

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580030877.4

[51] Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 15 日

[11] 公开号 CN 101018828A

[22] 申请日 2005.9.13

[21] 申请号 200580030877.4

[30] 优先权

[32] 2004.9.14 [33] JP [31] 266356/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/017233 2005.9.13

[87] 国际公布 WO2006/030945 英 2006.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.14

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 长尾勇志 山本龙之

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

导电树脂组合物及其生产方法和用途

[57] 摘要

本发明的导电树脂组合物能够不附聚地均匀分散在树脂中，该导电树脂组合物包括 1 ~ 30 质量% 的碳纤维和 99 ~ 70 质量% 的树脂，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50 ~ 500nm，平均长径比为 50 ~ 1000，其中树脂组合物中碳纤维附聚体与构成附聚体的一根碳纤维细丝的体积比(碳纤维附聚体的体积/碳纤维细丝的体积)1500 或更小，因此，通过加入少量该组合物能够获得良好的导电性。

1、一种导电树脂组合物，其包含 1~30 质量%的碳纤维和 99~70 质量%的树脂，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，其中树脂组合物中碳纤维附聚体与构成附聚体的一根碳纤维细丝的体积比（碳纤维附聚体的体积/碳纤维细丝的体积）为 1500 或更小。

2、根据权利要求 1 的导电树脂组合物，其中碳纤维的 BET 比表面积为 3~50 m²/g，平均平面间距 d₀₀₀₂ 为 0.345 nm 或更小，并且在拉曼散射光谱中，1341~1349 cm⁻¹ 的谱带 (Id) 与 1570~1578 cm⁻¹ 的谱带 (Ig) 的峰高比 (Id/Ig) 为 0.1~1.4。

3、根据权利要求 1 的导电树脂组合物，其中碳纤维的每根细丝具有 5 个或更少的从细丝表面分枝的部分。

4、根据权利要求 1 的导电树脂组合物，其中树脂为热塑性树脂、热固性树脂或光固化树脂。

5、根据权利要求 1 的导电树脂组合物，其中树脂组合物中碳纤维附聚体的平均直径为 0.2~10μm。

6、根据权利要求 1 的导电树脂组合物，其中碳纤维附聚体在树脂组合物的任意横截面中的面积比例为 5%或更小。

7、根据权利要求 1 的导电树脂组合物，其中体积电阻值为 10¹⁰Ω cm 或更小。

8、根据权利要求 7 的导电树脂组合物，其中树脂组合物与树脂原材料的抗冲击值之比（导电树脂组合物/树脂原材料）为 0.9 或更大。

9、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 1~30 质量%的碳纤维与 99~70 质量%的熔融热塑性树脂混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，并且混合能为 1000 MJ/m³ 或更小。

10、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 1~30 质量%的碳纤维与 99~70 质量%的液态热固性树脂混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，并且混合能为 1000 MJ/m³ 或更小。

11、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 1~30 质量%的碳纤维与 99~70 质量%的液态光固化树脂前体混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，并且混合能为 1000 MJ/m³ 或更小。

12、一种生产导电树脂组合物的方法，其中从捏合机的料斗供应 99~70 质量%的热塑性树脂颗粒，并且侧加料 1~30 质量%的碳纤维，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000。

13、一种生产导电树脂组合物的方法，其中供应 99~70 质量%的热塑性树脂粉末与 1~30 质量%的碳纤维混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，然后对混合物进行熔融捏合。

14、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 99~70 质量%的热固性树脂与 1~30 质量%的碳纤维混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，然后对混合物进行热固化。

15、使用权利要求 1~8 中任一项所述的导电树脂组合物的抗静电材料。

16、使用权利要求 1~8 中任一项所述的导电树脂组合物的导电涂料。

17、使用权利要求 1~8 中任一项所述的导电树脂组合物的导电粘合剂。

导电树脂组合物及其生产方法和用途

相关申请的交叉引用

本文按照 35 U.S.C. Section 111(a)提交的申请, 按照 35 U.S.C. Section 119(e)(1)要求根据 35 U.S.C. 111(b)条款于 2004 年 9 月 21 日提交的、序列号为 60/611,267 的 U.S.临时申请的权利。

技术领域

本发明涉及一种导电树脂组合物, 其可均匀地分散在树脂如热塑性树脂、热固性树脂或光固化树脂的基质中而不在基质中形成导电填料的附聚体。

更具体地, 本发明涉及一种导电树脂组合物及其生产方法, 其中通过使用具有极少分枝的碳纤维(通过在反应过程中调节原材料组成和原材料浓度来制备), 碳纤维的附聚能够容易地解除而不会在与树脂混合时弄断细丝, 并且能够在所得的含有少量碳纤维的树脂组合物中形成三维网络结构。

另外, 本发明涉及一种导电树脂组合物, 其用作能够赋予导电性而不使机械强度下降的填料材料, 或用作 FED(场致发射显示器)的电子发射材料, 当用作透明电极、电磁屏蔽、抗静电剂、导电涂料、导电粘合剂或二次电池的材料时。

背景技术

碳纤维由于其优良的性质如高强度、高弹性和高导电性, 被用于各种复合材料中。随着近来电子技术的发展, 期望将碳纤维用作电磁波屏蔽材料、抗静电剂中使用的导电填料、树脂的抗静电涂料中的填料或透明导电

树脂的填料。而且，由于碳纤维的高度可滑动性（slidability）和耐磨性，期望将它用于电刷和可调节电阻中。另外，具有高导电性、导热性和抗电迁移性的碳纤维作为诸如 LSI 的装置中的接线材料正在吸引人们的注意。

聚丙烯腈碳纤维（PAN）、沥青碳纤维、纤维素碳纤维等的细丝直径是相对大的，为 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，这些纤维是在惰性气氛下通过热处理而碳化常规有机纤维来制备的，并且这些纤维的导电性不那么好。因此，这些碳纤维已广泛用作树脂、陶瓷等的补强材料。

使用由有机纤维衍生的碳纤维主要仅作为补强填料材料的原因包括：纤维是非柔性的，以致当纤维与树脂捏合时细丝断裂；获得期望的导电性需要加入约 30 质量%；此外细丝的厚度和刚性导致成形产品中的纤维细丝朝向同一方向。结果，有下列问题，收缩的各向异性导致成形产品的变形，并且出现在表面的碳纤维细丝引起成形产品表面相当的粗糙度。

由于以上原因，认为包含由有机纤维衍生的碳纤维的树脂组合物不适合精密模制（其中高度绝缘的树脂被赋予导电性以驱散静电，并且需要尺寸精度），而且不适合用于电子组件的模制（其中需要良好的表面光滑度，没有由于与壳体接触而产生的刮痕）。

在 20 世纪 80 年代，开始了对蒸气生长碳纤维的研究，该碳纤维通过气体如烃在过渡金属催化剂存在下的热分解而产生，因此可获得具有直径约 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ （约 $100\sim 200\text{nm}$ ）的细丝的碳纤维。

最近，正积极地进行对碳纳米管的研究，所述碳纳米管具有比蒸气生长碳纤维更小的细丝直径。碳纳米管的生产方法的例子包括电弧放电法、激光消融和化学蒸气沉积法。例如，在弧放电法中，通过在具有结合在其中的催化剂金属的电极之间进行弧放电，由此产生 3000°C 或更高的高温，使碳和催化剂蒸发并在冷却过程中，由催化剂金属表面产生碳纳米管。

通常，产生的蒸气生长碳纤维或碳纳米管的大部分细丝收集为薄片状形式或附聚体形式的沉积物，其中细丝彼此缠结。收集的沉积物就这样难以分散在树脂等中（参见美国专利 6,608,133），因此，(1)粉碎之后，沉积

物使用球磨机、砂磨机等使之与树脂混合，作为预处理（参见JP-A-2003-308734），或(2)最近提出了一种方法（JP-A-2002-347020），其中当沉积物与树脂捏合时，通过摩擦研磨（固相剪切）使沉积物破碎，并由此分散在树脂中。

以上方法(1)的特征在于，使沉积物的大附聚体破碎并减小成小块，由此使沉积物更容易分散在树脂中。但是，通过使用标准挤出机的捏合方法，不能使附聚体的块进一步减小为更细的块，因此，不添加大量的填料，不能形成导电网络。此处的导电网络由微细附聚体构成。

在后一方法(2)中，当捏合树脂时施加高剪切力，并且在粉碎附聚体的同时粉碎填料，由此使导电填料均匀和单分散。但是，为了赋予导电性，在向树脂中添加导电填料的情况下，有报道称，填料颗粒的长径比越大，获得导电性所需要的填料量越小。在这种方法中，其中在粉碎填料的同时进行附聚体的粉碎，蒸气生长碳纤维或碳纳米管的价值或优点减半。与理想的生产方法（蒸气生长碳纤维或碳纳米管均匀分散在树脂中而细丝没有断裂）相比，形成导电网络需要大量的填料。

发明内容

本发明解决以上传统问题，并提供一种导电树脂组合物，其是通过将每个碳纤维细丝尽可能均匀地分散在树脂中来制备的，该树脂具有比常规方法更少量的导电填料，从而树脂组合物能够获得与常规树脂组合物一样高或更高的导电性，由此有效地形成导电网络，也提供导电树脂组合物的生产方法。

为了使树脂组合物用更少量的导电填料获得与常规树脂组合物一样高或更高的导电性，重要的是通过控制填料的原材料的组成和浓度，并进一步控制生产过程中蒸气生长碳纤维的浓度，防止碳纤维细丝彼此三维地缠结。另一方面，本发明人已发现，在与树脂的混合中，重要的是(1)在将树脂与导电填料混合的过程中抑制剪切力，由此尽可能多地减少细丝的断裂，

和(2)防止捏合过程中导电填料在基质树脂中过度地扩散,由此形成并保持表现出导电性所必需的网络结构。

本发明人研究了填料的性质和捏合方法,并发现,通过使填料在导电树脂组合物中不保持附聚体形式,有效地形成导电网络的树脂组合物能够在加入少量填料的情况下被赋予高的导电性。另外,本发明人已证实,碳纤维混合量的减少和碳纤维的均匀分散防止树脂固有的机械强度降低。

根据本发明,提供以下导电树脂组合物及其生产方法。

1、一种导电树脂组合物,其包含 1~30 质量%的碳纤维和 99~70 质量%的树脂,该碳纤维具有中空结构,平均细丝直径为 50~500nm,平均长径比为 50~1000,其中树脂组合物中碳纤维附聚体与构成附聚体的一根碳纤维细丝的体积比(碳纤维附聚体的体积/碳纤维细丝的体积)为 1500 或更小。

2、根据 1 的导电树脂组合物,其中碳纤维的 BET 比表面积为 3~50 m^2/g ,平均平面间距 d_{0002} 为 0.345 nm 或更小,并且在拉曼散射光谱中,1341~1349 cm^{-1} 的谱带(I_d)与 1570~1578 cm^{-1} 的谱带(I_g)的峰高比(I_d/I_g)为 0.1~1.4。

3、根据 1 的导电树脂组合物,其中碳纤维的每根细丝具有 5 个或更少的从细丝表面分枝的部分。

4、根据 1 的导电树脂组合物,其中树脂为热塑性树脂、热固性树脂或光固化树脂。

5、根据 1 的导电树脂组合物,其中树脂组合物中碳纤维附聚体的平均直径为 0.2~10 μm 。

6、根据 1 的导电树脂组合物,其中碳纤维附聚体在树脂组合物的任意横截面中的面积比例为 5%或更小。

7、根据 1 的导电树脂组合物,其中体积电阻值为 $10^{10}\Omega\text{cm}$ 或更小。

8、根据 7 的导电树脂组合物,其中树脂组合物与树脂原材料的抗冲击值之比(导电树脂组合物/树脂原材料)为 0.9 或更大。

9、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 1~30 质量%的碳纤维与 99~70 质量%的熔融热塑性树脂混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，并且混合能为 1000 MJ/m³ 或更小。

10、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 1~30 质量%的碳纤维与 99~70 质量%的液态热固性树脂混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，并且混合能为 1000 MJ/m³ 或更小。

11、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 1~30 质量%的碳纤维与 99~70 质量%的液态光固化树脂前体混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，并且混合能为 1000 MJ/m³ 或更小。

12、一种生产导电树脂组合物的方法，其中从捏合机的料斗供应 99~70 质量%的热塑性树脂颗粒，并且侧加料 1~30 质量%的碳纤维，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000。

13、一种生产导电树脂组合物的方法，其中供应 99~70 质量%的热塑性树脂粉末与 1~30 质量%的碳纤维混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，然后对混合物进行熔融捏合。

14、一种生产导电树脂组合物的方法，其中将 99~70 质量%的热固性树脂与 1~30 质量%的碳纤维混合，该碳纤维具有中空结构，平均细丝直径为 50~500nm，平均长径比为 50~1000，然后对混合物进行热固化。

15、使用 1~8 中任一项所述的导电树脂组合物的抗静电材料。

16、使用 1~8 中任一项所述的导电树脂组合物的导电涂料。

17、使用 1~8 中任一项所述的导电树脂组合物的导电粘合剂。

根据本发明，由于通过加入少量碳纤维能够表现出导电性，所以能够保持树脂的流动性而不使基质树脂的机械性质下降。因此，提供了具有良好的表面光滑度、尺寸精度和光泽的导电树脂组合物。

附图简述

图 1 表示实施例 1 中制备的板的横截面图的光学显微图 ($\times 1000$)。

图 2 表示图 1 所示的显微图中附聚体直径的分析结果。

最佳实施方式

以下更详细地描述本发明。用于本发明的具有中空结构的碳纤维能够通过使用过渡金属化合物使有机化合物热分解来制备。

关于用作碳纤维的原材料的有机化合物,可使用芳香烃如甲苯、苯或萘,气体如乙烯、乙炔、乙烷、天然气或一氧化碳或这些气体的混合物。在这些物质中,芳香烃如甲苯或苯是优选的。

有机过渡金属化合物是包含过渡金属(用作催化剂)的化合物。过渡金属的例子包括属于周期表 4~10 族的金属。在这些化合物中,包含二茂铁或二茂镍的化合物是优选的。

关于催化剂助剂,可使用硫化合物如硫或噻吩,该催化剂助剂有效地除去合成/反应气氛中吸附在过渡金属催化剂颗粒表面上的气体例如氢,由此提高催化活性。

通过使用还原气体如氢作为载气,将上述有机化合物、有机过渡金属化合物和为任选组分的硫化合物供应到加热至 $800\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的反应器中,并彼此反应,由此产生碳纤维。

关于原材料的形式,例如可使用溶解于作为原材料的芳香烃中的有机过渡金属化合物和硫化合物,或者可使用在 500°C 或更低的温度下气化的材料。但是,在原材料为液态形式的情况下,在反应炉(反应管)的内壁上出现原材料的蒸发和分解,这导致不均匀的浓度分布,其中原材料浓度局部地在某些部分高,因而产生的碳纤维往往附聚。因此,关于原材料的形式,为了使材料的浓度在反应管内部均匀,预先气化的原材料是优选的。

过渡金属催化剂与硫化合物催化剂助剂之比(过渡金属/过渡金属+硫

化合物(原子比))优选为15~35质量%。如果该比例小于15质量%，催化剂活性变得太高，会增加碳纤维中分枝的数量或产生径向碳纤维，这导致不可取地形成强附聚体。如果该比例超过35质量%，由于不能充分地除去吸附到催化剂上的气体如氢(这扰乱供应到催化剂的碳源，并导致反应产物成颗粒)，所以不可取。

碳纤维的分枝数量和细丝附聚体的解除程度取决于反应时的原材料浓度。也就是说，当蒸气相中的材料浓度高时，通过生成的碳纤维表面上的非均相成核作用形成催化剂颗粒，并且从碳纤维表面上生成另外的碳纤维，由此形成像银光霜(silver frost)的碳纤维。而且，由具有高浓度的材料获得的碳纤维细丝容易彼此缠结，并且不能容易地解开。因此，原材料的供应量(g)与反应管中的载气量(l)之比优选1 g/l或更小，更优选为0.5 g/l，甚至更优选为0.2 g/l。

为了提高与树脂的粘合性，优选在惰性气氛中900~1300°C下通过热处理除去粘附在碳纤维表面上的有机物质如焦油。而且，为了提高碳纤维的导电性，优选在惰性气氛中2000~3500°C下进行热处理，由此生长晶体。

用于热处理以生长晶体的炉子可为任何炉子，只要该炉子能够保持2000°C或更高的目标温度，更优选2300°C或更高。例如，可使用艾奇逊炉、电阻炉或高频炉。可选择地，在某些情况下可通过直接施加电流到粉末材料或形成的产品上来进行热处理。

热处理的气氛是非氧化的，优选为由氩、氮和氦中的一种或多种组成的惰性气氛。关于热处理时间，根据生产率，时间越短越优选，通常1小时是足够的。

为了进一步生长碳纤维的结晶并由此提高导电性，可在惰性气氛中2000~3500°C下进行热处理的过程中，将硼化合物如碳化硼(B_4C)、氧化硼(B_2O_3)、元素硼、硼酸(H_3BO_3)或硼酸盐混合到碳纤维中。

硼化合物的加入量取决于化合物的化学性质和物理性质，并且没有特别限制。例如，在使用碳化硼(B_4C)的情况下，加入量优选为碳纤维的

0.5~10 质量%，更优选为 0.1~5 质量%。

通过加入硼化合物的热处理，提高了碳纤维的碳结晶度并提高了导电性。碳纤维晶体中或晶体表面中包含的硼量优选为 0.01~5 质量%。为了改善碳纤维的导电性和它与树脂的亲合力，更优选硼含量为 0.1 质量%或更多。另外，由于硼量的上限为约 3 质量%（硼能够取代石墨薄片（graphenesheet）中的碳），大量硼，尤其是 5 质量%或更多的硼是不可取的，硼会作为硼碳化物或硼氧化物保留，从而引起导电性下降。

为了提高碳纤维与树脂之间的亲合力，可使碳纤维进行氧化处理，由此将酚式羟基基团、羧基基团、醌基团或内酯基团引入到碳纤维的表面上。

另外，可使碳纤维进行使用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝偶联剂或磷酸酯偶联剂等表面处理。

蒸气生长碳纤维可分枝，只要碳纤维不形成强的附聚体。一根细丝的分枝数优选 5 或更少，更优选 3 或更少。

本发明中所用的蒸气生长碳纤维的细丝外径为 50~500 nm，优选 90~250nm，更优选 100~200nm。如果细丝外径小于 50nm，表面能呈指数地增加，由此显著提高细丝的聚集能力。在简单捏合附聚蒸气生长碳纤维与树脂的情况下，不能获得充分的分散。由于附聚体分散在树脂基质中，不能形成导电网络。如果为了获得充分的分散而在捏合过程中施加大的剪切力，附聚体会被打断从而在基质中扩散。但是，当附聚体被打断时，也打断了细丝，由此不能获得所期望的导电性。

蒸气生长碳纤维的长径比为 50~1000，优选 55~800，更优选 60~500。如果长径比更大，换句话说，如果细丝长度更长，细丝会彼此缠结，并且不能容易地解开，因此不能获得充分的分散。另一方面，如果长径比小于 50，为了形成用于获得导电性的连接骨架结构，需要增加混合量，这导致树脂组合物的流动性和抗拉强度下降，是不可取的。

蒸气生长碳纤维的 BET 比表面积优选为 3~50 m²/g，更优选 8~30 m²/g，甚至更优选 11~25 m²/g。BET 比表面积越大，表面能就越大，这不仅使得

分散困难，而且导致用树脂涂覆碳纤维不充分。结果，当要制备复合材料时，大的 BET 比表面积是不可取的，这会导致导电性和机械强度下降。

X 射线衍射法中的平面间距 d_{002} 优选 0.345 nm 或更小，更优选 0.343 nm 或更小，甚至更优选 0.340 nm 或更小。

在拉曼散射光谱中，1341~1349 cm^{-1} 的谱带 (I_d) 与 1570~1578 cm^{-1} 的谱带 (I_g) 的峰高比 (I_d/I_g) 优选为 0.1~1.4，更优选 0.15~1.3，甚至更优选 0.2~1.2。

为了获得导电性，蒸气生长碳纤维在平面内方向和层叠方向上的结晶度越高，越优选。但是，当细丝外径太小时，由于弯曲的影响，平面间距有时并不小。也就是说，为了形成赋予树脂导电性所需要的连接骨架结构，蒸气生长碳纤维的可分散性和结晶度之间的平衡是重要的，因此，要限制细丝外径、长径比、BET 比表面积、X 射线衍射法中的平面间距 d_{002} 和拉曼散射光谱中的峰高比 (I_d/I_g) 的范围。

虽然本发明中所用的树脂没有特别限制，但是树脂将选自热固性树脂，光固化树脂或热塑性树脂。其中一种可单独使用，或它们的两种或多种可结合使用。

热固性树脂的例子包括尿素树脂、三聚氰胺树脂、二甲苯树脂、酚树脂、不饱和聚酯、环氧树脂、呋喃树脂、聚丁二烯、聚氨酯、三聚氰胺酚树脂、有机硅树脂、聚酰胺酰亚胺和有机硅树脂。

热塑性树脂的例子包括聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物树脂、聚丙烯、聚苯乙烯、AS 树脂、ABS 树脂、甲基丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、醋酸纤维素酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇、醋酸乙烯酯树脂、离聚物、氯化聚醚、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、氯化聚乙烯、氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、1,1-二氯乙烯、丙烯酸-氯乙烯共聚物树脂、AAS 树脂、ACS 树脂、聚缩醛、聚亚甲基戊烯 (polymethylene pentene)、聚苯醚、改性 PPO、聚苯硫醚、丁二烯-苯乙烯树脂、热塑性聚氨酯、聚氨

基二马来酰亚胺、聚砒、聚丁烯、有机硅树脂、MBS树脂、甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物树脂、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚丙烯酸酯、聚烯丙基砒、聚丁二烯、聚碳酸酯-甲基丙烯酸酯复合树脂、聚醚砒、聚醚醚酮、聚邻苯二酰胺、聚甲基戊烯 (polymethyl pentene)、四氟乙烯树脂、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚 (tetrafluoroethylene/perfluoroalkylvynilether copolymer) 共聚物、四氟乙烯/乙烯共聚物、聚1,1-二氟乙烯、聚氯三氟乙烯、氯三氟乙烯/乙烯共聚物、聚氯乙烯和液晶聚合物。

关于制备本发明的导电性树脂组合物的方法，例如当热塑性树脂用作树脂时，可使用其中用常规挤出机或捏合机来捏合每种组分的方法。为了防止纤维细丝的断裂，期望将碳纤维供应到熔融态的树脂。在这种情况下，螺杆旋转速度和化合物粘度越低(低剪切速度和高温)，获得的导电性越高。在使用树脂颗粒的情况下，比使用料斗更期望通过侧加料来供应碳纤维。在使用树脂粉末的情况下，可通过使用 Henschel 混合机等预先将树脂与碳纤维混合，并用料斗加料。

在使用热固性树脂和光固化树脂的任一种的情况下，热固性树脂和光固化树脂虽然仅仅有时能够是固体(并且在使用时用反应性稀释剂、溶剂等或通过加热被液化)，但在室温下通常是粘性液体(单体或部分聚合)，因此，捏合是容易的，并且需要的捏合能量与使用热塑性树脂的情况相比要低得多，因此这些树脂材料是优选的。但是，在固化条件下(其中向热固性树脂施加固化温度或更高的热能，或者向光固化树脂施加光能)，树脂能够聚合并交联，从而固化成成形产品、膜(涂层)、粘合剂等。

在捏合中，例如，在使用热固性树脂的情况下，通过在室温至固化温度的温度下，使用与热塑性树脂的情况相同的装置，以低螺杆旋转速度和低化合物粘度(固化温度或更低的温度)处理树脂，能够容易地获得高导电性。

本发明中所用的碳纤维实际上表现出非常高的可分散性，因此混合元

件不需要是强力的。螺杆旋转速度取决于化合物生产率，但是在可能的范围内，螺杆旋转速度越低，碳纤维的断裂和过度分散能够减少得越多，由此表现出高导电性。

在不会发生树脂变质的范围内，捏合温度优选是高的。通过高温，能够降低剪切力和树脂的粘度，并且能够控制细丝的断裂和碳纤维的过度分散。捏合能量取决于树脂的类型、分子量和树脂与碳纤维的混合比例。但是，能量越小越优选。能量优选 1000 MJ/m^3 或更小，更优选 900 MJ/m^3 或更小。

模制方法的例子包括压制成形法、挤出成形法、真空成形法、吹塑成形法和注射成形法。

碳纤维在树脂中的附聚程度可根据碳纤维附聚体与组成附聚体的一根碳纤维细丝的体积比来定义。在本发明的导电性树脂组合物中，体积比（碳纤维附聚体的体积/碳纤维细丝的体积）1500 或更小，优选 1000 或更小，更优选 500 或更小，甚至更优选 100 或更小。

在颗粒的情况下，通常初级粒子的直径越小，附聚体的直径越小。但是，如果初级粒子尺寸的直径小于亚微米，附聚能力和附着力增加，并且附聚体的直径不能小于特定值。当这用附聚体体积和初级粒子体积之间的关系表示时，对于特定值（亚微米）或更大的初级粒子直径，附聚体体积/初级粒子体积之比是恒定的。另一方面，对于小于特定值（亚微米）的初级粒子直径，由于初级粒子直径变小而附聚体体积不变，因此附聚体体积/初级粒子体积之比增加。也就是说，对于小于特定值（亚微米）的初级粒子直径，附聚程度增加。

在碳纤维中也是这样。例如，当两种具有相同长径比，但具有不同细丝直径的碳纤维彼此相比时，对于相同的附聚程度，在附聚体体积与组成附聚体的一根碳纤维细丝的体积比方面，两者是相同的。而且，对于小于特定值的细丝直径，体积比即附聚程度增加。

随着附聚程度增加，由于碳纤维不能均匀地分散，并且不能有效地形

成导电网络，而且由于用树脂涂覆的部分如附聚体的内部部分增多，组合物的机械性质降低。

如果附聚体体积与组成附聚体的一根碳纤维细丝的体积比超过 1500，组合物的机械性质显著降低，而这是不可取的。

树脂组合物中碳纤维附聚体的平均尺寸为 0.2~10 μm ，优选为 0.4~8 μm ，更优选为 0.8~5 μm 。

由于具有高结晶度的（石墨化）碳纤维中表面官能团的量少，对树脂的粘合力小。如果附聚体尺寸大，树脂与碳纤维之间的界面面积大，这导致界面处的分离和开裂。如果附聚体的平均尺寸超过 10 μm ，机械强度在仅仅树脂的强度基础上减半，这是不可取的。

在树脂组合物的任意横截面中，碳纤维附聚体的面积比例为 5%或更小，优选 3%或更小，更优选 1%或更小。

碳纤维附聚体的面积比例，换句话说，附聚体的存在比例或份额与界面分离和开裂有关，类似与附聚体的尺寸的关系。对于本发明中碳纤维的混合比例，如果面积比超过 5%，难以形成导电路径，结果导致树脂组合物的不满意的导电性和机械强度。

因此，为了获得导电性而不使机械强度下降，必须减小附聚体的尺寸和附聚体在树脂组合物中的份额。

实施例

以下参考代表性实施例更具体地说明本发明。但是，以下所示的实施例仅是说明，本发明决不限于此。

下面描述测定碳纤维的形状参数的方法。如下计算平均尺寸：以 $\times 30,000$ 的放大率取 30 个视野的 SEM（扫描电子显微镜）图像，用图像分析仪（LUZEX-AP，由 NIRECO Coporation 制造）测量 300 根细丝的直径。如下计算平均细丝长度：以 $\times 3000$ 的放大率连续和全景地取 30 个视野的 SEM（扫描电子显微镜）图像，用图像分析仪测量 300 根细丝的长度。

用平均细丝长度除以平均细丝直径来计算长径比。用上述细丝长度的分析中观察到的分枝部分的总数除以细丝数 300，来计算每一根细丝的分枝部分数，作为碳纤维的分枝程度。

下面描述测定碳纤维的各种性质的方法。

用氮气吸附法 (NOVA1000, 由 Yuasa Ionics, Inc. 制造) 测定 BET 比表面积。

用 X 射线粉末衍射仪 (Geigerflex, 由 Rigaku Corporation 制造) 在 Si 的内标中测定平均平面间距 d_{002} 。用拉曼光谱仪 (LabRam HR, 由 Jobin Yvon 制造) 测定拉曼散射光谱中的峰高比 (I_d/I_g)，其中 I_d 是 $1341\sim 1349\text{ cm}^{-1}$ 的谱带的峰高， I_g 是 $1570\sim 1578\text{ cm}^{-1}$ 的谱带的峰高。

下面描述分析树脂组合物中的附聚体的方法。

分析样品的制备：使用光学显微镜用切片器将成形产品切成厚度为 $0.8\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 的薄片，来制备分析样品。这样从成形产品上在厚度方向上以 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的间隔切下薄片。

样品的观察：用液体石蜡填充薄片以用作分析样品。通过以 $\times 1000$ 的放大率取 TEM (透射电子显微镜) 亮视野图像，来观察样品。用由 NIRECO Corporation 制造的图像分析仪 LUZEX-AP 二进制化图片，并测定对应于圆周的附聚体直径和附聚体总面积。

可以用由对应于圆的附聚体直径计算的假设球体的平均附聚体体积，与由平均细丝直径和长度计算的假设圆柱形柱的平均碳纤维细丝体积之比，来确定碳纤维附聚体与单根组成附聚体的碳纤维细丝的体积比。

面积比是附聚体总面积与 10 个视野的观察和测量总面积之比。

用四探头法 (Loresta HP MCP-T410, 由 Mitsubishi Chemical Corporation 制造) 测量树脂组合物的小于 $10^8\text{ }\Omega\text{ cm}$ 的体积电阻值，用绝缘电阻检测仪 (R8340, 由 Advantest Corporation 制造的高电阻计) 测量 $10^8\text{ }\Omega\text{ cm}$ 或以上的体积电阻值。

通过使用悬臂梁式冲击试验机 (由 Toyo Seiki Kogyo, Co., Ltd. 制造)

根据 JIS K-7110 测定悬臂抗冲击性 (Izod impact resistance)。所用样品块的形状为 64mm (长度), 12.7 mm (厚度) 和 3.2 mm (宽度)。关于缺口尺寸, 末端半径为 0.25 mm, 缺口深度为 2.54 mm。

碳纤维 1 的生产:

将苯、二茂铁和硫 (质量比: 96:3:1) 混合到一起, 由此制备液态原材料。利用氢气用作载气以 75° 的喷射角将液态原材料喷射到由 SiC 制成的、已经加热至 1,250°C 的反应炉 (内径: 120 mm ϕ , 高度: 2,000mm) 中。原材料的供应速度为 12 g/min, 氢气的流速为 60 L/min。

将通过以上方法获得的产物 (100g) 装入石墨制成的坩埚 (内径: 100 mm ϕ , 高度: 150mm) 中, 并在氩气气氛中 1000°C 下烘烤 1 小时。然后, 在氩气气氛中 2,800°C 下使所得产品进行石墨化 1 小时。

碳纤维 2 的生产:

将苯、二茂铁和噻吩 (质量比: 92:7:1) 混合到一起, 由此制备液态原材料。将液态原材料供应至已设定为 300°C 的蒸发器中, 由此使液态原材料蒸发。利用氢气用作载气将气化的原材料供应到由 SiC 制成的、已经加热至 1,200°C 的反应炉 (内径: 120 mm ϕ , 高度: 2,000mm) 中。原材料的供应速度为 10 g/min, 氢气的流速为 60 L/min。

将通过以上方法获得的产物 (80g) 装入石墨制成的坩埚 (内径: 100 mm ϕ , 高度: 150mm) 中, 并在氩气气氛中 1000°C 下烘烤 1 小时。然后, 在氩气气氛中 2,800°C 下使所得产品进行石墨化 30 分钟。

碳纤维 3 的生产:

用 Henschel 混合机混合 98g 碳纤维和 2g B₄C, 该碳纤维由与碳纤维 1 的生产中相同的反应和烧制处理获得。将 100g 混合物装入石墨制成的坩埚 (内径: 100 mm ϕ , 高度: 150mm) 中, 并在氩气气氛中 2,800°C 下使其

进行石墨化 30 分钟。

碳纤维 4 的生产:

将苯、二茂铁和噻吩（质量比：92:7:1）混合到一起，由此制备液态原材料。将液态原材料供应至已设定为 300°C 的蒸发器中，由此使液态原材料蒸发。利用氢气用作载气将气化的原材料气体供应到由 SiC 制成的、已经加热至 1,200°C 的反应炉（内径：120 mm ϕ ，高度：2,000mm）中。原材料的供应速度为 8 g/min，氢气的流速为 80 L/min。

将通过以上方法获得的产物（80g）装入石墨制成的坩埚（内径：100 mm ϕ ，高度：150mm）中，并在氩气气氛中 1000°C 下烘烤 1 小时。然后，在氩气气氛中 2,800°C 下使所得产品进行石墨化 30 分钟。

碳纤维 5 的生产:

将苯、二茂铁和硫（质量比：96:3:1）混合到一起，由此制备液态原材料。利用氢气用作载气以 80°的喷射角将液态原材料喷射到由 SiC 制成的、已经加热至 1,250°C 的反应炉（内径：120 mm ϕ ，高度：2,000mm）中。原材料的供应速度为 70 g/min，氢气的流速为 60 L/min。

将通过以上方法获得的产物（80g）装入石墨制成的坩埚（内径：100 mm ϕ ，高度：150mm）中，并在氩气气氛中 1000°C 下烘烤 1 小时。然后，在氩气气氛中 2,800°C 下使所得产品进行石墨化 30 分钟。

碳纤维的生产:

将乙烯气体和氢气的混合物以及直径为约 2nm 的氧化铝担载铁供应到石英制成的、已经加热至 800°C 的反应管（内径：60 mm ϕ ，高度：1,000mm）中。乙烯和氢气的流速分别为 2 L/min 和 1 L/min。

实施例 1

使用 Labo-Plastmill (由 Toyo Seiki Co., Ltd.制造) 在 240°C 和 80rpm 下, 熔融捏合 90 质量%的聚碳酸酯树脂 (由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造的 Iupilon H4000) 和 10 质量%的碳纤维 1 十分钟 (混合能: 850MJ/m³), 然后使用 50t 热成型装置(由 Nippo Engineering Co. Ltd. 制造) 在 250°C 的温度、200 kgf/cm² 的压力和 30 秒的时间的条件下, 将其模制成 10 mm×10mm×2 mm 的板, 由此获得组合物 1。板的横截面的光学显微图如图 1 所示, 显微图中附聚体直径的分析结果如图 2 所示。

实施例 2

以与实施例 1 相同的方式捏合聚碳酸酯树脂 (由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造的 Iupilon H4000) 和碳纤维 2 (混合能: 950MJ/m³), 然后模制, 由此获得组合物 2。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式捏合聚碳酸酯树脂 (由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造的 Iupilon H4000) 和碳纤维 3 (混合能: 820MJ/m³), 然后模制, 由此获得组合物 3。

实施例 4

以与实施例 1 相同的方式捏合聚碳酸酯树脂 (由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造的 Iupilon H4000) 和碳纤维 4 (混合能: 980MJ/m³), 然后模制, 由此获得组合物 4。

对比例 1

以与实施例 1 相同的方式捏合聚碳酸酯树脂 (由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.制造的 Iupilon H4000) 和碳纤维 5 (混合能:

800MJ/m³), 然后模制, 由此获得组合物 5。

对比例 2

以与实施例 1 相同的方式捏合聚碳酸酯树脂 (由 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. 制造的 Iupilon H4000) 和碳纤维 6 (混合能: 1120MJ/m³), 然后模制, 由此获得组合物 6。

碳纤维 1~6 的物理性质如表 1 所示。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
	碳纤维 1	碳纤维 2	碳纤维 3	碳纤维 4	碳纤维 5	碳纤维 6
纤维直径(nm)	200	90	200	60	300	20
纤维长度(μm)	12	20	12	12	9	3
长径比(-)	60	222	60	200	30	150
分枝程度 (分枝数/一根细丝)	1	4	1	1	25	0
比表面积(m ² /g)	10	22	10	38	7	100
d ₀₀₂ (nm)	0.340	0.342	0.338	0.343	0.340	0.348
Id/Ig(-)	0.2	0.1	1.0	0.1	0.3	0.5

实施例 1~4 和对比例 1 和 2 中获得的组合物 1~6 的物理性质如表 2 所示。

表 2

实施例 No.	1	2	3	4	对比例 1	对比例 2
组合物 No.	1	2	3	4	5	6
混合能(MJ/m ³)	850	950	820	980	800	1120
平均附聚体直径(μm)	3.2	6.3	2.4	4.3	10.9	3.8
附聚体与一根碳纤维的体积比	35	330	20	1230	50000	16000
面积比(%)	0.9	1.5	1.0	2.3	8.5	7.3
体积电阻($\Omega\text{ cm}$)	1.2×10^8	3.5×10^2	6.8×10^5	2.2×10^1	3.5×10^{15}	4.4×10^2
组合物/材料树脂 (悬臂抗冲击性之比)	1.05	0.95	1.00	0.90	0.65	0.40

工业实用性

在本发明的导电树脂组合物中，碳纤维均匀地分散而不形成附聚体，因此加入少量碳纤维，能够获得优良的导电性而不使机械性质下降。

另外，本发明的导电树脂组合物能够广泛用作各种二次电池，如干电池、Pb 蓄电池、电容器或最新的锂离子二次电池；透明电极；电磁屏蔽；抗静电材料；导电涂料；导电粘合剂等。

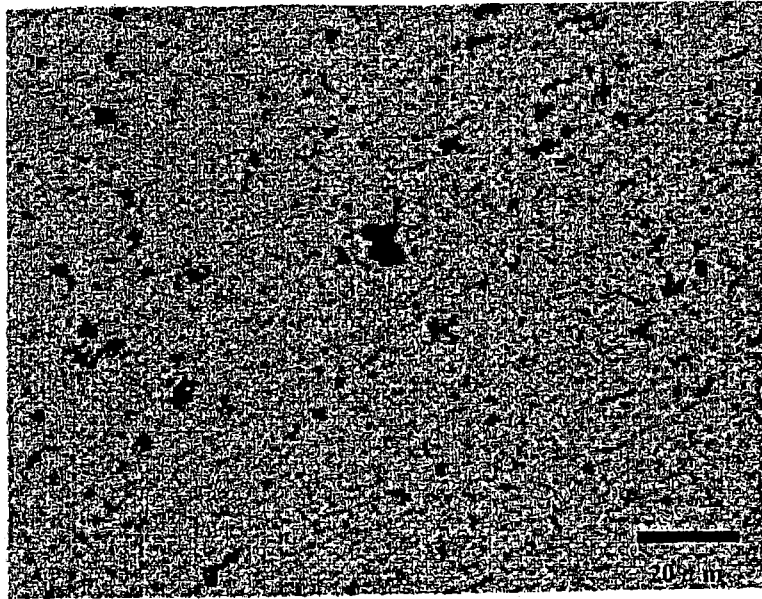


图 1

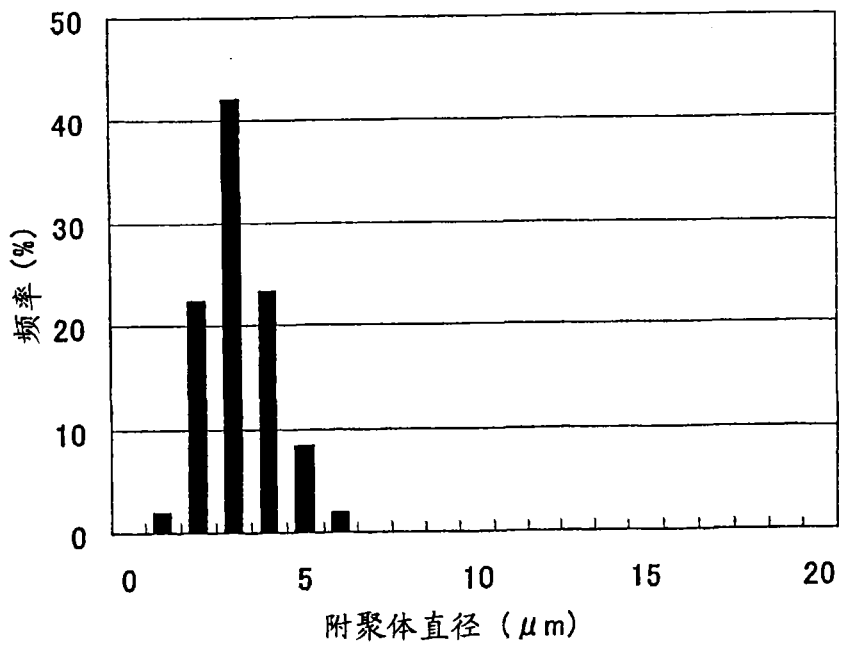


图 2