

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.02.006

聚酰亚胺纤维对 PTFE 基板介电和热膨胀性能的影响

贾倩倩, 冯春明, 张立欣, 李强, 王军山

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

摘要: 采用不同平均长度和质量分数的聚酰亚胺(PI)纤维, 用压延方法制备聚四氟乙烯(PTFE)基板, 研究 PI 纤维对 PTFE 基板介电和热膨胀性能的影响。结果表明, 随 PI 纤维质量分数的提高, PTFE 基板介电常数呈现升高的趋势, 而介电常数随 PI 纤维平均长度的变化并不明显。随 PI 纤维质量分数的提高, PTFE 基板厚度方向(Z轴方向)的热膨胀系数(Z-CTE)呈现降低的趋势, 当质量分数达到 9% 以上时, Z-CTE 趋于稳定。随 PI 纤维平均长度的升高, Z-CTE 呈下降趋势, PI 纤维平均长度超过 80 μm 时, Z-CTE 反而上升。在介电常数 2.20, Z-CTE 越小越好的要求下, 通过响应曲面设计, 找到最佳理论配方。基于该配方, 制备 PI 纤维质量分数为 7.36%、平均长度为 68 μm 的 PTFE 基板样品, 测试介电常数和 Z-CTE, 结果分别为 2.201 5 和 $234.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 与理论模型计算相符。

关键词: 聚酰亚胺; 纤维平均长度; 纤维含量; 聚四氟乙烯基板材料; 介电常数; 热膨胀系数

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)02-0034-05

Effects of Polyimide Fiber on Dielectric and Thermal Expansion Properties of PTFE Substrate

Jia Qianqian, Feng Chunming, Zhang Lixin, Li Qiang, Wang Junshan

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

Abstract : Polyimide (PI) fibers with different average length and mass fraction were used to prepare polytetrafluoroethylene (PTFE) substrate by calendaring method. The effects of PI fiber on the dielectric and thermal expansion properties of PTFE substrate were investigated. The results show that the dielectric constant of PTFE substrate increases with the increase of PI fiber mass fraction, but the dielectric constant do not change significantly with the average length of PI fiber. The thickness direction (Z-axis) thermal expansion coefficient (Z-CTE) of PTFE substrate decreases with the increase of PI fiber mass fraction, and Z-CTE tends to be stable when the mass fraction reaches more than 9%. The Z-CTE decreases with the increase of the average length of PI fiber, but the Z-CTE increases when the average length of PI fiber exceeds 80 μm . Under the requirement that the target dielectric constant was 2.20 and the smaller Z-CTE was the better, the optimal theoretical formula is found through the response surface design. Based on the formula, PTFE substrate samples with a mass fraction of 7.36% PI fiber and an average length of 68 μm were prepared. The dielectric constant and Z-CTE were measured with the results of 2.201 5 and $234.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectively, which are consistent with the calculation of the theoretical model.

Keywords : polyimide ; fiber average length ; fiber content ; polytetrafluoroethylene substrate material ; dielectric constant ; coefficient of thermal expansion

随着电子通信装备的频率越来越高,聚四氟乙烯(PTFE)由于其优异的高频介电特性、耐化学性和耐腐蚀性,成为高频介质材料的首选基材^[1-3]。然而,PTFE具有尺寸稳定性差、热膨胀系数(CTE)过高、加工难度高等缺点,限制了其应用^[4-5]。玻璃纤维的主要成分为二氧化硅,介电常数较低,又具有

极低的 CTE,是制备 PTFE 介质基板常用的增强材料^[6-8],其能够提高基板力学性能,降低 CTE,增加尺寸稳定性。然而,无机物表面与 PTFE 树脂基体结合性较差,需经过表面改性,才能实现有效结合^[9-11]。聚酰亚胺(PI)是一种具有高强度、高韧性、低介电常数和低 CTE 的高分子材料,同时具有耐高温特性,

通信作者: 贾倩倩,高级工程师,主要从事树脂基复合材料的研究

收稿日期: 2022-11-17

引用格式: 贾倩倩,冯春明,张立欣,等.聚酰亚胺纤维对 PTFE 基板介电和热膨胀性能的影响[J].工程塑料应用,2023,51(2):34-38.

Jia Qianqian, Feng Chunming, Zhang Lixin, et al. Effects of polyimide fiber on dielectric and thermal expansion properties of PTFE substrate [J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2): 34-38.

逐渐成为研究的热点。宋超然等^[12]制备了低CTE共聚型PI薄膜,CTE达到 $1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,具有良好的尺寸稳定性。张帆^[13]研究了低介电PI的合成,介电常数可降低至2.64~2.88。邱军利^[14]通过研究PI的制备方法,获得了CTE为 $18.23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的PI薄膜材料。陈俊等^[15]利用溶液静电纺丝法,制备出直径仅 $1.18 \mu\text{m}$ 的PI纤维。

基于PI的优良特性,笔者制备一种具有低介电和低CTE的PI纤维掺杂的PTFE基板,研究了PI纤维的平均长度和质量分数对PTFE基板的影响。利用曲面响应设计建模,采用响应优化器,对PTFE基板的介电性能和CTE进行优化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PI纤维:平均直径约 $1.5 \mu\text{m}$,自制;

PTFE乳液:DISP40,科慕化学(上海)有限公司;

铜箔:CF-Ad,苏州福田金属有限公司。

1.2 主要仪器及设备

磨碎设备:自制;

湿法混料机:SDF550型,上海儒佳机电科技有限公司;

纤维分析仪:YG002S型,常州市中纤检测仪器设备有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHB-101型,天津中环电炉股份有限公司;

三辊压延机:XY-I230型,青岛君林机械有限公司;

层压机:VLP-260型,中国台湾活全机器股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):SUPRA 55VP型,德国蔡司公司;

网络分析仪:N5224型,美国Agilent公司;

热机械分析仪:Q400EM型,美国TA公司。

1.3 试样制备

采用压延方法制备PTFE基板样品,实验过程如图1所示。

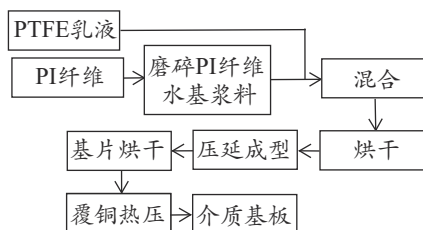


图1 压延方法制备PTFE基板实验流程

首先,采用磨碎设备对PI纤维进行磨碎预处理,制备得到4个样品,采用纤维分析仪表征其平均纤维长度分别为 $50, 65, 80 \mu\text{m}$ 和 $90 \mu\text{m}$ 。

然后,采用图1所示的实验流程进行基板样品的制备。将不同纤维长度的磨碎PI纤维制成水基浆料,然后分别按照纤维质量分数5%,7%,9%和11%的比例,与PTFE乳液混合,经过烘干和压延成型等步骤,制备成为一定厚度的PTFE基片,双面覆铜箔热压,制成PTFE介质基板材料。

1.4 测试与表征

(1)微观形貌表征:PTFE基板的微观形貌由场发射SEM进行分析,基板样品在液氮保温10 min后脆断,表面喷金后观察其横截面形貌。

(2)介电性能测试:采用网络分析仪配合带状线测试夹具对样品在X波段(8~12 GHz)的介电常数进行测试,测试标准参考GB/T 12636-1990。

(3)基板厚度方向(Z轴)CTE(Z-CTE)测试:通过热机械分析仪测试,采用拉伸模式,测试标准参考GJB 1651A-2017。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

将相同质量分数(5%)、不同平均长度的PI纤维制备PTFE基板样品进行断面SEM分析,结果如图2所示。图2中的基板断面均呈现纤维在PTFE基体中随机分布的形貌,有机无机界面结合良好。纤维作为增强材料,对PTFE复合材料的介电常数和CTE均具有一定的调节作用。但当纤维比例过高时,有可能产生团聚,将会对性能产生一定的影响。

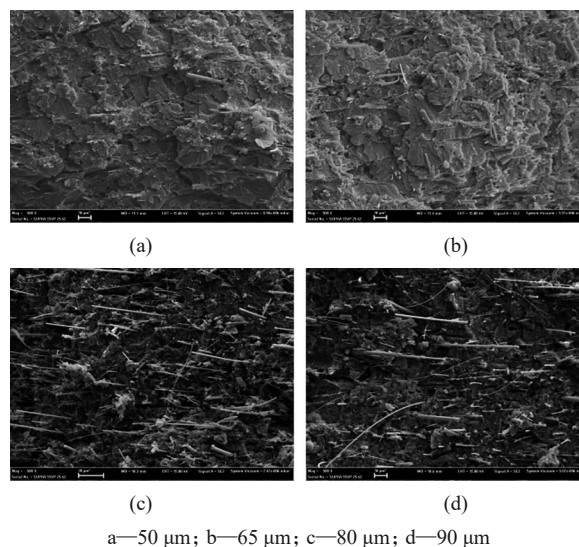


图2 PI纤维质量分数为5%时,不同PI纤维平均长度的PTFE基板断面形貌

2.2 PI纤维对基板介电性能的影响

研究含有不同平均长度PI纤维基板的介电常数随PI纤维质量分数的变化趋势,结果如图3所示。图3中,随PI纤维质量分数的提高,不同长度的PI纤维制备的基板介电常数均呈现升高的趋势。PTFE的理论介电常数为2.1~2.2,PI纤维的理论介电常数为3.2,根据混合法则,基板的介电常数随PI纤维的比例增大而升高^[16]。比较不同PI平均长度纤维基板的介电常数,可以看出介电常数随PI纤维长度的变化并不明显。

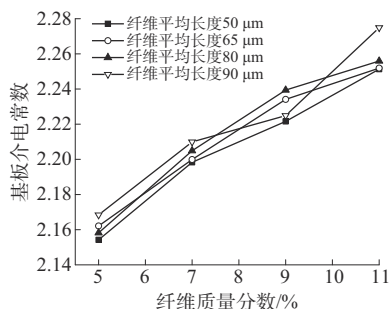
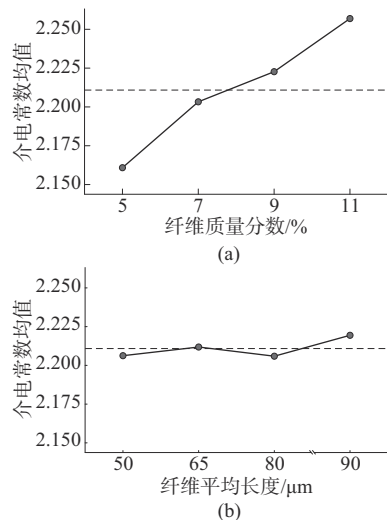


图3 PTFE基板介电常数随PI纤维长度和质量分数的变化

为了更明显地看出PI纤维平均长度和质量分数两个因子对PTFE基板介电常数影响大小,利用Minitab查看PTFE基板介电常数的主效应图,如图4所示。当图4中数据连线与均值具有交叉且坡度很大时,代表该影响因子对响应具有显著影响。从图4看出,纤维质量分数对基板介电常数有显著影响,而纤维平均长度的影响并不显著。进一步地,选用交互作用图来分析PI纤维平均长度和质量分数两个因子是否有交互作用,如图5所示。从图5



a—纤维质量分数; b—纤维平均长度

图4 PTFE基板介电常数的主效应图

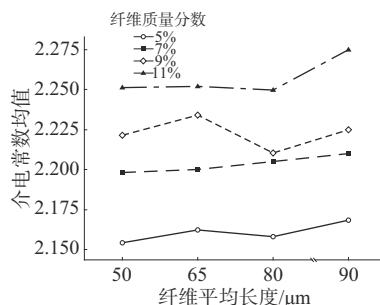


图5 PTFE基板介电常数的交互作用图

看出,各条数据线均无交叉,说明两个因子对两个响应的影响是独立的,互不影响。

2.3 PI纤维对基板CTE的影响

研究含有不同平均长度PI纤维的基板的Z-CTE随PI纤维质量分数的变化趋势,如图6所示。从图6变化规律看出,随PI纤维质量分数的提高,基板Z-CTE均呈现降低的趋势,当PI纤维质量分数达到9%以上时,Z-CTE趋于稳定。随着纤维平均长度的升高,Z轴CTE在平均长度从50 μm提高至80 μm时,Z-CTE明显下降,然而,从80 μm再增大时,Z-CTE反而上升。PTFE是CTE很大的一种高分子材料,纤维质量分数越高,基板的CTE越低^[17]。同时,纤维的长径比越大,可为基板提供更强的增强作用,有助于降低Z-CTE,然而当纤维长度过长,将不利于分散,出现团聚,此时对Z-CTE的贡献将大大减弱,致使PTFE基板的Z-CTE出现恶化的情况。

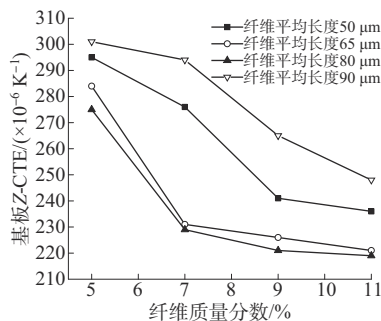
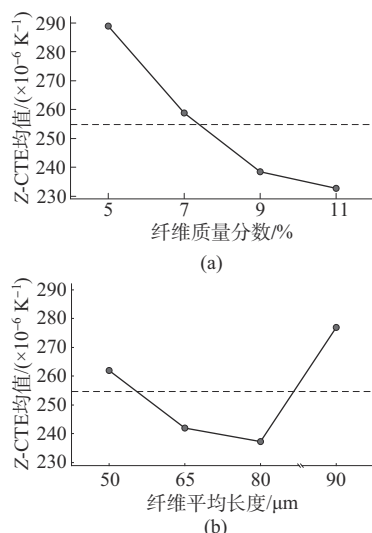


图6 PTFE基板Z-CTE随PI纤维长度和质量分数的变化

同样,以Minitab中的主效应图来进一步判断PI纤维平均长度和质量分数对PTFE基板Z-CTE的影响,如图7所示。由图7可见,PI纤维质量分数和平均长度对基板Z-CTE均产生显著影响。进一步地,选用交互作用图来分析PI纤维平均长度和质量分数两个因子是否有交互作用,如图8所示。从图8看出,各条数据线几乎没有交叉,说明两个因子对两个响应的影响是独立的。



a—纤维质量分数; b—纤维平均长度

图7 PTFE基板Z-CTE的主效应图

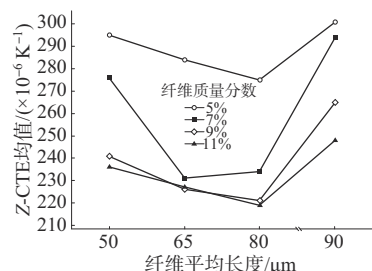


图8 PTFE基板Z-CTE的交互作用图

2.4 建立响应曲面设计

基于PTFE基板的应用需求,介电常数要求为2.18~2.22,Z-CTE为0~240×10⁻⁶ K⁻¹,越小越好。利用Minitab,将实验得到的所有数据绘制重叠等值线图,如图9所示。从图9明显看出,灰色区域所围合的白色区域即为同时满足介电常数和Z-CTE性能的配方。

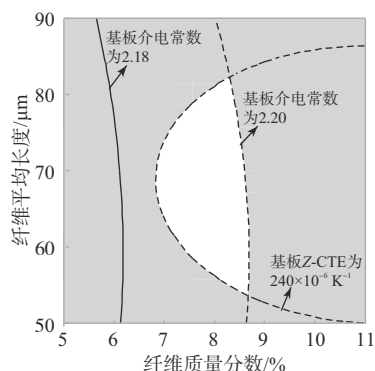


图9 PTFE基板介电常数和Z-CTE的重叠等值线图

利用Minitab中的响应曲面设计工具,建立曲面响应回归方程,并进行响应优化^[18]。利用Minitab自定义响应曲面设计的响应优化器工具,设定介电常

数2.20,Z-CTE最小化。软件自动计算纤维质量分数和纤维平均长度的最佳取值,结果如图10所示。根据理论模型,当纤维质量分数为7.363 6%,纤维平均长度为67.777 8 μm时,复合合意性最佳,此时,基板理论介电常数为2.200 4,理论Z-CTE为233.54×10⁻⁶ K⁻¹。

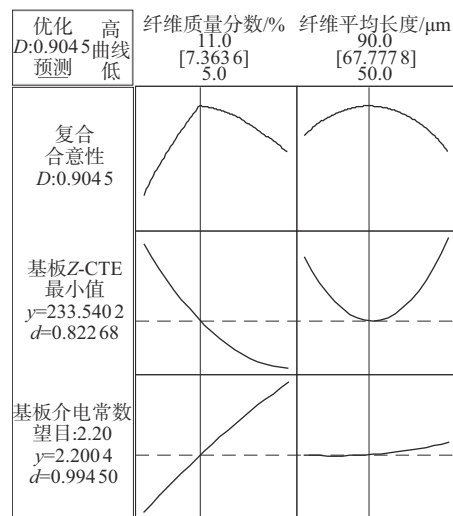


图10 PTFE基板介电常数和Z-CTE的响应曲面设计

2.5 理论配方的实验验证

将理论模型获得的最佳配方进行实验验证,通过相同的实验和表征方法,制备PI纤维质量分数7.36%,PI纤维平均长度68 μm的PTFE基板样品,测试其介电常数和Z-CTE,结果分别为2.201 5和234.5×10⁻⁶ K⁻¹,与理论计算结果基本相符。

3 结论

采用压延方法,以不同平均长度和质量分数的PI纤维和PTFE树脂为原料制备PTFE基板材料,研究PI纤维长度和含量对基板介电和CTE的影响。结果显示,随纤维质量分数的提高,不同长度的PI纤维制备的基板介电常数均呈现升高的趋势,基板Z-CTE均呈现降低的趋势。纤维平均长度对介电常数的影响不明显,而随PI纤维平均长度的升高,Z-CTE呈先下降后上升的趋势。通过建立曲面响应回归方程,利用响应曲面设计,找到最佳配方。以该理论为基础,设计实验配方为PI纤维质量分数7.36%,PI纤维平均长度68 μm,在该配方下制备PTFE基板材料样品并进行验证,发现介电常数和Z-CTE分别为2.201 5和234.5×10⁻⁶ K⁻¹,与理论计算结果相符。

参考文献

- [1] 胡福田.高性能聚四氟乙烯覆铜板研究[D].广州:华南理工大学,

- 2005.
- Hu Futian. Studies on high performance of copper clad laminates based on polytetrafluoroethylene[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2005.
- [2] 朱建军. 聚四氟乙烯微波复合介质板的研制[J]. 现代雷达, 2009, 31(8):1-4.
- Zhu Jianjun. Development of PTFE based on microwave laminates [J]. Modern Radar, 2009, 31(8):1-4.
- [3] 尹玉婷. PTFE/SiO₂微波复合介质基板的制备及性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- Yin Yuting. Studies on the preparation and properties of PTFE/SiO₂ microwave composite dielectric substrate[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [4] 刘敏. 聚四氟乙烯/陶瓷/玻璃纤维复合介质的性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(6):32-35.
- Liu Min. Study on properties of PTFE/ceramics/glassfibers composite dielectrics[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(6):32-35.
- [5] 张慧波, 杨绪杰, 路陆德, 等. 磨碎玻纤对聚氨酯弹性体复合材料力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2006, 34(9):45-47.
- Zhang Huibo, Yang Xujie, Lu Lude, et al. Effect of milled glass fiber content on mechanical properties of polyurethane elastomer composite[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(9):45-47.
- [6] 闫翔宇, 袁颖, 张树人, 等. SiO₂-TiO₂/聚四氟乙烯复合材料的制备及热膨胀性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(6):108-113.
- Yan Xiangyu, Yuan Ying, Zhang Shuren, et al. Fabrication and thermal expansion behavior of SiO₂-TiO₂ ceramic filled PTFE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6): 108-113.
- [7] 柯毓才, 李振福, 潘平来. 纤维长径比对环氧复合材料动态力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 1991, 8(2):51-56.
- Ke Yucai, Li Zhenfu, Pan Pinglai, et al. Effects of fiber aspect ratio on the dynamic mechanical properties of epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1991, 8(2):51-56.
- [8] 孟庆杰, 石军威, 徐亮, 等. 空心石英玻璃纤维增强氰酸酯基低介电复合材料的制备及性能分析[J]. 材料导报, 2018, 32(31): 110-112.
- Meng Qingjie, Shi Junwei, Xu Liang, et al. Fabrication and properties of hollow silica fiber reinforced cyanate ester composites with low dielectric property[J]. Materials Review, 2018, 32(31): 110-112.
- [9] 谭炳良, 袁颖, 蒋泽华, 等. 层压结构对玻璃纤维增强聚四氟乙烯复合介质基板的性能影响[J]. 电子元件与材料, 2018, 37(7): 63-68.
- Tan Bingliang, Yuan Ying, Jiang Zehua, et al. Effects of laminated construction on properties of glass fiber reinforced polytetrafluoroethylene composite substrate[J]. Electronic Components and Materials, 2018, 37(7):63-68.
- [10] 邵灵达, 黄锦波, 金肖克, 等. 硅烷偶联剂改性处理对玻璃纤维织物增强聚苯硫醚复合材料性能的影响[J]. 纺织学报, 2022, 43(4):68-73.
- Shao Lingda, Huang Jinbo, Jin Xiaoke, et al. Effect of silane coupling agent modification on properties of glass fiber fabric reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(4):68-73.
- [11] 贾倩倩, 张立欣, 金霞, 等. TiO₂粒径对PTFE基复合材料介电损耗和吸水率的影响[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(6):43-49.
- Jia Qianqian, Zhang Lixin, Jin Xia, et al. Effect of TiO₂ particle size on dielectric loss and water adsorption of PTFE-based composites[J]. Electronic Components and Materials, 2019, 38(6): 43-49.
- [12] 宋超然, 徐勇, 苏旭, 等. 低热膨胀系数共聚型聚酰亚胺薄膜的制备与表征[J]. 现代塑料加工应用, 2018, 30(1):16-18.
- Song Chaoran, Xu Yong, Su Xu, et al. Preparation and characterization of copolymerized polyimide films with low coefficient of thermal expansion[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2018, 30(1):16-18.
- [13] 张帆. 低介电聚酰亚胺的合成及其性能研究[D]. 深圳: 中国科学院大学, 2020.
- Zhang Fan. Preparation and study on properties of low dielectric polyimide[D]. Shenzhen: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [14] 邱军利. 一种低热膨胀系数的共聚型聚酰亚胺的合成与表征 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
- Qiu Junli. Synthesis and characterization of a low thermal expansion coefficient copolymerization polyimide[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2013.
- [15] 陈俊, 张代军, 张天骄, 等. 溶液静电纺丝制备热塑性聚酰亚胺超细纤维无纺布[J]. 材料工程, 2018, 46(2):41-49.
- Chen Jun, Zhang Daijun, Zhang Tianjiao, et al. Thermoplastic polyimide ultrafine fiber nonwovens by electrospinning[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(2):41-49.
- [16] 谭炳良. PTFE/玻璃纤维复合介质基板的制备工艺与性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2018.
- Tan Bingliang. Studies on preparation technology and properties of PTFE/glass fiber composites substrate[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2018.
- [17] 张立欣, 王丽婧, 张伟. 石英纤维含量对聚四氟乙烯基高介微波复合介质基板性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(11):82-87.
- Zhang Lixin, Wang Lijing, Zhang Wei, et al. Effect of quartz fiber content on the properties of polytetrafluoroethylene substrate composites[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019, 35(11):82-87.
- [18] 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(4):15-19.
- Jin Xia, Jia Qianqian, Zhang Lixin, et al. Preparation and dielectric performance optimization of low temperature coefficient PTFE/SiO₂ composites[J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(4):15-19.