

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810128825.6

B29C 70/28 (2006.01)
C08J 3/21 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年12月24日

[11] 公开号 CN 101327653A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 33/12 (2006.01)

B29K 101/00 (2006.01)

B29K 307/04 (2006.01)

[22] 申请日 2008.6.20

[21] 申请号 200810128825.6

[30] 优先权

[32] 2007.6.22 [33] JP [31] 165363/2007

[71] 申请人 日精树脂工业株式会社

地址 日本长野县

[72] 发明人 小塚诚 小林恒司 高桥幸彦

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 姚 晖 陈建全

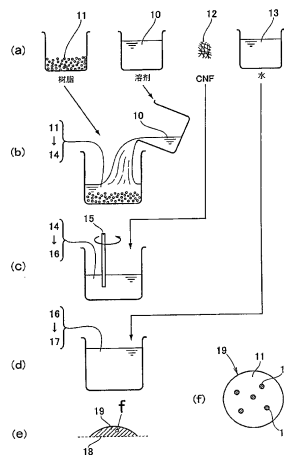
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 8 页

[54] 发明名称

被树脂包覆的碳纳米材料的制造方法和碳纳米复合树脂成形品的制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种被树脂包覆的碳纳米材料的制造方法。将树脂材料(11)和有机溶剂(10)混合,获得树脂分散溶液(14)。在树脂分散溶液中加入碳纳米材料(12),搅拌碳纳米材料以使其充分分散。在碳纳米材料·树脂分散溶液(16)中添加水(13),获得水相化溶液(17)。将水相化溶液用滤纸(18)进行过滤,则 THF 与水一起被除去。将剩余部分干燥,获得被树脂包覆的碳纳米材料(19)。



1. 一种被树脂包覆的碳纳米材料的制造方法，其由下述步骤组成：准备以四氢呋喃为主成分的有机溶剂、溶解于该有机溶剂的树脂材料、碳纳米材料和水步骤；通过将所述有机溶剂和所述树脂材料混合，使树脂材料溶解于有机溶剂中而获得树脂分散溶液的步骤；向得到的树脂分散溶液中添加所述碳纳米材料并进行搅拌，以获得碳纳米材料·树脂分散溶液的步骤；向得到的碳纳米材料·树脂分散溶液中添加水，使所述有机溶剂转移至水相的溶剂水相化工序；和将水相化溶液干燥以除去所述有机溶剂，从而获得被树脂包覆的碳纳米材料的步骤。

2. 根据权利要求1所述的制造方法，其中，所述搅拌步骤中的搅拌是机械搅拌。

3. 根据权利要求1所述的制造方法，其中，所述树脂材料包含选自聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂和聚甲基丙烯酸甲酯树脂之中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的制造方法，其中，所述碳纳米材料在所述被树脂包覆的碳纳米材料中所占的比例为3~20质量%。

5. 根据权利要求1所述的制造方法，其中，所述碳纳米材料是未进行石墨化处理的未石墨化碳纳米材料。

6. 一种碳纳米复合树脂成形品的制造方法，其由下述步骤组成：准备以四氢呋喃为主成分的有机溶剂、溶解于该有机溶剂的树脂材料、碳纳米材料和水步骤；通过将所述有机溶剂和所述树脂材料混合，使树脂材料溶解于有机溶剂中而获得树脂分散溶液的步骤；向得到的树脂分散溶液中添加所述碳纳米材料并进行搅拌，以获得碳纳米材料·树脂分散溶液的步骤；向得到的碳纳米材料·树脂分散溶液中添加水，使所述有机溶剂转移至水相的溶剂水相化工序；将水相化溶液干燥以除去所述有机溶剂，从而获得被树脂包覆的碳纳米材料的步骤；准备得到的被树脂包覆的碳纳米

材料的步骤;和将该被树脂包覆的碳纳米材料进行注射成形而获得碳纳米复合树脂成形品的步骤。

7. 根据权利要求6所述的制造方法,其中,所述搅拌步骤中的搅拌是机械搅拌。

8. 根据权利要求6所述的制造方法,其中,所述树脂材料包含选自聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂和聚甲基丙烯酸甲酯树脂之中的至少一种。

9. 根据权利要求6所述的制造方法,其中,所述碳纳米材料在所述被树脂包覆的碳纳米材料中所占的比例为3~20质量%。

10. 根据权利要求6所述的制造方法,其中,所述碳纳米材料是未进行石墨化处理的未石墨化碳纳米材料。

被树脂包覆的碳纳米材料的制造方法 和碳纳米复合树脂成形品的制造方法

技术领域

本发明涉及树脂材料和碳纳米材料的混合技术。

背景技术

近年来，将称为碳纳米材料的特殊的碳纤维混入塑料中而形成导电性塑料、或者混入熔融金属中而形成纤维强化金属的技术受到了关注。

图 8 表示碳纳米纤维的示意图。作为碳纳米材料的一种的碳纳米纤维 110 是将排列为六角网眼状的碳原子片卷成筒状的形态的材料，其直径 D 为 1.0nm （纳米） $\sim 150\text{nm}$ ，是纳米级，所以称为碳纳米材料。另外，长度 L 是数 $\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

碳原子排列为立方晶格状的材料是金刚石，并且金刚石是极硬的物质。碳纳米纤维 110 由于与金刚石同样具有规则的结晶结构，所以机械强度大。另外，由于碳导电性好，所以可用于电极等中。

但是，如上所述，由于碳纳米材料是超微细的，如果与微米级的碳粉末比较，具有易于凝集而难以分散的特性，所以很难处理。

因此，本申请人先前在特开 2005—298553 号公报中提出了促进树脂材料和碳纳米材料混合的技术。图 9 表示 2005—298553 号的技术。

参考图 9，步骤（以下简称为 ST）101：首先，准备规定量的树脂材料和碳纳米材料。树脂材料优选粉末或粉状物等表面积大的形态的材料。

ST102：将树脂材料和碳纳米材料放入混合器中，边使树脂材料的整个表面保持为软化温度边进行混合。这样可以获得树脂材料和碳纳米材料的混合物。

树脂材料的整个表面软化的温度在树脂材料是聚丙烯时，其熔点温度是 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ ，加热温度设为 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。如果树脂材料是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），则优选其熔点温度是 $253\sim 265^{\circ}\text{C}$ ，加热温度设为 $200\sim 210^{\circ}\text{C}$ 。

图 10 表示由本发明方法得到的混合物的示意图。混合物 110 是在树脂材料 111 的表面上附着有无数的碳纳米材料 112。

由于在树脂材料 111 的周围附着碳纳米材料 112，所以不必担心碳纳米材料 112 彼此凝集，结果，可以使碳纳米材料 112 均匀地分散在树脂材料中。

使用这样的混合物 110 进行注射成形，获得了树脂成形品，结果观察到强度提高了一定程度。但是，该强度提高的幅度并没有大到期望的程度。其原因是，在将混合物 110 投入到注射成形机的加热筒中进行混炼的阶段（增塑、计量工序的初期阶段），附着在树脂材料 111 上的碳纳米材料 112 的一部分脱落。而且，一般认为脱落的碳纳米材料 112 在分散到树脂中之前就凝集了。

因此，要求一种可代替以往的混合技术（加热混合技术，以下称为加热法。）的混合技术。

发明内容

本发明的目的在于提供一种可以进一步提高成形品的强度的树脂材料和碳纳米材料的新型混合技术。

根据本发明的一个方面，提供一种被树脂包覆的碳纳米材料的制造方法，其由下述步骤组成：准备以四氢呋喃为主成分的有机溶剂、溶解于该有机溶剂的树脂材料、碳纳米材料和水的步骤；通过将上述有机溶剂和上述树脂材料混合，使树脂材料溶解于有机溶剂中获得树脂分散溶液的步骤；向得到的树脂分散溶液中添加上述碳纳米材料并进行搅拌，以获得碳纳米材料·树脂（也记作碳纳米和树脂）分散溶液的步骤；向得到的碳纳米材料·树脂分散溶液中添加水，使上述有机溶剂转移至水相的溶剂水相化工序；和将水相化溶液干燥以除去上述有机溶剂，从而获得被树脂包覆的碳纳米材料的步骤。

这样一来，根据本发明的制造方法，完成了用树脂材料包覆碳纳米材料的目标。这是因为表面的树脂材料成为了隔壁，可以阻止碳纳米材料彼此的接触、凝集。为此，有必要使作为包覆材料的树脂材料形成液体。形成液状时需要溶剂，但是本发明中，考虑到毒性和后处理这两点，采用以

四氢呋喃为主成分的有机溶剂。以四氢呋喃为主成分的有机溶剂的毒性比较低。而且，通过将其与水混合，可以使其转移至水相，可以很容易除去。

在这种以四氢呋喃为主成分的有机溶剂中使树脂材料变为液状，在该溶液中混合碳纳米材料。这样，碳纳米材料被树脂材料包覆。之后，用水除去有机溶剂并进行干燥时，可以获得被树脂材料包覆的碳纳米材料。使用被树脂材料包覆的碳纳米材料进行注射成形时，可以获得高强度的成形品。

上述搅拌步骤中的搅拌优选以机械搅拌方式进行。机械搅拌是指用棒或叶片搅拌溶液。作为其它代表的搅拌方式有超声波搅拌。超声波搅拌与机械搅拌相比，搅拌作用格外强，可缩短搅拌时间。但是，实验的结果表明，根据树脂种类的不同有强度下降的现象。这可以认为是由于超声波引起树脂劣化，添加剂易于从树脂上脱落下来的原因。就这一点而言，如果是机械搅拌，则被树脂材料包覆的碳纳米材料可以以稳定的形态进行搅拌。

上述树脂材料优选包括选自聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂和聚甲基丙烯酸甲酯树脂之中的至少一种。聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂都易于获得，且廉价，而且是可溶于以四氢呋喃为主成分的有机溶剂的材料。

上述碳纳米材料在上述被树脂包覆的碳纳米材料中所占的比例优选为3~20质量%。为3质量%以上时，可获得高强度。另外，超过20质量%时，在没有达到最高拉伸屈服点时就断了，可判断强度明显下降。因此，碳纳米材料的添加量设为3~20质量%。

上述碳纳米材料的特征是优选为未进行石墨化处理的未石墨化碳纳米材料。未石墨化碳纳米材料与石墨化碳纳米材料相比，由于表面粗糙，所以易于与树脂材料缠绕，结果，可以期望强度提高。

根据本发明的另一个方面，提供一种碳纳米复合树脂成形品的制造方法，其由下述步骤组成：准备以四氢呋喃为主成分的有机溶剂、溶解于该有机溶剂的树脂材料、碳纳米材料和水的步骤；通过将上述有机溶剂和上述树脂材料混合，使树脂材料溶解于有机溶剂中而获得树脂分散溶液的步骤；向得到的树脂分散溶液中添加上述碳纳米材料并进行搅拌，以获得碳纳米材料·树脂分散溶液的步骤；向得到的碳纳米材料·树脂分散溶液中

添加水，使上述有机溶剂转移至水相的溶剂水相化工序；将水相化溶液干燥以除去上述有机溶剂，从而获得被树脂包覆的碳纳米材料的步骤；准备得到的被树脂包覆的碳纳米材料的步骤；和将该被树脂包覆的碳纳米材料进行注射成形而获得碳纳米复合树脂成形品的步骤。

这样一来，由于用被树脂包覆的碳纳米材料进行注射成形，所以确保了碳纳米材料的分散性，可以制造高强度的树脂成形品。

下面，对于本发明优选的几个实施例，根据添加的附图进行详细说明。

附图说明

图 1 是说明本发明的制造方法的工序的图。

图 2 是实施例 1~4 的流程图。

图 3 是比较例 1~2 的流程图。

图 4 是表示碳纳米材料的添加率和拉伸强度的相互关系的曲线图。

图 5 是实施例 5 的流程图。

图 6 是实施例 6 的流程图。

图 7 是表示碳纳米材料的添加率和拉伸强度的相互关系的曲线图。

图 8 是以往的碳纳米纤维的示意图。

图 9 是以往的制造流程图。

图 10 是由本发明方法得到的混合物的示意图。

具体实施方式

如图 1 (a) 中所示，准备以四氢呋喃 (THF) 为主成分的有机溶剂 10、溶解于该有机溶剂 10 的树脂材料 11、适量的碳纳米材料 12 和水 13。

树脂材料 11 如果是溶解于 THF 的树脂，则种类是任意的，但是，由于聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂和改性聚苯醚树脂易于获得且廉价，所以优选。树脂材料也可以是将二种以上的树脂材料混合形成的材料。

碳纳米材料 12 的量为与树脂材料 11 的和的 3~20 质量%是适量的。

接着，如图 1 (b) 中所示，将树脂材料 11 和有机溶剂 10 混合，使树脂材料 11 溶解于有机溶剂 10 而获得树脂分散溶液 14。混合可以是向树脂

材料 11 中注入有机溶剂 10 的方法和向有机溶剂 10 中投入树脂材料 11 的方法之中的任何一种。

接着，如图 1 (c) 中所示，在树脂分散溶液 14 中加入 (a) 中准备的碳纳米材料 12。然后，用搅拌棒 15 进行充分搅拌，以使碳纳米材料 12 分散。这样可以获得碳纳米材料·树脂分散溶液 16。搅拌棒 15 也可以是搅拌叶片。

这样，THF 的任务完成。因此，如图 1 (d) 中所示，在碳纳米材料·树脂分散溶液 16 中加入足够量的水 13，形成水相化溶液 17。这样一来，THF 转移至水相。

如图 1 (e) 中所示，将水相化溶液 17 用滤纸 18 进行过滤。这样，THF 与水一起被除去。剩余部分可以通过干燥除去。干燥的结果，获得被树脂包覆的碳纳米材料 19。

图 1 的 (f) 是 (e) 的 f 部放大图。被树脂包覆的碳纳米材料 19 是碳纳米材料 12 被大量的树脂材料 11 包覆形成的。

即，本发明是一种被树脂包覆的碳纳米材料的制造方法，其特征在于由下述工序组成：如图 1 (a) 中所示，准备以四氢呋喃为主成分的有机溶剂 10、溶解于该有机溶剂 10 的树脂材料 11、碳纳米材料 12 和水 13 的工序；如图 1 (b) 中所示，将上述有机溶剂 10 和上述树脂材料 11 混合，使树脂材料溶解于有机溶剂而获得树脂分散溶液 14 的树脂分散工序；如图 1 (c) 中所示，在得到的树脂分散溶液 14 中添加上述碳纳米材料 12，进行搅拌而获得碳纳米材料·树脂分散溶液 16 的搅拌工序；如图 1 (d) 中所示，在得到的碳纳米材料·树脂分散溶液 16 中添加水 13，使上述有机溶剂转移至水相的溶剂水相化工序；如图 1 (e) 中所示，将得到的水相化溶液 17 进行干燥，从而除去上述有机溶剂，获得被树脂包覆的碳纳米材料 19 的干燥工序。

以四氢呋喃为主成分的有机溶剂的毒性低。而且，通过将其与水混合，可以使其转移至水相，可以容易除去。

在这种以四氢呋喃为主成分的有机溶剂中使树脂材料变为液状，在该溶液中混合碳纳米材料。这样，碳纳米材料被树脂材料包覆。之后，用水除去有机溶剂并进行干燥，则可以获得被树脂材料包覆的碳纳米材料。

对于具体的树脂材料（聚碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、改性聚苯醚树脂），进行实验，可以确认本发明的制造方法的优越性。下面叙述该实验的详细内容。

实施例

下面叙述本发明的实施例。另外，本发明并不限于实施例。

图 2 是实施例 1~4 的流程图。准备 PC（聚碳酸酯树脂）56g~67.9g（ST01），向其中投入 THF 溶剂 500ml（ST02），获得树脂分散溶液（ST03）。在该树脂分散溶液中投入 CNF（碳纳米材料）2.1g~14g（ST04），进行机械搅拌 60 分钟（ST05），接着投入水（ST06），使 THF 溶液水相化（ST07）。将其过滤（ST08），进行干燥（ST09），获得块料。将该块料按照适合于注射成形材料的大小进行粉碎（ST10），再使其干燥（ST11）。将适当大小的注射成形材料供给至注射成形机，进行注射成形（ST12）。将得到的树脂成形品架在拉伸试验机上，计测拉伸强度（ST13）。

图 3 是比较例 1~2 的流程图，在图 2 的 ST05 和 ST06 之间追加超声波搅拌（ST26）。其它与图 2 相同，但是将步骤序号（ST）改变后，重复说明。

即，准备 PC（聚碳酸酯树脂）63g~67.9g（ST21），向其中投入 THF 溶剂 500ml（ST22），获得树脂分散溶液（ST23）。在该树脂分散溶液中投入 CNF（碳纳米材料）2.1g~7g（ST24），进行机械搅拌 60 分钟（ST25），再进行超声波搅拌 120 分钟（ST26）。

接着投入水（ST27），使 THF 溶液水相化（ST28）。将其过滤（ST29），进行干燥（ST30），获得块料。将该块料按照适合于注射成形材料的大小进行粉碎（ST31），再使其干燥（ST32）。将适当大小的注射成形材料供给至注射成形机，进行注射成形（ST33）。将得到的树脂成形品架在拉伸试验机上，计测拉伸强度（ST34）。

比较例 3~5:

为了进一步的比较，按照以往的技术（图 9）制造成形材料，用该材料制造树脂成形品，将得到的树脂成形品架在拉伸试验机上，计测拉伸强度。

将以上实施例 1~3 和比较例 1~5 的内容和结果归纳在表 1 中。

表 1

| | 材料 | | | 处理 | | | CNF | 拉伸强度 |
|-------|-------|-------|------|-----|----|-------|--------|---------|
| | PC | THF | CNF | 流程 | 加热 | 超声波搅拌 | PC+CNF | |
| 实施例 1 | 67.9g | 500ml | 2.1g | 图 2 | / | / | 3% | 67.3MPa |
| 实施例 2 | 66.5g | 500ml | 3.5g | 图 2 | / | / | 5% | 70.7MPa |
| 实施例 3 | 63g | 500ml | 7g | 图 2 | / | / | 10% | 72.3MPa |
| 实施例 4 | 56g | 500ml | 14g | 图 2 | / | / | 20% | 74.8MPa |
| 比较例 1 | 66.5g | 500ml | 3.5g | 图 3 | / | ○ | 5% | 64.7MPa |
| 比较例 2 | 63g | 500ml | 7g | 图 3 | / | ○ | 10% | 66.0MPa |
| 比较例 3 | 66.5g | / | 3.5g | 图 9 | ○ | / | 5% | 64.4MPa |
| 比较例 4 | 64.7g | / | 5.3g | 图 9 | ○ | / | 7.5% | 65.9MPa |
| 比较例 5 | 63g | / | 7g | 图 9 | ○ | / | 10% | 64.7MPa |

在实施例 1 中，准备 PC（聚碳酸酯）67.9g，THF 溶剂 500ml、CNF（碳纳米材料）2.1g，按照图 2 的要领进行处理。碳纳米材料的添加率（按照 CNF/（PC+CNF）进行计算。以下相同）是 3%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 67.3MPa。

在实施例 2 中，相对于实施例 1，把碳纳米材料的添加率设定为 5%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 70.7MPa。

在实施例 3 中，相对于实施例 1，把碳纳米材料的添加率设定为 10%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 72.3MPa。

在实施例 4 中，相对于实施例 1，把碳纳米材料的添加率设定为 20%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 74.8MPa。

在比较例 1 中，相对于实施例 2，追加超声波搅拌。

即，在比较例 1 中，准备聚碳酸酯 66.5g，THF 溶剂 500ml、碳纳米材料 3.5g，按照图 3 的要领进行处理。碳纳米材料的添加率是 5%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 64.7MPa。

在比较例 2 中，相对于比较例 1，把碳纳米材料的添加率设定为 10%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 66.0MPa。

比较例 3~5 是用以往的加热法得到的树脂成形品。

即，在比较例 3 中，准备聚碳酸酯 66.5g，碳纳米材料 3.5g，按照图 9 的要领进行处理。碳纳米材料的添加率是 5%。得到的树脂成形品的拉伸强

度是 64.4MPa。

在比较例 4 中，相对于比较例 3，把碳纳米材料的添加率设定为 7.5%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 65.9MPa。

在比较例 5 中，相对于比较例 3，把碳纳米材料的添加率设定为 10%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 64.7MPa。

把上述表的结果用曲线图表示。

图 4 是表示碳纳米材料的添加率和拉伸强度的相互关系的曲线图。将实施例 1~4 和比较例 1~2 和比较例 3~5 绘成曲线，结果实施例 1~4 获得了比比较例 1~5 高约 10% 的拉伸强度。


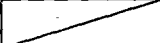
首先，由于实施例 1~4 比按照以往加热法的比较例 3~5 更优异，所以可以证明被树脂材料包覆的碳纳米材料的优异性。

另一方面，为了促进搅拌而追加了超声波搅拌的比较例 1~2 与比较例 3~5 是同等的，可以认为是由于进行超声波搅拌时引起树脂劣化，添加剂易于从树脂上脱落下来的原因。

下面，对把树脂材料设定为聚苯乙烯树脂时的实验（实施例 5）进行说明。

图 5 是实施例 5 的流程图，准备 PS（聚苯乙烯树脂）66.5g（ST41），向其中投入 THF 溶剂 500ml（ST42），获得树脂分散溶液（ST43）。在该树脂分散溶液中投入 CNF（碳纳米材料）3.5g（ST44），进行机械搅拌 60 分钟（ST45），接着投入水（ST46），使 THF 溶液水相化（ST47）。将其过滤（ST48），进行干燥（ST49），获得块料。将该块料按照适合于注射成形材料的大小进行粉碎（ST50），再使其干燥（ST51）。将适当大小的注射成形材料供给至注射成形机，进行注射成形（ST52）。将得到的树脂成形品架在拉伸试验机上，计测拉伸强度（ST53）。

表 2

| | 材料 | | | 处理 | | 拉伸强度 |
|-------|-------|---|------|-----|--|---------|
| | PS | THF | CNF | 流程 | 加热 | |
| 实施例 5 | 66.5g | 500ml | 3.5g | 图 5 |  | 45MPa |
| 比较例 6 | 66.5g |  | 3.5g | 图 9 | ○ | 42.4MPa |

在实施例 5 中，准备 PS（聚苯乙烯树脂）66.5g，THF 溶剂 500ml、碳纳米材料 3.5g，按照图 5 的要领进行处理。得到的树脂成形品的拉伸强

度是 45MPa。

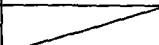
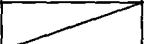
在比较例 6 中，准备 PS（聚苯乙烯树脂）66.5g，碳纳米材料 3.5g，按照图 9 的要领进行处理。得到的树脂成形品的拉伸强度是 42.4MPa。

根据 $45\text{MPa}/42.4\text{MPa}=1.06$ 的计算，实施例 5 与比较例 6 相比，从 6% 的拉伸强度来看是优异的。

下面，对把树脂材料设定为改性聚苯醚树脂（PS 和 PPE 的混合聚合物）时的实验（实施例 6）进行说明。

图 6 是实施例 6 的流程图，准备 PS（聚苯乙烯树脂）75g（ST61），向其中投入 THF 溶剂 800ml（ST62），获得树脂分散溶液（ST63）。在该树脂分散溶液中投入 PPE（聚苯醚树脂）20g（ST64），再投入 CNF（碳纳米材料）5g（ST65），进行机械搅拌 5 天（ST66），接着投入水（ST67），使 THF 溶液水相化（ST68）。将其过滤（ST69），进行干燥（ST70），获得块料。将该块料按照适合于注射成形材料的大小进行粉碎（ST71），再使其干燥（ST72）。将适当大小的注射成形材料供给至注射成形机，进行注射成形（ST73）。将得到的树脂成形品架在拉伸试验机上，计测拉伸强度（ST74）。

表 3

| | 材料 | | | | 处理 | | 拉伸强度 |
|-------|-----|-----|---|-----|-----|---|-------|
| | PS | PPE | THF | CNF | 流程 | 加热 | |
| 实施例 6 | 75g | 20g | 500ml | 5g | 图 6 |  | 56MPa |
| 比较例 7 | 75g | 20g |  | 5g | 图 9 | ○ | 52MPa |

在实施例 6 中，准备 PS75g、PPE 聚苯醚树脂（PPE）20g、THF 溶剂 500ml、碳纳米材料 5g，按照图 6 的要领进行处理。得到的树脂成形品的拉伸强度是 56MPa。

在比较例 7 中，准备 PS75g、PPE20g，碳纳米材料 5g，按照图 9 的要领进行处理。得到的树脂成形品的拉伸强度是 52MPa。

根据 $56\text{MPa}/52\text{MPa}=1.077$ 的计算，实施例 6 与比较例 7 相比，从约 8% 的拉伸强度来看是优异的。

这样一来，本发明中，即使是可溶于 THF 溶剂的树脂材料和不溶于溶剂的树脂的组合，也可以提高强度。

虽然实验例省略了，但是，树脂材料是聚甲基丙烯酸甲酯时也可以确

认相同的结果。

在图 5 的 ST45 中，进行 2 天机械搅拌，但是，由于 PS 与 PC 相比较看不到强度的下降，所以可以改变为 1 天~2 天的超声波搅拌。

下面，对碳纳米材料的添加量进行实验，并对其内容进行说明。

表 4

| 实验序号 | 材料 | | | 处理 流程 | CNF | 拉伸强度 |
|------|-------|-------|------|----------|--------|---------|
| | PC | THF | CNF | | PC+CNF | |
| 实验 1 | 70g | | | | 0 | 59.2MPa |
| 实验 2 | 66.5g | 500ml | 3.5g | 图 2 | 5% | 76.0MPa |
| 实验 3 | 63g | 500ml | 7g | 图 2 | 10% | 80.0MPa |
| 实验 4 | 56g | 500ml | 14g | 图 2 | 20% | 81.3MPa |

在实验 1 中，为了比较，将不加入碳纳米材料的聚碳酸酯（PC）材料进行注射成形来制造树脂成形品。该树脂成形品的拉伸强度是 59.2MPa。

在实验 2 中，准备 PC66.5g、THF 溶剂 500ml、未石墨化碳纳米材料 3.5g，按照图 2 的要领进行处理。未石墨化碳纳米材料的添加率是 5%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 76.0MPa。

在实验 3 中，相对于实验 2，将未石墨化碳纳米材料的添加率改变为 10%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 80.0MPa。

在实验 4 中，相对于实验序号 2，将未石墨化碳纳米材料的添加率改变为 20%。得到的树脂成形品的拉伸强度是 81.3MPa。

图 7 是表示碳纳米材料的添加量和拉伸强度的相互关系的曲线图。虚线是将表 1 中所示实施例 2 的拉伸强度 70.7MPa、实施例 3 的拉伸强度 72.3MPa、实施例 4 的拉伸强度 74.8MPa 连接形成的线。另外，实施例 2~4 使用石墨化碳纳米材料。

与此相对，实线是将表 4 中所示的从实验 1 到实验 4 的拉伸强度 59.2MPa、76.0MPa、80.0MPa、81.3MPa 连接形成的曲线。

如由曲线清楚可知，使用未石墨化碳纳米材料的树脂成形品与使用石墨化碳纳米材料的树脂成形品相比，整体强度提高了。未石墨化碳纳米材料与石墨化碳纳米材料相比，由于表面粗糙，所以易于与树脂材料缠绕，其结果可以认为强度提高了。

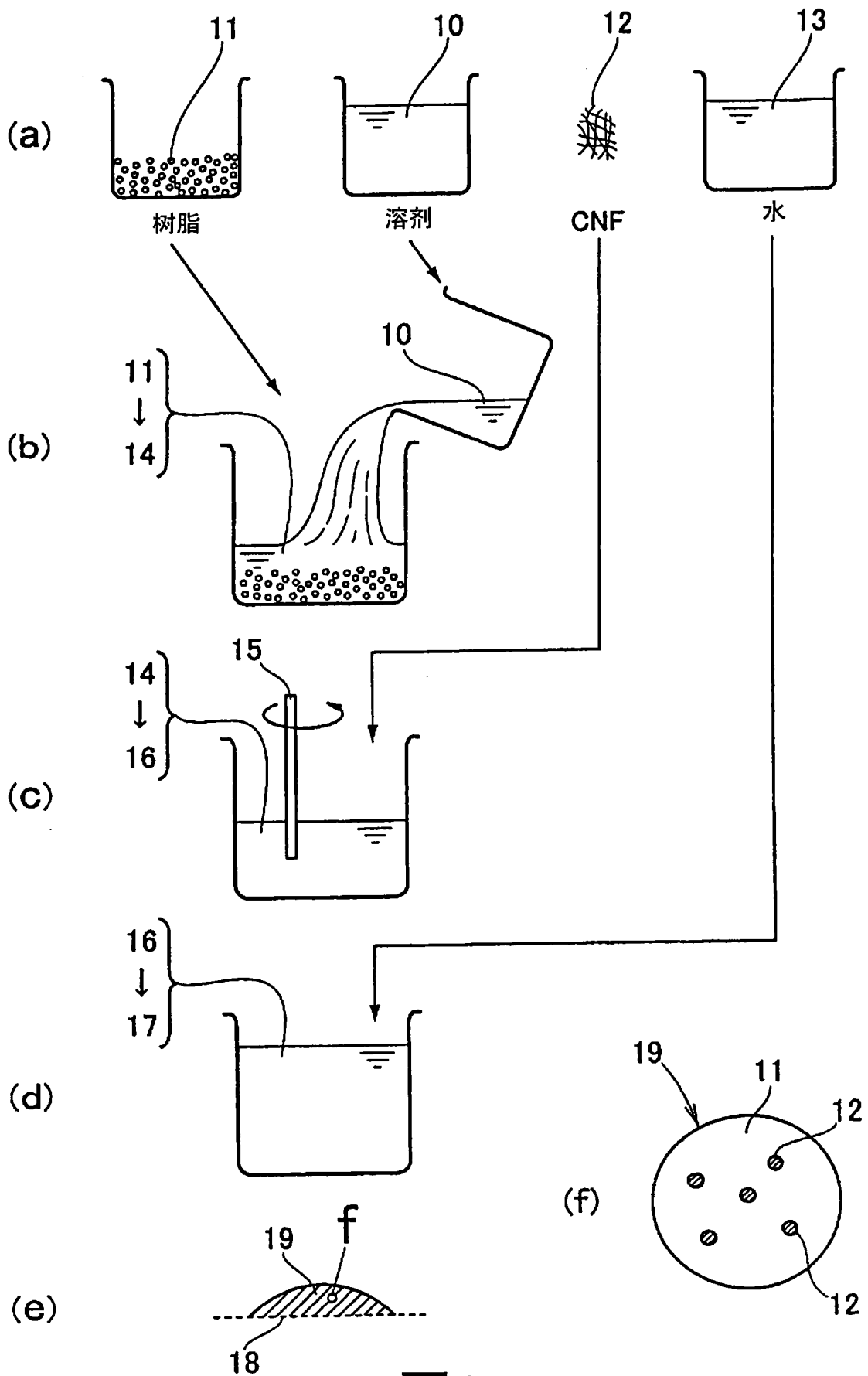


图1

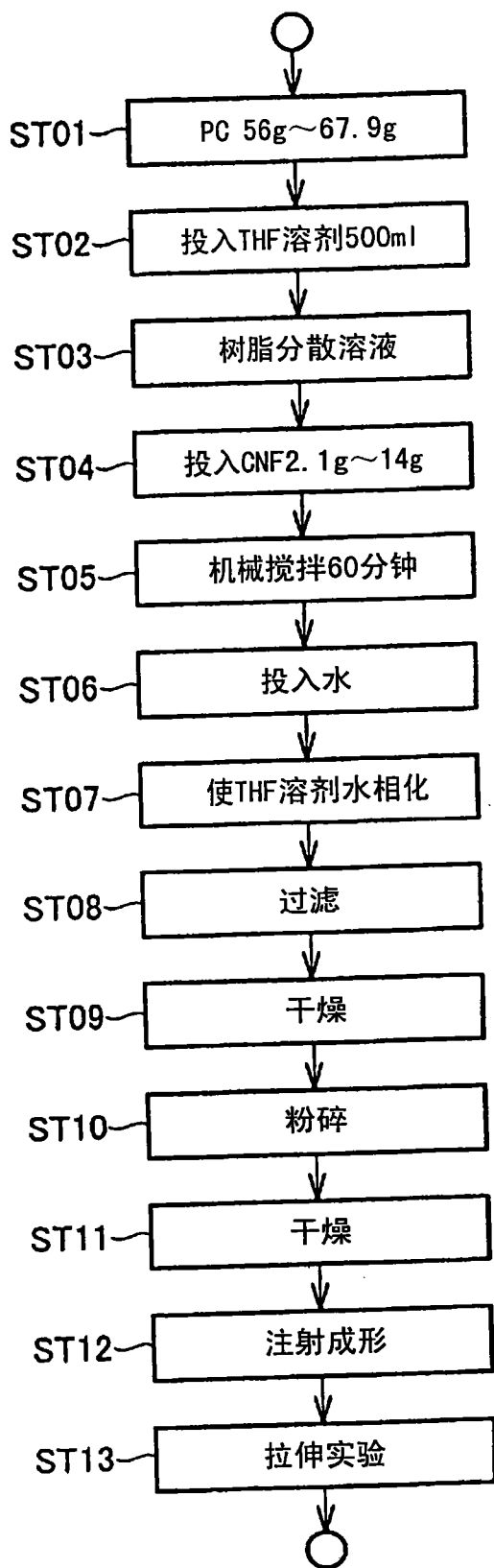


图2

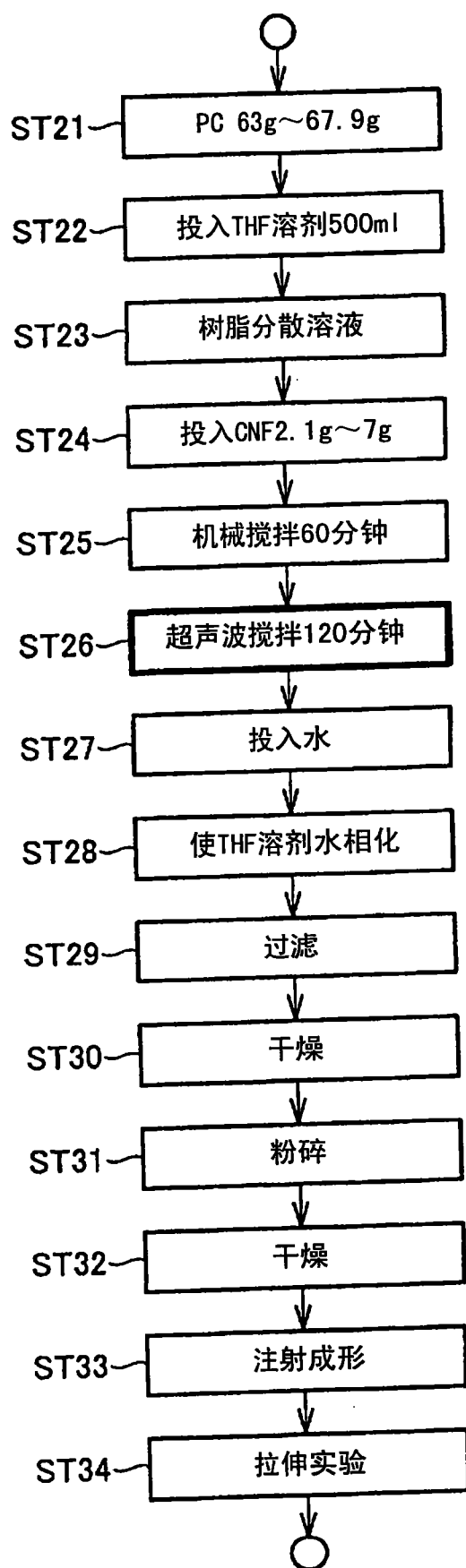


图3

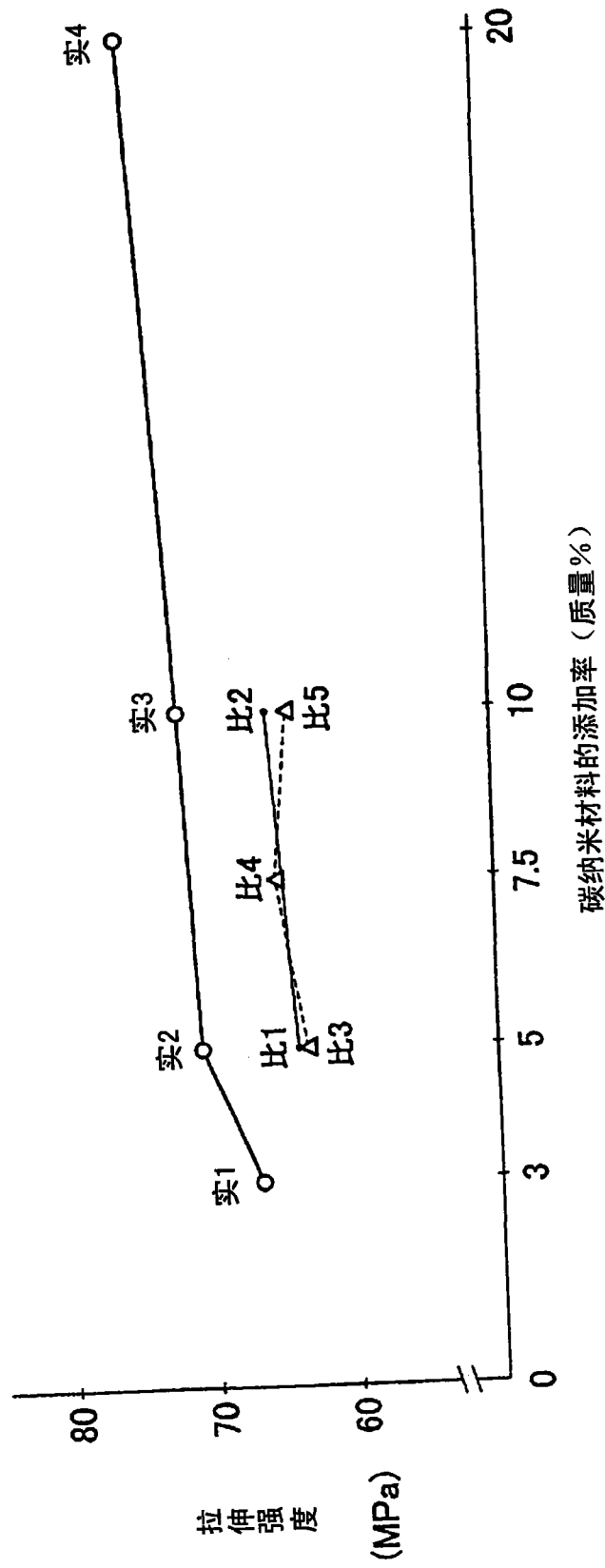


图4

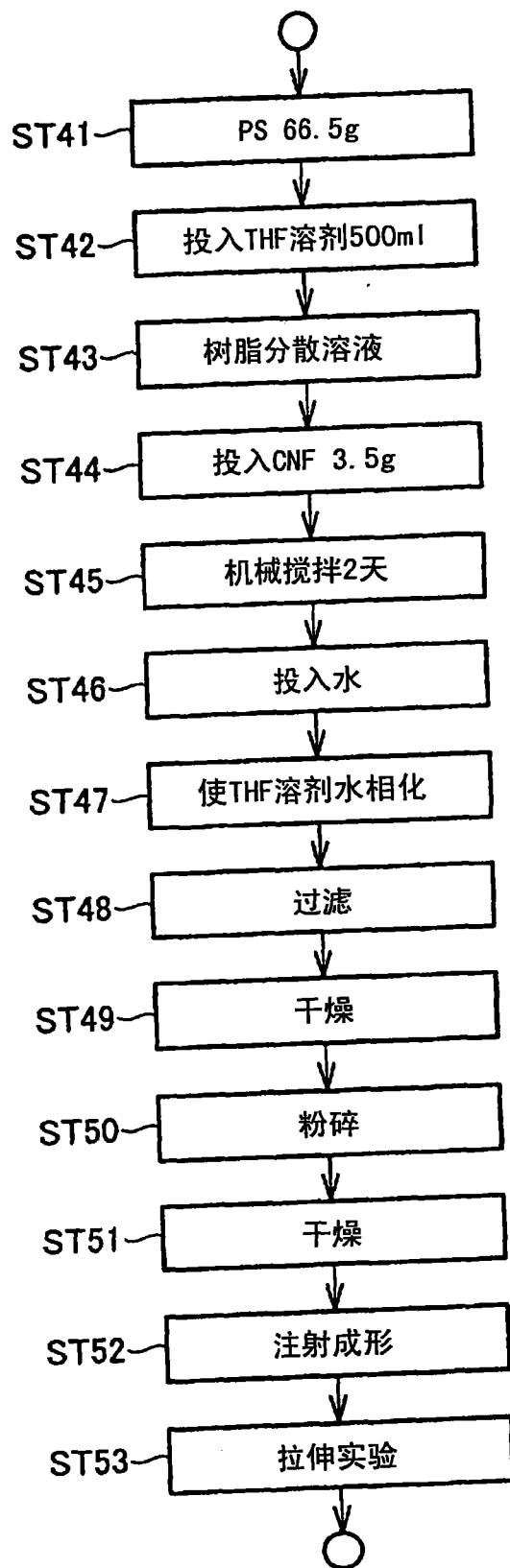


图5

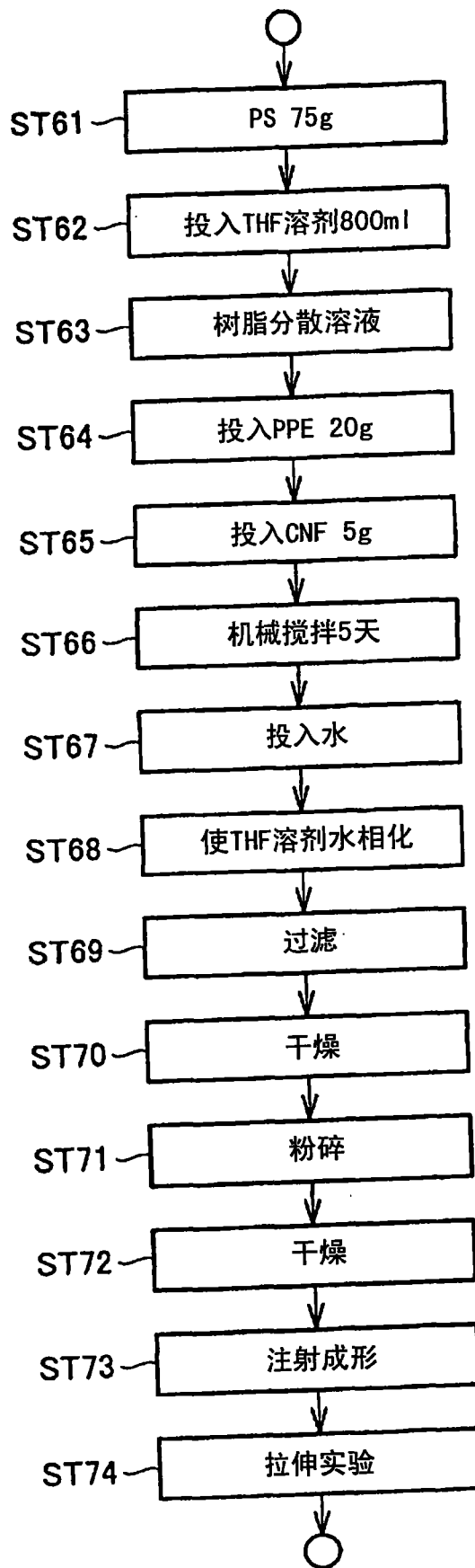


图6

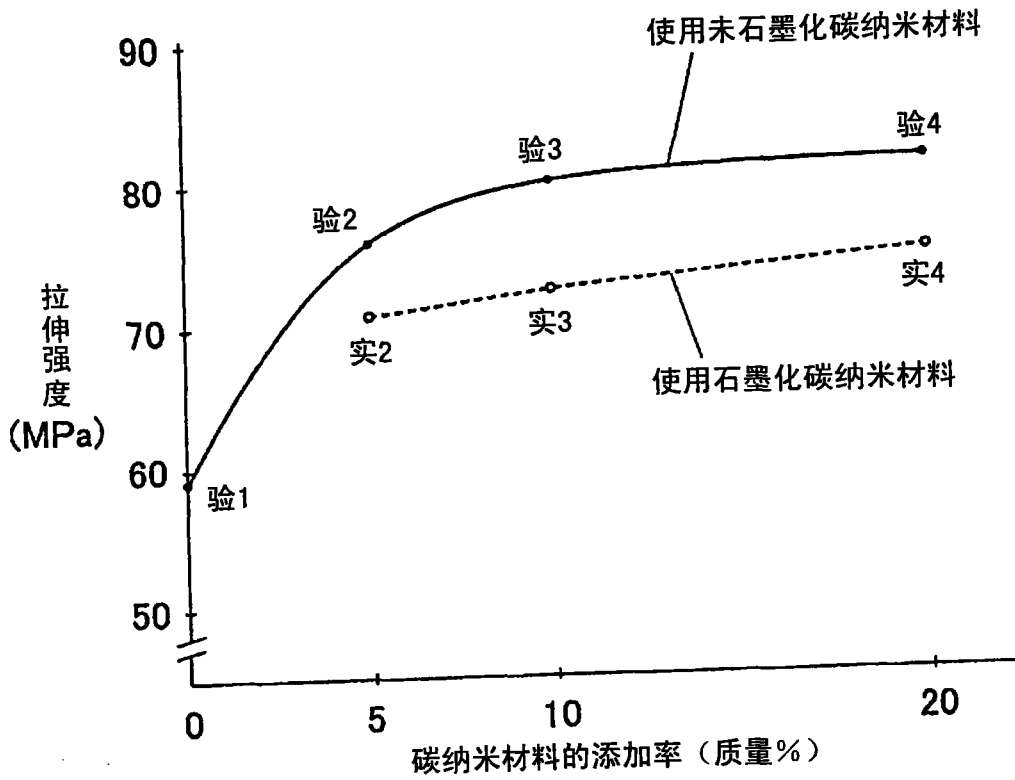


图7

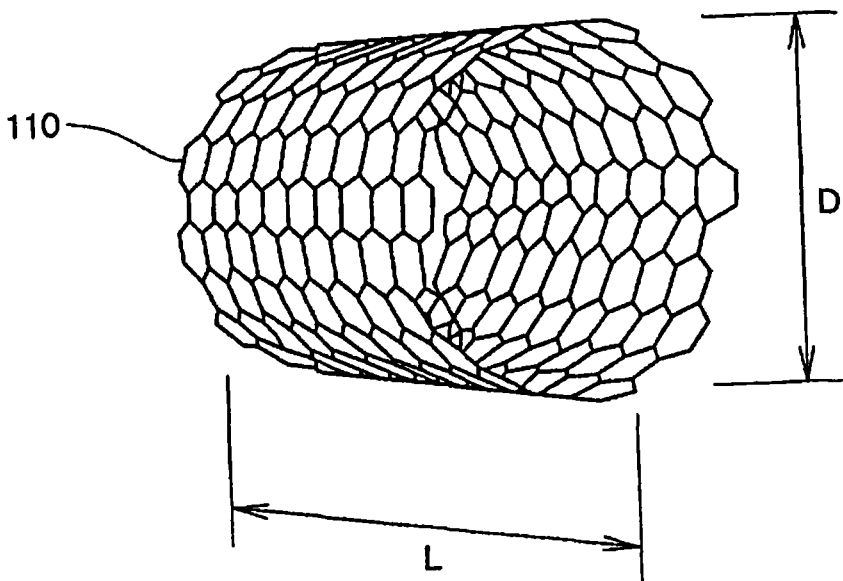


图8
(现有技术)

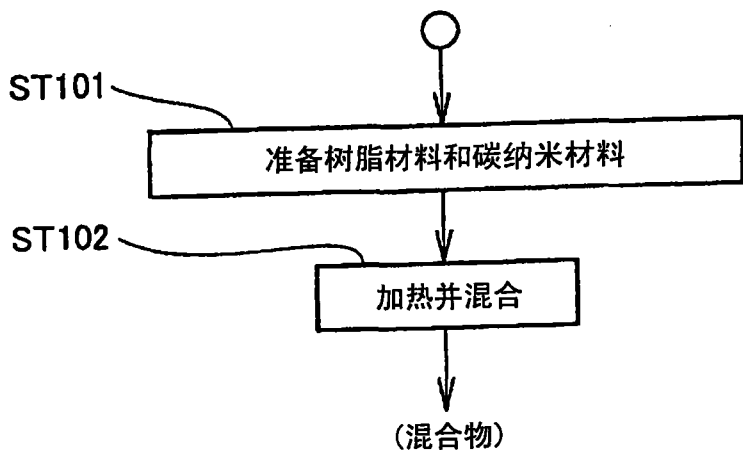


图9
(现有技术)

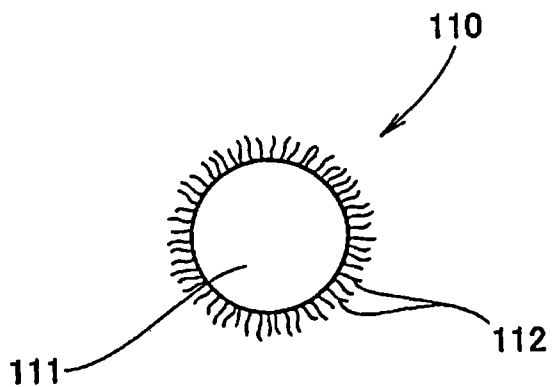


图10