

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

*D01F 9/127 (2006.01)*

*D01D 10/02 (2006.01)*

*B29C 70/14 (2006.01)*

[21] 申请号 200480012287.4

[43] 公开日 2006年6月7日

[11] 公开号 CN 1784516A

[22] 申请日 2004.5.7

[21] 申请号 200480012287.4

[30] 优先权

[32] 2003.5.9 [33] JP [31] 131118/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/006502 2004.5.7

[87] 国际公布 WO2004/099477 英 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.7

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 米竹孝一郎 高桥辰宏 山本龙之  
森田利夫

[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 21 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有线性的细碳纤维以及使用该纤维的树脂  
复合材料

[57] 摘要

一种通过粉碎气相生长碳纤维获得的细碳纤维，各纤维具有沿其轴延伸的空腔，并且外径为 1-1,000nm，长径比为 5-1,000，BET 比表面积为 2-2,000m<sup>2</sup>/g，其中通过 X 射线衍射法测量的碳纤维在(002)平面的平均层间距( $d_{002}$ )为 0.345 或更小，并且在拉曼散射光谱中波段(例如 1,341-1,349cm<sup>-1</sup>处)的峰高( $I_d$ )与波段(例如 1,570-1,578cm<sup>-1</sup>处)的峰高( $I_g$ )的比( $I_d/I_g$ )为 0.1-2，并且各纤维具有相对于其轴的 30°或更小的弯曲角；包含所述细碳纤维和作为基体的树脂的复合材料，其中通过施加外力使所述细碳纤维沿一个方向定向；及其生产方法和用途。本发明线性细碳纤维在基体中显示出优异的分散能力，并且容易通过施加外力定向，因此能够用于制备复合材料，其中仅

碳纤维或者细碳纤维和基体树脂二者沿一个方向定向。

1. 一种具有线性的细碳纤维，其中该碳纤维的各纤维丝具有相对于纤维丝纵向  $30^\circ$  或更小的弯曲角。

2. 根据权利要求 1 所述的细碳纤维，其中该碳纤维的各纤维丝包含沿其轴延伸的空腔，并且外径为 1-1,000 nm，长径比为 5-1,000，BET 比表面积为 2-2,000 $\text{m}^2/\text{g}$ ，其中通过 X 射线衍射法测量的碳纤维在 (002) 平面的平均层间距 ( $d_{002}$ ) 为 0.345 或更小，并且在所述碳纤维的拉曼散射光谱中波段 1,341-1,349 $\text{cm}^{-1}$  处的峰高 ( $I_d$ ) 与光谱中波段 1,570-1,578 $\text{cm}^{-1}$  处的峰高 ( $I_g$ ) 的比，即  $I_d/I_g$ ，为 0.1-2。

3. 根据权利要求 1 所述的细碳纤维，其一部分具有破碎表面。

4. 根据权利要求 1 所述的细碳纤维，其中硼以 0.001-5 质量%的量包含于构成所述碳纤维的晶体的内部或表面。

5. 根据权利要求 1 所述的细碳纤维，其在至少部分表面上具有导电材料层和/或对弱磁场有反应的金属或磁性材料层。

6. 根据权利要求 1 所述的细碳纤维，其在表面上具有含氧官能团。

7. 根据权利要求 1 所述的细碳纤维，其中各向异性磁化率为  $1 \times 10^{-4}$  或更高。

8. 一种细碳纤维，其以基于其总体的 10 体积%-90 体积%的量包含如权利要求 1-7 中任意一项所述的具有线性的细碳纤维，所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角。

9. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其包含如权利要求 1-8 中任意一项所述具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂，所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角，其中通过向该复合材料施加外力使仅仅所述细碳纤维沿一个方向定向。

10. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其包含如权利要求 1-8 中任意一项所述具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂，所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角，其中通过向该复合材料施加外力使所述

细碳纤维和基体树脂二者都沿一个方向定向。

11. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其包含如权利要求 1-8 中任意一项所述具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂，所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角，其中通过向该复合材料施加外力使所述细碳纤维沿一个方向排列，并且所述树脂基体沿与所述碳纤维相同的方向定向，该定向由碳纤维的排列诱发。

12. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其中包含如权利要求 1-8 中任意一项所述具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂，所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角，其中通过向该复合材料施加磁场使所述细碳纤维沿一个方向排列，并且所述树脂基体沿与所述碳纤维相同的方向定向，该定向由碳纤维的排列诱发。

13. 根据权利要求 9 或 10 所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其中所述具有线性的细碳纤维的量为 1-30 质量%。

14. 根据权利要求 9-11 中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其中除所述细碳纤维外，还包含 5-80 质量%的其中各纤维丝的外径为  $5-50\mu\text{m}$  的碳纤维。

15. 根据权利要求 9-11 中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其中所述树脂为热固性树脂、光固化树脂或热塑性树脂。

16. 一种生产由细碳纤维和树脂形成的复合材料的方法，其中细碳纤维沿一个方向定向，该方法的特征在于包括向包含具有线性的细碳纤维的树脂组合物施加外力。

17. 根据权利要求 16 所述的生产由细碳纤维和树脂形成的复合材料的方法，其中所述外力是磁场。

18. 一种导电材料，其包含如权利要求 9-15 中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料。

19. 一种导热材料，其包含如权利要求 9-15 中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料。

20. 一种具有摩擦特性的材料，其包含如权利要求 9-15 中任意一项所

述的由碳纤维和树脂形成的复合材料。

21. 一种纤维增强结构材料，其包含如权利要求 9-15 中任意一项所述的由碳纤维和树脂形成的复合材料。

## 具有线性的细碳纤维以及使用该纤维的树脂复合材料

### 相关申请的交叉参考

本专利是根据 35 U.S.C Section 111 (a) 递交的申请, 并且依照 U.S.C Section 119 (e) (1) 要求享有根据 35 U.S.C Section 111 (b) 于 2003 年 5 月 16 日递交的美国临时申请 60/470,896 的权益。

### 技术领域

本发明涉及具有可确保纤维丝优异定向的直线性的细碳纤维(该碳纤维以下简称为“线性细碳纤维”)。更特别地, 本发明涉及按照下述方法获得的线性细碳纤维: 在惰性气氛中于 2,000°C 或更高的高温下热处理气相生长的细碳纤维, 然后将这样处理的碳纤维粉碎, 从而使缠结的纤维丝聚集体分离, 或去除支化纤维丝的分支; 本发明还涉及包含所述线性细碳纤维和基体树脂的复合材料, 其中仅仅所述细碳纤维被定向, 或所述细碳纤维和基体树脂均被定向。

本发明线性细碳纤维在例如树脂的基体中具有优异分散性。在由碳纤维和基体树脂制备树脂复合材料的过程中, 当对该复合材料施加外力(例如磁场)时, 碳纤维可以沿特定的方向定向。另外, 基体树脂还通过碳纤维的作用而沿特定方向定向。所述树脂复合材料适合作为用于提高导电率、导热率或摩擦特性等的填料, 用作生产场致发射显示器(FED)的电子发射材料; 用作形成透明电极、电磁波屏蔽材料、定向薄膜等的材料。

### 背景技术

由于细碳纤维具有优异的性能, 例如高强度、高弹性模量和高导电率, 因而用于多种复合材料中。近年来, 随着电子技术的发展, 细碳纤维已经

被认为是具有前景的备选材料，用于生产电磁波屏蔽材料或抗静电材料的导电填料，并考虑作为用作施用到树脂上的静电涂料的填料，或透明、导电树脂的填料。另外，由于其具有优异的摩擦特性和耐磨性，细碳纤维已被考虑用于例如电刷和可变电阻中。另外，由于细碳纤维具有高导电率、高导热率阻抗和电子迁移阻抗，因此其已有利地用作为形成器件（例如大规模集成电路（LSI））的布线材料。

通过在惰性气氛中进行的热处理对有机纤维进行碳化而生产的传统碳纤维（例如聚丙烯腈（PAN）基碳纤维、沥青基碳纤维或纤维素基碳纤维），具有 5-10  $\mu\text{m}$  的较大直径，且导电率较低。因此，这样的碳纤维一般用作增强树脂、陶瓷材料等的原料。

在 20 世纪 80 年代，对于通过在过渡金属催化剂的存在下使气体（如炔）热分解而生产的气相生长碳纤维进行了研究。该方法已经成功地用于生产直径约 0.1 至约 0.2  $\mu\text{m}$ （约 100 至约 200nm）且长径比约 10-500 的碳纤维。

已经公开了通过例如下述方法生产的细碳纤维：其中将作为原料的有机化合物（如苯）和作为催化剂的有机-过渡金属化合物如（二茂铁）与载气一起加入高温反应炉从而在基体上生产碳纤维的方法（日本公开专利申请（kokai）第 60-27700 号）；其中碳纤维以分散状态生产的方法（日本公开专利申请（kokai）第 60-54998 号、（美国专利第 4,572,813 号））；或其中碳纤维在作为基底的反应炉壁上生长的方法（日本公开专利申请（kokai）第 7-150419 号）。

当这种细碳纤维在 2,000 $^{\circ}\text{C}$  或更高的温度下热处理时，碳纤维的结晶度得到显著增强（即碳纤维容易被石墨化），并且碳纤维的导电性得到提高。因此，这样处理的碳纤维被用作导电填料，例如作为树脂的填料或作为二次电池的添加剂。

这种细碳纤维的纤维丝的典型特征在于其形状和晶体结构。该纤维丝具有圆柱结构，其中包括在中心部分的非常细的空腔和多个围绕空腔生长的石墨层（graphene sheet）（六角碳层），从而形成生长环形式的同心圆

柱体。同时，在碳纤维已经在 2000℃或更高温度下热处理的情况下，推测所述碳纤维的纤维丝断面呈多角形状，并且在某些情况下，石墨层之间的距离扩大，形成了空隙。

这种细碳纤维纤维丝具有较小的直径，并且因此具有较大的长径比。纤维丝通常相互缠结，形成绒毛状的聚集体。

例如，当细碳纤维通过 CVD（化学气相沉积）在作为基底的反应炉炉壁上生长时，由于包含金属催化剂的原料连续供应到在反应炉壁上生长的细碳纤维上，因而细碳纤维以先前生长的碳纤维为基底进一步生长，产生形状如用冰覆盖的树的产物。

在是前述具有较大长径比的细碳纤维和如同冰覆盖的树的支化细碳纤维的情况下，碳纤维的纤维丝彼此强烈地相互作用，因此纤维丝缠结或彼此嵌入形成绒毛状或块状的聚集体。因此，当这样的细碳纤维与基体（如树脂或陶瓷材料）混合以制备复合材料时，细碳纤维不能均匀地分散于基体，并且所获得的复合材料不能达到期望的电、热和力学特性。

当将包含绒毛或块状聚集体的低堆密度细碳纤维与树脂捏合以制备复合材料时，在光学显微镜或透射式电子显微镜下观察该复合材料的薄片，发现所述薄片具有许多归因于包含在细碳纤维中的聚集体的黑点。在复合材料中，没有分散于树脂中的聚集体既不作为导电通路也不作为导热通路。因此，为了在复合材料中形成导电通路或导热通路，必须将加入到树脂中的细碳纤维量提高到高于通过例如模拟而计算出的水平。但是，当如上所述提高细碳纤维在树脂中的加入量时，就会出现其他问题，包括树脂的弹性下降和树脂与基体间的粘合力下降。

在不损害力学性能的前提下有效实现树脂复合材料的电、热和力学特性的方法包括使纤维在树脂中定向的方法。根据该方法，即使在树脂中加入少量细碳纤维，在所获树脂复合材料中也能形成导电通路或导热通路。

一种制备在树脂中定向的细碳纤维的方法是在单方向施加压力下将碳纤维和树脂模制为产品。例如，当使用挤出机在压力下模制上述细碳纤维与树脂的混合物时，细碳纤维可在树脂中沿挤出方向定向（日本公开专利

申请 (kokai) 第 2001-250894 号)。在该方法中, 因为在捏和过程中出现剪切应力, 碳纤维丝的聚集体可一定程度上分离。但是, 在该方法中, 所述聚集体没有被确实分离, 因此, 某些聚集体仍然保留在模制产物中。当在显微镜下仔细观察在模制产物中定向的碳纤维纤维丝时, 发现树脂中的纤维丝总体上沿与挤出方向平行的方向定向, 但是发现大多数这样定向的纤维丝在相对挤出方向  $\pm 30^\circ$  的角内倾斜。因此, 为了改善树脂复合材料的特性, 必须提高碳纤维的定向程度。

制备在树脂中定向的细碳纤维的另一种方法是将细碳纤维加入树脂 (例如热固性树脂) 中, 并向所获混合物施加磁场 (日本公开专利申请 (kokai) 第 2002-88257 号, 日本公开专利申请 (kokai) 第 2001-322139 号和日本公开专利申请 (kokai) 第 2002-273741 号)。这种方法利用了细碳纤维的特有性能, 即碳纤维的轴向磁性与其径向磁性不同。在与碳纤维轴向平行的方向上的抗磁化率低于在其径向上的抗磁化率, 且通常反磁性物质排斥磁场, 由此使体系能稳定。因此, 碳纤维轴固定在磁场方向, 即反磁性磁化强度降低到最低水平的方向。

常规细碳纤维, 如碳纳米管, 具有非常高的长径比和曲线结构。因此, 当这些常规细碳纤维与树脂混合物时, 即使向所获混合物施加磁场, 碳纤维也不能实现充分定向。在细碳纤维包含纤维丝聚集体的情况下, 彼此通过范德华力附着的纤维丝聚集体可借助磁场定向, 但是彼此缠结的纤维丝不能定向。同时, 在是支化细碳纤维的情况下, 支化纤维丝彼此干扰, 从而抑制了纤维丝沿磁场方向的重排。因此, 如果模制产物由这种细碳纤维形成, 则模制产物物理性能的各向异性, 即沿磁场方向的性能和沿与磁场垂直方向性能的比率变小。

## 发明内容

本发明的目的是提供可容易地借助外力定向的线性细碳纤维, 并提供包含该碳纤维的树脂复合材料。为了制备在与基体 (如树脂) 混合时具有优异分散性、附着力、导电率、导热率和摩擦特性的线性细碳纤维, 如下



制备线性细碳纤维: 在 2,000℃或更高温度下对气相生长细碳纤维进行热处理以发展石墨结构, 并且随后稍粉碎这样处理的碳纤维, 从而使缠结的纤维丝聚集体分离, 或使去除支化纤维丝分支。

为了通过施加外力(例如磁场)增强细碳纤维在基体中的定向程度, 首先必须增大碳纤维轴向(纵向)与径向磁化率各向异性(磁化率在轴向和径向上的差别), 其次必须降低碳纤维纤维丝之间的干扰和相互作用, 以使纤维丝可以在基体中自由旋转或移动。

为了解决上述问题, 本发明人发现, 当在 2,000℃或更高温度下对通过烃等的热分解获得的细碳纤维进行热处理以发展结晶性、并随后粉碎经这样处理的碳纤维时, 可以生产其中碳纤维的纤维丝间相互作用较小的线性细碳纤维。本发明人还发现, 通过将所述线性细碳纤维加入树脂并向所获混合物施加外力(如磁场), 可以制备树脂复合材料, 其中碳纤维和作为基体的树脂被高度定向, 并且所获复合材料具有优异的导电率和导热率。

因此, 本发明提供如下所述的能够在基体中高度定向的线性细碳纤维以及包含所述碳纤维的树脂复合材料。

1. 一种具有线性的细碳纤维, 其中该碳纤维的各纤维丝具有相对纤维丝纵向的 30° 或更小的弯曲角。

2. 根据上述第 1 项所述的细碳纤维, 所述碳纤维的各纤维丝具有沿其轴延伸的空腔, 并且外径为 1-1,000 nm, 长径比为 5-1,000, BET 比表面积为 2-2,000m<sup>2</sup>/g, 其中通过 X 射线衍射法测量的碳纤维在 (002) 平面的平均层间距 ( $d_{002}$ ) 为 0.345 或更小, 并且在所述碳纤维的拉曼散射光谱中, 波段 1,341-1,349cm<sup>-1</sup> 处的峰高 ( $I_d$ ) 与波段 1,570-1,578cm<sup>-1</sup> 处的峰高 ( $I_g$ ) 的比, 即  $I_d/I_g$ , 为 0.1-2。

3. 根据上述第 1 或第 2 项所述的细碳纤维, 其一部分具有破碎表面。

4. 根据上述第 1-3 项中任意一项所述的细碳纤维, 其中硼以 0.001-5 质量% 的量包含于构成所述碳纤维的晶体的内部或表面。

5. 根据上述第 1-4 项中任意一项所述的细碳纤维, 其在至少部分表面上具有导电材料层和/或对弱磁场有响应的金属或磁性材料层。

6. 根据上述第 1-5 项中任意一项所述的细碳纤维, 其在表面上具有含氧的官能团。

7. 根据上述第 1-6 项中任意一项所述的细碳纤维, 其中各向异性磁化率为  $1 \times 10^{-4}$  或更高。

8. 一种细碳纤维, 其以基于其总体的 10 体积% -90 体积% 的量包含如上述第 1-7 项中任意一项所述具有线性的细碳纤维, 所述碳纤维中的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角。

9. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料, 其包含如上述第 1-8 项中任意一项所述的具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂, 所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角, 其中通过向该复合材料施加外力使仅仅所述细碳纤维沿一个方向定向。

10. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料, 其包含如上述第 1-8 项中任意一项所述的具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂, 所述碳纤维的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角; 其中通过向该复合材料施加外力使所述细碳纤维和基体树脂都沿一个方向定向。

11. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料, 其包含如上述第 1-8 项中任意一项所述的具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂, 所述碳纤维中的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角, 其中通过向该复合材料施加外力使所述细碳纤维沿一个方向排列, 并且所述树脂基体沿与所述碳纤维相同的方向定向, 该定向由碳纤维的排列诱发。

12. 一种由细碳纤维和树脂形成的复合材料, 其包含如上述第 1-8 项中任意一项所述的具有线性的细碳纤维和作为基体的树脂, 所述碳纤维中的各纤维丝具有  $30^\circ$  或更小的弯曲角; 其中通过向该复合材料施加磁场使所述细碳纤维沿一个方向排列, 并且所述树脂基体沿与所述碳纤维相同的方向定向, 该定向由碳纤维的排列诱发。

13. 根据上述第 9 或 10 项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料, 其中所述具有线性的细碳纤维的量为 1-30 质量%。

14. 根据上述第 9-11 项中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复

合材料，其中除所述细碳纤维外，还包含 5-80 质量%的其中各纤维丝的外径为 5-50  $\mu\text{m}$  的碳纤维。

15. 根据上述第 9-11 项中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料，其中所述树脂为热固性树脂、光固化树脂或热塑性树脂。

16. 一种生产由细碳纤维和树脂形成的复合材料的方法，其中细碳纤维沿一个方向定向，该方法的特征在于包括向包含具有线性的细碳纤维的树脂组合物施加外力。

17. 根据上述第 16 项所述的生产由细碳纤维和树脂形成的复合材料的方法，其中所述外力是磁场。

18. 一种导电材料，其包含如上述第 9-15 项中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料。

19. 一种导热材料，其包含如上述第 9-15 项中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料。

20. 一种具有摩擦特性的材料，其包含如上述第 9-15 项中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料。

21. 一种纤维增强的结构材料，其包含如上述 9-15 项中任意一项所述的由细碳纤维和树脂形成的复合材料。

下面将详细描述本发明。

本发明线性细碳纤维是在研究气相生长细碳纤维的热处理和粉碎条件的过程中发现的，该研究的目的是使碳纤维在与基体（例如树脂）混合时具有优异的分散性、定向、导电率、导热率和摩擦特性。在本发明的线性细碳纤维中，碳纤维纤维丝之间的相互作用较小。因此，这种线性细碳纤维容易通过施加外力（如磁场）定向，并具有增强基体树脂定向的作用。

本发明由细碳纤维和树脂形成的复合材料（以下可简称为“树脂复合材料”）具有优异的导电率、导热率和摩擦特性，因此，这种复合材料可用于导电材料、导热材料、具有摩擦特性的材料、纤维增强结构材料等。

本发明线性细碳纤维可用作形成透明电极的填料，或用于电子装置的

热辐射元件、传热元件和精密仪器（如微齿轮）中具有摩擦特性的元件。另外，本发明线性细碳纤维可用作电磁波屏蔽材料，或在例如二次电池中赋予导电性的材料；或用于 FED 的发射体。此外，所述线性细碳纤维可用作使 OPC 鼓表面、印刷电路板等具有导电性的材料。

现参照附图（图 1-3）描述本发明的线性细碳纤维。在图 1 中，以实线示意性地表示细碳纤维的纤维丝。图 1 是显示线性细碳纤维纤维丝的示意图。偏离沿纤维丝的纵向延长的直线（图 1 中的标记数字 1）的角度被定义为“弯曲角”（图 1 中的标记数字 2），并且由弯曲角为  $30^\circ$  或更小的纤维丝构成的细碳纤维被定义为线性细碳纤维。弯曲角优选为  $1-30^\circ$ ，更优选为  $2-25^\circ$ 。具有不同弯曲角的纤维丝以整体存在于碳纤维中，但是优选所述碳纤维基本不包含具有  $50^\circ$  或更高弯曲角的纤维丝。在由弯曲角为  $30^\circ$  或更高的纤维丝构成的细碳纤维与树脂混合的情况下，当向所获混合物施加外力（如磁场）时，纤维丝相互接触，使细碳纤维难以在树脂中定向。

在细碳纤维是通过在氩气氛中、于  $2,800^\circ\text{C}$  对气相生长的细碳纤维进行热处理而获得的情况下，如图 2 的扫描电子显微照片所示（ $\times 15,000$ ），多根细碳纤维丝沿各个方向从一根细碳纤维丝延伸。而且，如该显微照片所示，某些相邻的细碳纤维结合在一起。在这种支化细碳纤维中，碳纤维的纤维丝不能彼此分离。因此，支化细碳纤维不能均匀地分散于例如树脂的基体中，也不能通过外力定向。

图 3 显示了如下获得的细碳纤维的扫描电子显微照片（ $\times 15,000$ ）：在氩气氛中、于  $2,800^\circ\text{C}$  对气相生长的细碳纤维进行热处理，然后利用高速旋转磨粉碎这样处理过的碳纤维，从而去除支化纤维丝的分支，并分离结合或聚集的纤维丝。由于碳纤维纤维丝之间的相互作用较小，因而这种线性细碳纤维可以均匀分散于树脂中。另外，所述线性细碳纤维可通过施加磁场而高度定向。

如上所述，本发明线性细碳纤维可如下获得：在惰性气氛中于  $2,800^\circ\text{C}$  对气相生长细碳纤维进行热处理，然后粉碎这样处理过的碳纤维。例如，

当热处理过的细碳纤维在短时间内通过撞击力粉碎时，碳纤维纤维丝的聚集体和支化的纤维丝可以被分离并去除分支，并且所获碳纤维在树脂中具有高度分散性。此外，当撞击力、压力、剪切力和摩擦力长时间施加于细碳纤维上时，所获碳纤维具有较小的长径比。当使用这种具有较小长径比的细碳纤维时，可以缩短碳纤维在树脂中定向所需要的时间。

一般而言，本发明中使用的气相生长细碳纤维能够通过使用有机-过渡金属化合物使有机化合物热分解而产生。

可用作细碳纤维原料的有机化合物的实例包括甲苯、苯、萘、乙烯、乙炔、乙烷、例如天然气和一氧化碳的气体及其混合物。其中，芳族烃，如甲苯和苯，是优选的。

有机-过渡金属化合物包含作为催化剂的过渡金属，并且是包含属于元素周期表 IVa、Va、VIa、VIIa 或 VIII 族金属作为过渡金属的有机化合物。有机-过渡金属化合物，如二茂铁或二茂镍，是优选的。

在本发明中，可用硫化合物作助催化剂。可以使用的硫化合物的实例包括硫（单质）、噻吩和各种硫醇。

细碳纤维通过下述步骤制造：将上述有机化合物和有机过渡金属化合物及需要时的助催化剂与例如氢的还原气体混合，并将所获混合物送入加热到 800-1,300℃ 的反应炉中，从而使反应进行。

通过调节有机化合物与还原气体的比例，可以控制所获碳纤维的直径。

可通过例如下述方法将原料送入反应炉：将原料气化然后送入反应炉的方法；利用载气（还原性气体）将原料以液体形式喷入反应炉的方法；或使用吹扫气（即部分载气）将原料气化然后送入反应炉的方法。优选使用其中利用载气将原料以液体形式喷入反应炉的方法。

为了增强细碳纤维与例如树脂基体的附着，可在惰性气氛中于 900-1,300℃ 对碳纤维进行热处理（烧制），以除去沉积在细碳纤维表面的有机物质，例如焦油。

此外，为了改善细碳纤维的各向异性磁化率，可以在惰性气氛中于 2,000-3,500℃ 对碳纤维进行热处理，从而增强其结晶性。

可使用任何炉对细碳纤维进行热处理，只要该炉可保持 2,000℃或更高、优选 2,300℃或更高的目标温度即可。该炉可以是通常使用的炉，例如阿切逊电炉、电阻炉和高频炉。如果合意，可以使用直接施加电流以加热粉末或模制材料的方法。

热处理在非氧化气氛中进行，优选在一种或多种稀有气体中进行，如氩、氦和氖。从生产率的角度着眼，热处理优选在尽可能短的时间内进行。如果长时间加热细碳纤维，碳纤维就被烧结形成聚集体，生产率就低。因此，在细碳纤维的中心被加热到目标温度后，碳纤维不需要在该温度下保持超过 1 个小时。

本发明线性细碳纤维的各纤维丝包含沿其轴延伸的空腔，并且具有 1-1,000 nm( 优选 10-200 nm )的外径，5-1,000( 优选 5-500, 更优选 10-200 )的长径比和 2-2,000m<sup>2</sup>/g ( 优选 10-200m<sup>2</sup>/g )的 BET 比表面积。通过 X 射线衍射仪测量的碳纤维在 (002) 平面的平均层间距 ( $d_{002}$ ) 为 0.345 或更小，优选 0.336-0.340 nm。在碳纤维的拉曼散射光谱中处于例如波段 1,341-1,349cm<sup>-1</sup> 或其附近的峰高 ( $I_d$ ) 与光谱中处于例如波段 1,570-1,578cm<sup>-1</sup> 或其附近的峰高 ( $I_g$ ) 的比，即  $I_d/I_g$ ，为 0.1-2。当所述碳纤维没有掺杂例如硼(下文描述)时，比率  $I_d/I_g$  优选为 0.1-0.5，而当所述碳纤维掺杂硼时，比率  $I_d/I_g$  优选为 0.6-1.5。本发明线性细碳纤维的各向异性磁化率优选为  $1 \times 10^{-4}$  或更高，更优选  $2 \times 10^{-4}$  或更高。

当 BET 比表面积超过 2,000m<sup>2</sup>/g 时，碳纤维不能被基体充分包覆。因此，如果由这种碳纤维制备树脂复合材料，复合材料就显示出降低的导电率、导热率和机械强度。

当具有超过 1,000 长径比(即碳纤维的长度与外径的比)的长碳纤维分散于树脂并通过施加外力定向时，碳纤维的纤维丝彼此接触，因此碳纤维不能充分地定向。

当通过 X 射线衍射仪测量的  $d_{002}$  超过 0.345 时；也就是没有完全形成石墨晶体，并且因此没有获得充分的各向异性磁化率(例如， $1 \times 10^{-4}$  或更高)，所述细碳纤维通常不能通过磁场定向。

为了增强在例如树脂的基体中的分散能力，对包含纤维丝的聚集体和支化纤维丝的这种石墨化的细碳纤维进行粉碎处理。为了分离纤维丝的聚集体并去除细碳纤维支化纤维丝分支，从而增强碳纤维在树脂中分散能力，可以使用粉碎装置，例如粉磨机、a novorotor、针磨、涡轮磨、离心分级磨或环磨。为了进一步获得具有低长径比并显示高度定向的细碳纤维，可以使用例如振动磨、球磨、行星式磨、喷射磨或胶体磨的粉碎装置。通过粉碎处理获得的本发明线性细碳纤维包含具有通过切除其表面的分支所形成的部分的纤维丝，或在其端部具有破碎表面的纤维丝。

为了进一步发展所述细碳纤维的结晶度并提高其导电率，在于惰性气氛 2,000-3,500 °C 下的热处理过程中，可以将碳纤维与硼化合物混合，如碳化硼 ( $B_4C$ )、氧化硼 ( $B_2O_3$ )、单质硼、硼酸 ( $H_3BO_3$ ) 和硼酸盐。

对于加入细碳纤维中的硼化合物的量没有特别限制，因为该量根据硼化合物的化学性质和物理性质而不同。例如，当使用碳化硼 ( $B_4C$ ) 时，碳化硼的量为基于已粉碎的细碳纤维总量的 0.05-10 质量%，优选 0.1-5 质量%。当在硼化合物的存在下对细碳纤维进行热处理时，构成这种石墨化细碳纤维的碳的结晶度（层间距  $d_{002}$ ）得到增强，并且所述碳纤维显示增强的导电率。

包含在构成细碳纤维的晶体的内部或表面的硼的量为 0.001-5 质量%，优选 0.01-5 质量%，更优选 0.1-3 质量%。为了提高细碳纤维的导电率或碳纤维与树脂的亲合力，优选以 0.1 质量% 或更高的量将硼加入碳纤维中。但是，由于可以在石墨层中取代碳的硼的量为约 3 质量%，当硼以 3 质量% 或更高（尤其是 5 质量% 或更高）的量加入细碳纤维中时，硼以碳化硼或氧化硼的形式存在于碳纤维中，这可能导致导电率下降。

为了提高细碳纤维的导电率和/或各向异性磁化率，可以在碳纤维的至少部分表面提供导电材料层和/或对弱磁场有响应的金属或磁性材料层。例如，在粉碎细碳纤维的过程中，碳纤维可以与例如铁、钴和镍的金属颗粒混合，与包含所述金属的金属间化合物颗粒混合，或与所述金属的氧化物颗粒混合，从而将这些颗粒以机械化学方式沉积在所述碳纤维表面。

可以通过例如 CVD、PVD（物理气相沉积）、电镀、化学镀、熔融金属注射和溶胶-凝胶法将例如铁、钴和镍的金属、包含所述金属的金属间化合物或所述金属的氧化物沉积在所述碳纤维的表面。

为了提高碳纤维的亲水性并增强碳纤维与基体的亲合性，可以对碳纤维进行氧化处理以在碳纤维表面引入含氧官能团；例如，酚羟基、羧基、苯醌基或内酯基。氧化处理方法包括空气氧化，即在空气中于 500℃-700℃ 下热处理；和使用氧化剂的方法，例如臭氧，含氧酸，例如过氧化氢的过氧化物，或例如溴或氯卤素。

本发明碳纤维包括含有前述具有线性的碳纤维的碳纤维，该碳纤维中的各纤维丝以 10-90 体积% 的量具有 30° 或更小的弯曲角。

包含于本发明树脂复合材料的线性碳纤维的量优选为 1-30 质量%。当该量小于 1 质量% 时，所述树脂复合材料中不能形成充足的导电和导热通路，反之，当该量超过 30 质量% 时，碳纤维的纤维丝在基体中彼此接触，这样，碳纤维在基体中的移动和旋转就遇到困难，并且所述碳纤维不能表现出充分的定向。

对用于本发明树脂复合材料的树脂没有特殊限制，但是优选使用热固性树脂、光固化树脂或热塑性树脂。

可以使用的热固性树脂的实例包括聚酰胺、聚醚、聚酯、聚酰亚胺、聚砜、环氧树脂、不饱和聚酯树脂和酚醛树脂。可以使用的热塑性树脂的实例包括锦纶树脂、聚乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂和聚丙烯酸酯树脂。

使碳纤维定向需要的时间依据树脂的粘度而变化。基体树脂的粘度越高，使碳纤维沿磁场方向定向需要的时间越长。在本发明树脂复合材料中使用的树脂的粘度优选为 1-1,000 Pa.s，更优选 5-100Pa.s。

使碳纤维在本发明树脂复合材料中定向的方法包括基于流动或基于剪切的方法，例如挤出模塑；或使用磁场或电场的方法。其中，利用碳纤维（其具有线性和发展的石墨晶体结构）的各向异性磁化率的磁场定向方法是优选的，因为该方法能够使碳纤维有效且高度地定向。产生磁场的



手段包括永久磁体和电磁体。磁场的磁通密度优选为 0.1-50 特斯拉，更优选 0.5-30 特斯拉，更优选 1-20 特斯拉。

通过使热固性树脂固化或通过使树脂在树脂熔融温度 ( $T_m$ ) 附近的温度下使热塑性树脂退火 (热处理) 可以使基体树脂在本发明树脂复合材料中定向，而利用例如磁场使线性细碳纤维定向。通过这样的方法，基体树脂沿作为基体树脂定向核心的线性细碳纤维的长度方向定向。

除上述细碳纤维外，本发明树脂复合材料还可以包含 5-80 质量% 的碳纤维 (该碳纤维各纤维丝的外径为 5-50  $\mu\text{m}$ )。

#### 附图简要说明

图 1 是显示本发明线性细碳纤维的纤维丝结构的截面示意图。

图 2 显示在实施例 1 中制备的支化细碳纤维的扫描电子显微照片 ( $\times 15,000$ )，该碳纤维没有经过粉碎。

图 3 显示在实施例 1 中制备的支化细碳纤维的扫描电子显微照片 ( $\times 15,000$ )，该碳纤维已经经过粉碎。

图 4 为利用四端法的电阻测量方法的示意图。

图 5 显示在实施例 4 中制备的树脂复合材料的光学显微照片 ( $\times 400$ )，其中线性细碳纤维和树脂沿磁场方向定向。

下面参考代表性实施例更详细地描述本发明，这些实施例不应解释为对本发明的限制。

通过分析在扫描显微镜下观察获得的碳纤维的亮视野图像，计算线性细碳纤维的线性 (相对于碳纤维长度方向的弯曲角)。

各向异性磁化率的测量方法包括下述三种典型方法：

(1) SQUID 方法 (超导量子干涉装置测量)，例如，精确磁性测量装置 MPMS-XLNS7min (Quantum Design Japan 产品)，

(2) 磁致旋光扭矩仪方法，和

(3) 悬浮方法。

通过实验证实，由各种方法测量的值实际上是相同的 (Jpn. J. Appl.

Phys. 第 40 卷, 2237 (2001) )。

在悬浮方法中, 例如, 将碳纤维分散于溶剂 (一般通过将溴化钙溶解于水中将溶剂的密度调整到与碳纤维相同) 中, 并利用电磁体 TM-WV8615MRC-156 (Tamagawa Co., Ltd 产品) 使该混合物在磁场内旋转定向。各向异性磁化率可由旋转速率、长径比和溶剂的粘度计算。

具体地, 各向异性磁化率  $X_a$  可通过下式确定:

$$X_a = 6 \eta \mu_o / \{ \tau F (D) B^2 \}$$

$\eta$ : 溶剂的粘度

$F (D)$ : 由长径比等计算出的形状系数

$\mu_o$ : 真空下的磁导率

$B$ : 磁通密度

$\tau$ : 旋转时间

#### 实施例 1: 线性细碳纤维的制备

将苯、二茂铁和硫 (质量比: 92 : 7 : 1) 一起混合, 从而制备液体原料。利用作为载气的氢气将该液体原料喷入已经加热到 1,200°C 的反应炉 (内径: 100 mm, 高: 2,500 mm)。该原料的加入量和氢气的流速分别被调整到 10 g/分钟和 60L/分钟。

将通过上述方法获得的产物 (150 g) 装入石墨制作的坩埚 (内径: 100 mm, 高: 150 mm) 中, 并在氩气氛中于 1,000°C 下烧制 1 小时。之后, 将所获产物在氩气氛中于 2,800°C 下石墨化 1 小时, 从而产生反应产物 (石墨化的碳纤维)。发现该碳纤维平均直径为 200nm, 长径比为 150, BET 比表面积为 10m<sup>2</sup>/g; 通过 X 射线衍射仪测量的  $d_{002}$  为 0.339 nm; 并且发现在该碳纤维的拉曼散射光谱中处于波段 1,341-1,349cm<sup>-1</sup> 处的峰高 ( $I_d$ ) 与光谱中处于波段 1,570-1,578cm<sup>-1</sup> 处的峰高 ( $I_g$ ) 比, 即  $I_d/I_g$ , 为 0.15。图 2 显示了该反应产物的扫描电子显微照片 ( $\times 15,000$ )。

将该反应产物 (60 g) 和不锈钢球 (直径: 10 mm) 放入不锈钢容器 (内体积: 2,000cm<sup>3</sup>) 中, 使用振动磨 (MB1 型振动磨, Chuo Kakohki Co.,

Ltd 的产品) 粉碎该产物 10 分钟, 从而产生平均直径为 200 nm 且长径比为 50 的石墨化细碳纤维, 该碳纤维的各纤维丝具有相对于纤维丝主轴的  $20^\circ$  或更小的弯曲角。图 3 显示了所述石墨化细碳纤维的扫描电子显微照片 ( $\times 15,000$ )。

通过悬浮法测量的该石墨化细碳纤维的各向异性磁化率为  $3.11 \times 10^{-4}$ 。

### 实施例 2: 线性细碳纤维的制备

将苯、二茂铁和硫(质量比: 92 : 7 : 1) 一起混合, 从而制备液体原料。利用作为载气的氢气将该液体原料喷入已经加热到  $1,200^\circ\text{C}$  的反应炉(内径: 100 mm, 高: 2,500 mm)。该原料的加入量和氢气的流速分别被调整到 10 g/分钟和 200L/分钟。

将通过上述方法获得的产物(150 g) 装入石墨制作的坩埚(内径: 100 mm, 高: 150 mm) 中, 并在氩气氛中于  $1,000^\circ\text{C}$  下烧制 1 小时。之后, 将所获产物在氩气氛中于  $2,800^\circ\text{C}$  下石墨化 30 分钟, 从而产生平均直径为 20nm 且长径比为 150 的石墨化碳纤维。

将该碳纤维(60 g) 和不锈钢球(直径: 10 mm) 放入不锈钢容器(内体积:  $2,000\text{cm}^3$ ) 中, 使用振动磨(MB1 型振动磨, Chuo Kakohki Co., Ltd 的产品) 粉碎处理该产物 10 分钟, 从而产生平均直径为 20 nm 且长径比为 50 的石墨化细碳纤维, 该碳纤维的各纤维丝具有相对于纤维丝主轴的  $20^\circ$  或更小的弯曲角。

### 实施例 3: 线性细碳纤维的制备

将苯、二茂铁和噻吩(质量比: 92 : 7 : 1) 一起混合, 从而制备液体原料。利用作为载气的氢气将该液体原料喷入已经加热到  $1,200^\circ\text{C}$  的反应炉(内径: 100 mm, 高: 2,500 mm)。该原料的加入量和氢气的流速分别被调整到 10 g/分钟和 60L/分钟。

将通过上述方法获得的产物(150 g) 装入石墨制作的坩埚(内径: 100

mm, 高: 150 mm) 中, 并在氩气氛中于 1,000℃ 下烧制 1 小时。之后, 将所获产物在氩气氛中于 2,800℃ 下石墨化 30 分钟, 从而产生平均直径为 200nm 且长径比为 1,200 的石墨化碳纤维。

利用 Microjet (Yakushin Kikai Seisakusho 的产品), 使上述获得的碳纤维 (100 g/分钟) 通过其中粉碎臂以 10,000 rpm 旋转的旋转磨以粉碎该碳纤维, 从而产生平均直径为 200nm 且长径比为 900 的石墨化细碳纤维, 所述碳纤维的各纤维丝具有相对于纤维丝主轴的 20° 或更小的弯曲角。

#### 对比例 1: 制备用于对比的细碳纤维

将苯、二茂铁和硫 (质量比: 92 : 7 : 1) 一起混合, 从而制备液体原料。将该原料于 180℃ 下气化, 利用作为载气的氢气将该气化的原料加入已经加热到 1,200℃ 的反应炉 (内径: 100 mm, 高: 2,500 mm)。该原料的加入量和氢气的流速分别被调整到 10 g/分钟和 60L/分钟。

将通过上述方法获得的产物 (150 g) 装入石墨制作的坩埚 (内径: 100 mm, 高: 150 mm) 中, 并在氩气氛中于 1,000℃ 下烧制 1 小时。之后, 将所获产物在氩气氛中于 2,800℃ 下石墨化 1 小时, 从而产生平均直径为 200nm 且长径比为 150 的卷曲石墨化碳纤维。

将该碳纤维 (60 g) 和不锈钢球 (直径: 10 mm) 放入不锈钢容器 (内体积: 2,000cm<sup>3</sup>) 中, 使用振动磨 (MB1 型振动磨, Chuo Kakohki Co., Ltd 的产品) 粉碎碳纤维 10 分钟, 从而产生平均直径为 200 nm 且长径比为 50 的石墨化细碳纤维, 该碳纤维的各纤维丝具有相对于纤维丝主轴的 40° 或更高的弯曲角。

表 1 显示了实施例 1-3 和对比例 1 的各石墨化细碳纤维的直径、长径比和弯曲角。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
纤维直径 (nm)	200	20	200	200
长径比	50	50	900	50
弯曲角	20° 或更小	20° 或更小	20° 或更小	40° 或更高

#### 实施例 4:

将实施例 1 中制备的线性石墨化细碳纤维 (10 质量%) 与不饱和聚酯树脂 (90 质量%) 混合, 并在真空下使所获得的混合物脱气, 从而制备树脂组合物。将该树脂组合物放入预定的模头中, 并施加磁场 (磁通密度: 10 特斯拉), 使磁力线的方向与模制产物的厚度方向一致, 从而使石墨化细碳纤维在模制产物中充分定向。之后, 使该模制产物在加热下固化以生产片状树脂复合材料 (厚 2.0 mm × 长 20 mm × 宽 20 mm)。通过下述方法评估细碳纤维在施加磁场后的定向以及树脂复合材料的导电率和导热率。结果示于表 2。图 5 显示了包含沿磁场方向定向的细碳纤维的树脂复合材料的光学显微照片 (×400)。

##### (1) 细碳纤维在施加磁场后的定向

在光学显微镜或透射电子显微镜下观察通过将树脂复合材料切片获得的试样。根据相对于与磁场方向平行的方向具有  $\pm 10^\circ$  定向角的碳纤维纤维丝的量按照下述标准评估所述细碳纤维的定向:

O: 80% 或更高;

A: 60% 或更高; 和

×: 低于 50%。

##### (2) 导电率

通过四端法确定树脂复合材料的导电率。图 4 显示了通过四端法测量导电率的工艺。如图 4 所示, 来自恒定电流源 (标记数字 7) 的恒定电流通过两个外端 (标记数字 3 和 6) 流过试样, 并且利用具有高输出阻抗的电压表 (标记数字 8) 测量以均匀间距 (w) 提供的两个内端 (标记数字 4

和 5) 之间的电压 (V)。由这些值通过下述等式 (1) 计算导电率 ( $\sigma$ )。

$$\sigma = I / (2\pi \times w \times V) \quad (1)$$

### (3) 导热率

通过热-交流电方法确定树脂复合材料的导热率。将试样夹在两电极之间，并向其中一个电极施加交流电，从而加热该试样的一个表面。通过另一个电极电阻的变化检测试样温度的变化。利用响应延迟测定温度变化 ( $\Delta T$ ) 的相位差 ( $\Delta\theta$ )。利用下述等式 (2) 计算热扩散系数 ( $\alpha$ )，并利用下述等式 (3) 计算导热率 ( $\lambda$ )：

$$\Delta\theta = \sqrt{\pi f / \alpha} \times d + \pi / 4$$

$\Delta\theta$ : 温度变化的相位差

f: 加热频率

d: 试样厚度

$\alpha$ : 热扩散系数

$$\lambda = \alpha \times CP \times \rho \quad (3)$$

$\lambda$ : 导热率

$\alpha$ : 热扩散系数

CP: 热容

$\rho$ : 密度

### 实施例 5:

按照与实施例 4 相似的方式，由实施例 2 中制备的石墨化细碳纤维(10 质量%) 和不饱和聚酯树脂(90 质量%) 制备片状树脂复合材料。按照与实施例 4 相似的方式，根据 (1) 细碳纤维在施加磁场后的定向、(2) 导电率和 (3) 导热率对这样制备的试样进行评估。结果示于表 2。

### 实施例 6:

按照与实施例 4 相似的方式，由实施例 3 中制备的石墨化细碳纤维(10 质量%) 和不饱和聚酯树脂(90 质量%) 制备片状树脂复合材料。按照与

实施例 4 相似的方式，根据 (1) 细碳纤维在施加磁场后的定向、(2) 导电率和 (3) 导热率对这样制备的试样进行评估。结果示于表 2。

#### 对比例 2:

按照与实施例 4 相似的方式，由对比例 1 中制备的石墨化细碳纤维(10 质量%)和不饱和聚酯树脂(90 质量%)制备片状树脂复合材料。按照与实施例 4 相似的方式，根据 (1) 所述细碳纤维在施加磁场后的定向、(2) 导电率和 (3) 导热率对这样制备的试样进行评估。结果示于表 2。

#### 对比例 3:

将实施例 1 中制备的石墨化细碳纤维(10 质量%)与不饱和聚酯树脂(90 质量%)混合，并在真空下使所获得的混合物脱气，从而制备树脂组合物。将该树脂组合物放入预定的模头中，并在加热下固化，但不施加磁场，从而制备片状树脂复合材料(厚 2.0 mm × 长 20 mm × 宽 20 mm)。按照与实施例 4 相似的方式，根据 (1) 所述细碳纤维在施加磁场后的定向、(2) 导电率和 (3) 导热率对这样制备的试样进行评估。结果示于表 2。

表 2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 2	对比例 3
磁场 (T)	10	10	10	10	无
碳纤维的定向	○	○	△	×	×
导电率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$5 \times 10^0$	$3 \times 10^{-1}$	$6 \times 10^0$	$1 \times 10^1$	$6 \times 10^1$
导热率 ( $\text{W/m} \cdot \text{k}$ )	2.0	2.5	2.2	1.5	1.0

#### 实施例 7:

将实施例 1 中制备的线性、石墨化细碳纤维(5 质量%)与聚碳酸酯(95 质量%)混合以制备树脂复合材料，并且将该树脂复合材料放入预定模头中。以 10°C/分钟的速率将所述树脂复合材料加热到 300°C 并在 300°C

下保持 60 分钟，施加磁场（磁通密度：3 特斯拉），使磁力线方向与模制产物的厚度方向一致。然后，以 10℃/分钟的速率将该模制产物冷却到室温，从而生产片状树脂复合材料（厚 2.0 mm × 长 20 mm × 宽 20 mm）。利用 X 射线衍射仪评估细碳纤维和树脂在施加磁场后的定向。结果示于表 3。

利用通过 X 射线衍射仪获得的定向有序参数（S）评估细碳纤维与树脂的定向。

$$S = 1/2 \times (3 \langle \cos^2\theta \rangle - 1)$$

$\theta$ : 偏离定向轴的角度

当碳纤维或聚合物完全随机排列时，S 为 0。随着碳纤维或聚合物被定向，S 接近 1，并且当碳纤维或聚合物完全定向（ $\theta = 0$ ）时，S 变为 1（参见 Naoyuki Koide 和 Kunisuke Sakamoto 著 "Liquid Crystal Polymer", Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 1988 年，第 15 和 16 页）。

#### 实施例 8:

将实施例 1 制备的线性、石墨化细碳纤维（5 质量%）与聚碳酸酯（95 质量%）混合以制备树脂复合材料，并且将该树脂复合材料放入预定模头中。以 10℃/分钟的速率将该树脂复合材料加热到 300℃并在 300℃下保持 60 分钟。然后以 10℃/分钟的速率将该树脂复合材料冷却到 220℃并在 220℃下保持 120 分钟，施加磁场（磁通密度：3 特斯拉），使磁力线方向与模制产物的厚度方向一致。然后，以 10℃/分钟的速率将该模制产物冷却到室温，从而生产片状树脂复合材料（厚 2.0 mm × 长 20 mm × 宽 20 mm）。利用 X 射线衍射仪评估细碳纤维和树脂在施加磁场后的定向。结果示于表 3。

#### 对比例 4:

将聚碳酸酯放入预定模头中，并以 10℃/分钟的速率热到 300℃并在 300℃下保持 60 分钟。然后以 10℃/分钟的速率将聚碳酸酯冷却到 220℃并在 220℃下保持 120 分钟，施加磁场（磁通密度：3 特斯拉），使磁力线



方向与模制产物的厚度方向一致，接着以 10℃/分钟的速率冷却到室温，从而生产片状树脂模制产物（厚 2.0 mm × 长 20 mm × 宽 20 mm）。利用 X 射线衍射仪评估树脂在施加磁场后的定向。结果示于表 3。

表 3

	实施例 7	实施例 8	对比例 4
磁场 (F)	3	3	3
碳纤维的定向	0.64	0.64	-
树脂的定向	0.02	0.65	0.01

### 工业适用性

本发明线性细碳纤维在例如树脂的基体中显示出优异的分散能力，并且容易通过施加外力而被定向，因此能够利用该碳纤维制备复合材料，其中仅碳纤维或者细碳纤维和基体树脂二者沿一个方向定向。

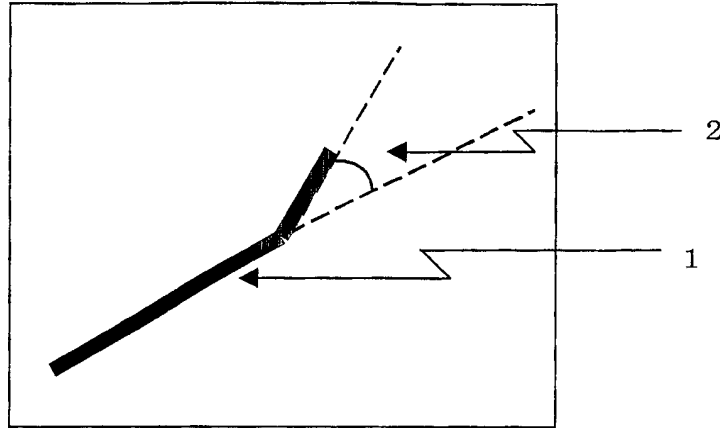


图 1



图 2

1000 nm



图 3

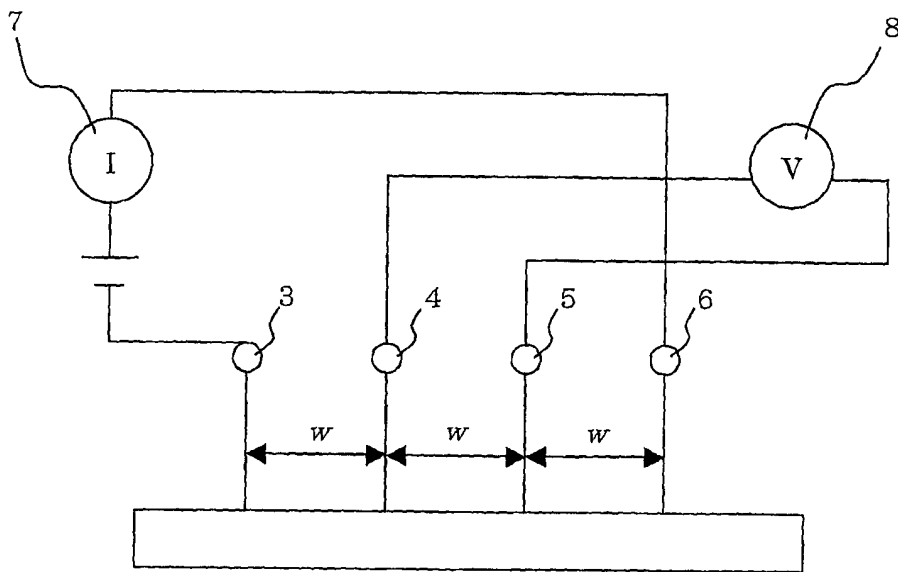
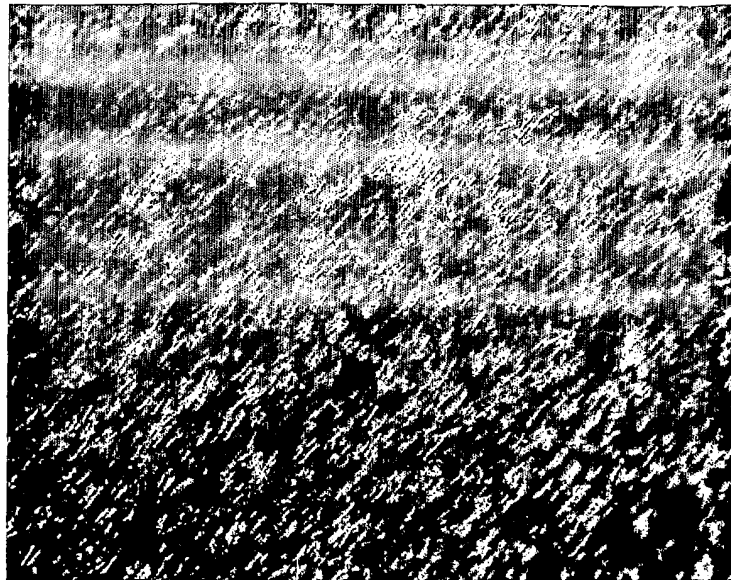


图 4



50 μm

图 5