

SiO₂ 粒径对 PTFE/SiO₂ 复合材料性能的影响

庞翔,张彩虹,童启铭,肖勇,李攀敏,袁颖

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室,四川 成都 610054)

摘要:采用化学旋蒸工艺,制备了无定形 SiO₂ 填充聚四氟乙烯 (PTFE) 复合材料,并对其进行了热、介电性能测试和 SEM 分析表征。系统研究了 PTFE-SiO₂ 复合介质材料中,不同粒径的 SiO₂ ($\varnothing 4 \mu\text{m}$, $\varnothing 9 \mu\text{m}$, $\varnothing 13 \mu\text{m}$, $\varnothing 20 \mu\text{m}$) 对材料结构和性能的影响。结果表明,复合材料的密度、热膨胀系数、介电常数随着 SiO₂ 粒径的增大而增加,而介电损耗则随着 SiO₂ 粒径的增大而减小。当 SiO₂ 的粒径为 $\varnothing 20 \mu\text{m}$ 时,PTFE 能很好的在 SiO₂ 表面形成一层包覆层,此时复合材料具有合适的热膨胀系数 ($17.58 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、介电常数 (2.82) 和低介电损耗 (0.001 2)。

关键词:复合材料; SiO₂; 聚四氟乙烯 (PTFE); 热膨胀系数; 介电性能

中图分类号: TQ327.9

文献标识码: A

Effects of SiO₂ Grain Size on the Properties of PTFE/ SiO₂ Composites

PANG Xiang, ZHANG Caihong, TONG Qiming, XIAO Yong, LI Panmin, YUAN Ying

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The amorphous SiO₂ filled PTFE composite material were prepared by using the chemical rotary steam. The thermal and dielectric properties of the composites were measured. Also, the microstructure evolution of the composites was characterized by the Scanning electron microscopy (SEM). The effects of SiO₂ with different grain size ($\varnothing 4 \mu\text{m}$, $\varnothing 9 \mu\text{m}$, $\varnothing 13 \mu\text{m}$ and $\varnothing 20 \mu\text{m}$) on the microstructure and dielectric properties for PTFE-SiO₂ composite dielectric material were investigated. It was found that the density, the thermal expansion coefficient and dielectric constant increased with the grain size SiO₂ increase, while the dielectric loss was decreased with the grain size of SiO₂ increase. When the grain size of SiO₂ was $\varnothing 20 \mu\text{m}$, PTFE could be well coated on the SiO₂ layers, and the composites exhibited proper thermal expansion coefficient ($17.58 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), dielectric constant (2.82) and low dielectric loss (0.001 2).

Key words: composite material; SiO₂; polyfluortetraethylene (PTFE); thermal expansion coefficient; dielectric property

0 引言

随着无线电通讯技术的迅速发展,一般的微波介质材料已经不能满足通讯市场的需要,使人们一直努力在寻求高性能、低成本的高频用基片复合材料,以满足高频器件的小型化、质量可靠的封装要求,同时保证高的系统性能^[1]。聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂具有优异的微波性能,其介电常数为 2.0~2.2,介电损耗为 0.000 2~0.000 3,耐溶剂性、耐高温性优良,非常适用于高频微波电路^[2-3]。以 PTFE 树脂为基体复合精细电子陶瓷制备的复合介质,由于具有高频介电性能优异,金属化成本低,电路加工与

安装方便及在振动场合使用不碎裂等一系列优点,深受微波电路设计专家们的青睐^[3-4]。但由于 PTFE 本身具有较大的线性热膨胀系数和低的表面能,因此如何使它能与表面性能差异较大的无机陶瓷填料进行有效混合,获得高频下介电损耗低的微波复合介质材料,一直是微波复合介质研究的课题之一^[5-8]。本文作者以 55% (质量分数) 的无定形 SiO₂ ($\varnothing 4 \mu\text{m}$, $\varnothing 9 \mu\text{m}$, $\varnothing 13 \mu\text{m}$, $\varnothing 20 \mu\text{m}$) 填充 PTFE,制备 PTFE/ SiO₂ 复合材料,并主要讨论了 SiO₂ 的粒径对复合材料热学和介电性能的影响,以期制备出性能更优良的微波复合介质材料。

收稿日期:2011-09-08

作者简介:庞翔(1966-),男,湖北襄樊人,硕士,研究方向为微波复合介质材料。E-mail: px371188682@163.com.

1 实验

1.1 原料

SiO₂ 为 $\varnothing 4 \mu\text{m}$, $\varnothing 9 \mu\text{m}$, $\varnothing 13 \mu\text{m}$, $\varnothing 20 \mu\text{m}$ 的无定形熔融硅, PTFE 则为美国杜邦公司提供的质量分数为 59.2% 的 PTFE 分散乳液 (TE-3865C), 表 1 为原材料的主要性能, 表中 α 为热膨胀系数。

表 1 SiO₂ 和 PTFE 的性能参数

	介电常数	介电损耗	密度/(g/cm ³)	α /(μC^{-1})
PTFE	2.1	0.000 3	1.50(分散液)	109.0
SiO ₂	4.0	0.002 5	2.65	0.5

1.2 复合材料制备

配方为 45%PTFE+55%SiO₂+1.5% SiO₂ 的硅烷偶联剂。用万分之一的天平称取不同粒径的 SiO₂ 和偶联剂(苯基三甲氧基硅烷), 加入适量的分析纯无水乙醇, 在超声浴中混合 1 h 后加入一定比例的 PTFE, 高速搅拌 3 h 后烘干。将烘干的样品粉碎后在液压机上成型, 成型压力为 35 MPa, 将预成型的样品在马弗炉中烧结, 烧结温度为 375 °C, 制备出 3 mm × 4 mm × 50 mm 的长条和 30 mm × 20 mm × 1.0 mm 的方片。其中长条用于测试复合介质材料的密度和热膨胀系数, 方片用于测试材料的微波性能(介电常数和介电损耗)。

1.3 性能测试及微观表征

用 TJ270-30 型红外光谱仪分析硅烷偶联剂对 SiO₂ 的表面修饰作用; 用 AND 300 型密度仪由排水法测试复合介质试样的生坯密度和烧成密度; 用 NETZSCH DIL 402 PC 测试样品 25~300 °C 的平均热膨胀系数 (CTE); 用 Agilent Technologies E8363A 微波网络分析仪, 采用带状线谐振法, 使用电子科大微波测试中心夹具, 测定材料的微波介电性能; 用 JEOL JSM-6490 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合粉体的表面和烧成样品断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

将 10 g、20 μm 的 SiO₂ 倒入 100 mL 酒精的烧瓶中, 加入 0.15 g 硅烷偶联剂(苯基三甲氧基硅烷), 在超声浴中搅拌 1 h 后抽滤, 将湿粉用去离子水反复冲洗 4 遍以上, 然后真空干燥。分别取 2 g 处理过和未处理的 SiO₂ 进行测试, 得到如图 1 所示的红外光谱。其中 P₁ 是经过硅烷偶联剂处理过的 SiO₂, P₂ 是未经处理的 SiO₂。

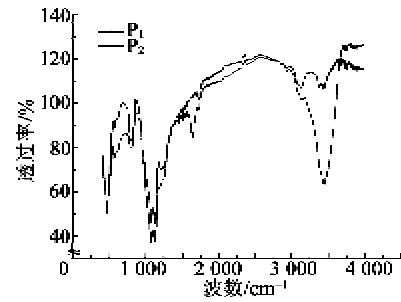


图 1 20 μm SiO₂ 的红外光谱

由图 1 对照分析可知, 在 3 650~3 200 cm^{-1} 内存在大量的一OH, P₁ 的峰较明显。在 1 650 cm^{-1} 处苯基较活跃, P₁ 有明显的峰存在。在 1 130~1 086 cm^{-1} , P₁ 和 P₂ 都有较明显的峰, 表示该波段有大量的硅氧键, 其中 P₁ 的峰值比 P₂ 强, 说明有硅烷偶联剂发生了水解反应, 与 SiO₂ 生成了新的硅氧键。比较 P₁ 和 P₂ 的峰可知, 硅烷偶联剂可对 SiO₂ 进行很好的表面修饰, 增加 SiO₂ 表面的活性。

2.2 密度

图 2 为复合材料的密度随 SiO₂ 粒径变化的关系。由图可看出, 复合材料的密度随着 SiO₂ 粒径的增大而减少, 当 SiO₂ 的粒径为 $\varnothing 20 \mu\text{m}$ 时, 复合材料的烧成密度可达 2.112。这是因为无机粉体的粒径越小, PTFE 就越难在 SiO₂ 表面形成一层包覆层, 这样 SiO₂ 暴露在表面的几率就越大。复合材料中的 SiO₂ 含量高, 多余的 SiO₂ 就越易团聚, 这样复合材料的气孔率较大, 致密度较差, 密度较小。由图还可发现, 烧结后的样品密度只比生坯密度略高, 这说明该样品的收缩率很小, 尺寸稳定性较好。

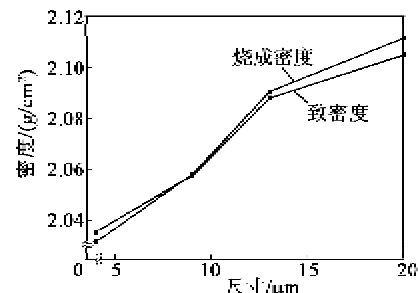


图 2 SiO₂ 粒径对复合材料密度的影响

2.3 SEM 分析

图 3 为不同粒径的 SiO₂ 填充 PTFE 复合材料的 SEM 图像。由图可看出, SiO₂ 粒径越小, SiO₂ 表面被 PTFE 包覆的数量就越少, 这样 SiO₂ 和 PTFE 不能充分混合, 过量的 SiO₂ 会发生团聚, 影响材料的气孔率和介电性能。而当 SiO₂ 的粒径为 $\varnothing 20 \mu\text{m}$ 时, 可看到几乎每个 SiO₂ 颗粒都被大量的 PTFE 分子所包覆, 有机粒子和无机粉体紧密排列

在一起。由图 3(b)可看出,PTFE 分子链之间结合紧密,呈现三维网状结构,把 SiO₂ 晶粒间的空隙充分填充^[9],使整个复合介质结构致密,复合介质的力学性能和介电性能也会很好。

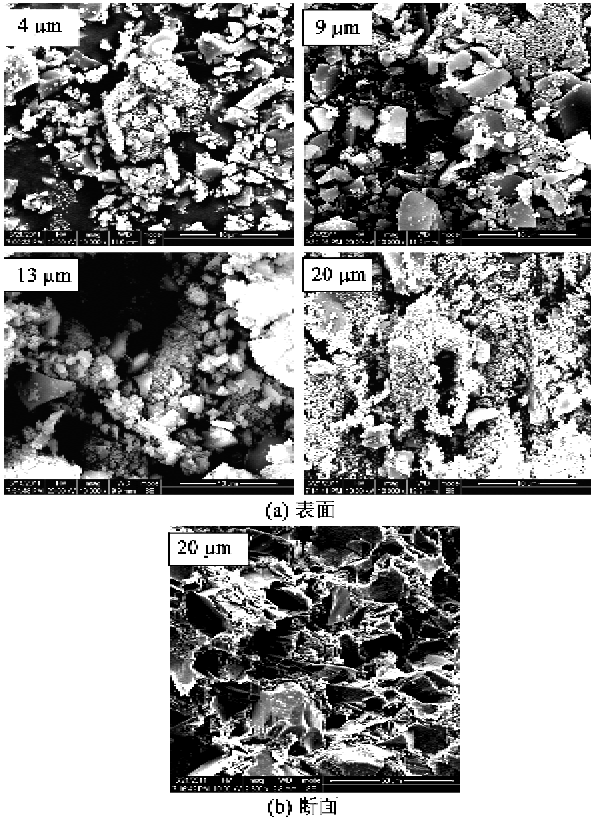


图 3 不同粒径的 SiO₂ 填充 PTFE 复合材料的 SEM 图像

2.4 复合材料的热膨胀系数

由表 1 可知,PTFE 的线性热膨胀系数较大,而 SiO₂ 的热膨胀系数则很小。图 4 为复合材料的膨胀曲线。由图可看出,随着 SiO₂ 粒径的增大,复合材料的线性热膨胀系数有增大的趋势,这是因为材料的热膨胀系数主要受基体树脂 PTFE 的影响, SiO₂ 的粒径越大,所需包覆 SiO₂ 的 PTFE 含量就越多,热膨胀系数就越大。由图还可看出,50~300 °C 范围内,热膨胀曲线的斜率变化率很小,说明 PTFE-SiO₂ 体系介质材料具有很好的热稳定性。

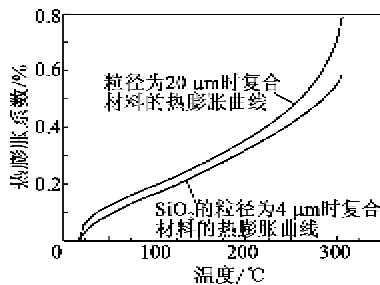


图 4 复合材料的热膨胀曲线

2.5 复合材料的微波介电性能

微波介电性能(介电常数和介电损耗)是微波复合介质材料最重要的指标,图 5 为 10 GHz 下复合材料的介电常数和介电损耗随不同含量的 SiO₂ 的变化规律。

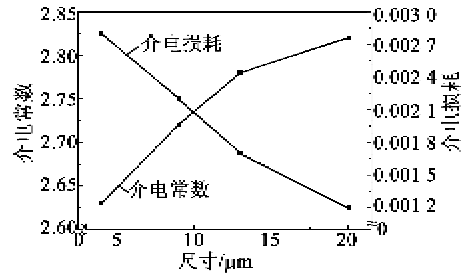


图 5 PTFE-SiO₂ 复合材料的微波介电性能

由图 5 可看出,复合介质材料的介电常数随着 SiO₂ 粒径的增大逐渐增大,因为 SiO₂ 的粒径越小, SiO₂ 表面被 PTFE 包覆的数量就越少,这样 SiO₂ 和 PTFE 不能充分混合,过量的 SiO₂ 会发生团聚,复合材料的介电常数就较小。而复合材料的损耗与有机和无机材料复合的微观界面有关,如果处理不好,两相存在界面效应,则损耗较大^[2-3]。当 SiO₂ 的粒径较大时, SiO₂ 的表面能很好的形成 PTFE 包覆层,复合材料的气孔率小,损耗必然也会小。优良的微波复合介质材料需要较大的介电常数和较低的介电损耗,当 SiO₂ 的粒径为 $\varnothing 20 \mu\text{m}$ 时,介电常数为 2.82,介电损耗为 0.001 2,符合材料的需要。

3 结论

- 1) 采用硅烷偶联剂处理 SiO₂,能增加 SiO₂ 表面的活性,这样 SiO₂ 能很好的填充 PTFE。
- 2) 复合材料的密度、热膨胀系数、介电常数随着 SiO₂ 粒径的增大而增加,而介电损耗则随着 SiO₂ 粒径的增大而减小。当 SiO₂ 的粒径为 $\varnothing 20 \mu\text{m}$ 时,PTFE 能很好的在 SiO₂ 表面形成一层包覆层,复合材料具有相对较高的介电常数(2.82),低的介电损耗(0.001 2),性能优异且稳定性好。

参考文献:

[1] 王亚明,贾蕊昌,周玉,等. 30% Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 微波复合材料力学介电性能 [J]. 材料科学与工艺, 2003, 11(2): 15-1.

[2] 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.

[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] 周洪庆,刘敏,王晓钧. 微波复合介质基片的频率温度

- 特性研究[J]. 微波学报, 2001, 17(3): 77-79.
- [5] 王亚明, 贾德昌. Ba₂Ti₉O₂₀/PTFE 复合材料介电性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2003, 35(9): 1109-1111.
- [6] 周洪庆, 刘敏, 王晓钧. 聚四氟树脂基复合粉料制备工艺研究 [J]. 功能材料, 2001, 32(4): 905-907.
- [7] CHEN Y C, LIN H C, LEE Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/ SiO₂ composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10: 247-250.
- [8] CHEN Y C, LIN H C, LEE Y D. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/silica composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 11(3): 1-5.
- [9] LIANG J Z, LI R K Y. Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites [J]. Polymer International, 2000, 49(6): 170-174.
- [10] LIN H L, YEH S H, CHEN L C, et al. Silicate and zirconium phosphate modified Nafion/PTFE [J]. J Polym Res, 2009, 16(1): 519-527.
- [11] 陈旭, 方芳. 陶瓷粉填充聚四氟乙烯复合介质板介质损耗控制研究 [J]. 电子机械工程, 2009, 25(6): 28-29.
- [12] 胡福田. 高性能聚四氟乙烯覆铜板研究 [D]. 广东: 华南理工大学, 2005.
- [13] 周洪庆, 刘敏, 王晓钧. PTFE/陶瓷/微纤维的成型结构特性研究 [J]. 功能材料, 2002, 33(3): 314-316.
- [14] 周洪庆, 杨南如, 凌志达. PTFE 基复合材料表面改性研究 [J]. 功能材料, 1998, 29(3): 328-332.
- [15] 丁美平, 唐玉生, 党婧, 等. BaSO₄ 填充改性聚四氟乙烯复合材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 130-132.

(上接第 907 页)

参考文献:

- [1] SONG Huimin, LI Yinghong, SU Changbing. Experimental studies of excitation parameters' influences on plasma EHD acceleration effect[C]//Xi'an; XVI International Conference on Gas Discharges and their Applications, 2006.
- [2] LI Yinghong, ZHANG Pu, SONG Huimin, et al. Experiments of plasma actuation based compressor cascade flow separation suppression[C]//Xi'an; XVI International Conference on Gas Discharges and their Applications, 2006.
- [3] POST M L, CORKE T C. Separation control on high angle of attack airfoil using plasma actuators[R]//Reno; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003.
- [4] ENLOE C L, MCLAUGHLIN T E, VANDYKEN R D, et al. Mechanisms and responses of single dielectric barrier plasma [R]//Reno; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003.
- [5] JOHNSON G A, SCOTT S J. Plasma-aerodynamic boundary layer interaction studies[R]//Anaheim; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2001.
- [6] ROTH J R, DAI X, RAHEL J, et al. The physics and phenomenology of paraelectric one atmosphere uniform glow discharge plasma(OAUGDPTM) actuators for aerodynamic flow control [R]//Reno, Nevada; 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 2005.
- [7] LI Yinghong, SONG Huimin, WU Yun, et al. Experiments of plasma actuation based compressor cascade flow separation suppression[C]//Kunming; The 1st International Symposium on Jet Propulsion and Power Engineering, 2006.
- [8] WU Y, LI Y H, PU Y K, et al. Experimental investigation on plasma aerodynamic actuator's emission spectrum characteristic[R]//Reno; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008.
- [9] 张志霞, 莫玉琴, 严兴旺, 等. 接触辉光放电等离子体降解水体中的酸性品红[J]. 重庆工学院学报: 自然科学报, 2009(10): 177-180.