

(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2007-138039

(P2007-138039A)

(43) 公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00 ZAB	4F301
DO1F 9/127 (2006.01)	DO1F 9/127	4J002
CO8K 7/02 (2006.01)	CO8K 7/02	4L037
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
CO8J 11/06 (2006.01)	CO8J 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2005-334471 (P2005-334471)	(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11月18日 (2005.11.18)	(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

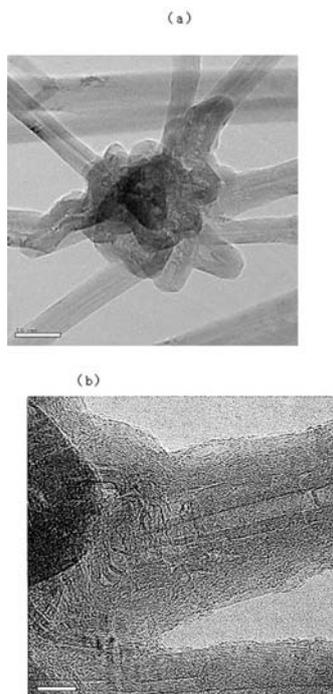
(54) 【発明の名称】 リサイクル複合材料

(57) 【要約】

【課題】前記元々の複合材料と同程度の特性を発揮することができ、かつ安価で簡便に生成することができるリサイクル複合材料を提供することを課題とする。

【解決手段】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を呈しており、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を、マトリックス中に含有してなる複合材料の廃棄物を原料とし、当該複合材料の廃棄物中に含有されるマトリックスと同種および/または異種のマトリックスを追加・混練することにより形成されたことを特徴とするリサイクル複合材料。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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を呈しており、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を、マトリックス中に含有してなる複合材料の廃棄物を原料とし、

当該複合材料の廃棄物中に含有されるマトリックスと同種および/または異種のマトリックスを追加・混練することにより形成されたことを特徴とするリサイクル複合材料。

【請求項 2】

前記原料となる廃棄物中に含有さ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 であることを特徴とする請求項 1 に記載のリサイクル複合材料。 10

【請求項 3】

前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、嵩密度が、0.0001 ~ 0.05 g/cm^3 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリサイクル複合材料。

【請求項 4】

前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、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 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。

【請求項 5】

前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、空気中での燃焼開始温度が 750 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。 20

【請求項 6】

前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維の結合箇所において、前記粒状部の粒径が、前記炭素繊維の外径よりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。

【請求項 7】

前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、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 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。 30

【請求項 8】

前記原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックスが有機ポリマーを含むものである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。

【請求項 9】

前記原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックスが無機材料を含むものである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。

【請求項 10】

前記原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックスが金属を含むものである請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。 40

【請求項 11】

前記原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックス中に、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維および炭素繊維からなる群から選ばれた少なくとも一種の充填剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載のリサイクル複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、いわゆるリサイクル複合材料に関するものである。詳しく述べると、本発明は、マトリックス中に柔軟で強度が高く、強靱な特殊構造を有する微細炭素繊維構造体を配合してなる複合材料を原料とするリサイクル複合材料に関する。

【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。

【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う。なお、炭素繊維では、繊維径が細かい方が同量の繊維を加えた場合にマトリックス樹脂と繊維との間の接触面積が大きくなるため導電性付与効果に優れることが期待される。

【0006】

炭素繊維は、現在、最終フィラメントにおいて炭素原子の異方性シートの良い配向が確保されるように、注意深く維持した引張り力の下で前駆物質たる有機ポリマー、特にセルロース又はポリアクリロニトリルの連続フィラメントを制御下に熱分解することによって製造されており、炭化における重量損失や炭化速度が遅いなどのため高価になる。

【0007】

さらに、近年、炭素繊維に関する別のものとして、カーボンナノチューブ(以下、「CNT」とも記す。)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、その特異な電氣的性質とともに、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、各種樹脂、セラミックス、金属等の固体材料、あるいは燃料油、潤滑剤等の液体材料中に、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。例えば、特許文献1や特許文献2には、CNTを樹脂マトリックス中に配合した複合材料が開示されている。

【0009】

しかしながら、微細なCNTを樹脂マトリックス中に配合するにあっては、CNTが塊となってしまう、マトリックス中に均一に分散させることが困難であった。また、均一分

10

20

30

40

50

散が困難な中で所望の物性を発揮させるためには、相当量のCNTをマトリックス中に配合しなければならず、そうするとマトリックス本来の物性が損なわれる場合があった。

【0010】

さらに、微細なCNTはその製造過程が複雑であり、その分コスト高となる傾向があり、従って、前記の如く相当量のCNTをマトリックス中に配合することは、コスト面からも適当ではなかった。

【0011】

ところで、近年の環境問題等に鑑み、CNTをはじめ種々の素材を複合した複合材料の分野においても、そのリサイクル(再利用)について種々の研究開発が行われている。

【0012】

しかしながら、CNTを含有する複合材料にあっては、再利用する際にCNTが凝集してしまうことが多く、元々の複合材料(つまりヴァージン複合材料)と同程度の性能を再現しようとした場合、凝集したCNTを再度分散させる工程が必要となり、手間とコストがかかってしまう。また、凝集したCNTを再度分散するためには、ボールミルなどを用いて混練する必要があり、そうするとCNTの構造を破壊してしまいヴァージンCNTと同程度の性能を再現することが不可能となる可能性もあった。

【特許文献1】特許第2862578号公報

【特許文献2】特開2004-119386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、このような状況下においてなされたものであり、前記元々の複合材料と同程度の特性を発揮することができ、かつ安価で簡便に生成することができるリサイクル複合材料を提供することを主たる課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

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、再利用された場合であっても、マトリックス中に配合された炭素繊維が凝集することなく、元々の複合材料での分散状態を維持することができ、その結果、元々の複合材料において発揮した性能と同等の性能を発揮でき、加えて、再利用の際に手間やコストがかからなくするためには、元々の複合材料に含有されている炭素繊維として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ることを見出し、本発明に到達したものである。

【0015】

すなわち、上記課題を解決する本発明は、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を呈しており、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を、マトリックス中に含有してなる複合材料の廃棄物を原料とし、当該複合材料の廃棄物中に含有されるマトリックスと同種および/または異種のマトリックスを追加・混練することにより形成されたことを特徴とするリサイクル複合材料である。

【0016】

本発明はまた、前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、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上記リサイクル複合材料を示すものである。

【0017】

本発明はさらに、前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、嵩密度が、0.0001~0.05g/cm³であることを特徴とする上記リサイクル複合材料を示すものである。

10

20

30

40

50

【0018】

本発明はまた、前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、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上記リサイクル複合材料を示すものである。

【0019】

本発明はまた、前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、空気中での燃焼開始温度が750以上であることを特徴とする上記リサイクル複合材料を示すものである。

【0020】

本発明はまた、前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維の結合箇所において、前記粒状部の粒径が、前記炭素繊維の外径よりも大きいことを特徴とする上記リサイクル複合材料を示すものである。

10

【0021】

本発明はまた、前記原料となる廃棄物中に含有される炭素繊維構造体は、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上記リサイクル複合材料を示すものである。

【0022】

本発明はまた、原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックスが有機ポリマーを含むものである上記リサイクル複合材料を示すものである。

20

【0023】

本発明はまた、原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックスが無機材料を含むものである上記リサイクル複合材料を示すものである。

【0024】

本発明はまた、原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックスが金属を含むものである上記リサイクル複合材料を示すものである。

【0025】

本発明はまた、原料となる廃棄物中に含有されるマトリックス、および追加・混練されるマトリックス中に、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維および炭素繊維からなる群から選ばれた少なくとも一種の充填剤をさらに含むことを特徴とする上記リサイクル複合材料を示すものである。

30

【発明の効果】

【0026】

本発明においては、リサイクル複合材料の原料となるいわゆるヴァージン複合材料に配合されている炭素繊維構造体が、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、当該ヴァージン複合材料をリサイクル（再利用）した場合であっても、当該炭素繊維構造体が疎な構造を残したままで容易に分散状態を維持することができ、リサイクル複合材料を構成するマトリックス中に、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。つまり、本発明のリサイクル複合材料は、リサイクルに際しては、劣化したマトリックスを追加等し、その後簡単な混練工程を行うのみで形成され、リサイクル前のヴァージン複合材料とほぼ同等の性能を有するリサイクル複合材料である。

40

【0027】

なお、本発明のリサイクル複合材料の原料となるいわゆるヴァージン複合材料にあっては、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。従って、本発明のリサイクル複

50

合材料は、これと同様の電気伝導性、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複合材料である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

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。

【0029】

まず始めに本発明のリサイクル複合材料の原料となるいわゆるヴァージン複合材料について説明する。

【0030】

本発明のリサイクル複合材料の原料となるいわゆるヴァージン複合材料は、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を、全体の0.1~30質量%の割合でマトリックス中に含有することを特徴するものである。

【0031】

ヴァージン複合材料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。

【0032】

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、曲がりやすく、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り、また、これがリサイクルされた場合にあっても依然として疎な構造を採りやすくなる。

【0033】

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 1.89g/cm^3 から 2.1g/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。従って、これをリサイクルする際に再度の混練工程を行った場合であっても、当該炭素繊維の構造が破壊されることがない。

【0034】

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。

【0035】

そしてヴァージン複合材料において用いられ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

10

20

30

40

50

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、再利用しても当該導電特性を維持することができる。

【0036】

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。

10

20

【0037】

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。

【0038】

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。）。

30

【0039】

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。

【0040】

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。

40

【0041】

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、従って、

50

これをリサイクルする際に混練工程を行っても問題となることがない。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。

【0042】

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。

10

【0043】

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 $0.2 < 1$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.99$ 、より好ましくは $0.7 \sim 0.98$ 程度である。

【0044】

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、たとえばこれをリサイクルする際に行われる混練工程においても、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。

20

【0045】

また、本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料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 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $60 \sim 90 \mu\text{m}$ 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。

30

【0046】

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 $50 \mu\text{m}$ 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、 $100 \mu\text{m}$ を超えるものであると、例えば、ヴァージン複合材料を構成するマトリックス中へ混練、およびリサイクル複合材料を形成する際の混練の際に大きな粘度上昇が起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。

40

【0047】

また本発明に係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、 $0.5 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 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、 $0.5 \mu\text{m}$ 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

50

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 $300\mu\text{m}$ 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、およびこれをリサイクルする際に、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。

【0048】

さらに、本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料に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 $0.0001\sim 0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、より好ましくは $0.001\sim 0.02\text{g}/\text{cm}^3$ であることが望ましい。嵩密度が $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ 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。

10

【0049】

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 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 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、およびこれを用いたりリサイクル複合材料に、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。

20

【0050】

また、本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料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 1580cm^{-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、 1360cm^{-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。

30

【0051】

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。

【0052】

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。

40

【0053】

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。

【0054】

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

50

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。

【0055】

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。

【0056】

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、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、組み合わせることで可能であり、おおよび/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。

【0057】

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 $1 \sim 200$ 、さらに好ましくは $3 \sim 100$ 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。

【0058】

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。

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

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

10

20

30

40

50

する。

【0062】

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。

10

20

【0063】

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。

【0064】

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。

30

【0065】

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

40

50

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。

【0066】

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る1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。

10

【0067】

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、タール分および触媒金属を含んでいる。

【0068】

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。

20

【0069】

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。

【0070】

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。

30

【0071】

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50～100μm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か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。

【0072】

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、これらを活かして後述するような樹脂、セラミックス、金属等の固体材料に対する複合材料用フィラーとして広い範囲に利用でき、本発明のリサイクル複合材

40

50

料の原料となる、いわゆるヴァージン複合材料とすることができる。

【0073】

次に、本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料において、前述のごとき炭素繊維構造体を分散させるマトリックスとしては、有機ポリマー、無機材料、金属等が好ましく使用することができ、有機ポリマーが最も好ましい。

【0074】

有機ポリマーとして、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エラストマーが挙げられる。

10

【0075】

また、有機ポリマーは、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。

20

【0076】

すなわち、マトリックスが、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、ビニリデン繊維、ビニロン繊維、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、ポリウレタン系塗料、シリコン系塗料、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。

30

【0077】

無機材料としては、例えばセラミック材料又は無機酸化物ポリマーからなる。好ましい具体例としては、カーボンカーボンコンポジットなどの炭素材料、ガラス、ガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミクス並びに他の耐火性セラミクス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化ケイ素及び窒化ホウ素が挙げられる。

【0078】

また、マトリックスが金属である場合、適切な金属としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タンゲステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。

40

【0079】

さらに、本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料には、上述した炭素繊維構造体に加えて他の充填剤を含んでもよく、そのような充填剤としては例えば、金属微粒子、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、ガラス繊維、炭素繊維などが挙げられ、これらを一種または二種以上組み合わせ用いることができる。

【0080】

50

本発明の本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料は、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。

【0081】

その量は、複合材料の用途やマトリックスによって異なるが、凡そ0.1%~30%である。0.1%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。30%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。本発明の複合材料においては、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、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複合材料となるものである。

10

【0082】

さらに、本発明のリサイクル複合材料の原料となるヴァージン複合材料に関して、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、もちろん、これらに何ら限定されるものではない。

【0083】

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、例えば包装材料、ガasket、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。

20

【0084】

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。

【0085】

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。

【0086】

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。

30

【0087】

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。

【0088】

このほか、従来の炭素繊維、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。

【0089】

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。

40

【0090】

次に、上述してきたいわゆるヴァージン複合材料の廃棄物を用いて本発明のリサイクル複合材料を製造する方法について説明する。

【0091】

本発明のリサイクル複合材料は、上述してきたいわゆるヴァージン複合材料の廃棄物を原料とし、当該複合材料の廃棄物中に含有されるマトリックスと同種および/または異種のマトリックスを追加・混練することにより形成される。

50

【0092】

なおここで、いわゆるヴァージン複合材料とは、本発明のリサイクル複合材料からみて、その原料となる複合材料の総称であり、厳密な意味で新規な複合材料であることを意味するものではない。つまり、本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料が既に一回または複数回リサイクルされた後の複合材料であっても、本発明のリサイクル複合材料からみて、その原料となる場合には、当該リサイクル後の複合材料もいわゆるヴァージン複合材料となる。

【0093】

原料となる複合材料の廃棄物中に含有される炭素繊維は、上述の如く種々の特徴を有する新規な炭素繊維であり、リサイクルに適した炭素繊維である一方で、有機ポリマー等のマトリックスは長期間の使用により劣化する場合が多く、このようにマトリックスが劣化した場合には、通常複合材料そのものが廃棄処分となる場合がほとんどであった。本発明は、この点に着目し、当該廃棄物としての複合材料中に、劣化したマトリックスを補うべく、当該マトリックスと同種のマトリックスを追加・混練したり、廃棄物としての複合材料とは異なった用途に対応すべく、異種のマトリックスを追加・混練することに製造されるものである。

【0094】

ここで、本発明のリサイクル複合材料を製造する際に追加されるマトリックスの種類については、前述したヴァージン複合材料中に用いられるマトリックスの全てを用いることが可能であり、ここでの説明は省略する。

【0095】

また、ヴァージン複合材料中に用いられているマトリックスと同種または異種のマトリックスを追加した後に行う混練についても本発明は特に限定することはなく、一般的な混練手段（装置）を用いることができる。

【0096】

また、本発明のリサイクル複合材料を製造するにあつては、原料となるヴァージン複合材料の廃棄物を加熱処理することにより、不要な（劣化した）マトリックスを焼却処分し、改めて新規なマトリックスのみを用いてリサイクル複合材料を形成することも可能である。

【0097】

さらにまた、本発明のリサイクル複合材料を製造するにあつては、原料となるヴァージン複合材料の廃棄物に対し、新規なマトリックスを追加・混練するのみならず、各種必要な処理（例えば、洗浄処理など）を施してもよい。

【実施例】

【0098】

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。

【0099】

なお、以下において、各物性値は次のようにして測定した。

【0100】

<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。

【0101】

<嵩密度の測定>

10

20

30

40

50

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。

【0102】

<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。

【0103】

<TG 燃焼温度>

マックサイエンス製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。

【0104】

<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。

【0105】

<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。

【0106】

<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。

【0107】

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。

【0108】

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

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。

【0109】

<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

10

20

30

40

50

。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。

【0110】

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。

【0111】

<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。 10

【0112】

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。

【0113】

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

【0114】

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。

【0115】

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。 30

【0116】

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。

【0117】

<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、同抵抗計により体積抵抗率(\cdot cm)に換算し、平均値を算出した。 40

【0118】

<熱伝導率>

試験片所定の形状に切り出し、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率(W/mK)を測定した。

【0119】

(1)原料となる複合材料に用いられる炭素繊維構造体の合成例1

CV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。

【0120】

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 50

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。

【0121】

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、1850 NL/min、圧力は1.03 atmとした。

10

【0122】

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値が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

【0123】

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。

【0124】

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。

【0125】

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。

30

【0126】

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。

【0127】

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。

【0128】

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。

40

【0129】

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4.8%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

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。

【0130】

なお、合成例1で測定した各種物性値を、表2にまとめた。

【0131】

【表1】

粒度分布 (個)	合成例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

【0132】

【表2】

	合成例1
円相当平均径	72.8 μm
高密度	0.0032g/cm ³
I _D /I _G 比	0.090
TG燃焼温度	786℃
(002)面間隔	3.383Å
粉体抵抗値 (at 0.5g/cm ³)	0.0173 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.8g/cm ³)	0.0096 $\Omega \cdot \text{cm}$
粉体抵抗値 (at 0.9g/cm ³)	0.0083 $\Omega \cdot \text{cm}$
復元後の密度	0.25 g/cm ³

20

(2) 原料となる複合材料の製造

表3に示す配合にて、ポリカーボネート樹脂（バンライトL-1225L、帝人化成（株）製）あるいはポリアミド樹脂（レオナ1300S、旭化成（株）製）と合成例1にて合成した炭素繊維構造体を、ベント式二軸押し出し機（TEM35、東芝機械（株）製）にて溶融混合し、ペレットを製造した。得られたペレットを、120 で10時間乾燥した後、所定の成形条件で射出成形して試験片を得た。この試験片を用いて体積抵抗率及び熱伝導率を測定した。その結果を表3に示す。

【0133】

(3) 比較例の原料となる複合材料の製造

表4に示す配合にて、ポリカーボネート樹脂（バンライトL-1225L、帝人化成（株）製）あるいはポリアミド樹脂（レオナ1300S、旭化成（株）製）とカーボンブラック（#3350B、三菱化学（株）製）を、ベント式二軸押し出し機（TEM35、東芝機械（株）製）にて溶融混合し、ペレットを製造した。得られたペレットを、120 で10時間乾燥した後、所定の成形温度で射出成形して試験片を得た。この試験片を用いて体積抵抗率及び熱伝導率を測定した。その結果を表4に示す。

40

【0134】

【表 3】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
ポリカーボネート	100	100	100			
ポリアミド66				100	100	100
炭素繊維構造体	5	10	20	5	10	20
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3.7×10^3	8.6×10^1	5.6×10^1	8.9×10^3	2.3×10^2	1.8×10^1
熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	1.2	2.2	3.1	1.1	2.1	2.9

10

【0135】

【表 4】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
ポリカーボネート	100	100	100			
ポリアミド66				100	100	100
カーボンブラック	5	10	20	5	10	20
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$
熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	0.06	0.09	0.15	0.05	0.09	0.16

20

(4) 前記(2)の複合材料のリサイクル実験(実施例)

30

前記表3に示した複合材料を溶融し、これに当該複合材料中に用いられているマトリックスと同種のマトリックスを追加・混練して本発明の実施例としてのリサイクル複合材料を形成した(1回リサイクル)。その結果を表7に示す。またさらに、リサイクル複合材料をさらに溶融し、マトリックスの追加・混練するリサイクル工程を30回繰り返して、本発明の実施例としてのリサイクル複合材を形成した(30回リサイクル)。その結果も表5に合わせて示す。

【0136】

(5) 前記(3)の複合材料のリサイクル実験(比較例)

40

前記表4に示した複合材料を溶融し、これに当該複合材料中に用いられているマトリックスと同種のマトリックスを追加・混練して比較例としてのリサイクル複合材料を形成した(1回リサイクル)。その結果を表8に示す。またさらに、リサイクル複合材料をさらに溶融し、マトリックスの追加・混練するリサイクル工程を30回繰り返して、比較例としてのリサイクル複合材を形成した(30回リサイクル)。その結果も表6に合わせて示す。

【0137】

【表 5】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
1 回リサイクル複合材料の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3.9×10^3	8.8×10^1	5.7×10^1	9.0×10^3	2.4×10^2	1.9×10^1
1 回リサイクル複合材料の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	1.2	2.2	3.1	1.1	2.1	2.8
10 回リサイクル複合材料の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	5.8×10^3	1.1×10^2	8.7×10^1	2.4×10^4	4.9×10^2	7.9×10^1
10 回リサイクル複合材料の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	1.1	2.0	2.9	1.0	1.9	2.6
30 回リサイクル複合材料の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	9.8×10^3	5.1×10^2	2.3×10^2	7.6×10^4	9.9×10^2	3.8×10^2
30 回リサイクル複合材料の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	0.9	1.9	2.7	0.8	1.7	2.4

10

20

【0138】

【表 6】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
1 回リサイクル複合材料の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{10}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{10}$
1 回リサイクル複合材料の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	0.04	0.06	0.10	0.03	0.06	0.11
10 回リサイクル複合材料の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{12}$	$> 10^{13}$	$> 10^{13}$	$> 10^{12}$
10 回リサイクル複合材料の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	0.03	0.04	0.08	0.02	0.04	0.08
30 回リサイクル複合材料の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	$> 10^{13}$	$> 10^{14}$	$> 10^{14}$	$> 10^{13}$
30 回リサイクル複合材料の熱伝導率 ($\text{W/m} \cdot \text{K}$)	0.06	0.09	0.15	0.05	0.09	0.16

30

40

【図面の簡単な説明】

【0139】

【図 1】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられる炭素繊維構造体の中間体の SEM 写真である。

【図 2】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられる炭素繊維構造

50

体の中間体のTEM写真である。

【図3】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられる炭素繊維構造体のSEM写真である。

【図4】(a)(b)は、それぞれそれぞれ本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられる炭素繊維構造体のTEM写真である。

【図5】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられる炭素繊維構造体のSEM写真である。

【図6】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられ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】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料中に用いられ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。

10

【図8】本発明のリサイクル複合材料の原料となる複合材料の光学顕微鏡写真である。

【図9】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。

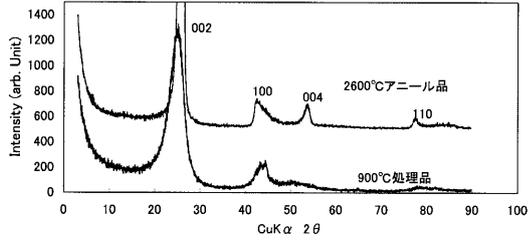
【符号の説明】

【0140】

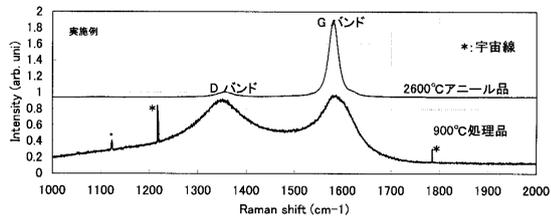
- 1 生成炉
- 2 導入ノズル
- 3 衝突部
- 4 原料ガス供給口
- a 導入ノズルの内径
- b 生成炉の内径
- c 衝突部の内径
- d 生成炉の上端から原料混合ガス導入口までの距離
- e 原料混合ガス導入口から衝突部の下端までの距離
- f 原料混合ガス導入口から生成炉の下端までの距離

20

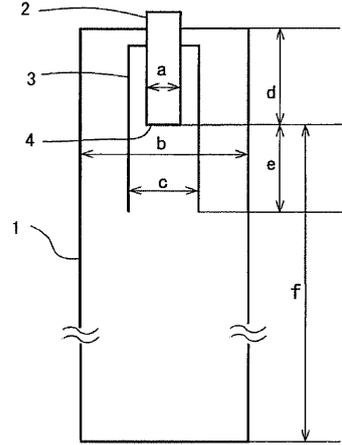
【 図 6 】



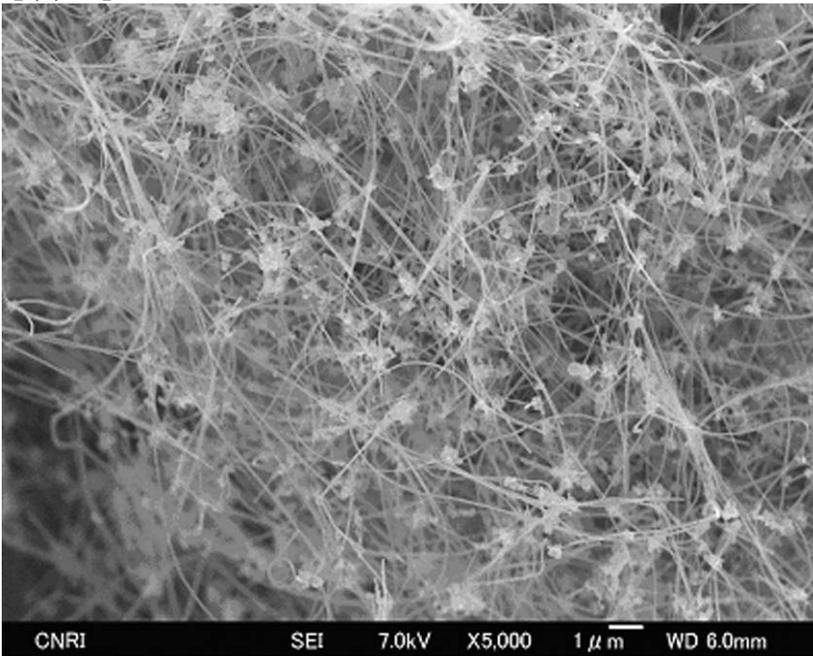
【 図 7 】



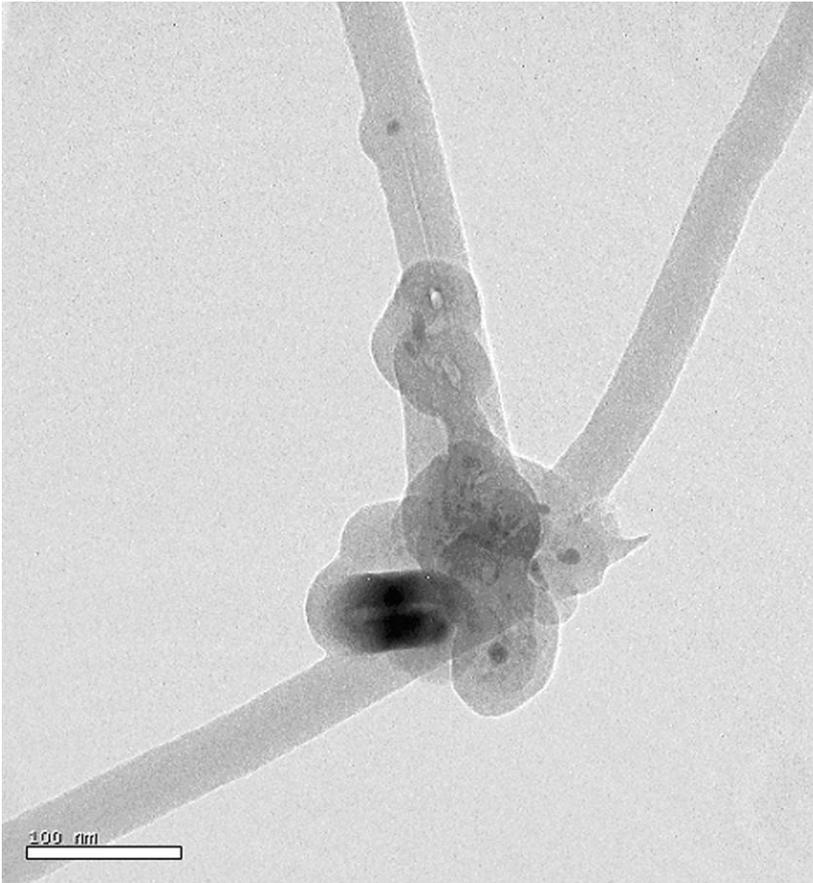
【 図 9 】



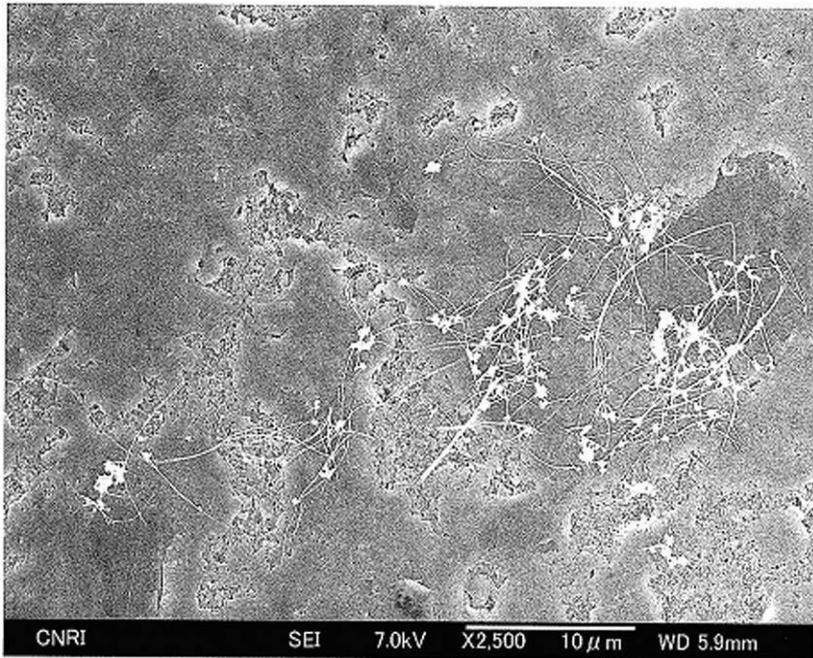
【 図 1 】



【 図 2 】

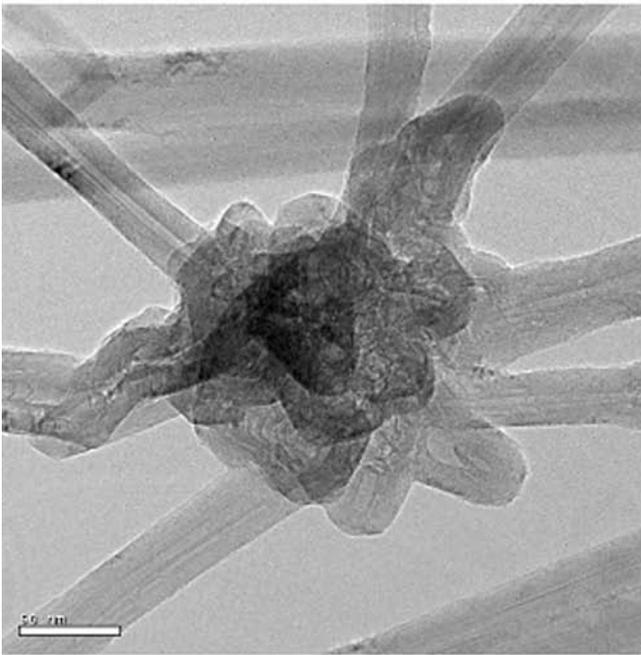


【 図 3 】

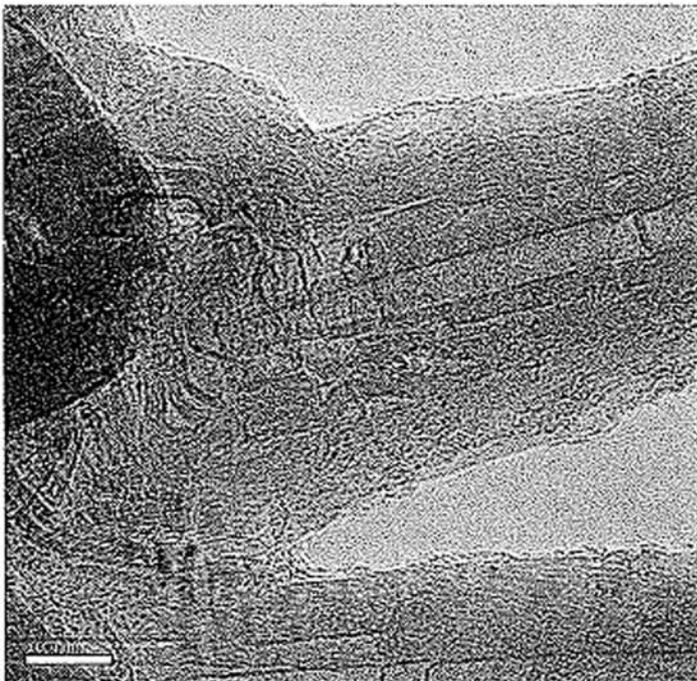


【 図 4 】

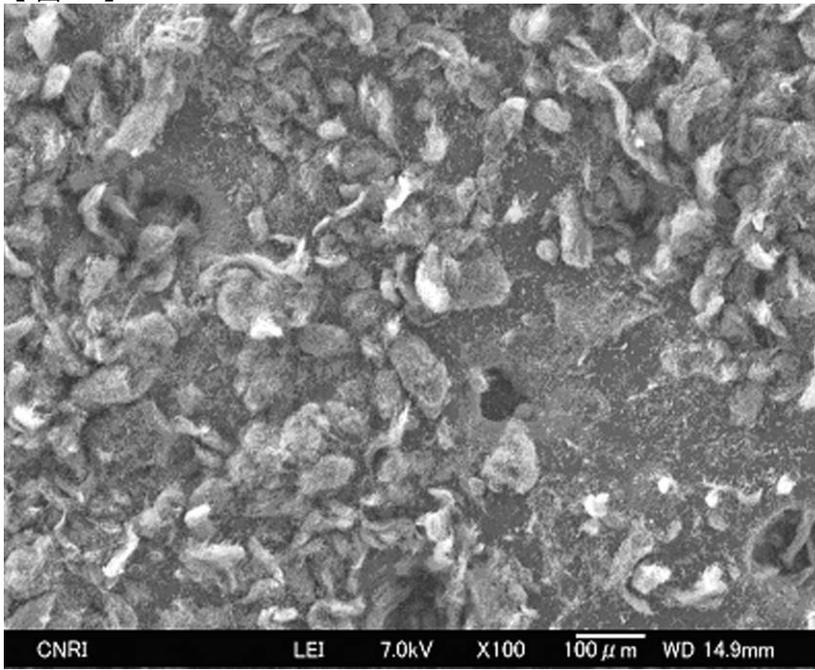
(a)



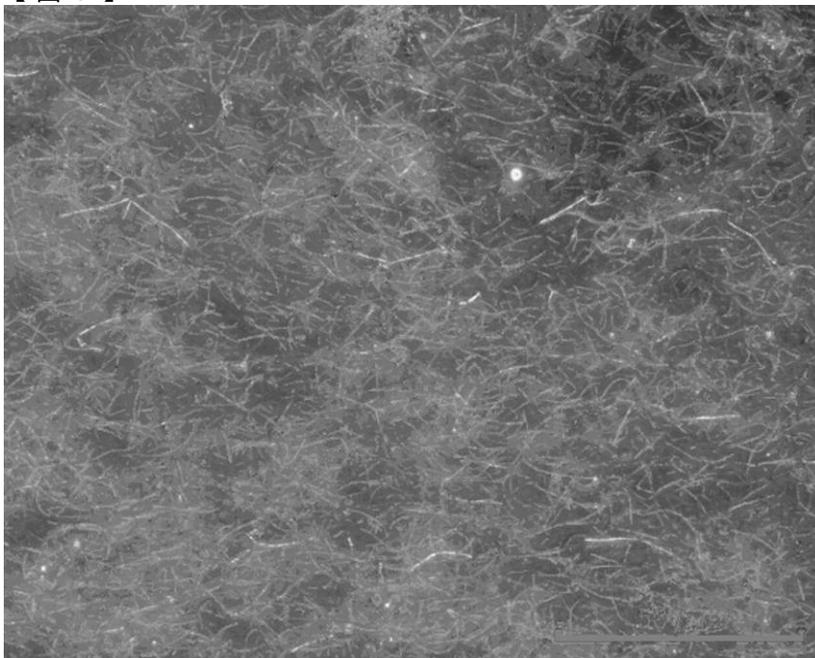
(b)



【 図 5 】



【 図 8 】



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) 4F301 AA11 AA21 AB02 BC00 BF15 BF31 CA09 CA32
4J002 AA011 AA021 AB011 AB021 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091
AC121 AC141 BB031 BB121 BB171 BC031 BD041 BE021 BF021 BG041
BG051 CB001 CC031 CC161 CC181 CD001 CF061 CF211 CG001 CH071
CH091 CK011 CK021 CL001 CL061 CM041 CP001 DA016 DA017 DA037
DE237 DJ017 DL007 FA046 FA047 FD016 FD017
4L037 CS03 FA02 FA04 FA05 FA12 FA20 PA09 PA13 UA12