

高硅氧纤维增强聚四氟乙烯复合材料的制备与性能

兰志丹, 张桐, 侯铮铮, 肖沅瑜, 彭喆, 李松

北京玻璃钢复合材料有限公司, 北京

收稿日期: 2023年11月6日; 录用日期: 2023年12月5日; 发布日期: 2023年12月18日

摘要

采用模压成型工艺制备了高硅氧纤维增强聚四氟乙烯复合材料(GF/PTFE), 研究了纤维含量、热处理温度、成型压力以及成型温度对复合材料的影响。研究表明, 当纤维含量为40%, 即树脂含量为60%时, 复合材料具有良好的性能。热处理温度过低或过高会造成预浸料中杂质发生滞留或碳化, 导致复合材料介电常数和损耗偏高, 选择热处理温度为260°C~280°C。成型压力升高会降低GF/PTFE复合材料孔隙率, 提高压缩强度和介电常数。压力过大会造成PTFE颗粒剧烈变形, 布层相对滑移发生撕裂, 压缩强度下降, GF/PTFE复合材料最佳成型压力为10 MPa。成型温度在320°C~380°C时, 随着成型温度升高, GF/PTFE复合材料力学性能升高, 但当温度超过380°C会加速树脂的分解, 分解生成气体造成复合材料内部出现孔隙和微缺陷, 降低复合材料力学性能。所以, GF/PTFE复合材料成型温度选择380°C为最佳。

关键词

聚四氟乙烯, 模压成型, 纤维含量, 成型压力, 介电性能, 力学性能

Preparation and Properties of High Silica Fiber Reinforced PTFE Composites

Zhidan Lan, Tong Zhang, Zhengzheng Hou, Yuanyu Xiao, Zhe Peng, Song Li

Beijing Composite Materials Co., Ltd., Beijing

Received: Nov. 6th, 2023; accepted: Dec. 5th, 2023; published: Dec. 18th, 2023

Abstract

High silica fiber-reinforced polytetrafluoroethylene composites (GF/PTFE) were prepared by compression molding, and the effects of fiber content, heat treatment temperature, molding pressure

文章引用: 兰志丹, 张桐, 侯铮铮, 肖沅瑜, 彭喆, 李松. 高硅氧纤维增强聚四氟乙烯复合材料的制备与性能[J]. 材料科学, 2023, 13(12): 1029-1035. DOI: 10.12677/ms.2023.1312115

and molding temperature on the composites were studied. The results of the study show that the composites have good properties when the fiber content is 40%, that is, the resin content is 60%. If the heat treatment temperature is too low or too high, impurities in the prepreg will be retained or carbonized, resulting in high dielectric constant and loss of the composites. The heat treatment temperature is selected to be 260°C~280°C. Increasing the molding pressure reduces the porosity of GF/PTFE composites and increases the compressive strength and dielectric constant. Excessive pressure will cause the PTFE particles to deform violently, the relative slip of the cloth layer will tear, and the compressive strength will decrease. The optimal molding pressure of GF/PTFE composite material is 10 MPa. When the molding temperature is 320°C~380°C, the mechanical properties of GF/PTFE composites increase with the increase of molding temperature. However, when the temperature exceeds 380°C, the decomposition of the matrix resin is accelerated, and the gas generated by the decomposition produces more micro-defects and pores in the material, which reduces the strength of the composite material. Therefore, 380°C is the best choice for the molding temperature of GF/PTFE composites.

Keywords

Polytetrafluoroethylene, Compression Molding, Fiber Content, Molding Pressure, Dielectric Properties, Mechanical Properties

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在导弹的高速飞行过程中, 天线罩需要承受严苛的气动力和气动热, 保证必需的气动外形使罩内通信设备正常工作。同时天线罩也是发出和接收信号的通道, 需要具备良好的电磁波传输特性[1] [2] [3] [4]。高温透波天线罩的研制开始于 20 世纪 50 年代, 主要在于天线罩材料的选择和性能的提升, 致力于寻求透波能力强、防隔热性好、力学性能优异的天线罩材料, 以满足实际工程应用要求。聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有优良的耐腐蚀性、化学稳定性、耐老化性能的材料, 尤其是具备优异的透波性能, 是用于耐高温透波复合材料的较理想树脂基体。由于氟原子的电负性大, 且四氟乙烯具有完美的对称性, 使聚四氟乙烯具有极低的表面摩擦力和低温延展性, 但是聚四氟乙烯材料力学性能低, 抗蠕变性能差, 线膨胀系数大($10.9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$), 用作结构透波材料时往往无法达到实际应用需求[5]-[10]。通过玻璃纤维增强 PTFE 是常见的提高性能的方式, 引入增强相可阻止基体晶格的滑移, 提高复合材料的强度[11] [12] [13]。其中, 使用玻璃纤维增强后, 复合材料力学强度提高, 尺寸稳定性提高, 线膨胀系数降低, 综合性能大大提高。Zhang 等[14]研究短玻璃纤维增强 PTFE, 结果表明复合材料的结晶度随短纤维含量的增加而增加, 在填料含量相同的情况下, 结晶度随纤维直径的减小而减小, 且短纤维增强后复合材料的热膨胀系数明显降低。Riul 等[15]研究玻璃纤维增强 PTFE, 所得复合材料的杨氏模量为 14.2 GPa, 极限强度为 165 MPa, 约为纯 PTFE 模量的 24 倍, 极限强度的 6 倍。Huang 等[16]使用玻璃纤维布增强 PTFE, 发现随着层数的增加, 复合材料更加致密, 介电常数可达 2.24、介电损耗可达 0.0018、密度 2.237 g/cm^3 、吸水率 0.005%。Wei 等[17]通过玻璃纤维短切丝增强 PTFE, 由于玻璃纤维形成的骨架结构和表面改性作用, 使得复合材料具有较低介电性能和热 - 力学稳定性。

本文通过研究不同工艺参数对高硅氧纤维增强聚四氟乙烯复合材料(GF/PTFE)力学和透波性能的影响, 确定 GF/PTFE 复合材料的最佳成型纤维含量和工艺制度, 为 GF/PTFE 复合材料进一步应用于耐高

温透波材料领域提供参考。

2. 试验材料与方法

2.1. 实验材料

高硅氧玻璃纤维布, 陕西华特新材料股份有限公司, 厚度 0.26 mm; 聚四氟乙烯浓缩分散液, 固含量 50%。使用聚四氟乙烯浓缩分散液对高硅氧玻璃纤维布进行多轮浸渍 - 烘干 - 热处理, 得到不同含胶量的高硅氧纤维增强聚四氟乙烯预浸料(以下简称预浸料), 采用模压工艺制备得到 GF/PTFE 复合材料层压板, 经加工得到力学性能和介电性能等试样, 用于各项性能测试。

2.2. 测试方法

采用 Instron1185 型万能试验机测试复合材料的力学性能, 实验标准参照 GB/T 1447-2005 [18]、GB/T 1448-2005 [19]、GB/T 1450.1-2005 [20]; ; 采用航天材料及工艺研究所的带状线谐振腔法和短路波导法对复合材料的介电性能进行相关测试。

3. 结果与分析

3.1. 纤维含量对 GF/PTFE 复合材料性能的影响

纤维含量与复合材料性能之间的关系十分密切, 基体与增强体的复合成型性、力学性能与介电性能的好坏很大程度上取决于纤维的含量。图 1 为纤维含量与 GF/PTFE 复合材料拉伸性能关系曲线。由图可以看出, 当纤维含量在 40% 以下时, 纤维含量对复合材料的拉伸性能影响较大, 拉伸强度和模量随纤维含量增加而不断增大。这是因为当复合材料受到拉伸作用时, 主要由增强体高硅氧纤维承载和分散应力。纤维含量增加使复合材料可承受的载荷和分散应力的能力变大, 表现为拉伸强度和模量逐渐提高。但是当纤维含量增加至 40% 以上时, 纤维表面出现未被树脂包裹的区域, 尤其是对 PTFE 这种本身表面能就很大的材料, 未被树脂包裹的区域随纤维含量升高进一步增大, 粘结会越来越弱, 拉伸强度无法进一步增大。甚至当纤维含量超过 45% 时, 基本已无法保证高硅氧布与 PTFE 很好的成型。

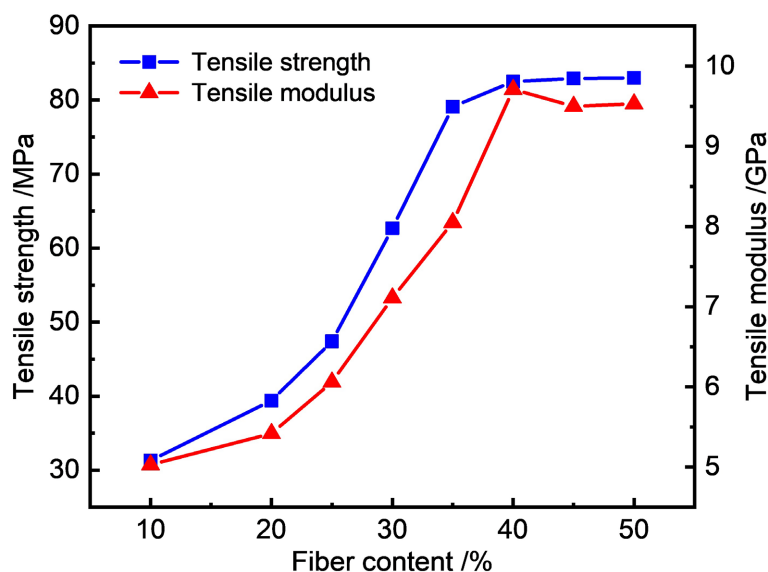


Figure 1. The effect of fiber content on the tensile properties of GF/PTFE composites

图 1. 纤维含量对 GF/PTFE 复合材料拉伸性能的影响

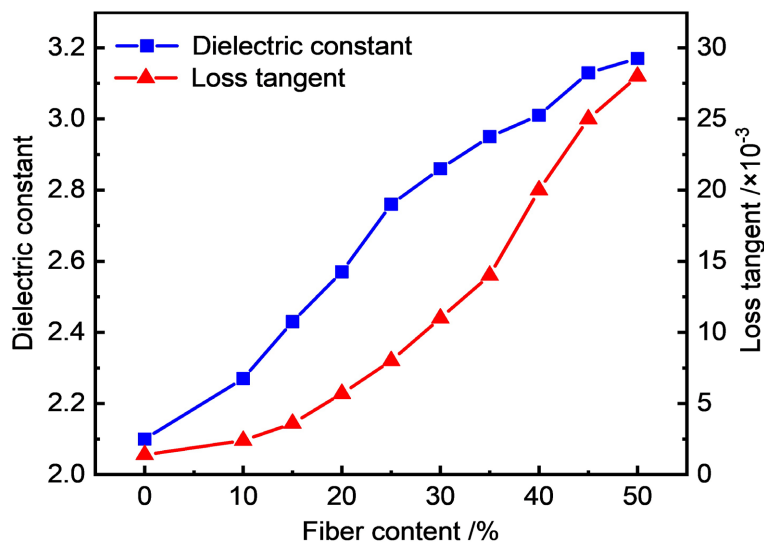


Figure 2. Effect of fiber content on the dielectric properties of GF/PTFE composites
图 2. 纤维含量对 GF/PTFE 复合材料介电性能的影响

图 2 为不同纤维含量对 GF/PTFE 复合材料介电性能的影响。从图可以看出，复合材料介电常数及损耗角正切值随纤维含量增加而逐渐升高。这是由于在 GF/PTFE 复合材料体系中，PTFE 的介电常数为 2.1，高硅氧布的介电常数为 3.8，所以当纤维含量增加时，PTFE 含量降低，复合材料介电常数增大；同样，复合材料的介电损耗也随纤维含量的增加而增大，导致介电性能下降。

结合以上不同纤维含量对 GF/PTFE 复合材料性能的影响，选择纤维含量为 40%，即含胶量为 60%。此时 GF/PTFE 复合材料的拉伸强度为 82.5 MPa，拉伸模量为 9.71 GPa；介电常数为 3.01，损耗角正切为 0.020，具有优异的力学和介电性能。

3.2. 热处理对 GF/PTFE 复合材料性能的影响

热处理是为了除去聚四氟乙烯浸渍高硅氧布过程中引入的表面活性剂和溶剂等小分子挥发分杂质，

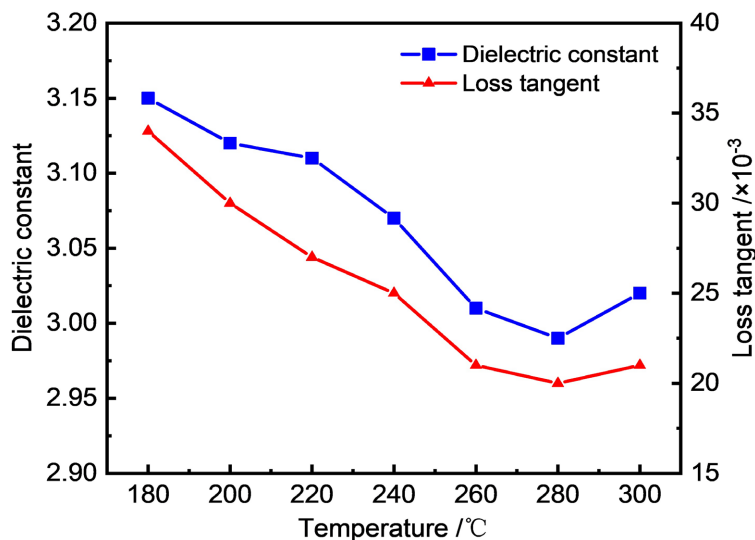


Figure 3. Effect of heat treatment temperature on the dielectric properties of composites
图 3. 热处理温度对 GF/PTFE 复合材料介电性能的影响

杂质的介电常数较高，热处理温度过高或过低可能会导致杂质的滞留或碳化，对复合材料介电性能产生影响。图 3 为不同热处理温度对 GF/PTFE 复合材料介电性能的影响。可以看出，复合材料的介电常数与介电损耗随热处理温度的升高呈先减小后增大的趋势。这是因为，杂质会导致复合材料的介电性能升高，热处理温度升高使预浸料中的杂质充分分解除去，降低复合材料的介电常数和损耗。但是温度过高会导致预浸料中的表面活性剂和溶剂等杂质发生碳化，造成板材“黑心”，使介电常数和损耗增加，因此根据结果，选择热处理温度 260℃~280℃最佳。

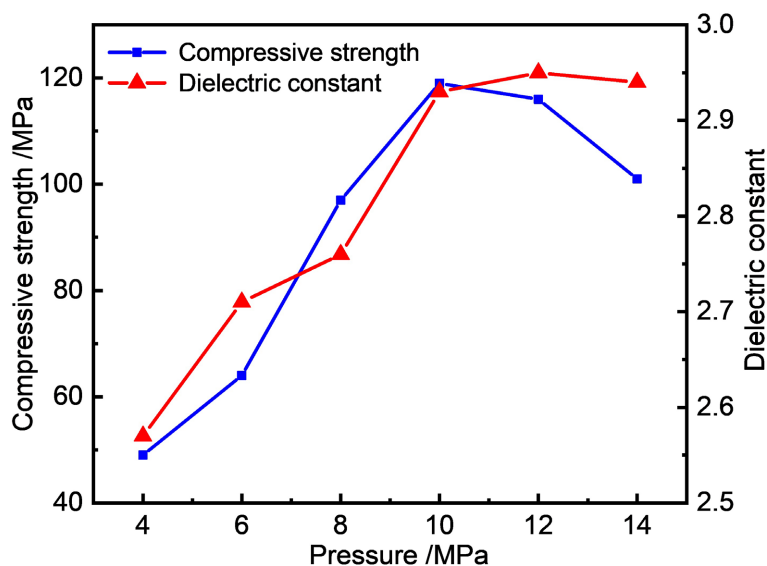


Figure 4. Effect of molding pressure on the properties of GF/PTFE composites

图 4. 成型压力对 GF/PTFE 复合材料性能的影响

3.3. 成型压力对 GF/PTFE 复合材料性能的影响

成型压力会影响复合材料中的“空隙”含量，导致复合材料压缩强度和介电常数不同，如图 4 所示。成型压力增大，复合材料孔隙率降低，材料更加致密，复合材料压缩强度提高；同时，孔隙的减少使得空气对复合材料介电常数的作用降低，介电常数增大。但是，压力增加至 10 MPa 以后，复合材料致密程度趋于稳定，介电常数基本不再发生改变；而且，过大的压力会造成 PTFE 颗粒剧烈变形，布层相对滑移发生撕裂，压缩强度下降。所以，GF/PTFE 复合材料成型压力确定为 10 MPa。

3.4. 成型温度对 GF/PTFE 复合材料性能的影响

随着成型温度的升高，GF/PTFE 复合材料力学强度出现先增大后减小的趋势，如图 5 所示。这是因为当成型温度较低时，基体 PTFE 未达完全熔融状态，流动性较差，与玻璃纤维不能充分结合而形成缺陷，且在残余热应力作用下易产生界面微裂纹，降低界面强度。随成型温度逐渐升高，基体树脂充分熔融和桥接，两相靠机械钩锚、分子链运动、浸润以及分子间范德华力使结合的更加紧密，残余应力使微裂纹数量下降，材料在断裂时需克服更大的阻力，从而复合材料强度呈上升态势。320℃~380℃温度范围内，随成型温度增加，PTFE 熔融加速，强度增加较为明显。当成型温度高于 380℃时，温度过高时会加速树脂的分解，且温度越高，分解速率越快，分解产生气体造成复合材料内部气孔和微缺陷，影响复合材料力学性能。GF/PTFE 复合材料力学强度在 380℃时最大，因此选择 380℃作为 GF/PTFE 复合材料最佳成型温度。

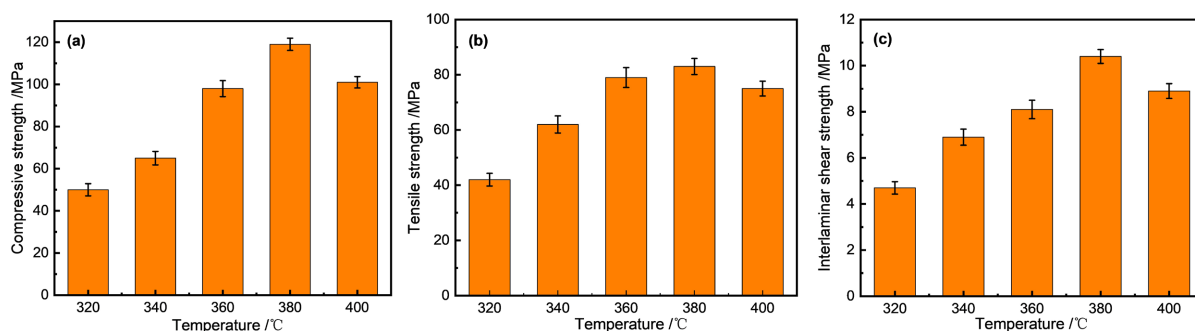


Figure 5. Effect of molding temperature on the properties of GF/PTFE composites; (a) compressive strength; (b) tensile strength; (c) interlaminar shear strength

图 5. 成型温度对 GF/PTFE 复合材料性能的影响: (a) 压缩强度; (b) 弯曲强度; (c) 层间剪切强度

4. 结论

1) 纤维含量对 GF/PTFE 复合材料的性能有较大影响。纤维含量越高时, GF/PTFE 复合材料拉伸强度越大, 但介电性能下降。综合考虑材料力学和介电性能, 制备 GF/PTFE 复合材料时, 控制纤维含量为 40%, 即含胶量为 60%。

2) 热处理温度升高可以更加充分地去掉预浸料中的杂质, 降低复合材料的介电常数和损耗。但是, 温度过高会导致预浸料中的表面活性剂和溶剂等杂质发生碳化, 造成板材“黑心”, 介电常数和损耗又再次上升, 因此根据测试结果, 选择热处理温度为 260°C~280°C。

3) 随着成型压力增大, GF/PTFE 复合材料孔隙率降低, 压缩强度和介电常数增大。压力过大会造成 PTFE 颗粒剧烈变形, 布层相对滑移发生撕裂, 压缩强度下降。GF/PTFE 复合材料最佳成型压力为 10 MPa。

4) 成型温度在 320°C~380°C 时, 随着成型温度升高, GF/PTFE 复合材料力学强度升高。但温度超过 380°C 后, 加速基体树脂分解, 分解产生的气体在材料中产生较多的微缺陷和气孔, 使得复合材料强度下降。所以, GF/PTFE 复合材料成型温度选择 380°C 为最佳。

参考文献

- [1] 余娟丽, 陈磊, 吕毅, 等. 天线罩用宽频透波材料的发展现状[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(2): 1-7.
- [2] 孙周强, 顾媛娟, 袁莉, 等. 耐高温有机透波复合材料用基体树脂的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(11): 43-46+50.
- [3] 程先华, 薛玉君, 谢超英. 稀土处理玻璃纤维填充 PTFE 复合材料的滑动磨损性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 108-112.
- [4] 赵云峰. 先进高分子材料在航天工业领域的应用[J]. 军民两用技术与产品, 2013(6): 8-12+38.
- [5] 房红强, 梁国正, 周文胜, 等. 高性能 PTFE 基透波复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2004, 32(5): 20-23.
- [6] Huang, R.X., Ma, S.Q., Zhang, M.D., Yang, J., Wang, D.H., Zhang, L. and Xu, J.J. (2019) Wear Evolution of the Glass Fiber-Reinforced PTFE under Dry Sliding and Elevated Temperature. *Materials*, **12**, 1082. <https://doi.org/10.3390/ma12071082>
- [7] 李志迎, 姜兆辉, 孙航, 等. PTFE 复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(9): 7-9.
- [8] 陈立瑶, 郑天勇, 艾丽, 等. E 玻璃纤维/聚四氟乙烯/环氧树脂基透波复合材料制备研究[J]. 产业用纺织品, 2018, 36(2): 6-11.
- [9] Kumar, R., Malaval, B., Antonov, M. and Zhao, G. (2020) Performance of Polyimide and PTFE based Composites under Sliding, Erosive and High Stress Abrasive Conditions. *Tribology International*, **147**, Article ID: 106282. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106282>
- [10] 余达强, 肖建中, 胡树兵. 短玻纤填充 PTFE 复合材料磨损性能研究[J]. 润滑与密封, 2004(6): 64-68.
- [11] Sarkhosh, R. and Zarei, H. (2021) Design, Manufacturing and Mechanical and Electrical Properties Evaluation of

- Glass Fiber Reinforced PTFE Polymer Matrix Composites. *Modares Mechanical Engineering*, **21**, 117-127.
- [12] Zhang, K., Zhao, D., Chen, W., Zheng, L.G., Yao, L., Qiu, Y.P. and Xu, F.J. (2022) Three-Dimensional Woven Structural Glass Fiber/Polytetrafluoroethylene (PTFE) Composite Antenna with Superb Integrity and Electromagnetic Performance. *Composite Structures*, **281**, Article ID: 115096. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.115096>
- [13] 赵红振, 齐暑华, 周文英, 等. 透波复合材料树脂基体的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(12): 65-67.
- [14] Zhang, Y., Kou, K.C., Zhang, S.C. and Wu, G.L. (2020) Effect of Fiber Diameter on Thermal Properties of Short-Glass-Fiber-Reinforced PTFE-Based Composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 10715-10723. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03621-2>
- [15] Riuc, C., Tita, V., Carvalho, J., *et al.* (2012) Processing and Mechanical Properties Evaluation of Glass Fiber-Reinforced PTFE Laminates. *Composites Science and Technology*, **72**, 1451-1458. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.021>
- [16] Huang, F.K., Yuan, Y., Jiang, Z.H., Tang, B. and Zhang, S.R. (2019) Microstructures and Properties of Glass Fiber Reinforced PTFE Composite Substrates with Laminated Construction. *Materials Research Express*, **6**, Article ID: 075305. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab11f2>
- [17] Wei, H.R., He, W.H., Li, Q.Z., Yu, Y.Y., Xu, R.X., Zhou, J., Shen, J. and Chen, W. (2023) Glass Fiber/Polytetrafluoroethylene Composite with Low Dielectric Constant and Thermal Stability for High-Frequency Application. *Ceramics International*, **49**, 28449-28456. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.099>
- [18] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T1447-2005 纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [19] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T1448-2005 纤维增强塑料压缩性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [20] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T1450.1-2005 纤维增强塑料层间剪切性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.