(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116420196 B
(45)授权公告日 2024.09.13

(21)申请号 202180075212.4
(22)申请日 2021.12.24
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116420196 A
(43)申请公布日 2023.07.11
(30)优先权数据
2020-216870 2020.12.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/048166 2021.12.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/138908 JA 2022.06.30
(73)专利权人 住友理工株式会社
地址 日本爱知县
(72)发明人 中野正义 篠塚翼 渡边直树 有村昭二
(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372
专利代理师 吴大建 霍玉娟
(51)Int.Cl.
H01B 1/24(2006.01)
C01B 32/21(2006.01)
H01B 13/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 108885919 A,2018.11.23
US 2017/0098488 A1,2017.04.06
审查员 彭杰

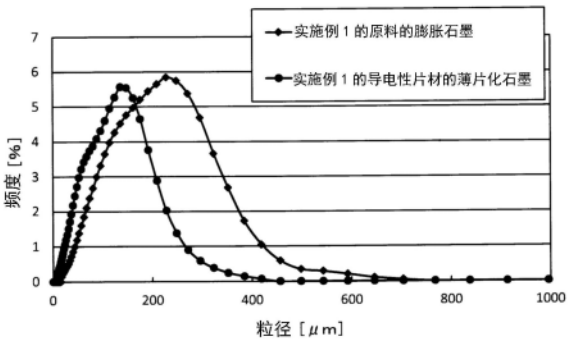
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

导电性组合物、使用了该导电性组合物的片状柔软电极及其制造方法

(57)摘要

导电性组合物具有热塑性弹性体以及薄片化石墨，该热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下，该薄片化石墨的真圆度为0.5以下。片状柔软电极的制造方法具有：混炼工序，在所述混炼工序中，对热塑性弹性体和膨胀石墨进行混炼而制造导电性组合物，所述热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下；以及成形工序，在所述成形工序中，对该导电性组合物进行注塑成形或挤出成形而成形为片状。



CN 116420196 B

1.一种导电性组合物,其是具有热塑性弹性体以及薄片化石墨的无溶剂的导电性组合物,其特征在于,

该热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下,

该薄片化石墨的真圆度为0.5以下,

所述薄片化石墨的含量相对于所述热塑性弹性体100质量份为10质量份以上且100质量份以下。

2.根据权利要求1所述的导电性组合物,其特征在于,所述薄片化石墨的体积基准的粒度分布曲线具有一个以上的峰和在选择该峰中的一个作为主峰的情况下与该主峰的小粒径侧连续的肩部。

3.根据权利要求2所述的导电性组合物,其特征在于,在所述粒度分布曲线中,所述主峰的峰顶存在于粒径为50μm以上且300μm以下的范围,所述肩部的开始点以及结束点中的至少一方存在于粒径为10μm以上且100μm以下的范围。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的导电性组合物,其特征在于,所述导电性组合物还具有粒径为1μm以下的导电性填料。

5.根据权利要求4所述的导电性组合物,其特征在于,所述导电性填料的含量相对于所述热塑性弹性体100质量份为5质量份以上且20质量份以下。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的导电性组合物,其特征在于,所述导电性组合物还具有选自脂肪族化合物以及硅酮化合物中的一种以上的加工助剂。

7.一种片状柔软电极,其特征在于,所述片状柔软电极使用了权利要求1至6中任一项所述的导电性组合物。

8.根据权利要求7所述的片状柔软电极,其特征在于,所述片状柔软电极的体积电阻率为10Ω·cm以下。

9.一种静电电容传感器,其特征在于,所述静电电容传感器具备权利要求7或8所述的片状柔软电极。

10.一种片状柔软电极的制造方法,其是权利要求7或8所述的片状柔软电极的制造方法,其特征在于,

所述制造方法具有:

混炼工序,在所述混炼工序中,对具有热塑性弹性体和膨胀石墨的原料组合物进行混炼而制造导电性组合物,所述热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下;以及

成形工序,在所述成形工序中,对所述导电性组合物进行注塑成形或挤出成形而成形为片状。

11.根据权利要求10所述的片状柔软电极的制造方法,其特征在于,混炼前的所述膨胀石墨的真圆度为0.5以下。

12.根据权利要求10或11所述的片状柔软电极的制造方法,其特征在于,在混炼前的所述膨胀石墨的体积基准的粒度分布曲线中,第一峰的峰顶存在于粒径为10μm以上的范围。

导电性组合物、使用了该导电性组合物的片状柔软电极及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于柔软的静电电容传感器的电极材料等的导电性组合物,涉及使用了该导电性组合物的片状柔软电极及其制造方法。

背景技术

[0002] 在快速的IOT(Internet of Things:物联网)化的发展中,在护理、健康管理、训练的领域中,对呼吸状态、心率等进行测定的生物体信息传感器的需求正在提高。另外,在汽车等车辆中,为了对乘客的状态进行检测,也搭载有转向传感器、就座传感器等各种传感器。在这些传感器中,从提高对被检者的动作的追随性、降低不适感的观点出发,有时使用弹性体等柔软的材料。例如,作为能够构成柔软的电极的材料,在专利文献1中记载了具有弹性体以及薄片状碳材料的导电性膜。根据专利文献1,通过使用湿式喷磨机对将石墨分散于溶剂而成的分散液进行粉碎处理,从而将石墨在层间剥离而薄片化。另外,专利文献2中记载了具有热塑性弹性体以及碳材料的网眼状柔软电极。专利文献2中记载的网眼状柔软电极是在热塑性弹性体中加入碳材料并进行混炼,对所得到的导电性组合物进行挤出成形而制造的。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2017/169627号

[0006] 专利文献2:国际公开第2020/066121号

[0007] 专利文献3:日本专利第5812313号公报

[0008] 专利文献4:日本特表2015-537075号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 如专利文献1所记载的那样,若使用湿式喷磨机对将石墨分散于溶剂而成的分散液进行粉碎处理,则对石墨施加剪切力,并且溶剂浸入石墨的层间而促进解理。由此,石墨在层间剥离,生成石墨烯的层叠数比粉碎处理前少的薄片化石墨。在专利文献1中,通过在弹性体中配合这样生成的薄片化石墨,实现了具有$10^{-2}\Omega\cdot$cm水平的非常高的导电性的柔软的导电性膜。

[0011] 然而,为了制造薄片化石墨而使用的、将石墨分散于溶剂并使用湿式喷磨机等的湿式法需要高度的技术,成本升高。因此,不适合导电性组合物的大量生产。另外,作为环境对策,在要求抑制挥发性有机化合物(VOC)的排出的方面,也需要减少溶剂的使用量。因此,期望不使用溶剂而通过适于大量生产的方法来制造柔软的导电性组合物。

[0012] 例如,根据专利文献2,通过在热塑性弹性体中加入炭黑等碳材料并进行混炼来制造导电性组合物。然而,如专利文献2的表1中示出的导电性组合物的成形体的体积电阻率

为1.3～9.0Ω·cm那样,仅通过在热塑性弹性体中加入碳材料并进行混炼,难以得到高导电性。本发明的发明人对与湿式法的差异进行了深入研究的结果是,作为导电性降低的理由而得到了以下两点的见解。第一,若进行混炼,则与碳材料的薄片化相比,更容易进行由破坏导致的微细化,因此碳材料容易球形化。若碳材料的形状接近于球状,则相互的接触面积变小。第二,即使使用石墨作为碳材料,一般的热塑性弹性体也与溶剂不同而粘度高,因此难以浸入到石墨的层间。因此,未能促进石墨的解理,难以进行薄片化。

[0013] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其问题在于提供一种柔软且导电性高、比较容易制造且能够量产的导电性组合物。另外,本发明的问题在于提供一种使用了该导电性组合物的片状柔软电极及其生产性优异的制造方法。

[0014] 用于解决问题的手段

[0015] (1)为了解决上述问题,本发明的导电性组合物具有热塑性弹性体以及薄片化石墨,其特征在于,该热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下,该薄片化石墨的真圆度为0.5以下。

[0016] (2)本发明的片状柔软电极的特征在于,使用了(1)的本发明的导电性组合物。

[0017] (3)本发明的静电电容传感器的特征在于,具备(2)的本发明的片状柔软电极。

[0018] (4)本发明的片状柔软电极的制造方法为(2)的本发明的片状柔软电极的制造方法,其特征在于,所述制造方法具有:混炼工序,在所述混炼工序中,对具有热塑性弹性体和膨胀石墨的原料组合物进行混炼而制造导电性组合物,所述热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下;以及成形工序,在所述成形工序中,对该导电性组合物进行注塑成形或挤出成形而成形为片状。

[0019] 发明效果

[0020] (1)本发明的导电性组合物具有真圆度为0.5以下的薄片化石墨作为导电材料。真圆度是表示颗粒形状的球形化的程度的指标。真圆度通过下式(i)算出,颗粒越接近于球状则越接近于1。

[0021] 真圆度＝(当量圆直径)^2/(最大费雷特直径)^2…(i)

[0022] [在式(i)中,当量圆直径(Da)是具有与颗粒投影图像相同的面积(S)的圆的直径($Da=\sqrt{(4S/\pi)}$),最大费雷特直径是夹着颗粒图像的两条平行线的距离成为最大的直径。]

[0023] 在本发明中,真圆度是表示薄片化石墨的不定形性、尤其是棱角程度的指标。可以认为真圆度越小,则越有棱角。真圆度为0.5以下的薄片化石墨在制造过程中没有进行微细化,比较有棱角。因此,若具有该薄片化石墨,则在导电性组合物中薄片化石墨彼此线接触而使接触面积变大。由此,容易形成导通路径,能够实现高导电性。

[0024] 本发明的导电性组合物由于以热塑性弹性体作为母材,因此是柔软的。而且,该热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下。该条件意味着在低剪切区域中熔融粘度较低。在此,对聚合物的熔融粘度与剪切速度的关系进行说明。在图1中示意性地示出聚合物的熔融粘度与剪切速度的关系。如图1中实线所示,一般而言,聚合物的熔融粘度随着剪切速度变小而变高。与此相对,在本发明的导电性组合物中使用的热塑性弹性体中,如图1中虚线所示,即使剪切速度变小,熔融粘度也较低而不易改变。即,在低剪切区域中,热塑性弹性体的流动性

较高。

[0025] 200℃下的低剪切区域与制造导电性组合物时的混炼、成形时的条件对应。因此，本发明的导电性组合物中使用的热塑性弹性体的粘度在制造导电性组合物时的混炼时较低。因此，当在原料中使用了石墨的情况下，即使不采用使用溶剂的湿式法，热塑性弹性体也容易浸入到石墨的层间，促进解理。由此，生成所期望的薄片化石墨。另外，热塑性弹性体的粘度在挤出成形、注塑成形的条件下也较低。由此，成形加工性提高，能够连续地制造品质良好的成形体。另一方面，热塑性弹性体具有可施加促进原料石墨的解理的剪切力的程度的适度的粘度。

[0026] 由以上可知，本发明的导电性组合物的柔软性以及导电性优异。另外，成形加工性也很优异，因此量产性高。此外，作为表示聚合物的流动性的指标，有熔体流动速率(MFR)，但该指标无法表示相对于剪切速度的流动容易度的差异。因而，在本发明中，由熔融粘度进行规定。

[0027] 顺便说一下，在专利文献3中记载了一种石墨烯复合体，该石墨烯复合体是使用通过X射线衍射法求出的预定的3R值为31％以上的石墨系碳材料，将该石墨系碳材料的至少一部分被剥离的石墨烯分散在母材中而成的石墨烯复合体。在专利文献3中，未对石墨烯复合体的柔软性、导电性进行研究。在专利文献3所记载的石墨烯复合体中，原料的石墨系碳材料受到限定。在专利文献3中，作为母材，仅列举了一般的热塑性弹性体(段落[0073])，没有关于所分散的石墨烯的形状的记载。如在图11中记载了以0.5μm作为峰的粒度分布那样，石墨烯的粒径非常小。另外，在专利文献4中记载了石墨烯增强聚合物基体复合体的制造方法。在专利文献4中，使石墨微粒分散在熔融热塑性聚合物中，通过施加剪切力来剥离石墨。在专利文献4中，也没有对石墨烯增强聚合物基体的柔软性、导电性进行研究。在专利文献4中，作为母材之一，仅列举了热塑性弹性体(段落[0036])，关于石墨烯，仅记载了c轴方向的厚度小于10nm，并没有关于形状的记载。

[0028] (2)本发明的片状柔软电极使用上述本发明的导电性组合物。因此，本发明的片状柔软电极柔软且具有高导电性。另外，通过挤出成形、注塑成形等，能够连续地制造品质良好的电极，因此量产性优异。

[0029] (3)本发明的静电电容传感器具备上述本发明的片状柔软电极。因此，容易使传感器整体变得柔软，即使是曲面也容易装配。另外，由于电极的导电性高，因此检测精度提高。例如，在电极的相邻构件为热塑性弹性体制的情况下，能够利用片状柔软电极与相邻构件的粘合性，不使用粘接剂等而将两者固定。另外，在相邻构件因加热而软化的情况下，能够通过对相邻构件进行加热而使其与片状柔软电极熔接而将两者固定。尤其是，在相邻构件的聚合物与片状柔软电极的热塑性弹性体为同种的情况下，能够通过它们的相容性而牢固地一体化。这样，若能够不使用以往相邻的层彼此的固定所需的粘接剂，则制造工序减少，能够实现成本的削减。因而，能够比较廉价地构成本发明的静电电容传感器。

[0030] (4)根据本发明的片状柔软电极的制造方法，首先，在混炼工序中，制造导电性组合物，该导电性组合物包含具有预定的熔融粘度的热塑性弹性体和膨胀石墨。通过进行混炼对膨胀石墨施加剪切力，热塑性弹性体容易浸入到膨胀石墨的层间，因此促进解理。由此，即使不使用溶剂，也可生成所期望的薄片化石墨。而且，热塑性弹性体的粘度在挤出成形、注塑成形的条件下也较低。因此，在接下来的成形工序中，通过对导电性组合物进行挤

出成形或注塑成形,能够容易地成形为片状。这样,根据本发明的制造方法,能够容易地制造导电性高、薄的片状的柔软电极。另外,通过采用挤出成形、注塑成形,能够实现连续生产,能够提高生产性。

附图说明

[0031] 图1是表示聚合物的熔融粘度与剪切速度的关系的说明图。

[0032] 图2是使用了膨胀石墨作为导电性组合物的原料的情况下的混炼前后的粒度分布的示意图。

[0033] 图3是表示实施例1的原料的膨胀石墨的粒度分布、以及所制造的导电性片材中所含的薄片化石墨的粒度分布的图表。

[0034] 图4是表示比较例1的原料的膨胀石墨的粒度分布、以及所制造的导电性片材中所含的薄片化石墨的粒度分布的图表。

具体实施方式

[0035] 以下,对本发明的导电性组合物、使用了该导电性组合物的片状柔软电极及其制造方法的实施方式进行详细说明。本发明的导电性组合物、使用了该导电性组合物的片状柔软电极及其制造方法并不限定于以下的方式,可以在不脱离本发明的主旨的范围内,以施加了本领域技术人员能够进行的变更、改良等的各种方式来实施。

[0036] <导电性组合物>

[0037] 本发明的导电性组合物具有热塑性弹性体以及薄片化石墨。本发明的导电性组合物只要具有热塑性弹性体以及薄片化石墨即可,可以是成形的,也可以是未成形的。

[0038] [热塑性弹性体]

[0039] 热塑性弹性体是构成本发明的导电性组合物的基础聚合物,可列举为烯烃系、苯乙烯系、氨基甲酸酯系、丙烯酸系、酯系、聚酰胺系等。其中,从成形加工性、柔软性良好的理由出发,优选为烯烃系、苯乙烯系。烯烃系热塑性弹性体以聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃为硬链段,以乙烯-丙烯橡胶(EPM、EPDM)等橡胶成分为软链段。苯乙烯系热塑性弹性体以聚苯乙烯为硬链段,以聚烯烃为软链段。在苯乙烯系热塑性弹性体中,通过基于芳香族环的π-π相互作用,对薄片化石墨的亲和性较高。因此,认为提高导电性组合物的导电性的效果较大。另外,苯乙烯含量越多则导电性越提高,但若苯乙烯含量变多,则会变硬,使成形加工性降低。因此,考虑到导电性、成形加工性等,苯乙烯含量优选为35质量%以下。作为苯乙烯系热塑性弹性体,可列举为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)等。

[0040] 作为热塑性弹性体,采用满足与熔融粘度相关的先前的条件“在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下”(以下,有时称为条件(a))的热塑性弹性体。从进一步降低粘度、提高向层间的浸入所带来的解理促进效果以及成形加工性的观点出发,热塑性弹性体在200℃下、在低剪切区域中的熔融粘度优选为800Pa·s以下、700Pa·s以下,进一步优选为500Pa·s以下。相反,从对原料石墨施加适度的剪切力的观点出发,该熔融粘度优选为100Pa·s以上,进一步优选为

150Pa·s以上。

[0041] 另外,若考虑成形加工性、稳健性,则优选热塑性弹性体的熔融粘度在低剪切区域中不易改变(稳定)。在该情况下,优选热塑性弹性体在满足上述条件(a)的基础上,还满足"在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为在相同温度下、在剪切速度为1000s^{-1}以上且1220s^{-1}以下的高剪切区域中的熔融粘度的4倍以下"的条件(以下,有时称为条件(b))。条件(b)意味着即使剪切速度较小,熔融粘度也较低而不易改变。熔融粘度之比(低剪切区域的熔融粘度/高剪切区域的熔融粘度)更优选为3.5倍以下、进一步地3.2倍以下。在满足条件(b)的情况下,由成形速度等条件引起的导电性组合物的粘度不均变少,成形加工性提高。另外,即使在混炼时,条件依赖性也较小,因此稳健性变得良好。进一步地,从使本发明的导电性组合物变得柔软的观点出发,热塑性弹性体的A型硬度计硬度优选为60以下。

[0042] 作为热塑性弹性体,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。在并用两种以上的热塑性弹性体的情况下,将它们混合而成的混合弹性体只要满足与熔融粘度相关的条件(a)、进一步地满足条件(b)即可。在本发明的导电性组合物中,主要的聚合物成分为热塑性弹性体,但并不排除含有除此以外的聚合物的形态。在配合其他聚合物的情况下,也与热塑性弹性体同样地,优选满足与熔融粘度相关的条件(a)、进一步地满足条件(b)。

[0043] [薄片化石墨]

[0044] 薄片化石墨的真圆度为0.5以下。若真圆度较小,则成为不定形,棱角较大,薄片化石墨彼此线接触而使接触面积变大,因此提高导电性的效果较大。本发明的发明人对石墨的薄片化反复进行了深入研究的结果是得到了以下见解。在导电性组合物的制造过程中,若原料的石墨被破坏,不是薄片化而是微细化,则在对制造前后的石墨的粒径进行比较的情况下,制造后的石墨的粒径变小。这由以下情况示出:在对制造前后的石墨的粒径的频度分布进行比较的情况下,制造后的石墨的粒度分布曲线的峰顶与制造前(原料)的石墨的粒度分布曲线的峰顶相比向小粒径侧移动,或者粒度分布变宽。与此相对,在导电性组合物的制造过程中,若原料石墨的解理进行,不是微细化而是薄片化,则在对制造前后的石墨的粒径进行比较的情况下,出现与单纯制造后的石墨的粒径变小的倾向不同的倾向。以下,示出粒度分布进行说明。在图2中示出了使用膨胀石墨作为导电性组合物的原料的情况下的混炼前后的粒度分布的示意图。在图2中,虚线表示原料的膨胀石墨的粒度分布,实线表示经过混炼而制造出的导电性组合物中的薄片化石墨的粒度分布。

[0045] 如图2中虚线所示,原料的膨胀石墨的粒度分布曲线具有一个峰,在粒径a处存在峰顶P1。另一方面,在膨胀石墨通过混炼而被薄片化的情况下,如图2中实线所示,峰顶P2移动至比粒径a小径的粒径b处,并且在峰顶P2的小粒径侧出现肩部S。粒度分布曲线中的肩部是指曲线的斜率发生变化而相对于曲线斜面向上方鼓出的区间。肩部在粒径相近的颗粒以相同的频度混合存在的情况下产生,因此认为在石墨不仅仅被微细化的情况下出现。换言之,如果在任意的峰的小粒径侧连续地出现肩部,则可以判断为进行了石墨的薄片化。基于以上的见解,本发明的导电性组合物优选在薄片化石墨的体积基准的粒度分布曲线中具有一个以上的峰和在选择该峰中的一个作为主峰的情况下与该主峰的小粒径侧连续的肩部。另外,从使薄片化石墨的大小比较大、容易形成导通路径而实现高导电性的观点出发,优选在粒度分布曲线中,主峰的峰顶存在于粒径为50μm以上且300μm以下的范围,肩部的开始点

以及结束点中的至少一方存在于粒径为10μm以上且100μm以下的范围。在此,肩部的开始点是划分肩部的小粒径侧的粒径,结束点是大粒径侧的粒径。在上述图2所示的肩部S中,开始点为S1,结束点为S2。

[0046] 本发明的导电性组合物只要能够实现所期望的柔软性以及导电性,则也可以在薄片化石墨的基础上还具有赋予导电性的其他材料。例如,可列举为石墨、膨胀石墨、碳纳米管、碳纤维等碳材料、银、金、铜、铂、镍等金属材料等。例如,若具有粒径为1μm以下的导电性填料,则可得到增强效果,对于伸长率、强度的提高是有效的。作为粒径为1μm以下的导电性填料,可列举为炭黑、碳纳米管、石墨烯等。其中,炭黑形成结构(structure),因此增强效果高。该情况下的"粒径"是指导电性填料的最大直径。但是,在导电性填料为一次颗粒凝集而形成结构的材料(例如炭黑等)的情况下,是指一次颗粒的粒径。从维持柔软性的观点出发,导电性填料的含量相对于热塑性弹性体100质量份优选为5质量份以上且20质量份以下。

[0047] 在本发明的导电性组合物中,从兼顾柔软性以及导电性的观点出发,优选使薄片化石墨的含量相对于热塑性弹性体100质量份为10质量份以上且100质量份以下。若考虑导电性,则更优选为30质量份以上、50质量份以上。若考虑柔软性以及成形加工性,则更优选为90质量份以下、80质量份以下。此外,在考虑除了热塑性弹性体以外还具有聚合物的方式、还具有薄片化石墨以外的材料作为导电材料的方式的情况下,优选使导电材料整体的含量相对于聚合物成分100质量份为10质量份以上且100质量份以下。

[0048] [其他成分]

[0049] 本发明的导电性组合物除了热塑性弹性体等聚合物成分以及薄片化石墨等导电材料以外,还可以包含加工助剂、增塑剂、增强材料、抗老化剂、着色剂等。作为加工助剂,可列举为作为润滑剂而已知的脂肪族化合物、硅酮化合物等。

[0050] [物性]

[0051] 在本发明的导电性组合物中,考虑柔软性与导电性的平衡来决定体积电阻率、A型硬度计硬度、伸长率等物性即可。例如,体积电阻率优选为10Ω·cm以下、2.0Ω·cm以下、进一步地1.0Ω·cm以下。A型硬度计硬度优选为92以下、进一步地90以下。作为伸长率,优选断裂伸长率为10%以上、30%以上、进一步地50%以上。断裂伸长率依据JIS K6251:2017进行测定即可。

[0052] <片状柔软电极>

[0053] 本发明的片状柔软电极使用本发明的导电性组合物来制造。本发明的片状柔软电极的厚度根据用途适当决定即可。作为优选的用途,可列举为压电传感器、静电电容传感器等。在将本发明的片状柔软电极用作传感器的电极的情况下,可以将厚度设为50μm以上且500μm以下。本发明的片状柔软电极可以呈一样的平面状,也可以呈具有开口部的网眼形状。

[0054] 从具有作为电极的适宜的导电性的观点出发,本发明的片状柔软电极的体积电阻率优选为10Ω·cm以下。优选为2.0Ω·cm以下、进一步地1.0Ω·cm以下。另外,从柔软性的观点出发,本发明的片状柔软电极的A型硬度计硬度优选为92以下、进一步地90以下。进一步地,从拉伸性的观点出发,本发明的片状柔软电极的断裂伸长率优选为10%以上、30%以上、进一步地50%以上。

[0055] <片状柔软电极的制造方法>

[0056] 本发明的片状柔软电极的制造方法是使用了本发明的导电性组合物的片状柔软电极的制造方法之一,具有混炼工序和成形工序。

[0057] (1)混炼工序

[0058] 本工序是对具有热塑性弹性体和膨胀石墨的原料组合物进行混炼而制造导电性组合物的工序,该热塑性弹性体在200℃下、在剪切速度为60s^{-1}以上且200s^{-1}以下的低剪切区域中的熔融粘度为50Pa·s以上且1400Pa·s以下。

[0059] 在本工序中,对在包含预定的热塑性弹性体的聚合物成分中加入有包含膨胀石墨的导电材料以及根据需要的加工助剂等添加剂的原料组合物进行混炼,来制造导电性组合物。混炼使用班伯里混炼机、捏合机、双螺杆混炼机、双螺杆挤出机等通常使用的装置即可。关于混炼时的转速,如果过低,则无法确保材料的均匀性,如果过高,则膨胀石墨的微细化容易进行。因此,在混炼时,可以适当调整转速、螺杆形状等。考虑到热塑性弹性体的软化点等,混炼时的温度例如可以设为180~220℃左右。

[0060] 关于包含热塑性弹性体的聚合物成分、所允许的其他成分,如作为本发明的导电性材料的构成材料所说明的那样。原料的膨胀石墨与球状相比,有棱角的形状更容易从其中剥离,因此从容易通过混炼生成薄片化石墨的观点出发,可以使用真圆度为0.5以下的膨胀石墨。另外,在对膨胀石墨的体积基准的粒度分布进行测定的情况下,优选粒度分布曲线中的第一峰的峰顶存在于粒径为10μm以上的范围。更优选存在于粒径为50μm以上的范围。通过像这样确定所使用的膨胀石墨的形状、大小,能够使混炼时施加的剪切力有效地作用于解理的促进,并且使热塑性弹性体容易浸入到层间。其结果是,与膨胀石墨的由破坏引起的微细化相比,能够促进薄片化。而且,通过将所生成的薄片化石墨分散在具有热塑性弹性体的母材中,能够实现导电性高的片状柔软电极。

[0061] 从通过混炼容易生成薄片化石墨的观点出发,优选原料的膨胀石墨的微晶厚度(c轴方向的厚度:Lc(002))较小。微晶厚度例如优选为220Å(22nm)以上且320Å(32nm)以下。另外,膨胀石墨的体积平均粒径优选为50μm以上且3000μm以下,更优选为2000μm以下、1000μm以下。

[0062] 从兼顾片状柔软电极的柔软性以及导电性的观点出发,优选使膨胀石墨的配合量相对于热塑性弹性体100质量份为10质量份以上且100质量份以下。若考虑导电性,则更优选为30质量份以上、50质量份以上。若考虑柔软性以及成形加工性,则更优选为90质量份以下、80质量份以下。此外,在考虑除了热塑性弹性体以外还具有聚合物的方式、还具有薄片化石墨以外的材料作为导电材料的方式的情况下,优选使导电材料整体的含量相对于聚合物成分100质量份为10质量份以上且100质量份以下。

[0063] (2)成形工序

[0064] 本工序是对在前工序中制造的导电性组合物进行注塑成形或挤出成形而成形为片状的工序。作为注塑成形机、挤出成形机,使用通常使用的装置即可。考虑到热塑性弹性体的软化点等,成形时的温度例如可以设为180~220℃左右。

[0065] 在本工序之后,可以进一步实施压延工序、冲压工序等。通过在本工序之后连续地进行压延工序、冲压工序等,生产性进一步提高。另外,若对在本工序中得到的片状的成形体进行压延或冲压,则能够使厚度更薄、更均匀。通过使电极的厚度变薄,柔软性进一步提高,即使在用于生物体信息传感器等的情况下,被检者也不易感觉到不适感。另外,在制造

网眼形状的电极的情况下,可以采用旋转挤出成形等,在本工序中一边挤出一边成形为网眼形状,或者也可以在本工序中成形为片状后,实施开孔加工。

[0066] <静电电容传感器>

[0067] 本发明的静电电容传感器具备本发明的片状柔软电极。本发明的静电电容传感器例如只要构成为具备具有弹性体等的绝缘层和层叠于该绝缘层的本发明的片状柔软电极即可。考虑到柔软性、与电极的一体化,绝缘层优选具有热塑性弹性体。作为静电电容传感器,可以是隔着绝缘层来配置两个电极而对该电极间的静电电容进行检测的传感器,也可以是一方为检测电极、另一方为屏蔽针对检测电极的噪声的屏蔽电极而对在检测电极与检测对象物之间产生的静电电容进行检测的传感器。

[0068] 本发明的静电电容传感器由柔软的材料构成,因此可以配置为平面状,也可以卷绕配置于构件。例如,配置于车辆的方向盘、车门内饰、扶手、控制台箱、仪表板、头枕、座椅等内饰部件,适合作为对人的接近、接触进行检测的传感器。另外,也适合作为在驾驶员监视系统中使用的传感器。例如,将本发明的静电电容传感器铺设于车辆的座椅,能够对就座的乘客的压力分布、压力变化进行检测。基于检测出的压力变化,能够对重心移动、姿势的变化进行推定,或者对呼吸数、心率进行测定。

[0069] 实施例

[0070] 接着,列举实施例对本发明更具体地进行说明。

[0071] <导电性片材的制造>

[0072] 首先,按照后述的表1、表2所示的量配合预定的原料,使用拉波普拉斯托研磨机(Labo Plastomill)(注册商标),在温度200℃、转速100rpm下混炼5分钟后,进行挤出加工,制造宽度为150mm、厚度为500μm的导电性片材。表1所示的实施例1～13的导电性片材包含在本发明的导电性组合物以及片状柔软电极的概念中。所使用的原料的详细内容如下所述。

[0073] [热塑性弹性体]

[0074] 苯乙烯系弹性体[1]:Kraton Polymers Japan公司制造的“Kraton(注册商标)MD1648”,苯乙烯含量为20质量%。

[0075] 苯乙烯系弹性体[2]:Kraton Polymers Japan公司制造的“Kraton(注册商标)MD6951”,苯乙烯含量为34质量%。

[0076] 苯乙烯系弹性体[3]:旭化成(株)制造的“Tuftec(注册商标)H1221”,苯乙烯含量为30质量%。

[0077] 烯烃系弹性体:乙烯-辛烯共聚物:陶氏化学公司制造的“ENGAGE(注册商标)8137”。

[0078] [导电材料]

[0079] 膨胀石墨[1]:富士石墨工业(株)制造的“AED-200”。

[0080] 膨胀石墨[2]:富士石墨工业(株)制造的“AED-03”。

[0081] 膨胀石墨[3]:富士石墨工业(株)制造的“AED-50”。

[0082] 膨胀石墨[4]:日本石墨工业(株)制造的“EXP-P”。

[0083] 膨胀石墨[5]:日本石墨工业(株)制造的“LEP”。

[0084] 膨胀石墨[6]:富士石墨工业(株)制造的“FS-5”。

[0085] 鳞状石墨:日本石墨工业(株)制造的“FB-100”。

[0086] 导电性炭黑:Lion Specialty Chemicals(株)制造的“科琴黑(注册商标)EC600JD”。

[0087] [加工助剂(润滑剂)]

[0088] 硬脂酸酰胺:Lion Specialty Chemicals(株)制造的“Armoslip(注册商标)HT”。

[0089] 硅酮系润滑剂:EVONIK公司制造的“TEGOMER(注册商标)P121”。

[0090] <热塑性弹性体的熔融粘度测定>

[0091] 使用(株)东洋精机制作所制造的“Capilograph(注册商标)1D PMD-C”(依据JIS K7199:1999)对原料的热塑性弹性体的熔融粘度进行测定。低剪切区域的测定在温度为200℃、剪切速度为61s^{-1}的条件下进行。高剪切区域的测定在温度为200℃、剪切速度为1216s^{-1}的条件下进行。然后,用低剪切区域的熔融粘度除以高剪切区域的熔融粘度,计算出熔融粘度之比(熔融粘度之比=低剪切区域的熔融粘度/高剪切区域的熔融粘度)。

[0092] <热塑性弹性体的A型硬度计硬度测定>

[0093] 使用依据JIS K6253-3:2012的硬度计(高分子计器(株)制造的“ASKER P1-A型”)对原料的热塑性弹性体的A型硬度计硬度进行测定。测定是将三张厚度为1mm的试验片重叠而进行的,采用了压针与试验片刚接触后15秒后的值。

[0094] <原料的导电材料的真圆度、微晶厚度以及粒度分布测定>

[0095] (1)真圆度

[0096] 使用粒径-颗粒图像解析装置(MicrotracBEL(株)制造的“MicrotracSIA”)对原料的导电材料的真圆度进行测定。真圆度是1000个以上的任意数量的颗粒的平均值。在此,作为“原料的导电材料”,将导电性炭黑以外的石墨作为测定对象。测定对象在以下的(2)微晶厚度以及(3)粒度分布的测定中也相同。

[0097] (2)微晶厚度:Lc(002)

[0098] 使用PANalytical公司制造的多功能X射线衍射装置“Empyrean(注册商标)”对原料的导电材料的微晶厚度进行测定。X射线使用CuKα射线,测定的衍射角度(2θ)为20~53°。试样不压缩地静置。晶面(002)的峰面积是基于伪Voigt函数对X射线衍射图案进行波形分离而求出的(基线校正范围:约41~48°)。

[0099] (3)粒度分布

[0100] 使用粒径分布测定装置(MicrotracBEL(株)制造的“MicrotracMT3000II系列”)对原料的导电材料的体积基准的粒度分布进行测定,求出表示体积平均粒径以及最大频度的峰的峰顶(众数径;最大频度粒径)。

[0101] <导电性组合物的成形加工性>

[0102] 在制造导电性片材时,根据是否能够连续地成形为良好的片材,对导电性组合物的成形加工性进行评价。将能够成形出良好的片材的情况评价为成形加工性良好(在后述的表中,用○标记表示),将无法成形出良好的片材的情况评价为成形加工性不良(在该表中,用×标记表示)。“能够连续地成形出良好的片材的情况”是指能够成形出在挤出方向上为1m以上的实用水平的片材的情况,“无法成形出良好的片材的情况”是指片材未从拉波普拉斯托研磨机的排出部出来、或从片材的端部裂开、或在片材上开孔、或在片材的表面形成条纹、图案的情况。

[0103] <导电性片材的特性>

[0104] 对所制造的导电性片材的导电性、柔软性以及伸长率进行评价。测定方法如下所述。

[0105] [导电性]

[0106] 使用(株)三菱化学Analytech制造的低电阻率计“Loresta(注册商标)GP”(电压:5V,依据JIS K7194:1994)对导电性片材(宽度为150mm,厚度为500μm)的体积电阻率进行测定。

[0107] [柔软性]

[0108] 以A型硬度计硬度的值对导电性片材的柔软性进行评价。对于试验片,将三张由与各个导电性片材相同的材料制造成厚度为1mm的片状的试验片重叠使用,使用上述的硬度计对其A型硬度计硬度进行测定。此时,采用压针与试验片刚接触后15秒后的值作为A型硬度计硬度。

[0109] [伸长率]

[0110] 对导电性片材进行JIS K6251:2017中规定的拉伸试验,对断裂伸长率(E_b)进行测定。拉伸试验使用哑铃状5号形的试验片,在室温下,将拉伸速度设为100mm/min来进行。

[0111] <导电性片材中的导电材料的真圆度以及粒度分布测定>

[0112] 在电炉中燃烧导电性片材,使用上述的粒径-颗粒图像解析装置对所得到的灰分进行测定,由此求出导电性片材中所含的导电性炭黑以外的导电材料的真圆度。真圆度是1000个以上的任意数量的颗粒的平均值。另外,通过上述的粒径分布测定装置对灰分的粒度分布进行测定,求出导电性片材中所含的导电性炭黑以外的导电材料的表示体积平均粒径、最大频度的峰的峰顶(众数径;最大频度粒径)、以及肩部的开始点。导电性片材的燃烧在氮气气氛、400℃下进行2小时。

[0113] 在表1、表2中汇总示出所制造的导电性片材的原料以及特性的测定结果等。另外,作为导电性片材中所含的薄片化石墨的粒度分布的一个例子,在图3中示出实施例1的原料的膨胀石墨的粒度分布、以及所制造的导电性片材中所含的薄片化石墨的粒度分布。为了进行比较,在图4中示出比较例1的原料的膨胀石墨的粒度分布、以及所制造的导电性片材中所含的薄片化石墨的粒度分布。

[0114] 表1

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
原料（单位为质量份）	热塑性弹性体	苯乙烯系弹性体[1]	100	100	100	100	100	–	–	100	–	–	–	–	–
		苯乙烯系弹性体[2]	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–
		苯乙烯系弹性体[3]	–	–	–	–	–	–	–	–	75	75	75	75	75
		烯烃系弹性体	–	–	–	–	–	–	100	–	25	25	25	25	25
	导电材料	膨胀石墨[1]	60	–	–	55	60	60	60	90	10	20	30	20	30
		膨胀石墨[2]	–	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		膨胀石墨[3]	–	–	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		膨胀石墨[4]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		膨胀石墨[5]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		膨胀石墨[6]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		鳞状石墨	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		炭黑	–	–	–	–	–	–	–	–	20	20	20	15	15
	加工助剂	硬脂酸酰胺	10	10	10	–	–	10	10	10	10	10	10	10	10
		硅酮系润滑剂	–	–	–	–	10	–	–	–	–	–	–	–	–
热塑性弹性体的物性		低剪切区域的熔融粘度[Pa·s]	193	193	193	193	193	668	525	193	1120	1120	1120	1120	1120
		熔融粘度之比	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	3.2	3.3	2.4	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
		A型硬度计硬度	52	52	52	52	52	45	60	52	51	51	51	51	51
原料石墨		真圆度	0.46	0.44	0.47	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
		微晶厚度：Lc（002）[Å]	271	269	269	271	271	271	271	271	271	271	271	271	271
		体积平均粒径[μm]	172	1000<	50	172	172	172	172	172	172	172	172	172	172
		粒度分布的峰顶[μm]	215	1000<	62	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215
导电性组合物的成形加工性		能否连续挤出500μm的片材	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
导电性片材的特性		体积电阻率[Ω·cm]	0.5	0.5	1.0	0.7	0.5	0.9	1.0	0.2	0.6	0.4	0.2	0.9	0.5
		A型硬度计硬度（柔软性）	89	89	89	88	89	89	84	92	89	89	92	87	90
		断裂伸长率（%）	80	50	60	50	150	30	50	60	890	320	200	630	300
导电性片材中的导电材料（除炭黑以外）		真圆度	0.45	0.46	0.46	0.46	0.45	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
		体积平均粒径[μm]	102	125	48	98	95	70	85	99	92	90	86	95	96
		粒度分布的峰顶[μm]	153	168	58	135	120	76	94	138	148	132	120	153	150
		粒度分布的肩部的开始点[μm]	52	54	测定困难	49	50	34	43	53	50	51	50	49	53

[0115]

表 2

			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	参考例 1
原料（单位为质量份）	热塑性弹性体	苯乙烯系弹性体[1]	100	100	100	100	100	100	–	100
		苯乙烯系弹性体[2]	–	–	–	–	–	–	–	–
		苯乙烯系弹性体[3]	–	–	–	–	–	–	100	–
		烯烃系弹性体	–	–	–	–	–	–	–	–
	导电材料	膨胀石墨[1]	–	–	–	–	–	–	60	120
		膨胀石墨[2]	–	–	–	–	–	–	–	–
		膨胀石墨[3]	–	–	–	–	10※1	–	–	–
		膨胀石墨[4]	60	–	–	–	–	–	–	–
		膨胀石墨[5]	–	60	–	–	50※2	–	–	–
		膨胀石墨[6]	–	–	60	–	–	–	–	–
		鳞状石墨	–	–	–	60	–	–	–	–
		炭黑	–	–	–	–	–	17	–	–
	加工助剂	硬脂酸酰胺	10	10	10	10	10	10	10	10
		硅酮系润滑剂	–	–	–	–	–	–	–	–
热塑性弹性体的物性		低剪切区域的熔融粘度[Pa·s]	193	193	193	193	193	193	2026	193
		熔融粘度之比	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	7.1	2.4
		A型硬度计硬度	52	52	52	52	52	52	42	52
原料石墨		真圆度	0.60	0.55	测定不可	0.59	0.47※1	0.55※2	0.46	0.46
		微晶厚度：Lc（002）[Å]	332	321	270	419	269※1	315※2	271	271
		体积平均粒径[μm]	230	135	7	80	50※1	135※2	172	172
		粒度分布的峰顶[μm]	271	148	8	90	62※1	148※2	215	215
导电性组合物的成形加工性		能否连续挤出500μm的片材	○	○	○	○	○	○	×	×
导电性片材的特性		体积电阻率[Ω·cm]	50	24	4.2	283	5.8	2.1	1.8	<0.1
		A型硬度计硬度（柔软性）	83	82	87	82	82	83	89	95
		断裂伸长率（%）	50	60	65	50	80	>1000	340	10
导电性片材中的导电材料（除炭黑以外）		真圆度	0.54	0.54	测定不可	0.58	(0.54)	–	0.49	0.48
		体积平均粒径[μm]	223	128	6	71	–	–	73	92
		粒度分布的峰顶[μm]	270	145	8	83	145	–	85	103
		粒度分布的肩部的开始点[μm]	无	无	测定不可	无	56	–	无	51

[0116] 如表1所示，实施例1～8的导电性片材使用满足与熔融粘度相关的前面的两个条件(a)、(b)的热塑性弹性体和真圆度为0.5以下的膨胀石墨来制造，具有真圆度为0.5以下的薄片化石墨。因此，柔软，断裂伸长率为30％以上，体积电阻率为1.0Ω·cm以下，导电性高，能够通过挤出成形连续地成形为片状。作为一个例子，如图3中示出实施例1的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布那样，实施例1～8的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布曲线具有峰顶存在于50μm以上且300μm以下的范围的主峰。另外，除了实施例3的导电性片材以外，具有开始点存在于10μm以上且100μm以下的范围的肩部。在实施例3的导电性片材中，难以在粒度分布曲线中明确地确定肩部。作为其理由，认为是由于原料的膨胀石墨的粒径较小，因此膨胀石墨与薄片化石墨的峰重叠，由于粒径分布测定装置为二维观察，因此无

法明确地区分薄片化的石墨和未薄片化的石墨等。

[0117] 另外,实施例9～13的导电性片材使用两种热塑性弹性体来制造。如表2的比较例7所示,苯乙烯系弹性体[3]的熔融粘度高。但是,通过添加熔融粘度低的烯烃系弹性体(参照实施例7),混合后的热塑性弹性体满足与熔融粘度相关的条件(a)、(b)。这样,实施例9～13的导电性片材使用满足与熔融粘度相关的前面的两个条件(a)、(b)的热塑性弹性体和真圆度为0.5以下的膨胀石墨来制造,具有真圆度为0.5以下的薄片化石墨。因此,柔软,体积电阻率为1.0Ω·cm以下,导电性高,能够通过挤出成形连续地成形为片状。另外,实施例9～13的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布曲线具有峰顶存在于50μm以上且300μm以下的范围的主峰,具有开始点存在于10μm以上且100μm以下的范围的肩部。进一步地,实施例9～13的导电性片材,作为导电材料,在膨胀石墨的基础上还配合导电性炭黑来制造。因此,与实施例1～8的导电性片材相比,薄片化石墨的含量变少,断裂伸长率变大。

[0118] 与此相对,如表2所示,比较例1、2的导电性片材使用真圆度大于0.5的膨胀石墨来制造,具有真圆度大于0.5的薄片化石墨。因此,体积电阻率变大,无法实现所期望的导电性。作为一个例子,如图4中示出比较例1的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布那样,比较例1、2的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布曲线虽然具有一个峰,但不具有肩部。

[0119] 比较例3的导电性片材使用粒径小的膨胀石墨(第一峰的峰顶:8μm)来制造,因此无法对薄片化石墨的真圆度进行测定,也无法测定肩部的有无。根据比较例3的导电性片材,与比较例1、2的导电性片材相比,体积电阻率变小,但其导电性作为传感器用的电极不能说是充分的。

[0120] 比较例4的导电性片材使用真圆度大于0.5的鳞状石墨来制造,具有真圆度大于0.5的薄片化石墨。比较例4的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布曲线虽然具有一个峰,但不具有肩部。其结果是,比较例4的导电性片材的体积电阻率大幅变大。

[0121] 比较例5的导电性片材,通过将真圆度为0.5以下的膨胀石墨(表2中附加※1而示出)和大于0.5的膨胀石墨(表2中附加※2而示出)混合使用来制造。其结果是,与比较例2的导电性片材相比,体积电阻率变小,但其导电性作为传感器用的电极不能说是充分的。比较例5的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布曲线具有开始点为56μm的肩部。顺便说一下,比较例5的导电性片材混合使用了体积平均粒径以及粒度分布的峰顶不同的两种膨胀石墨作为原料。因此,将该肩部的薄片化石墨分离并对真圆度进行测定,结果为0.54。根据该测定结果,确认了在比较例5的导电性片材中,原料的膨胀石墨未被薄片化为所期望的形状。比较例6的导电性片材使用炭黑来制造。因此,比较例6的导电性片材不具有薄片化石墨。

[0122] 比较例7的导电性片材使用不满足与熔融粘度相关的条件(a)、进一步地不满足条件(b)的热塑性弹性体来制造。因此,无法通过挤出成形连续地成形为片状。另外,比较例7的导电性片材中的薄片化石墨的粒度分布曲线虽然具有一个峰,但不具有肩部。认为这是由于热塑性弹性体难以浸入到膨胀石墨的层间,难以进行薄片化。此外,关于参考例1的导电性片材,由于原料的膨胀石墨的配合量较多,因此无法通过挤出成形连续地成形为厚度为500μm的片状,成为成形加工性较差的结果。

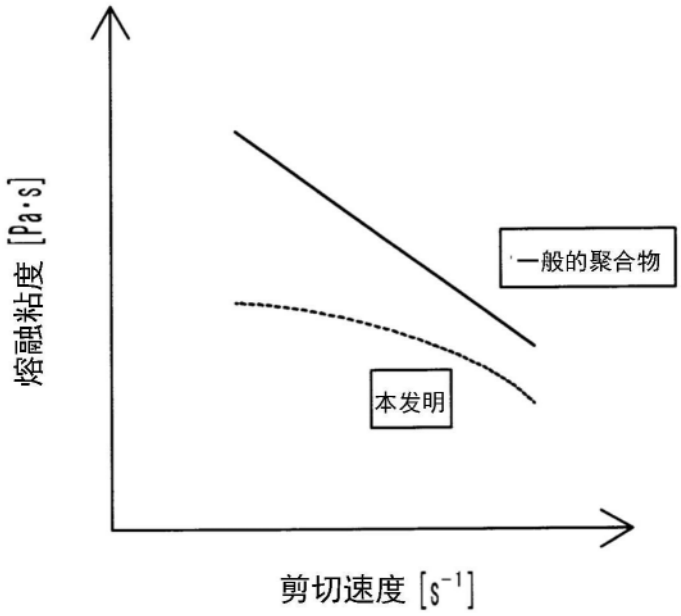


图1

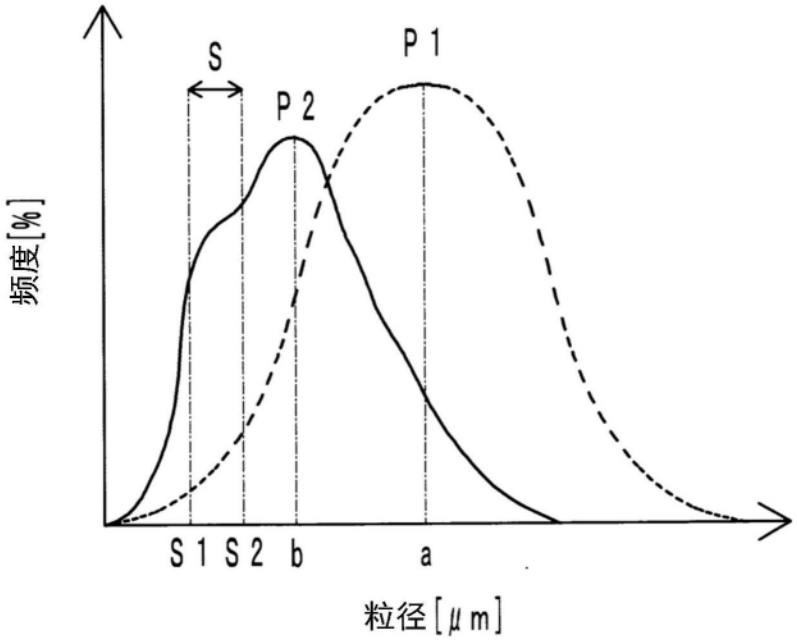


图2

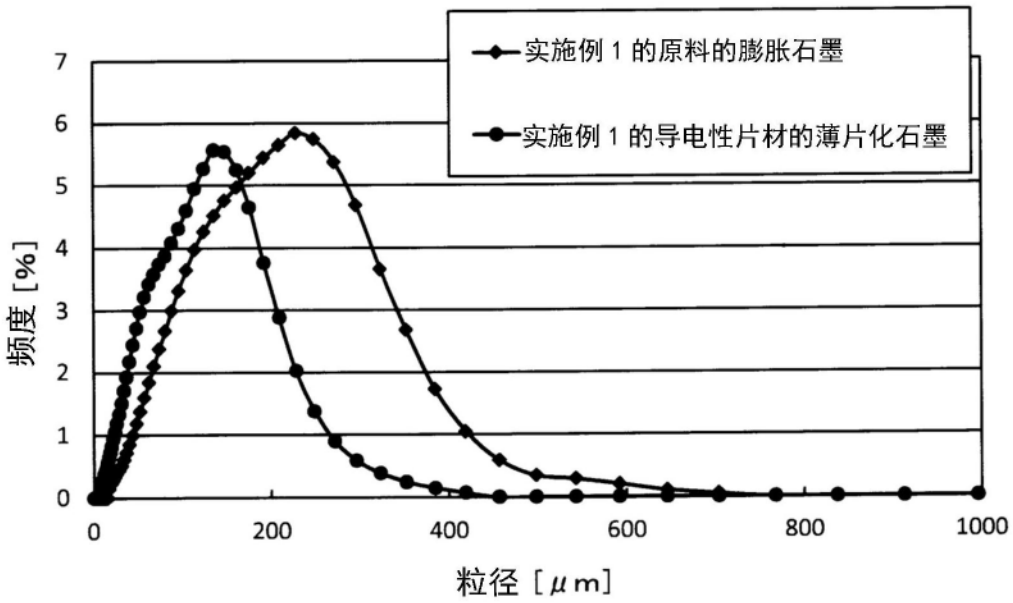

实施例 1 的原料的膨胀石墨
实施例 1 的导电性片材的薄片化石墨
频度 [%]
粒径 [μm]
0
1
2
3
4
5
6
7
0
200
400
600
800
1000

图3

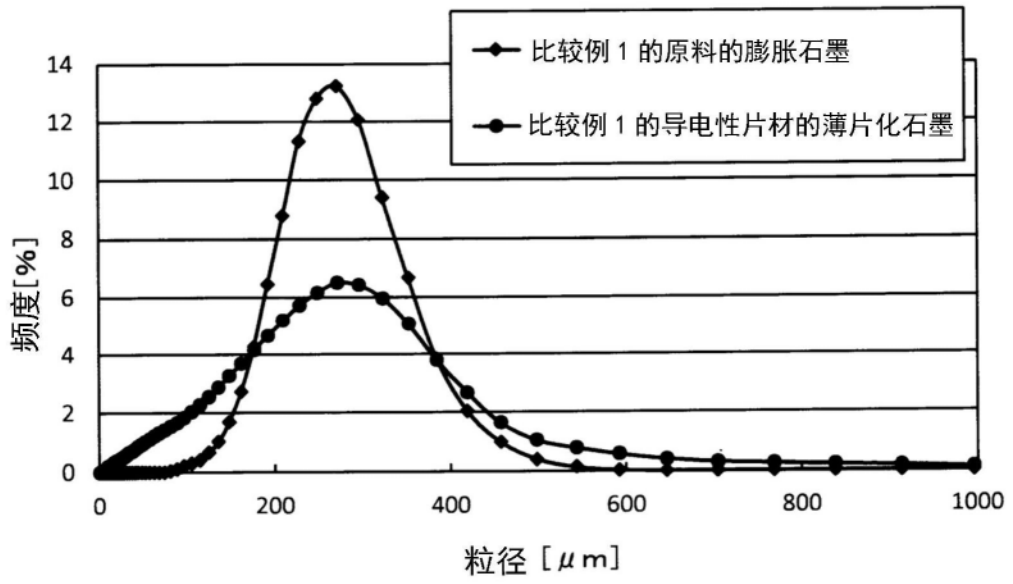

比较例 1 的原料的膨胀石墨
比较例 1 的导电性片材的薄片化石墨
频度[%]
粒径 [μm]
0
2
4
6
8
10
12
14
0
200
400
600
800
1000

图4