

# 填料表面改性对 PTFE/SiO<sub>2</sub> 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:** 采用酸酐溶液作为水解试剂, 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<sub>2</sub> 对 PTFE/SiO<sub>2</sub> 复合材料介电性能、致密度、吸水性能、热膨胀性能的影响。研究表明: SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 过程中加入适量的酸酐溶液, 可以获得更加良好的改性效果, 当酸酐溶液与偶联剂比例为 1:3 时, 表面改性处理后的 SiO<sub>2</sub> 陶瓷粉制备出的 PTFE/SiO<sub>2</sub> 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  $49 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

**关键词:** 偶联剂; PTFE; SiO<sub>2</sub>; 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<sup>[1]</sup>。以聚四氟乙烯 (PTFE) 为基材, 通过改性、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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3-4]</sup>。无机填料种类繁多, 根据使用场合和用户指标要求, 通常选择低介电损耗、低热膨胀系数的陶瓷粉作为填料。其中, 二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 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<sup>[5]</sup>。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 与陶瓷粉界面性能, 有助于提升复合材料介电性能、吸水率等综合性能参数<sup>[6]</sup>。周茜等在 PTFE 体系中引入无机陶瓷填料, 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<sup>[7]</sup>。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<sup>[8]</sup>。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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 陶瓷粉, 江苏省连云港富彩矿物制品有限

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。

收稿日期: 2024-03-13

公司, 粒径 D50 约为 25 μm, 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<sub>2</sub> 陶瓷粉, 其中一份直接加入硅烷偶联剂中, 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<sub>2</sub> 陶瓷粉加入异丙醇、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入螺旋式混合设备中, 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 目筛网筛分制备出改性陶瓷粉。

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 SiO<sub>2</sub> 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 °C 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 °C 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 °C 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 SUPRA 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 0~100 °C 范围内使用 TMA 热膨胀系数测试仪进行测试, 升温速率为 10 °C/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/SiO<sub>2</sub> 复合材料中实现均匀分散, 有效降低 SiO<sub>2</sub> 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, SiO<sub>2</sub> 填料在 PTFE 中的分散均匀性提高, SiO<sub>2</sub> 填料与 PTFE 界面间隙减小, SiO<sub>2</sub> 与 PTFE 界面相容性得到改善<sup>[2]</sup>。

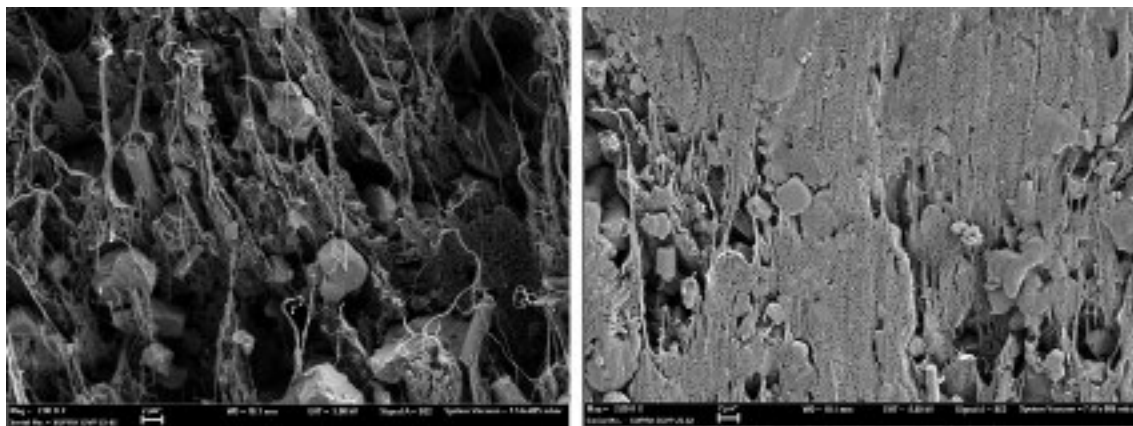


图 1 未采用酸醇溶液 (左) / 采用酸醇溶液 (右) 改性的陶瓷粉制备复合材料的微观形貌

## 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)酸酐溶液改性的陶瓷粉制备的PTFE/SiO<sub>2</sub>复合材料性能测试结果如表1所示。

表1 不同比例酸酐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

酸酐溶液与偶联剂比例	介电常数	损耗因子	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	吸水率/%	CTE/(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
1:1	2.944	0.0020	2.076	0.11	48
1:3	2.949	0.0012	2.182	0.04	49
1:6	2.946	0.0019	2.100	0.07	56

不同酸酐溶液与偶联剂比例的改性处理剂制备的PTFE/SiO<sub>2</sub>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<sup>[2-3]</sup>,与界面结合程度的相关性较小,但是不同酸酐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0.0012,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<sup>[3]</sup>。由表1的测试结果可知,不同酸酐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SiO<sub>2</sub>陶瓷粉制备的PTFE/SiO<sub>2</sub>复合材料致密度达到2.182 g/cm<sup>3</sup>,高于其他配方,说明该配比条件处理的PTFE/SiO<sub>2</sub>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,不同酸酐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SiO<sub>2</sub>制备的PTFE/SiO<sub>2</sub>复合材料吸水率最低,仅为0.04%,对比酸酐溶液与偶

联剂比例为1:1的样品的吸水率降低约64%,说明引入过量的酸酐溶液会稀释偶联剂,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

不同酸酐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<sub>2</sub>制备的PTFE/SiO<sub>2</sub>复合材料热膨胀系数均较低,降至50×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>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,无机填料的引入,可有效约束PTFE膨胀。因此,PTFE/SiO<sub>2</sub>复合材料界面相容性好有利于降低复合材料的CTE<sup>[2-3]</sup>。

## 3 结论

酸酐溶液作为水解溶剂,对偶联剂改性作用的发挥可以起到促进作用。引入过量的酸酐溶液会稀释偶联剂,影响偶联剂发挥改性效果。采用酸酐溶液作为水解试剂,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。当酸酐溶液与偶联剂比例为1:3时,表面改性处理后的SiO<sub>2</sub>陶瓷粉制备出的PTFE/SiO<sub>2</sub>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<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>。上述指标满足PTFE/SiO<sub>2</sub>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/SiO<sub>2</sub>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/SiO<sub>2</sub> 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. SiO<sub>2</sub>/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. SiO<sub>2</sub>表面改性对高填充SiO<sub>2</sub>/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.

