



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115916905 B

(45) 授权公告日 2024.08.23

(21) 申请号 202180047060.7

(22) 申请日 2021.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115916905 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(30) 优先权数据
2020-112470 2020.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/020685 2021.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/004236 JA 2022.01.06

(73) 专利权人 宝理塑料株式会社
地址 日本国东京都港区港南二丁目18番1号

(72) 发明人 神田裕基 门间智宏

(74) 专利代理机构 北京瑞盟知识产权代理有限公司 11300
专利代理师 刘昕 孟祥海

(51) Int.Cl.
C08L 101/00 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01)
C08L 81/02 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 59/00 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104995245 A, 2015.10.21

审查员 陈佳佳

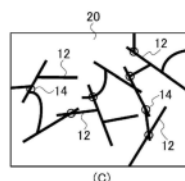
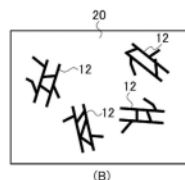
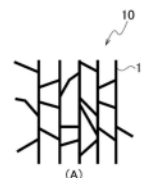
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

热塑性树脂组合物、部件及其制造方法以及热塑性树脂组合物的导电性表达方法

(57) 摘要

一种热塑性树脂组合物,其通过至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑熔融混炼而得到,相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量或所述碳黑的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且碳纳米结构以及石墨烯各自的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下。



1. 一种热塑性树脂组合物,其通过至少将热塑性树脂,碳纳米结构,石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑熔融混炼而得到,其特征在于,

相对于所述热塑性树脂100质量份的所述碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且所述碳纳米结构的混合量与所述石墨烯或所述碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下,

所述碳纳米结构是在多个碳纳米管结合的状态下含有的结构体,所述碳纳米管通过分支键、交联结构与其他的碳纳米管结合。

2. 一种部件,其特征在于,通过使用权利要求1所述的热塑性树脂组合物而得到。

3. 一种导电性部件的制造方法,其特征在于,包括:

准备热塑性树脂组合物的工序,所述热塑性树脂组合物通过以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且所述碳纳米结构的混合量与石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,至少将热塑性树脂,碳纳米结构,石墨烯或所述碳黑进行熔融混炼而得到,所述碳纳米结构是在多个碳纳米管结合的状态下含有的结构体,所述碳纳米管通过分支键、交联结构与其他的碳纳米管结合;以及

将所述热塑性树脂组合物成型为规定的形状的工序。

4. 一种热塑性树脂组合物的导电性表达方法,其是相对于热塑性树脂组合物来表达导电性的方法,其特征在于,

通过以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且所述碳纳米结构的混合量与石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,至少将热塑性树脂,碳纳米结构,石墨烯或所述碳黑进行熔融混炼,所述碳纳米结构是在多个碳纳米管结合的状态下含有的结构体,所述碳纳米管通过分支键、交联结构与其他的碳纳米管结合。

热塑性树脂组合物、部件及其制造方法以及热塑性树脂组合物的导电性表达方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性树脂组合物、其成型而成的部件及其制造方法以及热塑性树脂组合物的导电性表达方法。

背景技术

[0002] 由于聚甲醛树脂(以下也称为“POM树脂”)的各种物理特性和机械特性、耐药性、滑动性优异,因此作为工序塑料而在多方面被利用。但是,POM树脂与其他大部分树脂同样为电绝缘体,因此导电性差。在此,已知为了赋予POM树脂导电性而添加碳黑、碳纤维等导电性填料(参照专利文献1、2)。如此,可通过向POM树脂添加导电性填料来赋予导电性,这不仅是形成导电性部件的目的,在抗静电中导电性填料的添加也是有效的。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利第1978846号公报

[0006] 专利文献2:日本特表2004-526596号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 然而,本发明人确认了当在POM树脂组合物中添加作为导电性填料的碳黑或者碳纤维时耐冲击性以及拉伸断裂应变会差。也就是说,尽管可通过添加碳黑或者碳纤维来赋予导电性,但是存在耐冲击性以及拉伸断裂应变大幅降低这一问题。这样的问题也会发生在包括POM树脂以外的热塑性树脂在内的热塑性树脂组合物。

[0009] 本发明是鉴于上述现有问题点而完成的,其课题在于提供一种耐冲击性以及拉伸断裂应变不会大幅降低,并被赋予了导电性的热塑性树脂组合物、部件及其制造方法以及热塑性树脂组合物的导电性表达方法。

[0010] 用于解决课题的方案

[0011] 解决所述课题的本发明的一方式如下。

[0012] (1)一种热塑性树脂组合物,其通过至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑熔融混炼而得到,

[0013] 相对于所述热塑性树脂100质量份的所述碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且所述碳纳米结构的混合量与所述石墨烯或所述碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下。

[0014] (2)一种部件,其通过使用所述(1)所述的热塑性树脂组合物而得到。

[0015] (3)一种导电性部件的制造方法,包括:

[0016] 准备热塑性树脂组合物的工序,所述热塑性树脂组合物通过以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且所述碳纳米结

构的混合量与石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或所述碳黑熔融混炼而得到;以及

[0017] 将所述热塑性树脂组合物成型为规定的形状的工序。

[0018] (4) 一种热塑性树脂组合物的导电性表达方法,其为相对于热塑性树脂组合物来表达导电性的方法,

[0019] 通过以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且所述碳纳米结构的混合量与石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或所述碳黑熔融混炼。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够提供一种耐冲击性以及拉伸断裂应变不会大幅降低,并被赋予了导电性的热塑性树脂组合物、部件及其制造方法以及热塑性树脂组合物的导电性表达方法。

附图说明

[0022] 图1为示意性地表示碳纳米结构,其中(A)表示熔融混炼前、(B)表示熔融混炼刚刚开始后、(C)表示熔融混炼后的状态的图。

[0023] 图2为实施例中用于测量表面电阻率以及体积电阻率的试验片的(A)俯视图、(B)后视图。

具体实施方式

[0024] <热塑性树脂组合物>

[0025] 本实施方式的热塑性树脂组合物的特征在于,通过至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑(以下也称作“特定的碳黑”)熔融混炼而得到,相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且碳纳米结构的混合量与所述石墨烯或特定的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下。

[0026] 作为本实施方式的热塑性树脂组合物,通过相对于热塑性树脂按规定的条件混合CNS以及石墨烯或特定的碳黑并进行熔融混炼,从而耐冲击性以及拉伸断裂应变不会大幅降低并被赋予导电性。

[0027] 以下,对本实施方式的热塑性树脂组合物的各成分进行说明。

[0028] [热塑性树脂]

[0029] 本实施方式中,作为热塑性树脂的结晶性热塑性树脂,例如可列举出聚甲醛树脂(以下也称为“POM树脂”)、聚芳硫醚树脂(以下也称为“PAS树脂”)、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(以下也称为“PBT树脂”)、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚酰胺树脂等。其中,作为热塑性树脂,优选为选自聚甲醛树脂、聚芳硫醚树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂以及聚酰胺树脂中的一种。以下,作为热塑性树脂而列举出POM树脂、PAS树脂以及PBT树脂来进行说明,但本实施方式中并不局限于此。

[0030] (聚甲醛树脂(POM树脂))

[0031] 聚甲醛树脂是以氧亚甲基(-CH₂O-)为主要结构单元的高分子化合物,包括均聚甲醛、共聚甲醛,可以是其中任意一种。共聚甲醛是以氧亚甲基为主要重复单元,除此以外还少量含有其他的结构单元、例如环氧乙烷、1,3-二氧环戊烷、1,4-丁二醇缩甲醛等的共聚单体单元。此外,作为除此之外的聚合物,还存在三元共聚物、嵌段聚合物,但也可以是其中任意一种。此外,聚甲醛树脂的分子不仅为线状,也可以具有分枝、交联结构,也可以是导入了其他的有机基团的公知的改性聚甲醛。此外,对聚甲醛树脂的聚合度并没有特别地限制,只要具有熔融成型加工性(例如,在190°C、2160g载荷下的熔体流动值(MFR)为1.0g/10分钟以上100g/10分钟以下)即可。

[0032] 聚甲醛树脂可利用公知的制造方法来制造。

[0033] (聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(PBT树脂))

[0034] PBT树脂是将至少含有对苯二甲酸或者其酯形成性衍生物(C₁₋₆的烷基酯、酸性卤化物等)的二羧酸成分与至少含有碳原子数4的亚烷基二醇(1,4-丁二醇)或者其酯形成性衍生物(乙酰化物等)的二醇成分缩聚而得到的树脂。PBT树脂并不局限于均聚聚对苯二甲酸丁二醇酯,也可以是含有对苯二甲酸丁二醇酯单元60摩尔%以上(尤其75摩尔%以上95摩尔%以下)的共聚物。

[0035] PBT树脂的末端羧基量只要不妨碍本实施方式的热塑性树脂的效果,则并未特别地限制。PBT树脂的末端羧基量优选为30meq/kg以下,更优选为25meq/kg以下。

[0036] PBT树脂的固有粘度优选为0.65~1.20dL/g。在使用所涉及的范围的固有粘度的PBT树脂的情况下,所获得的树脂组合物成为特别是机械特性和流动性优异的物质。相反,固有粘度不足0.65dL/g无法得到优异的机械特性,当超过1.20dL/g时,有时无法获得优异的流动性。

[0037] 此外,固有粘度在上述范围的PBT树脂也可混合具有不同的固有粘度的PBT树脂来调节固有粘度。例如,通过混合固有粘度0.9dL/g的PBT树脂和固有粘度0.7dL/g的PBT树脂,从而能够制备出固有粘度0.8dL/g的PBT树脂。PBT树脂的固有粘度例如为在o-氯苯酚中温度35°C的条件下进行测量的值。

[0038] PBT树脂中,作为对苯二甲酸及其酯形成性衍生物以外的二羧酸成分(共聚单体成分),例如可列举出间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-二苯醚二甲酸等的C₈₋₁₄的芳香族二羧酸;琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等的C₄₋₁₆的烷烃二羧酸;环己烷二羧酸等的C₅₋₁₀的环烷烃二羧酸;这些二羧酸成分的酯形成性衍生物(C₁₋₆的烷基酯衍生物、酸性卤化物等)。这些二羧酸成分可单独使用或者组合2种以上来使用。

[0039] 在这些二羧酸成分之中,更优选为间苯二甲酸等的C₈₋₁₂的芳香族二羧酸以及己二酸、壬二酸、癸二酸等的C₆₋₁₂的烷烃二羧酸。

[0040] PBT树脂中,作为1,4-丁二醇以外的二醇成分(共聚单体成分),例如可列举出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇(trimethylene glycol)、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,3-辛二醇等的C₂₋₁₀的亚烷基二醇;二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇等的聚氧亚烷基二醇;环己烷二甲醇、氢化双酚A等的脂环式二醇;双酚A、4,4'-二羟基联苯等的芳香族二醇;双酚A的环氧乙烷2摩尔加成物、双酚A的环氧丙烷3摩尔加成物等的、双酚A的C₂₋₄的环氧烷烃加成物;或者这些二醇的酯形成性衍生物(乙酰化物等)。这些二醇成分可单独使用或者组合2种

以上使用。

[0041] 在这些二醇成分之中,更优选为乙二醇、1,3-丙二醇等的 C_{2-6} 的亚烷基二醇、乙二醇等的聚氧亚烷基二醇、或者、环己烷二甲醇等的脂环式二醇等。

[0042] 作为除了二羧酸成分以及二醇成分以外可使用的共聚单体成分,例如可列举出4-羟基苯甲酸、3-羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、4-羧基-4'-羟基联苯等的芳香族羟基羧酸;乙醇酸、羟基己酸等的脂肪族羟基羧酸;丙内酯、丁内酯、戊内酯、己内酯(ϵ -己内酯等)等的 C_{3-12} 内酯;这些共聚单体成分的酯形成性衍生物(C_{1-6} 的烷基酯衍生物、酸性卤化物、乙酰化物等)。

[0043] (聚芳硫醚树脂(PAS树脂))

[0044] PAS树脂具有机械性质、电气性质、耐热性其他物理/化学特性优异、且加工性良好这一特征。

[0045] PAS树脂是主要由作为重复单元的-(Ar-S)-(但Ar为亚芳基)构成的高分子化合物,本实施方式中可使用通常已知的分子结构的PAS树脂。

[0046] 作为上述亚芳基,例如可列举出p-亚苯基、m-亚苯基、o-亚苯基、取代亚苯基、p,p'-二亚苯砜基(diphenylene sulfone group)、p,p'-亚联苯基、p,p'-二亚苯醚基、p,p'-二亚苯羰基、萘基等。PAS树脂可以是仅由上述重复单元构成的均聚物,有时从加工性等方面出发优选为包括下述的不同种重复单元的共聚物。

[0047] 作为均聚物,可优选采用使用了作为亚芳基的p-亚苯基的、以p-亚苯基硫醚基作为重复单元的聚苯硫醚树脂(以下也称为“PPS树脂”)。此外,作为共聚物,可使用在由所述的亚芳基构成的芳硫醚基之中各不相同的2种以上的组合,但其中尤其优选使用包含p-亚苯基硫醚基和m-亚苯基硫醚基的组合。其中,包含70摩尔%以上、优选为80摩尔%以上p-亚苯基硫醚基的共聚物,从耐热性、成型性、机械特性等物性方面出发是适合的。此外,在这些PAS树脂之中,尤其可优选使用自以双官能性卤代芳香族化合物为主体的单体通过缩聚合而得到的实质上呈直链状结构的高分子量聚合物。另外,本实施方式中使用的PAS树脂也可混合不同的2种类以上的分子量的PAS树脂来使用。

[0048] 另外,除了直链状结构的PAS树脂以外,还可列举出在进行缩聚时,少量使用具有3个以上的卤素取代基的多卤芳香族化合物等的单体而部分地形成了分支结构或交联结构的聚合物、低分子量的直链状结构聚合物在氧等的存在下、高温加热且通过氧化交联或热交联使熔融粘度上升从而改良了成型加工性的聚合物。

[0049] 作为本实施方式中使用的基体树脂的PAS树脂的熔融粘度(310°C ·剪切速度 1200sec^{-1})包括上述混合体系的情况在内优选使用 $5\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0050] [碳纳米结构(CNS)]

[0051] 作为本实施方式的热塑性树脂组合物,如上所述,通过相对于热塑性树脂CNS按规定条件与石墨烯一起混合并进行熔融混炼,从而与兼并使用的石墨烯或特定的碳黑相互作用,使得耐冲击性以及拉伸断裂应变不会降低,并被赋予导电性。本实施方式使用的CNS是在多个碳纳米管结合的状态下含有的结构体,碳纳米管通过分支键、交联结构与其他碳纳米管结合。这样的CNS的详细内容被记载在美国专利申请公开第2013-0071565号说明书、美国专利第9,113,031号说明书、美国专利第9,447,259号说明书、美国专利第9,111,658号说明书中。

[0052] 参照附图对CNS的形态进行说明。图1为示意性地表示本实施方式使用的CNS, (A)表示与热塑性树脂熔融混炼之前的状态、(B)表示熔融混炼刚刚开始后的状态、(C)表示熔融混炼后的状态。如图1的(A)所示,熔融混炼前的CNS10呈现出分支的碳纳米管12多个缠绕而结合了的结构体。而且,当将CNS10投入到热塑性树脂20中进行熔融混炼时,如图1的(B)所示,CNS10多个被裁断。当熔融混炼进行时,CNS10进一步被裁断,如图1的(C)所示那样各碳纳米管12的1条1条成为经由接点14而相接的状态。即、在图1的(C)的状态下,热塑性树脂中碳纳米管12在大范围内成为多个相接的状态而形成导电路径,因此表达导电性。此外,还考虑由于碳纳米管12无秩序地缠绕而形成三维网眼结构,因此能够抑制耐冲击性以及拉伸断裂应变的降低。

[0053] 根据以上内容,通过热塑性树脂组合物混合CNS,能够在耐冲击性以及拉伸断裂应变不会大幅降低、并被赋予导电性。即,这样的效果的表达单独CNS也可实现这样的效果的表达。但是,在本实施方式中,通过兼并使用CNS和石墨烯或特定的碳黑,从而能够减少高昂的CNS的使用量,能够以更低的成本实现上述效果。

[0054] 本实施方式中使用的CNS可以采用市售品。例如可使用CABOT公司制的ATHLOS 200、ATHLOS 100等。

[0055] 在本实施方式的热塑性树脂组合物中,CNS相对于热塑性树脂100质量份含有0.5质量份以上且低于2.0质量份。当该CNS的含量低于0.5质量份时,导电性差,当超过2.0质量份时,耐冲击性以及拉伸断裂应变降低。该CNS的含量优选为0.6~1.8质量份,更优选为0.7~1.5质量份。

[0056] [石墨烯]

[0057] 石墨烯为, sp^2 键碳原子配置成六边形的蜂巢格子状的、厚度为碳原子1原子的片状物质。在本实施方式中,作为石墨烯,可以是单层石墨烯以及多层石墨烯的其中一种。或者,也可以使用石墨烯衍生物。

[0058] 另外,广义上,石墨烯也有包含碳纳米管、富勒烯的情况,但本实施方式中并不包含这些。

[0059] 作为石墨烯的尺寸,从降低耐冲击性、拉伸伸长率这一角度出发,通过激光衍射·散射法测量的50%粒径(D50)优选为5~100 μm 。

[0060] [BET比表面积为400 m^2/g 以上的碳黑]

[0061] 由于碳黑之中、BET比表面积为400 m^2/g 以上的碳黑的导电性高,因此与石墨烯同样地,能够与CNS兼并使用。相反,BET比表面积低于400 m^2/g 的碳黑的导电性低,为了充分确保导电性而需要增加混合量,这样一来,将无法抑制耐冲击性以及拉伸断裂应变的降低。该BET比表面积优选为500 m^2/g 以上,更优选为600 m^2/g 以上,作为上限,没有特别地限定,但为2000 m^2/g 左右。

[0062] 另外,BET比表面积可依据ASTM D4820来进行测量。

[0063] 作为上述那样的特定的碳黑,可列举出狮王(株)制、Ketjen Black EC300J(BET比表面积:800 m^2/g)、Ketjen Black EC600JD(BET比表面积:1270 m^2/g)等。

[0064] 本实施方式中,相对于热塑性树脂100质量份的CNS的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且CNS的混合量与石墨烯或特定的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下。

[0065] 当CNS的混合量与石墨烯或特定的碳黑的混合量的合计为0.5质量份以下时,导电性差,当超过2.5质量份时,耐冲击性以及拉伸断裂应变大幅降低。该混合量的合计优选为1.0~2.4质量份,更优选为1.2~2.2质量份。

[0066] [其他的成分]

[0067] 也可以在本实施方式的热塑性树脂组合物中混合根据需要所选择的各种稳定剂。作为此处所使用的稳定剂,可列举出受阻酚系化合物、含氮化合物、碱或者碱土类金属的氢氧化物、无机盐、羧酸盐等的任意1种或者2种以上。而且,只要不妨碍上述效果,则可以根据需要添加1种或者2种以上相对于热塑性树脂的普通的添加剂、例如、染料、颜料等着色剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、抗静电剂、表面活性剂、或者、有机高分子材料、无机或有机的纤维状、粉体状、板状的填充剂等。

[0068] 作为使用本实施方式的热塑性树脂组合物来制作成型品的方法,并未特别地限定,可采用公知的方法。例如,可通过将本实施方式的塑性树脂组合物投入到挤出机进行熔融混炼而成颗粒化,并将该颗粒投入到装备了规定的金属模具的射出成型机中进行射出成型,来进行制作。

[0069] 以上的本实施方式的热塑性树脂组合物既可以成为后述的导电性部件,或者也可以成为具有抗静电功能的成型品。

[0070] <部件>

[0071] 本实施方式的部件是将上述的本实施方式的热塑性树脂组合物成型而成的。因此,本实施方式的部件与本实施方式的热塑性树脂组合物同样地具有导电性,并且具有足够的耐冲击性以及拉伸断裂应变。

[0072] 作为本实施方式的部件,例如可适合用于燃料配管元件等的汽车元件、打印机元件等的电气电子元件。

[0073] 本实施方式的部件可通过以下说明的本实施方式的导电性部件的制造方法来制造。

[0074] <导电性部件的制造方法>

[0075] 本实施方式的导电性部件的制造方法的特征在于,包括:准备热塑性树脂组合物的工序,所述热塑性树脂组合物通过以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且碳纳米结构的混合量与石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或所述碳黑熔融混炼而得到(以下称作“工序A”);以及将树脂组合物成型为规定的形状的工序(以下称作“工序B”)。

[0076] 以下对各工序进行说明。

[0077] [工序A]

[0078] 在工序A中,准备热塑性树脂组合物,所述热塑性树脂组合物以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且碳纳米结构的混合量与石墨烯或特定的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,通过至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或特定的碳黑熔融混炼而得到。该热塑性树脂组合物中的各成分的优选成分、其优选含量以及其他成分如上所述。该POM树脂组合物是按照常规方法将上述各成分和根据需要熔融混炼其他的成分而得到的。例如,可通过将本实

施方式的热塑性树脂组合物投入到挤出机进行熔融混炼而成颗粒化来获得。CNS、石墨烯以及特定的碳黑之中的至少1种预先作为母料放好,在添加它们的情况下,可使用该母料。

[0079] 另外,母料是指事前制作好的、高浓度含有CNS的热塑性树脂组合物。

[0080] 另外,进行熔融混炼的情况下,优先考虑熔融混炼时的温度、剪切速度以及时间,以使得CNS充分裁断,从而发挥导电性、耐冲击性以及拉伸断裂应变的效果。

[0081] [工序B]

[0082] 在工序B中,将热塑性树脂组合物成型为规定的形状。例如,将以上述方式得到的颗粒投入到装备了规定的金属模具的射出成型机中进行射出成型。

[0083] 通过以上的本实施方式的制造方法,如上所述,能够制造出具有导电性、且具有足够的耐冲击性以及拉伸断裂应变的导电性部件。

[0084] <热塑性树脂组合物的导电性表达方法>

[0085] 本实施方式的热塑性树脂组合物的导电性表达方法是相对于热塑性树脂组合物来表达导电性的方法,其特征在于,通过以相对于热塑性树脂100质量份的碳纳米结构的混合量为0.5质量份以上且低于2.0质量份,并且碳纳米结构的混合量与石墨烯或BET比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳黑的混合量的合计为大于0.5质量份且2.5质量份以下的方式,至少将热塑性树脂、碳纳米结构、石墨烯或所述碳黑熔融混炼。

[0086] 如上所述,将本实施方式的热塑性树脂组合物成型而得到的导电性部件具有导电性、且具有足够的耐冲击性以及拉伸断裂应变。即,通过使用本实施方式的热塑性树脂组合物,能够表达热塑性树脂组合物的导电性,且还能够表达足够的耐冲击性以及拉伸断裂应变。本实施方式的热塑性树脂组合物的导电性表达方法中,相对于热塑性树脂的CNS以及石墨烯或特定的碳黑的优选含量以及其他的成分如在上述的本实施方式的热塑性树脂组合物中所说明的那样。

[0087] 实施例

[0088] 以下,通过实施例来对本实施方式进行更具体地说明,但本实施方式并不局限于以下的实施例。

[0089] [实施例1~11、比较例1~11]

[0090] 在各实施例和比较例中,将表1及表2所示的各原料成分干混后,投入到气缸温度 200°C 的双轴挤出机中进行熔融混炼而成颗粒化。另外,在表1、表2中各成分的数值表示质量份。

[0091] 此外,以下表示使用的各原料成分的详细内容。

[0092] (1) 热塑性树脂

[0093] • 聚甲醛树脂(POM树脂)

[0094] 聚甲醛树脂;将三氧杂环己烷96.7质量%和1,3-二氧环戊烷3.3质量%共聚而成的聚甲醛共聚物(熔体流动速率(基于ISO 1133,在 190°C 、载荷2160g下测量): $9.0\text{g}/10\text{min}$)

[0095] • 聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(PBT树脂)

[0096] 宝理塑料(株)制的聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂(固有粘度(o-氯苯酚中温度 35°C 下测量): $1.0\text{dL}/\text{g}$)

[0097] • 聚苯硫醚树脂(PPS树脂)

[0098] (株)KUREHA制、Fortron KPS(熔融粘度: $130\text{Pa}\cdot\text{s}$ (剪切速度: 1200sec^{-1} 、 310°C))

- [0099] (PPS树脂的熔融粘度的测量)
- [0100] 上述PPS树脂的熔融粘度采用以下方式测量。
- [0101] 采用(株)东洋精机制作所制Capilograph,并使用作为毛细血管的口径:1mm、长度:20mm的平模,对在桶温度310°C、剪切速度1200sec⁻¹下的熔融粘度进行测量。
- [0102] (2) 碳纳米结构
- [0103] CABOT公司制、ATHLOS 200
- [0104] (3) 石墨烯
- [0105] 市售的石墨烯(碳含量:99.1atom%、粒径(D50):12μm、BET比表面积:19m²/g)
- [0106] 另外,碳含量是由X射线光电子能谱仪(XPS)测量的测量值,粒径(D50)是由以水作为溶剂的激光衍射·散射法测量的测量值,BET比表面积是由使用了氮的气体吸附法测量的测量值。
- [0107] (4) 碳黑
- [0108] 碳黑1
- [0109] 狮王株式会社制、Ketjen Black EC300J(BET比表面积:800m²/g)
- [0110] 碳黑2
- [0111] 狮王株式会社制、Lionite EC200L(BET比表面积:377m²/g)
- [0112] (5) 碳纤维
- [0113] 东邦Tenax株式会社制、HT C443 6mm
- [0114] (6) 玻璃纤维
- [0115] Owens Corning日本合同会社制、chopped strand
- [0116] 纤维径:10.5μm、长度3mm
- [0117] (7) 稳定剂(受阻酚系氧化稳定剂)
- [0118] BASF日本株式会社制、Irganox1010
- [0119] [表1]

[0120]

热塑性树脂	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
	POM树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	—
PBT树脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
PPS树脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
碳纳米结构	0.70	0.88	0.50	0.50	1.40	1.00	0.60	1.25	0.70	1.25	1.30
石墨烯	0.30	0.38	0.50	1.00	0.60	1.00	1.40	1.25	—	—	—
炭黑1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.60	0.60
玻璃纤维	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67
稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
GNS与石墨烯或碳黑的合计量	1.00	1.26	1.00	1.50	2.00	2.00	2.00	2.50	1.00	1.85	1.90
表面电阻率	2.4×10^4	9.1×10^2	1.7×10^3	5.6×10^5	4.2×10^1	1.3×10^2	3.4×10^3	7.0×10^1	3.2×10^4	1.3×10^3	5.2×10^2
体积电阻率	3.6×10^4	2.5×10^3	8.2×10^6	3.5×10^5	1.2×10^2	4.1×10^2	6.6×10^3	2.3×10^2	8.1×10^4	4.7×10^3	1.9×10^3
拉伸破坏应变	12.3	11.4	17.1	17.4	9.5	11.9	13.2	10.0	15.8	9.0	1.7
耐冲击性	5.8	5.8	6.0	5.5	5.7	5.7	5.5	5.5	6.0	5.0	8.5

[0121]

[表2]

[0122]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
	热塑性树脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
POM树脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PBT树脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PPS树脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
碳纳米结构	—	0.3	0.35	0.9	1.5	2.1	0.7	—	—	—	—
石墨烯	—	0.15	1.65	2.1	1.5	0.9	—	—	—	—	—
碳纤维	—	—	—	—	—	—	—	—	11	—	—
碳黑2	—	—	—	—	—	—	0.3	12	—	—	—
玻璃纤维	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	67
稳定剂	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
GNS与石墨烯或碳黑的合计量	—	0.45	2.00	3.00	3.00	3.00	1.00	—	—	—	—
表面电阻率	5.0×10^9	5.0×10^9	1.7×10^9	8.7×10^1	1.4×10^1	9.2×10^0	1.7×10^9	8.1×10^1	5.0×10^3	5.0×10^9	5.0×10^9
体积电阻率	1.8×10^{11}	1.8×10^{11}	3.2×10^6	2.7×10^2	4.4×10^1	3.9×10^1	5.9×10^{10}	2.1×10^1	2.0×10^4	1.8×10^{11}	1.8×10^{11}
拉伸破坏应变	% 35.0	% 18.2	% 16.0	% 10.2	% 8.1	% 8.1	% 14.8	% 4.9	% 2.0	% 43	% 1.8
耐冲击性	kJ/m ² 6.0	kJ/m ² 8.1	kJ/m ² 5.2	kJ/m ² 5.2	kJ/m ² 5.2	kJ/m ² 5.1	kJ/m ² 5.9	kJ/m ² 3.0	kJ/m ² 3.0	kJ/m ² 3.7	kJ/m ² 10.5

[0123] [评价]

[0124] 将ISO TYPE1A的试验片在射出成型机 (EC40, 东芝机械株式会社制) 通过射出成型

来施行成型(成型机的气缸温度为,POM树脂:200°C、PBT树脂:260°C、PPS树脂:320°C、金属模具温度为,POM树脂:80°C、PBT树脂:80°C、PPS树脂:150°C),并用于以下的评价。测量在表面电阻率·体积电阻率为室温、拉伸断裂应变以及耐冲击性为23°C、50RH%下实施。

[0125] (1) 表面电阻率和体积电阻率

[0126] 图2表示以上述方式得到的多目的试验片的外观。图2的(A)表示表面,图2的(B)表示背面。在该试验片的各面的规定区域(图2的阴影区域)涂覆导电涂料(DOTITE D500、藤仓化成株式会社(FUJIKURA KASEI CO.,LTD)制)并进行干燥。然后,使用低电阻率测量装置(DIGITAL MULTIMETER R6450、ADVANTEST制)来测量图2的(A)的A-B间的电阻,并将其作为表面电阻率。此外,测量图2的C-D间的电阻并将其作为体积电阻率。将测量结果示于表1及表2。

[0127] 另外,表面电阻率的测量上限为 $5.0 \times 10^9 \Omega/\text{sq}$,体积电阻率的测量上限为 $1.8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0128] (2) 拉伸断裂应变

[0129] 用以上述方式得到的多目的试验片,依据ISO527-1,2来测量拉伸断裂应变。将测量结果示于表1及表2。拉伸断裂应变在POM树脂以及PBT树脂的情况下为8%以上可以说是良好,在PPS树脂的情况下为1.6%以上可以说是良好。

[0130] (3) 耐冲击性(夏比冲击强度)

[0131] 用上述方式得到的长条型试验片,依据ISO179/1eA来测量夏比冲击强度(带缺口(notch))。将测量结果示于表1及表2。夏比冲击强度在含POM树脂的情况下超过 $5.5 \text{kJ}/\text{m}^2$ 可以说是良好、在PBT树脂的情况下超过 $3.5 \text{kJ}/\text{m}^2$ 可以说是良好、在PPS树脂的情况下超过 $8 \text{kJ}/\text{m}^2$ 可以说是良好。

[0132] 根据表1可知,使用了POM树脂的实施例1~9中,表面抵抗率以及体积抵抗率均低,并且拉伸断裂应变以及耐冲击性均显示出良好的结果。换言之,在实施例1~6中,耐冲击性以及拉伸断裂应变不会大幅降低,并被赋予导电性。与此相对,不含CNS、石墨烯以及特定的碳黑中的其中一个的比较例1以及含有CNS和石墨烯而CNS的混合量少的比较例2,导电性差。此外,相对于比较例2,石墨烯的混合量多的比较例3以及CNS与石墨烯的合计混合量多的比较例4~6,耐冲击性差。尤其比较例5及6,不仅耐冲击性差,拉伸断裂应变也差。

[0133] 另一方面,使用了BET比表面积低于 $400 \text{m}^2/\text{g}$ 的碳黑的比较例7,导电性差。此外,代替石墨烯或特定的碳黑,分别使用BET比表面积低于 $400 \text{m}^2/\text{g}$ 的碳黑、碳纤维的比较例8、9,导电性优异,但拉伸断裂应变以及耐冲击性差。

[0134] 还可知:分别使用了PBT树脂、PPS树脂的实施例10、11中,耐冲击性以及拉伸断裂应变也不会大幅降低,并被赋予有导电性。与此相对,使用了PBT树脂却不含CNS、石墨烯以及特定的碳黑中的其中一个的比较例10中,导电性以及耐冲击性差。此外,使用了PPS树脂却不含CNS、石墨烯以及特定的碳黑中的其中一个的比较例11,导电性差。

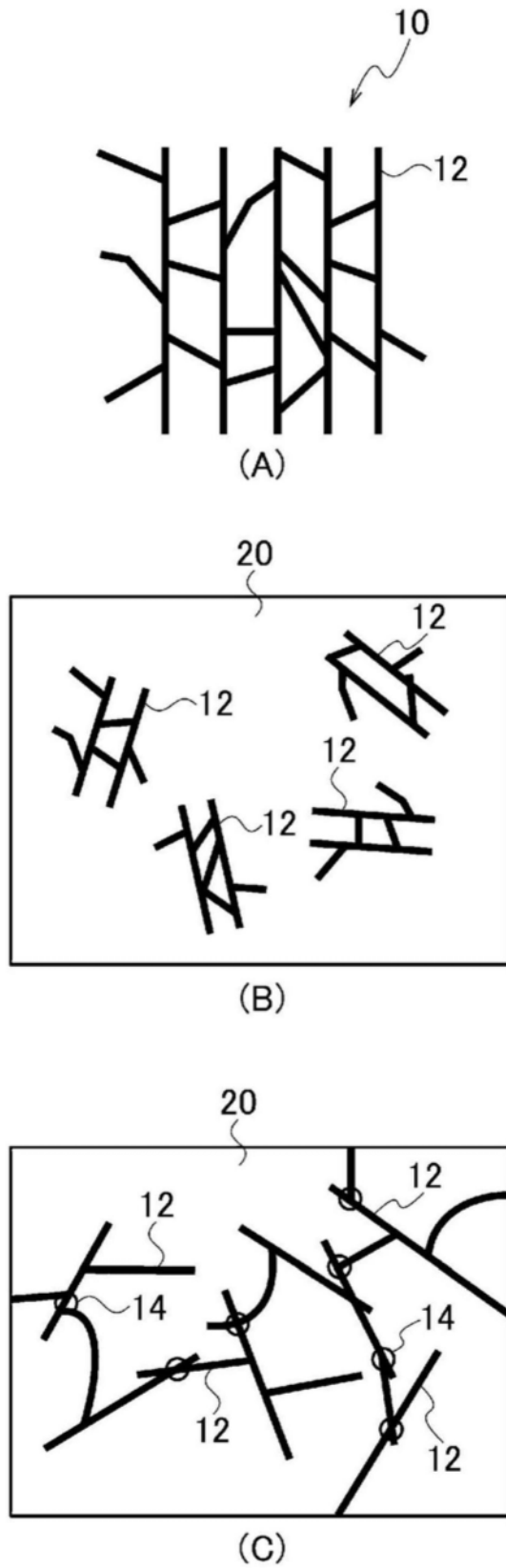


图1

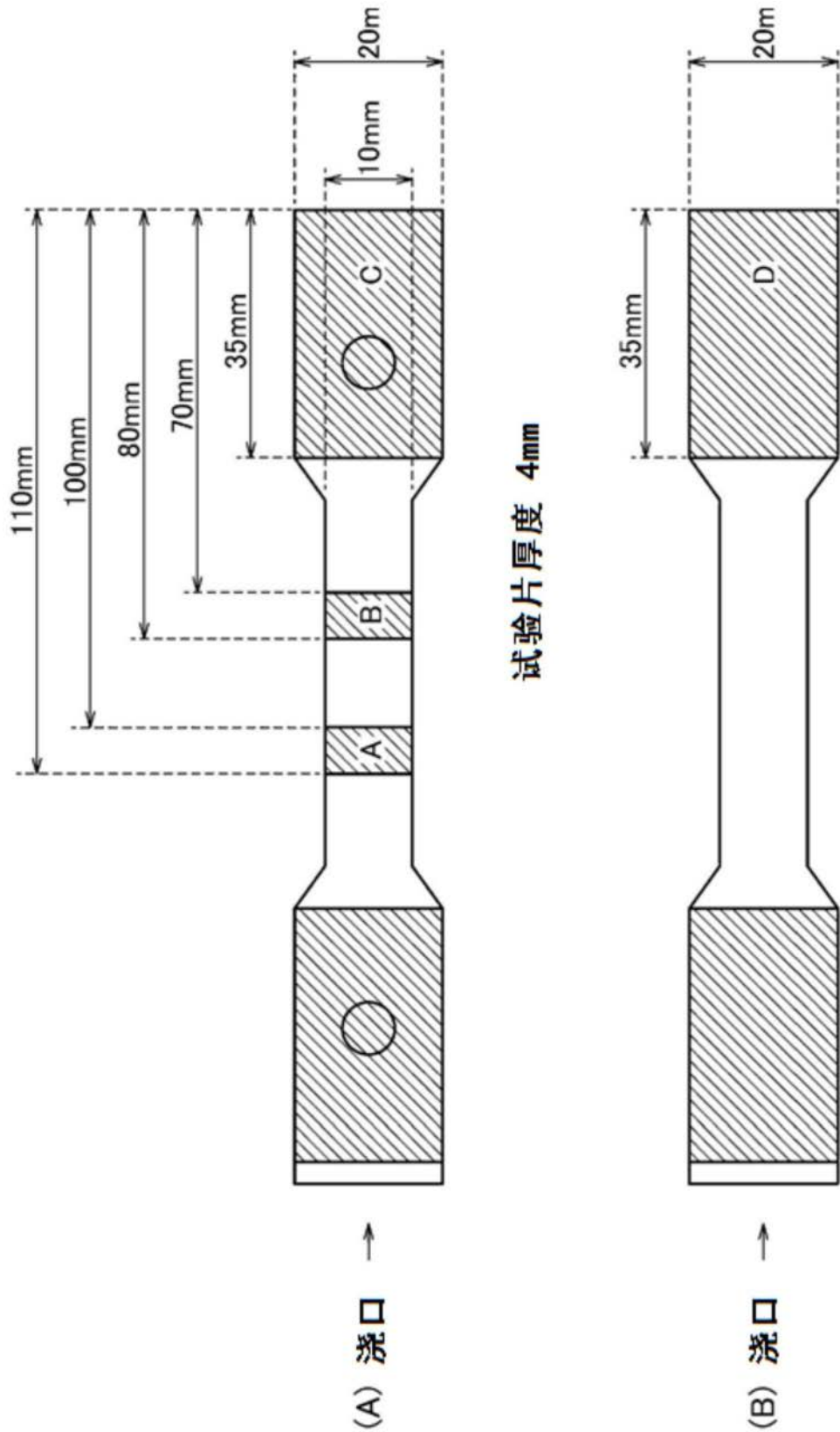


图2