

文章编号: 1006-3080(2020)03-0368-08

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20190225005

含氟硅芳炔树脂的合成与性能研究

陈元俊¹, 郭康康², 王帆¹, 朱亚平¹, 齐会民¹

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 上海电动工具研究所, 上海 200233)

摘要:通过长链含氟烷基三氯硅烷和二乙炔基苯格氏试剂的缩合反应合成了耐高温低介电的含氟硅芳炔树脂(PSAFs), 该树脂在室温下为黏稠液体。通过平板流变仪研究了树脂的流变性能, 采用差示扫描量热法研究了树脂的固化行为, 采用热失重分析和介电仪研究了树脂的耐热性能、介电性能等。结果表明: PSAFs具有良好的工艺性能, 其加工窗口为 40~150 ℃, 固化温度为 150~300 ℃; 氟元素的引入改善了含硅芳炔树脂浇铸体的介电性能, 在频率为 1 MHz 下, 介电常数为 2.43~2.62, 介电损耗为 0.003 0~0.005 8; 同时随着氟含量增加, 介电常数降低, 而介电损耗变化不大; 树脂固化物 PSAF1 和 PSAF2 在 N₂ 气氛下失重 5% 温度(T_{d5})分别为 430、416 ℃, 1 000 ℃ 的残留率分别为 42.3%、34.7%, 具有良好的热稳定性能。

关键词:含硅芳炔树脂; 含氟硅芳炔树脂; 介电性能; 热稳定性

中图分类号: TQ322.4+1

文献标志码: A

随着电子信息技术的发展, 超大规模集成电路的元器件密度和连线密度增加, 导致阻容(RC)耦合增大, 从而使信号传输延时、干扰噪声增强和功率耗散增大, 必须采取低介电常数材料以降低寄生电容。因此, 耐高温低介电常数、同时具有良好力学性能和加工性能的材料引起人们的极大兴趣。

通常降低材料介电常数的方法是降低材料的极化率与偶极矩, 增加材料的自由体积, 以及在分子结构中引入氟元素(C—F 与 C—H 键比较有较低的极化率与较小的偶极矩, 同时氟原子还能增加分子的自由体积^[1-7])。Gu 等^[8]通过含氟化合物 2-((3-(三氟甲基)苯氧基)甲基)环氧乙烷(TFPMPO)共聚改性双酚 A 二氰酸酯(BADCy), 其介电常数可达到 2.75, 介电损耗为 6.7×10^{-3} , 失重 5% 温度(热分解温度, T_{d5})达 406 ℃。Liu 等^[9]合成了系列含氟聚苯醚酮聚合物, 该聚合物在频率为 1 MHz 下的介电常数为 2.70~2.83, 吸水率仅为 0.31%~0.64%, T_{d5} 达到 505 ℃ 以上; Niu 等^[10]在聚苯醚酮结构中引入三氟甲基苯侧

基, 合成了含氟聚苯醚酮聚合物, 该聚合物在 1 MHz 下介电常数达到 2.67~2.79, T_{d5} 达到 550 ℃ 以上。但含氟聚苯醚酮为热塑性材料, 其熔融温度较高, 熔体黏度较大, 成型加工温度高。Kong 等^[11]将全氟环丁烯结构引入苯并环丁烯中, 合成了含氟苯并环丁烯树脂, 在频率为 1 MHz 下, 其浇铸体的介电常数为 2.38, 介电损耗小于 0.000 40, 但苯并环丁烯的固化温度需 290 ℃ 以上。Jia 等^[12]合成了全氟丁基联苯醚的聚酰亚胺, 吸水率低至 0.065%, 该膜在湿度 75% 条件下暴露 2 周仍然保持介电常数低于 2.50。但聚酰亚胺难熔且难溶, 工艺性能较差, 从而限制了其应用^[13]。

含硅芳炔树脂(PSA)是一种有机硅改性的芳基乙炔树脂, 具有优异的介电性能、耐高温性能、力学性能和工艺性能, 可作为耐高温材料和集成电路材料^[14-24]。Itoh 等^[15-18]以 MgO 为催化剂合成了含 Si—H 的芳炔(MSP)树脂; Buvat 等^[19]合成了以苯乙炔封端的含硅芳基乙炔(BLJ)树脂, 华东理工大学黄发荣课题组也合成了系列含硅芳炔(PSA)树脂^[20-24], 含硅芳

收稿日期: 2019-02-25

基金项目: 国家自然科学基金(90816021); 中央高校基本科研业务费专项资金(50321041918013)

作者简介: 陈元俊(1993—), 男, 硕士生, 江西抚州人, 主要研究方向为含硅芳炔树脂的改性与应用。E-mail: 2313354053@qq.com

通信联系人: 齐会民, E-mail: qihm@ecust.edu.cn

引用本文: 陈元俊, 郭康康, 王帆, 等. 含氟硅芳炔树脂的合成与性能研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(3): 368-375.

Citation: CHEN Yuanjun, GUO Kangkang, WANG Fan, et al. Synthesis and Performance of Fluorine-Containing Silicon Arylacetylene Resins[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2020, 46(3): 368-375.

炔树脂具有优异的耐高温性能, T_{d5} 达到 600 °C 以上,但其介电常数为 2.90~3.10,介电损耗为 0.006 0 左右,对于超大规模集成电路的使用,其介电常数偏高。

本文以长链含氟烷基三氯硅烷与二乙炔基苯(DEB)为原料,通过格氏反应合成了含氟硅芳炔树脂(PSAFs),利用红外光谱(FT-IR),核磁共振氢谱(^1H -NMR),核磁共振氟谱(^{19}F -NMR),差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)等对其结构和性能进行了表征,并研究了含氟硅芳炔树脂的工艺性能、介电性能和耐高温性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

全氟己基亚乙基三氯硅烷(PFEETCS)、全氟辛基亚乙基三氯硅烷(PFOETCS)均为分析纯,购自上氟科技公司;DEB^[25],纯度 98%,华东理工大学特种复合材料实验室合成;甲基四氢呋喃、镁粉、溴乙烷、乙酸、盐酸、无水硫酸钠均为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司。

1.2 测试与表征

红外光谱采用美国 Nicolet 5700 型红外光谱仪进行测试,涂膜法制样;核磁共振谱图采用美国 BRUKER AVANCE 500 型核磁共振仪进行测试,溶剂为氘代氯仿,以四甲基硅烷为内标;流变特性采用 Thermo Hakke RS600 型平板流变仪进行测试,室温至 180 °C,升温速率为 3 °C/min,剪切速率 0.01 s⁻¹;树脂凝胶时间采用平板小刀法测定;树脂的 DSC 谱图采用美国公司的 TAQ-2000 型差示扫描量热仪测定,氮气气氛,升温速率 10 °C/min, 50~400 °C;树脂浇铸体的断面形貌采用日立 S-4800N 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察;热重分析采用美国 SDTQ 600 型热失重分析仪,氮气气氛,升温速率 10 °C/min,室温至 1 000 °C;介电性能采用德国的 NOVA CONTRL Concept40 型宽频介电阻抗谱仪测定,室温,测试频率为 1~1×10⁶ Hz。

1.3 PSAFs 的合成

1.3.1 含氟己基硅烷芳炔树脂(PSAF1)的合成 在 1 000 mL 四口烧瓶上分别安装搅拌装置、恒压漏斗、冷凝管、温度计和氮气导管,在氮气气氛中加入 13.7 g (0.57 mol) 镁粉和 300 mL 甲基四氢呋喃,通过恒压漏斗滴加 58.8 g (0.54 mol) 溴乙烷,滴加时间 1.5 h 左右。滴加结束后升温至 45 °C 并保温 2 h,然后降至室温,此时反应物料呈灰色。在冷却条件下缓慢滴

加 56.7 g (0.45 mol) 二乙炔基苯,滴加时间 1 h 左右。滴加结束后升温至 67 °C,然后保温 2 h,反应物由灰色变为泥灰色。然后冷却至室温,在冷却条件下再向烧瓶中滴加 72.2 g (0.15 mol) PFEETCS,滴加时间约 0.5 h,反应物由泥灰色变为灰绿色,滴加完后升温至 67 °C,反应 2 h,冷却至室温。然后在冷却条件下向四口烧瓶中滴加 10.8 g (0.18 mol) 乙酸,滴加时间 0.5 h 左右,再滴加质量分数为 2.0% 的盐酸,滴加时间 1 h 左右。将反应物料倒入 1 000 mL 分液漏斗,取上层有机相,用水洗至中性,加入无水硫酸钠干燥过夜,再过滤,减压蒸馏除去溶剂,得到红褐色黏稠状树脂,即 PSAF1,产率 90%。

1.3.2 含氟辛基硅烷芳炔树脂(PSAF2)的合成 在上述合成中,用 PFOETCS 替代 PFEETCS 制备含氟烷基硅烷芳炔树脂,得到红褐色黏稠状树脂,即 PSAF2,产率 92%。

1.3.3 含氟硅芳炔树脂的固化 将 PSAFs 树脂倒入模具中,然后将模具放入 95 °C 的真空烘箱中抽真空除气泡约 1 h,放入烘箱中固化,升温程序为 120 °C 下 2 h, 150 °C 下 2 h, 180 °C 下 2 h,在氮气保护下后处理: 200 °C 下 2 h, 220 °C 下 2 h,固化物为黑色、光亮、坚硬且致密的固体。

2 结果与讨论

2.1 PSAFs 的结构表征

采用二乙炔基苯的格氏试剂与长链含氟烷基三氯硅烷的缩合反应合成 PSAFs,其反应式如图 1 所示。分别采用 PFEETCS 和 PFOETCS 合成了两种不同氟含量的含氟硅芳炔树脂(PSAF1 和 PSAF2)。在室温下,两种 PSAFs 均为低黏度的黏稠液体,可溶于常用有机溶剂,如丙酮、甲苯、四氢呋喃、二氧六环、二氯甲烷、乙酸乙酯、三乙胺、*N,N*-二甲基甲酰胺等。

图 2 示出了 PSAFs 的红外光谱图。从红外谱图中可知,PSAF1 与 PSAF2 的谱图相似。端炔基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰在 3 296 cm⁻¹,在 2 159 cm⁻¹ 处的强峰为 —C≡C— 键的伸缩振动吸收峰,亚乙基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰在 2 870~3 000 cm⁻¹,苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰在 3 100~3 000 cm⁻¹,—Si—CH₂— 中 Si—C 键的伸缩振动吸收峰在 1 240 cm⁻¹ 处,1 475、1 567 cm⁻¹ 和 1 594 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环骨架振动吸收峰,1 320、1 207 cm⁻¹ 为 —(CF₂)₇CF₃ 中 C—F 伸缩振动吸收峰。

图 3 示出了 PSAFs 的 ^1H -NMR 谱图,在谱图中, Si—CH₂—CH₂—CF₂ 中质子的化学位移在 0.89

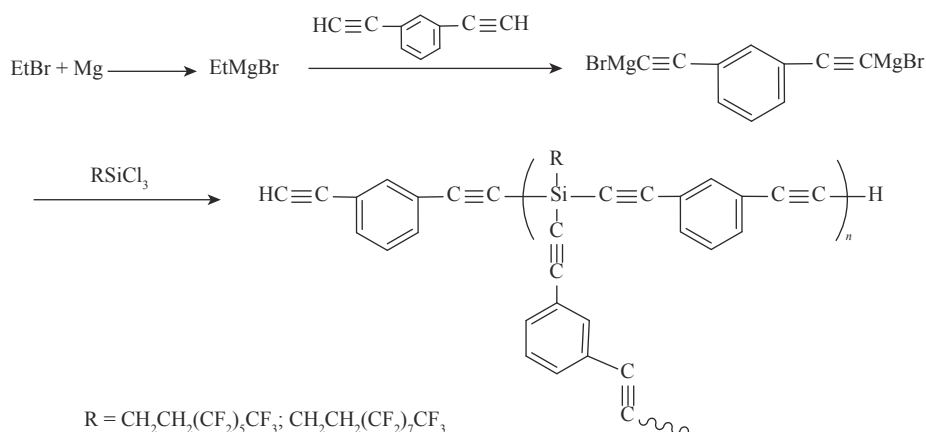


图 1 PSAFs 的合成示意图

Fig. 1 Synthetic route of PSAFs

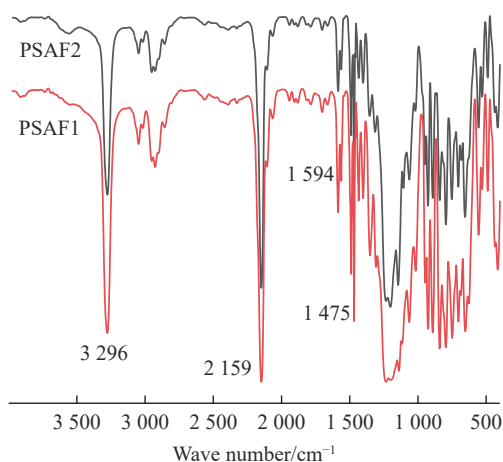
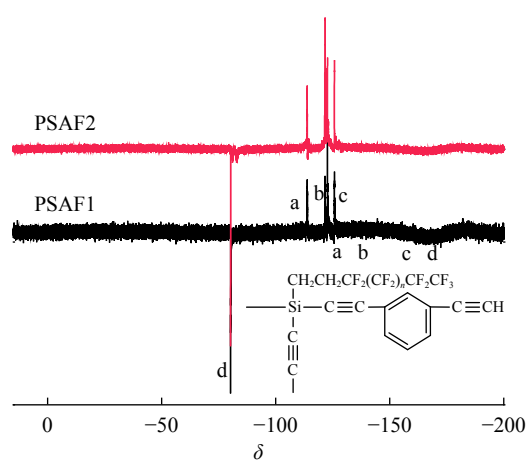
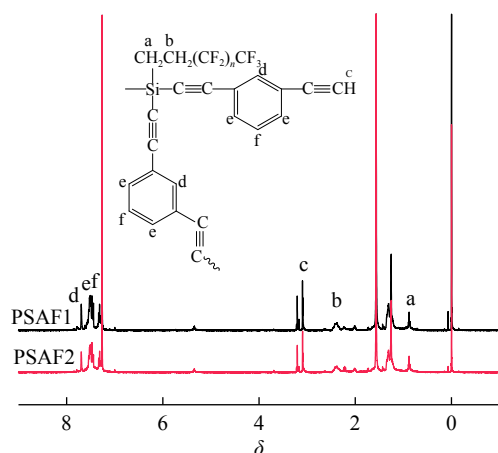


图 2 PSAFs 的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PSAFs

图 4 PSAFs 的¹⁹F-NMR 谱图Fig. 4 ¹⁹F-NMR spectra of PSAFs图 3 PSAFs 的¹H-NMR 谱图Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PSAFs

处, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2$ 中质子的化学位移在 2.40 处, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 中质子的化学位移在 3.06 处, 在 7.26、7.48、7.69 处的峰是苯基上的质子的化学位移, 氘代氯仿溶剂中水的吸收峰在 1.56 左右。

图 4 示出了 PSAFs 树脂的 ¹⁹F-NMR 谱图。由

图可以看出, PSAF1 与 PSAF2 的化学位移相似, $-\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n$ 中 F 的化学位移在 -113.8 处, $-\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 中 F 的化学位移在 121.5~125.8 处, $-\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 中 F 的化学位移在 -80.4 处。

2.2 PSAFs 的性能表征

2.2.1 PSAFs 的流变特性 图 5 示出了 PSAFs 的黏度随温度变化曲线。从图 5 可知, 在室温下 PSAFs 为黏稠液体。而且 PSAF2 的黏度比 PSAF1 大, 这可能是因为 PSAF2 的长链含氟烷基更长, 含有体积更大的长链含氟烷基, 具有更大的空间位阻效应, 使得 PSAF2 黏度更大。当温度从室温升温到 50 ℃ 左右, PSAFs 的黏度随温度升高迅速降低, 降至 15 Pa·s 左右, 而且 PSAF2 的黏度比 PSAF1 降低得更快。这是由于 PSAFs 含有长链含氟烷基, 在较低温度下就有比较好的柔性, 因此, PSAFs 的黏度迅速降低, 而 PSAF2 的长链含氟烷基比 PSAF1 更长, 黏度降低得更快。在 50 ℃ 以后, PSAFs 的黏度缓慢降低, 65 ℃ 左右 PSAFs 黏度降低到 5 Pa·s 左右, 然后从 65 ℃ 升

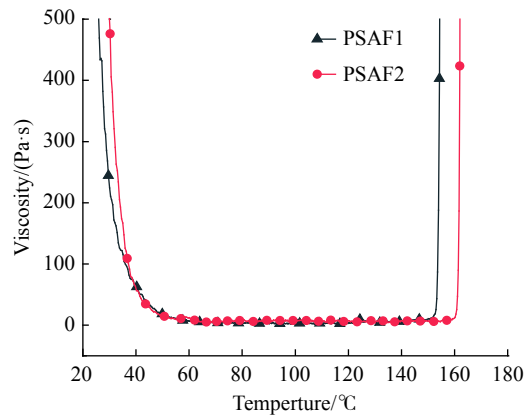


图 5 PSAFs 的黏度随温度变化曲线

Fig. 5 Curves of viscosity vs. temperature for PSAFs

温到 140 °C 左右, PSAFs 的黏度都稳定保持在 5 Pa·s 左右。当温度高于 140 °C 以后, 树脂的黏度开始增加, 这是因为树脂中的活性基团随着温度升高, 反应活性提高, 树脂交联程度增加的速度超过温度提升对分子链移动活性的提升, 树脂黏度开始增大, 交联度增加到开始凝胶时, 树脂黏度迅速升高, 即达到树脂的凝胶温度, PSAF1 凝胶温度为 151 °C, 而 PSAF2 的凝胶温度为 160 °C, 这是由于 PSAF2 树脂含有体积更大的含氟烷基侧链, 空间位阻效应更大, 提高了树脂的凝胶温度。

2.2.2 PSAFs 的凝胶时间 表 1 示出了不同温度下 PSAFs 的凝胶时间。由表可得, 随着温度的升高, PSAFs 的凝胶时间逐渐缩短, 从 150 °C 的 50 min 左右, 到 180 °C 的 10 min 左右, 在 160 °C 的凝胶时间为 30 min 左右, 该温度为最适合的复合材料的成型温度。对于 PSAF1 和 PSAF2, 随着长链含氟烷基侧链长度增加, PSAFs 的凝胶时间变长。可能是由于长链含氟烷基侧链具有空间位阻效应, 长链含氟烷基侧链越长, 空间位阻越大, 阻碍了分子链段的运动, 降低了树脂固化交联反应的速率, 使 PSAFs 的凝胶时间增长, 这也与树脂流变性能得到的结果一致。

2.2.3 PSAFs 树脂的固化行为 图 6 示出了 PSAFs 的 DSC 曲线, 其特征数据如表 2 所示。由 DSC 曲线可知, PSAFs 的固化放热峰的起始温度(T_i)与 PSA 的固化放热峰的起始温度^[26]相近, 这主要是因为

表 1 PSAFs 的凝胶时间

Table 1 Gelation time of PSAFs

Samples	Gelation time /min			
	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
PSAF1	50	23	14	7
PSAF2	55	38	24	12

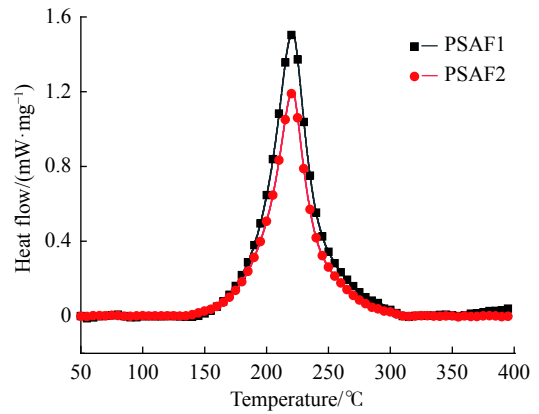


图 6 PSAFs 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of PSAFs

表 2 PSAFs 的 DSC 特征数据

Table 2 Feature data of DSC for PSAFs

Samples	T_i /°C	T_p /°C	T_f /°C	ΔH /(J·g ⁻¹)
PSAF1	143	220	311	373
PSAF2	141	221	305	333

T_f —The end temperature of the curing exothermic peak

PSAFs 的固化交联反应与 PSA 一样, 都是通过芳炔基交联反应固化。PSAFs 的起始固化温度在 140 °C 左右, 起始温度比 PSA 的稍低, 略高于聚芳基乙炔树脂(PAA)的^[27], 这可能是所合成的 PSAFs 为支化结构, 其端乙炔基含量比 PSA 的高所致。PSAFs 的固化放热峰值温度(T_p)在 220 °C 左右, 具有较低的固化温度, PSAF1 与 PSAF2 的固化放热量分别为 373、333 J/g, 比 PAA 和 PSA 的固化放热量都低^[27-28], 这是因为 PSAFs 中引入了长链含氟烷基, 使得反应基团炔基在树脂质量中的占比降低, 因而降低了固化放热量。对于 PSAF1 和 PSAF2 来说, PSAF1 中反应性官能团在树脂质量中的占比高于 PSAF2, 使得 PSAF1 的固化放热量更高。总的来说, PSAFs 固化温度低, 固化放热量也低, 具有优异的工艺性能。

2.3 PSAFs 浇铸体的性能

2.3.1 PSAFs 浇铸体的断面形貌 图 7 示出了 PSAFs 浇铸体断面的扫描电子显微镜图。从图 7(a)、7(b) 可以看出, PSAFs 浇铸体断面结构致密, 不存在孔洞。

2.3.2 PSAFs 浇铸体的介电性能 PSAFs 浇铸体的介电性能随频率变化曲线如图 8 所示。由图可以看出 PSAFs 浇铸体具有较低的介电常数和介电损耗, 在 1 Hz 到 1 MHz 范围, PSAFs 浇铸体的介电常数随着频率的增加而降低, 而介电损耗($\tan \delta$)随频率变化不大。在频率为 60 Hz 工频时, PSAF1 浇铸体的介电常数为 2.70, 介电损耗为 0.003 9; 而 PSAF2 的介电常

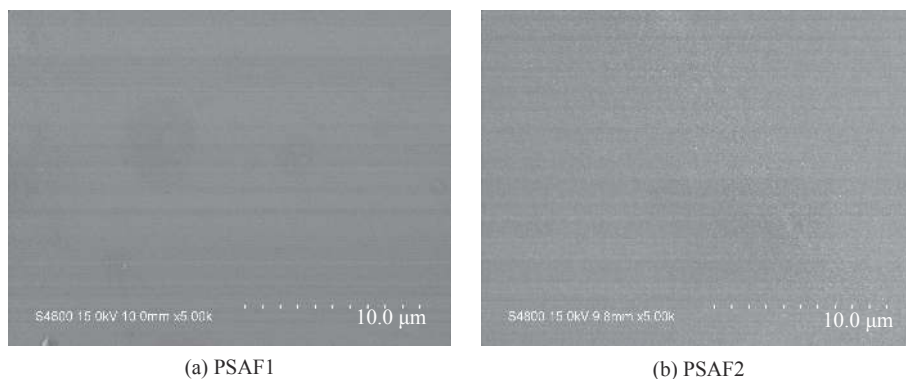


图7 PSAFs 浇铸体断面的扫描电子显微镜图

Fig. 7 SEM micrographs of the section of PSAFs casting body

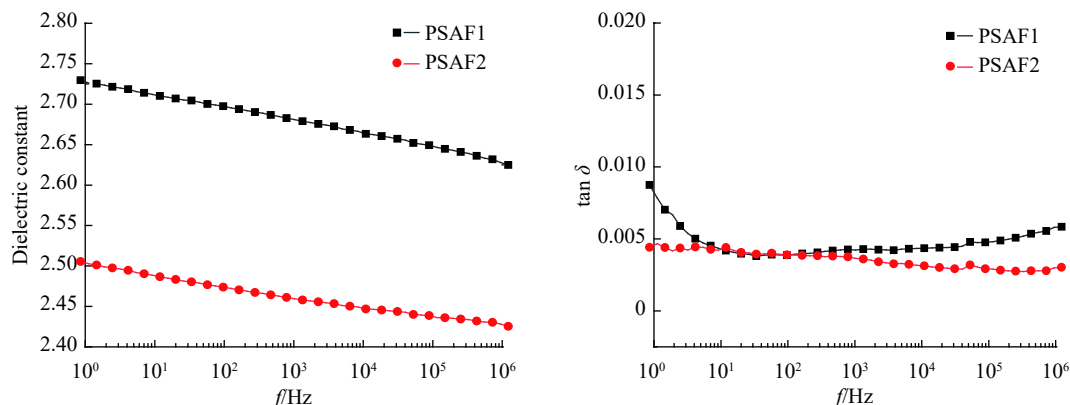


图8 PSAFs 浇铸体的介电性能与频率的关系

Fig. 8 Frequency dependence of dielectric properties of the cured PSAFs casting body

数更低,为2.48,介电损耗为0.003 9;在1 MHz 频率下,PSAF1 树脂的介电常数为2.62,介电损耗为0.005 8,而PSAF2 的介电常数和介电损耗都更低,分别为2.43和0.003 0。PSAFs 浇铸体的介电常数和介电损耗都随着氟含量的增加而降低。

热固性树脂的介电性能依赖于树脂的结构,包括自由体积、分子偶极矩和分子极化率。含硅芳炔树脂固化可通过炔基的环三聚形成苯环,以及Diels-Alder反应形成萘环结构、联苯结构、共轭多烯结构等^[29],对于含氟硅芳炔树脂同样通过炔基交联固化,在固化物结构中除形成上述结构外,还有长链含氟烷基侧链结构。聚合物的介电常数和聚合物的分子极化率符合与Clausius-Mosotti关系式等同的聚合物的摩尔极化公式^[30]:

$$P_{LL} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V \quad (1)$$

式中: P_{LL} 为聚合物的摩尔极化; ε 为聚合物的介电常数; V 为聚合物的摩尔体积。通过聚合物固化后结构,用基团的摩尔极化与摩尔体积加和计算理想分子固化结构的摩尔极化与摩尔体积,代入摩尔极化公式估算PSAFs 固化物的介电常数,得到PSAF1 介

电常数为2.29,PSAF2 介电常数为2.28,作为比较也估算了PSA(用甲基取代全氟烷基)固化物的介电常数为2.55。可以看出,在含硅芳炔树脂中引入长链含氟烷基,可以明显降低其介电常数,这是由于C—F有较小偶极和较低的极化率,同时分子链中含有较大体积的长链含氟烷基侧链增加了树脂固化物的自由体积,因而降低了树脂的介电常数。另外,单位质量的PSAF2比PSAF1含有的C—F数量更多、侧链体积更大,故PSAF2具有更低的介电常数。

2.3.3 PSAFs 固化物的热稳定性 PSAFs 固化物在氮气下的热失重曲线如图9所示,其特征数据列于表3。可以看出,PSAFs 固化物均具有较好的热稳定性,在350℃以下基本没有热失重,热失重主要发生在350~600℃。PSAF1与PSAF2固化物在氮气下的 T_{d5} 分别为430、416℃,其1000℃的残留率分别为42.3%、34.7%。从图9(b)可以清楚地看到,PSAFs 固化物仅有一个热失重峰,其起始热分解温度约为350℃,最大热失重速率温度约为470℃,热分解结束温度约为650℃。

含硅芳炔树脂的固化是由芳炔基的交联反应引起,可以发生环三聚、共轭多烯等,形成高度交联结

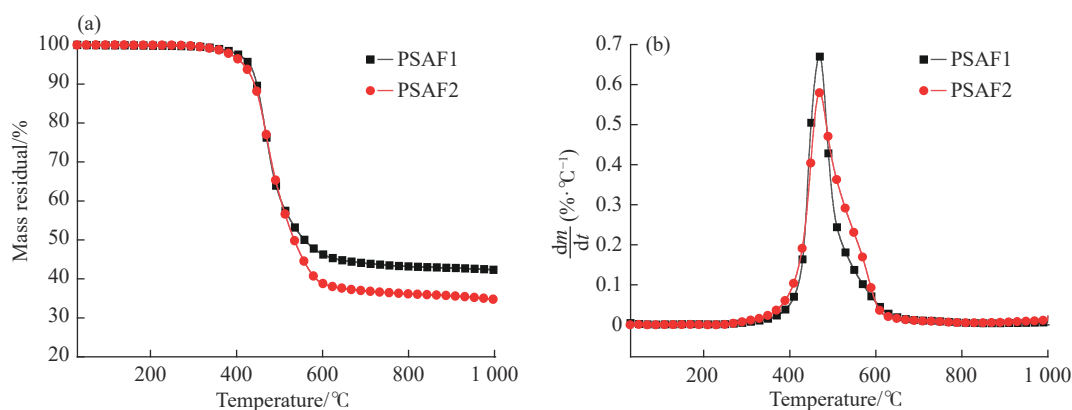


图9 PSAFs固化物在氮气下的热失重曲线

Fig. 9 TG curves of the cured PSAFs in N_2

表3 PSAFs固化物在氮气下的热失重特征数据

Table 3 TGA data of the cured PSAFs in N_2

Samples	$T_{ds}/^{\circ}\text{C}$	Residual rate at 1 000 $^{\circ}\text{C}/\%$
PSAF1	430	42.3
PSAF2	416	34.7

构,其耐热性能优异,在500 $^{\circ}\text{C}$ 以下不会分解脱除^[28]。而对于PSAFs,其交联固化也是通过芳炔基交联固化形成耐热结构,而与硅相联的长链含氟烷基则不发生交联反应,在高温下Si—C键会断裂,长链含氟烷基脱除,产生热失重。根据分子结构估算分析,对于PSAF1固化物,其长链含氟烷基的质量占比为55.7%,若全部热分解脱除,质量残留率应为44.3%,而实际测得为42.3%,这应该是芳炔基固化交联反应不完全所引起的。而对于PSAF2固化物,长链含氟烷基质量占比为61.8%,若全部热分解脱除,质量残留率应为38.2%,而实际测得为34.7%。综上所述,含氟硅芳炔树脂固化物的热失重主要是由与硅相联的长链含氟烷基裂解脱除所引起,若要进一步提高耐热性能可改变长链含氟烷基的结构。

3 结 论

通过苯撑二乙炔基溴化镁与长链含氟烷基氯硅烷的缩合反应合成了含氟硅芳炔树脂,在含硅芳炔树脂结构中引入长链含氟烷基,获得了耐高温低介电常数的含氟硅芳炔树脂,改善了含硅芳炔树脂的工艺性能,提高了含硅芳炔树脂的介电性能。

(1)含氟硅芳炔树脂,由于在硅侧基引入了长链含氟烷基,降低了固化温度,其起始固化温度达到140 $^{\circ}\text{C}$ 左右,固化放热量也明显降低。

(2)在含硅芳炔树脂结构中引入长链含氟烷基,降低了含硅芳炔树脂的介电常数和介电损耗,且随

氟含量的提高而降低。在1 MHz下,PSAF2树脂浇铸体的介电常数达到2.43,介电损耗达到0.003 0,具有优良的介电性能。

(3)PSAF1固化物在 N_2 气氛下5%失重温度达到430 $^{\circ}\text{C}$,1 000 $^{\circ}\text{C}$ 的残留率达到42.3%,具有良好的耐热性能。

参考文献:

- [1] LIU Y W, ZHANG Y, LAN Q, *et al.* High-performance functional polyimides containing rigid nonplanar conjugated triphenylethylene moieties[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24: 1212-1222.
- [2] ISHIDA H, LOW H Y. A study on the volumetric expansion of benzoxazine-based phenolic resin[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 1099-1106.
- [3] TAO L M, YANG H X, LIU J G, *et al.* Synthesis of fluorinated polybenzoxazoles with low dielectric constants[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48: 4668-4680.
- [4] LONG T M, SWAGER T M. Molecular design of free volume as a route to low-k dielectric materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 14113-14119.
- [5] 贾红娟,尹训茜,党智敏,等. 低介电常数聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. *功能材料*, 2011, 42(9): 1646-1652.
- [6] VOLKSEN W, MILLER R D, DUBOIS G. Low dielectric constant materials[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 56-110.
- [7] MAIER G. Low dielectric constant polymers for microelectronics[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(1): 3-65.
- [8] GU J W, DONG W C, TANG Y S, *et al.* Ultralow dielectric, fluoride-containing cyanate ester resins with improved mechanical properties and high thermal and dimensional stabilities[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5:

- 6929-6936.
- [9] LIU B J, WANG G B, HU W, *et al.* Poly(aryl ether ketone)s with (3-methyl)phenyl and (3-trifluoromethyl)phenyl side groups[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40: 3392-3398.
- [10] NIU Y M, ZHU X L, LIU L Z, *et al.* Synthesis and characterization of poly(aryl ether ketone) with trifluoromethyl substituted benzene in the side chain[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66: 559-566.
- [11] KONG L Q, QI T K, REN Z D, *et al.* High-performance intrinsic low-k polymer via the synergistic effect of its three units: Adamantyl, perfluorocyclobutylidene and benzocyclobutene[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 68560-68567.
- [12] JIA M C, LI Y J, HE C Q. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high performance dielectric material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 26352-26358.
- [13] 蔡灯亮, 温向宁, 周臣旭. 聚酰亚胺可溶性研究进展[J]. *高分子通报*, 2018, 8: 1003-3726.
- [14] 张亚兵, 童旻, 袁莽龙, 等. 含硅芳炔树脂及其共混物熔体的流变性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2015, 41(6): 321-327.
- [15] ITOH M, MITSUZUKA M, IWATA K, *et al.* A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene)ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(26): 7917-7919.
- [16] ITOH M, INOUE K, IWATA K, *et al.* New highly heat-resistant polymers containing silicon: Poly(silyleneethynylene-nephewnyleneethynylene)s[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 694-701.
- [17] ITOH M, KOBAYASHI M, ISHIKAWA J. Dehydrogenative coupling reactions between a monosubstituted alkyne and monosilane in the presence of lithium aluminum hydride[J]. *Organometallics*, 1997, 16(13): 3068-3070.
- [18] KUROKI S, OKITA K, KAKIGANO T, *et al.* Thermosetting mechanism study of poly[(phenylsilylene) ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational chemistry[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2804-2808.
- [19] BUVAT P, JOUSSE F, DELNAUD L, *et al.* Synthesis and properties of new processable type polyarylacetylenes[C]. *International SAMPE Symposium and Exhibition*, 2000, 46: 134-144.
- [20] 严浩, 齐会民, 黄发荣. 新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J]. *石油化工*, 2004, 33(9): 880-884.
- [21] 张玲玲, 高飞, 周围, 等. 含硅氢基团甲基芳炔树脂的合成及表征[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(3): 574-579.
- [22] CHEN M, XIONG P, ZHOU Q, *et al.* Synthesis, curing behavior and thermal properties of silicon-containing hybrid polymers with Si-C $\equiv$ C units[J]. *Polymer International*, 2014, 63(8): 1531-1536.
- [23] SHEN Y, YUAN Q, HUANG F, *et al.* Effect of neutral nickel catalyst on cure process of silicon-containing polyarylacetylene[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 590: 66-72.
- [24] 董斯堃, 袁莽龙, 黄发荣, 等. 芳基二炔丙基醚改性含硅芳炔树脂的性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 411-418.
- [25] 蔡良珍, 裘海啸, 王洪太, 等. 间/对混合二乙炔基苯的合成[J]. *高校化学工程学报*, 2008, 22(4): 630-633.
- [26] GUO K K, LI P, QI H M, *et al.* Thermal curing and degradation behaviour of silicon-containing arylacetylene resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 131: 98-105.
- [27] 张德雄, 张衍. 高温复合材料基体树脂聚芳基乙炔综述[J]. *固体火箭技术*, 2001, 24(1): 53-59.
- [28] 杨丽, 沈烨, 袁莽龙, 等. 含硅芳炔树脂的固化及其复合材料性能[J]. *绝缘材料*, 2015, 48(3): 18-23.
- [29] 徐美玲, 石松, 王禹慧, 等. 含硅芳炔树脂热裂解行为及动力学[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2010(6): 35-39.
- [30] MAEX K, BAKLANOV M R, SHAMIRYAN D, *et al.* Low dielectric constant materials for microelectronics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(11): 8793-8841.

Synthesis and Performance of Fluorine-Containing Silicon Arylacetylene Resins

CHEN Yuanjun¹, GUO Kangkang², WANG Fan¹, ZHU Yaping¹, QI Huimin¹

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Electric Tools Research Institute, Shanghai 200233, China)

Abstract: Silicon-containing arylacetylene resin(PSA) has been widely used in aerospace and electronic information field, because of its excellent process performance, high temperature resistance and dielectric properties. However, the dielectric constant of PSA resin still cannot meet the use of the very large scale integration (VLSI). Fluorine-containing silicon arylacetylene resins(PSAFs), which offered high temperature resistance and low dielectric constant, were synthesized through the reaction between long chain fluoroalkyltrichlorosilane and phenyldiethynylmagnesium bromide, and their structures were characterized using FT-IR, ¹H-NMR and ¹⁹F-NMR. The rheological properties and cure behavior of the PSAFs resins were investigated by the rotational rheometer and DSC. The thermal stability and dielectric properties of the cured PSAFs resins were analyzed by thermogravimetric analysis and dielectric spectrometer. The results showed that the PSAFs resins had good processability, and the processing window was under the temperature ranging from 40 °C to 150 °C. The incorporation of fluorine into silicon-containing arylacetylene resin improved the dielectric properties, and the dielectric constants of the cured PSAFs resins can be tuned from 2.43 to 2.62, and the dielectric loss was varied from 0.003 0 to 0.005 8 under 1 MHz, respectively. Moreover, the dielectric constant was decreased with the increase in fluorine content, but the dielectric loss did not change significantly. The 5% weight loss temperature of the cured PSAF1 and PSAF2 resins under nitrogen atmosphere were 430 °C and 416 °C, and the decomposition residue at 1 000 °C were 42.3% and 34.7%, respectively.

Key words: silicon-containing arylacetylene resin; fluorine-containing silicon arylacetylene resin; dielectric properties; thermal stability