



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101194324 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 26

(21) 申请号 200680020606. 5

(22) 申请日 2006. 06. 05

(30) 优先权数据

60/689, 475 2005. 06. 10 US

11/278, 863 2006. 04. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 12. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/021709 2006. 06. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02006/135597 EN 2006. 12. 21

(73) 专利权人 沙伯基础创新塑料知识产权有限
公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72) 发明人 保罗·M·阿特金森

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善 封新琴

(51) Int. Cl.

H01B 1/00(2006. 01)

C08K 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5248553 A, 1993. 09. 28, 全文.

US 2003/0181568 A1, 2003. 09. 25, 说明书第
0010 段-0039 段.

US 2002/0183438 A1, 2002. 12. 05, 全文.

EP 0387419 B1, 1995. 06. 07, 全文.

US 5300366 A, 1994. 04. 05, 说明书正文第 4
栏第 30 行-第 10 栏第 35 行.

US 5300366 A, 1994. 04. 05, 说明书正文第 4
栏第 30 行-第 10 栏第 35 行.

审查员 张辉

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

热塑性长纤维复合材料, 其制造方法和由其
得到的制品

(57) 摘要

一种导电长纤维复合材料, 其在模塑产品中
使用时提供改进的表面电阻率和 / 或冲击强度。
该复合材料包括: 热塑性树脂; 碳长纤维; 和玻璃
长纤维; 其中碳长纤维和玻璃长纤维的长度大于
或等于约 2 毫米, 且其中导电长纤维复合材料在
模塑成制品时显示表面电阻率小于或等于约 10
欧姆每平方厘米, 以及缺口艾佐德冲击强度大于
或等于约 10 千焦每平方米。

1. 导电长纤维复合材料,包括:

热塑性树脂;

碳长纤维;和

玻璃长纤维;其中碳长纤维和玻璃长纤维的长度大于或等于 2 毫米,且导电长纤维复合材料在模塑成制品时显示表面电阻率小于或等于 10^8 欧姆每平方厘米,以及缺口艾佐德冲击强度大于或等于 10 千焦每平方米。

2. 权利要求 1 的复合材料,其中所述制品的表面电阻率小于或等于 10^4 欧姆每平方厘米,缺口艾佐德冲击强度大于或等于 15 千焦每平方米。

3. 权利要求 1 的复合材料,其中所述制品的比体积电阻率小于或等于 10^4 欧姆每平方厘米,及缺口艾佐德冲击强度大于或等于 20 千焦每平方米。

4. 权利要求 1 的复合材料,其中所述导电长纤维复合材料具有 A 级表面光洁度。

5. 权利要求 1 的复合材料,其中所述碳长纤维是通过热解纤维状的有机前体而制备的。

6. 权利要求 1 的复合材料,其中碳长纤维衍生自沥青、酚醛树脂或聚丙烯腈。

7. 权利要求 1 的复合材料,其包含基于导电长纤维复合材料重量高达 50 重量%的碳长纤维。

8. 权利要求 1 的复合材料,其中玻璃长纤维为 E- 玻璃、A- 玻璃、C- 玻璃、D- 玻璃、R- 玻璃、S- 玻璃或包含至少一种前述玻璃纤维的组合。

9. 权利要求 1 的复合材料,其玻璃长纤维的含量基于导电长纤维复合材料重量高达 75 重量%。

10. 权利要求 1 的复合材料,其中热塑性聚合物为聚亚芳基硫醚、醇酸树脂、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯、聚芳砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚苯并噁唑、聚噁二唑、聚苯并噻嗪并吩噻嗪、聚苯并噻嗪、聚吡嗪并喹啉、聚均苯四酸酰亚胺、聚喹啉、聚苯并咪唑、聚羟吡啶、聚氧代异吡啶、聚二氧代异吡啶、聚三嗪、聚哒嗪、聚哌嗪、聚吡啶、聚哌啶、聚三唑、聚吡唑、聚碳硼烷、聚氧杂二环壬烷、聚二苯并呋喃、聚苯酐、聚缩醛、聚酞、聚乙基醚、聚乙基硫醚、聚乙基醇、聚乙基酮、聚乙基卤化物、聚乙基腈、聚乙基酯、聚磺酸酯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚脲、聚磷腈、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚烯烃,或包含至少一种上述热塑性聚合物的组合。

11. 权利要求 1 的复合材料,其进一步包含至少一种导电填料。

12. 权利要求 11 的复合材料,其中上述至少一种导电填料选自长度小于 2 毫米的短的碳纤维、碳黑、碳纳米管、气相生长碳纤维、金属填料、导电非金属填料,或包含至少一种上述导电填料的组合。

13. 权利要求 12 的复合材料,其中所述碳纳米管包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。

14. 由权利要求 1 的复合材料得到的制品,其中所述制品为芯片盘、灯罩、汽车外部车体镶板、或用于汽车内部部件或飞行器的制品。

15. 制造导电长纤维复合材料的方法,包括:

将碳长纤维复合材料和玻璃长纤维复合材料共混,制备导电长纤维复合材料;其中碳长纤维复合材料包括置于第一热塑性树脂中的长度大于或等于 2 毫米的碳长纤维;并且其

中玻璃长纤维复合材料包括置于第二热塑性树脂中的长度大于或等于 2 毫米的玻璃长纤维。

16. 权利要求 15 的方法,其中第一热塑性树脂不同于第二热塑性树脂。

17. 权利要求 15 的方法,其中第一热塑性树脂与第二热塑性树脂相同。

18. 权利要求 15 的方法,其中导电长纤维复合材料的表面电阻率小于或等于 10^8 欧姆每平方厘米,缺口艾佐德冲击强度大于或等于 15 千焦每平方米。

热塑性长纤维复合材料,其制造方法和由其得到的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2005 年 6 月 10 日提交的美国临时申请 60/689,475 的优先权,该临时申请全部引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及热塑性长纤维复合材料,其制造方法和由其得到的制品。

[0004] 发明背景

[0005] 长纤维复合材料不同于其他复合材料之处在于,纤维加强物比其他复合材料中使用的纤维加强物具有明显较大的纵横比 (aspect ratio)。纵横比定义为纤维的长度和直径之比。长纤维复合材料通常采用置于热塑性聚合物中的玻璃长纤维。长纤维复合材料可以采用几种方式制造,其中之一称为挤拉 (pultrusion)。挤拉的长纤维复合材料被用来制造用于汽车、电子设备、计算机等的各种制品。

[0006] 热塑性材料和玻璃纤维本质上通常是电绝缘的,因此在要求静电消散 (electrostatic dissipation) 或电磁屏蔽 (electromagnetic shielding) 的应用中是无用的。由此,使用玻璃纤维的挤拉长纤维复合材料不能用于要求导电性的应用中。因此,希望制造导电的且可以用于要求静电消散的应用中的长纤维复合材料。

发明内容

[0007] 本发明公开了一种导电长纤维复合材料,包括:热塑性树脂;碳长纤维;和玻璃长纤维;其中碳长纤维和玻璃长纤维的长度大于或等于约 2 毫米,且其中导电长纤维复合材料在模塑成制品时显示表面电阻率小于或等于约 10^8 欧姆每平方厘米且缺口艾佐德冲击强度大于或等于约 10 千焦每平方米。

[0008] 本发明也公开了制造导电长纤维复合材料的方法,包括以下步骤:将碳长纤维复合材料和玻璃长纤维复合材料共混,以制备导电长纤维复合材料;其中碳长纤维复合材料包括置于第一热塑性树脂中的长度大于或等于约 2 毫米的碳长纤维;且其中玻璃长纤维复合材料包括置于第二热塑性树脂中的长度大于或等于约 2 毫米的玻璃长纤维。

[0009] 本发明还公开了制造导电长纤维的方法,包括以下步骤:经由包含第一熔融热塑性聚合物的第一浸渍浴挤拉 (pultruding) 包含碳纤维的第一粗纱;用第一熔融热塑性聚合物浸渍该碳纤维,得到碳长纤维复合材料;经由包含第二熔融热塑性聚合物的第二浸渍浴挤拉包含玻璃纤维的第二粗纱;用第二熔融热塑性聚合物浸渍该玻璃纤维,得到玻璃长纤维复合材料,以及模塑该碳长纤维复合材料和玻璃长纤维复合材料,形成导电长纤维复合材料。

[0010] 最后,本发明公开制造导电复合材料的方法,包括以下步骤:经由包含熔融热塑性聚合物的浸渍浴挤拉包含碳纤维和玻璃纤维的粗纱;用熔融热塑性聚合物浸渍碳纤维和玻璃纤维,得到导电长纤维复合材料;以及模塑导电长纤维复合材料形成制品,其中该制品的表面电阻率小于或等于约 10^8 欧姆每平方厘米,且缺口艾佐德冲击强度大于或等于约 15 千

焦每平方米。

具体实施方式

[0011] 在以下描述和实施例中更具体地描述本发明,所述描述和实施例意指仅仅是说明性的,因为其中大量的改进和变化对本领域技术人员都将是显而易见的。在说明书和权利要求书中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”可以包括复数形式的指代物,除非本文另有明确说明。同样,在说明书和权利要求书中使用的术语“包含”可以包括具体物“由...组成”和“主要由...组成”。另外,本文中公开的所有范围都包括端点且是独立可组合的。

[0012] 本文使用的近似语可用来改变任何数量表述,该数量表述可以改变而不引起其涉及的基本功能发生变化。因此,由一种或多种术语如“大约”和“基本上”修饰的数值在一些情况下可以不限于指定的精确数值。在至少一些情况中,所述近似语可以反映测量数值的仪器的精密程度。

[0013] 本发明公开的是可用于需要静电消散和/或电磁屏蔽的应用中的导电长纤维复合材料。该导电长纤维复合材料包括热塑性聚合物,玻璃纤维和碳纤维。在复合材料中的玻璃纤维和碳纤维均是长纤维,即,它们的长度为约2~约50毫米。通常使用包括挤拉的工艺来制造该导电长纤维复合材料。静电消散电荷的能力使得由这些复合材料制造制品可以经静电涂刷。

[0014] 用于长纤维复合材料的热塑性聚合物是电绝缘的。该热塑性聚合物可以是任意电绝缘材料,包括但不限于,低聚物、聚合物、共聚物、嵌段共聚物、无规共聚物、交替共聚物、交替嵌段共聚物、接枝共聚物、星形嵌段共聚物、离聚物、树枝状高分子,等等,或包含至少一种上述材料的组合。合适的热塑性聚合物的实例为聚亚芳基硫醚、醇酸树脂(polyalkyds)、聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚芳酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚芳酯、聚芳砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚四氟乙烯、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酮酮、聚苯并噁唑、聚噁二唑、聚苯并噁唑并吩噁唑(polybenzothiazinophenothiazine)、聚苯并噁唑、聚吡嗪并喹啉、聚均苯四酸酰亚胺(polypyromellitimide)、聚喹啉、聚苯并咪唑、聚羟吡啶、聚氧代异吡啶啉(polyoxoisindoline)、聚二氧代异吡啶啉、聚三嗪、聚哒嗪、聚哌嗪、聚吡啶、聚哌啶、聚三唑、聚吡唑、聚碳硼烷、聚氧杂二环壬烷(polyoxabicyclononane)、聚二苯并呋喃、聚苯酞(polyphthalide)、聚缩醛、聚酞、聚乙烯基醚、聚乙烯基硫醚、聚乙烯基醇、聚乙烯基酮、聚乙烯基卤化物、聚乙烯基腈、聚乙烯基酯、聚磺酸酯、聚硫化物、聚硫酯、聚砜、聚磺酰胺、聚脲、聚磷腈、聚硅氮烷、聚烯烃、聚硅氧烷、聚丁二烯、聚异戊二烯,等等,或包含至少一种前述热塑性聚合物的组合。

[0015] 在一示范性实施方案中,该热塑性聚合物为聚酰胺。示例性的聚酰胺为尼龙6和尼龙6,6。在另一示例性实施方案中,该热塑性聚合物为聚酰胺和聚亚芳基醚的共混物。示例性的聚亚芳基醚为General Electric AdvancedMaterials制造的聚苯醚。在又一示例性实施方案中,该热塑性聚合物为聚酰胺和聚亚芳基醚的增容共混物。

[0016] 在所述方法中使用的热塑性聚合物的熔体粘度为约1~约50牛顿·秒/平方米(Ns/m^2)是有利的。在一实施方案中,热塑性聚合物的熔体粘度小于或等于约 $30\text{Ns}/\text{m}^2$ 。在另一实施方案中,热塑性聚合物的熔体粘度小于或等于约 $10\text{Ns}/\text{m}^2$ 。热塑性聚合物的熔体粘度由聚合物的分子量决定。在长纤维复合材料中可使用的热塑性聚合物的量为约20~约

90 重量% (wt%), 基于导电长纤维复合材料的重量。在一实施方案中, 在长纤维复合材料中可使用的热塑性聚合物的量为约 30 ~ 约 70 重量% (wt%), 基于导电长纤维复合材料的重量。在另一实施方案中, 在长纤维复合材料中可使用的热塑性聚合物的量为约 35 ~ 约 65 重量% (wt%), 基于导电长纤维复合材料的重量。在又一实施方案中, 在长纤维复合材料中可使用的热塑性聚合物的量为约 40 ~ 约 60 重量% (wt%), 基于导电长纤维复合材料的重量。

[0017] 在一实施方案中, 导电长纤维复合材料包括玻璃纤维和碳纤维。玻璃纤维可以是长纤 (continuous fiber)。玻璃纤维还可以称为多根长丝 (continuous filament)。术语“长纤”或“多根长丝”是指这样的纤维产物, 其中纤维足够长, 以获得在所使用的加工条件下强度足够的粗纱或丝束, 经由熔融聚合物拖曳出来而没有使过程难以运行的断裂频率。合适的纤维的实例是玻璃纤维、碳纤维、黄麻和高模量合成高分子纤维。

[0018] 为了具有足够的强度, 以经由浸渍体系的熔融聚合物拖曳而无断裂, 该纤维产物的大部分长纤应该在一个方向上展开, 使得该纤维产物可以经由熔融聚合物拖曳出来, 大部分长纤排成一行。如果至少 40% (体积) 的纤维在拖曳方向上排列, 则由随机布置的长纤制成的纤维产品如垫子适合所述过程。

[0019] 所述长纤可以是具有足够机械完整性 (mechanical integrity) 的任何形式, 以经由熔融热塑性聚合物拖出。该长纤通常包括单一纤维或细丝的丝束, 下文称为“粗纱”, 其中基本上所有纤维沿该丝束的长度方向排列。可以采用这些粗纱的任意根数, 在市售的玻璃粗纱中, 每股粗纱可以包括高达 8000 根或更多玻璃长丝。可以使用包含高达 6000 根或更多碳纤维的碳纤维带。粗纱织的布也适合用于导电长纤维复合材料。长纤可配置表面浆料 (sizing)。通常设计表面浆料, 以使纤维和基质聚合物之间的结合最佳化。示例性的浆料为 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基硅烷和 / 或环氧硅烷。

[0020] 通常, 希望熔融聚合物尽可能多地润湿纤维的表面。因此, 当纤维包括多根细丝时, 为了获得最佳效果, 构成纤维的各个细丝的表面被很好地润湿。当细丝用浆料或固定剂 (anchoring agent) 处理时, 由于浆料置于纤维和聚合物之间, 因此聚合物将不与纤维或细丝的表面直接接触。然而, 假设纤维和浆料之间以及浆料和聚合物之间获得良好的粘合性, 则产物将具有高挠曲模量, 并且浆料将增强获得的性能。

[0021] 有用的玻璃纤维可以由任意类型的可纤维化玻璃组合物形成, 且包括一般称为“E-玻璃”、“A-玻璃”、“C-玻璃”、“D-玻璃”、“R-玻璃”、“S-玻璃”及不含氟和 / 或不含硼的 E-玻璃衍生物的可纤维化玻璃组合物制备的那些。大部分增强垫含有由 E-玻璃形成的玻璃纤维并包含在本发明的导电组合物中。这些组合物和由它们制备玻璃丝的方法是本领域技术人员众所周知的。在导电长纤维复合材料中可以使用通常具有约 4 ~ 约 35 微米标称单丝直径 (nominal filament diameter) 的工业上制造的玻璃纤维。在一实施方案中, 在导电长纤维复合材料中可以使用通常具有约 9 ~ 约 35 微米标称单丝直径的玻璃纤维。

[0022] 在一实施方案中, 玻璃纤维包括已经涂覆上浆剂的玻璃绳。在另一实施方案中, 玻璃纤维没有涂覆上浆剂。使用的浆料量通常为足以将玻璃丝粘成长绳的用量。当用上浆剂涂覆纤维时, 玻璃纤维具有占玻璃纤维和浆料总重约 0.1 ~ 约 5wt% 的浆料是有利的。

[0023] 在一实施方案中, 在导电长纤维复合材料中的玻璃纤维量高达约 75wt%, 基于导电长纤维复合材料的总重。在一实施方案中, 在导电长纤维复合材料中玻璃纤维的量为约

5 ~ 约 60wt%，基于导电长纤维复合材料的总重。在另一实施方案中，在导电长纤维复合材料中玻璃纤维的量为约 10 ~ 约 40wt%，基于导电长纤维复合材料的总重。

[0024] 在导电长纤维复合材料中可使用各种类型的导电碳纤维。碳纤维通常根据它们的直径、形态和石墨化程度（形态和石墨化程度相关）分类。这些特性目前通过用于合成碳纤维的方法来测定。例如，直径低至约 5 微米且二维石墨带（graphene ribbon）与纤维轴平行的碳纤维（为径向、平面或圆周排列）工业上是通过热解包括酚醛树脂、聚丙烯腈（PAN）或沥青的纤维状的有机前体而制得的。在需要时，碳纤维可任选用上浆剂涂覆。

[0025] 通常碳纤维的直径大于或等于约 1,000 纳米（1 微米）至约 30 微米。在一实施方案中，该纤维可具有的直径为约 2 ~ 约 10 微米。在另一实施方案中，该纤维可具有的直径为约 3 ~ 约 8 微米。

[0026] 在一实施方案中，碳纤维使用的量高达导电长纤维复合材料总重的约 60wt%。在一实施方案中，碳纤维使用的量为约 1wt% 至约 50wt%，基于导电长纤维复合材料重量。在另一实施方案中，碳纤维使用的量为约 2wt% 至约 30wt%，基于导电长纤维复合材料重量。在又一实施方案中，碳纤维使用的量为约 3wt% 至约 25wt%，基于导电长纤维复合材料重量。

[0027] 长纤维复合材料中的玻璃纤维和碳纤维均具有长的纤维长度。为了本发明公开起见，长的纤维长度为约 2 毫米至约 50 毫米。在一实施方案中，玻璃长纤维可以与短的碳纤维混合。短的纤维长度是指小于或等于约 2 毫米的长度。短的碳纤维和碳长纤维结合使用使得具有一定碳纤维载量的长纤维复合材料中的导电性得到发展，所述碳纤维载量不同于使用碳长纤维时的载量。通过在导电长纤维复合材料中使用碳长纤维和短的碳纤维的各种组合，可以获得各种物理性质。在示例性实施方案中，该碳纤维为长纤维。

[0028] 可以将其他导电填料添加到长纤维复合材料，以改进复合材料中的导电性。该导电填料的实例为碳黑、碳纳米管、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、气相生长碳纤维、金属填料、导电非金属填料，等等，或包含至少一种前述导电填料的组合。

[0029] 导电填料可使用的载量为约 0.01 ~ 约 50wt%，基于导电长纤维复合材料重量。在一实施方案中，导电填料可使用的量为约 0.25wt% 至约 30wt%，基于导电长纤维复合材料重量。在另一实施方案中，导电填料可使用的量为 0.5wt% 至约 20wt%，基于导电长纤维复合材料重量。在又一实施方案中，导电填料可使用的量为 1wt% 至约 10wt%，基于导电长纤维复合材料重量。

[0030] 在一实施方案中，在制造导电长纤维复合材料的一种方法中，可以使用热塑性树脂作为粘合剂共同且同时挤拉包括玻璃纤维和碳纤维的粗纱。热塑性树脂可以为熔体形式或粉末悬浮液的形式。由此，在该挤拉过程制造的单个颗粒将包含玻璃长纤维和碳长纤维两者。或者，可以在独立步骤中挤拉包含玻璃纤维和碳纤维的单独的粗纱。在浸渍之后形成的复合材料可以在造粒机中造粒。

[0031] 各颗粒包含长度等于颗粒长度的纤维。颗粒通常具有约 2mm 至约 50mm 的长度。示例性的颗粒长度为 25mm。然后在模塑机中可以加入含有玻璃长纤维或碳长纤维的颗粒，制造包含导电长纤维复合材料的制品。

[0032] 在本实施方案中，将包含碳纤维的第一粗纱经由包含第一熔融热塑性聚合物的第一浸渍浴进行挤拉。用第一熔融热塑性聚合物浸渍碳纤维，制得碳长纤维复合材料。将碳

长纤维复合材料通过第一模头拉出然后造粒。此外,将包含玻璃纤维的第二粗纱经由包含第二熔融热塑性聚合物的第二浸渍浴进行挤拉。用第二熔融热塑性聚合物浸渍玻璃纤维,制得玻璃长纤维复合材料。将玻璃长纤维复合材料通过第二模头拉出然后造粒。然后将玻璃长纤维复合材料和碳长纤维复合材料在模塑机中模塑成导电长纤维复合材料。示例性的模塑机为注塑机。

[0033] 在一实施方案中,第一粗纱和第二粗纱可以相同或不同。当第一粗纱和第二粗纱相同时,碳纤维和玻璃纤维包含在相同的粗纱中。同样,第一浸渍浴和第二浸渍浴可以相同或不同。换句话说,碳纤维和玻璃纤维之绳可以在相同的浴中共同及同时进行浸渍。在造粒之后,可以在注塑机中将颗粒进行模塑,形成导电长纤维复合材料。

[0034] 当第一粗纱与第二粗纱不同时,第一粗纱和第二粗纱可以在分开的浴中进行浸渍。然后将碳长纤维复合材料和玻璃长纤维复合材料造粒并在注塑机中一起模塑,形成导电长纤维复合材料。

[0035] 在又一实施方案中,在制造导电长纤维复合材料的另一方法中,玻璃纤维可以在单个步骤中单独进行挤拉,形成玻璃长纤维复合材料颗粒。同样,碳纤维可以在单个步骤中单独进行挤拉,形成碳长纤维复合材料颗粒。然而,浸渍玻璃长纤维复合材料和碳长纤维复合材料的熔融热塑性树脂可以包含导电填料。因此,导电长纤维复合材料除了碳长纤维之外还包括另外的导电填料。

[0036] 可以模塑导电长纤维复合材料,以具有光滑的表面光洁度(smooth surface finish)。在一实施方案中,导电长纤维复合材料在模塑之后可具有A级表面光洁度。由导电长纤维复合材料模塑的制品可具有小于或等于约 10^{12} ohm-cm的比体积电阻率。在一实施方案中,模塑制品可具有小于或等于约 10^8 ohm-cm的比体积电阻率。在另一实施方案中,模塑制品可具有小于或等于约 10^5 ohm-cm的比体积电阻率。模塑制品还可以具有小于或等于约 10^{12} 欧姆每平方厘米(欧姆/平方)的表面电阻率。在一实施方案中,模塑制品还可具有小于或等于约 10^8 欧姆每平方厘米的表面电阻率。在另一实施方案中,模塑制品还可具有小于或等于约 10^4 欧姆每平方厘米的表面电阻率。在又一实施方案中,模塑制品还可具有小于或等于约 10^2 欧姆每平方厘米的表面电阻率。

[0037] 导电长纤维复合材料还显示对于大量高温、高强度应用有利的机械性能。在一实施方案中,导电长纤维复合材料的缺口艾佐德冲击强度大于或等于约10千焦每平方米(kJ/m^2)。在另一实施方案中,导电长纤维复合材料的缺口艾佐德冲击强度还有利地大于或等于约 15kJ/m^2 。在又一实施方案中,导电长纤维复合材料的缺口艾佐德冲击强度还有利地大于或等于约 20kJ/m^2 。在另一实施方案中,导电长纤维复合材料的缺口艾佐德冲击强度还有利地大于或等于约 30kJ/m^2 。

[0038] 导电长纤维复合材料有利地显示大于或等于约8吉帕斯卡(GPa)的挠曲模量。在一实施方案中,导电长纤维复合材料显示大于或等于约10GPa的挠曲模量。

[0039] 如上所述,本文描述的热塑性组合物可以有利地用于大量商品的制造。在一实施方案中,示例性制品为芯片盘。它们还可以用于尺寸稳定性和/或导电性有益的其他应用中,例如汽车内部部件、飞行器、灯罩,等等。在另一实施方案中,示例性的制品为进行静电涂刷的汽车外部车体镶板(exterior body panel)。

[0040] 以下实施示意指示例性而非限制性的,说明本文描述的组合物和制造导电长纤维

复合材料的方法。

[0041] 实施例

[0042] 实施例 1

[0043] 实施本实施例,用以说明包含玻璃长纤维和碳长纤维两者的挤拉的导电长纤维复合材料的制造。首先经由尼龙 6,6 挤拉碳长纤维和玻璃长纤维,产生挤拉复合材料。该挤拉的复合材料含有 25wt% 碳长纤维和 30wt% 玻璃长纤维。该挤拉的复合材料与 VERTON RF-7007 EM HS BK9001 [®] (General Electric Advanced Materials 制造的只含玻璃长纤维的尼龙 6,6) 共混,或者与 STAT-KON R-I HI [®] (也是 General Electric Advanced Materials 的,含有碳黑的尼龙 6,6) 共混,得到长纤维复合材料。该长纤维复合材料为矩形模塑片材形式,尺寸为 10 厘米 × 12.5 厘米。在 220 Ton Milacron 注塑机上模塑样品。表 1 示出了这些样品的模塑成分和比体积电阻率。

[0044] 表 1 的样品 1~7 是通过模塑挤拉的复合材料和 VERTON RF-7007 EMHS BK9001 [®] 得到的模塑组合物,而表 1 的样品 8~15 是通过将挤拉的复合材料和 STAT-KON R-I HI [®] 共混得到的。样品 1~15 含有占导电长纤维复合材料总重 3.5~11wt% 的碳纤维。

[0045] 表 1 显示了这些样品的表面电阻率。使用 Keithley 电阻率计进行表面电阻率测量。下面的表 1 表明,可以使用导电添加剂意想不到低的重量分率并仍保留了充分的导电性。

[0046] 表 1

[0047]

样品 #	碳纤维 (wt%)	碳黑 (wt%)	玻璃 (wt%)	表面电阻率 (欧姆 / 平方)
1	3.5	0	34.2	3.10E+04
2	4.4	0	34	1.55E+04
3	5.3	0	33.8	7.76E+03
4	5.7	0	33.7	2.00E+03
5	7	0	33.4	2.90E+03
6	8.8	0	33	4.40E+02
7	11	0	32.5	2.50E+02
8	2.2	1.8	31	4.80E+05
9	2.75	2.25	30	2.80E+04
10	2.2	2.7	29.25	2.30E+04

11	3.3	2.7	29	5.50E+03
12	4.4	2.7	28.75	8.10E+02
13	3.3	3.6	27.25	4.40E+03
14	4.4	3.6	27	4.10E+02
15	5.5	4.5	25	4.40E+02

[0048] 表 1 的结果显示,仅含有碳长纤维和玻璃长纤维的样品 1 ~ 7 的表面电阻率通常等于或优于除了碳长纤维和玻璃长纤维还含有碳黑的样品 8 ~ 15。

[0049] 实施例 2

[0050] 进行本实施例,以比较含有碳长纤维的导电复合材料的性能和含有碳短纤维的导电复合材料的性能。如上所述,碳长纤维的长度大于或等于约 2 毫米,而碳短纤维的长度小于 2 毫米。测试用的片材是通过注塑玻璃长纤维复合材料与碳长纤维复合材料或碳短纤维复合材料的共混物而制造的。空气燃尽 (burnout) 显示有多少玻璃纤维存在,氮气燃尽显示有多少总纤维 (total fiber) 存在。测试的具体内容示于下面的表 2。

[0051] 表 2

[0052]

性能	样品 #16	样品 #17
碳纤维形式	长	短
空气燃尽, %	31.74	31.6
氮气燃尽, %	44.37	43.1
比重	1.45	1.46
拉伸强度, MPa	246.1	266
拉伸伸长率, %	1.47	2.02
拉伸模量, GPa	20	21.5
挠曲强度, MPa	381.1	372
挠曲模量, GPa	17.64	16.6
缺口艾佐德冲击强度, kJ/m ²	35.3	28.4

[0053] 从表 2 可以看到,与含有碳短纤维的样品相比,含有碳长纤维的比较样品 (样品 #17) 显示了改进的冲击性能和挠曲性能。因此,与包含玻璃长纤维和碳短纤维的复合材料相比,包含玻璃长纤维和碳长纤维的导电长纤维复合材料产生出色的性能。

[0054] 实施例 3

[0055] 进行本实施例,以显示可以用大量不同的树脂制造导电长纤维复合材料。表 4 显示两种组合物,即包含尼龙 6,6 的样品 #18 和包含尼龙 6,6 与聚苯醚的增容共混物的样品 #19。在下面的表 3 中显示了各导电长纤维复合材料的成分和性能。

[0056] 表 3

[0057]

成分	样品 #18 (wt%)	样品 #19 (wt%)
尼龙 6,6	65	32.5
聚苯醚		32.5
碳长纤维	10	10
玻璃长纤维	25	25
性能		
比重 (g/cc)	1.35	1.32
拉伸强度, MPa	197.2	183.5
拉伸伸长率, %	1.52	1.41
拉伸模量, GPa	17.5	14.8
缺口艾佐德冲击强度, kJ/m ²	21.95	21.9
表面电阻率, ohm/sq	2.50E+03	6.20E+02

[0058] 从表 3 可以看到,导电长纤维复合材料可以用各种热塑性树脂方便地进行制造。

[0059] 实施例 4

[0060] 本实施例表明,导电长纤维复合材料可以采用宽范围的碳长纤维载量制造。碳长纤维的量在约 3.5 ~ 约 10.5wt% 之间变化,基于导电长纤维复合材料的总重。玻璃长纤维的量在约 19 ~ 约 48wt% 之间变化,基于导电长纤维复合材料的总重。这些实例还显示,本发明不限于全部纤维载量的窄范围。表 4 示出了这些实例。

[0061] 表 4

[0062]

成分	样品 #20	样品 #21	样品 #22	样 品 #23	样品 #24	样品 #25	样品 #26	样品 #27	样品 #28
尼龙 6,6wt%	70.1	70.2	70.15	58.6	61.8	59.6	50.05	49.2	50

长玻璃纤维, wt%	19.34	26.28	22.81	34.36	34.68	29.84	42.91	47.28	39.44
长碳纤维, wt%	10.56	3.52	7.04	7.04	3.52	10.56	7.04	3.52	10.56
总的长纤维, wt%	29.9	29.8	29.85	41.4	38.2	40.4	49.95	50.8	50
性能									
氮气 TGA 燃尽, %	30.4	30.8	32.3	44.2	41.7	40.2	52.8	52.4	52.3
比重	1.311	1.359	1.367	1.461	1.448	1.427	1.569	1.594	1.537
拉伸强度, MPa	196.57	185.13	180.11	233.75	225.87	233.34	231.56	261	226.57
拉伸伸长率, %	1.14	1.56	1.38	1.46	1.7	1.3	1.18	1.46	0.96
拉伸模量, GPa	20.4	12.9	14	17.9	15.1	20.6	22.5	21.8	27.7
挠曲强度, MPa	297.73	288.82	286.39	355.01	324.77	348.14	367.1	378.59	375.64
挠曲模量, GPa	12.8	11.6	11.4	15	12.7	15.9	18.5	16.4	19.4
艾佐德缺口冲击强度, kJ/m ²	16.55	15.65	19.44	33.92	32	25.63	34.39	36.55	38.99
表面电阻率 (ohm/sq)	0.9	1.1	1.7	0.7	4.6	1.1	1.1	5.1	0.9

[0063] 表 5 所示的结果表明,在导电长纤维复合材料中碳长纤维产生了有益的机械性能和电性能。通常,这些协同性能在仅含有碳短纤维、碳粉如碳黑、碳纳米管等的其他碳长纤维复合材料中不能获得。在诸如静电涂刷的外部车体镶板的汽车应用中可以有利地使用这些导电长纤维复合材料。它们也可以用于集成电路板等。

[0064] 虽然已经参照示例性实施方案说明了本发明,但是本领域技术人员应当理解的是,在不脱离本发明的范围的前提下,可以进行各种变化并用等价物替代其元素。此外,在不脱离本发明及本范围的情况下,根据本发明的教导可以进行许多改变,以适应具体的情况或材料。因此,本发明并不意欲局限于作为实施本发明所考虑的最佳方式所公开的具体实施方案。