



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114940833 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 26

(21) 申请号 202210774710.4

C08K 7/14 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.01

(71) 申请人 宁夏清研高分子新材料有限公司
地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市经济
济技术开发区管理委员会B-2

(72) 发明人 张东宝 于冉 徐良 乐泽伟
陈荣强 张建 邵彩萍

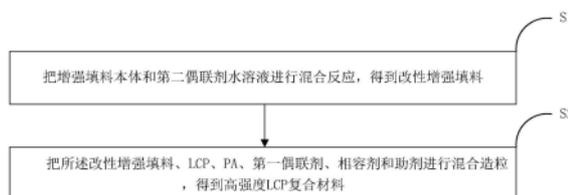
(74) 专利代理机构 北京众达德权知识产权代理
有限公司 11570
专利代理师 韦汉

(51) Int. Cl.
C08L 101/12 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称
一种高强度LCP复合材料及其制备方法

(57) 摘要
本发明特别涉及一种高强度LCP复合材料及其制备方法,属于高分子材料技术领域,材料的成分包括:LCP、PA、改性增强填料、第一偶联剂、相容剂和助剂,其中,所述改性增强填料包括增强填料本体和构筑于所述增强填料本体的有机基团;通过将适合做连接器绝缘体树脂的PA材料来进行共混增强LCP,通过PA的更强的力学性能来增强LCP材料的强度;再通过对填料进行改性,利用偶联剂在无机填料表面构筑一些有机基团增强无机填料与LCP材料的结合性能进一步提升LCP材料的硬度。



1. 一种高强度LCP复合材料,其特征在于,所述材料的成分包括:LCP、PA、改性增强填料、第一偶联剂、相容剂和助剂,其中,所述改性增强填料包括增强填料本体和构筑于所述增强填料本体的有机基团。

2. 根据权利要求1所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述增强填料本体包括玻璃纤维粉和/或碳纤维粉。

3. 根据权利要求1所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述增强填料本体的粒径为5-75 μm 。

4. 根据权利要求1所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述改性增强填料为增强填料本体经由第二偶联剂改性制得,所述第二偶联剂为硅烷偶联剂。

5. 根据权利要求4所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述第一偶联剂和所述第二偶联剂为相同的偶联剂。

6. 根据权利要求1所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述材料的成分以质量份数计包括:LCP55-70份、PA15-30份、改性增强填料5-20份、第一偶联剂1-5份、相容剂5-10份和助剂1-5份。

7. 根据权利要求1所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述助剂包括润滑剂、抗氧化剂和增塑剂。

8. 根据权利要求1所述的高强度LCP复合材料,其特征在于,所述助剂包括润滑剂、抗氧化剂和增塑剂;

所述PA包括PA6、PA66和PA610中的至少一种;

所述相容剂包括苯乙烯马来酸酐共聚物和/或马来酸酐接枝聚丙烯共聚物;

所述润滑剂包括天然石蜡;

所述抗氧化剂包括抗氧化剂1010;

所述增塑剂包括邻苯二甲酸二丁酯。

9. 一种如权利要求1-8中任意一项所述的高强度LCP复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

把增强填料本体和第二偶联剂水溶液进行混合反应,得到改性增强填料;

把所述改性增强填料、LCP、PA、第一偶联剂、相容剂和助剂进行混合造粒,得到高强度LCP复合材料。

10. 根据权利要求9所述的高强度LCP复合材料的制备方法,其特征在于,所述第二偶联剂水溶液的质量浓度为30%-60%,所述增强填料本体和所述第二偶联剂水溶液的质量比为1:1-1:3。

一种高强度LCP复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,特别涉及一种高强度LCP复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来随着集成电路和电子通讯行业的蓬勃发展,我国电子连接器市场急剧增加。电子连接器是指将各回路上的两个导体桥接起来,使得电流或者信号可以从一个导体流向另一个导体的导体设备。电子连接器材料主要包含绝缘体材料(塑胶原料)和导体材料。电子连接器常用的绝缘体工程塑胶料有液晶聚合物(LCP)和尼龙(PA)。PA材料相比LCP材料具有较高的机械强度、较好的结合线强度和较高的相对漏电指数等级。而材料流动性和高温成型加工性能都劣于LCP材料。绝缘体塑胶材料在连接器中充当骨架结构,导体材料充当导电线,相互配合组装成为连接器。因此,作为连接器骨架结构的塑胶材料需要有较高的机械强度才能增加连接器的使用寿命。

[0003] 目前提高LCP材料机械强度的方法主要还是填充共混改性的加工方法。共混物有机械强度更高的无机填料或者是机械性能更好的聚合物材料。现有技术中,如中国发明专利申请CN 106883636 A通过在LCP中填充玄武岩无机材料,弯曲强度提高60%,拉伸强度提高87%,冲击强度提高57%。中国发明专利申请CN 109385113 A通过PET共混改性LCP,大大提高LCP材料的耐冲击性能,冲击强度提高30%-50%,拉伸强度提高20%-30%左右,弯曲强度提高38%左右。

[0004] 填料填充改性提高LCP材料的力学性能主要是通过替换不同强度的填料去改善LCP的力学性能,目前填料填充树脂出现的团聚以及填料与树脂接触不牢是造成提升LCP材料力学性能所遇到的改性关键问题。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种高强度LCP复合材料及其制备方法,以解决目前LCP材料的力学性能不佳的问题。

[0006] 本发明实施例提供了一种高强度LCP复合材料,所述材料的成分包括:LCP、PA、改性增强填料、第一偶联剂、相容剂和助剂,其中,所述改性增强填料包括增强填料本体和构筑于所述增强填料本体的有机基团。

[0007] 可选的,所述增强填料本体包括玻璃纤维粉和/或碳纤维粉。

[0008] 可选的,所述增强填料本体的粒径为5-75 μm 。

[0009] 可选的,所述改性增强填料为增强填料本体经由第二偶联剂改性制得,所述第二偶联剂为硅烷偶联剂。

[0010] 可选的,所述材料的成分以质量份数计包括:LCP55-70份、PA15-30份、改性增强填料5-20份、第一偶联剂1-5份、相容剂5-10份和助剂1-5份。

[0011] 可选的,所述助剂包括润滑剂、抗氧剂和增塑剂。

- [0012] 可选的,所述第一偶联剂和所述第二偶联剂为相同的偶联剂。
- [0013] 可选的,所述助剂包括润滑剂、抗氧剂和增塑剂;
- [0014] 所述PA包括PA6、PA66和PA610中的至少一种;
- [0015] 所述相容剂包括苯乙烯马来酸酐共聚物和/或马来酸酐接枝聚丙烯共聚物;
- [0016] 所述润滑剂包括天然石蜡;
- [0017] 所述抗氧剂包括抗氧剂1010;
- [0018] 所述增塑剂包括邻苯二甲酸二丁酯。
- [0019] 基于同一发明构思,本发明实施例还提供了一种如上所述的高强度LCP复合材料的制备方法,所述方法包括:
- [0020] 把增强填料本体和第二偶联剂水溶液进行混合反应,得到改性增强填料;
- [0021] 把所述改性增强填料、LCP、PA、第一偶联剂、相容剂和助剂进行混合造粒,得到高强度LCP复合材料。
- [0022] 可选的,所述第二偶联剂水溶液的质量浓度为30%-60%,所述增强填料本体和所述第二偶联剂水溶液的质量比为1:1-1:3。
- [0023] 本发明实施例中的一个或多个技术方案,至少具有如下技术效果或优点:
- [0024] 本发明实施例提供的高强度LCP复合材料,通过将适合做连接器绝缘体树脂的PA材料来进行共混增强LCP,通过PA的更强的力学性能来增强LCP材料的强度;再通过对填料进行改性,利用偶联剂在无机填料表面构筑一些有机基团增强无机填料与LCP材料的结合性能进一步提升LCP材料的硬度。
- [0025] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,而可依照说明书的内容予以实施,并且为了让本发明的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂,以下特举本发明的具体实施方式。

附图说明

- [0026] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作一简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。
- [0027] 图1是本发明实施例提供的方法的流程图。

具体实施方式

- [0028] 下文将结合具体实施方式和实施例,具体阐述本发明,本发明的优点和各种效果将由此更加清楚地呈现。本领域技术人员应理解,这些具体实施方式和实施例是用于说明本发明,而非限制本发明。
- [0029] 在整个说明书中,除非另有特别说明,本文使用的术语应理解为如本领域中通常所使用的含义。因此,除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域技术人员的一般理解相同的含义。若存在矛盾,本说明书优先。
- [0030] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等,均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0031] 本申请实施例的技术方案为解决上述技术问题,总体思路如下:

[0032] 填料填充改性提高LCP材料的力学性能主要是通过替换不同强度的填料去改善LCP的力学性能,目前填料填充树脂出现的团聚以及填料与树脂接触不牢是造成提升LCP材料力学性能所遇到的改性关键问题。因此,填料在树脂中如何分散均匀与树脂结合更加牢固提升LCP力学性能的关键。同时,LCP与聚合物共混改性一定程度上也能提高LCP的力学性能,但要充分考虑两种聚合物之间的相容性,以及共混的树脂是否有利于应用端的开发,综合考虑才能选择与哪种聚合物材料进行共混。

[0033] 考虑到在电子连接器绝缘体塑料材料的选择方面,目前以LCP与PA材料为主,但是LCP材料的力学性能在产品应用端仍有待提升。本申请先通过将适合做连接器绝缘体树脂的PA材料来进行共混增强LCP,通过PA的更强的力学性能来增强LCP材料的强度;再通过对填料进行硅烷改性,利用硅烷偶联剂在无机填料表面构筑一些有机基团增强无机填料与LCP材料的结合性能进一步提升LCP材料的硬度;最后通过选择合适粒径的无机填料调控无机填料与聚合物中的接触面积及在聚合物中的分散程度再进一步提升LCP材料的力学性能。

[0034] 根据本发明一种典型的实施方式,提供了一种高强度LCP复合材料,所述材料的成分包括:LCP、PA、改性增强填料、第一偶联剂、相容剂和助剂,其中,所述改性增强填料包括增强填料本体和构筑于所述增强填料本体的有机基团。

[0035] 在一些实施例中,材料的成分以质量份数计包括:LCP55-70份、PA15-30份、改性增强填料5-20份、第一偶联剂1-5份、相容剂5-10份和助剂1-5份。

[0036] 一般而言,所述助剂包括润滑剂、抗氧剂和增塑剂;

[0037] 所述PA包括PA6、PA66和PA610中的至少一种;

[0038] 所述相容剂包括苯乙烯马来酸酐共聚物和/或马来酸酐接枝聚丙烯共聚物;

[0039] 所述润滑剂包括天然石蜡;

[0040] 所述抗氧剂包括抗氧剂1010;

[0041] 所述增塑剂包括邻苯二甲酸二丁酯。

[0042] 采用以上设计,通过将适合做连接器绝缘体树脂的PA材料来进行共混增强LCP,通过PA的更强的力学性能来增强LCP材料的强度;再通过对填料进行改性,利用偶联剂在无机填料表面构筑一些有机基团增强无机填料与LCP材料的结合性能进一步提升LCP材料的硬度。

[0043] 在一些实施例中,所述增强填料本体包括玻璃纤维粉和/或碳纤维粉,增强填料本体的粒径为5-75 μm ,具体而言,粒径可以为5、20、74 μm 。

[0044] 在一些实施例中,所述改性增强填料为增强填料本体经由第二偶联剂改性制得,第二偶联剂为硅烷偶联剂,具体的,硅烷偶联剂可以选自KH171、KH172、KH550和KH560。一般而言,第一偶联剂和所述第二偶联剂为相同的偶联剂。

[0045] 根据本发明另一种典型的实施方式,提供了一种如上所述的高强度LCP复合材料的制备方法,所述方法包括:

[0046] S1.把增强填料本体和第二偶联剂水溶液进行混合反应,得到改性增强填料;

[0047] 在一些实施例中,所述第二偶联剂水溶液的质量浓度为30%-60%,所述增强填料本体和所述第二偶联剂水溶液的质量比为1:1-1:3。

[0048] 具体而言,本实施例中,将一定量的增强填料本体加入到硅烷偶联剂水溶液中超声分散30min,然后通过离心机高速离心分散10min,最后对离心分散后的填料经过鼓风烘箱60℃干燥后球磨12h得到改性增强填料。

[0049] 其中,离心机转速12000rpm/min-20000rpm/min。球磨机转速250-600rpm/min。

[0050] S2.把所述改性增强填料、LCP、PA、第一偶联剂、相容剂和助剂进行混合造粒,得到高强度LCP复合材料。

[0051] 具体而言,本实施例中,将LCP和PA在鼓风烘箱中进行烘干除水处理,再将LCP、PA、改性增强填料、偶联剂、相容剂、其他助剂(润滑剂、抗氧化剂、热稳定剂)按一定的比例经过高速混合机分散均匀,分散30min。后将分散均匀的LCP/PA配方料加入挤出机挤出造粒,再通过注塑机注射成标准件。

[0052] 其中,LCP在140℃下干燥6h,PA在120℃下干燥6h;双螺杆挤出机的螺杆转速250-350rpm/min;双螺杆挤出机9段温区,加料段3段温区,260℃,270℃,290℃。熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃。均化段,300℃,295℃,295℃。

[0053] 下面将结合实施例、对照例及实验数据对本申请的高强度LCP复合材料及其制备方法进行详细说明。

[0054] 实施例1

[0055] 一种高强度LCP复合材料的制备方法,方法包括:

[0056] a:增强填料本体表面改性:将一定量的粒径20微米的玻璃纤维粉加入到质量份数30%的KH550硅烷偶联剂水溶液中超声分散30min,其中,玻璃纤维粉与KH550硅烷偶联剂水溶液的质量比1:2。然后通过离心机在12000rpm/min下高速离心分散10min,最后对离心分散后的玻璃纤维粉经过鼓风烘箱60℃干燥后,球磨机400rpm/min转速下球磨12h得到改性玻璃纤维粉。

[0057] b:先将LCP在鼓风烘箱中140℃下干燥6h,PA66在鼓风烘箱中120℃下干燥6h,进行烘干除水处理。再将LCP 60份,PA66 20份、改性玻璃纤维粉10份、KH550硅烷偶联剂2份、苯乙烯马来酸酐共聚物5份、其他助剂3份经过高速混合机分散均匀,分散30min。

[0058] c:将分散均匀的LCP/PA配方料加入挤出机挤出造粒,螺杆转速250rpm/min,挤出温度设置:加料段3段温区,260℃,270℃,290℃;熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃;均化段,300℃,295℃,295℃。再通过注塑机注射成标准件。

[0059] 实施例2

[0060] 一种高强度LCP复合材料的制备方法,方法包括:

[0061] a:增强填料本体表面改性:将一定量的粒径74微米的玻璃纤维粉加入到质量份数50%的KH550硅烷偶联剂水溶液中超声分散30min,其中,玻璃纤维粉与KH550硅烷偶联剂水溶液的质量比1:2。然后通过离心机在20000rpm/min下高速离心分散10min,最后对离心分散后的玻璃纤维粉经过鼓风烘箱60℃干燥后,球磨机400rpm/min转速下球磨12h得到改性玻璃纤维粉。

[0062] b:先将LCP在鼓风烘箱中140℃下干燥6h,PA66在鼓风烘箱中120℃下干燥6h,进行烘干除水处理。再将LCP 62份,PA66 15份、改性玻璃纤维粉10份、KH550硅烷偶联剂3份、苯乙烯马来酸酐共聚物6份、其他助剂4份经过高速混合机分散均匀,分散30min。

[0063] c:将分散均匀的LCP/PA配方料加入挤出机挤出造粒,螺杆转速250rpm/min,挤出

温度设置:加料段3段温区,260℃,270℃,290℃;熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃;均化段,300℃,295℃,295℃。再通过注塑机注射成标准件。

[0064] 实施例3

[0065] 一种高强度LCP复合材料的制备方法,方法包括:

[0066] a:增强填料本体表面改性:将一定量的粒径5微米的玻璃纤维粉加入到质量份数60%的KH172硅烷偶联剂水溶液中超声分散30min,其中,玻璃纤维粉与KH172硅烷偶联剂水溶液的质量比1:3。然后通过离心机在20000rpm/min下高速离心分散10min,最后对离心分散后的玻璃纤维粉经过鼓风烘箱60℃干燥后,球磨机600rpm/min转速下球磨12h得到改性玻璃纤维粉。

[0067] b:先将LCP在鼓风烘箱中140℃下干燥6h,PA6在鼓风烘箱中120℃下干燥6h,进行烘干除水处理。再将LCP 60份,PA6 20份、改性玻璃纤维粉10份、KH172硅烷偶联剂2份、苯乙烯马来酸酐共聚物5份、其他助剂3份经过高速混合机分散均匀,分散30min。

[0068] c:将分散均匀的LCP/PA配方料加入挤出机挤出造粒,螺杆转速250rpm/min,挤出温度设置:加料段3段温区,260℃,270℃,290℃;熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃;均化段,300℃,295℃,295℃。再通过注塑机注射成标准件。

[0069] 实施例4

[0070] 一种高强度LCP复合材料的制备方法,方法包括:

[0071] a:增强填料本体表面改性:将一定量的粒径5微米的碳纤维粉加入到质量份数50%的KH172硅烷偶联剂水溶液中超声分散30min,其中,碳纤维粉与KH172硅烷偶联剂水溶液的质量比1:3。然后通过离心机在20000rpm/min下高速离心分散10min,最后对离心分散后的碳纤维粉经过鼓风烘箱60℃干燥后,球磨机600rpm/min转速下球磨12h得到改性碳纤维粉。

[0072] b:先将LCP在鼓风烘箱中140℃下干燥6h,PA6在鼓风烘箱中120℃下干燥6h,进行烘干除水处理。再将LCP 60份,PA6 20份、改性碳纤维粉10份、KH172硅烷偶联剂2份、马来酸酐接枝聚丙烯共聚物5份、其他助剂3份经过高速混合机分散均匀,分散30min。

[0073] c:将分散均匀的LCP/PA配方料加入挤出机挤出造粒,螺杆转速250rpm/min,挤出温度设置:加料段3段温区,260℃,270℃,290℃;熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃;均化段,300℃,295℃,295℃。再通过注塑机注射成标准件。

[0074] 实施例5

[0075] 一种高强度LCP复合材料的制备方法,方法包括:

[0076] a:增强填料本体表面改性:将一定量的粒径5微米的玻璃纤维粉加入到质量份数50%的KH172硅烷偶联剂水溶液中超声分散30min,其中,玻璃纤维粉与KH550硅烷偶联剂水溶液的质量比1:3。然后通过离心机在20000rpm/min下高速离心分散10min,最后对离心分散后的玻璃纤维粉经过鼓风烘箱60℃干燥后,球磨机600rpm/min转速下球磨12h得到改性玻璃纤维粉。

[0077] b:先将LCP在鼓风烘箱中140℃下干燥6h,PA6在鼓风烘箱中120℃下干燥6h,进行烘干除水处理。再将LCP 55份,PA6 15份、改性玻璃纤维粉20份、KH172硅烷偶联剂2份、马来酸酐接枝聚丙烯共聚物5份、其他助剂3份经过高速混合机分散均匀,分散30min。

[0078] c:将分散均匀的LCP/PA配方料加入挤出机挤出造粒,螺杆转速350rpm/min,挤出

温度设置:加料段3段温区,260℃,270℃,290℃;熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃;均化段,300℃,295℃,295℃。再通过注塑机注射成标准件。

[0079] 对比例1

[0080] 一种LCP材料的制备方法,方法包括:

[0081] 先将LCP在鼓风烘箱中140℃下干燥6h,进行烘干除水处理。再将LCP 92份、马来酸酐接枝聚丙烯共聚物5份、其他助剂3份经过高速混合机分散均匀,分散30min。c:将分散均匀的LCP配方料加入挤出机挤出造粒,螺杆转速350rpm/min,挤出温度设置:加料段3段温区,260℃,270℃,290℃;熔融段3段温区,300℃,300℃,300℃;均化段,300℃,295℃,295℃。再通过注塑机注射成标准件。

[0082] 实验例

[0083] 将实施例1-5和对比例1制得的LCP材料进行性能检测,测试结果如下表所示。

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比例1
[0084] 弯曲强度/ (Mpa)	175	168	198	190	204	145
拉伸强度/ (Mpa)	106	100	130	115	135	76
冲击强度/ (J/m)	151	143	172	162	178	112

[0085] 由上表可得,采用本申请实施例提供的方法制备的LCP材料的弯曲强度从145MPa提升到204Mpa,改善了41%;拉伸强度从76Mpa提升到135Mpa,改善了78%,冲击强度从112J/m提升到178J/m,改善了59%。

[0086] 本发明实施例中的一个或多个技术方案,至少还具有如下技术效果或优点:

[0087] 本发明实施例提供的方法通过将适合做连接器绝缘体树脂的PA材料来进行共混增强LCP,选择合适的分散剂,通过PA的更强的力学性能来增强LCP材料的强度;再通过对填料进行硅烷改性,利用硅烷偶联剂在无机填料表面构筑一些有机基团增强无机填料与LCP材料的结合性能进一步提升LCP材料的硬度;最后通过选择合适粒径的无机填料调控无机填料与聚合物中的接触面积及在聚合物中的分散程度再进一步提升LCP材料的力学性能。

[0088] 最后,还需要说明的是,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0089] 尽管已描述了本发明的优选实施例,但本领域内的技术人员一旦得知了基本创造性概念,则可对这些实施例作出另外的变更和修改。所以,所附权利要求意欲解释为包括优选实施例以及落入本发明范围的所有变更和修改。

[0090] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

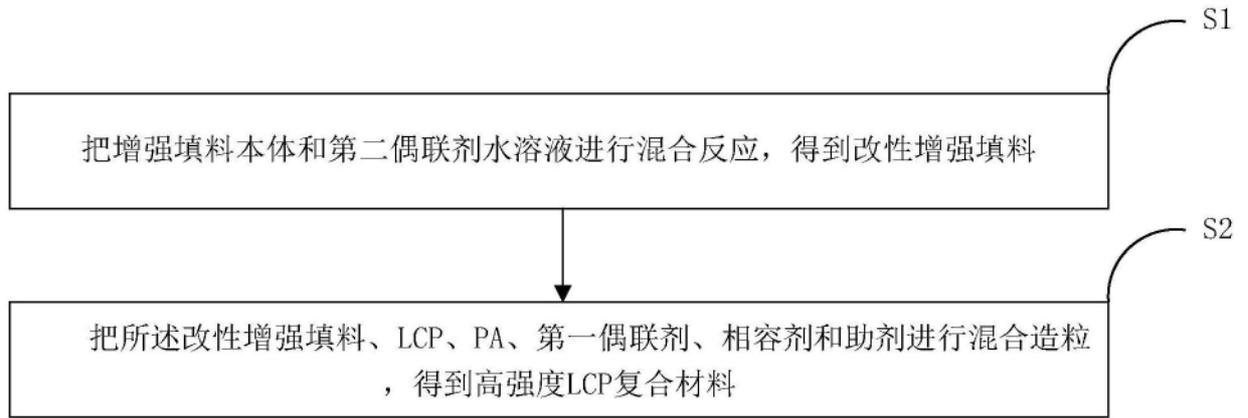


图1