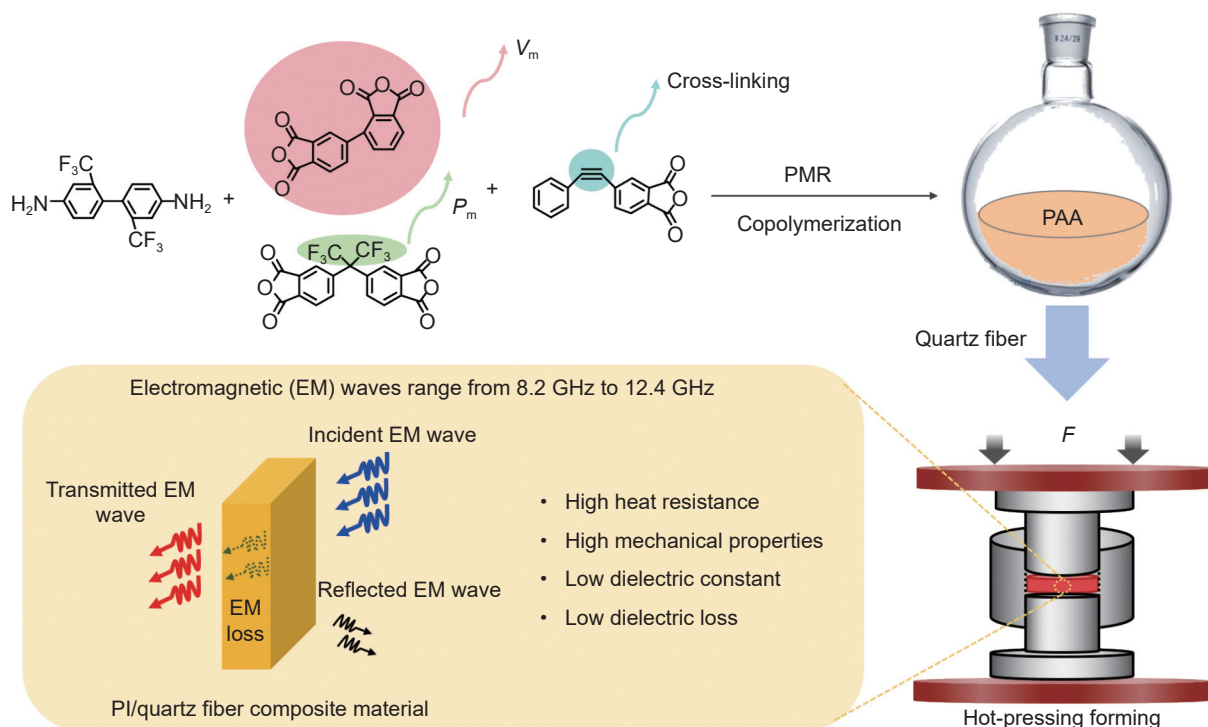


图 9 共聚制备的 PI 复合材料与电磁波相互作用示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of the interaction between electromagnetic waves and PI composites fabricated by copolymerization

PI 产品 KH308、BBYF、AC721 与石英纤维制备的复合材料分别降低 24.7%、15.6% 和 25.4%<sup>[11, 34-35]</sup>。上述结果表明, 通过精确调控酸酐组分的空间构型与电子特性, 可实现聚酰亚胺复合材料介电性能的定向优化。

### 3 结论

(1) 对称酸酐(s-BPDA、BTDA)的刚性骨架与共轭效应可显著提升材料热稳定性。s-BPDA 的对称联苯结构使 PI 树脂初始分解温度( $T_{d5\%}$ )达 614 °C, 其复合材料经后固化后玻璃化转变温度( $T_{g450}$ )突破 550 °C; BTDA 的酞酐共轭结构则通过增强分子链取向度与炭化层致密性, 使共聚体系残炭率( $R_{w800}$ )提升至 57.55%。

(2) 酸酐构型互补策略有效解决了加工性与力学性能的矛盾。通过 6FDA 与 BTDA 共聚, 固化峰值温度( $T_p$ )降低 24 °C, 同时弯曲强度提升至 442.8 MPa, 表明柔性链段与刚性单元的协同作用可优化树脂流动性与界面结合强度。

(3) 含氟酸酐(6FDA)与非对称联苯酸酐( $\alpha$ -BPDA)的协同效应显著提升了材料的疏水性与高频低介电特性。6FDA 中  $-CF_3$  基团通过降低表面能与摩尔极化率, 使复合材料在 X 波段具有较低的介电常数和介电损耗; 而  $\alpha$ -BPDA 的非对称构型通

过破坏分子链共面堆砌, 进一步抑制界面极化损耗, 降低介电损耗。

### 参考文献:

- [1] SONG Q Y, WANG M Q, LAI Y M, et al. Preparation and properties of branch-leaf-like polyimide composite films with high thermal conductivity and low dielectric loss[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(41): 54520.
- [2] HONG G Q, MENG X S, CHEN A M, et al. Low-dielectric polyimide resins with improved processability and thermal properties[J]. *High Performance Polymers*, 2025, 37(5): 300-313.
- [3] CHEN X F, LIU H T, JIANG R, et al. Study on the macro-and micro-mechanical properties of quartz fiber reinforced polyimide resin matrix composite after thermal aging[J]. *Composite Structures*, 2022, 292: 115666.
- [4] 雷帅, 刘畅, 贾林江, 等. RTM 成型聚酰亚胺复合材料机匣安装边结构强度性能[J]. *航空材料学报*, 2022, 42(5): 119-126.  
LEI S, LIU C, JIA L J, et al. Strength properties of flange structure of polyimide composite casing manufactured by RTM[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(5): 119-126.
- [5] CHEN Y W, LIU Y D, MIN Y G. Innovative fluorinated polyimides with superior thermal, mechanical, and dielectric properties for advanced soft electronics[J]. *Poly-*

- mers, 2025, 17(3): 339.
- [6] BAN Y, LEE J, SHIN H, et al. Tailoring dielectric properties and dimensional stability of poly (phenylene ether) using bismaleimide crosslinkers for high-frequency pcb applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025, 46(5): 2400777.
- [7] 倪洪江, 邢宇, 戴霄翔, 等. 航空发动机用聚酰亚胺树脂基复合材料固化工艺及热稳定性[J]. *材料工程*, 2022, 50(7): 102-109.
- NI H J, XING Y, DAI X X, et al. Curing process and thermal stability of polyimide resin matrix composites for aero-engines[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(7): 102-109.
- [8] WANG Q, LI X, KAN M X, et al. Lignin enhanced shape memory polyimide with superior mechanical property and performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160374.
- [9] 张世伟, 董源, 杨睿, 等. 聚酰亚胺工程塑料高温摩擦性能研究进展[J]. *高分子通报*, 2025, 38(6): 868-879.
- ZHANG S W, DONG Y, YANG R, et al. Research progress on the high-temperature friction properties of polyimide engineering plastics[J]. *Polymer Bulletin*, 2025, 38(6): 868-879.
- [10] WU Y E, XIAO Y Y, ZOU C Y, et al. High-temperature resistance and wave-transmitting quartz-fibre/polyimide composite[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2022, 51(9): 489-496.
- [11] 鹿海军, 刘晓丽, 李学山, 等. 石英纤维增强聚酰亚胺透波复合材料的高温热氧老化性能[J]. *航空材料学报*, 2022, 42(5): 127-134.
- LU H J, LIU X L, LI X S, et al. High-temperature thermal oxidative aging properties of quartz fiber reinforced polyimide composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(5): 127-134.
- [12] YUAN G M, YANG H, LIU Z J, et al. Vanillin-grafted organosilicon backbone polyimide resins with low dielectric, reprocessing and monomer recovery properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(8): 3860-3871.
- [13] 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.
- [14] LI H, JIN W Y, ZHANG W Y, et al. Intrinsic low-dielectric cardo polyimide with high heat resistance, high transparency, and low birefringence[J]. *Giant*, 2025, 21: 100349.
- [15] ZHANG P, BAO J, JIANG Z Y, et al. Enhancing thermo-oxidative stability of thermoset polyimide composites using nano neodymium oxide particles[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 2638-2649.
- [16] 储娜, 李彦明, 骆春佳, 等. MWCNTs-ODA/Ag/聚酰亚胺复合薄膜的制备与性能[J]. *材料工程*, 2023, 51(6): 75-82.
- CHU N, LI Y M, LUO C J, et al. Preparation and properties of MWCNTs-ODA/Ag/polyimide composite films[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(6): 75-82.
- [17] ZHANG C G, HE X J, LU Q H. High-frequency low-dielectric-loss in linear-backbone-structured polyimides with ester groups and ether bonds[J]. *Communications Materials*, 2024, 5: 55.
- [18] BEI R X, 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(48): 12807-12815.
- [19] 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.
- [20] PARK J, MUTHOKA R M, LEE Y. Designing thermally resistant polyimide oligomers: insights from molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(4): 2145-2156.
- [21] PURUSHOTHAMAN R, BILAL I M. Development and characterization of homo, co and terpolyimides based on BPDA, BTDA, 6FDA and ODA with low dielectric constant[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2014, 34(9): 867-873.
- [22] QIN Z W, LV S Y, WU Y X, et al. Synthesis and properties of soluble polyimides containing tert-butyl, ether linkages, and triphenylmethane units[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(8): 924-932.
- [23] XU X Z, LIU Y, LAN B W, et al. High thermally stable and melt processable polyimide resins based on phenylethynyl-terminated oligoimides containing siloxane structure[J]. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2020, 13(17): 3742.
- [24] SUSANA A, BIJLEVELD J C, SANTANA M H, et al. Understanding the effect of the dianhydride structure on the properties of semiaromatic polyimides containing a biobased fatty diamine[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(1): 668-678.
- [25] WANG Z H, YANG H X, YANG S Y. Quartz fiber cloth-reinforced semi-aromatic thermosetting polyimide composite with high-frequency low dielectric constant[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(1): 91-102.
- [26] LIANG C L, LI Z Y, CHEN Y, et al. Design and preparation of soluble polyimide binder with random copolymerized rigid-flexible segments for lithium ion batteries[J].

- Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(14): 56709.
- [27] ZHU T W, YU Q X, ZHENG W W, et al. Intrinsic high-*k*-low-loss dielectric polyimides containing ortho-position aromatic nitrile moieties: reconsideration on clausius-mossotti equation[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(16): 2481-2489.
- [28] JIAN L F, LU Z Y, ZHANG J Y, et al. Thermoplastic polyimide with low dielectric properties enabled by the 2, 2'-spirobifluorene group[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(30): 55686.
- [29] BEI R X, CHEN K J, HE Y W, et al. A systematic study of the relationship between the high-frequency dielectric dissipation factor and water adsorption of polyimide films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(30): 10274-10281.
- [30] 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(14): 2090.
- [31] QU C H, SHAN L, ZHANG G P, et al. Preparation and dielectric properties research of a novel kind of intrinsic silane-containing polyimide[J]. *Polymer*, 2023, 285: 126361.
- [32] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [33] HU J F, WANG J H, QI S L, et al. Thermoplastic and soluble co-polyimide resins fabricated *via* the incorporation of 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(9/10): 1272-1279.
- [34] 武元娥, 张桐, 高龙飞, 等. 高透波低导热聚酰亚胺复合材料的制备与性能研究[J]. *绝缘材料*, 2023, 56(5): 20-25.
- WU Y E, ZHANG T, GAO L F, et al. Preparation and properties of polyimide composites with high wave-transmitting and low thermal conductivity[J]. *Insulating Materials*, 2023, 56(5): 20-25.
- [35] 陈东, 居建国, 郝旭峰. 石英纤维/KH308 复合材料的介电性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 563-568.
- CHEN D, JU J G, HAO X F. Dielectric properties of quartz fiber reinforced KH308 composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 563-568.

收稿日期: 2025-06-06; 录用日期: 2025-07-14

通讯作者: 陈功(1965—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为耐高温树脂基复合材料、元素有机合成复合材料制备, 联系地址: 北京市昌平区北京航空航天大学(102206), E-mail: 06500@buaa.edu.cn; 杨海霞(1980—), 女, 博士, 研究员, 研究方向为高性能聚酰亚胺树脂、高性能及功能性聚酰亚胺薄膜、超级工程塑料, 联系地址: 北京市海淀区中国科学院化学研究所(100190), E-mail: yanghx@iccas.ac.cn; 苏正涛(1970—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为航空橡胶与密封器件、减振降噪材料及应用技术, 联系地址: 北京市 81 信箱 1 分箱(100095), E-mail: ztsu@263.net

(本文责编: 高磊)