填料表面改性对 PTFE/SiO₂复合材料 性能的影响

李攀, 杜钟思, 陈鑫

(中国电子科技集团公司第四十六研究所,天津 300220)

摘要:采用酸醇溶液作为水解试剂,使用硅烷偶联剂对无机填料表面进行改性处理,研究改性 SiO_2 对 PTFE/ SiO_2 复合材料介电性能、致密度、吸水性能、热膨胀性能的影响。研究结果表明: SiO_2 经表面改性后,扫描电镜显示复合材料界面间结合紧密,在硅烷偶联剂改性 SiO_2 过程中加入适量的酸醇溶液,可以获得更加良好的改性效果,当酸醇溶液与偶联剂比例为 1:3 时,表面改性处理后的 SiO_2 陶瓷粉制备出的 PTFE/ SiO_2 复合材料各项性能指标最佳,介电常数、损耗因子、密度、吸水率和 CTE 分别达到 2.949、0.001~2、2.182、0.04% 和 49×10^{-6} K⁻¹。

关键词:偶联剂;PTFE;SiO2;微观结构;介电性能

中图分类号: TQ330.8

文献标识码:B

文章编号:1009-797X(2024)06-0050-06 DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2024.06.011

随着电子信息技术的迅速发展,高频、超高频领 域对信号传输性能和可靠性的要求越来越来越高。近 年来,研究人员逐步将高性能微波复合基板的力学性 能、机械性能作为重点方向,在降低介电损耗、吸水 率,提高剥离强度等方面开展研究工作[1]。以聚四氟 乙烯 (PTFE) 为基材,通过改件、混合工艺,制备 以陶瓷粉为填料的 PTFE 微波复合介质材料受到越来 越多的关注[2]。这类复合材料具有良好的宽带、高频 特性,可以满足滤波器、振荡器等高功能化电子产品 场合的需求。聚四氟乙烯(PTFE)材料具有良好的微 波介电性能,在高频信号传输中损耗小、电路板加工 成本低等优点。但是 PTFE 材料的分子结构是由碳和 氟组成的高分子化合物,材料本身的热膨胀系数大、 硬度和机械强度低, 应用到高频、超高频通讯领域用 的 PTFE 基复合材料面临的主要问题就是其可加工性 能,以及加工完毕后工作在高温、高湿等场合的可靠 性问题。为了改善其综合性能,研究人员采用无机填 料与 PTFE 复合后制成复合材料的方式制备出介电性 能、力学性能、机械加工性能较为理想的复合材料[3~4]。 无机填料种类繁多,根据使用场合和用户指标要求, 通常选择低介质损耗、低热膨胀系数的陶瓷粉作为填 料。其中,二氧化硅(SiO₂)陶瓷粉因具有良好的介 电性能和较低的热膨胀性能,成为较为理想的填料 [5]。 为了进一步降低复合材料的吸水性能,往往通过对无

机填料进行偶联剂改性处理,从而获得更加良好的无 机填料与 PTFE 的界面结合性。于丁丁等人认为,采 用硅烷偶联剂对陶瓷填料表面改性可有效改善 PTFE 与陶瓷粉界面件能, 有助于提升复合材料介电件能、 吸水率等综合性能参数 [6]。 周茜等在 PTFE 体系中引 人无机陶瓷填料,通过表面处理使填料与 PTFE 充分 混合,得到高频下介电性能、热性能和机械性能优异 的微波复合基板材料[7]。使用偶联剂对无机填料改性 的过程中, 偶联剂的用量, 物料混合方式等都会对改 性效果产生比较复杂的影响,进而对复合材料的微观 界面及性能指标产生较大影响。在偶联剂使用过程中, 偶联剂的水解试剂种类、用量是需要重点研究的内容[8]。 本研究工作主要是调节水解试剂的用量,通过微观形 貌分析偶联剂改性对复合材料界面改善效果的影响, 并研究了改性过程对 PTFE/SiO, 复合材料介电性能、 密度、吸水率及热膨胀性能的影响。

1 实验

1.1 原料

PTFE 乳液,浙江巨化股份有限公司,固含量60%; SiO,陶瓷粉,江苏省连云港富彩矿物制品有限

收稿日期:2024-03-13

作者简介:李攀(1992-),男,助理工程师,工艺工程师, 本科,主要从事 PTFE 复合材料的制备工作。

公司, 粒径 D50 约为 $25~\mu m$, 硅烷偶联剂, 丙基三甲氧基硅烷, 天津风船试剂有限公司, 异丙醇和乙酸为分析纯, 天津风船试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

搅拌设备、分散设备、电热鼓风干燥箱、双辊压 延机、高温真空层压压机。

1.3 样品制备

首先是改性陶瓷粉样品的制备过程:称取两份 SiO_2 陶瓷粉,其中一份直接加人硅烷偶联剂中,采用混合设备搅拌 60~min。另一份先将异丙醇和乙酸的混合溶液中添加适当比例的硅烷偶联剂,采用机械搅拌方式,在 20~r/min 的条件下搅拌 5~min,再将 SiO_2 陶瓷粉加人异丙醇、乙酸、硅烷偶联剂混合溶液中,继续机械搅拌 60~min;然后,将上述两种物料分别放人螺带式混合设备中,在 60~r/min 的条件下混合 20~min,使陶瓷粉与改性剂混合均匀,在 80~90~C条件下烘干 6~8~h;最后,经 40~90~min0 简

其次是将未采用酸醇溶液和采用不同比例(1:1、1:3、1:6)酸醇溶液改性的陶瓷粉按照改性 SiO₂陶瓷粉与 PTFE 重量比为 60%(质量分数):40%(质量分数)的配比加入混合罐中;为了获得良好的混合效果,将混合罐加热至 60℃后保温,在保温状态下持续搅拌,在 60 r/min 的条件下搅拌 60 min 后,加入一定量添加剂,使混合均匀的物料成为塑性良好的料坯,再将塑性良好的料坯放置在 110~120℃烘箱中,烘干 6~8 h。

最后,将除去水分的料坯反复压延成型,使其成为具有一定规则形状的片状材料,将一定厚度的片状复合材料放入高温真空层压机中,在360℃和18 MPa条件下高温层压,制得多种改性条件对应的复合材料。

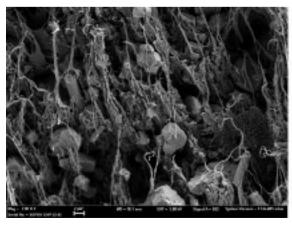
1.4 测试与表征手段

微观形貌分析,采用德国蔡司公司 SUPPRA 55VP 场发射扫描电镜对试样断面进行分析;介电性能测试,按照 IPC-TM-650 2.5.5.5 标准方法,采用美国 Agilent 公司网络分析仪及匹配的带状线测试夹具对样品在 X 波段(8~12 GHz)的相对介电常数和介质损耗进行测试;吸水率测试方法依据 GJB 1651A-2017 中的方法 6010 进行测试;密度测试方法依据 GB/T 1033.1—2008 方法 A,采用 AND-GF300D 型密度天平进行密度测试,测试原理为阿基米德排水法。热膨胀系数(CTE)的测试是在 $0\sim100$ ℃范围内使用 TMA 热膨胀系数测试仪进行测试,升温速率为 10 ℃ /min,文章所讨论的 CTE 为 Z 轴 CTE。

2 结果与讨论

2.1 表面改性处理对复合介质材料微观形貌 的影响

酸醇溶液在硅烷偶联剂水解过程中可以起到促进作用,使其在 PTFE/SiO₂复合材料中实现均匀分散,有效降低 SiO₂ 与 PTFE 的孔隙,降低微观缺陷。图 1 为未采用酸醇溶液 / 采用酸醇溶液改性的陶瓷粉制备复合材料的微观形貌。从图 1 (左)中可看出,两种改性方式的陶瓷粉都均匀地分散在 PTFE 中,并未出现大面积团聚。当未采用酸醇溶液水解处理时,复合材料间存在微小缝隙,有机 – 无机界面清晰可见;从图 1 (右)中可以看出采用酸醇溶液水解处理的硅烷偶联剂,改性效果更好,SiO₂ 填料在 PTFE 中的分散均匀性提高,SiO₂ 填料与 PTFE 界面间隙减小,SiO₂与 PTFE 界面相容性得到改善[2]。



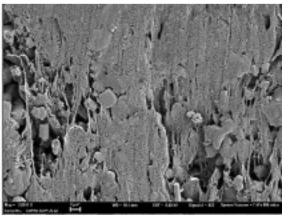


图 1 未采用酸醇溶液 (左)/采用酸醇溶液 (右)改性的陶瓷粉制备复合材料的微观形貌

2024年 第50卷 • 51 •

2.2 表面改性处理对复合介质材料介电性能 的影响

采用不同比例(1:1、1:2、1:3)酸醇溶液改性的陶瓷粉制备的 PTFE/SiO $_2$ 复合材料性能测试结果如表 1 所示。

表 1 不同比例酸醇溶液改性处理制备复合材料的介电性 能、密度、吸水率和 CTE 对比

酸醇溶液与偶联	介电	损耗因	密度	吸水率	CTE
剂比例	常数	子	$/(g \cdot cm^{-3})$	/%	$/(10^{-6}K^{-1})$
1:1	2.944	0.0 020	2.076	0.11	48
1:3	2.949	0.0 012	2.182	0.04	49
1:6	2.946	0.0 019	2.100	0.07	56

不同酸醇溶液与偶联剂比例的改性处理剂制备的PTFE/SiO₂复合材料,介电常数无显著差别,这是因为对于特定配方的复合材料,其介电常数主要与材料本征属性有较大关联^[2~3],与界面结合程度的相关性较小,但是不同酸醇溶液与偶联剂比例对介质损耗的影响较大,当配比为1:3 时,损耗因子降至0.0 012,对比其他条件均降低了约40%。良好的表面改性增强了复合材料内部有机-无机界面结合性,有效避免微小缝隙,因而材料表现出较低的介电损耗。

2.3 表面改性处理对复合介质材料致密度的 影响

影响复合材料的致密度的因素比较复杂,复合材料的组分、加工工艺、材料内部的气孔,甚至加工过程中引入的杂质,都会对致密度产生影响^[3]。由表 I的测试结果可知,不同酸醇溶液与偶联剂比例对致密度的影响较大,当配比为 1:3 时,采用表面改性处理的 SiO₂ 制备的 PTFE/SiO₂ 复合材料致密度达到 2.182 g/cm³,高于其他配方,说明该配比条件处理的 PTFE/SiO₂ 复合材料微观孔隙率低,复合材料的致密度得到一定程度的提升。致密度的变化趋势与介质损耗的变化趋势一致。

2.4 表面改性处理对复合介质材料吸水率的 影响

复合材料表面及内部的气孔会使材料在使用环境中不可避免吸附水分,根据其他研究人员的成果,复合材料的气孔中吸附的少量水分子会与其它分子的结合,在一系列复杂的化学或物理作用下,复合材料吸水率进一步升高。由表 1 的测试结果可知,不同酸醇溶液与偶联剂比例对致密度的影响较大,当配比为 1:3 时,采用表面改性处理的 SiO₂ 制备的 PTFE/SiO₂ 复合材料吸水率最低,仅为 0.04%,对比酸醇溶液与偶

联剂比例为 1:1 的样品的吸水率降低约 64%,说明引入过量的酸醇溶液会稀释偶联剂,影响偶联剂发挥改性效果。

2.5 表面改性处理对复合介质材料热膨胀性 能的影响

不同酸醇溶液与偶联剂比例热膨胀系数测试结果如表 1 所示,三种条件样品的热膨胀系数无显著差别。当配比为 1:1、1:3 时,采用表面改性处理的 SiO_2 制备的 $PTFE/SiO_2$ 复合材料热膨胀系数均较低,降至 50×10^{-6} K⁻¹ 以下。表面改性处理对复合材料 CTE 的影响主要体现在微观界面区,PTFE 基体本身的膨胀系数较大,无机填料的引人,可有有效约束 PTFE 膨胀。因此, $PTFE/SiO_2$ 复合材料界面相容性好有利于降低复合材料的 $CTE^{[2-3]}$ 。

3 结论

酸醇溶液作为水解溶剂,对偶联剂改性作用的发挥可以起到促进作用。引入过量的酸醇溶液会稀释偶联剂,影响偶联剂发挥改性效果。采用酸醇溶液作为水解试剂,采用硅烷偶联剂对无机填料表面进行改性处理,可以有效改进复合材料的微观界面相容性。当酸醇溶液与偶联剂比例为1:3时,表面改性处理后的SiO₂陶瓷粉制备出的PTFE/SiO₂复合材料各项性能指标最佳,介电常数、损耗因子、密度、吸水率和CTE分别达到2.949、0.0012、2.182、0.04%和49×10⁻⁶ K⁻¹。上述指标满足PTFE/SiO₂在高频通讯领域中的应用。

参考文献:

- [1] 师剑英·浅析高频覆铜板的开发要点(二)[J]. 覆铜板资讯, 2018(2):32-37.
- [2] 谭友洪.聚四氟乙烯基高频覆铜板制备及性能研究[D].重庆理工大学,2023.
- [3] 金霞, 贾倩倩, 张立欣, 等. 低温度系数 PTFE/SiO₂ 复合材料的制备及介电性能优化 [J]. 塑料科技, 2021,49(04):15-19.
- [4] Chen Y C, Lin H C, Lee Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/SiO₂ composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10:247-258
- [5] 黄达斐,严长俊,李晓晨,等.陶瓷/PTFE复合介质基板新成型工艺的研究[J]. 电子元件与材料, 2014,04:17-21.
- [6] 于丁丁. SiO₂/GF 填充 PTFE 基复合介质板性能调节与制备工艺研究 [D]. 四川: 电子科技大学, 2017.
- [7] 周茜,张瑶,陈蓉,等 .SiO₂ 表面改性对高填充 SiO₂/ 聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响 [J]. 复合材料学报 :1-10[2020-03-28].
- [8] 邓昌友. 橡胶复合材料用无机填料表面改性技术研究进展 [J]. 橡塑技术与装备, 2023,49(09):1-4.

Effect of filler surface modification on the properties of PTFE/SiO₂ composites

Li Pan, Du Zhongsi, Chen Xin

(The 46th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: This article uses acid alcohol solution as a hydrolysis reagent and uses silane coupling agent to modify the surface of inorganic fillers. The effect of modified SiO_2 on the dielectric properties, density, water absorption, and thermal expansion of PTFE/SiO₂ composite materials was studied. The research results indicate that after surface modification of SiO_2 , scanning electron microscopy shows that the interface of the composite material is tightly bonded; Adding an appropriate amount of acid alcohol solution during the modification of SiO_2 with silane coupling agent can achieve better modification effects; When the ratio of acid alcohol solution to coupling agent is 1:3, the PTFE/SiO₂ composite material prepared by surface modified SiO_2 ceramic powder has the best performance indicators; The dielectric constant, loss factor, density, water absorption rate, and CTE reached 2.949, 0.001 2, 2.182, 0.04%, and 49×10^{-6} K⁻¹, respectively.

Key words: coupling agent; PTFE; SiO₂; microscopic structure; dielectric performance

(R-03)

路博润推出面向热熔胶应用的生物基热塑性聚氨酯 (TPU)

Lubrizol launches bio based thermoplastic polyurethane (TPU) for hot melt adhesive applications

2024年5月16日,路博润宣布扩大其用于黏合剂的生物基热塑性聚氨酯 (TPU) 产品组合,增加用于热熔胶 (HMA) 的 PearlbondTM ECO 590 HMS TPU。

这款可再生来源的高性能树脂可以由黏合剂配方师或设计师用于家具、封边、电子产品、热熔膜、纺织品层压、防水胶条、鞋类和交通领域。

Pearlbond™ ECO 590 HMS 热塑性聚氨酯是一种快速固化的解决方案,具有良好的黏合性能,适用于需要无甲苯、更环保黏合替代品,以及具有耐高温和抗水解性能的应用。此外,它专用于提高加工性(与热熔黏合剂中以前存在的解决方案相比),并且具有广泛的润湿性。

路博润工程聚合物全球可持续发展经理 MariaJosep Riba 表示:"Pearlbond™ ECO 590 HMS 拥有高热塑性并且可通过挤压加工,与市场上之前可用的生物基热熔胶聚合物截然不同。此外,它还是一款具有高达 59% 生物含量的生物基树脂,如果您需要在兼顾性能的同时降低碳足迹,它将成为理想的选择"

ESTANE®和 Pearlbond™ ECO 等扩展后的生物热塑性聚氨酯解决方案,将为路博润加速全球可持续发展之旅提供支持。 该旅程基于三大支柱,包括生物 TPU、生物质平衡和工业后回收 TPU。

编自"PUWORLD" (R-03)

更正函

因工作失误,2024年5月第5期中文目录中《PCR成型机带束防拉伸改造及效果分析》一文作者"崔富良" 应为"崔富亮",特此更正。

为读者带来的不便, 敬请谅解。

《橡塑技术与装备》编辑部

2024年 第**50**卷 • **53** •