

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01B 1/24 (2006.01)

H01B 1/20 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

专利号 ZL 03822552.2

[45] 授权公告日 2009年8月19日

[11] 授权公告号 CN 100530443C

[22] 申请日 2003.6.12 [21] 申请号 03822552.2
 [30] 优先权
 [32] 2002.7.23 [33] US [31] 60/319,419
 [32] 2003.2.11 [33] US [31] 10/248,702
 [86] 国际申请 PCT/US2003/018632 2003.6.12
 [87] 国际公布 WO2004/040590 英 2004.5.13
 [85] 进入国家阶段日期 2005.3.22
 [73] 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限公司
 地址 荷兰贝亨奥普佐姆
 [72] 发明人 苏曼达·班德约帕德亚伊
 达伦·克拉克 索姆亚德布·戈什
 [56] 参考文献
 JP56-116731A 1981.9.12
 JP54-99154A 1979.8.4

US4663084A 1987.5.5
 US4670188A 1987.6.2
 JP7-196918A 1995.8.1
 US4452846A 1984.6.5
 US5115018A 1992.5.19
 EP0279985A2 1988.8.31
 US5847034A 1998.12.8
 US5643990A 1997.7.1

审查员 俞文良

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 黄益芬 巫肖南

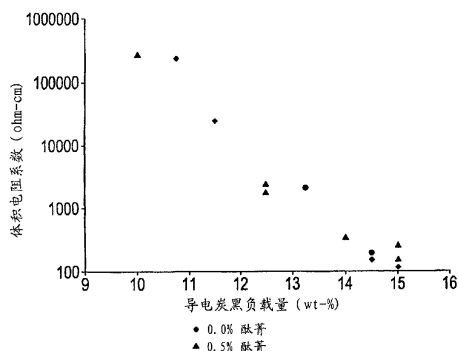
权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

导电热塑性复合材料及其制备方法

[57] 摘要

一种高分子复合材料，包含：一种高分子树脂；一种导电填料；和一种多环芳族化合物，该多环芳族化合物的含量相对于没有多环芳族化合物的相同组合物而言能有效增加所述高分子组合物的电导率。除导电填料外，加入多环芳族化合物改善了所述组合物的电学性能和机械性能。



1. 一种高分子复合材料组合物，包含：

一种高分子树脂；

0.25 至 20wt% 的一种导电填料，其中所述的导电填料是单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、汽相生长碳纤维、或包含一种或多种上述物质的混合物；
和

0.0025 至小于 1wt% 的一种多环芳族化合物，其中重量百分数是基于所述高分子复合材料组合物的总重量的，以及

其中该高分子复合材料组合物的体积电阻系数是 $1-10^{12}$ 欧姆-厘米，

其中所述的多环芳族化合物是酞菁、卟啉、芘、蒽、或包含一种或多种上述物质的混合物。

2. 权利要求 1 的高分子复合材料组合物，其中所述高分子树脂包含热塑性树脂。

3. 权利要求 2 的高分子复合材料组合物，其中热塑性树脂是聚缩醛、聚丙烯酸类、苯乙烯丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚苯醚、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、尼龙、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯、聚氨酯、三元乙丙橡胶、乙烯丙烯二烯单体、聚芳砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚砜、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、氟化乙丙烯、全氟烷氧基乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、液晶聚合物、或包含上述热塑性树脂中的至少一种的混合物。

4. 权利要求 2 的高分子复合材料组合物，其中热塑性树脂是聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二酯、或包含上述热塑性树脂中的至少一种的混合物。

5. 权利要求 1 的高分子复合材料组合物，其中所述的高分子树脂为该组合物总重量的 10-99.5 wt%。

6. 权利要求 1 的高分子复合材料组合物，其中所述多环芳族化合物含有金属中心。

7. 权利要求 1 的高分子复合材料组合物，其中所述多环芳族化合物含有至少一个取代基。

8. 权利要求 7 的高分子复合材料组合物，其中所述的取代基是氢；卤

素原子；氧原子；硫原子；羟基；羰基；磺酰基；亚磺酰基；亚烷基氧基
亚烷基；磷酰基；氧磷基；氨基；亚氨基；C₁-C₆烷基；C₁-C₆烷氧基；芳基；
被 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或磺酸盐、羧酸盐或膦酸盐中的至少一个取代
的 C₁-C₆烷基；被 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或磺酸盐、羧酸盐或膦酸盐中的
至少一个取代的 C₁-C₆烷氧基；以及被 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或磺酸盐、
羧酸盐或膦酸盐中的至少一个取代的芳基；或者与所述取代基相连的碳原
子合起来形成的一个 6 元芳环，所述的芳环任选被 C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧
基以及磺酸、羧酸或膦酸的碱金属盐所取代，或者包括前述取代基的一种
或多种的混合物。

9. 权利要求 1 的高分子复合材料组合物，其中所述多环芳族化合物是
铜酞菁。

10. 一种高分子复合材料，以该高分子复合材料的总重量为基础，含有：
10-99.5 wt%的高分子树脂；

0.25-60 wt%的导电填料，其中所述的导电填料是单壁碳纳米管、多壁
碳纳米管、汽相生长碳纤维、或包含一种或多种上述物质的混合物；以及
0.0025-小于 1 wt%的多环芳族化合物，

其中该高分子复合材料组合物的体积电阻系数是 1-10¹² 欧姆-厘米，

其中所述的多环芳族化合物是酞菁、卟啉、芘、蒽、或包含一种或多
种上述物质的混合物。

11. 一种形成高分子组合物的方法，包括：将高分子树脂、0.25-20 wt%
的导电填料、和 0.0025-小于 1 wt%的多环芳族化合物进行熔融共混；其中
所述的导电填料是单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、汽相生长碳纤维、或包
含一种或多种上述物质的混合物，其中重量百分数是基于所述高分子复合
材料组合物的总重量的，

其中该高分子组合物的体积电阻系数是 1-10¹² 欧姆-厘米，

其中所述的多环芳族化合物是酞菁、卟啉、芘、蒽、或包含一种或多
种上述物质的混合物。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述高分子树脂包含热塑性树脂。

13. 权利要求 12 的方法，其中热塑性树脂是聚碳酸酯、聚对苯二甲酸
丁二酯、或包含聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二酯中的一种或多种的混合物。

14. 一种形成高分子组合物的方法，包括：将高分子树脂、0.25-20 wt%

的导电填料和 0.0025-小于 1 wt%的多环芳族化合物进行熔融共混；然后挤出该熔融的共混物，其中所述的导电填料是单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、汽相生长碳纤维、碳黑，或包含一种或多种上述物质的混合物，其中重量百分数是基于所述高分子复合材料组合物的总重量的，

其中该高分子组合物的体积电阻系数是 $1-10^{12}$ 欧姆-厘米，

其中所述的多环芳族化合物是酞菁、卟啉、茈、葱、或包含一种或多种上述物质的混合物。

导电热塑性复合材料及其制备方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2002 年 7 月 23 日申请的美国临时专利申请序列号 60-319,419 的优先权，其在此整个引入作为参考。

背景技术

本发明涉及高分子组合物，特别是涉及导电高分子组合物。

在电子产品例如计算机、影印机等等中，常常选择塑料(高分子树脂)作为它们组件的材料，因为塑料提供了灵活的设计、低的制造成本以及重量轻的产品。为了在这些应用中有效地起作用，通常用电绝缘高分子树脂制造这些组件，这样有助于使这些组件具有电磁屏蔽、静电消除或抗静电性能。

将高分子树脂与导电材料例如石墨粉和/或炭黑粉混合，可以提高热塑性塑料的导电性和导热性。在 Maeno 等人的美国专利号 4,971,726 和 Makise 等人的美国专利号 5,846,647 中公开了含炭黑和石墨组合的热塑性树脂。Schmitz 等人的美国专利号 5,360,658、Schmitz 等人的日本专利号 JP6041414 和 Toshihiko 等人的日本专利号 JP2196854 公开了由热塑性聚碳酸酯、聚对苯二甲酸亚烷基酯和炭黑制备导电聚碳酸酯组合物。日本专利号 JP4146958 公开了含聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸丁二酯树脂和/或丙烯酸共聚物和炭黑的导电组合物。由于在上述组合物中使用高填充量的导电填料，因此常常可以观察到模压性能和机械性能降低，包括延伸率差和冲击强度降低。因此，需要有一种导电热塑性组合物，其具有高的电性能而同时机械性能又没有明显降低。

发明概述

有一种高分子复合材料克服或避免了上述缺点和不足，该复合材料含有高分子树脂；导电填料；和多环芳族化合物，其含量相对于没有多环芳族化合物的相同组合物而言能有效增加高分子组合物的导电率。本发明还公开了一种制备高分子组合物的方法，包括将高分子树脂、导电填料、和多环芳族化合物

进行熔融共混,在此情况下该高分子材料相对于没有多环芳族化合物的相同组合物而言其导电率得到了提高。

附图的简要说明

图 1 表示铜酞菁对在聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二酯共混物中导电炭黑渗透曲线的影响。

图 2 表示铜酞菁对在聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二酯共混物中导电炭黑渗透曲线的影响。

优选实施方案的详细说明

出人意料地发现,除导电填料外还含有一种或多种多环芳族化合物的高分子复合材料组合物具有高的电导率并且对机械性能的影响可以忽略。或者,使用导电填料含量比没有多环芳族化合物的导电高分子复合材料低的含多环芳族化合物的高分子复合材料组合物可以达到与前者相当的电导率,结果改善了所述复合材料的机械性能。所述多环芳族化合物例如可以是酞菁和酞菁衍生物、卟啉和卟啉衍生物、芘和芘衍生物、蒽和蒽衍生物、或包含一种或多种上述化合物的组合。

在上述复合材料中使用的高分子树脂可以选自多种热塑性树脂、热塑性弹性体、和热固性树脂、以及包含一种或多种上述树脂的组合。合适的热塑性树脂的具体非限制性例子包括聚缩醛、聚丙烯酸类、苯乙烯丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚苯醚、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、尼龙(例如,尼龙-6、尼龙-6/6、尼龙-6/10、尼龙-6/12、尼龙-11或尼龙-12)、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯、聚氨酯、三元乙丙橡胶(EPR)、亚乙基亚丙基二烯单体(EPDM)、聚芳砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚氯乙烯、聚砜、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、氟化乙丙烯、全氟烷氧基乙烯、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、液晶聚合物以及包含上述热塑性树脂任何一种的混合物。优选的热塑性树脂包括聚碳酸酯、聚对苯二甲酸丁二酯、以及含一种或多种上述树脂的混合物。

热塑性树脂共混物的具体非限制性例子包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/尼龙、聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯/聚氯乙烯、

聚苯醚/聚苯乙烯、聚苯醚/尼龙、聚砜/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚碳酸酯/热塑性聚氨酯、聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯、热塑性弹性体合金、尼龙/弹性体、聚酯/弹性体、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯、缩醛/弹性体、苯乙烯-马来酸酐/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚醚醚酮/聚醚砜、聚醚醚酮/聚醚酰亚胺、聚乙烯/尼龙、聚乙烯/聚缩醛等等。

热固性树脂的具体非限制性例子包括聚氨酯、天然橡胶、合成橡胶、环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、聚苯醚、聚酰胺、聚硅氧烷、以及含任何一种上述热固性树脂的混合物。可以使用热固性树脂的共混物以及热塑性树脂和热固性树脂的共混物。

高分子树脂的用量，基于组合物的总重量，通常大于或等于约 10 重量百分比(wt%)，优选大于或等于约 30 wt%，更优选大于或等于约 40 wt%。此外，高分子树脂的用量基于组合物的总重量，通常小于或等于约 99.5 wt%，优选小于或等于约 85 wt%，更优选小于或等于约 80 wt%。

所述高分子组合物还包含一种导电填料。合适的导电填料包括固体导电金属填料或涂有固体金属填料的无机填料。这些固体导电金属填料可以是导电金属或合金，在将它们加入到高分子树脂中时以及在制造成品时所使用的条件下不会熔融。金属例如铝、铜、镁、铬、锡、镍、银、铁、钛、以及含任何一种上述金属的混合物可以以固体金属颗粒的形式混入到高分子树脂中。物理混合物和纯粹的合金例如不锈钢、青铜等等也可以用作导电填料颗粒的金属组分。此外，这些金属的一些金属间化学合成物，例如硼化物、碳化物等等(例如，二硼化钛)在此也可以用作导电填料颗粒的金属组分。固体非金属的导电填料颗粒例如锡-氧化物、铟锡氧化物等等也可以加入到高分子树脂中。固体金属的和非金属的导电填料可以以拉制细丝、管、纳米管、薄片、层压板、片状体、椭圆体、圆片以及其它市场上可买到的几何形状的形式存在。优选的导电填料包括含碳填料例如碳纳米管(单壁的和多壁的)、直径约 2.5 至约 500 纳米的汽相生长的碳纤维、碳纤维例如 PAN 碳纤维、炭黑、石墨、以及含一种或多种上述填料的混合物。

各种形式的导电碳纤维可以依照它们的直径、形态和石墨化程度进行分类(形态和石墨化程度之间是相互关连的)。目前，这些特征由用于合成该碳纤维的方法来确定。例如，直径约 5 微米的碳纤维，以及与纤维轴(以径

向、平面或圆周排列)平行的石墨条(graphene ribbons)工业上是由通过高温分解纤维状形式的有机物前体包括酚醛树脂、聚丙烯腈(PAN)或沥青制造的。这些类型的纤维具有较低的石墨化程度。

直径约 3 至约 2000 纳米的细小碳纤维, 以及"树-环"或"鱼骨形"结构, 目前是由烃在汽相中, 在颗粒状金属催化剂存在下, 在中等温度下, 即约 800°C 至约 1500°C 下生长的, 因此通常也被称为"汽相生长的碳纤维"。这些碳纤维通常是圆柱形的, 并且具有一个空芯的。在"树-环"结构中, 大量石墨片同轴排列在芯的周围, 其中每一石墨片的 c 轴基本上与芯的轴垂直。层间相互作用通常较低。在"鱼骨形"结构中, 所述纤维的特点在于石墨层从中空芯的轴中延伸出来, 如 Geus 的 EP 198 558 中所示。在所述纤维的外围还可能大量存在高温分解的碳。可以使用含石墨的或含部分石墨的直径约 3.5 纳米至约 500 纳米的汽相生长的碳纤维, 其中碳纤维的直径约 3.5 纳米至约 70 纳米是优选的, 碳纤维的直径约 3.5 纳米至约 50 纳米是更优选的。代表性的汽相生长碳纤维例如描述在 Tibbetts 等人的美国专利号 4,565,684 和 5,024,818; Arakawa 的美国专利号 4,572,813; Tennent 的美国专利号 4,663,230 和 5,165,909; Komatsu 等人的美国专利号 4,816,289; Arakawa 等人的美国专利号 4,876,078; Tennent 等人的美国专利号 5,589,152; 以及 Nahass 等人的美国专利号 5,591,382 中。

碳纳米管是与富勒烯有关的结构, 其由 graphene 圆柱体组成, 其在具有帽的末端可以打开或关闭, 所述帽含有五边形环和/或六边形环。纳米管可以由单壁组成, 或者具有多个同心排列的壁, 单壁纳米管的直径约 0.7 纳米至约 2.4 纳米, 多壁纳米管的直径约 2 纳米至约 50 纳米。在多层结构中, 中空芯的横截面随层数的增加变得更加狭小。在直径大于约 10 纳米至约 20 纳米时, 多层纳米管开始表现出六边形柱状, 这样纳米管的弯曲部分就集中在所述柱体的拐角处。碳纳米管可以通过石墨的激光蒸发、碳弧合成、或在低烃压下在汽相中制备。代表性的碳纳米管描述在 Smalley 等人的美国专利号 6,183,714、Smalley 的美国专利号 5,591,312、Ebbesen 等人的美国专利号 5,641,455、Iijima 等人的美国专利号 5,830,326、Tanaka 等人的美国专利号 5,591,832、Tanaka 等人的美国专利号 5,919,429 中。

炭黑也可以用作导电填料。市场上可买到的炭黑包括导电炭黑, 其用于改变热塑性树脂的静电消散(ESD)性质。这些炭黑以各种商品名出售, 包

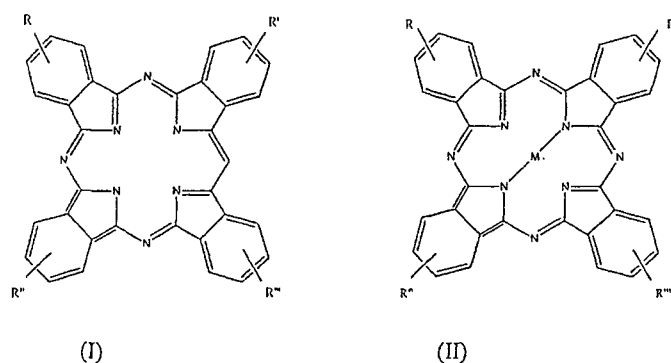
括，但不局限于 S.C.F. ((SupeRConductive Furnace)、E.C.F. (Electric Conductive Furnace)、Ketjen Black EC (可以从 Akzo Co., Ltd.获得)或乙炔炭黑。优选的炭黑是平均粒度小于约 200 纳米的那些，平均粒度优选小于约 100 纳米，更优选小于约 50 纳米。同时，导电炭黑具有大于约 100 平方米每克(m^2/g)，优选大于约 $400m^2/g$ ，更优选大于约 $800 m^2/g$ 的表面积。导电炭黑可以具有大于约 40 立方厘米每百克($cm^3/100g$)，优选大于约 $100cm^3/100g$ ，更优选大于约 $150cm^3/100g$ 的孔隙体积(邻苯二甲酸二丁酯吸附)。

石墨也可以用作导电填料。石墨是碳的一种晶体形式，其通常为层状的、六边形结构。石墨可以以粉末，薄片，剥落的、展开的和无定形的形式在市场上买到。例如，粉末的粒度为约 45 至约 150 微米。微粒化粉末的粒度为约 2 微米或更大。片状石墨的大小为约 50 至约 600 微米。

通常，导电填料的用量为大于或等于组合物总重量的约 0.25 wt%，优选大于或等于约 0.5 wt%，更优选大于或等于约 1.0 wt%。此外，导电填料的用量为小于或等于组合物总重量的约 60 wt%，优选小于或等于约 40 wt%，更优选小于或等于约 20 wt%。

所述的高分子复合材料还包括多环芳族化合物。所述的多环芳族化合物是一种能够增强该导电复合材料电导率的化合物。这样的多环芳族化合物包括酞菁、卟啉、芘、蒽、以及包含一种或多种上述化合物的组合。不受理论的束缚，人们相信，向导电复合材料中加入多环芳族化合物由于增加颗粒间接触的数目或者由于降低导电颗粒间电子转移的阻力而增加了电导率。

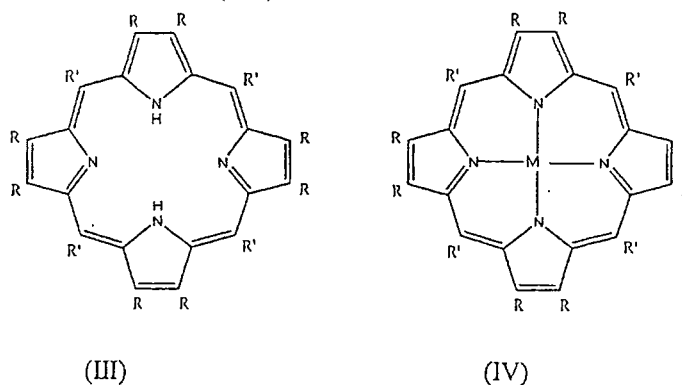
多环芳族化合物可以是一种酞菁，其是四苯并卟啉的四氮杂衍生物。合适的酞菁可以是有或者没有金属中心的那些。苯环中被取代的酞菁的衍生物已经被用作颜料和染料。没有金属中心的取代酞菁(I)和有金属中心的取代酞菁(II)的结构如下所示：



在具有金属中心的酞菁的情况下，该金属中心(M)例如可以是一种过渡金属，即，元素周期表第3-12族中的那些金属，其包括钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、锝、钽、铪、铯、钡、银、镉、铟、铊、锡、锑、碲、铋、钨、铼、钼、铱、铂、金、汞和镉等等。

每个R、R'、R"和R'''(集体称为"R基团")可以独立地是这样的一些基团，例如氢；卤素原子；氧原子；硫原子；羟基；羰基；磺酰基；亚磺酰基；亚烷基氧基亚烷基；磷酰基；氧磷基；氨基；亚氨基；C₁-C₆烷基；C₁-C₆烷氧基；芳基；被C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的C₁-C₆烷基；被C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的C₁-C₆烷氧基；以及被C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的芳基；或者两个R基团可以与它们相连的碳原子合起来形成一个6元芳环，所述的芳环任选被C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐所取代。

该多环芳族化合物可以是卟啉。卟啉可以有或者没有金属中心。苯环中被取代的卟啉的衍生物已经被用作颜料和染料。没有金属中心的取代卟啉(III)和有金属中心的取代卟啉(IV)的结构如下所示：

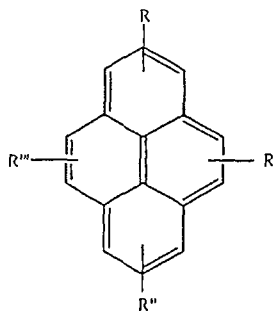


在具有金属中心的卟啉的情况下，金属中心(M)例如可以是一种过渡金属，即，元素周期表第3-12族中的那些金属，其包括钪、钛、钒、铬、锰、铁、

钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、铈、钒、铈、钨、钼、银、镉、铟、铊、钨、铼、钒、铀、铂、金、汞和镧等等。

每个 R 和 R' (集体称为" R 基团")可以独立地选自这样的一些基团, 例如氢; 卤素原子; 氧原子; 硫原子; 羟基; 羰基; 磺酰基; 亚磺酰基; 亚烷基氧基亚烷基; 磷酰基; 氧磷基; 氨基; 亚氨基; C₁-C₆ 烷基; C₁-C₆ 烷氧基; 芳基; 被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的 C₁-C₆ 烷基; 被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的 C₁-C₆ 烷氧基; 以及被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的芳基; 或者两个 R 基团可以与它们相连的碳原子合起来形成一个 6 元芳环, 所述的芳环任选被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐所取代。

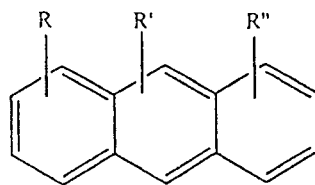
多环芳族化合物可以是芘。取代芘(V)的结构如下所示:



(V)

每个 R、R'、R''和 R''' (集体称为" R 基团")可以独立地选自基团例如氢; 卤素原子; 氧原子; 硫原子; 羟基; 羰基; 磺酰基; 亚磺酰基; 亚烷基氧基亚烷基; 磷酰基; 氧磷基; 氨基; 亚氨基; C₁-C₆ 烷基; C₁-C₆ 烷氧基; 芳基; 被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的 C₁-C₆ 烷基; 被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的 C₁-C₆ 烷氧基; 以及被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐中的至少一个取代的芳基; 或者两个 R 基团可以与它们相连的碳原子合起来形成一个 6 元芳环, 所述的芳环任选被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、磺酸、羧酸或磷酸的碱金属盐所取代。

多环芳族化合物可以是蒽。取代蒽(VI)的结构如下所示:



(VI)

每个 R、R' 和 R'' (集体称为 "R 基团") 可以独立地选自这样的基团, 例如氢; 卤素原子; 氧原子; 硫原子; 羟基; 羰基; 磺酰基; 亚磺酰基; 亚烷基氧基; 亚烷基; 磷酰基; 氧磷基; 氨基; 亚氨基; C₁-C₆ 烷基; C₁-C₆ 烷氧基; 芳基; 被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸盐、羧酸盐或膦酸盐中的至少一个取代的 C₁-C₆ 烷基; 被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸盐、羧酸盐或膦酸盐中的至少一个取代的 C₁-C₆ 烷氧基; 以及被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基或磺酸盐、羧酸盐或膦酸盐中的至少一个取代的芳基; 或者两个 R 基团可以与它们相连的碳原子合起来形成一个 6 元芳环, 所述的芳环任选被 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、磺酸、羧酸或膦酸的碱金属盐所取代。

通常, 多环芳族化合物的用量为组合物总重量的大于或等于约 0.0025 wt%, 优选大于或等于约 0.05 wt%, 更优选大于或等于约 0.1 wt%。此外, 该多环芳族化合物的用量为组合物总重量的小于或等于约 5 wt%, 优选小于或等于约 2 wt%, 更优选小于或等于约 1wt%。

所述的聚合复合材料还可以包括有效量的至少一种添加剂例如抗氧化剂、阻燃剂、阻滴剂(drip retardants)、染料、颜料、着色剂、稳定剂、微粒矿物填料例如粘土、云母和滑石粉、抗静电剂、增塑剂、润滑剂、玻璃纤维(长的、切碎的或研磨的)、以及它们的混合物。

这些添加剂在本领域中是已知的, 它们的有效量和混合方法也是已知的。所述添加剂的有效量变化很大, 但是相对于所述组合物的总重量, 它们的数量可以高达约 60%重量或更多。通常, 添加剂例如抗氧化剂、阻燃剂、阻滴剂(drip retardants)、染料、颜料、着色剂、稳定剂、抗静电剂、增塑剂、润滑剂等等的用量为该组合物总重量约 0.01-约 5 wt%, 而微粒矿物填料和玻璃纤维的含量为该组合物总重量约 1-约 60 wt%。

在制备这样的导电复合材料的过程中, 可以将所述高分子树脂与所述导电组分以及任选添加剂一起, 在市场上可买到的熔融共混制备装置中例如滚压机、揉面机、配料机等等中, 进行混合或熔融共混。还可以在其它

连续混合设备例如单或双螺杆挤压机、Buss 捏合机(Buss Kneader)等等中进行混合。或者，可以在密炼机等等中通过分批加工进行混合。高分子树脂起初可以以粉末、线材或颗粒的形式，并且可以与导电填料在 Buss 混合机或能够给予混合物剪切力的任何其它类型的混合机中进行预混合，以便使所述组分密切接触并形成母料(masterbatch)。这样的一种方法在 Creehan 的美国专利号 5,445,327、5,556,892 和 5,744,235 中，在 Whitehouse 的美国专利号 5,872,177 中，在 Menashi 等人的美国专利号 5,654,357 中，在 King 等人的美国专利号 5,484,837 中，以及在 Briggs 等人的美国专利号 4,005,053 中进行了详细地描述。然后，将所述的母料与额外的高分子树脂或填料一起，在合适的温度下挤压成线材，然后将线材骤冷并制粒。或者，所述的高分子树脂可以与所述的导电填料同时或依次直接加入到挤出机中，挤出成导电的线材。多环芳族化合物本身可以单独加入到所述配方中，或者与在前面的混合阶段挤出的高分子一起以母料的形式加入到所述配方中。挤出机的温度通常足以使所述高分子树脂变为流动，这样可以使导电和非导电的纤维填料得到合适的分散和润湿。然后，将挤出形成的导电颗粒或从滚轧机中获得的导电片材进行最后的加工或成形工序例如注塑、吹塑、真空成形等等，以形成可用的导电产品。这种具有增强电导率的组合物在汽车和电子元件的制造中具有特别的效用。

通过加入多环芳族化合物，在导电复合材料中需要低含量的导电颗粒，以获得一种所需水平的电导率。不受理论的束缚，人们相信导电填料和多环芳族化合物之间的协同作用使该组合物的电导率增加而对机械性能的影响可以忽略不计。

体积电阻系数(单位为欧姆-厘米)和表面电阻系数(单位为欧姆/平方米)的所需水平是 10^0 - 10^{12} ，更优选是 10^1 - 10^9 。这些低含量的导电填料还可以改善所述高分子复合材料的机械性质，包括扯断强度和断裂伸长。

本发明通过下面的非限制性实施例进一步进行举例说明。在此引用的所有专利、专利申请以及其它参考文献在此全部引入作为参考。

实施例 1

在一个 30 mm 直径的 Buss Kneader 上使用标准聚碳酸酯加工条件制备下列复合材料，用于观察铜酞菁(0、0.5 wt%和 1.0 wt%)对含聚碳酸酯和石

墨的复合材料的表面电阻系数和体积电阻系数的影响。所述的聚碳酸酯是一种高流动性的聚碳酸酯，在 300℃ 的温度下和 1.2 kg 的负载下，其典型的熔体流动指数(MFI)为 20-30 g/10 分钟，以及所述的石墨是一种天然石墨，其具有 75 微米的平均粒度，从 Asbury Graphite Mills 获得。石墨的含量始终保持在复合材料总重量的 40 wt%。这些石墨颗粒以薄片的形式存在。

体积电阻系数根据 ASTM D257 在 5 ASTM 拉伸条上进行测定。将拉伸条放在夹具中，然后用剃刀片刻痕，在液氮中进行低温断裂(cryofracture)，以制备 1/8 英寸 x 1/2 英寸 x 2 英寸的条。然后，将所述条的两端涂上导电银色漆，以改善接触，然后干燥至少 2 小时。然后，使用万用表测量 2-英寸长的条的电阻。然后根据下列方程式计算体积电阻系数(单位为欧姆-厘米)。

$$\text{体积电阻系数(欧姆-厘米)} = \text{电阻系数}(\Omega) / 12.6$$

根据 ASTM D257 在 Keithley 模型 6517A 电位计/高阻计上用 Keithley 8009 电阻系数试验装置测定表面电阻系数。在此方法中，向测试样品(1/8 英寸乘 4 英寸注塑圆盘)施加电压，在给定的延迟期限(使体系稳定)后，用所述的电表测定样品的表面电阻系数(欧姆/平方)。在整个测试中，将施加的电压维持在约 0.1 V-约 1 V 的范围内。电阻系数在下表 1 中给出。

表 1

组合物	石墨颗粒 wt%	铜酞菁 wt%	表面电阻系数, Ohm/sq	体积电阻系数, Ohm-cm
1	40	0	4.4×10^7	6.5×10^2
2	40	0.5	7.5×10^5	2.4×10^2
3	40	1	6.2×10^4	1.2×10^2

从表 1 中可以看出，加入 0.5 wt % 的酞菁降低了复合材料的表面电阻系数和体积电阻系数。

实施例 2

在实验室规模的间歇式混合机中制备下列复合材料，用于观察没有金属中心的未取代酞菁对复合材料电导率的影响。所述的复合材料含有一种高流动性的在 300°C/1.2 kg 下典型 MFI 为 20-30 g/10 分钟的聚碳酸酯以及来自“应用科学”的汽相生长的碳纤维，所述碳纤维具有 80 纳米的平均直径(通过透射电子显微镜测定)。将所需量的聚碳酸酯在间歇式混合机中融化，缓慢地加入以合适比例混合的酞菁和 VGCF，在 10 转/分的转速下以及在约 280°C 的熔融温度下进行融化。将混合物在混合机中共混 6 分钟，取出复合材料，压塑成圆盘形。结果表示在下表 2 中。

表 2

组合物	MWNTs, wt%	酞菁, wt%	体积电阻系数, kOhm-cm
4	3.5	0	20235
5	3.5	0.5	2337
6	3.75	0	45
7	3.75	0.5	3

从表 2 中可以看出，加入 0.5wt% 的酞菁降低了所述复合材料的体积电阻系数。

实施例 3

在 30 mm 实验室规模的 Buss Kneader 上，使用标准的聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯加工条件制备下列复合材料。观察在聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物中，铜酞菁对导电炭黑(Columbian Chemicals)渗透曲线的影响。渗透阈值为在组合物中达到所需水平的电导率所要求的填料负载量。炭黑的数量为复合材料总重量的 10 wt%-15 wt%。所述炭黑具有 140m²/g 的额定 BET 表面积。基于树脂的重量，聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯的比值为 75/25，并且在实验期间保持不变。如图 1 中所示，在低浓度的导电炭黑下，含 0.5 wt% 铜酞菁的复合材料要比没有酞菁衍生物的复合材料具有更高的电导率。

实施例 4

在 30 mm 实验室规模的 Buss Kneader 上，使用标准的聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯加工条件制备下列复合材料。观察在聚碳酸酯和聚对苯二甲

酸丁二酯的共混物中，铜酞菁对导电炭黑(Degussa)渗透曲线的影响。导电炭黑的数量为复合材料总重量的 6 wt%-10 wt%。所述炭黑具有 $950\text{m}^2/\text{g}$ (平方米/克)的额定 BET 表面积，该结构的 BET 表面积比实施例 3 中使用的炭黑高得多。基于树脂的重量，聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二酯的比值为 75/25，并且在实验期间保持不变。如图 2 中所示，在 6 wt%和 8 wt%的导电炭黑填充量下，向复合材料中加入铜酞菁降低了体积电阻系数。在 10 wt% 炭黑的情况下，酞菁对体积电阻系数的影响很小。因此，在特定浓度的炭黑下，向含炭黑的导电组合物中加入铜酞菁可以降低所测的体积电阻系数。

以上根据优选的实施方案已经对本发明进行了描述，但是本领域熟练技术人员可以理解，各种不脱离本发明范围的改变和要素的等价替代都是可以做的。此外，根据本发明的教导，可以对具体情况或材料进行许多不脱离本发明范围的修改。因此，本发明并不受在此公开的具体实施方案的限制，而是包括了落入所附权利要求范围内的所有实施方案。

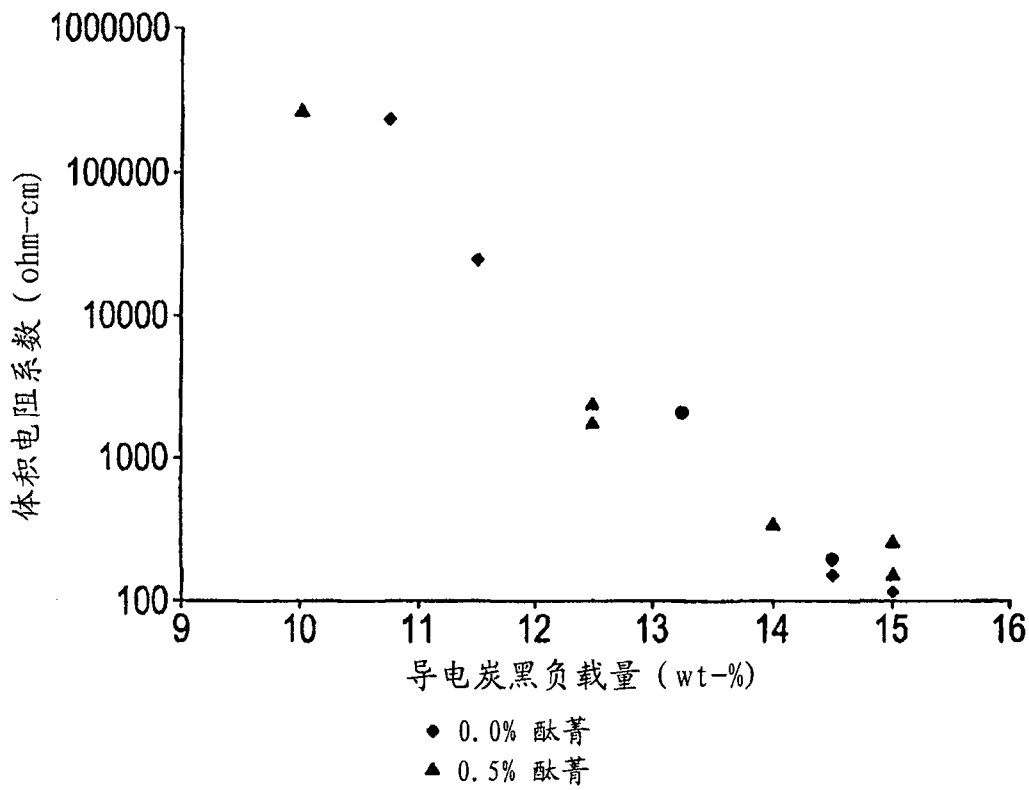


图 1

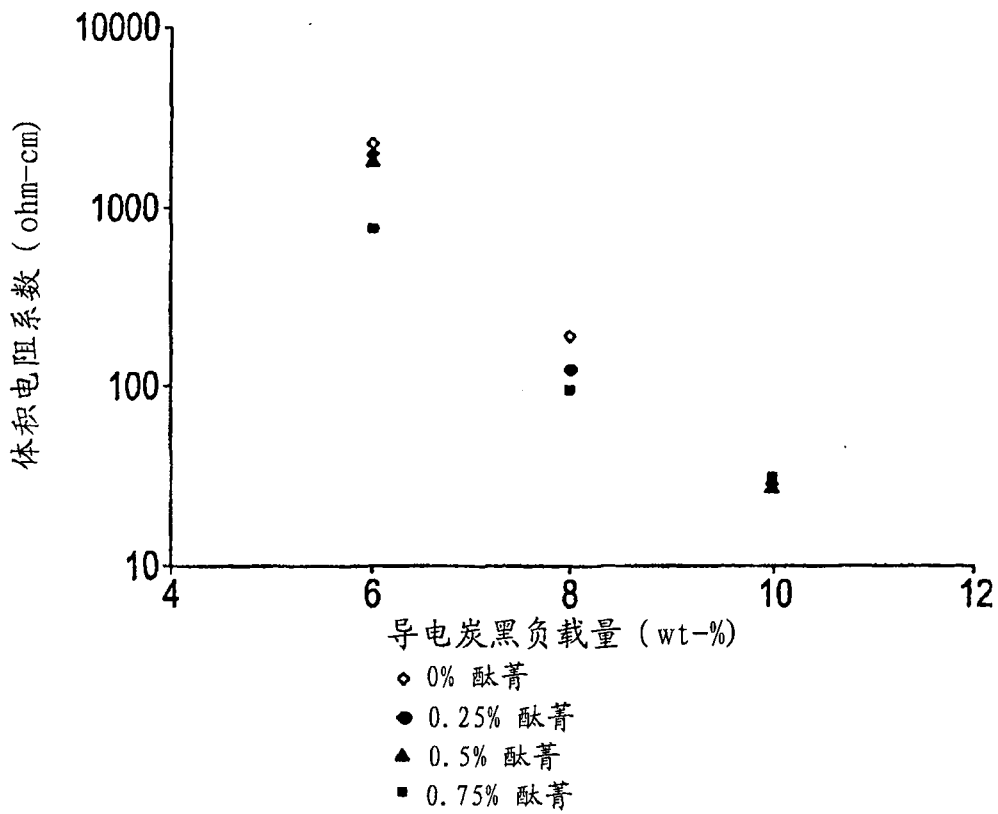


图 2