



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104520370 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201380042175. 2

CO8K 3/04(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 08

(30) 优先权数据

2012-175786 2012. 08. 08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/071522 2013. 08. 08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/024978 JA 2014. 02. 13

(71) 申请人 株式会社大赛璐

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中村敏和 岛本周 冈田静

谷口宽树

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

CO8L 1/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

导电性纤维素类树脂组合物

(57) 摘要

本发明的导电性纤维素类树脂组合物包含：
乙酰基总取代度为0.5～1.1的纤维素乙酸酯
(A)、和选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石
墨烯、多层石墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳
材料 (B)。该导电性纤维素树脂组合物即使未添
加特殊的树脂或第3成分，也显示出高导电性。并
且，在水系中也能够容易地成型。

1. 导电性纤维素类树脂组合物,其包含:
乙酰基总取代度为 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸酯 (A)、和
选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石墨烯、多层石墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳材料 (B)。
2. 根据权利要求 1 所述的导电性纤维素类树脂组合物,其体积电阻率为 $10^{-3} \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的导电性纤维素类树脂组合物,其体积电阻率为 $10^{-3} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的导电性纤维素类树脂组合物,其中,所述碳材料 (B) 的含量为导电性纤维素类树脂组合物整体的 0.1 ~ 80 重量%。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的导电性纤维素类树脂组合物,其中,乙酸钠纤维素的以下述定义的组成分布指数 (CDI) 为 1.0 ~ 2.0,

$$\text{CDI} = (\text{组成分布半峰宽的实测值}) / (\text{组成分布半峰宽的理论值})$$
组成分布半峰宽的实测值:对将乙酸钠纤维素(试样)的残存羟基全部乙酰化而得到的乙酸丙酸纤维素进行 HPLC 分析而求出的组成分布半峰宽,
组成分布半峰宽的理论值

$$= 2.35482 \sqrt{3 \times \text{DPw} \times (\text{DS} / 3) \times (1 - \text{DS} / 3)} / \text{DPw}$$
DS:乙酰基总取代度,
DPw:重均聚合度,该重均聚合度是使用将乙酸钠纤维素(试样)的残存羟基全部乙酰化而得到的乙酸丙酸纤维素、通过 GPC-光散射法而求出的值。
6. 导电性成型体,其由权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的导电性纤维素类树脂组合物形成。
7. 导电性成型体的制造方法,其是制造权利要求 6 所述的导电性成型体的方法,其中,该方法包括将下述水分散液进行赋形,并对赋形而成的含水成形物进行干燥的工序,所述水分散液包含:乙酰基总取代度为 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸酯 (A)、和选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石墨烯、多层石墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳材料 (B)。

导电性纤维素类树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及导电性优异的纤维素类树脂组合物、和由该纤维素类树脂组合物形成的导电性成型体及其制造方法。

背景技术

[0002] 为了为树脂赋予导电性,以往,已实施了向树脂中混入(添加)炭黑并进行热成型而得到所期望的成型体的方法、在树脂成型体的表面蒸镀金属以降低表面电阻率值的方法等。其中,在向树脂中混入炭黑的方法中,需要增加为提高导电性而添加的炭黑的量,但如果该量过多,则会导致所得树脂成型体的外观、机械强度降低,因此,炭黑的添加量存在限度,因而导电性也并不充分。另外,在树脂成型体表面蒸镀金属的方法中,有时所蒸镀的金属与树脂成型体之间的密合强度不足,并且,为了进行蒸镀,需要另外进行前处理及蒸镀工序等,导致该方法变得繁琐。

[0003] 近年来,为了进一步提高导电性,已尝试了使用碳纳米管作为炭黑的替代品来降低表面电阻率值、体积电阻率值的方法(非专利文献1~4)。然而,为了将碳纳米管与树脂混合而显示出高导电性,需要使用特殊的树脂、或添加第3成分。进一步,在将包含碳纳米管的树脂组合物成型为膜等时,需要将上述树脂组合物溶解于溶剂而进行赋形。近年来,从减小环境负担的观点出发,要求不使用溶剂的导电性成型体的加工技术。

[0004] 现有技术文献

[0005] 非专利文献

[0006] 非专利文献1:J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 2006, 44, 5283

[0007] 非专利文献2:ChemPhysChem, 2004, 5, 998

[0008] 非专利文献3:Appl. Phys. Lett., 2003, 82, 1290

[0009] 非专利文献4:Curr. Appl. Phys., 2004, 4, 577

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于提供即使不添加特殊的树脂或第3成分也显示出高导电性的导电性树脂组合物、由该树脂组合物形成的导电性成型体及其制造方法。

[0012] 本发明的另一目的在于提供具有高导电性、并且能够在水系中成型的导电性成型体、及其制造方法。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 本发明人等为达到上述目的而进行了深入研究,结果发现,在水系中混合乙酰基总取代度0.5~1.1的乙酸纤维素和碳纳米管等碳材料并进行成型时,可以简便且容易地制造具有高导电性的导电性成型体,进而完成了本发明。

[0015] 即,本发明提供一种导电性纤维素类树脂组合物,其包含乙酰基总取代度为0.5~1.1的纤维素乙酸酯(A)、和选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石墨烯、多层石

墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳材料 (B)。

[0016] 上述导电性纤维素类树脂组合物的体积电阻率例如为 $10^{-3} \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 、优选为 $10^{-3} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0017] 在上述导电性纤维素类树脂组合中,碳材料 (B) 的含量例如为导电性纤维素类树脂组合物整体的 0.1 ~ 80 重量%。

[0018] 另外,乙酸钠纤维素的以下定义的组成分布指数 (CDI) 为例如 1.0 ~ 2.0。

[0019] $\text{CDI} = (\text{组成分布半峰宽的实测值}) / (\text{组成分布半峰宽的理论值})$

[0020] 组成分布半峰宽的实测值:对将乙酸钠纤维素(试样)的残存羟基全部丙酰化而得到的乙酸钠丙酸钠纤维素进行 HPLC 分析而求出的组成分布半峰宽

[0021] [数学式 1]

[0022] 组成分布半峰宽的理论值

[0023]
$$= 2.35482 \sqrt{3 \times \text{DPw} \times (\text{DS}/3) \times (1 - \text{DS}/3)} / \text{DPw}$$

[0024] DS:乙酰基总取代度

[0025] DPw:重均聚合度(使用将乙酸钠纤维素(试样)的残存羟基全部丙酰化而得到的乙酸钠丙酸钠纤维素、通过 GPC-光散射法而求出的值)

[0026] 另外,本发明提供由上述导电性纤维素类树脂组合物形成的导电性成型体。

[0027] 进一步,本发明提供导电性成型体的制造方法,其是制造上述导电性成型体的方法,其中,该方法包括将下述水分散液赋形、并将赋形而成的含水成形物进行干燥的工序,所述水分散液包含乙酰基总取代度为 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸钠酯 (A)、和选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石墨烯、多层石墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳材料 (B)。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明中,由于使用了水溶性优异的乙酰基总取代度 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸钠酯 (A),因此通过在水系中与碳纳米管等碳材料混合并进行赋形、干燥,可以制造具有高导电性的导电性成型体。另外,本发明的导电性纤维素类树脂组合物及其成型体即使未使用特殊的树脂或第 3 成分,也显示出高导电性。此外,即使经过焚烧也不会排出、或基本不会排出温室气体 (SO_x 、 NO_x)。进一步,由于粘接性优异,因此与其它材料(例如,包括聚苯乙烯等苯乙烯类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯类树脂、乙烯烯醇等的树脂材料)的贴合容易,可制造各种叠层体(叠层膜、片等)。

具体实施方式

[0030] 本发明的导电性纤维素类树脂组合物包含乙酰基总取代度为 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸钠酯 (A)、和选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石墨烯、多层石墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳材料 (B)。

[0031] [纤维素乙酸钠酯 (A)]

[0032] (乙酰基总取代度)

[0033] 本发明中的纤维素乙酸钠酯 (A) 的乙酰基总取代度(平均取代度)为 0.5 ~ 1.1。乙酰基总取代度在该范围时,在水中的溶解性优异,不在该范围内时,在水中的溶解性倾向于降低。上述乙酰基总取代度的优选范围为 0.55 ~ 1.0、进一步优选的范围为 0.6 ~ 0.95。乙酰基总取代度可通过将乙酸钠纤维素溶解于水中来求算乙酸钠纤维素的取代度的公知的滴

定法进行测定。另外,该乙酰基总取代度也可以在将乙酸钠纤维素的羟基进行丙酰化的基础上(参见后述的方法)将其溶解于氘代氯仿并通过 NMR 进行测定。

[0034] 乙酰基总取代度可通过利用下式对按照基于 ASTM:D-817-91(纤维素乙酸酯等试验方法)的乙酰化度的测定法求出的乙酰化度进行换算来求出。这是最一般的纤维素乙酸酯的取代度的求算方法。

$$[0035] \quad DS = 162 \times AV \times 0.01 / (60 - 42 \times AV \times 0.01)$$

[0036] DS:乙酰基总取代度

[0037] AV:乙酰化度(%)

[0038] 首先,称量经过干燥后的乙酸钠纤维素(试样)500mg 并将其溶解于超纯水与丙酮的混合溶剂(容量比 4:1)50ml 中,然后,添加 1N- 氢氧化钠水溶液 50ml,于 25℃ 进行 2 小时皂化。接着,添加 1N- 盐酸 50ml,以酚酞为指示剂,利用 1N- 氢氧化钠水溶液(1N- 氢氧化钠当量溶液)对脱离出的乙酸钠量进行滴定。另外,利用同样的方法进行空白试验(不使用试样的试验)。接着,按照下式计算出 AV(乙酰化度)(%)。

$$[0039] \quad AV(\%) = (A - B) \times F \times 1.21 / \text{试样重量 (g)}$$

[0040] A:1N- 氢氧化钠当量溶液的滴定量(ml)

[0041] B:空白测试中的 1N- 氢氧化钠当量溶液的滴定量(ml)

[0042] F:1N- 氢氧化钠当量溶液的因子

[0043] (组成分布指数(CDI))

[0044] 本发明中,对于上述纤维素乙酸酯(A)的组成分布(分子间取代度分布)没有特殊限制,组成分布指数(CDI)例如为 1.0 ~ 3.0。组成分布指数(CDI)优选为 1.0 ~ 2.0、更优选为 1.0 ~ 1.8、进一步优选为 1.0 ~ 1.6、特别优选为 1.0 ~ 1.5。上述纤维素乙酸酯(A)的组成分布指数(CDI)越小(越接近 1.0),组成分布(分子间取代度分布)越均一,即使在低取代度下,制成膜时的强度和伸长率(强伸度)也非常高。另外,即使碳材料(B)的含量较多,也能够防止裂纹的产生,可以作为自支撑膜而付诸使用。这是由于,通过使组成分布均一,可减少膜结构的缺陷。另外,如果组成分布均一,则可以在总取代度比通常更宽的范围内确保水溶性。

[0045] 这里,所述组成分布指数(Compositional Distribution Index, CDI)被定义为:组成分布半峰宽的实测值相对于理论值的比率[(组成分布半峰宽的实测值)/(组成分布半峰宽的理论值)]。组成分布半峰宽也称为“分子间取代度分布半峰宽”、或简称为“取代度分布半峰宽”。

[0046] 为了评价乙酸钠纤维素的乙酰基总取代度的均一性,可以将乙酸钠纤维素的分子间取代度分布曲线的最大峰的半峰宽(也称为“半峰宽”)的大小作为指标。需要说明的是,半峰宽是在以乙酰基取代度为横轴(x轴)、以该取代度的存在量为纵轴(y轴)时,曲线的峰高度的一半高度处的曲线宽度,是表征分布的离散程度的指标。取代度分布半峰宽可通过高效液相色谱(HPLC)分析而求出。需要说明的是,关于将 HPLC 中的纤维素酯的洗脱曲线的横轴(洗脱时间)换算为取代度(0 ~ 3)的方法,针对日本特开 2003-201301 号公报(第 0037 ~ 0040 段)进行说明。

[0047] (组成分布半峰宽的理论值)

[0048] 就组成分布半峰宽(取代度分布半峰宽)而言,可以概率论地计算出理论值。即,

组成分布半峰宽的理论值可通过以下的式 (1) 求出。

[0049] [数学式 2]

[0050] 组成分布半峰宽的理论值

$$= 2.35482 \sqrt{m p q} / DP_w \quad \dots (1)$$

[0052] m : 乙纤维素 1 分子中的羟基和乙酰基的总数

[0053] p : 乙纤维素 1 分子中的羟基发生乙酰基取代的概率

[0054] q = 1-p

[0055] DP_w : 重均聚合度 (基于 GPC- 光散射法)

[0056] 重均聚合度 (DP_w) 的测定法如后所述。

[0057] 进一步, 用取代度和聚合度表示组成分布半峰宽的理论值时, 可以如下地表示。将下述式 (2) 作为求算组成分布半峰宽的理论值的定义式。

[0058] [数学式 3]

[0059] 组成分布半峰宽的理论值

$$= 2.35482 \sqrt{3 \times DP_w \times (DS/3) \times (1 - DS/3)} / DP_w \quad \dots (2)$$

[0061] DS : 乙酰基总取代度

[0062] DP_w : 重均聚合度 (基于 GPC- 光散射法)

[0063] 重均聚合度 (DP_w) 的测定法如后所述。

[0064] (组成分布半峰宽的实测值)

[0065] 本发明中, 所述组成分布半峰宽的实测值, 是对将乙纤维素 (试样) 的残存羟基 (未取代羟基) 全部丙酰化而得到的乙酸丙酸纤维素进行 HPLC 分析而求出的组成分布半峰宽。

[0066] 一般而言, 对于乙酰基总取代度为 2 ~ 3 的乙纤维素, 可以不进行前处理而进行高效液相色谱 (HPLC) 分析, 由此可以求出组成分布半峰宽。例如, 日本特开 2011-158664 号公报中记载了对取代度 2.27 ~ 2.56 的乙纤维素的组成分布分析法。

[0067] 另一方面, 在本发明中, 组成分布半峰宽 (取代度分布半峰宽) 的实测值可以在 HPLC 分析前进行作为前处理的乙纤维素的分子内残存羟基的衍生物化、然后进行 HPLC 分析而求出。该前处理的目的在于将低取代度乙纤维素转变为容易溶解于有机溶剂的衍生物从而使其能够进行 HPLC 分析。即, 将分子内的残存羟基完全丙酰化, 并对该完全衍生物化乙酸丙酸纤维素 (CAP) 进行 HPLC 分析, 从而求出组成分布半峰宽 (实测值)。这里, 必须使衍生物化进行完全, 从而使分子内没有残存羟基、仅存在乙酰基和丙酰基。即, 乙酰基取代度 (DS_{ac}) 与丙酰基取代度 (DS_{pr}) 之和为 3。其理由在于, 为了制作用以将 CAP 的 HPLC 洗脱曲线的横轴 (洗脱时间) 转换为乙酰基取代度 (0 ~ 3) 的校正曲线, 要使用关系式 : DS_{ac} + DS_{pr} = 3。

[0068] 乙纤维素的完全衍生物化可通过在吡啶 /N, N- 二甲基乙酰胺混合溶剂中以 N, N- 二甲基氨基吡啶为催化剂、使丙酸酐发挥作用来进行。更具体而言, 使用相对于乙纤维素 (试样) 为 20 重量份的作为溶剂的混合溶剂 [吡啶 /N, N- 二甲基乙酰胺 = 1/1 (v/v)]、相对于该乙纤维素的羟基为 6.0 ~ 7.5 当量的作为丙酰化剂的丙酸酐、相对于该乙

酸纤维素的羟基为 6.5 ~ 8.0mol% 的作为催化剂的 N,N-二甲基氨基吡啶,在温度 100℃、反应时间 1.5 ~ 3.0 小时的条件下进行丙酰化。其后,通过在反应后使用甲醇作为沉淀溶剂使其沉淀,从而得到完全衍生物化乙酸丙酸纤维素。更具体而言,例如,在室温将反应混合物 1 重量份投入甲醇 10 重量份中而使其沉淀,并对得到的沉淀物用甲醇洗涤 5 次,于 60℃ 进行 3 小时真空干燥,由此可以得到完全衍生物化乙酸丙酸纤维素 (CAP)。需要说明的是,后述的多分散性 (Mw/Mn) 及重均聚合度 (DPw) 也可以利用该方法将乙酸纤维素 (试样) 制成完全衍生物化乙酸丙酸纤维素 (CAP) 而进行测定。

[0069] 在上述 HPLC 分析中,可以使用具有不同的乙酰基取代度的多种乙酸丙酸纤维素作为标准试样、以给定的测定装置及测定条件进行 HPLC 分析,由使用这些标准试样的分析值制作的校正曲线 [示出了乙酸丙酸纤维素的洗脱时间与乙酰基取代度 (0 ~ 3) 之间的关系的曲线,通常为三次曲线] 求出乙酸纤维素 (试样) 的组成分布半峰宽 (实测值)。利用 HPLC 分析求出的是洗脱时间与乙酸丙酸纤维素的乙酰基取代度分布的关系。由于这是试样分子内的残存羟基全部转换为丙酰氧基而成的物质的洗脱时间与乙酰基取代度分布的关系,因此,实质上求出的仍然是本发明的乙酸纤维素的乙酰基取代度分布。

[0070] 上述 HPLC 分析条件如下所示。

[0071] 装置:Agilent 1100Series

[0072] 色谱柱:Waters Nova-Pak phenyl 60Å 4 μm (150mm × 3.9mm Φ) + 保护柱

[0073] 柱温:30℃

[0074] 检测:Varian 380-LC

[0075] 注入量:5.0 μL (试样浓度:0.1% (wt/vol))

[0076] 洗脱液:A 液:MeOH/H₂O = 8/1 (v/v), B 液:CHCl₃/MeOH = 8/1 (v/v)

[0077] 梯度:A/B = 80/20 → 0/100 (28min);流量:0.7mL/min

[0078] 在由校正曲线求出的取代度分布曲线 [以乙酸丙酸纤维素的存在量为纵轴、乙酰基取代度为横轴的乙酸丙酸纤维素的取代度分布曲线] (也称为“分子间取代度分布曲线”)中,对于与平均取代度相对应的最大峰 (E),如下所述地求出取代度分布半峰宽。画一条与峰 (E) 的低取代度侧的基部 (A) 和高取代度侧的基部 (B) 相接的基线 (A-B),并相对于该基线、从最大峰 (E) 向横轴作垂线。确定垂线与基线 (A-B) 的交点 (C),求出最大峰 (E) 与交点 (C) 的中间点 (D)。画一条通过中间点 (D) 且与基线 (A-B) 平行的直线,求出与分子间取代度分布曲线的两个交点 (A'、B')。从两个交点 (A'、B') 向横轴作垂线,将横轴上的两个交点间的宽度设为最大峰的半峰宽 (即,取代度分布半峰宽)。

[0079] 就这样的取代度分布半峰宽而言,根据试样中构成乙酸丙酸纤维素的一条一条高分子链的葡萄糖环的羟基酯化程度的不同,反映为保留时间 (retention time) 不同。因此,理想而言,保留时间的宽度表示 (取代度单位的) 组成分布的宽度。然而,在 HPLC 中,存在对分配无贡献的管部 (用于保护色谱柱的保护柱等)。因此,根据测定装置的构成不同,大多存在并非由组成分布的宽度引起的保留时间的宽度的误差。如上所述,该误差受到色谱柱的长度、内径、从色谱柱到检测器的长度、衔接等的影响,因装置构成而异。因此,乙酸丙酸纤维素的取代度分布半峰宽通常可基于下式表示的校正式、作为校正值 Z 而求出。使用这样的校正式时,即使测定装置 (及测定条件) 不同,也可以得到相同 (基本相同) 的值,求出更为准确的取代度分布半峰宽 (实测值)。

$$[0080] \quad Z = (X^2 - Y^2)^{1/2}$$

[0081] [式中, X 为在给定的测定装置及测定条件下求出的取代度分布半峰宽(未校正值)。Y = ax+b(0 ≤ x ≤ 3)。其中, a 为在与上述 X 相同的测定装置及测定条件下求出的总取代度为 3 的纤维素乙酸酯的取代度分布半峰宽, b 为在与上述 X 相同的测定装置及测定条件下求出的总取代度为 3 的纤维素丙酸酯的取代度分布半峰宽。x 为测定试样的乙酰基总取代度(0 ≤ x ≤ 3)]

[0082] 需要说明的是,上述总取代度为 3 的纤维素乙酸酯(或纤维素丙酸酯),表示纤维素的羟基全部发生酯化而得到的纤维素酯,实际上(理想上)为不具有取代度分布半峰宽的(即,取代度分布半峰宽 0 的)纤维素酯。

[0083] 本发明中,作为上述纤维素乙酸酯(A)的组成分布半峰宽(取代度分布半峰宽)的实测值,优选为 0.12 ~ 0.34、更优选为 0.13 ~ 0.25。

[0084] 以上说明的取代度分布理论式是假定全部乙酰化和脱乙酰化均独立且均等地进行而得到的概率论的计算值。即,是遵循二项分布的计算值。而这样理想的情况在现实中很难实现。在不针对乙酸纤维素的水解反应或反应后的后处理进行特别设计的情况下,纤维素酯的取代度分布相比于概率论地按照二项分布确定的情况将大幅变宽。

[0085] 作为反应的特别设计之一,可考虑例如在使脱乙酰化与乙酰化平衡的条件下保持体系。然而,该情况下,会因酸催化剂而导致纤维素的分解的进行,因此不优选。作为其它的反应的特别设计,可以采用对于低取代度物而言会导致脱乙酰化速度变慢的反应条件。然而,现有技术中关于这样的具体方法尚属未知。也就是说,关于可以将纤维素酯的取代度分布控制为以反应统计学的方式遵循二项分布这样的反应的特别设计,尚属未知。此外,乙酰化过程(纤维素的乙酰化工序)的不均一性、由熟化过程(乙酸纤维素的水解工序)中阶段性地添加的水引起的局部地、暂时性的沉淀的发生等各种状况,会导致取代度分布向着与二项分布相比变宽的方向发展,而将这些全部避免、实现理想条件在现实中是不可能实现的。这与理想气体终归是理想的产物,实际存在的气体的行为会或多或少地与之存在差异的事实是相似的。

[0086] 在以往的低取代度乙酸纤维素的合成和后处理中,基本没有关注到这样的取代度分布的问题,未进行过对取代度分布的测定、验证、考察。例如,根据文献(纤维学会志、42、p25(1986)),阐述了低取代度乙酸纤维素的溶解性由乙酰基在葡萄糖残基 2、3、6 位上的分配决定,完全未考虑到组成分布。

[0087] 本发明人等经研究惊讶地发现,如后所述,可通过对乙酸纤维素的水解工序之后的后处理条件进行设计来控制乙酸纤维素的取代度分布。根据文献(CiBment, L., and Rivibre, C., Bull. SOC. chim., (5) 1, 1075(1934)、Sookne, A. M., Rutherford, H. A., Mark, H., and Harris, M. J. Research Natl. Bur. Standards, 29, 123(1942), A. J. Rosenthal, B. B. White Ind. Eng. Chem., 1952, 44(11), pp 2693-2696.),关于取代度 2.3 的乙酸纤维素的分级沉淀,其中认为发生的是依赖于分子量的分级和伴随取代度(化学组成)的微弱分级,而没有关于本发明人等发现的这样的可因取代度(化学组成)而发生显著分级的记载。此外,关于低取代度乙酸纤维素,并未证实可通过分级溶解、分级沉淀而控制取代度分布(化学组成)。

[0088] 本发明人等发现的可使取代度分布变窄的另一设计,是乙酸纤维素在 90℃ 以上

(或超过 90℃) 的高温时的水解反应(熟化反应)。以往, 尽管对于在高温反应中得到的产物的聚合度没有详细的分析及考察, 但认为在 90℃ 以上的高温反应中会优先发生纤维素的分解。可以认为, 这样的考虑是仅基于对于粘度的考察而得到的认识(陈旧想法)。本发明人等发现, 在将乙酸纤维素水解而得到低取代度乙酸纤维素时, 在于 90℃ 以上的(或超过 90℃ 的) 高温下、优选在硫酸等强酸的存在下、大量的乙酸中反应时, 不会观察到聚合度的降低, 而是伴随 CDI 的减少而发生粘度的降低。即, 可以明确: 伴随高温反应而发生的粘度降低, 并非由聚合度的降低引起, 而是基于由取代度分布变窄而引起的结构粘性的减小。在上述条件下进行乙酸纤维素的水解时, 不仅会发生正反应, 也会发生逆反应, 因此, 产物(低取代度乙酸纤维素) 的 CDI 成为极小的值, 对于水的溶解性也显著提高。与此相对, 如果在逆反应不易发生的条件下进行乙酸纤维素的水解, 则取代度分布基于各种原因而变宽, 难溶于水的乙酰基总取代度低于 0.4 的乙酸纤维素及乙酰基取代度超过 1.1 的乙酸纤维素的含量增大, 整体上对于水的溶解性降低。

[0089] (2, 3, 6 位的取代度的标准偏差)

[0090] 本发明中, 上述纤维素乙酸酯(A) 的葡萄糖环的 2, 3, 6 位的各乙酰基取代度可按照手冢(Tezuka, Carbohydr. Res. 273, 83(1995)) 的方法、利用 NMR 法进行测定。即, 在吡啶中利用丙酸酐使乙酸纤维素试样的游离羟基发生丙酰化。将所得试样溶解于氘代氯仿中, 测定 ^{13}C -NMR 谱。乙酰基的碳信号在 169ppm ~ 171ppm 的范围自高磁场起按照 2 位、3 位、6 位的顺序出现, 另外, 丙酰基的羰基碳的信号在 172ppm ~ 174ppm 的范围以相同顺序出现。根据在各个相应位置上的乙酰基与丙酰基的存在比, 可以求出原二乙酸纤维素中的葡萄糖环的 2, 3, 6 位的各乙酰基取代度。除了 ^{13}C -NMR 以外, 也可以利用 ^1H -NMR 来分析乙酰基取代度。

[0091] 2, 3, 6 位的取代度的标准偏差 σ 由下式定义。

[0092] [数学式 4]

$$[0093] \quad \sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

[0094] σ : 标准偏差

[0095] $n = 3$

[0096] x_i : x_1 为 2 位的取代度、 x_2 为 3 位的取代度、 x_3 为 6 位的取代度

[0097] \bar{x} : 乙酰基总取代度 / 3

[0098] 在本发明中, 优选上述纤维素乙酸酯(A) 的葡萄糖环的 2、3 及 6 位的乙酰基取代度的标准偏差在 0.08 以下(0 ~ 0.08)。该标准偏差为 0.08 以下的乙酸纤维素的葡萄糖环的 2, 3, 6 位发生了均等的取代, 相对于水的溶解性优异。另外, 制成膜时的强度和伸长率也高。

[0099] (多分散性(Mw/Mn))

[0100] 本发明中, 多分散性(分散度; Mw/Mn) 是使用将乙酸纤维素(试样) 的残存羟基全部丙酰化而得到的乙酸丙酸纤维素、利用 GPC- 光散射法而求出的值。

[0101] 本发明中的上述纤维素乙酸酯(A) 的多分散性(分散度; Mw/Mn) 优选在 1.2 ~ 2.5 的范围。多分散性 Mw/Mn 在上述范围的乙酸纤维素, 其分子的大小均一, 对于水的溶解性优

异,并且在制成膜时的强度和伸长率也高。

[0102] 乙酸钠纤维素的数均分子量 (Mn)、重均分子量 (Mw) 及多分散性 (Mw/Mn) 可利用使用 HPLC 的公知的方法求出。本发明中,对于乙酸钠纤维素的分散性 (Mw/Mn),为了使测定试样可溶于有机溶剂,可利用与上述求算组成分布半峰宽的实测值的情况相同的方法,通过在使乙酸钠纤维素(试样)成为完全衍生物化乙酸钠纤维素(CAP)之后、在下述条件下进行尺寸排阻色谱分析而确定(GPC-光散射法)。

[0103] 装置:Shodex 制 GPC “SYSTEM-21H”

[0104] 溶剂:丙酮

[0105] 色谱柱:GMHx1(东曹)2根、同保护柱

[0106] 流速:0.8ml/min

[0107] 温度:29℃

[0108] 试样浓度:0.25% (wt/vol)

[0109] 注入量:100 μ l

[0110] 检测:MALLS(多角度光散射检测器)(Wyatt 制、“DAWN-EOS”)

[0111] MALLS 校正用标准物质:PMMA(分子量 27600)

[0112] (重均聚合度 (DPw))

[0113] 本发明中,重均聚合度 (DPw) 是使用将乙酸钠纤维素(试样)的残存羟基全部丙酰化而得到的乙酸钠纤维素、通过 GPC-光散射法求出的值。

[0114] 本发明中的上述纤维素乙酸钠酯(A)的重均聚合度 (DPw) 优选在 50 ~ 800 的范围。如果重均聚合度 (DPw) 过低,则存在导致强度和伸长率降低的倾向。另外,如果重均聚合度 (DPw) 过高,则易导致过滤性变差。上述重均聚合度 (DPw) 优选为 55 ~ 700、进一步优选为 60 ~ 600。

[0115] 上述重均聚合度 (DPw) 与上述多分散性 (Mw/Mn) 相同,可利用与上述求算组成分布半峰宽的实测值的情况相同的方法,通过在使乙酸钠纤维素(试样)成为完全衍生物化乙酸钠纤维素(CAP)之后、在下述条件下进行尺寸排阻色谱分析而求出(GPC-光散射法)。

[0116] 如上所述,水溶性的乙酸钠纤维素的分子量(聚合度)、多分散性 (Mw/Mn) 可利用 GPC-光散射法(GPC-MALLS、GPC-LALLS 等)测定。需要说明的是,一般而言,在水性溶剂中是很难进行光散射的检测的。其原因在于,水性溶剂中的异物通常较多,即使暂时进行了纯化也容易发生二次污染。另外,在水性溶剂中,因微量存在的离子性解离基团的影响,可能导致分子链的伸展不稳定,而如果为了对此加以抑制而添加水溶性无机盐(例如氯化钠),则可能导致溶解状态不稳定、在水溶液中形成聚集体。为了避免该问题的有效方法之一是对水溶性乙酸钠纤维素进行衍生物化,使其溶解于异物少、不易发生二次污染的有机溶剂中,在有机溶剂中进行 GPC-光散射测定。作为该目的的水溶性乙酸钠纤维素的衍生物化,丙酰化是有效的,具体的反应条件及后处理如在上述组成分布半峰宽的实测值的说明部分的记载。

[0117] (6%粘度)

[0118] 本发明中的上述纤维素乙酸钠酯(A)的6%粘度例如为 5 ~ 500mPa·s、优选为 6 ~ 300mPa·s。如果6%粘度过高,则可能导致过滤性变差。另外,如果6%粘度过低,则容易导致在制成膜时的强度和伸长率降低。

[0119] 醋酸纤维素的 6% 粘度可利用下述方法进行测定。

[0120] 在 50ml 容量瓶中加入干燥试样 3.00g, 加入蒸馏水而使其溶解。将得到的 6wt/vol% 的溶液转移至给定的奥氏粘度计的标线, 于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 调整温度约 15 分钟。测定计时标线间的流下时间, 并利用下式计算出 6% 粘度。

[0121] $6\% \text{ 粘度 (mPa} \cdot \text{s)} = C \times P \times t$

[0122] C: 试样溶液常数

[0123] P: 试样溶液密度 (0.997g/cm^3)

[0124] t: 试样溶液的流下秒数

[0125] 试样溶液常数如下地求出: 使用粘度计校正用标准液 [昭和石油公司制、商品名“JS-200”(基于 JIS Z 8809)], 按照与上述相同的操作测定流下时间, 并利用下式求出试样溶液常数。

[0126] 试样溶液常数 = { 标准液绝对粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) } / { 标准液的密度 (g/cm^3) \times 标准液的流下秒数 }

[0127] (低取代度醋酸纤维素的制造)

[0128] 本发明中的上述纤维素乙酸酯 (A) (低取代度醋酸纤维素) 例如可通过 (A) 中~高取代度醋酸纤维素的水解工序 (熟化工序)、(B) 沉淀工序、以及根据需要而进行的 (C) 洗涤、中和工序来制造。

[0129] [(A) 水解工序 (熟化工序)]

[0130] 该工序中, 将中~高取代度醋酸纤维素 (以下也称为“原料醋酸纤维素”) 水解。作为原料使用的中~高取代度醋酸纤维素的乙酰基总取代度例如为 1.5 ~ 3、优选为 2 ~ 3。作为原料醋酸纤维素, 可使用市售的二醋酸纤维素 (乙酰基总取代度 2.27 ~ 2.56)、三醋酸纤维素 (乙酰基总取代度大于 2.56 且为 3 以下)。

[0131] 水解反应可通过在有机溶剂中、催化剂 (熟化催化剂) 的存在下、使原料醋酸纤维素与水反应而进行。作为有机溶剂, 可列举例如: 乙酸、丙酮、醇 (甲醇等)、它们的混合溶剂等。这些中, 优选至少包含乙酸的溶剂。作为催化剂, 可使用一般可被用作脱乙酰化催化剂的催化剂使用。作为催化剂, 特别优选硫酸。

[0132] 相对于原料醋酸纤维素 1 重量份, 有机溶剂 (例如, 乙酸) 的使用量例如为 0.5 ~ 50 重量份、优选为 1 ~ 20 重量份、进一步优选为 3 ~ 10 重量份。

[0133] 相对于原料醋酸纤维素 1 重量份, 催化剂 (例如, 硫酸) 的使用量例如为 0.005 ~ 1 重量份、优选为 0.01 ~ 0.5 重量份、进一步优选为 0.02 ~ 0.3 重量份。如果催化剂的量过少, 则水解时间变得过长, 可能会引起醋酸纤维素的分子量降低。另一方面, 如果催化剂的量过多, 则会导致解聚速度相对于水解温度的变化程度增大, 即使使水解温度发生一定程度的降低, 解聚速度也会变大, 难以获得分子量大至一定程度的醋酸纤维素。

[0134] 相对于原料醋酸纤维素 1 重量份, 水解工序中的水的量例如为 0.5 ~ 20 重量份、优选为 1 ~ 10 重量份、进一步优选为 2 ~ 7 重量份。另外, 相对于有机溶剂 (例如, 乙酸) 1 重量份, 该水的量例如为 0.1 ~ 5 重量份、优选为 0.3 ~ 2 重量份、进一步优选为 0.5 ~ 1.5 重量份。就水而言, 在反应开始时可使全部量的水存在于体系内, 但为了防止醋酸纤维素的沉淀, 也可以在反应开始时使要使用的水的一部分存在于体系内、将其余的水分 1 次~多次添加到体系内。

[0135] 水解工序中的反应温度例如为 40 ~ 130℃、优选为 50 ~ 120℃、进一步优选为 60 ~ 110℃。特别是,在使反应温度为 90℃以上(或者为超过 90℃的温度)、优选使用硫酸等强酸作为催化剂、且使用过量的乙酸作为反应溶剂的情况下,不仅会发生正反应(水解反应),还会发生逆反应(乙酰化反应),其结果,取代度分布变窄,即使不对后处理条件进行特别的设计,也可以得到组成分布指数 CDI 极小的低取代度乙酸纤维素。另外,即使在使反应温度为 90℃以下的情况下,如后所述,通过在沉淀工序中使用包含 2 种以上溶剂的混合溶剂作为沉淀溶剂来使其沉淀、或进行分级沉淀和 / 或分级溶解,也可以获得组成分布指数 CDI 非常小的低取代度乙酸纤维素。

[0136] [(B) 沉淀工序]

[0137] 该工序中,在水解反应结束后将反应体系的温度冷却至室温,加入沉淀溶剂而使低取代度乙酸纤维素发生沉淀。作为沉淀溶剂,可使用与水混和的有机溶剂、或在水中的溶解度大的有机溶剂。可列举例如:丙酮、甲乙酮等酮;甲醇、乙醇、异丙醇等醇;乙酸乙酯等酯;乙腈等含氮化合物;四氢呋喃等醚;它们的混合溶剂等。

[0138] 使用包含 2 种以上溶剂的混合溶剂作为沉淀溶剂时,可获得与后述的分级沉淀相同的效果,可得到组成分布(分子间取代度分布)窄、组成分布指数(CDI)小的低取代度乙酸纤维素。作为优选的混合溶剂,可列举例如:丙酮与甲醇的混合溶剂、异丙醇与甲醇的混合溶剂等。

[0139] 另外,通过对沉淀得到的低取代度乙酸纤维素进一步进行分级沉淀(沉淀分级)和 / 或分级溶解(溶解分级),可得到组成分布(分子间取代度分布)窄、组成分布指数 CDI 非常小的低取代度乙酸纤维素。

[0140] 分级沉淀可以如下地进行:例如,将沉淀得到的低取代度乙酸纤维素(固态物)溶解于水中,得到适当浓度(例如,2 ~ 10 重量%、优选为 3 ~ 8 重量%)的水溶液,向该水溶液中加入不良溶剂(或向不良溶剂中加入上述水溶液),保持于适宜的温度(例如,30℃以下、优选为 20℃以下),以使低取代度乙酸纤维素沉淀,并回收沉淀物。作为不良溶剂,可列举例如甲醇等醇、丙酮等酮等。不良溶剂的使用量相对于上述水溶液 1 重量份例如为 1 ~ 10 重量份、优选为 2 ~ 7 重量份。

[0141] 分级溶解可以如下地进行:例如,向上述沉淀得到的低取代度乙酸纤维素(固态物)或经上述分级沉淀而得到的低取代度乙酸纤维素(固态物)加入水和有机溶剂(例如,丙酮等酮、乙醇等醇等)的混合溶剂,于适宜的温度(例如,20 ~ 80℃、优选为 25 ~ 60℃)进行搅拌后,通过离心分离分离为浓厚相和稀薄相,向稀薄相加入沉淀溶剂(例如,丙酮等酮、甲醇等醇等)并回收沉淀物(固态物)。上述水和有机溶剂的混合溶剂中的有机溶剂的浓度例如为 5 ~ 50 重量%、优选为 10 ~ 40 重量%。

[0142] [(C) 洗涤、中和工序]

[0143] 对于沉淀工序(B)中得到的沉淀物(固态物),优选利用甲醇等醇、丙酮等酮等有机溶剂(不良溶剂)进行洗涤。另外,还优选利用包含碱性物质的有机溶剂(例如,甲醇等醇、丙酮等酮等)进行洗涤、中和。

[0144] 作为上述碱性物质,可使用例如:碱金属化合物(例如,氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;碳酸钠、碳酸钾等碱金属碳酸盐;碳酸氢钠等碱金属碳酸氢盐;乙酸钠、乙酸钾等碱金属羧酸盐;甲醇钠、乙醇钠等醇钠等)、碱土金属化合物(例如,氢氧化镁、氢氧

化钙等碱土金属氢氧化物、碳酸镁、碳酸钙等碱土金属碳酸盐；乙酸镁、乙酸钙等碱土金属羧酸盐；乙醇镁等碱土金属醇盐等）等。这些碱性物质中，特别优选乙酸钾等碱金属化合物。

[0145] 通过进行洗涤、中和，可以将水解工序中使用的催化剂（硫酸等）等杂质有效地除去。

[0146] [碳材料 (B)]

[0147] 本发明中，为了赋予树脂组合物以导电性，使用作为导电性填料的选自单层碳纳米管、多层碳纳米管、单层石墨烯、多层石墨烯、富勒烯及炭黑中的至少一种碳材料 (B)。单层及多层碳纳米管、单层及多层石墨烯、富勒烯、炭黑在由碳原子构成这一方面是共同的，通过配合于纤维素类树脂中，可以为该树脂组合物赋予高导电性。碳纳米管、石墨烯、富勒烯为碳同素异形体。

[0148] 碳纳米管 (CNT) 包括形成管的石墨膜（石墨烯片）为一层的单层碳纳米管、和为多层的多层碳纳米管。多层碳纳米管的层数例如为 2 ~ 50、优选为 3 ~ 30。作为碳纳米管，对其原料、制造法并无限制。

[0149] 碳纳米管的直径（外径）以平均直径计，通常为 0.5 ~ 180nm、优选为 0.7 ~ 100nm、进一步优选为 1 ~ 50nm。碳纳米管的长度以平均长度计，通常为 0.2 μm ~ 2000 μm、优选为 0.3 μm ~ 1000 μm、进一步优选为 0.5 μm ~ 100 μm、特别优选为 1 μm ~ 50 μm。碳纳米管的长径比优选为 5 以上、更优选为 50 以上。

[0150] 石墨烯是 1 个原子厚度的 sp² 杂化碳原子的片，包括单层石墨烯和多层石墨烯。多层石墨烯的层数例如为 2 ~ 200 左右、优选为 3 ~ 50。石墨烯的面方向的最大尺寸例如为 1 ~ 100 μm 左右。

[0151] 富勒烯是由数十个或其以上个数的碳原子构成的团簇。典型的富勒烯为 C₆₀ 富勒烯。

[0152] 炭黑为直径 3 ~ 500nm 左右的碳的微粒。作为炭黑，对其原料、制造法并无限制。

[0153] 本发明中，碳材料 (B) 在导电性纤维素类树脂组合物中的含量可以从宽范围内选择，例如为 0.1 ~ 80 重量%、优选为 1 ~ 70 重量%、进一步优选为 3 ~ 60 重量%。本发明中，即使碳材料 (B) 的含量为少量时也显示高导电性。另外，即使包含大量的碳材料 (B)，其成型性也优异。

[0154] [导电性纤维素类树脂组合物的制造]

[0155] 本发明的导电性纤维素类树脂组合物的制造可采用任意方法。可列举例如：制备包含上述乙酰基总取代度 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸酯 (A)、上述碳材料 (B)、水、以及根据需要的分散剂、表面活性剂、其它添加剂的分散液，对该该分散液进行赋形（例如，流延为膜状或片状），并将赋形得到的含水成形物干燥，进行固态化（固体化），由此可以得到本发明的导电性纤维素类树脂组合物、及本发明的导电性成型体。需要说明的是，本发明的导电性纤维素类树脂组合物表示干燥除去溶剂之后的树脂组合物。

[0156] 制备上述分散液时，通常使用混合机。作为混合机，可列举例如：带搅拌器的容器、亨舍尔混合机、珠磨机、炼塑机 (plastomill)、班伯里密炼机、挤出机等。

[0157] 制备分散液时的水的使用量可根据上述纤维素乙酸酯 (A) 的种类及量、碳材料 (B) 的种类及量等而适当选择，但相对于上述纤维素乙酸酯 (A) 100 重量份，通常为 10 ~

3000 重量份、优选为 20 ~ 2000 重量份,相对于碳材料 (B) 100 重量份,通常为 200 ~ 300000 重量份、优选为 300 ~ 20000 重量份。

[0158] 作为上述其它添加剂,只要是不会破坏树脂组合物的导电性的添加剂即可,可列举例如:上述纤维素乙酸酯 (A) 以外的树脂、填充材料 [碳材料 (B) 除外]、光稳定剂、着色剂、流动改性剂、抗静电剂、抗菌剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、润滑剂、增塑剂、脱模剂、阻燃剂等。这些添加剂的使用量以在导电性纤维素类树脂组合物中的含量计,分别优选为 30 重量%以下、更优选为 15 重量%以下、进一步优选为 5 重量%以下。这些添加剂的总添加量以在导电性纤维素类树脂组合物中的含量计,优选为 30 重量%以下、更优选为 20 重量%以下、进一步优选为 10 重量%以下。

[0159] 作为本发明的导电性纤维素类树脂组合物及本发明的导电性成型体的优选制造方法,可列举经过下述工序 (1) ~ (4) 的方法。

[0160] (1) 将乙酰基总取代度为 0.5 ~ 1.1 的纤维素乙酸酯 (A) 溶解于水中的工序;

[0161] (2) 将碳材料 (B) 的水分散液添加到在上述 (1) 中制备的纤维素乙酸酯 (A) 的水溶液中并进行混合搅拌的工序;

[0162] (3) 对上述工序 (2) 中得到的分散液进行赋形的工序;

[0163] (4) 将赋形得到的含水成形物进行干燥,从而进行固态化 (固体化) 的工序。

[0164] 根据上述方法,可得到导电性极为优异的导电性纤维素类树脂组合物,其理由可能在于:形成了在纤维素乙酸酯 (A) 形成的基体树脂中基本均匀地分散有由多个碳材料 (B) 聚集而成的聚集体的状态。

[0165] 本发明的导电性纤维素类树脂组合物与使用了其它通用树脂的树脂组合物相比显示出高导电性的理由尚不明确,但可以认为是由于纤维素乙酸酯 (A) 与碳材料 (B) 具有适度的亲和性,可形成易显示导电性的分散状态。

[0166] 由此得到的导电性纤维素类树脂组合物的体积电阻率通常为 $10^{-3} \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 、优选为 $10^{-3} \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0167] 根据本发明,可以在水系中制造成型体,因此能够降低环境负担。另外,本发明的导电性纤维素类树脂组合物及本发明的导电性成型体即使不使用特殊的树脂及铁、钴成分等第 3 成分也显示出极高的导电性。本发明的导电性成型体 (膜、片等) 可以作为例如用于电气 / 电子设备的布线等的导电材料;屏蔽或吸收电磁波的屏蔽材料、ESD (静电放电) 防止用材料等导电性材料使用。

[0168] 实施例

[0169] 以下,结合实施例对本发明进行更为详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0170] (合成例 1)

[0171] 相对于乙酸纤维素 (Daicel 公司制、商品名“L-50”、乙酰基总取代度 2.43、6% 粘度:110mPa·s) 1 重量份,加入 5.1 重量份的乙酸及 2.0 重量份的水,于 40℃ 搅拌 5 小时,得到了外观均一的溶液。向该溶液中加入 0.13 重量份的硫酸,将所得溶液保持于 70℃,进行了水解 (部分脱乙酰化反应;熟化)。需要说明的是,在该熟化过程的中途,向体系中添加了 2 次水。即,在反应开始的 1 小时后加入 0.67 重量份的水,进一步于 2 小时后加入 1.67 重量份的水,继续反应 3 小时。合计的水解时间为 6 小时。其中,将从反应开始时起到第 1

次添加水为止称为第 1 熟化、将从第 1 次添加水起到第 2 次添加水为止称为第 2 熟化、将从第 2 次添加水起到反应结束（熟化完了）为止称为第 3 熟化。

[0172] 实施水解之后，将体系温度冷却至室温（约 25℃），向反应混合物中加入 15 重量份的丙酮 / 甲醇 1:1（重量比）混合溶剂（沉淀化剂）以使沉淀生成。

[0173] 以固体成分 15 重量%的湿饼的形式回收沉淀，加入 8 重量份的甲醇，进行脱液直到固体成分达到 15 重量%，由此进行了洗涤。将该操作重复 3 次。将经过洗涤的沉淀物利用含有 0.04 重量%乙酸钾的甲醇 8 重量份进一步洗涤 2 次并进行中和、干燥，得到了低取代度乙酸钠纤维素。

[0174] （合成例 2 ~ 12）

[0175] 除了将反应温度、第 1 熟化时间、第 2 熟化时间、第 3 熟化时间、沉淀化剂设定为表 1 所示条件以外，与合成例 1 同样地实施，得到了低取代度乙酸钠纤维素。

[0176] 利用下述方法对各合成例中得到的低取代度乙酸钠纤维素的乙酰基总取代度 (DS)、重均聚合度 (DP_w)、多分散性（分散度）(M_w/M_n)、组成分布指数 (CDI) 进行了测定。制造条件及所得低取代度乙酸钠纤维素的物性的测定结果如表 1 所示。需要说明的是，表 1 的“样品编号”代表所得低取代度乙酸钠纤维素的样品编号。

[0177] （取代度 (DS) 的测定）

[0178] 基于手冢的方法 (Carbohydr. Res. 273, 83(1995)) 将低取代度乙酸钠纤维素试样的未取代羟基进行了丙酰化。基于手冢的方法（同）、根据 ¹³C-NMR 中 169 ~ 171ppm 的乙酰基羰基的信号及 172 ~ 174ppm 的丙酰基羰基的信号来确定丙酰化低取代度乙酸钠纤维素的乙酰基取代度。

[0179] （重均聚合度 (DP_w)、分散度 (M_w/M_n) 的测定）

[0180] 低取代度乙酸钠纤维素的重量均聚合度及分散度可以通过在衍生成丙酰化低取代度乙酸钠纤维素之后于下述条件进行 GPC- 光散射测定来确定。

[0181] 装置 :Shodex 制 GPC “SYSTEM-21H”

[0182] 溶剂 :丙酮

[0183] 色谱柱 :GMHx1 (东曹) 2 根、同保护柱

[0184] 流速 :0.8ml/min

[0185] 温度 :29℃

[0186] 试样浓度 :0.25% (wt/vol)

[0187] 注入量 :100 μl

[0188] 检测 :MALLS (多角度光散射检测器) (Wyatt 制、“DAWN-EOS”)

[0189] MALLS 校正用标准物质 :PMMA (分子量 27600)

[0190] （组成分布指数 (CDI) 的测定）

[0191] 低取代度乙酸钠纤维素的 CDI 可以通过在衍生成丙酰化低取代度乙酸钠纤维素之后于下述条件进行 HPLC 分析来确定。

[0192] 装置 :Agilent 1100Series

[0193] 色谱柱 :Waters Nova-Pak phenyl 60Å 4 μm (150mm × 3.9mm Φ) + 保护柱

[0194] 柱温 :30℃

[0195] 检测 :Varian 380-LC

- [0196] 注入量 :5.0 μL(试样浓度 :0.1% (wt/vol))
- [0197] 洗脱液 :A 液 :MeOH/H₂O = 8/1(v/v), B 液 :CHCl₃/MeOH = 8/1(v/v)
- [0198] 梯度 :A/B = 80/20 → 0/100(28min) ;流量 :0.7mL/min
- [0199] 首先,通过对乙酰基 DS(乙酰基总取代度)在 0 ~ 3 的范围且 DS 已知的标样进行 HPLC 分析,来制作洗脱时间对 DS 的校正曲线。基于校正曲线,将未知试样的洗脱曲线(时间对检测强度曲线)转换为 DS 对检测强度曲线(组成分布曲线),确定该组成分布曲线的未补正半峰宽 X,并根据下式确定组成分布的补正半峰宽 Z。

[0200] $Z = (X^2 - Y^2)^{1/2}$

[0201] 需要说明的是, Y 是由下式定义的装置常数。

[0202] $Y = ax + b$

[0203] a: 乙酰基 DS = 3 的标样的 X 值

[0204] b: 乙酰基 DS = 0 的标样的 X 值

[0205] x: 未知试样的乙酰基 DS

[0206] 由补正半峰宽 Z、利用下式确定组成分布指数 (CDI)。

[0207] $CDI = Z/Z_0$

[0208] 这里, Z₀为,全部的在部分取代乙酸纤维素的制备中的乙酰化及部分脱乙酰化相对于全部分子的全部羟基(或乙酰基)以相等的概率发生的情况下的组成分布,由下式定义。

[0209] [数学式 5]

[0210] $Z_0 = 2.35482 \sqrt{3 \cdot DP_w \cdot p \cdot q} / DP_w$

[0211] DP_w: 重均聚合度

[0212] p: (未知试样的乙酰基 DS)/3

[0213] q: 1-P

[0214] [表 1]

[0215] 表 1 :低取代度乙酸纤维素的制造条件及物性

[0216]

合成编号	样品编号	反应温度 (°C)	反应时间				合计 (hr)	后处理 沉淀剂	分析值			
			第1熟化 (hr)	第2熟化 (hr)	第3熟化 (hr)	合计 (hr)			DS (-)	DP _w (-)	M _w /M _n (-)	CDI (-)
合成例1	WSCA-70-1.2	70	1	2	3	6	丙酮/甲醇 (1/2, w/w)	1.21	358	2.1	1.5	
合成例2	WSCA-70-1.1	70	1	2	4	7	丙酮/甲醇 (1/2, w/w)	1.10	272	2.0	1.4	
合成例3	WSCA-70-1.0	70	1	2	5	8	丙酮/甲醇 (1/2, w/w)	1.00	214	1.9	1.5	
合成例4	WSCA-70-0.9	70	1	2	6	9	丙酮/甲醇 (1/2, w/w)	0.87	180	1.9	1.4	
合成例5	WSCA-70-0.8	70	1	2	7	10	丙酮/甲醇 (1/1, w/w)	0.81	155	1.9	1.4	
合成例6	WSCA-70-0.7	70	1	2	8	11	丙酮/甲醇 (1/1, w/w)	0.76	134	1.9	1.5	
合成例7	WSCA-70-0.6	70	1	2	9	12	丙酮/甲醇 (1/1, w/w)	0.63	120	1.9	1.6	
合成例8	WSCA-70-0.5	70	1	2	11	14	丙酮/2-丙醇 (1/2, w/w)	0.51	97	1.9	1.6	
合成例9	WSCA-70-0.4	70	1	2	14	17	丙酮/2-丙醇 (1/2, w/w)	0.39	75	1.8	1.7	
合成例10	WSCA-40-0.9	40	8	16	36	60	甲醇	0.87	170	2.0	2.4	
合成例11	WSCA-40-0.8	40	8	16	42	66	甲醇	0.79	144	2.0	2.1	
合成例12	WSCA-40-0.7	40	8	16	50	74	甲醇	0.70	117	2.0	2.6	

[0217] (实施例 1 ~ 10、比较例 1 ~ 2)

[0218] 按照表 2 所示的比例将合成例 1 ~ 12 中得到的低取代度乙酸纤维素、4 重量%碳

纳米管分散液（多层、外径约 13nm；和光纯药制）以及水混合，制备了包含低取代度乙酸纤维素及碳纳米管的水分散液。表 2 中的“聚合物”一栏中，记入了所使用的低取代度乙酸纤维素的样品编号。

[0219] 即，将给定量的低取代度乙酸纤维素和给定量的水加入到配备了搅拌桨的玻璃容器中，进行 16 小时、在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 混合搅拌，制备了低取代度乙酸纤维素的水溶液。向该低取代度乙酸纤维素的水溶液中添加给定量的上述 4 重量%碳纳米管分散液，继续搅拌 4 小时，得到了以给定的含有率（1 重量%、10 重量%、20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量%）含有碳纳米管（CNT）的低取代度乙酸纤维素水分散液。将所得水分散液静置 7 日。

[0220] 对于上述水分散液，以使干燥后的固体成分的厚度达到 $45 \mu\text{m}$ 的方式调整水分散液涂布量、并利用棒涂器流延于玻璃板上，于 70°C 干燥 90 分钟，制成了膜。将所形成的膜从玻璃板剥离，于 70°C 进一步干燥 30 分钟。

[0221] 按照 JIS K7194 测定了所得膜的体积电阻率（体积电阻率）（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）。作为测定装置，使用了商品名“Loresta”（MCP-T610 型）（Mitsubishi Chemical Analytech 公司制）。结果如表 3 所示。表 3 中的“-”表示膜产生裂纹、或膜变脆，在从玻璃板剥离后无法成为自支撑膜。

[0222] （比较例 3 ~ 5）

[0223] 按照表 2 所示的比例将聚乙烯醇、4 重量%碳纳米管分散液（多层、外径约 13nm；和光纯药制）以及水混合，制备了包含聚乙烯醇及碳纳米管的水分散液。表 2 中的“聚合物”一栏中，记入了所使用的聚乙烯醇（“Kuraray POVAL”；Kuraray 公司制）的商品号。各聚乙烯醇的物性如下所示。

[0224] “PVA 117”：皂化度 98.7%、水溶液粘度（4 重量%、 20°C ） $28.2 \text{mPa} \cdot \text{s}$

[0225] “PVA HC”：皂化度 99.9%、水溶液粘度（4 重量%、 20°C ） $24.8 \text{mPa} \cdot \text{s}$

[0226] “PVA 217”：皂化度 88.1%、水溶液粘度（4 重量%、 20°C ） $22.6 \text{mPa} \cdot \text{s}$

[0227] 即，将给定量的聚乙烯醇和给定量的水加入到配备了搅拌桨的玻璃容器中，进行 7 小时、 $70 \pm 5^\circ\text{C}$ 的混合搅拌，制备了聚乙烯醇的水溶液。将该聚乙烯醇的水溶液冷却至 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，添加给定量的 4 重量%碳纳米管分散液（多层、外径约 13nm；和光纯药制），继续搅拌 4 小时，得到了以给定的含有率（重量%）含有碳纳米管的聚乙烯醇水分散液。

[0228] 对于上述水分散液，以使干燥后的固体成分的厚度达到 $45 \mu\text{m}$ 的方式调整水分散液涂布量、并利用棒涂器流延于玻璃板上，于 70°C 干燥 90 分钟，制成了膜。将所形成的膜从玻璃板剥离，于 70°C 进一步干燥 30 分钟。

[0229] 按照 JIS K7194 测定了所得膜的体积电阻率（体积电阻率）（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）。作为测定装置，使用了商品名“Loresta”（MCP-T610 型）（Mitsubishi Chemical Analytech 公司制）。结果如表 3 所示。

[0230] [表 2]

[0231] 表 2：含有聚合物及 CNT 的水分散液的制备配方

[0232]

实施序号	聚合物	CNT含有率											
		1		10		20		30		40		50	
		聚合物重量份	水重量份	聚合物重量份	水重量份	聚合物重量份	水重量份	聚合物重量份	水重量份	聚合物重量份	水重量份	聚合物重量份	水重量份
比较例1	WSCA-70-1.2	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例1	WSCA-70-1.1	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例2	WSCA-70-1.0	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例3	WSCA-70-0.9	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例4	WSCA-70-0.8	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例5	WSCA-70-0.7	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例6	WSCA-70-0.6	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例7	WSCA-70-0.5	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
比较例2	WSCA-70-0.4	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例8	WSCA-40-0.9	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例9	WSCA-40-0.8	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
实施例10	WSCA-40-0.7	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
比较例3	PVA 117	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
比较例4	PVA HC	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0
比较例5	PVA 217	400.0	3,000.0	40.0	260.0	16.0	66.7	13.3	66.7	10.0	65.0	4.0	20.0

[0233] [表 3]

[0234] 表 3: 聚合物膜的体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

[0235]

实施序号	聚合物	CNT含有率(%)					
		1	10	20	30	40	50
比较例1	WSCA-70-1.2	12400	-	-	-	-	-
实施例1	WSCA-70-1.1	202	0.8708198	0.22	0.15	-	-
实施例2	WSCA-70-1.0	129	0.8708198	0.21	0.11	0.06	-
实施例3	WSCA-70-0.9	98	0.7	0.19	0.09	0.049	0.028
实施例4	WSCA-70-0.8	104	0.9	0.21	0.08	0.041	0.03
实施例5	WSCA-70-0.7	99	1.1	0.24	0.09	0.07	0.031
实施例6	WSCA-70-0.6	118	1	0.2	0.12	0.1	-
实施例7	WSCA-70-0.5	198	0.9	0.24	0.17	-	-
比较例2	WSCA-70-0.4	32200	-	-	-	-	-
实施例8	WSCA-40-0.9	178	0.6	0.19	0.11	-	-
实施例9	WSCA-40-0.8	136	1.1	0.23	0.13	-	-
实施例10	WSCA-40-0.7	89	0.9	0.27	0.1	-	-
比较例3	PVA 117	102000000	12000	311	102	-	-
比较例4	PVA HC	99000000	9070	689	50	34	11.9
比较例5	PVA 217	11300000	5020	447	-	-	-

[0236] 如表 3 所示, 实施例的膜即使在碳材料的含量少的情况下导电性也优异, 并且, 即使增多碳材料的含量, 也能够保持膜状, 因此可发挥出极高的导电性。

[0237] 工业实用性

[0238] 本发明的导电性纤维素类树脂组合物及其成型体即使不使用特殊的树脂或第 3 成分也显示出高导电性。并且, 在水系中也能够容易地成型。因此, 可作为例如用于电气 / 电子设备的布线等的导电材料; 屏蔽或吸收电磁波的屏蔽材料、ESD(静电放电)防止用材料等导电性材料使用。