(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119340004 A
(43)申请公布日 2025.01.21

(21)申请号 202411541755.2

(22)申请日 2024.10.31

(71)申请人 东莞市领康特种导体有限公司
地址 523000 广东省东莞市横沥镇田饶步工业区工业大厦B栋四楼(轴7-轴12)

(72)发明人 左新明

(74)专利代理机构 东莞大力狮专利代理事务所(特殊普通合伙) 44328
专利代理师 陈子勋

(51)Int.Cl.
H01B 7/28(2006.01)
H01B 7/00(2006.01)
H01B 7/18(2006.01)
H01B 7/17(2006.01)
H01B 7/02(2006.01)
H01B 7/29(2006.01)
H01B 3/40(2006.01)
H01B 1/04(2006.01)
H01B 3/44(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
C08K 7/24(2006.01)
C08K 9/12(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)

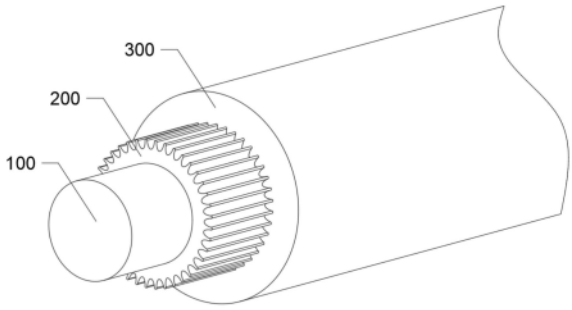
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线

(57)摘要

本发明公开了一种直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,属于复合导线加工技术领域,用于解决现有技术中超细微铜箔丝复合导线的耐腐蚀性能、机械强度、电磁屏蔽性能和绝缘强度有待进一步提高的技术问题;本发明包括铜箔丝线芯、含氟防腐层和外防护层,绝缘层包括含氟防腐层和外防护层,含氟防腐层由氟增强改性树脂熔融包覆在铜箔丝线芯外部固化后得到,本发明是通过优化含氟防腐层与外防护层的材料组成,通过氟防腐层与外防护层相互配合,在提高复合导线机械强度和耐腐蚀性能的同时,还提高复合导线的电磁屏蔽效能与绝缘强度。



CN 119340004 A

1.直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,包括铜箔丝线芯(100)和包覆在铜箔丝线芯(100)外部的绝缘层,其特征在于,所述绝缘层包括含氟防腐层(200)和外防护层(300),所述含氟防腐层(200)由氟增强改性树脂熔融包覆在铜箔丝线芯(100)外部固化后得到,所述含氟防腐层(200)的外表面设有与铜箔丝线芯(100)平行设置的若干沟槽,所述外防护层(300)由复合聚乙烯熔融包覆在含氟防腐层(200)外部固化后得到;

所述复合聚乙烯由按重量份计的100份聚乙烯混合物和10-15份环氧树脂组成,其中,聚乙烯混合物由按重量份计的100份低密度聚乙烯、30-40份改性聚乙烯和12-16份改性石墨组成。

2.根据权利要求1所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,氟增强改性树脂由以下步骤加工得到:

A1、将丙烯酸丁酯、丙烯酸全氟辛酯、端乙烯基硅油、油胺和甲苯加入到氮气保护的反应釜中搅拌,反应釜温度升高至75-85℃,向反应釜中加入引发剂,保温反应6-8h,后处理得到含氟树脂;

A2、将含氟树脂、环氧树脂加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至190-200℃,熔融拌和30-50min,得到氟增强改性树脂。

3.根据权利要求2所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,步骤A1中,所述丙烯酸丁酯、丙烯酸全氟辛酯、端乙烯基硅油、油胺、甲苯和引发剂的用量比为60-70g:15-18g:10-12g17-19g:500mL:0.8-1.2g,所述引发剂为偶氮二异丁腈;步骤A2中,所述含氟树脂、环氧树脂的重量比为7:2-3,所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂E-51。

4.根据权利要求1所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线线,其特征在于,改性聚乙烯由以下步骤加工得到:

B1、将低密度聚乙烯粉末、茶多酚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和引发剂合均匀后加入到温度为185-195℃的密炼机中,设置密炼机转速为50-60r/min,密炼10-15min,得到混合料;

B2、将混合料转移到平板硫化机中,平板硫化机温度升高至190-200℃,压力升高至9-10MPa,保温保压处理5-10min,后处理得到改性聚乙烯。

5.根据权利要求4所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,步骤B1中,所述低密度聚乙烯粉末、茶多酚和甲基丙烯酸缩水甘油酯和引发剂的重量比为100:1:5-7:0.5,所述引发剂为过氧化苯甲酰。

6.根据权利要求1所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,改性石墨由以下步骤加工得到:

C1、将鳞片石墨粉、改性剂加入到反应釜中,室温下搅拌30-40min,后处理得到活化石墨粉;

C2、将活化石墨粉放置到氮气氛围的管式炉中,管式炉温度升高至300-350℃,保温处理10-20min,降温出料,得到膨胀石墨;

C3、将膨胀石墨、五羰基铁、煤油加入到氮气保护的高压反应釜中密闭搅拌,高压反应釜温度升高至260-280℃,保温处理90-120min,后处理得到负载型膨胀石墨;

C4、将负载型膨胀石墨、改性纳米二氧化硅、正硅酸乙酯、无水乙醇加入到反应釜中,超声分散30-50min后搅拌,反应釜温度升高至50-60℃,向反应釜中加入催化剂,保温反应60-90min,后处理得到改性石墨。

7.根据权利要求6所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,步骤C1中,所述鳞片石墨粉和改性剂的用量比为1g:8-12mL,所述改性剂由高锰酸钾和80-90wt%硫酸按用量比1g:7mL混合均匀后得到;步骤C3中,所述膨胀石墨、五羰基铁、煤油的用量比为7g:1g:500mL;步骤C4中,所述负载型膨胀石墨、改性纳米二氧化硅、正硅酸乙酯、无水乙醇和催化剂的用量比为10g:4g:3g:100mL:10mL,所述催化剂为0.3-0.5mol/L氢氧化钠溶液。

8.根据权利要求6所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,改性纳米二氧化硅由以下步骤加工得到:

D1、将纳米二氧化硅、无水乙醇和3-氨基丙基三乙氧基硅烷加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至50-60℃,向反应釜中加入催化剂,保温反应50-60min,后处理得到活化二氧化硅粉末;

D2、将活化二氧化硅粉末、甲苯加入到氮气保护的反应釜中搅拌,室温下,向反应釜中加入异氰酸丙基三乙氧基硅烷,搅拌40-50min,后处理得到改性纳米二氧化硅。

9.根据权利要求8所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,步骤D1中,所述纳米二氧化硅、无水乙醇、3-氨基丙基三乙氧基硅烷和催化剂的用量比为5g:30mL:1g:5mL,所述催化剂为0.3-0.5mol/L氢氧化钠溶液;步骤D2中,所述活化二氧化硅粉末、甲苯和异氰酸丙基三乙氧基硅烷的用量比为5g:50mL:2g。

10.根据权利要求1所述的直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,其特征在于,导线整体外直径为0.02mm--0.05mm。

直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线

技术领域

[0001] 本发明涉及复合导线加工技术领域,具体涉及直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线。

背景技术

[0002] 超微细铜箔丝导线是一种采用超微细的铜箔丝作为导电核心,通过特定的复合工艺,将铜箔丝与绝缘层以及保护套等复合在一起的导线材料,超微细的铜箔丝不仅保持传统铜箔丝的优点,还进一步提高导线的微型化和集成化水平。

[0003] 现有技术,公开号为CN107170535A的一篇中国发明专利,公开了一种超细皮芯丝导线及其制作设备,包括皮层及芯层,导线的截面呈圆形,芯层的截面为圆形,皮层的截面为圆环形型,皮层包裹与芯层外部,芯层由炭黑微粒与聚苯胺的混合物组成的导电材料制成,皮层由高分子聚合物绝缘材料制成,皮层外部还设有耐磨槽,耐磨槽由上至下绕于皮层外部;

[0004] 在现有技术中,柔性电子产品如柔性显示屏、柔性传感器等,需要导线具有极高的柔韧性和微型化水平,超微细铜箔丝导线以其良好的柔韧性和微型化特性,成为这些产品的理想连接线材料,但是,传统的超微细铜箔丝复合导线选择以铜为主要材料,很容易受到外界腐蚀,并且自身的机械强度较低,在使用过程中,容易受到外界作用力而发生断裂,同时,在高集成的电路环境中,信号传输容易受到环境中的电磁干扰,而传统的复合导线通常会以牺牲外部绝缘层的绝缘电阻向材料中加入导电粒子的方式提高材料的电磁屏蔽性能,导致复合导线的绝缘性能有待进一步提高。

[0005] 针对此方面的技术缺陷,现提出一种解决方案。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,用于解决现有技术中超细微铜箔丝复合导线的耐腐蚀性能、机械强度差,以及复合导线的电磁屏蔽性能与绝缘强度有待进一步提高的技术问题。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:直径0.02mm至0.05mm的超微细铜箔丝复合导线,包括铜箔丝线芯、含氟防腐层和外防护层,所述绝缘层包括含氟防腐层和外防护层,所述含氟防腐层由氟增强改性树脂熔融包覆在铜箔丝线芯外部固化后得到,所述含氟防腐层的外表面设有与铜箔丝线芯平行设置的若干沟槽,所述外防护层由复合聚乙烯熔融包覆在含氟防腐层外部固化后得到;

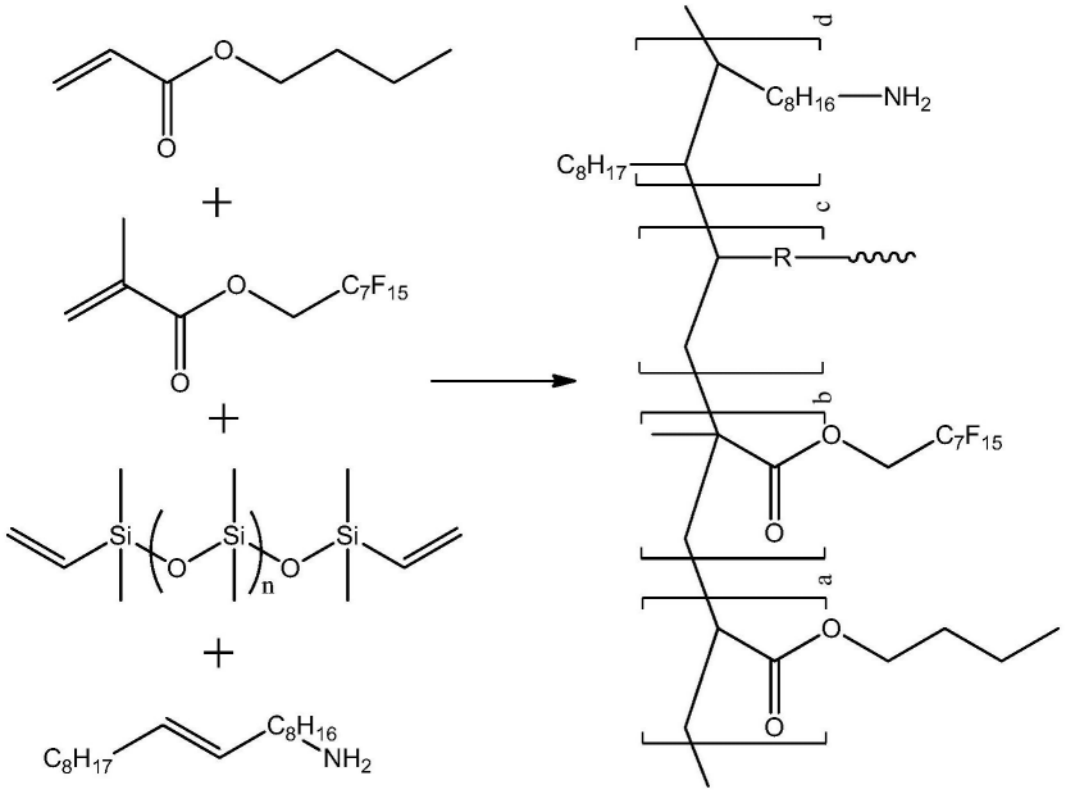
[0008] 所述复合聚乙烯由按重量份计的100份聚乙烯混合物和10-15份环氧树脂组成,其中,聚乙烯混合物由按重量份计的100份低密度聚乙烯、30-40份改性聚乙烯和12-16份改性石墨组成。

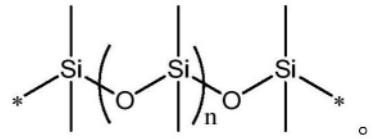
[0009] 进一步的,氟增强改性树脂由以下步骤加工得到:

[0010] A1、将丙烯酸丁酯、丙烯酸全氟辛酯、端乙烯基硅油、油胺和甲苯加入到氮气保护

的反应釜中搅拌,反应釜温度升高至75-85℃,向反应釜中加入引发剂,保温反应6-8h,后处理得到含氟树脂;

[0011] 含氟树脂的合成反应式为:

[0012] 

[0013] 式中:R: 。

[0014] 含氟树脂的合成反应原理为:

[0015] 在引发剂方作用下,以丙烯酸丁酯、丙烯酸全氟辛酯、端乙烯基硅油、油胺分子上的烯烃双键为活性反应位点,引发自由基聚合反应,形成以聚硅氧烷链段交联的聚烯烃链段,并且,聚烯烃链段上修饰有含氟支链、烷烃支链和辛氨支链,制备得到含氟树脂。

[0016] A2、将含氟树脂、环氧树脂加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至190-200℃,熔融拌和30-50min,得到氟增强改性树脂。

[0017] 进一步的,步骤A1中,所述丙烯酸丁酯、丙烯酸全氟辛酯、端乙烯基硅油、油胺、甲苯和引发剂的用量比为60-70g:15-18g:10-12g:17-19g:500mL:0.8-1.2g,所述引发剂为偶氮二异丁腈,所述后处理包括:反应完成之后,反应釜温度升高至80-90℃,减压蒸除溶剂,得到含氟树脂;步骤A2中,所述含氟树脂、环氧树脂的重量比为7:2-3,所述环氧树脂为双酚A型环氧树脂E-51。

[0018] 进一步的,改性聚乙烯由以下步骤加工得到:

[0019] B1、将低密度聚乙烯粉末、茶多酚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和引发剂合均匀后加入到温度为185-195℃的密炼机中,设置密炼机转速为50-60r/min,密炼10-15min,得到混合料;

[0020] B2、将混合料转移到平板硫化机中,平板硫化机温度升高至190-200℃,压力升高

至9-10MPa,保温保压处理5-10min,后处理得到改性聚乙烯。

[0021] 改性聚乙烯的合成反应机理为:

[0022] 以茶多酚为抗氧剂,将低密度聚乙烯粉末、甲基丙烯酸缩水甘油酯和引发剂进行混合均匀后,以甲基丙烯酸缩水甘油酯上的烯烃双键为活性反应位点,经硫化处理,促进甲基丙烯酸缩水甘油酯与低密度聚乙烯分子链发生交联键合,在聚乙烯分子链上修饰大量的环氧基,制备得到改性聚乙烯。

[0023] 进一步的,步骤B1中,所述低密度聚乙烯粉末、茶多酚和甲基丙烯酸缩水甘油酯和引发剂的重量比为100:1:5-7:0.5,所述引发剂为过氧化苯甲酰;步骤B2中,所述后处理包括:硫化完成之后,降温出料,粉碎,将粉末与二甲苯按用量浓1g:200mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至回流,保温搅拌至体系溶解,反应釜温度降低至室温,向反应釜中加入石油醚,有大量固体析出,抽滤,滤饼转移到温度为60-70℃的干燥箱中,干燥至恒重,得到改性聚乙烯。

[0024] 进一步的,改性石墨由以下步骤加工得到:

[0025] C1、将鳞片石墨粉、改性剂加入到反应釜中,室温下搅拌30-40min,后处理得到活化石墨粉;

[0026] C2、将活化石墨粉放置到氮气氛围的管式炉中,管式炉温度升高至300-350℃,保温处理10-20min,降温出料,得到膨胀石墨;

[0027] C3、将膨胀石墨、五羰基铁、煤油加入到氮气保护的高压反应釜中密闭搅拌,高压反应釜温度升高至260-280℃,保温处理90-120min,后处理得到负载型膨胀石墨;

[0028] 负载型膨胀石墨的合成反应机理为:

[0029] 将鳞片石墨粉与改性剂混合,并在室温下搅拌,改性剂中的氧化性物质会攻击石墨的碳原子,形成碳氧键,增加石墨表面的活性位点,改变了石墨的表面性质,为后续的高温膨胀提供了条件,通过双氧水进一步氧化石墨表面的碳原子,形成更多的碳氧键和羧基官能团,得到活化石墨粉;在高温下,石墨层间的水蒸气、二氧化碳等氧化产物快速逸出,产生巨大的内压,同时,石墨层间的碳原子在高温下重新排列,形成更加疏松的结构,使得石墨在高温下迅速膨胀,形成膨胀石墨;在高温下,五羰基铁分解产生铁原子或铁纳米颗粒以及一氧化碳,产生的铁原子或铁纳米颗粒吸附在膨胀石墨上,形成负载型膨胀石墨。

[0030] C4、将负载型膨胀石墨、改性纳米二氧化硅、正硅酸乙酯、无水乙醇加入到反应釜中,超声分散30-50min后搅拌,反应釜温度升高至50-60℃,向反应釜中加入催化剂,保温反应60-90min,后处理得到改性石墨。

[0031] 改性石墨的合成反应机理为:

[0032] 在碱性条件下,改性纳米二氧化硅、正硅酸乙酯分子中的硅氧烷键水解生成硅羟基,并以硅羟基为反应活性位点与负载型膨胀石墨表面的活性含氧基发生缩合反应,在负载型膨胀石墨的表面包覆一层纳米二氧化硅和聚硅氧烷包覆层,制备得到改性石墨。

[0033] 进一步的,步骤C1中,所述鳞片石墨粉和改性剂的用量比为1g:8-12mL,所述改性剂由高锰酸钾和80-90wt%硫酸按用量比1g:7mL混合均匀后得到,所述后处理包括:反应完成之后,抽滤至无液体滴落,滤饼和20-30wt%双氧水按用量比1g:8-10mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至75-85℃,搅拌60-80min,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼转移到温度70-80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化

石墨粉;步骤C3中,所述膨胀石墨、五羰基铁、煤油的用量比为7g:1g:500mL,所述后处理包括:反应完成之后,高压反应釜压力降低至室温,离心,固体物用丙酮洗涤5次后抽干,滤饼转移到温度为60-70℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到负载型膨胀石墨;步骤C4中,所述负载型膨胀石墨、改性纳米二氧化硅、正硅酸乙酯、无水乙醇和催化剂的用量比为10g:4g:3g:100mL:10mL,所述催化剂为0.3-0.5mol/L氢氧化钠溶液,所述后处理包括:反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为70-80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性石墨。

[0034] 进一步的,改性纳米二氧化硅由以下步骤加工得到:

[0035] D1、将纳米二氧化硅、无水乙醇和3-氨基丙基三乙氧基硅烷加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至50-60℃,向反应釜中加入催化剂,保温反应50-60min,后处理得到活化二氧化硅粉末;

[0036] D2、将活化二氧化硅粉末、甲苯加入到氮气保护的反应釜中搅拌,室温下,向反应釜中加入异氰酸丙基三乙氧基硅烷,搅拌40-50min,后处理得到改性纳米二氧化硅。

[0037] 改性二氧化硅的合成反应机理为:

[0038] 通过3-氨基丙基三乙氧基硅烷对纳米二氧化硅进行表面包覆修饰,制备得到表面修饰有大量氨基的活化二氧化硅粉末;在氮气保护下,异氰酸丙基三乙氧基硅烷上的异氰酸酯基与活化二氧化硅粉末表面上的氨基发生缩合反应,制备得到三乙氧基硅烷修饰活化二氧化硅粉末的改性纳米二氧化硅。

[0039] 进一步的,步骤D1中,所述纳米二氧化硅、无水乙醇、3-氨基丙基三乙氧基硅烷和催化剂的用量比为5g:30mL:1g:5mL,所述催化剂为0.3-0.5mol/L氢氧化钠溶液,所述后处理包括:反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为70-80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化二氧化硅粉末;步骤D2中,所述活化二氧化硅粉末、甲苯和异氰酸丙基三乙氧基硅烷的用量比为5g:50mL:2g,所述后处理包括:反应完成之后,抽滤,滤饼用甲苯洗涤3次后抽干,滤饼转移到温度为70-80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性纳米二氧化硅。

[0040] 进一步的,导线整体外直径为0.02mm--0.05mm,例如0.02mm、0.03mm、0.04mm、0.05mm,柔软性好,具有耐屈性、抗拉强度好,导电性好。

[0041] 本发明具备下述有益效果:

[0042] 1、本发明的超微细铜箔丝复合导线,通过选取细铜箔丝为导体芯,通过热涂覆在其外部依次形成含氟防腐层和外防护层,通过优化含氟防腐层的成型结构和含氟防腐层与外防护层的材料组成,在增加含氟防腐层与外防护层之间的接触面积的同时,使得含氟防腐层与外防护层之间紧密接触,提高材料的机械强度和耐腐蚀性能,通过优化外防护层组成原料的物料的制备方法,在提高复合导线的电磁屏蔽效能的同时,增加复合导线材料的绝缘强度。

[0043] 2、本发明的超微细铜箔丝复合导线,在制备过程中,通过在含氟树脂中引入丙烯酸全氟辛酯作为含氟单体,提高树脂的耐候性、耐化学腐蚀性和热稳定性,同时,丙烯酸丁酯和端乙烯基硅油的加入可以改善树脂的柔韧性和加工性,提高复合导线的拉伸强度,通过引入双酚A型环氧树脂,在高温环境下,环氧树脂与氨基、羟基等活性基团发生开环缩合,形成交联键合的同时形成羟基,增强树脂的交联密度和分子间作用力,从而进一步提高复

合导线的拉伸强度,并且,氟原子的电负性高,极化率低,使得含氟树脂具有优异的绝缘性能,从而提高复合导线的体积电阻率,双酚A型环氧树脂本身也具有一定的耐腐蚀性和绝缘性,其与含氟树脂相互配合,进一步的提高其耐腐蚀与绝缘强度。

[0044] 3、本发明的超微细铜箔丝复合导线,以改性石墨与改性聚乙烯为增强改性剂对低密度聚乙烯进行增强改性,在高温作用下,改性聚乙烯分子上的环氧基与改性石墨分子上的亚氨基发生开环缩合,在低密度聚乙烯材料中形成交联增强网络,得到聚乙烯混合物,石墨与聚硅氧烷均具有良好的化学稳定性,复合聚乙烯的多相结构的形成以及各组分的相互作用,在含氟防腐层外部形成防护层,进一步的提高复合导线的耐腐蚀性能;双酚A型环氧树脂对聚乙烯混合物进行增强,制备得到复合聚乙烯,复合聚乙烯分子中的硅氧烷键在高温和水蒸气做催化剂的条件下形成分解成高反应活性的硅羟基,其与含氟防腐层表面或复合聚乙烯分子中的羟基、亚氨基等活性基团反应,形成交联键合,提高材料的交联度,进而提高材料的机械强度,在制备改性石墨时,通过在石墨上负载金属粒子,提高其导电性能,通过纳米二氧化硅粒子与聚硅氧烷对负载型膨胀石墨进行包覆改性,对负载型膨胀石墨做绝缘保护的同时,利用其表面的活性,使得改性石墨能够在改性聚乙烯中均匀分散,从而在外防护层中形成导电网络,进而有效反射和吸收电磁波,在提高材料的电磁屏蔽性能的同时,保证材料的绝缘性能。

附图说明

[0045] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图做简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅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他的附图。

[0046] 图1为本发明中超微细铜箔丝复合导线的立体结构示意图;

[0047] 图2为本发明中超微细铜箔丝复合导线的截断面结构示意图。

[0048] 图中:100、铜箔丝线芯;200、含氟防腐层;300、外防护层。

具体实施方式

[0049] 下面将结合实施例对本发明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前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0050] 本申请中,端乙烯基硅油选自绿联(济宁)化学科技有限公司的双乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷,粘度(25℃):100±10MPa·S,乙烯基含量(摩尔比):2.60±0.20%;低密度聚乙烯粉末选自东莞市伟才塑胶原料有限公司,品牌为中石化茂名,密度为0.918g/cm^3,熔点122℃。

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线用氟增强改性树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0053] A1、制备含氟树脂

[0054] 称取:丙烯酸丁酯600g、丙烯酸全氟辛酯150g、端乙烯基硅油100g、油胺170g和甲苯5L加入到氮气保护的反应釜中搅拌,反应釜温度升高至75℃,向反应釜中加入偶氮二异丁腈8g,保温反应6h,反应完成之后,反应釜温度升高至80℃,减压蒸除溶剂,得到含氟树脂。

[0055] A2、氟增强改性树脂

[0056] 将含氟树脂、双酚A型环氧树脂E-51按重量比7:2加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至190℃,熔融拌和30min,得到氟增强改性树脂。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线用氟增强改性树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0059] A1、制备含氟树脂

[0060] 称取:丙烯酸丁酯650g、丙烯酸全氟辛酯165g、端乙烯基硅油110g、油胺180g和甲苯5L加入到氮气保护的反应釜中搅拌,反应釜温度升高至80℃,向反应釜中加入偶氮二异丁腈10g,保温反应7h,反应完成之后,反应釜温度升高至85℃,减压蒸除溶剂,得到含氟树脂。

[0061] A2、氟增强改性树脂

[0062] 将含氟树脂、双酚A型环氧树脂E-51按重量比7:2.5加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至195℃,熔融拌和40min,得到氟增强改性树脂。

[0063] 实施例3

[0064] 本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线用氟增强改性树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0065] A1、制备含氟树脂

[0066] 称取:丙烯酸丁酯700g、丙烯酸全氟辛酯7180g、端乙烯基硅油120g、油胺190g和甲苯5L加入到氮气保护的反应釜中搅拌,反应釜温度升高至85℃,向反应釜中加入偶氮二异丁腈12g,保温反应8h,反应完成之后,反应釜温度升高至90℃,减压蒸除溶剂,得到含氟树脂。

[0067] A2、氟增强改性树脂

[0068] 将含氟树脂、双酚A型环氧树脂E-51按重量比7:3加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至200℃,熔融拌和50min,得到氟增强改性树脂。

[0069] 实施例4

[0070] 本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线用复合聚乙烯的制备方法,包括以下步骤:

[0071] B1、制备改性聚乙烯

[0072] 将低密度聚乙烯粉末、茶多酚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和过氧化苯甲酰按重量比为100:1:5:0.5均匀后加入到温度为185℃的密炼机中,设置密炼机转速为50r/min,密炼10min,得到混合料;

[0073] 将混合料转移到平板硫化机中,平板硫化机温度升高至190℃,压力升高至9MPa,保温保压处理5min,降温出料,粉碎,将粉末与二甲苯按用量浓1g:200mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至回流,保温搅拌至体系溶解,反应釜温度降低至室温,按向反应釜中

加入与二甲苯等体积量的石油醚,有大量固体析出,抽滤,滤饼转移到温度为60℃的干燥箱中,干燥至恒重,得到改性聚乙烯。

[0074] B2、制备膨胀石墨

[0075] 将高锰酸钾和80wt％硫酸按1g:7mL混合均匀,得到改性剂;

[0076] 将鳞片石墨粉、改性剂按1g:8mL加入到反应釜中,室温下搅拌30min,反应完成之后,抽滤至无液体滴落,滤饼和20wt％双氧水按用量比1g:8mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至75℃,搅拌60min,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼转移到温度70℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化石墨粉;

[0077] 将活化石墨粉放置到氮气氛围的管式炉中,管式炉温度升高至300℃,保温处理10min,降温出料,得到膨胀石墨。

[0078] B3、制备负载型膨胀石墨

[0079] 称取:膨胀石墨70g、五羰基铁10g、煤油5L加入到氮气保护的高压反应釜中密闭搅拌,高压反应釜温度升高至260℃,升温过程中,通过泄压阀控制高压反应釜压力低于0.2MPa,保温处理90min,反应完成之后,高压反应釜压力降低至室温,离心,固体物用丙酮洗涤5次后抽干,滤饼转移到温度为60℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到负载型膨胀石墨。

[0080] B4、制备改性纳米二氧化硅

[0081] 称取:纳米二氧化硅50g、无水乙醇300mL和3-氨基丙基三乙氧基硅烷10g加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至50℃,向反应釜中加入0.3mol/L氢氧化钠溶液50mL,保温反应50min,反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为70℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化二氧化硅粉末;

[0082] 称取:活化二氧化硅粉末50g、甲苯500mL加入到氮气保护的反应釜中搅拌,室温下,向反应釜中加入异氰酸丙基三乙氧基硅烷20g,搅拌40min,反应完成之后,抽滤,滤饼用甲苯洗涤3次后抽干,滤饼转移到温度为70℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性纳米二氧化硅。

[0083] B5、制备改性石墨

[0084] 称取:负载型膨胀石墨100g、改性纳米二氧化硅40g、正硅酸乙酯30g、无水乙醇1000mL加入到反应釜中,超声分散30min后搅拌,反应釜温度升高至50℃,向反应釜中加入0.3mol/L氢氧化钠溶液10mL,保温反应60min,反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为70℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性石墨。

[0085] B6、制备复合聚乙烯

[0086] 按重量份称取:低密度聚乙烯100份、改性聚乙烯30份和改性石墨12份加入到双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机从进料端朝向出料端的6个温度区段的温度依次为190℃、195℃、195℃、195℃、195℃、200℃,双螺杆挤出机的主轴转速为15r/min,熔融挤出后粉碎,得到聚乙烯混合物;

[0087] 按重量份称取:聚乙烯混合物100份和双酚A型环氧树脂E-51 10份加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至190℃,熔融拌和30min,得到复合聚乙烯。

[0088] 实施例5

[0089] 本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线用复合聚乙烯的制备方法,包括以下步骤:

[0090] B1、制备改性聚乙烯

[0091] 将低密度聚乙烯粉末、茶多酚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和过氧化苯甲酰按重量比为100:1:6:0.5均匀后加入到温度为190℃的密炼机中,设置密炼机转速为55r/min,密炼13min,得到混合料;

[0092] 将混合料转移到平板硫化机中,平板硫化机温度升高至195℃,压力升高至9.5MPa,保温保压处理8min,降温出料,粉碎,将粉末与二甲苯按用量浓1g:200mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至回流,保温搅拌至体系溶解,反应釜温度降低至室温,按向反应釜中加入与二甲苯等体积量的石油醚,有大量固体析出,抽滤,滤饼转移到温度为65℃的干燥箱中,干燥至恒重,得到改性聚乙烯。

[0093] B2、制备膨胀石墨

[0094] 将高锰酸钾和80-90wt%硫酸按1g:7mL混合均匀,得到改性剂;

[0095] 将鳞片石墨粉、改性剂按1g:10mL加入到反应釜中,室温下搅拌35min,反应完成之后,抽滤至无液体滴落,滤饼和25wt%双氧水按用量比1g:9mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至80℃,搅拌70min,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼转移到温度75℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化石墨粉;

[0096] 将活化石墨粉放置到氮气氛围的管式炉中,管式炉温度升高至330℃,保温处理15min,降温出料,得到膨胀石墨。

[0097] B3、制备负载型膨胀石墨

[0098] 称取:膨胀石墨70g、五羰基铁10g、煤油5L加入到氮气保护的高压反应釜中密闭搅拌,高压反应釜温度升高至270℃,升温过程中,通过泄压阀控制高压反应釜压力低于0.2MPa,保温处理105min,反应完成之后,高压反应釜压力降低至室温,离心,固体物用丙酮洗涤5次后抽干,滤饼转移到温度为65℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到负载型膨胀石墨。

[0099] B4、制备改性纳米二氧化硅

[0100] 称取:纳米二氧化硅50g、无水乙醇300mL和3-氨基丙基三乙氧基硅烷10g加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至50-60℃,向反应釜中加入0.4mol/L氢氧化钠溶液50mL,保温反应55min,反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为75℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化二氧化硅粉末;

[0101] 称取:活化二氧化硅粉末50g、甲苯500mL加入到氮气保护的反应釜中搅拌,室温下,向反应釜中加入异氰酸丙基三乙氧基硅烷20g,搅拌45min,反应完成之后,抽滤,滤饼用甲苯洗涤3次后抽干,滤饼转移到温度为75℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性纳米二氧化硅。

[0102] B5、制备改性石墨

[0103] 称取:负载型膨胀石墨100g、改性纳米二氧化硅40g、正硅酸乙酯30g、无水乙醇1000mL加入到反应釜中,超声分散30-50min后搅拌,反应釜温度升高至50-60℃,向反应釜中加入0.4mol/L氢氧化钠溶液10mL,保温反应75min,反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为75℃的干燥箱中,真空干燥

至恒重,得到改性石墨。

[0104] B6、制备复合聚乙烯

[0105] 按重量份称取:低密度聚乙烯100份、改性聚乙烯35份和改性石墨14份加入到双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机从进料端朝向出料端的6个温度区段的温度依次为190℃、195℃、195℃、195℃、195℃、200℃,双螺杆挤出机的主轴转速为15r/min,熔融挤出后粉碎,得到聚乙烯混合物;

[0106] 按重量份称取:聚乙烯混合物100份和双酚A型环氧树脂E-51 13份加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至195℃,熔融拌和40min,得到复合聚乙烯。

[0107] 实施例6

[0108] 本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线用复合聚乙烯的制备方法,包括以下步骤:

[0109] B1、制备改性聚乙烯

[0110] 将低密度聚乙烯粉末、茶多酚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和过氧化苯甲酰按重量比为100:1:7:0.5均匀后加入到温度为195℃的密炼机中,设置密炼机转速为60r/min,密炼15min,得到混合料;

[0111] 将混合料转移到平板硫化机中,平板硫化机温度升高至200℃,压力升高至10MPa,保温保压处理10min,降温出料,粉碎,将粉末与二甲苯按用量浓1g:200mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至回流,保温搅拌至体系溶解,反应釜温度降低至室温,按向反应釜中加入与二甲苯等体积量的石油醚,有大量固体析出,抽滤,滤饼转移到温度为70℃的干燥箱中,干燥至恒重,得到改性聚乙烯。

[0112] B2、制备膨胀石墨

[0113] 将高锰酸钾和90wt％硫酸按1g:7mL混合均匀,得到改性剂;

[0114] 将鳞片石墨粉、改性剂按1g:12mL加入到反应釜中,室温下搅拌40min,反应完成之后,抽滤至无液体滴落,滤饼和30wt％双氧水按用量比1g:10mL加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至85℃,搅拌80min,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼转移到温度80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化石墨粉;

[0115] 将活化石墨粉放置到氮气氛围的管式炉中,管式炉温度升高至350℃,保温处理20min,降温出料,得到膨胀石墨。

[0116] B3、制备负载型膨胀石墨

[0117] 称取:膨胀石墨70g、五羰基铁10g、煤油5L加入到氮气保护的高压反应釜中密闭搅拌,高压反应釜温度升高至280℃,升温过程中,通过泄压阀控制高压反应釜压力低于0.2MPa,保温处理120min,反应完成之后,高压反应釜压力降低至室温,离心,固体物用丙酮洗涤5次后抽干,滤饼转移到温度为70℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到负载型膨胀石墨。

[0118] B4、制备改性纳米二氧化硅

[0119] 称取:纳米二氧化硅50g、无水乙醇300mL和3-氨基丙基三乙氧基硅烷10g加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至60℃,向反应釜中加入0.5mol/L氢氧化钠溶液50mL,保温反应60min,反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到活化二氧化硅粉末;

[0120] 称取:活化二氧化硅粉末50g、甲苯500mL加入到氮气保护的反应釜中搅拌,室温下,向反应釜中加入异氰酸丙基三乙氧基硅烷20g,搅拌50min,反应完成之后,抽滤,滤饼用甲苯洗涤3次后抽干,滤饼转移到温度为80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性纳米二氧化硅。

[0121] B5、制备改性石墨

[0122] 称取:负载型膨胀石墨100g、改性纳米二氧化硅40g、正硅酸乙酯30g、无水乙醇1000mL加入到反应釜中,超声分散50min后搅拌,反应釜温度升高至60℃,向反应釜中加入0.5mol/L氢氧化钠溶液10mL,保温反应90min,反应完成之后,反应釜温度降低至室温,抽滤,滤饼用纯化水洗涤至中性后抽干,滤饼放置到温度为80℃的干燥箱中,真空干燥至恒重,得到改性石墨。

[0123] B6、制备复合聚乙烯

[0124] 按重量份称取:低密度聚乙烯100份、改性聚乙烯40份和改性石墨16份加入到双螺杆挤出机中,双螺杆挤出机从进料端朝向出料端的6个温度区段的温度依次为190℃、195℃、195℃、195℃、195℃、200℃,双螺杆挤出机的主轴转速为15r/min,熔融挤出后粉碎,得到聚乙烯混合物;

[0125] 按重量份称取:聚乙烯混合物100份和双酚A型环氧树脂E-51 15份加入到反应釜中搅拌,反应釜温度升高至200℃,熔融拌和50min,得到复合聚乙烯。

[0126] 实施例7

[0127] 请参阅附图1-2,本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线的制备方法,包括以下步骤:

[0128] S1、将实施例1制备的氟增强改性树脂加入到温度为190℃的熔炼炉中,保温加热至氟增强改性树脂熔融,得到流体状的氟增强改性树脂涂覆液;

[0129] S2、将实施例4制备的复合聚乙烯加入到温度为190℃的熔炼炉中,保温加热至复合聚乙烯熔融,得到流体状的复合聚乙烯涂覆液;

[0130] S3、选取直径为0.02mm的铜箔丝作为铜箔丝线芯100,将其加热至500℃,保温处理2min,将其穿过装有氟增强改性树脂涂覆液的熔炼炉后,再穿过成型孔后,水冷降温固化,在铜箔丝线芯100的表面形成厚度为0.008mm的含氟防腐层200,且含氟防腐层200上设有若干与铜箔丝线芯100平行设置的沟槽,得到复合导线坯体;

[0131] S4、复合导线坯体不经过干燥穿过装有复合聚乙烯涂覆液的熔炼炉,再穿过成型孔后,降温固化,在复合导线坯体的表面形成厚度为0.015mm的外防护层300,得到绝缘层包覆线芯的复合导线。

[0132] 实施例8

[0133] 请参阅附图1-2,本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线的制备方法,包括以下步骤:

[0134] S1、将实施例2制备的氟增强改性树脂加入到温度为195℃的熔炼炉中,保温加热至氟增强改性树脂熔融,得到流体状的氟增强改性树脂涂覆液;

[0135] S2、将实施例5制备的复合聚乙烯加入到温度为195℃的熔炼炉中,保温加热至复合聚乙烯熔融,得到流体状的复合聚乙烯涂覆液;

[0136] S3、选取直径为0.03mm的铜箔丝作为铜箔丝线芯100,将其加热至600℃,保温处理

2.5min,将其穿过装有氟增强改性树脂涂覆液的熔炼炉后,再穿过成型孔后,水冷降温固化,在铜箔丝线芯100的表面形成厚度为0.010mm的含氟防腐层200,且含氟防腐层200上设有若干与铜箔丝线芯100平行设置的沟槽,得到复合导线坯体;

[0137] S4、复合导线坯体不经过干燥穿过装有复合聚乙烯涂覆液的熔炼炉,再穿过成型孔后,降温固化,在复合导线坯体的表面形成厚度为0.017mm的外防护层300,得到绝缘层包覆线芯的复合导线。

[0138] 实施例9

[0139] 请参阅附图1-2,本实施例提供一种超微细铜箔丝复合导线的制备方法,包括以下步骤:

[0140] S1、将实施例3制备的氟增强改性树脂加入到温度为200℃的熔炼炉中,保温加热至氟增强改性树脂熔融,得到流体状的氟增强改性树脂涂覆液;

[0141] S2、将实施例6制备的复合聚乙烯加入到温度为200℃的熔炼炉中,保温加热至复合聚乙烯熔融,得到流体状的复合聚乙烯涂覆液;

[0142] S3、选取直径为0.05mm的铜箔丝作为铜箔丝线芯100,将其加热至700℃,保温处理3min,将其穿过装有氟增强改性树脂涂覆液的熔炼炉后,再穿过成型孔后,水冷降温固化,在铜箔丝线芯100的表面形成厚度为0.012mm的含氟防腐层200,且含氟防腐层200上设有若干与铜箔丝线芯100平行设置的沟槽,得到复合导线坯体;

[0143] S4、复合导线坯体不经过干燥穿过装有复合聚乙烯涂覆液的熔炼炉,再穿过成型孔后,降温固化,在复合导线坯体的表面形成厚度为0.018mm的外防护层300,得到绝缘层包覆线芯的复合导线。

[0144] 对比例1

[0145] 本对比例与实施例9的区别在于,实施例3在制备氟增强树脂时,步骤A2中未加入双酚A环氧树脂。

[0146] 对比例2

[0147] 本对比例与实施例9的区别在于,实施例6在制备复合聚乙烯时,步骤B6在制备聚乙烯混合物时,未加入改性聚乙烯。

[0148] 对比例3

[0149] 本对比例与实施例9的区别在于,实施例6在制备复合聚乙烯时,取消步骤B5,以步骤B3中的负载型膨胀石墨替代步骤B6中的改性石墨。

[0150] 对比例4

[0151] 本对比例与实施例9的区别在于,实施例6在制备复合聚乙烯时,取消步骤B3,以步骤B2中的膨胀石墨替代步骤B6中的负载型膨胀石墨。

[0152] 性能测试:

[0153] 参照标准GB/T 11016.2-2009《塑料绝缘和橡皮绝缘电话软线第2部分:聚氯乙烯绝缘电话软线》测定实施例7-9和对比例1-4制备的复合导线的拉伸强度、断裂伸长率、最大弯曲度、20℃时体积电阻率;

[0154] 参照标准GB/T 30842-2014《高压试验室电磁屏蔽效能要求与测量方法》测定实施例7-9和对比例1-4制备的复合导线的屏蔽效能,具体测试结果见下表1。

[0155] 表1-试样的性能检测数据表

[0156]

组别 项目	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	最大弯曲度/mm	屏蔽效能/dB	体积电阻率/Ω·m
实施例7	31.7	362	16	36.5	1.65×10^{17}
实施例8	32.5	375	15	37.2	1.71×10^{17}
实施例9	31.8	368	16	36.8	1.68×10^{17}
对比例1	31.1	351	18	36.7	1.56×10^{17}
对比例2	28.6	305	22	32.3	1.42×10^{17}
对比例3	28.4	311	19	34.5	1.21×10^{17}
对比例4	31.5	365	16	35.7	1.65×10^{17}

[0157] 数据分析：

[0158] 对上表中的数据进行比较分析，本发明制备的复合导线的拉伸强度得到32.5MPa，断裂伸长率达到375％，最大弯曲度达到15mm，屏蔽效能达到37.2dB，体积电阻率达到$1.71\times10^{17}\Omega\cdot m$，各项性能数据均优于对比例，充分说明，本申请是通过优化含氟防腐层与外防护层的材料组成，通过氟防腐层与外防护层相互配合，在提高复合导线机械强度和耐腐蚀性能的同时，还提高复合导线的电磁屏蔽效能与绝缘强度。

[0159] 以上公开的本发明优选实施例只是用于帮助阐述本发明。优选实施例并没有详尽叙述所有的细节，也不限制该发明仅为的具体实施方式。显然，根据本说明书的内容，可做很多的修改和变化。本说明书选取并具体描述这些实施例，是为了更好地解释本发明的原理和实际应用，从而使所属技术领域技术人员能很好地理解和利用本发明。本发明仅受权利要求书及其全部范围和等效物的限制。

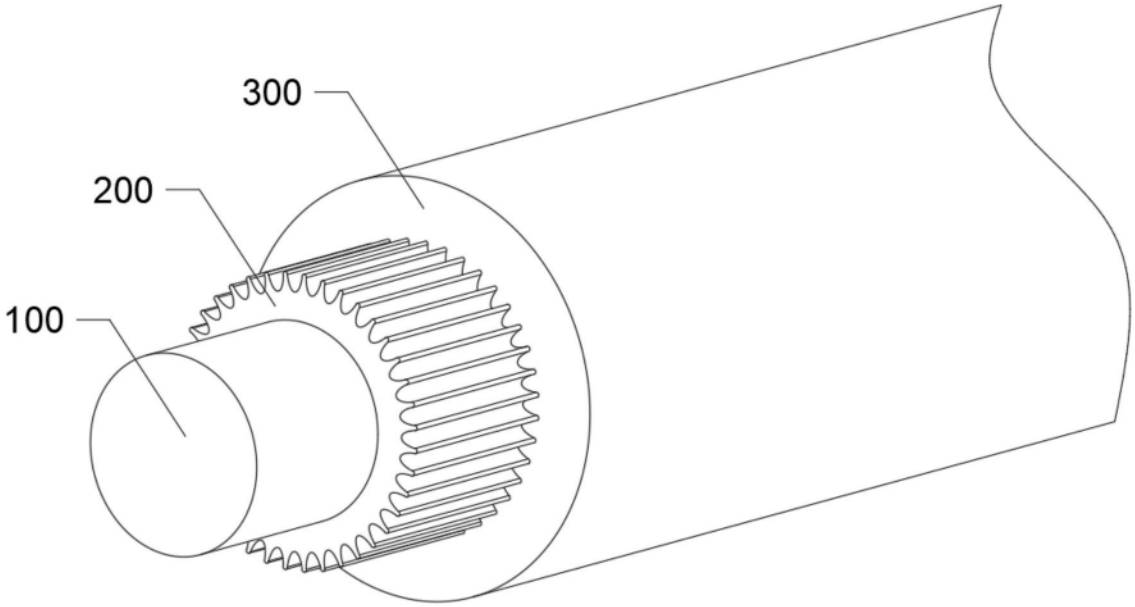


图1

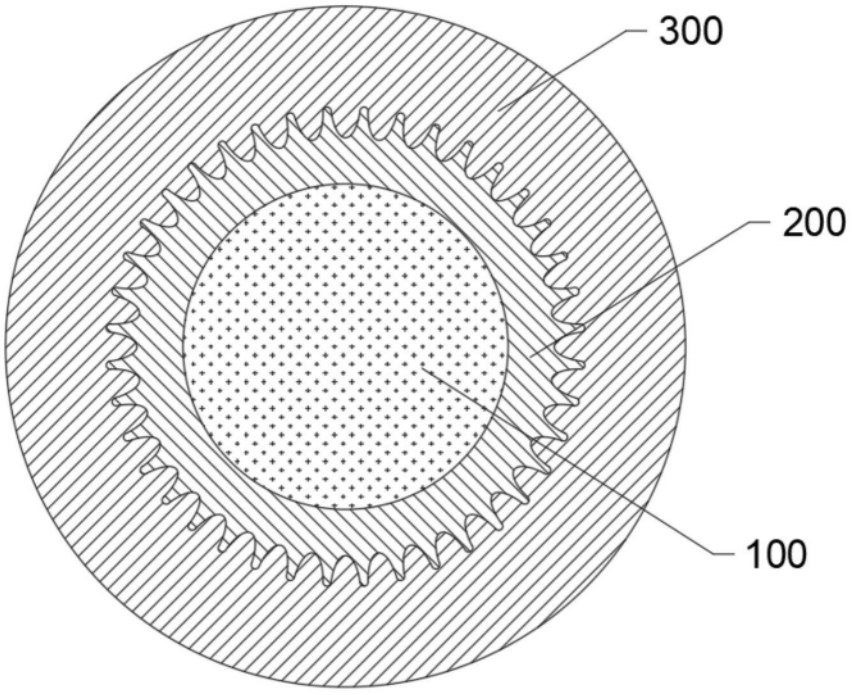


图2