

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-119693

(P2007-119693A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8K 7/06	(2006.01)	CO8K 7/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2005-317262 (P2005-317262)	(71) 出願人	502205145 株式会社物産ナノテク研究所 東京都千代田区大手町1丁目2番1号
(22) 出願日	平成17年10月31日(2005.10.31)	(74) 代理人	100083839 弁理士 石川 泰男
		(72) 発明者	半田 浩一 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
		(72) 発明者	スピアントロ 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
		(72) 発明者	塚田 高行 東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内

最終頁に続く

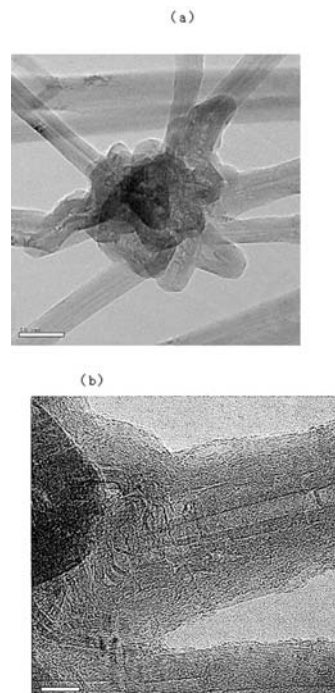
(54) 【発明の名称】 着色高分子組成物

(57) 【要約】

【課題】 複合材料用フィラーとして好ましい物性を持ち、少量の添加にて、マトリックスの特性を損なわずに電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を改善できる新規な構造の炭素繊維構造体を含み、任意の色調を呈することができる着色高分子組成物を提供する。

【解決手段】 高分子マトリックス中に、外径15～100 nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有しており、かつ当該粒状部は前記炭素繊維の成長過程において形成されてなるものである炭素繊維構造体、および着色剤を配合してなる着色高分子組成物である。前記着色剤として白色着色剤を用いれば、比較的少量の添加によっても、炭素繊維構造体添加による樹脂色調の暗化を補正することができる。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子マトリックス中に、外径 15 ~ 100 nm の炭素繊維から構成される 3 次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有しており、かつ当該粒状部は前記炭素繊維の成長過程において形成されてなるものである炭素繊維構造体、および着色剤を配合してなる着色高分子組成物。

【請求項 2】

前記着色剤が白色着色剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の着色高分子組成物。

【請求項 3】

前記着色剤として、白色着色剤および他の有色着色剤を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の着色高分子組成物。

10

【請求項 4】

前記炭素繊維構造体が、高分子組成物全体の 0.01 ~ 3 質量% の割合で配合され、白色着色剤が高分子組成物全体の 10 ~ 60 質量% の割合で配合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の着色高分子組成物。

【請求項 5】

前記炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が 50 ~ 100 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の着色高分子組成物。

【請求項 6】

前記炭素繊維構造体は、高密度が、0.0001 ~ 0.05 g/cm^3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の着色高分子組成物。

20

【請求項 7】

前記炭素繊維構造体は、ラマン分光分析法で測定される I_D / I_G が、0.2 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の着色高分子組成物。

【請求項 8】

前記炭素繊維構造体は、炭素源として、分解温度の異なる少なくとも 2 つ以上の炭素化合物を用いて、生成されたものである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の着色高分子組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な着色高分子組成物に関するものである。詳しく述べると、本発明は、電気的特性、機械的特性および熱的特性等の諸特性に優れ、かつ任意の色調を有してなる着色高分子組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

単独の素材では得られない特性を得るために素材の複合が行われている。従来、複合材料としては、ガラス繊維強化プラスチックが広く用いられていたが、炭素繊維が開発され、炭素繊維補強した繊維補強プラスチック (CFRP) が開発されてから、特に複合材料が一般的となった。

40

【0003】

これらの材料はスポーツ用品などに広く用いられると共に、航空機用の軽量かつ高強度・高弾性率の構造材料として注目されるようになった。その後、複合材料には、繊維補強材料のみならず、微粒子補強の材料も含まれるようになった。さらに、強度や耐熱性などが重要視される構造材料に加えて、電気・電子特性、光学特性、化学特性に着目する機能材料も複合材料として扱われている。

【0004】

一方、電子機器の普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電波障害や、静電気による誤動作等のトラブルが増大し、大きな問題となっている。これ

50

らの問題の解決のために、この分野では導電性や制動性に優れた材料が要求されている。

【0005】

従来より、導電性の乏しい高分子材料においては、導電性の高いフィラー等を配合することにより、導電性機能を付与させた導電性高分子材料が広く利用されている。導電性フィラーとしては、金属繊維及び金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維などが一般に用いられているが、金属繊維及び金属粉末を導電性フィラーとして用いた場合、耐食性に劣り、また機械的強度が得にくいという欠点がある。一方、炭素繊維を導電性フィラーとして使用する場合、一般の補強用炭素繊維では、所望の強度、弾性率はある程度の量を配合することにより達成することができるが、導電性に関しては十分なものとはならず、所望の導電性を得ようとする高充填を必要とするため、元の樹脂本来の物性を低下させてしま

10

【0006】

さらに、このように炭素繊維を高充填にて配合すると、得られる複合材料は、強い黒色を呈するものとなり、ユーザ嗜好性の高い製品を開発する上からは、別途その表面に塗装を施す必要が生じてしまい、製品コストの上昇を招くものであった。

【0007】

ところで、近年、カーボンナノチューブ(以下、「CNT」とも記する。)に代表されるカーボンナノ構造体などの微細炭素繊維が注目されている。

【0008】

カーボンナノ構造体を構成するグラファイト層は、通常では規則正しい六員環配列構造を有し、その特異な電気的性質とともに、化学的、機械的および熱的に安定した性質を持つ物質である。従って、例えば、高分子材料中に、このような微細炭素繊維を分散配合することにより、前記したような物性を生かすことができれば、その添加剤としての用途が期待されることとなる。

20

【0009】

しかしながら、一方で、このような微細炭素繊維は、生成時点で既に塊になってしまい、これをそのまま使用すると、マトリックス中において分散が進まず性能不良をきたすおそれがある。従って、樹脂等のマトリックスに導電性等の所定の特性を発揮させようとする場合には、かなりの添加量を必要とするものであった。

【0010】

特許文献1には、導電性ポリマー組成物として、中空の微細炭素繊維を組成物全体の0.01質量%~2質量%未満および白色導電性粉末を組成物全体の2.5質量%~40質量%配合してなるものが提唱されている。

30

【0011】

しかしながら、特許文献1に記載される導電性ポリマー組成物においては、このように白色導電性粉末と微細炭素繊維とを併用することによって、ポリマー組成物の黒色化は避けられるものの、上記したように微細炭素繊維は、樹脂マトリックス中において十分に分散し得ないため、その導電性の改良に十分寄与できないのみならず、凝集状態で樹脂マトリックス中に存在してしまうためにその添加量が比較的少なくとも、得られる成形体においては、視認しうる程度の黒色のスポットが生じるために、樹脂の色調を大きく変化させてしまい、これを打ち消すために白色の導電性粉末を比較的多量に配合する必要性が生じている。従って、微細炭素繊維を使用することによる導電性の向上という特性を十分に生かしておらず、導電性改良という点では効率の悪い白色導電性粉末にかなりの割合で依存しているばかりか、白色導電性粉末の多量添加による高分子組成物の機械的強度の低下等の問題も生じてしまうものであった。

40

【特許文献1】米国特許第6184280号(B1)公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明は、複合材料用フィラーとして好ましい物性を持ち、少量の添加にて、

50

マトリックスの特性を損なわずに電気的特性、機械的特性、熱特性等の物理特性を改善できる新規な構造の炭素繊維構造体を含み、任意の色調を呈することのできる着色高分子組成物を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、その添加量が少なくても十分な特性向上を発揮させるためには、可能な限り微細な炭素繊維を用い、さらにこれら炭素繊維が一本一本ばらばらになることなく互いに強固に結合し、疎な構造体でマトリックスに保持されるものであること、また炭素繊維自体の一本一本が極力欠陥の少ないものであることが有効であり、しかもこのような炭素繊維構造体を用いれば高分子マトリックス中に均一に微分散させることが可能であって、樹脂の色調に影響を及ぼしにくいものであることを見出し、本発明に到達したものである。

10

【0014】

すなわち、上記課題を解決する本発明は、高分子マトリックス中に、外径15～100nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有しており、かつ当該粒状部は前記炭素繊維の成長過程において形成されてなるものである炭素繊維構造体、および着色剤を配合してなる着色高分子組成物である。

【0015】

本発明はまた、前記着色剤が白色着色剤であることを特徴とする着色高分子組成物を示すものである。

20

【0016】

本発明はまた、前記着色剤として、白色着色剤および他の有色着色剤を含むものであることを特徴とする着色高分子組成物を示すものである。

【0017】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体が、高分子組成物全体の0.01～3質量%の割合で配合され、白色着色剤が高分子組成物全体の10～60質量%の割合で配合されていることを特徴とする着色高分子組成物を示すものである。

【0018】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が50～100 μ mであることを特徴とする着色高分子組成物を示すものである。

30

【0019】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、嵩密度が、0.0001～0.05g/cm³であることを特徴とする着色高分子組成物を示すものである。

【0020】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、ラマン分光分析法で測定されるI_D/I_Gが、0.2以下であることを特徴とする着色高分子組成物を示すものである。

【0021】

本発明はまた、前記炭素繊維構造体は、炭素源として、分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いて、生成されたものである着色高分子組成物を示すものである。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明においては、炭素繊維構造体が、上記したように3次元ネットワーク状に配された微細径の炭素繊維が、前記炭素繊維の成長過程において形成された粒状部によって互いに強固に結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を有するものであるために、樹脂マトリックス中に配合した場合に、当該炭素繊維構造体は、疎な構造を残したまま容易に分散し、少量の添加量においても、マトリックス中に、微細な炭素繊維を均一な広がりをもって配置することができる。このように、本発明に係る複合材料においては、上述の炭素繊維構造体を比較的微量配することによっても、マトリックス全体に微細な

50

炭素繊維が均一に分散分布されているため、例えば、電気的特性に関しては、マトリックス全体に良好な導電性パスが形成され、導電性向上させることができ、また機械的特性、熱特性等に関しても、マトリックス全体に微細炭素繊維からなるフィラーが満遍なく配されることで、特性向上が図れることとなるものである。しかも、全体に均一に微分散するため樹脂の色調に影響を及ぼしにくく、着色剤を添加することによって任意の色調とすることが可能である。また、比較的少量の白色の着色剤を添加することによって暗度の補正も容易に行うことができ、白色の着色剤と任意の所期の有色着色剤を併用することによって、より良好な色調を得ることもできる。このため、本発明により、電気伝導性、電波遮蔽性、熱伝導性等に優れた機能材料、強度の高い構造材料等として有用な高分子組成物を任意の色調として得ることができるものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を好ましい実施形態に基づき詳細に説明する。

【0024】

本発明の着色高分子組成物は、後述するような所定構造を有する3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体および着色剤を高分子マトリックス中に配合してなることを特徴するものである。

【0025】

(高分子マトリックス)

本発明の着色高分子組成物において、後述するような炭素繊維構造体および着色剤を分散させる高分子マトリックスとしては、特に限定されるものではなく、公知の各種のものをを用いることができる。例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリ(メタ)アクリレート及び液晶ポリマー等の各種熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂およびユリア樹脂等の各種熱硬化性樹脂、天然ゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、エチレン・プロピレンゴム(EPDM)、ニトリルゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム(ACM)、エピクロロヒドリンゴム、エチレンアクリルゴム、ノルボルネンゴム及び熱可塑性エラストマー等の各種ゴムないしエラストマーが挙げられる。その他、天然樹脂ないしその誘導体、感光性樹脂、電子線硬化性樹脂等も広く含まれるものである。なお、本明細書において「高分子マトリックス」とは、例えば、熱硬化性樹脂組成物やゴム組成物などにおけるモノマーやオリゴマー、プレポリマーといった未硬化状態の組成物も含む意味で用いられる。

20

30

【0026】

また、本発明の着色高分子組成物は、接着剤、繊維、塗料、インキ等の各種組成物の形態であってもよい。

40

【0027】

すなわち、着色高分子組成物が、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、フェノール系接着剤、ポリエステル系接着剤、塩化ビニル系接着剤、ユリア系接着剤、メラミン系接着剤、オレフィン系接着剤、酢酸ビニル系接着剤、ホットメルト系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ゴム系接着剤及びセルロース系接着剤等の接着剤、アクリル繊維、アセテート繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、ノボロイド繊維、セルロース繊維、ビスコースレーヨン繊維、ピニリデン繊維、ピニロン繊維、フッ素繊維、ポリアセタール繊維、ポリウレタン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリ塩化ビニル繊維及びポリプロピレン繊維等の繊維、さらにフェノール樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料エポキシ樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、不飽和ポリエステル系塗料、ポ

50

リウレタン系塗料、シリコーン系塗料、フッ素樹脂系塗料、合成樹脂エマルジョン系塗料等の塗料であってよい。

【0028】

(炭素繊維構造体)

次に、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、例えば、図3に示すSEM写真または図4(a)および(b)に示すTEM写真に見られるように、外径15~100nmの炭素繊維から構成される3次元ネットワーク状の炭素繊維構造体であって、前記炭素繊維構造体は、前記炭素繊維が複数延出する態様で、当該炭素繊維を互いに結合する粒状部を有することを特徴とする炭素繊維構造体である。

【0029】

炭素繊維構造体を構成する炭素繊維の外径を、15~100nmの範囲のものとするのは、外径が15nm未満であると、後述するように炭素繊維の断面が多角形状とならず、一方、炭素繊維の物性上直径が小さいほど単位量あたりの本数が増えるとともに、炭素繊維の軸方向への長さも長くなり、高い導電性が得られるため、100nmを越える外径を有することは、樹脂等のマトリックスへ改質剤、添加剤として配される炭素繊維構造体として適当でないためである。なお、炭素繊維の外径としては特に、20~70nmの範囲内にあることが、より望ましい。この外径範囲のもので、筒状のグラフェンシートが軸直角方向に積層したものの、すなわち多層であるものは、曲がりにくく、弾性、すなわち変形後も元の形状に戻ろうとする性質が付与されるため、炭素繊維構造体が一且圧縮された後においても、樹脂等のマトリックスに配された後において、疎な構造を採りやすくなる。

【0030】

なお、2400以上でアニール処理すると、積層したグラフェンシートの面間隔が狭まり真密度が 1.89 g/cm^3 から 2.1 g/cm^3 に増加するとともに、炭素繊維の軸直交断面が多角形状となり、この構造の炭素繊維は、積層方向および炭素繊維を構成する筒状のグラフェンシートの面方向の両方において緻密で欠陥の少ないものとなるため、曲げ剛性(EI)が向上する。

【0031】

加えて、該微細炭素繊維は、その外径が軸方向に沿って変化するものであることが望ましい。このように炭素繊維の外径が軸方向に沿って一定でなく、変化するものであると、樹脂等のマトリックス中において当該炭素繊維に一種のアンカー効果が生じるものと思われ、マトリックス中における移動が生じにくく分散安定性が高まるものとなる。

【0032】

そして本発明に係る炭素繊維構造体においては、このような所定外径を有する微細炭素繊維が3次元ネットワーク状に存在するが、これら炭素繊維は、当該炭素繊維の成長過程において形成された粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈しているものである。このように、微細炭素繊維同士が単に絡合しているものではなく、粒状部において相互に強固に結合されているものであることから、樹脂等のマトリックス中に配した場合に当該構造体が炭素繊維単体として分散されることなく、嵩高な構造体のままマトリックス中に分散配合されることができる。また、本発明に係る炭素繊維構造体においては、当該炭素繊維の成長過程において形成された粒状部によって炭素繊維同士が互いに結合されていることから、その構造体自体の電気的特性等も非常に優れたものであり、例えば、一定圧縮密度において測定した電気抵抗値は、微細炭素繊維の単なる絡合体、あるいは微細炭素繊維同士の接合点を当該炭素繊維合成後に炭素質物質ないしその炭化物によって付着させてなる構造体等の値と比較して、非常に低い値を示し、マトリックス中に分散配合された場合に、良好な導電パスを形成できることができる。

【0033】

当該粒状部は、上述するように炭素繊維の成長過程において形成されるものであるため、当該粒状部における炭素間結合は十分に発達したものとなり、正確には明らかではないが、 sp^2 結合および sp^3 結合の混合状態を含むと思われる。そして、生成後(後述する中間体および第一中間体)においては、粒状部と繊維部とが、炭素原子からなるパッチ

10

20

30

40

50

状のシート片を貼り合せたような構造をもって連続しており、その後の高温熱処理後においては、図4(a)および(b)に示されるように、粒状部を構成するグラフェン層の少なくとも一部は、当該粒状部より延出する微細炭素繊維を構成するグラフェン層に連続するものとなる。本発明に係る炭素繊維構造体において、粒状部と微細炭素繊維との間は、上記したような粒状部を構成するグラフェン層が微細炭素繊維を構成するグラフェン層と連続していることに象徴されるように、炭素結晶構造的な結合によって(少なくともその一部が)繋がっているものであって、これによって粒状部と微細炭素繊維との間の強固な結合が形成されているものである。

【0034】

なお、本願明細書において、粒状部から炭素繊維が「延出する」とするとは、粒状部と炭素繊維とが他の結着剤(炭素質のものを含む)によって、単に見かけ上で繋がっているような状態をさすものではなく、上記したように炭素結晶構造的な結合によって繋がっている状態を主として意味するものである。

10

【0035】

また、当該粒状部は、上述するように炭素繊維の成長過程において形成されるが、その痕跡として粒状部の内部には、少なくとも1つの触媒粒子、あるいはその触媒粒子がその後の熱処理工程において揮発除去されて生じる空孔を有している。この空孔(ないし触媒粒子)は、粒状部より延出している各微細炭素繊維の内部に形成される中空部とは、本質的に独立したものである(なお、ごく一部に、偶発的に中空部と連続してしまったものも観察される。)。

20

【0036】

この触媒粒子ないし空孔の数としては特に限定されるものではないが、粒状部1つ当りに1~1000個程度、より望ましくは3~500個程度存在する。このような範囲の数の触媒粒子の存在下で粒状部が形成されたことによって、後述するような所望の大きさの粒状部とすることができる。

【0037】

また、この粒状部中に存在する触媒粒子ないし空孔の1つ当りの大きさとしては、例えば、1~100nm、より好ましくは2~40nm、さらに好ましくは3~15nmである。

【0038】

さらに、特に限定されるわけではないが、この粒状部の粒径は、図2に示すように、前記微細炭素繊維の外径よりも大きいことが望ましい。具体的には、例えば、前記微細炭素繊維の外径の1.3~250倍、より好ましくは1.5~100倍、さらに好ましくは2.0~25倍である。なお、前記値は平均値である。このように炭素繊維相互の結合点である粒状部の粒径が微細炭素繊維外径の1.3倍以上と十分に大きなものであると、当該粒状部より延出する炭素繊維に対して高い結合力がもたらされ、樹脂等のマトリックス中に当該炭素繊維構造体を配した場合に、ある程度のせん断力を加えた場合であっても、3次元ネットワーク構造を保持したままマトリックス中に分散させることができる。一方、粒状部の大きさが微細炭素繊維の外径の250倍を超える極端に大きなものとなると、炭素繊維構造体の繊維状の特性が損なわれる虞れがあり、例えば、各種マトリックス中への添加剤、配合剤として適当なものとならない虞れがあるために望ましくない。なお、本明細書でいう「粒状部の粒径」とは、炭素繊維相互の結合点である粒状部を1つの粒子とみなして測定した値である。

30

40

【0039】

その粒状部の具体的な粒径は、炭素繊維構造体の大きさ、炭素繊維構造体中の微細炭素繊維の外径にも左右されるが、例えば、平均値で20~5000nm、より好ましくは25~2000nm、さらに好ましくは30~500nm程度である。

【0040】

さらにこの粒状部は、前記したように炭素繊維の成長過程において形成されるものであるため、比較的球状に近い形状を有しており、その円形度は、平均値で0.2~<1、好

50

ましくは0.5~0.99、より好ましくは0.7~0.98程度である。

【0041】

加えて、この粒状部は、前記したように炭素繊維の成長過程において形成されるものであって、例えば、微細炭素繊維同士の接合点を当該炭素繊維合成後に炭素質物質ないしその炭化物によって付着させてなる構造体等と比較して、当該粒状部における、炭素繊維同士の結合は非常に強固なものであり、炭素繊維構造体における炭素繊維の破断が生じるような条件下においても、この粒状部（結合部）は安定に保持される。具体的には例えば、後述する実施例において示すように、当該炭素繊維構造体を液状媒体中に分散させ、これに一定出力で所定周波数の超音波をかけて、炭素繊維の平均長がほぼ半減する程度の負荷条件としても、該粒状部の平均粒径の変化率は、10%未満、より好ましくは5%未満であって、粒状部、すなわち、繊維同士の結合部は、安定に保持されているものである。

【0042】

また、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、面積基準の円相当平均径が50~100 μm 、より好ましくは60~90 μm 程度程度であることが望ましい。ここで面積基準の円相当平均径とは、炭素繊維構造体の外形を電子顕微鏡などを用いて撮影し、この撮影画像において、各炭素繊維構造体の輪郭を、適当な画像解析ソフトウェア、例えばWinRoof（商品名、三谷商事株式会社製）を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化したものである。

【0043】

複合化される樹脂等のマトリックス材の種類によっても左右されるため、全ての場合において適用されるわけではないが、この円相当平均径は、樹脂等のマトリックス中に配合された場合における当該炭素繊維構造体の最長の長さを決める要因となるものであり、概して、円相当平均径が50 μm 未満であると、導電性が十分に発揮されないおそれがあり、一方、100 μm を越えるものであると、例えば、マトリックス中へ混練等によって配合する際に大きな粘度上昇が起こり混合分散が困難あるいは成形性が劣化する虞れがあるためである。

【0044】

また本発明に係る炭素繊維構造体は、上記したように、本発明に係る炭素繊維構造体は、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維が粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈しているが、1つの炭素繊維構造体において、炭素繊維を結合する粒状部が複数個存在して3次元ネットワークを形成している場合、隣接する粒状部間の平均距離は、例えば、0.5 μm ~300 μm 、より好ましくは0.5~100 μm 、さらに好ましくは1~50 μm 程度となる。なお、この隣接する粒状部間の距離は、1つの粒状体の中心部からこれに隣接する粒状体の中心部までの距離を測定したものである。粒状体間の平均距離が、0.5 μm 未満であると、炭素繊維が3次元ネットワーク状に十分に発展した形態とならないため、例えば、マトリックス中に分散配合された場合に、良好な導電パスを形成し得ないものとなる虞れがあり、一方、平均距離が300 μm を越えるものであると、マトリックス中に分散配合させる際に、粘性を高くさせる要因となり、炭素繊維構造体のマトリックスに対する分散性が低下する虞れがあるためである。

【0045】

さらに、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、上記したように、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維が粒状部において互いに結合され、該粒状部から前記炭素繊維が複数延出する形状を呈しており、このため当該構造体は炭素繊維が疎に存在した嵩高な構造を有するが、具体的には、例えば、その嵩密度が0.0001~0.05 g/cm^3 、より好ましくは0.001~0.02 g/cm^3 であることが望ましい。嵩密度が0.05 g/cm^3 を超えるものであると、少量添加によって、樹脂等のマトリックスの物性を改善することが難しくなるためである。

【0046】

また、本発明に係る炭素繊維構造体は、3次元ネットワーク状に存在する炭素繊維がそ

の成長過程において形成された粒状部において互いに結合されていることから、上記したように構造体自体の電気的特性等も非常に優れたものであるが、例えば、一定圧縮密度 0.8 g/cm^3 において測定した粉体抵抗値が、 $0.02 \cdot \text{cm}$ 以下、より望ましくは、 $0.001 \sim 0.010 \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。粉体抵抗値が $0.02 \cdot \text{cm}$ を超えるものであると、樹脂等のマトリックスに配合された際に、良好な導電パスを形成することが難しくなるためである。

【0047】

また、本発明において用いられる炭素繊維構造体は、高い強度および導電性を有する上から、炭素繊維を構成するグラフェンシート中における欠陥が少ないことが望ましく、具体的には、例えば、ラマン分光分析法で測定される I_D / I_G 比が、 0.2 以下、より好ましくは 0.1 以下であることが望ましい。ここで、ラマン分光分析では、大きな単結晶の黒鉛では 1580 cm^{-1} 付近のピーク (Gバンド) しか現れない。結晶が有限の微小サイズであることや格子欠陥により、 1360 cm^{-1} 付近にピーク (Dバンド) が出現する。このため、DバンドとGバンドの強度比 ($R = I_{1360} / I_{1580} = I_D / I_G$) が上記したように所定値以下であると、グラフェンシート中における欠陥量が少ないことが認められるためである。

10

【0048】

本発明に係る前記炭素繊維構造体はまた、空気中での燃焼開始温度が 750 以上、より好ましくは $800 \sim 900$ であることが望ましい。前記したように炭素繊維構造体が欠陥が少なく、かつ炭素繊維が所期の外径を有するものであることから、このような高い熱的安定性を有するものとなる。

20

【0049】

上記したような所期の形状を有する炭素繊維構造体は、特に限定されるものではないが、例えば、次のようにして調製することができる。

【0050】

基本的には、遷移金属超微粒子を触媒として炭化水素等の有機化合物をCVD法で化学熱分解して繊維構造体 (以下、中間体という) を得、これをさらに高温熱処理する。

【0051】

原料有機化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、一酸化炭素 (CO)、エタノール等のアルコール類などが使用できる。特に限定されるわけではないが、本発明に係る繊維構造体を得る上においては、炭素源として、分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることが好ましい。なお、本明細書において述べる「少なくとも2つ以上の炭素化合物」とは、必ずしも原料有機化合物として2種以上のものを使用するというものではなく、原料有機化合物としては1種のものを使用した場合であっても、繊維構造体の合成反応過程において、例えば、トルエンやキシレンの水素脱アルキル化 (hydrodealkylation) などのような反応を生じて、その後の熱分解反応系においては分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物となっているような態様も含むものである。

30

【0052】

なお、熱分解反応系において炭素源としてこのように2種以上の炭素化合物を存在させた場合、それぞれの炭素化合物の分解温度は、炭素化合物の種類のみでなく、原料ガス中の各炭素化合物のガス分圧ないしモル比によっても変動するものであるため、原料ガス中における2種以上の炭素化合物の組成比を調整することにより、炭素化合物として比較的多くの組み合わせを用いることができる。

40

【0053】

例えば、メタン、エタン、プロパン類、ブタン類、ペンタン類、ヘキサン類、ヘプタン類、シクロプロパン、シクロヘキサンなどといったアルカンないしシクロアルカン、特に炭素数1~7程度のアルカン; エチレン、プロピレン、ブチレン類、ペンテン類、ヘプテン類、シクロペンテンなどといったアルケンないしシクロオレフィン、特に炭素数1~7程度のアルケン; アセチレン、プロピン等のアルキン、特に炭素数1~7程度のアルキン; ベンゼン、トルエン、スチレン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、インデン

50

、フェナントレン等の芳香族ないし複素芳香族炭化水素、特に炭素数6～18程度の芳香族ないし複素芳香族炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール類、特に炭素数1～7程度のアルコール類；その他、一酸化炭素、ケトン類、エーテル類等の中から選択した2種以上の炭素化合物を、所期の熱分解反応温度域において異なる分解温度を発揮できるようにガス分圧を調整し、組み合わせて用いること、および/または、所定の温度領域における滞留時間を調整することで可能であり、その混合比を最適化することで効率よく本発明に係る炭素繊維構造体を製造することができる。

【0054】

このような2種以上の炭素化合物の組み合わせのうち、例えば、メタンとベンゼンとの組み合わせにおいては、メタン/ベンゼンのモル比が、 $> 1 \sim 600$ 、より好ましくは1.1～200、さらに好ましくは3～100とすることが望ましい。なお、この値は、反応炉の入り口におけるガス組成比であり、例えば、炭素源の1つとしてトルエンを使用する場合には、反応炉内でトルエンが100%分解して、メタンおよびベンゼンが1：1で生じることを考慮して、不足分のメタンを別途供給するようにすれば良い。例えば、メタン/ベンゼンのモル比を3とする場合には、トルエン1モルに対し、メタン2モルを添加すれば良い。なお、このようなトルエンに対して添加するメタンとしては、必ずしも新鮮なメタンを別途用意する方法のみならず、当該反応炉より排出される排ガス中に含まれる未反応のメタンを循環使用することにより用いることも可能である。

10

【0055】

このような範囲内の組成比とすることで、炭素繊維部および粒状部のいずれもが十分に発達した構造を有する炭素繊維構造体を得ることが可能となる。

20

【0056】

なお、雰囲気ガスには、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性ガスや水素を用いることができる。

【0057】

また、触媒としては、鉄、コバルト、モリブデンなどの遷移金属あるいはフェロセン、酢酸金属塩などの遷移金属化合物と硫黄あるいはチオフェン、硫化鉄などの硫黄化合物の混合物を使用する。

【0058】

中間体の合成は、通常行われている炭化水素等のCVD法を用い、原料となる炭化水素および触媒の混合液を蒸発させ、水素ガス等をキャリアガスとして反応炉内に導入し、 $800 \sim 1300$ の温度で熱分解する。これにより、外径が $15 \sim 100$ nmの繊維相互が、前記触媒の粒子を核として成長した粒状体によって結合した疎な三次元構造を有する炭素繊維構造体(中間体)が複数集まった数cmから数十センチの大きさの集合体を合成する。

30

【0059】

原料となる炭化水素の熱分解反応は、主として触媒粒子ないしこれを核として成長した粒状体表面において生じ、分解によって生じた炭素の再結晶化が当該触媒粒子ないし粒状体より一定方向に進むことで、繊維状に成長する。しかしながら、本発明に係る炭素繊維構造体を得る上においては、このような熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させる、例えば上記したように炭素源として分解温度の異なる少なくとも2つ以上の炭素化合物を用いることで、一次元的方向にのみ炭素物質を成長させることなく、粒状体を中心として三次元的に炭素物質を成長させる。もちろん、このような三次元的な炭素繊維の成長は、熱分解速度と成長速度とのバランスにのみ依存するものではなく、触媒粒子の結晶面選択性、反応炉内における滞留時間、炉内温度分布等によっても影響を受け、また、前記熱分解反応と成長速度とのバランスは、上記したような炭素源の種類のみならず、反応温度およびガス温度等によっても影響を受けるが、概して、上記したような熱分解速度よりも成長速度の方が速いと、炭素物質は繊維状に成長し、一方、成長速度よりも熱分解速度の方が速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向に成長する。従って、熱分解速度と成長速度とのバランスを意図的に変化させることで、上記したような炭素物質の成長方向を

40

50

一定方向とすることなく、制御下に多方向として、本発明に係るような三次元構造を形成することができるものである。なお、生成する中間体において、繊維相互が粒状体により結合された前記したような三次元構造を容易に形成する上では、触媒等の組成、反応炉内における滞留時間、反応温度、およびガス温度等を最適化することが望ましい。

【0060】

なお、本発明に係る炭素繊維構造体を効率良く製造する方法としては、上記したような分解温度の異なる2つ以上の炭素化合物を最適な混合比にて用いるアプローチ以外に、反応炉に供給される原料ガスに、その供給口近傍において乱流を生じさせるアプローチを挙げることができる。ここでいう乱流とは、激しく乱れた流れであり、渦巻いて流れるような流れをいう。

10

【0061】

反応炉においては、原料ガスが、その供給口より反応炉内へ導入された直後において、原料混合ガス中の触媒としての遷移金属化合物の分解により金属触媒微粒子が形成されるが、これは、次のような段階を経てもたらされる。すなわち、まず、遷移金属化合物が分解され金属原子となり、次いで、複数個、例えば、約100原子程度の金属原子の衝突によりクラスター生成が起こる。この生成したクラスターの段階では、微細炭素繊維の触媒として作用せず、生成したクラスター同士が衝突により更に集合し、約3nm~10nm程度の金属の結晶性粒子に成長して、微細炭素繊維の製造用の金属触媒微粒子として利用されることとなる。

【0062】

この触媒形成過程において、上記したように激しい乱流による渦流が存在すると、ブラウン運動のみの金属原子又はクラスター同士の衝突と比してより激しい衝突が可能となり、単位時間あたりの衝突回数の増加によって金属触媒微粒子が短時間に高収率で得られ、又、渦流によって濃度、温度等が均一化されることにより粒子のサイズの揃った金属触媒微粒子を得ることができる。さらに、金属触媒微粒子が形成される過程で、渦流による激しい衝突により金属の結晶性粒子が多数集合した金属触媒微粒子の集合体を形成する。このようにして金属触媒微粒子が速やかに生成されるため、炭素化合物の分解が促進されて、十分な炭素物質が供給されることになり、前記集合体の各々の金属触媒微粒子を核として放射状に微細炭素繊維が成長し、一方で、前記したように一部の炭素化合物の熱分解速度が炭素物質の成長速度よりも速いと、炭素物質は触媒粒子の周面方向にも成長し、前記集合体の周りに粒状部を形成し、所期の三次元構造を有する炭素繊維構造体を効率よく形成する。なお、前記金属触媒微粒子の集合体中には、他の触媒微粒子よりも活性の低いないしは反応途中で失活してしまった触媒微粒子も一部に含まれていることも考えられ、集合体として凝集するより以前にこのような触媒微粒子の表面に成長していた、あるいは集合体となった後にこのような触媒微粒子を核として成長した非繊維状ないしはごく短い繊維状の炭素物質層が、集合体の周縁位置に存在することで、本発明に係る炭素繊維構造体の粒状部を形成しているものとも思われる。

20

30

【0063】

反応炉の原料ガス供給口近傍において、原料ガスの流れに乱流を生じさせる具体的手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、原料ガス供給口より反応炉内に導出される原料ガスの流れに干渉し得る位置に、何らかの衝突部を設ける等の手段を採ることができる。前記衝突部の形状としては、何ら限定されるものではなく、衝突部を起点として発生した渦流によって十分な乱流が反応炉内に形成されるものであれば良いが、例えば、各種形状の邪魔板、パドル、テーパ管、傘状体等を単独であるいは複数組み合わせないし複数個配置するといった形態を採択することができる。

40

【0064】

このようにして、触媒および炭化水素の混合ガスを800~1300の範囲の一定温度で加熱生成して得られた中間体は、炭素原子からなるパッチ状のシート片を貼り合わせたような(生焼け状態の、不完全な)構造を有し、ラマン分光分析をすると、Dバンドが非常に大きく、欠陥が多い。また、生成した中間体は、未反応原料、非繊維状炭化物、夕

50

ール分および触媒金属を含んでいる。

【0065】

従って、このような中間体からこれら残留物を除去し、欠陥が少ない所期の炭素繊維構造体を得るために、適切な方法で2400～3000の高温熱処理する。

【0066】

すなわち、例えば、この中間体を800～1200で加熱して未反応原料やタール分などの揮発分を除去した後、2400～3000の高温でアニール処理することによって所期の構造体を調製し、同時に繊維に含まれる触媒金属を蒸発させて除去する。なお、この際、物質構造を保護するために不活性ガス雰囲気中に還元ガスや微量の一酸化炭素ガスを添加してもよい。

【0067】

前記中間体を2400～3000の範囲の温度でアニール処理すると、炭素原子からなるパッチ状のシート片は、それぞれ結合して複数のグラフェンシート状の層を形成する。

【0068】

また、このような高温熱処理前もしくは処理後において、炭素繊維構造体の円相当平均径を数cmに解砕処理する工程と、解砕処理された炭素繊維構造体の円相当平均径を50～100 μ mに粉碎処理する工程とを経ることで、所望の円相当平均径を有する炭素繊維構造体を得る。なお、解砕処理を経ることなく、粉碎処理を行っても良い。また、本発明に係る炭素繊維構造体を複数有する集合体を、使いやすい形、大きさ、嵩密度に造粒する処理を行っても良い。さらに好ましくは、反応時に形成された上記構造を有効に活用するために、嵩密度が低い状態（極力繊維が伸びきった状態であつ空隙率が大きい状態）で、アニール処理するとさらに樹脂への導電性付与に効果的である。

【0069】

本発明において用いられる微細炭素繊維構造体は、

- A) 嵩密度が低い、
- B) 樹脂等のマトリックスに対する分散性が良い、
- C) 導電性が高い、
- D) 熱伝導性が高い、
- E) 摺動性が良い、
- F) 化学的安定性が良い、
- G) 熱的安定性が高い、

などの特性があり、これらを活かして本発明に係る着色高分子組成物とすることができる。

【0070】

本発明の着色高分子組成物は、前記のようなマトリックスに前述の炭素繊維構造体を有効量含む。

【0071】

その量は、着色高分子組成物の用途や高分子の種類によって異なるが、組成物全体の凡そ0.01～3.0質量%である。0.01%未満では、構造材としての強度の補強効果が小さかったり、電気導電性も十分でない。3.0%より多くなると、逆に強度が低下し、塗料、接着剤等の接着性も悪くなる。本発明の着色高分子組成物においては、このようにフィラーとしての炭素繊維構造体の配合量が比較的低いものであっても、マトリックス中に、微細な炭素繊維を均一な広がりをもって配置することができるため、樹脂の色調に影響を与えにくく、上述したように電気伝導性、電波遮蔽性、熱伝導性等に優れた機能材料、強度の高い構造材料等として有用な着色高分子組成物となるものである。

【0072】

(着色剤)

次に、本発明に係る着色高分子組成物に配合される着色剤としては、無機および有機の各種色の顔料ないし染料を単独であるいは複数種組合せて用いることができるが、この

10

20

30

40

50

うち特に、無機顔料が好ましい。白色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛（亜鉛華）、炭酸カルシウム、アンチモン白、硫化亜鉛などが、体質顔料としては、例えば、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどが、また黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラックなどが例示でき、さらに有彩色のものとして、黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザイエローG、ベンジジンイエローGなどが、橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、ベンジジンオレンジGなどが、赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、パーマネントレッド、リソールレッド、ピラゾロンレッド、プリリアントカーミン6B、ローダミンレーキB、アリザリンレーキなどが、紫色顔料としては、マンガ紫、ファストバイオレット、メチルバイオレットレーキなどが、青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、ファーストスカイブルーなどが、緑色顔料としてはクロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどが例示できる。また染料としてはニグロシン、メリンプルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンプルーなどが例示できる。もちろん使用可能な着色剤としては、これら例示したものに何ら限定されるものではない。

10

20

【0073】

これらは、得ようとする所期の色調に応じて、任意に、単独であるいは複数組み合わせで用いることができるが、上記したような微細炭素繊維を添加したことによる高分子の色調の暗化を補正しようとする場合には、上述したような白色顔料や体質顔料の一部といった明度の高いもの、特に白色着色剤を用いることが望ましい。

【0074】

前記したように炭素繊維構造体が、高分子組成物全体の0.01~3.0質量%の割合で配合されている場合、特に限定されるものではなく、また着色剤の種類、粒径等によっても左右されるが、白色着色剤が高分子組成物全体の10~60質量%の割合で配合されていることが望ましい。

30

【0075】

白色着色剤を所定量配合することによって、得られる高分子組成物は、炭素繊維が配合されているにもかかわらず、例えば、白色明度が、30~80程度のものに調整することが可能である。

【0076】

また、他の有彩色の着色剤を使用しようとする形態においても、これらの有彩色の着色剤と共に白色着色剤を併用することが、良好な明度の色調を発現させる上で好ましい。

【0077】

なお、本発明に係る着色高分子組成物においては、上述した微細炭素繊維構造体を配合することにより、マトリックスの導電性、機械的強度、熱的安定性等の諸物性が大きく改善されているため、例えば、上述したような着色剤として導電性材料を用いるあるいは表面にITOやAZO等の透明導電膜をコーティングして導電性を付与するといったことを行って、これらの着色剤によっても導電性を与えるといった特定の形態を採択することなく、通常の着色剤を使用することが可能である。なお、もちろん、このような導電性を有する着色剤を用いることも可能である。

40

【0078】

さらに、本発明の着色高分子組成物には、上述した炭素繊維構造体および着色剤に加えて、その目的を阻害しない範囲で公知の種々の添加剤、例えば、充填剤、補強剤、各種安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、滑剤、可塑剤、溶剤等を配合することが可能である。

50

【0079】

本発明に係る着色高分子組成物は、特に限定されるものではないが、これを成形することにより得られた成形体が、代表的には、その表面抵抗値として 10^{13} / cm^2 以下、特に $10^2 \sim 10^{12}$ / cm^2 という特性を有し得るものである。

【0080】

さらに、本発明に係る着色高分子組成物に関して、これを、配合される炭素繊維構造体の機能別に具体例を示すと、次のようなものが例示されが、もちろん、これらに何ら限定されるものではない。

【0081】

1) 導電性を利用するもの

樹脂に混合することによる、導電性樹脂及び導電性樹脂成型体として、例えば包装材、ガスケット、容器、抵抗体、導電性繊維、電線、接着剤、インク、塗料等に好適に用いられる。また、樹脂との複合材に加え、無機材料、特にセラミックス、金属等の材料に添加した複合材においても同様の効果が期待できる。

【0082】

2) 熱伝導性を利用するもの

上記導電性の利用の場合と同様の使い方ができる。

【0083】

3) 電磁波遮蔽性を利用するもの

樹脂に混合することにより、電磁波遮蔽性塗料や成形して電磁波遮蔽材等として好適である。

【0084】

4) 物理的特性を利用するもの

摺動性を高めるために樹脂、金属に混合してロール、ブレーキ部品、タイヤ、ベアリング、潤滑油、歯車、パンタグラフ等に利用する。

【0085】

また、軽量で強靱な特性を活かして電線、家電・車輛・飛行機等のボディ、機械のハウジングに利用できる。

【0086】

このほか、従来炭素繊維、ビーズの代替としても使用でき、例えば電池の極材、スイッチ、防振材に応用する。

【0087】

5) フィラー特性を利用するもの

炭素繊維構造体の有する微細繊維は優れた強度を持ち、柔軟性があり、網目構造を構成するフィラー特性が優れている。この特性を利用することによって、リチウムイオン二次電池、鉛蓄電池、キャパシター、燃料電池等のエネルギーデバイスの電極の強化とサイクル特性の向上に寄与できる。

【実施例】

【0088】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【0089】

なお、以下において、各物性値は次のようにして測定した。

【0090】

<面積基準の円相当平均径>

まず、粉碎品の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~80個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。対象とされた各炭素繊維構造体の輪郭を、画像解析ソフトウェア WinRoof(商品名、三谷

10

20

30

40

50

商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各繊維構造体の円相当径を計算し、これを平均化した。

【0091】

<嵩密度の測定>

内径70mmで分散板付透明円筒に1g粉体を充填し、圧力0.1Mpa、容量1.3リットルの空気を分散板下部から送り粉体を吹出し、自然沈降させる。5回吹出した時点で沈降後の粉体層の高さを測定する。このとき測定箇所は6箇所とることとし、6箇所の平均を求めた後、嵩密度を算出した。

【0092】

<ラマン分光分析>

堀場ジョバンイボン製LabRam800を用い、アルゴンレーザーの514nmの波長を用いて測定した。

【0093】

<TG 燃焼温度>

マックスサイエンス製TG-DTAを用い、空気を0.1リットル/分の流速で流通させながら、10/分の速度で昇温し、燃焼挙動を測定した。燃焼時にTGは減量を示し、DTAは発熱ピークを示すので、発熱ピークのトップ位置を燃焼開始温度と定義した。

【0094】

<X線回折>

粉末X線回折装置(JDX3532、日本電子製)を用いて、アニール処理後の炭素繊維構造体を調べた。Cu管球で40kV、30mAで発生させたK線を用いることとし、面間隔の測定は学振法(最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)、炭素材料学会編)に従い、シリコン粉末を内部標準として用いた。

【0095】

<粉体抵抗および復元性>

CNT粉体1gを秤取り、樹脂製ダイス(内寸40L、10W、80Hmm)に充填圧縮し、変位および荷重を読み取る。4端子法で定電流を流して、そのときの電圧を測定し、 0.9g/cm^3 の密度まで測定したら、圧力を解除し復元後の密度を測定した。粉体抵抗については、0.5、0.8および 0.9g/cm^3 に圧縮したときの抵抗を測定することとする。

【0096】

<粒状部の平均粒径、円形度、微細炭素繊維との比>

面積基準の円相当平均径の測定と同様に、まず、炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~80個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。

【0097】

対象とされた各炭素繊維構造体において、炭素繊維相互の結合点である粒状部を1つの粒子とみなして、その輪郭を、画像解析ソフトウェアWinRoof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各粒状部の円相当径を計算し、これを平均化して粒状部の平均粒径とした。また、円形度(R)は、前記画像解析ソフトウェアを用いて測定した輪郭内の面積(A)と、各粒状部の実測の輪郭長さ(L)より、次式により各粒状部の円形度を求めこれを平均化した。

【0098】

$$R = A \cdot 4 / L^2$$

さらに、対象とされた各炭素繊維構造体における微細炭素繊維の外径を求め、これと前記各炭素繊維構造体の粒状部の円相当径から、各炭素繊維構造体における粒状部の大きさを微細炭素繊維との比として求め、これを平均化した。

【0099】

10

20

30

40

50

< 粒状部の間の平均距離 >

面積基準の円相当平均径の測定と同様に、まず、炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真において、炭素繊維構造体の輪郭が明瞭なもののみを対象とし、炭素繊維構造体が崩れているようなものは輪郭が不明瞭であるために対象としなかった。1視野で対象とできる炭素繊維構造体(60~80個程度)はすべて用い、3視野で約200個の炭素繊維構造体を対象とした。

【0100】

対象とされた各炭素繊維構造体において、粒状部が微細炭素繊維によって結ばれている箇所を全て探し出し、このように微細炭素繊維によって結ばれる隣接する粒状部間の距離(一端の粒状体の中心部から他端の粒状体の中心部までを含めた微細炭素繊維の長さ)をそれぞれ測定し、これを平均化した。

10

【0101】

< 炭素繊維構造体の破壊試験 >

蓋付バイアル瓶中に入れられたトルエン100mlに、30 μ g/mlの割合で炭素繊維構造体を添加し、炭素繊維構造体の分散液試料を調製した。

【0102】

このようにして得られた炭素繊維構造体の分散液試料に対し、発信周波数38kHz、出力150wの超音波洗浄器((株)エヌエヌディ製、商品名:USK-3)を用いて、超音波を照射し、分散液試料中の炭素繊維構造体の変化を経時的に観察した。

【0103】

まず超音波を照射し、30分経過後において、瓶中から一定量2mlの分散液試料を抜き取り、この分散液中の炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影する。得られたSEM写真の炭素繊維構造体中における微細炭素繊維(少なくとも一端部が粒状部に結合している微細炭素繊維)をランダムに200本を選出し、選出された各微細炭素繊維の長さを測定し、 D_{50} 平均値を求め、これを初期平均繊維長とした。

20

【0104】

一方、得られたSEM写真の炭素繊維構造体中における炭素繊維相互の結合点である粒状部をランダムに200個を選出し、選出された各粒状部をそれぞれ1つの粒子とみなしてその輪郭を、画像解析ソフトウェアWinRoof(商品名、三谷商事株式会社製)を用いてなぞり、輪郭内の面積を求め、各粒状部の円相当径を計算し、この D_{50} 平均値を求めた。そして得られた D_{50} 平均値を粒状部の初期平均径とした。

30

【0105】

その後、一定時間毎に、前記と同様に瓶中から一定量2mlの分散液試料を抜き取り、この分散液中の炭素繊維構造体の写真をSEMで撮影し、この得られたSEM写真の炭素繊維構造体中における微細炭素繊維の D_{50} 平均長さおよび粒状部の D_{50} 平均径を前記と同様にして求めた。

【0106】

そして、算出される微細炭素繊維の D_{50} 平均長さが、初期平均繊維長の約半分となった時点(本実施例においては超音波を照射し、500分経過後)における、粒状部の D_{50} 平均径を、初期平均径と対比しその変動割合(%)を調べた。

40

【0107】

< 導電性 >

得られた試験片を、四探針式低抵抗率計(ロレスタGP、三菱化学製)を用いて塗膜表面9箇所の抵抗()を測定し、同抵抗計により表面抵抗率(/ cm^2)に換算し、平均値を算出した。

【0108】

< 白色明度 >

JIS Z 8722に準拠して、白色の明度指数(L値)を測定した。

【0109】

合成例1

50

CVD法によって、トルエンを原料として炭素繊維構造体を合成した。

【0110】

触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、水素ガスの還元雰囲気で行った。トルエン、触媒を水素ガスとともに380 に加熱し、生成炉に供給し、1250 で熱分解して、炭素繊維構造体（第一中間体）を得た。

【0111】

なお、この炭素繊維構造体（第一中間体）を製造する際に用いられた生成炉の概略構成を図9に示す。図9に示すように、生成炉1は、その上端部に、上記したようなトルエン、触媒および水素ガスからなる原料混合ガスを生成炉1内へ導入する導入ノズル2を有しているが、さらにこの導入ノズル2の外側方には、円筒状の衝突部3が設けられている。この衝突部3は、導入ノズル2の下端に位置する原料ガス供給口4より反応炉内に導出される原料ガスの流れに干渉し得るものとされている。なお、この実施例において用いられた生成炉1では、導入ノズル2の内径a、生成炉1の内径b、筒状の衝突部3の内径c、生成炉1の上端から原料混合ガス導入口4までの距離d、原料混合ガス導入口4から衝突部3の下端までの距離e、原料混合ガス導入口4から生成炉1の下端までの距離をfとすると、各々の寸法比は、おおよそ $a : b : c : d : e : f = 1.0 : 3.6 : 1.8 : 3.2 : 2.0 : 21.0$ に形成されていた。また、反応炉への原料ガス導入速度は、1850NL/min、圧力は1.03atmとした。

10

【0112】

上記のようにして合成された中間体を窒素中で900 で焼成して、タールなどの炭化水素を分離し、第二中間体を得た。この第二中間体のラマン分光測定の結果はR値は0.98であった。また、この第一中間体をトルエン中に分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図1、2に示す。

20

【0113】

さらにこの第二中間体をアルゴン中で2600 で高温熱処理し、得られた炭素繊維構造体の集合体を気流粉碎機にて粉碎し、本発明において用いられる炭素繊維構造体を得た。

【0114】

得られた炭素繊維構造体をトルエン中に超音波で分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真を図3、4に示す。

30

【0115】

また、得られた炭素繊維構造体をそのまま電子顕微鏡用試料ホルダーに載置して観察したSEM写真を図5に、またその粒度分布を表1に示した。

【0116】

さらに高温熱処理前後において、炭素繊維構造体のX線回折およびラマン分光分析を行い、その変化を調べた。結果を図6および7に示す。

【0117】

また、得られた炭素繊維構造体の円相当平均径は、 $72.8 \mu\text{m}$ 、嵩密度は 0.0032 g/cm^3 、ラマン I_D / I_G 比値は0.090、TG燃焼温度は786、面間隔は3.383オングストローム、粉体抵抗値は $0.0083 \cdot \text{cm}$ 、復元後の密度は 0.25 g/cm^3 であった。

40

【0118】

さらに炭素繊維構造体における粒状部の粒径は平均で、 443 nm ($SD 207 \text{ nm}$)であり、炭素繊維構造体における微細炭素繊維の外径の7.38倍となる大きさであった。また粒状部の円形度は、平均値で0.67 ($SD 0.14$)であった。

【0119】

また、前記した手順によって炭素繊維構造体の破壊試験を行ったところ、超音波印加30分後の初期平均繊維長 (D_{50}) は、 $12.8 \mu\text{m}$ であったが、超音波印加500分後の平均繊維長 (D_{50}) は、 $6.7 \mu\text{m}$ とほぼ半分の長さとなり、炭素繊維構造体において微細炭素繊維に多くの切断が生じたことが示された。しかしながら、超音波印加500

50

分後の粒状部の平均径 (D_{50}) を、超音波印加 30 分後の初期初期平均径 (D_{50}) と対比したところ、その変動(減少)割合は、わずか 4.8% であり、測定誤差等を考慮すると、微細炭素繊維に多くの切断が生じた負荷条件下でも、切断粒状部自体はほとんど破壊されることなく、繊維相互の結合点として機能していることが明らかとなった。

【0120】

なお、合成例 1 で測定した各種物性値を、表 2 にまとめた。

【0121】

【表 1】

粒度分布 (個)	実施例 1
50 μm 未満	49
50 μm ~ 60 μm 未満	41
60 μm ~ 70 μm 未満	34
70 μm ~ 80 μm 未満	32
80 μm ~ 90 μm 未満	16
90 μm ~ 100 μm 未満	12
100 μm ~ 110 μm 未満	7
110 μm 以上	16
円相当平均径	72.8 μm

10

20

【0122】

【表 2】

	実施例 1
円相当平均径	72.8 μm
高密度	0.0032 g/cm^3
ID/IG 比	0.090
TG 燃焼温度	786 $^{\circ}\text{C}$
(002) 面間隔	3.383 \AA
粉体抵抗値 (at 0.5 g/cm^3)	0.0173 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.8 g/cm^3)	0.0096 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.9 g/cm^3)	0.0083 $\Omega \cdot \text{cm}$
復元後の密度	0.25 g/cm^3

30

合成例 2

生成炉からの排ガスの一部を循環ガスとして使用し、この循環ガス中に含まれるメタン等の炭素化合物を、新鮮なトルエンと共に、炭素源として使用して、CVD 法により微細炭素繊維を合成した。

【0123】

合成は、触媒としてフェロセン及びチオフェンの混合物を使用し、水素ガスの還元雰囲気で行った。新鮮な原料ガスとして、トルエン、触媒を水素ガスとともに予熱炉にて 380 に加熱した。一方、生成炉の下端より取り出された排ガスの一部を循環ガスとし、その温度を 380 に調整した上で、前記した新鮮な原料ガスの供給路途中にて混合して、生成炉に供給した。

40

【0124】

なお、使用した循環ガスにおける組成比は、体積基準のモル比で CH_4 7.5%、 C_6H_6 0.3%、 C_2H_2 0.7%、 C_2H_6 0.1%、 CO 0.3%、 N_2 3.5%、 H_2 87.6% であり、新鮮な原料ガスとの混合によって、生成炉へ供給される原料ガス中におけるメタンとベンゼンとの混合モル比 $\text{CH}_4 / \text{C}_6\text{H}_6$ (なお、新鮮な原料ガス中のトルエンは予熱炉での加熱によって、 $\text{CH}_4 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 1$ に 100

50

%分解したものとして考慮した。)が、3.44となるように、混合流量を調整された。

【0125】

なお、最終的な原料ガス中には、混合される循環ガス中に含まれていた、 C_2H_2 、 C_2H_6 および CO も炭素化合物として当然に含まれているが、これらの成分は、いずれもごく微量であり、実質的に炭素源としては無視できるものであった。

【0126】

そして、実施例1と同様に、生成炉において、1250 で熱分解して、炭素繊維構造体(第一中間体)を得た。

【0127】

なお、この炭素繊維構造体(第一中間体)を製造する際に用いられた生成炉の構成は、
円筒状の衝突部3がない以外は、図9に示す構成と同様のものであり、また反応炉への原料ガス導入速度は、実施例1と同様に、1850NL/min、圧力は1.03atmとした。

10

【0128】

上記のようにして合成された第一中間体をアルゴン中で900 で焼成して、タールなどの炭化水素を分離し、第二中間体を得た。この第二中間体のラマン分光測定の結果は0.83であった。また、第一中間体をトルエン中に分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したところ、そのSEMおよびTEM写真は図1、2に示す実施例1のものと同様のものであった。

【0129】

さらにこの第二中間体をアルゴン中で2600 で高温熱処理し、得られた炭素繊維構造体の集合体を気流粉碎機にて粉碎し、本発明に係る炭素繊維構造体を得た。

20

【0130】

得られた炭素繊維構造体をトルエン中に超音波で分散して電子顕微鏡用試料調製後に観察したSEMおよびTEM写真は、図3、4に示す実施例1のものと同様のものであった。

【0131】

また、得られた炭素繊維構造体をそのまま電子顕微鏡用試料ホルダーに載置して観察し粒度分布を調べた。得られた結果を表3に示す。

【0132】

さらに高温熱処理前後において、炭素繊維構造体のX線回折およびラマン分光分析を行い、その変化を調べたところ、図6および7に示す実施例1の結果と同様のものであった。

30

【0133】

また、得られた炭素繊維構造体の円相当平均径は、 $75.8\mu m$ 、嵩密度は $0.004g/cm^3$ 、ラマン I_D/I_G 比値は0.086、TG燃焼温度は807、面間隔は3.386オングストローム、粉体抵抗値は $0.0077\cdot cm$ 、復元後の密度は $0.26g/cm^3$ であった。

【0134】

さらに炭素繊維構造体における粒状部の粒径は平均で、 $349.5nm$ (SD180.1nm)であり、炭素繊維構造体における微細炭素繊維の外径の5.8倍となる大きさであった。また粒状部の円形度は、平均値で0.69(SD0.15)であった。

40

【0135】

また、前記した手順によって炭素繊維構造体の破壊試験を行ったところ、超音波印加30分後の初期平均繊維長(D_{50})は、 $12.4\mu m$ であったが、超音波印加500分後の平均繊維長(D_{50})は、 $6.3\mu m$ とほぼ半分の長さとなり、炭素繊維構造体において微細炭素繊維に多くの切断が生じたことが示された。しかしながら、超音波印加500分後の粒状部の平均径(D_{50})を、超音波印加30分後の初期平均径(D_{50})と対比したところ、その変動(減少)割合は、わずか4.2%であり、測定誤差等を考慮すると、微細炭素繊維に多くの切断が生じた負荷条件下でも、切断粒状部自体はほとんど破壊

50

されることなく、繊維相互の結合点として機能していることが明らかとなった。

【0136】

なお、合成例2で測定した各種物性値を、表4にまとめた。

【0137】

【表3】

粒度分布 (個)	実施例2
50 μm 未満	48
50 μm ～60 μm 未満	39
60 μm ～70 μm 未満	33
70 μm ～80 μm 未満	30
80 μm ～90 μm 未満	12
90 μm ～100 μm 未満	15
100 μm ～110 μm 未満	3
110 μm 以上	18
円相当平均径	75.8 μm

10

【0138】

【表4】

	実施例2
円相当平均径	75.8 μm
嵩密度	0.004 g/cm^3
ID/IG比	0.086
TG燃焼温度	807 $^{\circ}\text{C}$
(002)面間隔	3.386 \AA
粉体抵抗値 (at 0.5 g/cm^3)	0.0161 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.8 g/cm^3)	0.0089 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.9 g/cm^3)	0.0077 $\Omega \cdot \text{cm}$
復元後の密度	0.26 g/cm^3

20

30

実施例1

ポリプロピレン(グレードJ10G、三井化学製)60質量部に、上記合成例1で得られた炭素繊維構造体を1.5質量部、チタン白(三菱マテリアル製)を38.5質量部で添加し、二軸押出機を用いてコンパウンドを製作した。さらにこのようにして得られたコンパウンドを使用し、押出延伸成形により、膜厚100.0 μm のフィルムを作製し、その表面抵抗値、白色明度を評価した。その結果、表面抵抗値は $1.2 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 、白色明度(L値)は51であった。また、得られたフィルムは、その表面に凹凸等がなく、高い平滑性を有した。

【0139】

実施例2

合成例2で得られた炭素繊維構造体を用いる以外は実施例1と同様にしてコンパウンディング組成物を製作し、同様の試験に供した。その結果、表面抵抗値は $9.5 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 、白色明度(L値)は52であった。

40

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体の中間体のSEM写真である。

【図2】本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体の中間体のTEM写真である。

【図3】本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体のSEM写真である。

【図4】(a)(b)は、それぞれ本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体のTEM写真である。

50

【図5】本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体のSEM写真である。

【図6】本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の中間体のX線回折チャートである。

【図7】本発明の導電性シートに用いる炭素繊維構造体および該炭素繊維構造体の中間体のラマン分光分析チャートである。

【図8】本発明の実施例において炭素繊維構造体の製造に用いた生成炉の概略構成を示す図面である。

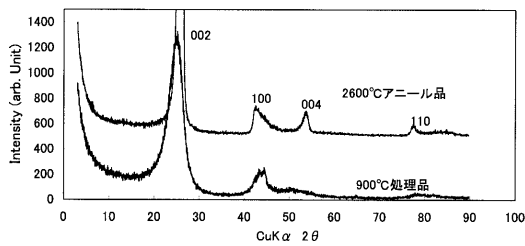
【符号の説明】

【0141】

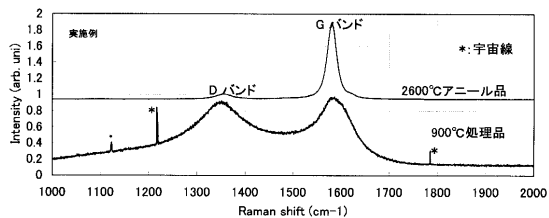
- 1 生成炉
- 2 導入ノズル
- 3 衝突部
- 4 原料ガス供給口
- a 導入ノズルの内径
- b 生成炉の内径
- c 衝突部の内径
- d 生成炉の上端から原料混合ガス導入口までの距離
- e 原料混合ガス導入口から衝突部の下端までの距離
- f 原料混合ガス導入口から生成炉の下端までの距離

10

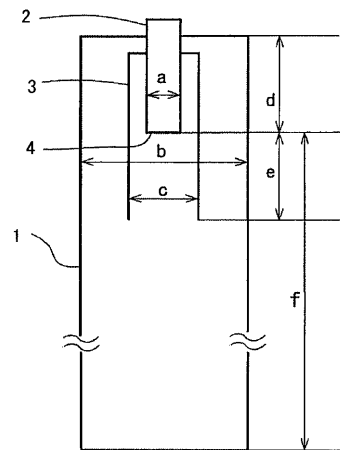
【図6】



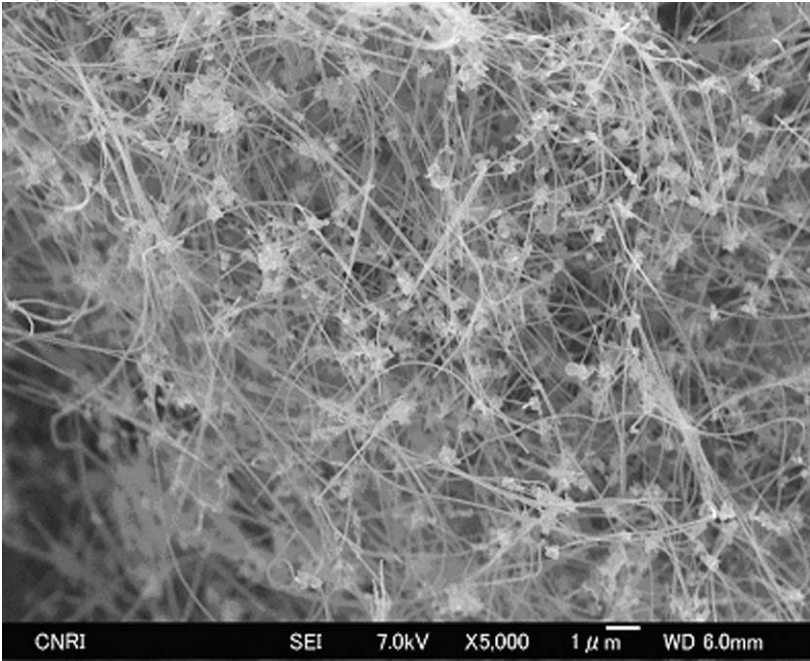
【図7】



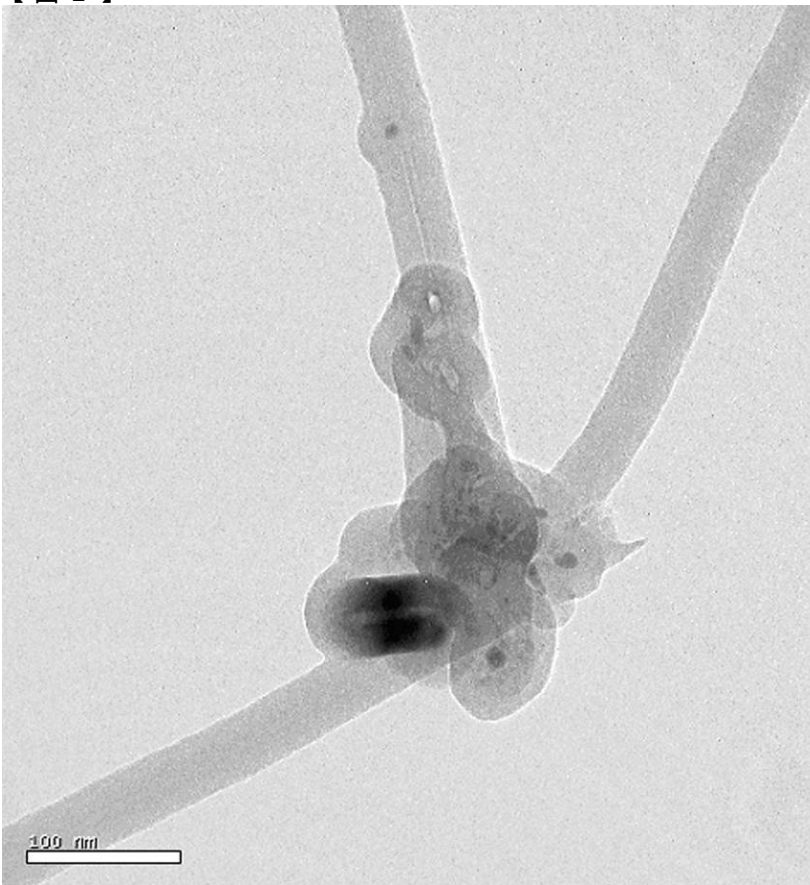
【図8】



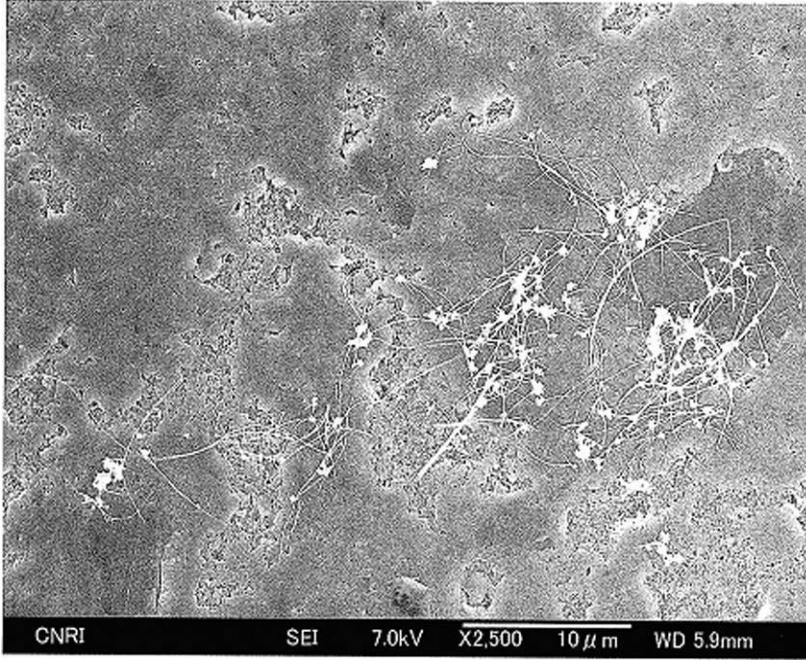
【 図 1 】



【 図 2 】

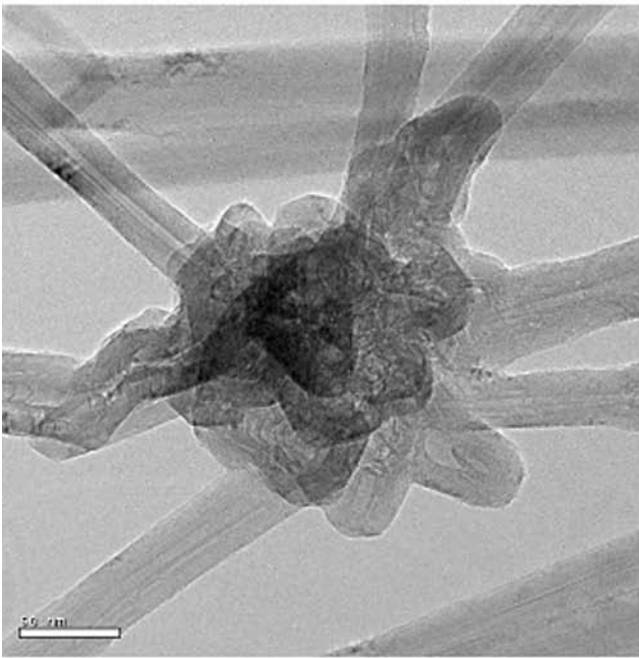


【 図 3 】

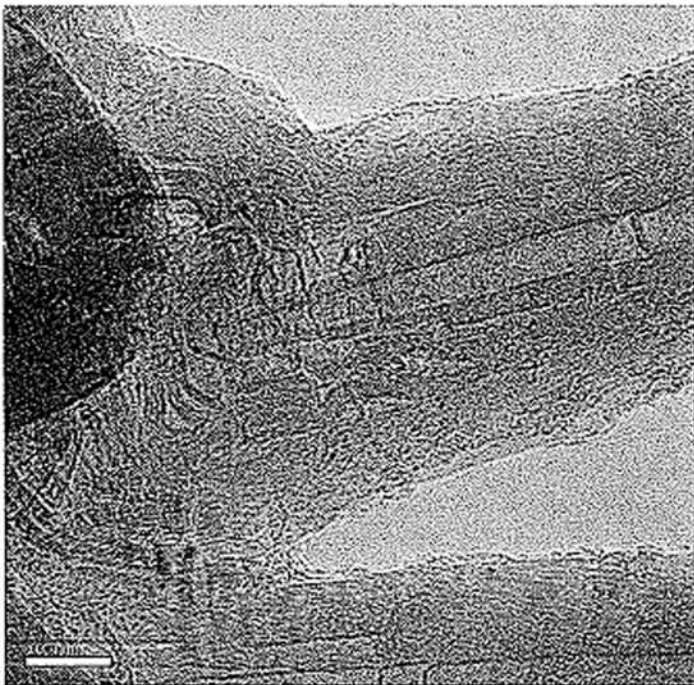


【 図 4 】

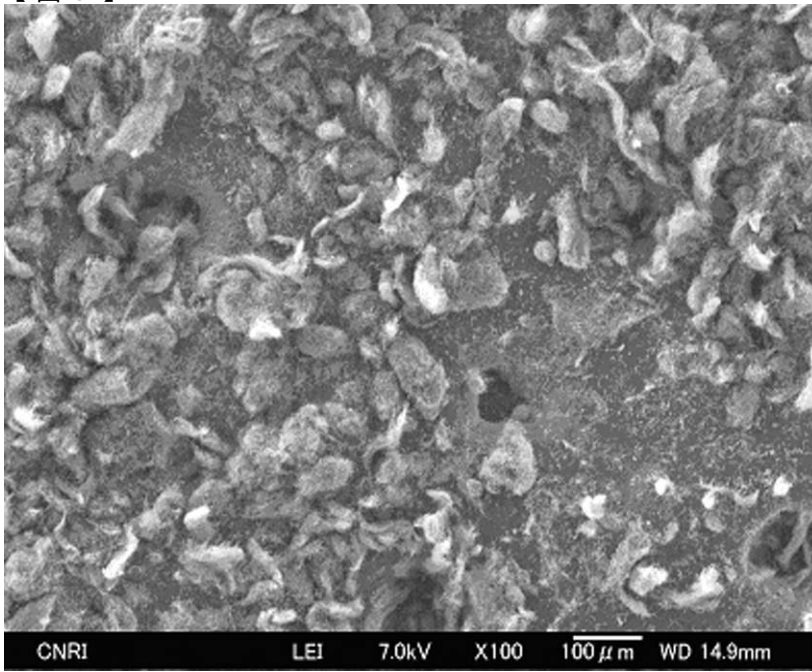
(a)



(b)



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 大久保 毅
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
- (72)発明者 単 佳義
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産ナノテク研究所内
- (72)発明者 山内 明
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産IP内
- (72)発明者 永島 学
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 株式会社物産IP内
- Fターム(参考) 4J002 AA011 BB141 DA016 FA046 FD097 FD116