

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.020

不同无机物改性热致液晶聚合物材料的介电性能

周广亮^{1,2}, 肖中鹏², 姜苏俊^{1,2}

(1. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050; 2. 金发科技股份有限公司技术发展中心, 塑料改性加工国家工程实验室, 广州 510663)

摘要: 为获得不同介电性能的热致液晶聚合物 (TLCP) 材料, 选择增加材料强度的玻璃纤维 (GF)、降低材料介电常数的中空玻璃微珠 (HGB)、提高材料介电常数的钛酸钡 (BT) 等三种无机物作为填料, 通过熔融共混法制备了三种无机物改性 TLCP 材料。在 100 MHz~17 GHz 频率下, 研究 TLCP 树脂及不同无机物含量的三种改性材料的介电性能特点和变化规律。结果表明, 在上述频率范围内, TLCP 树脂及其改性材料的介电常数不随频率增大而变化, 介电损耗随频率增大而上升。TLCP 树脂介电常数为 3.41, 当 GF 质量分数由 30% 增加到 60% 时, TLCP 材料的介电常数由 3.70 升至 4.09; 当 HGB 质量分数由 10% 增加到 30% 时, TLCP 材料的介电常数由 3.08 降至 2.42; 当 BT 质量分数由 30% 增加到 60% 时, TLCP 材料的介电常数由 4.68 升至 7.05。无机物含量越高, 改性材料的介电损耗越大, 当无机物质量分数为 30% 时, BT 改性 TLCP 材料的介电损耗最大, GF 改性 TLCP 材料次之, HGB 改性 TLCP 材料最小。

关键词: 热致液晶聚合物 (TLCP); 介电常数; 介电损耗; 频率

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0110-04

Dielectric Properties of Different Inorganic Modified Thermotropic Liquid Crystalline Polymer (TLCP) Materials

Zhou Guangliang^{1,2}, Xiao Zhongpeng², Jiang Sujun^{1,2}

(1. Zhuhai Vantique Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China; 2. Technology Development Center, National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: In order to obtain thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) materials with different dielectric properties, three inorganic compounds, such as glass fiber (GF), hollow glass microbeads (HGB) and barium titanate (BT), were selected as fillers for preparing three inorganic modified TLCP materials by melt blending. The dielectric properties and change rules of TLCP resin and its three modified materials at different inorganic content were studied at frequencies of 100 MHz to 17 GHz. It is found that the dielectric constants of TLCP resin and its modified materials do not change with the increase of frequency in this frequency range, but the dielectric losses increase with the increase of frequency. The dielectric constant of the TLCP resin is 3.41, when the mass fraction of GF increases from 30% to 60%, the dielectric constant of the TLCP material increases from 3.70 to 4.09, when the mass fraction of HGB increases from 10% to 30%, the dielectric constant decreases from 3.08 to 2.42, when the mass fraction of BT increases from 30% to 60%, the dielectric constant increases from 4.68 to 7.05. The dielectric loss of the modified material increases with the increase of inorganic content, when the mass fraction of inorganic compound is 30%, the dielectric loss of BT modified TLCP material is highest, the second is GF modified TLCP, and that of HGB modified TLCP is minimum.

Keywords: thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP); dielectric constant; dielectric loss; frequency

热致液晶聚合物 (TLCP) 是 20 世纪 80 年代发展起来的一种高性能材料, 其独特的分子结构及刚性的分子链, 使 TLCP 材料具有优异的熔融流动性、

尺寸稳定性、耐热性及强度等, 而被广泛应用于电子电气、光学部件、汽车、信息通讯、航空航天等领域^[1-3]。在通信领域, 随着现代通讯技术的发展, 使用

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0307600), 广东省科技厅应用型科技研发项目 (2017B090915003)

通讯作者: 周广亮, 硕士, 产品研发工程师, 主要从事特种工程塑料改性研发工作 E-mail: zhouguangliang@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-04-30

引用格式: 周广亮, 肖中鹏, 姜苏俊. 不同无机物改性热致液晶聚合物材料的介电性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 110-113.

Zhou Guangliang, Xiao Zhongpeng, Jiang Sujun. Dielectric properties of different inorganic modified thermotropic liquid crystalline polymer (TLCP) materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 110-113.

无线电波的频率越来越高, TLCP 材料应用于通讯连接器时,其介电性能将会作为重点关注指标,譬如用于高频信号输出部件时,要求材料介电常数及介电损耗尽可能低;当希望元器件起到一定电存储功能时,则要求材料具有更高的介电常数。

笔者之前通过大量实验研究,获得了综合性能优异的低介电常数 TLCP 材料^[4]。在此基础上进行深入研究,考察 TLCP 树脂在高频下的介电性能特点,并选择降低材料介电常数的中空玻璃微珠 (HGB)^[5-7],提高材料介电常数的钛酸钡 (BT)^[8-10] 以及增加材料强度的玻璃纤维 (GF) 等作为填料与 TLCP 进行共混,研究三种无机物填充改性 TLCP 材料的介电性能变化规律,并从机理上与文献 [11] 进行比较解读,最终可实现在一定范围内调节 TLCP 材料的介电性能,从而拓宽 TLCP 在高频通讯领域的应用,并为 5G 材料的研发提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TLCP: 珠海万通特种工程塑料有限公司;

GF: 重庆国际复合材料有限公司;

BT: 介电常数约为 70, 上海典扬实业有限公司;

HGB: 介电常数约为 1.5, 3M 公司;

炭黑: 赢创德固赛 (中国) 投资有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40D 型, 南京瑞亚福斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: HTF86 / TJ 型, 宁波海天集团股份有限公司;

微波网络分析仪: Agilent 8753ES 型, 美国安捷伦科技公司。

1.3 试样制备

将 TLCP 与 GF, BT, HGB 等原材料分别按一定比例加入到双螺杆挤出机中熔融挤出、造粒, 螺杆转速为 350 r/min, 挤出温度为 310 ~ 350℃。将所得粒料在 140℃ 下干燥 8 h 后, 用注塑机注射成型为测试所需试样, 注塑机温度依次设定为 340, 350, 360℃, 注塑压力 50 MPa, 注射速度 80 mm/s, 保压时间 4 s。

1.4 介电性能测试

在室温下利用微波网络分析仪对材料介电性能进行测试, 采用同轴传输线法, 扫频范围为 100 MHz~17 GHz。

2 结果与讨论

2.1 介电常数分析

介电常数可用来表征电介质贮存电荷能力的大小, 是衡量介质在外电场中极化程度的一个宏观物理量。TLCP 根据其耐热性可分为三类^[12], I 型耐热等级最高, 主要由对羟基苯甲酸 (HBA) / 联苯二酚 / 对苯二甲酸 / 间苯二甲酸单体组成; II 型耐热等级次之, 主要由 HBA / 6-羟基-2-萘甲酸单体组成; III 型耐热等级最低, 主要由 HBA 与聚对苯二甲酸乙二酯合成。不同类型 TLCP 结构不同, 其分子极性及自由体积不同, 必然具有不同介电常数。

王惠民等^[11]对 I 型和 II 型 TLCP 树脂的介电性能进行研究, 发现不同类型 TLCP 树脂在相同温度及频率下具有不同介电常数, 且 I 型高于 II 型; 同时发现介电常数随频率升高而减小, 但他们测试频率最大只做到 100 kHz, 此时 I 型树脂的介电常数约为 3.7, 未研究更高频率下 TLCP 树脂的介电性能。

笔者选择我司自主合成的 I 型 TLCP 树脂, 其与文献 [11] 选用的 Xydar 树脂具有相同的单体组成, 用微波网络分析仪对其进行扫频测试, 测得的介电常数如图 1 所示。由图 1 可以看出, 介电常数基本不随频率增大而变化, 表明在此频率区域下, TLCP 树脂分子偶极矩转向极化已跟不上电场的变化频率, 此时材料的介电常数主要由原子极化及电子极化贡献, 而在此频率下原子极化和电子极化完全可跟上电场变化^[13], 因此介电常数在 100 MHz ~ 17 GHz 范围内基本保持不变, 由 100 kHz 的 3.7 左右^[11]降低到 3.4 左右。

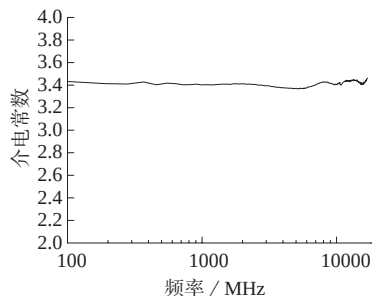


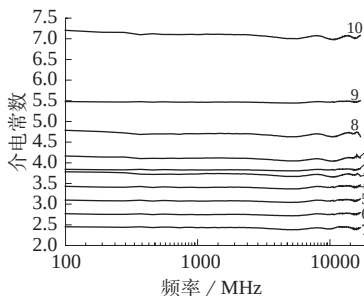
图 1 不同频率下 TLCP 树脂介电常数

以 I 型 TLCP 树脂作为基材, 研究不同无机物填充体系的介电常数变化规律, 因 TLCP 材料应用于通讯连接器部件时以黑色材料为主, 故选择质量分数 0.5% 的炭黑作为色粉以获得黑色 TLCP 材料, 具体配方及相应的平均介电常数如表 1 所示, 100 MHz~17 GHz 范围内的介电常数测试结果如图 2 所示。

表1 不同无机物填充体系配方及平均介电常数

配方编号	材料各组分质量分数/%					平均介电常数
	TLCP	GF	HGB	BT	炭黑	
TLCP0	100.0					3.41
TLCP-30GF	69.5	30.0			0.5	3.70
TLCP-40GF	59.5	40.0			0.5	3.83
TLCP-60GF	39.5	60.0			0.5	4.09
TLCP-10HGB	89.5		10.0		0.5	3.08
TLCP-20HGB	79.5		20.0		0.5	2.75
TLCP-30HGB	69.5		30.0		0.5	2.42
TLCP-30BT	69.5			30.0	0.5	4.68
TLCP-40BT	59.5			40.0	0.5	5.47
TLCP-60BT	39.5			60.0	0.5	7.05

注:平均介电常数指频率100 MHz~17 GHz范围内介电常数的平均值。



1—TLCP0; 2—TLCP-30GF; 3—TLCP-40GF; 4—TLCP-60GF;
5—TLCP-10HGB; 6—TLCP-20HGB; 7—TLCP-30HGB;
8—TLCP-30BT; 9—TLCP-40BT; 10—TLCP-60BT

图2 不同含量无机物填充 TLCP 材料在不同频率下的介电常数

通过表1和图2可看到,在100 MHz~17 GHz范围内,不同含量无机物填充体系的介电常数不随扫描频率增大而变化,此规律与TLCP树脂基材保持一致。但无机物的填充,改变了材料的介电常数,介电常数变化大小与填料种类及其填充量有关。

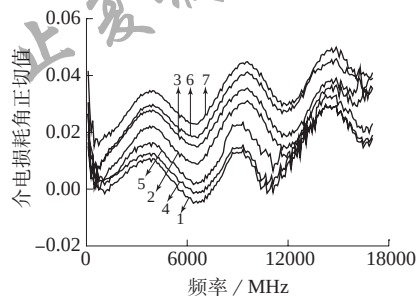
相比于纯TLCP树脂,在常规GF填充体系中,当GF质量分数为30%时,介电常数增加0.29,当GF质量分数提高到60%时,介电常数增加0.68,说明在常规GF填充体系中,随GF含量增加,介电常数会增大,但变化幅度不大;当选择更高介电常数的BT作为填料时,可获得更高介电常数TLCP材料,测试数据表明,填充质量分数30%的BT时,介电常数可增加1.27达到4.68,进一步提高BT质量分数到60%时,介电常数增加3.64,呈现倍增达到7.05;当选择介电常数更低的HGB作为填料时,可以获得较低介电常数TLCP材料,HGB含量越大,材料介电常数下降越大,当填充质量分数30%的HGB时,介电常数相比纯TLCP下降1达到2.42左右。这意味着可通过调整共混改性的配方包括填料种类或含量,获得高频下介电常数在2.42~7.05范围内的TLCP材料。

2.2 介电损耗分析

介电损耗是指电介质在交变电场作用下,由于介质电导和介质极化的滞后效应,在其内部引起的能量损耗,最终以热能形式耗散,按形成机理可分为弛豫损耗、共振损耗以及电导损耗三类^[7],一般用无量纲的介电损耗角正切值来表征。

王惠民等^[11]对I型和II型TLCP树脂介电损耗进行研究,发现I型xydar树脂介电损耗峰值出现在150~350℃,随着频率的增加,极值点向高温方向移动;并认为损耗峰值来源于弛豫损耗和共振损耗,但由于其进行测试的频率最高只做到100 kHz,远远未达到共振损耗达到最大时所需频率100~1000 GHz,因此此时出现的介电损耗峰值应该主要归为弛豫损耗峰值的贡献。

笔者对介电性能的测试均是在常温下进行,依据介电损耗机理可推断在测试频率为100 MHz~17 GHz下,介电损耗不可能出现明显损耗峰值,实际测得的具体介电损耗数据如图3所示。

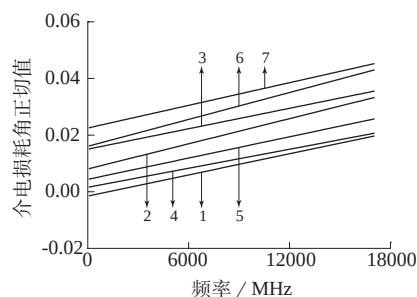


1—TLCP0; 2—TLCP-30GF; 3—TLCP-60GF; 4—TLCP-10HGB;
5—TLCP-30HGB; 6—TLCP-30BT; 7—TLCP-60BT

图3 不同含量无机物填充 TLCP 材料在不同频率下的介电损耗角正切值

由图3可看到在100 MHz~17 GHz范围内,不同含量无机物填充体系的介电损耗随频率的变化曲线都是呈波浪线形式,且出现波峰波谷的频率基本一致,此波浪线形式是由于测试仪器系统误差导致。若对数值进行直线拟合,如图4所示,可明显看到不同材料介电损耗随频率增加而上升,这主要由于交变电场频率增大,使得单位时间内偶极矩转向极化、原子极化、电子极化总次数增加,从而导致总损耗增加。

通过图4还可得到,无机物的填充将使材料介电损耗增大,主要归因于无机物电导性明显大于TLCP树脂,无机物填充后材料电导损耗增加。即使可使介电常数降低的HGB也会使介电损耗略微增加;相同填充量(质量分数30%)下,BT填充体



1—TLCP0; 2—TLCP-30GF; 3—TLCP-60GF; 4—TLCP-10HGB;
5—TLCP-30HGB; 6—TLCP-30BT; 7—TLCP-60BT

图4 介电损耗角正切值数据拟合结果

系介电损耗最大, GF 填充体系次之, HGB 填充体系最小; 而相同填充体系中, 填料含量越多, 介电损耗越大。

3 结论

(1) 在频率 100 MHz~17 GHz 范围内, TLCP 树脂及其不同含量无机物填充改性 TLCP 材料的介电常数不随频率增大而变化, 介电损耗则随频率增大而上升。

(2) 当 GF 质量分数由 30% 增加到 60% 时, TLCP 材料的介电常数由 3.70 升至 4.09; 当 HGB 质量分数由 10% 增加到 30% 时, TLCP 材料的介电常数由 3.08 降至 2.42; 当 BT 质量分数由 30% 增加到 60% 时, TLCP 材料的介电常数由 4.68 升至 7.05。

(3) 填充无机物会使 TLCP 材料的介电损耗增大, 含量越高, 介电损耗越大。在无机物质量分数为 30% 的情况下, 介电损耗大小程度排序为: BT 改性 TLCP 材料 > GF 改性 TLCP 材料 > HGB 改性 TLCP 材料。

参考文献

- [1] Kubota H, Kosako S, Nakao K, et al. Macromolecular dispersion type liquid crystal display element and method of manufacturing the same:US6355314[P]. 2002-03-12.
- [2] Hirao A, Miyamoto H, Nishizawa H, et al. Recording Medium:US5800950[P]. 1998-09-01.
- [3] 马会茹, 段华军, 唐红. 液晶高分子分子复合材料的新进展[J]. 玻璃钢复合材料, 2001(6):13-15.

Ma Huiru, Duan Huajun, Tang Hong. New progress in molecular composite[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2001(6):13-

15.

- [4] 周广亮, 易庆锋, 蒋智强, 等. 低介电常数液晶聚合物材料的制备与研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(4):77-80.
- Zhou Guangliang, Yi Qingfeng, Jiang Zhiqiang, et al. Preparation and research of low dielectric constant liquid crystal polymer (LCP) materials[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(4):77-80.
- [5] Park S J, Jim F L, Lee C. Preparation and physical properties of hollow glass micarospheres reinforced epoxy matrix resins[J]. Materials Science and Engineering:A, 2005, 402(2):335-340.
- [6] 张翠琴, 周宏, 朱君. 环氧树脂/SiO₂空心球低介电常数材料的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2011, 44(3):1-9.
- Zhang Cuicui, Zhou Hong, Zhu Jun. Preparation and characterization of epoxy/SiO₂ hollow spheres composites with low dielectric constant[J]. Insulating Materials, 2011, 44(3):1-9.
- [7] Yung K C, Zhu B L, Yue T M, et al. Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(2):260-264.
- [8] Qi L, Lee B L, Chen S, et al. High-dielectric-constant silver-epoxy composites as embedded dielectrics[J]. Advanced Materials, 2005, 17:1777-1781.
- [9] Kim P, Jones S C, Hotchkiss P J, et al. Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength[J]. Advanced Materials, 2007, 19:1 001-1 005.
- [10] 卢鹏荐, 王一龙, 孙志刚等. 高介电常数、低介电损耗的聚合物基复合材料[J]. 化学进展, 2010, 22(8):1 619-1 625.
- Lu Pengjian, Wang Yilong, Sun Zhigang, et al. Polymer-based composites with high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(8):1 619-1 625.
- [11] 王惠民, 梁伟荣. 液晶聚合物薄膜的介电性能[J]. 液晶与显示, 1999, 14(4):238-242.
- Wang Huimin, Liang Weirong. Dielectric properties of liquid crystalline polymer films[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 1999, 14(4):238-242.
- [12] 肖中鹏, 麦堪成, 曹民, 等. 热致液晶聚合物的研究进展[J]. 广州化工, 2013, 41(3):9-12.
- Xiao Zhongpeng, Mai Kancheng, Cao Min, et al. The research development of thermotropic liquid crystalline polymers[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(3):9-12.
- [13] 李景德, 雷德铭. 电介质材料物理和应用[M]. 广州: 中山大学出版社, 1992.
- Li Jingde, Lei Deming. Physics and applications of dielectric materials[M]. Guangzhou: Sun Yat-Sen University Press, 1992.

影响[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(9):23-26.

You Gexin, Mei Shuqin, Zeng Tao, et al. Influence of wind amount on structures and properties of dry spinning spandex[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(9):23-26.

(上接第 104 页)

Zhang Shijie. Study on the intermolecular H-bond interactions in segmented polyurethane-ureas[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2006.

- [16] 游革新, 梅淑琴, 曾韬, 等. 甬道风量对干纺氨纶结构与性能的