

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 二氧化硅填充聚四氟乙烯复合薄膜界面调控及性能提升

张昆<sup>1</sup>, 孔雨婷<sup>1</sup>, 周茜<sup>1</sup>, 沈佳斌<sup>1</sup>, 蔡醇洋<sup>2</sup>, 陈蓉<sup>1</sup>, 郭少云<sup>1</sup>

(1. 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 四川省橡塑材料复合成型技术工程实验室, 四川 成都 610065; 2. 中昊晨光化工研究院有限公司, 四川 自贡 643201)

**摘要:** 聚四氟乙烯 (PTFE) 及其复合材料是特种密封、高频通讯等领域的关键材料。但是, 受限于其独特的分子结构, PTFE 树脂粒子难以与无机材料形成有效复配, 易劣化复合材料综合性能, 因此需要提升基体与功能粒子之间的界面协同作用。采用本团队自主研发的乳液成膜技术可制备 PTFE 复合膜材料, 但填料与 PTFE 界面调控对复合膜材料综合性能的影响还未见研究。因此, 本研究采用不同尺寸及含量的 SiO<sub>2</sub> 与 PTFE 乳液复配, 探究 PTFE/SiO<sub>2</sub> 界面对复合膜材料性能的影响, 以期制备性能优异的复合材料。结果表明, 在优选填充量和粒径下, 复合材料界面相容性较好, 拉伸强度可达 7.9 MPa, 断裂伸长率为 153.3%; 与纯 PTFE 膜相比, 线性热膨胀系数下降了 43%。本研究为优化 PTFE 复配界面, 制备性能优异 PTFE 复合材料提供了必要的数据库。

**关键词:** 聚四氟乙烯乳液; 二氧化硅; 粒径; 尺寸; 界面优化

聚四氟乙烯 (PTFE) 由于具有化学稳定性强、优异的耐高低温性能及电气绝缘性等优点, 目前已被广泛应用于机械、电子、建筑、航空航天等众多领域。但纯 PTFE 材料本身存在很多固有缺陷, 如力学性能较差、耐磨性差、热膨胀系数高和抗蠕变性差等, 因此通常与填料复配来制备复合材料, 从而提升 PTFE 的综合性能。例如, 填充低 CTE 的陶瓷填料 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaTiO<sub>3</sub> 等降低 PTFE 的线性热膨胀系数<sup>[1-5]</sup>; 填充玻璃纤维、碳纤维、Kevlar 纤维等常用的微米级填料对 PTFE 进行增强增韧和耐磨改性<sup>[6-9]</sup>, 可以显著提高 PTFE 的力学性能和耐磨性, 拓宽 PTFE 复合材料应用范围。然而, PTFE 熔融黏度极高, 只能利用类似于粉末冶金的冷压/烧结、添加助推剂的糊状挤出等方法制备成圆柱状或片状胚料<sup>[10]</sup>。其薄膜制品通常通过胚料车削或压延来制备<sup>[11, 12]</sup>, 成型过程中 PTFE 树脂颗粒与填料界面作用效果较差, 且胚料及薄膜的制备过程中存在不均匀力场和温度, 极易导致树脂与填料间界面劣化, 使制品性能变差。因此, 如何优化 PTFE 与填料之间界面作用, 成为研究者迫切需要解决的问题。

PTFE 乳液因其独特的水溶液环境可实现填料在 PTFE 中的充分分散。现有研究多通过 PTFE 乳液浸润和涂布增强材料制备复合材料<sup>[13]</sup>, 或者将填料与乳液混合后加热去除溶剂形成面团状后压延成型制备复合材料<sup>[14]</sup>, PTFE 乳液和功能粒子复配成膜的研究还较少。由于 PTFE 乳液体系颗粒尺寸较小, 所以相比于干法混合很大程度上提升了填料的分散性, 然而填料分散过程中含量与尺寸的改变均会造成 PTFE 基体与填料之间接触比表面积的改变, 填料的粒径大小在一定程度上决定了填料与乳液接触比表面积的大小, 而填料的含量则直接决定界面的多少, 并对 PTFE 分子链的运动产生限制, 从而影响 PTFE 与填料之间的界面强度及制品的性能。所以需要系统探究填料尺寸及含量的变化对 PTFE-SiO<sub>2</sub> 界面作用的影响规律, 制备性能优异的复合膜材料, 而相关研究还未见报道。

因此, 针对如何改善填料与 PTFE 之间界面作用、提升复合材料综合性能的问题, 本文采用 PTFE 乳

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0236

收稿日期: 2024-06-17

通讯联系人: 陈蓉, 主要从事含氟高分子材料高性能化及功能化研究; E-mail: rongchen@scu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52373268); 四川大学-自贡市校地科技合作专项 (2023CDZG-2)

液为研究基体,研究了不同含量及粒径大小的 SiO<sub>2</sub> 在 PTFE 乳液体系中的分散行为及其与 PTFE 界面的作用变化,以及对复合薄膜的力学性能和热膨胀性等的影响规律,成功制备了填料分散良好、力学性能、尺寸稳定性提升的 PTFE 复合材料,为 PTFE 基体中填料分散及功能复配提供了新思路。

## 1. 实验部分

### 1.1 主要原料

聚四氟乙烯:分散乳液,固含量为 60%,粒径为 0.05~0.2 μm;不同尺寸 SiO<sub>2</sub> 颗粒:粒径分别为 5 μm, 10 μm, 12 μm 和 20 μm;均由合作公司提供。

### 1.2 试验样品制备

**1.2.1** 不同 SiO<sub>2</sub> 含量和粒径的 SiO<sub>2</sub>/PTFE 混合溶液的配制:首先将粒径为 12 μm 的 SiO<sub>2</sub> 分别按 PTFE 固含量的 10%, 20%, 30%, 40%和 50%加入到 PTFE 乳液中进行混合,搅拌 1 h 左右备用。另外将粒径分别为 5 μm, 10 μm, 12 μm 和 20 μm 的 SiO<sub>2</sub> 与 PTFE 乳液按照组份比 3:7 进行混合,搅拌 1 h 左右备用。

**1.2.2** SiO<sub>2</sub>/PTFE 薄膜的成型制备:将上述混合 PTFE 乳液在 70 °C 鼓风烘箱干燥 5 min,随后在马弗炉中烧结 8 min,烧结温度为 375 °C。通过成型工艺控制复合薄膜的厚度为 80 μm 左右。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1** 傅里叶变换红外光谱分析:采用 IS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 美国 Thermo Nicolet 公司) 衰减全反射 (ATR) 模式对纯 PTFE 膜及 PTFE/SiO<sub>2</sub> 复合膜特征官能团进行分析。采集区域 400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,每组样选取 3 个点进行表征。

**1.3.2** 扫描电子显微镜分析:将纯 PTFE 及 PTFE/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜在液氮中淬断,通过 Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜 (SEM, 美国 FEI 公司) 观察纯 PTFE 膜及 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜断面形貌,测试前均对样品喷金处理,测试加速电压为 20 kV。

**1.3.3** 热膨胀系数测试:采用 Q400 型 TMA (美国 TA 公司) 测定不同薄膜试样的线性热膨胀系数 (CTE),选用拉伸模式,测试升温速率设为 5 °C/min,温度范围设为 25~300 °C,施加力设为 0.02 N。

**1.3.4** 力学性能测试:采用 Q800 型 DMA (美国 TA 公司) 进行动态力学热分析,选用薄膜拉伸模式,测试时升温速率设为 3 °C/min,频率设为 1 Hz,温度范围设为 0~250 °C,施加的动态应变设为 0.01%,对材料储能模量进行测定。采用 Instron 5966 型万能材料试验机 (美国 Instron 公司) 按国标 GB/T 1040.2-2006 测试样品的拉伸性能,拉伸速率为 10 mm/min。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 复合材料表面化学结构变化

为探究 PTFE 乳液与 SiO<sub>2</sub> 复配后表面化学结构的变化,对其进行红外光谱的表征。Fig.1 为纯 PTFE 及不同 SiO<sub>2</sub> 填充量、不同 SiO<sub>2</sub> 粒径大小 PTFE 复合膜材料的 FT-IR 图谱及在 850~1600 cm<sup>-1</sup> 范围内作归一化谱图。如 Fig.1(a)所示,纯 PTFE 在 1147 cm<sup>-1</sup> 和 1202 cm<sup>-1</sup> 附近出现较强吸收带,分别对应于 CF<sub>2</sub> 基团的对称和反对称伸缩振动峰<sup>[15]</sup>。添加 SiO<sub>2</sub> 后(Fig.1(a) 和 Fig.1(c)),曲线在 1034 cm<sup>-1</sup> 附近出现了较宽的吸收带,为 Si-O-Si 基团反对称伸缩振动峰<sup>[16]</sup>。

分别对 850~1600 cm<sup>-1</sup> 区域的图谱做归一化处理(Fig.1(b)和 Fig.1(d))发现, SiO<sub>2</sub> 特征峰的峰强随着 SiO<sub>2</sub> 填充量增加和粒径减小而增强,PTFE 的特征峰峰强则随之变弱。这是因为 SiO<sub>2</sub> 含量较少时其表面裸露较

少, 随着 SiO<sub>2</sub> 含量增多, PTFE 含量降低, 裸露的 SiO<sub>2</sub> 数量越多, SiO<sub>2</sub> 的特征峰越强。固定 SiO<sub>2</sub> 填充量, 改变其粒径大小, SiO<sub>2</sub> 粒径减小增大了其比表面积, SiO<sub>2</sub> 颗粒易团聚在一起, 故而 SiO<sub>2</sub> 的吸收峰变强。当粒径为 10 μm 和 12 μm 时, SiO<sub>2</sub> 特征峰较弱, 说明 SiO<sub>2</sub> 裸露较少。

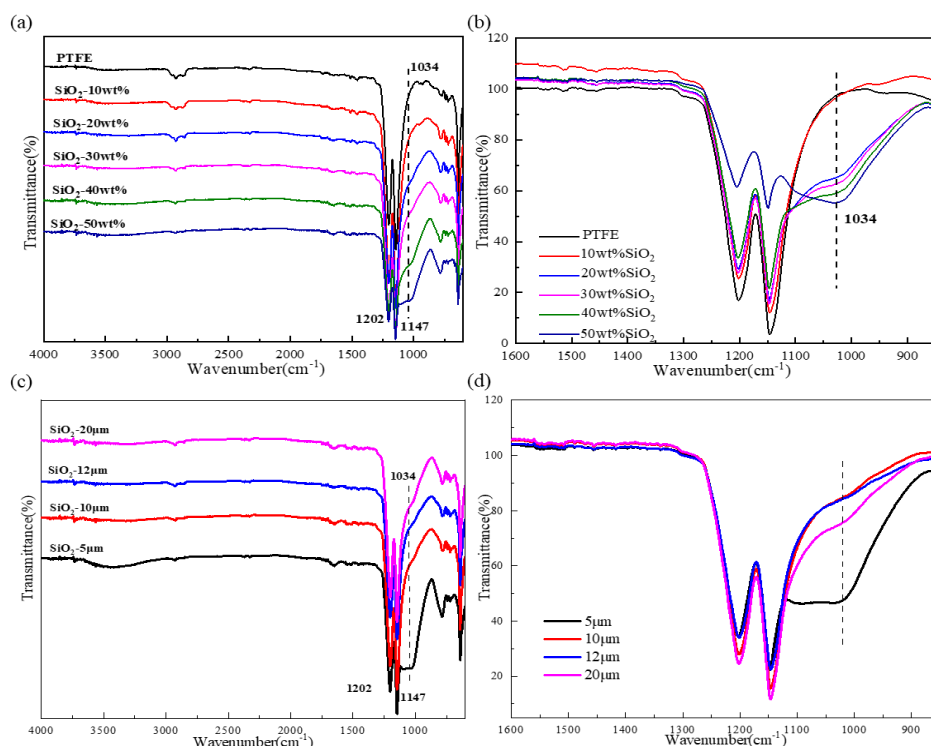


Fig. 1 FT-IR spectra of PTFE-SiO<sub>2</sub> with different contents ((a) 4000~400 cm<sup>-1</sup>; (b) 850~1600 cm<sup>-1</sup>) and different particle sizes ((c) 400~4000 cm<sup>-1</sup>; (d) 850~1600 cm<sup>-1</sup>)

## 2.2 不同粒径及含量 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合材料断面形貌

利用不同 SiO<sub>2</sub> 含量及不同粒径的 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜断面的 SEM 图像在微观尺度下观察 SiO<sub>2</sub> 与 PTFE 基体的界面结合情况及其在 PTFE 中的分散情况。由 Fig.2 可看出, 纯 PTFE 薄膜断面光滑平整无缺陷, 而随着 SiO<sub>2</sub> 填充量增大, 断面形貌逐渐呈现出两相结构, 且逐渐变得粗糙, 同时可以明显观察到 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 PTFE 基体中的分散情况发生一定变化。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数增加至 30% 时, SiO<sub>2</sub> 在 PTFE 基体中分散均匀。而当填料质量分数继续增大至 40% 和 50% 时, 出现了填料微团聚的现象 (如 Fig.2 红圈标注所示), 此时 SiO<sub>2</sub> 的分散效果变差。控制 SiO<sub>2</sub> 含量改变填充粒径的大小, SiO<sub>2</sub> 粒径为 5 μm 时, 无机填料发生团聚, 而随着 SiO<sub>2</sub> 粒径从 5 μm 增大至 20 μm, 填料在 PTFE 基体中的分布也变得更加均匀, SiO<sub>2</sub> 与 PTFE 基体结合较为紧密。

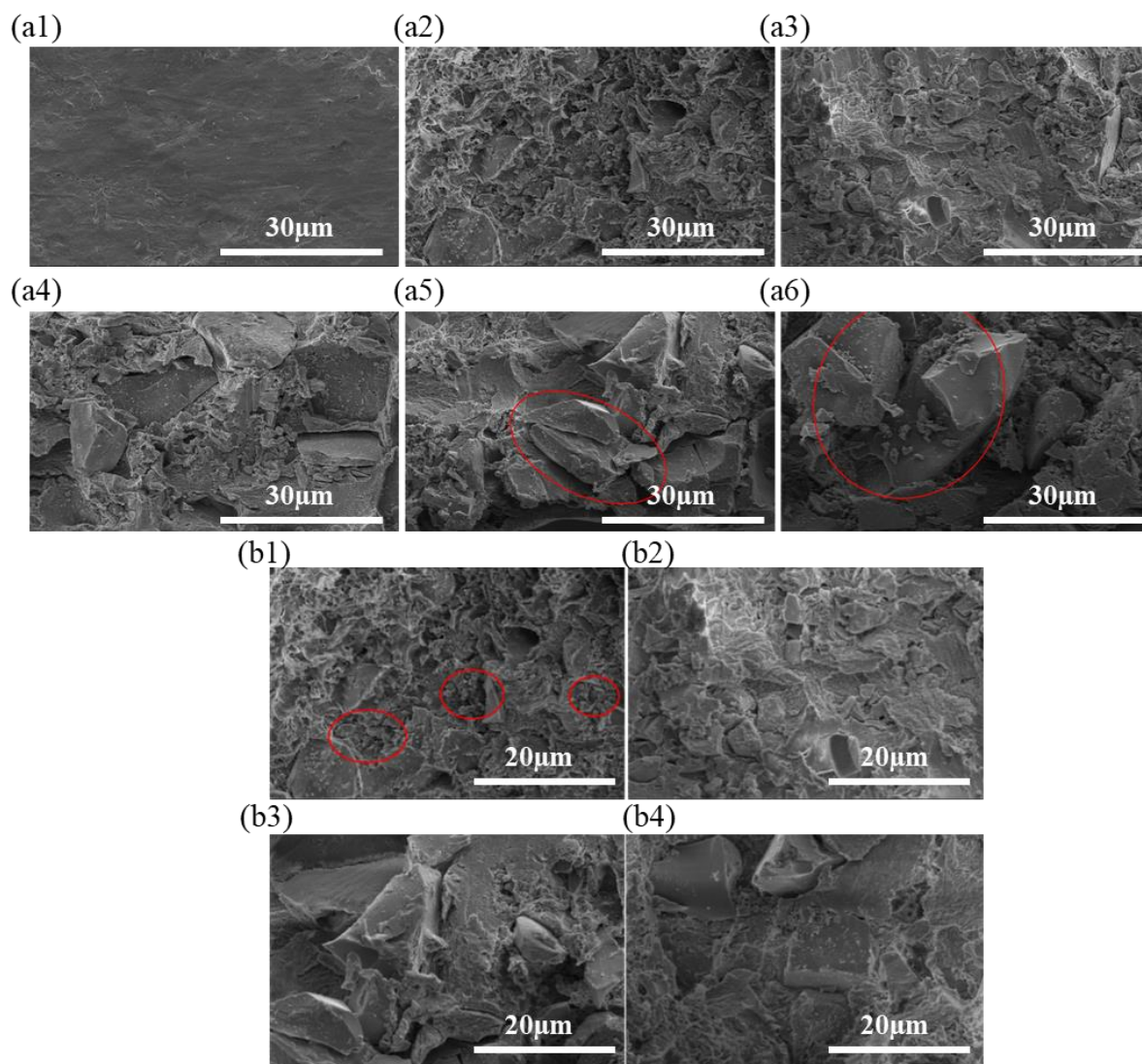


Fig. 2 SEM images of SiO<sub>2</sub>/PTFE composite film sections with different SiO<sub>2</sub> contents (a1~a6: 0, 10%, 20%, 30%, 40% and 50%) and different particle sizes (b1~b4: 5 μm, 10 μm, 12 μm and 20 μm)

### 2.3 不同尺寸含量 SiO<sub>2</sub>/PTFE 储能模量分析

根据复合材料的储能模量可表征填料与基体之间的界面作用。由 Fig.3(a)和 Fig.3(b)可看出, 随着温度逐渐升高, 复合薄膜的储能模量逐渐下降, 这是因为温度升高可促进 PTFE 分子链的热运动, 分子链排列紧密程度下降。随着 SiO<sub>2</sub> 质量分数从 10%增加至 50%, SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜的储能模量先上升后下降, 当 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 30%时, 复合薄膜的储能模量达到最大。由于两者刚性的明显差异, 使 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 PTFE 基体中起到了刚性骨架的作用, 从而导致复合体系刚性的提升。当  $w(\text{SiO}_2) \leq 30\%$  时, 由 SEM 表征结果可知, SiO<sub>2</sub> 在 PTFE 基体中分散较为均匀, 因此复合体系的刚性会随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而提高, 储能模量增加。而随着 SiO<sub>2</sub> 质量分数继续增加至 40%和 50%时, SiO<sub>2</sub> 开始发生团聚, 填料分散效果变差, 与基体之间界面劣化, 因此储能模量出现下降趋势。

类似的, 由 Fig.3(b)可看出, SiO<sub>2</sub> 粒径从 5 μm 增大至 10 μm 时, PTFE 复合薄膜储能模量显著提高。这是因为 SiO<sub>2</sub> 粒径较小时, 比表面积较大, 界面作用增强, 容易在基体中发生团聚, 造成分散不均匀。随粒径增大, 粒子间团聚作用减弱, 分散均匀性增加, SiO<sub>2</sub> 与 PTFE 界面结合更紧密。当温度升高时, SiO<sub>2</sub> 因较强的界面黏合阻碍 PTFE 分子链运动, 从而使 PTFE 复合材料的刚性增大, 储能模量增大。而当 SiO<sub>2</sub>

粒径增大至 20  $\mu\text{m}$  时, 复合薄膜的储能模量不升反降, 这是因为薄膜厚度在 80  $\mu\text{m}$  左右, 当填料粒径较大时, 容易产生微裂纹造成结构缺陷, 从而影响了 PTFE 复合材料的储能模量。

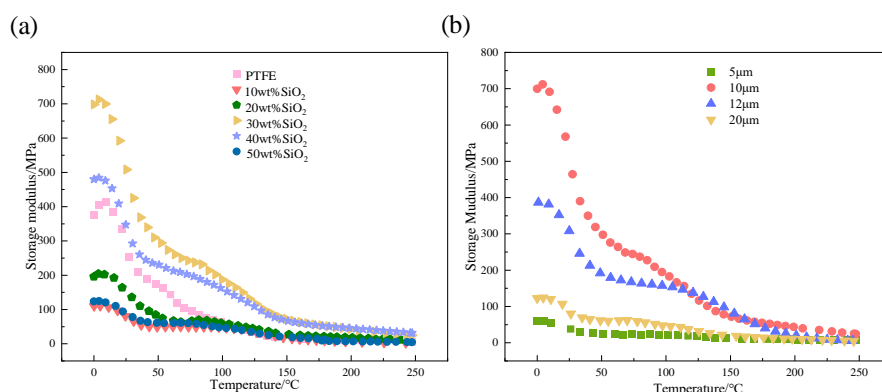


Fig. 3 Storage modulus curves of  $\text{SiO}_2/\text{PTFE}$  composite films with (a) different  $\text{SiO}_2$  contents and (b) particle size as a function of temperature

#### 2.4 不同尺寸含量 $\text{SiO}_2/\text{PTFE}$ 复合材料热膨胀系数分析

为了进一步探究  $\text{SiO}_2$  尺寸及含量变化对复合材料界面及性能的影响, 对其热膨胀系数进行测定。Fig.4(a)为不同  $\text{SiO}_2$  含量的  $\text{SiO}_2/\text{PTFE}$  复合薄膜的线性热膨胀系数 (CTE) 的实验数据和理论数据。理论数据 ( $\alpha_{\text{theo}}$ ) 根据式(1)获得

$$\alpha_{\text{theo}} = \alpha_m(1 - V_f) + \alpha_f V_f \quad (1)$$

式中:  $\alpha_m$  和  $\alpha_f$  分别表示 PTFE 基体和  $\text{SiO}_2$  填料的 CTE, 分别为  $109 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  和  $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $V_f$  表示填充  $\text{SiO}_2$  的体积分数, 由于  $\text{SiO}_2$  的密度为  $2.3 \text{ g/cm}^3$ , 与纯 PTFE 的密度  $2.312 \text{ g/cm}^3$  接近, 所以式中体积分数由质量分数近似。因为  $\text{SiO}_2$  的 CTE 远小于 PTFE, 随填料含量的增加, PTFE 复合薄膜的 CTE 呈单调下降的趋势, 这是由于随填料体积分数的增加, 颗粒间的平均距离减小, 对 PTFE 分子链的运动产生了更大的限制。随着  $\text{SiO}_2$  质量分数增加至 50%,  $\text{SiO}_2/\text{PTFE}$  复合薄膜的 CTE 可下降至  $48 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。并且, 复合薄膜实际 CTE 均小于理论值, 这是因为  $\text{SiO}_2$  与 PTFE 基体之间界面作用较好, 对 PTFE 基体产生了更好的“锚定”作用, 使得热膨胀系数降低, 因此实验 CTE 数据大大低于理论计算得到的 CTE 数据<sup>[17]</sup>。

Fig.4(b)为不同粒径  $\text{SiO}_2$  填充 PTFE 复合薄膜的线性热膨胀系数, 由图可见, 随  $\text{SiO}_2$  粒径的增加,  $\text{SiO}_2/\text{PTFE}$  复合薄膜的 CTE 值也随之增加, 但变化幅度相对较小。相同质量分数下,  $\text{SiO}_2$  颗粒粒径越小, 填料具有更大的比表面积, 颗粒间的平均距离减小, 使颗粒间 PTFE 分子链段受热运动受限, 故而复合膜材料 CTE 更小。但与 Fig.4(a)中  $\text{SiO}_2$  含量对  $\text{SiO}_2/\text{PTFE}$  复合薄膜热膨胀性的影响相比,  $\text{SiO}_2$  粒径对 CTE 值的变化影响相对较小, 因此影响 PTFE 复合材料热膨胀性的主要因素是低 CTE 填料的添加量。



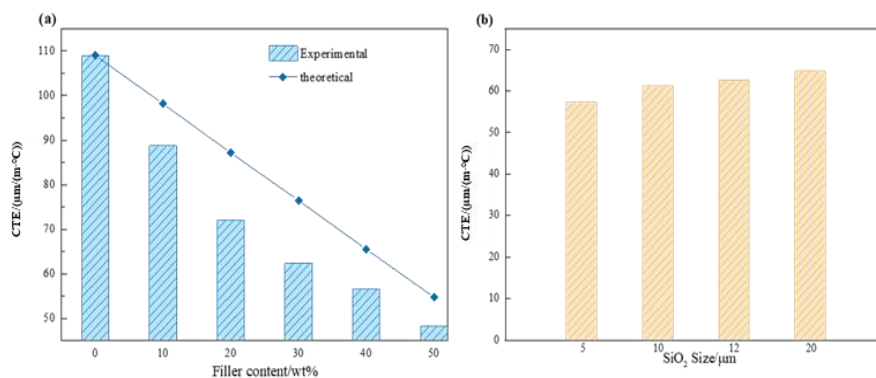


Fig. 4 Coefficient of thermal expansion (CTE) of SiO<sub>2</sub>/PTFE composite films with different (a) SiO<sub>2</sub> contents and (b) SiO<sub>2</sub> particle size

## 2.5 不同尺寸及含量 SiO<sub>2</sub>/PTFE 力学性能分析

填料的加入总是不可避免地使复合薄膜的力学性能有一定程度的下降,由 Fig.5(a)可看出,纯 PTFE 的拉伸强度为 6.43 MPa,断裂伸长率为 146.2%,随着 SiO<sub>2</sub> 质量分数从 10%增大到 30%时,拉伸强度变化不大,断裂伸长率由 45.1%增加到 107.7%。而当 SiO<sub>2</sub> 含量继续增加时,拉伸强度和断裂伸长率均出现一定程度的下降, SiO<sub>2</sub> 质量分数达到 50%时,拉伸强度降至 2.84 MPa,断裂伸长率降至 33.3%。纯 PTFE 的塑性相对较好,且 PTFE 经烧结处理后其分散的单个树脂颗粒熔融并通过相互扩散运动形成一个连续致密的整体,而 SiO<sub>2</sub> 的加入破坏了 PTFE 基体的连续性,并容易造成应力集中使 PTFE 膜材料的脆性变大<sup>[18]</sup>,因此复合薄膜力学性能与纯 PTFE 相比有所下降。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 10%时,因为无机粒子含量较低,复合薄膜热膨胀性仍较差,在薄膜烧结成型过程中容易因热膨胀变形造成内部应力,因此产生裂纹,影响了复合材料的力学性能。而随着 SiO<sub>2</sub> 含量增加,PTFE 复合薄膜的热膨胀性改善效果显著,力学性能有所提升。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数增加至 30%时, SiO<sub>2</sub> 在 PTFE 基体中分散均匀性较好,且界面作用较强,因此减少了界面剥离和应力集中的现象,复合薄膜力学性能较优。而当 SiO<sub>2</sub> 质量分数继续增大到 40%和 50%时, SiO<sub>2</sub> 颗粒明显团聚,填料分散效果变差,复合薄膜的力学性能下降。

为进一步研究不同含量 SiO<sub>2</sub> 对 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜的力学性能影响,采用 SEM 观察纯 PTFE 以及不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜拉伸断面形貌(Fig.5(b))。PTFE 是一种典型塑性撕裂的材料,其拉伸过程中能形成大量的微纤维和韧带并发生大面积变形,这与笔者观察到纯 PTFE 拉伸断面出现典型原纤化现象一致。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 10%时,复合薄膜断面出现了一些孔隙和空腔,PTFE 基体无较大的变形,为典型的脆性断裂。而当 SiO<sub>2</sub> 质量分数增加至 30%时,拉伸断面成纤程度较高,呈现出韧性断裂。当 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 50%时,薄膜断面微纤维减少,出现了大范围的空腔,并观察到了填料颗粒团聚体,PTFE 基体难以发生塑性变形<sup>[19]</sup>。拉伸断面成纤程度的变化与 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜力学性能表征结果相对应。

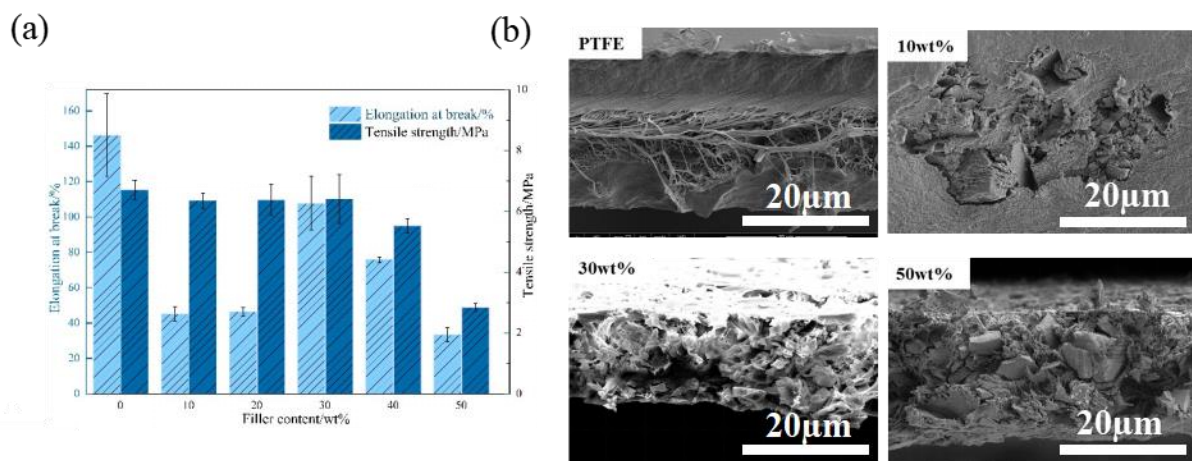


Fig. 5 (a) Mechanical properties and (b) tensile section morphology of SiO<sub>2</sub>/PTFE composite films with different SiO<sub>2</sub> contents

类似的, SiO<sub>2</sub> 粒子尺寸对 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜的力学性能影响如 Fig.6 所示。复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率随着 SiO<sub>2</sub> 粒径增大均有相同的变化趋势, SiO<sub>2</sub> 粒径从 5 μm 增大至 10 μm 时, 复合薄膜的拉伸强度从 5.40 MPa 增大至 7.90 MPa, 断裂伸长率从 12.6% 增加至 153.3%; 当粒径从 10 μm 增大到 12 μm 时, 复合薄膜力学性能变化不大; 而当 SiO<sub>2</sub> 粒径增大到 20 μm 时, 拉伸强度和断裂伸长率均出现一定程度的下降, 拉伸强度降为 4.4 MPa, 断裂伸长率降至 93.6%。这是因为当 SiO<sub>2</sub> 粒径较小为 5 μm 时, 填料发生团聚, 复合薄膜结构缺陷较多, 力学性能较差; 当 SiO<sub>2</sub> 粒径增大到 10 μm 和 12 μm 时, SiO<sub>2</sub> 在 PTFE 基体中的分散效果较好, 且与 PTFE 的界面作用较强, 因此力学性能较优; 而 SiO<sub>2</sub> 粒径增大至 20 μm 时, 由于填料尺寸与膜厚相比差别不大, 易造成膜结构缺陷, 导致力学性能下降。

对于不同 SiO<sub>2</sub> 粒径的 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜拉伸断面形貌, 由 Fig.6 可知, 当 SiO<sub>2</sub> 粒径为 5 μm 时, 复合薄膜拉伸断面成纤较少, 更倾向脆性断裂。SiO<sub>2</sub> 粒径增大到 10 μm 时, 拉伸断面出现由 PTFE 基体发生塑性变形产生的拉伸韧带和小凹坑, 呈现出典型的韧性断裂。拉伸断面成纤程度的变化与不同 SiO<sub>2</sub> 粒径大小的 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合薄膜力学性能表征结果相对应。

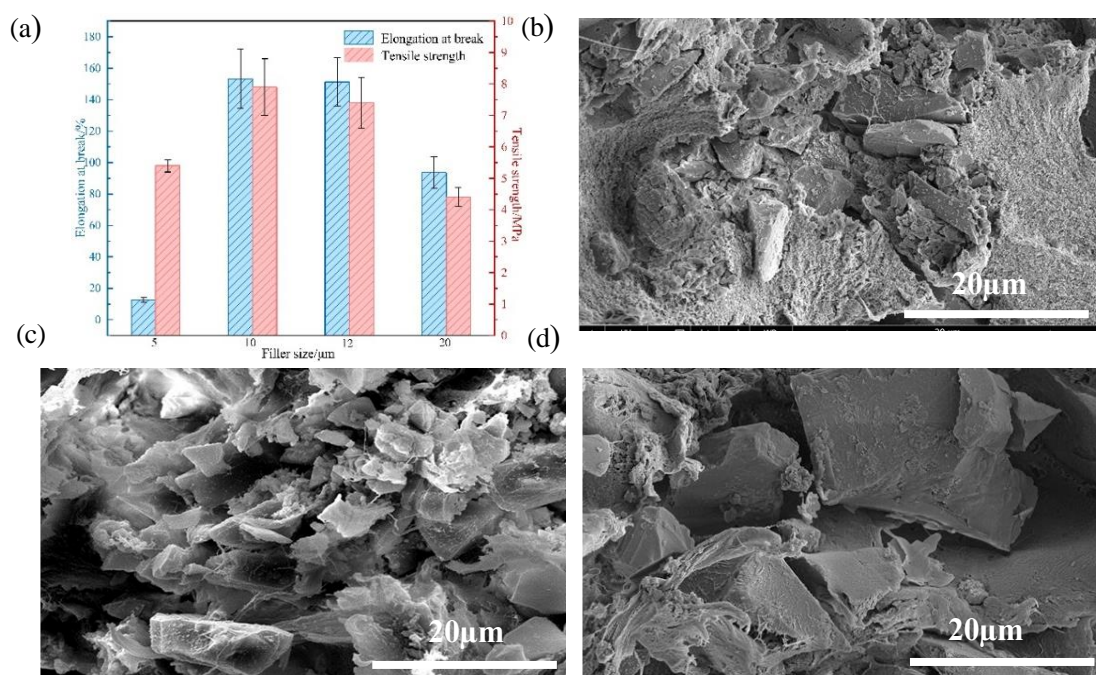


Fig. 6 (a) Mechanical properties and tensile section morphology of SiO<sub>2</sub>/PTFE composite films with different SiO<sub>2</sub> particle size((b): 5 μm; (c): 10 μm; (d): 20 μm)

### 3. 结论

针对 PTFE 与无机填料复配易产生界面缺陷导致性能劣化的问题, 本文以 PTFE 乳液为基体, 填充复配 SiO<sub>2</sub> 填料, 采用乳液成膜的方式制备 PTFE 复合膜材料, 并系统研究了 SiO<sub>2</sub> 尺寸及含量对 PTFE-SiO<sub>2</sub> 复合材料界面及性能的影响, 从填料调控角度解决了填料与 PTFE 复配难题。当填料质量分数为 30%、粒径为 12 μm 时, 复合膜材料拉伸强度可达 7.9 MPa, 断裂伸长率为 153.3%, 同时与纯 PTFE 薄膜相比, 复合膜材料的线性热膨胀系数下降了近 43%。本研究通过对 SiO<sub>2</sub>/PTFE 复合材料界面和性能的调控, 成功获得具有良好力学性能和较低 CTE 的 PTFE 复合膜材料, 为制备界面优化、性能优异的 PTFE 填充复合材料提供了新方法。

### 参考文献:

- [1] Yu Y Y, Hou D J, Zhou J J, et al. Improved dispersion and interfacial interaction of SiO<sub>2</sub>@polydopamine fillers in polytetrafluoroethylene composites for reduced thermal expansion and suppressed dielectric deterioration[J]. *Ceramics International*, 2023, 49: 21492-501.
- [2] Rajesh S, Muurali K P, Ratheesh R. Preparation and characterization of high permittivity and low loss PTFE/CaTiO<sub>3</sub> microwave laminates[J]. *Polymer Composites*, 2009, 30: 1480-1485.
- [3] Yuan Y, Cui Y R, Wu K T, et al. TiO and SiO filled PTFE composites for microwave substrate applications [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21: 366.
- [4] 谢旺, 孙君胜, 俞鸣明, 等. 芳砜纶增强聚四氟乙烯复合材料的耐热性能及摩擦磨损性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(2): 56-61.  
Xie W, Sun J S, Yu M M, et al. Heat resisting and tribological properties of polysulfonamide fiber reinforced polytetrafluoroethylene composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(2): 56-61.
- [5] 蔡雄, 刘治田, 游峰, 等. 改性 CaCO<sub>3</sub> 填充聚四氟乙烯复合材料的制备和力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(8): 120-124.  
Cai X, Liu Z T, You F, et al. Preparation and mechanical properties of modified CaCO<sub>3</sub> filled polytetrafluoroethylene composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(8): 120-124.
- [6] Li Z H, Liu J S, Yuan Y, et al. Effects of surface fluoride-functionalizing of glass fiber on the properties of PTFE/glass fiber microwave composites[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, 7: 22810-22817.
- [7] Du H, Xiao C, Jiang M, et al. Flexible polytetrafluoroethylene (PTFE) composite film with enhanced thermal conductivity and low interface thermal resistance for high frequency electronics[J]. *Polymer*, 2023, 285: 126367.
- [8] Joohansson P, Maarklund P, Bjorling M, et al. Mechanisms behind the environmental sensitivity of carbon fiber reinforced polytetrafluoroethylene (PTFE)[J]. *Friction*, 2023: 19: 997-1015.
- [9] 曹文翰, 龚俊, 杨东亚, 等. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/聚苯硫醚改性聚四氟乙烯复合材料摩擦特性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(5): 78-84.  
Cao W H, Gong J, Yang D Y, et al. Tribological Behavior of Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polyphenylene Sulfide Reinforced Polytetrafluoroethylene Composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(5): 78-84.
- [10] Patil P D, Isaias O, Stamboulides C, et al. Paste extrusion of polytetrafluoroethylene (PTFE) powders through tubular and annular dies at high reduction ratios[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108: 1055-1063.
- [11] Cui Z, Ni J, He L, et al. Assessment of cutting performance and surface quality on turning pure polytetrafluoroethylene[J].



- Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 2990-2998.
- [12] Gu D P, Duan C S, Fan B L, et al. Tribological properties of hybrid PTFE/Kevlar fabric composite in vacuum[J]. Tribology International, 2016, 103: 423-431.
- [13] Tan Y, Liu Y, Yan X, et al. Functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fillers/glass fibers cloth/PTFE composites with excellent thermal properties[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2022, 33: 8815-8821.
- [14] Liu F, Jin Y, Li J, et al. Improved coefficient thermal expansion and mechanical properties of PTFE composites for high-frequency communication[J]. Composites Science and Technology, 2023, 241:7.
- [15] Kanashima T, Maida O, Koohma N, et al. Preparation of fluorocarbon thin film deposited by soft X-ray ablation and its electrical characteristics and thermal stability[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 7774-7780.
- [16] Pihoshy, Biiederman H, Sllavinska D, et al. Composite SiO<sub>x</sub>/fluorocarbon plasma polymer films prepared by r.f. magnetron sputtering of SiO<sub>2</sub> and PTFE [J]. Vacuum, 2006, 81: 38-44.
- [17] Jin W, Li A Y, Li Y Y, et al. Enhancing high-frequency dielectric and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>/PTFE composites from the interface fluorination[J]. Ceramics International, 2022, 48: 28512-28518.
- [18] Zhang D N, Kou K C, Gao P, et al. Preparation and characterization of PTFE-g-GMA modified PTFE/SiO<sub>2</sub> organic-inorganic hybrids[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19: 10.
- [19] Gan Y X, Chu F, Aglan H, et al. Overloading failure analysis of particulate and short fiber filled PTFE composites[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 581-584.

## Interface Control and Performance Improvement of Silica Filled Polytetrafluoroethylene Composite Films

Kun Zhang<sup>1</sup>, Yuting Kong<sup>1</sup>, Qian Zhou<sup>1</sup>, Jiabin Shen<sup>1</sup>, Chunyang Cai<sup>2</sup>, Rong Chen<sup>1</sup>, Shaoyun Guo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Zigong 643201, China)

**ABSTRACT:** Polytetrafluoroethylene (PTFE) and its composites are key materials in the field of seal and new generation information technology. However, due to its unique molecular structure, PTFE resin particles are difficult to form effective compounding with inorganic materials, affecting the function of fillers, so it is necessary to improve the interface synergy between the matrix and functional particles. PTFE composite film materials can be prepared by the emulsion film forming technology independently developed by our team, but the effect of filler and PTFE interface on the comprehensive properties of composite film materials has not been studied. Therefore, in this study, SiO<sub>2</sub> with different sizes and contents was mixed with PTFE emulsion to explore the influence of PTFE/SiO<sub>2</sub> interface on the properties of composite film materials, in order to prepare composite materials with excellent properties. The results show that the interfacial compatibility of the composites is good, the tensile strength can reach 7.9 MPa, and the elongation at break is 153.3%. Compared with the pure PTFE film, the linear thermal expansion coefficient is decreased by 43%. This study provides the necessary data for optimizing the PTFE mixing interface and preparing PTFE composites with excellent properties.

**Keywords:** polytetrafluoroethylene emulsion; silicon dioxide; particle size; content; interface optimization