

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*C08K 7/06 (2006.01)*

*D01F 9/127 (2006.01)*

*H01B 1/24 (2006.01)*

专利号 ZL 200480011062.7

[45] 授权公告日 2009年4月1日

[11] 授权公告号 CN 100473683C

[22] 申请日 2004.4.23

[21] 申请号 200480011062.7

[30] 优先权

[32] 2003.4.24 [33] JP [31] 120616/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/005895 2004.4.23

[87] 国际公布 WO2004/094520 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.24

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高桥辰宏 森田利夫

[56] 参考文献

CN1377917A 2002.11.6

US4999244A 1991.3.12

WO03027368A 2003.4.3

纤维增强 PET 复合材料等温结晶行为的研究. 刘森林, 梁伯润. 中国纺织大学学报, 第 24 卷第 5 期. 1998

审查员 相欣

[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

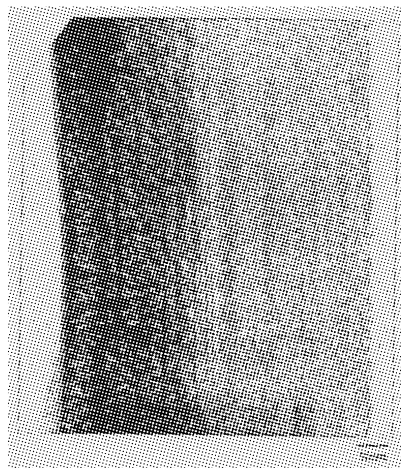
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 7 页

[54] 发明名称

树脂结晶促进剂和树脂组合物

[57] 摘要

本发明涉及包含细碳纤维的热塑性树脂结晶促进剂, 该碳纤维由直径为  $0.001 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  并且长径比为  $5 \sim 15000$  的纤维丝组成, 还涉及由细碳纤维和热塑性树脂组成并包含结晶树脂的热塑性树脂组合物, 以及它们的制备方法。本发明包含细碳纤维的结晶促进剂甚至能够使得无定形树脂结晶, 该树脂具有不规则的分子结构因而不结晶, 或者其表现出低的结晶度因而通过常规结晶促进剂难以结晶。该结晶促进剂提供一种具有以下特性的热塑性树脂组合物: 当进行成型时, 该组合物表现出改进的强度和摩擦学特性, 当与填料混合时, 其得到进一步增强。



- 1、一种树脂组合物，其包含树脂结晶促进剂和树脂，其中所述促进剂包含细碳纤维，所述碳纤维的各纤维丝的直径为0.001 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$  并且长径比为 5~15000，所述细碳纤维是气相生长碳纤维，所述树脂是无定形的热塑性树脂，所述树脂组合物可通过捏和所述促进剂与所述树脂，并随后在等于或高于所述树脂的玻璃化转变点的温度下对所得的混合物进行退火而获得。
- 2、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其中所述气相生长碳纤维含有0.001~5 质量%的硼。
- 3、如权利要求 1 所述的树脂组合物，其中所述无定形的热塑性树脂是选自以下的任何类型：聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚酰亚胺、聚苯醚、和聚酰胺-酰亚胺；或它们的混合物。
- 4、如权利要求 1~3 中任一项所述的树脂组合物，当进行差示扫描量热法(DSC)时，所述组合物在不同于该树脂的玻璃化转变点的温度处表现出与质量改变无关的吸热/放热峰。
- 5、如权利要求 1~3 中任一项所述的树脂组合物，当进行差示扫描量热法(DSC)时，所述组合物表现出归因于该组合物熔化或结晶的吸热/放热峰，其中与不含权利要求 1~2 中任一项所述的树脂结晶促进剂的树脂组合物的情形相比，该峰更高或者该峰移向更高的温度区。
- 6、如权利要求 1~3 中任一项所述的树脂组合物，当进行 X-射线衍射测量时，所述组合物表现出归因于该树脂的峰和归因于树脂结构的有序排列的峰。
- 7、如权利要求 1~3 中任一项所述的树脂组合物，其中在 X-射线衍射学中，与归因于树脂结构的有序排列的峰相应的衍射角  $2\theta$  带的半宽为  $5^\circ$  或更小。
- 8、如权利要求 1~3 中任一项所述的树脂组合物，其中所述树脂结晶促

进剂的含量为 0.1~80 质量%。

9、一种制备具有结晶且有序排列结构的树脂组合物的方法，其特征在于该方法包括捏和权利要求 1 或 2 所述的结晶促进剂与树脂，并随后在等于或高于所述树脂的玻璃化转变点的温度下对所得的混合物进行退火。

10、一种包含如权利要求 1~8 中任一项所述树脂组合物的导电材料。

11、一种包含如权利要求 1~8 中任一项所述树脂组合物的导热材料。

12、一种包含如权利要求 1~8 中任一项所述树脂组合物且表现出摩擦学特性的材料。

13、一种包含如权利要求 1~8 中任一项所述树脂组合物的结构部件。

## 树脂结晶促进剂和树脂组合物

### 相关申请的交叉引用

本申请是一个根据 35 U. S. C. 111 (a)节提交的申请, 按照 35 U. S. C. 119 (e)(1)节根据 35 U. S. C. 111(b)节的规定, 要求 2003 年 5 月 2 日提交的美国临时申请 No. 60/467156 的权益。

### 技术领域

本发明涉及一种促进树脂结晶的试剂(聚合物有序地排列在所述促进结晶的试剂周围)。更具体地, 本发明涉及一种促进树脂结晶的试剂(以下该试剂可被称为“树脂结晶促进剂”), 涉及一种含有树脂和所述树脂结晶促进剂的树脂组合物, 并且涉及它们的制备方法。

### 背景技术

根据树脂的结晶特性, 树脂被分成结晶树脂和无定形树脂。具有简单的有序排列的分子结构的树脂容易结晶, 并表现出高结晶区比例(高结晶度), 这样的树脂被归为结晶树脂。同时, 含有由不同尺寸的分子单元形成的主链、其主链的支化度不规则并且难以结晶的树脂被归为无定形树脂。结晶树脂和无定形树脂的区别之处在于存在或不存在由结晶度引起的熔点而不是玻璃化转变点。具体而言, 当对结晶树脂进行差热分析时, 除了由吸收热或产生热引起的阶梯或者包括玻璃化转变点处的峰的阶梯之外, 在高于所述树脂的玻璃化转变点的温度区可观察到吸热/放热峰。同时, 在无定形树脂中, 则观察不到这样的吸热/放热峰。

结晶树脂表现出特有的特征, 如高机械强度、优异的耐疲劳性、优异的耐化学品性质和优异的摩擦学特性。此外, 除了其他性质之外, 当与填

料混合时结晶树脂被高度增强。同时无定形树脂表现出特有的特征，例如透明性、优异的耐候性和优异的抗冲击性。此外，无定形树脂的特征还在于容易形成具有高尺寸精度以及较少弯曲和凹陷的制品。

结晶树脂中的结晶容易程度是有差别的，一些结晶树脂由于其分子结构而表现出低结晶速率，并且需要用于结晶的结晶促进剂（成核剂）。某些情况下，将结晶促进剂加入易于结晶的结晶树脂中，以调节其结晶速率。例如，当热塑性树脂熔化和然后冷却固化从而形成制品时，由此形成的制品的迅速冷却的表面部分的热历史明显不同于其逐步冷却的中心部分的热历史。具体而言，所述表面部分由于晶体生长时间不够而倾向于成为无定形状，而所述中心部分由于足够的晶体生长时间而表现出高结晶度；即，在该制品中形成了壳-核结构。因此，从表面部分到中心部分的机械特性是不同的。在此情况下，必须调节热塑性树脂的结晶速率，以使得制品表现出均匀的机械特性。例如，在其中表现出低结晶速率的树脂例如聚酰胺-酰亚胺被制成制品的情况下，该树脂在由此形成的制品中进行结晶，并且所述树脂会发生收缩，从而导致降低的制品尺寸精度。因此必须控制这种树脂的结晶速率。

树脂结晶促进剂可大致分为无机结晶促进剂和有机结晶促进剂。通常，无机结晶促进剂与有机结晶促进剂联合使用。

目前已知的无机结晶促进剂的实例包括二氧化硅、滑石、碳酸钙、氟化锌、氟化钙、二氧化钛、高岭石、氧化铝和无定形的二氧化硅-氧化铝颗粒。

目前已知的有机结晶促进剂的实例包括脂肪酸盐，例如硬脂酸盐（日本专利申请特开(kokai)No. 47-23446）、己二酸盐和癸二酸盐（日本特开专利出版物(kokai)No. 50-6650）；有机磷酸酯例如环己基磷酸酯，和苯基磺酸酯（日本专利特开(kokai)No. 50-32251）；芳族盐，例如苯甲酸（日本专利申请 Laid-Open (kokai)No. 53-50251）；低聚聚酯（日本特开专利出版物(kokai)No.55-116751）；以及碳粉和具有双酰亚胺结构的化合物的混合物（日本特开专利出版物(kokai) No.9-188812）。

树脂本质上难以结晶；当在常规冷却条件下使用树脂时，树脂的结晶温度会在宽范围内变化。因此，为了使树脂制品的形状或物质性质稳定，必须通过使用结晶促进剂来调节该树脂的结晶温度或结晶时间。然而通常已知的结晶促进剂不能完全满足降低结晶温度、调节结晶速率和调节结晶度的要求。

鉴于以上所述，本发明的一个目的在于提供一种结晶促进剂，其可以使得具有不规则分子结构而不结晶或者表现出低结晶度并因此通过常规结晶促进剂难以结晶的无定形树脂结晶。如本文使用的，“结晶”不仅包括其中具有相同构型的分子采取如同晶体中分子排列情形的有序的三维周期性排列的情况；而且包括其中使得促进结晶试剂周围的聚合物结构有序排列的情况以及其中使得不规则形式(无定形态)的无序排列分子在一定程度上有序排列的情况。本发明的另一目的是提供一种包含所述结晶促进剂的热塑性树脂组合物，当进行成型时，其表现出改进的强度和摩擦学特性，并且当与填料混合时其得到进一步增强。

本发明人已发现，通过气相生长法制得的细碳纤维、特别是由直径为 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 并且长径比为 $5\sim 15000$ 的纤维丝组成的碳纤维可作为用于促进被认为难以结晶的无定形树脂(例如，聚碳酸酯)结晶的试剂，并且所述细碳纤维还可促进那些可结晶但表现出低结晶速率和低结晶度的结晶树脂结晶(结晶速率和结晶度)。基于此发现而完成了本发明。

因此，本发明提供了一种树脂结晶促进剂、其制备方法、包含所述结晶促进剂的树脂组合物及其用途，如下所述。

- 1、一种包含细碳纤维的树脂结晶促进剂，所述碳纤维的各纤维丝的直径为 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 并且长径比为 $5\sim 15000$ 。
- 2、根据上述1的树脂结晶促进剂，其中所述细碳纤维是气相生长碳纤维。
- 3、根据上述2的树脂结晶促进剂，其中所述气相生长碳纤维含有 $0.001\sim 5$ 质量%的硼。
- 4、一种树脂组合物，其包含如上述1~3中任一项所述的树脂结晶促进

剂和树脂。

5、根据上述 4 的树脂组合物，其中所述树脂是热塑性树脂。

6、根据上述 5 的树脂组合物，其中所述热塑性树脂是无定形的热塑性树脂。

7、根据上述 5 或 6 的树脂组合物，其中所述热塑性树脂是含有包含具有芳族基团的结构单元作为重复单元的聚合物的树脂。

8、根据上述 5 的树脂组合物，其中所述热塑性树脂是选自以下的任何类型：聚苯乙烯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚对苯二甲酸丁二醇酯，聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺和聚醚-醚-酮；或它们的混合物。

9、根据上述 4~8 中任一项的树脂组合物，当进行差示扫描量热法(DSC)时，所述组合物在不同于该树脂的玻璃化转变点的温度处表现出与质量改变无关的吸热/放热峰。

10、根据上述 4~8 中任一项的树脂组合物，当进行差示扫描量热法(DSC)时，所述组合物表现出归因于该组合物熔化或结晶的吸热/放热峰，其中与不含上述 1~3 中任一项所述的树脂结晶促进剂的树脂组合物的情形相比，该峰更高或者该峰移向更高的温度区。

11、根据上述 4~8 中任一项的树脂组合物，当进行 X-射线衍射测量时，所述组合物表现出归因于该树脂的峰和归因于树脂结构的有序排列的峰。

12、根据上述 4~8 中任一项的树脂组合物，其中在 X-射线衍射学中，与归因于树脂结构的有序排列的峰相应的衍射角( $2\theta$ )带的半宽为  $5^\circ$  或更小。

13、根据上述 4~12 中任一项的树脂组合物，其中所述树脂结晶促进剂的含量为 0.1~80 质量%。

14、一种制备具有结晶且有序排列结构的树脂组合物的方法，其特征在于该方法包括捏和上述 1 或 2 所述的结晶促进剂与树脂，并随后在等于或高于所述树脂的玻璃化转变点的温度下对所得的混合物进行退火。

15、一种包含上述 4~13 中任一项所述树脂组合物的导电材料。

16、一种包含上述 4~13 中任一项所述树脂组合物的导热材料。

17、一种包含上述 4~13 中任一项所述树脂组合物的表现出摩擦学特性的材料。

18、一种包含上述 4~13 中任一项所述树脂组合物的结构部件 (mechanism part)。

本发明的结晶促进剂含有细碳纤维，该碳纤维的各纤维丝的直径为  $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  并且长径比为  $5\sim 15000$ 。这种碳纤维的实例包括气相生长碳纤维，其通过将气化有机化合物与用作催化剂的铁一起供入高温环境中而制得(参见日本专利 No.2778434)。本发明优选使用所述气相生长碳纤维。

待使用的气相生长碳纤维可以是例如“原样制备的 (as produced)”碳纤维；通过在  $800\sim 1500^\circ\text{C}$  下热处理“原样制备的”碳纤维而得到的碳纤维；或者通过在  $2000\sim 3000^\circ\text{C}$  下使“原样制备的”碳纤维石墨化而得到的碳纤维。优选地，使用在  $1500^\circ\text{C}$  或更高温度下或者在  $2000^\circ\text{C}\sim 3000^\circ\text{C}$  下经过石墨化的碳纤维。

所述气相生长碳纤维可以是在促进碳结晶的元素例如 B、Al、Be 或 Si (优选硼)存在下经过石墨化以使得少量(0.001~5 质量%、优选 0.01~2 质量%)所述元素被包含在所得气相生长碳纤维的碳晶体中的气相生长碳纤维(WO 00/585326)。

经过所述高温处理的气相生长碳纤维的内层间距(即，用于评价碳结晶度的指标)为  $0.68\text{ nm}$  或更小，与在  $800\sim 1500^\circ\text{C}$  下进行热处理的气相生长碳纤维相比，所述高温处理的气相生长碳纤维的表面结构更接近于石墨结构。因此，当所述石墨化的气相生长碳纤维被加入热塑性树脂中时，可以想象，往往会发生所述碳纤维表面和所述树脂之间的相互作用，从而促进所述树脂的结晶。

待加入热塑性树脂中的细碳纤维的量根据所得树脂组合物的用途而变化。该细碳纤维的量通常为所有热塑性树脂的 0.1~80 质量%，优选为 1~80 质量%，更优选为约 5~约 60 质量%。当所述细碳纤维的量小于 0.1 质量%时，不能达到所述碳纤维的作用，而当所述碳纤维的量超过 80 质量%时，



所述细碳纤维与热塑性树脂的混合会遇到困难。

优选地，该气相生长碳纤维与热塑性树脂均匀混合。因此，该气相生长碳纤维必须与所述热塑性树脂熔体混合。

对熔体混合方法没有特别的限制，该方法可以使用例如双螺杆挤出机、行星式刨齿机或改进的螺旋管如共捏和机。

在本发明中，其中加入所述细碳纤维因而可诱导树脂结晶或者促进树脂结晶的热塑性树脂包括结晶树脂和无定形树脂。

对于其结晶得到促进的所述结晶树脂没有特别的限制，但该树脂优选为含有聚合物的结晶树脂，所述聚合物包含具有芳族基团的结构重复单元。术语“芳族基团”是指含有杂环、苯环或稠环（例如萘和蒽）的基团。所述芳族基团的实例包括一价基团，例如吡啶基、喹唑啉基、苯胺基、苯基、烷基取代的苯基、萘基和联苯基；和二价基团，例如吡啶二基、亚苯基、亚萘基、亚联苯基和亚蒽基。苯基、烷基取代的苯基、亚苯基和亚联苯基是优选的。所述结晶热塑性树脂的优选实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯硫醚(PPS)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)。本发明的含有所述细碳纤维的结晶促进剂可有效地促进在通常使用条件下难以结晶的树脂结晶；特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯硫醚等。通过所述结晶促进剂，可调节这种树脂的结晶速率，因而可有效地获得树脂的特有性质，包括机械强度、耐疲劳性、耐化学品性质和摩擦学特性。

通过本发明的含有所述细碳纤维的结晶促进剂可以结晶的无定形树脂的实例包括聚苯乙烯、聚碳酸酯(PC)、多芳基化合物(PAR)、聚砜、聚醚酰亚胺聚酰胺-酰亚胺、改性的聚环氧乙烷和聚酰亚胺。通常，这样的树脂即使在向其中加入结晶促进剂时也不结晶。然而，通过使用本发明的气相生长碳纤维，这些树脂可通过树脂和所述气相生长碳纤维之间的相互作用而结晶。

例如，聚碳酸酯通过以下过程结晶：将在 2800℃ 下过热处理的气相生长碳纤维(所述碳纤维的纤维丝的平均直径为 0.15 $\mu$ m 并且长径比为 70) (5 质量%)加入并与聚碳酸酯进行熔体捏和；通过热压机使所得的混合物成型

为制品；将由此成型的制品在 200℃下退火 2 小时；即在比 290℃低 90 度的温度（其是通常采用的成型温度）；退火后立即将所得的制品浸入水浴中淬冷。通过化学技术可测定所述树脂的结晶度；例如，(1)密度测量法，(2)结晶区和无定形区的 X 射线衍射强度，(3)结晶区或无定形区的红外吸收带的强度，(4)宽线核磁共振吸收谱的微分曲线，(5)熔化热的测量，和(6)湿分的吸附或者水解-氧化。不过，所述树脂的结晶度值会根据测量方法而改变，因为在所述树脂的结晶区和无定形区之间存在半结晶区，难以确定其属于那个区。可通过使用例如差示扫描量热计(DSC)测定熔化热而确认所述树脂的结晶。可通过例如以下方法测定树脂的转变温度：由 JIS K7121 描述的方法，其中对树脂进行预定的热处理，然后冷却，之后测定转变温度；或者其中将所述树脂(样品)加热并熔化的方法。例如，当使用 DSC 测定树脂的转变温度时，在 200℃附近观察到与质量改变无关的归因于相变的吸热/放热峰，该温度高于 150℃附近的玻璃化转变点(Tg) (参见图 2)。对所述树脂进行退火(热处理)主要是为了消除聚合物内部的应力、促进树脂结晶以及提高树脂的长期稳定性。

所述吸热/放热峰相当于结晶热塑性树脂的熔点(Tm)。因此，可以意识到，以上观察到的吸热/放热峰的出现归因于通过所述气相生长碳纤维的结晶促进作用而导致的无定形树脂的结晶作用。

在无定形甲基丙烯酸树脂（其不含有包含具有芳族基团的结构重复单元的聚合物）的情况下，即使在低于成型温度的温度下以类似上文所述的方式对该树脂进行退火，在高于所述树脂的玻璃化转变点(Tg)的温度区中也观察不到峰。

通过所述气相生长碳纤维的结晶促进作用可促进结晶树脂的结晶。可通过以下现象确认该结晶促进作用：通过 DSC 测量获得的相当于所述树脂 Tm 的吸热或放热峰移向较高的温度区；或者相当于所述树脂 Tm 的峰变得更高。

可通过在等于或低于所述组合物的熔化温度下进行的 X-射线衍射法来确认本发明树脂组合物的结晶。通过 X-射线衍射法得到归因于树脂结构

有序排列的峰，该峰比归因于无序排列的树脂结构的峰更尖锐，并且前一峰与后一峰共存。由 X-射线衍射测定的归因于树脂结构有序排列的峰的衍射角(2 $\theta$ )带的半宽为 5°或更小，优选为 0.5~5°，更优选为 0.5~4°。

可以意识到，通过所述气相生长碳纤维的表面和含有包含具有芳族基团的结构重复单元的聚合物的无定形热塑性树脂之间的相互作用可促进所述树脂组合物的结晶。图 1 显示在 2800°C 下进行热处理(石墨化)的气相生长碳纤维的纤维丝的透射电子显微照片，该碳纤维的纤维丝的平均直径为 0.15 $\mu\text{m}$  并且长径比为 70。如图 1 所示，该纤维丝的表面含有由于石墨晶体不完全生长而形成的具有不规则结构的短石墨晶体。可以意识到，结晶碳的无序部分和无定形热塑性树脂之间的相互作用导致该热塑性树脂的结晶。

本发明含有作为结晶促进剂的所述气相生长碳纤维的热塑性树脂组合物在不同于该基体树脂的玻璃化转变点的温度下表现出吸热/放热峰、相当于该树脂熔点的增加的吸热/放热峰、或者相当于该树脂熔点的移向高温区的吸热/放热峰，通过调节所述气相生长碳纤维的量，本发明的热塑性树脂组合物可用作导电材料或导热材料。当调节所述组合物中含有的气相生长碳纤维量或者该组合物的冷却速率时，可以控制该组合物的结晶度或结晶速率，因此可以提高该组合物的特性，包括机械强度、耐疲劳性和摩擦学特性。

本发明的树脂组合物可含有添加剂，例如阻燃剂、抗冲击改进剂、抗静电剂、增滑剂、防粘连剂、润滑剂、抗雾化剂、天然油、合成油、蜡、有机填料和无机填料，只要该添加剂不会妨碍本发明的目的。

本发明的树脂组合物可用于制造用于电气装置、电子器件、光学器件、汽车、OA 器件等的结构部件；表现出摩擦学特性的材料；和润滑部位 ( housings ) 。

#### 附图简述

图 1 是在 2800°C 下经过热处理(石墨化)的气相生长碳纤维的纤维丝的

透射电子显微照片, 该碳纤维的纤维丝的平均直径为  $0.15\mu\text{m}$  并且长径比为 70。

图 2 显示从实施例 1 的组合物形成的测试样品的 DSC 曲线, 该组合物通过捏和聚碳酸酯(PC)与气相生长碳纤维(VGCF) (退火温度:  $180^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $220^{\circ}\text{C}$ )而制得; 和从对比实施例 1 的组合物形成的测试样品的 DSC 曲线(退火温度:  $160^{\circ}\text{C}$ 、 $240^{\circ}\text{C}$ )。

图 3 显示从实施例 1 和对比实施例 1 的组合物形成的测试样品的 X 射线衍射干涉曲线, 该组合物通过捏和聚碳酸酯(PC)与气相生长碳纤维(VGCF)而制得。

图 4 显示从实施例 4 的组合物形成的测试样品的 DSC 曲线, 该组合物通过捏和聚碳酸酯(PC)与气相生长碳纤维(VGCF)而制得。

图 5 显示从实施例 4 的组合物形成的测试样品的 X 射线衍射干涉曲线, 该组合物通过捏和聚碳酸酯(PC)与气相生长碳纤维(VGCF)而制得。

图 6 显示从对比实施例 3 使用的聚碳酸酯(PC)形成的测试样品的 DSC 曲线。

图 7 显示从对比实施例 3 使用的聚碳酸酯(PC)形成的测试样品的 X 射线衍射干涉曲线。

## 本发明的最佳实施方式

以下将参考实施例和对比实施例描述本发明, 但本发明并不限于以下描述的实施例。

### 实施例 1:

聚碳酸酯(PC; AD5503, Teijin Chemicals Ltd.的产品, 平均分子量: 20000, 重均分子量: 32000)在真空(20 Torr)下于  $120^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 小时。使用 Labo Plastomill, 将所得的聚碳酸酯与在  $2800^{\circ}\text{C}$ 下经过热处理的气相生长碳纤维(VGCF; 注册商标, Showa Denko K. K.的产品)以 95 : 5 质量比捏和, (所述碳纤维的纤维丝的平均直径:  $0.15\mu\text{m}$ , 纤维丝的长径比: 70),

因此形成 100 mm × 100 mm × 2 mm 的片状物。

由此形成的片状物在 180℃、200℃或 220℃温度下退火 2 小时。退火后立即将所得的片状物浸入水浴中。

从该片状物制得试样，通过使用差示扫描量热计(DSC; SSC5200, Seiko Instruments Inc.的产品; 升温速率: 10 度/分钟)对该试样进行差热分析。结果示于图 2 中。分别在约 150℃和在 200~250℃处观察到归因于 T<sub>g</sub> 和 T<sub>m</sub> 的吸热峰。

使用 X 射线衍射仪(RAD-B, Rigaku Corporation 的产品)对试样进行 X 射线分析。图 3 表示所得的干涉曲线。

在 12~24°的衍射角(2θ)处观察到归因于聚碳酸酯的无序结构的峰，并且在 26~28°的衍射角(2θ)处观察到归因于已通过 VGCF (注册商标) 而有序排列的聚碳酸酯结构的峰。发现这些峰彼此共存。

通过下述方法，对由在 200℃下经过退火的片状物制得的试样进行以下测量：导热系数、弯曲强度、弯曲模量和动摩擦系数。结果示于表 1 中。

导热系数:

由 ASTM C-177 描述的方法或热线 (heat wire) 法测量。

弯曲强度:

由 ASTM D-790 描述的方法测量。

弯曲模量:

由 ASTM D-790 描述的方法测量。

动摩擦系数:

由 JIS K 7218 描述的连续滑动磨损 (sliding wear) 测试进行测量，其中，该试样通过与中空圆筒(载荷: 2kgf/cm<sup>2</sup>, 对立面材料: S45C 钢)的端面接触而磨损。

对比实施例 1:

以与实施例 1 类似的方式制得片状物，并且在 160℃或 240℃的温度下

对该片状物进行退火 2 小时。以与实施例 1 类似的方式，对由所得片状物制得的试样进行 DSC 测量和 X-射线衍射分析。结果(在各自图中最上面和最下面的曲线)与实施例 1 的结果一起示于图 2 和 3 中。没有观察到归因于聚碳酸酯的结晶的新峰。

#### 实施例 2 和对比实施例 2:

将热塑性聚酰亚胺(PI; Aurum 400, Mitsui Chemicals, Inc.的产品) (95 质量%)与 5 质量%的 VGCF (注册商标)熔体混合，由此制得试样。将该试样在 DSC 仪器中于氮气流(50 ml/min)、400℃下保持 10 分钟，然后在冷却条件(冷却速率: 5 度/分钟)下进行 DSC 测量。结果，在 358℃下观察到归因于聚酰亚胺的结晶峰( $T_c$ )。当在 DSC 中于 370℃下保持该试样，然后进行等温结晶测量，直到观察到归因于结晶的峰所经历的时间为 195 秒。

在对比实施例 2 中，仅由热塑性聚酰亚胺而不添加 VGCF(注册商标)制备试样，以与以上描述类似的方式进行 DSC 测量。结果，在 356℃下观察到归因于聚酰亚胺的结晶( $T_c$ )峰，直到观察到归因于结晶的峰所经历的时间为 256 秒。

以与实施例 1 类似的方式测量以上制得的试样作为树脂复合材料的主要特性(导热系数、弯曲强度、弯曲模量和动摩擦系数)。结果示于表 1 中。

#### 实施例 3:

使用含有 0.1 质量%硼的 VGCF (注册商标)代替实施例 1 中所用的 VGCF(注册商标)制备试样，并且该试样在 200℃下退火 2 小时。以与实施例 1 类似的方式，对该试样进行 DSC 测量和 X 射线衍射分析。观察到类似于在实施例 1 情形下观察到的峰。

#### 实施例 4:

使用在 1200℃下经过热处理的 VGCF(注册商标)代替实施例 1 中所用的 VGCF 制备试样，并且该试样在 200℃下退火 2 小时。以与实施例 1 类

似的方式,对该试样进行 DSC 测量和 X 射线衍射分析。结果示于图 4 和 5 中。为了比较,实施例 1 试样(该试样通过使用在 2800℃ 下经过热处理的 VGCF 制得并且进行退火)的测量结果也示于图 4 和 5 中。

#### 对比实施例 3:

重复实施例 1 的过程,不同的是不使用 VGCF (注册商标),由此制得片状物试样。该片状物试样在 160℃、180℃、200℃、220℃ 或 240℃ 的温度下退火 2 小时。以与实施例 1 类似的方式,对所得试样进行 DSC 测量和 X 射线衍射分析。结果示于图 6 和 7 中,没有观察到归因于聚碳酸酯的结晶的新峰。

#### 对比实施例 4 和 5:

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA; 60N, Asahi Kasei Corporation 的产品,数均分子量: 76000, 重均分子量: 150000)在真空(20 Torr)下于 80℃ 干燥 24 小时。通过使用 Labo Plastomill,将所得的聚甲基丙烯酸甲酯与在 2800℃ 下经过热处理的气相生长碳纤维(VGCF, 注册商标)以 95 : 5 的质量比捏和,(所述碳纤维的纤维丝的直径: 0.15μm, 纤维丝的长径比: 70),由此形成 100 mm × 100 mm × 2 mm 的片状物。

由此形成的片状物在 150℃ 下退火 2 小时。退火后立即将所得的片状物浸入水浴中。

从该片状物制得试样,并通过使用差示扫描量热计(DSC ; SSC 5200, Seiko Instruments Inc.的产品; 升温速率: 10 度/分钟)对该试样进行差热分析(对比实施例 4)。在对比实施例 5 中,仅由聚甲基丙烯酸甲酯而不添加 VGCF (注册商标)制备试样。以与上述类似方式对所得的试样进行 DSC 测量。结果,在 DSC 测量中,在约 100℃ 处观察到 T<sub>g</sub>,但没有观察到吸热峰。以与实施例 1 类似的方式,测量该试样的导热系数、弯曲强度、弯曲模量和动摩擦系数。结果示于表 1 中。

表 1

	组成	Tg (°C)	Tm 或 Tc	体积电阻系数 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	导热系数 (W/mk)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	动摩擦系数
实施例 1	PC+VGCF (5 质量%)	145	Tm=232	$10^8$	0.39	91	2.2	0.30
实施例 2	PI+VGCF (5 质量%)	251	Tc=358	$10^8$	0.29	98	2.5	0.12
对比实施例 2	PI	251	Tc=356	$>10^{14}$	0.28	96	2.4	0.12
对比实施例 3	PC	145	未检测到	$>10^{14}$	0.25	90	1.0	0.33
对比实施例 4	PMMA+VGCF (5 质量%)	97	未检测到	$10^8$	0.37	104	1.8	0.28
对比实施例 5	PMMA	97	未检测到	$>10^{14}$	0.23	104	0.9	0.27



## 工业实用性

细碳纤维；例如气相生长碳纤维，该碳纤维的各纤维丝的直径为  $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$  并且长径比为  $5\sim 15000$  用作树脂结晶促进剂。当本发明的结晶促进剂被加入树脂(例如，热塑性树脂)中时，可调节树脂的结晶速率和结晶度，由此可改变树脂的特性。因此，所得的树脂组合物适合用于表现出摩擦学特性的结构部件或材料中。

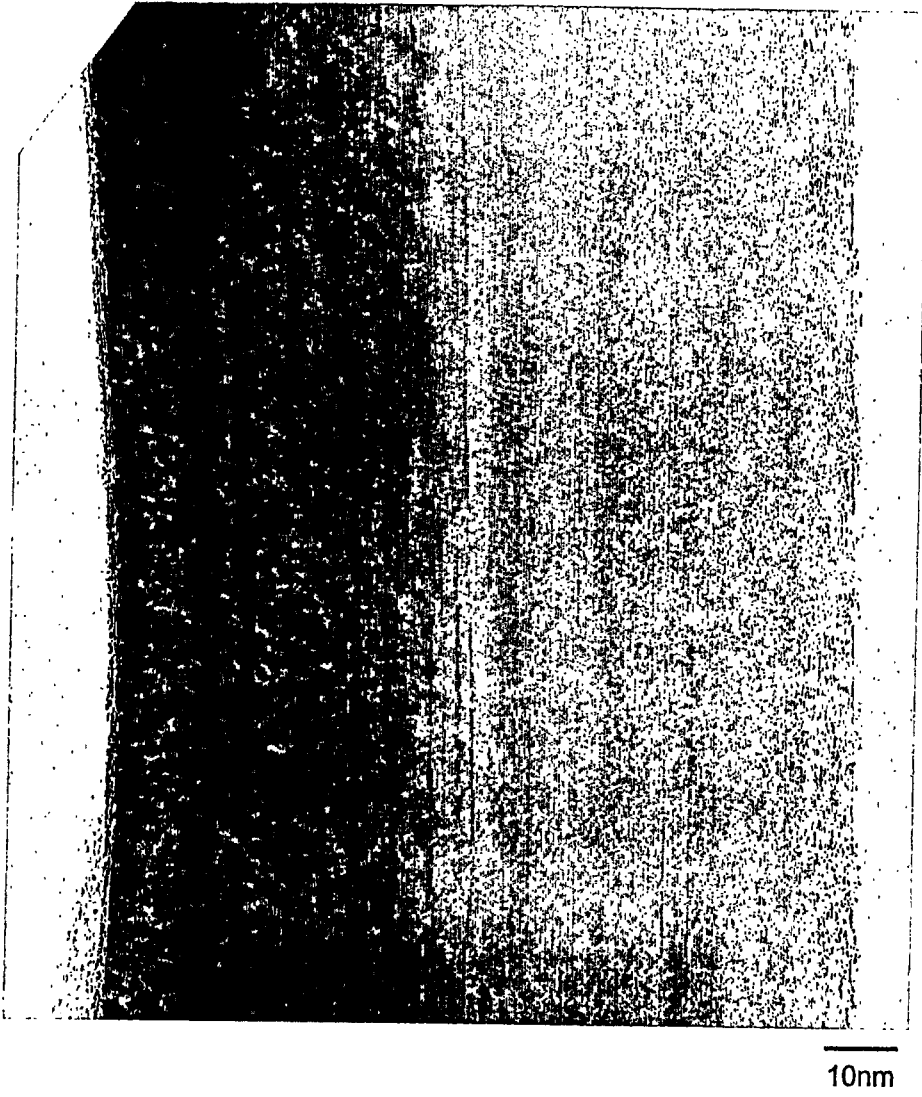


图 1

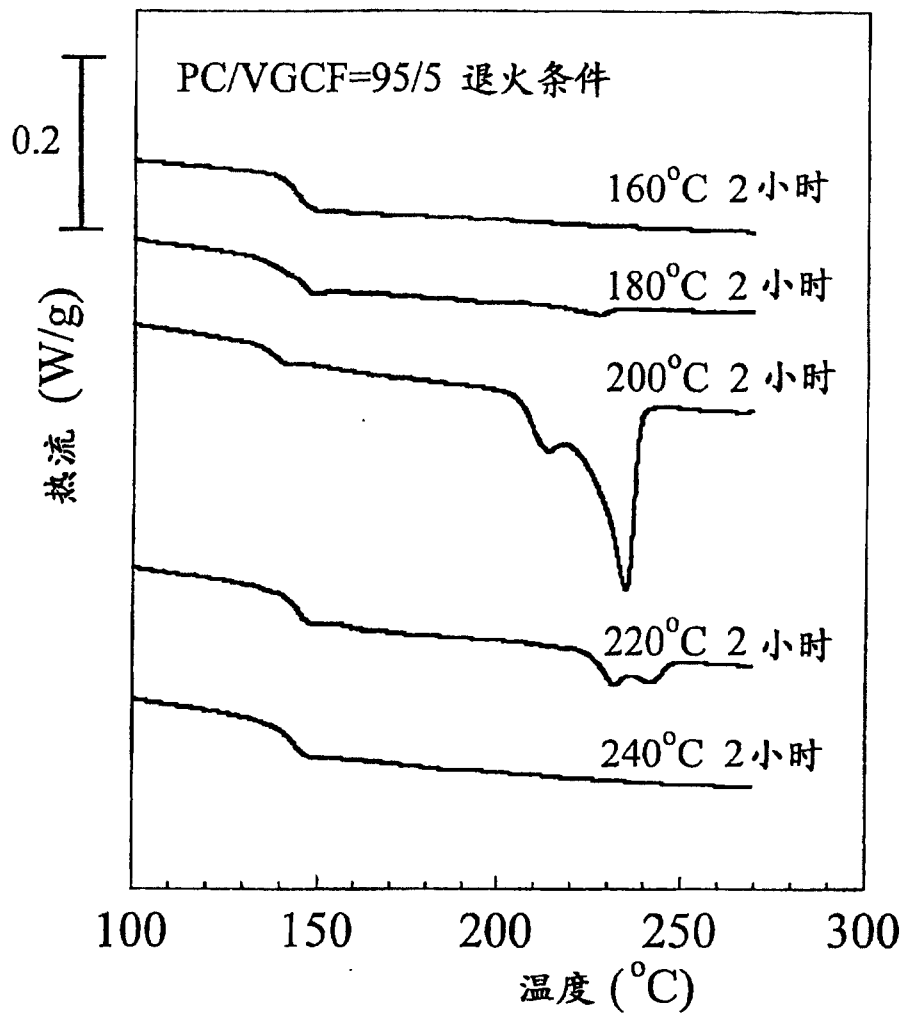


图 2

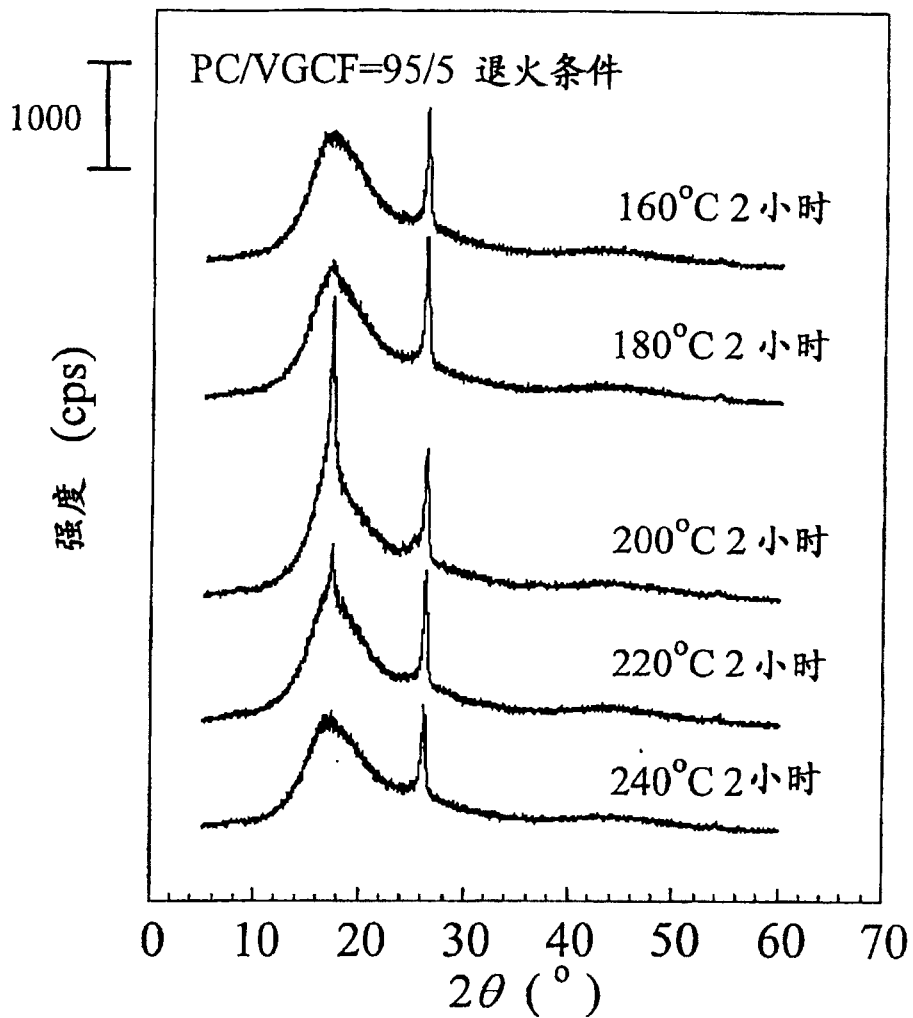


图 3

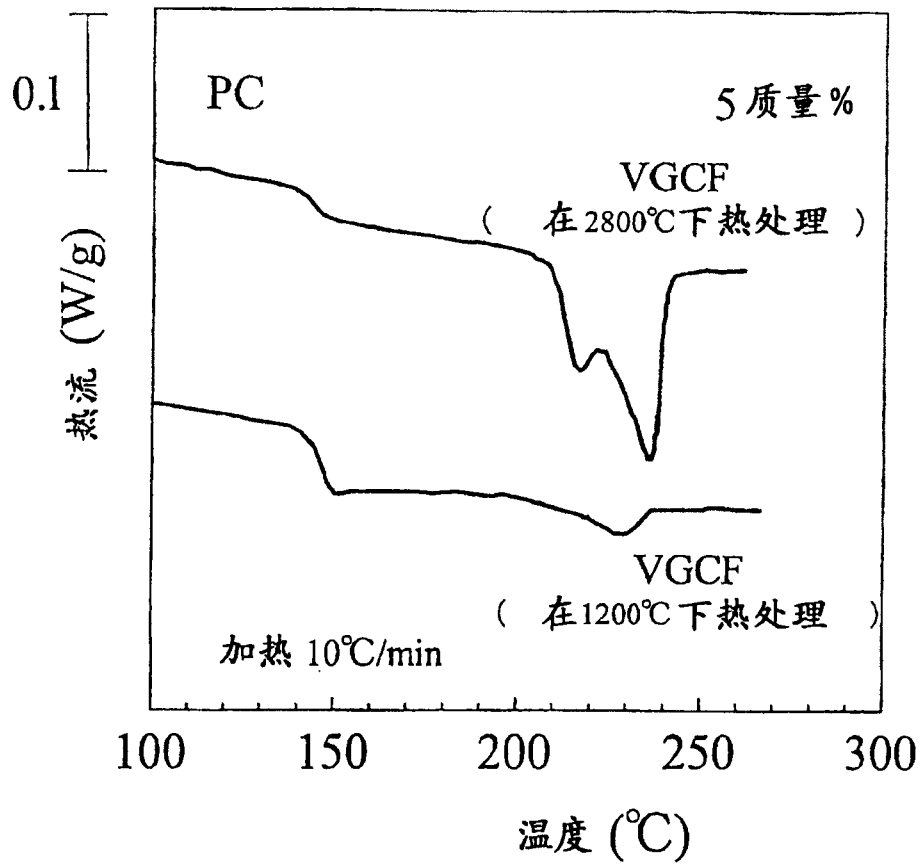


图 4

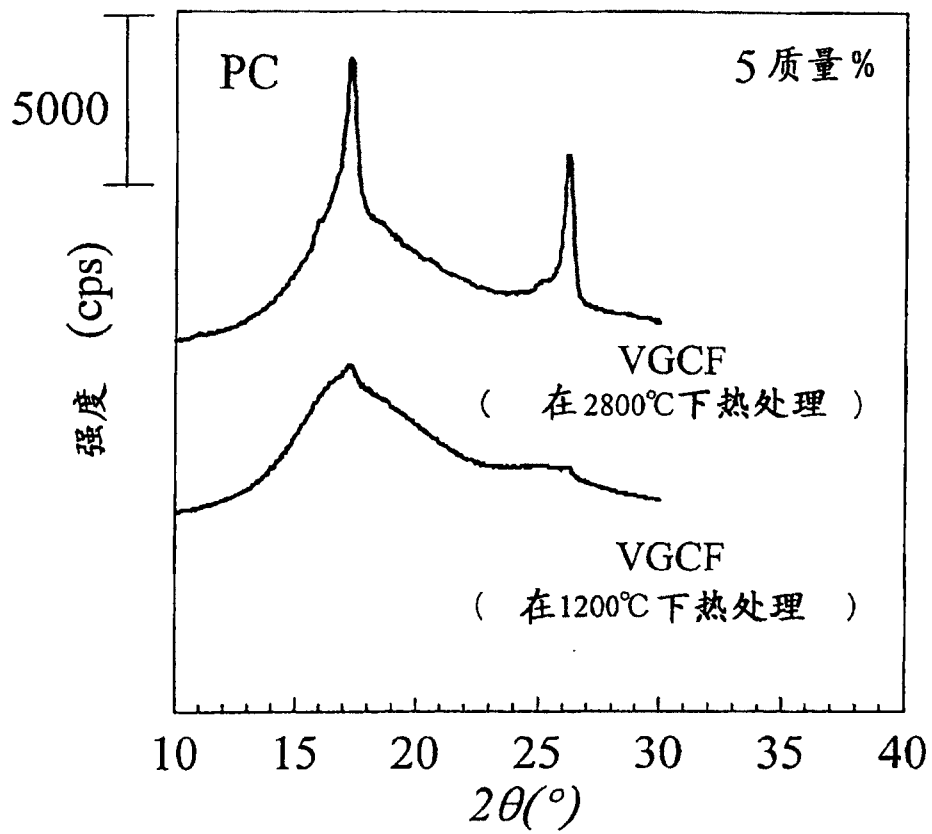


图 5

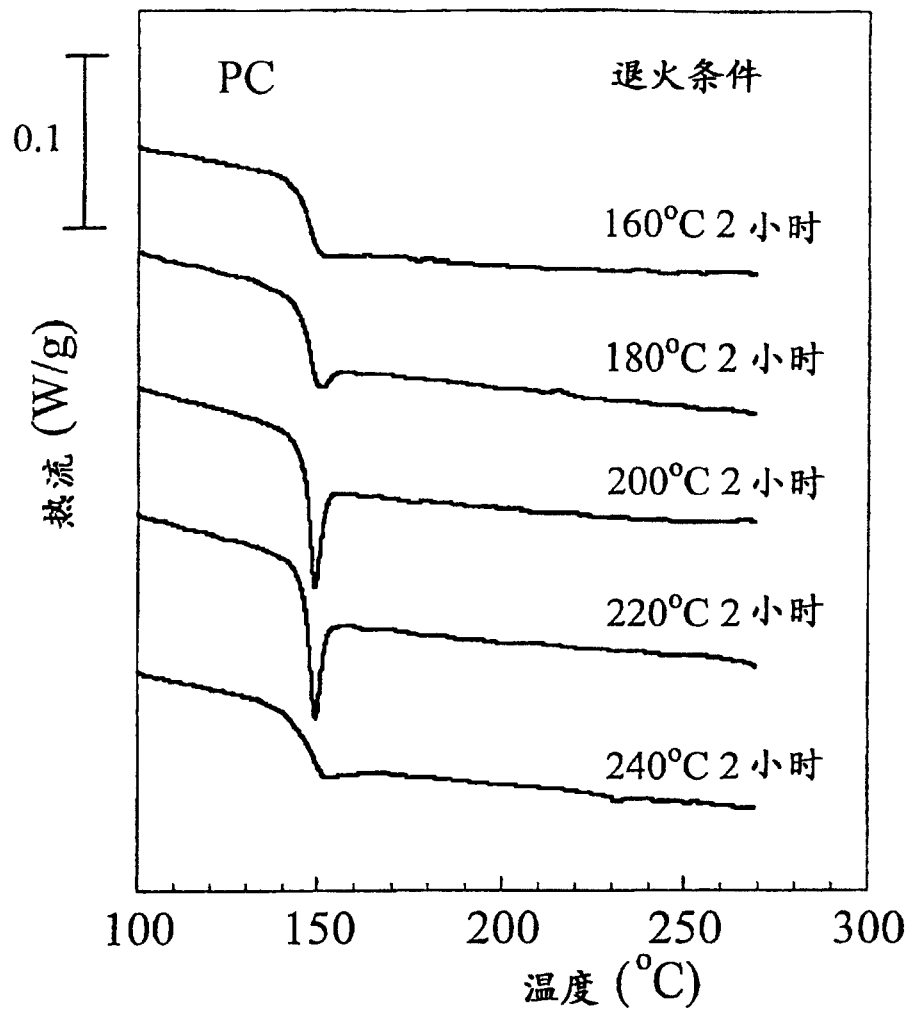


图 6

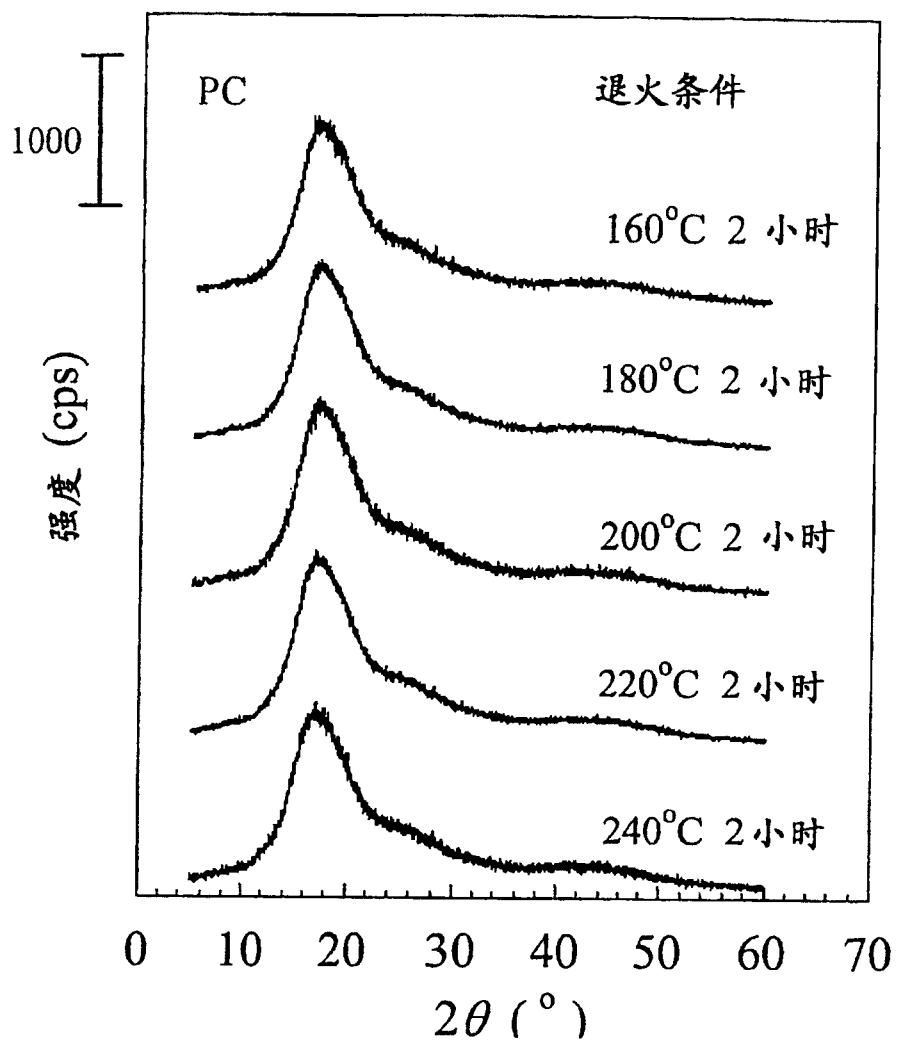


图 7