

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.011

基于不同PTFE乳液体系的高频微波基板的结构与性能关系

崔梦婷, 周炜, 李琬卿, 龙金

(华南理工大学轻工科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 聚四氟乙烯(PTFE)乳液所制备的材料因其优异的电气和力学性能而被广泛应用于高频微波基板制造,然而不同厂商生产的PTFE乳液在基板介电与力学相关性能上存在差异,直接影响基板综合表现。选取DF-301、SFN-1、DISP-40、D711四种PTFE乳液,系统考察了其分散特性、PTFE分子量与结晶度,并在相同工艺下制备了PTFE/玻纤复合基板,对比分析了基板的介电、吸湿、力学及热尺寸稳定性。结果表明,乳液分散稳定性(Zeta电位: $-21.23 \sim -59.86$ mV)与粒径($176 \sim 277$ nm)决定了成形均匀性,而PTFE分子量($2.23 \times 10^5 \sim 7.16 \times 10^5$)和结晶度($34.65\% \sim 44.10\%$)共同调控烧结流动性与孔隙封闭,进而控制界面缺陷与介电/力学/热尺寸稳定性的协同表现。四种PTFE/玻纤复合基板10 GHz下介电常数为 $2.274 \sim 2.314$,介电损耗($\tan\delta$)较纯PTFE片升高一个数量级,为 $1.03 \times 10^{-3} \sim 1.741 \times 10^{-3}$ 。其中,分散稳定性好、分子量与结晶度适中的DISP-40基板 $\tan\delta$ 和吸水率最低。力学性能受熔体流动性、界面润湿和结构致密度共同影响,D711基板拉伸强度最高,SFN-1基板最低。热尺寸稳定性方面,Z向热膨胀系数(CTE)在 $0 \sim 100$ °C范围内为 $89.5 \times 10^{-6} \sim 228.6 \times 10^{-6}$ °C $^{-1}$,其中,高结晶度的DF-301基板Z向CTE最低。综上,通过调控乳液特性可实现基板性能的方向优化,DF-301在降低Z向CTE方面具有优势,DISP-40更有利于获得低损耗和综合性能更优的基板。

关键词: PTFE乳液;PTFE片;高频微波基板;介电性能;力学性能;热性能

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0087-10

Relationship between structure and properties of high frequency microwave substrate based on different PTFE emulsion systems

CUI Mengting, ZHOU Wei, LI Wanqing, LONG Jin

(School of light industry science and engineering, South China University of technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Materials prepared from polytetrafluoroethylene (PTFE) emulsion are widely used in manufacturing high-frequency microwave substrates due to its excellent electrical and mechanical properties. However, PTFE emulsions from different manufacturers vary in their dielectric and mechanical properties of the substrates, which directly affect the comprehensive performance of the substrates. Four PTFE emulsions (DF-301, SFN-1, DISP-40, and D711) were selected. Their dispersion characteristics, PTFE molecular weight, and crystallinity were investigated. PTFE/glass fiber composite substrates were then fabricated under identical processing conditions. A comparative analysis of the dielectric, moisture-absorption, mechanical, and thermal dimensional stability of the substrates was conducted. The results indicate that the dispersion stability of the emulsions such as Zeta potential of -21.23 to -59.86 mV and particle size (176 to 277 nm) determine the forming uniformity. Meanwhile, PTFE molecular weight (2.23×10^5 to 7.16×10^5) and crystallinity (34.65% to 44.10%) jointly regulate the sintering flowability and pore closure, thereby controlling the synergistic performance of interface defects and the dielectric, mechanical, and thermal dimensional stability. For the PTFE/glass fiber composite substrates, the dielectric constant at 10 GHz ranges from 2.274 to 2.314 , and the dielectric loss ($\tan\delta$) increases by an order of magnitude compared to pure PTFE sheets, reaching 1.03×10^{-3} to 1.74×10^{-3} . Among them, the DISP-40 substrate, with good dispersion stability and moderate molecular weight and crystallinity, exhibits the lowest $\tan\delta$ and water absorption. The mechanical

通信作者: 龙金, 博士, 研究员, 主要从事电子及新能源纸基材料研究

收稿日期: 2025-12-02

引用格式: 崔梦婷, 周炜, 李琬卿, 等. 基于不同PTFE乳液体系的高频微波基板的结构与性能关系[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(3): 87-96.

CUI Mengting, ZHOU Wei, LI Wanqing, et al. Relationship between structure and properties of high frequency microwave substrate based on different PTFE emulsion systems[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 87-96.

properties are jointly influenced by melt fluidity, interfacial wetting, and structural density, the D711 substrate shows the highest tensile strength and that of the SFN-1 substrate is the lowest. Regarding thermal dimensional stability, the through-plane coefficients of thermal expansion (CTE) in Z-direction within 0 to 100 °C range from 89.5×10^{-6} to $228.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. The DF-301 substrate with high crystallinity exhibits the lowest CTE in Z-direction. In conclusion, the properties of the substrates can be tailored by engineering the emulsion characteristics. The DF-301 has an advantage in reducing Z-direction CTE, and DISP-40 is more conducive to obtaining substrates with low loss and better overall performance.

Keywords: PTFE emulsion; PTFE sheet; high-frequency microwave substrate; dielectric property; mechanical property; thermal property

随着现代通信技术、雷达系统、卫星导航等领域的飞速发展,对高频微波基板的需求日益增长^[1]。高频微波基板作为信号传输和电路载体的关键材料,其性能直接影响着电子设备的信号传输效率、稳定性以及可靠性^[2]。在5G/6G通信时代,高频微波基板需要具备更低的介电常数和介电损耗,以满足高速率、大容量数据传输的要求,减少信号传输过程中的衰减和失真^[3]。

聚四氟乙烯(PTFE)乳液制备的高频微波基板因其基体PTFE分子结构的独特介电特性,在众多候选材料中表现出显著优势,已成为高频高速领域的重点研究对象^[4-5]。PTFE的主链由高度规整的 $-\text{CF}_2-$ 单元构成,该结构具有极低的电子极化率和高度对称性的空间构型,同时C—F键的强极性并未引入有效偶极矩,导致链段难以产生可参与高频响应的取向极化,使材料呈现出极低的介电常数,并在微波频段具有极低的介电损耗^[6]。此外,PTFE内部晶区占比高、晶界缺陷少,晶/非晶界面极化贡献极小,使其在超宽频范围内仍能维持介电参数的稳定性。

PTFE乳液的工业制备通常可概括为原始聚合乳液和浓缩与配方化形成商业乳液两步:首先在加压条件下将四氟乙烯单体连续引入含水溶性引发剂与含氟表面活性剂/分散剂(多为阴离子型)的水相中,生成水性胶体PTFE分散体(raw/as-polymerized dispersion);随后通过浓缩与配方化得到可交付的商业浓缩乳液。在乳液聚合阶段,PTFE属于水相中不溶聚合物,反应实质是在水相中形成并稳定分散的聚合物粒子。粒子在成核后成为主要反应位点并持续吸收单体长大,而这一过程能否稳定推进,关键取决于表面活性剂所提供的界面稳定能力。一方面,表面活性剂在粒子表面吸附形成稳定层,通过静电作用抑制粒子并聚与不可逆凝聚,从而保证反应体系的可控性与安全性;另一方面,表面活性剂的类型与用量直接影响成核数目、粒子界面张

力与生长动力学,进而调控粒径水平与分布。为避免聚合过程中界面稳定性不足引发凝聚失控,原始分散体固含量(质量分数)通常控制在约30%或更低,粒径多处于100~500 nm量级。在工程应用端,降低储运成本、提高单位涂覆量或满足浸渍/流延等工艺需求往往要求将固含量浓缩至60%左右。然而,浓缩会显著缩短颗粒间平均距离并放大范德华吸引、沉降与剪切碰撞带来的并聚驱动力,使原先依赖阴离子含氟分散剂维持的稳定状态面临挑战。因此,商业浓缩乳液通常需要引入表面活性剂进行二次稳定:通过选择更适配的表面活性剂体系、配合流变结构设计与配方化处理,在高固含量、高离子强度与运输/剪切扰动条件下仍保持颗粒可再分散、可泵送、可涂覆的胶体状态^[7-9]。

目前,国内外不同厂商的PTFE乳液制备的高频微波基板在市场上得到广泛应用,但针对不同厂商产品性能差异的系统比较和研究仍相对较少。不同厂商在生产工艺、原料来源、乳液配方等方面的差异,可能会导致同一种材料在不同厂商产品中呈现出不同的电气和力学性能。

本研究旨在通过对比分析国内外不同厂商生产的PTFE乳液,重点探讨它们在高频微波基板中的介电性能、力学性能以及热性能上的差异,探究影响这些性能差异的关键因素。通过实验数据和分析,本研究将为微波基板材料的优化与选择提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

无碱玻璃棉:平均直径1.2 μm ,无锡玻尔特玻璃纤维制品有限公司;

PTFE乳液I: DISP-40,固含量60%,密度1.51 g/cm^3 ,表面活性剂质量分数6%,平均粒径0.230 μm ,pH=10,黏度25 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,科慕化学(上海)有限公司;

PTFE乳液II: D711,固含量(60 $\pm$ 2)%,密度1.52 $\text{g}/$

cm^3 , 表面活性剂质量分数 4.9%, 平均粒径 $0.30\ \mu\text{m}$, $\text{pH}=9.7$, 黏度 $26\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 日本大金工业株式会社;

PTFE 乳液 III: DF301, 固含量 60%, 表面活性剂质量分数 5%~6%, 平均粒径 $0.17\sim 0.25\ \mu\text{m}$, $\text{pH}=9.5\sim 10.5$, 黏度 $16\sim 30\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 山东东岳高分子材料有限公司;

PTFE 乳液 IV: SFN-1, 固含量 58%~62%, 密度 $1.48\sim 1.53\ \text{g}/\text{cm}^3$, 表面活性剂质量分数 3.5%~4.8%, $\text{pH}=8\sim 10$, 中昊晨光化工研究院有限公司;

絮凝剂 I: Kemira PAX® PAX-XL 19, 芬兰凯米拉集团;

絮凝剂 II: OptiBOND® 1139, 美国英杰瑞公司;

RT/duroid® 5880 层压板: 美国 Rogers 公司。

1.2 主要仪器及设备

高速剪切机: PB-10X2-100A, 中国美的集团有限公司;

纸页成型器: 2542-A, 日本 KRK 公司;

高温烘箱: CLS-252, 吴江华东标准烘箱有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SU5000, 日本 Hitachi 公司;

矢量网络分析仪: N5230C, 美国 Agilent 公司;

材料试验机: Instron 5565, 美国 INSTRON 公司;

闪射法导热仪: LFA 467 HT HyperFlash®, 德国 NETZSCH 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 3, 美国梅特勒托利多公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209F3, 德国 NETZSCH 公司;

纳米粒度及 Zeta 电位分析仪: Zetasizer Lab, 英国 Malvern 公司;

热机械分析仪: TMA 402 Hyperion®, 德国 NETZSCH 公司;

半自动模切机: MSK-180-N, 深圳市科晶智达科技有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 PTFE 片的制备

为测试表征购入的 PTFE 乳液的本征介电性能, 制备 PTFE 片, 图 1 为 PTFE 片的制备流程。取一定量的 PTFE 乳液放入离心管中, 设置离心机转速 $10\ 000\ \text{r}/\text{min}$, 离心 $20\ \text{min}$, 离心完成后倒掉上清液, 取出下层固体, 置于定制的模具中, $0.4\ \text{MPa}$ 的压力

下压制 $10\ \text{s}$ 后取出, 然后放到高温烘箱中 $280\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $3\ \text{h}$ 以去除乳液中残留的表面活性剂, 待冷却至室温后再放置于烘箱中, $380\ ^\circ\text{C}$ 烧结 $10\ \text{h}$ 进行固化, 即可初步得到 PTFE 片, 为保证 PTFE 片的厚度均一, 采用压光机, 在 $0.6\ \text{MPa}$ 的压力下反复轧辊 8 次, 即可得到厚度均一的 PTFE 片。

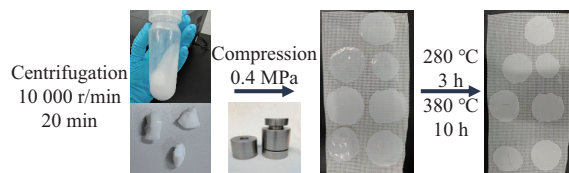


图 1 PTFE 片的制备流程

Fig. 1 Preparation process of polytetrafluoroethylene sheet

1.3.2 PTFE 基微波介质基板试样制备

设计基板定量 $220\ \text{g}/\text{m}^2$, 无碱玻璃棉纤维质量分数 10%, 绝干 PTFE 质量分数 90%; 在纤维疏解设备中加入 $1\ 250\ \text{mL}$ 的水, 倒入无碱玻璃棉后疏解 $4\ \text{min}$, 疏解完成后倒入 PTFE 乳液, 搅拌均匀后分别加入絮凝剂 I 2‰ (按 PTFE 与玻纤总绝干质量计, 下同) 和絮凝剂 II 5‰, 絮凝完成后倒入湿法成型设备纸页成型器中, 待过滤完成后放置平板干燥器上干燥。待干燥完成后, 放入高温烘箱中 $280\ ^\circ\text{C}$ 热处理 $8\ \text{h}$, 使得乳液中的乳化剂充分挥发去除, 后将样品放入 $380\ ^\circ\text{C}$ 的高温烘箱中固化 $10\ \text{h}$, 处理完成后即可得到半固化片, 将半固化片叠层后送至真空热压机中, 双面覆铜进行热压处理, 热压完成后即可得到 PTFE 基高频微波介质基板。使用 DF-301、SFN-1、DISP-40、D711 型 PTFE 乳液制备的微波介质基板分别记为 A、B、C、D。

1.4 测试与表征

(1) 样品清洗处理。将样品浸入乙醇中超声 $15\ \text{min}$, 超声完成后放入烘箱 $110\ ^\circ\text{C}$ 干燥 $1\ \text{h}$, 冷却至室温。

(2) Zeta 电位及 PTFE 颗粒粒径测试。将不同厂商的 PTFE 乳液各取 $1\ \text{mL}$ 用去离子水稀释 50 倍后采用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪进行测试。

(3) PTFE 结晶度及分子量表征。取不同厂商的 PTFE 乳液, 在 $105\ ^\circ\text{C}$ 的温度下烘干 $2\ \text{h}$ 去除水分, 后在 $280\ ^\circ\text{C}$ 的温度下烘干 $8\ \text{h}$ 以去除乳液中的表面活性剂, 烘干完成后研磨成粉末。采用 DSC 仪, 根据 GB/T 19466.3-2004, 在 $10\ \text{mL}/\text{min}$ 的 N_2 气氛下, 以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\ ^\circ\text{C}$ 升温至 $380\ ^\circ\text{C}$, 此过程用于消除基片的热历史。在 $380\ ^\circ\text{C}$ 下保温 $5\ \text{min}$ 后, 以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率进行降温至室温, 同时得到

结晶焓数据;按照上述的升温速率进行第二次升温,得到熔融焓数据,然后分别计算出不同厂商的PTFE乳液中PTFE本体的结晶度和分子量。

(4)PTFE乳液热分解特征测试。取不同厂商的PTFE乳液,在105℃的温度下烘干2 h去除水分,研磨成粉末。然后在空气氛围下以10℃/min的升温速率从40℃升温至300℃,并在300℃下保温3 h。

(5)基片断面微观形貌表征。采用上述(1)样品清洗方法对样品进行清洗处理后浸入液氮中浸泡2 min进行脆断,脆断完成后喷金,对基板的断面形貌进行形貌表征。

(6)介电性能测试。

测试PTFE薄片:采用上述(1)样品清洗方法对样品进行清洗处理后,采用矢量网络分析仪配合分离介质谐振腔(SPDR)电磁参数测试系统对样品在X波段(8~12 GHz)进行测试。

测试基板样品:采用上述(1)样品清洗方法对样品进行清洗处理后,用半自动模切机裁剪成50 mm×30 mm的试样,后根据GB/T 12636-1990利用矢量网络分析仪配合带状线法材料电磁参数测试系统对样品在X波段(8~12 GHz)进行测试。

(7)力学性能测试。按照ASTM D3039-2017,将基板样品裁剪成20 mm×200 mm的样条,每种PTFE乳液制备出的基片分别裁剪5条,采用材料试验机对基片的拉伸性能进行表征,拉伸速率设置为2 mm/min。

(8)热性能测试。

热扩散系数:按照GB/T 22588-2008,将基板样品裁剪成直径12.7 mm的圆片后放入夹具中,采用闪射法导热仪进行热扩散系数的测试。

热膨胀系数(CTE):根据IPC-TM-650 2.4.41:1986,将基板样品裁剪为6 mm×6 mm的正方形,采用热机械分析仪进行Z向的CTE测试,设置升温速率为5℃/min,在0~100℃的温度范围内进行取值。

2 结果与讨论

2.1 不同乳液的Zeta电位及PTFE颗粒粒径

四种PTFE乳液Zeta电位及PTFE颗粒粒径测试结果见表1。四种PTFE乳液经50倍稀释后的粒径分布范围为176~277 nm,对应的Zeta电位介于-21.23~-59.86 mV。根据胶体稳定性理论,粒径越小(如176 nm)通常有利于维持良好的分散状态,但体系稳定性的判定更主要取决于Zeta电位的绝对

值($|\zeta|$),较强的分散稳定性能够确保其在成型与后续加工过程中的分散均一性^[10]。当 $|\zeta|$ 高于约30 mV时,电荷诱导的静电排斥力足以阻碍颗粒间聚集,从而维持溶胶的热力学稳定性;低于该阈值的体系则更易发生絮凝或沉降^[11-12]。测试结果显示,DISP-40的Zeta电位达到-59.86 mV,在四者中绝对值最大,说明其颗粒表面带有更高密度的负电荷,能够形成强排斥势垒,因而分散稳定性最为优越。DF-301的Zeta电位为-43.17 mV,同样处于稳定区间。相较之下,SFN-1(-27.12 mV)与D711(-21.23 mV)接近或低于稳定性临界值,其静电排斥力不足,结合其较大的粒径,更易出现颗粒聚集与沉降风险。

表1 四种PTFE乳液Zeta电位及PTFE颗粒粒径

Tab. 1 Zeta potential and PTFE particle size of four PTFE

emulsions		
Types of lotion	Particle size/nm	Zeta potential/mV
DF-301	224	-43.17
SFN-1	176	-27.12
DISP-40	235	-59.86
D711	277	-21.23

2.2 不同乳液热分解特征分析

图2为四种不同厂商的PTFE乳液的质量残余率-时间分析结果。在40~300℃升温并于300℃保温3 h的条件下,四种PTFE乳液均出现一段较快失重阶段,随后曲线逐渐趋于平台,说明主要失重过程集中在升温初期,保温阶段质量基本稳定。保温结束时DISP-40、DF-301、SFN-1、D711的质量残余率分别为94.2%、93.8%、94.5%、96.0%。由于在该温度区间PTFE主链本身不发生热分解,上述约4%~6%的失重主要来源于乳液中表面活性剂、成膜助剂以及其他低分子有机组分的挥发或热裂解。这一分析结果对半固化片的热处理工艺具有直接

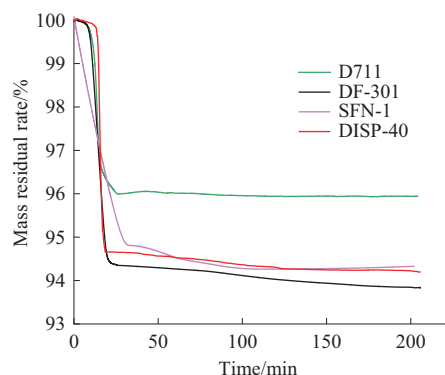


图2 四种PTFE乳液烘干处理后的质量残余率-时间曲线

Fig. 2 Mass residual rate-time curves of four PTFE emulsions after drying treatment

指导意义:4%~6%的质量损失对应的挥发组分若在层压阶段才大量析出,极易在树脂流动过程中形成气泡和微孔,因此应在半固化片制备过程中设置260~300 °C的预烘阶段,并需保证足够保温时间^[13]。

2.3 不同乳液中PTFE分子量与结晶度表征

为了深入探究不同厂商生产的PTFE乳液中PTFE颗粒的结晶度和分子量的差异,以及这些差异可能对基板各项性能的影响,采用DSC对样品进行了系统分析,图3为测试结果。

PTFE的结晶焓(ΔH_c)与分子量(M_n)关系见式(1)^[14-15]。

$$M_n = 2.1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5.16} \quad (1)$$

利用DSC测结晶度的原理是单位质量高聚物的熔融焓正比于结晶度。设单位质量100%结晶度的PTFE和部分结晶的PTFE的熔融焓分别为 ΔH_f° 和 ΔH_f 。

则部分结晶高聚物的结晶度计算见式(2)^[16-17]。

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_c 为结晶度,单位%; ΔH_f° 取值82.05 J/g。

结晶度和分子量结果见表2。

表2 四种PTFE乳液中PTFE的分子量及结晶度

Tab. 2 Molecular weight and crystallinity of PTFE in four PTFE emulsions

PTFE emulsions	Crystallinity/%	Molecular weight/ 10^5
DF-301	44.10	2.23
SFN-1	34.65	7.16
DISP-40	39.95	5.27
D711	39.00	3.28

DSC分析揭示了不同乳液体系制备的PTFE在熔融行为、结晶过程和链段运动能力方面的本质差异,为理解其后续烧结行为及在复合材料中的界面构建能力奠定了结构基础。从熔融焓和结晶度看,DF-301的结晶度最高(44.1%)且计算出的平均分子量最低(2.23×10^5),而SFN-1则表现为最高分子量(7.16×10^5)与最低结晶度(34.65%),DISP-40和D711则处于中间位置。该组数据清晰地反映出分子量对链段可动性的限制作用——高分子量提高链缠结密度、降低链段重排速率,进而抑制结晶。

图4为SEM表征的PTFE颗粒形貌,结合图3可以进一步验证链结构对PTFE颗粒生成的影响。DF-301因链段规整且流动性高,其烧结前乳液脱水后的PTFE粉末表现为近球形、粒径均匀,反映其晶核多、晶粒均一的特征;SFN-1则呈棒状颗粒,明显受到链缠结的限制,使得晶粒沿某些方向偏向性生

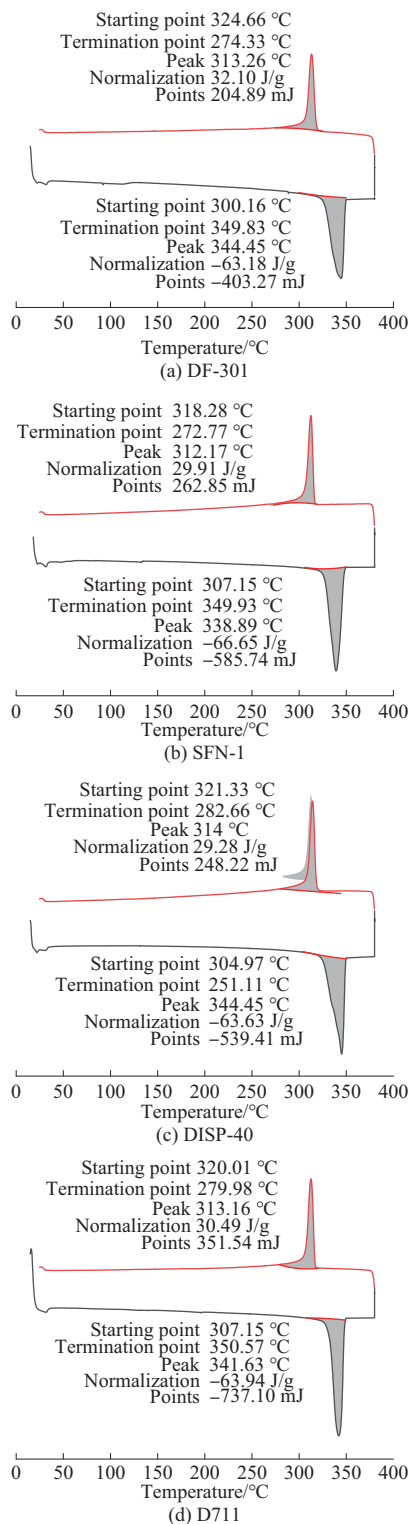


图3 四种PTFE乳液中PTFE的熔融焓及结晶焓

Fig. 3 Melting enthalpy and crystallization enthalpy of PTFE in four PTFE emulsions

长,且晶粒尺寸分布不均;DISP-40的颗粒则呈椭球状且分散性好,结合上述其Zeta电位最高,表明其乳液稳定性最佳,颗粒在干燥阶段更能保持独立性;D711颗粒更趋于球形,但粒径略大,说明其成核

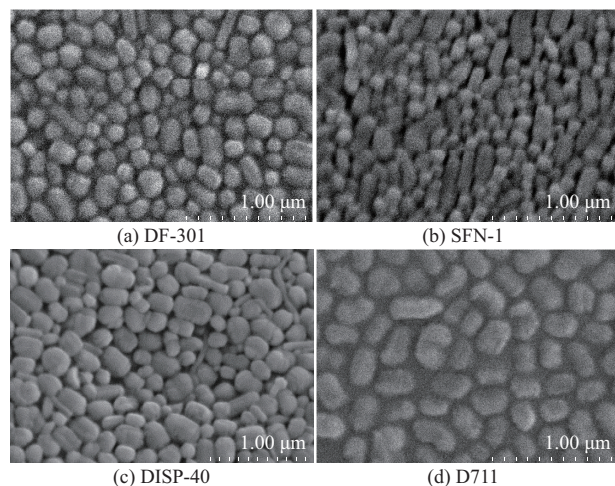


图4 四种PTFE乳液中PTFE颗粒的表面形貌图

Fig. 4 Surface morphology of PTFE particles in four PTFE emulsions

密度较低。晶体结构、链段长度与颗粒形貌之间的协同关系决定了这些乳液来源的PTFE在后续烧结中的熔融黏度与浸润能力,从而影响其在复合基板中能否形成连续、致密、无缺陷的界面层。

2.4 PTFE片的介电性能测试

PTFE片在10 GHz下的介电性能测试结果见表3,不同乳液体系显著影响PTFE基板的介电常数(ϵ_r)与介电损耗角正切($\tan\delta$)。首先,在介电常数方面:DF-301与SFN-1的 ϵ_r 分别为2.031与2.038,处于最低水平,说明其微观结构中可能具有更高的链段取向均匀性与更低的结晶缺陷密度,从而使极化响应较弱;DISP-40的 ϵ_r 稍高(2.041),而D711则达到最高值2.126,显示其在微观结构上可能存在更紧密的链堆砌或更高的有效密度,使得分子极化贡献增强。其次,在介电损耗方面,四种样品间的差异更为显著。DISP-40的 $\tan\delta$ 最低,仅为 1.47×10^{-4} ,表明其内部界面缺陷、杂质含量及链段松弛损耗最小,因此具有更优的微波介质性能;DF-301和SFN-1的损耗值相近,均处于 1.6×10^{-4} 量级,属于PTFE的低损耗水平;相比之下,D711体系的 $\tan\delta$ 略高(1.78×10^{-4}),可能与其较高 ϵ_r 所伴随的更强极化松弛或内部微缺陷引起的能量耗散有关。整体而言,DISP-40体系

表3 不同乳液来源的PTFE片在10 GHz下的介电性能参数

Tab. 3 Dielectric property parameters of PTFE sheets from different emulsion sources at 10 GHz

Items	DF-301	SFN-1	DISP-40	D711
$\epsilon_r@10\text{ GHz}$	2.031	2.038	2.041	2.126
$\tan\delta@10\text{ GHz}$	0.000 158	0.000 162	0.000 147	0.000 178
Sample thickness/ μm	114.4	124.1	124.7	121.4

Notes: ϵ_r is relative permittivity; $\tan\delta$ is dielectric loss tangent.

在综合介电常数稳定性与损耗控制方面表现最优^[18-20]。

2.5 PTFE基微波介质基板微观形貌

图5展示了PTFE基微波介质基板的SEM断口形貌,进一步揭示了不同乳液体系对PTFE/玻纤复合基板界面结合状态的影响。整体来看,四种体系均表现出典型的纤维拔出与树脂断裂并存的复合断裂特征,但断口细节存在显著差异,反映了PTFE在烧

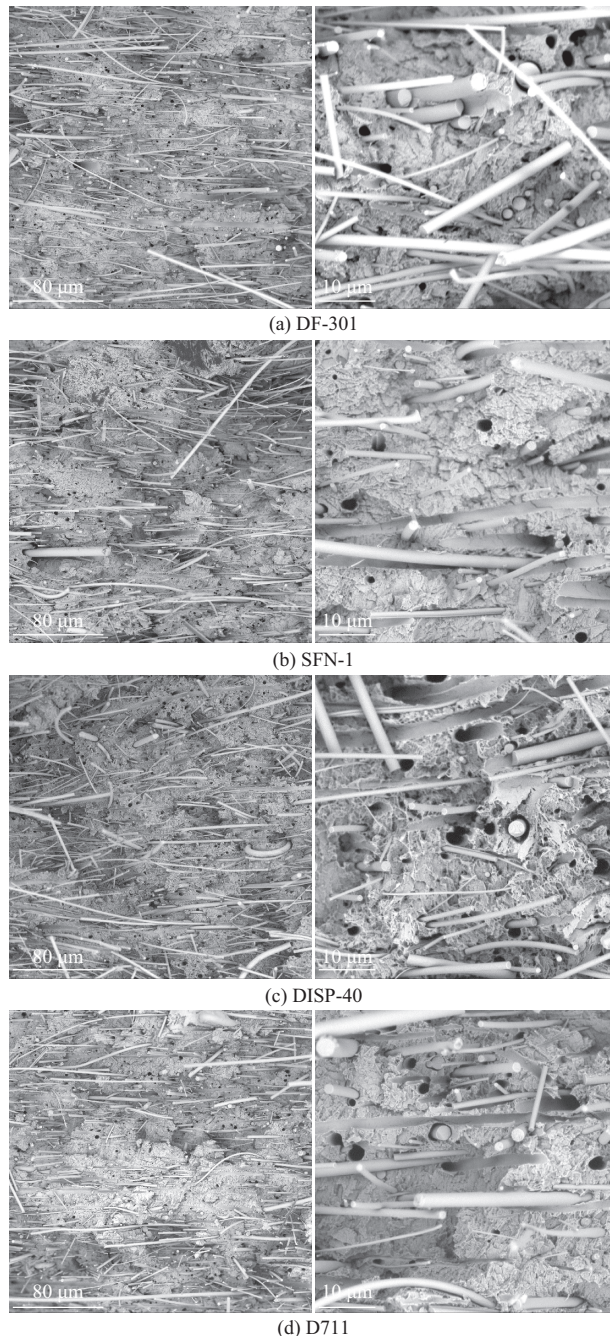


图5 不同乳液来源的PTFE基微波介质基板的微观形貌图

Fig. 5 Micrographs of PTFE based microwave dielectric substrates from different emulsion sources

结过程中的浸润流动行为不同。对于DF-301体系,其断口中可见较多的长纤维拔出及相对光滑的树脂断面,说明PTFE在烧结对玻纤的包覆程度有限,界面黏附能力偏弱,纤维主要以拔出形式耗能。SFN-1样品断口整体较为粗糙,纤维周围虽可见一定树脂残留,但树脂相分布不均,局部伴有较多孔洞和碎裂状堆积,表明其烧结过程中可能出现局部团聚和不连续包覆。相比之下,DISP-40样品呈现最为致密的断口形貌,纤维周围的PTFE包覆充分且界面撕裂特征显著,说明其烧结流动性与界面润湿能力最强,能够在断裂过程中形成更有效的载荷传递路径。D711样品则出现较多树脂破碎块和不规则孔洞,表明其烧结过程中可能产生局部熔体分布不均,从而导致界面处应力集中与黏附不足。综合来看,DISP-40样品断面最为致密,PTFE对玻纤的包覆更充分,界面连续性最好;DF-301样品以纤维拔出为主,界面黏附相对不足;SFN-1样品虽存在局部树脂残留,但整体包覆连续性仍然较差;D711样品则表现出较多树脂破碎块和不规则孔洞,界面均匀性与致密性也不理想^[21-22]。

2.6 PTFE基微波介质基板介电性能

对不同乳液来源制备出的PTFE/玻纤复合基板开展了介电性能测试,测试结果见表4。纯PTFE薄片在10 GHz下介电损耗为 10^{-4} 量级,而PTFE/玻纤微波基板普遍升至 10^{-3} 量级,且介电常数由约2.0上移至2.274~2.314。这表明复合后主导耗散通道由PTFE本体链段松弛转为界面与缺陷耗散:PTFE/玻纤电学不连续导致界面电荷积累并产生Maxwell-Wagner-Sillars(MWS)界面极化;孔隙/未浸润微空腔引入强介电失配并诱发局部电场集中,使损耗对缺陷体积分数与连通性高度敏感;若缺陷连通形成吸湿通道,微量水分在X波段的高损耗特性会进一步抬升 $\tan\delta$ ^[23]。同时,乳液分散稳定性(Zeta电位)与粒径分布决定成形均匀堆积与絮凝风险;PTFE分子量与结晶度通过熔融黏度与链段重排速率影响烧结流动、界面润湿与孔隙封闭,进而改变界面缺陷的生成概率;Zeta电位值偏低或易团聚会遗留未填充区/微孔通道,高分子量/低结晶度则因缠结强、重排慢而更易出现流动不足与包覆不连续,最终体现为更强界面极化与更高的介电损耗^[24-25]。

结合断面形貌可进一步解释各基板差异:A样乳液稳定性较好且结晶度较高、分子量较低,成形

表4 不同乳液制得的PTFE基微波介质基板的介电性能
Tab. 4 dielectric properties of PTFE based microwave dielectric substrates prepared by different emulsions

Items	A	B	C	D	RT/duroid® 5880
ϵ_r @10 GHz	2.300	2.314	2.299	2.274	2.2
$\tan\delta$ @10 GHz	0.001 16	0.001 74	0.001 03	0.001 27	0.000 9
Thickness/ μm	794.5	731.9	757.4	737.6	--

Notes: A, B, C, and D denote the microwave substrates fabricated with DF-301, SFN-1, DISP-40, and D711 PTFE emulsions, respectively.

负载更均匀、烧结重排更充分,介电表现中等偏优,但仍见纤维拔出与界面黏附不足,损耗主要受界面过渡层与残余微孔限制;B样虽粒径更小但分散稳定性偏低、分子量最高且结晶度最低,更易再团聚且烧结润湿不足,断面包覆不充分、未浸润区与微孔更难消除,因而触发更强的MWS极化与局部场集中,表现为最高 ϵ_r 与最高损耗;C样分散稳定性最高且分子量/结晶度适中,既抑制成形团聚又利于烧结浸润与孔隙封闭,断面更致密、包覆更连续,缺陷热点更少,因此 ϵ_r 接近A样但 $\tan\delta$ 最低,并伴随更低吸水敏感性;D样分散稳定性最低且粒径最大,分散均匀性较弱,断面易见孔洞且在烧结过程中易产生熔体分布不均,这些缺陷会推高损耗,同时其PTFE本体 ϵ_r 与损耗底噪偏高,但在复合基板中 ϵ_r 反而最低,说明孔隙/微空腔的引入空气相导致有效介电常数降低,而其 $\tan\delta$ 处于中等水平则表明缺陷与界面极化仍占主导但未达到B样的叠加极端。总体而言,乳液稳定性决定成形均匀性,分子量/结晶度决定烧结润湿与孔隙封闭,断面致密化与界面连续性最终控制MWS界面极化与局部场集中强度,从而使基板 $\tan\delta$ 稳定在 10^{-3} 量级并拉开样品间差距。

2.7 PTFE基微波介质基板的吸水率和密度

图6为不同乳液来源的PTFE/玻纤复合基板的吸水率与密度结果,可以看出乳液体系对复合材料的致密化程度及孔隙结构具有显著调控作用。整体上,各样品密度差异较小,但吸水率的变化幅度明显大于密度的波动,表明吸水率对微观孔隙、界面缺陷以及树脂包覆均匀性的敏感度更高。其中,C样品表现出最低的吸水率,与商品样RT/duroid® 5880吸水率(0.02%)相似。说明DISP-40乳液体系赋予PTFE更好的流动性和润湿性,使其在烧结过程中能够充分填充玻纤间隙,形成更致密且界面封闭性更好的复合结构。相反,D样品吸水率最高,尽管其整体密度与其他样品相近,但较高的吸水率表

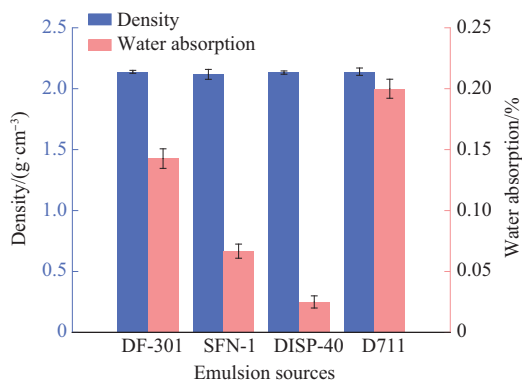


图6 不同乳液来源PTFE基微波介质基板的吸水率和密度

Fig. 6 Water absorption and density of PTFE based microwave dielectric substrates from different emulsion sources

明其界面处存在更多未完全渗透的微孔或树脂包覆不连续区,导致水分更易沿界面进入材料内部。A样品与B样品的吸水率均处于中间水平,B样密度与A样相近,但吸水率相较于A样有明显的下降,结合图5分析,说明其内部缺陷可能并非全部以连通孔形式存在,部分更可能表现为半闭孔或局部包裹型空腔,因此在表观致密性略有下降的同时,吸水率并未同步显著升高。总体来看,吸水率的趋势与前述截面形貌观测到的界面缺陷基本一致,进一步证明不同PTFE乳液来源通过调节烧结流动性及界面润湿程度,从而影响复合基板的致密化程度和吸湿敏感性,这对于保证高频介电稳定性具有重要意义^[26]。

2.8 PTFE基微波介质基板力学性能

图7为不同乳液来源的PTFE基微波介质基板的拉伸性能测试结果。由图7可知,不同乳液体系制备的基板在力学性能上表现出较为明显的差异,其中D样的拉伸强度最高,C样与A样次之,B样整体性能最弱。这一结果表明,PTFE/玻纤复合基板的宏观力学性能并非仅由PTFE本体的分子量或结晶度单独决定,而是受基体连续性、界面结合状态以及孔隙缺陷分布等多种因素共同影响^[27]。结合前述断面形貌分析可知,C样断面结构最为致密,玻纤周围PTFE包覆较充分,界面撕裂特征较明显,说明DISP-40体系在烧结过程中具有较好的润湿与黏附能力,能够形成较为连续的界面结合结构,因此其拉伸性能保持在较高水平。A样虽然分散稳定性较好且结晶度较高,但断面中仍可见较多长纤维拔出和相对光滑的树脂断面,说明界面黏附能力有限,载荷传递效率受到一定制约,因此其力学性能略低

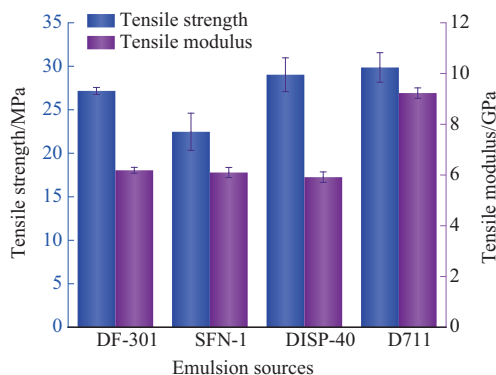


图7 不同乳液来源的PTFE基微波介质基板的拉伸强度与拉伸模量

Fig. 7 Tensile strength and tensile modulus of PTFE based microwave dielectric substrates from different emulsion sources

于C样。B样由于分散稳定性偏弱,且PTFE分子量最高、结晶度最低,烧结过程中链段重排与熔体流动相对不足,难以充分润湿并填充玻纤间隙,复合界面中更易残留未包覆区和孔隙缺陷,拉伸时容易发生界面脱黏和纤维拔出,因而表现出最低的拉伸强度。D样表现出最高的拉伸强度,但其断面中存在较多树脂破碎块和不规则孔洞,且吸水率为四种样品中最高,说明其界面均匀性与整体致密性并非最佳。因此,D样较高的拉伸强度并不单纯来源于界面结合增强,而更可能是基体连续相承载能力、局部结构状态及复合体系整体受力特征共同作用的结果。

2.9 PTFE基微波介质基板导热性能

图8为不同乳液来源的PTFE基微波介质基板的热扩散系数和热导率,由图8看出,四种不同乳液来源制备的PTFE/玻纤复合基板在厚度方向的导热性能整体处于相近水平,数值集中在同一数量级的较窄区间内,仅表现出有限的上下浮动,说明在相同玻纤骨架与体积分数条件下,各乳液体系对基板导热能力的影响相对较小。导热性能更适合作为与力学、介电等指标配合使用的辅助性能参数,而非区分乳液体系优劣的主要判据。

2.10 PTFE基微波介质基板的CTE(Z向)

Z向CTE测试结果如图9所示,不同乳液来源制备的PTFE/玻纤复合基板在0~100℃范围内的Z向CTE存在明显差异,数值由小到大依次为A ($89.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)、C ($165.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)、B ($169.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)和D ($228.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),整体处于同一数量级,均优于RT/duroid® 5880的Z向CTE ($237 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。A样品与D样品之间相差约2.5倍,说明乳液体系对厚度方向尺寸稳定性具有可观调控空

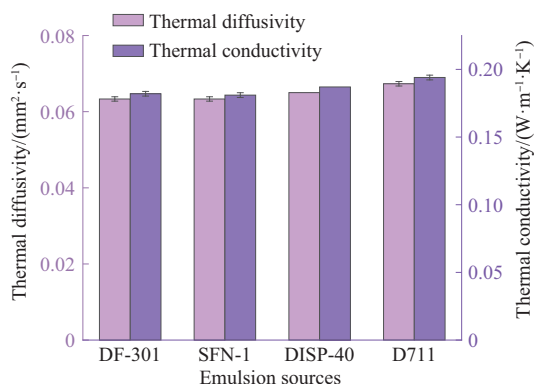


图8 不同乳液来源的PTFE基微波介质基板的热扩散系数和热导率

Fig. 8 Thermal diffusivity and thermal conductivity of PTFE based microwave dielectric substrates from different emulsion sources

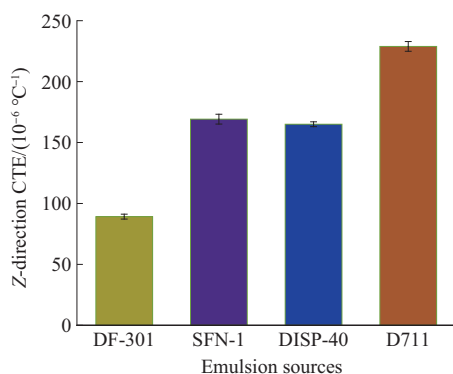


图9 不同乳液来源的PTFE基微波介质基板的Z向CTE

Fig. 9 Z-direction CTE of PTFE based microwave dielectric substrate from different emulsion sources

间。结合前述DSC结果可知,DF-301具有最高结晶度和较低分子量,晶区体积膨胀小且对非晶相具有较强束缚作用,再加上玻纤骨架的刚性约束,使其基板在Z向呈现最低CTE;C样品与B样品的CTE接近,前者依托较好的乳液稳定性和界面致密化能力,在断面形貌和吸水率中表现出较少孔隙与更充分的包覆,从而在结晶度中等的情况下仍保持较低的厚度方向膨胀。B样品虽粒径较小,但分散稳定性偏低、分子量最高且结晶度最低,烧结过程中流动与重排能力受限,其内部除存在局部包覆不连续和未浸润区外,部分缺陷还可能以半闭孔或局部包裹型空腔形式保留,从而削弱玻纤骨架对基体的厚度方向约束,使其Z向CTE略高于C样品。D样品的Z向CTE最高,一方面源于其结晶度和界面连续性相对不占优势,断口中可见较多树脂破碎块和不规则孔洞,另一方面其吸水率在四者中最大,说明界面和孔隙为局部PTFE提供了更多自由膨胀空间,导致厚度方向的热膨胀最为显著。综合来看,通过提高基体结晶度并减少界面孔隙、增强玻纤对基

体的三维约束,是实现低Z向CTE、提升高频微波基板尺寸稳定性的有效途径^[22,28]。

3 结论

本研究系统比较了四种不同厂商PTFE乳液在高频微波基板中的应用差异,围绕乳液粒径与Zeta电位、PTFE分子量与结晶度、颗粒及基板断面形貌,以及介电、吸水、力学和热尺寸稳定性等结果建立了结构与性能关联。结果表明,不同乳液体系主要通过影响颗粒分散稳定性、烧结流动性和界面润湿行为,进一步调控基板的致密化程度、界面连续性及孔隙缺陷形态,从而共同影响介电常数与介电损耗、吸水率、拉伸强度和Z向CTE等关键指标。综合来看,DISP-40分散稳定性最好,且分子量与结晶度处于适中水平,在成形和烧结过程中更有利于颗粒均匀分布、界面润湿,因此所得基板断面更致密、PTFE包覆更连续、吸水率和介电损耗最低,更适用于对低损耗和高信号完整性要求较高的场合;DF-301虽然在复合基板中的界面致密化和孔隙封闭程度并非最优,但其结晶度最高,能够更有效抑制材料本体的热膨胀响应,因此在Z向CTE方面表现出明显优势,具有较好的热尺寸稳定性;SFN-1则主要受分散稳定性偏低、分子量偏高和结晶度偏低的共同影响,烧结过程中更易出现局部包覆不连续、未浸润区及微观缺陷,部分缺陷还可能以半闭孔或局部包裹型空腔形式存在,因此表现出较高的介电常数与介电损耗以及较弱的力学性能;D711虽然表现出最高的拉伸强度,但其断面中存在较多树脂破碎块和不规则孔洞,且吸水率最高,说明其较高强度不能简单归因于界面结合最优,而更可能与基体连续相承载作用及复合体系整体受力特征有关,同时其较多的结构缺陷也削弱了玻纤骨架对基体的厚度方向约束,使其Z向CTE最高。总体而言,PTFE乳液的选型应综合考虑分散稳定性、烧结流动性、界面致密化能力及缺陷控制水平,而不能仅依据原料单一本征性能进行判断。

参考文献

- [1] 姚晓刚, 彭海益, 林慧兴. 微波复合基板研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4):957-965.
YAO Xiaogang, PENG Haiyi, LIN Huixing. Research progress on microwave composite substrates[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(4):957-965.
- [2] SHI H Y, LIU X W, LOU Y. Materials and micro drilling of high frequency and high speed printed circuit board: A review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 100(1):827-841.

- [3] 廖凌元, 彭忠泉, 章明秋, 等. 高频印制电路板用低介电高分子材料的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4):320–335.
- LIAO Lingyuan, PENG Zhongquan, ZHANG Mingqiu, et al. Research progress of low dielectric polymers for high-frequency printed circuit boards[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4):320–335.
- [4] LI Z H, LIU J S, YUAN Y, et al. Effects of surface fluoride-functionalizing of glass fiber on the properties of PTFE/glass fiber microwave composites[J]. RSC Advances, 2017, 7(37): 22 810–22 817.
- [5] WANG L, YANG J, CHENG W H, et al. Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency signal transmission[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8. DOI:10.3389/fmats.2021.774843.
- [6] DROBNY J G. Technology of fluoropolymers[M]. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [7] BAI L, CHEN Y, YIN H Y, et al. Insights into the stability of polytetrafluoroethylene aqueous dispersion: Role of surfactant[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 314. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113662.
- [8] KIM C U, LEE J M, K I H M S. Emulsion polymerization of tetrafluoroethylene: Effects of reaction conditions on particle formation [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1999, 96(1):11–21.
- [9] WYPYCH G. Specialty thermoplastics[M]. Berlin: Springer, 2013.
- [10] HUNTER R J. Zeta potential in colloid science: Principles and applications[M]. San Diego: Academic press, 2013.
- [11] RAMAYE Y, DABRIO M, ROEBBEN G, et al. Development and validation of optical methods for zeta potential determination of silica and polystyrene particles in aqueous suspensions[J]. Materials, 2021, 14(2). DOI:10.3390/ma14020290.
- [12] NÉMETH Z, CSÓKA I, SEMNANI JAZANI R, et al. Quality by design-driven zeta potential optimisation study of liposomes with charge imparting membrane additives[J]. Pharmaceutics, 2022, 14(9). DOI:10.3390/pharmaceutics14091798.
- [13] XU H, JIN W Y, WANG F, et al. Formation and characterization of polytetrafluoroethylene nanofiber membranes for high-efficiency fine particulate filtration[J]. RSC Advances, 2019, 9(24):13 631–13 645.
- [14] LAPPAN U, GEIBLER U, HÄUBLER L, et al. The estimation of the molecular weight of polytetrafluoroethylene based on the heat of crystallisation. a comment on suwa's equation[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(5):420–425.
- [15] SUWA T, TAKEHISA M, MACHI S. Melting and crystallization behavior of poly(tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly(tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1973, 17(11):3 253–3 257.
- [16] LI R K, LIU Z Y, CHEN R, et al. In-situ fabrication of polyimide microphase and its effects on the mechanical and dielectric properties of polytetrafluoroethylene composite films[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 166. DOI: 10.1016/j.compositesa.2022.107381.
- [17] MAREGA C, MARIGO A, CAUSIN V, et al. Relationship between the size of the latex beads and the Solid–Solid phase transitions in emulsion polymerized poly(tetrafluoroethylene) [J]. Macromolecules, 2004, 37(15):5 630–5 637.
- [18] JIANG P F, BIAN J J. Low dielectric loss BST/PTFE composites for microwave applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16(1):152–159.
- [19] MURALI K P, RAJESH S, PRAKASH O, et al. Preparation and properties of silica filled PTFE flexible laminates for microwave circuit applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(8):1 179–1 185.
- [20] WANG H, ZHOU F M, GUO J M, et al. Surface-modified $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ particles filled polytetrafluoroethylene composite with extremely low dielectric loss and stable temperature dependence[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2020, 9(6):726–738.
- [21] JIN W, LI A Y, LI Y Y, et al. Enhancing high-frequency dielectric and mechanical properties of SiO_2 /PTFE composites from the interface fluorination[J]. Ceramics International, 2022, 48(19): 28 512–28 518.
- [22] LI X, SHEN J, ZHOU J, et al. Enhancing the dielectric and thermal properties of polytetrafluoroethylene-based composites through designing and constructing a novel interfacial structure[J]. Heliyon, 2024, 10(3). DOI:10.1016/j.heliyon.2024.e25442.
- [23] UNDERWOOD T R, BOURG I C. Dielectric properties of water in charged nanopores[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126(14):2 688–2 698.
- [24] WEI H R, HE W H, LI Q Z, et al. Glass fiber/polytetrafluoroethylene composite with low dielectric constant and thermal stability for high-frequency application[J]. Ceramics International, 2023, 49(17):28 449–28 456.
- [25] SUN M Z, HUANG J G, NING X C. High silica fiberglass cloth/PTFE composites: Interfacial bonding and dielectric property enhancement[J]. Polymer Composites, 2024, 45(18): 16 945–16 954.
- [26] HE X, YU C Y, LIANG Z H, et al. Dielectric and structural properties evolution of PTFE-based high-frequency circuit substrates for mmwave application under hygrothermal aging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 234. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2025.111192.
- [27] RIUL C, TITA V, DE CARVALHO J, et al. Processing and mechanical properties evaluation of glass fiber-reinforced PTFE laminates[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(12): 1 451–1 458.
- [28] WENG X Y, LONG J, SONG Y, et al. Effects of micro-/submicron-diameter glass fibers on the properties of glass fiber paper reinforced PTFE microwave dielectric materials[J]. Ceramics International, 2025, 51(24):41 028–41 036.