



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108136693 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680058747.X

(22)申请日 2016.10.17

(30)优先权数据

10-2016-0049776 2016.04.25 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2016/011633 2016.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/188524 KO 2017.11.02

(71)申请人 LG化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 金坪杞 金石元 金世贤 金泰亨

崔硕祚 曹东铉

(74)专利代理机构 北京金信知识产权代理有限公司 11225

代理人 严彩霞 李海明

(51)Int.Cl.

B29C 70/02(2006.01)

B29C 70/88(2006.01)

B29K 55/02(2006.01)

B29K 25/00(2006.01)

B29K 105/16(2006.01)

B29L 31/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

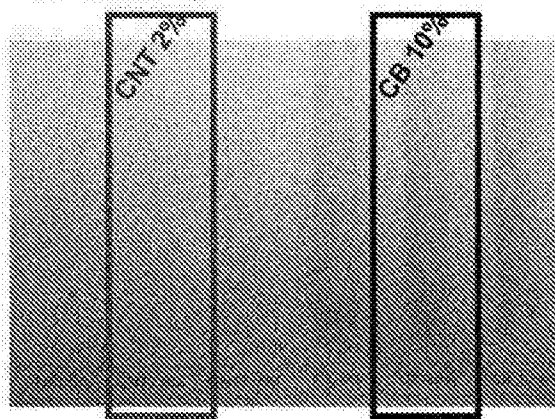
(54)发明名称

抗静电碳复合物、模塑产品及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种碳复合物,其包含聚合物树脂和具有特定条件的碳材料,从而控制了介电常数。根据本发明,所述碳复合物以及通过采用该碳复合物来控制介电常数的方法可以通过在所述碳材料的比表面积与所述碳复合物的介电性质之间建立相关性而以各种方式应用于电路、电子材料等中。

摩擦评价



碳纳米管的脱落特性

1. 一种抗静电碳复合材料,包含:
热塑性树脂;和
基于所述热塑性树脂的总重量的0.1至10重量%的碳纳米管;
其中,所述热塑性树脂包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯。
2. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述碳纳米管具有5nm至50nm的平均粒径和10 μ m至100 μ m的平均长度。
3. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与所述聚苯乙烯的含量比为1:9至8:2。
4. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述碳纳米管的含量为0.5重量%至3重量%。
5. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述碳纳米管为刚性无规卷曲的形式。
6. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述碳纳米管为单壁纳米管、多壁纳米管或它们的组合。
7. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述热塑性树脂进一步包含选自聚碳酸酯树脂;聚丙烯树脂;聚酰胺树脂;芳纶树脂;芳香族聚酯树脂;聚烯烃树脂;聚酯碳酸酯树脂;聚苯醚树脂;聚苯硫醚树脂;聚砜树脂;聚醚砜树脂;聚亚芳基树脂;环烯烃树脂;聚醚酰亚胺树脂;聚缩醛树脂;聚乙烯醇缩醛树脂;聚酮树脂;聚醚酮树脂;聚醚醚酮树脂;聚芳基酮树脂;聚醚腈树脂;液晶树脂;聚苯并咪唑树脂;聚仲班酸树脂;通过聚合或共聚选自芳香族烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的至少一种乙烯基单体而获得的基于乙烯基的聚合物或共聚物树脂;二烯-芳香族烯基化合物共聚物树脂;乙烯基氰-二烯-芳香族烯基化合物共聚物树脂;芳香族烯基化合物-二烯-乙烯基氰-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂;乙烯基氰-(乙烯-二烯-丙烯(EPDM))-芳香族烯基化合物共聚物树脂;氯乙烯树脂;和氯化氯乙烯树脂中的至少一种。
8. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,所述碳复合材料进一步包含选自如下添加剂中的至少一种添加剂:抗微生物剂,脱模剂,热稳定剂,抗氧化剂,光稳定剂,增容剂,染料,无机添加剂,表面活性剂,成核剂,偶联剂,填料,增塑剂,冲击改性剂,掺合物,着色剂,稳定剂,润滑剂,抗静电剂,颜料,阻燃剂,和一种或多种前述添加剂的混合物。
9. 根据权利要求1所述的抗静电碳复合材料,其中,当将所述碳纳米管加入到所述热塑性树脂中时,所述碳复合材料具有2至60重量%的渗滤阈值。
10. 根据权利要求9所述的抗静电碳复合材料,其中,所述碳复合材料进一步包含相对于所述碳纳米管具有10至50重量%的渗滤阈值差异的另外的导电填料。
11. 一种通过根据权利要求1至10任一项所述的抗静电复合材料的挤出、注射或它们的组合而获得的抗静电模塑产品。
12. 根据权利要求11所述的抗静电模塑产品,其中,所述模塑产品为用于电子元件的运输车、用于电子元件的输送管的涂覆材料或用于电子元件的热成形托盘。
13. 根据权利要求11所述的抗静电模塑产品,其中,所述模塑产品的冲击强度为7g \cdot cm/cm以上。
14. 根据权利要求11所述的抗静电模塑产品,其中,所述模塑产品的耐磨性为1%以下。

15. 一种用于制造抗静电模塑产品的方法,包括以下步骤:
使0.1至10重量%的碳纳米管与包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯的热塑性树脂混合;以及
通过挤出、注射或它们的组合来生产抗静电模塑产品,
其中,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与所述聚苯乙烯的含量比为1:9至8:2。

抗静电碳复合物、模塑产品及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请要求享有于2016年04月25日提交的韩国专利申请第10-2016-0049776号的优先权的权益,其全部公开内容以引用的方式并入本文中。

[0002] 本发明涉及一种抗静电碳复合物、模塑产品及其制备方法。更具体地,本发明涉及一种复合物、模塑产品及其制备方法,其使用低含量的碳材料而能够改善机械性能,包括导电性。

背景技术

[0003] 近年来,由于电子产品技术的发展,已经实现了电子产品的小型化、高集成化和高性能化。因此,采用导电材料来防止在如电子产品和部件的材料在运输和存储期间可能发生的电损坏。

[0004] 用于这种应用的实例包括用于电子元件的运送车、用于电子元件的输送管的涂覆材料以及用于电子元件的热成形托盘(IC托盘)。它们已被用于半导体芯片的制造工艺之间的转移以及用于制造后的封装。这种托盘等根据半导体芯片的类型或种类来确定尺寸和形状,并且它们可以用于防止由灰尘、湿气等导致的对和电路等一起印刷的元件的损害,如电击等。为了在所述元件的制造过程期间除去湿气,可以使运送车、管路托盘等接受加热的步骤,例如烘烤包括所述元件的托盘的步骤。因此,用于托盘等的材料需要具有如耐热性、烘烤前后的稳定性和低变形性、静电分散性、表面电阻、导电性以及低脱落性等物理性质。

[0005] 通常,为了满足上述性能,采用了包含碳纤维或碳黑的材料。

[0006] 但是,在包含碳纤维或碳黑的情况下,在改善成型性和低脱落特性上存在限制。具体而言,所述碳填料的含量越高,从而所述成型性越差,并且会使碳露出。

[0007] 因此,需要研究提供一种用于同时改善抗静电复合材料的如强度、低脱落性、表面电阻和静电分散性等物理性质的最佳组合物。

发明内容

[0008] [技术问题]

[0009] 本发明的一个目的在于提供一种抗静电碳复合材料。

[0010] 本发明的另一个目的在于提供一种包含所述碳复合材料的模塑产品。

[0011] 本发明的另一个目的在于提供一种用于制造所述模塑产品的方法。

[0012] [技术方案]

[0013] 为了解决上述问题,本发明提供了一种抗静电碳复合材料,包含:

[0014] 热塑性树脂;和

[0015] 基于所述热塑性树脂的总重量的0.1至10重量%的碳纳米管;

[0016] 其中,所述热塑性树脂包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯。

[0017] 所述碳纳米管可以具有5nm至50nm的平均粒径和10 μ m至100 μ m的平均长度。

[0018] 所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与所述聚苯乙烯的含量比可以为1:9至8:2。

- [0019] 根据一个实施方式,所述碳纳米管的含量可以为0.5至3重量%。
- [0020] 另外,所述碳纳米管可以为刚性无规卷曲的形式。
- [0021] 所述碳纳米管可以为单壁纳米管、多壁纳米管或它们的混合物。
- [0022] 所述热塑性树脂可以进一步包含选自聚碳酸酯树脂;聚丙烯树脂;聚酰胺树脂;芳纶树脂(aramid resin);芳香族聚酯树脂;聚烯烃树脂;聚酯碳酸酯树脂;聚苯醚树脂;聚苯硫醚树脂;聚砜树脂;聚醚砜树脂;聚亚芳基树脂(polyarylene resin);环烯烃树脂;聚醚酰亚胺树脂;聚缩醛树脂;聚乙烯醇缩醛树脂;聚酮树脂;聚醚酮树脂;聚醚醚酮树脂;聚芳基酮树脂;聚醚腈树脂;液晶树脂;聚苯并咪唑树脂;聚仲班酸树脂;通过聚合或共聚选自芳香族烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的至少一种乙烯基单体而获得的基于乙烯基的聚合物或共聚物树脂;二烯-芳香族烯基化合物共聚物树脂;乙烯基氰-二烯-芳香族烯基化合物共聚物树脂;芳香族烯基化合物-二烯-乙烯基氰-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂;乙烯基氰-(乙烯-二烯-丙烯(EPDM))-芳香族烯基化合物共聚物树脂;氯乙烯树脂;氯化氯乙烯树脂中的至少一种或多种。
- [0023] 根据一个实施方式,所述碳复合材料可以进一步包含选自如下的一种或多种:抗微生物剂,脱模剂,热稳定剂,抗氧化剂,光稳定剂,增容剂,染料,无机添加剂,表面活性剂,成核剂,偶联剂,填料,增塑剂,冲击改性剂,掺合物,着色剂,润滑剂,抗静电剂,颜料,阻燃剂,和一种或多种前述物质的混合物。
- [0024] 根据一个实施方式,当将所述碳纳米管加入到所述热塑性树脂中时,所述碳复合材料可以具有2至60重量%的渗透阈值。
- [0025] 根据另一个实施方式,所述碳复合材料可以包含相对于所述碳纳米管具有10至50重量%的渗透阈值差异的另外的导电填料。
- [0026] 此外,根据本发明的实施方式,可以提供一种通过所述碳复合材料的挤出、注塑或它们的组合而获得的抗静电模塑产品。
- [0027] 所述模塑产品可以为用于电子元件的运送车、用于电子元件的输送管的涂覆材料以及用于电子元件的热成形托盘。
- [0028] 所述模塑产品的冲击强度可以为 $7\text{g}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 以上。
- [0029] 所述模塑产品的耐磨性可以为1%以下。
- [0030] 另外,根据本发明,提供了一种用于制造抗静电模塑产品的方法,包括以下步骤:
- [0031] 将0.1至10重量%的碳纳米管与包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯的热塑性树脂混合;以及
- [0032] 通过挤出、注射或它们的组合来生产抗静电模塑产品,
- [0033] 其中,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与所述聚苯乙烯的含量比为1:9至8:2。
- [0034] 本发明的其他具体实施方式包括在下面的详细描述中。
- [0035] [技术效果]
- [0036] 根据本发明的抗静电碳复合材料、模塑产品及制造其的方法,可以同时改善物理性质,如强度、低脱落性、表面电阻和静电分散性,从而本发明可以应用于需要强度和导电性的产品。

附图说明

[0037] 图1为显示了磨损率评价的结果的照片。

[0038] 图2为显示了静电分散特性的图表。

具体实施方式

[0039] 本发明能够进行各种修改和各种实施方式,并且在附图中图示了并且在说明书中详细地描述了具体的实施方式。然而,应当理解的是,本发明并不旨在限于特定的实施方式,而是包括落入本发明的实质和范围内的所有修改、等同物和替换。在本发明的以下描述中,如果确定可能会模糊本发明的主旨,则将会省略相关技术领域中的已知技术的详细描述。

[0040] 如本文中所述的,术语“复合物”与“复合材料”和“复合体”可以互换使用,并且可以被理解为意指通过组合两种以上的材料而形成的材料。

[0041] 另外,本申请中的术语“模塑产品”与“加工产品”可以互换使用,并且可以被理解为通过施加热量或压力而以所需的形状形成的产品。

[0042] 下文中,将详细地描述根据本发明的实施方式的抗静电碳复合材料、模塑产品及制造其的方法。

[0043] 根据本发明的抗静电碳复合材料包含:

[0044] 热塑性树脂;和

[0045] 基于所述热塑性树脂的总重量的0.1至10重量%的碳纳米管;

[0046] 其中,所述热塑性树脂包括丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯。

[0047] 所述碳复合材料包括作为热塑性树脂的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯,从而改善了如成型性等物理性能以及改善了低脱落性。

[0048] 根据一个实施方式,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与所述聚苯乙烯的含量比可以为1:9至8:2,例如,1-3:5-9。在本发明中,所述热塑性树脂包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯,并且其含量比被设定为如上所述,由此可以同时改善如强度、低脱落性、表面电阻和静电分散性等物理性质。

[0049] 根据一个实施方式,所述碳纳米管的平均粒径可以为5nm至50nm,例如,5nm至30nm。如果所述粒径小,则会提高导热率的增加率。另一方面,如果所述粒径大,则分散性变差,以及成型性会受到影响。

[0050] 所述碳材料的最大直径可以为50nm。当包含具有最大直径的所述碳材料时,其可以基于所述碳材料的总重量以不超过10重量份,例如,5重量份以下被包含。

[0051] 根据一个实施方式,所述碳纳米管的平均长度可以为10 μ m至100 μ m。如果所述平均粒径或所述平均长度小于上述范围,则强度和成型性会降低,并且如果所述平均粒径和所述平均长度大于上述范围,则热导率会增加。

[0052] 所述碳纳米管的最大长度可以为100 μ m。当包含具有最大长度的所述碳纳米管时,其可以基于所述碳纳米管的总重量以不超过20重量份,例如,10重量份以下被包含。

[0053] 根据一个实施方式,所述碳纳米管的含量可以为0.5至3重量%,例如,1至2重量%。当所述碳纳米管的含量小于上述范围时,不能充分改善导电性和强度。另一方面,当所述碳纳米管的含量过多时,则成型性会劣化。

[0054] 根据一个实施方式,所述碳纳米管可以为刚性无规卷曲的形式。所述刚性无规卷

曲的形式的碳纳米管可以被定义为在所用颗粒的轮廓长度内不会经历由热能 (kT , 其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度) 引起的弹性变形的碳纳米管, 因为它们的有效弯曲模量大于热能, 并且其总体粒径 (端对端距离) 与表观分子量的平方根成线性比例。

[0055] 所述碳纳米管可以为单壁纳米管、多壁纳米管或它们的混合物。例如, 可以仅使用单壁碳纳米管, 或者可以使用单壁纳米管和多壁纳米管的组合。具体而言, 所述单壁碳纳米管与所述多壁碳纳米管的比例可以为 0:100 至 100:0, 例如, 10:90 至 90:10。

[0056] 根据一个实施方式, 所述热塑性树脂可以进一步包含选自但不限于以下树脂中的至少一种: 聚碳酸酯树脂; 聚丙烯树脂; 聚酰胺树脂; 芳纶树脂; 芳香族聚酯树脂; 聚烯烃树脂; 聚酯碳酸酯树脂; 聚苯醚树脂; 聚苯硫醚树脂; 聚砜树脂; 聚醚砜树脂; 聚亚芳基树脂; 环烯烃树脂; 聚醚酰亚胺树脂; 聚缩醛树脂; 聚乙烯醇缩醛树脂; 聚酮树脂; 聚醚酮树脂; 聚醚醚酮树脂; 聚芳基酮树脂; 聚醚腈树脂; 液晶树脂; 聚苯并咪唑树脂; 聚仲班酸树脂; 通过聚合或共聚选自芳香族烯基化合物、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯和乙烯基氰化合物中的至少一种乙烯基单体而获得的基于乙烯基的聚合物或共聚物树脂; 二烯-芳香族烯基化合物共聚物树脂; 乙烯基氰-二烯-芳香族烯基化合物共聚物树脂; 芳香族烯基化合物-二烯-乙烯基氰-N-苯基马来酰亚胺共聚物树脂; 乙烯基氰-(乙烯-二烯-丙烯 (EPDM))-芳香族烯基化合物共聚物树脂; 聚烯烃; 氯乙烯树脂和氯化氯乙烯树脂, 并且可进一步包括本领域技术人员适当选择的热塑性树脂。

[0057] 所述聚烯烃树脂可以为, 例如, 聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯和聚(4-甲基-1-戊烯), 或它们的组合, 但并不限于此。在一个实施方式中, 所述聚烯烃的实例包括聚丙烯均聚物 (例如, 无规聚丙烯、等规聚丙烯和间规聚丙烯)、聚丙烯共聚物 (例如, 聚丙烯无规共聚物) 及它们的混合物。适合的聚丙烯共聚物包括但不限于, 在选自乙烯、丁-1-烯 (即 1-丁烯) 和己-1-烯 (即 1-己烯) 的共聚单体的存在下通过丙烯的聚合而制备的无规共聚物。在所述聚丙烯无规共聚物中, 所述共聚单体可以以任意适合的量存在, 但通常以约 10 重量% 以下 (例如, 约 1 重量% 至约 7 重量%, 或约 1 重量% 至约 4.5 重量%) 的量存在。

[0058] 所述聚酯树脂是指作为二羧酸组分骨架和二醇组分骨架的缩聚物的均聚酯或共聚物聚酯。所述均聚酯的代表性实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯、聚乙二醇二苯甲酸酯 (polyethylene diphenylate) 等。特别地, 聚对苯二甲酸乙二醇酯是优选的, 因为其由于低的价格而可以用于许多应用中。如以下所示例的, 所述共聚酯被定义为选自具有二羧酸骨架的组分和具有二醇骨架的组分中的至少三种组分的缩聚物。所述具有二羧酸骨架的组分的实例包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-联苯基二羧酸、4,4'-联苯基砜二羧酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、环己烷二羧酸以及它们的酯衍生物等。所述具有二醇骨架的组分的实例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、二甘醇、聚亚烷基二醇、2,2-双(4'- β -羟基乙氧基苯基)丙烷、异山梨醇酯、1,4-环己烷二甲醇、螺二醇等。

[0059] 作为所述聚酰胺树脂, 可以采用尼龙树脂、尼龙共聚物树脂及它们的混合物。所述尼龙树脂可以为: 通过公知的内酰胺类, 如 ϵ -己内酰胺或 ω -十二内酰胺的开环聚合而获得的聚酰胺-6 (尼龙 6); 可由氨基酸, 如氨基己酸、11-氨基十一烷酸和 12-氨基十二烷酸获得的尼龙聚合产物; 可以通过脂肪族、脂环族或芳香族二胺与脂肪族、脂环族或芳香族二羧酸

的聚合而获得的尼龙聚合物,所述脂肪族、脂环族或芳香族二胺例如乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、5-甲基壬六亚甲基二胺(5-methylnonahexamethylenediamine)、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、1,3-双氨基甲基环己烷、1,4-双氨基甲基环己烷、1-氨基-3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-甲基-4-氨基环己基)甲烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、双(氨基丙基)哌嗪或氨基乙基哌啶,所述脂肪族、脂环族或芳香族二羧酸例如己二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸和2-甲基对苯二甲酸;以及它们的共聚物或混合物。所述尼龙共聚物的实例包括聚己内酰胺(尼龙6)与聚六亚甲基癸二酰胺(尼龙6,10)的共聚物、聚己内酰胺(尼龙6)与聚六亚甲基己二酰胺(尼龙66)的共聚物、聚己内酰胺(尼龙6)与聚月桂内酰胺(尼龙12)的共聚物等。

[0060] 所述聚碳酸酯树脂可以通过使二元酚与光气、甲酰卤、碳酸酯或它们的组合反应来制备。所述二元酚的具体实例包括氢醌、间苯二酚、4,4'-二羟基联苯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(也称为“双酚-A”)、2,4-双(4-羟基苯基)-2-甲基丁烷、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(3-氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)酮、双(4-羟基苯基)醚等。其中,例如,可以采用2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二氯-4-羟基苯基)丙烷或1,1-双(4-羟基苯基)环己烷,并且例如,可以采用2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。

[0061] 所述聚碳酸酯树脂可以包括由两种以上的二元酚制备的共聚物的混合物。作为所述聚碳酸酯树脂,可以采用,例如,线性聚碳酸酯树脂、支化聚碳酸酯树脂或聚酯碳酸酯共聚物树脂。

[0062] 所述线性聚碳酸酯树脂的实例包括双酚A型聚碳酸酯树脂等。所述支化聚碳酸酯树脂的实例包括通过使多官能芳香族化合物,如偏苯三甲酸酐、偏苯三甲酸等与二元酚和碳酸酯反应而制备的那些。基于所述支化聚碳酸酯树脂的总量,所述多官能芳香族化合物可以以0.05至2mol%的量被包含。所述聚酯碳酸酯共聚物树脂的实例包括通过使双官能羧酸与二元酚和碳酸酯反应而制备的那些。作为所述碳酸酯,可以采用,例如,碳酸二芳基酯,如碳酸二苯酯,碳酸亚乙酯等。

[0063] 作为基于环烯烃的聚合物,可以举例可买到的以商品名“Apel”(Mitsui Chemicals(三井化学公司))的乙烯-环烯烃共聚物、可买到的以商品名“Aton”(JSR(日本合成橡胶公司))的基于降冰片烯的聚合物以及可买到的以商品名“Zeonoa”(Nippon Zeon(日本瑞翁公司))的基于降冰片烯的聚合物。

[0064] 根据一个实施方式,在所述聚合物树脂中,可以采用选自聚碳酸酯、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚酯碳酸酯、聚丙烯和聚烯烃中的至少一种。例如,可以采用选自聚乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂、聚芳酯树脂和环聚烯烃树脂中的至少一种。

[0065] 根据一个实施方式,可以通过将所述碳纳米管与所述热塑性树脂的重量比设定为1:10至1000,例如,1:10至100,例如,1:50至100来有效地控制介电性质。

[0066] 根据一个实施方式,当将所述碳纳米管加入到所述热塑性树脂中时,所述碳复合材料可以具有2至60重量%的渗滤阈值。在这里,“渗滤阈值”用于表示通过将导电填料加入到所述树脂中而使所述树脂的体积电阻率由绝缘区域彻底变为导电区域时的导电填料的

含量(重量%)。

[0067] 所述碳纳米管可以包括两种以上的渗滤阈值差异在10至50重量%范围内的不同的碳纳米管。

[0068] 根据另一个实施方式,所述碳复合材料可以进一步包括相对于所述碳纳米管具有10至50重量%的渗滤阈值差异的另外的导电填料。

[0069] 所述导电填料可以为具有3.5nm至120nm的纤维直径的细石墨化纤维、具有120至500nm的纤维直径的细石墨纤维、具有3至12 μ m的纤维直径的碳纤维或具有1至500 μ m的直径的碳颗粒。

[0070] 此外,当所述树脂中的所述导电填料的总量在10至20质量%的范围内时,所述树脂复合物的体积电阻率的变化可以在 $10^{X\pm 1} \Omega \text{ cm}$ ($2 \leq X \leq 11$) 的范围内。

[0071] 根据一个实施方式,根据本发明的碳复合材料可以进一步包含选自如下的至少一种添加剂:抗微生物剂,脱模剂,热稳定剂,抗氧化剂,光稳定剂,增容剂,染料,无机添加剂,表面活性剂,成核剂,偶联剂,填料,增塑剂,冲击改性剂,掺合物,着色剂,润滑剂,抗静电剂,颜料,阻燃剂,和一种或多种前述内容的混合物。

[0072] 这样的添加剂可以以不影响根据本发明的复合物和模塑产品的物理性质(如冲击强度和电磁波屏蔽性能)的范围被包含,并且基于100重量份的所述聚合物树脂,可以以0.1至5重量份,例如,0.1至3重量份的量被包含。

[0073] 本发明的抗静电碳复合材料可以通过挤出、注射或挤出和注射形成模塑产品而应用于需要强度和导电性的抗静电产品。不过,可以适当地采用用于生产模塑产品的方法且不限于以上所述,只要其为本领域中采用的常规方法即可。

[0074] 具体而言,根据本发明,可以提供一种用于制造抗静电模塑产品的方法,包括以下步骤:

[0075] 使0.1至10重量%的碳纳米管与包含丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚苯乙烯的热塑性树脂混合;以及

[0076] 通过挤出、注射或它们的组合来生产抗静电模塑产品,

[0077] 其中,所述丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物与所述聚苯乙烯的含量比为1:9至8:2。

[0078] 能够通过以上所述的方法形成的模塑产品的实例包括但不限于用于电子元件的运送车、用于电子元件的输送管的涂覆材料以及用于电子元件的热成形托盘。

[0079] 根据一个实施方式,所述模塑产品可以,例如,具有 $7 \text{ g} \cdot \text{cm/cm}$ 以上的冲击强度和1%以下的耐磨性。所述冲击强度可以定义为悬臂梁冲击强度(Izod impact strength),并且可以通过根据ASTM D256的说明的实验方法测定。

[0080] 将参照以下实施例(包括对比实施例)来更加详细地解释本发明。然而,提供这些实施例仅用于说明的目的,而并非意图限制本发明的范围。

[0081] 实施例1至3和对比实施例1至3:碳复合材料的制造

[0082] 采用表1中所示条件下的碳材料来制备各碳复合材料。

[0083] 作为碳纳米管,采用了具有10nm的平均粒径和1 μ m的平均长度的多壁碳纳米管Nanocyl NC7000。

[0084] 作为碳黑,采用了KETJENBLACK EC-600JD(商品名,由Lion Akzo有限公司制造)。

[0085] 作为碳纤维,采用了HTA-CMF-0160-0H(以下也称为CF1;商品名,由东邦特耐克斯

有限公司 (TOHO TENAX Co., Ltd.) 制造) 和 HTA-CMF-0040-OH (以下也称为 CF2; 商品名, 由东邦特耐克斯有限公司制造)。

[0086] [表1]

[0087]

| | 热塑性树脂 | 热塑性树脂的含量比 | 碳材料 | 碳材料的含量 (重量%) | 渗滤阈值 (%) |
|---------|----------|-----------|--------------|--------------|----------|
| 实施例 1 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳纳米管 | 1.0 | 3 |
| 实施例 2 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳纳米管 | 1.5 | 2.5 |
| 实施例 3 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳纳米管 | 2.0 | 2 |
| 对比实施例 1 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳黑 | 8 | 7 |
| 对比实施例 2 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳黑 | 10 | 7 |
| 对比实施例 3 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳黑 | 12 | 6 |
| 实施例 4 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳纳米管/碳纤维 CF1 | 1.5/5 | 3/18 |
| 实施例 5 | ABS、聚苯乙烯 | 2:8 | 碳纳米管/碳纤维 CF2 | 3/5 | 3/50 |

[0088] ABS: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物

[0089] [渗滤阈值的评价方法]

[0090] 采用 Labo Plastomill (商品名, 由东洋精机械制作所 (Toyo Seiki Seisaku-sho, LTD.) 制造) 来捏合。首先, 将树脂引入研磨机中。当所述树脂熔化时, 引入碳纳米管和/或导电填料。捏合在树脂温度为 280°C, 混合机转速为 80rpm 以及捏合时间为 10 分钟的条件下进行。通过熔融压制将捏合的样品模塑为具有 100×100×2mm 的尺寸的平板, 并且测定其体积电阻率值。将表征体积电阻率从绝缘区域到导电区域的显著变化的碳填料的含量 (重量%) 认作渗滤阈值。

[0091] 按照如下方式测定电阻值: 采用具有比碳填料更低的电阻的银膏。将所述碳填料加入到银膏中以增加其在所述银膏中的含量。基于 100% 碳填料来评价所述电阻值。

[0092] 在具有 $10^8 \Omega \text{m}$ 以上的体积电阻率的模塑产品上凭借绝缘电阻计 (高电阻计, 商品名: R8340, 由爱德万测试股份有限公司 (ADVANTEST CORPORATION) 制造) 来测定所述模塑产品的体积电阻率。对于具有 $10^8 \Omega \text{m}$ 以下的体积电阻率的模塑产品采用 4-探针法 (商品名: Loresta HP MCP-T410, 由三菱化学公司 (Mitsubishi Chemical corporation) 制造)。

[0093] 制备实施例 1: 模塑产品的样品的制造

[0094] 在将温度曲线升高到 280°C 的同时, 将表 1 中的各碳复合材料从双螺杆挤出机 (L/D = 42, $\phi = 40 \text{ mm}$) 挤出, 以获得具有 0.2mm×0.3mm×0.4mm 的尺寸的丸粒。

[0095] 在注射温度 280°C 的扁平曲线条件下将制备的丸粒注入在注射机中以制备尺寸为

3.2mm、长度为12.7mm且呈狗骨形式的样品。

[0096] 实验实施例1:根据厚度测定表面电阻

[0097] 除了如表2所示的改变所述样品的厚度,以及与制备实施例1中相同的方式制备样品,并且测定表面电阻率之外。

[0098] 所述表面电阻值通过根据IEC60093标准的方法测定,并且显示于以下表2中。数字表示底数为10的指数,以及单位为(ohm/sq)。在以下表2中,T代表板厚度,其以mm表示,X表示超出测定范围。

[0099] [表2]

[0100]

| | 1.0T | 0.7T | 0.5T | 0.3T | 0.2T |
|--------|------|------|------|------|------|
| 实施例1 | 8~X | 11~X | X | X | X |
| 实施例2 | 5~6 | 6~7 | 8~9 | 9~12 | X |
| 实施例3 | 4~5 | 4~5 | 5 | 6~7 | 7~8 |
| 对比实施例1 | 7~X | 7~X | 8~X | 10~X | X |
| 对比实施例2 | 5~6 | 5~6 | 6 | 8~9 | X |
| 对比实施例3 | 4 | 4 | 4 | 4~5 | 5~6 |

[0101] 实验实施例2:冲击强度的测定

[0102] 采用根据制备实施例1的样品,根据ASTM D256标准来测定所述悬臂梁冲击强度。

[0103] 测定根据实施例3和对比实施例2的样品的冲击强度值,并且结果显示于以下表3中。

[0104] [表3]

[0105]

| | 测定条件 | 冲击强度(kg·cm/cm) |
|--------|-----------------|----------------|
| 实施例3 | 1/8", 23°C下, 缺口 | 9 |
| 对比实施例2 | 1/8", 23°C下, 缺口 | 3 |

[0106] 实验实施例3:耐磨性的评价

[0107] 采用根据制备实施例1的样品,通过根据ASTM F510标准的方法来评价所述耐磨性。

[0108] 测定根据实施例3和对比实施例2的样品的耐磨性值,并且结果显示于以下表4中。

[0109] [表4]

[0110]

| | 回合 | 耐磨性(%) | 平均数 |
|--------|----|--------|------|
| 实施例2 | 1 | 0.64 | 0.65 |
| | 2 | 0.71 | |
| | 3 | 0.59 | |
| 对比实施例2 | 1 | 1.40 | 1.35 |
| | 2 | 1.34 | |
| | 3 | 1.32 | |

[0111] 另外,对于耐磨性,对实施例3和对比实施例2进行了摩擦评价。

[0112] 通过在白纸上摩擦所述样品5次来进行所述摩擦评价,并且结果如图1所示。从图1所示的结果可以看出,在由于磨损造成的颗粒的脱落特性方面,根据实施例的样品要比根据对比实施例的样品更牢固。

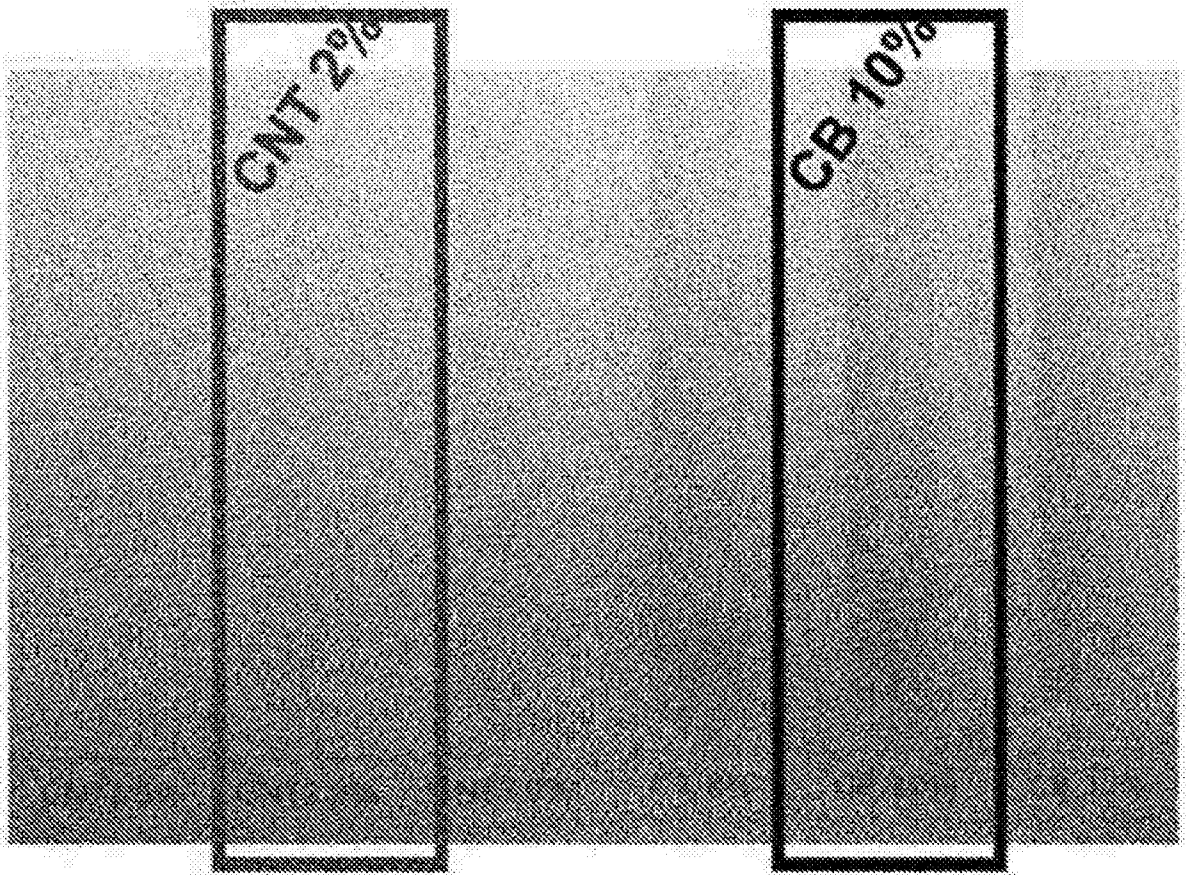
[0113] 实验实施例4:碳纳米管的静电分散性的评价

[0114] 碳黑和碳纳米管的静电分散特性通过摩擦静电测定法来测定,并且结果显示于图2中。

[0115] 从图2所示的结果可以看出,根据本发明的复合材料在相同的表面电阻下具有至少低10倍的摩擦电荷,因而展现出优异的静电分散特性。

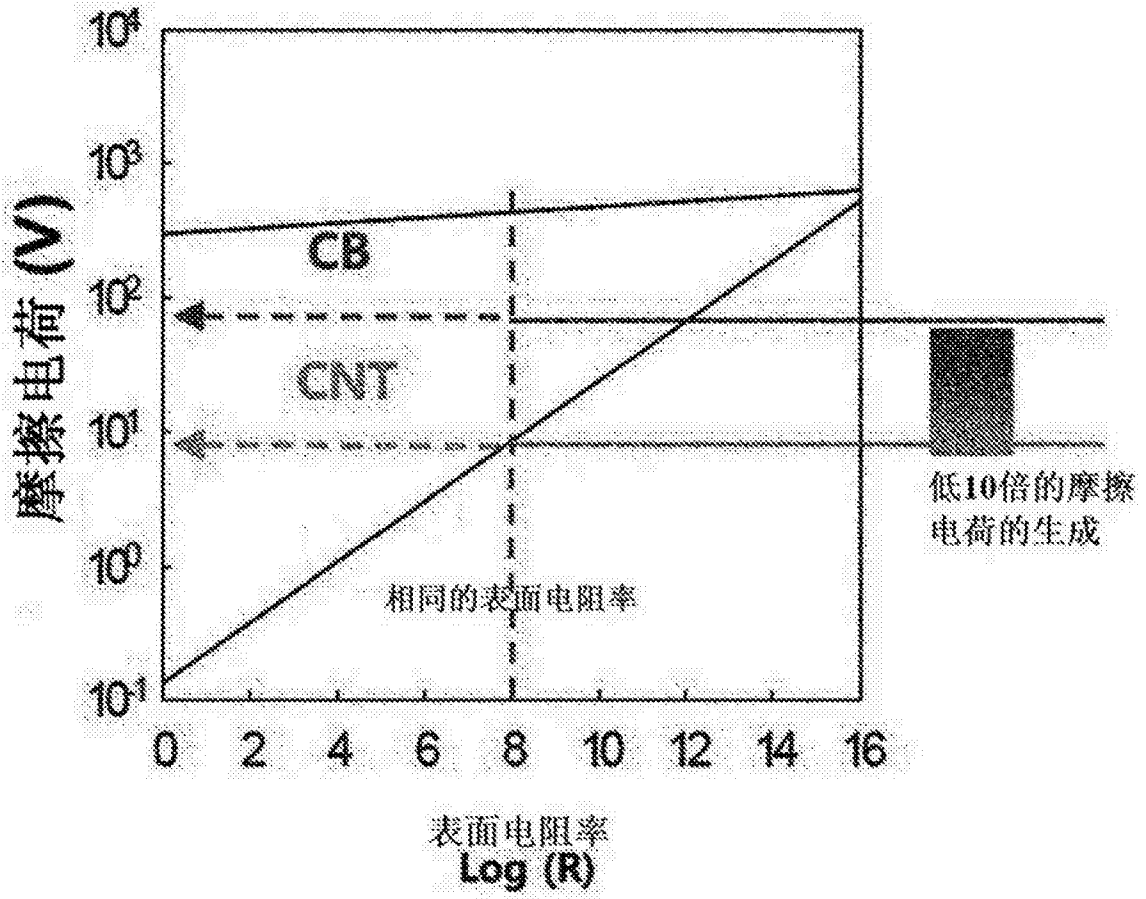
[0116] 尽管已经详细地描述了本发明的具体实施方式,但是本领域技术人员将会理解的是,这样的详细描述仅仅是优选的实施方式,并且本发明的范围并不限于此。因此,本发明的真实范围应当由所附权利要求及其等同物来定义。

摩擦评价



碳纳米管的脱落特性

图1



碳纳米管的静电分散特性

图2