

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480025232.7

[51] Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 7/06 (2006.01)

H01B 13/00 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年11月4日

[11] 授权公告号 CN 100556956C

[22] 申请日 2004.9.1

[21] 申请号 200480025232.7

[30] 优先权

[32] 2003.9.2 [33] JP [31] 309929/2003

[32] 2004.2.16 [33] JP [31] 037676/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/013011 2004.9.1

[87] 国际公布 WO2005/023937 英 2005.3.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.2

[73] 专利权人 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 森田利夫

[56] 参考文献

US6344513B1 2002.2.5

JP2001-200096A 2001.7.24

US5213736A 1993.5.25

审查员 张 娜

[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 26 页

[54] 发明名称

导电聚合物及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明提供一种导电聚合物的生产方法，包括在 $1,000\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更低的混合能下，将在 100s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $600\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或更低的状态的聚合物与 1 - 15 质量% 的蒸气生长碳纤维共混的步骤，以及由此得到的导电聚合物。优选地，所用蒸气生长碳纤维具有 80 - 500nm 的纤维外径、40 - 1,000 的长径比、4 - $30\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积、由 X - 射线衍射法得到的 0.345nm 或更小的 d_{002} 、根据拉曼散射光谱 0.1 - 2 的 (I_d/I_g) 比，其中 I_d 和 I_g 各自代表 $1,341 - 1,349\text{cm}^{-1}$ 和 $1,570 - 1,578\text{cm}^{-1}$ 带的峰高。根据本发明，通过以比常规方法中少的量混合蒸气生长碳纤维而获得优异的导电性。

1. 一种生产导电聚合物的方法,包括在 $1,000 \text{ mJ/m}^3$ 或更低的混合能下,将在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或更低的状态的聚合物与 1-15 质量%的蒸气生长碳纤维共混的步骤,所述蒸气生长碳纤维具有 115 mJ/m^2 或更低的表面能、80-500 nm 的纤维外径、40-1,000 的长径比、4-30 m^2/g 的 BET 比表面积,并且已经过湿法或干法氟化处理、湿法或干法加硼处理、湿法或干法硅烷化处理以降低表面能,所述聚合物为选自以下的至少一种:作为热固性聚合物的聚醚、作为热固性聚合物的聚酯、作为热固性聚合物的聚酰亚胺、作为热固性聚合物的聚砜、作为热固性聚合物的环氧树脂、作为热固性聚合物的不饱和聚酯树脂、酚树脂、作为热固性聚合物的聚氨酯树脂、作为热固性聚合物的脲醛树脂、作为热固性聚合物的三聚氰胺树脂、作为热塑性聚合物的聚酰胺、作为热塑性聚合物的聚酯、作为热塑性聚合物的液晶聚合物、作为热塑性聚合物的聚乙烯、作为热塑性聚合物的聚丙烯、作为热塑性聚合物的聚苯硫和作为热塑性聚合物的聚苯乙烯。

2. 如权利要求 1 中所述的生产导电聚合物的方法,其中聚合物为在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或更低的状态的未固化热固性聚合物,并且共混在 400 mJ/m^3 或更低的混合能下进行。

3. 如权利要求 1 中所述的生产导电聚合物的方法,其中聚合物为在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $200\text{-}600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的状态的热塑性聚合物,并且共混在 $200\text{-}1,000 \text{ mJ/m}^3$ 的混合能下进行。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的生产导电聚合物的方法,其中蒸气生长碳纤维具由 X-射线衍射法得到的 0.345 nm 或更小的 d_{002} 、0.1-2 的 I_d/I_g 比,其中 I_d 代表 $1,341\text{-}1,349 \text{ cm}^{-1}$ 带的峰高, I_g 代表 $1,570\text{-}1,578 \text{ cm}^{-1}$ 带的峰高,这些带在拉曼散射光谱中观察到。

5. 如权利要求 1 所述的生产导电聚合物的方法，其中蒸气生长碳纤维已经过在惰性气氛中 2,000-3,500℃的热处理。

6. 一种导电聚合物，通过由权利要求 1-5 中任一项所述的生产方法获得。

7. 一种模制品，由权利要求 1-5 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物构成。

8. 一种用于汽车的外部配件，使用由权利要求 1-5 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

9. 一种电磁波屏蔽材料，使用由权利要求 1-5 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

10. 一种抗静电材料，采用由权利要求 1-5 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

11. 一种导电粘合材料，使用由权利要求 1-5 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

导电聚合物及其制备方法和用途

相关申请的前后参照

本申请是根据 35 U.S.C. §111(a)款提交的申请，依照 35 U.S.C. §119(e)(1)，要求享有根据 35 U.S.C. §111(b)于 2003 年 9 月 5 日提交的临时申请 60/500,237 和 2004 年 2 月 24 日提交的临时申请 60/546,973 的申请日的权利。

技术领域

本发明涉及一种用蒸气生长碳纤维作为导电填料的导电聚合物的生产方法，更具体而言涉及一种导电聚合物的生产方法，该聚合物内混有较少量的蒸气生长碳纤维，但表现出与常规导电聚合物同样高或比之更高的导电性。并且，本发明涉及由该方法生产的具有优异的机械强度和导电性的导电聚合物，并涉及该聚合物的用途。

背景技术

通常，将本身电绝缘的热塑性树脂与导电填料混合是一种久为人知的工艺，用于赋予树脂诸如导电性和抗静电性之类的特性，因而，许多导电填料用于此目的。

当为了赋予导电性而将导电物质结合入通常为绝缘体的树脂或橡胶时，观察到这样的一种现象，即当导电物质的填充量增加时仅逐渐增加的导电性在该添加量达到临界量时的点上急剧增加，然后再次逐渐增加，所谓的“击穿 (percolation)”，从绝缘体到导体的特征转变。这被解释为是由电导体在绝缘体基质内形成的三维网络引起的。临界量称为“击穿阈值 (percolation threshold)” (以下简称为“阈值”)。已知该阈值事实上取决于

充当基质的树脂的类型以及导体的类型。

通常采用的导电填料的实例包括具有石墨结构的含碳材料，例如碳黑、石墨、蒸气生长碳纤维（以下缩写为“CF”）以及碳纤维；金属材料，例如金属纤维、金属粉末和金属箔；金属氧化物；以及涂有金属的无机填料。其中，为了通过混合少量导电填料而获得高导电性，鼓励使用碳黑或中空碳纤维。

然而，当增加导电填料的量以获得高导电性时，前述树脂组合物的熔融流动性降低，在模制中引起困难并易于导致加料不足。甚至当模制完成时，模制品呈现粗劣的表面外观。此外，会生成令人不满意的模制品（表现出每次加料的质量波动以及诸如冲击强度之类的差机械性质）。由此，为了增加通过添加少量导电填料获得的导电性，已经研究增加填料本身的导电性（例如，参见日本专利申请特许公开 2001-200096）。

在降低阈值（在此导电性依靠在导电树脂组合物中借助由导电填料形成的导电网络的形成而通过结合少量导电填料变高且变稳定的尝试中，主要研究了以下三种方法。

i) 对导电填料形状的影响的研究

该研究已经阐明通过缩小导电填料的尺寸、增加填料的长径比或增加填料的表面积，能够降低阈值。

ii) 对于聚合物混合工艺的研究

对于微观构造中具有海-岛结构或相互连续结构的共混树脂，已经提议了一种形成碳黑基质树脂组合物的方法，其中通过将碳黑以高浓度及高密度均匀地混入与碳黑相容的海相（即基质相或连续相）树脂中（例如，参见日本专利申请特许公开 02-201811）。

还提出了另一种形成 CF 基质树脂组合物的方法，其中通过将 CF 以高浓度及高密度均匀地混入与 CF 相容的海相（即基质相或连续相）树脂中（例如，参见日本专利申请特许公开 01-263156）。

iii) 通过提高界面能降低阈值的方法

已经阐明在任何各种树脂与碳黑的复合组合物中，界面能越大，阈值越小（例如，在聚丙烯/碳黑的情形中，界面能比尼龙/碳黑情形中高，阈值就较低）。当将碳黑用作导电填料时，已经尝试通过氧化处理提高碳黑表面能来提高碳黑与树脂之间的界面能。

前述研究已经广泛进行，以借助聚合物共混法和其它方法通过提高导电填料的导电性来稳定地降低阈值。然而，在由聚合物共混引起的起始材料本征特性变化不能接受的情形中，不能使用聚合物共混法。当分割导电填料的形状变细或填料的长径比或表面积增加时，制止组合物的流动性在模制期间受到损害。通过增加界面能降低阈值的方法的作用并不显著。这样，在获得包括单一树脂系统的高导电性树脂组合物时，仍然遗留诸如物理性质变劣、模制期间流动性降低、模制品外观粗劣之类的问题。

特别地，随着办公自动化（OA）设备以及电子设备中尺寸缩小、集成以及精密度技术的进步，降低粉尘在电/电子组件上的粘着至最小值的商业需要已经增加并且逐年地越来越大。

例如，这种需要在以下领域中更强烈，即用于半导体元件中的 IC 芯片、晶片、用于计算机硬盘中的内部构件等，并且必须通过赋予构件抗静电性而弯曲防止粉尘在这些构件上的粘着。为此类应用，作为导电树脂组合物，已经采用了主要含聚合物合金的聚碳酸酯树脂（使聚碳酸酯树脂与 ABS 树脂共混）或主要含聚合物合金的聚苯醚树脂（使聚苯醚树脂与聚苯乙烯树脂共混），向其中混入导电填料，例如碳黑。为了获得高导电性，必须将大量碳黑结合入树脂中，引起降低导电树脂的机械强度和流动性的问题。

对于汽车外部构件，在给模制品通电的同时，在将其上加有相反电荷的涂层喷涂到赋予导电性的树脂模制品上之处，涂覆“静电涂层”。在静电涂覆方法中，基于表面上的电荷与涂层中相反电荷之间的吸引力，涂层到模制品表面上的粘着被加强。汽车的许多外板和部件都由聚碳酸酯树脂-聚酯树脂共混物或聚苯醚-聚酰胺树脂共混物构成。当导电填料混入这些模

制树脂材料中以赋予导电性时，其机械强度和流动性不利地降低。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种导电聚合物的生产方法，该方法通过将蒸气生长碳纤维用作导电填料而获得与常规导电聚合物相同或比之更高的导电性，并且导电填料以比常规采用量少的量混入，从而能保持机械强度并防止捏合时粘度增加；一种由此方法获得的导电聚合物以及该聚合物的用途。

本发明人已经发现，为了以比常规方法中少的蒸气生长碳纤维混入量而获得与常规聚合物相同或更高的导电性，重要的是在聚合物表现出给定值下的熔融粘度的条件下通过采用低共混能将聚合物与碳纤维共混，并基于此发现完成本发明。

因而，本发明提供一种导电聚合物，以及生产该聚合物的方法。

1. 一种生产导电聚合物的方法，包括在 $1,000 \text{ mJ/m}^3$ 或更低的混合能下，将在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或更低的状态的聚合物与 1-15 质量%的蒸气生长碳纤维共混的步骤。

2. 如项目 1 中所述的生产导电聚合物的方法，其中聚合物为在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 或更低的状态的未固化热固性聚合物，并且共混在 400 mJ/m^3 或更低的混合能下进行。

3. 如项目 1 中所述的生产导电聚合物的方法，其中聚合物为在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $200\text{-}600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的状态的热塑性聚合物，并且共混在 $200\text{-}1,000 \text{ mJ/m}^3$ 的混合能下进行。

4. 如项目 1-3 中任一项所述的生产导电聚合物的方法，其中蒸气生长碳纤维具有 $80\text{-}500 \text{ nm}$ 的纤维外径、 $40\text{-}1,000$ 的长径比、 $4\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积、由 X-射线衍射法得到的 0.345 nm 或更小的 d_{002} 、 $0.1\text{-}2$ 的 (I_d/I_g) 比，其中 I_d 代表 $1,341\text{-}1,349 \text{ cm}^{-1}$ 带的峰高， I_g 代表 $1,570\text{-}1,578 \text{ cm}^{-1}$ 带的峰高，这些带在拉曼散射光谱中观察到。

5. 如项目 1-4 中任一项所述的生产导电聚合物的方法,其中蒸气生长碳纤维已经过在惰性气氛中 2,000-3,500℃的热处理。
6. 如项目 1-5 中任一项所述的生产导电聚合物的方法,其中蒸气生长碳纤维具有 115 mJ/m² 或更低的表面能。
7. 如项目 6 中所述的生产导电聚合物的方法,其中蒸气生长碳纤维已经过湿法或干法处理以降低表面能。
8. 如项目 7 中所述的生产导电聚合物的方法,其中用以降低表面能的处理为氟化处理、加硼处理或硅烷化处理。
9. 如项目 2 中所述的生产导电聚合物的方法,其中热固性聚合物选自聚醚、聚酯、聚酰亚胺、聚砜、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚树脂、聚氨酯树脂、ureic resin 以及三聚氰胺树脂。
10. 如项目 3 中所述的生产导电聚合物的方法,其中热塑性聚合物选自聚酰胺、聚酯、液晶聚合物、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫和聚苯乙烯。
11. 一种生产导电聚合物的方法,包括将在 100 s⁻¹ 剪切速率下处于熔融粘度为 600 Pa·s 或更低的状态的聚合物与表面能为 115 mJ/m² 或更低的蒸气生长碳纤维共混的步骤。
12. 如项目 11 中所述的生产导电聚合物方法,其中聚合物选自热塑性树脂和热固性树脂中的至少一种。
13. 如项目 11 或 12 中所述的导电聚合物的生产方法,其中蒸气生长碳纤维已经过湿法或干法处理以降低表面能。
14. 如项目 11-13 中任一项所述的导电聚合物的生产方法,其中蒸气生长碳纤维具有 5μm 或更小的平均纤维直径。
15. 如项目 13 中所述的生产导电聚合物方法,其中用以降低表面能的处理为氟化处理、加硼处理或硅烷化处理。
16. 一种导电聚合物,通过由项目 1-15 中任一项所述的生产方法获得。
17. 一种模制品,由项目 1-15 中任一项所述的生产方法获得的导电聚

合物构成。

18. 一种用于汽车的外部配件,使用由项目 1-15 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

19. 一种电磁波屏蔽材料,使用由项目 1-15 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

20. 一种抗静电材料,采用由项目 1-15 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

21. 一种导电粘合材料,使用由项目 1-15 中任一项所述的生产方法获得的导电聚合物。

发明详述

接下来将更加详细地描述本发明。

本发明中采用的蒸气生长碳纤维可以通过有机化合物在有机过渡金属化合物存在下的热分解来生产。

可以用作生产蒸气生长碳纤维原料的有机化合物的例子包括气体形式的甲苯、苯、萘、乙烯、乙炔、乙烷、天然气、一氧化碳及其混合物。其中,优选诸如甲苯和苯之类的芳香烃。

本发明中所用有机过渡金属化合物含有在有机化合物热分解期间充当催化剂的过渡金属。有机过渡金属化合物中所含过渡金属的例子包括元素周期表中第 4-10 族的金属元素。特别优选诸如二茂铁或二茂镍之类的化合物。

通过将前述的有机化合物和前述的有机过渡金属化合物与还原气体如氢气混合,并将该混合物供入加热到 800-1300°C 的反应炉,由此引起热分解来生产蒸气生长碳纤维。

如此生产的蒸气生长碳纤维沿纤维轴可以是中空的,或者纤维可分叉。为了提高纤维与基质树脂的相容性,优选通过在惰性气氛中于 900-1,300°C 下的热处理烘焙蒸气生长碳纤维,由此除去在生产步骤期间会粘附到纤维

上的诸如焦油之类的有机物质。特别地，为了增加蒸气生长碳纤维的固有导电性，优选在惰性气氛中于 2,000-3,500℃ 下进一步热处理蒸气生长碳纤维，由此生长含在蒸气生长碳纤维中的石墨晶体。当蒸气生长碳纤维被非必须地热处理时，可以将纤维挤压并模制成固体压坯（例如柱状压坯）。

对于用于压坯热处理的炉没有特殊限制，可以采用诸如典型 Acheson 型炉、电阻炉或高频炉之类的任何炉，只要该炉能够保持 2,000℃ 或更高，优选 2,300℃ 或更高的目标温度即可。另外，可以通过直接通电来加热压坯。加热完成后，轻微破碎或粉碎该压片，至由此提供微粒碳纤维产品（纤维外径：80-500 nm，长径比：40-1,000，BET 比表面积：4-30 m²/g）。

在 2,000℃ 或更高下进行前述热处理的气氛为非氧化气氛，优选含有一种或多种选自氩、氦、氖等物质的稀有气体气氛。热处理的时间从生产率来看优选尽可能地短。当将碳纤维加热较长时间时，纤维烧结固化，由此降低产率。因而，在压坯芯部中的温度达到目标温度后，可将压坯保持在该温度下一小时或更短时间以充分实现发明目的。

优选使如此生产的碳纤维经历表面处理，由此降低表面能。使用具有小表面能的蒸气生长碳纤维能够大大提高捏合和模制步骤时基质树脂的流动性，使得剪切速率降低，从而可以保持导电网络。

具体地，蒸气生长碳纤维的表面能优选 115 mJ/m² 或更低。使用表面能超过 115 mJ/m² 的蒸气生长碳纤维既不能允许降低蒸气生长碳纤维的添加量，也不能获得流动性的改善。蒸气生长碳纤维的表面能优选 20-115 mJ/m²、更优选 30-110 mJ/m²、进而更优选 40-100 mJ/m²。

采用反相色谱法进行表面能的测量。该测量方法具体描述在 Nippon Gomu Kyokaishi 第 67 卷第 11 期第 752-759(1994)中 (THE SOCIETY OF RUBBER INDUSTRY, JAPAN 出版)。

通常，降低蒸气生长碳纤维表面能的处理方法可以分为干法（例如放电法或光化射线法）或湿法（化学处理、聚合物涂覆或在催化剂存在下的接枝）。其中，从简单性、后处理、生产率、环境问题等来看，优选干法。

用于降低表面能的表面处理的具体例子包括直接氟化、通过化学蒸汽沉积 (CVD) (等离子体、光-或激光) 氟化、加硼处理以及硅烷化。

(1) 氟化

● 直接氟化

氟是一种特征在于其极强的电负性、其仅次于氢的第二小的尺寸以及其极高的反应活性的原子。因而，碳纤维能够用氟气直接氟化。为了控制反应活性，通常用惰性气体如氮气或氩气将氟气稀释至约 0.1-5% 的浓度。适宜的温度控制也关键，反应通常在室温或更低温度下进行。

● 通过 CVD (等离子体、光-或激光) 氟化

化学蒸汽沉积 (CVD) 是指一种沉积过程，其中以气相存在的物质被反应而以固体物质沉积。本文中将描述通过广泛采用的等离子体 CVD 技术进行的氟化。

可以采用的等离子体设备的例子包括 DC 等离子体、低频等离子体、高频等离子体、脉冲波等离子体、三电极等离子体、微波等离子体、下流式等离子体以及柱状等离子体装置。此外，最近开发并因操作简易而引起关注的空气等离子体 (atmospheric plasma) 装置是一种有用装置。

通过将 VGCF 暴露于等离子体惰性气氛中，并用以下处理气体中的任何一种处理表面，可以实现采用等离子体装置经氟化的表面处理。

可以用于 CVD 技术中氟化的处理气体的例子包括六氟丙酮、 C_2F_6 、 C_2F_4 、 SF_6 、 CF_4 、 CF_2Cl_2 、 CF_3H 、 NF_3 以及 F/C 比为 1.5 或更高的含氟单体。

对于激励源没有特殊限制，并且也可以用受激准分子束或激光处理代替等离子体。

(2) 加硼处理

加硼处理加速碳纤维的结晶，从而降低碳纤维的表面能并提高碳纤维的导电性。例如，该处理可以通过这种方法进行，即在优选一种或多种氩、氦和氖稀有气体的惰性气氛下在 $2,000\text{ }^\circ\text{C}$ - $3,500\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理时将诸如碳化硼

(B_4C)、氧化硼 (B_2O_3)、元素态硼、硼酸或硼酸盐的硼化合物混入碳纤维。

添加到碳纤维中的硼含量取决于硼化合物的化学性质和物理性质并不受限制。例如，在使用碳化硼 (B_4C) 的情形中，以粉碎后的碳纤维计，该含量在 0.05-10 质量% 的范围内，优选 0.1-5 质量%。

当热处理在硼化合物存在下进行时，碳纤维中的碳结晶度增加，从而提高导电性。碳纤维晶体中或晶体表面上硼含量优选为 0.01-5 质量%。为了增强碳纤维的导电性和碳纤维对于树脂的亲合力，更优选硼含量为 0.1 质量% 或更高。同时，取代构成 graphene 层 (碳六角网络平面) 的碳原子的硼量大约为 3 质量%。因而，当硼含量高于该量时，特别是 5 质量% 或更高，过量的硼以碳化硼或氧化硼的形式存留，这会降低导电性，因而不优选。

(3) 硅烷化处理

可在 CVD 技术中用于硅烷化的处理气体的例子包括六甲基二硅烷、二甲氨基三甲基硅烷和四甲基硅烷。

为了增强蒸气生长碳纤维对于基质聚合物的亲合力，可将蒸气生长碳纤维氧化，从而将酚羟基、羧基、酰基或内酯基引到碳纤维的表面上。

另外，蒸气生长碳纤维可用例如偶联剂 (钛酸盐/酯基、铝基或磷酸盐/酯基) 进行表面处理。

本发明中所用的蒸气生长碳纤维具有 80-500 nm 的纤维外径，优选 90-250 nm，更优选 100-200 nm。当纤维外径小于 80 nm 时，单位体积的表面能呈指数增加，由此纤维碎片之间的粘接力显著增加。如此聚集的蒸气生长碳纤维难以通过常规的与树脂捏合而分散入树脂中，并且纤维聚集体局部地存在于基质树脂中，导致无从构成导电网络。当捏合期间将大的剪切力施加于树脂混合物上以获得良好的碳纤维分散时，聚集的碳纤维被破碎，形成的碎片能够分散在树脂中。然而，聚集体破碎时发生纤维的割断和断裂，导致无从获得期望的导电性。

蒸气生长碳纤维具有 40-1,000 的长径比, 优选 50-800, 更优选 60-500, 并且特别优选 60-200。

当长径比(即纤维长度)增加时, 纤维丝纠缠到一起, 如此形成的团难以解开, 而当长径比小于 40 时, 必须将大量填料混入树脂从而构成导电网络结构, 致使树脂的流动性和抗拉强度显著降低, 而这两种情形都不是优选的。

蒸汽生产碳纤维具有 4-30 m²/g 的 BET 比表面积, 优选 8-25 m²/g, 更优选 10-20 m²/g。

当 BET 比表面积增加时, 单位体积的表面能增加, 致使碳纤维难以分散在树脂中并且无从使树脂完全覆盖碳纤维。结果, 当从含这种碳纤维的化合物生产组合物时, 导电性和机械强度都变劣, 这是不优选的。

如通过 X-射线衍射法所得到的, 晶面间距 d_{002} 为 0.345 nm 或更小, 优选 0.343 nm 或更小, 更优选 0.340 nm 或更小。当晶面间距 d_{002} 减小时, 石墨的结晶度增加, 从而提高蒸气生长碳纤维的导电性, 而这是优选的。

(I_d/I_g) 比为 0.1-2, 优选 0.15-1.5, 更优选 0.2-1, 其中 I_d 代表 1,341-1,349 cm⁻¹ 带的峰高, I_g 代表 1,570-1,578 cm⁻¹ 带的峰高, 如在拉曼 (Raman) 散射光谱中所观察到的。

为了获得高导电性, 对于纤维的径向和轴向都优选高的蒸气生长碳纤维结晶度。然而, 当纤维外径过小时, 可能由于弯曲而不能减小晶面间距。因而, 蒸气生长碳纤维的可分散性(导电网络的形成)对于赋予树脂导电性所需的导电网络结构的形成也是一个关键因素。因而, 为了调节该可分散性, 蒸气生长碳纤维的单位体积表面积、长径比以及高结晶度都是重要的参数, 要确定纤维外径、长径比、BET 比表面积、如通过 X-射线衍射法所得的晶面间距 d_{002} 以及从拉曼散射光谱确定的 (I_d/I_g) 比的适宜值。

对于本发明中所用的聚合物没有特殊限制, 使用与蒸气生长碳纤维捏合期间在 100 s⁻¹ 剪切速率下处于熔融粘度为 600 Pa·s 或更低状态的聚合物, 具体地选自热固性树脂、可光固化树脂和热塑性树脂。可以使用单种

聚合物或者结合使用两种或多种。

用在本发明中的热固性树脂的例子包括聚醚、聚酯、聚酰亚胺、聚砜、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂和三聚氰胺树脂。

用在本发明中的热塑性树脂的例子包括脂肪族或脂环族聚烯烃，如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯；芳香族聚碳酸酯；聚对苯二甲酸丁二醇酯；聚对苯二甲酸乙二醇酯；聚苯硫；聚酰胺；聚醚-酰亚胺；聚砜；聚醚-砜；聚醚-醚-酮；丙烯酸树脂；苯乙烯树脂；改性聚苯醚；非烯聚乙烯树脂如液晶聚酯。

这些树脂中，优选与蒸气生长碳纤维捏合期间具有尽可能低的粘度的树脂。本文中，从低粘度下的可捏合性来看，优选热固性树脂。关于热塑性树脂，优选具有低熔融粘度的树脂，如聚酰胺、聚酯、液晶聚合物、聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯。

同时，蒸气生长碳纤维在捏合时对温度极其稳定，可以在高温下捏合。因而，只要树脂不发生劣化、分解或任何品质的负面变化，可以在升高的温度下捏合树脂混合物，从而降低树脂的粘度。

可以通过包括用常规装置如挤出机或捏合机捏合各组分的方法来生产导电聚合物。用于模制热塑性树脂的方法的例子包括模制法、挤出法、真空模制法、吹塑法以及注射模制法。用于模制热固性树脂的方法的例子包括转移模制法。

施加于聚合物与蒸气生长碳纤维混合(捏合)上的能量为 $1,000 \text{ mJ/m}^3$ 或更低，从而防止蒸气生长碳纤维的割断和局部分散，优选 $50\text{-}1,000 \text{ mJ/m}^3$ ，更优选 $50\text{-}800 \text{ mJ/m}^3$ ，甚至更优选 $50\text{-}500 \text{ mJ/m}^3$ 。

主要从以下三个因素确定混合能：含有聚合物和蒸气生长碳纤维的混合物在给定捏合温度下的粘度、捏合机的转速以及捏合时间。由此，捏合优选在低粘度和低转速下进行较短时间。然而，当混合在 50 mJ/m^3 或更低下进行，不能消除基质中所含蒸气生长碳纤维浓度的变化(缺乏均匀性)，

从而使产品特征的可靠性变劣，而这不是优选的。当混合能为 $1,000 \text{ mJ/m}^3$ 或更高时，发生蒸气生长碳纤维的扩散、割断和局部分散，导致不能获得期望的特性。

在基质聚合物为热固性聚合物的情形中，特别是当在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 状态的聚合物被混合时，优选混合能为 400 mJ/m^3 或更低。在基质聚合物为热塑性聚合物的情形中，特别是当在 100 s^{-1} 剪切速率下处于熔融粘度为 $200\text{-}600 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 状态的聚合物被混合时，优选混合能为 $200\text{-}1,000 \text{ mJ/m}^3$ 或更低。

以 1-15 质量%，优选 5-10 质量%的量将蒸气生长碳纤维混入如此生产的导电塑性组合物中，以获得 $10\text{-}10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ 的体积电阻率，优选 $10^2\text{-}10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ 。

当蒸气生长碳纤维的含量低于 1 质量%时，所得塑性组合物的导电性不足，而当该含量超过 15 质量%时，导电性会令人满意，但是引起诸如成本的必然升高、塑性特性的下降以及挤出或注射模制期间树脂流动受阻之类的问题。

上述发明的最佳方式

以下将借助实施例和对比例更加详细地描述本发明。

实施例 1-6 和对比例 1 和 2

<测量方法>

i) 纤维外径

通过在扫描电子显微镜 ($\times 20,000$) 下观察作为 30 幅可视图像的纤维，用图像分析仪 (LUZEX-AP, Nireco 制造) 测量 300 根纤维丝的纤维外径，将这些值平均得到蒸气生长碳纤维的平均直径 (外径)。

ii) 长径比

用蒸气生长碳纤维的平均纤维长度/平均纤维直径计算长径比。蒸气生

长碳纤维的平均长度通过在扫描电子显微镜 ($\times 2,000$) 下观察作为 30 幅可视图象的纤维并用图像分析仪测量 300 根纤维丝的纤维直径而得到。

iii) BET 比表面积

BET 比表面积通过氮气吸附法(用 NOVA1000, Yuasa Ionics Inc.制造)测定。

iv) 通过 X-射线衍射法测定的 d_{200} 值

用 Si 作为内标物, 通过粉末 X-射线衍射 (用 Rigaku Geigerflex) 测定 d_{200} 值。

v) 从拉曼散射光谱测定(I_d/I_g)比

用拉曼光谱仪 (LabRam HR, Jobin Yvon 制造) 测定(I_d/I_g)比, 其中 I_d 代表如拉曼散射光谱所测的 $1,341-1,349\text{ cm}^{-1}$ 带的峰高, I_g 代表 $1,570-1,578\text{ cm}^{-1}$ 带的峰高。

以下将描述实施例中所采用的制造蒸气生长碳纤维 A 的方法以及碳纤维 A 的特性。首先, 通过以比例 (质量) 91:7:2 将苯、二茂铁和硫混合来配制原料液。将该原料液与作为载气的氢气一起供给加热到 $1,200^\circ\text{C}$ 的反应炉 (内径: 100 mm, 高度: 2,500 mm) 并喷雾。将原料与氢气流的进料速度分别调整为 10 g/min 和 60 L/min。将通过以上方法获得的反应产物 (150 g) 装入石墨坩埚 (内径: 100 mm, 高度: 10 mm), 在氩气下于 $1,000^\circ\text{C}$ 烘焙一小时, 随后在氩气下于 $2,800^\circ\text{C}$ 石墨化一小时, 由此生产蒸气生长碳纤维 A。

发现该蒸气生长碳纤维 A 具有平均纤维直径 150 nm, 平均纤维长度 $9.0\text{ }\mu\text{m}$, 长径比 60, BET 比表面积 $13\text{ m}^2/\text{g}$, d_{200} 0.339 nm 以及 I_d/I_g 0.2。

以下将描述实施例中所采用的制造蒸气生长碳纤维 B 的方法以及碳纤维 B 的特性。首先, 通过以比例 (质量) 97:2:1 将苯、二茂铁和硫混合来配制原料液。将该原料液与作为载气的氢气一起供给加热到 $1,200^\circ\text{C}$ 的反应炉 (内径: 100 mm, 高度: 2,500 mm) 并喷雾。将原料与氢气流的进料速度分别调整为 5 g/min 和 90 L/min。

将通过以上方法获得的反应产物 (150 g) 装入石墨坩埚 (内径: 100 mm, 高度: 150 mm), 在氩气下于 1,000℃ 烘焙一小时, 随后在氩气下于 2,800℃ 石墨化一小时, 由此生产蒸气生长碳纤维 B。

发现该蒸气生长碳纤维 B 具有平均纤维直径 80 nm, 平均纤维长度 12.0 μm, 长径比 150, BET 比表面积 25 m²/g, d₂₀₀ 0.340 nm 以及 Id/Ig 0.14。

以下将描述实施例中采用的制造蒸气生长碳纤维 C 的方法以及碳纤维 C 的特性。首先, 通过以比例 (质量) 92:6:2 将苯、二茂铁和硫混合来配制原料液。用 300℃ 蒸发器将该原料液加热并蒸发。将如此制备的原料气与作为载气的氢气一起供给加热到 1,200℃ 的反应炉 (内径: 100 mm, 高度: 2,500 mm)。将原料与氢气流的进料速度分别调整为 8 g/min 和 60 L/min。将通过以上方法获得的反应产物 (150 g) 装入石墨坩埚 (内径: 100 mm, 高度: 150 mm), 在氩气下于 1,000℃ 烘焙一小时, 随后在氩气下于 2,800℃ 石墨化一小时, 由此生产蒸气生长碳纤维 C (以下有时称为 “VGCF-S”)。

发现该蒸气生长碳纤维 C (VGCF-C) 具有平均纤维直径 100 nm, 平均纤维长度 13.0 μm, 长径比 130, BET 比表面积 20 m²/g, d₂₀₀ 0.340 nm 以及 Id/Ig 0.14。

评价聚合物的方法

对于每种树脂组合物 10⁸Ω·cm 或更低的体积电阻率, 通过四-探头法 (用 Loresta HP MCP-T410, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd. 生产) 进行测量; 对于 10⁸Ω·cm 或更高的体积电阻率, 使用绝缘电阻测试装置 (超高电阻/微电流计 R8340, ADVANTEST 制造) 进行测量。

在氩气下将导电聚合物的每种模制品于 1,000℃ 点燃 (加热) 30 分钟, 由此收集蒸气生长碳纤维。在扫描电子显微镜下观察如此收集的蒸气生长碳纤维, 通过图像分析得到平均纤维长度, 由此评价因捏合而起的纤维切割的程度。

用 Capirograph (一种毛细管型流变仪) 测量基质聚合物与组合物的

粘度（流动性）。

实施例 1

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.的产品) 将聚乙烯树脂 (Sun-Allomer PWB02N (MFI: 70), SunAllomer Ltd.的产品) (90 质量%) 与蒸气生长碳纤维 A (10 质量%) 于 200°C 及 40 rpm 下熔融捏合 5 分钟 (捏合能: 200 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 制造) 将该捏合产物于 200°C 和 200 kgf/cm² 下模制 30 秒, 由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 200°C 在 100s⁻¹ 的剪切速率下具有 100 Pa·s 的熔融粘度。

实施例 2

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.的产品) 将聚酰胺 6 树脂 (Novamid1010, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.的产品) (90 质量%) 与蒸气生长碳纤维 A (10 质量%) 于 260°C 及 40 rpm 下熔融捏合 10 分钟 (捏合能: 500 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 200°C 和 200 kgf/cm² 下模制 30 秒, 由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 260°C 在 100s⁻¹ 的剪切速率下具有 80 Pa·s 的熔融粘度。

实施例 3

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.制造) 将聚丙烯树脂 (Sun-Allomer PWB02N (MFI: 70), SunAllomer Ltd.的产品) (54 质量%)、聚乙烯树脂 (J-Rex HD KMA90K (MFI: 30), Japan Polyolefins Co., Ltd.的产品) (46 质量%) 与蒸气生长碳纤维 A (10 质量%) 于 180°C 及 40 rpm 下熔融捏合 5 分钟 (捏合能: 180 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 200°C 和 200 kgf/cm² 下模

制 30 秒，由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 180 °C 在 100s⁻¹ 的剪切速率下具有 150 Pa·s 的熔融粘度。

实施例 4

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. 制造) 将聚丙烯树脂 (Sun-Allomer PWB02N (MFI: 70), SunAllomer Ltd. 的产品) (95 质量%) 与蒸气生长碳纤维 B (5 质量%) 于 200 °C 及 40 rpm 下熔融捏合 5 分钟 (捏合能: 150 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 200 °C 和 200 kgf/cm² 下模制 30 秒，由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 200 °C 在 100s⁻¹ 的剪切速率下具有 100 Pa·s 的熔融粘度。

实施例 5

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. 的产品) 将环氧树脂 (EPICLON HP-7200, Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 的产品) (90 质量%) 与蒸气生长碳纤维 A (10 质量%) 于 80 °C 及 40 rpm 下熔融捏合 5 分钟 (捏合能: 100 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 175 °C 和 100 kgf/cm² 下模制 5 小时，由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 样板。该基质树脂于 80 °C 在 100s⁻¹ 的剪切速率下具有 30 Pa·s 的熔融粘度。

实施例 6

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd. 的产品) 将聚丙烯树脂 (Sun-Allomer PWB02N, SunAllomer Ltd. 的产品) (95 质量%) 与蒸气生长碳纤维 C (5 质量%) 于 200 °C 及 40 rpm 下熔融捏合 5 分钟 (捏合能: 150 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 200 °C 和 200 kgf/cm² 下模制 30 秒，由此生产 10 mm×10

mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 200℃在 100s⁻¹的剪切速率下具有 100 Pa·s 的熔融粘度。

对比实施例 1

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.制造) 将聚丙烯树脂 (Sun-Allomer PWB02N (MFI: 70), SunAllomer Ltd.的产品) (90 质量%) 与蒸气生长碳纤维 A (10 质量%) 于 180℃及 40 rpm 下熔融捏合 20 分钟 (捏合能: 1,100 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 200℃和 200 kgf/cm² 下模制 30 秒, 由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 180℃在 100s⁻¹的剪切速率下具有 150 Pa·s 的熔融粘度。

对比实施例 2

用 Laboplast mill R100 (Toyo Seiki Seisakusho, Ltd.制造) 将聚丙烯树脂 (Sun-Allomer PWB02N (MFI: 70), SunAllomer Ltd.的产品) (90 质量%) 与蒸气生长碳纤维 A (10 质量%) 于 170℃及 80 rpm 下熔融捏合 20 分钟 (捏合能: 3,000 mJ/m³)。用 50-吨热模制装置 (Nippo Engineering 的产品) 将该捏合产物于 200℃和 200 kgf/cm² 下模制 30 秒, 由此生产 10 mm×10 mm×2 mm 的 t 板样品。该基质树脂于 170℃在 100s⁻¹的剪切速率下具有 180 Pa·s 的熔融粘度。

实施例 1-6 的结果与对比实施例 1 和 2 的结果示于表 1 中。

表 1

	原料树脂	捏合能 (mJ/m ³)	VGCF 类型	含量 质量%	体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	所收集纤维的 平均长度 (μm)
实施例 1	PP ^{*1}	200	A	10	9.5×10^2	8.8
实施例 2	PA6 ^{*2}	500	A	10	3.9×10^5	8.5
实施例 3	PP/PE ^{*3}	180	A	10	1.0×10^2	8.8
实施例 4	PP	150	B	5	1.1×10^2	11.8
实施例 5	Epoxy ^{*4}	100	A	10	8.4×10^2	8.7
实施例 6	PP	150	C	5	2.0×10^2	12.5
对比实施例 1	PP	1,100	A	10	1.5×10^{10}	7.3
对比实施例 2	PP	3,000	A	10	4.2×10^{15}	6.5

*1: 聚丙烯 (Sun-Allomer PB02N, SunAllomer Ltd.的产品)

*2: 聚酰胺 6 (Novamid1010, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.的产品)

*3: 聚丙烯 (Sun-Allomer PB02N, SunAllomer Ltd.的产品) (54 质量%)、聚乙烯 (J-Rex HD KMA90K, Japan Polyolefins Co., Ltd.的产品) (46 质量%) 的混合物

*4: 环氧树脂 (EPICLON HP-7200, Dainippon Ink and Chemicals, Inc.的产品)

实施例 7-14 和对比实施例 3-8

VGCF

作为蒸气生长碳纤维, 使用 VGCF (注册商标) (Showa Denko K.K. 的产品, 平均纤维直径: 150 nm, 平均纤维长度: 9 μm , 长径比: 60, BET 比表面积: 13 m²/g, $d_{200} = 0.339$ nm 以及 $I_d/I_g = 0.2$)。同样的 VGCF 也用于表面处理中。

VGCF-S

作为蒸气生长碳纤维, 使用 VGCF-S (平均纤维直径: 100 nm, 平均纤维长度: 13 μm , 长径比: 130, BET 比表面积: 20 m²/g, $d_{200} = 0.340$ nm 以及 $I_d/I_g = 0.14$)。同样的 VGCF-S 也用于表面处理中。

表面处理方法

(1) 氟化处理

采用等离子体粉末处理设备 (Samco International Kenkyusho 的产品) 在要生成等离子体的样品烧瓶中, 与充当载气的氩气与充当反应气体

的 CF_4 与蒸汽生长的碳纤维置于一起，并将气体压力调整到 1 托。用频率 13.54 MHz 的高频电源以 60 秒 200 W 的放电在该烧瓶中对蒸气生长碳纤维进行表面处理。

(2) 加硼处理

将 B_4C 粉末 (平均粒径: $15\mu\text{m}$) (120 g) 加到蒸气生长碳纤维 (2.88 kg) 中, 用 Henschel 混合器将混合物充分混合。将该混合物装入筒形石墨坩埚 (体积 50 L) 中并挤压, 由此将堆积密度调整到 0.07 g/cm^3 。在用石墨压片挤压压坏的同时用盖子将坩埚盖上并移入 Acheson 型炉中进行热处理。热处理温度为 $2,900^\circ\text{C}$, 在该温度下进行该处理 60 分钟。完成热处理及其后的冷却后, 将经处理的蒸气生长碳纤维移出坩埚并用 Bantam 磨粉碎。用空气分级器除去非纤维物质。经过处理如此获得的纤维的纤维直径保持不变。

(3) (硅烷化处理)

采用等离子体粉末处理设备 (Samco International Kenkyusho 的产品)。

在样品烧瓶中, 与充当载气的氩气与充当反应气体的四甲基硅烷与蒸汽生长的碳纤维置于一起, 并将气体压力调整到 1 托。用频率 13.54 MHz 的高频电源以 60 秒 200 W 的放电在该烧瓶中对蒸气生长碳纤维进行表面处理 (气压: 1 托)。

表面能测定

用反相色谱法进行表面能的测量, 该方法如 THE SOCIETY OF RUBBER INDUSTRY, JAPAN 出版的 Nippon Gomu Kyokaiishi 第 67 卷第 11 期第 752-759 (1994) 中所述。根据该方法, 无论试样形状如何都能以相对简单的方法测量表面自由能 (表面张力), 并能获得测量的高精确度。具体地, 如下进行测量。

将充当吸收相的蒸气生长碳纤维各自装入玻璃柱 (内径: 3mm, 长度:

2.1 m)中。用气相色谱仪 GC-7A(检测器: TCD)(Shimadzu Corporation 的产品)以氦气为载气在 90℃柱温下进行测量。为了评价分散性能,将正烷烃戊烷、己烷和庚烷各自用作试样。为了评价极性,将苯和四氢呋喃每种用作碱液,并将二氯甲烷和氯仿各自用作酸液。

表 2 表示蒸气生长碳纤维和经表面处理的蒸气生长碳纤维的表面能值的测量结果。

表 2

碳纤维类型	表面能 (mJ/m ²)
VGCF	119
硼处理的 VGCF	98
氟化处理的 VGCF	85
硅烷化处理的 VGCF	90
VGCF-S	120
氟化处理的 VGCF-S	84

捏合方法

将 Laboplast 磨 (体积: 100 mL)(Toyo Seiki 的产品)用作捏合机。

通常,将 Laboplast 磨用于基于混合实验评价聚合物如热塑性树脂、热固性树脂或弹性体的加工特性。

在该经过加热的混合器的试样捏合部分装有两个捏合桨片和树脂温度检测器,所述桨片能够以彼此不同的方向以不同的转速转动。

供给该混合器的树脂通过剪切而捏合,并且取决于树脂和填料的特性在进行捏合时发生树脂的熔融和填料的分散。熔融和分散的特征可以作为施加于桨片上的扭矩而被检测。当使用具有高熔融粘度的树脂时,相当高的扭矩,即高剪切应力施加于混合物上,由此将填料均匀分散。

模制方法

i) 热塑性树脂

用注射模制机 (Sicap, 闭合力 75 吨, Sumitomo Heavy Industries Ltd. 的产品) 在示于表 2 中的缸温下将每种热塑性树脂模制成片材 (100×100×2 mm)。PP、PA6 和 PPS 分别在 20℃、40℃ 和 120℃ 的模制温度下模制。

ii) 热固性树脂

用模制机 (M-70C-TS, Meiki Co., Ltd. 的产品) 将热固性树脂模制成片材 (100×100×2 mm)。烯丙基酯在 80℃ 的筒温和 160℃ 的模温下模制, 保留时间 10 分钟。

所用树脂**i) 热塑性树脂**

聚丙烯 (PP), SunAllomer Ltd. 的产品

PM 900A (MI = 30)

PW 201N (MI = 0.6)

聚酰胺 6 (PA6), Toray Industries, Inc. 的产品

Amilan CM1007

聚苯硫 (PPS), Toso Corporation 的产品

Susteel F11

ii) 热固性树脂

烯丙基酯树脂, Showa Denko K.K. 的产品

AA 101 (粘度: 630,000 cps(30℃)), 所用有机过氧化物: 过氧化二枯基 (Percumyl D, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. 的产品)。

所用树脂的熔融粘度值 (在 100 s⁻¹ 的剪切速率下) 示于表 3 中。

表 3

树脂	品级	熔融粘度 Pa·s	模制温度 °C
PP	PM 900 A	150	220
	PW 201N	1,000	220
		600	280
PA6	CM 1007	100	240
PPS	F11	200	320
烯丙基酯	AA 101	100	60

物理性质的评价

物理性质的测量

按照四-探头法 (JIS K7194) 测定体积电阻率。

根据三点混合强度法 (试样: 100×10×2 mm, 间距: 64 mm, 混合速度: 2 mm/min) 评价样品的混合性质。

粘度的测量 (Capirograph)

Capirograph 是一种毛细管型流变计, 用于如 JIS K7119 所规定的测量。通过采用这种流变计, 测定每种基质聚合物和每种组合物的流动性。表 3 示出了关于基质聚合物的测量结构, 表 4 和 5 示出了关于树脂组合物的结果。

表 4 和 5 中分别示出了实施例的结果和对比实施例的结果。

表 4: 实施例的结果

实施 例	树脂 品级 模制温度	碳纤维类 型	碳纤维量 (质量%)	体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	熔融粘度 (Pa·s)	混合强度 (Mpa)
实施 例 7	PP PM 900A 220°C	加硼的 VGCF	5	3×10^0	200	55
实施 例 8	PP PM 900A 220°C	氟化的 VGCF	5	4×10^0	180	52
实施 例 9	PP PM 900A 220°C	硅烷化的 VGCF	5	1×10^1	190	50
实施 例 10	PP PW 201N 280°C	加硼的 VGCF	5	5×10^2	550	50
实施 例 11	PA6 CM 1007 240°C	氟化的 VGCF	10	2×10^2	200	120
实施 例 12	PPS F11 320°C	加硼的 VGCF	10	1×10^0	300	75
实施 例 13	烯丙基酯 AA 101 60°C	硅烷化的 VGCF	5	2×10^2	150	80
实施 例 14	PP PM 900A 220°C	氟化的 VGCF-S	2	3×10^1	180	50

表 5: 对比实施例的结果

实施例	树脂 品级 模制温度	碳纤维类 型	碳纤维量 (质量%)	体积电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	熔融粘度 (Pa·s)	混合强度 (MPa)
对比实 施例 3	PP PM 900A 220°C	VGCF	3	3×10^{10}	250	50
对比实 施例 4	PP PW 201N 220°C	加 B 的 VGCF	10	5×10^{15}	1,100	50
对比实 施例 5	PA6 CM 1007 240°C	VGCF	10	1×10^{12}	300	100
对比实 施例 6	PPS F11 320°C	VGCF	10	5×10^8	400	60
对比实 施例 7	烯丙基酯 AA 101 60°C	VGCF	5	3×10^{12}	200	70
对比实 施例 8	PP PW 201N 220°C	VGCF-S	2	3×10^4	1100	45

表 6 表示各种蒸气生长碳纤维在不同模制温度下的阈值。

当含有聚丙烯 (PM 900 A) 和 VGCF 的复合材料在 220°C 下模制时, 发现阈值为 7%。换句话说, 当 VGCF 的添加量达到 7% 时获得高的导电性 (形成导电网络)。当使用表面能已经降低的改性 VGCF (加硼的、氟化的或硅烷化的) 时, 该阈值降到 3%, 表现出本发明的效果。

当含有聚丙烯 (PW 210N) 和加硼 VGCF 的复合材料在 220°C 下模制时, 导电网络因高熔融粘度而被打破, 由此将阈值提高至 15%。然而, 当升高模制温度时, 由于熔融粘度降低, 该阈值能够降到 4%。

当含有聚酰胺 6 和 VGCF 的复合材料在 240°C 下模制时, 发现该阈值为 13%。然而当使用氟化 VGCF 时, 该阈值降至 8%, 表现出降低了的表面能的效果。

当含有聚苯硫和 VGCF 的复合材料在 320°C 下模制时, 发现该阈值为 10%。然而, 当使用加硼的 VGCF 时, 该阈值降至 7%。

在复合材料含有热固性烯丙基酯和 VGCF 的情形中，发现该阈值为 8%。然而，当使用硅烷化的 VGCF 时，该阈值降至 3%，表现出表面能降低对 VGCF 的效果。

当含有聚丙烯 (PW 210N) 和 VGCF-S 的复合材料在 220℃ 下模制时，发现该阈值为 3%。然而，当使用具有降低的表面能的氟化 VGCF-S 时，该阈值降至 1.5%，这表明使用这种氟化的 VGCF-S 有效。

表 6: 蒸气生长碳纤维的类型、模制温度以及树脂的阈值

碳纤维类型	树脂, 品级	模制温度	阈值
VGCF	PP, PM 900 A	220℃	7%
加 B 的 VGCF	PP, PM 900 A	220℃	3%
氟化的 VGCF	PP, PM 900 A	220℃	3%
硅烷化的 VGCF	PP, PM 900 A	220℃	3%
加 B 的 VGCF	PP, PW 201N	220℃	15%
加 B 的 VGCF	PP, PW 201N	280℃	4%
VGCF	PA6, CM 1007	240℃	13%
氟化的 VGCF	PA6, CM 1007	240℃	8%
VGCF	PPS, F11	320℃	10%
加 B 的 VGCF	PPS, F11	320℃	7%
VGCF	烯丙基酯, AA 101	60℃	8%
硅烷化的 VGCF	烯丙基酯, AA 101	60℃	3%
VGCF-S	PP, PW 201N	220℃	3%
VGCF	PP, PW 201N	220℃	1.5%

工业实用性

本发明的导电聚合物将具有优异经济效率并且可以批量提供的蒸气生长碳纤维用作导电赋性剂。在该导电聚合物中，通过控制捏合基质聚合物和蒸气生长碳纤维时的捏合能并由此形成并保持导电网络结构，能够减少蒸气生长碳纤维的切断，结果，通过将少量蒸气生长碳纤维混入而获得的聚合物能够表现出优异的导电性。从而，聚合物保持其本征流动性并提供极佳的模制品。此外，由于蒸气生长碳纤维仅以少量添加，所以能将机械强度的降低减小到最低水平，由此提供具有高度可靠性的产品。

本发明的导电聚合物具有极佳的电性质，如导电性和抗静电性，另外具有极佳的面光滑度、尺寸精确性、光泽度、机械强度、可涂覆性、热稳定性以及耐冲击性，可用于许多工业领域中，例如用于传运或包覆电子组件的材料的领域、用于办公自动化(OA)装置和电子装置的组件的领域以及用于汽车的抗静电涂覆材料的领域。