



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202239860 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：111105604

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 16 日

(51) Int. Cl. :

*C08L27/18 (2006.01)**C08L29/10 (2006.01)**C08K3/04 (2006.01)**C08K3/06 (2006.01)**C08K7/06 (2006.01)**B82Y30/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2021/02/26 日本

2021-030615

(71) 申請人：日商日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：武山慶久 TAKEYAMA, YOSHIHISA (JP)；新藤奈津子 SHINDO, NATSUKO (JP)

(74) 代理人：許世正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 43 頁

(54) 名稱

複合材料及加硫橡膠成形體

(57) 摘要

複合材料含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體，由此複合材料形成相對於含氟彈性體 100 質量份包含 4 質量份之纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材，將片材的聚合物成分及聚合物碳化物去除而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C 之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 100 秒以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 複合材料及加硫橡膠成形體

【中文】

複合材料含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體，由此複合材料形成相對於含氟彈性體 100 質量份包含 4 質量份之纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材，將片材的聚合物成分及聚合物碳化物去除而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 100 秒以下。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 複合材料及加硫橡膠成形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於複合材料及加硫橡膠成形體，尤其係關於含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料及加硫橡膠成形體者。

【先前技術】

【0002】 以往，已使用將碳材料摻合至樹脂或橡膠等聚合物而成之複合材料作為導電性、熱傳導性及機械特性等優異的材料。舉例而言，在專利文獻 1 中提案有關於含有具有以四氟乙烯為基礎的單元及全氟(烷基乙烯基醚)為基礎的單元之共聚物、交聯劑與單層碳奈米管而放置於高溫下亦可抑制橡膠性能降低的氟橡膠組成物之技術。

【0003】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公開第 2019-189702 號公報

【發明內容】

【0004】 然而，先前文獻 1 的技術未必充分，舉例而言，尋求即使在如超過 300°C 之更高溫下的環境中仍發揮充分之橡膠性能的材料。

【0005】 於是，本發明之目的在於提供即使在如超過 300°C 之高溫下仍發揮充分的橡膠性能的複合材料及加硫橡膠成形體。

【0006】 本發明人等為解決上述目的而進行潛心研究。然後，本發明人等發現係為含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料且去除該複合材料的聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體滿足指定條件的複合材料即使在高溫下仍發揮充分的橡膠性能，進而完成本發明。

【0007】 亦即，此發明係以順利解決上述問題為目的者，本發明之複合材料係含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料，其特徵在於由前述複合材料形成相對於前述含氟彈性體 100 質量份包含 4 質量份之前述纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材，將自前述片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700 $^{\circ}\text{C}$ 之條件下進行熱重分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 100 秒以下。如此，自相對於含氟彈性體 100 質量份包含 4 質量份之纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 成為 100 秒以下的複合材料，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0008】 並且，此發明係以順利解決上述問題為目的者，本發

明之複合材料係含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料，其特徵在於將自使用前述複合材料所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由前述聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由以下關係式而求得之重量減少速度 V 為 0.8 以上。

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})$$

【0009】 如此，將自使用複合材料所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由上述關係式而求得之重量減少速度 V 成為 0.8 以上的複合材料，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0010】 於此，本發明之複合材料以前述纖維狀碳奈米結構體包含單層碳奈米管為佳。若纖維狀碳奈米結構體包含單層碳奈米管，則可提升複合材料的特性。

【0011】 並且，本發明之複合材料以前述單層碳奈米管的 G/D 比為 1 以上且 30 以下為佳。若單層碳奈米管的 G/D 比為 1 以上且 30 以下，則可進一步提升複合材料的特性。

【0012】 再者，本發明之複合材料以前述單層碳奈米管的平均直徑為 1.5 nm 以上且 5 nm 以下為佳。若單層碳奈米管的平均直徑為上述範圍內，則可更進一步提升複合材料的特性。

【0013】 再者，本發明之複合材料以前述含氟彈性體為四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠 (FFKM) 為佳。若含氟彈性體為四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠 (FFKM)，則可獲得耐熱性、化學抗性、耐電漿性優異的複合材料。

【0014】 並且，此發明係以順利解決上述問題為目的者，本發明之加硫橡膠成形體係將含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料進行加硫而成的加硫橡膠成形體，其特徵在於將自使用前述前述加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由前述聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 60 秒以下。如此，將自使用加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合

物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 成為 60 以下的加硫橡膠成形體，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0015】 再者，此發明係以順解決上述問題為目的者，本發明之加硫橡膠成形體係將含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料進行加硫而成的加硫橡膠成形體，其特徵在於將自使用前述加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由前述聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由以下關係式而求得之重量減少速度 V 為 1.4 以上。

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})$$

【0016】 如此，將自使用加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除

體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由上述關係式而求得之重量減少速度 V 成為 1.4 以上的加硫橡膠成形體，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0017】 於此，本發明之加硫橡膠成形體以前述纖維狀碳奈米結構體包含單層碳奈米管為佳。若纖維狀碳奈米結構體包含單層碳奈米管，則可提升加硫橡膠成形體的特性。

【0018】 並且，本發明之加硫橡膠成形體以前述單層碳奈米管的 G/D 比為 1 以上且 30 以下為佳。若單層碳奈米管的 G/D 比為 1 以上且 30 以下，則可進一步提升加硫橡膠成形體的特性。

【0019】 再者，本發明之加硫橡膠成形體以前述單層碳奈米管的平均直徑為 1.5 nm 以上且 5 nm 以下為佳。若單層碳奈米管的平均直徑為上述範圍內，則可更進一步提升加硫橡膠成形體的特性。

【0020】 再者，本發明之加硫橡膠成形體以前述含氟彈性體為四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠 (FFKM) 為佳。若含氟彈性體為四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠 (FFKM)，則可獲得耐熱性、化學抗性、耐電漿性優異的加硫橡膠成形體。

【0021】 根據本發明，可提供即使在高溫下仍發揮充分的橡膠性能的複合材料及加硫橡膠成形體。

【圖式簡單說明】

【0022】 〈圖 1〉圖 1 係繪示將複合材料的聚合物去除體進行熱重分析的結果之圖表。

【實施方式】

【0023】 以下詳細說明本發明的實施型態。

【0024】 本發明之複合材料係包含含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體者。並且，本發明之加硫橡膠成形體係將包含含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體之複合材料進行加硫而成者。而且，本發明之複合材料及加硫橡膠成形體分別在將由本發明之複合材料及加硫橡膠成形體獲得之聚合物去除體在指定條件下進行熱重分析時，表現出指定結果。藉此，本發明之複合材料及加硫橡膠成形體即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。以下依序說明本發明之複合材料及加硫橡膠成形體。

【0025】 （複合材料）

【0026】 本發明之複合材料如上所述包含含氟彈性體纖維狀碳奈米結構體，亦可任意進一步含有因應複合材料之用途的各種添加劑。

【0027】 〈含氟彈性體〉

【0028】 作為含氟彈性體，並無特別限定，可使用已知的氟橡

膠。具體而言，作為含氟彈性體，可列舉例如：二氟亞乙烯系橡膠（FKM）、四氟乙烯－丙烯系橡膠（FEPM）等包含氫原子的含氟彈性體；作為全氟彈性體之四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠（FFKM）、四氟乙烯系橡膠（TFE）等不包含氫原子的含氟彈性體。此等之中，以四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠（FFKM）為佳。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0029】 於此，二氟亞乙烯系橡膠（FKM）係以二氟亞乙烯為主成分且耐熱性、耐油性、化學抗性、耐溶劑性、加工性等優異的氟橡膠。作為 FKM，並不特別限定，但可列舉例如：由二氟亞乙烯與六氟丙烯而成之二元共聚物、由二氟亞乙烯、六氟丙烯與四氟乙烯而成之三元共聚物、由二氟亞乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯與硫化部位單體而成之四元共聚物。作為市售品，可列舉例如：科慕股份有限公司之「Viton（註冊商標）」、大金工業股份有限公司之「DAI-EL（註冊商標）G」等。其中，以由二氟亞乙烯、六氟丙烯、四氟乙烯與硫化部位單體而成之四元共聚物為佳。該四元共聚物能夠以例如市售品「Viton GBL-200S」（科慕股份有限公司製）的形式取得。此外，在本說明書中，所謂「以二氟亞乙烯為主成分」，係謂二氟亞乙烯系橡膠中所含之二氟亞乙烯單元為 50 質量%以上，以超過 50 質量%為佳。

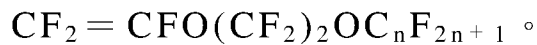
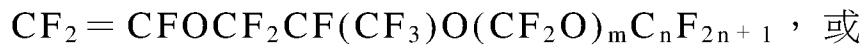
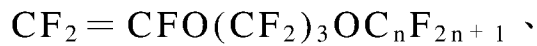
【0030】 四氟乙烯－丙烯系橡膠（FEPM）係以四氟乙烯與丙烯的交替共聚物為基底且耐熱性、化學抗性、耐極性溶劑性、耐

蒸氣性等優異的氟橡膠。作為 **FEPM**，並不特別限定，但可列舉例如：由四氟乙烯與丙烯而成之二元共聚物、由四氟乙烯、丙烯與二氟亞乙烯而成之三元共聚物、由四氟乙烯、丙烯與交聯點單體而成之三元共聚物等。作為由四氟乙烯與丙烯而成之二元共聚物的市售品，可列舉例如：AGC 股份有限公司之「**AFLAS**（註冊商標）100」及「**AFLAS 150**」。作為由四氟乙烯、丙烯與二氟亞乙烯而成之三元共聚物的市售品，可舉出例如 AGC 股份有限公司之「**AFLAS 200**」。作為由四氟乙烯、丙烯與交聯點單體而成之三元共聚物的市售品，可舉出例如 AGC 股份有限公司之「**AFLAS 300**」。

【0031】 四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠（**FFKM**）係鍵結於構成主鏈之碳（**C**）－碳（**C**）鍵結的碳原子之氫原子（**H**）完全氟化的氟橡膠，其耐熱性或化學抗性、耐電漿性優異，可合適作為半導體裝置用密封部件使用。作為 **FFKM**，可舉出包含源自四氟乙烯（**TFE**）之結構單元與源自全氟烷基乙烯基醚（**PAVE**）或全氟烷氧基烷基乙烯基醚（**PAOVE**）之結構單元的共聚物。**FFKM** 除了前述 2 個結構單元以外，亦可進一步包含具有交聯部位的結構單元。

【0032】 全氟烷基乙烯基醚（**PAVE**）可使用烷基之碳數為 1～5 者，可列舉例如：全氟甲基乙烯基醚（**PMVE**）、全氟乙基乙烯基醚（**PEVE**）、全氟丙基乙烯基醚（**PPVE**）等。

【0033】 全氟烷氧基烷基乙烯基醚（PAOVE）之鍵結於乙烯基醚基（ $\text{CF}_2=\text{CFO}-$ ）之基的碳數可為 3~11，可列舉例如：



於此， n 為例如 1~5 之整數， m 為例如 1~3 之整數。

【0034】 作為 FFKM，可列舉例如：AGC 股份有限公司之「AFLAS（註冊商標）PM1100」、「AFLAS PM3000」及「AFLAS PM4000」、杜邦公司之「Kalrez（註冊商標）」系列、大金工業股份有限公司之「DAI-EL（註冊商標）PERFLO」系列、SOLVAY 公司之「Tecnoflon（註冊商標）PFR」系列、3M 公司之「Dyneon（註冊商標）」系列。

【0035】 〈纖維狀碳奈米結構體〉

【0036】 作為纖維狀碳奈米結構體，並無特別限定，可使用例如：碳奈米管等圓筒形狀之碳奈米結構體或碳的六員環網路形成為扁平筒狀而成之碳奈米結構體等非圓筒形狀之碳奈米結構體。此等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0037】 在上述中，作為纖維狀碳奈米結構體，以使用包含碳奈米管（以下稱為「CNT」。）的纖維狀碳奈米結構體為較佳。此係因若使用包含 CNT 的纖維狀碳奈米結構體，則即使摻含量少

仍可提升複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。

【0038】 於此，包含 CNT 的纖維狀碳奈米結構體可為僅由 CNT 而成者，亦可為 CNT 與 CNT 以外之纖維狀碳奈米結構體的混合物。

【0039】 而且，作為纖維狀碳奈米結構體中之 CNT，並無特別限定，可使用單層 CNT 及／或多層 CNT，但 CNT 以單層至 5 層的 CNT 為佳，以單層 CNT 為較佳。此係因 CNT 的層數愈少，即使摻含量為少量，複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）仍愈提升。

【0040】 並且，纖維狀碳奈米結構體（良佳為單層 CNT）的平均直徑以 1.5 nm 以上為佳，以 2 nm 以上為較佳，且以 5 nm 以下為佳，以 4 nm 以下為較佳。若纖維狀碳奈米結構體的平均直徑為上述範圍內，則可進一步提升複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。

【0041】 於此，在本發明中，「纖維狀碳奈米結構體的平均直徑」可藉由在穿透式電子顯微鏡（TEM）影像上針對例如 20 根纖維狀碳奈米結構體量測直徑（外徑）算出個數平均值來求得。

【0042】 並且，作為纖維狀碳奈米結構體，以使用直徑之標準差（ σ ：樣本標準差）乘以 3 之值（ 3σ ）相對於平均直徑（ A_v ）的比（ $3\sigma/A_v$ ）超過 0.20 且未達 0.80 之纖維狀碳奈米結構體為佳，以使用 $3\sigma/A_v$ 超過 0.25 之纖維狀碳奈米結構體為較佳，以使用

$3\sigma / A_v$ 超過 0.50 之纖維狀碳奈米結構體為更佳。並且，作為纖維狀碳奈米結構體，亦可使用前述比 ($3\sigma / A_v$) 超過 0.20 且未達 0.60 之纖維狀碳奈米結構體。若使用 $3\sigma / A_v$ 超過 0.20 且未達 0.80 之纖維狀碳奈米結構體，則可進一步提升複合材料的性能。

【0043】 此外，纖維狀碳奈米結構體的平均直徑 (A_v) 及標準差 (σ) 可透過變更纖維狀碳奈米結構體的製造方法或製造條件來調整，亦可透過組合多種以相異之製法獲得之纖維狀碳奈米結構體來調整。

【0044】 而且，作為纖維狀碳奈米結構體，通常使用在取如前所述操作量測之直徑為橫軸、其頻率為縱軸作圖以高斯近似時採常態分布者。

【0045】 並且，纖維狀碳奈米結構體以平均長度為 10 μm 以上為佳，以 50 μm 以上為較佳，以 80 μm 以上為更佳，且以 600 μm 以下為佳，以 550 μm 以下為較佳，以 500 μm 以下為更佳。若纖維狀碳奈米結構體的平均長度為上述範圍內，則可充分提升複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。

【0046】 此外，在本發明中，「纖維狀碳奈米結構體」的平均長度可藉由在掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像上針對例如 20 根纖維狀碳奈米結構體量測長度算出個數平均數來求得。

【0047】 再者，纖維狀碳奈米結構體通常長寬比超過 10。此外，纖維狀碳奈米結構體的長寬比可藉由使用掃描式電子顯微鏡

或穿透式電子顯微鏡量測隨機選擇之纖維狀碳奈米結構體 20 根的直徑及長度，算出直徑與長度之比（長度／直徑）的平均值來求得。

【0048】 並且，纖維狀碳奈米結構體以 BET 比表面積為 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上為佳，以 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上為較佳，且以 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下為佳，以 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下為較佳，以 $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下為更佳。若纖維狀碳奈米結構體的 BET 比表面積為 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，則可以少的摻合量充分提高複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。並且，若纖維狀碳奈米結構體的 BET 比表面積為 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，則可使纖維狀碳奈米結構體良好分散。

【0049】 並且，纖維狀碳奈米結構體以由吸附等溫線獲得之 t-曲線表現向上凸起的形狀為佳。此外，「t-曲線」可透過在利用氮氣吸附法量測之纖維狀碳奈米結構體的吸附等溫線中，將相對壓轉換成氮氣吸附層的平均厚度 t (nm) 來獲得。亦即，透過自「將氮氣吸附層的平均厚度 t 對相對壓 P/P_0 作圖」之已知的標準等溫線求出對應相對壓之氮氣吸附層的平均厚度 t 以進行上述轉換，可獲得纖維狀碳奈米結構體的 t-曲線（由 de Boer 等人提出之 t-曲線法）。

【0050】 於此，於表面具有細孔的物質中，氮氣吸附層的成長分類為下列（1）～（3）之過程。而且，依下述（1）～（3）的過程，t-曲線的斜率發生變化。

(1) 氮氣分子於全表面形成單分子吸附層的過程

(2) 形成多分子吸附層與伴隨其之毛細冷凝充填於細孔內的過程

(3) 細孔經氮氣填滿之外觀上之多分子吸附層形成於非多孔性表面的過程

【0051】 而且，表現向上凸起之形狀的 t -曲線，在氮氣吸附層的平均厚度 t 小的區域中，相對於曲線位於通過原點的直線上，若 t 變大，則曲線會變成自該直線向下偏離的位置。具有此種 t -曲線之形狀的纖維狀碳奈米結構體，纖維狀碳奈米結構體的內部比表面積相對於全比表面積的比例大，表示於構成纖維狀碳奈米結構體之碳奈米結構體形成多個開口。

【0052】 此外，纖維狀碳奈米結構體之 t -曲線的轉折點以位於滿足 $0.2 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$ 之範圍為佳，以位於 $0.45 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$ 之範圍為較佳，以位於 $0.55 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.0$ 之範圍為更佳。若纖維狀碳奈米結構體之 t -曲線的轉折點位於此種範圍內，則可以少的摻合量提高複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。

【0053】 此外，「轉折點的位置」係於前已述之（1）之過程的近似直線 A 與於前已述之（3）之過程的近似直線 B 的交點。

【0054】 再者，纖維狀碳奈米結構體以由 t -曲線獲得之內部比表面積 S_2 相對於全比表面積 S_1 之比（ S_2/S_1 ）為 0.05 以上且

0.30 以下為佳。若纖維狀碳奈米結構體的 $S2/S1$ 之值為此種範圍內，則可以少的摻含量提高複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。

【0055】 於此，纖維狀碳奈米結構體的全比表面積 $S1$ 及內部比表面積 $S2$ 可由其 t -曲線求得。具體而言，首先，可分別由（1）之過程之近似直線的斜率求得全比表面積 $S1$ ，由（3）之過程之近似直線的斜率求得外部比表面積 $S3$ 。然後，透過自全比表面積 $S1$ 減去外部比表面積 $S3$ ，可算出內部比表面積 $S2$ 。

【0056】 順帶一提，依據纖維狀碳奈米結構體之吸附等溫線的量測、 t -曲線的作成及 t -曲線的解析之全比表面積 $S1$ 與內部比表面積 $S2$ 的計算，可使用例如市售量測裝置之「BELSORP（註冊商標）-mini」（日本 BEL（股）製）來進行。

【0057】 再者，合適作為纖維狀碳奈米結構體之包含 CNT 的纖維狀碳奈米結構體，在使用拉曼分光法評價時，以具有徑向呼吸模式（Radial Breathing Mode, RBM）為佳。此外，僅由三層以上之多層 CNT 而成之纖維狀碳奈米結構體的拉曼光譜不存在 RBM。

【0058】 並且，包含 CNT 的纖維狀碳奈米結構體，以在拉曼光譜中之 G 帶峰強度相對於 D 帶峰強度之比（ G/D 比）為 1 以上且 30 以下為佳。若 G/D 比為 1 以上且 30 以下，則可進一步提升複合材料的性能。於此，所謂「 G/D 比」，係指在拉曼光譜

中之 G 帶峰強度相對於 D 帶峰強度之比。

【0059】 此外，包含 CNT 的纖維狀碳奈米結構體，並無特別限定，可使用電弧放電法、雷射剝蝕法、化學氣相沉積法（CVD 法）等已知的 CNT 之合成方法來製造。具體舉例而言，包含 CNT 的纖維狀碳奈米結構體可依循下述方法（超成長法；參照國際專利公開第 2006/011655 號）有效率製造，所述方法係在於表面具有 CNT 製造用之觸媒層之基材上供給原料化合物及載體氣體，並在透過化學氣相沉積法（CVD 法）合成 CNT 時，使微量的氧化劑（觸媒活化物質）存在於系內，藉此使觸媒層的觸媒活性大幅提升。此外，在以下中，有時將透過超成長法獲得之碳奈米管稱為「SGCNT」。

【0060】 而且，透過超成長法製造之纖維狀碳奈米結構體可僅由 SGCNT 構成，亦可除了 SGCNT 以外還包含例如非圓筒形狀之碳奈米結構體等其他碳奈米結構體。

【0061】 而且，複合材料中所包含之纖維狀碳奈米結構體的量並無特別限定，但每含氟彈性體 100 質量份以 0.01 質量份以上為佳，以 0.5 質量份以上為較佳，且以 12 質量份以下為佳，以 8 質量份以下為較佳，以 5 質量份以下為更佳。若纖維狀碳奈米結構體的量為上述下限值以上，則可充分提升複合材料的特性（例如導電性、熱傳導性、強度等）。並且，若纖維狀碳奈米結構體的量為上述上限值以下，則可使纖維狀碳奈米結構體良好分散。

【0062】 〈添加劑〉

【0063】 作為本發明之複合材料得任意包含之添加劑，並無特別限定，可列舉：分散劑、抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、顏料、著色劑、發泡劑、抗靜電劑、阻燃劑、滑劑、軟化劑、賦黏劑、塑化劑、脫膜劑、防臭劑、香料等。作為更具體的添加劑，可列舉例如：碳黑、矽石、滑石、硫酸鋇、碳酸鈣、黏土、氧化鎂、氫氧化鈣等。此外，添加劑可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。並且，複合材料中之添加劑的含量，並不特別限定，可做成在已知的複合材料中通常使用之量。舉例而言，複合材料中之添加劑的含量可做成每含氟彈性體 100 質量份為 5 質量份以上且 40 質量份以下。

【0064】 而且，本發明之複合材料係如下所述者：由此複合材料形成相對於上述含氟彈性體 100 質量份包含 4 質量份之上述纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材，將自此片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C 之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 100 秒以下，良佳為成為 95 秒以下。此外，前述差 ($T_{90} - T_{10}$) 得成為 70 秒以上。

【0065】 如此，將自相對於含氟彈性體 100 質量份包含 4 質

量份之纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差成為 100 秒以下的複合材料，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0066】 並且，本發明之複合材料係如下所述者：將自使用本發明之複合材料所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} （秒）與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} （秒）藉由以下關係式而求得之重量減少速度 V 為 0.8 以上，良佳為成為 0.85 以上。

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})$$

【0067】 如此，將自使用複合材料所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得

之熱重曲線中，使用聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} （秒）與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} （秒）藉由上述關係式而求得之重量減少速度 V 成為 0.8 以上的複合材料，其纖維狀碳奈米結構體適度解纖，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0068】 [聚合物去除體]

【0069】 在本發明中，聚合物去除體係包含纖維狀碳奈米結構體與殘渣者。此外，在本發明中，所謂殘渣，係例如於係為任意成分之添加物所包含之金屬等無機鹽。聚合物去除體通常在與複合材料中幾乎相同的狀態下包含纖維狀碳奈米結構體。在本發明中，聚合物去除體可藉由自由複合材料或加硫橡膠成形體而成之片材去除聚合物成分及聚合物碳化物來獲得。而且，自片材去除聚合物成分及聚合物碳化物可藉由例如將片材加熱來進行。

【0070】 此時，片材的加熱並無特別限定，可使用任意裝置進行，但以使用熱重分析裝置進行為佳。若使用熱重分析裝置，則可在單一熱重分析裝置內獲得聚合物去除體後連續實施聚合物去除體的熱重分析，同時可掌握聚合物成分及聚合物碳化物的去除狀況。

【0071】 並且，將片材加熱的氣體環境並不特別限定，但以在惰性氣體（inert gas）環境下加熱為佳，視需求，以在空氣環境下進一步加熱為佳。若在惰性氣體環境下將片材加熱，則可透過熱

分解有效率去除片材中所包含之聚合物成分。並且，若在空氣環境中將片材進一步加熱，則可透過氧化分解更有效率去除在惰性氣體環境下將片材加熱時所生成之聚合物碳化物。此外，聚合物碳化物有時會在使用包含氫原子之含氟彈性體的情況下發生。

【0072】 作為上述惰性氣體，並無特別限定，可使用例如：氦氣、氬氣、氖氣、氪氣、二氧化碳等。其中，作為惰性氣體，以使用氦氣為佳。

【0073】 並且，將片材加熱時的溫度及時間只要係能夠分解於片材所包含之聚合物成分及聚合物碳化物且纖維狀碳奈米結構體不會改質或分解的溫度，即無特別限定，可定為因應含氟彈性體的種類之任意溫度及時間。加熱溫度可定為例如 600°C 以上且 800°C 以下，以定為 700°C 以下為佳，以定為 700°C 為較佳。並且，加熱時間可定為例如 5 分鐘以上且 30 分鐘以下。於此，聚合物碳化物由於通常在較纖維狀碳奈米結構體氧化分解之溫度還低的溫度下氧化分解，故於在氧氣環境下進一步將片材加熱的情況下，加熱溫度以定為 700°C 以下為佳，以定為 700°C 為較佳。

【0074】 [熱重分析]

【0075】 在本發明中，使用如上所述操作而獲得之聚合物去除體，在空氣環境下、700°C 之條件下進行聚合物去除體的熱重分析，量測聚合物去除體的質量的歷時變化，由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得熱重曲線。

【0076】 於此，若於複合材料所包含之含氟彈性體係不包含氫原子者，則舉例而言，使用熱重分析裝置在惰性氣體環境下、700°C下將片材加熱後，可將「將惰性氣體環境切換成氧氣環境的時間點」定為聚合物去除體的質量的歷時變化之基準。具體而言，將切換成空氣環境的時間點定為經過時間 0 分鐘，量測聚合物去除體的質量的歷時變化，將「自在經過時間 0 分鐘之聚合物去除體的質量 M_0 減掉在空氣環境下、700°C之條件下將聚合物去除體加熱減量時之殘餘成分的質量（於此所述之殘餘成分係金屬等無機物的殘渣。）」之質量定為 100%，獲得在經過時間 T 之纖維狀碳奈米結構體的質量 M 的熱重減少曲線，可使用所獲得之熱重減少曲線作為熱重曲線。

【0077】 並且，在含氟彈性體包含氫原子的情況下，若將片材加熱，則如上所述有時會產生聚合物碳化物。是故，在此情況下，舉例而言，以如下所述操作獲得熱重曲線為佳。

【0078】 首先，將使用複合材料所形成之厚度 500 μm 的片材在氮氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，量測片材的質量的歷時變化，由片材的質量及經過時間之值獲得熱重曲線。由此，將所獲得之熱重曲線使用由下述式所示之雙重波茲曼（Double Boltzmann）函數進行擬合，獲得熱重減少曲線。再來，透過將熱重減少曲線進行時間微分獲得微分熱重曲線，求出經過時間 T_1 ，所述經過時間 T_1 係於此微分熱重曲線之對應纖維狀碳奈米結構

體之燃燒的尖峰之前取最小值。然後，由 T_1 以後之片材的質量的歷時變化獲得纖維狀碳奈米結構體的質量的熱重減少曲線，可使用所獲得之熱重減少曲線作為熱重曲線。

『數 1』

$$y = y_0 + A \left[\frac{p}{1 + e^{\frac{x-x_{01}}{k_1}}} + \frac{1-p}{1 + e^{\frac{x-x_{02}}{k_2}}} \right]$$

此外，通常在上述微分熱重曲線中，微分熱重曲線之最終尖峰成為對應纖維狀碳奈米結構體之燃燒的尖峰。

【0079】 並且，聚合物碳化物是否生成的判斷，可藉由在微分熱重曲線中之尖峰數來判斷。具體而言，若尖峰數為 1 個，則聚合物碳化物未生成，在此情況下，熱重曲線相當於纖維狀碳奈米結構體的熱重減少曲線。而且，若尖峰數為 2 個以上，則變成聚合物碳化物會生成。

【0080】 〈複合材料的製備方法〉

【0081】 本發明之複合材料的製備方法並不特別限定，舉例而言，可使用包含分散工序與乾燥工序的方法來製備，所述分散工序將含氟彈性體、纖維狀碳奈米結構體、能夠溶解含氟彈性體的溶劑與係為任意成分之添加劑進行混合分散處理以獲得纖維狀碳奈米結構體分散液，所述乾燥工序自所獲得之纖維狀碳奈米結構體分散液去除前述溶劑以獲得乾燥物。以下具體說明各工序。

【0082】 〔分散工序〕

【0083】 分散工序具備獲得使含氟彈性體溶解於溶劑之含氟

彈性體溶液的溶解步驟，與將纖維狀碳奈米結構體混合於所獲得之含氟彈性體溶液中進行分散處理以獲得纖維狀碳奈米結構體分散液的分散處理步驟。

【0084】 作為上述溶劑，只要係能夠溶解含氟彈性體的溶劑，即不特別限定。作為此種溶劑，可列舉例如：甲基乙基酮或丙酮等酮類、四氫呋喃等醚類、氟系溶劑，其中以氟系溶劑為佳。

【0085】 作為氟系溶劑，可使用具有全氟烴基的溶劑。全氟烴基可為鏈式之全氟烴基，亦可為環式之全氟烴基。

【0086】 鏈式之全氟烴基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。作為鏈式之全氟烴基，可示例：全氟烷基、全氟伸烷基、全氟乙烯基烷基、全氟乙烯基伸烷基等。在全氟烴基中之碳數最多的全氟烴基的碳數為 3 以上且 7 以下。若前述碳數為 3 以上，則含氟彈性體對於氟系溶劑的溶解性優異。若前述碳數為 7 以下，則易於取得氟系溶劑。並且，若前述碳數為 6 以下，則有氟系溶劑的沸點變低之傾向而易於去除氟系溶劑。

【0087】 氟系溶劑的沸點以 50°C 以上且 160°C 以下為佳。若氟系溶劑的沸點為 50°C 以上，則可穩定進行分散處理。若氟系溶劑的沸點為 160°C 以下，則易於去除氟系溶劑。作為氟系溶劑，以選自由具有氮原子的含氟化合物、氫氟碳及氫氟醚而成之群組之至少一者為佳。若氟系溶劑係選自由具有氮原子的含氟化合物、氫氟碳及氫氟醚而成之群組之至少一者，則有含氟彈性體對氟系

溶劑的溶解性優異之傾向。此外，溶劑可單獨使用 1 種，亦可以任意比率組合 2 種以上使用。

【0088】 作為具有氮原子的含氟化合物的具體例，可示例：3M 公司製之 Fluorinert（註冊商標）FC-770。

【0089】 作為氫氟碳的具體例，可示例：1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟己烷、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟己烷、1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟辛烷。作為 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟己烷的市售品，可示例：AGC 公司製之 ASAHIKLIN（註冊商標）AC-2000，作為 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十三氟辛烷的市售品，可示例：AGC 公司製之 ASAHIKLIN（註冊商標）AC-6000。

【0090】 作為氫氟醚的具體例，可示例：3M 公司製之 Novec（註冊商標）7300。

【0091】 並且，上述分散處理以使用分散媒介進行為佳，舉例而言，可藉由使用珠磨等已知的濕式介質分散裝置來合適進行。而且，構成分散媒介的材質並不特別限定，可做成例如：玻璃、氧化鋁、鋳石（氧化鋯・氧化矽系陶瓷）、氧化鋯、鋼等。

【0092】 再者，分散媒介的平均直徑以 0.1 mm 以上為佳，以 0.3 mm 以上為較佳，且以 1.5 mm 以下為佳，以 1 mm 以下為較佳，以 0.8 mm 以下為更佳。

【0093】 [乾燥工序]

【0094】 乾燥工序只要可去除纖維狀碳奈米結構體分散液中的溶劑即可，舉例而言，可使用真空乾燥、減壓乾燥、利用惰性氣體的流通之乾燥等已知的乾燥法來進行。

【0095】 (加硫橡膠成形體)

【0096】 本發明之加硫橡膠成形體係將包含含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體之複合材料進行加硫而成者，亦可任意進一步含有因應加硫橡膠成形體之用途的各種添加劑。

【0097】 〈含氟彈性體〉

【0098】 作為本發明之加硫橡膠成形體所包含之含氟彈性體，可舉出與上述「複合材料」之項目所記載之含氟彈性體相同者。

【0099】 〈纖維狀碳奈米結構體〉

【0100】 作為本發明之加硫橡膠成形體所包含之纖維狀碳奈米結構體，可舉出與上述「複合材料」之項目所記載之纖維狀碳奈米結構體相同者。

【0101】 〈添加劑〉

【0102】 作為本發明之加硫橡膠成形體得任意包含之添加劑，可舉出與上述「複合材料」之項目所記載之添加劑相同者。

【0103】 而且，本發明之加硫橡膠成形體係如下所述者：將自使用本發明之加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境

下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 60 秒以下，良佳為成為 58 秒以下。此外，前述差 ($T_{90} - T_{10}$) 得成為 40 秒以上。

【0104】 如此，將自使用加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 成為 60 秒以下的加硫橡膠成形體，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0105】 並且，本發明之加硫橡膠成形體係如下所述者：將自使用本發明之加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需

時間 T_{10} (秒) 藉由以下關係式而求得之重量減少速度 V 成為 1.4 以上。

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})$$

【0106】 如此，將自使用加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由上述關係式而求得之重量減少速度 V 成為 1.4 以上的加硫橡膠成形體，即使在高溫下仍可發揮充分的橡膠性能。

【0107】 此外，作為自使用加硫橡膠成形體所形成之片材去除聚合物成分及聚合物碳化物的方法，可舉出與上述「複合材料」之項目所記載之方法相同的方法。並且，熱重曲線可透過與上述「複合材料」之項目所記載之方法相同的方法來獲得。

【0108】 〈加硫橡膠成形體的製備方法〉

【0109】 本發明之加硫橡膠成形體的製造方法並不特別限定，舉例而言，可使用包含混練工序、交聯工序與任意成形工序的方法來製備，所述混練工序將交聯劑混練於本發明之複合材料以獲得交聯性組成物，所述交聯工序將所獲得之交聯性組成物進

行交聯以獲得加硫橡膠成形體。以下具體說明各工序。

【0110】 〔混練工序〕

【0111】 在混練工序中，舉例而言，將透過上述「複合材料的製備方法」之項目中所記載之方法而獲得之複合材料與交聯劑進行混練來獲得交聯性組成物。

【0112】 於此，上述交聯劑係透過將複合材料所包含之含氟彈性體的分子彼此交聯來對所獲得之加硫橡膠成形體賦予充分的彈性之成分。

【0113】 而且，作為交聯劑，並無特別限定，可使用能夠將複合材料所包含之含氟彈性體交聯之已知的交聯劑。具體而言，作為交聯劑，可使用例如：硫、多元醇系交聯劑、過氧化物系交聯劑、三聚異氰酸三烯丙酯等。此等之中，就提高加硫橡膠成形體的橡膠性能之觀點而言，以使用過氧化物系交聯劑、三聚異氰酸三烯丙酯為佳。此外，此等交聯劑可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。並且，加硫橡膠成形體中之交聯劑的量並不特別限定，可做成在已知的加硫橡膠成形體中通常使用的量。

【0114】 並且，上述混練並無特別限定，可使用例如：雙軸混練機、開放輥、班布瑞混練機、加壓型捏合機等。

【0115】 〔交聯工序〕

【0116】 在交聯工序中，透過將上述交聯性組成物加熱來進行交聯反應以獲得加硫橡膠成形體。在交聯工序中，舉例而言，

亦可藉由將交聯性組成物放入期望之形狀的模具並加熱，同時進行加壓成形與交聯工序。並且，亦可在藉由將交聯性組成物放入期望之模具並加熱，同時進行加壓成形與一次加硫後，藉由將所獲得之一次交聯物透過基爾烘箱（Geer oven）等加熱裝置再次加熱來進行二次加硫。此外，交聯反應的溫度及時間等條件可適當設定。

【0117】 〔成形工序〕

【0118】 在得任意包含之成形工序中，獲得將加硫橡膠成形體的形狀固定化的成形體。成形工序可藉由例如射出成形、擠製成形、加壓成形、輥成形等任意方法來實施。

【0119】 〈加硫橡膠成形體的用途〉

【0120】 本發明之加硫橡膠成形體，舉例而言，可合適使用作為在汽車零件、空調設備、控制設備、供水／熱水設備、高溫蒸氣裝置、半導體裝置、食品加工處理裝置、分析／理化設備、液體儲存裝置及壓力開關裝置、塗漆／塗裝設備、印刷／塗布設備、OA 設備、燃料電池周邊設備以及石油挖掘領域及醫療領域等領域中所使用之在高溫環境下要求高拉伸強度及高延伸性的各種零件。具體而言，本發明之加硫橡膠成形體可使用作為軟管、密封材、皮帶、防震橡膠、隔膜、空心橡膠成形體、輥、管件等。

【0121】 作為前述軟管，並不特別限定，可列舉例如：燃料軟管、渦輪空氣軟管、輸油軟管、散熱軟管、加熱軟管、輸水軟管、

真空制動軟管、控制軟管、空調軟管、制動軟管、動力轉向軟管、空氣軟管、船用軟管、上升管、流線管等各種軟管。

【0122】 作為前述密封材，並不特別限定，可列舉例如：O 型環、墊料、油封材、軸封材、軸承封材、機械封材、井口封材、電性電子設備用封材、氣動設備用封材等各種封材。

【0123】 作為前述皮帶，並不特別限定，可列舉例如：動力傳遞皮帶、搬運皮帶等各種皮帶。

【0124】 作為前述防震橡膠，並不特別限定，可舉出例如：汽車用防震橡膠等各種防震橡膠。

【0125】 作為前述隔膜，並不特別限定，可列舉例如：燃料系、排氣系、制動系、驅動系、點火系等汽車引擎用隔膜；泵用隔膜；閥用隔膜；壓濾機用隔膜；鼓風機用隔膜；等各種隔膜。

【0126】 作為前述空心橡膠成形體，並不特別限定，可列舉例如：輪胎製造用氣囊、輪胎加硫用氣囊等各種氣囊；撓性接頭、伸縮接頭等各種接頭；接頭套、齒條齒輪轉向套、銷套、活塞套等各種套；啟動閥等各種閥；等。

【0127】 作為前述輥，並不特別限定，可列舉例如：印刷輥；塗布輥；列印機等複印用輥；等。

【0128】 作為前述管件，並不特別限定，可列舉例如：分析設備類之管件；泵、反應器、攪拌機、混合機類之管件；列印機等墨水用管件；半導體製造裝置用泵等之管件；燃料電池用管件；

要求高腐蝕氣體性之管件；等。

【0129】 『實施例』

【0130】 以下使用具體例說明本發明，但本發明並非受限於此等例者。此外，在以下說明中，表示量之「%」及「份」，除非另有註記，否則係質量基準。

【0131】 而且，在實施例及比較例中，複合材料之（ $T_{90}-T_{10}$ ）及重量減少速度 V 、加硫橡膠成形體之（ $T_{90}-T_{10}$ ）及重量減少速度 V 、伸長變化率以及體積電阻率，分別使用以下方法來量測。

【0132】 〈複合材料之（ $T_{90}-T_{10}$ ）及重量減少速度 V 〉

【0133】 將在實施例及比較例獲得之複合材料分別形成為厚度 500 μm 的片材，將所獲得之片材計量 30 mg 做成量測試樣。將此量測試樣設置於熱重分析裝置（TA Instruments Japan Inc.製，產品名「Discovery TGA5500」）後，在氮氣環境下以升溫速度： $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 700°C ，在 700°C 下保持 10 分鐘。隨後，將溫度維持於 700°C 直接自氮氣環境切換成空氣環境，在 700°C 下保持 20 分鐘。然後，將切換成空氣環境的時間點定為經過時間 0 分鐘，隨著經過時間測量量測試樣的質量變化。然後，將「自在經過時間 0 分鐘之量測試樣的質量減掉在 700°C 下保持 20 分鐘後之量測試樣的質量」之質量 M_0 定為 100%，由量測試樣的質量變化與經過時間作成熱重曲線。所作成之熱重曲線揭示於圖 1。

【0134】 然後，由上述熱重曲線分別求出在經過時間 T 之量

測試樣的質量 M 減少至 $M_0 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (90%減少時間) 及減少至 $M_0 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (10%減少時間)，將所獲得之所需時間分別定為聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 及聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒)。然後，求得聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 之差 ($T_{90} - T_{10}$)。

【0135】 並且，透過以下關係式求得複合材料的重量減少速度 V 。

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})$$

【0136】 〈加硫橡膠成形體之 ($T_{90} - T_{10}$) 及重量減少速度 V 〉

【0137】 將在實施例及比較例獲得之加硫橡膠成形體分別形成為厚度 500 μm 的片材，做成量測試樣。將此量測試樣設置於與上述相同的熱重分析裝置後，在氮氣環境下以升溫速度：10°C / 分鐘升溫至 700°C，在 700°C 下保持 10 分鐘。隨後，將溫度維持於 700°C 直接自氮氣環境切換成空氣環境，在 700°C 下保持 20 分鐘。然後，將切換成空氣環境的時間點定為經過時間 0 分鐘，隨著經過時間測量量測試樣的質量變化。然後，將「自在經過時間 0 分鐘之量測試樣的質量減掉在 700°C 下保持 20 分鐘後之量測試樣的質量」之質量 M_0 定為 100%，由量測試樣的質量變化與經過時間作成熱重曲線。

【0138】 然後，由上述熱重曲線分別求出在經過時間 T 之量測試樣的質量 M 減少至 $M_0 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} （90%減少時間）及減少至 $M_0 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} （10%減少時間），將所獲得之所需時間分別定為聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} （秒）及聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} （秒）。然後，求得聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} （秒）與聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} （秒）之差（ $T_{90} - T_{10}$ ）。

【0139】 並且，透過以下關係式求得複合材料的重量減少速度 V 。

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})$$

【0140】 〈伸長變化率〉

【0141】 將在實施例及比較例獲得之加硫橡膠成形體的片材衝壓成啞鈴試片狀（JIS3 號），製作試片。針對所製作之試片，使用拉伸試驗機（東洋精機公司製，Strograph VG），遵循 JIS K6251:2010，在試驗溫度 23°C、試驗濕度 50%、拉伸速度 500±50 mm/分鐘之條件下進行拉伸試驗，量測常態之伸長量 E_{bA} （拉伸直到切斷試片為止時所記錄之最大伸長量）。接下來，將試片以 330°C 之烘箱（Koyo Thermo Systems Co., Ltd. 製，型號「INH-9CD-S」）在大氣下進行熱處理 70 小時，製作熱老化後的試片。將熱老化後的試片使用拉伸試驗機（東洋精機公司製，Strograph VG），

遵循 JIS K6251：2010，在試驗溫度 23°C、試驗濕度 50%、拉伸速度 500±50 mm／分鐘之條件下進行拉伸試驗，藉由量測伸長量（拉伸直到切斷試片為止時所記錄之最大伸長量），量測 330°C、70 小時熱老化後的 E_{bB} 。然後，透過下述式，算出伸長變化率 ΔE_b 。伸長變化率愈少，表示加硫橡膠成形體之耐熱性愈優異。

$$\Delta E_b = (E_{bB} - E_{bA}) / E_{bA} \times 100$$

【0142】 〈體積電阻率〉

【0143】 使用電阻率計（Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.製，產品名「Loresta-GXMCP-T700」，探針：LSP），改變 10 點量測處，量測在實施例及比較例獲得之加硫橡膠成形體的片材的體積電阻率，由 10 點之量測值求得平均值，將平均值定為加硫橡膠成形體的體積電阻率。體積電阻率之值愈小，表示纖維狀碳奈米結構體愈可解纖。

【0144】 （實施例 1）

【0145】 〈複合材料的製備〉

【0146】 〔分散工序〕

【0147】 於作為溶劑之 3M 公司製之 Novec（註冊商標）7300 之 1899 g，加入作為含氟彈性體之 FFKM（四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠，AGC 股份有限公司製，商品名「AFLAS PM1100」）100 份（100 g），在溫度 20°C 下攪拌 12 小時使含氟彈性體溶解，獲得含氟彈性體溶液（溶解步驟）。

【0148】 隨後，對含氟彈性體溶液加入作為包含單層 CNT 的纖維狀碳奈米結構體之 SGCNT (Zeon Nano Technology Co., Ltd. 製，產品名「ZEONANO SG101」，平均直徑：3.4 nm，BET 比表面積：1482 m²/g，t-曲線向上凸起) 4 份 (4 g)，在溫度 20°C 下攪拌 30 分鐘。再來，使用珠磨 (Willy A. Bachofen 公司製，商品名「DYNO-MILL MULTILAB」及作為分散媒介之氧化鋯珠 (分散媒介的平均直徑：0.65 mm)，對加入 SGCNT 之含氟彈性體溶液在溫度 40°C 下以滯留時間計進行分散處理 25 分鐘 (分散處理的條件：圓周速率 10 m/s)，獲得纖維狀碳奈米結構體分散液 (分散處理步驟)。

【0149】 [乾燥工序]

【0150】 之後，將所獲得之纖維狀碳奈米結構體分散液滴入至 2003 g 之甲基乙基酮 (MEK) 並使其凝固，獲得黑色固體。將所獲得之黑色固體在 150°C 下減壓乾燥 12 小時，將 FFKM 與 SGCNT 的混合物做成複合材料而獲得。使用所獲得之複合材料進行各種量測。結果揭示於表 1。

【0151】 〈 加硫橡膠成形體的製備 〉

【0152】 [混練工序]

【0153】 使用 50°C 之開放輥，將如上所述操作而獲得之複合材料 52 份、作為含氟彈性體之 FFKM (四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚系橡膠，AGC 股份有限公司製，商品名「AFLAS PM1100」)

50 份（50 g）、作為交聯劑之三聚異氰酸三烯丙酯（日本化成公司製，產品名「TAIC（註冊商標）」）3 份及 2,5-二甲基-2,5-二(過氧化三級丁基)己烷（日本油脂公司製，商品名「PERHEXA（註冊商標）25B」）1 份進行混練，獲得交聯性組成物。

【0154】 〔交聯工序〕

【0155】 將所獲得之交聯性組成物放入模具，透過在溫度 150°C、壓力 10 MPa 下加熱 20 分鐘進行交聯反應，獲得一次加硫後之片材狀的加硫橡膠成形體（長度：150 mm，幅寬：150 mm，厚度：2 mm）。接下來，藉由以 250°C 之基爾烘箱（東洋精機公司製，型號「S60」）加熱 4 小時進行交聯反應，獲得二次加硫後之片材狀的加硫橡膠成形體。使用所獲得之加硫橡膠成形體進行各種量測。結果揭示於表 1。

【0156】 （實施例 2）

【0157】 在對加入 SGCNT 之含氟彈性體溶液進行分散處理時，除了將分散處理的條件變更成圓周速率 8 m/s 以外，比照實施例 1 操作獲得複合材料及加硫橡膠成形體。然後，比照實施例 1 操作進行量測。結果揭示於表 1。

【0158】 （比較例 1）

【0159】 在對加入 SGCNT 之含氟彈性體溶液進行分散處理時，除了將分散處理的條件變更成圓周速率 6 m/s 以外，比照實施例 1 操作獲得複合材料及加硫橡膠成形體。然後，比照實施例

1 操作進行量測。結果揭示於表 1。

【0160】 [表 1]

				實施例 1	實施例 2	比較例 1
複 合 材 料	組成	含氟彈性體的種類	FFKM [質量份]	100	100	100
		纖維狀碳奈米結構體的種類	SGCNT [質量份]	4	4	4
	分散 處理	圓周速率	[m/秒]	10	8	6
		(T ₉₀ -T ₁₀)	[秒]	90.7	91.1	105.9
	重量減少速度 V	[%/秒]	0.88	0.88	0.76	
加 硫 橡 膠 成 形 體	組成	含氟彈性體的種類	FFKM [質量份]	100	100	100
		纖維狀碳奈米結構體的種類	SGCNT [質量份]	2	2	2
		交聯劑	TAIC [質量份]	3	3	3
			PERHEXA 25B [質量份]	1	1	1
	(T ₉₀ -T ₁₀)	[秒]	54.2	56.3	74.3	
	重量減少速度 V	[%/秒]	1.48	1.42	1.28	
	評價	伸長變化率	[%]	3	-5	-14
體積電阻率		[Ω·cm]	130	180	290	

【0161】 由表 1 可知，在使用 (T₉₀-T₁₀) 為 100 秒以下且重量減少速度 V 為 0.8 以上之複合材料的實施例 1 及 2 中，所形成之加硫橡膠成形體之 (T₉₀-T₁₀) 為 60 秒以下、重量減少速度 V 為 1.4 以上，其耐熱性較使用比較例 1 之複合材料所形成之加硫橡膠成形體更優異，同時 SGCNT 的解纖會進行。

【0162】 根據本發明，可提供即使在高溫下仍發揮充分的橡膠性能的複合材料及加硫橡膠成形體。

【符號說明】

【0163】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種複合材料，其係含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料，其中

由前述複合材料形成相對於前述含氟彈性體 100 質量份包含 4 質量份之前述纖維狀碳奈米結構體之厚度 500 μm 、質量 30 mg 的片材，將自前述片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重量分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差 ($T_{90} - T_{10}$) 為 100 秒以下。

【請求項2】 一種複合材料，其係含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料，其中

將自使用前述複合材料所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重量分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由前述聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重量曲線中，使用前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由以下關係式而求得之重量減少速度 V 為 0.8 以上，

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})。$$

【請求項3】 如請求項1或2所述之複合材料，其中前述纖維狀碳奈米結構體包含單層碳奈米管。

【請求項4】 如請求項3所述之複合材料，其中前述單層碳奈米管的 G/D 比為1以上且30以下。

【請求項5】 如請求項3所述之複合材料，其中前述單層碳奈米管的平均直徑為1.5 nm以上且5 nm以下。

【請求項6】 如請求項1或2所述之複合材料，其中前述含氟彈性體為四氟乙烯－全氟烷基乙基醚系橡膠（FFKM）。

【請求項7】 一種加硫橡膠成形體，其係將含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料進行加硫而成的加硫橡膠成形體，其中

將自使用前述加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700°C之條件下進行熱重分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由前述聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} 之差（ $T_{90} - T_{10}$ ）為60秒以下。

【請求項8】 一種加硫橡膠成形體，其係將含有含氟彈性體與纖維狀碳奈米結構體的複合材料進行加硫而成的加硫橡膠成形體，其中

將自使用前述加硫橡膠成形體所形成之厚度 500 μm 的片材去除聚合物成分及聚合物碳化物而獲得之聚合物去除體在空氣環境下、700 $^{\circ}\text{C}$ 之條件下進行熱重分析，在量測前述聚合物去除體的質量的歷時變化時，在由前述聚合物去除體的質量及經過時間之值獲得之熱重曲線中，使用前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.90$ 的所需時間 T_{10} (秒) 與前述聚合物去除體的質量 M_1 減少至 $M_1 \times 0.10$ 的所需時間 T_{90} (秒) 藉由以下關係式而求得之重量減少速度 V 為 1.4 以上，

$$V = 80 / (T_{90} - T_{10})。$$

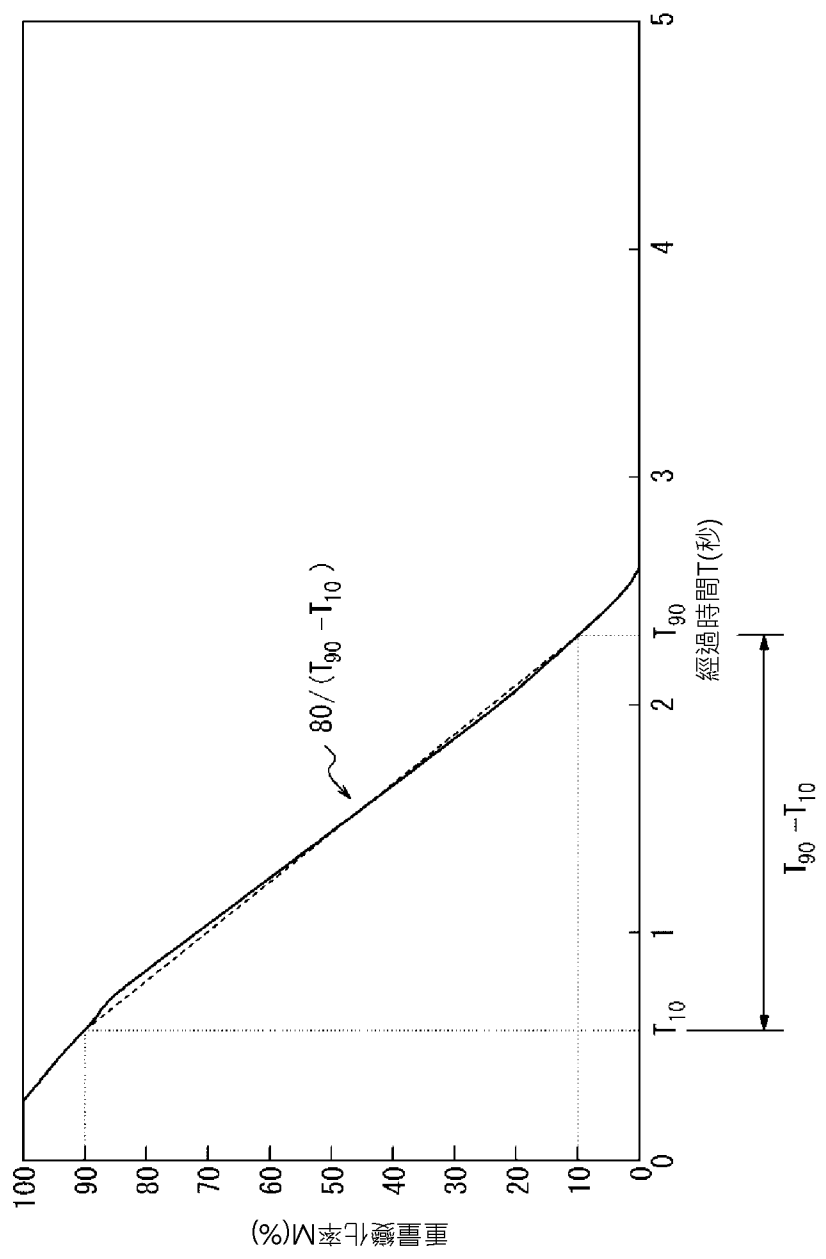
【請求項9】 如請求項 7 或 8 所述之加硫橡膠成形體，其中前述纖維狀碳奈米結構體包含單層碳奈米管。

【請求項10】 如請求項 9 所述之加硫橡膠成形體，其中前述單層碳奈米管的 G/D 比為 1 以上且 30 以下。

【請求項11】 如請求項 9 所述之加硫橡膠成形體，其中前述單層碳奈米管的平均直徑為 1.5 nm 以上且 5 nm 以下。

【請求項12】 如請求項 7 或 8 所述之加硫橡膠成形體，其中前述含氟彈性體為四氟乙烯－全氟烷基乙烯基醚系橡膠 (FFKM)。

【發明圖式】



【圖 1】