



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575101 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 09

(21) 申请号 201080044070. 7

C08G 69/26 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 05

C08K 7/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-183961 2009. 08. 07 JP

(56) 对比文件

US 2003/0180515 A1, 2003. 09. 25, 权利要求 1.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 03. 31

JP 特开 2006-103996 A, 2006. 04. 20, 权利要求 1-8.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/063331 2010. 08. 05

WO 2008/072754 A1, 2008. 06. 19, 全文.

CN 1429767 A, 2003. 07. 16, 说明书 20 页实

(87) PCT申请的公布数据

W02011/016535 JA 2011. 02. 10

施例 1.

审查员 张超

(73) 专利权人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县宇部市

(72) 发明人 中村贤

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.

C08L 77/06 (2006. 01)

C01B 31/02 (2006. 01)

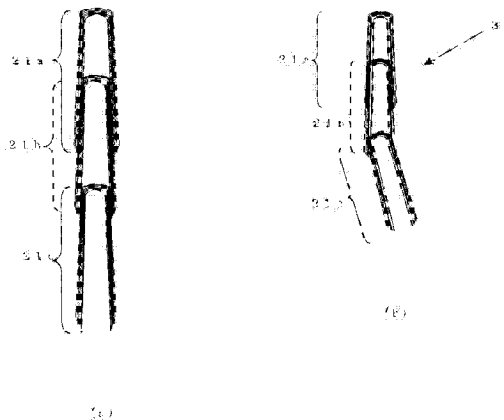
权利要求书1页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

导电聚酰胺树脂组合物

(57) 摘要

提供一种导电聚酰胺树脂组合物,包括:(a)由含有草酸的二羧酸组分和含有4-12个碳原子的二胺的二胺组分获得的聚酰胺树脂,以及(b)分散在所述树脂组合物中的细碳纤维,其中仅由碳原子组成的石墨网平面形成了一个寺庙钟形结构单元,其包括封闭的头顶部分和具有开口下端的主体部分,2-30个寺庙钟形结构单元以享有共同的中心轴的方式堆叠以形成一个聚集体,并且多个所述聚集体以具有一定距离的头到尾的形式连接以形成所述纤维。



1. 一种导电聚酰胺树脂组合物,包括:

(a) 由含有草酸的二羧酸组分和含有 4-12 个碳原子的二胺的二胺组分获得的聚酰胺树脂组分,以及

(b) 分散在所述树脂组分中的细碳纤维,其中仅由碳原子组成的石墨网平面形成了一个寺庙钟形结构单元,其包括封闭的头顶部分和具有开口下端的主体部分,2-30 个寺庙钟形结构单元以享有共同的中心轴的方式堆叠以形成一个聚集体,并且多个所述聚集体以具有一定距离的头到尾的形式连接以形成所述纤维,相对于所述组合物的总量,所述细碳纤维的量为 0.1-40 质量%。

2. 根据权利要求 1 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述细碳纤维通过使用催化剂的气相生长制得,所述催化剂含有选自由 Fe, Co, Ni, Al, Mg 和 Si 组成的群组的元素,并且所述细碳纤维中的灰分含量为 4 质量%或更少。

3. 根据权利要求 1 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述细碳纤维为其中连接有 100 个或更少的聚集体的短的细碳纤维。

4. 根据权利要求 3 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述短的细碳纤维通过应用剪切力缩短所述纤维制得。

5. 根据权利要求 1 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述聚酰胺树脂中的二胺组分由 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺组成,其中 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 1 : 99-99 : 1。

导电聚酰胺树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型导电聚酰胺树脂组合物。具体的,本发明涉及一种导电聚酰胺树脂组合物,其中混合了由含有草酸的二羧酸组分和二胺组分制成的聚酰胺树脂和细碳纤维和 / 或短的细碳纤维作为赋予导电性的介质,其中聚酰胺树脂具有优异的模塑加工性能和机械物理性能,以及低吸水性,耐化学性和耐水解性。

背景技术

[0002] 已知将导电填充剂揉捏并分散进电气绝缘树脂中,该树脂转变为导电树脂以赋予导电性用于防止静电或其他目的。一般将离子导电有机表面活性剂、金属纤维和粉末、导电金属氧化物粉末、炭黑、碳纤维、石墨粉末等作为导电填充剂揉捏进树脂使用。通过模塑加工在树脂中已熔融、揉捏并分散有填充剂的导电树脂组合物,可获得具有 10^{-1} 到 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻值的模塑制品。

[0003] 然而,金属填充剂具有差的耐腐蚀和耐化学性的问题。无机导电填充剂由于其一般为颗粒状,因此需要相当于组合物总重 50% 以上的大量混合。因此,其树脂性能退化并且模塑困难。混合 15% (质量) 或更少的炭黑获得高的导电性,因为可购买到的 Ketjen Black (Ketjen Black 国际有限公司的注册商标) 和乙炔黑通过链状结构形成一个导电回路。然而,对于获得稳定导电性所需要的分散进树脂的控制和特定的配方以及混合方法都是很难的。即使获得足够的导电性,导电性树脂组合物不仅可加工性极度下降,而且相比于不含有导电填充剂的树脂的原有物理性能,导电性树脂组合物的诸如拉伸强度,弯曲强度和耐冲击强度的物理性能也极度下降。

[0004] 对于导电填充剂,通过使用具有高纵横比 (长 / 径比) 的片状、晶须状或纤维状材料,相对少量的混合也可赋予树脂导电性。这是因为具有较高长径比的导电填充剂以相同量混合时在填充剂之间形成了更有效的连接,这使得以较少的量便获得导电性。

[0005] 然而,即使是如上所述的具有高长径比的导电填充剂如片状石墨粉末和晶须状碳纤维,需要多于 15% (质量) 的量以表现出导电性,这降低了树脂的原有性能。对于获得具有复杂形状的模塑制品,随着纤维的偏向和取向的出现,模塑性和导电性受到抑制。在半导体设备的加工中,因为碳颗粒和碳纤维很容易从模塑制品表面脱去 (脱落现象),还存在诸如环境的污染和设备损害的问题。

[0006] 当具有不同的纤维直径的碳纤维也以相同质量混合时,具有较小纤维直径的纤维由于更容易在纤维之间形成导电回路网而在赋予导电性方面更出色。中空超细碳纤维,所谓的碳纳米管近期已被揭示,其具有比传统碳纤维小 2-3 个数量级的纤维直径,并且也被提出作为导电填充剂混合进各种树脂、橡胶等 (专利文件 1 : JP-A-H01-131251, 专利文件 2 : JP-A-H03-74465, 专利文件 3 : JP-A-H02-235945), 这种碳纳米管被认为是一种有效的导电填充剂,解决了传统的导电填充剂的缺陷。

[0007] 所谓的超细碳纤维统称为碳纳米纤维或碳纳米管,一般可基于它们的形状、构型和结构分为以下三种纳米结构碳材料 :

- [0008] (1) 多层碳纳米管 (多层同轴圆柱石墨层) (非鱼骨型) ;
- [0009] 日本已审查申请公开号 No. H03-64606 和 No. H03-77288
- [0010] 日本特许公开 No. 2004-299986
- [0011] (2) 杯堆叠型碳纳米管 (鱼骨型) ;
- [0012] USP 4, 855, 091
- [0013] M. Endo, Y. A. Kim 等 :Appl. Phys. Lett. , 80 卷 (2002) 1267 及后文等
- [0014] 日本特许公开 No. 2003-073928
- [0015] 日本特许公开 No. 2004-360099
- [0016] (3) 薄片型碳纳米纤维 (卡型)
- [0017] H. Murayama, T. maeda, :Nature, 345 卷 [28 期] (1990) 791-793
- [0018] 日本特许公开 No. 2004-300631。

[0019] 在 (1) 多层碳纳米管中, 导电性在所述碳纳米管的纵向是高的, 因为在石墨网平面 (C 轴) 方向的电子流, 有助于在纵向方向的导电性。另一方面, 对于碳纳米管之间的导电性, 电子流垂直于石墨网平面 (C 轴) 方向并通过纤维之间的直接接触产生, 但认为, 在树脂内部, 因为纤维间的接触不是这样的有用, 所以从导电填充剂的表层发射出的电子形成的电子流比纤维中的电子流发挥着更重要的作用。电子发射的容易性涉及到填充剂的导电性能。猜测在碳纳米管中, 石墨网平面是封闭的圆柱形并且基本上不发生通过 π - 电子发射的跃迁效应 (隧道效应假说)。

[0020] 在具有 (2) 鱼骨型或 (3) 卡型结构的超细碳纤维中, 石墨网平面的开口端暴露在侧周面, 使得相邻纤维的导电性与碳纳米管相比提高。然而, 因为所述纤维具有桩型结构, 在其中石墨网平面的 C 轴倾斜或垂直于纤维轴, 所以在单个纤维的纵向纤维轴方向的导电性降低, 导致整个组合物的导电性降低。

[0021] 上述所谓的碳纳米管还有均匀分散进树脂的困难, 并且由于以下问题它们远不能令人满意, 诸如不可纺性 (断线)、在造模机排放部分的过滤器阻塞、模塑制品的诸如抗冲击性的机械强度降低以及由于碳纳米管未分散部分的残渣在树脂中作为聚集体使其表面状况降低。出于这个原因, 需要调配和混合特殊成分以及特定的表面改性处理, 例如, 树脂分子量的优化 (专利文件 4 :JP-A-2001-310994), 与改性树脂、合成橡胶和增溶剂混合 (专利文件 5 :JP-A-2007-231219, 专利文件 6 :JP-A-2004-230926, 专利文件 7 :JP-A-2007-169561, 专利文件 8 :JP-A-2004-231745) 以及碳纳米管的表面改性处理 (专利文件 9 :JP-A-2004-323738), 并且树脂的类型、组成等受到限制, 因此, 要求进一步改善。

[0022] 另一方面, 就树脂而言, 以尼龙 6 和尼龙 66 为代表的结晶聚酰胺被广泛作为纺织品用于服装和工业原料或通用工程塑料, 这是由于其优异的性能和易于熔体模塑 ;然而, 诸如吸水后性能偏差且在高温的酸类、醇类以及热水中性能退化的问题也很清楚。

[0023] 尽管在使用聚酰胺树脂用于诸如防静电和电磁屏蔽等目的的应用中需要导电性 (例如, 专利文件 11 :JP-A-H07-207154), 但是在传统的脂肪族聚酰胺树脂的情况下, 由于吸收水分、碳氢燃料和酒精而溶胀导致出现导电性降低的问题。

[0024] 然而, 已知使用草酸作为二羧酸组分制备聚酰胺树脂, 称作聚乙二酰胺树脂, 相比于其他具有相同浓度的氨基基团的聚酰胺树脂, 聚乙二酰胺树脂具有较高熔点和较低吸水率 (专利文件 10 :JP-A-2006-57033), 期待将这种树脂应用在传统聚酰胺树脂由于吸水后

性能偏差的问题难以使用的领域。

- [0025] 专利文件
- [0026] 专利文件 1 :JP-A-H01-131251
- [0027] 专利文件 2 :JP-A-H03-74465
- [0028] 专利文件 3 :JP-A-H02-235945
- [0029] 专利文件 4 :JP-A-2001-310994
- [0030] 专利文件 5 :JP-A-2007-231219
- [0031] 专利文件 6 :JP-A-2004-230926
- [0032] 专利文件 7 :JP-A-2007-169561
- [0033] 专利文件 8 :JP-A-2004-231745
- [0034] 专利文件 9 :JP-A-2004-323738
- [0035] 专利文件 10 :JP-A-2006-57033
- [0036] 专利文件 11 :JP-A-H07-207154

发明内容

[0037] 本发明要解决的问题

[0038] 本发明的目的是提供一种导电聚酰胺树脂,其达到了足够高的分子量,并且与传统的脂肪族聚酰胺树脂相比,具有较低的吸水性和良好的耐化学性和良好的抗水解性。另一个目的是提供一种聚酰胺树脂组合物,其实现了细碳纤维在树脂中的混合和分散,具有高的导电性,同时保持了原有树脂的性能,即使没有采用特殊的揉捏与混合程序以及混合配方。

[0039] 解决问题的手段

[0040] 本发明涉及以下的项。

[0041] 1、一种导电聚酰胺树脂组合物,包括:

[0042] (a) 由含有草酸的二羧酸组分和含有 4-12 个碳原子的二胺的二胺组分获得的聚酰胺树脂组分,以及

[0043] (b) 分散在所述树脂组分中的细碳纤维,其中仅由碳原子组成的石墨网平面形成了一个寺庙钟形结构单元,其包括封闭的头顶部分和具有开口下端的主体部分,2-30 个寺庙钟形结构单元以享有共同的中心轴的方式堆叠以形成一个聚集体,并且多个所述聚集体以具有一定距离的头到尾的形式连接以形成所述纤维。

[0044] 2、根据上述项 1 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述细碳纤维通过使用催化剂的气相生长制得,所述催化剂含有选自由 Fe, Co, Ni, Al, Mg 和 Si 组成的群组的元素,并且所述细碳纤维中的灰分含量为 4% (质量) 或更少。

[0045] 3、根据项 1 或 2 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述细碳纤维为其中连接有 100 个或更少的聚集体的短的细碳纤维。

[0046] 4、根据项 3 所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述短的细碳纤维通过应用剪切力缩短所述纤维制得。

[0047] 5、根据项 1-4 任一项所述的导电聚酰胺树脂组合物,其中所述聚酰胺树脂中的二胺组分由 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺组成,其中 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,

8 辛烷二胺的摩尔比为 1 : 99-99 : 1。

[0048] 本发明的效果

[0049] 按照本发明,提供了一种具有高模塑性能和导电性能,同时保持了聚酰胺树脂原有性能的聚酰胺树脂组合物。在本发明的导电聚酰胺树脂组合物中,少量的细碳纤维和/或短的细碳纤维的添加实现了高导电性。由于这个原因,获得所述导电树脂组合物,而树脂的原有性能,例如其模塑性能没有大的退化。此外,本发明的导电聚酰胺树脂组合物的导电性不会在吸水以及吸燃料和溶剂时降低。

附图说明

[0050] 图 1(a) 是显示组成细碳纤维的最小结构单元(寺庙钟形结构单元)的示意图;以及图 1(b) 是显示由 2-30 个堆叠的寺庙钟形结构单元组成的聚集体的示意图。

[0051] 图 2(a) 是显示以一定距离连接多个聚集体以形成纤维的示意图;图 2(b) 是显示多个聚集体以一定距离连接时出现弯曲连接的示意图。

[0052] 图 3 是制备例 A1 中制备的细碳纤维的 TEM 图像。

[0053] 图 4 是显示细碳纤维通过剪切力被拉出以形成短的细碳纤维的示意图。

[0054] 图 5 是通过缩短形成的短的细碳纤维的 TEM 图像。

[0055] 附图文字说明

[0056] 11 结构单元

[0057] 12 头顶端部分

[0058] 13 主体部分

[0059] 21 • • 21a • • 21b • • 21c 聚集体

具体实施方式

[0060] 这里详细解释本发明。在本发明中,“短的细碳纤维”的概念包含于“细碳纤维”,并指后面提到的“细碳纤维”中具有短的纤维长度的短纤维。在下面的解释中,所述“细碳纤维”一般是指其纤维未被缩短的“细碳纤维”。除非明确指出外,“细碳纤维”和“短的细碳纤维”也指如下所述的具有特定结构的碳纤维,并且它们并不是指具有已知结构的碳纤维。

[0061] << 导电聚酰胺树脂组合物 >>

[0062] 根据本发明的导电聚酰胺树脂组合物,所述细碳纤维(涵盖了所述短的细碳纤维)分散在所述聚酰胺树脂组分中。稍后详细解释用于本发明中所采用的细碳纤维和聚酰胺树脂组分,以及用于制备所述聚酰胺树脂组分所采用的二羧酸组分和二胺组分等。

[0063] 在本发明中,由于细碳纤维(涵盖了所述短的细碳纤维)优良的分散性,相比于“传统的超细碳纤维”,在所述聚酰胺树脂组分中混合的所述细碳纤维的量可以在较大范围内变化。虽然所述细碳纤维的混合量可在获得预定导电性的范围内以及不会引起模塑制品的机械性能的退化以及模塑性能的退化的范围内任意变化,但是相对于所述组合物的总量,所述细碳纤维的混合量为 0.1-40% (质量),更优选为 0.5-20% (质量) 并且进一步优选为 1-15% (质量)。

[0064] 通过将所述细碳纤维混入所述聚酰胺树脂,本发明的所述导电聚酰胺树脂组合物具有其在以下各应用中的优势。在模塑加工过程中的应用中,可加工性能提高,并且变形和

收缩得到抑制。在电气和电子应用中,防止静电荷,并表现出赋予导电性和屏蔽电磁波。在加固应用中,弹性模量、刚度、拉伸强度和耐冲击性得到提高。在热应用中,低膨胀性,导热系数和热阻得到提高。在声学 and 振动应用中,减振和诸如扬声器的振荡器性能得到提高。在摩擦学应用中,耐磨性,滑动性 (slidability) 和预防掉粉性能得到提高。在阻燃性的应用中,可具有防滴漏的效果。

[0065] < 用于制备导电聚酰胺树脂组合物的方法 >

[0066] 本发明的所述导电聚酰胺树脂组合物通过已知的混合方法混合 (a) 所述聚酰胺树脂组分, (b) 所述细碳纤维 (涵盖了所述短的细碳纤维) 以及可选的除了之后提到的除上述聚酰胺之外的树脂和附加组分进行制备。因为,特别是所述细碳纤维 (涵盖了所述短的细碳纤维) 优秀的分散性能,所述组合物可以通过已知的揉捏方法和揉捏机器进行制备。

[0067] 例如,在添加所述细碳纤维以及必要时的附加组分到所述聚酰胺树脂后,通过使用辊压机、熔融物搅拌器 (班布里混合机 (Banbury mixer)、布拉班德 (Brabender)、复合运动揉捏机 (Ko-kneader)、单或双螺杆挤压揉捏机在聚酰胺树脂的熔融态或软化态将它们分散进所述聚酰胺树脂中以进行制备。所述细碳纤维以及附加组分的准备方法可以一次性完成或在多个步骤中完成。

[0068] 通过揉捏每一个组分,由于如下文所述的在所述细碳纤维中存在作为活性部位的开口端,所以推断其与树脂具有高亲和力,并且在揉捏后分散性提高,同时有助于树脂的物理性质的保持和提高。

[0069] 如之后所述的在细碳纤维中,通过弱的范德华力连接的寺庙钟形结构单元的聚集体的连接部分,在揉捏后通过剪切力也很容易在其连接部分断裂。一般来说,目前表现出最有希望作为进行大量生产的过程的催化气相生长法产生其中不短于 1 微米的长丝状纤维杂乱缠绕的团聚体 (从几微米到 1 毫米的绒球)。然而,由于通过调整剪切力使本发明中使用的所述细碳纤维被断裂为适当的长度,以对所述纤维聚集体中的纤维进行缩短和打开,因此可以获得所述导电树脂组合物而无需使用特殊分散技术和分散设备。

[0070] 所述短的细碳纤维具有更优异的分散性,因为所述纤维通过如下文所述的在连接部分切断纤维被缩短。

[0071] << 细碳纤维和短的细碳纤维 >>

[0072] 下面的说明概括了含在本发明的组合物中的细碳纤维或短的细碳纤维的典型特征和典型制备方法。

[0073] 1. 细碳纤维优选通过气相生长制得,其中

[0074] 仅由碳原子组成的石墨网平面形成了一个寺庙钟形结构单元,其包括封闭的头顶部分和具有开口下端的主体部分,其中由主体部分的母线和纤维轴所形成的角度 θ 小于 15° ,

[0075] 将 2-30 个寺庙钟形结构单元以享有共同的中心轴的方式堆叠以形成一个聚集体,并且

[0076] 多个所述聚集体以具有一定距离的头到尾的形式连接以形成所述纤维。

[0077] 2. 根据上述项 1 所述的细碳纤维,其中所述聚集体的主体部分的端部具有 5-40 纳米外径 D 以及 3-30 纳米的内径 d ,并且所述聚集体的长径比 (L/D) 为 2-30。

[0078] 3. 根据上述项 1 或 2 所述的细碳纤维,其中灰分含量为 4% (重量) 或更少。

[0079] 4. 根据上述项 1-3 任一所述的细碳纤维,其中通过 X 射线衍射法测定的所述细碳纤维中 002 平面的半峰宽度 W (单位:度)为 2-4。

[0080] 5. 根据上述项 1-4 任一所述的细碳纤维,其中通过 X 射线衍射法测定的所述细碳纤维的石墨平面间距 (d_{002}) 为 0.341-0.345nm。

[0081] 6. 一种用于制备细碳纤维的方法,包括将含有 CO 和 H_2 的混合气体输送到含有选自自由 Fe, Co, Ni, Al, Mg 和 Si 组成的群组的一种或多种元素的催化剂,以起始反应,以及所述细碳纤维生长;其中所述催化剂优选含有钴的尖晶石型氧化物,其中含有通过置换形成固溶体的镁。

[0082] 7. 根据上述项 6 所述的用于制备细碳纤维的方法,其中当所述尖晶石型氧化物由 $Mg_xCo_{3-x}O_y$ 表示时,镁的固溶体的范围“x”为 0.5-1.5。

[0083] 8. 根据上述项 6 或 7 所述的用于制备细碳纤维的方法,其中在所述尖晶石型氧化物中,通过 X 射线衍射法测定的晶格常数“a”(立方晶系)为 0.811-0.818 纳米。

[0084] 9. 根据上述项 6-8 任一所述的用于制备细碳纤维的方法,其中所述混合气体中 CO/ H_2 体积比在 70/30-99.9/0.1 的范围,并且反应温度在 400-650°C 的范围。

[0085] 10. 一种短的细碳纤维,通过缩短优选由气相生长制备的细碳纤维制得,其中,石墨网平面形成了一个寺庙钟形结构单元,其包括封闭的头顶部分和具有开口下端的主体部分,将 2-30 个所述寺庙钟形结构单元以享有共同的中心轴的方式堆叠以形成一个聚集体,并且一个到数十个所述聚集体以头到尾的形式连接。

[0086] 11. 根据上述项 10 所述的短的细碳纤维,其中由主体部分的母线和所述纤维轴所形成的角度 θ 小于 15° 。

[0087] 12. 根据上述项 10 或 11 所述的短的细碳纤维,其中所述聚集体的主体部分的端部具有 5-40 纳米外径 D 以及 3-30 纳米的内径 d ,并且所述聚集体的长径比 (L/D) 为 2-30。

[0088] 13. 根据上述项 10-12 任一所述的短的细碳纤维,其中灰分含量为 4% (重量) 或更少。

[0089] 14. 根据上述项 10-13 任一所述的短的细碳纤维,其中通过 X 射线衍射法测定的在所述细碳纤维中 002 平面的半峰宽度 W (单位:度)为 2-4。

[0090] 15. 根据上述项 10-14 任一所述的短的细碳纤维,其中通过 X 射线衍射法测定的所述细碳纤维的石墨平面间距 (d_{002}) 为 0.341-0.345nm。

[0091] 16. 一种短的细碳纤维,通过应用剪切应力缩短根据上述项 1-5 任一所述的细碳纤维制得。

[0092] 17. 一种用于制备短的细碳纤维的方法,包括根据上述项 6-9 任一所述的制备方法制备细碳纤维,然后在所述纤维上应用剪应力用于缩短。

[0093] 下面将详细描述上述项。

[0094] < 细碳纤维的结构 >

[0095] 细碳纤维和短的细碳纤维具有如图 1(a) 所示的寺庙钟形结构作为最小结构单元。寺庙钟常见于日本的寺庙,其具有近似圆柱形的主体部分,这与非常接近圆锥形的圣诞钟不同。如图 1(a) 所示,结构单元 11 类似寺庙钟,具有头顶部分 12 和具有开口端的主体部分 13,并且近似具有通过绕中心轴旋转形成的旋转体的形状。结构单元 11 通过仅由碳原子组成的石墨网平面构成,并且主体部分的开口端的圆周为石墨网平面的开口端。在这里,

虽然为方便起见,中心轴和主体部分 13 在图 1(a) 中用直线表示,但它们不一定是直的,可以是如之后描述的图 3 和 5 中所示是弯曲的。

[0096] 主体部分 13 朝开口端侧逐渐扩大,并且最终,主体部分 13 的母线相对于寺庙钟形结构单元的中心轴略微倾斜,主体部分 13 的母线与寺庙钟形结构单元的中心轴所形成角度 θ 小于 15° ,更优选 $1^\circ < \theta < 15^\circ$,进一步优选是 $2^\circ < \theta < 10^\circ$ 。 θ 过大,由所述结构单元构成的细碳纤维具有像鱼骨的碳纤维结构,导致在纤维轴方向上的导电性减弱。另一方面,较小的 θ ,其具有像圆柱管的结构,并因此在结构单元中构成主体部分的石墨网平面的开口端较少地暴露在纤维的外圆周表面,导致相邻纤维之间的导电性减弱。

[0097] 细碳纤维和短的细碳纤维具有缺陷和不规则的形变 (irregular disturbances),但当忽略这种不规则性而整体观察它们的形状时,它们具有寺庙钟形结构,其中所述主体部分 13 朝开口端侧逐渐扩大。对于本发明的短的细碳纤维和细碳纤维,上面的描述并不意味着在所有部分, θ 都在上述范围内,而意味着当忽略缺陷和不规则的部分整体观察结构单元 11 时, θ 一般在上述范围。因此,在 θ 的测定中,优选除去接近头顶部分 12 的区域,该区域中主体部分的厚度不规则变化。更具体地,例如,如图 1(b) 所示当寺庙钟形结构单元聚集体 21 (见下文的说明) 的长度是“L”,可从头顶部分端侧起的 $(1/4)L$, $(1/2)L$ 和 $(3/4)L$ 三个点测定 θ 并获得测定值的平均值,并且所述平均值可认为是整个结构单元 11 的 θ 。“L”理想的是以直线测定的,但实际上,主体部分 13 经常是弯曲的,因此,可以沿主体部分 13 上的曲线测量 L 以得出相当程度上更真实的数值。

[0098] 当作为细碳纤维 (同样的对于短的细碳纤维) 制备,所述头顶部分具有与主体部分平滑连接,且向上侧中凸地弯曲的形状 (在图中)。所述头顶部分的长度一般为“D” (见图 1(b)) 或更短,有时大约为“d” (见图 1(b)) 或更短,其中“D”和“d”将用于描述寺庙钟形结构单元聚集体。

[0099] 此外,如下文所述,不使用活性氮作为起始原料,使得寺庙钟形结构单元的石墨网平面中不含有所述诸如氮的其他原子。因此,所述纤维表现出优良的结晶度。

[0100] 在如图 1(b) 所示的本发明中使用的细碳纤维和短的细碳纤维中,2-30 个所述寺庙钟形结构单元以共享中心轴的方式堆叠以形成寺庙钟形结构单元聚集体 21 (以下,有时简称为“聚集体”)。堆叠的数量优选为 2-25,更有选为 2-15。

[0101] 聚集体 21 的主体的外径“D”为 5-40 纳米,优选为 5-30 纳米,进一步优选为 5-20 纳米。细纤维的直径随“D”的增加而增加,因此,在具有聚合物的复合材料中,需要加入大量的细纤维以提供诸如导电性的特定功能。另一方面,随着“D”的减小,细纤维的直径减小,因此这些细纤维趋于更强烈的彼此团聚,导致,例如,很难将它们在制备具有聚合物的复合材料的过程中分散。主体的外径“D”优选是通过从聚集体的头顶部分起的 $(1/4)L$, $(1/2)L$ 和 $(3/4)L$ 三个点测定并计算的平均值。虽然为了方便起见,图 1(b) 显示了主体的外径“D”,实际的“D”优选为上述三个点的测量值的平均值。

[0102] 所述聚集体的主体部分的内径“d”为 3-30 纳米,优选为 3-20 纳米,进一步优选为 3-10 纳米。同样的,主体部分内径“d”优选是通过从所述寺庙钟形结构单元的聚集体的头顶部分起的 $(1/4)L$, $(1/2)L$ 和 $(3/4)L$ 三个点测定并计算的平均值。虽然为了方便起见,图 1(b) 显示了主体的内径“d”,实际的“d”优选为上述三个点的测量值的平均值。

[0103] 根据聚集体 21 的长度“L”和主体部分外径的“D”计算的长径比 (L/D) 为 2-150,

优选为 2-30,更优选为 2-20,进一步优选为 2-10。形成的具有大长径比的纤维具有更接近圆柱管状的结构并且在单个纤维中纤维轴方向上的导电性提高,但组成所述结构单元的主体的石墨网的开口端较不经常暴露在所述纤维的圆周表面,导致相邻纤维之间的导电性降低。另一方面,较小的长径比,组成所述结构单元的主体的石墨网平面的开口端更经常暴露在所述纤维的圆周表面,使得相邻纤维之间的导电性能改善,但纤维圆周表面是由一些在纤维轴方向上连接的短石墨网平面构成,导致在单个纤维中纤维轴方向上的导电性降低。

[0104] 细碳纤维和短细碳纤维在寺庙钟形结构单元和寺庙钟形结构单元聚集体方面具有基本相同的构型,但纤维长度如下所述是不同的。

[0105] 首先,所述细碳纤维是通过以图 2(a) 所示的头到尾的方式连接多个聚集体形成的。头到尾的方式意思是在细碳纤维的构型中,相邻聚集体之间的结合位点是由一个聚集体的头顶部分(头部)和另一个聚集体的下端(尾部)结合形成的。作为结合部分的具体方式,在第二聚集体 21b 中的最外层的寺庙钟形结构单元中的头顶部分插入到位于第一聚集体 21a 的下开口处的最里面的寺庙钟形结构单元的内部;并且第三聚集体 21c 的头顶部分插入到第二聚集体 21b 的下开口处,数个这样的组合串联形成一个纤维。

[0106] 形成细碳纤维的一个细纤维的每个结合部分不具有结构的规律性;例如,在纤维轴上的第一聚集体和第二聚集体之间的结合部分的长度不必须与第二聚集体和第三聚集体之间的结合部分的长度相同。进一步的,如图 2(a) 所示,两个结合的聚集体共享相同的中心轴并可以在直线上连接,但是在如图 2(b) 所示的寺庙钟形结构单元聚集体 21b 和 21c 中,它们可以不共享中心轴的方式结合,使得在结合部分形成弯曲结构。寺庙钟形结构单元聚集体的长度“L”在每个纤维近似恒定。然而,因为在气相生长中,起始原料和副产品气体组分和催化剂以及固体产物组分混合存在,所以在反应容器中可出现温度分布,例如,在放热碳沉淀反应中,根据上述气体和固体的多相混合物的流动状态产生暂时较高温度的局部位置,这可能导致长度“L”在一定程度上的变化。

[0107] 在因此构成的细碳纤维中,取决于聚集体的连接距离,位于寺庙钟形结构单元的下端的石墨网平面的至少一些开口端暴露在纤维圆周表面。因此,如上所述的,在单个纤维中的纤维轴方向上的导电性没有降低的情况下,由于 π 电子发射的跃迁效应(隧道效应),可提高相邻纤维之间的导电性。这种细碳纤维的结构可通过 TEM 图像观察。另外,可认为所述聚集体自身的弯曲或所述聚集体连接部分的弯曲对细碳纤维效果的影响很小。因此,结构相关的参数,如纤维的结构参数(θ , D, d, L),可以通过观察 TEM 图中具有相对直的部分的聚集体来测定。

[0108] 接下来,通过进一步缩短由此形成的细碳纤维来制备短细碳纤维。具体的,对细碳纤维施加剪切力,以引起在聚集体的结合部分的石墨基本平面(graphite fundamental planes)之间的滑动,使得细碳纤维在聚集体的一些结合部分处缩短以产生短的纤维。通过所述纤维缩短方法形成的短细碳纤维的纤维长度短至 1 到约数十个聚集体的纤维长度(也就是,100 或更少,多达约 80 个,优选多达约 70 个),优选 1 到 20 个连接的聚集体。在这种短的细碳纤维中的聚集体的长径比为约 2 至 150。适于混合的短的细碳纤维中的聚集体的长径比为 2 至 50。即使施加剪切力,在由聚集体中的碳 SP² 键组成的纤维的纤维直主体部分不会发生断裂,以至于所述纤维不能被切割到比聚集体更小的单位。

[0109] 另外,在短的细碳纤维中,由于石墨网的末端表面暴露,相邻纤维之间的导电性因

上述的 π 电子发射的跃迁效应（隧道效应）与缩短之前的相邻细碳纤维之间的导电性同样的高，同时在单个纤维中纤维轴方向上的导电性没有降低。在如上所述纤维缩短后的短的细碳纤维的结构可通过 TEM 图像观察。此外，可认为所述聚集体自身的弯曲或所述聚集体结合部分的弯曲对短的细碳纤维效果的影响很小。在图 5 中的短的细碳纤维中，4-a 到 4-d 四个寺庙钟形结构单元聚集体如图中所示连接，并且对于每个聚集体， θ 和长径比 (L/D) 为 4-a : $\theta = 4.8^\circ$, (L/D) = 2.5 ; 4-b : $\theta = 0.5^\circ$, (L/D) = 2.0 ; 4-c : $\theta = 4.5^\circ$, (L/D) = 5.0 ; 4-d : $\theta = 1.1^\circ$, (L/D) = 5.5。

[0110] 在通过细碳纤维和短碳纤维的学振法 (Gakushin method) 的 XRD (X 射线衍射仪) 中，测量的 002 平面的半峰宽度 W (单位 : 度) 在 2 至 4 范围内。如果 W 超过 4，石墨表现差的结晶度和差的导电性。另一方面，如果 W 小于 2，石墨表现好的结晶度，但同时，纤维直径变大，以至于需要大量纤维以提供诸如对聚合物的导电性的功能。

[0111] 石墨平面间距 d002 通过 XRD 使用细碳纤维和短碳纤维的学振法测量为 0.350nm 或更小，优选 0.341 到 0.348 纳米。如果 d002 超过 0.350 纳米，石墨结晶度下降并且导电性降低。另一方面，0.341 纳米的纤维的生产产量降低。

[0112] 细碳纤维和短碳纤维中含有的灰分含量为 4% 或更少 (重量)，因此，一般的应用不需要净化。一般来说，灰分含量大于等于 0.3% 且小于等于 4% (重量)，更优选大于等于 0.3% 且小于等于 3% (重量)。所述灰分含量通过燃烧 0.1 克或更多的纤维后作为残渣的氧化物的重量测得。

[0113] 短的细碳纤维优选具有 100 至 1000 纳米的纤维长度，更加优选 100 至 300 纳米。具有这样长度的短的细碳纤维是本领域未知的一种新型纤维，其中上述 002 平面的半峰宽度 W (单位 : 度) 为 2 至 4，并且石墨平面间距 d002 是 0.350nm 或更小，优选 0.341 到 0.348 纳米。

[0114] 如上所述，在本发明的组合物中含有的细碳纤维为导电碳纤维，其不属于 (1)-(3) 类的任何一种。可能的是，寺庙钟形主体轻微的向外倾斜对于所述纤维自身的纵向电流有贡献，而从所述寺庙钟形主体的开口端发射出的电子对纤维之间的电流有贡献。这很有可能对提高本发明的所述树脂组合物的导电性有贡献。

[0115] 将描述一种用于制备细碳纤维和短的细碳纤维的方法。短的细碳纤维通过缩短细碳纤维制得。

[0116] < 细碳纤维的制备方法 >

[0117] 首先，细碳纤维的一种制备过程如下。所述细碳纤维通过使用催化剂的气相生长制得。优选催化剂含有选自自由 Fe, Co, Ni, Al, Mg 和 Si 组成的群组的一种或多种元素，并且优选原料气为含有 CO 和 H₂ 的混合气体。最优选使用具有尖晶石型的晶体结构的氧化钴作为催化剂，该催化剂中含有镁，镁通过置换可形成固溶体，进行气相生长以在催化剂颗粒中提供含有 CO 和 H₂ 的混合气体以制备细碳纤维。

[0118] 钴的尖晶石型结构以 Mg_xCo_{3-x}O_y 表示，其中置换镁形成固溶体。在这个分子式中，x 代表 Co 被 Mg 置换的个数，并且一般的，0 < x < 3。进一步的，y 是一个可选择的使得整个分子式的电荷变为中性的数字，一般为 4 或更小。也就是说，尖晶石型氧化钴 Co₃O₄ 含有二价和三价钴离子，当二价和三价钴离子分别由 Co^{II} 和 Co^{III} 表示时，具有尖晶石型结构的氧化钴由 Co^{II}Co^{III}₂O₄ 表示。Co^{II} 和 Co^{III} 的位置均被 Mg 置换以形成固溶体。在通过 Mg 置换 Co^{III}

形成固溶体之后,电荷保持中性,因此 y 小于 4。然而, x 和 y 均具有在一定的范围内的值以维持尖晶石型晶体结构。

[0119] 作为催化剂使用时,由 x 表示的 Mg 的固溶范围优选是 0.5 至 1.5,更优选是 0.7 至 1.5。因为 x 小于 0.5 的固容量导致差的催化剂活性,导致制得低产量的细碳纤维。如果 x 大于 1.5,很难制备出尖晶石型晶体结构。

[0120] 催化剂的尖晶石型氧化物的晶体结构可以通过 XRD 证实,晶格常数“ a ”(立方晶体)为 0.811 到 0.818 纳米,更优选 0.812 到 0.818nm 的范围内。如果“ a ”小,利用 Mg 形成的置换固溶体不充分并且催化剂的活性较低。上述的具有晶格常数大于 0.818 纳米的尖晶石型氧化物晶体很难制备。

[0121] 我们认为这种催化剂是适合的,因为在尖晶石结构的氧化钴中通过使用镁置换形成固溶体提供了一种仿佛钴在镁的基质中分散放置的晶体结构,使得在反应条件下,钴的聚集被抑制。

[0122] 可适当选择催化剂的粒径,例如 0.1–100 微米,优选 0.1 至 10 微米作为中值粒径。

[0123] 催化剂颗粒一般通过诸如喷涂的适当应用方法置于诸如基板或催化剂床的适当支撑物上供使用。喷涂催化剂颗粒到基板或催化剂床上可通过直接喷涂所述催化剂颗粒进行喷涂,或喷涂在诸如乙醇的溶剂中的催化剂颗粒的悬浮液然后对其进行干燥以喷涂所需的量。

[0124] 所述催化剂颗粒优选在与气源反应之前被活化。一般通过在含有 H_2 或 CO 的大气环境下加热进行活化。必要时所述活化可通过使用诸如 He 和 N_2 的惰性气体稀释上述气体进行。进行活化的温度优选为 400–600°C,更优选 450–550°C。

[0125] 对气相生长的反应器没有特别的限制,可使用诸如固定床反应器和流化床反应器的反应器进行所述气相生长。

[0126] 含 CO 和 H_2 的混合气体作为气源,是在气相生长中的碳源。

[0127] 添加的氢气 $\{(H_2/(H_2+CO))\}$ 的浓度优选为 0.1 至 30% (以体积计),更优选 2 至 20% (以体积计)。当添加的浓度太低时,圆柱形石墨网平面形成平行于纤维轴的碳纳米管形结构。另一方面,如果多于 30% (以体积计),寺庙钟形结构倾斜于碳侧外周表面的纤维轴的角度变大并且类似鱼骨形,导致在纤维方向的导电性降低。

[0128] 气源可以包含惰性气体。这种惰性气体的例子包括 CO_2 , N_2 , He 和 Ar。优选的含有的惰性气体的量为不显著降低反应的速率,例如,80% (以体积计) 或以下,优选 50% (以体积计) 或更少。进一步的,含有 H_2 和 CO 或诸如钢转炉废气的废气的合成气必要时可在适当处理后使用。

[0129] 进行气相生长的反应温度优选为 400 至 650°C,更优选是 500 至 600°C。如果反应温度过低,纤维不生长。另一方面,如果反应温度过高,产量减少。反应时间,例如但不局限于,大于等于 2 小时,且小于等于约 12 小时。

[0130] 对于反应压力,从反应器或操作便利的角度,气相生长可以在环境压力下进行,但只要气化平衡 (Boudouard equilibrium) 的碳生长进行,反应可以在增压或减压条件下进行。

[0131] 已证明,根据所述的用于制备细碳纤维的方法,每单位重量的催化剂的细碳纤维的产量比传统的制备方法中要高得多。根据这个用于制备细碳纤维的方法,每单位重量的

催化剂,细碳纤维的产量是 40 倍或更多,例如 40 至 200 倍。因此,可制备出含有如上所述的减少的杂质量和灰分含量的细碳纤维。

[0132] 虽然没有清楚的理解对于通过用于细碳纤维的制备方法制得的细碳纤维来说是独特的结合部分的形成方法,可以推断,放热的气化平衡和通过气源流动的热量排放之间的平衡引起温度在由催化剂形成的细钴颗粒附近变化,使得碳生长间歇地进行,由此形成结合部分。换句话说,可以推断出四个步骤:[1] 寺庙钟形结构头顶部分的形成,[2] 寺庙钟形结构主体部分的生长,[3] 由于步骤 [1] 和 [2] 引起的温度升高导致生长暂停,以及 [4] 通过流动气体的冷却,这四个步骤重复在细催化剂颗粒上进行,以形成对于细碳纤维结构独特的结合部分。

[0133] <用于制备短的细碳纤维的方法>

[0134] 如上所述,可以制备细碳纤维。接下来,通过分离细碳纤维以缩短细碳纤维可制备短的细碳纤维。优选的,通过对所述细碳纤维上施加剪切力来制备短的细碳纤维。具体的纤维缩短方法的合适例子包括使用粉碎机,翻滚球磨机,离心式球磨机,离心式行星球磨机,砂磨机,微珠磨机 (microbead mill),磨碎机型高速球磨机 (attriter type high-speed ball mill),旋转杆磨机,振动棒磨机,辊压机,三辊轧机的缩短方法。细碳纤维的纤维缩短可使用湿法或干法进行。湿法纤维缩短可在树脂或树脂与填料的存在下进行。由于细碳纤维在纤维缩短前聚集成绒毛球,能够松动所述球的小介质 (small medium) 的存在可以加速切碎和纤维缩短。此外,细填料的共存可使细碳纤维缩短,并在细碳纤维缩短的同时混合和分散所述填料。根据目的,干法纤维缩短的气氛可选自惰性气氛或氧化气氛。

[0135] 细碳纤维可以很容易地通过施加剪切力而被缩短的原因是由于细碳纤维的结构。具体来说,这是因为细碳纤维是由寺庙钟形结构单元聚集体以具有一定距离的头到尾的方式连接形成的。当剪切力施加在纤维上时,纤维在由图 4 中箭头所示的纤维轴方向上被拉伸,然后组成结合部分的两碳基本平面之间发生滑动(图 4 中,看区域 A:“两棒”形状,这是日文片假名“ha”),并且一到数十个寺庙钟形结构单元聚集体在头到尾的结合部分被拉断,导致纤维缩短。也就是说,头到尾的结合部分不是像同轴细碳纤维那样由纤维轴方向上连续的碳双键形成的,而主要是由具有低键能量的范德华力键形成。当在细碳纤维和通过缩短上述细碳纤维制备的短的细碳纤维之间进行基于碳层间距和真实比重的结晶度的比较,没有在它们之间观察到碳结晶度的不同。然而,与细碳纤维比较,纤维缩短后的短的细碳纤维具有增大了约 2-5% 的较大表面积。这种程度的表面积的增加是由纤维缩短引起的,表明细碳纤维的缩短是由寺庙钟形结构单元聚集体从它们的结合位置简单拉断引起的,而在细碳纤维中的寺庙钟形结构单元聚集体的碳结晶度没有降低。

[0136] <<树脂组分>>

[0137] <聚酰胺树脂>

[0138] 优选应用在本发明中的所述聚酰胺树脂包括由含有草酸的二羧酸组分和含有 4-12 个碳原子的二胺的二胺组分获得的聚酰胺树脂。

[0139] 本发明的导电聚酰胺树脂组合物,在不会恶化本发明效果的范围内,也可以包括除了上述聚酰胺树脂外的诸如脂肪族聚酰胺和芳香族聚酰胺的聚酰胺。优选混合的聚酰胺包括诸如尼龙 6,尼龙 66,尼龙 12 和尼龙 11 及其共聚物的脂肪族聚酰胺,以及诸如尼龙 66/6T,尼龙 6T/6I 和尼龙 MXD6 及其共聚物的芳香族聚酰胺。

[0140] < 聚酰胺树脂的特性和物理性质 >

[0141] 尽管对于在本发明中使用的聚酰胺树脂的分子量没有特殊限制,其相对粘度 η_r (使用以 96%浓度的硫酸作为溶剂,具有 1.0g/dl 浓度的聚酰胺树脂的溶液在 25°C 测定) 优选是在 1.8-6.0 的范围,更优选是 2.0-5.5,特别优选是 2.5-4.5。如果 η_r 太低,模塑制品变得易碎并且其性能降低。另一方面如果 η_r 过高,熔体粘度变高并且模塑加工性能受损。

[0142] 然后,以下解释用于制备本发明中使用的聚酰胺树脂的二羧酸组分和二胺组分。

[0143] < 二羧酸组分 >

[0144] 在本发明中,优选的用于制备所述聚酰胺树脂的二羧酸组分包括草酸。

[0145] 在制备本发明的所述聚酰胺树脂中,优选将草酸二酯作为草酸的来源。对于草酸二酯没有特别的限制,只要它有与氨基基团的反应性,其中包括脂肪族一元醇草酸二酯,诸如草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二正丙酯(草酸二异丙酯)(di-n-(or i-)propyl oxalate)、草酸二正丁酯(草酸二异丁酯)(di-n-(or i-or t-)butyl oxalate),脂环醇草酸二酯,诸如草酸二环己酯,以及芳香醇草酸二酯,诸如草酸二苯酯。

[0146] 在上述草酸二酯中,优选具有多于 3 个碳原子的所述脂肪族一元醇草酸二酯、所述脂环醇草酸二酯和所述芳香醇草酸二酯,并且最优选草酸二丁酯和草酸二苯酯。

[0147] 作为二羧酸组分,除了草酸,在不恶化本发明效果的范围内,可用于将诸如丙二酸,丁二酸,戊二酸,己二酸和癸二酸的脂肪族二羧酸,诸如 1,4-环己烷二甲酸的脂环二羧酸,以及进一步的诸如对苯二甲酸,间苯二甲酸,2,6-萘二甲酸和苯二甲酸的芳香族二羧酸单独或通过两个或两个以上混合添加到草酸中。

[0148] 相对于所述二羧酸组分的总量,优选含有所述草酸不低于 80% (摩尔),进一步优选含有所述草酸不低于 90% (摩尔),并且特别优选含有所述草酸不低于 95% (摩尔),以及优选含有所述草酸 100% (摩尔)。

[0149] < 二胺组分 >

[0150] 在本发明中,优选具有 4-12 个碳原子的,脂肪族二胺、脂环族二胺和芳香族二胺作为用于制备所述聚酰胺树脂的二胺组分,更优选壬烷二胺、癸烷二胺和十二烷二胺及其异构体。这些可以单独或两个或两个以上混合使用。

[0151] 当两个或两个以上二胺混合使用,例如,可以使用 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的混合物,其中 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 1 : 99-99 : 1,优选为 5 : 95-40 : 60 或 60 : 40-95 : 5,特别优选为 5 : 95-30 : 70 或 70 : 30-90 : 10。

[0152] 必要时也可以进一步使用除了上述二胺的其他二胺。相对于所述二胺组分的总量,优选含有的具有 4-12 个碳原子的二胺不低于 80% (摩尔),进一步优选含有的不低于 90% (摩尔),并且特别优选含有的不低于 95% (摩尔),以及优选 100% (摩尔)。

[0153] < 用于制备所述聚酰胺树脂的方法 >

[0154] 本发明的聚酰胺树脂可以采用任意已知的于制备聚酰胺的方法来制备。根据本发明人的研究,可以通过在间歇系统或连续系统中对所述二胺和包含上述草酸二酯的二羧酸酯进行缩聚反应得到所述聚酰胺树脂。具体的,如在下面操作中的说明,所述制备优选按照 (i) 预缩聚步骤和 (ii) 后缩聚的步骤进行。

[0155] (i) 预缩聚步骤：

[0156] 在最初使用氮气等置换反应器内空气之后，二胺和包含草酸二酯（草酸来源）的二羧酸酯混合。虽然对反应器没有特别限制，只要它在之后进行的缩聚反应中具有对温度和压力的耐受性，但是理想的使用装配有能在混合温度等于或高于由缩聚反应得到的乙醇的沸点时，蒸馏出并浓缩乙醇的设备的容器。也优选在缩聚反应得到乙醇的存在下，在加压缩聚中使用耐压密封容器。

[0157] 草酸二酯和二胺的配料比（摩尔比）为 0.8-1.5，优选是 0.9-1.1 并进一步优选是 0.99-1.01。例如，当 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺（1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 1 : 99-99 : 1）的混合物作为二胺组分使用时，草酸二酯和二胺的也是草酸二酯 / 上述二胺的配料比为 0.8-1.2（摩尔比），优选为 0.91-1.09（摩尔比）并进一步优选为 0.98-1.02（摩尔比）。

[0158] 混合进料的温度没有特别限制，只要所述温度等于或高于进料的熔点并且低于进料的沸点，所述进料例如包括所述草酸二酯的二羧酸酯和所述二胺，因此，由所述草酸二酯和所述二胺的缩聚反应得到的聚乙二酰胺不被热分解。

[0159] 例如，当通过使用 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺（1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 1 : 99-99 : 1）的混合物作为二胺组分，并使用草酸二丁酯作为草酸来源制备所述聚乙二酰胺树脂时，优选上述混合温度为 15°C 到 240°C。当 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 5 : 95-90 : 10 时，更优选室温到 ca. 40°C，因为混合物被液化并且很容易使用。

[0160] 混合后，使用二胺和二羧酸酯都可溶解的溶剂。例如，虽然对于二胺和草酸来源都可溶解的溶剂没有特别限制，但是可以采用甲苯，二甲苯，三氯苯，苯酚，三氟乙醇等，并且特别优选甲苯。然后例如，具有溶解的二胺的甲苯溶液被加热（例如，加热到 50°C），并且可以加入所述二羧酸酯。

[0161] 在大气压下通过搅拌和 / 或氮气鼓泡使以这种方法填充的反应器内温度升高。温度优选提高到 80-150°C 并且更优选 100-140°C 以进行所述反应。

[0162] (ii) 后缩聚的步骤：

[0163] 试图进一步获得高分子量，将在上述预缩聚步骤得到聚合产物置于在大气压下温度逐渐上升的反应器中。优选所述温度最终上升到等于或高于所要制备的聚乙二酰胺树脂等的熔点的温度，并且在该温度这些物质不会热分解。在温度上升过程中，温度上升起始于在上述预缩聚步骤中所达到的最终温度，也就是说，优选 80-150°C，最终实现的温度范围为不小于 220°C 并不超过 300°C，优选不小于 230°C 并不超过 280°C，进一步优选不小于 240°C 并不超过 270°C。优选反应进行 1-8 小时，优选 2-6 小时，包括温度上升的时间。

[0164] 例如，所述聚乙二酰胺树脂由作为原料的由具有摩尔比为 85 : 15 的 1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺组成的二胺和草酸二丁酯制备，优选温度升高到 240°C -280°C（压力为 2MPa-4MPa），因为它的熔点是 235°C。

[0165] 必要时，在后缩聚步骤中的聚合也可以在减压下进行。在减压下进行聚合的情况下，最终实现的压力优选为 0.1MPa-13.3MPa。

[0166] 优选所述缩聚反应连续进行，并在必要时具有常压或减压的氮气流下蒸馏走获得的乙醇。优选使用水冷式冷凝器冷却并浓缩所述乙醇以收集它。

[0167] < 除了聚酰胺以外的树脂组分 >

[0168] 可在本发明的导电聚酰胺树脂组合物中混合除了聚酰胺以外的热塑性树脂,合成橡胶,可生物降解的塑料等,它们可单独使用或两个或两个以上混合使用。

[0169] 优选要混入的热塑性树脂例如包括聚烯烃基树脂(聚乙烯,聚丙烯,乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂,乙烯-乙烯共聚物树脂,乙烯-丙烯酸乙酯共聚物树脂,离聚物等),聚乙烯基树脂(聚氯乙烯,苯乙烯,ABS树脂等),聚酯基树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate),聚碳酸酯,液晶聚合物等),聚醚基树脂(聚甲醛,聚苯醚,聚芳醚砜酰亚胺,聚醚酮,聚苯硫醚,聚醚酰亚胺等),以及氟树脂(聚四氟乙烯,聚偏二氟乙烯等)。

[0170] < 附加组分 >

[0171] 附加组分也可以与本发明的所述导电聚酰胺树脂组合物组合使用以更有效地展示预期的效果。这些附加组分包括各种颜料,诸如铜化合物的耐热剂,诸如紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、结晶促进剂、增塑剂和润滑剂的各种添加剂,填充剂等。

[0172] 颜料包括体质颜料(诸如硫酸钡,碳酸钙,二氧化硅和氧化铝的透明白色颜料),黑色颜料(炭黑,磁石等),白色颜料(二氧化钛,氧化锌,二氧化锡,氧化锆等),黑色和彩色颜料(钴蓝,钛黄等)。

[0173] 填充剂包括导电填充剂{基于金属的(银,铜,镍,不锈钢纤维等),基于氧化物的填充剂(ZnO,ITO,ATO,氮化物,碳化物,硼化物),碳,基于有机物的},磁性填充剂(铁酸盐,Sm/Co,Nd/Fe/B等),压电填充剂,导热填充剂(Ag,h-BN,AlN,Al₂O₃),增强填充剂(玻璃纤维,碳纤维,MOS,滑石,云母等),模塑可加工填充剂,耐冲击性填充剂,耐磨损性填充剂,耐热填充剂(粘土矿物,滑石粉,碳酸钙,沉降硫酸钡等),阻燃剂填充剂(硼酸锌,红磷,磷酸铵,氢氧化镁等),隔音/防振动填充剂(铁粉,硫酸钡,云母,铁酸盐等),固体润滑剂填充剂(石墨,二硫化钼,氟树脂粉,滑石粉等),热辐射填充剂(水滑石,氧化铝,木炭,氧化镁等)等。

[0174] 所述填充剂的形状也可以是颗粒状,球形(易于加工性和断裂韧性提高),板形(薄板形)(坚硬,减振,表面润滑),针形(机械/热加固,导电性,减振),可根据目的使用这些形状。这些附加组分可以根据所述导电聚酰胺树脂组合物的预期用途任意添加。通常情况下,相比于所述导电聚酰胺树脂组合物的总质量,添加的所述附加组分在2-40%(质量)的范围内。

[0175] 当优选的强化填充剂是玻璃纤维和碳纤维,与玻璃纤维混合特别使得本发明的导电聚酰胺树脂组合物具有诸如强度和蠕变阻力的物理性质得到相当大提高的效果。尽管对所述玻璃纤维以及其玻璃纤维直径都没有特别的限制,但是优选5-15微米。虽然关于纤维长度,根据应用其可以是短纤维或相反的长纤维,但是优选5-1000微米。

[0176] 相比于所述聚酰胺树脂组合物的总重,玻璃纤维的混合比例优选为3-50%(质量)并且更优选5-35%(质量)。如果玻璃纤维的混合比例低,则强度和蠕变阻力的提高效果小,而如果玻璃纤维的混合量变高,则模塑加工性能和表面平滑度可能会恶化。

[0177] << 所述导电聚酰胺树脂组合物的模塑 >>

[0178] 用于本发明的导电聚酰胺树脂组合物的模塑方法以及模塑制品的形式没有特殊的限制。作为模塑方法,可使用诸如熔融纺丝,挤压模塑,吹塑,注塑和压模的多种方法,其

根据组合物和模塑制品的形式任意选择。模塑制品的形式包括膜,片,丝,棒,管,带,三维模塑制品等。

[0179] 由本发明的导电聚酰胺树脂组合物获得的导电的模塑加工制品可在广泛的应用中使用,诸如电气/电子领域,汽车领域,民用工程/房屋建筑领域,医疗领域,信息/通信领域及家用产品。特别的,所述汽车领域包括诸如以下的应用:诸如在发动机舱中的空气进气歧管和空气净化器的进气部件,诸如油泵、油冷却器、油盘、散热器、水泵和叶轮的发动机和发动机冷却系统部件,诸如燃油泵、燃油箱及其周边设备、燃油箱阀、燃油管以及燃油管连接器的燃油系统部件,传输和转向装置以及其他的传输部件中使用的齿轮,闸和离合器,以及进一步的诸如电磁波防护构件、抗静电部件和汽车车身面板的静电喷涂部件。

[0180] 所述制品也在诸如基于非水溶剂的电荷存储设备的电极和电极导电粘合剂的应用中,所述基于非水溶剂的电荷存储设备诸如作为消费类电器和汽车的电池,电容器和电化学电容器,集电器,电磁波防护构件,抗静电部件以及在其他电气/电子领域的部件等,以及进一步的半导体设备的生产及其转移过程的托盘,包装材料,无尘室的建筑材料,无尘服装以及电子设备的导电构件(如带,套筒,轧辊,连接器,齿轮,管)。

[0181] 实施例

[0182] 下面提供对实施例和比较例的说明;然而,本发明不以任何方式局限于此。在例子中进行的测量通过以下方法进行。

[0183] (1) 相对粘度 (η_r):

[0184] 使用聚酰胺的96%硫酸溶液(浓度为1.0g/dl)利用奥斯特瓦尔德(Ostwald's)粘度计,在25°C测量 η_r 。

[0185] (2) 吸水率:

[0186] 将在实施例和比较例中获得的聚酰胺树脂颗粒在23°C静置在具有65% Rh(相对湿度)的大气中,参照JIS标准使用卡尔费舍尔(Karl Fischer's)水分测定仪测量饱和吸水率。

[0187] (3) 机械物理性能:

[0188] 下面所述的[1]和[2]的测量通过使用下面所述的试样进行,在其中所述试样通过在260°C(采用尼龙12的情况下在230°C)的树脂温度和80°C的模塑温度下注射成型形成。

[0189] [1] 拉伸试验(屈服点的抗拉强度):参考ISO 527-1,2使用ISO A型试样进行测量。所述测量在23°C 50% Rh的大气中进行。

[0190] [2] 弯曲试验(弯曲模量):参考ISO 178使用ISO A型试样进行测量。所述测量在23°C 50% Rh的大气中进行。

[0191] (4) 体积电阻值:

[0192] 树脂组合物的体积电阻值使用低电阻率计 Loresta GP(MCP-T610)和高电阻率计 Hiresta UP(MCP-HT450)(由DIA仪器有限公司制造)测量。

[0193] 制备例 A1:细碳纤维的合成

[0194] <制备例 A1>

[0195] 在500mL离子交换水中溶解115g硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (分子量291.03)(0.40摩尔)和102克硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (分子量256.41)(0.40摩尔)以制备原料液(1)。此

外,在 1100 毫升离子交换水中溶解 220 克的粉状碳酸氢铵 $[(\text{NH}_4)\text{HCO}_3]$ (分子量 79.06) (2.78 摩尔) 以制备原料液 (2)。然后,原料液 (1) 和 (2) 在 40°C 的反应温度混合,之后搅拌混合物 4 小时。过滤形成的沉淀,洗涤,然后干燥。

[0196] 所述产物被煅烧并使用研钵粉碎以提供 43g 催化剂。所述催化剂的尖晶石结构的晶格常数“a”(立方晶系)为 0.8162nm,而在置换固溶物的所述尖晶石结构中金属元素比例为 $\text{Mg} : \text{Co} = 1.4 : 1.6$ 。

[0197] 垂直固定石英反应管(内径 $75\text{mm}\phi$,高度:650 毫米)并且将其中心置于石英棉支撑物上,然后在其上分散 0.9g 所述催化剂。在 He 气氛下,将所述管加热到 550°C 的炉温,然后将含有 CO 和 H_2 (体积比: $\text{CO}/\text{H}_2 = 95.1/4.9$) 的混合气体作为气源由所述反应管的底部以 1.28L/min 的流速输入 7 小时以合成细碳纤维。

[0198] 测量的产量为 53.1g,灰分含量为 1.5% (重量)。在产物的 XRD 分析中观察到的半峰宽度的“W”(度)为 3.156 并且 d_{002} 为 0.3437nm。进一步的,从 TEM 图像,涉及组成的所述细碳纤维的寺庙钟形结构单元的尺寸和这些寺庙钟形结构单元的聚集体的参数为 $D = 12\text{nm}$, $d = 7\text{nm}$, $L = 114\text{nm}$, $L/D = 9.5$, $\theta = 0-7^\circ$ (平均:约 3°)。组成所述聚集体的寺庙钟形结构单元的堆叠数为 4-5。这里 D , d 和 θ 是通过从所述聚集体的头顶端 $(1/4)L$, $(1/2)L$ 和 $(3/4)L$ 三个点测定。

[0199] 图 3 显示了制备例 A1 制备的细碳纤维的 TEM 图像。

[0200] 由此获得的细碳纤维使用直径为 2 毫米的陶瓷球磨机处理预设的时间以制备短的细碳纤维。图 5 显示了 20 小时后的短的细碳纤维的 TEM 图像。从图 5 的 TEM 图像,涉及组成的所述细碳纤维的寺庙钟形结构单元的尺寸和这些寺庙钟形结构单元的聚集体的参数为 $D = 10.6-13.2\text{nm}$, $L/D = 2.0-5.5$, $\theta = 0.5^\circ -10^\circ$ 。这里, θ 是 TEM 图像中右边和左边的碳层对于所述纤维轴中心的倾斜平均值。形成所述聚集体的寺庙钟形结构单元的堆叠数为 10-20。

[0201] 制备例 B1-B4:采用草酸作为二羧酸组分制备所述聚酰胺树脂

[0202] <制备例 B1>

[0203] 将 28.40kg (140.4 摩尔) 的草酸二丁酯装入压力密封容器中,该容器装配有搅拌器,温度计,扭力计,压力表,直接与隔膜泵连接的原料填充口,氮气入口,压力出口 (pressure vomitory),压力调节器和聚合物出口以及具有 150 升的内部体积。通过用具有 99.9999% 纯度的氮气对所述容器内部施压 0.5MPa 且重复 5 次,然后释放氮气到常压以进行氮气置换,系统中的温度在围压下搅拌的同时上升。在经 30 分钟将草酸二丁酯的温度升到 100°C 以后,通过隔膜泵以 1.49 升/分钟的流速在约 17 分钟内,将 18.89kg (119.3 摩尔) 的 1,9-壬烷二胺和 3.34kg (21.1 摩尔) 的 2-甲基-1,8-辛烷二胺 (1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 85 : 15) 的混合物加入到所述容器中,同时温度升高。添加后,由于丁醇从缩聚反应中生成,所述压力密封容器内部压力上升到 0.35MPa,缩聚产物的温度上升到 170°C 。然后经 1 小时将温度升高到 235°C 。同时,内部的压力调节为 0.5MPa,同时产生的丁醇从压力出口排出。在所述缩聚产物的温度达到 235°C 后,立即将丁醇从压力出口排出大约 20 分钟,以使内部压力达到常压。一旦达到常压,开始升温,同时以 1.5 升/分钟的流速流入氮气,经过约 1 小时所述缩聚产物的温度达到了 260°C 并在 260°C 进行反应 4.5 小时。然后终止搅拌并在所述系统内用氮气加压 1MPa 并保持约 10 分钟后,放气使

内部压力下降到 0.5MPa, 并且所述缩聚产物通过所述压力密封容器下面的排出口以线状的形式排出。立即使用水冷却线状的所述缩聚产物, 并且通过造粒机使所述线状的水冷树脂粒化。最终获得的聚酰胺是白色坚硬的聚合物并且 $\eta_r = 3.2$ 。

[0204] < 制备例 B2 >

[0205] 以类似于制备例 1 的方式进行反应获得聚酰胺, 除了装入 11.11kg(70.2 摩尔) 的 1,9-壬烷二胺和 11.11kg(70.2 摩尔) 的 2-甲基-1,8-辛烷二胺(1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 50 : 50) 的混合物。最终获得的聚酰胺是白色坚硬的聚合物并且 $\eta_r = 3.35$ 。

[0206] < 制备例 B3 >

[0207] 以类似于制备例 1 的方式进行反应获得聚酰胺, 除了装入 1.33kg(8.4 摩尔) 的 1,9-壬烷二胺和 20.88kg(131.9 摩尔) 的 2-甲基-1,8-辛烷二胺(1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 6 : 94) 的混合物。最终获得的聚酰胺是白色坚硬的聚合物并且 $\eta_r = 3.53$ 。

[0208] < 制备例 B4 >

[0209] 以类似于制备例 1 的方式进行反应获得聚酰胺, 除了装入 1.33kg(8.4 摩尔) 的 1,9-壬烷二胺和 20.88kg(131.9 摩尔) 的 2-甲基-1,8-辛烷二胺(1,9-壬烷二胺和 2-甲基-1,8-辛烷二胺的摩尔比为 6 : 94) 的混合物, 并且通过排出丁醇将内部压力保持在 0.25MPa。最终获得的聚酰胺是白色坚硬的聚合物并且 $\eta_r = 4.00$ 。

[0210] < 实施例 1-5 >

[0211] 将以类似于制备例 B1 的方式制得的聚酰胺树脂与预定量的以类似于制备例 A1 的方式制得的所述细碳纤维混合, 并使用亨舍尔(Henschel) 搅拌器将其初步混合, 之后, 在 260°C 通过双螺杆挤压机将混合物熔化并混合, 并将所述熔融混合物颗粒化以获得所述导电聚酰胺树脂组合物。所述颗粒在 260°C 进行熔压模塑以测量其体积电阻值 ($\Omega \cdot \text{cm}$) (外加电压 10V)。结果和混合物的组成示于表 1。

[0212] < 比较例 1 >

[0213] 采用类似于实施例 1 的方式进行评价, 除了使用 Ketjen Black(由 KetjenBlack 国际有限公司制备的 EC600JD) 代替所述细碳纤维。结果和混合物的组成示于表 1。

[0214] [表 1]

[0215]

	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	
使用的聚酰胺		B1	B1	B1	B1	B1	B1	
所述细碳纤维的混合量	% 质量	6.0	1.5	3.0	8.0	13.0		
Ketjen Black 的混合量	% 质量						6.0	
体积电阻值	Ωcm	9×10^1	7×10^7	9×10^1	9×10^0	3×10^0	5×10^4	
拉伸强度	屈服点的强度	MPa	72	68	69	76	80	77
	在断裂处的伸长率	%	16.2	27.3	21.8	13.9	7.3	4.8
弯曲模量	MPa	2,900	2,600	2,700	3,100	3,900	3,000	
夏比冲击强度	KJ/m^2	3.4	3.6	3.6	3.0	2.8	1.5	
吸水率	% 质量	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	

[0216] 如表 1 所示,采用细碳纤维的实施例 1 至 5 描述了本发明在机械性能,尤其是在断裂处的伸长率和冲击强度相比使用 Ketjen Black 的比较例 1 更好。

[0217] < 实施例 6 >

[0218] 采用类似于实施例 1 的方式进行评价,除了使用的聚酰胺树脂是类似于制备例 B2 的制备方式制成的。结果示于表 2。

[0219] < 实施例 7 >

[0220] 采用类似于实施例 1 的方式进行评价,除了使用的聚酰胺树脂是类似于制备例 B3 的制备方式制成的。结果示于表 2。

[0221] < 实施例 8 >

[0222] 采用类似于实施例 1 的方式进行评价,除了使用的聚酰胺树脂是类似于制备例 B4 的制备方式制成的。结果示于表 2。

[0223] < 比较例 2 >

[0224] 采用类似于实施例 1 的方式进行评价,除了使用聚酰胺 6 (由 UBE 工业有限公司制备的 UBE 尼龙 1010X1 : 相对粘度 2.00) 代替所述聚酰胺树脂,其中所述二羧酸组分由草酸组成。结果示于表 2。

[0225] < 比较例 3 >

[0226] 采用类似于实施例 1 的方式进行评价,除了使用聚酰胺 12 (由 UBE 工业有限公司制备的 UBESTA 3012U : 相对粘度 1.60) 代替所述聚酰胺树脂,其中所述二羧酸组分由草酸组成。结果示于表 2。

[0227] [表 2]

[0228]

		单位	实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 2	比较例 3
使用的聚酰胺			B2	B3	B4	1010X1	3012U
所述细碳纤维的混合量		% 质量	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
体积电阻值		Ωcm	1×10^2	3×10^1	5×10^1	6×10^1	7×10^2
拉伸强度	屈服点的强度	MPa	72	76	70	88	92
	在断裂处的伸长率	%	17.5	14.9	18.6	16.7	7.3
弯曲模量		MPa	3,000	3,100	3,100	3,400	3,900
夏比冲击强度		KJ/m^2	3.3	3.0	3.2	3.7	4.1
吸水率		%质量	0.3	0.3	0.3	2.8	0.9

[0229] 如表 2 所示,相比于使用传统脂肪族聚酰胺的实施例 2 和 3,使用由草酸组成二羧酸组分的所述聚酰胺的实施例 6-8 描述了本发明具有更高吸水率,吸水率一直是导电树脂组合物的缺点。

[0230] 工业上的可应用性

[0231] 本发明的所述导电聚酰胺树脂组合物表现高的导电性,低的吸水性,良好的耐化学性和耐燃料性,同时具有聚酰胺树脂的原有性能。因此由本发明的所述导电聚酰胺树脂组合物获得的导电模塑加工制品可在广泛的应用中使用,诸如电气/电子领域,汽车领域,民用工程/房屋建筑领域,医疗领域,信息/通信领域及家用产品。特别的,所述汽车领域包括诸如以下的应用:诸如在发动机舱中的空气进气歧管和空气净化器的进气部件,诸如油泵、油冷却器、油盘、散热器、水泵和叶轮的发动机和发动机冷却系统部件,诸如燃油泵、燃油箱及其周边设备、燃油箱阀、燃油管以及燃油管连接器的燃油系统部件,传输和转向装置以及其他的传输部件中使用的齿轮,闸和离合器,以及进一步的诸如电磁波防护构件,抗静电部件和汽车车身面板的静电喷涂部件。所述组合物作为电气/电子领域和汽车领域的电磁波防护构件,抗静电部件以及静电喷涂部件是有用的,以及进一步的用于诸如半导体设备的生产及其转移过程中的托盘,包装材料,无尘室的建筑材料,无尘服装以及电子设备的导电构件(诸如带,套筒,轧辊,连接器,齿轮,管)。

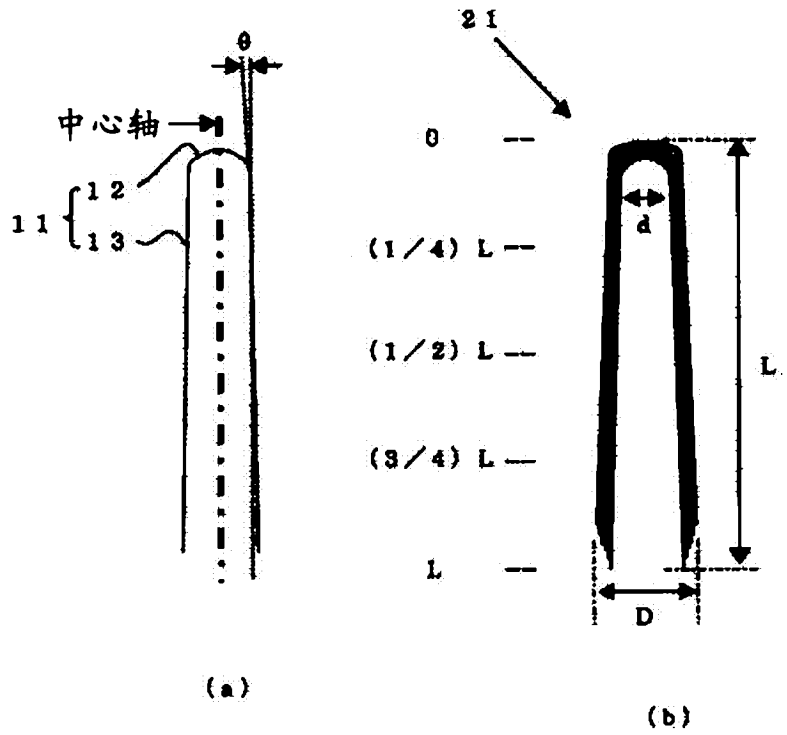


图 1

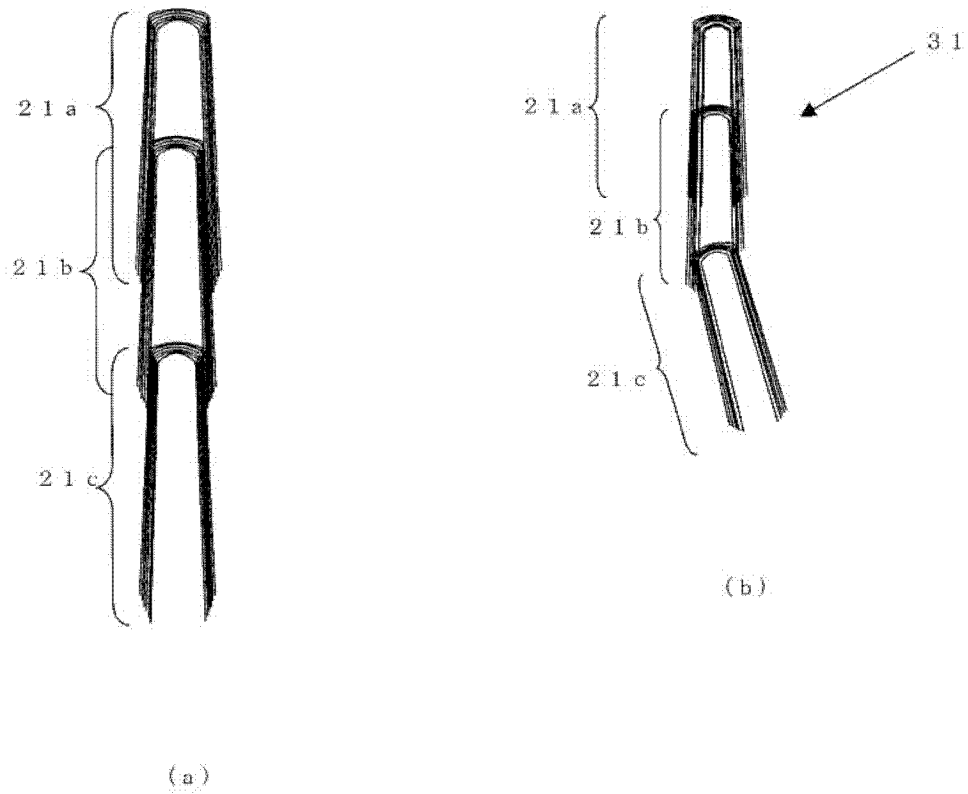


图 2

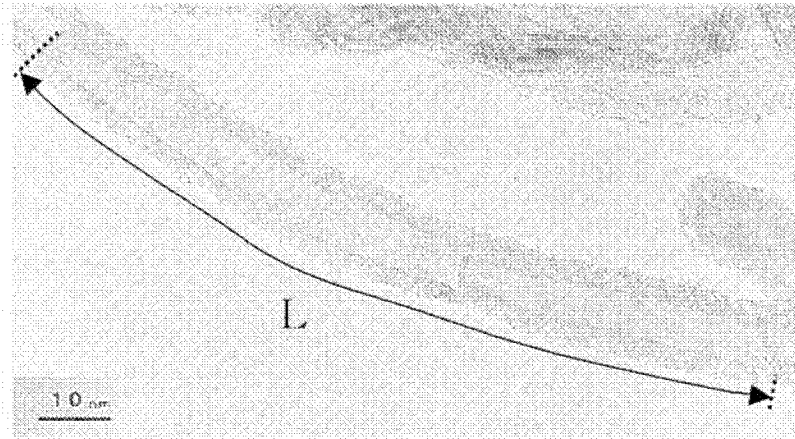


图 3

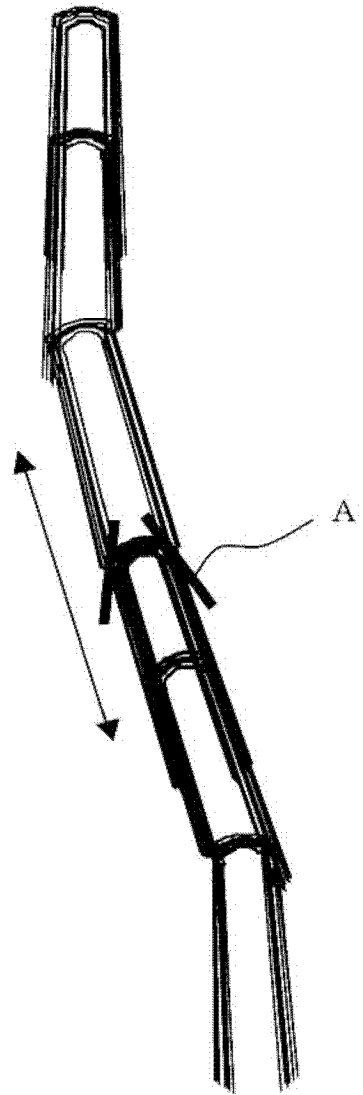


图 4

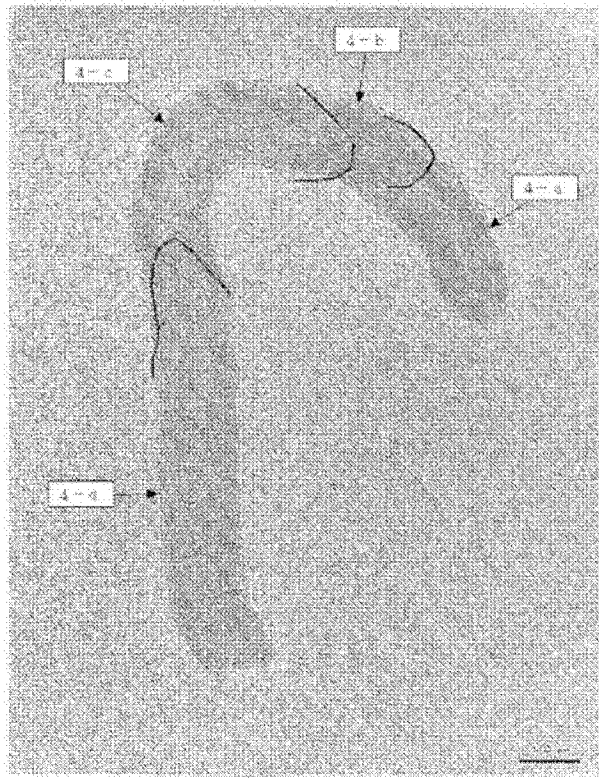


图 5