

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4515798号  
(P4515798)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月21日(2010.5.21)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>CO8J</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	3/20	B
<b>CO8K</b>	<b>7/24</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	7/24	
<b>CO1B</b>	<b>31/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B	31/02	1 O 1 F

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-86034 (P2004-86034)	(73) 特許権者	000005326
(22) 出願日	平成16年3月24日 (2004. 3. 24)		本田技研工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-272555 (P2005-272555A)		東京都港区南青山二丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年10月6日 (2005. 10. 6)	(74) 代理人	100077805
審査請求日	平成18年12月1日 (2006. 12. 1)		弁理士 佐藤 辰彦
		(74) 代理人	100077665
			弁理士 千葉 剛宏
		(72) 発明者	大橋 俊之
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		(72) 発明者	佐藤 恵一
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ強化複合材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性カーボンナノチューブと合成樹脂とからなる複合材料の製造方法であって、  
第1の溶媒に該親水性カーボンナノチューブを分散させて第1の分散液を調製する工程と、

合成樹脂原料の溶解度が第1の溶媒より小さく、第1の溶媒に対して実質的に非相溶性であり第1の溶媒より大容積の第2の溶媒に、第1の分散液と該合成樹脂原料とを添加し、攪拌して、第1の分散液に該合成樹脂原料が溶解した第2の分散液が、第2の溶媒中に分散している第3の分散液を調製する工程と、

第3の分散液から第1の溶媒と第2の溶媒とを除去し、該親水性カーボンナノチューブと該合成樹脂原料との混合物を得る工程と、

該混合物を成形することにより、該合成樹脂が該親水性カーボンナノチューブにより強化されている複合材料を得る工程とを備えることを特徴とするカーボンナノチューブ強化複合材料の製造方法。

【請求項2】

前記親水性カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブに紫外線を照射するか、またはプラズマ処理を施すことにより、表面に親水性官能基が導入されていることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ強化複合材料の製造方法。

【請求項3】

第1の分散液は、第1の溶媒に前記親水性カーボンナノチューブと共に界面活性剤を添

加することにより調製することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載のカーボンナノチューブ強化複合材料の製造方法。

【請求項 4】

第 3 の分散液を基材上にスプレーすることにより、第 3 の分散液から第 1 の溶媒と第 2 の溶媒とを除去し、該親水性カーボンナノチューブと該合成樹脂原料との混合物を得る工程と、該混合物を成形する工程とを同時に行うことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載のカーボンナノチューブ強化複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブで強化された樹脂からなる複合材料の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは、多数の炭素原子が  $sp^2$  結合による 6 員環を形成した状態で連続して結合したチューブ状の単一分子であり、ナノメートルオーダーの構造を備えている。前記カーボンナノチューブの端部は一部に 5 員環を含むことによって半球状の構造を形成して閉塞されている。また、前記カーボンナノチューブは単層のチューブを形成していることもあり、大小のチューブが入れ子状に積層して多層構造のチューブを形成していることもある。

【0003】

前記カーボンナノチューブは、その特殊な構造に由来する機械的性質、構造的性質により、1 次元細線、触媒、冷陰極素子、水素貯蔵物質等の種々の用途に応用が期待されている。また、前記カーボンナノチューブで強化された樹脂からなる複合材料は、優れた電気導伝性等の機能特性を備えている。

【0004】

前記複合材料として、例えば、カーボンナノチューブ 0.1 ~ 50 重量部と、合成樹脂 99.9 ~ 50 重量部とを含む樹脂組成物が知られている（特許文献 1 参照）。

【0005】

前記樹脂組成物は、直径 3.5 ~ 70 nm でアスペクト比 5 以上のカーボンナノチューブと、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂とをそれぞれ前記範囲で含むものであり、前記カーボンナノチューブの凝集体を前記熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂と混合することにより製造される。

【0006】

しかしながら、前記樹脂組成物では、前記カーボンナノチューブが凝集体であるために前記樹脂中に均一に分散させることが困難である。また、前記カーボンナノチューブは、多数の炭素原子が連続して結合した構造であって化学的活性が低く、水や各種有機溶媒に対する濡れ性に乏しい。この結果、前記樹脂組成物は、前記カーボンナノチューブ表面と前記樹脂との間の結合力が弱く、引張弾性率等の機械的強度が低いという不都合がある。

【特許文献 1】特許第 2862578 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる不都合を解消して、カーボンナノチューブを樹脂中に均一に分散させることができ、優れた機械的強度を備える複合材料を得ることができるカーボンナノチューブ強化複合材料の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる目的を達成するために、本発明は親水性カーボンナノチューブと合成樹脂とからなる複合材料の製造方法であって、第 1 の溶媒に該親水性カーボンナノチューブを分散さ

10

20

30

40

50

せて第1の分散液を調製する工程と、合成樹脂原料の溶解度が第1の溶媒より小さく、第1の溶媒に対して実質的に非相溶性であり第1の溶媒より大容積の第2の溶媒に、第1の分散液と該合成樹脂原料とを添加し、攪拌して、第1の分散液に該合成樹脂原料が溶解した第2の分散液が、第2の溶媒中に分散している第3の分散液を調製する工程と、第3の分散液から第1の溶媒と第2の溶媒とを除去し、該親水性カーボンナノチューブと該合成樹脂原料との混合物を得る工程と、該混合物を成形することにより、該合成樹脂が該親水性カーボンナノチューブにより強化されている複合材料を得る工程とを備えることを特徴とする。

【0009】

本発明の製造方法では、まず、第1の溶媒に親水性カーボンナノチューブを分散させて第1の分散液を調製する。前記親水性カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブに紫外線を照射するか、プラズマ処理を施すか、硫酸、硝酸などの強酸化剤による湿式処理を施すことにより、表面に親水性官能基が導入されて、親水性が付与されているものを用いることができる。

【0010】

また、第1の分散液は、前記第1の溶媒に前記親水性カーボンナノチューブと共に界面活性剤を添加することにより調製することが好ましい。前記界面活性剤を添加することにより前記第1の溶媒に前記親水性カーボンナノチューブを容易に分散させることができる。

【0011】

次に、第2の溶媒に、前記第1の分散液と前記合成樹脂原料とを添加し、攪拌する。前記第2の溶媒は、前記第1の溶媒に対して実質的に相溶性が無く、しかも該第1の溶媒よりも大容積であるので、前記第1の分散液は微少な液滴となって、前記第2の溶媒中に分散する。

【0012】

また、前記第2の溶媒は、前記合成樹脂原料の溶解度が前記第1の溶媒よりも小さいので、前記合成樹脂原料は一旦前記第2の溶媒に溶解した後、第2の溶媒中から、より溶解度の大きい第1の溶媒中に移動する。この結果、前記第1の分散液は、前記合成樹脂原料が溶解した前記第1の溶媒中に前記親水性カーボンナノチューブが分散している第2の分散液となる。そして、前記第2の溶媒中に前記第2の分散液の微少な液滴が分散している第3の分散液が形成される。

【0013】

ここで、前記合成樹脂原料は、前記親水性カーボンナノチューブと複合材料を構成する合成樹脂のモノマーまたはプレポリマーである。

【0014】

前記第2の分散液の液滴中では、前記親水性カーボンナノチューブと前記合成樹脂原料の分子とが非常に近接した状態で存在している。このとき、前記親水性カーボンナノチューブと前記合成樹脂原料の分子とで、一方がプラス、他方がマイナスというように、互いに異なる電荷を有する部位は互いに引き合うので、該親水性カーボンナノチューブの周囲が該合成樹脂原料の分子で取り囲まれやすくなる。

【0015】

一方、前記親水性カーボンナノチューブと前記合成樹脂原料の分子とで、プラス同士またはマイナス同士というように、同一の電荷を有する部位は互いに反発しあう。しかし、前記第3の分散液中では、前記第2の分散液の液滴は前記第2の溶媒により取り囲まれているために、前記親水性カーボンナノチューブと前記合成樹脂原料の分子とは反発しあって互いに離れようとしても、該第2の溶媒により移動が抑制され、結局非常に近接した状態で存在することとなる。

【0016】

この結果、前記親水性カーボンナノチューブと前記合成樹脂原料の分子との互いに異なる電荷を有する部位が互いに引き合う作用が勝ることとなり、該親水性カーボンナノチュ

10

20

30

40

50

ープは周囲が該合成樹脂原料の分子で取り囲まれ、該合成樹脂原料中に均一に分散する状態となる。

【0017】

また、前記第1の分散液が前記界面活性剤を含む場合、該界面活性剤は親水基が前記親水性カーボンナノチューブ側に配向され、親油基が前記合成樹脂原料の分子側に配向された状態で、該親水性カーボンナノチューブを被覆するミセルを形成する。従って、前記親水性カーボンナノチューブが前記合成樹脂原料中にさらに均一に分散しやすくなる。

【0018】

次に、前記第3の分散液から、第1の溶媒と第2の溶媒を除去すると、前述のように前記親水性カーボンナノチューブが前記合成樹脂原料中に均一に分散している混合物が得られる。そこで、前記混合物を成形することにより、前記合成樹脂が前記親水性カーボンナノチューブにより強化されている複合材料を形成することができる。

10

【0019】

前記複合材料を形成するには、前記第3の分散液を濾過あるいは遠心分離することにより第1の溶媒と第2の溶媒とを除去して前記混合物を得た後、該混合物を射出成形したり、プレス成形する方法等を用いることができる。しかし、第3の分散液を基材上にスプレーすることにより、第3の分散液から第1の溶媒と第2の溶媒とを除去することが好ましい。

【0020】

第3の分散液を基材上にスプレーするときには、前記第3の分散液から第1の溶媒と第2の溶媒とを除去して前記親水性カーボンナノチューブと前記合成樹脂原料との混合物を得る工程と、該混合物を成形する工程とを同時に行うことができる。また、第3の分散液を基材上にスプレーすることにより、該基材が複雑な形状であっても、該形状に沿って前記合成樹脂が前記親水性カーボンナノチューブにより強化されている複合材料を容易に形成することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1はカーボンナノチューブに親水性を付与するために用いる紫外線照射装置の一構成例を示す説明的断面図であり、図2は接触角の定義と算出方法とを示す説明的断面図である。また、図3は本実施形態の製造方法の工程を模式的に示す工程説明図であり、図4は本実施形態の製造方法により得られる親水性カーボンナノチューブ強化樹脂複合材料の一構成例を示す説明的断面図である。

30

【0022】

本実施形態の製造方法は、親水性カーボンナノチューブと合成樹脂とからなるカーボンナノチューブ強化複合材料を製造するものである。

【0023】

前記親水性カーボンナノチューブは、例えば化学的気相成長法(CVD法)等のそれ自体公知の方法により製造されたカーボンナノチューブを原料として、該カーボンナノチューブに紫外線を照射するか、プラズマ処理を施すか、硫酸、硝酸などの強酸化剤による湿式処理を施すことにより、表面に親水性官能基が導入されて、親水性が付与されたものを用いることができる。前記原料となるカーボンナノチューブに対する親水性の付与は、簡便であることから、紫外線の照射またはプラズマ処理を施すことにより行うことが好ましい。

40

【0024】

前記原料となるカーボンナノチューブは、例えば、直径が0.4~100nmの範囲にあり、10~10000のアスペクト比を備えている。前記カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブでもよく、多層カーボンナノチューブであってもよい。

【0025】

前記原料となるカーボンナノチューブに紫外線を照射する場合には、例えば、図1に示

50

す紫外線照射装置 1 が用いられる。紫外線照射装置 1 は、チャンバー 2 と、チャンバー 2 内に配設された紫外線ランプ 3 と、紫外線ランプ 3 の下方に所定の照射距離を存して配設され、前記原料となるカーボンナノチューブ 4 が載置される試料台 5 とを備えている。紫外線ランプ 3 は、チャンバー 2 内に配設された棚部材 6 により支持されている。また、試料台 5 は昇降自在の昇降台 7 上に配置され、昇降台 7 を昇降することにより、前記照射距離を調整できるようにされている。

#### 【 0 0 2 6 】

前記紫外線は 4 0 0 n m 未満の波長を備えるものであればよいが、1 ~ 1 9 0 n m の範囲の波長の遠紫外線であることが好ましい。s p<sup>2</sup>結合を形成している炭素 - 炭素結合の結合エネルギーは、5 9 0 k J / モルであるので、前記範囲の波長の紫外線の有する光子エネルギーにより、該炭素 - 炭素結合を容易に開裂させることができる。前記紫外線の波長が 1 9 0 n m より大きいと、紫外線の有するエネルギーが小さくなるので、前記炭素 - 炭素結合を開裂できないことがある。また、波長が 1 n m より小さいと X 線領域に入るため、X 線に対する防護が必要になる。

10

#### 【 0 0 2 7 】

前記紫外線を照射する紫外線ランプ 3 としては、低圧水銀ランプまたは誘電体バリア放電エキシマランプ等を挙げることができる。前記低圧水銀ランプによれば、波長 1 8 5 n m の紫外線と波長 2 5 4 n m の紫外線とが得られる。また、前記誘電体バリア放電エキシマランプによれば、波長 1 2 6 n m、1 4 6 n m、1 7 2 n m、2 2 2 n m または 3 0 8 n m の単一波長の紫外線が得られる。本実施形態では、光子エネルギーが高いことから、キセノンガスが封入された誘電体バリア放電エキシマランプの照射により得られる波長 1 7 2 n m の真空紫外線を特に好適に用いることができる。

20

#### 【 0 0 2 8 】

紫外線ランプ 3 によるカーボンナノチューブ 4 に対する紫外線の照射は、チャンバー 2 内を所定の雰囲気とし、1 ~ 2 0 0 m W / c m<sup>2</sup> の範囲の出力、0 . 1 ~ 1 0 0 m m の範囲の照射距離で、5 ~ 6 0 0 秒の範囲の時間で行う。カーボンナノチューブ 4 は、前記紫外線の照射により、表面の炭素 - 炭素結合が開裂すると同時に端部が開口し、開裂した部分と、開口した部分との炭素原子が雰囲気中の酸素原子、窒素原子等と結合して親水性官能基を形成することにより、該親水性官能基が前記カーボンナノチューブに導入される。

30

#### 【 0 0 2 9 】

前記親水性官能基としては、例えば、ヒドロキシル基 ( - O H )、カルボニル基 ( - C O - )、アルデヒド基 ( - C H O )、カルボキシル基 ( - C O O H )、ニトロ基 ( - N O<sub>2</sub> )、アミノ基 ( - N H<sub>2</sub> ) 等を挙げることができる。

#### 【 0 0 3 0 】

また、前記原料となるカーボンナノチューブにプラズマ処理を施す場合には、例えば、所定の処理空間内に該カーボンナノチューブを配置して、所定のガスを供給し、該処理空間内に所定時間、所定の高電圧を印加して発生するプラズマにより処理する。前記プラズマは、前記高電圧を印加することにより前記ガスが電離することによって生じた荷電粒子を含む気体である。前記プラズマによる処理では、前記荷電粒子が前記カーボンナノチューブに衝突することにより該カーボンナノチューブ表面の炭素 - 炭素結合が開裂し、開裂した部分の炭素原子が雰囲気中の酸素原子、窒素原子等と結合して親水性官能基を形成することにより、該親水性官能基が前記カーボンナノチューブに導入される。

40

#### 【 0 0 3 1 】

前記処理空間に供給されるガスとしては、酸素含有ガス、窒素含有ガス、メタン、エチレン等の炭化水素ガス等を挙げることができるが、酸素含有ガスが好ましい。前記酸素含有ガスを用いると、前記プラズマ処理の際に電極から放出された電子の攻撃により酸素原子が解離してオゾンや酸素ラジカルを含む雰囲気が形成される。このような雰囲気では、オゾンや酸素ラジカルが前記カーボンナノチューブに衝突して該カーボンナノチューブ表面の炭素 - 炭素結合を開裂させるのと平行して、開裂した部分の炭素原子と酸素原子との結合が速やかに形成される。この結果、ヒドロキシル基 ( - O H )、カルボニル基 ( - C

50

O - )、アルデヒド基 ( - C H O )、カルボキシル基 ( - C O O H )等の酸素を含む親水性官能基が前記カーボンナノチューブに導入される。

【 0 0 3 2 】

前記プラズマ処理に用いるガスの種類、圧力、印加電圧、電源周波数、前記電圧を印可する時間等の処理条件は、原料となるカーボンナノチューブの量、所望の親水性の程度等に応じて、適宜設定することができる。

【 0 0 3 3 】

前記紫外線照射またはプラズマ処理の結果、カーボンナノチューブ 4 は、カーボンナノチューブ 4 に対する水の接触角が  $130^\circ$  未満、好ましくは  $110^\circ$  以下、さらに好ましくは  $10^\circ$  以下の範囲である親水性が付与される。前記接触角は、図 2 のように、カーボンナノチューブ 4 上に蒸留水の水滴 8 が付着したときに、水滴 8 の接線とカーボンナノチューブ 4 の表面とのなす角 で表される。

10

【 0 0 3 4 】

前記接触角 は、カーボンナノチューブ 4 上に  $4 \mu\text{l}$  以下の蒸留水の水滴 8 を付着させたときに、市販の接触角計により  $\tan^{-1}(h/r)$  で表される角  $\theta_1$  を測定し、角  $\theta_1$  から次式 ( 1 ) により算出した値である。

【 0 0 3 5 】

$$\text{接触角} = 2 \tan^{-1}(h/r) = 2 \theta_1 \dots (1)$$

但し、 $h$  はカーボンナノチューブ 4 の表面から水滴 8 の頂点までの高さであり、 $r$  はカーボンナノチューブ 4 の表面に接している水滴 8 の面の半径である。

20

【 0 0 3 6 】

次に、前記親水性カーボンナノチューブと共に前記複合材料を形成する合成樹脂は、熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。前記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

本実施形態の製造方法では、まず、図 3 ( a ) に示すように、第 1 の溶媒 1 1 に親水性カーボンナノチューブ 1 2 を分散させて、第 1 の分散液 1 3 を調製する。親水性カーボンナノチューブ 1 2 の量は、第 1 の溶媒 1 1 に対して、例えば、親水性カーボンナノチューブ 1 2 / 第 1 の溶媒 1 1 =  $1/100 \sim 1/3$  (重量比) の範囲とする。

30

【 0 0 3 8 】

第 1 の溶媒 1 1 は、親水性カーボンナノチューブ 1 2 を分散させるために極性有機溶媒であることが好ましく、さらに前記合成樹脂原料のモノマー、プレポリマーの溶解度が大きいものであることが好ましい。このような極性有機溶媒として、例えば、アセトン、クロロアセトン、ジメチルホルムアミド、ピリジン等を挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

このとき、親水性カーボンナノチューブ 1 2 の分散を容易にするために、第 1 の溶媒 1 1 に界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤の量は、親水性カーボンナノチューブ 1 2 に対して、例えば、界面活性剤 / 親水性カーボンナノチューブ 1 2 =  $5/1 \sim 20/1$  (重量比) の範囲とする。

40

【 0 0 4 0 】

前記界面活性剤として、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、Triton X - 100 (Dow Chemical 社製) 等を挙げることができる。前記界面活性剤は、親水性カーボンナノチューブ 1 2 の凝集を防止するために分子量の大きいものが好ましく、さらに親水性カーボンナノチューブ 1 2 の炭素原子の 6 員環構造との間の電子親和力に富むために分子中にベンゼン環を備えるものが好ましい。

【 0 0 4 1 】

50

次に、図3(b)に示すように、第2の溶媒14に第1の分散液13と、合成樹脂原料15とを添加して混合する。第2の溶媒14は第1の溶媒11よりも大容積であり、第2の溶媒14の量は、第1の溶媒に対して、例えば、第2の溶媒14/第1の溶媒11 = 5/1 ~ 20/1 (重量比)の範囲とする。

【0042】

また、このとき、第1の分散液13中の親水性カーボンナノチューブ12の量が、第2の溶媒14中の合成樹脂原料15に対して、親水性カーボンナノチューブ12/合成樹脂原料15 = 1/100 ~ 1/5 (重量比)の範囲になるようにする。

【0043】

また、第2の溶媒14は、実質的に第1の溶媒11との相溶性が無く、第1の溶媒11よりも前記合成樹脂のモノマー、プレポリマーである合成樹脂原料15の溶解度が小さい。このような第2の溶媒14は、無極性または極性の小さな有機溶媒であることが好ましく、例えば、ヘキサン、クロロナフタリン、テトラクロロエタン、スチレン、ベンゼン等を挙げることができる。

【0044】

前記第2の溶媒14に第1の分散液13と、合成樹脂原料15とを添加して混合すると、第2の溶媒14は第1の溶媒11よりも大容積であり、しかも実質的に第1の溶媒11との相溶性が無いので、第1の分散液13は微少な液滴となって第2の溶媒14に分散する。一方、合成樹脂原料15は、図3(b)に破線で示すように、当初は第2の溶媒14に溶解するが、第2の溶媒14は第1の溶媒11に比べて合成樹脂原料15の溶解度が小さいため、合成樹脂原料15は第2の溶媒14中から第1の溶媒11中に移動する。

【0045】

この結果、図3(c)に示すように、第2の分散液16の微少な液滴が第2の溶媒14に分散している第3の分散液17が形成される。第2の分散液16は、図3(d)に拡大して示すように、合成樹脂原料15が溶解した第1の溶媒11中に、親水性カーボンナノチューブ12が分散している。

【0046】

尚、このとき、合成樹脂原料15は、その全てが第2の溶媒14から第1の溶媒11に移動しなくともよく、一部が第2の溶媒14中に残存していてもよい。

【0047】

前記第3の分散液17を形成するには、第2の溶媒14に第1の分散液13を添加し、次いで合成樹脂原料15を添加したのち攪拌してもよく、逆に第2の溶媒14に合成樹脂原料15を添加し、次いで第1の分散液13を添加したのち攪拌してもよい。

【0048】

第3の分散液17は、さらに攪拌を続けることにより、第2の分散液16中で親水性カーボンナノチューブ12が合成樹脂原料15と均一に混合され、第2の分散液16がゲル化してくる。そこで、第2の分散液16がゲル化したならば、第3の分散液17から第1の溶媒11と、第2の溶媒14とを除去し、親水性カーボンナノチューブ12が合成樹脂原料15と均一に混合された混合物(図示せず)を取り出す。ここで、合成樹脂原料15の一部が第2の溶媒14中に残存している場合には、残存している合成樹脂原料15は第2の溶媒と共に除去される。そして、前記混合物を成形することにより、合成樹脂が親水性カーボンナノチューブで強化された複合材料(図示せず)を形成する。

【0049】

前記第3の分散液17から第1の溶媒11と、第2の溶媒14とを除去する操作は、第3の分散液17を濾過あるいは遠心分離することにより行うことができる。そして、このようにして得られた前記混合物は、射出成形またはプレス成形に供することにより、前記複合材料を形成することができる。

【0050】

前記複合材料は、第3の分散液17を基材上にスプレーすることによっても形成することができる。第3の分散液17を基材上にスプレーする操作によれば、第3の分散液17

10

20

30

40

50

から第1の溶媒11と、第2の溶媒14とを除去すると同時に前記混合物の成形を行うことができる。また、前記基材が複雑な形状であっても、該形状に沿って前記混合物の成形を行うことができる。

【0051】

また、第3の分散液17を基材上にスプレーする操作によれば、他の分散液及び溶液を該基材上にスプレーする操作と組み合わせることにより、複数の材料が積層された複合材料層を容易に形成することができる。

【0052】

例えば、親水性カーボンナノチューブを極性有機溶媒に分散した分散液A、合成樹脂を無極性有機溶媒に溶解した溶液Bを用意し、まず分散液Aを基材上にスプレーし、次いで溶液Bを基材上にスプレーする。このようにすると、図4(a)に示すように、基材21上に、分散液Aに含まれる親水性カーボンナノチューブと、溶液Bに含まれる合成樹脂とが混合してなる第1の複合材料層22が形成される。

10

【0053】

そこで、次に、本実施形態の第3の分散液17を複合材料層22上にスプレーする。この結果、図4(b)に示すように、複合材料層22上に、第3の分散液17から第1の溶媒11と、第2の溶媒14とが除去されて形成される第2の複合材料層23が形成され、基材21上に、複合材料層22、23が積層された積層複合材料層24が形成される。

【0054】

積層複合材料層24を形成するときには、分散液A、溶液B、第3の分散液17を収容するタンクとスプレーガンをバルブを介して切替自在に接続し、該バルブを切替えることにより該スプレーガンから分散液A、溶液B、第3の分散液17の順でスプレーすればよい。或いは、分散液A、溶液B、第3の分散液17を収容するタンクを逐次スプレーガンに装着し、該スプレーガンから分散液A、溶液B、第3の分散液17の順でスプレーするようにしてもよい。

20

【0055】

次に、本発明の実施例及び比較例を示す。

【実施例1】

【0056】

本実施例では、まず化学的気相成長法(CVD法)により、カーボンナノチューブを製造した。前記化学的気相成長法は、石英ガラス製反応管内に収容された石英ウール上に、 $Al_2O_3$ 担体に担持された粒子径30nmのFe触媒を付着させてアルゴン雰囲気下750まで昇温し、アルゴン/水素混合ガスを空間速度10cm/秒で該反応管内に流通させると共に、炭素源としてのヘキサンを該アルゴン/水素混合ガス中に分散させた状態で6ml/分で該反応管内に導入し、750で2時間反応させることにより行った。この結果、純度80%の多層カーボンナノチューブが得られた。

30

【0057】

次に、前記純度80%の多層カーボンナノチューブを、大気中、500の温度で20分間熱酸化処理し、該多層カーボンナノチューブと同時に生成したアモルファスカーボンを除去した。次に、前記多層カーボンナノチューブを6mol/lの水酸化ナトリウム溶液中に浸漬して24時間放置し、 $Al_2O_3$ 担体を除去した。さらに、前記多層カーボンナノチューブを6mol/lの塩酸で洗浄してFe触媒を除去し、純度97%の多層カーボンナノチューブを得た。

40

【0058】

次に、前記純度97%の多層カーボンナノチューブをグラファイトるつぼに収容し、0.01Paの真空炉中、2000の温度に5時間保持した後、真空中で室温まで冷却する後処理を行った。この結果、直径30nm、アスペクト比100の多層カーボンナノチューブが得られた。この多層カーボンナノチューブは凝集体となっていた。

【0059】

次に、前述のようにして得られた多層カーボンナノチューブの凝集体0.3gを、99

50



．5%エタノール500ml中に浸漬し、出力150Wの超音波を1時間照射して分散させた後、直径47mmのポリテトラフルオロエチレン製の円板状フィルタを用いて、該多層カーボンナノチューブを濾別した。次に、前記多層カーボンナノチューブを前記フィルタ上で乾燥し、カーボンナノチューブの円板状体を得た。前記円板状体は、直径47mm、厚さ0.3mmであった。

【0060】

次に、前記円板状体を原料となるカーボンナノチューブ4として、図1に示す紫外線照射装置1の試料台5上に載置し、紫外線ランプ3により紫外線の照射を行った。

【0061】

本実施例では、紫外線ランプ3としてウシオ電機株式会社製キセノンガス封入誘電体バリア放電エキシマランプを用い、出力17.7mW/cm<sup>2</sup>、照射距離1mmの条件下、大気中で波長172nmの紫外線を60秒間照射することにより親水性カーボンナノチューブを製造した。

【0062】

次に、上述のようにして得られた親水性カーボンナノチューブについて、カーボンナノチューブに対する水の接触角を測定した。接触角は、得られた親水性カーボンナノチューブの円板状体の表面に蒸留水2μlを滴下し、接触角計(エルマ社製360D(商品名))により角 $\theta_1$ を測定し、角 $\theta_1$ から前記式(1)により算出した。本実施例では、親水性カーボンナノチューブの円板状体の表面に滴下した蒸留水は1秒以内に前記円板状体に染み込み、接触角は0°であった。

【0063】

次に、上述のようにして得られた親水性カーボンナノチューブ10mgを、第1の溶媒としてのアセトン10mlに添加し、さらに界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム100mgを添加して、磁気攪拌器で攪拌した。この結果、図3(a)に示すように、第1の溶媒(アセトン)11に親水性カーボンナノチューブ12が分散している第1の分散液13が得られた。

【0064】

次に、第1の分散液13を、第2の溶媒14としてのノルマルヘキサン100mlに投入し、さらに合成樹脂原料15としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン株式会社製EpiKote827(商品名))990mgと変性脂肪族アミン系エポキシ樹脂硬化剤(ジャパンエポキシレジン株式会社製EpiKure113(商品名))330mgとを添加して、攪拌を続けた。

【0065】

このとき、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と変性脂肪族アミン系エポキシ樹脂硬化剤とは、ノルマルヘキサンよりもアセトンに溶解しやすい。従って、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と変性脂肪族アミン系エポキシ樹脂硬化剤とは、添加直後にはノルマルヘキサンに溶解するが、攪拌を続けることによりノルマルヘキサン中から、アセトン中に移動する。

【0066】

この結果、図3(c)に示すように、第2の分散液16の微少な液滴が第2の溶媒(ノルマルヘキサン)14に分散している第3の分散液17が形成された。前記第2の分散液16は、図3(d)に拡大して示すように、第1の溶媒(アセトン)11中に、合成樹脂原料(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、変性脂肪族アミン系エポキシ樹脂硬化剤)15が溶解し、さらに親水性カーボンナノチューブ12が分散している。

【0067】

このとき、第2の分散液16は黒色を呈しており、第3の分散液17は一見黒色溶液であるかのように見える。この状態でさらに1時間攪拌を続けた後、攪拌を停止すると、透明溶液中にゲル状の黒色沈殿が形成された状態となった。前記黒色沈殿は、親水性カーボンナノチューブ12と合成樹脂原料15との混合物である。

【0068】

10

20

30

40

50

そこで、次に、前記透明溶液を遠心分離器にかけて、親水性カーボンナノチューブ12と合成樹脂原料15との混合物である前記黒色沈殿を取り出し、該混合物をフィルム状に成形した成形体を得た。次に、前記成形体を真空乾燥炉中、140 で3時間処理し、親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料を得た。

【0069】

次に、前記親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料を1mm角程度に粉碎し、超音波洗浄器にてエタノール中に分散した後、透過型電子顕微鏡により75000倍に拡大して観察した。この結果、前記複合材料中では、個々の親水性カーボンナノチューブがバラバラになって、該親水性カーボンナノチューブの表面にエポキシ樹脂が付着しており、該親水性カーボンナノチューブは該複合材料の樹脂中に均一に分散していることが確認された。

10

〔比較例1〕

実施例1で得られた親水性カーボンナノチューブ10mgをアセトン100ml中に投入し、磁気攪拌器で攪拌することにより分散させ、分散液を調製した。次に、前記分散液に、実施例1で用いたものと全く同一のビスフェノールA型エポキシ樹脂990mgとエポキシ樹脂硬化剤330mgとを添加し、2時間攪拌した。

【0070】

次に、得られた分散液をフィルムキャストし、室温にて24時間放置した後、真空乾燥炉中、140 で3時間処理し、親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料を得た。

20

【0071】

次に、前記親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料を1mm角程度に粉碎し、超音波洗浄器にてエタノール中に分散した後、透過型電子顕微鏡により75000倍に拡大して観察した。この結果、前記複合材料中では、前記親水性カーボンナノチューブは多数絡み合っただけで凝集体となり、該凝集体の表面に塊状(いわゆるダマ状)となったエポキシ樹脂が付着しており、該親水性カーボンナノチューブは前記複合材料の樹脂中に均一に分散していないことが確認された。

【実施例2】

【0072】

親水性カーボンナノチューブの量を、それぞれ27mg、69mg、233mgとした以外は実施例1と全く同一にして、3種類の親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料を得た。

30

【0073】

次に、前記複合材料から、幅10mm、長さ80mm、厚さ2mmの大きさの試験片を切り出し、歪ゲージを貼り、島津製作所製万能引張り試験機を用いて引張り試験を行い、該複合材料の引張り弾性率を求めた。結果を表1に示す。

〔比較例2〕

親水性カーボンナノチューブを全く用いなかった以外は実施例1と全く同一にして、エポキシ樹脂のみからなる熱硬化性樹脂材料を得た。

【0074】

次に、本比較例で得られた熱硬化性樹脂材料を用いた以外は実施例1と全く同一にして引張り試験を行い、該熱硬化性樹脂材料の引張り弾性率を求めた。結果を表1に示す。

40

〔比較例3〕

親水性カーボンナノチューブの量を、それぞれ69mg、233mgとした以外は比較例1と全く同一にして、2種類の親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料を得た。

【0075】

次に、本比較例で得られた熱硬化性樹脂材料を用いた以外は実施例1と全く同一にして引張り試験を行い、該複合材料の引張り弾性率を求めた。結果を表1に示す。

【0076】

50

【表 1】

単位：GPa

親水性CNT (mg)	エポキシ樹脂 (mg)	親水性CNT 添加率 (wt%)	実施例2	比較例2	比較例3
0	1320	0	--	0.45	--
27	1320	2	0.71	--	--
69	1320	5	1.55	--	0.52
233	1320	15	2.23	--	0.75

CNT…カーボンナノチューブ

表 1 から、本発明の製造方法により得られた親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料（実施例 2）は、親水性カーボンナノチューブを全く用いないエポキシ樹脂のみからなる熱硬化性樹脂材料（比較例 2）に比較して、優れた機械的強度（引張り弾性率）を備えていることが明らかである。

【0077】

また、本発明の製造方法により得られた親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料（実施例 2）は、本発明の製造方法によらない親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料（比較例 3）に比較しても、優れた機械的強度（引張り弾性率）を備えていることが明らかである。

【実施例 3】

【0078】

本実施例では、実施例 1 で得られた多層カーボンナノチューブの凝集体 10 mg に、26.6 Pa の酸素雰囲気中で直流電流低温プラズマ処理（10 W、1 A、5 分）を施し、親水性カーボンナノチューブを得た。

【0079】

次に、上述のようにして得られた親水性カーボンナノチューブ 10 mg と、第 1 の溶媒としてアセトンに代えてジメチルホルムアミド 10 ml と、合成樹脂原料としてエポキシ樹脂に代えて不飽和ポリエステル樹脂 990 mg とを用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 3（c）に示すように、第 2 の分散液 16 の微少な液滴が第 2 の溶媒（ノルマルヘキサン）14 に分散している第 3 の分散液 17 を得た。前記第 2 の分散液 16 は、図 3（d）に拡大して示すように、第 1 の溶媒（ジメチルホルムアミド）11 中に、合成樹脂原料（不飽和ポリエステル樹脂）15 が溶解し、さらに親水性カーボンナノチューブ 12 が分散している。

【0080】

次に、さらに 24 時間攪拌した第 3 の分散液 17 を、スプレーガンにより、長さ 1 cm、幅 3 cm、厚さ 0.2 cm のエポキシ樹脂製基材上に厚さ 0.1 cm となるようにスプレーし、40 で 12 時間加熱した。この結果、前記エポキシ樹脂製基材上に厚さ 0.3 cm の親水性カーボンナノチューブ強化熱硬化性樹脂複合材料層を備える積層体が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図 1】紫外線照射装置の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】接触角の定義と算出方法とを示す説明的断面図。

10

20

30

40

50

【図3】本発明の製造方法の工程を模式的に示す工程説明図。

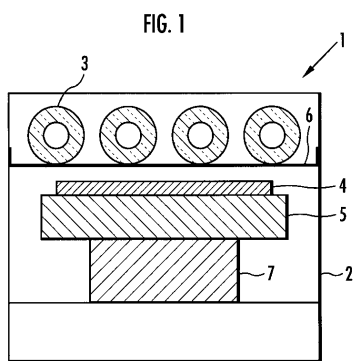
【図4】親水性カーボンナノチューブ強化樹脂複合材料の一構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

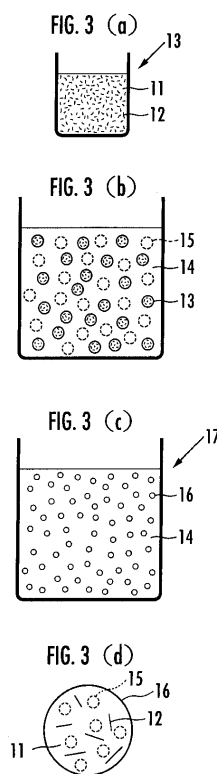
【0082】

11...第1の溶媒、 12...親水性カーボンナノチューブ、 13...第1の分散液、  
14...第2の溶媒、 15...合成樹脂原料、 16...第2の分散液、 17...第3の分散液。

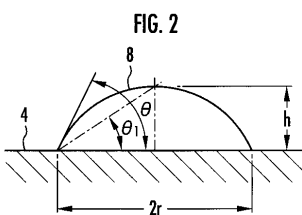
【図1】



【図3】



【図2】



【 図 4 】

FIG. 4 (a)

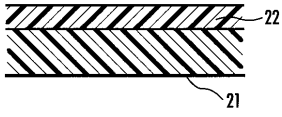
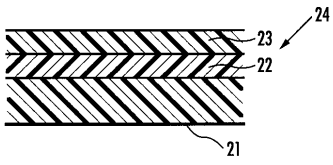


FIG. 4 (b)



---

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 一浩

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開2005-154630(JP,A)

特開2004-002621(JP,A)

特開2003-306607(JP,A)

特開2001-288275(JP,A)

特開2004-216516(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J、C08L