

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6445966号  
(P6445966)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO1B 32/21</b>	<b>(2017.01)</b>	CO1B 32/21
<b>CO8L 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 101/00
<b>CO8K 3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/04
<b>CO8L 23/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/00
<b>CO8L 23/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 23/10

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-511529 (P2015-511529)	(73) 特許権者	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86) (22) 出願日	平成27年2月20日 (2015.2.20)	(74) 代理人	110001232 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/054767	(72) 発明者	沢 和洋 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(87) 国際公開番号	W02015/125916	(72) 発明者	濱田 大地 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成27年8月27日 (2015.8.27)	(72) 発明者	向畑 大輔 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
審査請求日	平成29年10月12日 (2017.10.12)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-32867 (P2014-32867)		
(32) 優先日	平成26年2月24日 (2014.2.24)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素材料、樹脂複合材料及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラフェン構造を有し、かつ200 で揮発する揮発成分の含有率が1重量%未満であり、

黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも1種である、炭素材料。

【請求項2】

請求項1に記載の炭素材料と、熱可塑性樹脂とを混合することにより得られる、樹脂複合材料。

【請求項3】

前記熱可塑性樹脂100重量部に対して、前記炭素材料を5重量部以上の割合で含有しており、

前記樹脂複合材料を、15cm×15cm×1mmのシートに賦型したときに、前記熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が融点以上において、又は前記熱可塑性樹脂が非晶性樹脂の場合には、雰囲気温度がTg以上において、前記シートを、真空下で1時間放置した後に、表面に発生するポイドが3個以下である、請求項2に記載の樹脂複合材料。

【請求項4】

前記熱可塑性樹脂100重量部に対して、前記炭素材料を5重量部以上の割合で含有しており、

J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した破断歪が、5 0 % 以上である、請求項 2 又は 3 に記載の樹脂複合材料。

【請求項 5】

グラフェン構造を有する炭素材料と、熱可塑性樹脂とを含む、樹脂複合材料であって、前記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、前記炭素材料を 5 重量部以上の割合で含有しており、

前記樹脂複合材料を、1 5 c m × 1 5 c m × 1 m m のシートに賦型したときに、前記熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が融点以上において、又は前記熱可塑性樹脂が非晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が T g 以上において、前記シートを、真空下で 1 時間放置した後に、表面に発生するポイドが 3 個以下であり、

前記炭素材料が、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である、樹脂複合材料。

10

【請求項 6】

グラフェン構造を有する炭素材料と、熱可塑性樹脂とを含む、樹脂複合材料であって、前記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、前記炭素材料を 5 重量部以上の割合で含有しており、

J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した破断歪が、5 0 % 以上であり、

前記炭素材料が、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である、樹脂複合材料。

【請求項 7】

前記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、前記炭素材料を 5 0 重量部以下の割合で含有している、請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂複合材料。

20

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィンであることを特徴とする、請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂複合材料。

【請求項 9】

前記熱可塑性樹脂が、ポリプロピレンであることを特徴とする、請求項 8 に記載の樹脂複合材料。

【請求項 1 0】

グラフェン構造を有する炭素材料を、2 0 0 で揮発する揮発成分の含有率が 1 重量 % 未満になるまで乾燥させる工程を備え、

前記炭素材料が、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である、炭素材料の製造方法。

30

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の炭素材料の製造方法により、炭素材料を得る工程と、

前記炭素材料と熱可塑性樹脂とを混合することにより、樹脂複合材料を得る工程とを備える、樹脂複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、グラフェン構造を有する炭素材料、該炭素材料と熱可塑性樹脂とを混合して得られる樹脂複合材料及びそれらの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、樹脂に、黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン、薄片化黒鉛等のグラフェン構造を有する炭素材料を分散させることで、樹脂の物性を高め得ることが知られている。

【0 0 0 3】

例えば、下記特許文献 1 には、微細化された黒鉛粒子がオレフィン系樹脂中に分散した複合材料が開示されている。特許文献 1 では、オレフィン系樹脂に、微細化された黒鉛粒子を添加することで、電気伝導性や熱伝導性、高弾性率などの物性を付与することが可能

50

となるとされている。

【 0 0 0 4 】

下記特許文献 2 には、樹脂とグラフェン構造を有する炭素材料とを含む樹脂組成物に所定の条件下でせん断力を付加した後、混練する樹脂複合材料の製造方法が開示されている。特許文献 2 では、上記製造方法により、機械的強度が高められた樹脂複合材料を得ることができる」とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 2 3 6 9 6 0 号公報

10

【特許文献 2】特開 2 0 1 3 - 2 3 1 1 5 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特許文献 1 や特許文献 2 の複合材料では、樹脂にグラフェン構造を有する炭素材料を添加することで、元の樹脂より機械的強度等が高い樹脂複合材料を得ることができる一方、靱性については低下する傾向にあった。また、得られた樹脂複合材料をシート状に賦型した場合や 2 次加工をした場合、ポイドが多数観察されることがあった。なお、本明細書におけるポイドとは、直径が 0 . 1 m m 以上ある凹みのことである。

【 0 0 0 7 】

20

本発明の目的は、樹脂と複合化した場合においても、ポイドが少なく、かつ靱性に優れた樹脂複合材料を得ることができる炭素材料及び該炭素材料の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的は、ポイドが少なく、かつ靱性に優れた、樹脂複合材料及び該樹脂複合材料の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本願発明者らは、鋭意検討した結果、グラフェン構造を有し、かつ 2 0 0 で揮発する揮発成分の含有率が 1 重量%未満である炭素材料と樹脂とを混合して得られる樹脂複合材料が、上記課題を達成し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

30

【 0 0 1 0 】

従って、本発明に係る炭素材料は、グラフェン構造を有し、かつ 2 0 0 で揮発する揮発成分の含有率が 1 重量%未満である。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る炭素材料は、好ましくは、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る樹脂複合材料は、上記炭素材料と、熱可塑性樹脂とを混合することにより得られる樹脂複合材料である。

40

【 0 0 1 3 】

本発明に係る樹脂複合材料は、好ましくは、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、上記炭素材料を 5 重量部以上の割合で含有しており、上記樹脂複合材料を、1 5 c m × 1 5 c m × 1 m m のシートに賦型したときに、上記熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が融点以上において、又は上記熱可塑性樹脂が非晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が T g 以上において、上記シートを、真空下で 1 時間放置した後に、表面に発生するポイドが 3 個以下である。

【 0 0 1 4 】

なお、本発明において、結晶性樹脂の融点とは、J I S K 7 1 2 1 に基づき、D S C (示差走査熱量分析)測定により得られた融解ピーク温度をいう。非晶性樹脂の T g とは

50

、 J I S K 7 1 2 1 に基づき、 D S C 測定により得られた中間点ガラス転移温度をいう。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る樹脂複合材料は、好ましくは、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、上記炭素材料を 5 重量部以上の割合で含有しており、 J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した破断歪が、 5 0 % 以上である。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る樹脂複合材料の他の広い局面では、グラフェン構造を有する炭素材料と、熱可塑性樹脂とを含む、樹脂複合材料であって、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、上記炭素材料を 5 重量部以上の割合で含有しており、上記樹脂複合材料を、 1 5 c m × 1 5 c m × 1 m m のシートに賦型したときに、上記熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が融点以上において、又は上記熱可塑性樹脂が非晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が T g 以上において、上記シートを、真空下で 1 時間放置した後に、表面に発生するポイドが 3 個以下である。好ましくは、上記炭素材料が、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る樹脂複合材料の別の広い局面では、グラフェン構造を有する炭素材料と、熱可塑性樹脂とを含む、樹脂複合材料であって、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、上記炭素材料を 5 重量部以上の割合で含有しており、 J I S K 7 1 6 1 に準拠して測定した破断歪が、 5 0 % 以上である。好ましくは、上記グラフェン構造を有する炭素材料が、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る樹脂複合材料では、好ましくは、上記熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対して、上記炭素材料を 5 0 重量部以下の割合で含有している。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る樹脂複合材料では、好ましくは、上記熱可塑性樹脂は、ポリオレフィンである。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る樹脂複合材料では、好ましくは、上記熱可塑性樹脂は、ポリプロピレンである。

【 0 0 2 1 】

本発明に係る炭素材料の製造方法では、グラフェン構造を有する炭素材料を、 2 0 0 で揮発する揮発成分の含有率が 1 重量 % 未満になるまで乾燥させる。好ましくは、上記グラフェン構造を有する炭素材料が、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも 1 種である。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る樹脂複合材料の製造方法では、上記炭素材料の製造方法に従って炭素材料を得る工程と、上記炭素材料と熱可塑性樹脂とを混合することにより、樹脂複合材料を得る工程とを備える。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明に係る炭素材料の製造方法によれば、グラフェン構造を有し、かつ 2 0 0 で揮発する揮発成分の含有率が 1 重量 % 未満である炭素材料を得ることができる。また、上記炭素材料と、熱可塑性樹脂とを混合することにより、ポイドが少なく、かつ韌性に優れた、樹脂複合材料を得ることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 4 】

以下、本発明の詳細を説明する。

10

20

30

40

50

## 【0025】

(炭素材料)

本発明に係る炭素材料は、グラフェン構造を有し、かつ200 で揮発する揮発成分の含有率が1重量%未満である。上記グラフェン構造を有する炭素材料としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも1種を好適に用いることができる。

## 【0026】

本明細書において、薄片化黒鉛とは、グラフェンシートの積層体である。薄片化黒鉛は、黒鉛を剥離処理することにより得られる。すなわち、薄片化黒鉛は、元の黒鉛よりも薄い、グラフェンシートの積層体である。

10

## 【0027】

薄片化黒鉛におけるグラフェンシートの積層数は、2層以上である。樹脂の引張弾性率等の機械的強度を効果的に高める観点から、積層数は、100層以下であることが好ましく、30層以下であることがより好ましい。薄片化黒鉛におけるグラフェンシートの積層数が低いほど、より一層効果的に引張り弾性率等の剛性を高めることができる。

## 【0028】

薄片化黒鉛は、薄いグラフェンシートが積層された構造を有する。よって、薄片化黒鉛のアスペクト比は比較的大きい。なお、本発明において薄片化黒鉛のアスペクト比とは、薄片化黒鉛の厚みに対する薄片化黒鉛の積層面方向における最大寸法の比をいう。

## 【0029】

薄片化黒鉛のアスペクト比が低すぎると、上記積層面に交差する方向に加わった外力に対する補強効果が十分でないことがある。薄片化黒鉛のアスペクト比が高すぎると、効果が飽和してそれ以上の補強効果が望めないことがある。従って、薄片化黒鉛のアスペクト比の好ましい下限は5程度であり、好ましい上限は100程度である。

20

## 【0030】

薄片化黒鉛を製造する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法により製造できる。例えば、黒鉛の層間に硝酸イオンなどのイオンを挿入した後に加熱処理する化学的処理方法、黒鉛に超音波を印加するなどの物理的処理方法、黒鉛を作用極として電気分解を行う電気化学的方法などの方法により得られる。また、薄片化黒鉛は市販されているものを用いてもよい。

30

## 【0031】

本発明において、上記炭素材料の、200 で揮発する揮発成分の含有率は、1重量%未満である。上記揮発成分としては、特に限定されないが、例えば、水分などが挙げられる。上記揮発成分が水分である場合、上記揮発成分の含有率は、含水率である。本明細書において、含水率とは、30 の炭素材料に何重量%水分を含有しているかを示す指標とする。また、含水率は、後述する実施例で説明する熱重量測定により求めることができる。

## 【0032】

ここで、樹脂複合材料は、通常、炭素材料と樹脂とを高温で混合することにより得ることができるが、含水率が1重量%以上の炭素材料と樹脂とを混合すると、気泡が発生し易い。この気泡は、ボイド発生の原因となったり、得られた樹脂複合材料をシート上に賦型し、該シートを延伸する際に破断の起点となったりすることがある。上記含水率は、0.8重量%未満であることが好ましく、0.5重量%未満であることがより好ましい。

40

## 【0033】

本発明に係る炭素材料は、グラフェン構造を有する炭素材料を、含水率が1重量%未満になるまで乾燥させることにより製造することができる。

## 【0034】

上記乾燥をさせる温度としては、特に限定されないが、200 ~ 300 で乾燥させることが望ましい。200 より低いと、十分に乾燥できない場合があるためである。他方、300 より高いと、炭素材料にグラフトしている樹脂が熱劣化する恐れがあるため

50

である。

【0035】

上記乾燥をさせる時間についても、特に限定されないが、1～2時間であることが好ましい。なお、乾燥は、窒素雰囲気下で行うことが望ましい。

【0036】

(樹脂複合材料)

本発明に係る樹脂複合材料は、上述した本発明に係る炭素材料と、熱可塑性樹脂とを混合することにより得られる。上記炭素材料の含水率は、1重量%未満であるため、樹脂と複合化しても、気泡が発生し難い。すなわち、上述したポイドや、樹脂複合材料をシート状に賦型し、延伸させた際の破断の起点が発生し難い。ここで、破断の起点が少ないと、破断歪が低下し難い。従って、韌性に優れた樹脂複合材料を提供することができる。

10

【0037】

熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、従来公知の結晶性高分子や、非晶性高分子を用いることができる。例えば、ポリオレフィン等を用いることができる。ポリオレフィンとしては、特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン単独重合体、エチレン-オレフィン共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリエチレン系樹脂、プロピレン単独重合体、プロピレン-オレフィン共重合体などのポリプロピレン系樹脂、ブテン単独重合体、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエンの単独重合体または共重合体などが挙げられる。好ましくは、ポリプロピレンである。より好ましくは、上記ポリプロピレンとして、MFR(JIS K7210に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgfの条件で測定)が、0.5～5.0g/10分の範囲にあるポリプロピレンが用いられる。その場合には、生産性の高い押出成形をすることができる。

20

【0038】

本発明に係る樹脂複合材料は、樹脂100重量部に対して、グラフェン構造を有する炭素材料を、5重量部～50重量部の割合で含有していることが好ましい。より好ましくは、炭素材料を5重量部～20重量部の割合で含有していることが望ましい。5重量部～10重量部の割合で含有していることがさらに好ましい。炭素材料が少なすぎると、引張弾性率などの機械的強度を効果的に高めることができない場合があり、多すぎると、破断歪などの韌性が低下する場合があるためである。

30

【0039】

本発明に係る樹脂複合材料は、15cm×15cm×1mmのシートに賦型し、真空下で1時間放置した後に、表面に発生するポイドが3個以下である樹脂複合材料であることが好ましい。上記真空下で1時間放置する際の温度については、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が融点以上である。他方、熱可塑性樹脂が、非晶性樹脂の場合には、雰囲気温度がTg以上である。なお、本明細書において、上記ポイドは、少なくとも肉眼で認識し得る大きさである。

【0040】

もっとも、本発明に係る樹脂複合材料は、樹脂100重量部に対して、グラフェン構造を有する炭素材料を5重量部以上の割合で含有しており、上記表面に発生するポイドが3個以下であれば、上述した本発明に係る炭素材料を用いて製造された樹脂複合材料でなくともよい。すなわち、他の方法により製造してもよい。破断の起点となるポイドの数が少なければ、韌性に優れた複合材料を提供することができるためである。もっとも、この場合においても、真空下で1時間放置する際の温度については、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合には、雰囲気温度が融点以上であり、熱可塑性樹脂が、非晶性樹脂の場合には、雰囲気温度がTg以上である。そして、上記グラフェン構造を有する炭素材料としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも1種を好適に用いることができる。

40

【0041】

また、本発明に係る樹脂複合材料は、JIS K7161に準拠して測定した破断歪が

50

50%以上であることが好ましい。本明細書において、破断歪が50%以上とは、JIS K 7161に準拠して測定した破断歪の最低値が50%以上であることを意味するものとする。

#### 【0042】

この場合においても、本発明に係る樹脂複合材料は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、グラフェン構造を有する炭素材料を5重量部以上の割合で含有しており、JIS K 7161に準拠して測定した破断歪が、50%以上であれば、上述した本発明に係る炭素材料を用いて製造された樹脂複合材料でなくともよい。上記破断歪が、50%以上である場合、破断の起点となるポイド数も少ないためである。従って、ポイドが少なく、韌性に優れた、樹脂複合材料を提供することができる。上記グラフェン構造を有する炭素材料としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、黒鉛、薄片化黒鉛及びグラフェンからなる群から選択された少なくとも1種を好適に用いることができる。

10

#### 【0043】

本発明に係る樹脂複合材料では、上記必須成分の他、任意成分として様々な添加剤を用いてもよい。添加剤としては、例えば、フェノール系、リン系、アミン系、イオウ系などの酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系などの紫外線吸収剤；金属害防止剤；ヘキサブロモビフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテルなどのハロゲン化難燃剤；ポリリン酸アンモニウム、トリメチルフォスフェートなどの難燃剤；各種充填剤；帯電防止剤；安定剤；顔料などが挙げられる。

#### 【0044】

(樹脂複合材料の製造方法)

本発明に係る樹脂複合材料の製造方法においては、まず、グラフェン構造を有する炭素材料を含水率が1重量%未満になるまで乾燥させることにより炭素材料を得る。次に、得られた炭素材料と、熱可塑性樹脂とを混合することにより、樹脂複合材料を得る。

20

#### 【0045】

上記炭素材料と、熱可塑性樹脂とを混合する方法としては、特に限定されないが、例えば、高温下で熔融混練する方法が用いられる。なお、上記混練は、樹脂が熱劣化しない程度の温度で行うことが好ましい。

#### 【0046】

上記混練をする時間についても、特に限定されないが、1～5分であることが好ましい。短すぎると、炭素材料の分散不良が生じることがあり、長すぎると、樹脂が熱劣化する恐れがあるからである。

30

#### 【0047】

また、上記混練方法についても、特に限定されないが、例えば、プラストミルなどの二軸スクリー混練機、単軸押出機、二軸押出機、パンバリ-ミキサー、ロールなどの混練装置を用いて、加熱下において混練する方法などが挙げられる。これらの中でも、プラストミルを用いて熔融混練する方法が好ましい。

#### 【0048】

さらに、本発明により得られる樹脂複合材料は、適宜の賦型方法を用いて様々な形状とすることができる。このような賦型方法としては、プレス加工、射出成型、または押出成型などの成型方法を好適に用いることができる。さらに、熔融塗工方法により賦型してもよい。上記のような賦型方法を用い、シート状などの所望の形状とすることができる。

40

#### 【0049】

(実施例及び比較例)

以下、本発明について、具体的な実施例に基づき、さらに説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0050】

(乾燥薄片化黒鉛の準備)

薄片化黒鉛としては、x G S c i e n c e社製、商品名「x G n P - M 5」を用いた。使用前にSEMを用いて観察した層面の面方向における平均寸法は、約5.0 μmであり

50

、層厚みは約60 nmであった。また、グラフェンの積層数は、約180層、BET比表面積は、75 m<sup>2</sup>/gであった。

【0051】

上記薄片化黒鉛を200℃、1時間、窒素雰囲気下で乾燥させたものを乾燥薄片化黒鉛Aとした。同様に、下記の表1に示す条件下で乾燥させることにより、乾燥薄片化黒鉛B～Dを得た。乾燥カーボンナノチューブG、Hを得た。得られた乾燥薄片化黒鉛A～D、乾燥黒鉛E、F及びカーボンナノチューブG、Hを空気雰囲気下、30～200℃の温度範囲において、10℃/分の昇温速度により熱重量測定(TGA測定)を行った。このとき、30℃における薄片化黒鉛の重量をA重量、200℃に昇温されるまでに揮発した成分量をB重量として、下記式により含水率を求めた。

10

【0052】

$$\text{含水率(重量\%)} = (B/A) \times 100$$

【0053】

(乾燥黒鉛の準備)

黒鉛としては、SECカーボン社製、商品名「SNO5」を用いた。使用前にSEMを用いて観察した層面の面方向における平均寸法は、約5.0 μmであり、層厚みは約500 nmであった。また、グラフェンの積層数は、約1500層であり、BET比表面積は、16 m<sup>2</sup>/gであった。

【0054】

上記黒鉛を、窒素雰囲気下において、下記の表1に示す条件下で乾燥させることにより、乾燥黒鉛E、Fを得た。得られた黒鉛E、Fを空気雰囲気下、30～200℃の温度範囲において、10℃/分の昇温速度により熱重量測定(TGA測定)を行った。このとき、30℃における黒鉛の重量をA重量、200℃に昇温されるまでに揮発した水分量をB重量として、上記式により含水率を求めた。

20

【0055】

(乾燥カーボンナノチューブの準備)

カーボンナノチューブとしては、CNT社製、商品名「Ctube-100」を用いた。平均直径10～40 nm、平均長さ13 nm、BET比表面積150 m<sup>2</sup>/gであった。

【0056】

上記カーボンナノチューブを、窒素雰囲気下において、下記の表1に示す条件下で乾燥させることにより、乾燥カーボンナノチューブG、Hを得た。得られたカーボンナノチューブG、Hを空気雰囲気下、30～200℃の温度範囲において、10℃/分の昇温速度により熱重量測定(TGA測定)を行った。このとき、30℃におけるカーボンナノチューブの重量をA重量、200℃に昇温されるまでに揮発した水分量をB重量として、上記式により含水率を求めた。

30

【0057】

結果を下記の表1に示す。

【0058】



【表 1】

	乾燥条件		評価
	温度	時間(hr)	含水率(%)
乾燥薄片化黒鉛 A	200	1	0.6
乾燥薄片化黒鉛 B	230	1	0.5
乾燥薄片化黒鉛 C	23	1	2.1
乾燥薄片化黒鉛 D	100	1	1.8
乾燥黒鉛 E	230	1	0.3
乾燥黒鉛 F	100	1	1.2
乾燥カーボンナノチューブ G	230	1	0.6
乾燥カーボンナノチューブ H	100	1	1.9

10

## 【0059】

(実施例 1)

100重量部のポリプロピレン系樹脂(プライムポリプロ社製、商品名:E-150GK、MFR:0.6g/10分、破断歪:600%以上)と、10重量部の乾燥薄片化黒鉛Aとを、ラボプラストミル(東洋精機社製、商品名:R-100)を用いて、温度180

20

で、3分間溶融混練することにより樹脂複合材料を得た。続いて、得られた樹脂複合材料をプレス加工により、シート状に成形して、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

## 【0060】

(実施例 2)

10重量部の乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに、20重量部の乾燥薄片化黒鉛Aを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

## 【0061】

(実施例 3)

乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに乾燥薄片化黒鉛Bを用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

30

## 【0062】

(実施例 4)

10重量部の乾燥薄片化黒鉛Bの代わりに、50重量部の乾燥薄片化黒鉛Bを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

## 【0063】

(実施例 5)

乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに乾燥黒鉛Eを用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

## 【0064】

(実施例 6)

10重量部の乾燥黒鉛Eの代わりに、20重量部の乾燥黒鉛Eを用いたこと以外は、実施例5と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

40

## 【0065】

(実施例 7)

乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに乾燥カーボンナノチューブGを用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

## 【0066】

(実施例 8)

10重量部の乾燥カーボンナノチューブGの代わりに、20重量部の乾燥カーボンナノ

50

チューブGを用いたこと以外は、実施例7と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0067】

(実施例9)

ポリプロピレン系樹脂の代わりに、高密度ポリエチレン系樹脂(日本ポリエチレン社製、商品名:HF560、MFR:7.0g/10分、破断歪:400%以上)を用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0068】

(実施例10)

10重量部の乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに、20重量部の乾燥薄片化黒鉛Bを用いた以外は、実施例10と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0069】

(実施例11)

ポリプロピレン系樹脂の代わりに、ポリカーボネート系樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名:H-3000、MFR:30g/10分、破断歪:100%以上)を用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0070】

(実施例12)

10重量部の乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに、20重量部の乾燥薄片化黒鉛Bを用いた以外は、実施例11と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0071】

(比較例1)

乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに乾燥薄片化黒鉛Cを用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0072】

(比較例2)

乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに乾燥薄片化黒鉛Cを用いたことを除いては、実施例2と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0073】

(比較例3)

乾燥薄片化黒鉛Aの代わりに乾燥薄片化黒鉛Dを用いたことを除いては、実施例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0074】

(比較例4)

10重量部の乾燥薄片化黒鉛Dの代わりに、50重量部の乾燥薄片化黒鉛Dを用いたこと以外は、比較例3と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0075】

(比較例5)

乾燥薄片化黒鉛Cの代わりに乾燥黒鉛Fを用いたことを除いては、比較例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0076】

(比較例6)

10重量部の乾燥黒鉛Fの代わりに、20重量部の乾燥黒鉛Fを用いたこと以外は、比較例5と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

【0077】

(比較例7)

乾燥薄片化黒鉛Cの代わりに乾燥カーボンナノチューブHを用いたことを除いては、比較例1と同様にして、厚み1.0mmの樹脂複合材料シートを作製した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 8 】

( 比較例 8 )

1 0 重量部の乾燥カーボンナノチューブHの代わりに、2 0 重量部の乾燥カーボンナノチューブHを用いたこと以外は、比較例 7 と同様にして、厚み 1 . 0 m m の樹脂複合材料シートを作製した。

## 【 0 0 7 9 】

( 比較例 9 )

乾燥薄片化黒鉛 A の代わりに乾燥薄片化黒鉛 C を用いたことを除いては、実施例 9 と同様にして、厚み 1 . 0 m m の樹脂複合材料シートを作製した。

## 【 0 0 8 0 】

( 比較例 1 0 )

1 0 重量部の乾燥薄片化黒鉛 C の代わりに、2 0 重量部の乾燥薄片化黒鉛 C を用いた以外は、比較例 9 と同様にして、厚み 1 . 0 m m の樹脂複合材料シートを作製した。

## 【 0 0 8 1 】

( 比較例 1 1 )

乾燥薄片化黒鉛 A の代わりに乾燥薄片化黒鉛 C を用いたことを除いては、実施例 1 1 と同様にして、厚み 1 . 0 m m の樹脂複合材料シートを作製した。

## 【 0 0 8 2 】

( 比較例 1 2 )

1 0 重量部の乾燥薄片化黒鉛 C の代わりに、2 0 重量部の乾燥薄片化黒鉛 C を用いた以外は、比較例 1 1 と同様にして、厚み 1 . 0 m m の樹脂複合材料シートを作製した。

## 【 0 0 8 3 】

( 実施例及び比較例の評価 )

ポイド数：実施例 1 ~ 1 0 及び比較例 1 ~ 1 0 で得られた樹脂複合材料シートを 1 8 0 で、実施例 1 1 , 1 2、比較例 1 1、1 2 で得られた樹脂複合シートは 2 5 0 で、- 0 . 1 M P a にしたオープンにおいて、1 時間放置したときのポイドの数を目視によって確認した。

## 【 0 0 8 4 】

破断歪：実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 1 2 で得られた樹脂複合材料シートから、1 号ダンベルを 5 本打ち抜きによってサンプルを作製した。得られたサンプルについて、J I S K 7 1 6 1 に準拠して、2 3 における破断歪を測定した ( N = 5 )。得られた 5 つの破断歪から最も値が小さかったものを樹脂複合材料シートの破断歪とした。

## 【 0 0 8 5 】

10

20

30

【表 2】

	樹脂			乾燥薄片化黒鉛								評価	
	ポリプロピレン系樹脂	高密度ポリエチレン系樹脂	ポリカーボネート系樹脂	A	B	C	D	E	F	G	H	ポイド数(個)	破断歪 (%)
実施例 1	100			10								1	110
実施例 2	100			20								2	56
実施例 3	100				10							0	120
実施例 4	100				50							2	51
実施例 5	100							10				0	153
実施例 6	100							20				1	121
実施例 7	100								10			0	120
実施例 8	100								20			1	75
実施例 9	100	100		10								1	283
実施例 10	100	100		20								2	181
実施例 11	100		100	10								1	77
実施例 12	100		100	20								2	53
比較例 1	100					10						20	28
比較例 2	100					20						35	13
比較例 3	100						10					13	35
比較例 4	100						50					45	8
比較例 5	100								10			12	45
比較例 6	100								20			21	35
比較例 7	100									10		19	31
比較例 8	100									20		31	11
比較例 9	100	100				10						19	48
比較例 10	100	100				20						34	43
比較例 11			100			10						18	22
比較例 12			100			20						32	10

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

実施例 1 ~ 1 2 は、乾燥薄片化黒鉛 A , B、乾燥黒鉛 E 及び乾燥カーボンナノチューブ

50

Gの含水率が1重量%未満と小さいために、ボイドの数が3個未満と小さくなっている。そして、破断の起点となるボイドの数が少なくなっているために、樹脂複合材料シートの破断歪が大きくなったと考えられる。これに対して、含水率が1重量%以上の乾燥薄片化黒鉛C、D、乾燥黒鉛F及び乾燥カーボンナノチューブHを用いた比較例1～12においては、ボイドが多数観察され、破断歪が小さくなっていることを確認した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 乾 延彦  
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2010 - 045025 (JP, A)  
特開2009 - 160754 (JP, A)  
国際公開第2013 / 058181 (WO, A1)  
特開2010 - 077300 (JP, A)  
特開2008 - 239640 (JP, A)  
国際公開第2012 / 124010 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C01B 32 / 00 - 32 / 991  
C08K 3 / 04  
C08L 23 / 00  
C08L 23 / 10  
C08L 101 / 00