

· 研究论文 ·

非对称喹噁啉诱导主链扭曲制备高频低损耗聚芳醚

杨志超^{1,2} 宗立率^{1,2,3*} 王锦艳^{1,2,3*} 蹇锡高^{1,2,3}(大连理工大学¹化工学院智能材料前沿科学中心精细化工国家重点实验室²大连理工大学高分子科学与材料系 大连 116024)³辽宁省高性能树脂材料技术创新中心 大连 116012)

摘 要 为满足高频通信技术对低介电聚合物电介质的迫切需求,本研究提出了一种通过分子主链工程调控链构象以降低介电常数(D_k)与介电损耗(D_f)的新策略.不同于传统的增强刚性或引入柔性基团的方法,我们致力于在保持主链刚性的前提下引入可控的分子扭曲,以同步增大自由体积和限制偶极运动.为此,设计并合成了2种具有不同连接键角的新型非对称单喹噁啉双卤单体,并与含氟双酚6F-BPA共聚,成功制备了主链扭曲程度具有差异的聚芳醚P6FEQA与P6FEQD.作为对照,合成了基于对称双喹噁啉单体的线性聚合物P6FEQ.系统研究表明,主链扭曲度的增加能通过降低材料堆积密度有效削弱宏观极化响应,并通过构象锁定有效抑制偶极弛豫.其中,具有最大扭曲度的P6FEQD在15 GHz下展现出最优的介电性能:介电常数低至2.385,介电损耗仅为0.00344,比商用聚醚醚酮(PEEK)在GHz频段的典型损耗值低近一个数量级,且所用单体易于合成.本工作为通过“刚性扭曲”分子设计实现高频介电性能的优化提供了明确的范例.

关键词 聚芳醚;喹噁啉;非对称单体;低介电常数;低介电损耗

引用: 杨志超,宗立率,王锦艳,蹇锡高.非对称喹噁啉诱导主链扭曲制备高频低损耗聚芳醚.高分子学报, 2026, 57(8), 1777-1785.

Citation: Yang, Z. C.; Zong, L. S.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Asymmetric quinoxaline-induced main-chain twisting for high-frequency low-loss poly(aryl ether)s. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(8), 1777-1785.

面向未来通信技术向更高频段发展的趋势,信号在毫米波频段的传输延迟与能量损耗已成为核心瓶颈.这要求集成电路中的介质材料兼具极低的介电常数(D_k)与超低的介电损耗(D_f),以降低信号传输延迟并减少能量耗散^[1,2].

聚芳醚(PAE)因其优异的热稳定性、机械性能和成膜性,在电子封装及高频通信领域展现出广阔的应用前景^[3,4].与商业化应用广泛的聚酰亚胺(PI)(吸水率通常>1.5%)相比,聚芳醚通常具有更低的吸水率(常低于0.5%),有利于维持器件

在潮湿环境下的介电稳定性^[5,6].然而,传统聚芳醚本征 D_k 和 D_f 仍难以满足高频应用的严苛要求^[7].为改善聚芳醚的介电性能,研究人员通过分子设计等手段对其进行改善.例如,Liu等^[8]通过合成含氟单体,经热交联制备氟化聚芳醚,其在10 GHz下表现出 $D_k=2.46$ 、 $D_f=0.00365$ 的综合性能, $T_{d,5\%}$ 达465 °C.该性能的提升源于高氟含量有效降低了分子极化率及交联结构限制分子链运动.但过度依赖氟含量的策略会导致在氟含量达到最优值后改善效果趋于饱和,且根据氟原子

2026-04-23收稿,2026-06-06录用,2026-07-13网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号 52273005, 51903028).

* 通信联系人, E-mail: zongls@dlut.edu.cn; wangjinyan@dlut.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26099; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7622

间相互作用的晶体学研究^[9], 氟含量过高可能因F/F静电排斥而削弱链间相互作用. Wang等^[10]以含氟双酚与全氟联苯为原料制备可交联聚芳醚, 交联后薄膜在1 MHz下 D_k 低至1.93~2.24、吸水率仅0.14%~0.25%, $T_{d,5\%}>445$ °C. 该策略通过高氟含量与交联网络协同降低分子极性与链段运动实现性能提升, 但交联结构会导致聚合物不溶不熔、无法二次加工, 且高频(>10 GHz)介电损耗数据未见报道, 难以评估其在毫米波频段的适用性.

改善聚合物介电性能的研究主要围绕2个物理机制展开: 一是降低材料本身的分子极性, 二是抑制极性基团在电场中的弛豫响应. 常见策略包括引入低极性原子或基团以直接削弱化学键极性, 或通过嵌入大体积侧基来增大分子链间距、降低极性基团密度^[11,12]. 然而, 后者在有效降低 D_k 的同时, 往往因链段活动性增强而导致分子在电场中更易发生取向极化, 造成 D_f 上升, 使得 D_k 与 D_f 难以协同优化^[13].

因此, 当前领域的核心挑战在于同步降低 D_k 与 D_f , 同时不牺牲加工性. 近年来, 一种有效的解决策略是在聚合物主链中引入刚性非共面或扭曲结构. 这种“刚性扭曲”设计能够发挥双重作用: 一方面, 其空间位阻可破坏链的紧密堆积, 增大自由体积. 自由体积的增加意味着单位体积内极性基团和可极化电子云的密度降低, 这种“稀释”效应能直接削弱材料对外电场的宏观极化响应, 从而降低 D_k . 另一方面, 刚性扭曲构象本身会大幅提高主链内旋转的能垒, 对极性基团(如醚键)的微观运动形成强烈的“构象锁定”, 从而有效抑制其在交变电场中的偶极弛豫过程, 进而降低 D_f . 近年来, 基于刚性芳杂环聚合物纳米纤维及其复合材料的低介电性能研究也引起了广泛关注^[14,15]. 此外, 在主链中引入刚性芳杂环单元也是改善聚芳醚介电性能的有效策略. 例如, Zhu等^[16]以含苯基-1,3,5-三嗪结构的二卤单体与双酚芳共聚, 合成了主链含刚性芳杂环的聚芳醚PFEP. 该聚合物在1 GHz下 $D_k=2.59$, $T_g=302$ °C, $T_{d,5\%}=561$ °C, 拉伸强度91 MPa. 其性能提升归因于三嗪环的刚性平面结构增强链间相互作用, 同时增大自由体积. 但其介电性能仍需进一步优化.

在众多刚性芳杂环骨架中, 喹噁啉因其刚性的共轭结构和良好的可修饰性而受到关注. 这种

含氮芳杂环既有利于维持聚合物的高热稳定性, 又可通过分子设计进行结构调控^[17]. 已有研究通常利用对称的双喹噁啉结构来提升聚合物的耐热性与刚性, 然而其线性构型在调控自由体积与限制链段运动方面作用有限. 相比之下, 非对称喹噁啉结构为实现刚性与扭曲的可控结合提供了新的分子设计空间. 通过精准调节连接位点的键角, 可在维持骨架刚性的同时, 引入分子扭曲, 从而主动调控主链构象与堆积行为^[18].

本研究提出了一种基于非对称喹噁啉单体的分子设计策略. 通过合成键角可调的非对称单喹噁啉双卤单体, 并将其作为主链“构象调节单元”与含氟双酚6F-BPA共聚, 研究主链扭曲度对聚芳醚高频介电性能的调控规律. 首先, 以对称双喹噁啉单体构筑了线型聚合物P6FEQ作为参比. 进一步, 利用2种不同键角的非对称单体, 合成了主链扭曲度不同的P6FEQA和P6FEQD(以下统称为P6FEQX). 本研究旨在验证“刚性扭曲”策略对协同优化 D_k 与 D_f 的有效性, 进而阐明主链扭曲度通过调控自由体积与链段运动性以影响介电性能的双路径机理, 同时展示基于非对称单体设计实现性能精准定制分子工程潜力.

1 实验部分

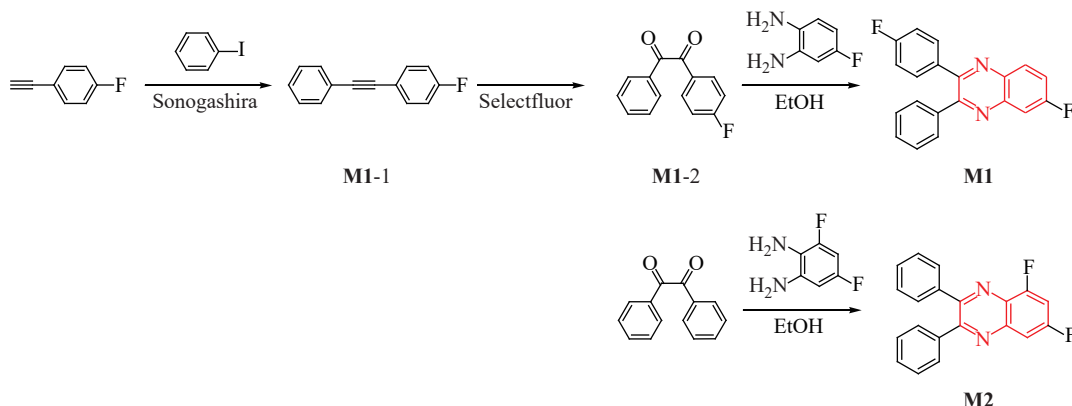
1.1 原料与试剂

Selectfluor、4-氟-1,2-苯二胺和6F-BPA购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司且不经进一步纯化即使用. 4-氟苯乙炔、碘苯、碘化银、铜、三苯基膦、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈、苯偶酰、3,5-二氟-1,2-苯二胺甲苯、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、碳酸钾、乙酸和乙醇购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司且不经进一步纯化即使用.

1.2 单体的合成

1.2.1 单体M1的合成

如图1所示, 将4.59 g碘苯和2.7 g对氟苯炔加入到三孔烧瓶中, 再加入90 mL DMF和0.528 g碘化银、1.8 g三苯基膦及6g碳酸钾. 氮气氛围下, 110 °C回流反应10 h. 冷却至室温后倒入300 mL去离子水中, 过滤得到固体, 通过层析柱(*V*(二氯甲烷)/*V*(石油醚)=1/12)分离得到中间产物M1-1. 在空气中, 将5.8 g中间产物M1-1、0.094 g铜粉

Fig. 1 Synthesis of **M1** and **M2**.

和20 g Selectfluor加入进306 mL ($V(\text{乙腈})/V(\text{水})=50/1$)的混合溶剂中, 搅拌6 h后, 将400 mL 二氯甲烷倒入进反应体系中, 过滤收集滤液, 旋干后通过层析柱($V(\text{乙酸乙酯})/V(\text{石油醚})=1/8$)分离得到中间产物**M1-2**. 将2.462 g产物**M1-2**、1.2976 g 4-氟-邻苯二胺, 再加入80 mL 乙醇和1.5 mL 乙酸. 氮气氛围下, 80 °C回流反应5 h. 冷却至室温, 过滤得到固体. 在80 °C鼓风烘箱烘干8 h. 可以得到纯净的白色产物**M1**. 通过核磁表征确认结构.

1.2.2 单体**M2**的合成

如图1所示, 将5 g 苯偶酰和4.1 g 3,5-二氟-1,2-苯二胺加入到三口烧瓶中, 再加入100 mL 乙醇和5 mL 乙酸. 氮气氛围下, 80 °C回流反应5 h. 冷却至室温, 过滤得到固体. 在80 °C鼓风烘箱烘干8 h. 可以得到纯净的白色产物**M2**. 通过核磁表征确认结构.

1.2.3 单体**M3**的合成

对称双喹噁啉单体**M3**按照文献[19]中提到的方法进行合成.

1.3 聚合物的合成

如图2所示, 以P6FEQA为例, 在装有分水器和氮气进口和机械搅拌器的三口瓶中加入摩尔

比1/1的6F-BPA和**M1**. 加入适量的NMP作为溶剂和甲苯作为共沸脱水剂. 在氮气保护下, 加入过量无水碳酸钾作为催化剂. 将反应混合物在138 °C下加热回流2 h进行脱水, 随后升温至180 °C继续反应5 h. 反应结束后, 倒入搅拌下的盐酸/热水混合溶剂中沉淀. 所得纤维状聚合物经粉碎、多次洗涤, 并于150 °C下真空干燥5 h, 得到白色聚合物粉末. P6FEQD与P6FEQ的合成步骤类似, 仅将**M1**替换为等摩尔的**M2**或**M3**.

1.4 表征与测试

1.4.1 化学结构表征

核磁氢谱($^1\text{H-NMR}$)在Bruker Vaian DLG 400 光谱仪(Bruker 公司)上测试. 样品的浓度是10~20 mg/mL 氘代三氟乙酸溶液, 室温下使用四甲基硅烷(TMS)作为内标. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)在Thermo 尼科莱 IS 50 FTIR 光谱仪(Thermo Fisher 公司)进行测试.

1.4.2 分子量与分布

凝胶渗透色谱(GPC)分析在配备UV (195~350 nm) 检测器的Agilent 1260 仪器(Agilent Technologies 公司)上进行, 以NMP为溶剂, 聚

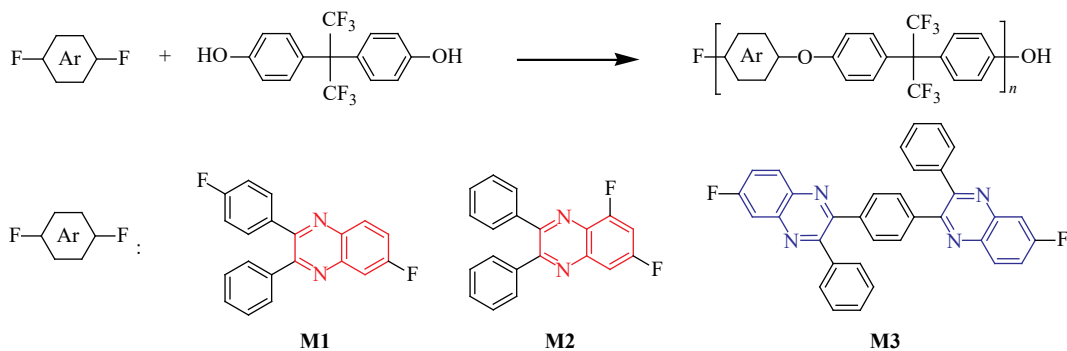


Fig. 2 Synthesis of P6FEQX.

聚乙烯为标准.

1.4.3 热学性能

动态热机械分析(DMA)使用 Q800 动态热机械分析仪(美国 TA 公司)在拉伸模式下以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率测定玻璃化转变温度(T_g , 取 $\tan\delta$ 峰值). 热重分析(TGA)使用热重分析仪在氮气氛下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温, 记录 5% 热失重温度($T_{d5\%}$). 玻璃化转变温度(T_g)用 DSC 仪器在 $50\text{ mL}/\text{min}$ 氮气流下在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下进行.

1.4.4 力学性能

使用具有 100 N 换能器和 $5\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速率的万能试验机 Instron 5567 A (Instron 公司)对长 $20\text{ mm} \times$ 宽 $6\text{ mm} \times$ 高 0.05 mm 膜样品进行机械性能测试.

1.4.5 介电性能

使用 Keysight N5227B 网络分析仪(Keysight Technologies 公司)结合平行板电极, 在 15 GHz 下测定介电常数(D_k)和损耗因子(D_f). 测量中使用了厚度在 $40\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 之间的聚合物薄膜. 使用高精度数字千分尺(Mitutoyo, 分辨率 0.001 mm) 在 5 个不同位置测量了薄膜厚度, 并采用平均值进行 D_k 计算. 为确保数据可靠性, 选取了在测量区域内厚度变化小于 5% 的样品.

1.4.6 环境稳定性

将干燥薄膜样品在蒸馏水中浸泡 24 h 后, 快速擦干表面水分称重, 计算质量增加百分比. 热机械分析(TMA)使用 TMA 402 F3 Hyperion 热机械分析仪(Netsch 公司)测定薄膜在玻璃态温度以下的线性热膨胀系数(CTE).

1.4.7 形貌分析

使用场发射扫描电子显微镜系统(Hitachi 公司, SU8220)研究 P6FEQX 膜的断面形态. 为了制备适合扫描电子显微镜(SEM)观察的断口表面, 首先用剃须刀片在聚合物薄膜上划出缺口,

然后将其浸入液氮中约 5 min, 随后迅速折断, 以形成脆性断口表面.

1.5 聚合物薄膜的制备

所有的 P6FEQX 薄膜都通过溶液浇铸技术制备. 如下进行典型程序. 通过搅拌将聚合物溶解在 NMP 中, 制备质量分数为 10%~20% 的溶液. 将溶液浇铸在干净的玻璃板上, 用刮刀刮平. 并在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热台中干燥. 在 $120\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空环境下放置 1 天. 将薄膜从玻璃板上剥离, 得到 P6FEQX 薄膜. 用于介电测量的薄膜采用上述相同的溶液浇铸法制备, 确保厚度均匀. 最终干燥后的薄膜厚度在 $40\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 范围内, 切割成尺寸合适的正方形, 以适配矢量网络分析仪的平行板电极夹具.

2 结果与讨论

2.1 自由体积与介电性能

为了在原子尺度上定量评估链堆积的紧密程度及其产生的空间限制效应, 使用 Materials Studio(MS)对聚合物 P6FEQX 进行了分子动力学模拟. 针对每种 P6FEQX, 构建了聚合度为 20 的聚合物链. 所有几何优化和动力学模拟均采用 COMPASS II 力场. 针对每个体系, 构建了一个初始低密度立方单元格, 其中包含三条聚合物链. 随后进行了一系列退火循环和几何优化以松弛结构. 最后, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ 条件下进行了一次 500 ps 的 NPT (恒定粒子数、压力和温度)分子动力学模拟, 以使单元格密度达到平衡. 随后, 利用 Atom Volumes & Surfaces 工具(Connolly 半径设为 0.1 nm), 基于最终平衡后的单元格计算了自由体积分数(FFV).

如图 3 和表 1 所示, 分子模拟计算结果表明, 3 种聚合物的自由体积分数(FFV)随主链扭曲度的增加而递增: 线性聚合物 P6FEQ 的 FFV 为

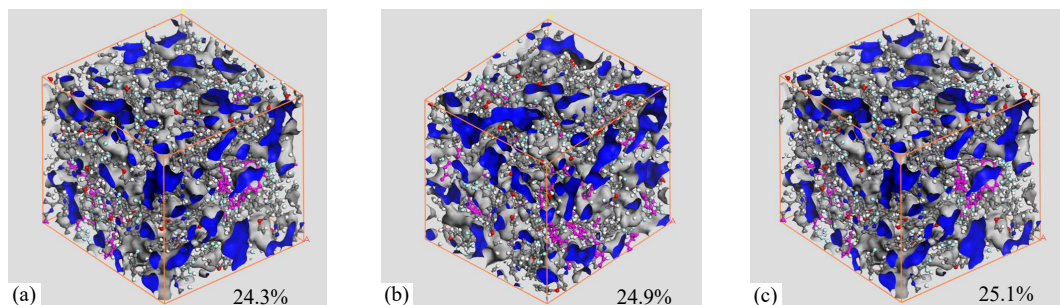


Fig. 3 Fractional free volume (FFV) chart of P6FEQ (a), P6FEQA (b), P6FEQD (c) in Materials Studio (MS).

Table 1 Results of MS simulations.

Polymer	Number of repeats	Occupied volume (nm ³)	Free volume (nm ³)	FFV (%)
P6FEQ	50	32.84	10.51	24.3
P6FEQA	50	30.28	10.04	24.9
P6FEQD	50	30.17	10.12	25.1

24.3%，引入中等扭曲结构后 P6FEQA 的 FFV 升至 24.9%，而高扭曲结构的 P6FEQD 进一步升至 25.1%。FFV 的递变规律与分子链堆积密度的差异趋势一致：P6FEQ 最低的 FFV 源于其对称双喹噁啉结构形成的规整链堆积；P6FEQD 最高的 FFV 则证实了高扭曲单体能更有效地破坏链的紧密堆积，创造更充分的自由空间。

需要指出，分子模拟结果依赖于力场选择、链长、初始构型及平衡条件等设定，上述 FFV 数值主要用于反映 3 种聚合物之间自由体积的相对趋势，而非材料绝对孔隙率的精确测定。

在高频(15 GHz)下测得的介电性能与 FFV 揭示的堆积结构呈现相关性。如表 2 所示，P6FEQ 的介电常数为 2.586，介电损耗为 0.00621。其相对较高的 D_k 和 D_f 可归因于对称双喹噁啉结构形成的规整链堆积：紧密堆积虽有利于链间相互作用，但也导致单位体积内可极化基元密度较高，同时规整结构可能为偶极弛豫提供协同运动通道。

引入扭曲结构后，介电性能得到改善。如表 2 所示，P6FEQA 的 D_k 降至 2.463， D_f 降至 0.00467；P6FEQD 进一步展现出最优异的介电特性： D_k 低至 2.385， D_f 优化至 0.00344。自由体积增大降低了单位体积内的可极化基元数目，从而削弱了宏观极化响应。

Table 2 Dielectric properties, molecular weight and polydispersity of P6FEQX.

Polymer	D_k @15GHz	D_f @15GHz	M_n (kDa)	PDI
P6FEQ	2.586	0.00621	49.5	2.18
P6FEQA	2.463	0.00467	42.5	2.27
P6FEQD	2.385	0.00344	54.5	2.22

介电损耗的下降幅度更为显著。这一现象揭示了“刚性扭曲”结构的双重作用机制。扭曲结构通过增大链间距降低了极性醚键的密度，从源头上减少了偶极子的数量。单喹噁啉单元的刚性非共面构象大幅提高了主链内旋转的能垒，对残余极性基团的微观运动形成“构象锁定”。这种

动态约束有效抑制了偶极子在交变电场中的弛豫响应，从而降低了介电损耗。P6FEQD 中最大程度的扭曲赋予了最优的构象锁定效应。

2.2 热性能与力学性能

热力学性能测试结果揭示了主链扭曲度对材料热机械性能的复杂影响。如图 4 和表 3 所示，P6FEQ 表现出较高的玻璃化转变温度($T_g=255\text{ }^{\circ}\text{C}$)和优异的 5% 热分解温度($T_{d,5\%}=544\text{ }^{\circ}\text{C}$)，拉伸强度达 81.5 MPa。其优异的热机械性能源于对称双喹噁啉结构形成的规整链堆积和较强的链间相互作用。引入扭曲结构后， T_g 出现下降：P6FEQA 和 P6FEQD 的 T_g 分别为 213 和 214 $^{\circ}\text{C}$ ，较 P6FEQ 降低了约 40 $^{\circ}\text{C}$ 。这一变化直接反映了主链扭曲对链段运动的促进作用——扭曲结构增大了自由体积，降低了链段协同运动所需克服的能垒。然而，P6FEQD 的 T_g 并未随扭曲度增加而进一步降低，反而与 P6FEQA 基本持平，表明其刚性扭曲骨架在一定程度上补偿了自由体积增大对链刚性的削弱作用。

热分解温度的变化趋势与 T_g 相似。P6FEQA 的 $T_{d,5\%}$ 为 533 $^{\circ}\text{C}$ ，P6FEQD 为 527 $^{\circ}\text{C}$ ，均略低于 P6FEQ 的 544 $^{\circ}\text{C}$ ，但仍保持在 525 $^{\circ}\text{C}$ 以上，表明 3 种聚合物均具有优异的热稳定性。

拉伸强度随扭曲度增加呈现递减趋势。如图 4(g)和 4(h)所示，P6FEQA 为 76.9 MPa，P6FEQD 降至 65.8 MPa。这一结果印证了自由体积增大和链间相互作用削弱对力学性能的影响。尽管 P6FEQD 的拉伸强度损失较为明显，但仍保持在 65 MPa 以上，满足多数高频应用对材料力学性能的基本要求。

2.3 尺寸稳定性与吸水率

热膨胀系数(CTE)和吸水率是评估材料尺寸稳定性和环境可靠性的关键参数。如图 4(c)和表 3 所示，P6FEQ 的 CTE 为 $7.567\times 10^{-5}/\text{K}$ ，吸水率为 0.61%。引入扭曲结构后，P6FEQA 的 CTE 升至 $8.194\times 10^{-5}/\text{K}$ ，P6FEQD 进一步升至 $8.600\times 10^{-5}/\text{K}$ 。CTE 的递增直接反映了自由体积增大对链段热运动的影响——松散堆积使链段在受

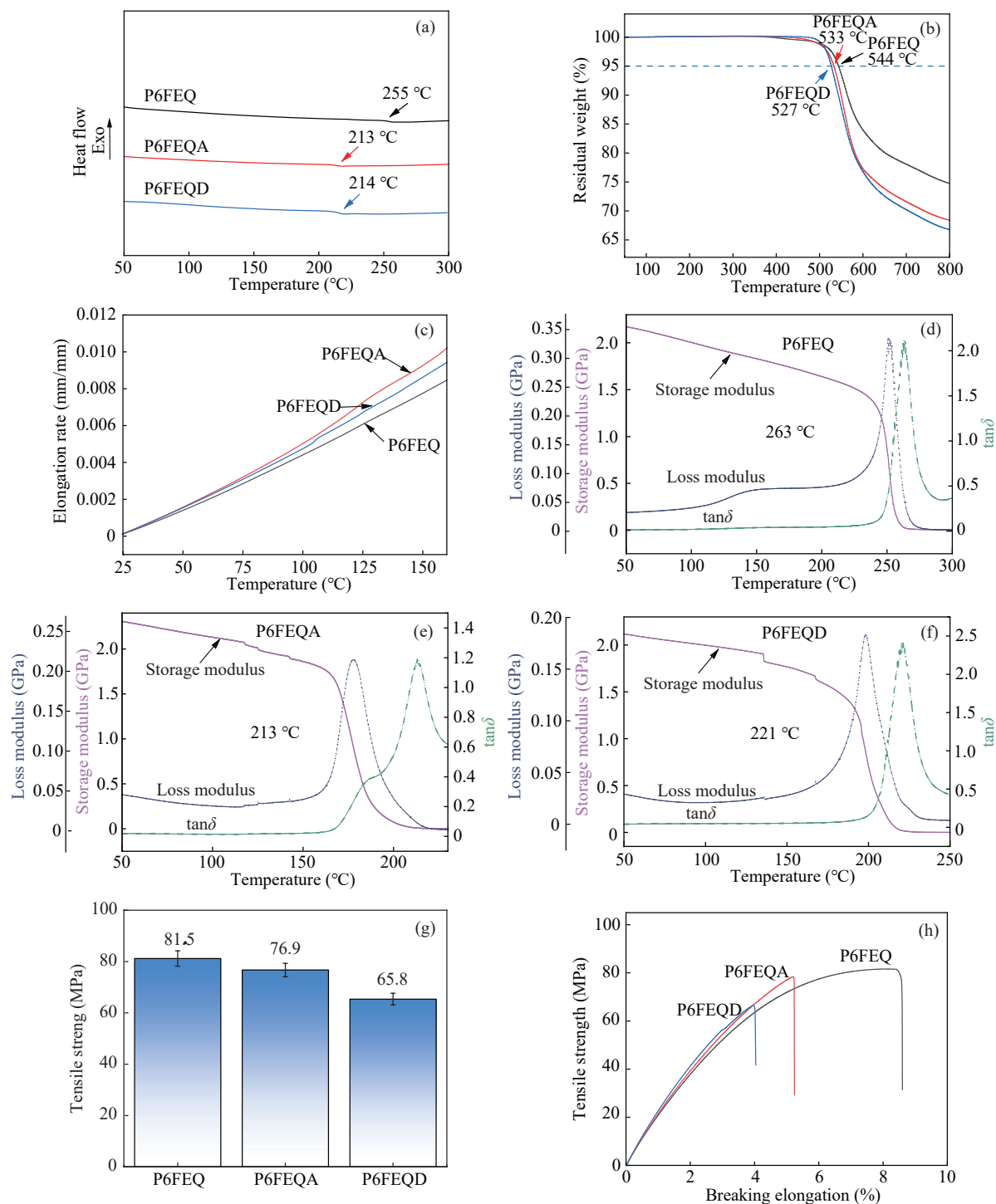


Fig. 4 (a) DSC thermograms of P6FEQX in N_2 ; (b) TGA thermograms of P6FEQX in N_2 ; (c) CTE curves of P6FEQX; DMA traces of (d) P6FEQ, (e) P6FEQA and (f) P6FEQD in N_2 ; (g) Tensile strength chart for P6FEQX; (h) Stress-strain curves for P6FEQX.

Table 3 Thermal and mechanical properties, water absorption, and CTE of P6FEQX.

Polymer	T_g (°C)	T_g^{+a} (°C)	$T_{d,5\%}$ (°C)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Water absorption (wt%)	CTE ($\times 10^{-5}/K$)
P6FEQ	255	263	544	81.5	8.4	0.61	7.567
P6FEQA	213	213	533	76.9	5.2	0.60	8.194
P6FEQD	214	221	527	65.8	4.0	0.65	8.600

^a Measured by DMA.

热时更易发生滑移和重排,导致宏观尺寸变化加剧。

3种聚合物的吸水率分别为0.61% (P6FEQ)、0.60% (P6FEQA)和0.65% (P6FEQD),总体保持在较低水平(均低于0.65%),与自由体积的增大趋势相比,吸水率未呈现严格的单调相关,这可能与 CF_3 基团的强疏水作用主导了表面润湿性有关。尽管如此,所有聚合物的吸水率均远低于聚酰亚胺的典型值(>1.5%),体现了聚芳醚主链本征疏水的优势。

2.4 断面形貌分析

如电子支持信息图S1所示,3种聚合物的拉伸断面扫描电镜(SEM)图像均呈现均匀致密的形貌特征,未观察到明显的孔洞、裂纹或相分离结构。这一观察结果表明,所合成的聚芳醚均为结构均一的无缺陷材料,排除了宏观缺陷对介电性能、力学性能和吸水率测试结果的潜在干扰。良好的成膜性和断面致密性也证实了非对称单喹噁啉单体与6F-BPA共聚体系的相容性优异,引入的扭曲结构在有效调控主链构象的同时,并未破坏聚合物的结构完整性。

P6FEQA和P6FEQD的断面形貌与P6FEQ无明显差异,表明扭曲单体的引入量在有效调控介电性能的同时,并未导致材料微观结构的劣化。这为前述性能差异的讨论提供了可靠的形态学基础——所有性能演变均可归因于分子层面主链构象的改变和链间相互作用的重新平衡,而非宏观缺陷所致。

3 结论

提出基于非对称喹噁啉单体的分子设计策略,通过调控主链扭曲度实现了聚芳醚高频介电性能的协同优化。以对称双喹噁啉单体制备的线性聚合物P6FEQ为参比,利用2种键角不同的非对称单喹噁啉双卤单体,合成了主链不同扭曲度的P6FEQA和P6FEQD。

分子模拟与性能测试表明,主链扭曲度的增加有效增大了自由体积。自由体积的增加与介电常数的降低表现出明显的负相关关系,证实了通过主链扭曲调控链堆积密度优化介电性能的可行性。其中,P6FEQD在15 GHz下展现出最优的介电特性: D_k 低至2.385, D_f 优化至0.00344,较P6FEQ相比 D_k 降低7.8%, D_f 降低44.6%。机理研究表明,“刚性扭曲”结构通过双重路径实现介电性能的协同优化:一方面增大自由体积,降低单位体积内可极化基元密度,削弱宏观极化响应;另一方面通过刚性非共面构象对主链极性基团形成“构象锁定”,有效抑制偶极弛豫。这一双路径机制成功实现了 D_k 与 D_f 的同步优化。

P6FEQD在实现最优介电性能的同时,保持了优异的热稳定性($T_{d,5\%}>525\text{ }^\circ\text{C}$)、可接受的力学强度(>65 MPa)和低吸水率(<0.65%)。本工作为通过“刚性扭曲”分子设计实现高频介电性能优化提供了明确范例,展示了基于非对称单体调控主链构象以实现性能精准定制分子工程潜力。

REFERENCES

- 1 Volksen, W.; Miller, R. D.; Dubois, G. Low dielectric constant materials. *Chem. Rev.*, **2010**, 110(1), 56–110.
- 2 Maex, K.; Baklanov, M. R.; Shamiryan, D.; Lacopi, F.; Brongersma, S. H.; Yanovitskaya, Z. S. Low dielectric constant materials for microelectronics. *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93(11), 8793–8841.
- 3 Zheng, H.; Zheng, Z. J.; Gong, D. R.; Tian, C.; Wen, Y.; Wang, Z.; Yan, J. L. Synthesis and characterization of fluorinated poly(aryl ether)s with excellent dielectric properties. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(19), 1947–1954.
- 4 Hergenrother, P. M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview. *High Perform. Polym.*, **2003**, 15(1), 3–45.
- 5 Simpson, J. O.; St Clair, A. K. Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides. *Thin Solid Films*, **1997**, 308, 480–485.
- 6 Hougham, G.; Tesoro, G.; Viehbeck, A.; Chapple-Sokol, J. D. Polarization effects of fluorine on the relative permittivity in polyimides. *Macromolecules*, **1994**, 27(21), 5964–5971.
- 7 Zahidul Islam, M.; Fu, Y. Q.; Deb, H.; Khalid Hasan, M.; Dong, Y. B.; Shi, S. D. Polymer-based low dielectric constant and loss materials for high-speed communication network: dielectric constants and challenges. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 200, 112543.

- 8 Liu, Y. Q.; Hu, T. J.; Sun, J.; Fang, Q. A facile method for preparing fluorinated Poly(aryl ether)s toward high-frequency low dielectric materials. *Macromol. Rapid Commun.*, **2025**, 46(12), 2401017.
- 9 Petković Benazzouz, M. M.; Rakić, A. A.; Trišović, N. P.; Zarić, B. L.; Janjić, G. V. Supramolecular perspective of coordination effects on fluorine interactions. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, 21(11), 6129–6142.
- 10 Wang, Z. Y.; Jiang, B.; Zhang, Y. H.; Li, X. F.; Wang, Y. P.; Shang, Y. S.; Zhang, H. B. Influence of crosslink density on thermal, mechanical and dielectric properties of cross-linked fluorinated poly(aryl ether)s. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 172, 111244.
- 11 Jiang, L. M.; Liu, H. R.; Yuan, K. Y.; Zhang, G. S.; Xiao, C. H.; Wang, C. H.; Zong, L. S.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Construction of fluorinated hyperbranched polyaryletherketone-based UV-cured films with low dielectric and enhanced mechanical properties. *Polymer*, **2024**, 299, 126902.
- 12 Hou, W. H.; Zong, L. S.; Zhu, L. Y.; Wang, J. M.; Zhang, Y. B.; Li, Z. S.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Design and synthesis of low-dielectric polyaryl ethers containing bulky tetraphenyl vinyl pendant group. *Polym. Adv. Technol.*, **2024**, 35(4), e6357.
- 13 Alegria, A.; Colmenero, J. Dielectric relaxation of polymers: segmental dynamics under structural constraints. *Soft Matter*, **2016**, 12(37), 7709–7725.
- 14 Tang, L.; Jia, M. S.; He, M. K.; Liu, Q. Q.; Lin, Y. H.; Yi, Y. T.; Liu, X. L.; Liu, X.; Tang, Y. S.; Gu, J. W. Fabrication, applications, and prospects for poly(p-phenylene benzobisoxazole) nanofibers. *SusMat*, **2024**, 4(6), e245.
- 15 Lin, Y. H.; Tang, L.; Cheng, L.; Zeng, X. X.; Zhang, J. L.; Tang, Y. S.; Kong, J.; Gu, J. W. Mechanically strong PBO wave-transparent composite papers with excellent UV resistance and ultra-low dielectric constant. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2025**, 225, 151–158.
- 16 Zhu, L. Y.; Zong, L. S.; Wang, C. H.; Liu, X. L.; Yuan, B.; Wang, J. Y.; Jian, X. G. Effect of di-halogen monomers embraced in main chain of low-dielectric colorless fluorene-based poly(aryl ether)s on their performance. *Polym. Adv. Technol.*, **2022**, 33(6), 1846–1854.
- 17 Jiang, J. W.; Sun, Y. L.; Wang, Z. P. Low dielectric constant and dielectric loss quinoxaline-based poly (aryl ether)s with excellent solubility, hydrophobic and thermal properties. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 215, 113156.
- 18 Zhang, R. M.; Yang, K. R.; Liu, X. Q.; Lu, X. X.; Xu, L. P.; Chang, T. Y.; Cui, H. L.; Wei, D. S. Terahertz spectroscopy studies on dielectric and thermal stability properties of polymer resins. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2025**, 42(8), 1723.
- 19 Hedrick, J. L.; Labadie, J. W. Poly(aryl ether phenylquinoxalines). *Macromolecules*, **1990**, 23(6), 1561–1568.

Research Article

Asymmetric Quinoxaline-induced Main-chain Twisting for High-frequency Low-loss Poly(aryl ether)s

Zhi-chao Yang^{1,2}, Li-shuai Zong^{1,2,3*}, Jin-yan Wang^{1,2,3*}, Xi-gao Jian^{1,2,3}

(¹State Key Laboratory of Fine Chemicals, Frontier Science Center for Smart Materials, School of Chemical Engineering,

²Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

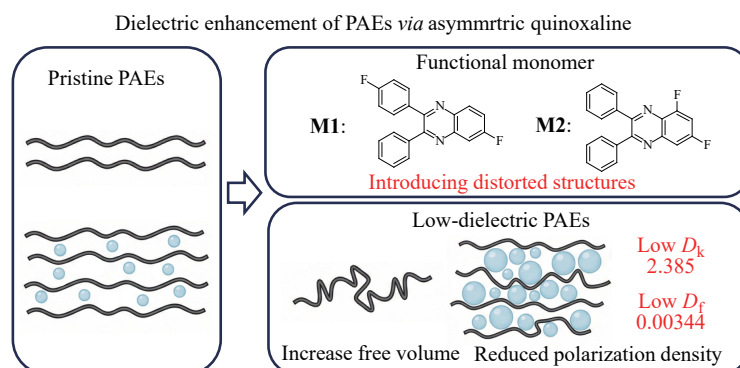
(³Liaoning Province Technology Innovation Center of High Performance Resin Materials, Dalian 116012)

Abstract To address the urgent demand for low-dielectric-constant polymer dielectrics in high-frequency communication technologies, this study proposes a new strategy for modulating chain conformation through main-chain engineering to reduce the dielectric constant (D_k) and dielectric loss (D_f). Distinct from conventional approaches that enhance rigidity or introduce flexible segments, we aimed to introduce controlled molecular twists while maintaining main-chain rigidity, thereby simultaneously increasing free volume and restricting dipole motion. To this end, two novel asymmetric single-quinoxaline-based difluoro monomers with different bond angles were designed and synthesized, and copolymerized with the fluorinated bisphenol 6F-BPA to successfully

* Corresponding authors: Li-shuai Zong, E-mail: zongls@dlut.edu.cn

Jin-yan Wang, E-mail: wangjinyan@dlut.edu.cn

prepare poly(aryl ether)s, namely P6FEQA and P6FEQD, with varying degrees of main-chain twisting. For comparison, a linear polymer, P6FEQ, was synthesized using a symmetric bis-quinoxaline monomer. Systematic investigations revealed that increasing the degree of main-chain twist effectively attenuates the macroscopic polarization response by reducing packing density and strongly suppresses dipole relaxation through conformational locking. Among the obtained polymers, P6FEQD, which exhibited the highest degree of twisting, demonstrated the most outstanding dielectric performance at 15 GHz, with a D_k as low as 2.385 and a D_f of only 0.00344, which was nearly an order of magnitude lower than the typical loss values of commercial poly(ether ether ketone) (PEEK) in the GHz frequency range. Notably, the monomers employed are readily synthesizable. This work provides a clear paradigm and mechanistic elucidation for achieving high-frequency dielectric performance optimization through “rigid-twist” molecular design.



Keywords Poly(aryl ether); Quinoxaline; Asymmetric monomer; Low dielectric constant; Low dielectric loss