

[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 200480011058.0

[51] Int. Cl.

*C08K 7/06 (2006.01)*

*C08K 7/24 (2006.01)*

*C08L 69/00 (2006.01)*

*C08L 25/06 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2010年1月27日

[11] 授权公告号 CN 100584881C

[22] 申请日 2004.4.23

[21] 申请号 200480011058.0

[30] 优先权

[32] 2003.4.24 [33] JP [31] 120617/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/005898 2004.4.23

[87] 国际公布 WO2004/094521 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.24

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高桥辰宏 佐藤荣治 森田利夫

[56] 参考文献

JP2003089930A 2003.3.28

WO03007314A 2003.1.23

WO03028128A 2003.4.3

CN1256013A 2000.6.7

US5643990A 1997.7.1

气相生长碳纤维. 陈久岭. 天然气化工,  
第23卷第2期. 1998

审查员 叶晓林

[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3页 说明书10页 附图8页

[54] 发明名称

包含碳纤维的树脂分散溶液和树脂复合材料

[57] 摘要

一种包含气相生长碳纤维的分散体, 其包含纤维直径为  $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$  并且长径比为  $5 \sim 15,000$  的气相生长碳纤维、可溶于有机溶剂中的树脂、和具有 45 或更小的 ET 值的有机溶剂, 该值是由吡啶鎓 - N - 苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数, 其中 (1) 所述碳纤维块部分地分开以由此使得所述碳纤维的单个纤维丝分散存在, 或 (2) 所述碳纤维存在以使得直径为  $40 \mu\text{m}$  或更小的碳纤维块和分离的单个碳纤维丝互相混合; 所述分散体的制备方法; 通过该方法得到的包含气相生长碳纤维的树脂复合材料; 以及使用所述树脂复合材料的导电材料和导热材料。本发明可以制备其中气相生长碳纤维均匀分散的树脂溶液以及可以容易地由所述分散溶液得到导电材料和导热材料。

1. 一种包含气相生长碳纤维的分散体，其由纤维直径为0.001~5 $\mu\text{m}$ 并且长径比为5~15,000的气相生长碳纤维、可溶于有机溶剂中的树脂和具有45或更小的ET值的有机溶剂组成，所述ET值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数，所述可溶于有机溶剂中的树脂是聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮或聚酰胺酸中的任一种、或其混合物，其中所述碳纤维块部分地分开，由此使得分离的单个碳纤维丝分散地存在。

2. 如权利要求1中所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述气相生长碳纤维包含0.001~5质量%的硼。

3. 如权利要求1中所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述可溶于有机溶剂中的树脂是包含具有至少部分含有环状结构的结构重复单元的聚合物的树脂。

4. 如权利要求1中所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述有机溶剂具有45或更小的ET值以及具有部分是环状的结构，所述ET值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数。

5. 如权利要求1中所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述有机溶剂是四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、苯、甲苯、环己烷、 $\gamma$ -丁内酯、丁基溶纤剂中的任一种、或其混合物。

6. 如权利要求1中所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中气相生长碳纤维与可溶于有机溶剂中的树脂的质量比是“碳纤维”：“可溶于有机溶剂中的树脂”=0.1~80:20~99.9，以及所述分散体中的树脂含量为0.1~60质量%。

7. 一种包含气相生长碳纤维的分散体，其由纤维直径为0.001~5 $\mu\text{m}$ 并且长径比为5~15,000的气相生长碳纤维、可溶于有机溶剂

中的树脂和具有 45 或更小的 ET 值的有机溶剂组成, 所述 ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数, 其中所述可溶于有机溶剂中的树脂是聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮或聚酰胺酸中的任一种、或其混合物, 其中所述碳纤维的存在使得直径为 40 $\mu\text{m}$  或更小的碳纤维块和分离的单个碳纤维丝互相混合。

8. 如权利要求 7 中所述的包含气相生长碳纤维的分散体, 其中所述气相生长碳纤维包含 0.001~5 质量%的硼。

9. 如权利要求 7 中所述的包含气相生长碳纤维的分散体, 其中所述可溶于有机溶剂中的树脂是包含具有至少部分含有环状结构的结构重复单元的聚合物的树脂。

10. 如权利要求 7 中所述的包含气相生长碳纤维的分散体, 其中所述有机溶剂具有 45 或更小的 ET 值以及具有部分是环状的结构, 所述 ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数。

11. 如权利要求 7 中所述的包含气相生长碳纤维的分散体, 其中所述有机溶剂是四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、苯、甲苯、环己烷、 $\gamma$ -丁内酯、丁基溶纤剂中的任一种、或其混合物。

12. 一种制备根据权利要求 1 或 7 的包含气相生长碳纤维的分散体的方法, 其包括将树脂溶解于有机溶剂中、向其中加入纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长碳纤维、以及对所得混合物进行搅拌和/或超声破碎的步骤。

13. 一种制备根据权利要求 1 或 7 的包含气相生长碳纤维的分散体的方法, 其包括将可溶于有机溶剂中的树脂与纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长细碳纤维混合、以及将所得混合物加入有机溶剂中的步骤。

14. 一种制备包含气相生长碳纤维的树脂复合材料的方法, 其特征在于将如权利要求 1~11 中任一项所述的气相生长碳纤维分散体施于基

体材料上，之后除去所述溶剂。

15. 一种包含气相生长碳纤维的树脂复合材料，其通过如权利要求 14 中所述的方法制备。

16. 一种导电材料，其包含通过如权利要求 14 中所述的方法得到的树脂复合材料。

17. 一种导热材料，其包含通过如权利要求 14 中所述的方法得到的树脂复合材料。

## 包含碳纤维的树脂分散溶液和树脂复合材料

### 相关申请的交叉参考

本申请是按照 35U.S.C.第 111 (a) 节提出的, 其依据 35U.S.C.第 119 (e) 节 (1), 按照 35U.S.C.第 111 (b) 节的规定于 2003 年 5 月 2 日提交的美国临时申请 No.60/467,155 的权益。

### 技术领域

本发明涉及包含气相生长碳纤维的分散体。更具体地, 本发明涉及其中气相生长碳纤维均匀地分散在树脂中的包含气相生长碳纤维的分散体, 涉及制备所述分散体的方法, 涉及通过使用其中均匀地混合气相生长碳纤维的分散体而制备的树脂复合材料, 涉及制备所述树脂复合材料的方法, 以及涉及该树脂复合材料的用途 (作为导电材料或导热材料)。

### 背景技术

将碳纤维分散在基体例如树脂中是一种赋予物体导电性或导热性的广泛而常用的技术。在碳纤维之中, 气相生长碳纤维特别有用, 这是由于向树脂中添加仅仅少量的气相生长碳纤维就可大大改进导电性和导热性, 而不会不利地影响所得树脂组合物的与加工有关的特性以及模制品的外观 (日本专利 No.2862578 (美国专利 No. 5,643,990))。

当将碳纤维加入树脂中时, 必须进行混合以便碳纤维均匀地存在于树脂中。通常, 所述将碳纤维混入树脂中是通过将碳纤维加入至熔融的树脂中、接着用双螺杆挤出机或改进的螺旋筒捏合的方法进行。然而, 为了在树脂中均匀地混合纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  及纤维长度与纤维直径之比 (长径比) 为 5~15,000 的形状不规则的气相生长细碳纤维, 所述熔体捏合方法

会牵涉问题，因为需要许多能量以及在捏合过程中会发生气相生长碳纤维的断裂。

因此，本发明人致力于制备其中细碳纤维均匀地分散在热塑性树脂的有机溶剂中的分散体，试图提供获得气相生长细碳纤维在树脂中均匀混合物的更便利的方法。如果可得到细碳纤维在热塑性树脂中的均匀地分散体，那么该分散体可通过涂覆、喷涂、浸渍等施于物体例如基体材料上，之后所述溶剂可通过干燥除去，以由此容易地制备热塑性树脂组合物（复合材料），其在所述基体上具有均匀地分散于其中的细碳纤维，并可作为具有导电或导热材料用功能材料。

作为有关碳纤维在有机溶剂中的分散体系的现有技术参考文献，日本专利公开(kokai)No. 2002-255528公开了通过将细颗粒分散在双极性非质子溶剂（二甲亚砷、二甲基甲酰胺或乙腈）中而制备的微粒分散体。在该出版物中具有约10nm~10 $\mu$ m尺寸的碳纳米管被作为微粒的实例提及。然而，当本发明人使用该出版物中公开的双极性非质子溶剂（二甲基甲酰胺）进行时，就气相生长碳纤维而言不能得到均匀的分散体。此外，当气相生长碳纤维通过机械搅拌分散在四氢呋喃、苯或二氯甲烷的单一溶剂中时，最初存在的气相生长碳纤维块不会分开并且不能产生分散体。

## 发明内容

因此，本发明的一个目的在于提供其中纤维直径为0.001~5 $\mu$ m并且长径比为5~15,000的气相生长碳纤维均匀地分散在树脂中的分散体及其制备方法。

本发明的另一个目的在于提供通过使用上述其中均匀地混合气相生长碳纤维的分散体而制备的树脂组合物、其制备方法以及由上述分散体例如通过涂覆得到的树脂复合材料作为导电材料或导热材料的用途。

鉴于前述内容，本发明人进行了广泛的研究，并且已经发现通过采用包含具有至少一个环状结构的结构单元作为其重复单元的聚合物作为树脂以及ET值为45或更小的特定有机溶剂，可以容易地得到其中均匀地分散

气相生长碳纤维的树脂溶液，并完成了本发明，其中 ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数（“Shin-jikken Kagaku Koza”（“新近实验化学”）14（V），2594（1978）；Ann., 661, 1（1963））。

因此，本发明涉及包含气相生长碳纤维的分散体和其制备方法，以及涉及使用由所述分散体系制成的树脂复合材料制备的导电材料和导热材料，如下文所述的。

1. 一种包含气相生长碳纤维的分散体，其包含纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长碳纤维、可溶于有机溶剂中的树脂和有机溶剂，其中所述碳纤维块部分地分开以由此使得所述碳纤维分离的单个纤维丝分散存在。

2. 一种包含气相生长碳纤维的分散体，其包含纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长碳纤维、可溶于有机溶剂中的树脂和有机溶剂，其中所述碳纤维存在以使得直径为 40 $\mu\text{m}$  或更小的碳纤维块和分离的单个碳纤维丝互相混合。

3. 如上文 1 或 2 中所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述气相生长碳纤维包含 0.001~5 质量%的硼。

4. 如上文 1~3 中任一所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述可溶于有机溶剂中的树脂是包含具有至少部分含有环状结构的结构重复单元的聚合物的树脂。

5. 如上文 1~4 中任一所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述可溶于有机溶剂中的树脂是聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮或聚酰胺酸中的任一种、或其混合物。

6. 如上文 1~5 中任一所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述有机溶剂具有 45 或更小的 ET 值，所述 ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数。

7. 如上文 1~6 中任一所述的包含气相生长碳纤维的分散体，其中所述

有机溶剂具有 45 或更小的 ET 值以及具有部分是环状的结构, 所述 ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数。

8. 如上文 1~7 中任一所述的包含气相生长碳纤维的分散体, 其中所述有机溶剂是四氢呋喃 (THF)、N-甲基吡咯烷酮、苯、甲苯、环己烷、 $\gamma$ -丁内酯、丁基溶纤剂中的任一种、或其混合物。

9. 如上文 1 中所述的包含气相生长碳纤维的分散体, 其中气相生长碳纤维与可溶于有机溶剂中的树脂的 (质量) 比是“碳纤维”：“可溶于有机溶剂中的树脂”=0.1~80:20~99.9, 以及所述分散体中的树脂含量为 0.1~60 质量%。

10. 一种制备包含气相生长碳纤维的分散体的方法, 其包括将树脂溶解于有机溶剂中、向其中加入纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长碳纤维、以及对所得混合物进行搅拌和/或超声破碎的步骤。

11. 一种制备包含气相生长碳纤维的分散体的方法, 其包括将可溶于有机溶剂中的树脂与纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长细碳纤维混合、以及将所得混合物加入有机溶剂中的步骤。

12. 一种制备包含气相生长碳纤维的树脂复合材料的方法, 其特征在于将如上文 1~9 中任一所述的气相生长碳纤维分散体施于基体材料上, 之后除去所述溶剂。

13. 一种包含气相生长碳纤维的树脂复合材料, 其通过如上文 12 中所述的方法制备。

14. 一种导电材料, 其包含通过如上文 12 中所述的方法得到的树脂复合材料。

15. 一种导热材料, 其包含通过如上文 12 中所述方法得到的树脂复合材料。

可用于本发明中的碳纤维是纤维直径为 0.001 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长碳纤维。所述碳纤维的优选实例包括从气相生长的碳纤维, 该纤维可通过在高温环境下喷吹气态有机化合物连同用作催化剂的



铁或类似元素而制备（参见日本专利 No. 2778434）。

所述由气相生长的碳纤维（气相生长碳纤维）例如可以是“原样制备的（as produced）”碳纤维；通过在 800~1500℃ 下热处理“原样制备的”碳纤维而得到的碳纤维；或者通过在 2000~3000℃ 下使“原样制备的”碳纤维石墨化而得到的碳纤维。优选地，在 1500℃ 下对所述气相生长碳纤维进行热处理或者在使用前于 2000℃~3000℃ 下使其石墨化。

石墨化过程中，可以将促进碳结晶的元素例如 B、Al、Be 或 Si、优选 B 加入所述气相生长碳纤维中，以由此制备气相生长碳纤维，其中所述纤维的碳晶体含有少量（0.001~5 质量%，优选 0.01~2 质量%）的结晶促进元素（WO00/585326）。

待用于形成本发明分散体的树脂可以是热塑性树脂、热固性树脂或任何其他类型的树脂，只要其可溶于有机溶剂中。所述可溶于有机溶剂中的树脂可以是包含具有至少部分含有环状结构的结构重复单元的聚合物的树脂。所述环状结构除了碳原子以外还可以包含氧、氮或硫原子。

所述树脂的实例包括聚苯乙烯、聚碳酸酯（PC）、多芳基化合物（PAR）、聚砜、聚醚-酰亚胺、聚乙烯硫醚（polyethylene sulfide）、聚苯硫醚（PPS）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮、改性聚苯醚和聚酰胺酸。所述树脂的优选实例包括聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚-酰亚胺、聚乙烯硫醚、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮、聚酰胺酸及其混合物。

气相生长碳纤维与可溶于有机溶剂中的树脂的（质量）比根据所述树脂复合材料的预期用途而变化。通常，该比例（即碳纤维:可溶于有机溶剂中的树脂）为 0.1:99.9~80:20，所述分散体的树脂含量为 0.1~60 质量%。当气相生长碳纤维的量少于 0.1 质量%时，在溶剂除去后不能得到所述组合物令人满意的导电性或导热性，反之当纤维的量超过 80 质量%时，由所述树脂分散体得到的树脂涂料组合物往往是易碎的。

本发明中用作分散介质的有机溶剂优选具有 45 或更小的 ET 值，所述

ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数（“*Shin-jikken Kagaku Koza*”（“新实验化学”）14（V），2594（1978）；*Ann.*, 661, 1（1963））。所述溶剂的优选实例包括二氯甲烷、氯仿、二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、溴苯、氯苯、四氢呋喃（THF）、苯甲醚、二噁烷、二乙醚、苯、四氯化碳、甲苯、环己烷、己烷和异辛烷。更优选的溶剂具有环状结构，并且其实例包括四氢呋喃（THF）、N-甲基吡咯烷酮、苯、甲苯、环己烷和 $\gamma$ -丁内酯。

对于气相生长碳纤维、树脂（溶质）和分散介质的比例没有特别的限制。优选地，所述溶质树脂以 60 质量%或更小的量混入以有助于分散。

对于所述分散方法没有特别的限制。例如，通过将树脂溶解于有机溶剂中，向其中加入气相生长碳纤维，和然后对该混合物进行搅拌或超声破碎，可以制备稳定的分散体。

分散体的状态根据气相生长碳纤维的状况而不同。通常，在被分散前，气相生长碳纤维的单个纤维丝不是相互分离的。而是，其作为直径约 100 $\mu\text{m}$  的聚集体存在。当通过本发明方法将所述气相生长碳纤维分散时，所述气相生长碳纤维的单个纤维丝在所得分散体中彼此分离。或者，所得分散体可以包含处于相互混合状态的各自直径约 40 $\mu\text{m}$  或更小的聚集体和单个碳纤维丝。

将其中已经以 5 质量%的量加入纤维直径为 0.15 $\mu\text{m}$  并且长径比为 70 并在 2,800 $^{\circ}\text{C}$  下经过热处理的气相生长碳纤维的用作树脂的聚碳酸酯混入苯（BZ, ET 值=34.5）、四氢呋喃（THF, ET 值=37.4）、二氯甲烷（DCM, ET 值=41.1）、二甲基甲酰胺（DMF, ET 值=43.8）或乙腈（ATN, ET 值=46.0）中，以由此制备所述树脂的 10 质量%分散体，之后用搅拌器搅拌 30 分钟。在所述有机溶剂是苯、四氢呋喃、二氯甲烷和二甲基甲酰胺中任何一种的情况下，所得的包含气相生长碳纤维的分散体即使在放置一周以后也不会引起气相生长碳纤维的沉淀。对照而言，在所述有机溶剂是乙腈的情况下，所得分散体在第二天就开始沉淀，产生清澈的上清液。

通过涂覆干燥方法（其中涂覆之后，通过干燥使其中所含的溶剂蒸发）

将本发明的分散体施于基体（例如电路板）上使得可以获得其中气相生长碳纤维均匀分散的树脂复合材料。如此得到的材料被赋予了出色的导电性和导热性。为了将本发明的分散体施于基体上，可以采用涂覆糊状物或分散体的常规方法；例如，涂层可通过使用刮刀、丝网印刷或旋涂而形成。为了干燥所述涂层的溶剂，可以进行常用于蒸发溶剂的常规方法，例如加热干燥和真空干燥。

#### 附图简述

图 1(A)和 1(B)分别是 VGCF 的 PC/THF 基分散体和 VGCF 的 PS/THF 基分散体的光学显微照片图。

图 2(A)和 2(B)分别是通过 VGCF 的 PC/THF 基分散体的旋涂而形成的和通过 VGCF 的 PS/THF 基分散体的旋涂而形成的薄膜的光学显微照片图。

图 3(A)和 3(B)分别是 VGCF 的 PS/BZ 基分散体和 VGCF 的 PS/DMF 基分散体的光学显微照片图。

图 4(A)和 4(B)分别是通过 VGCF 的 PS/BZ 基分散体的旋涂而形成的和通过 VGCF 的 PS/DMF 基分散体的旋涂而形成的薄膜的光学显微照片图。

图 5 是 VGCF 在聚酰胺酸/N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯和丁基溶纤剂的混合溶液中的分散体的光学显微照片图。

图 6(A)和 6(B)分别是 VGCF 在 THF(A)和在 DCM(B)中的分散体的光学显微照片图。

图 7(A)和 7(B)分别是 VGCF 在 BZ(A)和在 DMF(B)中的分散体的光学显微照片图。

图 8 是 VGCF 的 PS/ATN 基分散体的光学显微照片图。

图 9 是 VGCF 的 PMMA/THF 基分散体的光学显微照片图。

#### 实施本发明的最佳方式

下面将通过实施例和比较例描述本发明，其不应被解释为对本发明的限制。

#### 实施例 1:

制备聚碳酸酯 (PC; Teijin Chemicals Ltd.的产品, AD5503; 数均分子量=20,000, 重均分子量=32,000) 在四氢呋喃 (THF) 中的 10 质量%溶液。向所述溶液中以 0.2 质量%的量加入纤维直径为  $0.15\mu\text{m}$  并且长径比 70 以及在  $2,800^\circ\text{C}$  下经历热处理的气相生长碳纤维 (VGCF, 注册商标, Showa Denko K. K.的产品), 接着用机械搅拌器以 600rpm 搅拌 30 分钟。得到其中所述气相生长碳纤维均匀分散的分散体。当该分散体在室温下放置 7 天之后, 没有观察到气相生长碳纤维的沉淀。在光学显微镜下的观察证实, VGCF (注册商标) 的单个纤维丝被相当出色地分散。通过将数滴所述分散体施于盖玻片上并以 100rpm 旋转该盖玻片 5 秒、以 1,000rpm 旋转 10 秒、和以 100rpm 旋转 5 秒而进行旋涂, 由此制成复合材料的薄膜。发现所得薄膜包含出色分散的 VGCF (注册商标)。

类似地, 通过使用分散体和所述旋涂方法制备薄膜, 不同的是以聚苯乙烯 (PS; Asahi Kasei 的产品, PS666, 数均分子量=420,000, 重均分子量=1,000,000) 代替上面所用的聚碳酸酯 (PC)。图 1 和 2 显示所得分散体和薄膜的光学显微照片图。

#### 实施例 2:

实施例 1 中所用的聚苯乙烯 (PS) 和 THF 的组合更改为使用苯 (BZ) 或二甲基甲酰胺 (DMF) 代替 THF, 以由此制备分散体并及通过旋涂形成薄膜。

图 3 和 4 显示所得分散体和薄膜的光学显微照片图。

#### 实施例 3:

在通过以 30:30:35 质量%的比例混合 N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯和

丁基溶纤剂而制成的溶剂中,通过向其中加入和溶解 5 质量%聚酰胺酸(其是聚酰亚胺的前体)而制备溶液。向所述溶液中以聚合物计 2 质量%或 5 质量%的量加入 VGCF (注册商标),接着用磁力搅拌器以 200rpm 搅拌 20 分钟。该混合物在室温下放置 7 天。发现含有 2 质量% VGCF (注册商标)的分散体和含有 5 质量% VGCF (注册商标)的分散体都没有气相生长碳纤维的沉淀。在光学显微镜下的观察证实, VGCF (注册商标)的单个纤维丝被相当出色地分散。该光学显微照片示于图 5 中。通过将数滴所述分散体施于盖玻片上并以 100rpm 旋转该盖玻片 5 秒、以 1,000rpm 旋转 10 秒及以 100rpm 旋转 5 秒,从而经由旋涂形成复合材料的薄膜。发现所得薄膜包含出色分散的 VGCF (注册商标)。

#### 实施例 4:

将实施例 1 中制得的包含气相生长碳纤维的分散体通过丝网印刷施加到电路板基体上,然后用空气干燥,以由此制备包含气相生长碳纤维的复合材料的涂膜。评价该涂膜(评价实施例 No.1)的导电性。分别地,通过如表 1 中所示改变聚碳酸酯和气相生长碳纤维的量而形成涂膜(评价实施例 No.2-4)。此外,通过使用聚苯乙烯(PS; Asahi Kasei 的产品, PS666, 数均分子量=420,000, 重均分子量=1,000,000)代替聚碳酸酯,形成另一涂膜,并且评价所得试样(评价实施例 No.5)的导电性。其结果示于表 1 中。

#### 比较例 1:

将 VGCF 加入四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(DCM)、苯(BZ)和二甲基甲酰胺(DMF)各溶剂中,以达到 0.2 质量%的 VGCF (注册商标)浓度。用机械搅拌器以 600rpm 搅拌各混合物 30 分钟,以由此得到分散体。将所述分散体夹在载玻片和盖玻片之间,并放在光学显微镜下以  $\times 400$  的放大倍数观察 VGCF (注册商标)的分散状态。仍然观察到最初存在的 VGCF (注册商标)块。所述分散体在室温下放置之后,于第二天观察到气相生长碳纤维的沉淀。图 6 和 7 显示所述分散体的光学显微照片图。

## 比较例 2:

用乙腈(ATN)代替实施例 2 中所用的溶剂 THF, 以由此制备分散体。图 8 显示该分散体的光学显微照片图。

## 比较例 3:

用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA; Asahi Kasei 的产品, 60N, 数均分子量=76,000, 重均分子量=150,000)代替实施例 1 中所用的树脂 PC, 以由此制备分散体。图 9 显示该分散体的光学显微照片图。

表 1

No.	分散体中的浓度		体积电阻率 ( $\Omega\text{cm}$ )
	热塑性树脂/浓度 (质量%)	气相生长碳纤维 (质量%)	
1	聚碳酸酯/10	0.2	$10^{10}$
2	聚碳酸酯/40	10	$10^1$
3	聚碳酸酯/30	20	$10^0$
4	聚碳酸酯/20	30	$10^0$
5	聚苯乙烯/40	10	$10^1$

## 工业应用性

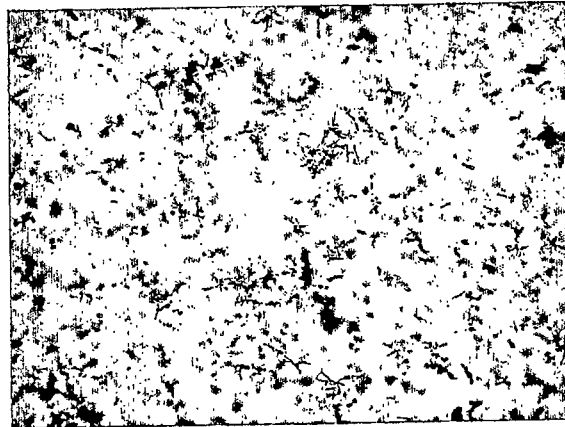
通过使用纤维直径为 0.001~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15,000 的气相生长碳纤维、可溶于有机溶剂中的树脂、以及具有 45 或更小 ET 值的非极性溶剂作为有机溶剂, 其中所述 ET 值是由吡啶鎓-N-苯酚甜菜碱的吸收光谱计算出的溶剂参数, 本发明能够制备其中气相生长碳纤维均匀分散的树脂溶液。由所述分散体例如通过涂覆可以容易地得到导电材料和导热材料。

图 1

(A) THF+PC



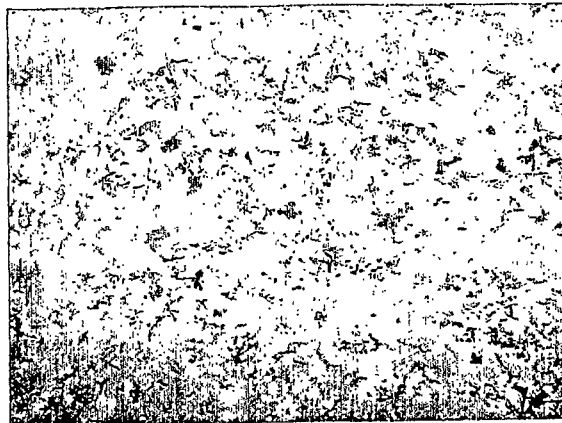
(B) THF+PS



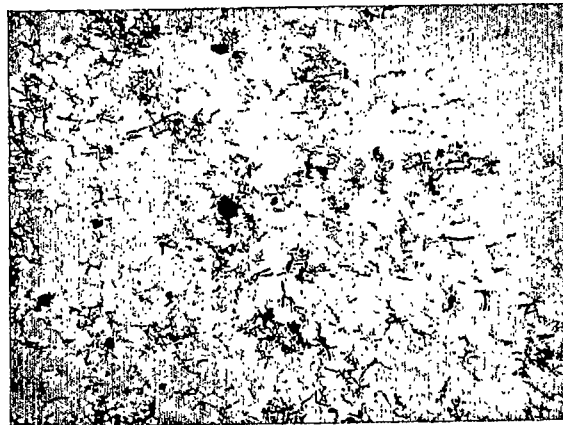
50  $\mu$  m

图 2

(A) THF+PC



(B) THF+PS



50  $\mu$  m

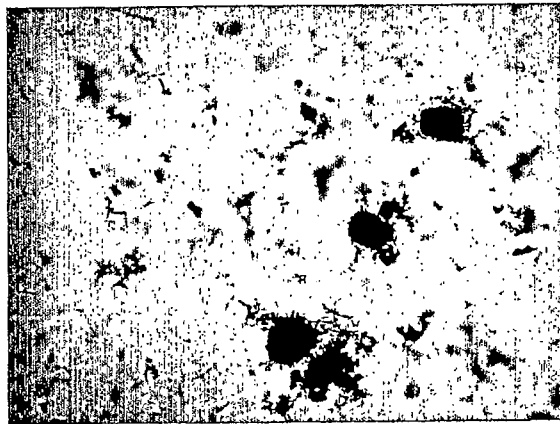


图 3

(A) BZ+PS



(B) DMF+PS



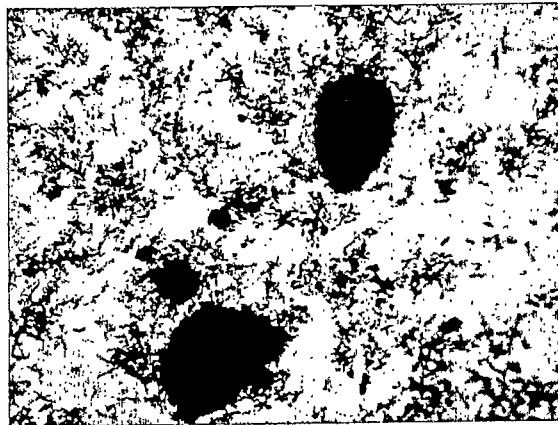
50  $\mu$  m

图 4

(A) BZ+PS



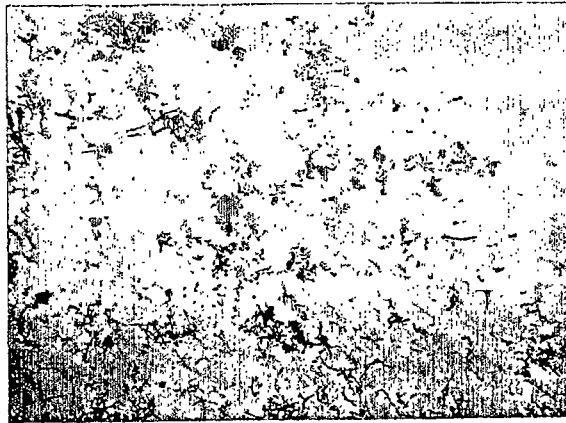
(B) DMF+PS



50  $\mu$ m

图 5

聚酰胺酸  
+(N-甲基-2-吡咯烷酮,  $\gamma$ -丁内酯, 丁基溶纤剂)



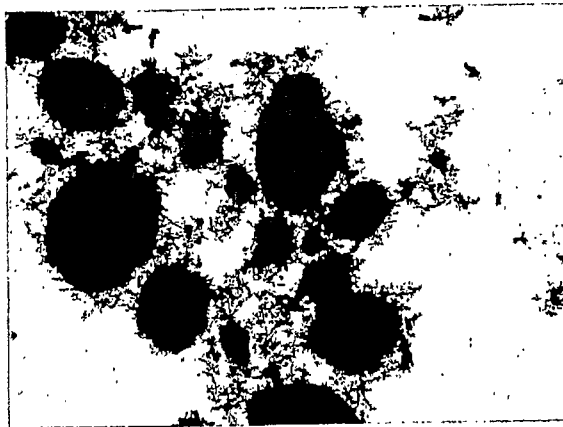
50  $\mu$  m

图 6

(A) THF



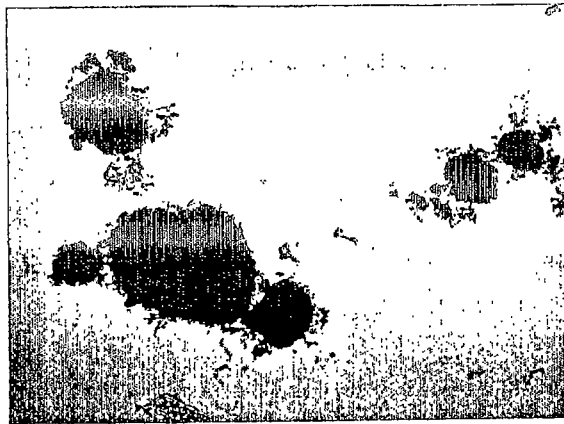
(B) DCM



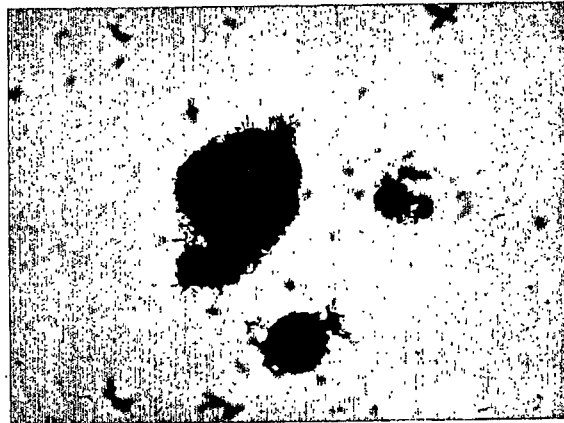
50  $\mu$  m

图 7

(A) BZ



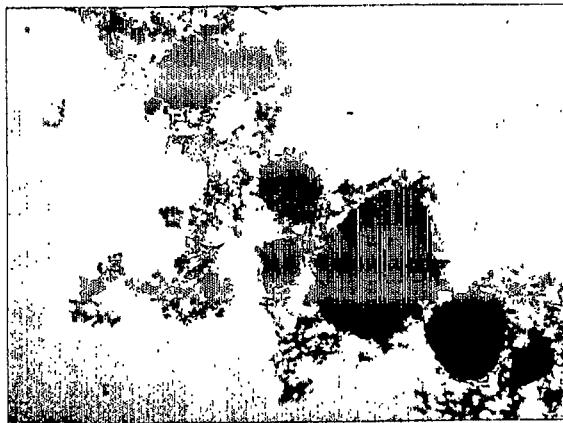
(B) DMF



50  $\mu$  m

图 8

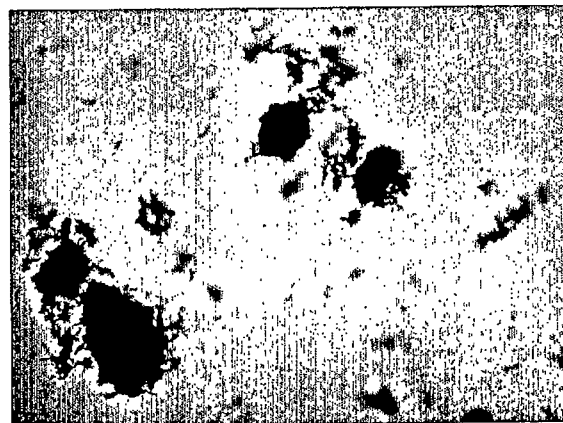
ATN+PS



50  $\mu$ m

图 9

THF+PMMA



50  $\mu$ m