

發明專利說明書 200427740

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93101664

※申請日期：93 年 01 月 20 日

※IPC 分類：

2005/20

壹、發明名稱：

(中) 以芳香族縮合系高分子覆膜之奈米碳管

(外) 芳香族縮合系高分子により被覆されたカーボンナノチューブ

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 帝人股份有限公司

(英) 帝人株式会社

代表人：(中) 1. 長島徹

(英)

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番七號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 疊開真之

(英) 疊開真之

地 址：(中) 日本國山口縣岩國市日之出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研究中心內

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

2. 姓 名：(中) 桑原廣明

(英) 桑原広明

地 址：(中) 日本國山口縣岩國市日之出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研究中心內

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

3. 姓 名：(中) 松村俊一

(英) 松村俊一

地 址：(中) 日本國山口縣岩國市日之出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研究中心內

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究
センター内

4.姓 名：(中) 佐藤和彦

(英) 佐藤和彦

地 址：(中) 日本国山口県岩国市日の出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研
究中心内

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究
センター内

5.姓 名：(中) 大森智

(英) 大森智

地 址：(中) 日本国東京都千代田区内幸町二丁目一番一號 帝人株式会社内

(英)

6.姓 名：(中) 本多勸

(英) 本多勸

地 址：(中) 日本国山口県岩国市日の出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研
究中心内

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究
センター内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/01/20 ; 2003-010783 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 2003/01/29 ; 2003-019966 ☒ 有主張優先權

3. 日本 ; 2003/04/02 ; 2003-098990 ☒ 有主張優先權

4. 日本 ; 2003/10/21 ; 2003-360618 ☒ 有主張優先權

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究
センター内

4.姓 名：(中) 佐藤和彦

(英) 佐藤和彦

地 址：(中) 日本国山口県岩国市日の出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研
究中心内

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究
センター内

5.姓 名：(中) 大森智

(英) 大森智

地 址：(中) 日本国東京都千代田区内幸町二丁目一番一號 帝人株式会社内

(英)

6.姓 名：(中) 本多勸

(英) 本多勸

地 址：(中) 日本国山口県岩国市日の出町二番一號 帝人股份有限公司岩國研
究中心内

(英) 日本国山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究
センター内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/01/20 ; 2003-010783 ☒ 有主張優先權

2. 日本 ; 2003/01/29 ; 2003-019966 ☒ 有主張優先權

3. 日本 ; 2003/04/02 ; 2003-098990 ☒ 有主張優先權

4. 日本 ; 2003/10/21 ; 2003-360618 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由芳香族縮合系高分子覆膜之奈米碳管、其製造方法、含彼之組成物、及其成形體者。

【先前技術】

奈米碳管因其結構而有顯示優良的強度與彈性率，極少量加入樹脂中可期待使樹脂的強度、彈性率大大提高。然而，奈米碳管不溶於樹脂及溶劑中，難充分分散於樹脂及溶劑中。

因此，奈米碳管的官能基導入或提高對溶劑的分散性正被討論著。例如 *Science* 280, 1253 (1998) 中報告，藉由硝酸、硫酸等於奈米碳管中導入羧酸基。

Scinece, 282,95, (1998) 中介紹藉由酸處理切斷奈米碳管，導入羧酸後，以氯化亞硫醯基使羧酸經醯基鹵化所得之醯基鹵化物與胺反應得到醯胺衍生物。然而，上述的方法的反應中使用氯化亞硫醯等之鹵化物時，不僅對環境產生壞影響，且所得之醯基鹵化物因反應性高而成為不安定物質，故難以分離生成。

又，*Scinece*, 282,95, (1998) 中有微細化碳纖維之報告例子，例如硝酸、硫酸等的存在下加熱或外加超音波下切斷單層奈米碳管成為微細化。即使藉由酸處理等奈米碳管切斷，進行經過濾等奈米碳管之分離處理時會有凝集現象，作為聚合物之複合材料使用時必須進一步實施分散處

(2)

理。

又，碳纖維的表面以聚合物覆膜之報告例子，可舉出特開平 3-287821 號公報中極細碳素原纖維之表面以聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯酸等聚烯烴覆膜進而改良表面的濕潤性之報告例子。

特開平 5-106163 號公報中記載碳素纖維表面上附著碳化二亞胺試藥，進而改善與聚醯胺、聚碳酸酯等熱塑性樹脂之界面的黏著性。

【發明內容】

發明的說明

本發明的目的為提供一種經芳香族縮合系高分子覆膜之奈米碳管、其製造方法、含彼之組成物、及其成形體。奈米碳管經由芳香族縮合系高分子覆膜後，可於樹脂及溶劑中充分分散，得到分散性及定向性優良之組成物。

【實施方式】

（對於奈米碳管）

作為使用於本發明中經芳香族縮合系高分子覆膜之奈米碳管，平均直徑為 300nm 以下，較佳為 0.3～250nm，更佳為 0.3～200nm，特佳為 0.4～100nm。平均直徑為 0.3nm 以下者實質上難以製造，而 300nm 以上者則分散改善效果較少故不佳。

又，平均方向比的較佳值之上限雖無限定，但下限以

(3)

5.0 以上，10.0 以下，更佳為 50.0 以上為佳。

奈米碳管的平均直徑及方向比可由電子顯微鏡觀察求得。例如進行 TEM (透過型電子顯微鏡) 測定，可測定出由該畫像直接至奈米碳管之直徑及縱方向長度。又，組成物中奈米碳管的型態可由例如切斷成與纖維軸平成之纖維斷面的 TEM (透過型電子顯微鏡) 測定作決定。

較佳的平均粒徑為 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。

且平均粒徑可由過去已知的粒度分佈計、粒徑測定裝置求得。作為測定方法雖可舉出光散亂法、激光多普勒法等但不限於這些。

作為奈米碳管的形狀，可為 graphene sheet 捲成圓筒狀，該圓筒可為單層者或複數層者。又 graphene sheet 堆積成杯狀者亦可。即，作為本發明的奈米碳管，較佳可舉出單層奈米碳管、多層奈米碳管、cup-stack 型奈米碳管。

這些奈米碳管可由過去公知的方法製造，可舉出氣相流動法、觸媒載持型氣相流動法、激光脫離法、高壓一氧化碳法、弧光放電法等，但不限定於這些。

(奈米碳管的前處理)

又，奈米碳管以芳香族縮合系高分子覆膜時，奈米碳管預先施予物理處理及／或化學處理為佳。

作為化學處理的較佳例子具體而言可舉出使用 pH

(4)

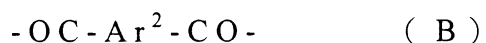
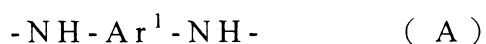
0.01 ~ 2 的強酸進行表現處理。藉由強酸處理可得到具有以羧酸或羥基為取代基的奈米碳管，且可提高對於溶劑或全芳香族聚醯胺的親合性並提升分散性。作為可使用的 pH 0.01 ~ 2 的強酸，例如可舉出硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸、重鉻酸、及這些混合酸等，其中以硝酸與硝酸或硫酸之混合酸、重鉻酸與硫酸的混合酸為佳，特別以使用濃度高者為佳。硝酸與硫酸的較佳混合比雖無特別限定，但以硝酸／硫酸（重量比）為 10／1 ~ 1／10 為佳。又，化學處理為超音波存在下處理時更佳。

作為物理處理的較佳例子可舉出球研磨、珠粒研磨、均質機、超音波處理、強力切斷處理等。將奈米碳管以球研磨、珠粒研磨、均質機等物理處理預先分散於溶劑中所調整的奈米碳管分散液作為奈米碳管使用為佳。

物理處理為未使用溶劑的乾式、使用有機溶劑、酸等之濕式皆可。且以並用物理處理與超音波處理為佳。又，作為溶劑可並用硫酸硝酸的混合液、硫酸過氧化氫的混合液等化學性氧化力強之的溶劑為佳。

（經全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管）

本發明的全芳香族聚醯胺為如下式（A）及（B）所成，



上述一般式（A）、（B）中， Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨

(5)

立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基所成，且滿足下述式 (1) 的全芳香族聚醯胺為佳。

$$0.8 \leq a / b \leq 4 / 3 \quad (1)$$

a 表示式 (A) 所表示的芳香族二胺之重複單位的莫耳數，b 表示式 (B) 所表示的芳香族二羧酸之重複單位的莫耳數。

上述的 Ar^1 、 Ar^2 可表示各獨立的碳數 6~20 的 2 價芳香族基，其具體例子為甲基伸苯基、對伸苯基、鄰伸苯基、2,6-萘基、2,7-萘基、4,4'-異丙叉二伸苯基、4,4'-二伸苯基、4,4'-二伸苯基硫基、4,4'-二伸苯基磺基、4,4'-二伸苯基酮基、4,4'-二伸苯基醚基、3,4'-二伸苯基醚基、間伸苯二甲基、對伸苯二甲基、鄰伸苯二甲基等。

這些芳香族基的氫原子中 1 個或複數各自獨立可表示由氟素、氯素、溴素等鹵素基；甲基、乙基、丙基、己基等碳數 1~6 的烷基；環戊基、環己基等碳數 5~10 的環烷基；苯基等碳數 6~10 的芳香族基取代。且上述式 (A) 及 / 或 (B) 的結構單位可為 2 種以上的芳香族基所成之共聚合物。

這些之中， Ar^1 表示間伸苯基、對伸苯基、3,4'-二伸苯基醚基為佳，以對伸苯基或對伸苯基與 3,4'-二伸苯基醚基並用時更佳，對伸苯基與 3,4'-二伸苯基醚基並用時其莫耳比為 1:0.8~1:1.2 的範圍為更佳。

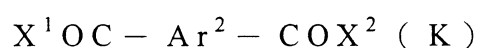
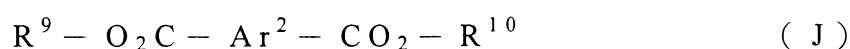
(6)

Ar^2 表示間伸苯基、對伸苯基為佳，其中對伸苯基更佳。

即，作為使用於本發明中的較佳具體例子可舉出 Ar^1 表示對伸苯基及／或 3, 4'-二伸苯基醚基， Ar^2 表示對伸苯基之全芳香族聚醯胺。其中 Ar^1 表示對伸苯基及 3, 4'-二伸苯基醚基， Ar^2 表示對伸苯基之共聚物，其中可舉出共聚合比（ Ar^1 的對伸苯基與 3, 4'-二伸苯基醚基的莫耳比）為 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2 的範圍之全芳香族聚醯胺。

這些全芳香族聚醯胺可由溶液聚合法、界面聚合法、熔融聚合法等過去公知的方法製造。聚合度可由芳香族二胺成分與芳香族二羧酸成分之比率來控制，作為所得聚合物的分子量，以 98 重量 % 濃硫酸中溶解 0.5 g / 100 mL 濃度之溶液於 30℃ 下所測定之特有黏度（inherent viscosity） η_{inh} 為 0.05 ~ 20 dL / g 時為佳，0.1 ~ 10 dL / g 時為更佳。

經由全芳香族聚醯胺覆膜的奈米碳管之製造方法，可舉出將至少 1 種的下述式（H）表示的芳香族二胺、與下述式（J）所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或至少 1 種的下述式（K）所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物，



R^9 、 R^{10} 表示各自獨立的碳數 6 ~ 20 的芳香族基、 Ar^1

(7)

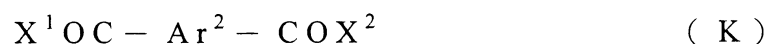
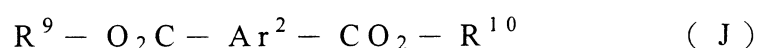
、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基， X^1 、 X^2 表示鹵素。

以同時滿足下述式 (2) 的比率裝入，

$$0.8 \leq c / d \leq 4 / 3 \quad (2)$$

c 表示式 (H) 所表示的芳香族二胺， d 表示上述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或上述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物之各裝入莫耳數；且加入奈米碳管 (N) 進行反應，其次將所得之反應物溶解於有機溶劑或酸性溶劑中，過濾、分離出經聚合物覆膜的奈米碳管的方法為佳。

或舉出將至少 1 種的下述式 (H) 表示的芳香族二胺、與下述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或至少 1 種的下述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物，



R^9 、 R^{10} 表示各自獨立的碳數 6~20 的芳香族基、 Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基， X^1 、 X^2 表示鹵素；

以同時滿足下述式 (2)' 的比率裝入下進行反應，

$$1 \leq c / d \leq 4 / 3 \quad (2)'$$

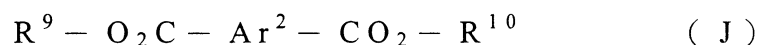
c 表示式 (H) 所表示的芳香族二胺， d 表示上述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或上述式 (K) 所表

(8)

示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物之各裝入莫耳數；與胺基末端為羧酸衍生物所成的末端相比，合成較多全芳香族聚醯胺後，再與於 pH 0.01~2 的酸性溶液中進行表面處理所得之奈米碳管（N）進行反應，所得之反應物溶解於有機溶劑或酸性溶劑中經聚合物覆膜之奈米碳管經過濾、分離之方法為佳。

即，由如上述的全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管，可依據以下的〔方法 1〕、〔方法 2〕、〔方法 3〕或〔方法 4〕以工業性且良好的生產性製造出。

〔方法 1〕將下述式（H）及（J）所表示的單體以所定比例下加熱反應得到聚合物的方法：



上述式（H）、（J）中， Ar^1 、 Ar^2 表示與各全芳香族聚醯胺的組成相關說明之 Ar^1 、 Ar^2 相同，又式（J）中 R^9 、 R^{10} 表示各自獨立的碳數 6~20 的 1 價芳香族基，具體而言為伸苯基、萘基、二伸苯基、異丙叉二苯基、二苯醚基、二苯硫化基、二苯基磺基、二苯酮基等。這些芳香族基的氫原子中 1 個或複數個表示各獨立可由氟素、氯素、溴素等鹵素基；甲基、乙基、丙基、己基等碳數 1~6 的烷基；環戊基、環己基等碳數 5~10 的環烷基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基等取代者。其中 Ar^1 表示間伸苯基、對伸苯基、3,4'-二伸苯基醚基為佳，對伸苯基、或並用對伸苯基與 3,4'-二伸苯基醚基者更佳。

(9)

Ar^2 表示間伸苯基、對伸苯基為佳，對伸苯基更佳。

上述〔方法 1〕中，各單體（反應成分）的莫耳數必須同時滿足下述式（2）的比率裝入，

$$0.8 \leq c/d \leq 4/3 \quad (2)$$

c 表示式（H）所表示的芳香族二胺，d 表示上述式（J）所表示的芳香族二羧酸二芳基酯的各裝入莫耳數。即，c/d 比 0.8 小時或比 4/3 大時，無法得到聚合度充分的聚合物。作為 c/d 的下限以 0.9 以上為適當，較佳為 0.93 以上，更佳為 0.95 以上者。又，作為 c/d 的上限，以 1.25 以下為適當，較佳為 1.2 以下。因此，本發明的 c/d 的最佳範圍為 $0.95 \leq c/d \leq 1.2$ 。

〔方法 1〕中，反應可採用溶劑中進行反應、無溶劑的加熱熔融反應之任一方法，其中例如以後述的反應溶劑中攪拌，使其加熱反應者為佳。反應溫度為 100℃ 至 380℃ 為佳，180℃ 至 350℃ 為更佳。若溫度比 100℃ 低時無法進行反應，若溫度比 380℃ 高時其為反應聯胺之沸點以上，或較易引起分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應可於加壓下至減壓下進行，但一般為常壓下至減壓下進行。較佳為除去所生成的酚等單羥基化合物後再進行反應。加熱熔融反應時的減壓下進行較佳，使用反應媒體時以常壓下進行反應為適當。

反應於一般無觸媒下亦可進行，但若必要可使用酯交換觸媒。作為本發明所使用的酯交換觸媒，可舉出所謂三

(10)

氧化錫之錫化合物、乙酸第一錫、辛酸錫、二丁基錫氧化物、二丁基錫二丙酸酯之錫化合物、如乙酸鈣之鹼土類金屬鹽、碳酸鈉、如碳酸鉀之鹼金屬鹽等、亞磷酸二苯、亞磷酸三苯基等亞磷酸。又，反應時的防氧化劑等可並用各種添加劑為佳。

除 (H)、(J) 以外，反應前的奈米碳管 (N) 以滿足式 (3) 的比率下加入進行反應為佳。

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

式中，(x) 表示芳香族二胺 (J) 及芳香族二羧酸二芳基酯 (K) 之重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份。

其中，奈米碳管 (N) 與先前者同義。

上述重量比 (n) / (x) 若比 0.001 小時，聚合物中的奈米碳管成分的單離較為困難而不佳。又，重量比 (n) / (x) 若比 100 大時，奈米碳管的聚合物之覆膜未充分故不佳。由本發明者的研究中，得知上述式 (3) 中， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ 的範圍為佳， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ 的範圍為特佳。

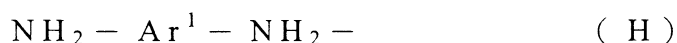
上述反應可於無溶劑下進行，但若必要可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺、二苯醚、二氯甲烷、氯仿、四氫呋喃、水等溶劑。這些溶劑可單獨使用或組合 2 種以上使用為佳。

所得之反應物於有機溶劑或酸性溶劑，例如於硫酸、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲

(11)

基丙烯醯胺等中一旦溶解後可得到經全芳香族聚酯覆膜之奈米碳管。又，上述溶劑中氯化鋰、氯化鈣等溶劑中並用可溶性鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽為佳。

〔方法 2〕將下述一般式 (H)、(K) 的各反應成分 (單體) 以所定比率下同時反應得到聚合物的方法：



上述式 (H)、(K) 中， Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 的 2 價芳香族基，更詳細而言各全芳香族聚醯胺之說明所敘述之 Ar^1 、 Ar^2 相同。上述一般式 (E) 中的 X^1 、 X^2 表示鹵素，具體而言為氟素、氯素、溴素、碘素。其中以反應性、安定性、經濟性來看以氯素為佳。

本發明的〔方法 2〕中，各單體 (反應成分) 的莫耳數必須同時滿足下述式 (2) 的比率裝入，

$$0.8 \leq c / d \leq 4 / 3 \quad (2)$$

c 表示式 (H) 所表示的芳香族二胺，d 表示上述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物的各裝入莫耳數。

上述 c / d 比 0.8 小時或比 $4 / 3$ 大時，無法得到聚合度充分的聚合物。作為 c / d 的下限以 0.9 以上為適當，較佳為 0.93 以上，更佳為 0.95 以上者。又，作為 c / d 的上限，以 1.25 以下為適當，較佳為 1.2 以下。因此，本發明的 c / d 的最佳範圍為 $0.95 \leq c / d \leq 1.2$ 。

該〔方法 2〕中，反應溫度為 -20°C 至 100°C 為佳，

(12)

- 5℃ 至 50℃ 為更佳。若溫度比 - 20℃ 低時無法進行反應，若溫度比 100℃ 高時較易引起原料的分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應可於後述的反應溶劑中進行加熱反應為佳。

藉由反應所生成的鹵化氫可與鹼性物質中和後除去而取出所生成的全芳香族聚醯胺。該聚合物可因應必要洗淨、純化，亦可使用中和後的反應溶液經濃度調整成成形原液者。

上述〔方法 2〕中，反應時可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺、二苯碇、二氯甲烷、氯仿、四氫呋喃、水等溶劑。這些溶劑可單獨使用或組合 2 種以上使用為佳。又，上述溶劑中氯化鋰、氯化鈣等溶劑中並用可溶性鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽為佳。

本發明中除 (H)、(K) 以外，反應前的奈米碳管 (N) 以滿足式 (3) 的比率下加入進行反應為特徵。

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

式中，x 表示芳香族二胺 (J) 及芳香族二羧酸二醯基鹵化物 (L) 所成之單體成分之重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份。

其中，奈米碳管 (N) 與先前者同義。

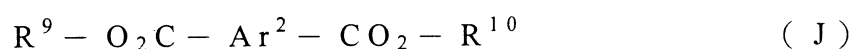
上述重量比 (n) / (x) 若比 0.001 小時，聚合物中的奈米碳管成分的單離較為困難而不佳。又，重量比 (n) / (x) 若比 100 大時，奈米碳管的聚合物之覆膜未充

(13)

分故不佳。由本發明者的研究中，得知上述式（3）中， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ 的範圍為佳， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ 的範圍為特佳。

所得之反應物於有機溶劑或酸性溶劑、例如溶解於硫酸、N-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺等後過濾，可得到經全芳香族聚酯覆膜之奈米碳管。

〔方法 3〕將下述式（H）及（J）所表示的單體以所定比例下加熱反應得到胺末端比羧酸衍生物所成末端多之聚合物的方法：



上述式（H）、（J）中， Ar^1 、 Ar^2 表示與各全芳香族聚醯胺的組成相關說明之 Ar^1 、 Ar^2 相同，又式（J）中 R^9 、 R^{10} 表示各自獨立的碳數 6~20 的 1 價芳香族基，具體而言為伸苯基、萘基、二伸苯基、異丙叉二苯基、二苯醚基、二苯硫化基、二苯基磺基、二苯酮基等。這些芳香族基的氫原子中 1 個或複數個表示各獨立可由氟素、氯素、溴素等鹵素基；甲基、乙基、丙基、己基等碳數 1~6 的烷基；環戊基、環己基等碳數 5~10 的環烷基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基等取代者。其中 Ar^1 表示間伸苯基、對伸苯基、3,4'-二伸苯基醚基為佳，對伸苯基、或並用對伸苯基與 3,4'-二伸苯基醚基者更佳。 Ar^2 表示間伸苯基、對伸苯基為佳，對伸苯基更佳。

(14)

本發明的〔方法 3〕中，各反應成分（單體）的莫耳數必須同時滿足下述式（2）' 的比率裝入，

$$1 \leq c / d \leq 4 / 3 \quad (2)'$$

c 表示式（H）所表示的芳香族二胺，d 表示上述式（J）所表示的芳香族二羧酸二芳基酯的各裝入莫耳數。

上述 c / d 比 1 小時無法得到胺末端較多之全芳香族聚醯胺。上述 c / d 若比 4 / 3 大時，難以得到聚合度充分的聚合物。作為 c / d 的較佳上限為 1.25 以下，較佳為 1.2 以下。因此，本發明的〔方法 3〕的 c / d 的最佳範圍為 $1 \leq c / d \leq 1.2$ 。

其中所謂胺末端較多的全芳香族聚醯胺，全末端之 60% 以上為佳，較佳為 80% 以上之胺基所成之全芳香族聚醯胺。

〔方法 3〕中，反應可採用溶劑中進行反應、無溶劑的加熱熔融反應之任一方法，其中例如以後述的反應溶劑中攪拌，使其加熱反應者為佳。反應溫度為 100℃ 至 380℃ 為佳，180℃ 至 350℃ 為更佳。若溫度比 100℃ 低時無法進行反應，若溫度比 380℃ 高時其為反應聯胺之沸點以上，或較易引起分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應可於加壓下至減壓下進行，但一般為常壓下至減壓下進行。較佳為除去所生成的酚等單羥基化合物後再進行反應。加熱熔融反應時的減壓下進行較佳，使用反應媒體時以常壓下進行反應為適當。

(15)

反應於一般無觸媒下亦可進行，但若必要可使用酯交換觸媒。作為本發明所使用的酯交換觸媒，可舉出所謂三氧化錫之錫化合物、乙酸第一錫、辛酸錫、二丁基錫氧化物、二丁基錫二丙酸酯之錫化合物、如乙酸鈣之鹼土類金屬鹽、碳酸鈉、如碳酸鉀之鹼金屬鹽等、亞磷酸二苯、亞磷酸三苯基等亞磷酸。又，反應時的防氧化劑等可並用各種添加劑為佳。

上述所得之胺末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管 (N) 以滿足式 (3) 的比率下加入進行反應為特徵。

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

式中，x 表示胺末端較多之全芳香族聚醯胺之重量份，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份。

其中，奈米碳管 (N) 與先前者同義，其餘 pH 0.01 ~ 2 的酸性溶液中進行表面處理所得者。

上述式 (3) 中的重量比 (n) / (x) 若比 0.001 小時，聚合物中的奈米碳管成分的單離較為困難而不佳。又，重量比 (n) / (x) 若比 100 大時，奈米碳管的聚合物之覆膜未充分故不佳。由本發明者的研究中，得知上述式 (3) 中， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ 的範圍為佳， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ 的範圍為特佳。

[方法 3] 中，作為胺基末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管 (N) 反應之方法，雖無特別限定，但可舉出胺基末端較多的全芳香族聚醯胺之溶劑溶液中使奈米碳管 (N) 反應之方法。全芳香族聚醯胺因耐熱性較為高故熔

(16)

融時必須高溫。或亦有無須熔融者。由此點來看於溶液中可反應者為佳。

該〔方法 3〕中胺基末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管（N）進行反應時的反應溫度雖無特別限定，但以 0℃ 至 250℃ 為佳，30℃ 至 200℃ 為更佳。若溫度比 0℃ 低時無法進行反應，若溫度比 250℃ 高時較易引起原料分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應於後述的反應溶劑中進行加熱反應為佳。

上述胺基末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管（N）反應時可使用使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺、二苯碇、二氯甲烷、氯仿、四氫呋喃、水等溶劑。這些溶劑可單獨使用或組合 2 種以上使用為佳。又上述溶劑可並用可溶於氯化鋰、氯化鉀等溶劑之鹼性金屬鹽或鹼土類金屬鹽為佳。

所得之反應物於有機溶劑或酸性溶劑，例如溶解於硫酸、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺等中後過濾可得到經全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。又，上述溶劑中氯化鋰、氯化鈣等溶劑中並用可溶性鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽為佳。

〔方法 3〕所得之經胺基末端較多的全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管為全芳香族聚醯胺的胺基末端，與酸性溶液中進行表面處理的奈米碳管之羧基末端之間藉由共鍵結及／或離子相互作用之相互作用而覆膜於全芳香族聚醯胺

(17)

中。

〔方法 4〕將下述一般式 (H)、(K) 的各反應成分 (單體) 以所定比率下同時反應得到胺基末端比羧酸衍生物末端多之聚合物的方法：



上述式 (H)、(K) 中， Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 的 2 價芳香族基，更詳細而言各全芳香族聚醯胺之說明所敘述之 Ar^1 、 Ar^2 相同。上述一般式 (E) 中的 X^1 、 X^2 表示鹵素，具體而言為氟素、氯素、溴素、碘素。其中以反應性、安定性、經濟性來看以氯素為佳。

本發明的〔方法 4〕中，各反應成分 (單體) 的莫耳數必須同時滿足下述式 (2) 的比率裝入，

$$1 \leq c/d \leq 4/3 \quad (2)$$

c 表示式 (H) 所表示的芳香族二胺，d 表示上述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物的各裝入莫耳數。

上述 c/d 比 1 小時無法得到胺基末端較多之全芳香族聚醯胺。上述 c/d 若比 $4/3$ 大時，難以得到聚合度充分的聚合物。作為 c/d 的較佳上限為 1.25 以下，較佳為 1.2 以下。因此，本發明的〔方法 4〕的 c/d 的最佳範圍為 $1 \leq c/d \leq 1.2$ 。

其中所謂胺基末端較多的全芳香族聚醯胺，全末端之 60% 以上為佳，較佳為 80% 以上之胺基所成之全芳香族

(18)

聚醯胺。

該〔方法 4〕中，反應溫度為 -20°C 至 100°C 為佳， -5°C 至 50°C 為更佳。若溫度比 -20°C 低時無法進行反應，若溫度比 100°C 高時較易引起原料的分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應可於後述的反應溶劑中進行加熱反應為佳。

藉由反應所生成的鹵化氫可與鹼性物質中和後除去而取出所生成的全芳香族聚醯胺。該聚合物可因應必要洗淨、純化，亦可使用中和後的反應溶液經濃度調整成成形原液者。

上述〔方法 4〕中，反應時可使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺、二苯碇、二氯甲烷、氯仿、四氫呋喃、水等溶劑。這些溶劑可單獨使用或組合 2 種以上使用為佳。又，上述溶劑中氯化鋰、氯化鈣等溶劑中並用可溶性鹼金屬鹽或鹼土類金屬鹽為佳。

本發明的〔方法 4〕中，上述所得之胺基末端較多之全芳香族聚醯胺較佳於 pH $0.01 \sim 2$ 的酸性溶液中進行表面處理所得之奈米碳管 (N) 以滿足式 (3) 的比率下加入進行反應為特徵。

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

式中，x 表示胺基末端較多之全芳香族聚醯胺之重量份，(n) 表示於 pH $0.01 \sim 2$ 的酸性溶液中進行表面處理所得之奈米碳管 (N) 的重量份。

(19)

其中，奈米碳管（N）與先前者同義，但為於 pH 0.01~2 的酸性溶液中進行表面處理所得者。

上述重量比（n）／（x）若比 0.001 小時，聚合物中的奈米碳管成分的單離較為困難而不佳。又，重量比（n）／（x）若比 100 大時，奈米碳管的聚合物之覆膜未充分故不佳。由本發明者的研究中，得知上述式（3）中， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ 的範圍為佳， $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ 的範圍為特佳。

〔方法 4〕中，作為胺基末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管（N）反應之方法，雖無特別限定，但可舉出胺基末端較多的全芳香族聚醯胺之溶劑溶液中使奈米碳管（N）反應之方法。全芳香族聚醯胺因耐熱性較為高故熔融時必須高溫。或亦有無須熔融者。由此點來看於溶液中可反應者為佳。

該〔方法 4〕中胺基末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管（N）進行反應時的反應溫度雖無特別限定，但以 0℃ 至 250℃ 為佳，30℃ 至 200℃ 為更佳。若溫度比 0℃ 低時無法進行反應，若溫度比 250℃ 高時較易引起原料分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應於後述的反應溶劑中進行加熱反應為佳。

上述胺基末端較多的全芳香族聚醯胺與奈米碳管（N）反應時可使用使用 N-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺、二苯胺、二氯甲烷、

(20)

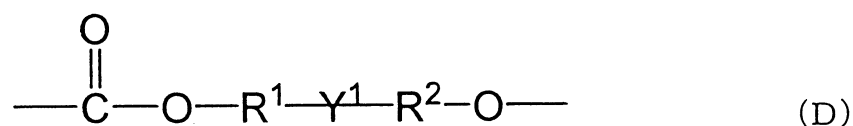
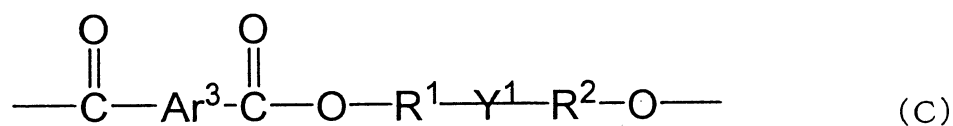
氯仿、四氫呋喃、水等溶劑。這些溶劑可單獨使用或組合 2 種以上使用為佳。又上述溶劑可並用可溶於氯化鋰、氯化鉀等溶劑之鹼性金屬鹽或鹼土類金屬鹽為佳。

所得之反應物於有機溶劑或酸性溶劑，例如溶解於硫酸、1-甲基-2-吡咯烷酮、1-環己基-2-吡咯烷酮、二甲基丙烯醯胺等中後過濾可得到經全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。

〔方法 4〕所得之經胺基末端較多的全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管為全芳香族聚醯胺的胺基末端，與酸性溶液中進行表面處理的奈米碳管之羧基末端之間藉由共鍵結及／或離子相互作用之相互作用而覆膜於全芳香族聚醯胺中。

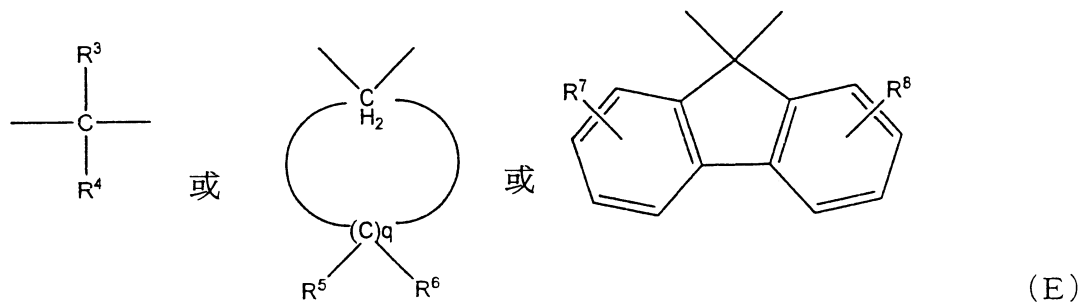
（（全）芳香族聚酯／碳酸酯所覆膜之奈米碳管）

本發明中的全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯如下述結構單位所成為佳。



Ar^3 表示可被取代的碳數 6～20 之芳香族基， R^1 、 R^2 各表示可被取代之伸苯基， Y^1 表示選自下述群（E）之基。

(21)



$R^3 \sim R^8$ 表示各自獨立的氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 的烷基、碳數 5 或 6 的環烷基、碳數 6~12 的芳基及碳數 6~12 的芳烷基之基； q 表示 4~10 的整數；

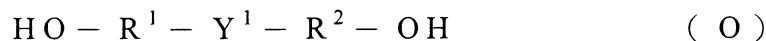
對於由（全）芳香族聚酯／碳酸酯覆膜之奈米碳管的製造方法作詳細敘述。

將下述式（L）



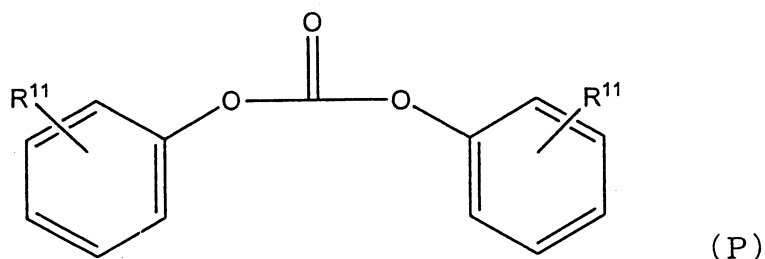
Ar^3 與上述式（C）的定義相同；

所表示的芳香族二羧酸成分、與下述式（O）



R^1 、 R^2 、 Y^1 與上述式（C）、（D）的定義相同；

所表示的芳香族二醇成分、及（P）



2 個 R^{11} 表示選自各自彼此相同或相異的氫原子、鹵素原子、羥基、羧基、酯基、或碳數 1~6 的烷基；

所表示的二芳基碳酸酯，以同時滿足下述式（4）及（5）的各莫耳數比率下裝入，

(22)

$$1.0 \leq e / f \leq 1.05 \quad (4)$$

$$0.9 \leq g / (e + f) \leq 1.1 \quad (5)$$

e 表示芳香族二羧酸成分、f 表示二醇成分、g 表示二芳基碳酸酯之各莫耳數；且，加入奈米碳管（N）進行反應，將所得之反應物溶解於有機溶劑中，過濾、分離後得到經聚合物覆膜之奈米碳管。

作為芳香族二羧酸成分，例如可舉出對苯二甲酸、間苯二甲酸、甲基對苯二甲酸、甲基間苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基砜二羧酸等。這些芳香族二羧酸可單獨使用，或複數種同時使用皆可。其中可得到良好非結晶性聚合物者為同時使用對苯二甲酸、間苯二甲酸為佳。

作為芳香族二醇成分可舉出 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己基、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)丙烷、2-(4-羥基苯基)-2-(3,5-二氯-4-羥基苯基)丙烷等，其中以 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己基為佳。這些芳香族二醇成分可單獨使用，或複數種同時使用皆可。

本發明的方法中，以不損害所生成的聚合物性質的範圍（例如 1 莫耳 % 以上，15 % 莫耳以下）下，可將上述的芳香族二醇成分的一部份可由對苯二酚、4,4'-二羥基二苯基等其他芳香族二醇成分取代。

作為二芳基碳酸酯，例如可舉出二苯基碳酸酯、二對

(23)

甲基碳酸酯、二對氯苯基碳酸酯、苯基對甲基、二萘碳酸酯等，其中以二苯基碳酸酯為特佳。這些二芳基碳酸酯可單獨使用或同時使用複數種類亦可。

式(5)中，該比 $g / (e+f)$ 若比 0.9 小時所生成的聚合物的聚合較容易變慢，又若比 1.1 較大時所得之聚合物的著色現象變得較為激烈，任何一方皆不佳。式(5)中， $0.95 \leq g / (e+f) \leq 1.15$ 的範圍為佳，其中以 $0.97 \leq g / (e+f) \leq 1.10$ 的範圍為特佳。

本發明中加入於單體成分中進行反應前，必須將奈米碳管(N)以滿足下述式(6)的比率下加入而進行反應，

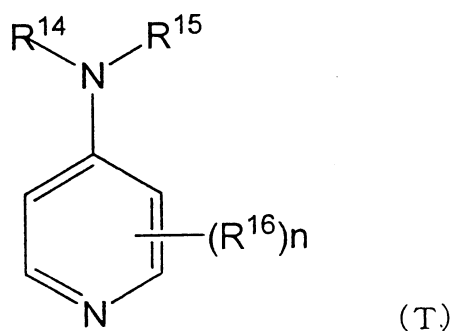
$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 100 \quad (6)$$

m 表示芳香族二羧酸成分(e)、二醇成分(f)、二芳基碳酸酯(g)之單體成分之重量份總和，(n)表示奈米碳管(N)的重量份；

上述重量比 $(n) / (m)$ 若比 0.01 小時，由聚合物中較難以分離出奈米碳管成分故不佳，又重量比 $(n) / (m)$ 若比 100 大時，奈米碳管的聚合物之覆膜因未充分而不佳。本發明者的研究中，判斷上述式(6)以 $0.01 \leq (n) / (m) \leq 10$ 的範圍為佳， $0.01 \leq (n) / (m) \leq 1.0$ 的範圍為特佳。

本發明的方法中，將上述化合物(L)、(O)、(P)及奈米碳管於下式(T)所示的吡啶系化合物的存在下進行反應為佳。

(24)



R^{14} 、 R^{15} 各自獨立表示至少 1 種基團選自碳數 1~6 的烷基、碳數 5~10 的環烷基、碳數 6~12 的芳基及碳數 6~12 的芳烷基所成。又， R^{14} 與 R^{15} 之間可鍵結。 R^{16} 表示至少 1 種基團選自碳數 1~6 的烷基、碳數 5~10 的環烷基、碳數 6~12 的芳基及碳數 6~12 的芳烷基所成。 n 表示 0~4 的整數。

作為如此吡啶系化合物，例如可舉出 4-胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、4-二乙基胺基吡啶、4-吡咯啉吡啶、4-哌啶吡啶、4-吡咯啉吡啶、2-甲基-4-二甲基胺基吡啶等。其中，以 4-二甲基胺基吡啶、4-吡咯啉吡啶為特佳。

該反應中，首先主要以二芳基碳酸酯與芳香族二羧酸成分及芳香族二醇成分進行反應生成酚類。一般而言，因芳香族二羧酸的溶解性較為低，故該初期反應開始時必須要高溫，又初期反應至反應終了必須花費較長時間。然而，使用如上述的特定吡啶系化合物時，意外的發現該初期的酚類產生僅為非常低的溫度，且於短時間內即結束。又驚人地發現，既使於芳香族聚酯碳酸酯的製造後期，可作為酯交換觸媒而作用，短時間內得到高聚合度的聚合物。

上述吡啶系化合物的使用量雖以所謂的觸媒量即可，

(25)

但對於 1 莫耳的上述成分 (a) 而言，以 0.00001 莫耳至 0.05 莫耳為佳，0.0001 莫耳至 0.005 莫耳為更佳。

本發明的方法中，上述吡啶系化合物的存在下加熱聚合時的聚合溫度以 200～400℃ 為適合。其中聚合溫度表示聚合後期或其終了時的反應系溫度。聚合溫度若比 200℃ 低時，因聚合物的熔融黏度高，故無法得到高聚合度的聚合物，又若比 400℃ 高時，較易產生聚合物的劣化而不佳。

本發明中除上述吡啶系化合物以外，欲提高聚合速度可使用鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽。

作為這些觸媒的具體例子可舉出鋰、鈉、鉀、銻等鹼金屬類及／或鎂、鈣等鹼土類金屬類之氫氧化物、鹵化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽。其中以碳酸鉀、碳酸鈉、雙酚 A 之二鈉鹽為特佳。

本發明中除上述吡啶系化合物、鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽以外可使用過去已知的酯交換觸媒亦可。

這些鹼金屬類、鹼土類金屬類的使用量為所謂的觸媒量對 1 莫耳的上述芳香族二醇成分而言由 0.01 μ mol% 至 0.05 mol% 為佳，0.1 μ mol% 至 0.005 mol% 為更佳。

本發明的方法為，聚合反應溫度的初期為較低溫，將此徐徐升溫，最後到達上述聚合溫度為佳。此時的初期聚合反應之聚合溫度較佳為 160～320℃。

該聚合反應可於常壓下或減壓下實施，但初期聚合反應時為常壓下，再徐徐減壓為佳。又，常壓時的反應系為

(26)

氮、氬等惰性氣體環境下為佳。聚合反應時間雖無特別限定但約 0.2～20 小時的程度。

且，本發明的方法中，上述各成分與反應開始的同時添入反應容器中為佳，但二芳基碳酸酯可自反應開始分為數次導入反應容器中。

如上述本發明的全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯及芳香族聚碳酸酯，任一皆為非結晶性聚合物，使用此例如可由射出成形等熔融成形法得到成形品。因此本發明的方法所得之聚合物為非晶性的情況例如可由 DSC 無法得到該熔點等現象來確認。

由上述方法所得之全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯及芳香族聚碳酸酯之各還原黏度為 0.05～3.0，較佳為 0.3～2.5。還原黏度若比 0.5 小時，無法得到樹脂組成物的機械特性，若比 3.0 大時實質上難以製造出。

將由上述方法所得之反應物溶解於有機溶劑或酸性溶劑後，溶解於經聚合物覆膜的奈米碳管，再進行分離。做為溶劑可舉出二氯甲烷、酚／1，1，2，2-四氯乙烷混合溶劑等為佳。

（經半芳香族聚酯覆膜之奈米碳管）

本發明的芳香族聚酯為芳香族二羧酸成分、脂肪族二醇成分所成之半芳香族聚酯為佳。

將芳香族二羧酸成分、與脂肪族二醇成分以滿足下述式（7）的莫耳比率下裝入；

(27)

$$0.8 \leq e' / f' \leq 1.2 \quad (7)$$

e' 表示芳香族二羧酸成分、 f' 表示二醇成分之各莫耳數；

且奈米碳管 (N) 以滿足下述式 (8) 的比率下加入進行反應；

$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 100 \quad (8)$$

m 表示芳香族二羧酸成分 (e)、二醇成分 (f) 之單體成分的重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份；其次將所得之反應物溶解於有機溶劑中，過濾、分離出經聚合物覆膜之奈米碳管。

作為芳香二羧酸成分，例如可舉出可舉出對苯二甲酸、間苯二甲酸、甲基對苯二甲酸、甲基間苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基醚二羧酸、二苯基砜二羧酸等。這些芳香族二羧酸可單獨使用，或複數種同時使用皆可。其中可得到良好非結晶性聚合物者為同時使用對苯二甲酸、間苯二甲酸為佳。

作為脂肪族二醇成分可舉出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-三甲二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,2-環己烷二甲醇、三甲二醇、四甲二醇、五甲二醇、八甲二醇、二乙二醇、二丙二醇為佳。這些脂肪族二醇可單獨使用或同時使用複數種類。

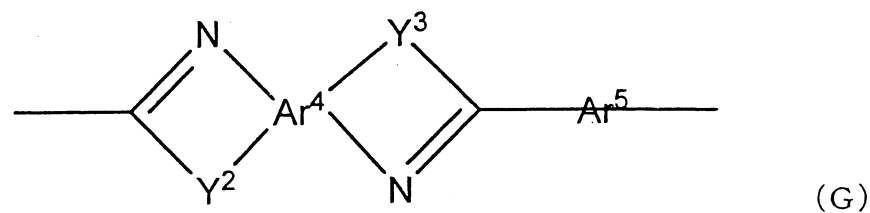
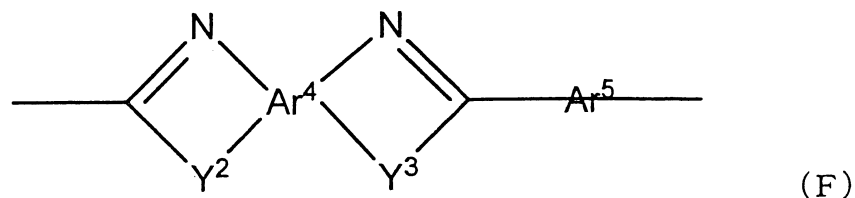
半芳香族聚酯的分子量較佳為，還原黏度 (1.2 g/dL)

(28)

的酚 / 1, 1, 2, 2-四氫乙烷 = 4 / 6 (重量比) 溶液中，
35℃ 下進行測定之值) 為 0.1 ~ 20 dL / g，較佳為 0.2 ~
10 dL / g，更佳為 0.3 ~ 5 dL / g 之範圍。

(經全芳香族氮雜茂覆膜之奈米碳管)

本發明的全芳香族氮雜茂為滿足下述式 (F) 及 / 或
(G) 之全芳香族氮雜茂為佳。

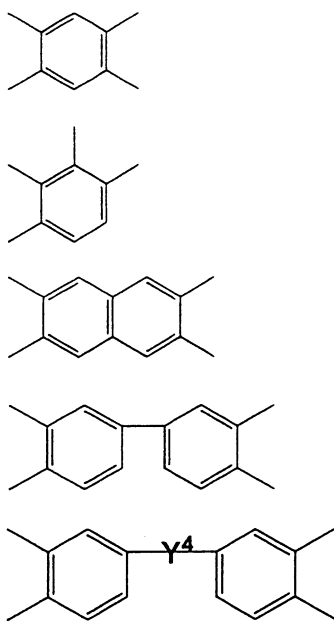


Y^2 、 Y^3 表示各自獨立選自 O、S 及 NH 所成群， Ar^4
表示碳數 6 ~ 20 之 4 價芳香族基， Ar^5 表示碳數 6 ~ 20 的
2 價的芳香族基。

(F)、(G) 可各自單獨或並存，(F) : (G) 的
莫耳比可選自 0 : 100 ~ 100 : 0 之任意比率。

上述 (F)、(G) 中 Ar^4 表示各自獨立的碳數 6 ~ 20
的 4 價芳香族基，作為其具體例子為，

(29)



Y^4 表示選自任一的 O、SO、SO₂、NH、C(CH₃)₂。

但不限定於上述所舉者。這些芳香族基的 1 個或數個氫原子可各自獨立由氟素、氯素、溴素等鹵素基；甲基、乙基、丙基、己基等碳數 1~6 的烷基；環戊基、環己基等的碳數 5~10 的環烷基；苯基等碳數 6~10 的芳香族所取代。

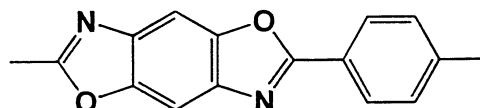
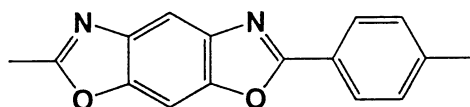
上述式 (F)、(G) 中 Ar5 表示各自獨立的碳數 6~20 的 2 價芳香族基，作為其具體例子可舉出甲基伸苯基、對伸苯基、鄰伸苯基、2,6-萘基、2,7-萘基、4,4'-異丙叉二伸苯基、4,4'-二伸苯基、4,4'-二伸苯基硫基、4,4'-二伸苯基磺基、4,4'-二伸苯基酮基、4,4'-二伸苯基醚基、3,4'-二伸苯基醚基、間伸苯二甲基、對伸苯二甲基、鄰伸苯二甲基等。這些芳香族基的氫原子中 1 個或複數各自獨立可表示由氟素、氯素、溴素等鹵素基；甲基、乙基、丙基、己基等碳數 1~6 的烷基；環戊基、環己基等碳數 5~10 的環烷基；苯基

(30)

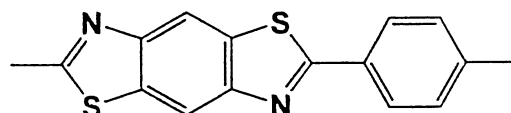
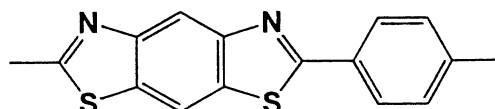
等碳數 6~10 的芳香族基取代。且上述式 (A) 及 / 或 (B) 的結構單位可為 2 種以上的芳香族基所成之共聚合物。

這些中以對伸苯基、2,6-萘基為佳。

作為較佳的全芳香族縮合系高分子，可具體舉出以下的聚苯甲基雙噁唑，



或以下的聚苯甲基雙噻唑為佳。



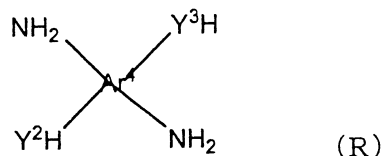
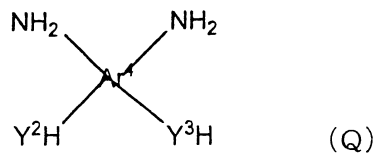
這些全芳香族縮合系高分子可由溶液聚合法、熔融聚合法等過去的公知方法製造。作為聚合物的聚合度可於 98 重量 % 濃硫酸中溶解 0.5 g / 100 mL 的溶液於 30℃ 下所測定的特有黏度 (inherent viscosity) η_{inh} 為 0.05~100 (dl / g)，較佳為具有 1.0~80 (dl / g) 之間者為佳。

全芳香族氮雜茂可依據本發明由以下方法以良好生產性下工業性地製造出。

即，將至少 1 種選自下述式 (Q)、(R) 所表示的芳香族胺衍生物及其鹽酸鹽所成群者、與至少 1 種選自由

(31)

下述式 (S) 所表示的芳香族二羧酸衍生物，同時滿足下述式 (7) 的莫耳比例而裝入，



Y^2 、 Y^3 表示獨自選自 O、S 及 NH 所成群， Ar^3 表示碳數 6~20 的 4 價芳香族基，又 (Q)、(R) 為鹽酸鹽亦佳。



Ar^5 表示各自獨立的碳數 6~20 的 2 價芳香族基、 R^{12} 、 R^{13} 表示各自獨立的氫原子或碳數 6~20 的芳香族基。

$$0.8 \leq (\text{h} + \text{i}) / \text{j} \leq 1.2 \quad (7)$$

h 表示上述式 (Q) 所表示的芳香族胺衍生物、i 表示上述式 (R) 所表示的芳香族胺衍生物、j 表示上述式 (S) 所表示的芳香族二羧酸衍生物的各裝入莫耳數；

且加入奈米碳管 (N) 進行反應，所得之反應物溶解於有機溶劑中過濾、分離出奈米碳管成分而製得。

上述式 (Q)、(R)、(S) 中， Ar^4 、 Ar^5 分別表示與各全芳香族聚醯胺的組成相關說明之 Ar^4 、 Ar^5 相同，又式 (S) 中 R^{12} 、 R^{13} 表示各自獨立的碳數 6~20 的 1 價芳香族基，具體而言為伸苯基、萘基、二伸苯基、異丙叉二苯基、二苯醚基、二苯硫化基、二苯基磺基、二苯酮基等。這些芳香族基的氫原子中 1 個或複數個表示各獨立可

(32)

由氟素、氯素、溴素等鹵素基；甲基、乙基、丙基、己基等碳數 1~6 的烷基；環戊基、環己基等碳數 5~10 的環烷基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基等取代者。

各單體（反應成分）的莫耳數同時滿足下述數式（7）為佳，

$$0.8 \leq (h+i) / j \leq 1.2 \quad (7)$$

h 表示上述式（Q）所表示的芳香族胺衍生物、i 表示上述式（R）所表示的芳香族胺衍生物、j 表示上述式（S）所表示的芳香族二羧酸衍生物的各裝入莫耳數。

$(h+i) / j$ 比 0.8 小時或比 1.2 大時，較難得到聚合度充分的聚合物。作為 $(h+i) / j$ 的下限以 0.9 以上為適當，叫佳為 0.93 以上，更佳為 0.95 以上。又，作為 $(h+i) / j$ 的上限以 1.1 以下為適當，較佳為 1.07 以下，更佳為 1.05 以下。因此，本發明的 $(h+j) / j$ 的最適範圍為 $0.95 \leq (h+i) / j \leq 1.05$ 。

可單獨使用（Q）、（R），或並用亦可，（Q）：（R）的莫耳比為選自 0：100~100：0 的任意比例為佳。

反應可採用溶劑中進行反應、無溶劑的加熱熔融反應之任一方法，其中例如以後述的反應溶劑中攪拌，使其加熱反應者為佳。反應溫度為 50℃ 至 500℃ 為佳，100℃ 至 350℃ 為更佳。若溫度比 50℃ 低時無法進行反應，若溫度比 500℃ 高時其為反應聯胺之沸點以上，或較易引起分解等副反應。反應時間雖取決於溫度條件，但一般為 1 小時至數十小時。反應可於加壓下至減壓下進行。

(33)

反應於一般無觸媒下亦可進行，但若必要可使用酯交換觸媒。作為本發明所使用的酯交換觸媒，可舉出所謂三氧化錫之錫化合物、乙酸第一錫、辛酸錫、二丁基錫氧化物、二丁基錫二丙酸酯之錫化合物、如乙酸鈣之鹼土類金屬鹽、碳酸鈉、如碳酸鉀之鹼金屬鹽等、亞磷酸二苯、亞磷酸三苯基等亞磷酸。又，反應時的防氧化劑等可並用各種添加劑為佳。

對於經本發明的全芳香族氮雜茂覆膜的奈米碳管之聚合原料的 (Q)、(R)、(S) 於反應前奈米碳管 (N) 以滿足下述式 (8) 的比率下添加再進行反應為佳。

$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 100 \quad (8)$$

m 表示芳香族二羧酸成分 (e)、二醇成分 (f) 之單體成分的重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份。

其中所謂的奈米碳管 (N) 與如上所述同義。

上述重量比 (n) / (m) 若比 0.001 小時，由聚合物中難分離出奈米碳管成分。又，重量比 (n) / (m) 若比 100 大時，奈米碳管的聚合物的覆膜並不充分而不佳。本發明者的研究中，上述式 (3) 中以 $0.01 \leq (n) / (m) \leq 10$ 的範圍為佳， $0.01 \leq (n) / (m) \leq 1.0$ 的範圍為特佳。

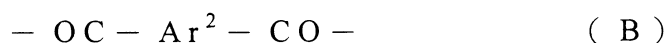
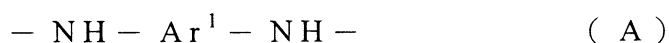
(成為基體 (matrix) 的全芳香族縮合系高分子與芳香族縮合系高分子所覆膜的奈米碳管所成之組成物)

(34)

又，本發明為 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子、與 0.01~100 重量份的上述經芳香族縮合系高分子覆膜奈米碳管所成之芳香族縮合系高分子組成物。對於 100 重量份的芳香族縮合系高分子而言，經覆膜的奈米碳管較佳為 0.1~60 重量份，更佳為 1~10 重量份。經覆膜的奈米碳管若未達 0.01 重量份時無法觀察到機械特性提高的效果，難以成形比 100 重量份多者。

該芳香族縮合系高分子組成物為，經覆膜的奈米碳管對樹脂的分散性優良，故強度、彈性率亦優良。

其中使用於奈米碳管的覆膜之芳香族縮合系高分子及組成物的基體所成之芳香族縮合系高分子為如下式 (A) 及 (B) 所成，



Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基，且滿足

下述式 (1) 的全芳香族聚醯胺，其中

$$0.8 \leq a/b \leq 4/3 \quad (1)$$

a 表示式 (A) 所表示的芳香族二胺之重複單位的莫耳數，b 表示式 (B) 所表示的芳香族二羧酸之重複單位的莫耳數。

(35)

(成形體)

由如上述所得之該芳香族縮合系高分子組成物可得到纖維或薄膜等成形體。成形體中因奈米碳管定向於成形體的縱方項或面內，故可得到優良的機械特性之成形品。

即，本發明為 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子、與 0.01~100 重量份的上述經芳香族縮合系高分子覆膜奈米碳管所成之組成物。下述式 (11) 所求得之奈米碳管係以定向係數 F 為 0.1 以上為特徵的奈米碳管定向於成形體的縱方向或面內之成形體。

$$\begin{aligned}
 \langle \cos^2 \phi \rangle &= \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \\
 F &= \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad (11)
 \end{aligned}$$

式中 ϕ 表示 X 線折射測定中的方位角，I 表示石墨的 002 折射強度。

其中較佳為 0.2 以上，更佳為 0.3 以上。F 的值越高越佳，但多層奈米碳管完全定向時的理論值上限為 1.0。

又，本發明為 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子、與 0.01~100 重量份的上述經芳香族縮合系高分子覆膜奈米碳管所成之組成物。下述式 (12) 所表示的奈米碳管係以定向度 P 為 0 以上 0.7 以下為特徵之奈米

(36)

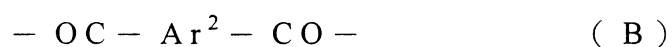
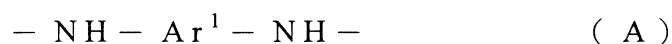
碳管定向於成形體的縱方向之成形體。

$$P = I_{YY} / I_{XX} \quad (12)$$

式中，偏光拉曼分光測定之來自奈米碳管之拉曼光譜中，使激光偏光面配置成與成形體的縱方向平行，或與面平行時的 G 帶強度為 I_{XX} ，使激光偏光面配置成與成形體的縱方向垂直、或與面垂直時的 G 帶強度為 I_{YY} 。

可作為成形體而適合提供於纖維或薄膜中。

其中使用於奈米碳管的覆膜之芳香族縮合系高分子、及組成物的基體所成之芳香族縮合系高分子為如下式 (A) 及 (B) 所成，



Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基，且滿足

下述式 (1) 的全芳香族聚醯胺，其中

$$0.8 \leq a / b \leq 4 / 3 \quad (1)$$

a 表示式 (A) 所表示的芳香族二胺之重複單位的莫耳數，b 表示式 (B) 所表示的芳香族二羧酸之重複單位的莫耳數。

實施例

以下藉由實施例對本發明方法作更具體詳細的說明。但本發明的範圍並未限定於這些實施例。

(1) 離心分離：使用 MILLIPORE 公司製作的個人型

(37)

離心機進行。

(2) 平均粒徑的測定

分散溶劑中的奈米碳管之平均粒徑，使用日機裝公司製作的 microtrackMT3000，以光散射法進行測定。且為處理品的平均粒徑於測定前於 N-甲基-2-吡咯烷酮（以下亦稱為 NMP）中進行 1 分鐘的超音波處理後進行測定。

(3) 奈米碳管的平均直徑、平均方向比

TEM (Transmission Electron Microscopy) 照相使用日立製作所 H-800 進行測定，測定出於長 $7.5\ \mu\text{m}$ x 寬 $9\ \mu\text{m}$ (20000 倍) 中可觀察到的所有奈米碳管的直徑及長度，其直徑的平均值作為奈米碳管的平均直徑各奈米碳管的方向比的平均作為平均方向比。

(4) 經奈米碳管覆膜的芳香族縮合系高分子的量

將芳香族縮合系高分子覆膜的奈米碳管使用立格克公司製作的差示熱掃描熱量天秤、TG-8120 於空氣中以升溫速度 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ 加熱至 150°C ，由來自芳香族縮合系高分子與奈米碳管的分解之聚合量減少比求得。

(5) 機械特性：使用歐力原提股份有限公司製作的天士龍萬能試驗機 1225A 進行拉伸試驗，求得楊氏及拉伸強度。

(6) X 光折射測定：X 光產生裝置（理學電機公司製作 RU-B 型）以目標 $\text{CuK}\alpha$ 線、電壓 45kV 、電流 70mA 之條件下進行測定。入射光 X 光為經歐斯蜜克公司

(38)

製作的多層膜鏡進行集光及單色化後，試料的斷面以垂直透過法進行測定。折射 X 光的檢測使用 $200\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ 的影像板（富士底片製作），以照相機長度 250 mm 的條件進行測定。

（7）偏向拉曼分光測定：拉曼分光裝置使用顯微激光拉曼分光測定裝置（堀場爵邦因彭製作的 LabRamHR）。激光光源使用波長 785 nm 的半導體激光，激光線徑約集光成 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 。使用相關裝置，如下進行偏光拉曼分光測定。入射激光於纖維組成物之側面上由與纖維軸直交方向照射，測定奈米碳管的拉曼方向時，測定出激光偏光面配置於與來自纖維軸平行時的拉曼位移波數 1580 cm^{-1} 附近的石墨結構之 G 帶強度（ I_{xx} ）、以及將激光偏光面配置成與纖維軸成垂直時的 G 帶強度（ I_{yy} ）。

參考例 1：單層奈米碳管的合成

多孔性載體使用 Y 型沸石粉末（東曹製作：HSZ-320NAA），觸媒金屬化合物使用乙酸第二鐵與乙酸鈷，將 Fe/Co 載持於沸石上。觸媒的載持量分別調整為 2.5 重量 %。其後，石英燃燒舟上放置觸媒粉末，CVD 裝置設置於石英管內進行真空排氣，以流量 10 mL/分鐘 邊導入氫氣邊將室溫升溫至 800°C 。到達所定的 800°C 後，以流量為 3000 mL/分鐘 導入乙醇蒸氣，於 Ar/乙醇環境下保持 30 分鐘。所得之黑色生成物以激光拉曼分光法及透過型電子顯微鏡進行分析得到結果，確認生成單層奈米

(39)

碳管。因此將所得之生成物（單層奈米碳管／沸石／金屬觸媒）浸漬於氫氟酸 10% 中 3 小時後，以離子交換水洗淨至成中性除去沸石及金屬觸媒而純化奈米碳管。所得之奈米碳管以 TEM 進行觀察時得到 1.2 nm 的平均直徑，100 以上的平均方向比。但大多數為寬約 10 nm 的柄結構。

參考例 2：多層奈米碳管之合成

於 CVD 裝置中除反應溫度為 600℃ 以外其他與參考例 2 相同進行反應而確認出多層奈米碳管的生成。與參考例 2 相同進行純化將沸石及金屬觸媒除去後，使用電烤爐（倉田技研（股）製作，SCC-U-90/150）進行黑鉛化處理。首先真空下經 30 分鐘將室溫升溫至 1000℃，其次於氫氣環境下，壓力為 5 atm 下經 30 分鐘將溫度 1000℃ 升溫至 2000℃，且再經 1 小時將溫度 2000℃ 升溫至 2800℃ 而燒烤，得到經黑鉛化處理的多層奈米碳管。所得之奈米碳管以 TEM 進行觀察時，得到平均直徑為 58 nm，平均方向比為 36。

參考例 3：奈米碳管的酸處理

參考例 1 所得之 1 重量份的奈米碳管中，加入 30 重量份的硫酸後，慢慢滴入 10 重量份的硝酸。滴入終了後，於 70℃ 的溫水浴中以 28kHz 的超音波處理 1 小時。反應終了後之溶液加入 100 重量份的水進行稀釋，以 0.22

(40)

μm 的特氟隆製面薄膜吸引過濾及水洗後分離。

參考例 4：奈米碳管的苯基酯化

於乳鉢中將參考例 3 所得之 0.1 重量份的經酸處理的奈米碳管中加入 0.5 重量份的酚，進行 10 分鐘約 60°C 的處理後於 70°C 之溫水浴中進行 28kHz 超音波處理 10 分鐘，於此加入 10 重量份的二苯基奈米碳管、0.0061 重量份的二甲基胺吡啶、常壓下於 200°C 下進行反應。30 分鐘後常壓下升溫至 220°C ，系統內徐徐減壓。反應開始後 3 小時後再進行升溫、減壓，反應開始 5 小時後，系統內的最終溫度到達 320°C ，真空度約 0.5 mmHg (66.7 Pa) 下進行反應所生成的酚及二苯基碳酸酯慢慢往系統外除去。反應終了後殘留物中加入二氯甲烷，以孔徑 $0.22\mu\text{m}$ 的特氟隆製的面薄膜吸引過濾而除去殘留的酚及二苯基碳酸酯，分離出 0.55 重量份的奈米碳管。

參考例 5：奈米碳管的物理處理

將參考例 1 所得之 0.909 重量份的奈米碳管加入 300 重量份的 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮)，使用 NETZSCH 公司製作的珠粒研磨機、MINI ZETA (air)，以鋁製的 0.8 mm 徑的珠粒於 2500 rpm 進行 1 小時的處理得到奈米碳管的分散液體。

參考例 6：

(41)

使用參考例 2 所得之奈米碳管之外，與參考例 3 相同得到經酸處理的多層奈米碳管。

參考例 7：

使用參考例 6 所得之奈米碳管之外，與參考例 4 相同得到經苯基酯化的多層奈米碳管。

參考例 8：

使用參考例 2 所得之 4.680 重量份的奈米碳管之外，與參考例 5 相同得到多層奈米碳管的分散液。

參考例 9：

使用昭和電工製公司製作的奈米碳管 VGCF 以外，其他與參考例 3 相同得到經酸處理的多層奈米碳管。

參考例 10：

使用參考例 9 的奈米碳管以外，其他與參考例 4 相同得到經苯基酯化的多層奈米碳管。

參考例 11：

使用 4.680 重量份的昭和電工製公司製作的奈米碳管 VGCF 以外，其他與參考例 5 相同得到經酸處理的多層奈米碳管之分散液。

(42)

參考例 12：聚合物膠漿之作成例

常溫下充分乾燥後的附攪拌裝置的三口錐形瓶中添加 1717.38 重量份的 N-甲基吡咯烷酮、18.82 重量份的對伸苯基二胺及 34.84 重量份的 3,4'-二胺苯基醚，於氮氣中溶解後，邊攪拌邊添加 70.08 重量份的對苯二甲酸二氯化物。最後於 80℃，經 60 分鐘反應後添加 12.85 重量份的氫氧化鈣進行中和反應。所得之聚合物膠漿於水中再沈澱所析出的聚合物特有黏度為 3.5 (dl/g)。

參考例 13：胺基末端較多的全芳香族聚醯胺之作成例

常溫下充分乾燥後的附攪拌裝置的三口錐形瓶中添加 1717.38 重量份的 N-甲基吡咯烷酮、18.82 重量份的對伸苯基二胺及 34.84 重量份的 3,4'-二胺苯基醚，於氮氣中溶解後，邊攪拌邊添加 63.07 重量份的對苯二甲酸二氯化物。最後於 80℃，經 60 分鐘反應後添加 11.57 重量份的氫氧化鈣進行中和反應得到胺基末端較多的全芳香族聚醯胺溶液。所得之聚合物膠漿於水中再沈澱所析出的聚合物特有黏度為 0.32 (dl/g)。

參考例 14：胺基末端較多的全芳香族聚醯胺之作成例

常溫下充分乾燥後的附攪拌裝置的三口錐形瓶中添加 1717.38 重量份的 N-甲基吡咯烷酮及 69.68 重量份的 3,4'-二胺苯基醚，於氮氣中溶解後，邊攪拌邊添加 63.07 重量份的對苯二甲酸二氯化物。最後於 80℃，經 60 分鐘

(43)

反應後添加 11.57 重量份的氫氧化鈣進行中和反應得到胺基末端較多的全芳香族聚醯胺溶液。所得之聚合物膠漿於水中再沈澱所析出的聚合物特有黏度為 0.28 (dl/g)。

實施例 1

常溫下充分乾燥後的附攪拌裝置的三口錐形瓶中添加 500 重量份的 N-甲基吡咯烷酮、20 重量份的氯化鈣、3.406 重量份的對伸苯基二胺及 0.5 重量份的參考例 3 所得之經酸處理後的單層奈米碳管，於氮氣中溶解後，邊攪拌邊添加 6.395 重量份的對苯二甲酸二氯化物。最後於 80℃，經 60 分鐘反應後添加 2.3 重量份的氫氧化鈣進行中和反應。所得之聚合物膠漿以孔徑 0.22 μ m 的特氟隆製面薄膜吸引過濾洗淨後分離出 0.55 重量份的經全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。

藉由差示熱掃描熱量天秤所測出結果之覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 19.3 wt%。

實施例 2

將 0.52 重量份的參考例 4 所得之經苯基酯化的單層奈米碳管，加入 40 重量份的 NMP 中，再加入 1.337 重量份的對苯二甲酸二苯、0.454 重量份的對伸苯基二胺，於 200℃ 下進行 3 小時的過熱攪拌。所得之聚合物膠漿以孔徑 0.22 μ m 的特氟隆製面薄膜吸引過濾洗淨後分離出 0.58 重量份的經全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。藉由差

(44)

示熱掃描熱量天秤所測出結果之覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 22.3 wt%。

實施例 3

使用 0.227 重量份的對伸苯基二胺、0.421 重量份的 3,4'-二胺基二苯醚以外，其他進行與實施例 2 相同的操作。此時所得到的 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的 NMP 中以超音波進行分散，離心加速度為 51000m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.02 重量份的沈澱物。

實施例 4

將 244 重量份的參考例 5 所得之奈米碳管的 NMP 分散液於 200°C 下加熱 1 小時，將含於分散液中的水分充分除去時，加入 0.703 重量份的對伸苯基二胺、1.330 重量份的 3,4'-二胺基二苯醚，進行 0°C 下的 28kHz 超音波處理，胺溶解後加入 2.639 重量份的對苯二甲酸二氯化物，進行 0°C 下 28kHz 的超音波處理繼續反應 60 分鐘，最後於 80°C ，經 60 分鐘的相同超音波條件下反應後添加 0.48 重量份的氫氧化鈣進行中和反應。所得之聚合物膠漿以孔徑 $0.22\mu\text{m}$ 的特氟隆製面薄膜吸引過濾洗淨後分離出 3.91 重量份的經全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。

此時所得到的 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的 NMP 中以超音波進行分散，離心加速度為 51000m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.01 重量份的沈澱物。藉由

(45)

差示熱掃描熱量天秤所測出結果之覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 24.5 wt%。

實施例 5

調製出 200 重量份的經參考例 13 聚合之胺基末端較多之全芳香族聚醯胺溶液以 1000 重量份的 NMP 稀釋成均勻的 1 wt% 胺基末端較多之全芳香族聚醯胺溶液。上述的聚合物溶液中加入 2 重量份的參考例 6 所得之奈米碳管，進行超音波分散後，再於 100℃ 下攪拌 24 小時進行反應。所得之反應液以 NMP 稀釋，以 0.2 μ 濾器過濾，以 NMP 重複洗淨 3 次後最後以醇類洗淨下進行減壓乾燥，得到 2.52 重量份的以胺基末端較多的全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。此時所得到的 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的 NMP 中以超音波進行分散，離心加速度為 51000 m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.008 重量份的沈澱物。藉由差示熱掃描熱量天秤所測出結果之覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 26.0 wt%。

實施例 6

調製出 200 重量份的經參考例 14 聚合之胺基末端較多之全芳香族聚醯胺溶液以 1000 重量份的 NMP 稀釋成均勻的 1 wt% 胺基末端較多之全芳香族聚醯胺溶液。上述的聚合物溶液中加入 2 重量份的參考例 6 所得之奈米碳管，進行超音波分散後，再於 100℃ 下攪拌 24 小時進行反應

(46)

。所得之反應液以 NMP 稀釋，以 $0.2\ \mu$ 濾器過濾，以 NMP 重複洗淨 3 次後最後以醇類洗淨下進行減壓乾燥，得到 2.52 重量份的以胺基末端較多的全芳香族聚醯胺覆膜之奈米碳管。此時所得到的 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的 NMP 中以超音波進行分散，離心加速度為 51000m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.006 重量份的沈澱物。藉由差示熱掃描熱量天秤所測出結果之覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 24.5 wt%。

實施例 7

使用參考例 6 的奈米碳管以外，其他進行與實施例 1 相同操作所得之 0.1 重量份之奈米碳管以超音波分散於 100 重量份的 98% 硫酸中，離心加速度為 51000m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.02 重量份的沈澱物。藉由差示熱掃描熱量天秤所測出結果之覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 21.1 wt%。

實施例 8

使用實施例 7 的奈米碳管以外，進行與實施例 2 相同操作，與實施例 7 相同評估於硫酸溶液之分散。

實施例 9

使用實施例 7 的奈米碳管以外，進行與實施例 3 相同操作。

(47)

實施例 10

使用實施例 8 的奈米碳管以外，進行與實施例 4 相同操作。

實施例 11

使用實施例 9 的奈米碳管以外，進行與實施例 1 相同操作。

實施例 12

使用實施例 10 的奈米碳管以外，進行與實施例 2 相同操作。

實施例 13

使用實施例 10 的奈米碳管以外，進行與實施例 3 相同操作。

實施例 14

使用實施例 11 的奈米碳管以外，進行與實施例 4 相同操作。

實施例 1 至 14 的各結果如表 1 所示。

(48)

表 1

	使用 CNT	溶劑分散評價	沈澱 (重量份)	經相溶化的 碳纖維 (重量份)	覆膜量 (wt%)
實施例 1	參考例 3				19.3
實施例 2	參考例 4				22.3
實施例 3	參考例 4	NMP	0.02	0.08	29.8
實施例 4	參考例 5	NMP	0.01	0.09	24.5
實施例 5	參考例 6	NMP	0.008	0.092	26.0
實施例 6	參考例 6	NMP	0.006	0.094	24.5
實施例 7	參考例 6	硫酸	0.02	0.08	21.1
實施例 8	參考例 7	硫酸	0.01	0.09	24.4
實施例 9	參考例 7	NMP	0.005	0.095	31.1
實施例 10	參考例 8	NMP	0.01	0.09	19.8
實施例 11	參考例 9	硫酸	0.01	0.09	19.3
實施例 12	參考例 10	硫酸	0.02	0.08	22.3
實施例 13	參考例 10	NMP	0.01	0.09	33.4
實施例 14	參考例 11	NMP	0.005	0.095	27.7

實施例 15

於 300 重量份的 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 中加入 0.909 重量份的實施例 1 所得之經全芳香族聚醯胺覆膜的奈米碳管，於 28kHz 的超音波中處理 1 小時。此 NMP 溶液加入 1500 重量份的參考例 12 所得之聚合物

(49)

NMP 膠漿中，於 90℃ 下均勻攪拌 1 小時成聚合物膠漿。如此所得之聚合物膠漿使用孔徑 0.3 mm，孔數 5 個的蓋子將膠漿溫度保持於 80℃，壓出於 NMP30 重量 % 水溶液之 56℃ 凝固浴中。蓋面與凝固浴面之間的距離為 10 mm。經紡紗的纖維以 50℃ 水進行水洗，於 120℃ 下乾燥得到紗。所得之紗於 500℃ 的熱板上延伸至延伸倍率 10 倍，得到延伸紗。物性數據的測定結果如表 2 所示。

實施例 16

使用實施例 3 的奈米碳管以外，進行與實施例 15 相同操作。

實施例 17

將 300 重量份的參考例 5 所得之奈米碳管的 NMP 分散液於 200℃ 下加熱 1 小時，將含於分散液中的水分充分除去時，加入 0.168 重量份的對伸苯基二胺、0.318 重量份的 3,4'-二胺基二苯醚，進行 0℃ 下的 28kHz 超音波處理，胺溶解後加入 0.630 重量份的對苯二甲酸二氯化物，進行 0℃ 下 28kHz 的超音波處理繼續反應 60 分鐘，最後於 80℃，經 60 分鐘的相同超音波條件下反應後添加 0.115 重量份的氫氧化鈣進行中和反應。

將所得之聚合物膠漿添加於 1500 重量份的參考例 12 所得之聚合物 NMP 膠漿，於 90℃ 下攪拌 1 小時得到均勻聚合物膠漿。如此所得之聚合物膠漿以實施例 15 相同順

(50)

序進行紡紗得到紗。

實施例 18

使用 4.680 重量份的實施例 7 所得之奈米碳管以外，進行與實施例 15 的相同操作。

實施例 19

使用 4.680 重量份的實施例 3 所得之奈米碳管以外，進行與實施例 18 的相同操作。

實施例 20

將 300 重量份的參考例 5 所得之奈米碳管的 NMP 分散液於 200℃ 下加熱 1 小時，將含於分散液中的水分充分除去時，加入 0.864 重量份的對伸苯基二胺、1.635 重量份的 3,4'-二胺基二苯醚，進行 0℃ 下的 28kHz 超音波處理，胺溶解後加入 3.245 重量份的對苯二甲酸二氯化物，進行 28kHz 的超音波處理繼續反應 60 分鐘，最後於 80℃，經 60 分鐘的相同超音波條件下反應後添加 0.59 重量份的氫氧化鈣進行中和反應。

將所得之聚合物膠漿添加於 1500 重量份的參考例 12 所得之聚合物 NMP 膠漿，於 90℃ 下攪拌 1 小時得到均勻聚合物膠漿。如此所得之聚合物膠漿以實施例 15 相同順序進行紡紗得到紗。

(51)

實施例 21

使用 4.680 重量份的實施例 11 所得之奈米碳管以外，進行與實施例 15 的相同操作。

實施例 22

使用 4.680 重量份的實施例 13 所得之奈米碳管以外，進行與實施例 15 的相同操作。

實施例 23

使用參考例 11 所得之奈米碳管之 NMP 分散液以外，進行與實施例 20 的相同操作。

實施例 15～23 的各物理性數據之測定結果如表 2 所示。

(52)

表 2

	楊氏率	拉伸強度	定向係數 F	拉曼 $P = I_{YY}/I_{XX}$
	GPa	(gf/de)		
實施例 15	76	27		0.18
實施例 16	77	26		0.21
實施例 17	79	29		0.16
實施例 18	71	25	0.523	
實施例 19	73	22	0.512	
實施例 20	72	24	0.563	
實施例 21	69	24	0.498	
實施例 22	72	23	0.538	
實施例 23	70	25	0.549	

實施例 24

將 9.360 重量份的昭和電工公司製作的奈米碳管 VGCF 加入 300 重量份的 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮)，使用 NETZSCH 公司製作的珠粒研磨機、MINI ZETA (air)，以銼製的 0.8 mm 徑的珠粒於 2500rpm 進行 1 小時的處理得到奈米碳管的分散液。將 300 重量份的奈米碳管的 NMP 分散液於 200℃ 下加熱 1 小時，將含於分散液中的水分充分除去時，加入 1.728 重量份的對伸苯基二胺、3.270 重量份的 3,4'-二胺基二苯醚，進行 0℃ 下的 28kHz 超音波處理，胺溶解後加入 6.490 重量份的對苯二

(53)

甲酸二氯化物，進行 0℃、28kHz 的超音波處理繼續反應 60 分鐘，最後於 80℃，經 60 分鐘的相同超音波條件下反應後添加 1.18 重量份的氫氧化鈣進行中和反應。

將所得之聚合物膠漿添加於 1500 重量份的參考例 12 所得之聚合物 NMP 膠漿，於 90℃ 下攪拌 1 小時得到均勻聚合物膠漿。如此所得之聚合物膠漿以實施例 15 相同順序進行紡紗得到紗。

實施例 25

將 25.08 重量份的 2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、23.54 重量份的二苯基碳酸酯、0.5 重量份的參考例 6 所得之多層奈米碳管、0.014 重量份的雙酚 A 二鈉鹽、0.061 重量份的二甲胺吡啶裝入具備攪拌裝置、減壓裝置及蒸餾塔等反應裝置中，於 180℃，N₂ 環境下攪拌 30 分鐘後溶解。

其次，同溫度下 100 mmHg 減壓下，1 小時將酚餾去後繼續反應。

且升溫至 200℃，減壓至 30 mmHg，同溫度、同壓力下進行 1 小時反應。再將反應系升溫至 280℃，減壓至 0.5 mmHg (66.7Pa)，同條件下進行 0.3 小時聚合，得到含有奈米碳管的芳香族聚碳酸酯。

繼續於 20 重量份的該芳香族聚碳酸酯中加入 2000 重量份的二氯甲烷溶解芳香族聚碳酸酯，以孔徑 0.22 μm 的特氟隆製的面薄膜吸引過濾洗淨後得到經芳香族聚碳酸酯

(54)

覆膜之奈米碳管。如此所得之 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的二氯甲烷中以超音波分散，離心加速度為 51000 m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.03 重量份的沈澱物，確認出 0.07 重量份相溶於二氯甲烷中。又，覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 23.3 wt%。

實施例 26

將 5.81 份的對苯二甲酸、2.49 份的間苯二甲酸、12.56 重量份的 2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、22.49 份的二苯基碳酸酯、0.2 重量份的參考例 6 所得之多層奈米碳管、0.0061 份的 4-二甲基胺吡啶裝入具備攪拌裝置、氮氣倒入口之真空餾出系統之反應容器中，反應容器中作成氮氣環境後，常壓下於 200℃ 開始反應。30 分鐘後維持常壓下升溫至 220℃，確認同溫度下酚之餾出後，系統內徐徐減壓。反應開始 3 小時後，確認原料均勻溶解。

其次，升溫、減壓下反應開始 5 小時後，系統內的最終到達溫度為 320℃，真空度約 0.5 mmHg (66.7 Pa)，同條件下進行 0.3 小時聚合，得到 19 重量份的含有奈米碳管之芳香族聚碳酸酯。

繼續於 19 重量份的該芳香族聚碳酸酯中加入 2000 重量份的酚/1,1,2,2-四氯乙烷混合溶劑(重量比 60/40)溶解芳香族聚碳酸酯，以孔徑 0.22 μm 的特氟隆製的面薄膜吸引過濾洗淨後得到經芳香族聚碳酸酯覆膜之奈

(55)

米碳管。如此所得之 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的二氯甲烷中以超音波分散，離心加速度為 51000 m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.04 重量份的沈澱物，確認出 0.06 重量份相溶於二氯甲烷中。又，覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 32.5 wt%。

實施例 27

將 5.81 份的對苯二甲酸、2.49 份的間苯二甲酸、11.42 重量份的 2,2'-雙(4-羥基苯基)丙烷(雙酚 A)、21.75 份的二苯基碳酸酯以外，其他與實施例 26 相同操作得到經全芳香族聚酯覆膜之奈米碳管。如此所得之 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的二氯甲烷中以超音波分散，離心加速度為 51000 m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.05 重量份的沈澱物，確認出 0.05 重量份相溶於二氯甲烷中。又，覆膜奈米碳管的全芳香族聚醯胺的量為 26.9 wt%。

實施例 28

將參考例 6 所得之 3 重量份的多層奈米碳管於 10 重量份的乙二醇中均質處理 1 小時之分散液加入 40 重量份的雙羥基乙基對苯二甲酸酯中，再加入 0.014 重量份的三氧化銻於 200°C 下開始反應。經 30 分鐘升溫至 270°C ，其後系統內的壓力由常壓經 2 小時減壓至 0.3 mmHg，最後於 270°C ，0.3 mmHg 下進行 30 分鐘反應，得到含有奈米

(56)

碳管之聚乙稀對苯二甲酸。

繼續於 20 重量份的該聚乙稀對苯二甲酸中加入 2000 重量份的酚／1，1，2，2－四氯乙烷混合溶劑（重量比 60／40）溶解聚乙稀對苯二甲酸，以孔徑 $0.22\ \mu\text{m}$ 的特氟隆製的面薄膜吸引過濾洗淨後得到經聚乙稀對苯二甲酸覆膜之奈米碳管。

如此所得之 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的酚／1，1，2，2－四氯乙烷混合溶劑（重量比 60／40）以超音波分散，離心加速度為 $51000\ \text{m/s}^2$ 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.02 重量份的沈澱物。又，覆膜奈米碳管的聚乙稀對苯二甲酸的量為 25.8 wt%。

實施例 29

9.37 重量份的聚磷酸中瞎入 0.21306 重量份的 4，6－二胺基間苯二酚 2 鹽酸鹽於 176 mmHg，80℃ 下攪拌 24 小時。反應物冷卻至 60℃ 後加入 6.82 重量份的五氧化磷、0.16613 重量份的對苯二甲酸、0.23421 重量份的參考例 6 所得之多層奈米碳管，於 100℃ 下攪拌 2 小時，於 140℃ 下攪拌 18 小時。所得之反應物加入 100 重量份的水進行再沈澱。沈澱物以 100 重量份的硫酸洗淨 3 次，以孔徑 $0.22\ \mu\text{m}$ 的特氟隆製的面薄膜吸引過濾洗淨後分離出 0.21 重量份的經全芳香族氮雜茂覆膜之奈米碳管。如此所得之 0.1 重量份之奈米碳管於 100 重量份的 98% 硫酸中以超音波分散，離心加速度為 $51000\ \text{m/s}^2$ 之離心分離處理

(57)

1 分鐘後得到 0.02 重量份的沈澱物，確認出 0.08 重量份奈米碳管相溶於硫酸中。於 100 重量份的甲磺酸中進行相同處理後得到 0.01 重量份的沈澱物，確認出 0.09 重量份的奈米碳管相溶於甲磺酸中。

又經差示掃描熱量天秤，測定出覆膜奈米碳管的全芳香族氮雜茂的量為 8.39 wt%。

比較例 1

將 0.1 重量份的昭和電工製公司製作的奈米碳管（VGCF）於 100 重量份的 98% 硫酸中以超音波分散，離心加速度為 51000 m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.08 重量份的沈澱物，確認出 0.02 重量份相溶於硫酸中。

比較例 2

將 0.1 重量份的昭和電工製公司製作的奈米碳管（VGCF）於 100 重量份的 NMP 中以超音波分散，離心加速度為 51000 m/s^2 之離心分離處理 1 分鐘後得到 0.085 重量份的沈澱物，確認出 0.015 重量份相溶於 NMP 中。

比較例 3

將參考例 12 所得之聚合物膠漿使用孔徑 0.3 mm，孔數 5 個的蓋子保持膠漿溫度為 80°C ，以 NMP30 重量 % 的水溶液之 56°C 凝固浴中壓出。蓋子面與凝固浴面之間的距離為 10 mm。經紡紗的纖維以 50°C 水進行水洗，於 120

(58)

℃ 下 乾 燥 得 到 紗 。 所 得 之 紗 於 500℃ 的 熱 板 上 延 伸 至 延 伸
倍 率 10 倍 ， 得 到 延 伸 紗 。 其 中 楊 氏 率 為 60 GPa ， 拉 伸 強
度 為 18 gf / de 。

伍、中文發明摘要

發明名稱：以芳香族縮合系高分子覆膜之奈米碳管

本發明係關於對 100 重量份的奈米碳管而言，以 0.01 ~ 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子覆膜之奈米碳管、及其製造方法。又關於 0.01 ~ 100 重量份的經覆膜之奈米碳管與 100 重量份的芳香族縮合系高分子所成之芳香族縮合系高分子組成物及這些所成之成形體。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種經覆膜奈米碳管，其特徵為對 100 重量份的奈米碳管而言，以 0.01~100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子覆膜者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管，其中芳香族縮合系高分子為如下式 (A) 及 (B) 所成，



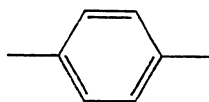
Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基，且滿足

下述式 (1) 的全芳香族聚醯胺，其中

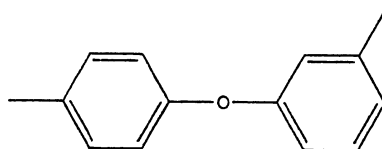
$$0.8 \leq a/b \leq 4/3 \quad (1)$$

a 表示式 (A) 所表示的芳香族二胺之重複單位的莫耳數， b 表示式 (B) 所表示的芳香族二羧酸之重複單位的莫耳數。

3. 如申請專利範圍第 2 項之經覆膜奈米碳管，其中全芳香族聚醯胺為， Ar^1 為

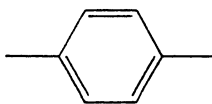


及 / 或

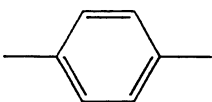


Ar^2 為

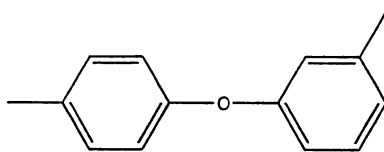
(2)



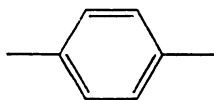
4. 如申請專利範圍第 2 項之經覆膜奈米碳管，其中全芳香族聚醯胺為， Ar^1 為



及 / 或



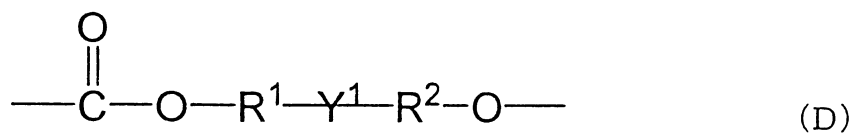
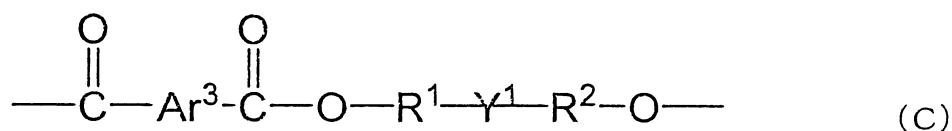
Ar^2 為



之共聚合物，該共聚合比為 1 : 0.8 ~ 1 : 1.2。

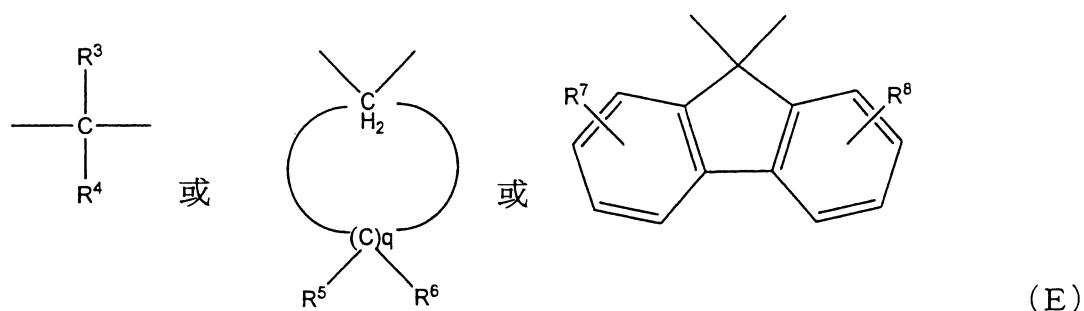
5. 如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管，其中芳香族縮合系高分子為 1 種選自，

下述結構單位 (C) 及 / 或 (D)



Ar^3 表示可被取代的碳數 6 ~ 20 的芳香族基， R^1 、 R^2 表示可各被取代的伸苯基， Y^1 表示選自下述式群 (E) 的基；

(3)

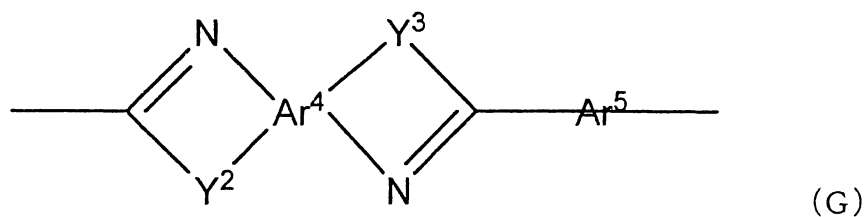
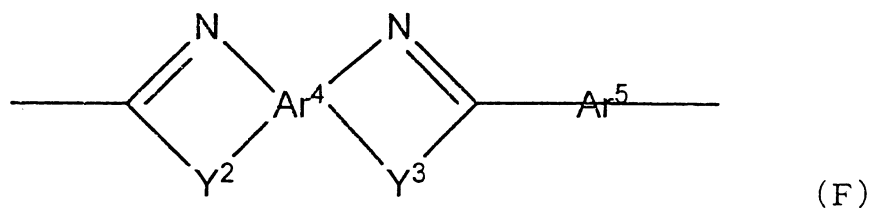


$R^3 \sim R^8$ 表示各自獨立的氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 的烷基、碳數 5 或 6 的環烷基、碳數 6~12 的芳基及碳數 6~12 的芳烷基之基； q 表示 4~10 的整數；

所成的全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸指、芳香族聚碳酸酯。

6. 如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管，其中芳香族縮合系高分子為芳香族二羧酸成分、及脂肪族二醇成分所成的半芳香族聚酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管，其中芳香族縮合系高分子為滿足下述式 (F) 及 / 或 (G)

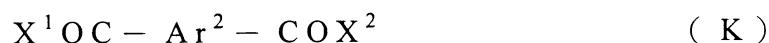
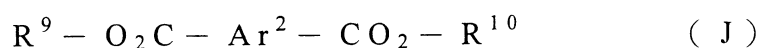
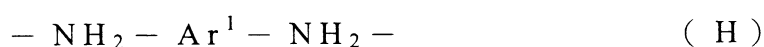


Y^2 、 Y^3 表示各自獨立選自 O、S 及 NH 所成群， Ar^4 表示碳數 6~20 的 4 價芳香族基， Ar^5 表示碳數 6~20 的 2 價芳香族基；

(4)

的全芳香族氮雜茂。

8. 一種製造如申請專利範圍第 2 項之經覆膜奈米碳管之方法，其特徵為將至少 1 種的下述式 (H) 表示的芳香族二胺、與下述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或至少 1 種的下述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物，



R^9 、 R^{10} 表示各自獨立的碳數 6~20 的芳香族基、 Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基， X^1 、 X^2 表示鹵素；

以同時滿足下述式 (2) 的比率裝入，

$$0.8 \leq c / d \leq 4 / 3 \quad (2)$$

c 表示式 (H) 所表示的芳香族二胺， d 表示上述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或上述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物之各裝入莫耳數；

且奈米碳管 (N) 以滿足如下述式 (3) 之比例下加入進行反應；

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

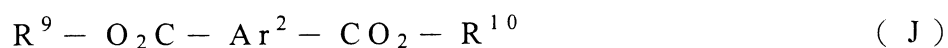
x 表示芳香族二胺 (J)、芳香族二羧酸二芳基酯 (K)、及芳香族二羧酸二醯基鹵化物 (L) 所成的單體成分之重量份總和， (n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份；

其次，所得之反應物溶解於有機溶劑或酸性溶劑中經

(5)

聚合物覆膜之奈米碳管經過濾、分離者。

9. 一種製造如申請專利範圍第 2 項之經覆膜奈米碳管之方法，其特徵為將至少 1 種的下述式 (H) 表示的芳香族二胺、與下述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或至少 1 種的下述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物，



R^9 、 R^{10} 表示各自獨立的碳數 6~20 的芳香族基、 Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基， X^1 、 X^2 表示鹵素；

以同時滿足下述式 (2) 的比率裝入下進行反應，

$$1 \leq c / d \leq 4 / 3 \quad (2)$$

c 表示式 (H) 所表示的芳香族二胺， d 表示上述式 (J) 所表示的芳香族二羧酸二芳基酯、或上述式 (K) 所表示的芳香族二羧酸二醯基鹵化物之各裝入莫耳數；

與胺基末端為羧酸衍生物所成的末端相比，合成較多全芳香族聚醯胺後，再於 pH 0.01~2 的酸性溶液中進行表面處理所得之奈米碳管 (N) 以滿足如下述式 (3) 之比例下加入進行反應；

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

x 表示胺基末端全芳香族聚醯胺之重量份， (n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份；

(6)

其次，所得之反應物溶解於有機溶劑或酸性溶劑中經聚合物覆膜之奈米碳管經過濾、分離者。

10. 一種製造如申請專利範圍第 5 項之經覆膜奈米碳管之方法，其特徵為將下述式 (L)



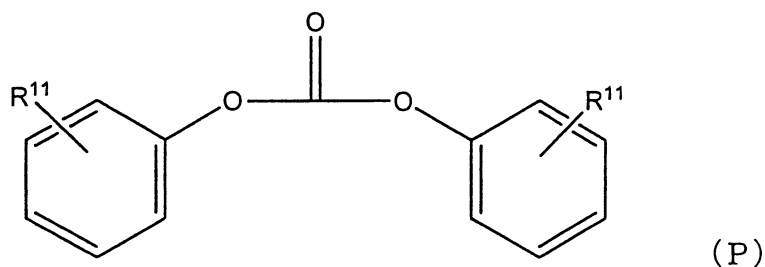
Ar^3 與上述式 (C) 的定義相同；

所表示的芳香族二羧酸成分、與下述式 (O)



R^1 、 R^2 、 Y^1 與上述式 (C)、(D) 的定義相同；

所表示的芳香族二醇成分、及 (P)



2 個 R^{11} 表示選自各自彼此相同或相異的氫原子、鹵素原子、羥基、羧基、酯基、或碳數 1~6 的烷基；

所表示的二芳基碳酸酯，以同時滿足下述式 (4) 及 (5) 的各莫耳數比率下裝入，

$$1.0 \leq e / f \leq 1.05 \quad (4)$$

$$0.9 \leq g / (e + f) \leq 1.1 \quad (5)$$

e 表示芳香族二羧酸成分、 f 表示二醇成分、 g 表示二芳基碳酸酯之各莫耳數；

且將奈米碳管 (N) 以滿足下述式 (6) 的比率下加入進行反應，

(7)

$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 100 \quad (6)$$

m 表示芳香族二羧酸成分 (e)、二醇成分 (f)、二芳基碳酸酯 (g) 之單體成分之重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份；

其次，所得之反應物溶解於有機溶劑中經聚合物覆膜之奈米碳管再經過濾、分離者。

11. 一種製造如申請專利範圍第 6 項之經覆膜奈米碳管之方法，其特徵為將芳香族二羧酸成分、與脂肪族二醇成分以滿足下述式 (7) 的莫耳比率下裝入；

$$0.8 \leq e' / f' \leq 1.2 \quad (7)$$

e' 表示芳香族二羧酸成分、f' 表示二醇成分之各莫耳數；

且奈米碳管 (N) 以滿足下述式 (8) 的比率下加入進行反應；

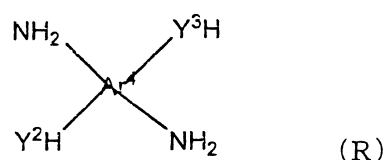
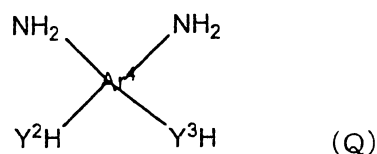
$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 100 \quad (8)$$

m 表示芳香族二羧酸成分 (e)、二醇成分 (f) 之單體成分之重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份；

其次，所得之反應物溶解於有機溶劑中經聚合物覆膜之奈米碳管再經過濾、分離者。

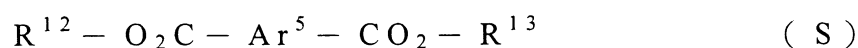
12. 一種製造如申請專利範圍第 7 項之經覆膜奈米碳管之方法，其特徵為將至少 1 種選自下述式 (Q)、(R)

(8)



Y^2 、 Y^3 表示各自獨立選自 O、S 及 NH 所成群， Ar^4 表示碳數 6~20 的 4 價芳香族基，又 (Q)、(R) 可為鹽酸鹽；

所表示的芳香族胺衍生物及其鹽酸鹽所成群、與至少 1 種選自下述式 (S)



Ar^5 表示各自獨立的碳數 6~20 的 2 價芳香族基、 R^{12} 、 R^{13} 表示各自獨立的氫素或碳數 6~20 的芳香族基；

所表示的芳香族二羧酸衍生物，以同時滿足下述式 (9) 的莫耳比率下裝入；

$$0.8 \leq (h + i) / j \leq 1.2 \quad (9)$$

h 表示上述式 (Q) 所表示的芳香族胺衍生物、 i 表示上述式 (R) 所表示的芳香族胺衍生物、 j 表示上述式 (S) 所表示的芳香族二羧酸衍生物的各裝入莫耳數；

且奈米碳管 (N) 以滿足下述式 (10) 的比率下加入進行反應；

$$0.001 \leq (n) / (m) \leq 100 \quad (10)$$

m 表示芳香族胺衍生物成分 (h)、(i)、及芳香族二羧酸衍生物份 (j) 之重量份總和，(n) 表示奈米碳管 (N) 的重量份；

(9)

所得之反應物溶解於有機溶劑中經聚合物覆膜之奈米碳管再經過濾、分離者。

13. 如申請專利範圍第 8 項至第 12 項中任一項之經覆膜奈米碳管之製造方法，其中使用由進行 pH 0.01~2 的酸性溶液中的表面處理所得之奈米碳管。

14. 如申請專利範圍第 8 項至第 12 項中任一項之經覆膜奈米碳管之製造方法，其中藉由球研磨、珠粒研磨、均質機研磨等物理處理將奈米碳管分散於溶劑中所調整出的奈米碳管分散液中，放入單體使其反應者。

15. 如申請專利範圍第 8 項至第 12 項中任一項之經覆膜奈米碳管之製造方法，其中使用平均粒徑為 0.01~5 μm 之奈米碳管者。

16. 如申請專利範圍第 8 項至第 12 項中任一項之經覆膜奈米碳管之製造方法，其中使用平均直徑為 0.03~200 nm 之奈米碳管者。

17. 一種芳香族縮合系高分子組成物，其特徵為 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子、與 0.01~100 重量份的如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管所成。

18. 如申請專利範圍第 17 項之芳香族縮合系高分子組成物，其中使用於奈米碳管的覆膜之芳香族縮合系高分子、及作為組成物的基體之芳香族縮合系高分子為如下式

(10)

(A) 及 (B) 所成，



Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基，且滿足

下述式 (1) 的全芳香族聚醯胺，其中

$$0.8 \leq a/b \leq 4/3 \quad (1)$$

a 表示式 (A) 所表示的芳香族二胺之重複單位的莫耳數， b 表示式 (B) 所表示的芳香族二羧酸之重複單位的莫耳數。

19. 一種於成形體的縱方向或面內由奈米碳管定向之成形體，其特徵為 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子、與 0.01~100 重量份的如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管所成之組成物所成的成形體，其中由下述式 (11) 求得的奈米碳管的定向係數 F 為 0.1 以上，

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \phi \rangle &= \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \\ F &= \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \end{aligned} \quad (11)$$

式中 ϕ 表示 X 線折射測定中的方位角， I 表示石墨的 002 折射強度。

20. 一種於成形體的縱方向或面內由奈米碳管定向之成形體，其特徵為 100 重量份的至少 1 種選自全芳香族聚

(11)

醯胺、全芳香族聚酯、芳香族聚酯碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、半芳香族聚酯、及全芳香族氮雜茂所成群之芳香族縮合系高分子、與 0.01~100 重量份的如申請專利範圍第 1 項之經覆膜奈米碳管所成之組成物所成的成形體，其中由下述式 (12) 所表示的奈米碳管之定向度 P 為 0 以上 0.7 以下，

$$P = I_{YY} / I_{XX} \quad (12)$$

式中，偏光拉曼分光測定之來自奈米碳管之拉曼光譜中，使激光偏光面配置成與成形體的縱方向平行，或與面平行時的 G 帶強度為 I_{XX} ，使激光偏光面配置成與成形體的縱方向垂直、或與面垂直時的 G 帶強度為 I_{YY} 。

21. 如申請專利範圍第 19 項或第 20 項之成形體，其中使用於奈米碳管覆膜之芳香族縮合系高分子、及組成物的基體所成之芳香族縮合系高分子為如下式 (A) 及 (B) 所成，



Ar^1 、 Ar^2 表示各自獨立的碳數 6~20 之 2 價芳香族基，且滿足

下述式 (1) 的全芳香族聚醯胺，其中

$$0.8 \leq a / b \leq 4 / 3 \quad (1)$$

a 表示式 (A) 所表示的芳香族二胺之重複單位的莫耳數， b 表示式 (B) 所表示的芳香族二羧酸之重複單位的莫耳數。

(12)

22. 如申請專利範圍第 19 項或第 20 項之成形體，其中成形體為纖維。

23. 如申請專利範圍第 19 項或第 20 項之成形體，其中成形體為薄膜。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無