



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103080235 B

(45) 授权公告日 2015.03.25

(21) 申请号 201180042536.4

(22) 申请日 2011.09.02

(30) 优先权数据

2010-198039 2010.09.03 JP

2010-274979 2010.12.09 JP

2010-274995 2010.12.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/070028 2011.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/029946 JA 2012.03.08

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 乾延彦 向畑大辅 鸣田弥

津村健辅 泽和洋 高桥克典

谷口浩司

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 张涛

(51) Int. Cl.

*C08L 101/00*(2006.01)

*C08J 3/28*(2006.01)

*C08K 7/00*(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101812194 A, 2010.08.25,

JP 特开 2008-239747 A, 2008.10.09,

WO 2010/074918 A1, 2010.07.01,

审查员 高晓薇

权利要求书1页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

树脂复合材料及树脂复合材料的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种为具有石墨烯结构的碳材料分散于合成树脂中的树脂复合材料、且机械强度高、线膨胀率低的树脂复合材料及制造上述树脂复合材料的方法。一种树脂复合材料的制造方法，所述树脂复合材料含有合成树脂、具有分散于上述合成树脂中的石墨烯结构的碳材料，其中，备有如下工序：准备上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化、上述碳材料的接枝化率为5重量%~3300重量%的树脂复合材料及含有合成树脂和具有分散于上述合成树脂中的石墨烯结构的碳材料的树脂组合物的工序；在与上述工序同时或在上述工序之后，使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的工序。

1. 一种树脂复合材料的制造方法,该方法包括:

准备含有合成树脂和碳材料的树脂组合物的工序,所述碳材料分散于所述合成树脂中且具有石墨烯结构;

在所述准备树脂组合物的工序的同时或在所述准备树脂组合物的工序之后,使所述合成树脂直接接枝化于所述碳材料的工序,

所述接枝化的工序通过对所述树脂组合物照射电子束或微波来进行。

2. 一种树脂复合材料的制造方法,该方法包括:

准备含有合成树脂和碳材料的树脂组合物的工序,所述碳材料分散于所述合成树脂中且具有石墨烯结构;

在所述准备树脂组合物的工序的同时或在所述准备树脂组合物的工序之后,使所述合成树脂直接接枝化于所述碳材料的工序,

所述接枝化的工序通过在所述合成树脂及所述碳材料中混合自由基引发剂来进行。

3. 一种树脂复合材料的制造方法,该方法包括:

准备含有合成树脂和碳材料的树脂组合物的工序,所述碳材料分散于所述合成树脂中且具有石墨烯结构;

在所述准备树脂组合物的工序的同时或在所述准备树脂组合物的工序之后,使所述合成树脂直接接枝化于所述碳材料的工序,

该方法还包括:

在所述接枝化的工序之后,将接枝化了所述合成树脂的所述碳材料从所述树脂组合物中进行分离的分离工序,以及

在所述分离工序之后,将与所述合成树脂同种类的合成树脂或不同的新合成树脂、以及接枝化了所述合成树脂的所述碳材料进行混合的工序。

4. 如权利要求 3 所述的树脂复合材料的制造方法,其中,所述接枝化的工序如下进行:通过具有混炼用螺杆的剪切混炼装置对所述合成树脂及所述碳材料进行加热混炼,

在所述加热混炼时,使所述螺杆以 500rpm ~ 5000rpm 的旋转速度旋转。

5. 如权利要求 4 所述的树脂复合材料的制造方法,其中,所述加热混炼通过动态加热混炼来进行。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的树脂复合材料的制造方法,其中,在所述接枝化的工序中,使所述合成树脂与所述碳材料进行接枝化,并使得所述碳材料的接枝化率达到 5 重量% ~ 3300 重量%的范围。

7. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的树脂复合材料的制造方法,该方法还包括:

在所述接枝化的工序之后,混合与所述合成树脂同种类的合成树脂或不同的树脂的工序。

## 树脂复合材料及树脂复合材料的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂复合材料的制造方法及树脂复合材料,所述树脂复合材料是碳材料分散于合成树脂中而形成的,特别涉及碳材料是具有石墨烯结构的碳材料的树脂复合材料的制造方法及树脂复合材料。

### 背景技术

[0002] 由于具有高的弹性模量及高的导电性,因此,具有石墨烯薄片结构的碳材料备受关注。通过将具有这种石墨烯结构的碳材料与合成树脂进行复合,可以加强由合成树脂构成的制品,或赋予导电性。特别是石墨烯薄片、碳纳米管或薄膜化石墨等具有纳米尺寸的大小,且比表面积大。因此,可以认为,与树脂复合时的加强效果高。

[0003] 一般而言,为了提高作为复合材料的效果,优选使上述碳材料均匀地分散于基质树脂中。因此,在下述专利文献 1 中公开有使用热塑性树脂和碳材料的良溶剂得到均匀的分散状态的方法。根据该方法,只要热塑性树脂和碳材料存在通用溶剂,就可以得到均匀的分散状态的树脂复合材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1: 日本特开 2005-264059 号公报

### 发明内容

[0007] 发明解决的问题

[0008] 但是,在专利文献 1 中记载的树脂复合材料中使溶剂挥发之后所形成的热塑性树脂和碳材料的界面的密合强度低。因此,在得到的树脂复合材料中外力起作用时,有时在上述界面上产生剥离。此外,由于如上所述的碳材料的  $\pi$  堆积力引起的凝聚力大,因此,溶剂中的分散性非常差。因此,存在不显现充分的机械强度的问题。

[0009] 本发明的目的在于,提供一种树脂复合材料及制造上述树脂复合材料的方法,所述树脂复合材料是具有石墨烯结构的碳材料分散于合成树脂中而成,且机械强度高、线膨胀率低。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 本发明的树脂复合材料含有合成树脂和碳材料,所述碳材料分散于所述合成树脂中并具有石墨烯结构,其中,所述合成树脂接枝化于所述碳材料,并且所述碳材料的接枝化率为 5 重量%~3300 重量%。

[0012] 在本发明的树脂复合材料的某种特定的方面,上述树脂复合材料还含有与所述合成树脂不同种类的树脂。在该情况下,可以容易地提供各种物性的树脂复合材料。

[0013] 在本发明的树脂复合材料的其它特定的方面,具有上述石墨烯结构的碳材料为薄片化石墨或碳纳米管。在该情况下,上述碳材料具有纳米尺寸,且比表面积大。因此,可以进一步提高树脂复合材料的机械强度及进一步降低线膨胀率。

[0014] 在本发明的树脂复合材料的其它特定的方面,上述合成树脂为热塑性树脂。在该情况下,由于树脂复合材料的成形成容易,因此,可以容易地提供各种形状的树脂复合材料制品。更优选使用聚烯烃作为热塑性树脂。在该情况中,使用通用的聚烯烃,因此,可以降低树脂复合材料的成本。

[0015] 在本发明的树脂复合材料的进一步其它特定的方面,上述热塑性树脂为非晶性树脂。在该情况下,上述碳材料均匀地分散于非晶性树脂中,因此,可以有效地抑制非晶性树脂的流动性。因此,可以有效地提高树脂复合材料的机械强度,且可以有效地降低线膨胀率。

[0016] 本发明的树脂复合材料的制造方法备有:准备含有合成树脂和碳材料的树脂组合物的工序,所述碳材料分散于所述合成树脂中且具有石墨烯结构;在所述准备树脂组合物的工序的同时或在所述准备树脂组合物的工序之后,使所述合成树脂接枝化于所述碳材料的工序。

[0017] 在本发明的树脂复合材料的制造方法的某种特定的方面,上述接枝化的工序通过对上述树脂组合物照射电子束来进行。在该情况下,通过对上述树脂组合物照射电子束,可以使上述合成树脂内产生自由基。由此,具有自由基的上述合成树脂可以与上述碳材料进行接枝化。

[0018] 在本发明的树脂复合材料制造方法的其它特定的方面,上述接枝化的工序通过在上述合成树脂及上述碳材料中混合自由基引发剂来进行。在该情况下,通过在上述合成树脂及上述碳材料中混合自由基引发剂,可以使上述合成树脂中产生自由基。由此,具有自由基的上述合成树脂可以与上述碳材料进行接枝化。

[0019] 在本发明的树脂复合材料制造方法的其它特定方面,上述接枝化的工序通过将上述合成树脂及上述碳材料利用备有混炼用螺杆的剪切混炼装置进行加热混炼来进行。而且,在上述加热混炼时使上述螺杆以 500rpm~5000rpm 的旋转速度进行旋转。在该情况下,在将具有石墨烯结构的碳材料进行加热混炼的过程中,上述合成树脂的分子链被切断,在上述合成树脂内产生自由基。由此,具有自由基的上述合成树脂可以与上述碳材料进行接枝化。

[0020] 上述加热混炼优选通过动态加热混炼来进行。在该情况下,碳材料和合成树脂之间的亲和性进一步提高,因此,可以容易地使上述碳材料均匀分散在上述合成树脂中。

[0021] 在本发明的树脂复合材料制造方法的进一步其它特定方面,上述接枝化的工序通过对上述树脂组合物照射微波来进行。通过对上述树脂组合物照射微波,可以使上述合成树脂中产生自由基。由此,具有自由基的上述合成树脂可以与上述碳材料进行接枝化。

[0022] 通过照射如上所述的微波引起的接枝化使得产生自由基的工序变得简便。而且,由于仅在上述碳材料的界面上切断上述合成树脂的分子,因此,上述合成树脂的分子不会过度地切断。因此,可以有效地提高得到的树脂复合材料的机械强度及有效地降低线膨胀率。

[0023] 在本发明的树脂复合材料的制造方法的进一步其它特定的方面,在上述接枝化的工序中,使所述合成树脂与所述碳材料进行接枝化,并使得所述碳材料的接枝化率达到 5 重量%~3300 重量%的范围。在该情况下,上述合成树脂和上述碳材料的密合性更进一步提高。因此,可以使上述碳材料在上述合成树脂中更进一步均匀地分散。因此,可以得到机械

强度进一步提高、线膨胀率进一步降低的树脂复合材料。

[0024] 在本发明的树脂复合材料制造方法的另外其它特定方面,还含有如下工序:在上述接枝化的工序之后,将接枝化了所述合成树脂的所述碳材料从所述树脂组合物中进行分离的分离工序;在所述分离工序之后,将与所述合成树脂同种类的合成树脂或不同的新合成树脂、以及接枝化了所述合成树脂的所述碳材料进行混合的工序。在该情况下,通过混合上述新的合成树脂,可以容易地制造各种物性的树脂复合材料。

[0025] 在本发明的树脂复合材料制造方法的另外其它特定方面,还具有:在上述接枝化的工序之后,混合与所述合成树脂同种类的合成树脂或不同的树脂的工序。在该情况下,可以容易地制造各种物性的树脂复合材料。

[0026] 在本发明的树脂复合材料制造方法的另外其它特定方面,上述具有石墨烯结构的碳材料为薄片化石墨或碳纳米管。在该情况下,上述碳材料具有纳米尺寸,且比表面积大。因此,可以容易地制造机械强度进一步提高的树脂复合材料。

[0027] 在本发明的树脂复合材料制造方法的进一步其它特定方面,上述合成树脂为热塑性树脂。在该情况下,树脂复合材料的成形变得容易,由此,可以容易地制造各种形状的树脂复合材料制品。更优选使用聚烯烃作为热塑性树脂。在该情况下,由于使用通用的聚烯烃,因此,可以降低树脂复合材料的制造成本。

[0028] 在本发明的树脂复合材料的制造方法的进一步其它特定的方面,上述热塑性树脂为非晶性树脂。在该情况下,上述碳材料在非晶性树脂中均匀地分散,因此,可以有效地抑制非晶性树脂的流动性。因此,可以得到机械强度有效地提高、线膨胀率有效地降低的树脂复合材料。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明所述的树脂复合材料,合成树脂与具有石墨烯结构的碳材料进行了接枝化,上述碳材料的接枝化率为 5 重量%~3300 重量%,因此,在树脂复合材料中上述碳材料和上述合成树脂的密合性提高。而且,由于接枝化了上述合成树脂的上述碳材料与上述合成树脂的亲合性提高,因此,在上述合成树脂中均匀地被分散。因此,上述碳材料在上述合成树脂中均匀地被分散。因此,可以提供一种机械强度提高、线膨胀率降低的树脂复合材料。

[0031] 另外,在本发明所述的树脂复合材料的制造方法中,由于使合成树脂与具有石墨烯结构的碳材料进行接枝化,因此,在上述碳材料和上述合成树脂之间形成化学键。由此,上述碳材料和上述合成树脂的密合性提高。此外,利用上述合成树脂进行了接枝化的上述碳材料由于与上述合成树脂的亲合性提高,因此,可以将上述碳材料在上述合成树脂中均匀地分散。因此,可以得到机械强度提高、线膨胀率降低的树脂复合材料。

[0032] 而且,在本发明所述的树脂复合材料的制造方法中,使用具有石墨烯结构的碳材料,因此,在使合成树脂进行接枝化时产生的自由基由于上述碳材料的石墨烯结构进行非集中分布化。因此,在上述碳材料和上述合成树脂之间进行选择性的反应。因此,可以将合成树脂与碳材料有效地进行接枝化。因此,根据本发明的制造方法,可以有效地得到机械强度提高、线膨胀率降低的树脂复合材料。

附图说明

[0033] 图 1 是在利用实施例 4 以及比较例 4 及 7 得到的树脂复合材料片材的粘弹性测定中,表示树脂复合材料片材的温度和储能模量 ( $E'$ ) 及损失弹性模量 ( $E''$ ) 的图。

[0034] 图 2 是在利用实施例 5 以及比较例 5 及 7 得到的树脂复合材料片材的粘弹性测定中,表示树脂复合材料片材的温度和储能模量 ( $E'$ ) 及损失弹性模量 ( $E''$ ) 的图。

[0035] 图 3 是表示利用实施例 6、比较例 8 得到的树脂复合材料片材的显微拉曼测定的拉曼光谱的图。

### 具体实施方式

[0036] 下面,对本发明的详细情况进行说明。

[0037] <树脂复合材料>

[0038] 本发明的树脂复合材料含有合成树脂、分散于上述合成树脂中且具有石墨烯结构的碳材料。在本发明的树脂复合材料中,上述合成树脂与上述碳材料进行了接枝化,上述碳材料的接枝化率为 5 重量 %~3300 重量 %。

[0039] (合成树脂)

[0040] 本发明的树脂复合材料中所含的上述合成树脂没有特别限定,可以使用各种公知的合成树脂。优选使用热塑性树脂作为上述合成树脂。对于使用热塑性树脂得到的树脂复合材料而言,可以通过加热下使用各种成型方法容易地得到各种成型品。作为上述热塑性树脂,可以列举:高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯等聚乙烯类或以均聚聚丙烯、嵌段聚丙烯、无规聚丙烯等聚丙烯类为代表的聚烯烃、降冰片烯树脂等环状聚烯烃类、聚醋酸乙烯酯、乙烯醋酸乙烯酯等醋酸乙烯酯共聚物类及聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛等聚醋酸乙烯酯衍生物类、PET、聚碳酸酯、聚乳酸等聚酯类、聚环氧乙烷、聚苯醚、聚醚醚酮等聚醚树脂类、PMMA 等丙烯酸类树脂类、聚砜、聚醚砜等砜类树脂类、PTFE、PVDF 等氟化树脂类、尼龙等聚酰胺树脂类、聚氯乙烯、偏氯乙烯等卤化树脂类、聚苯乙烯、聚丙烯腈及它们的共聚树脂类等。上述合成树脂可以仅使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。特别优选廉价、加热下的成型容易的聚烯烃。

[0041] 而且,作为上述合成树脂,可以使用结晶性树脂,也可以使用非晶性树脂。在使用非晶性树脂作为上述合成树脂的情况下,通过使上述碳材料分散于上述非晶性树脂中,可以有效地抑制上述非晶性树脂的流动性。上述非晶性树脂没有特别限定,可以使用适当的非晶性树脂。作为上述非晶性树脂,可列举例如:无规聚丙烯、非晶性降冰片烯、非晶性 PET、非晶性聚碳酸酯、聚苯醚、聚醚醚酮、无规 PMMA、聚砜、聚醚砜及无规聚苯乙烯等。更优选可以使用廉价的无规聚丙烯。

[0042] (具有石墨烯结构的碳材料)

[0043] 在本发明的树脂复合材料中,上述具有石墨烯结构的碳材料分散于上述合成树脂中。由此,可以提高本发明的树脂复合材料的机械强度并降低线膨胀系数。而且,也可以根据情况使本发明的树脂复合材料中显示出导电性。因此,本发明的树脂复合材料也可以作为显现导电性的材料使用。

[0044] 此外,上述合成树脂接枝化于上述碳材料。因此,在本发明的树脂复合材料中,上述合成树脂和上述碳材料的密合性进一步提高。而且,接枝化了上述合成树脂的上述碳材料与上述合成树脂的亲合性提高。因此,在本发明的树脂复合材料中,上述接枝化了的碳材

料均匀地分散于上述合成树脂中。因此,可以有效地提高本发明的树脂复合材料的机械强度并有效地降低线膨胀率。

[0045] 作为具有上述石墨烯结构的碳材料,没有特别限定,优选可以使用薄片化石墨或碳纳米管。作为上述碳材料,更优选使用多个石墨烯薄片的叠层体、即薄片化石墨。在本发明中,薄片化石墨是指为将原来的石墨进行剥离处理而得到的材料,比原来的石墨薄的石墨烯薄片叠层体。薄片化石墨中的石墨烯薄片叠层数只要少于原来的石墨即可,通常为数层~200层左右。

[0046] 上述薄片化石墨具有比表面积比较的大形状。因此,在本发明的树脂复合材料中,上述薄片化石墨进行分散,因此,可以有效地提高对外力的机械强度,所述外力施加于与上述薄片化石墨的石墨烯薄片叠层面交叉的方向上。需要说明的是,在本发明中,比表面积是指利用 BET3 点法测定的 BET 比表面积。

[0047] 上述薄片化石墨的 BET 比表面积的优选的下限为  $15\text{m}^2/\text{g}$ , 优选的上限为  $2700\text{m}^2/\text{g}$ 。上述薄片化石墨的比表面积低于  $15\text{m}^2/\text{g}$  时,有时不能充分地提高对外力的机械强度,所述外力施加于与上述叠层面交叉的方向上。另一方面、单层石墨烯薄片的理论 BET 比表面积为  $2700\text{m}^2/\text{g}$ , 为极限值。

[0048] 上述碳材料和上述合成树脂的混合比例没有特别限定,相对于上述合成树脂 100 重量份,优选将上述碳材料的混合量设定为 1~50 重量份的范围。上述碳材料的混合量低于 1 重量份时,有时不能充分地提高机械强度及不能充分地提高线膨胀系数。上述碳材料的混合量超过 50 重量份时,有时虽然树脂复合材料的刚性提高,但是,树脂复合材料变脆,容易断裂。

[0049] 在本发明的树脂复合材料中,上述碳材料的接枝化率为 5 重量%~3300 重量%的范围。在本发明中,碳材料的接枝化率是指:在树脂复合材料中由于接枝化于上述碳材料而形成直接化学键的合成树脂的重量与树脂复合材料中所含的上述碳材料的重量的比例。通过将上述碳材料的接枝化率设定为上述范围,可以有效地提高本发明的树脂复合材料的机械强度,可以有效地降低线膨胀系数。

[0050] 上述碳材料的接枝化率低于 5 重量%时,有时上述合成树脂和上述碳材料的密合性无法充分地提高。因此,有时不能充分地提高树脂复合材料的机械强度并充分地降低线膨胀系数。上述碳材料的接枝化率高于 3300 重量%时,有时效果饱和,机械强度不能进一步提高而且线膨胀系数不能进一步降低。上述碳材料的接枝化率优选 10 重量%~2000 重量%的范围,进一步优选为 30 重量%~1000 重量%的范围。

[0051] 需要说明的是,树脂复合材料中所含的碳材料的接枝化率可以利用以下方法进行测定。例如,将树脂复合材料中所含的没有接枝化的合成树脂利用溶剂进行溶解除去,将接枝化的碳材料分离出来。其后,在空气氛围下、 $30\sim 600^\circ\text{C}$  的温度范围下通过  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的升温速度对上述进行了接枝化的碳材料进行热重量测定(TGA 测定)。此时,可以将升温至  $500^\circ\text{C}$  之前就分解了的分解物的量设定为 A 重量%,将即使升温至  $500^\circ\text{C}$  也不分解的未分解物的量设定为 B 重量%,利用下述式求出上述碳材料的接枝化率。

[0052] 接枝化率(重量%) =  $A/B \times 100$

[0053] 作为上述溶剂,只要能溶解上述没有接枝化的合成树脂、几乎不溶解上述接枝化的碳材料即可,就没有特别限定,可以使用适当的溶剂。例如,在上述合成树脂为烯烃类树

脂的情况下,可以使用 130℃ 热二甲苯等,在 PMMA 等丙烯酸类树脂的情况下,可以使用丙酮或二氯苯等,在尼龙等聚酰胺类树脂的情况下,可以使用 200℃ 热苄醇或 200℃ 热硝基苯等,在聚苯乙烯类树脂的情况下,可以使用 THF 或二氯苯等,在聚碳酸酯类树脂的情况下,可以使用 THF 或二氯甲烷等。

[0054] (追加的树脂)

[0055] 在本发明的树脂复合材料中,可以进一步含有与上述合成树脂不同种类的追加树脂。在该情况下,通过使树脂复合材料含有上述追加树脂,可以容易地提供各种物性的树脂复合材料。上述追加树脂可以与上述碳材料进行接枝化,也可以不进行接枝化。

[0056] 上述追加的树脂没有特别限定,可以使用各种热塑性树脂及热固化性树脂。作为热塑性树脂,可列举例如,可以用作前面叙述的上述合成树脂的各种热塑性树脂等。作为热固化性树脂,可列举例如:环氧树脂、聚氨酯树脂等。另外,上述追加树脂可以为结晶性树脂,也可以为前面叙述的非晶性树脂。特别是,通常结晶性树脂与非晶性树脂相比,弹性模量等机械物性及成形加工性优异,因此,上述追加树脂优选为结晶性树脂。

[0057] 上述合成树脂和上述追加树脂的混合比例没有特别限定,相对于上述合成树脂 100 重量份,优选将上述追加的树脂的配合量设定为 1000 重量份以下。上述追加的树脂的配合量超过 1000 重量份时,有时不能充分地发挥树脂复合材料中所含的上述碳材料引起的机械强度的提高及线膨胀率的降低效果。

[0058] (其它成分)

[0059] 在本发明的树脂复合材料中,可以在不阻碍本发明的目的范围内含有各种添加剂。作为这种添加剂,可以列举:酚系、磷系、胺系或硫系等抗氧化剂;金属毒害防止剂;六溴联苯醚或十溴二苯基醚等卤化阻燃剂;多磷酸铵或三甲基磷酸酯等阻燃剂;各种填充剂;抗静电剂;稳定剂;颜料等。

[0060] 另外,在本发明的树脂复合材料中,为了促进自由基反应,可以含有通常使用的适当的反应助剂。这种反应助剂有时在制造本发明的树脂复合材料时为了促进上述合成树脂对上述碳材料的接枝化反应而使用。作为上述反应助剂,可以列举例如:二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、偏苯三酸三烯丙酯、三聚异氰酸三烯丙酯、乙基乙烯基苯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯等。

[0061] <树脂复合材料的制造方法>

[0062] 下面,对本发明的树脂复合材料的制造方法进行说明。

[0063] 首先,进行如下工序:准备含有合成树脂和分散于上述合成树脂中且具有石墨烯结构的碳材料的树脂组合物。

[0064] 上述合成树脂及上述具有石墨烯结构的碳材料可以使用在本发明的树脂复合材料的说明中前面叙述的合成树脂及具有石墨烯结构的碳材料。尤其是在本发明的树脂复合材料的制造方法中,在使上述合成树脂与后述的上述碳材料进行接枝化的工序中,在上述合成树脂中产生自由基。由此,使具有自由基的上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化。因此,作为上述合成树脂,更优选容易产生自由基的树脂,特别优选聚烯烃。

[0065] 作为准备上述树脂组合物的方法,可列举例如:将合成树脂和具有石墨烯结构的

碳材料进行混合,使上述碳材料分散于上述合成树脂中的方法。上述混合方法没有特别限定,可列举例如:将上述合成树脂和上述碳材料进行熔融混炼的方法;将上述合成树脂和上述碳材料在溶剂中进行溶解或分散的方法等。

[0066] 上述混合方法采用将上述合成树脂和上述碳材料进行熔融混炼的方法的情况下,上述熔融混炼可以使用例如炼塑机(炼塑机)、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里混合机、辊等适当的混炼装置进行。

[0067] 上述混合方法采用将上述合成树脂和上述碳材料在溶剂中进行溶解或分散的方法的情况下,只要上述溶剂可以溶解或分散上述合成树脂和上述碳材料即可,没有特别限定。作为上述溶剂,可列举例如:二氯苯、N-甲基-2-吡咯烷酮、DMF及高级醇类等。

[0068] 上述树脂组合物中的上述碳材料和上述合成树脂的混合比例没有特别限定,相对于上述合成树脂100重量份,优选将上述碳材料的混合量设定为1~50重量份的范围。上述碳材料的混合量低于1重量份时,有时机械强度不能充分地提高且线膨胀系数也不能充分地提高。上述碳材料的混合量超过50重量份时,有时虽然树脂复合材料的刚性提高,但是,树脂复合材料变脆,且容易断裂。

[0069] 上述树脂组合物还可以根据需要含有为了促进前面叙述的自由基反应而通常使用的适当的反应助剂。通过添加反应助剂,在使上述合成树脂与后述的上述碳材料进行接枝化的工序中,可以有效地发生接枝反应。另外,也可以抑制伴随接枝化反应产生的问题、即分子链的过度切断等引起的树脂劣化。

[0070] 作为上述反应助剂,可以优选使用多官能的化合物。另外,上述反应助剂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上的反应助剂。

[0071] 上述反应助剂的添加量少时,有时上述自由基不充分地产生,上述合成树脂和上述碳材料的化学键不充分地形成。因此,相对于上述合成树脂100重量份,优选配合上述反应助剂0.1重量份以上,更优选为0.2重量份以上。

[0072] 上述反应助剂的添加量过多时,有时较多地生成上述反应助剂的聚合物,因此,有时得到的树脂复合材料的外观性降低。因此,相对于上述合成树脂100重量份,优选混合10重量份以下的上述反应助剂,更优选为8重量份以下。

[0073] 另外,上述树脂组合物可以含有前面叙述的各种添加剂。由此,可以对得到的树脂复合材料赋予各种性质。

[0074] 作为准备含有上述反应助剂和/或上述添加剂的上述树脂组合物的方法,可列举前面叙述的熔融混炼的方法及在溶剂中进行溶解或分散的方法等混合方法。上述反应助剂和/或上述添加剂可以在使上述碳材料和上述合成树脂混合时添加,也可以在其它时间添加。

[0075] 接着,与准备上述树脂组合物的工序同时或在准备上述树脂组合物的工序之后,进行使上述合成树脂与上述碳材料接枝化的工序。在上述工序中,通过为了使合成树脂产生自由基而通常使用的适当的方法,使上述合成树脂产生自由基。另一方面,具有石墨烯结构的碳材料具有通过将自由基非局部化而容易吸附自由基的性质。因此,上述自由基被吸附于上述碳材料上,上述碳材料和上述合成树脂通过自由基接枝反应坚固地键合。因此,在上述树脂混合物中,上述合成树脂在上述碳材料的表面生成接枝化的碳材料。

[0076] 在上述工序中,优选使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化,由此将上述碳材

料的接枝化率调整为 5 重量%~3300 重量%的范围。在本发明中,碳材料的接枝化率是指:树脂复合材料中通过接枝化于上述碳材料而形成直接化学键的合成树脂的重量与树脂复合材料中所含的上述碳材料的重量的比例。通过将上述碳材料的接枝化率设定为上述范围,可以有效地提高利用本发明的制造方法得到的树脂复合材料的机械强度,并可以有效地降低线膨胀系数。

[0077] 上述碳材料的接枝化率低于 5 重量%时,有时上述合成树脂和上述碳材料的密合性不能充分地提高。因此,有时不能充分地提高得到的树脂复合材料的机械强度并充分地降低线膨胀系数。上述碳材料的接枝化率高于 3300 重量%时,有时效果饱和,机械强度不能进一步提高且线膨胀系数不能进一步降低。上述碳材料的接枝化率优选为 10 重量%~2000 重量%的范围,进一步优选为 30 重量%~1000 重量%的范围。

[0078] 作为使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的方法,可列举例如,对上述树脂组合物照射电子束的方法。通过照射电子束,可以使上述合成树脂内产生自由基。可以利用上述自由基将上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化。

[0079] 作为上述电子束,只要是为了产生自由基而通常使用的种类电子束,就没有特别限定,例如,除  $\alpha$  射线、 $\beta$  射线、 $\gamma$  射线等电离性放射线之外,可以使用各种电子束。关于电子束的照射方法,没有特别限定,可以利用使用公知的电子束照射装置的方法进行。

[0080] 上述电子束的照射量没有特别限定,优选设定为 0.01~10Mrad 的范围。当其低于 0.01Mrad 时,有时上述自由基不充分地产生,上述合成树脂和上述碳材料的化学键无法不充分地形成。当其超过 10Mrad 时,有时上述自由基会引起上述合成树脂的分子过度地被切断。因此,有时得到的树脂复合材料的机械强度降低。上述电子束的照射量更优选为 0.02~5Mrad 的范围。

[0081] 另外,作为使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的其它方法,可列举例如,进一步进行混合自由基引发剂的方法。通过混合自由基引发剂,可以使上述合成树脂产生自由基。可以利用上述自由基使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化。

[0082] 在上述自由基引发剂的混合中,可以与准备上述树脂组合物的工序同时,例如,在将上述合成树脂和上述碳材料进行混合时添加上述自由基引发剂。另外,可以在准备上述树脂组合物的工序之后,混合上述树脂组合物和上述自由基引发剂。上述混合方法可以与前面叙述的混合方法同样地利用熔融混炼、向溶剂中的溶解或分散等适当的方法进行。

[0083] 作为上述自由基引发剂,可以为了产生自由基而使用通常使用的适当的引发剂。作为这种自由基引发剂,可列举:过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯等过氧化物、过氧化物化合物、偶氮系化合物、二卤系化合物等。上述自由基引发剂可以仅使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0084] 上述自由基引发剂的混合比例没有特别限定,相对于上述合成树脂 100 重量份,优选设定为 0.1 重量份以上。上述自由基引发剂的混合比例低于 0.1 重量份时,有时上述自由基不能充分地产生,不能引起充分的接枝化反应。相对于上述合成树脂 100 重量份,上述自由基引发剂的混合比例更优选为 0.5 重量份以上。

[0085] 相对于上述合成树脂 100 重量份,上述自由基引发剂的混合比例优选设定为 10 重量份以下。上述自由基引发剂的混合比例超过 10 重量份时,有时上述自由基会引起上述合成树脂的分子过度地被切断。因此,有时得到的树脂复合材料的机械强度降低。另外,有时

反应时的发热引起的爆炸等危险性增大。相对于上述合成树脂 100 重量份,上述自由基引发剂的配合比例更优选为 8 重量份以下。

[0086] 另外,作为使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的其它方法,可列举例如,在准备上述树脂组合物的工序中,利用高剪切对上述合成树脂和上述碳材料进行混炼的方法。在上述方法中,通过高剪切混炼,上述合成树脂的分子被切断。由此,可以使被切断的上述合成树脂产生自由基。可以利用上述自由基将上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化。

[0087] 上述高剪切混炼可以利用备有高速旋转螺杆的高剪切混炼装置来进行。上述高剪切装置的螺杆转速优选为 500~5000rpm 的范围。当其低于 500rpm 时,有时上述自由基不能充分地产生,上述非晶性合成树脂和上述碳材料的化学键不能充分地形成。当其超过 5000rpm 时,有时上述非晶性合成树脂的分子过度地被切断。因此,有时得到的树脂复合材料的机械强度降低。

[0088] 上述高剪切混炼优选通过动态加热混炼来进行。由此,碳材料和合成树脂之间的亲和性进一步提高。因此,可以使上述碳材料容易且均匀地分散于上述合成树脂中。

[0089] 作为上述高剪切装置,没有特别限定,优选通过旋转产生的剪切效率优异的双螺杆挤出机。另外,在利用上述高剪切混炼装置的高速旋转螺杆的剪切中,混炼时间与螺杆转速成反比例而减少。因此,作为上述高速旋转螺杆,优选使用可以保证充分的混炼时间的具有带状螺杆长的挤出装置及可以通过将达到螺杆前端的试样再返回到螺杆后部而设定任意混炼时间的内部回流式螺杆等。

[0090] 另外,作为使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的进一步其它方法,可列举例如对上述树脂组合物照射微波的方法。关于上述微波的照射方法,没有特别限定,可以利用使用高频电子加热器(電子レンジ)等公知的微波照射装置的方法来进行。

[0091] 关于利用该方法使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的原因并不明确,认为是以下原因。具有上述石墨烯结构的碳材料具有导电性。因此,对含有上述碳材料的上述树脂组合物照射微波时,上述碳材料内部的电子被激发,在上述树脂组合物内部产生电位差。由此,上述碳材料在上述树脂组合物内进行放电,放出电子。此时被放出的电子与利用大型加速器被放出的电子束同样地,通过照射于上述合成树脂,可以产生自由基。可以利用上述自由基将上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化。

[0092] 或者,作为上述原因,也如下认为。利用产生微波的电磁感应,上述碳材料加热至非常高的温度。由此,在上述树脂组合物中存在与上述碳材料的界面上的上述合成树脂的分子被切断从而产生自由基。可以利用上述自由基将上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化。

[0093] 在上述方法中,可以仅照射微波,因此,可以简便地进行产生自由基的工序。而且,由于仅仅是与上述碳材料之间的界面上的上述合成树脂分子被切断,因此,上述合成树脂的分子不会过度地被切断。因此,可以有效地提高得到的树脂复合材料的机械强度并有效地降低线膨胀率。

[0094] 照射上述微波时的照射电力没有特别限定,优选设定为 10 W ~ 1000 W 的范围。当其低于 10 W 时,有时上述自由基不能充分地产生,上述非晶性合成树脂和上述碳材料的化学键不能充分地形成。当其超过 1000 W 时,有时上述自由基会引起上述合成树脂的分子过量地被切断。因此,有时得到的树脂复合材料的机械强度降低。上述照射电力更优选 50 W

~700 W 的范围。

[0095] 通过使上述合成树脂与上述碳材料进行接枝化的工序,可以得到含有上述合成树脂接枝化于上述碳材料上的碳材料和没有接枝化于上述碳材料的未反应的上述合成树脂的上述树脂组合物。可以将这样得到的上述树脂组合物制成利用本发明的制造方法得到的、以上述未反应的合成树脂为基质树脂的树脂复合材料。

[0096] 上述树脂复合材料中,上述合成树脂进行接枝化于具有上述石墨烯结构的碳材料的表面。因此,在本发明的树脂复合材料中,上述合成树脂和上述碳材料的密合性更进一步提高。而且,上述接枝化的碳材料与上述合成树脂的亲合性提高。因此,在具有上述合成树脂的上述树脂复合材料中,上述发生了接枝化的碳材料均匀地分散于上述合成树脂中。因此,可以有效地提高上述树脂复合材料的机械强度并有效地降低线膨胀率。

[0097] 而且,在本发明的树脂复合材料的制造方法中,在上述接枝化的工序之后,从含有接枝化有上述合成树脂的上述碳材料的上述树脂组合物中将上述接枝化的碳材料进行分离,然后,通过将分离的接枝化了的碳材料和新的合成树脂进行混合,也可以得到以上述新的合成树脂为基质树脂的新的树脂复合材料。通过将上述新的合成树脂用作基质树脂从而取代用于上述接枝化的工序的上述合成树脂,可以容易地制造各种物性的树脂复合材料。

[0098] 从上述树脂组合物分离上述接枝化了的碳材料的方法没有特别限定。作为上述分离方法,可列举例如,将上述树脂组合物中所含的未接枝化的合成树脂利用溶剂进行溶解除去,将接枝化的碳材料分离出来的方法等。作为上述溶剂,只要溶解上述没有接枝化的合成树脂且几乎不溶解上述接枝化的碳材料即可,没有特别限定,可以使用适当的溶剂。例如,在上述合成树脂为烯烃类树脂的情况下,可以使用 130℃ 热二甲苯等,在 PMMA 等丙烯酸类树脂的情况下,可以使用丙酮或二氯苯等,在尼龙等聚酰胺类树脂的情况下,可以使用 200℃ 热苕醇或 200℃ 热硝基苯等,在聚苯乙烯类树脂的情况下,可以使用 THF 或二氯苯等,在聚碳酸酯类树脂的情况下,可以使用 THF 或二氯甲烷等。

[0099] 就上述接枝化的碳材料而言,具有石墨烯结构的碳材料通过合成树脂进行了表面修饰,因此,提高了在上述新的合成树脂中的亲合性。因此,在以上述新的合成树脂为基质树脂的上述新的树脂复合材料中,上述接枝化的碳材料均匀地分散于上述新的合成树脂中。因此,可以有效地提高树脂复合材料的机械强度并有效地降低线膨胀率。

[0100] 作为上述新的合成树脂,没有特别限定,可以使用前面叙述的热塑性树脂及热固化性树脂等。作为上述新的合成树脂,优选使用热塑性树脂,进一步优选使用廉价且成型性优异的聚烯烃。另外,上述新的合成树脂可以为结晶性树脂,也可以为前面叙述的非晶性树脂。尤其是结晶性树脂一般与非晶性树脂相比、弹性模量等机械物性及成型加工性优异,因此,上述追加树脂优选为结晶性树脂。

[0101] 上述新的合成树脂和用于上述接枝化的工序的上述合成树脂可以为同一种类的树脂,也可以为不同种类的树脂。另外,上述新的合成树脂可以仅使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0102] 上述接枝化的碳材料和上述新的合成树脂通过如下方法进行混合:与前面叙述的混合上述碳材料和上述合成树脂的方法同样,可以利用熔融混炼、溶解或分散于溶剂中等适当的方法来进行。

[0103] 而且,在本发明的树脂复合材料的制造方法中,在上述接枝化的工序之后,通过在

含有接枝化有上述合成树脂的上述碳材料的上述树脂组合物中进一步混合前面叙述的上述追加树脂,也可以得到以上述合成树脂和上述追加的树脂两者为基质树脂的新的树脂合成材料。由此,可以容易地制造各种物性的树脂复合材料。

[0104] 上述合成树脂和上述追加树脂的混合方法与前面叙述的混合上述碳材料和上述合成树脂的方法同样,可以利用熔融混炼、溶解或分散于溶剂中等适当的方法来进行。

[0105] 上述追加树脂和上述合成树脂可以为同一种类的树脂,也可以为不同种类的树脂。另外,追加树脂可以仅使用 1 种,也可以组合使用 2 种以上。

[0106] 含有接枝化有上述合成树脂的上述碳材料的上述树脂组合物与上述追加的树脂的混合比例没有特别限定,相对于上述树脂组合物 100 重量份,优选将上述追加树脂的混合量为 1000 重量份以下。上述追加树脂的混合量超过 1000 重量份时,有时不能充分地发挥树脂复合材料中所含的上述碳材料引起的机械强度提高及线膨胀率降低的效果。

[0107] 本发明的树脂复合材料及利用本发明的制造方法得到的树脂复合材料通过例如压制成型为片状,可以制造拉伸弹性模量及弯曲弹性模量等机械强度高、线膨胀率低的树脂复合材料片材。特别地,由本发明的树脂复合材料及利用本发明的制造方法得到的树脂复合材料制造的产品没有特别限定。通过使用本发明的树脂复合材料及利用本发明的制造方法得到的树脂复合材料,可以制造各种机械强度高、线膨胀率低的产品。

[0108] 另外,在本发明的树脂复合材料的制造方法中,在不同时进行准备上述树脂组合物的工序和上述接枝化的工序的情况下,有时可以在上述接枝化之前将上述树脂组合物进行成形。例如,在上述通过电子束或微波的照射进行接枝化的情况下,可以在上述接枝化之前通过压制成型等对上述树脂组合物进行成形,然后,照射电子束或微波,进行上述树脂组合物的接枝化。

[0109] [ 实施例及比较例 ]

[0110] 以下,通过列举本发明的具体的实施例及比较例阐明本发明。需要说明的是,本发明并不限定于以下实施例。

[0111] 在本发明的实施例及比较例中使用的材料如下所述。

[0112] ( 薄片化石墨 A )

[0113] 将 XG SCIENCE 公司制造、商品名“XGnP-5”的薄片化石墨作为薄片化石墨 A。在所述的实施例 1~3、6、13 及 16~22 以及比较例 1~3、8、15 及 18~24 中使用该薄片化石墨 A。

[0114] 就薄片化石墨 A 而言,使用前使用 SEM 观察的层面的面方向上的最大尺寸约为 5.0  $\mu\text{m}$ ,层厚度约为 60nm,石墨烯的叠层数约为 180 层,BET 比表面积为 75 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0115] ( 薄片化石墨 B )

[0116] 用以下方法制造用于实施例及比较例的薄片化石墨 B。

[0117] 将石墨单结晶粉末 0.25g 供给至 65 重量 % 的浓硫酸 11.5ml 中,一边将得到的混合物通过 10 $^{\circ}\text{C}$  的水浴进行冷却,一边进行搅拌。接着,向将石墨单结晶粉末和浓硫酸进行搅拌得到的混合物中缓慢地加入高锰酸钾 1.5g,同时搅拌混合物,使混合物在 35 $^{\circ}\text{C}$  下进行 30 分钟的反应。

[0118] 接着,在反应混合物中缓慢地加入水 23g,使混合物在 98 $^{\circ}\text{C}$  下反应 15 分钟。然后,在反应混合物中加入水 70g 和 30 重量 % 的过氧化氢水 4.5g,使反应停止。接着,将混合物以 14000rpm 的旋转速度进行 30 分钟离心分离。其后,将得到的氧化石墨利用 5 重量 % 的

稀盐酸及水充分地清洗,然后进行干燥。使得到的氧化石墨以 0.2mg/ml 的量分散于水中之后,在 45kHz、100 W 的条件下使用超声波清洗机对氧化石墨照射超声波 60 分钟,由此,使氧化石墨在其层界面间发生剥离断片化,得到层面被氧化了的薄片化石墨。在得到的层面被氧化了的薄片化石墨中添加肼,进行 3 分钟还原处理,得到薄片化石墨 B 的混合液。

[0119] 其后,对得到的薄片化石墨 B 的混合液进行过滤,对过滤分离后的薄片化石墨 B 进行干燥,得到薄片化石墨 B。在后述的实施例 7 及比较例 9 中使用得到的薄片化石墨 B。

[0120] 就薄片化石墨 B 而言,使用前使用 AFM(原子间力显微镜)观察的层面的面方向的最大尺寸约为 5.0  $\mu\text{m}$ ,层厚度约为 2nm,石墨烯的叠层数约为 6 层,BET 比表面积为 450 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0121] (薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液)

[0122] 与上述方法同样地操作,得到薄片化石墨 B 的混合液。在该薄片化石墨 B 的混合液中含有 0.25g 薄片化石墨 B。

[0123] 接着,在得到的薄片化石墨 B 的混合液中加入 200g 的水之后,加入 500g 的邻二氯苯,得到混合溶液。将上述混合溶液充分地搅拌,将薄片化石墨萃取至上述混合溶液的有机层中。其后,静置上述混合溶液,使上述混合溶液分离为黑色的包含邻二氯苯层的下层和无色透明的包含水溶液层的上层。接着,回收包含上述邻二氯苯层的下层。其后,在萃取的邻二氯苯层中加入 200g 的水,通过同样的操作进行再搅拌,回收邻二氯苯层,由此,从上述邻二氯苯层除去杂质。这样,得到上述包含邻二氯苯层的薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液 500g。在得到的薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液 500g 中含有 0.25g 薄片化石墨 B。

[0124] 在后述的实施例 4、8~10、12、14、15、23 及 24 以及比较例 4、10~12、14、16、17、25 及 26 中使用这样得到的薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液中的 250g。在上述薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液 250g 中含有 0.125g 薄片化石墨 B。

[0125] (碳纳米管(CNT))

[0126] 在实施例 5、11 及 25 以及比较例 5、13 及 27 中使用 Nanocyl 公司制造、商标名“Nanocyl-3100”的多层碳纳米管。

[0127] 上述碳纳米管的平均长度约为 1.5  $\mu\text{m}$ ,平均直径约为 9.5nm。

[0128] (合成树脂)

[0129] 在本发明的实施例及比较例中使用的合成树脂如下所述。

[0130] (1) 聚丙烯类树脂(PP)···Primepolymer 公司制造、商品名“J-721GR”、23°C 的拉伸弹性模量:1.2GPa、线膨胀系数: $11 \times 10^{-5}/\text{K}$

[0131] (2) 高密度聚乙烯类树脂(PE)···日本聚乙烯公司制造、商品名“HF560”、23°C 的拉伸弹性模量:1.0GPa

[0132] (3) 硅烷改性聚丙烯类树脂(Silane-PP)···三井化学公司制造、商品名“Linklon XPM800HM”、23°C 的拉伸弹性模量:1.1GPa、线膨胀系数: $14 \times 10^{-5}/\text{K}$

[0133] (4) 聚甲基丙烯酸甲酯类树脂(PMMA)···住友化学公司制造商品名“SUMIPEX ES”、23°C 的弯曲弹性模量:2.9GPa、线膨胀系数: $7 \times 10^{-5}/\text{K}$

[0134] (5) 聚酰胺类树脂(PA)···UNITIKA 公司制造商品名“A-125J”、23°C 的拉伸弹性模量:1.0GPa、线膨胀系数: $9 \times 10^{-5}/\text{K}$

[0135] (6) 聚丙烯腈类树脂(PAN)···三井化学公司制造商品名“Ballex # 1000”、23°C 的

拉伸弹性模量 :3.3GPa、线膨胀系数 : $8 \times 10^{-5}/K$

[0136] (7) 聚苯乙烯类树脂 (PSt) …东洋苯乙烯公司制造“Toyo styrol GP RMS26”、23℃的弯曲弹性模量 :3.2GPa

[0137] (8) 聚碳酸酯类树脂 (PC) …住化 STYRON 聚碳酸酯公司制造商品名“Gulliver301-15”、23℃的拉伸弹性模量 :2.3GPa、线膨胀系数 : $7 \times 10^{-5}/K$

[0138] (9) 无规聚丙烯类树脂 (aPP) …三菱化学公司制造、商品名“TafceleneT3712”、23℃的拉伸弹性模量 :40MPa

[0139] (自由基引发剂)

[0140] 作为在后述的实施例 6~17 中使用的自由基引发剂,使用 Sigma-Aldrich 公司制造的过氧化苯甲酰。

[0141] < 通过使用电子束照射的制造方法得到的树脂复合材料片材 >

[0142] (实施例 1)

[0143] 对 180℃的炼塑机供给聚丙烯类树脂 100 重量份、薄片化石墨 A20 重量份和作为反应助剂的二乙烯基苯 3 重量份并进行混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的片状成型物。对得到的片状成型物以加速电压 700KV 照射 1.5Mrad 的电离性放射线,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0144] (实施例 2)

[0145] 对 160℃的炼塑机供给高密度聚乙烯树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份并进行混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的片状成型物。对得到的片状成型物以加速电压 700KV 照射 1.5Mrad 的电离性放射线,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0146] (实施例 3)

[0147] 对 290℃的炼塑机供给聚碳酸酯类树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份并进行混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的片状成型物。对得到的片状成型物以加速电压 700KV 照射 3.0Mrad 的电离性放射线,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0148] (实施例 4)

[0149] 在加热至 130℃的薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液 250g(含有薄片化石墨 0.125g(5 重量份))中加入无规聚丙烯类树脂 2.5g(100 重量份),在 130℃下搅拌 2 小时,由此,使上述无规聚丙烯类树脂溶解,得到混合溶液。将得到的混合溶液在室温下进行自然冷却并过滤,接着进行真空干燥。

[0150] 其后,通过将上述混合溶液在 180℃的温度下进行压制成型,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的片状成型物。为防止收缩,在得到的片状成型物的两面贴合脱模 PET 膜。其后,通过对上述片状成型物以加速电压 700KV 照射 1.5Mrad 的电离性放射线,得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0151] (实施例 5)

[0152] 对 180℃的炼塑机供给无规聚丙烯类树脂 100 重量份和多层碳纳米管 40 重量份并进行混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 1mm 的片状成型物。为防止收缩,在得到的片状成型物的两面贴合脱模 PET 膜。其后,通过对上述片状成型物以加速电压 700KV

照射 1.5Mrad 的电离性放射线,得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0153] (比较例 1~5)

[0154] 除不照射电离性放射线之外,与实施例 1~5 同样地操作,得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0155] (比较例 6)

[0156] 除不添加薄片化石墨 A 之外,与实施例 1 同样地操作,得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。需要说明的是,在照射电离性放射线之前的片状成型体中,23℃的拉伸弹性模量为 1.7GPa。

[0157] (比较例 7)

[0158] 除不添加多层碳纳米管之外,与实施例 5 同样地操作,得到表面平滑的厚度 1mm 的树脂复合材料片材。

[0159] <利用使用有自由基引发剂的制造方法得到的树脂复合材料片材>

[0160] (实施例 6)

[0161] 对挤出机供给聚丙烯类树脂 100 重量份、薄片化石墨 A20 重量份和作为自由基引发剂的过氧化苯甲酰 6 重量份并进行熔融混炼,得到聚烯烃类树脂组合物。

[0162] 对挤出机供给上述聚烯烃树脂组合物 120 重量份和新的聚丙烯类树脂 100 重量份,在 190℃下进行熔融混炼,制成熔融混炼物。其后,从安装于挤出机的前端的 T 模具挤出上述熔融混炼物,用冷却辊进行片材成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0163] (实施例 7)

[0164] 对 180℃的炼塑机供给聚丙烯类树脂 100 重量份、薄片化石墨 B10 重量份和作为自由基引发剂的过氧化苯甲酰 3 重量份并进行混炼,进行压制成型,得到表面平滑的厚度为 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0165] (实施例 8)

[0166] 在加热至 130℃的薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液 250g(含有薄片化石墨 0.125g(5 重量份))中加入聚丙烯类树脂 2.5g(100 重量份),在 130℃下搅拌 2 小时,由此,使上述聚丙烯类树脂溶解,得到混合溶液。接着,在上述混合溶液中在氮气氛围下滴加作为自由基引发剂的 0.1 重量%浓度的过氧化苯甲酰·邻二氯苯溶液 10g(含有过氧化苯甲酰 0.4 重量份)。接着,持续搅拌 2 小时,得到接枝化反应物。其后,将上述反应物在室温下进行自然冷却并过滤,接着进行真空干燥。

[0167] 其后,通过将真空干燥后的上述反应物在 180℃的温度下进行压制成型,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0168] (实施例 9)

[0169] 使用 0.5 重量%浓度的过氧化苯甲酰·邻二氯苯溶液 10g(含有过氧化苯甲酰 2 重量份),除此之外,与实施例 8 同样地操作,得到树脂复合材料片材。

[0170] 将上述树脂复合材料片材裁切成小片,作为树脂复合材料片。接着,用滤纸包裹上述树脂复合材料片。将上述滤纸的各端折叠起来并使得上述树脂复合材料片不从上述滤纸漏出,再用金属夹子密封其周围。将这样得到的包装体浸渍于加热至 130℃的过量热二甲苯中 12 小时。由此,将树脂复合材料片材中所含的没有接枝化的聚丙烯类树脂溶解除去。其

后,从溶剂中取出上述包装体,进行真空干燥,由此回收被精制的接枝化薄片化石墨。

[0171] 其后,对 180℃的炼塑机供给聚丙烯树脂 100 重量份和得到的接枝化薄片化石墨 5 重量份并进行熔融混炼,在 180℃下进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。将这样得到的树脂复合材料片材设定为实施例 9 的树脂复合材料片材。

[0172] (实施例 10)

[0173] 使用无规聚丙烯类树脂取代加入于薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液的聚丙烯类树脂,除此之外,与实施例 9 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0174] (实施例 11)

[0175] 使用无规聚丙烯类树脂取代最初使用的聚丙烯类树脂,及使用碳纳米管 40 重量份取代薄片化石墨 A20 重量份,除此之外,与实施例 6 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0176] (实施例 12)

[0177] 使用高密度聚乙烯树脂 2.5g(100 重量份)取代用于接枝化的聚丙烯类树脂 2.5g,及使用 0.7 重量 % 浓度的过氧化苯甲酰·邻二氯苯溶液 10g(含有过氧化苯甲酰 2.8 重量份),除此之外,与实施例 8 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0178] (实施例 13)

[0179] 对挤出机供给硅烷改性聚丙烯类树脂 100 重量份、薄片化石墨 A3 重量份和作为自由基引发剂的过氧化苯甲酰 4 重量份,在 190℃下进行熔融混炼,制成熔融混炼物。其后,从安装于挤出机前端的 T 模头挤出上述熔融混炼物,用冷却辊进行片材成形,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0180] (实施例 14)

[0181] 使用聚甲基丙烯酸甲酯类树脂取代聚丙烯类树脂,除此之外,与实施例 8 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0182] (实施例 15)

[0183] 使用聚苯乙烯类树脂取代聚丙烯类树脂,除此之外,与实施例 8 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0184] (实施例 16)

[0185] 对挤出机供给聚酰胺类树脂 100 重量份、薄片化石墨 A3 重量份和作为自由基引发剂的过氧化苯甲酰 6 重量份,在 270℃下进行熔融混炼,制成熔融混炼物。其后,从安装于挤出机前端的 T 模头挤出上述熔融混炼物,用冷却辊进行片材成形,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0186] (实施例 17)

[0187] 对挤出机供给聚丙烯腈类树脂 100 重量份、薄片化石墨 A3 重量份和作为自由基引发剂的过氧化苯甲酰 6 重量份,在 200℃下进行熔融混炼,制成熔融混炼物。其后,从安装于挤出机前端的 T 模头挤出上述熔融混炼物,用冷却辊进行片材成形,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0188] (比较例 8~19)

[0189] 不使用过氧化苯甲酰,除此之外,与实施例 6~17 同样地操作,得到厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0190] < 通过使用有高剪切混炼的制造方法得到的树脂复合材料片材 >

[0191] ( 实施例 18)

[0192] 使用同方向双螺杆挤出机(螺杆径=15mm、螺杆有效长度/螺杆径=120)将聚丙烯类树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份加热熔融至 200~250℃ 并进行混炼(螺杆转速=2500rpm),制成熔融混炼物。其后,将上述熔融混炼物从安装于挤出机前端的 T 模头挤出,用冷却辊进行片材成形,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0193] ( 实施例 19)

[0194] 使用同方向双螺杆挤出机(螺杆径=15mm、螺杆有效长度/螺杆径=120)将高密度聚乙烯树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份加热熔融至 200~280℃ 并进行混炼(螺杆转速=1000rpm),制成熔融混炼物。其后,从安装于挤出机前端的 T 模头挤出上述熔融混炼物,用冷却辊进行片材成形,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0195] ( 实施例 20)

[0196] 使用同方向双螺杆挤出机(螺杆径=15mm、螺杆有效长度/螺杆径=120)将聚苯乙烯类树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份加热熔融至 120~200℃ 并进行混炼(螺杆转速=4500rpm),制成熔融混炼物。其后,从安装于挤出机前端的 T 模头挤出上述熔融混炼物,用冷却辊进行片材成形,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0197] ( 比较例 20~22)

[0198] 将螺杆转速设定为 200rpm,除此之外,与实施例 18~20 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0199] < 通过使用有微波照射的制造方法得到的树脂复合材料片材 >

[0200] ( 实施例 21)

[0201] 对 180℃ 炼塑机供给聚丙烯类树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份并进行混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的片状成型物。对得到的片状成型物使用 300 W 高频电子加热器照射微波 60 秒。接着,将上述片状成型物自然冷却至室温,再使用 300 W 高频电子加热器照射微波 60 秒。其后,将上述片状成型物在 180℃ 下进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0202] ( 实施例 22)

[0203] 对 180℃ 炼塑机供给高密度聚乙烯树脂 100 重量份和薄片化石墨 A20 重量份并进行混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的片状成型物。对得到的片状成型物使用 100 W 高频电子加热器照射微波 60 秒。接着,将上述片状成型物自然冷却至室温,再使用 100 W 高频电子加热器照射微波 60 秒。其后,将上述片状成型物在 180℃ 下进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0204] ( 实施例 23)

[0205] 在加热至 130℃ 的薄片化石墨 B 的邻二氯苯溶液 250g(含有薄片化石墨 0.125g(5 重量份))中加入聚苯乙烯类树脂 2.5g(100 重量份),在 130℃ 下搅拌 2 小时,由此,使上述聚苯乙烯类树脂类树脂溶解,得到混合溶液。将得到的混合溶液在室温下进行自然冷却并过滤,接着进行真空干燥。

[0206] 其后,将上述混合溶液在 160℃ 的温度下进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的片状成型物。对得到的片状成型物使用 500 W 高频电子加热器照射微波 30 秒。接

着,将上述片状成型物自然冷却至室温之后,进一步重复 2 次上述微波照射及自然冷却。其后,将上述片状成型物在 160°C 下进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0207] (实施例 24)

[0208] 与实施例 23 同样地操作,得到树脂复合材料片材。将该树脂复合材料片材裁切成小片,做成树脂复合材料片。接着,用滤纸包裹上述树脂复合材料片。将上述滤纸的各端折叠起来并使得上述树脂复合材料片不从上述滤纸漏出,进一步用金属夹子密封其周围。将这样得到的包装体浸渍于过量的 THF 中 24 小时。由此,将树脂复合材料片材中所含的没有接枝化的聚苯乙烯类树脂溶解除去。其后,从溶剂中取出上述包装体,进行真空干燥,由此回收被精制的接枝化薄片化石墨。

[0209] 其后,对 160°C 的炼塑机供给聚苯乙烯树脂 100 重量份和得到的接枝化薄片化石墨 5 重量份并进行熔融混炼,进行压制成型,由此得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。将这样得到的树脂复合材料片材设定为实施例 24 的树脂复合材料片材。

[0210] (实施例 25)

[0211] 使用多层碳纳米管 40 重量份取代薄片化石墨 A20 重量份,除此之外,与实施例 21 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0212] (比较例 23~27)

[0213] 除不照射微波之外,与实施例 21~25 同样地操作,得到表面平滑的厚度 0.5mm 的树脂复合材料片材。

[0214] (实施例及比较例的评价)

[0215] 利用下述方法测定得到的树脂复合材料的接枝化率、拉伸弹性模量、弯曲弹性模量、线膨胀系数及拉曼光谱。

[0216] (1) 接枝化率测定

[0217] 将由实施例及比较例得到的树脂复合材料片材裁切成小片,制成树脂复合材料片。接着,用滤纸包裹上述树脂复合材料片。将上述滤纸的各端折叠起来并使得上述树脂复合材料片不从上述滤纸漏出,进一步用金属夹子密封其周围。将这样得到的包装体浸渍于过量的溶剂中 12 小时。由此,将树脂复合材料片材中所含的没有接枝化的合成树脂溶解除去。

[0218] 作为上述溶剂,在使用的合成树脂为聚丙烯类树脂、高密度聚乙烯类树脂、硅烷改性聚丙烯类树脂或无规聚丙烯类树脂的情况下,使用 130°C 热二甲苯。在使用的合成树脂为聚甲基丙烯酸甲酯类树脂的情况下,使用二氯苯。在使用的合成树脂为聚酰胺类树脂的情况下,使用 200°C 热硝基苯。在使用的合成树脂为聚苯乙烯类树脂的情况下,使用二氯苯。在使用的合成树脂为聚碳酸酯类树脂的情况下,使用 THF。

[0219] 其后,从溶剂中取出上述包装体,进行真空干燥,由此,将上述接枝化薄片化石墨分离出来。

[0220] 将这样分离出来的接枝化薄片化石墨在空气氛围下、30~600°C 的温度范围内、以 10°C / 分钟的升温速度进行热重量测定 (TGA 测定)。此时,在上述接枝化薄片化石墨中,将在升温至 500°C 之前就分解了的分解物的量设定为 A 重量 %,将即使升温至 500°C 也不分解的未分解物的量设定为 B 重量 %,利用下述式求出接枝化率。结果示于下述表 1~表 5。

[0221] 接枝化率 (重量 %) =  $A/B \times 100$

[0222] (2) 拉伸弹性模量测定

[0223] 根据 JIS K6767 测定由实施例及比较例得到的树脂复合材料片材在 23℃ 下的拉伸弹性模量。结果示于下述表 1~ 表 5。

[0224] (3) 弯曲弹性模量测定

[0225] 根据 JIS K7161 测定由实施例及比较例得到的树脂复合材料片材在 23℃ 的表观弯曲弹性模量。结果示于下述表 1~ 表 5。

[0226] (4) 线膨胀系数测定

[0227] 根据 JIS K7197 测定由实施例及比较例得到的树脂复合片材在 -30~100℃ 下线膨胀系数。结果示于下述表 1~ 表 5。

[0228]

表 1

合成树脂	碳材料	添加剂	接枝处理	物性	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
PP	J-721GR	(重量份)	100		100	100				100	100				100	
PE	HF560										100	100	100	100		
PC	Gulliver301-15					100	100	100	100				100	100		100
aPP	Tafeelene T3712															
薄片化石墨	薄片化石墨 A	(重量份)	20		20	20	20	5	40	20	20	20	5	40		
薄片化石墨 B	薄片化石墨 B															
CNT	Nanocyl-3100															
反应助剂	二乙烯基苯	(重量份)	3							3					3	
电离子放射线		(Mrad)	1.5		1.5	3.0	1.5	1.5	1.5						1.5	1.5
接枝率		(wt%)	278		412	13	194	112	112	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5
拉伸弹性模量		(GPa)	5.2		5.0	5.1				3.5	2.6	4.1			1.7	
弯曲弹性模量		(GPa)														
线膨胀系数		( $\times 10^{-5}/K$ )	8.6			5.8				10.1		6.4			11.4	

[0229]

表 2

		实例 6	实例 7	实例 8	实例 9	实例 10	实例 11	实例 12	实例 13	实例 14	实例 15	实例 16	实例 17
合成树脂	J-721GR	100	100	100	100			100	100	100			
	HF560												
	Linklon.XPM800HM									100		100	100
	SUMIPLEX ES												
	PA A-125J												
	PAN Ballex # 1000					100	100						
	PSI ToyostyrolIGPRMS26												
	aPP Tafcelene T3712												
	薄片化石墨	20	10	5	5	5	40	5	3	5	5	3	3
	CNT												
接枝处理	自由基发生剂	6	3	0.4	2	2	6	2.8	4	0.4	0.4	6	6
	过氧化苯甲酰	100					100						
追加树脂	PP												
	接枝化薄片化石墨有无纯化				○	○							
精制	树脂				100	100							
	碳材料				5	5							
物性	薄片化石墨	84	241	203	417	509	187	1810	3081	274	317	74	114
	接枝率	4.7	5.9	4.9	5.3	4.0	2.6	4.4	3.1	4.7	5.9	2.4	4.9
	拉伸弹性模量												
	弯曲弹性模量												
	线膨胀系数	8.8	8.1	8.1	7.7	7.3	6.4	6.4	9.5	5.7	5.9	7.5	7.1

[0230]

表 3

		比较 例 8	比较 例 9	比较 例 10	比较 例 11	比较 例 12	比较 例 13	比较 例 14	比较 例 15	比较 例 16	比较 例 17	比较 例 18	比较 例 19
合成树脂	J-721GR	100	100	100	100			100	100	100			
	HF560												
	LinklonXPM800HM								100	100		100	100
	SUMIPEX ES												
	A-125J												
	Ballex # 1000										100		
	ToyostyrolIGPRMS26					100	100						
	Taifcelene T3712												
	薄片化石墨	20	10	5	5	5	40	5	3	5	5	3	3
	薄片化石墨 A	(重量份)											
薄片化石墨 B													
CNT													
自由基发生剂													
过氧化苯甲酰													
薄片化石墨	100												
J-721GR													
薄片化石墨有无纯化					0								
J-721GR					100								
接枝化薄片化石墨					5								
接枝化薄片化石墨					5								
接枝率		低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	
拉伸弹性模量	(wt%)	2.3	2.7	1.8	1.8	1.5	1.6	1.3	1.3	3.2	4.0	1.3	3.6
弯曲弹性模量	(GPa)	10.1	10.3	10.2	10.2	9.7	9.7	13.2	13.2	6.8	6.8	8.5	7.9
线膨胀系数	(×10 <sup>-5</sup> /K)												

[0231]

表 4

合成树脂	碳材料	接枝处理	物性	实施例 18	实施例 19	实施例 20	比较例 20	比较例 21	比较例 22
PP PE PSI	J-721GR HF560		(重量份)	100	100	100	100	100	
薄片化石墨 CNT	薄片化石墨 A 薄片化石墨 B Nanocyl-3100		(重量份)	20	20	20	20	20	100 20
		剪切速度	(rpm)	2500	1000	4500	200	200	200
		接枝率	(wt%)	93	114	178	低于 5	低于 5	低于 5
		拉伸弹性模量	(GPa)	5.1	3.9	5.4	2.3	2.6	4.1
		弯曲弹性模量	(GPa)	7.8			9.8		
		线膨胀系数	( $\times 10^{-5}/K$ )						

[0232]

表 5

		实例 21	实例 22	实例 23	实例 24	实例 25	比较 例 23	比较 例 24	比较 例 25	比较 例 26	比较 例 27
合成树脂	PP	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	PE										
碳材料	PSI	20	20	5	5	40	20	20	5	50	40
	薄片化石墨										
接枝处理	CNT										
	微波	300/60	100/60	500/30	500/30	300/60	500/30	500/30			
精制处理	接枝化薄片化石墨有无纯化	2	2	3	3	2				0	
	PSI									100	
物性	接枝率	99	121	312	312	76	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5	低于 5
	拉伸弹性模量	4.7	4.7	5.1	6.0	1.9	2.3	2.6	4.0	4.0	1.6
	弯曲弹性模量										
	线膨胀系数	8.7			6.0	6.0	10.1				8.9

[0233] 由表 1~表 5 得知：在各实施例的树脂复合材料片材中，在薄片化石墨及碳纳米管等碳材料上接枝化了合成树脂，其接枝化率在 5 重量%~3300 重量% 的范围。而且，各实施

例的树脂复合材料片材与对应的各比较例的树脂复合材料片材相比,拉伸弹性模量和 / 或弯曲弹性模量大幅地提高,且线膨胀系数大幅地降低。其认为是由合成树脂接枝化于碳材料上,树脂和薄片化石墨的界面中的密合性提高引起的。

[0234] (5) 粘弹性测定

[0235] 关于由实施例 4 及 5 以及比较例 4、5 及 7 得到的树脂复合材料片材,如下测定粘弹性。

[0236] 使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments 公司制造、“Ares”),一边以升温速度  $5^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$  从  $30^{\circ}\text{C}$  升温至  $130^{\circ}\text{C}$ ,一边在频率  $10\text{rad} / \text{秒}$  的条件下对得到的树脂复合材料片材重复施加  $1.0\%$  的变形量。测定此时的树脂复合材料的储能模量  $E'$  及损失弹性模量  $E''$ 。结果示于图 1 及图 2。

[0237] 由图 1 得知,由实施例 4 得到的树脂复合材料片材与由比较例 4 得到的树脂复合材料片材相比,高温下的储能模量 ( $E'$ ) 提高。此外,在由实施例 4 得到的树脂复合材料片材中,储能模量 ( $E'$ ) 低于损失弹性模量 ( $E''$ ) 的区域不存在。该情况认为是,在由实施例 4 得到的树脂复合材料片材中,通过无规聚丙烯类树脂在薄片化石墨 B 上进行自由基接枝化,树脂的流动域从上述树脂复合材料片材消失引起的。

[0238] 同样地,由图 2 得知:由实施例 5 得到的树脂复合材料片材与由比较例 5 得到的树脂复合材料片材相比,储能模量 ( $E'$ ) 提高,并且不存在储能模量 ( $E'$ ) 低于损失弹性模量 ( $E''$ ) 的区域。该情况与上述同样地,认为是无规聚丙烯类树脂在多层碳纳米管上进行自由基接枝化引起的。

[0239] 而且,根据图 1 及图 2,由比较例 7 得到的树脂复合材料片材与由比较例 4 及 5 得到的树脂复合材料片材相比,储能模量 ( $E'$ ) 及损失弹性模量 ( $E''$ ) 大幅地降低。认为这是无规聚丙烯类树脂由于过氧化物或电离性放射线产生的自由基而发生劣化引起的。另一方面,在由实施例 4 及 5 得到的树脂复合材料片材中,虽然发生与上述同样的树脂劣化,但是,显示高的储能模量 ( $E'$ ) 及损失弹性模量 ( $E''$ )。其认为是薄片化石墨 B 及多层碳纳米管的上述自由基接枝化引起的储能模量 ( $E'$ ) 及损失弹性模量 ( $E''$ ) 的提高效果高于树脂劣化引起的储能模量 ( $E'$ ) 及损失弹性模量 ( $E''$ ) 的降低引起的。

[0240] (6) 拉曼光谱测定

[0241] 对由实施例 6 及比较例 8 得到的树脂复合材料片材的拉曼光谱使用波长  $532\text{nm}$  的激光、根据曝光时间 1 秒、扫描次数 32 次进行显微拉曼测定。结果示于图 3。

[0242] 拉曼光谱中的  $1583\text{cm}^{-1}$  附近的峰值来自碳材料的石墨烯结构, $1340\text{cm}^{-1}$  附近的峰值来自接枝化反应等的石墨烯结构的混乱。实施例 6 的树脂复合材料片材的拉曼光谱中所看到的  $1583\text{cm}^{-1}$  附近的峰值的降低和  $1340\text{cm}^{-1}$  附近的峰值的上升认为是暗示在薄片化石墨 A 上导入有新的化学键的结果。

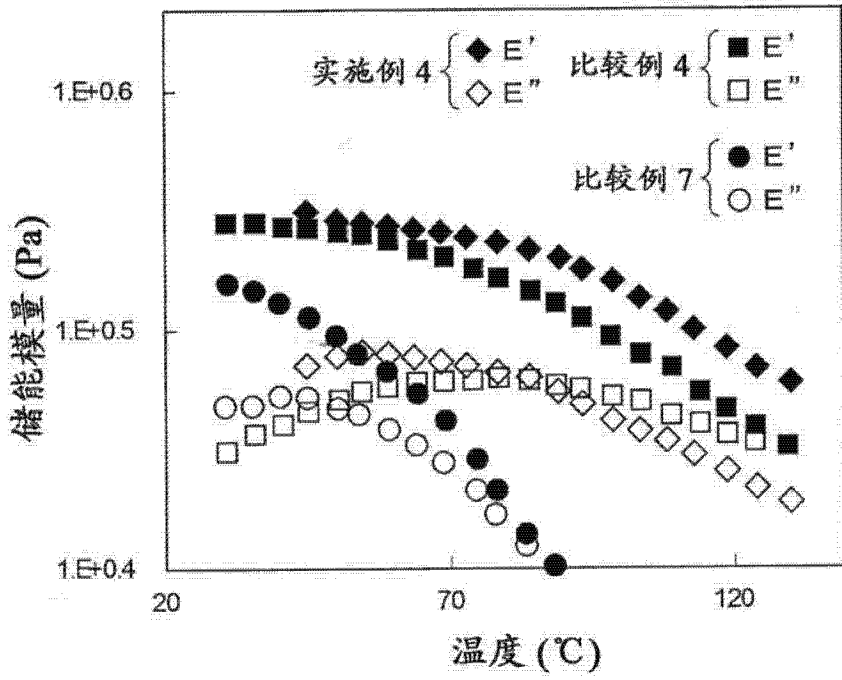


图 1

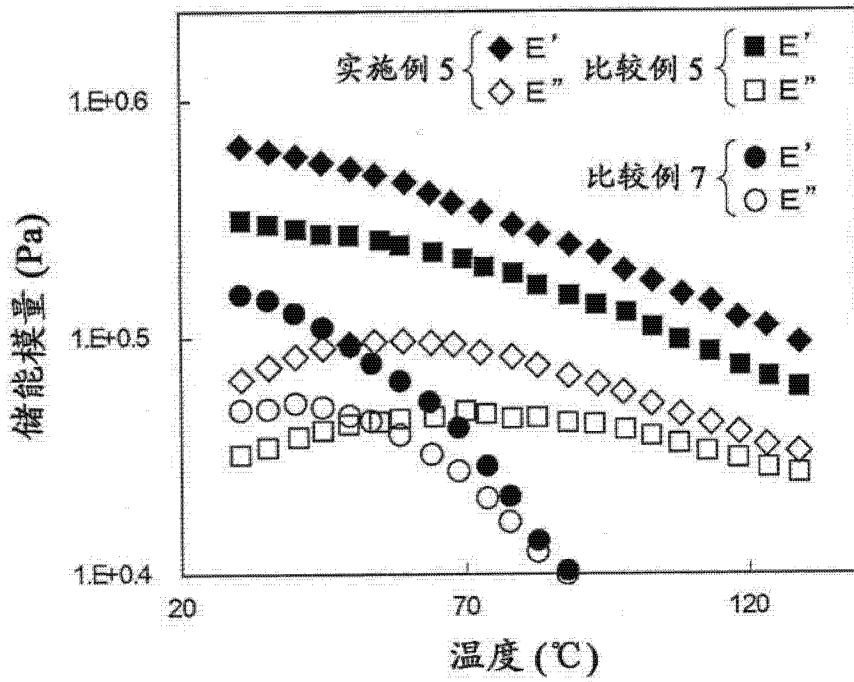


图 2

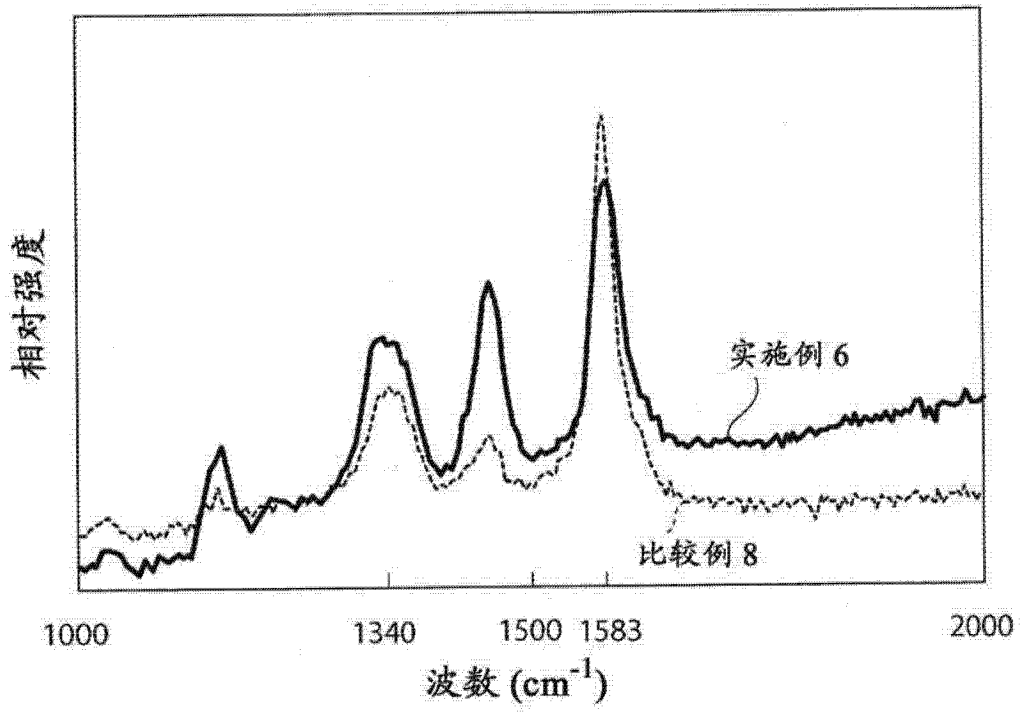


图 3