



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114644828 B

(45) 授权公告日 2024.04.02

(21) 申请号 202210289917.2

C08L 23/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.23

C08K 7/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 5/20 (2006.01)

申请公布号 CN 114644828 A

C08J 5/04 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.06.21

(56) 对比文件

CN 104448804 A, 2015.03.25

(73) 专利权人 金发科技股份有限公司

审查员 赖焕然

地址 510000 广东省广州市高新技术产业

开发区科学城科丰路33号

(72) 发明人 叶坤豪 陈平绪 叶南飏 郑一泉

王丰 丁超

(74) 专利代理机构 深圳智趣知识产权代理事务

所(普通合伙) 44486

专利代理师 崔艳峰

(51) Int. Cl.

C08L 77/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高强度低介电尼龙复合材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种高强度低介电尼龙复合材料及其制备方法和应用。所述尼龙复合材料包括以下组分：脂肪族聚酰胺树脂35-55重量份，空心玻璃纤维45-65重量份，增韧剂2-20重量份，抗氧剂0.1-2重量份，润滑剂0.1-2重量份。所述空心玻璃纤维的长轴和短轴的长度比为(2~5):1；其中，内外径比值为0.4~0.5，外径范围为10~18 μ m。该尼龙复合材料在成型塑胶制品时，可以得到高的拉伸强度和弯曲强度，同时得到低介电常数的塑胶制品，可广泛应用于家用电器、家居建材等行业中。

1. 一种高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,包括如下组分:

脂肪族聚酰胺树脂 35-55 重量份;

空心玻璃纤维 45-65 重量份;

增韧剂 2-20 重量份;

抗氧化剂 0.1-2 重量份;

润滑剂 0.1-2 重量份;

所述空心玻璃纤维的长轴和短轴的长度比为(2~5):1;其中,内外径比值为0.4~0.5,外径范围为10~18 μm ;

所述空心玻璃纤维是由E玻璃纤维、H玻璃纤维、R玻璃纤维、S玻璃纤维、D玻璃纤维、C玻璃纤维、石英玻璃纤维中的任意一种或多种制成的。

2. 根据权利要求1所述的高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,所述空心玻璃纤维的长轴和短轴的长度比为(3~4):1。

3. 根据权利要求1所述的高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,所述脂肪族聚酰胺树脂是主链中具有酰胺键的聚合物的聚酰胺树脂。

4. 根据权利要求3所述的高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,所述脂肪族聚酰胺树脂为通过二元胺和二元羧酸缩聚得到的聚酰胺树脂、通过内酰胺的开环聚合得到的聚酰胺树脂、通过氨基羧酸的自缩合得到的聚酰胺树脂、通过两种或以上构成所述聚酰胺树脂的单元的共聚而得到的聚酰胺共聚物中的任意一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,所述增韧剂为POE、EPDM、SEBS中的任意一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,所述抗氧化剂为Irganox 1010、Irganox1035、Irganox 1076、Irganox 1098、Irganox 1330、Irganox 1135中的任意一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的高强度低介电尼龙复合材料,其特征在于,所述润滑剂为硬脂酸酰胺类、硬脂酸醇酯类、硬脂酸盐类、长链饱和线性羧酸盐类、褐煤酸钠盐类中的任意一种或多种。

8. 权利要求1~7任一项所述的高强度低介电尼龙复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:分别称取各组分,除空心玻璃纤维外的组分在高混机中进行预混合得到预混料,然后将预混物投入双螺杆挤出机中进行熔融混合,全部空心玻璃纤维通过侧喂料口加入并挤出造粒,得到所述高强度低介电尼龙复合材料;其中双螺杆挤出机的螺杆长径比为(36-52):1,螺筒温度为220-350 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为200-700rpm。

9. 权利要求1~7任一项所述的高强度低介电尼龙复合材料在制备家用电器、家居建材制件中的应用。

一种高强度低介电尼龙复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及工程塑料技术领域,尤其涉及改性尼龙复合材料领域,具体涉及一种高强度低介电尼龙复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着信息时代的到来,5G等高速通信技术进一步普及,智能化和自动化趋势不断加大。传统的家电、家居行业也面临着万物互联的需求,对电器之间、部件之间的通信提出更高要求。

[0003] 玻纤增强尼龙具有高的比强度,是众多家用电器、家居建材或者交通运输产品中结构部件的理想使用材料。随着对信号传输能力的要求提高,传统的玻纤增强尼龙材料介电常数高,不利于信号的良好传输。因此,对更低介电常数,同时保持高强度尼龙材料的开发,显得十分必要。

[0004] 现有技术中有采用功能化POSS,通过反应性基团或氢键与尼龙基体结合,形成具有多空腔的网状结构,使复合材料具有低介电常数。还有采用聚苯醚PPO-731、尼龙(PA6)YH400、增韧剂SEBS树脂复配,得到介电常数低、冲击强度高的复合材料。对于玻纤增强尼龙材料来说,最重要的是复合材料的强度,在此基础上,进一步改善材料的介电常数,制备高强度低介电尼龙复合材料是目前亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的缺陷,本发明提出了一种高强度低介电尼龙复合材料及其制备方法和应用。

[0006] 本发明提供一种高强度低介电尼龙复合材料,包括如下组分:

脂肪族聚酰胺树脂 35-55 重量份;

空心玻璃纤维 45-65 重量份;

[0007] 增韧剂 2-20 重量份;

抗氧化剂 0.1-2 重量份;

润滑剂 0.1-2 重量份;

[0008] 所述空心玻璃纤维的长轴和短轴的长度比为(2~5):1;当长轴:短轴<2:1时,复合材料强度及模量性能下降较快;当>5:1时,复合材料流动性下降较快。其中,内外径比值为0.4~0.5,外径范围为10~18 μm 。内外径比值过小时,空心玻璃纤维空心度不足,复合材料介电性能下降;当比值过大时,空心玻璃纤维管壁过薄,加工过程易破裂。

[0009] 进一步的,所述空心玻璃纤维的长轴和短轴的长度比为(3~4):1。

[0010] 进一步的,所述空心玻璃纤维在复合材料制品中的玻纤保留长度呈现双峰或以上

分布状态,其中至少一个玻纤保留长度峰值小于 $200\mu\text{m}$;以及至少一个玻纤保留长度峰值大于 $200\mu\text{m}$ 。双峰或以上分布状态即可以得到的两个最大保留长度主峰。复合材料中的空心玻纤的保留长度通过玻纤主喂以及侧喂同时下料得到。玻纤保留长度对材料力学性能有较大影响,较长($>200\mu\text{m}$)部分可以保证材料具有较高的强度和模量,较短部分可以起到将空心玻璃纤维更均匀分散到基材中的作用,提升介电性能。进一步的,所述脂肪族聚酰胺树脂是主链中具有酰胺键(-NHCO-)的聚合物的聚酰胺树脂。

[0011] 进一步的,所述脂肪族聚酰胺树脂为通过二元胺和二元羧酸缩聚得到的聚酰胺树脂、通过内酰胺的开环聚合得到的聚酰胺树脂、通过氨基酸的自缩合得到的聚酰胺树脂、通过两种或以上构成所述聚酰胺树脂的单元的共聚而得到的聚酰胺共聚物中的任意一种或多种。优选尼龙612。尼龙612碳链长度较为合适,实验表明其节点性能和力学强度较为均衡。

[0012] 进一步的,所述增韧剂为POE、EPDM、SEBS中的任意一种或多种。优选为POE。

[0013] 进一步的,所述空心玻璃纤维是E玻璃纤维、H玻璃纤维、R玻璃纤维、S玻璃纤维、D玻璃纤维、C玻璃纤维、石英玻璃纤维中的任意一种或多种。特别优选的是使用由E玻璃纤维制成的空心玻璃纤维。E玻璃纤维制成的空心玻璃纤维强度和模量较高。可以使用具有圆形和非圆形横截面的空心玻璃纤维。表述“具有非圆形横截面的空心玻璃纤维”在此根据其通常含义使用,即,它是指具有以下横截面的空心玻璃纤维,该横截面具有长轴和短轴,该长轴位于垂直于该空心玻璃纤维纵向并且对于在该横截面中的最长的直线距离,该短轴对应于在横截面内垂直于长轴的方向上的直线距离。该纤维的非圆形横截面可以具有多种形状,包括茧型形状、矩形形状、椭圆形状、多边形形状、长方形形状等。

[0014] 进一步的,所述抗氧剂为Irganox 1010、Irganox1035、Irganox 1076、Irganox 1098、Irganox 1330、Irganox 1135中的任意一种或多种。

[0015] 进一步的,所述润滑剂为硬脂酸酰胺类、硬脂酸醇酯类、硬脂酸盐类、长链饱和线性羧酸盐类、褐煤酸钠盐类中的任意一种或多种。

[0016] 本发明还提供所述的高强度低介电尼龙复合材料的制备方法,包括如下步骤:分别称取各组分,除空心玻璃纤维外的组分在高混机中进行预混合得到预混料,然后将预混物投入双螺杆挤出机中进行熔融混合,全部空心玻璃纤维通过侧喂料口加入并挤出造粒,得到所述高强度低介电尼龙复合材料;其中双螺杆挤出机的螺杆长径比为(36-52):1,螺筒温度为 $220-350^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为 $200-700\text{rpm}$ 。

[0017] 本发明还提供所述的高强度低介电尼龙复合材料在制备家用电器、家居建材制品中的应用。

[0018] 综上,与现有技术相比,本发明达到了以下技术效果:

[0019] 本发明在玻纤增强尼龙材料体系中,通过优选脂肪族聚酰胺树脂和空心玻璃纤维,显著提高了材料的拉伸强度和弯曲强度,显著降低了材料的介电常数,介电常数最低可以到3.0,拉伸强度可以高达 243MPa ,弯曲强度可以高达 331MPa 。

具体实施方式

[0020] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不

是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0021] 实施例

[0022] 下面结合具体实施例和对比实施例来进一步说明本发明,以下具体实施例均为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制,特别并不局限于下述具体实施例中所使用的各组分原料的型号。

[0023] 实施例及对比例中的原料均可通过市售得到,具体如下:

[0024] A:尼龙612,熔点221℃,牌号为PA612 A120,山东广银新材料有限公司;

[0025] B:尼龙66,熔点265℃,牌号为PA66 EP-158,浙江华峰集团;

[0026] C1:空心玻璃纤维,牌号为自编KXBX0401,长轴和短轴的长度比为4:1,内外径比值为0.4,外径范围为15 μm ,泰山玻璃纤维有限公司;

[0027] C2:空心玻璃纤维,牌号为自编KXBX0601,长轴和短轴的长度比为6:1,内外径比值为0.2,外径范围为14 μm ,泰山玻璃纤维有限公司;

[0028] C3:空心玻璃纤维,牌号为自编KXBX0201,长轴和短轴的长度比为2:1,内外径比值为0.2,外径范围为15 μm ,泰山玻璃纤维有限公司;

[0029] D:实心玻璃纤维,牌号为玻纤ECS10-3.0-T435N,圆形截面,外径范围为10 μm ,泰山玻璃纤维有限公司;

[0030] E:空心玻璃微球,牌号为VS5500,3M中国有限公司;

[0031] F:增韧剂,POE型增韧剂,市售,平行实验中使用相同的市售原料组分;

[0032] G:抗氧剂,Irganox 1098,市售,平行实验中使用相同的市售原料组分;

[0033] H:润滑剂,硬脂酸酰胺类润滑剂,市售,平行实验中使用相同的市售原料组分。

[0034] 除非特别说明,本发明采用的试剂、方法和设备为本技术领域常规试剂、方法和设备。

[0035] 按照表1和表2中所述的具体对比例以及实施例配方用量分别称取脂肪族聚酰胺树脂、空心玻璃纤维、增韧剂、抗氧剂以及润滑剂,将除空心玻璃纤维外的组分投入混合机中进行混合直至均匀,得到预混物;然后将所得预混物投入双螺杆挤出机中进行熔融混合,再通过侧喂料口加入空心玻璃纤维并挤出造粒,得到该材料,将其进行注塑成型,得到所述高强度低介电尼龙复合材料;其中,双螺杆挤出机的螺杆长径比为(40~48):1,螺筒温度为240~300℃,螺杆转速为200~550rpm;注塑温度为250~300℃,注塑压力为55~100MPa;分别对制备得到的尼龙材料进行拉伸强度、弯曲强度和介电常数的测试。结果见表1和表2。

[0036] 各项性能测试方法:

[0037] (1) 拉伸强度:样品尺寸及测试标准参考ISO 527-2,拉伸速率为10mm/min。干态拉伸强度为标准注塑样条在23℃/50%RH状态调节48h后测试结果;

[0038] (2) 弯曲强度:样品尺寸及测试标准参考ISO 178,负荷加载速率2mm/min。干态弯曲强度为标准注塑样条在23℃/50%RH状态调节48h后测试结果;

[0039] (3) 介电常数:将材料注塑成2.0mm厚度方板(100*100mm),采用谐振法,在2.5GHz条件下进行介电常数测试。

[0040] 表1对比例各组分分配比(按重量份计)及产品各项性能测试结果

[0041]

编号 组分	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
A	54	54		54
B			51	
C1				
C2				45
D	45			
E		45	45	
F	3	3	3	3
G	0.5	0.5	0.5	0.5
H	0.5	0.5	0.5	0.5
拉伸强度 (MPa)	195	54	57	196
弯曲强度 (MPa)	288	71	75	285
介电常数	3.7	3.5	3.6	3.9

[0042] 表2实施例各组分分配比(按重量份计)及产品各项性能测试结果

[0043]

编号 性能	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12
A	54	35	42			55	35	42		55		54
B				35	51				35		35	
C1	45	65	55	65	45	45	65	55	65	45	65	
C3												45
F	3	3	3	3	3	2	20	3	3	3	3	3

G	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	2	0.5	0.5	0.5
H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	2	0.5
[0044] 拉伸强度 (MPa)	191	232	217	235	189	193	176	219	241	192	243	147
弯曲强度 (MPa)	284	314	296	322	283	287	253	295	330	285	331	239
介电常数	3.1	3.0	3.2	3.2	3.3	3.0	3.2	3.2	3.1	3.1	3.1	3.2

[0045] 对比例1和实施例1相比,以实心玻璃纤维代替空心玻璃纤维,尼龙复合材料的拉伸强度和弯曲强度降低,介电常数升高,说明使用空心玻璃纤维能够达到更高的拉伸强度和弯曲强度、更低的介电常数。对比例2与实施例1、对比例3与实施例5相比,以空心玻璃微球代替空心玻璃纤维,尼龙复合材料的拉伸强度和弯曲强度降低,介电常数升高,说明使用空心玻璃纤维比空心玻璃微球效果更好,能够达到更高的拉伸强度和弯曲强度、更低的介电常数。在本发明的配方体系中使用空心玻璃纤维比实心玻璃纤维或空心玻璃微球任一种制备的尼龙复合材料的强度更高、介电常数更低。空心玻璃纤维具有一定的长径比,相比于球形的玻璃微球,与树脂结合之后可以有效传递作用力,得到力学强度和模量更高的复合材料。介电常数方面,目前空心玻璃微球加工之后的破孔率较高,破孔后的微球介电性能大幅下降,而空心玻纤破裂比例较低,可以较好保持介电性能。对比例4与实施例1相比,空心玻璃纤维长轴和短轴的长度比不在(2~5):1范围内,内外径比值不在0.4~0.5范围内,制备的尼龙复合材料强度降低,介电常数升高,说明本发明的玻纤的长轴和短轴的长度比以及内外径比值参数对于同时提升材料的强度降低介电常数有重要作用。

[0046] 由实施例1~12可知,通过本发明的配方组成和制备方法得到的尼龙复合材料,具有很高的拉伸强度和弯曲强度,拉伸强度可以高达243MPa,弯曲强度可以高达331Mpa,且介电常数低,介电常数最低可以到3.0。

[0047] 综上,本发明公开了一种高强度低介电尼龙复合材料及其制备方法和应用。所述尼龙复合材料包括以下组分:脂肪族聚酰胺树脂35-55重量份,空心玻璃纤维45-65重量份,增韧剂2-20重量份,抗氧化剂0.1-2重量份,润滑剂0.1-2重量份。所述空心玻璃纤维的长轴和短轴的长度比为(2~5):1;其中,内外径比值为0.4~0.5,外径范围为10~18 μm 。本发明在玻纤增强尼龙材料体系中,通过优选脂肪族聚酰胺树脂和空心玻璃纤维,显著提高了材料的拉伸强度和弯曲强度,显著降低了材料的介电常数,介电常数最低可以到3.0,拉伸强度可以高达243MPa,弯曲强度可以高达331Mpa,本发明的尼龙复合材料可广泛应用于家用电器、家居建材等行业中。

[0048] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。