

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.015

浆料黏度对涂覆工艺制备 PTFE/SiO₂ 薄膜性能影响

冯春明,贾倩倩,纪秀峰,张立欣,金霞

(中国电子科技集团公司第四十六研究所,天津 300220)

摘要:采用涂覆工艺制备聚四氟乙烯 (PTFE)/SiO₂ 复合薄膜,通过调节缔合型增稠剂的用量调节浆料黏度,研究浆料黏度对 PTFE/SiO₂ 复合薄膜综合性能的影响。实验结果表明,随增稠剂用量的增大,浆料黏度从 155 mPa·s 提高至 1223 mPa·s (测试转速 6 r/min)。黏度越大,浆料稳定性越好。随浆料黏度的增大,PTFE/SiO₂ 复合薄膜的厚度呈现减小趋势,由于表面微观缺陷先减少后增多,PTFE/SiO₂ 复合薄膜的密度先增大后减小,拉伸强度和断裂伸长率均呈现先提升后降低的趋势。增稠剂的加入可促进薄膜的流平,减少成膜缺陷,然而在复合薄膜的烧结过程中,过多增稠剂分解挥发又将给薄膜带来缺陷。当增稠剂用量为 0.7% 时,浆料黏度为 930 mPa·s (测试转速 6 r/min),浆料稳定系数 DC 值为 92%,制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的平均厚度为 50.5 μm,薄膜密度最高为 2.066 g/cm³,拉伸强度和断裂伸长率分别最高达到 5.12 MPa 和 49.1%。

关键词:涂覆工艺;聚四氟乙烯;黏度;复合薄膜;力学性能

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0075-05

Influence of Slurry Viscosity on Properties of PTFE/SiO₂ Films Prepared by Coating Method

Feng Chunming, Jia Qianqian, Ji Xiufeng, Zhang Lixin, Jin Xia

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

Abstract : PTFE/SiO₂ composite thin films were prepared by coating method. Associative thickener was adopted to adjust the slurry viscosity. The influence of slurry viscosity on mechanical properties of PTFE/SiO₂ composite thin films were investigated. The results shows that slurry viscosity increases from 155 mPa·s to 1223 mPa·s under a measuring rotate speed of 6 r/min with the increase dosage of thickener. The stability of slurry is better with larger slurry viscosity. The thickness of PTFE/SiO₂ composite thin films prepared by coating method decreases with the increase of slurry viscosity. The density of PTFE/SiO₂ composite thin film increases firstly and then decreases because the surface micro-defects firstly reduces and then increases, while the tensile strength and elongation increase firstly and then decrease. The leveling property of film can be promoted and the defects of film are reduced with addition of thickener. However, too much thickener brings defects to films because of decomposition and volatilization of thickener during the sintering process of composite films. When the thickener content is 0.7%, the slurry viscosity is 930 mPa·s under a measuring rotate speed of 6 r/min. The stability of slurry DC value is 92%. The average thickness of PTFE/SiO₂ composite films is 50.5 μm with a density of 2.066 g/cm³. The tensile strength and elongation are 5.12 MPa and 49.1% respectively.

Keywords : coating method ; PTFE ; viscosity ; composite film ; mechanical property

伴随电子信息行业的快速发展,电子信息产品不断向高速度、大容量以及低损耗等方向不断更新^[1-2],传统的环氧树脂 (FR4) 复合介质材料由于性能上的不足,渐渐无法满足要求^[3]。聚四氟乙烯 (PTFE) 不仅具有独特的化学性能以及优异的热稳

定性^[4-5],同时还具有极其优良的电气性能,PTFE 的介电常数在 2.0~2.2 之间,介电损耗仅为 0.0002~0.0003,并且在不同温度和频率下性能稳定^[6]。PTFE 是目前已知高分子材料中介电性能最好的一种材料,优异的介电性能可保证信号快速且稳定传

通信作者:冯春明,工程师,主要从事微波复合介质基板研究 E-mail: fengchunming46@163.com

收稿日期:2020-09-02

引用格式:冯春明,贾倩倩,纪秀峰,等. 浆料黏度对涂覆工艺制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜综合性能影响 [J]. 工程塑料应用,2020,48(11):75-79.

Feng Chunming, Jia Qianqian, Ji Xiufeng, et al. Influence of slurry viscosity on mechanical properties of PTFE/SiO₂ composite thin films prepared by coating method[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):75-79.

输^[7-8],而独特的化学稳定性与热稳定性则为它在极端环境下使用提供了保证。然而,PTFE在具有多种优异性能的同时,也具有一些不可避免的缺陷,比如线性膨胀系数大^[9],抗蠕变性能差^[10-11]以及较为苛刻的加工性能。PTFE复合薄膜的成型方式主要有模压、车削、压延等^[12],这些成型方法均可以生产不同规格的PTFE复合薄膜,但同时又都不可避免地存在某些缺点。模压成型仅能够生产0.5 mm厚度以上的板材或薄膜材料,无法制备更薄的薄膜,厚度均匀性较差,且生产效率低;车削成型可以连续生产,成本较低并且最小厚度可以达到15 μm ,但是利用车削成型方式生产的复合薄膜中填料含量最高只能达到10%,制备更高填料含量的复合薄膜时表面缺陷极多;压延成型对原材料的要求较高,仅适用于可塑性极高的PTFE原料,厚度难以精确控制并且只能单片成型,效率低。PTFE虽然属于热塑性树脂材料,但是PTFE的熔体黏度很高^[13-14](1010 Pa·s),即使在熔融温度以上,也几乎不流动,很难通过普通热塑性树脂的加工方式成型。由于PTFE自身熔体黏度过大的特点,对其成型工艺提出了很高的要求,因此PTFE基复合薄膜的成型需要开发新的方法。

笔者研究了一种涂覆工艺制备PTFE基复合材料薄膜的方法,使用实验室自制涂覆设备,利用PTFE乳液、陶瓷粉填料、表面活性剂、硅烷偶联剂、增稠剂等原料配置成具有一定黏度的PTFE浆料,制备PTFE/SiO₂复合薄膜,并探究了不同浆料黏度对制备PTFE/SiO₂复合薄膜综合性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 主要原材料

PTFE乳液:固含量60%,中昊晨光化工研究院有限公司;

SiO₂:平均粒径15 μm ,安徽鑫磊粉体公司;

辛基酚聚氧乙烯醚:分析纯,西亚化学科技有限公司;

氨丙基三乙氧基硅烷:分析纯,安耐吉化学公司;

增稠剂:缔合型TH03,天津开发区国隆化工有限公司;

涂覆底膜聚酰亚胺薄膜:厚度75 μm ,宽幅250 mm,江苏凯英公司。

1.2 主要设备及仪器

黏度计:LVDVS+型,博勒飞公司;

螺旋测微仪:025(118-102)型,日本三丰公司;

场发射扫描电镜:SUPRA 55VP型,德国蔡司公司;

万能拉力测试机:WDW-50型,济南焯瑞公司。

1.3 实验过程

涂覆浆料的制备过程为:将200 g PTFE乳液加入干净的烧杯中,然后加入2 g表面活性剂,在120 r/min的转速下利用机械搅拌器搅拌20 min,加入120 g填料,在相同的转速条件下继续搅拌60 min,然后加入2 g硅烷偶联剂搅拌1 h,最后加入增稠剂(质量分别为上述复合浆料总质量的0.5%~0.8%)调节浆料的黏度。样品编号C-0.5, C-0.6, C-0.7和C-0.8分别对应增稠剂用量为0.5%,0.6%,0.7%,0.8%。

在涂覆前,对浆料进行过滤和真空脱泡处理,可有效减少浆料中的颗粒团聚,降低大颗粒和气泡对成膜表面产生的缺陷。脱泡过滤目数为80目(187.5 μm),脱泡搅拌速度为20 r/min,脱泡时间为20 min。涂覆速度为0.5 m/min,刮刀间距为100 μm ,在底膜上涂覆制备PTFE/SiO₂复合薄膜。湿膜进入设备烘道,以10℃为梯度逐步升温,在50~100℃烘干。设备张力控制为10 kg。将干膜收卷,裁成一定尺寸,再置于马弗炉中高温烧结。烧结温度为380℃,时间为10 min。烧结后,将PTFE/SiO₂复合薄膜从底膜上剥离。

1.4 性能测试

涂覆浆料黏度:由博勒飞LVDVS+黏度计62#转子进行表征。

采用浆料稳定系数(DC值)对浆料稳定性进行判定,实验步骤为:

(1)按照配方配置不同的浆料,并分别量取一定体积(V_1)的均匀浆料,称重,质量记为 M_1 ;

(2)将称好的浆料在烧杯中静置10 min;

(3)取一定体积(V_2)的步骤(2)中浆料,并称重,记录质量 M_2 ;

(4)计算静置后与静置前浆料的浓度之比,得到两浓度的比值:

$$DC = (M_2/V_2)/(M_1/V_1) \quad (1)$$

(5)继续重复(1)~(4)步骤两次,取平均值为最后的浓度比(DC值)。

PTFE/SiO₂复合薄膜的厚度采用螺旋测微仪进行测量,平均厚度是在薄膜尺寸范围内选取5个点位进行测量后取平均;使用精密天平密度模块对

复合薄膜的密度进行表征;采用场发射扫描电镜对复合薄膜断面进行微观形貌分析;使用万能拉力测试机对复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率进行表征,测试标准为 ASTM D638-2014,拉伸速率为 5 mm/min,每个样品测试得到五组数据。

2 结果与讨论

2.1 增稠剂用量对浆料黏度的影响

浆料黏度随增稠剂含量的变化趋势如图 1 所示。由图 1 可以看出,当增稠剂用量为 0.5% 时,浆料黏度较低,当增稠剂用量增加到 0.8% 时,浆料黏度明显增加。实验选用的增稠剂属于缔合型增稠剂,该类增稠剂具有长链的亲水单元,并在支链上具有少量的疏水基团,这些疏水基团在水相体系中发生缔合作用,使增稠剂分子聚集,改变体系的流变性,从而达到增加黏度的效果,而这种聚集态结构非常脆弱,在高剪切力存在下会被破坏,因此在增稠剂用量不变的条件下,随着黏度计转子转速的提高,浆料黏度不断下降,在转速达到 100 r/min 时,浆料黏度甚至下降到极低的状态,但是当高剪切力消失后,增稠剂分子会再次发生缔合作用,浆料会重新恢复原来的黏度。为方便比较,文中黏度数值均以测试转速为 6 r/min 时的黏度。

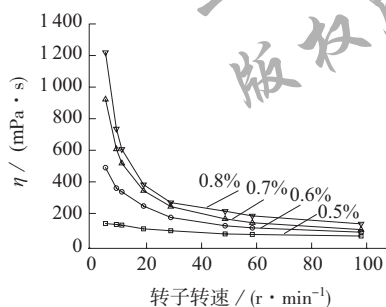


图1 浆料黏度与增稠剂用量和转子转速之间的关系

2.2 不同黏度浆料的稳定性

为了考察浆料的时间稳定性,测试了不同增稠剂用量的浆料黏度随时间的变化曲线,如图 2 所示。在黏度计转速为 6 r/min 并保持不变时,监测了

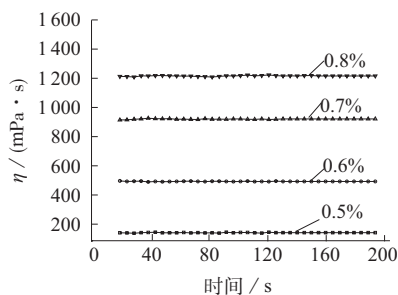


图2 不同增稠剂用量的浆料黏度随时间的变化曲线

3 min 内浆料黏度的变化,并每间隔 5 s 实时记录黏度数值。从图 2 可以看出,浆料黏度在恒定转速搅拌的情况下,随搅拌时间的延长,浆料黏度基本保持不变,说明该涂覆浆料的时间稳定性良好。

为了进一步表征浆料的稳定性,测定不同黏度浆料的稳定系数(DC 值),结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着增稠剂用量的提升,浆料稳定性随之增加。当浆料中增稠剂用量为 0.5% 时,浆料黏度较低,此时的浆料稳定性较差,其浆料稳定系数 DC 值为 58%,而当增稠剂用量提高到 0.7% 时,此时的 DC 值达到了 92%,进一步提升增稠剂用量后,浆料黏度达到 1223 mPa · s 时,浆料稳定性 DC 值甚至达到了 99%,说明此时的浆料在短时间内的稳定性极好。这是由于在增稠剂加入体系后,增稠剂分子与分子之间形成缔合结构,增大了浆料黏度的同时,阻碍体系中的填料颗粒的下降速度,使浆料稳定性得到显著提升。

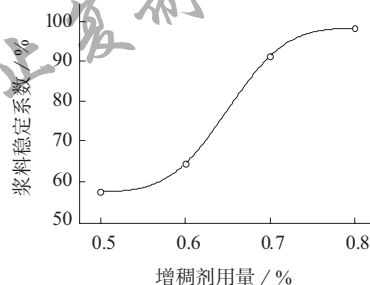


图3 DC 值(浆料稳定系数)随增稠剂用量的变化

2.3 浆料黏度对 PTFE/SiO₂ 复合薄膜厚度的影响

不同黏度的浆料制备复合薄膜的平均厚度见表 1。由表 1 可以看出,当刮刀间隙相同,浆料固含量也相同,而黏度不同时,制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的平均厚度有所差异。随着浆料黏度的增加,复合薄膜厚度随之减小。这是因为浆料黏度越小,流动性越好,在涂覆过程中,黏度小的浆料从料盒中的流出体积大于黏度大的浆料,导致涂膜的实际膜厚稍大。

表 1 不同黏度的浆料制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的平均厚度

样品	黏度 / (mPa · s)	平均厚度 / μm
C-0.5	155	53.8
C-0.6	504	52.1
C-0.7	930	50.5
C-0.8	1223	49.0

实验所用的涂覆浆料属于固-液分散体系,并且浆料黏度随剪切速率的增加而下降,具有这种流体黏度随剪切速率的增加而减小的流体被称为假塑

性流体。对于涂覆工艺来说,浆料的流变性和分散性会直接影响胚体质量,刮刀经过浆料时,浆料必须具备很好的流动性才能避免产生缺陷,而在刮刀经过后,浆料必须能够恢复原来的黏度以便于成型,因此涂覆浆料必须是假塑性流体,并具有很好触变性。Chou Y T 等^[15]利用流体动力学基本原理和理论液体流动模型研究了浆料涂覆成型工艺中各种参数对复合薄膜厚度的影响,并提出了成膜厚度表达式:

$$D = \alpha \frac{h}{2} \left[1 + \frac{h^2 \Delta p}{6\eta L v_0} \right] \quad (2)$$

其中 α 为生胚干燥过程中的厚度收缩系数; h 为刮刀高度, L 为刮刀长度, η 为浆料黏度, Δp 代表刮刀内外的压力差,通常由料盒内浆料的高度决定, v_0 代表涂覆的速度。

从式(2)中看出,当其他参数不变时,涂覆薄膜厚度 D 与浆料黏度 η 成反比,黏度越高,成膜厚度越薄。

2.4 PTFE/SiO₂ 复合薄膜微观形貌

经过高温烧结,采用不同黏度浆料制备的PTFE/SiO₂ 复合薄膜的微观形貌见图4所示。

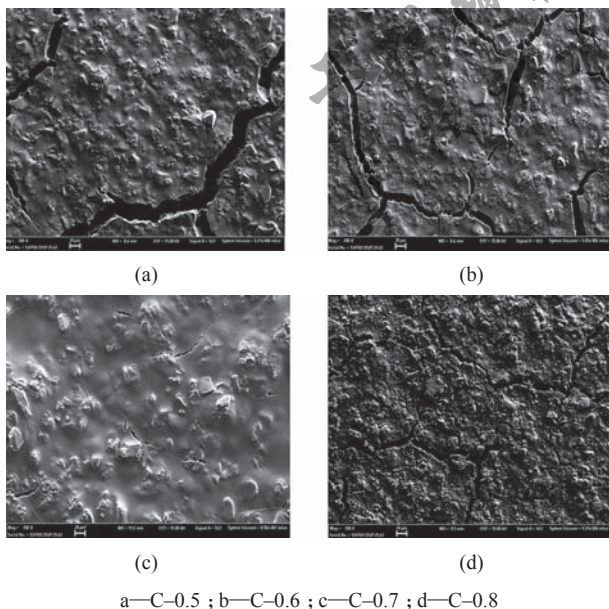


图4 不同黏度的浆料制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的微观形貌

由图4可以看出,随着增稠剂用量的增加,复合薄膜表面缺陷先减少后增多,在增稠剂用量为0.7%时,薄膜缺陷最少。在涂覆完成后,复合薄膜进行烘干,而烘干后的薄膜只是制备好的粗胚,没有经过致密化处理,固体颗粒之间没有结合强度,因此无法将其从底膜上完整剥离。随后采用高温烧结,使PTFE熔融,PTFE的熔体黏度虽然很高,但是经熔

融之后仍可以利用其热塑性将填料与PTFE树脂基体进行结合,结合性好的薄膜表面缺陷很少,力学性能提升。当增稠剂用量较少时,浆料黏度较低,薄膜流平性较差,同时在烘干过程中,溶剂挥发过快,导致薄膜内部的溶剂迅速汽化,薄膜表面产生较多裂纹。而黏度提高时,可促进浆料成膜的流平性,减少成膜缺陷,同时一部分溶剂包裹在缔合型增稠剂分子内部,挥发速度得到一定控制,缓慢的挥发将有利于缺陷减少,在烧结后的缺陷也更少。然而,当增稠剂用量过大,过高浓度的添加剂在高温下分解,将会给薄膜带来更多缺陷。

2.5 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的密度

采用不同黏度的浆料制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的密度见表2。当浆料黏度为930 mPa·s时,样品具有最高的密度2.066 g/cm³。薄膜密度偏低的原因,主要是由于薄膜在烧结后表面不够致密,微观缺陷较多造成的。从微观结构上可以看出,薄膜表面的缺陷越多,则薄膜密度越低,而薄膜表缺陷越少,薄膜密度越大。

表2 不同黏度的浆料制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的密度

样品	黏度/(mPa·s)	密度/(g·cm ⁻³)
C-0.5	155	1.936
C-0.6	504	1.961
C-0.7	930	2.066
C-0.8	1223	2.012

2.6 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的力学性能

增稠剂用量不同时制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的拉伸性能见图5。

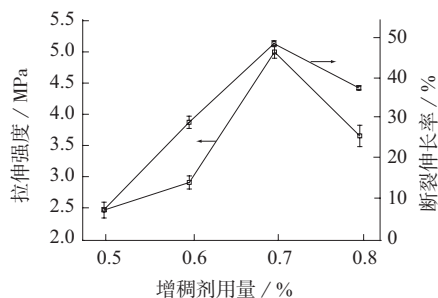


图5 增稠剂用量不同时 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的拉伸性能

当增稠剂用量升高,拉伸强度和断裂伸长率都呈现先上升后下降的趋势。当增稠剂用量为0.7%时,也就是黏度为930 mPa·s的浆料制备的复合薄膜,其拉伸强度与断裂伸长率均达到最高,分别为5.12 MPa和49.1%。复合材料的力学性能与其微观缺陷息息相关。当薄膜表面具有一定裂纹缺陷时,受到拉伸时会在裂纹处发生应力集中现象,导致在

较小的拉伸力作用下就会发生断裂,表现出较低的拉伸强度和断裂伸长率。薄膜表面缺陷越多,发生应力集中现象地方也就越多,其力学性能也就越差。因此,增稠剂用量 0.7% 时,黏度 930 mPa·s 的浆料制备的复合薄膜的力学性能最好,而样品 C-0.5 薄膜的力学性能最差,而且其断裂伸长率不足 10%。这与薄膜样品的微观形貌变化趋势是一致的。

3 结论

(1) PTFE/SiO₂ 复合浆料的黏度随增稠剂用量的增加而增大;

(2) 浆料黏度的时间稳定性较高,浆料黏度越大,浆料越稳定;

(3) 利用不同黏度的浆料进行涂覆实验,复合薄膜厚度随浆料黏度的增大而减小;由于表面微观缺陷先减少后增多,复合薄膜的密度先增大后减小,拉伸强度和断裂伸长率均呈现先提升后降低的趋势;

(4) 浆料黏度为 930 mPa·s (测试转速 6 r/min),浆料稳定系数 DC 值为 92%,制备 PTFE/SiO₂ 复合薄膜的平均厚度为 50.5 μm,薄膜密度最高为 2.066 g/cm³,拉伸强度和断裂伸长率分别最高达到 5.12 MPa 和 49.1%。

参考文献

- [1] Rajesh S, Murali K P, Jantunen H, et al. The effect of filler on the temperature coefficient of the relative permittivity of PTFE / ceramic composites[J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2011, 406 (22):4 312-4 316.
- [2] 吴开拓,袁颖,张树人,等. 低损耗 ZrTi₂O₆ 填充 PTFE 复合基板性能 [J]. *复合材料学报*, 2013, 30(6):76-81.
Wu Kaituo, Yuan Ying, Zhang Shuren, et al. Properties of low loss ZrTi₂O₆ filled PTFE composite substrates [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(6):76-81.
- [3] 胡福田,杨卓如. 聚四氟乙烯覆铜板的制备及性能研究 [J]. *玻璃钢 / 复合材料*, 2008(2):38-41.
Hu Futian, Yang Zhuoru. Study on the preparation and properties of copper clad laminates based on polytetrafluoroethylene[J]. *FRP / CM*, 2008(2):38-41.
- [4] Kodakkattu P M, Surendran R, Ravendran R, et al. Comparison of alumina and magnesia filled PTFE composites for microwave substrate applications[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(1):290-295.
- [5] Surendran R, Kodakkattu P M, Ravendran R. Preparation and characterization of high permittivity and low loss PTFE / CaTiO₃ microwave laminates[J]. *Polymer Composites-polym Composite*, 2009, 30(10):1 480-1 485.
- [6] 庞翔,袁颖,肖勇,等. SiO₂ 含量对 PTFE/SiO₂ 复合材料性能的影响 [J]. *压电与声光*, 2012, 34(4):577-580.
- [7] Pang Xiang, Yuan Ying, Xiao Yong, et al. Effects of SiO₂ content on the properties of PTFE / SiO₂ composites[J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2012, 34(4):577-580.
- [8] Yuan Ying, Cui Yuren, Wu Kaituo, et al. TiO₂ and SiO₂ filled PTFE composites for microwave substrate applications[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(2):366.
- [9] 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.
- [10] 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*, 2020, 37(9):1-10.
Zhou Qian, Zhang Yao, Chen Rong, et al. Effect of surface modification of SiO₂ on properties of highly filled SiO₂ / polytetrafluoroethylene composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(9):1-10.
- [11] 张飞,寇开昌,颜录科,等. 聚四氟乙烯高温蠕变性能表征方法的研究 [J]. *中国塑料*, 2008, 22(4):83-85.
Zhang Fei, Kou Kaichang, Yan Luke, et al. Study on characterization of high-temperature creep behavior of polytetrafluoroethylene[J]. *China Plastics*, 2008, 22(4):83-85.
- [12] 陈碧波,余志伟. 石英粉填充聚四氟乙烯复合材料的蠕变性能 [J]. *润滑与密封*, 2011, 36(10):57-61.
Chen Bibo, Yu Zhiwei. Study on creep properties of PTFE composites filled with quartz powder[J]. *Lubrication Engineering*, 2011, 36(10):57-61.
- [13] 徐下忠,乐启发,张良武. 聚四氟乙烯的加工成型技术 [J]. *工程塑料应用*, 2002(3):22-25.
Xu Xiazhong, Yue Qifa, Zhang Liangwu. Processing and forming technology of PTFE[J]. *Application of Engineering Plastics*, 2002(3):22-25.
- [14] 付海梅,王伟明,刘继红. 聚四氟乙烯成型加工新技术 [J]. *有机硅氟资讯*, 2005(6):15-17.
Fu Haimei, Wang Weiming, Liu Jihong. New processing and forming technology of PTFE[J]. *Silicone and Fluorine Informations*, 2005(6):15-17.
- [15] Zhao Zenghua, Chen Jinnan. Preparation of single-polytetrafluoroethylene composites by the processes of compression molding and free sintering[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(5):1 306-1 310.
- [16] Chou Y T, Ko Y T, Yan M F. Fluid flow model for ceramic tape casting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(10):280-282.