

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.025

玻璃纤维对 PTFE/SiO₂ 复合基板材料性能的影响

王丽婧, 金霞, 武聪, 张立欣

(中国电子科技集团公司第四十六研究所, 天津 300220)

摘要: 采用表面改性、物料混合、压延成型、高温真空热压烧结工艺, 得到了不同含量玻璃纤维 (GF) 增强聚四氟乙烯 (PTFE)/二氧化硅 (SiO₂) 复合基板材料, 考察分析了 GF 含量对复合材料微观形貌、密度、吸水率、拉伸性能、压缩性能以及微波介电性能的影响情况。结果表明, 随着 GF 含量的增加, PTFE/SiO₂ 复合材料的密度逐渐减小, 吸水率和损耗因子逐渐增大, 拉伸模量、压缩模量和相对介电常数呈现出先增大后减小的趋势。当 PTFE/SiO₂ 复合材料中加入 2% 的 GF 时, 复合材料具有良好的综合性能, 密度为 2.085 g/cm³, 吸水率为 0.094%, 拉伸模量为 1351 MPa, 压缩模量为 1643 MPa, 相对介电常数为 2.93, 损耗因子为 1.04×10^{-3} 。

关键词: 复合材料; 聚四氟乙烯; 二氧化硅; 玻璃纤维; 微波介电性能

中图分类号: TN384 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0130-05

Effect of Glass Fiber on Properties of PTFE/SiO₂ Composite Substrate

Wang Lijing, Jin Xia, Wu Cong, Zhang Lixin

(China Electronics Technology Group Corporation No.46 Research Institute, Tianjin 300220, China)

Abstract: The composite substrates were prepared using polytetrafluoroethylene (PTFE) resin as matrix, fused silicon dioxide (SiO₂) as filler, and doped with different amount of glass fiber, through surface modification, mechanical mixing, calendaring, hot press sintering. The effects of different glass fiber-doping amount on the microstructure, density, moisture absorption, mechanical and microwave dielectric properties of the composites were discussed. The result showed that composite density was decreased with increasing of glass fiber content. But water absorption and dielectric loss were just the opposite. As the doping level increased, tensile and compression module and dielectric constant firstly increased and then decreased. When the amount of glass fiber doping was 2%, the PTFE/SiO₂ composites exhibited good density and microwave dielectric properties, the density of the sample was 2.085 g/cm³, moisture absorption was 0.094%, tensile and compression module was 1351 MPa and 1643 MPa respectively, dielectric constant was 2.93 and the dielectric loss was 1.04×10^{-3} .

Keywords: composite; polytetrafluoroethylene; silicon dioxide; glass fiber; microwave dielectric property

随着通讯系统的迅猛发展, 广泛使用微波进行信息传输, 为实现电子整机轻量化、高可靠性以及高频化等方面的要求, 材料学者把目光转向高性能微波材料的开发研究^[1-4]。聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂材料具有优异的微波性能, 高频相对介电常数较小 (2.0~2.2), 损耗因子很低 (0.0002~0.0003), 并能长期耐受高温, 适合应用于高频高速电路^[5-6]。但是, PTFE 材料还有线膨胀系数大、表面能低、力学性能差的缺陷, 通过引入第二相增强材料可以调节 PTFE

的微波介电性能, 并能改善其力学稳定性, 得到综合性能优良的微波基板材料。崔毓仁等^[7]研究了热压温度对 PTFE/SiO₂ 复合材料的性能及显微结构的影响, 在 370℃ 烧结条件下, 得到性能良好的复合材料。Chen Y C 等^[8-9]研究了两种不同粒径二氧化硅 (SiO₂) 填充 PTFE 复合材料性能, 当填充 60% 的 25 μm SiO₂ 时复合材料具有最佳的综合性能, 相对介电常数为 2.95, 损耗因子为 1.9×10^{-3} , 吸水率为 0.07%。闫翔宇等^[10]研究表明, 当 SiO₂ 含量从

通信作者: 王丽婧, 工程师, 主要研究方向为微波复合介质基板材料 E-mail: 446807047@qq.com

收稿日期: 2020-10-17

引用格式: 王丽婧, 金霞, 武聪, 等. 玻璃纤维对 PTFE/SiO₂ 复合基板材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 130-134.

Wang Lijing, Jin Xia, Wu Cong, et al. Effect of glass fiber on properties of PTFE/SiO₂ composite substrate[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 130-134.

0 增加至 40%, 复合材料的线膨胀系数可在 $(50.13 \sim 10.03) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 调节。玻璃纤维 (GF) 具有出众的高频介电性能和力学稳定性, 特别是可在复合材料中起到增强和应力传递的作用^[1], 可以通过添加 GF 改善复合材料的力学性能, 获得综合性能优良的复合材料。

笔者通过表面改性、物料混合、压延工艺成型、高温真空热压烧结, 得到了 GF 增强的 PTFE/SiO₂ 复合基板材料, 对比分析了 GF 含量对 PTFE/SiO₂ 复合材料的微观形貌、密度、吸水率、拉伸和压缩模量, 以及微波介电性能的影响情况。

1 实验部分

1.1 原材料

PTFE 乳液: TE-3865C (60% 固含量), 美国杜邦公司;

SiO₂ 陶瓷粉: 平均粒径 15 μm , 安徽壹石通材料科技股份有限公司;

超细 GF: 电子级, 南京玻璃纤维研究设计院;

硅烷偶联剂: 苯基三甲氧基硅烷, Alfa Aesar 公司。

PTFE 乳液、SiO₂ 陶瓷粉和超细 GF 的主要性能参数见表 1。

表 1 PTFE, SiO₂ 和超细 GF 的性能参数

项目	PTFE	SiO ₂	超细 GF
相对介电常数	2.1	3.9	4.8
损耗因子	0.000 3	0.002 5	0.004 0
密度/(g·cm ⁻³)	1.5	2.6	2.3

1.2 仪器及设备

变频高速搅拌机: JSF-550 型, 上海袁欢公司;

压延机: FPLU-26 型, 昆山泽可森机械科技有限公司;

层压机: VLP-150 型, 台湾活全机器股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): SUPRA55VP 型, 带 EDX 能谱分析附件, 德国蔡司公司;

密度计: AND300 型, 梅特勒-托利多公司;

电子万能拉力试验机: 5692 型, 美国 Instron 公司;

网络分析仪: N5230C 型, 美国 Agilent 公司。

1.3 试样制备

首先用硅烷偶联剂的水解溶液对 SiO₂ 陶瓷粉和超细 GF 进行搅拌改性处理, 按照配方 $(100-x-y)\%$ PTFE + $x\%$ SiO₂ + $y\%$ GF (其中 $y = 0, 1, 2, 3, 4$, $x+y = 65$), 将改性后的 SiO₂ 陶瓷粉、GF 与 PTFE

乳液进行球磨机械混合, 混合完成后加入絮凝剂至形成“面团状”物质。通过压延成型制成所需厚度生基片, 烘干后在基板两面分别覆上预先处理过的铜箔, 装入热压烧结机中进行烧结。

1.4 测试与表征手段

微观形貌: 将样品在液氮下处理 5 min 淬断, 然后对断面喷金处理, 采用 SEM 进行观察。

密度: 采用密度仪测试。

吸水率: 依据 GJB 1651-1993 进行测试。

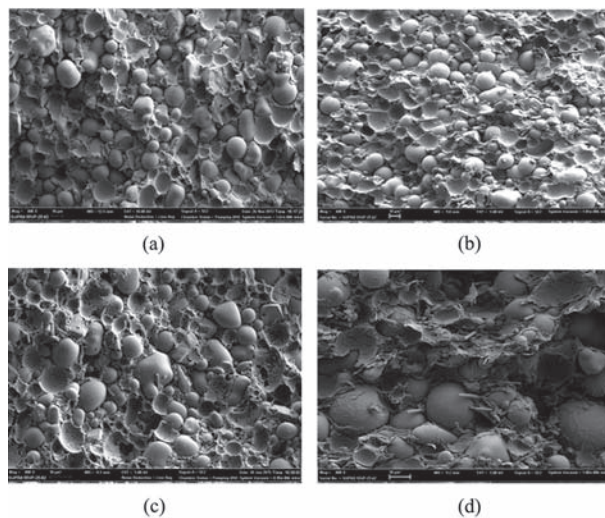
拉伸和压缩模量: 采用电子万能拉力试验机, 拉伸模量依据 GB/T 1040.1-2006 测试, 压缩模量依据 GB/T 1041-2008 测试。

介电性能: 参考 GB/T 12636-1990 进行测试, 采用网络分析仪和带状线夹具, 测试频率 10 GHz。

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌

图 1 为加入不同含量超细 GF 的 PTFE/SiO₂ 复合材料的断面 SEM 照片。从图 1a 可以看出, 填充在 PTFE 基体中的 SiO₂ 为球形颗粒, 粒径为 10 ~ 20 μm 。SiO₂ 在树脂基体中的分散性较好, PTFE 对 SiO₂ 的包裹性较好, 可以形成连续一致的相结构, 致密度较高。从图 1b、图 1c 可看出, 在 PTFE/SiO₂ 复合材料中掺入少量直径约 2 μm 的 GF 时, GF 可以和树脂牢固地连接起来, 并无序分布在 SiO₂ 粉体与树脂混合物中, 三种物质融合良好没有明显的分层现象, 微观结构致密, 仅存在少量的微气孔。当在 PTFE/SiO₂ 复合材料中掺入 4% 的 GF 时, 基体的致密度有明显下降, 这可能是由于在复合材



a—0; b—1%; c—2%; d—4%

图 1 不同含量超细 GF 增强复合材料的断面 SEM 照片

料中加入较高含量的 GF 时,由于 GF 比表面积高,表面存在气孔、缝隙等缺陷,与基体的结合性下降,产生空洞等缺陷。另一方面,高强 GF 在粉碎过程中易发生团聚和难以分散等问题,都会影响到与基体的结合和材料的致密度,形成缺陷。

2.2 复合材料的密度

在 PTFE/SiO₂ 复合材料中加入超细 GF,可以通过复合材料密度的理论计算公式得到不同组分样品的理论密度。

$$\rho = x_1\rho_1 + x_2\rho_2 + x_3\rho_3 \quad (1)$$

式中: ρ 表示样品理论密度; x_1 , x_2 和 x_3 代表 SiO₂ 陶瓷粉、超细 GF 和 PTFE 树脂的体积分数; ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 代表 SiO₂ 陶瓷粉、超细 GF 和 PTFE 树脂的密度。

图 2 示出在复合材料中加入不同含量的 GF,样品的实测密度与理论密度。

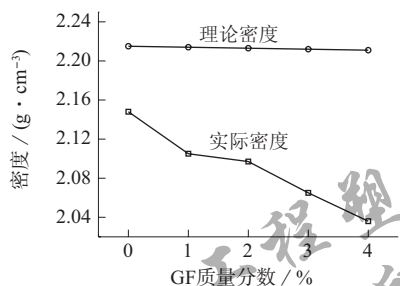


图2 不同含量GF增强复合材料的密度

由于GF的理论密度比SiO₂的理论密度略小,所以加入一定量的GF取代SiO₂,复合材料的理论密度值呈现出线性减小的趋势。实际测试不同组分样品的密度,GF加入量从0增加到4%,样品密度逐渐减小,总体趋势与理论值相符。

当PTFE/SiO₂中不加GF时,复合材料的理论密度是2.215 g/cm³,实测密度是2.148 g/cm³;当加入4% GF时,理论密度是2.211 g/cm³,实测密度减小至2.036 g/cm³。样品实测密度小于理论值,尤其是在逐渐增加基体中GF含量时,实测密度与理论值相差更大。这是由于GF具有优异的力学性能,强度很高,当加入GF量增大时会出现粉碎不完全和混合不均匀的问题,使GF发生团聚,在烧结过程中PTFE与GF的润湿性下降,未能得到良好的界面,经过烧结后会形成微气孔或空隙,导致复合材料的致密度降低,单位体积内质点数减少,故实测密度小于其理论密度。

2.3 复合材料的吸水率

图3为加入不同含量超细GF的复合材料吸水

率的变化。从图中可以看出,复合材料的吸水率会随着GF加入量的增加而逐渐增大,GF加入量从0增加到4%时,复合材料的吸水率从0.042%增大到0.20%。

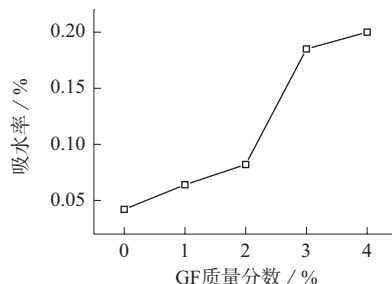


图3 不同含量超细GF增强复合材料的吸水率

复合材料的吸水率与各组分材料的极性、复合材料气孔率等因素相关,如PTFE树脂结构特殊,具有疏水性,增强材料SiO₂和GF材料经硅烷偶联剂表面改性处理后极性降低,因此气孔率是造成复合材料吸水的主要因素^[12]。当PTFE/SiO₂复合基体中不添加GF时, SiO₂在树脂基体中的分散性良好,可以形成连续一致的相结构,致密度较高,空洞等缺陷较少,故复合材料的吸水率很低^[13]。复合材料中GF的含量越高,三相间的接触面积就越大,增强材料接触水分的机会就越多,其吸水率也就随之增大。除此之外,吸水率也会受到材料中杂质、增强材料的表面处理效果、团聚状况等因素的影响。

2.4 复合材料的力学性能

图4为不同含量超细GF增强的复合材料拉伸和压缩模量的变化曲线。从图4可看出,当GF加入量增加时,复合材料的拉伸模量和压缩模量也会随之增大,当GF质量分数为3%时,复合材料的拉伸和压缩模量达到最大,分别为1404 MPa和1735 MPa,相对于未加入GF时分别提高了54.3%和37.3%。当GF质量分数为5%时,复合材料的拉伸和压缩模量会有所下降,推测是由于GF加入量较多,易在树脂基体中发生团聚,造成致密度下降,导致复合材料的力学性能恶化。

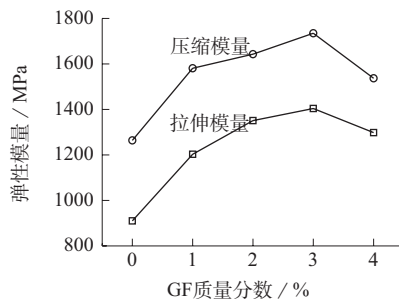


图4 不同含量GF增强复合材料的拉伸和压缩模量

超细 GF 作为增强相加入到 PTFE 树脂基体中可起到骨架的作用,当复合材料受到拉伸或压缩的外力作用时,复合材料中的 GF 能承担外力,起到阻止内部的位错运动及裂纹扩展的作用。试验所用电子级超细 GF,直径约 2 μm ,长度在 100 μm 以上,长径比较大,弹性系数高,吸收外力冲击能量大,可在 PTFE 基复合材料中起到增强的作用,有效提高复合材料的拉伸模量和压缩模量。

2.5 复合材料的微波介电性能

微波介电性能是复合材料重要的技术参数,包括相对介电常数和损耗因子等。

复合材料的相对介电常数可由混合法则进行计算。

$$\ln \varepsilon_r = x_1 \ln \varepsilon_1 + x_2 \ln \varepsilon_2 + x_3 \ln \varepsilon_3 \quad (2)$$

式中: ε_r , ε_1 , ε_2 , ε_3 分别代表复合基板、SiO₂、超细 GF 和 PTFE 的相对介电常数。

图 5 为不同含量超细 GF 增强复合材料的理论和实测相对介电常数。由图 5 可看出,随着超细 GF 含量增加,复合材料的相对介电常数的理论值和实测值都有增大的趋势。从表 1 可知,GF 的相对介电常数高于 SiO₂ 的相对介电常数,故在 PTFE 量一定时,将一定量的 GF 取代 SiO₂ 后,复合材料的相对介电常数会升高。

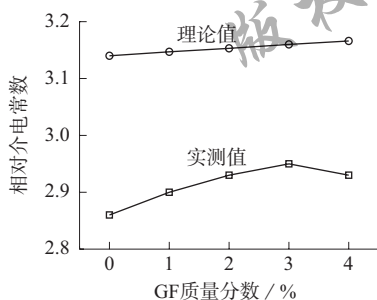


图 5 不同含量 GF 增强复合材料的相对介电常数

从图 5 还可以看出,在 PTFE/SiO₂ 体系中加入纤维,复合材料相对介电常数的理论值要高于实测值,这与实测密度值小于其理论值有关。随着 GF 含量的增加,复合材料的密度小于其理论计算值,材料的微气孔、空洞等缺陷增多,导致单位体积的质点数减少,故相对介电常数要小于其理论计算值。

图 6 示出不同含量 GF 增强复合材料的损耗因子。由图 6 可看出,随着 GF 含量增加,复合材料的损耗因子呈现出逐渐增大的趋势。当 GF 加入量在 4% 时,复合材料的损耗因子达到 1.62×10^{-3} 。损耗因子主要表现在结构损耗、电导损耗与极化损耗三

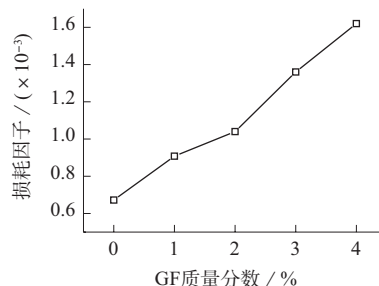


图 6 不同含量 GF 增强复合材料的损耗因子

方面,其中结构损耗是影响损耗因子的主要因素。

研究表明,复合材料的界面、气孔率、水分含量等是影响其结构损耗的主要原因^[14],其中最突出的是微观界面对结构损耗的影响。复合材料的各增强材料组分充分混合,并均匀分布于主相中,界面结合良好,材料的微观结构致密,减少孔隙等缺陷,可明显降低损耗因子,如 PTFE/SiO₂ 复合物,致密度较高,损耗因子为 0.67×10^{-3} 。当在 PTFE/SiO₂ 中加入 GF 后,GF 材料本身的损耗因子较高,且其表面存在有气孔、缝隙等缺陷,当 GF 质量分数 4% 时易造成团聚等问题,不利于在相间形成良好的界面,使得三相的界面上形成孔洞等缺陷,造成界面极化的形式增加,导致界面极化跟不上电场频率的变化,损耗因子增加^[15]。

综合图 5 和图 6 可以看到,当 GF 质量分数为 2% 时,复合材料有良好的介电性能,相对介电常数为 2.93,损耗因子为 1.04×10^{-3} 。

3 结论

(1) 通过对 SiO₂ 和 GF 增强材料进行表面改性处理,制备得到了具有优良微波介电性能的 PTFE 基板材料。

(2) 随着 GF 加入量的提高,由于 GF 表面存在有气孔、缝隙等缺陷,且易发生团聚和难以分散等问题,导致 PTFE 未完全浸润增强材料,影响到增强材料与基体的结合和复合材料的致密度,导致复合材料的相界面形成气孔、空洞等缺陷,造成复合材料的致密度减小,吸水率和损耗因子增大。

(3) 当 GF 加入量为 2% 时,复合材料有良好的综合性能,相对介电常数为 2.93,损耗因子为 1.04×10^{-3} ,拉伸模量为 1351 MPa,压缩模量为 1643 MPa,吸水率为 0.094%。

参考文献

- [1] 周洪庆,刘敏. 新型复合介质基板微波特性测量 [C]. 上海: 中国电子学会微波分会, 1999: 458-460.

- Zhou Hongqing, Liu Min. Measurement of microwave characteristics of new composite dielectric substrate[C]. Shanghai: Microwave Branch of China Electronics Society, 1999:458-460.
- [2] 王亚明,贾德昌,周玉. 高频基片复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2002(3):16-21.
- Wang Yaming, Jia Dechang, Zhou Yu. High frequency substrate composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2002(3):16-21.
- [3] 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.
- [4] Murali K P, Rajesh S, Nijesh K J, et al. Effects of particle size on the microwave dielectric properties of alumina-filled PTFE substrates[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2010, 7(4):475-481.
- [5] 黄全全,袁颖. TiO_2 掺杂量对 PTFE/ SiO_2 复合材料性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(11):10-14.
- Huang Quanquan, Yuan Ying. Influences of TiO_2 -doping amount on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Electronic Components and Materials, 2012, 31(11):10-14.
- [6] 刘敏,周洪庆,朱海奎. 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):32-33.
- Liu Min, Zhou Hongqing, Zhu Haikui. Study on properties of PTFE/ceramics/glass fibers composite dielectrics[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(6):32-33.
- [7] 崔毓仁,袁颖,钟朝位. 热压成型温度对 PTFE/ SiO_2 复合材料性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(10):21-24.
- Cui Yuren, Yuan Ying, Zhong ChaoWei. Influences of thermoforming temperature on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Electronic Components and Materials, 2013, 32(10):21-24.
- [8] Chen Y C, Lin H C, Lee Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003.doi:10.1023/B:JPOL.0000004620.71900.16.
- [9] Chen Y C, Lin H C, Lee Y D. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Journal of Polymer Research, 2004, 11(1):1-7.
- [10] 闫翔宇,袁颖,张树人,等. SiO_2 - TiO_2 /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 Suren, et al. Fabrication and thermal expansion behavior of SiO_2 - TiO_2 ceramic filled PTFE composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(6):108-113.
- [11] 鲁云,朱世杰,马鸣图,等. 先进复合材料[M]. 北京:机械工业出版社, 2004.
- Lu Yun, Zhu Shijie, Ma Mingtu, et al. Advanced composite materials[M]. Beijing:Mechanical Industry Press, 2004.
- [12] 王丽婧,张立欣. 干燥工艺对微波复合基板性能的影响[J]. 压电与声光, 2017, 39(1):48-51.
- Wang Lijing, Zhang Lixin. Effects of drying process on the properties of Microwave dielectric composite substrate[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2017, 39(1):48-51.
- [13] 肖勇,吴孟强,袁颖,等. TiO_2 含量对 PTFE/ TiO_2 微波介质复合材料性能的影响[J]. 压电与声光, 2012, 34(5):768-771.
- Xiao Yong, Wu Mengqiang, Yuan Ying, et al. Effects of TiO_2 content on the properties of PTFE/ TiO_2 Microwave dielectric composites[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2012, 34(5):768-771.
- [14] 庞翔,袁颖,肖勇,等. SiO_2 含量对 PTFE/ SiO_2 复合材料性能的影响[J]. 压电与声光, 2012, 34(4):56-59.
- Pang Xiang, Yuan Ying, Xiao Yong, et al. Effects of SiO_2 content on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2012, 34(4):56-59.
- [15] Daigle B. Printed circuit board material and design consideration for wireless application[C]. Proceedings of the 46th IEEE Electronic Components and Technology Conference, 1996:354-357.