(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/105344 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C08F 292/00* (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01) *C08J 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051234

(22) 国際出願日: 2012 年 1 月 20 日(20.01.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-023130 2011 年 2 月 4 日(04.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中壽賀　章 (NAKASUGA, Akira) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 野里　省二 (NOZATO, Shouji) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 和田　拓也 (WADA, Takuya) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 吉谷　博司 (YOSHITANI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町１丁目３番８号　中央大通ＦＮビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING FLAKE GRAPHITE-POLYMER COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a production method wherein exfoliation of graphite and a process for grafting a polymer onto flake graphite can be carried out at the same time. Consequently, a flake graphite-polymer composite material can be easily obtained in a short time by the production method. A method for producing a flake graphite-polymer composite material, which comprises: a step wherein a mixture is obtained by mixing graphite or primary flake graphite and a depolymerizable monomer a polymer-a of which is thermally decomposed into monomers or oligomers, while generating radicals, or the polymer-a or a polymer-b of the monomer, said polymer-b forming radicals around the decomposition temperature; and a step wherein the mixture is disposed in a closed container and heated to a first temperature range, which is not less than the ceiling temperature but not more than the decomposition initiation temperature, or to a temperature that is higher than the first temperature range.

(57) 要約:　黒鉛の剥離処理と薄片化黒鉛にポリマーをグラフトする工程を同時に実現することができ、従って容易にかつ短時間で薄片化黒鉛－ポリマー複合材料を得ることを可能とする製造方法を提供する。黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、加熱によりそのポリマーａが分解し、ラジカルを発生させかつモノマーやオリゴマー化する解重合性のモノマー、該モノマーのポリマーａ、または分解温度付近でラジカルを形成するポリマーｂとを混合し混合物を得る工程と、前記混合物を、非開放容器内に設置し、天井温度以上かつ分解開始温度以下の第１の温度域または第１の温度域より高い温度に加熱する工程とを備える、薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

WO 2012/105344 A1

明　細　書

発明の名称 ： 薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄片化黒鉛にポリマーをグラフトしてなる薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法に関し、より詳細には、解重合性のモノマー、該モノマーのポリマーａ、または分解温度付近でラジカルを形成するポリマーｂと、黒鉛とを混合し、加熱することにより、薄片化黒鉛にポリマーをグラフトしてなる複合材料を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 黒鉛は、ＳＰ２の炭素のヘキサゴナルな層状化合物であり、黒鉛を構成している一層はグラフェンと称されている。従来、グラフェンを得るには、シリコンカーバイドを加熱処理する方法や、銅箔などの金属膜上においてグラフェンをＣＶＤ法で積層する方法が知られている。

[0003] 他方、黒鉛を強酸で処理し、黒鉛の層間にイオンをドープし、さらに急速加熱処理することにより、元の黒鉛よりもグラフェン積層数が少ない酸化グラフェンや薄片化黒鉛を得る方法が知られている（下記の特許文献１）。

[0004] また、従来、黒鉛を剥離処理することにより得られた薄片化黒鉛とポリマーとの複合材料が種々検討されている。例えば下記の非特許文献１には、黒鉛を化学的処理により剥離処理することにより得られた薄片化黒鉛の共存下に、重合開始剤及びスチレンモノマー成分を混合し、モノマーを重合するとき、グラフェン表面にスチレンポリマー鎖がグラフトされることが報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：ＵＳ　７，６５８，９０１　Ｂ０２

非特許文献

[0006] 非特許文献1：第５９回　高分子学会年次大会予稿集、３Ｐｂ０１６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 薄片化黒鉛－ポリマー複合材料を得るにあたり、薄片化黒鉛を得た後に、モノマーをグラフトし、さらにポリマーをグラフト重合する方法では、原料の薄片化黒鉛の取り扱いが煩雑であるという問題があった。すなわち、薄片化黒鉛や剥離したグラフェンが空気中に漂う程、剥離処理後の薄片化黒鉛やグラフェンは軽量であり、剥離処理後の薄片化黒鉛の取り扱いが非常に困難であった。そのため、従来、薄片化黒鉛を溶剤に再分散し、分散液に、重合開始点となる重合開始剤や、共重合反応性の官能基をグラフェン表面にグラフトしていた。しかる後、溶液中で重合し、グラフェン表面にポリマーをグラフトしていた。従って、工程に非常に長い時間を要していた。

[0008] さらに、分散媒や溶媒に薄片化黒鉛やナノカーボン材料を再分散するに際し、ナノカーボン材料の濃度が高いと、高粘度のスラリーとなる。例えば、溶媒や分散媒に、１重量％程度の薄片化黒鉛を分散するだけでも、非常に高い粘度のスラリー、もしくは硬い凝集塊となる。そのため、薄片化黒鉛の濃度を非常に低くしなければ、攪拌も容易ではなかった。従って、薄片化黒鉛にポリマーをグラフトしてなる複合材料を容易に得ることは困難であった。

[0009] 本発明の目的は、黒鉛の剥離処理と薄片化黒鉛にポリマーをグラフトする工程を同時に実現することができ、従って容易にかつ短時間で薄片化黒鉛－ポリマー複合材料を得ることを可能とする製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本願発明者は、薄片化黒鉛と、解重合性のモノマー、該モノマーのポリマー、または分解温度付近でラジカルを形成するポリマーとを、非開放容器内で前記ポリマーの分解温度付近で高温加熱処理すれば、黒鉛の薄片化と共に、薄片化黒鉛にポリマーを高効率にグラフトし得ることを見出し、本発明をなすに至った。

[0011] ここで言う、薄片化とは、１～２００層程度のグラファイト層への剥離およびナノ粒子の凝集体の一次粒子への分散を指している。

[0012] 本発明の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法は、黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、加熱によりそのポリマーが分解し、ラジカルを発生させかつモノマーやオリゴマー化する解重合性のモノマーもしくは該モノマーの前記ポリマーａ、または分解開始温度以上でラジカルを生成するポリマーｂとを混合し混合物を得る工程と、前記混合物を非開放容器内に設置し、前記ポリマーａまたはｂの天井温度以上、分解開始温度以下を第１の温度域としたときに、第１の温度域または第１の温度域よりも高温に加熱する加熱工程とを備える。なお、ここでいう分解開始温度とは、窒素雰囲気下で、ＴＧ／ＤＴＡ測定をした場合、前記ポリマーａまたはｂの１０重量％が分解するに至る温度を指している。また、天井温度の定義は、「ラジカル重合ハンドブック」第１１２頁（エヌ・ティー・エス発行）に記載されている。

上記定義から明らかなように、分解開始温度未満の場合であっても、分解開始温度付近であればポリマーが分解し、ラジカルを発生させる。本明細書においては、上記加熱工程における加熱に際し、天井温度以上、分解開始温度以下の第１の温度域に加熱する操作をＡ操作と呼ぶこととする。

[0013] 本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法のある特定の局面では、前記ポリマーａまたはｂの９０重量％が分解するに至る温度を分解完了温度としたときに、前記加熱工程において前記分解開始温度を超え、分解完了温度以下の第２の温度域で加熱する工程をさらに備える。なお、第１の温度域と第２の温度域での加熱処理を繰り返す工程を実施してもよく、それによって、薄片化黒鉛へのポリマーのグラフトと、ポリマーの分子量低下の抑制とが可能とする。第１の温度域と第２の温度域での加熱処理を繰り返す工程を、以下Ｂ操作と呼ぶこととする。なお、ここでいう分解完了温度とは、窒素雰囲気下で、ＴＧ／ＤＴＡ測定をした場合、前記ポリマーの９０重量％が分解するに至る温度を指している。

[0014] 本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法の他の特定の局面では、前記加熱工程において前記分解完了温度より高い第３の温度域に加熱する工程がさらに備えられる。

本発明に係る薄片化黒鉛ーポリマー複合材料のさらに別の特定の局面では、上記第２の温度域に加熱する中温加熱工程と、上記第３の温度域に加熱する高温加熱工程とが繰り返される。この操作を、以下Ｃ操作と呼ぶこととする。Ｃ操作を実施した場合には、黒鉛の剥離をより効果的に進行させることができる。さらに、ポリマーのグラフト率をより一層高めることができる。

[0015] 前述したＡ操作～Ｃ操作の技術的意義を簡単に説明することとする。

Ａ操作は、熱分解によるラジカル発生がゆっくりと起きる温度領域に加熱する操作である。従って、比較的ポリマーａまたはｂのグラフト率は低いが、グラフトされるポリマーの長さを長くすることができる。

[0016] Ｂ操作はＡ操作よりも、ポリマーの熱分解が活発に引き起こされる温度領域で行われる。従って、グラフト率を高めることができる。

[0017] Ｃ操作はＡ，Ｂ操作よりもさらに、熱分解が活発に引き起こされる温度領域で行われる。従って、黒鉛の剥離を進行させ、かつグラフト起点の数や密度を高めることができる。

[0018] 本発明に係る薄片化黒鉛ーポリマー複合材料のさらに他の特定の局面では、前記ポリマーａまたはｂの分解完了温度より高い第３の温度域でありかつ１０００℃以下の温度での分解残渣の最小重量をＲ，第１の温度域でのポリマーａまたはｂの最大重量をA_0（吸着水や吸着ガス、含有溶剤は含まない重量），分解開始温度でのポリマーａまたはｂの重量をＸ，分解完了温度でのポリマーａまたはｂの重量をＹとしたときに、分解開始温度は（Ｘ－Ｒ）／（A_0－Ｒ）＝０．９である温度であり、分解完了温度は（Ｙ－Ｒ）／（A_0－Ｒ）＝０．１である温度である。このように、分解開始温度及び分解完了温度は、上記ポリマーａまたはｂを第３の温度域に加熱した場合に分解残渣が生じるものであっても、分解残渣が生じないものであっても、上記各式により決定することができる。この分解開始温度および分解完了温度は、窒素雰囲気下でのＴＧ／ＤＴＡ測定から読み取ることができる。

[0019] また、本発明に係る薄片化黒鉛ーポリマー複合材料の製造方法のさらに他の特定の局面では、前記モノマーまたはポリマーａまたはｂとして、２種以

上のモノマーまたはポリマーを用いる。この場合、２種以上のモノマーの混合体を出発物質として得られたポリマーや、すでに重合された２種以上のポリマーを混合して用いる場合には、２種以上のモノマーの混合体や２種以上のポリマーの混合物のＴＧ／ＤＴＡパターンから分解開始温度と分解終了温度を読み取り、上記の操作法に従ってグラフト処理を行えばよい。

[0020] また、これらの複数のモノマーまたはポリマーを逐次的に処理してもよい。この場合には、複数種のポリマーを薄片化黒鉛に順次グラフトすることができる。この場合に、分解温度の高い方のモノマーもしくはポリマーによってグラフト処理を施したのち、さらに別の比較的分解温度の低いモノマーもしくはポリマーを追加添加し、混合する事によりグラフト処理を繰り返し行うことが好ましい。この方法によって、異種のポリマーを薄片化黒鉛にグラフトすることが可能となる。従って、両親媒性などの様々な物性を有する複合材料を容易に提供することが可能となる。

[0021] 本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料のさらに他の特定の局面では、加熱する工程において、超臨界状態にある二酸化炭素もしくは水を混入させる。

[0022] 本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法のさらに別の特定の局面では、前記混合物が重合開始剤を含まない。重合開始剤を用いずとも、本発明によれば、ポリマーの自発的分解により生じたラジカルにより、上記モノマーもしくはポリマーを薄片化黒鉛にグラフトすることができる。

本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料は、本発明の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法により得られたものであって、Ｘ線回折ピーク強度が、処理前のグラファイト層結晶由来の２６．４度のＸ線回折ピーク強度の５０％以下である。

以下、本発明の詳細を説明する。

[0023] （黒鉛及び一次薄片化黒鉛）

本発明においては、原料として黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛が用いられる。黒鉛は表面がラジカルトラップ性を有する材料である。前述したように、

黒鉛は、グラフェンが多数積層された層状化合物である。本明細書において、「一次薄片化黒鉛」とは、原料として用いられる薄片化黒鉛であって、前述した黒鉛よりもグラフェンの積層数が少ないものをいう。

[0024] この一次薄片化黒鉛におけるグラフェンの積層数は、後述するＢＥＴから測定される表面積において、グラム当たり、５００ｍ^{2}以下のものをいうものとする。

[0025] また、本明細書において、最終的に得られる薄片化黒鉛ーポリマー複合材料中の「薄片化黒鉛」とは、グラフェンの積層数が１層～２００層程度のものをいうものとする。

なお、原料としての黒鉛におけるグラフェンの積層数は、通常、１０００層以上である。このような平均の積層数は、ＢＥＴから測定される表面積から計算することができる。薄層化黒鉛が、完全に一層のグラフェンだけから構成されるならば、この表面積は、グラム当たり、２４００～２６００ｍ^{2}となることが理論的に予測される。このグラム当たりの表面積を以下、比表面積とする。

[0026] 前述した特許文献１に記載の方法によれば、上記比表面積が２０００ｍ^2／ｇ程度の薄片化黒鉛を得ることができる。この場合、平均のグラフェン積層数は１～２層程度であると考えられる。

他方、上記比表面積が５００ｍ^2／ｇを超える薄片化黒鉛は、前述したように、乾燥状態では空気に浮遊する。従って、ハンドリングが困難となる。これに対して、上記比表面積が５００ｍ^2／ｇ以下の薄片化黒鉛もしくは黒鉛であれば、計量が容易であり、かつ製造装置への投入等も容易となる。

[0027] 従って、本発明においては、ＢＥＴから求められる上記比表面積が５００ｍ^2／ｇ以下の一次薄片化黒鉛を原料として用いてもよい。本発明の製造方法においては、原料として用いられる一次薄片化黒鉛の比表面積が大きい程、複合材料中における最終的な薄片化黒鉛の分散性を高めることができる。しかしながら、直径が１０μｍ程度の比較的大きな、すなわち比表面積が比較的小さい一次薄片化黒鉛を用いたとしても、ポリマーのグラフトと、より薄

い最終的な薄片化黒鉛への剥離を達成することができる。

[0028] （解重合性のモノマーまたは該モノマーのポリマー）

本発明の製造方法では、上記黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、解重合性のモノマーもしくはそのモノマーを重合してなるポリマーａ、または分解温度付近でラジカルを形成するポリマーｂとを混合し、混合物を得る。この解重合性のモノマーが先に述べた第１の温度域に非開放容器内で加熱されると、自発的にラジカルが発生し、重合が進行する。また、重合により生成したポリマーａのゆっくりとした解重合も進行する。このようなモノマーとしては、スチレン、メチルメタクリレート、α－エチルアクリル酸メチル、α－ベンジルアクリル酸メチル、α－[２，２－ビス（カルボメトキシ）エチル]アクリル酸メチル、イタコン酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジシクロヘキシル、α－メチレン－δ－バレロラクトン、α－メチルスチレン、α－アセトキシスチレンからなるα－置換アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0029] 上記解重合性のモノマーを原料として重合して得られたポリマーａは、第１の温度域ではわずかながら分解反応し、第２の温度域では、平均重合度が下がる程度に分解反応し、第３の温度域では、そのポリマーのユニット単位となるモノマーに近い低分子まで分解反応が進行する。非開放状態でこのような温度域に保持されたポリマーは、加熱時間を長くした場合でも、得られるポリマーの分子量は開放系ほど劇的に低下することはない。これは、開放系での分解反応とは全く異なる現象である。この現象からみると、非開放系での高温加熱では、重合度が迅速に低下しないことから、ラジカル種が持続的に生成されているのであろうと想像される。なお、上記非開放状態とは、前記混合物を非開放容器内に投入し、上記のように加熱することにより達成される。このような非開放容器とは、分解生成物などの低分子成分が容器外に漏出しない程度の非開放容器をいうものとする。

[0030] 分解温度付近でラジカルを形成するポリマーｂとしては、特に限定されるものではない。殆どの有機ポリマーは分解温度でラジカルを発生する。本発

明において用い得る上記ポリマーｂとしては、以下の各種ポリマーを用いることができる。

例えば、ポリマーｂとしては、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリプロピレン、ポリビニルフェノール、ポリフェニレンサルファイドまたはポリフェニレンエーテルなどを挙げることができる。

[0031] また、ポリ塩化ビニル、塩素化塩化ビニル、フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、または塩化ビニリデン樹脂などの、ハロゲン元素を含有するポリマーなども使用可能である。

[0032] エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドンやそれらの共重合体も使用可能である。

[0033] ポリイソブチレンやポリアルキレンエーテルなどのカチオン重合によって得られたポリマーも使用可能である。

[0034] オリゴマーを架橋してなる、ポリウレタン、ポリエポキシ、変性シリコーンやシリコーン樹脂なども、使用可能である。

[0035] さらに、ポリマーｂとしてポリアリルアミンなどを用いてもよい。ポリアリルアミンなどを用いると、カーボン材料にアミノ基をグラフトすることができる。他方、ポリビニルフェノールやポリフェノール類を用いると、フェノール性ＯＨをカーボン材料にグラフトすることができる。また、リン酸基を有するポリマーを用いると、リン酸基をグラフトすることができる。

[0036] また、ポリエステル、ポリアミドなどの縮合系ポリマーを用いた場合には、分解温度で得られるラジカル濃度は低いけれども、分解物がグラフトされる。

[0037] （第１～第３の温度域）

前述した第１～第３の温度域を、ポリスチレンを例にとり、図１を参照して説明する。図１は、ポリマーとしてポリスチレンを用いた場合の加熱温度とポリマーの相対的重量との関係を示す図である。図１に示すように、第１の温度域ではポリスチレンは殆ど分解しないが、第１の温度域を越えて加熱すると、ポリスチレンの重量が低下し、すなわち、ポリマーが分解し始め、

ラジカルを発生させる。さらに、第２の温度域を越えると、分解が完了し、ポリスチレンがスチレンに分解し、スチレンとなる。また、第３の温度域から第２の温度域を越えて第１の温度域までゆっくり冷却すると未反応スチレンモノマーが再度重合し、ポリスチレンとなる。

[0038] それぞれの温度領域で、ポリスチレンを密閉容器中で加熱保存したところ、開放系の場合と同様に高温下で分子量低下が起きる。しかし、加熱時間を長くしても、非開放系では、開放系の場合に比べて迅速に分子量低下が起きることはない。

[0039] 本発明では、黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と上記モノマーとを混合し、混合物を得てもよく、あるいは、上記黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、上記モノマーのポリマーａまたは上記ポリマーｂとを混合し、混合物を得てもよい。上記混合に際しては、超音波分散装置やホモジナイザー、遊星撹拌機などの適宜の混合方法を用いることができる。また、後述の加熱工程に至るまでは、常圧で混合してもよいが、好ましくは、後述するようにモノマーが揮発しない圧力に加圧することが望ましい。それによって、モノマーの揮発を抑制し、十分な量のポリマーを薄片化黒鉛にグラフトすることができる。

[0040] 圧力をかけるためのアシストガスとしては、炭酸ガスや水などが好ましい。

[0041] これらのガスによって、圧力を高めることにより、より低い温度での剥離とグラフトが可能となる。

[0042] なお、原料として上記ポリマーａまたはｂを用いる場合、ポリマーａまたはｂを黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と加熱下で混練して混合物を用意することが望ましい。それによって、混合物を可塑化し、加熱工程における黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と発生したラジカルとの接触確率をより一層高めることができる。

[0043] 上記黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、上記モノマーとの配合割合は、特に限定されないが、重量比で対５０～５０対～０．０１対９９．９の割合とすることが望ましい。また、上記ポリマーを原料として用いる場合、上記黒鉛

もしくは一次薄片化黒鉛と上記ポリマーとの配合割合は、重量比５０対５０～０．５対９９．５とすることが望ましい。

[0044] 上記モノマーまたはポリマーはそれぞれ２種以上用いられてもよく、それによって、複数種のポリマーのアロイを薄片化黒鉛に複合させてなる複合材料を得ることができる。この場合、２種以上のモノマーを用いてもよく、２種以上のポリマーを用いてもよく、１種以上のモノマーと１種以上のポリマーとを用いてもよい。

[0045] （加熱工程）

本発明においては、上記混合物として、解重合性モノマーと黒鉛を用いる場合、上記モノマーなどの低分子成分の揮発しない非開放容器内で、加熱する。加熱に際しては、前述したように、ポリマーａまたはｂの天井温度以上、分解開始温度未満を第１の温度域とした場合、第１の温度域を超えて加熱する。この場合、混合物が天井温度を超えて、分解開始温度付近まで加熱されると、モノマーの揮発を抑制しつつ、ラジカルを発生させ、モノマーを重合することができる。この重合が主体として起こる温度領域で形成されたラジカルが、黒鉛の表面やエッジを攻撃して黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛が剥離し、薄片化が進行する。

[0046] さらに、分解開始温度以上の温度になると、分解によって得られた熱分解ラジカルが、薄片化黒鉛にグラフトされる。この場合、上記分解開始温度以上、すなわち第２の温度域では、ポリマーの分解が少なからず始まり、薄片化黒鉛にグラフトしたポリマーの分子量が低下する。

[0047] 次に、反応系を冷却する。それによって、ポリマーがグラフト化した薄片化黒鉛を回収することができる。なお、第１の温度域までゆっくりと徐冷することが好ましい。それによって、未反応モノマーが再度ポリマー化するため、薄片化黒鉛に吸着するポリマーの比率を高めることができる。

[0048] なお、原料として上記ポリマーａまたはｂを用いた場合、第１の温度域の上限までポリマーが加熱され、次に第２の温度域に至ると、該ポリマーが分解し始める。その結果、ラジカルを発生させると共に、ポリマーの活性種が

薄片化黒鉛にグラフトされると考えられる。

[0049] より好ましくは、上記分解完了温度よりも高い第３の温度域に加熱する高温加熱工程を実施し、次に、第２の温度域に加熱する中温加熱工程を実施する。この場合には、第３の温度域において、熱分解によりポリマーから大量の活性ラジカルが生成され黒鉛にグラフトする。次の中温加熱工程において未反応モノマーが重合され、吸着されるポリマーの平均的鎖長を長くすることができる。あるいは、上記高温加熱工程及び中温加熱工程を繰り返すことにより、鎖長をより一層長くすることができると共に、黒鉛の剥離処理をより確実に行うことができる。

[0050] また、ポリマーによっては、上記分解完了温度よりも高い温度で難熱分解性の残渣が生じることがある。この場合、分解開始温度及び分解完了温度は以下のように同定できる。すなわち、分解残渣の重量をＲ、上記第１の温度域におけるポリマーの最大重量をA_0、分解開始温度におけるポリマーの重量をＸ、分解完了温度におけるポリマーの重量をＹとしたとき、分解開始温度は、（Ｘ－Ｒ）／（A_0－Ｒ）＝０．９である温度であり、分解完了温度は（Ｙ－Ｒ）／（A_0－Ｒ）＝０．１である温度となる。

[0051] 一例として、難分解性の残渣が残る系の場合の、加熱温度とポリマーの相対的重量濃度との関係を図２に示す。図２に示すように、第１の温度域では該ポリマーの分解速度は遅いが、第２の温度域まで加熱すると、ポリマーが急速に分解し、モノマーとなり、かつラジカルを発生させる。さらに、第３の温度域まで加熱するとポリマーが分解し、モノマーと分解残渣とになる。この分解残渣の相対的重量をＲとする。この分解残渣の重量Ｒを考慮して上記式により分解開始温度及び分解完了温度を定義すればよい。

[0052] なお、上記式において、ポリマーが第３の温度域に加熱されても分解残渣を生じない場合には、Ｒは０となる。従って、上記分解開始温度及び分解完了温度を決定する式は、分解残渣を生じないポリマーにも適用することができる。

[0053] なお、上記加熱工程は、前述したようにモノマーが揮発しない圧力下で行

う必要がある。このような圧力は、使用するモノマーの揮発性によっても異なるが、上述したスチレン、（メタ）アクリル酸アルキルエステルまたはプロピレンを用いる場合、また容器と容器に収納されるモノマーの量を考慮すると、５０ＭＰａ以下とすることが好ましく、容器を選択すれば、１０ＭＰａ以下とすることが望ましい。従って、既存の圧力容器を用いて、上記加熱工程を容易に実施することができる。

[0054] 好ましくは、発生したラジカルと薄片化黒鉛との接触確率を高めるため、上記加熱工程に際し不活性ガスを供給することも望ましい。このような不活性ガスとしては、窒素、炭酸ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。さらに、加熱により超臨界状態となる流体を上記混合物に供給し、上記加熱工程を実施することも望ましい。それによって、発生したラジカルと薄片化黒鉛との接触確率をより一層高めることができる。このような超臨界状態の流体としては、加熱により超臨界状態となり、かつラジカルトラップ特性のない二酸化炭素や水などを挙げることができる。

[0055] さらに、ラジカルと薄片化黒鉛との接触確率を高めるために、第２の温度域と第３の温度域とに維持する加熱処理を繰り返してもよい。

[0056] 本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料は、本発明の製造方法により得られたものであり、Ｘ線回折による２６．４度のピーク強度が、処理前のグラファイト層結晶由来の２６．４度のＸ線回折ピーク強度の５０％以下となっている。すなわち、本発明の製造方法により、黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛の層間が広げられ、薄片化黒鉛となり、薄片化黒鉛にポリマーがグラフトされた薄片化黒鉛－ポリマー複合材料を得ることができる。

発明の効果

[0057] 本発明に係る薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法によれば、原料として取り扱いが容易な黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、上記解重合性のモノマー、ポリマーａまたはポリマーｂとを混合し、加熱するだけで、薄片化による薄片化黒鉛の形成と、薄片化黒鉛へのポリマーのグラフトとを同時に達成することが可能となる。従って、原料の取り扱いが大幅に容易となり、さ

らに加熱工程に際して温度制御を行うだけで、すなわち長時間のグラフト重合工程を実施することなく、カーボン材料－ポリマー複合材料を得ることが可能となる。また、無溶剤工程で行うことができるので、排出する揮発性有機化合物を低減できる。

[0058] 加えて、得られた加えて複合材料では、従来グラフトが困難だった種々のポリマーを薄片化黒鉛にグラフトすることが可能となる。また、異種のポリマーグラフトすることも可能となり、両親媒性のような特徴ある機能を薄片化黒鉛－ポリマー複合材料からなるフィラーに持たせることができる。

図面の簡単な説明

[0059] [図1]図１は、ポリマーとしてポリスチレンを用いた場合の加熱温度とポリマーの相対的重量濃度との関係を示す図である。

[図2]図２は、ポリマーとしてポリメタルメタクリレートを用いた場合の加熱温度とポリマーの相対的重量濃度との関係を示す図である。

[図3]図３は、比較例及び実施例１～４で得た黒鉛または薄片化黒鉛のＸＲＤスペクトルを示す図である。

[図4]図４は、実施例４で得た膨張化黒鉛のＸＲＤスペクトルを示す図である。

[図5]図５は、実施例５で得た炭素質材料のＴＧ／ＤＴＡ測定結果を示す図である。

[図6]図６は、実施例６で得た炭素質材料のＴＧ／ＤＴＡ測定結果を示す図である。

[図7]図７は、実施例７で得た炭素質材料のＴＧ／ＤＴＡ測定結果を示す図である。

[図8]図８は、実施例８で得た炭素質材料のＴＧ／ＤＴＡ測定結果を示す図である。

[図9]図９は、実施例９で得た炭素質材料のＸＲＤスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0060] 以下、本発明の具体的実施例及び比較例を説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0061] 〔評価方法〕

補充する実施例及び比較例について、以下の評価方法１）～５）のいずれかを用い、評価した。

[0062] 評価方法１）：ＸＲＤ測定

黒鉛を含有する分散溶液をスライドガラス上に滴下し，室温にて乾燥した。Ｘ線回折測定をリガク社製Ｘ線回折装置Ｒｉｎｔ１０００ を用いて行った。

[0063] ターゲットにはＣｕ を用い，管電圧５０ｋＶ，管電流１５０ｍＡ とし，２θ－θ法により回折を得た。検出器にはシンチレーションカウンターを用い，０．２度/ 分の速度でスキャンした。

[0064] 評価方法２）：ＴＧ／ＤＴＡ測定

黒鉛や薄片化黒鉛の２～１０ｍｇを精秤し、エスアイアイナノテクノロジー社製のＴＧ／ＤＴＡ６３００を用いてＴＧ／ＤＴＡを測定した。

[0065] 初期温度は２５℃とし、一分間に１０℃の昇温速度で１０００℃まで昇温した。

[0066] なお、分解開始温度及び分解開始温度及び分解完了温度は、窒素ガス雰囲気下で、ガス流路を５０ｍｌ／分として測定した。

[0067] ポリマーグラフト率は、空気雰囲気下でガス流路を５０ｍｌ／分として測定した。

[0068] なお、標準的なホモポリマーを入手し、上記測定法に従って、分解開始温度及び分解完了温度を測定したところ、以下の結果が得られた。ただし、これらの値は、ポリマーの分子量等によって変動し得る。

[0069] 天井温度の定義は、「ラジカル重合ハンドブック」第１１２頁（エヌ・ティー・エス発行、２０１０年９月１０日発行）に、またα－置換アクリル酸エステルの天井温度Ｔｃについて同第１１３頁に記載されている。ポリスチレンの天井温度に上記によれば１５０℃と報告されている。もっとも、（商

品名：和光純薬社製、スチレンポリマー、重合度２０００）であるポリスチレンについて上記のようにして測定したところ、分解開始温度は３５０℃付近、分解完了温度は３９０℃付近であった。

[0070] ＰＭＭＡの天井温度は１５５．５℃である。上記評価方法に従って、分解開始温度及び分解完了温度は（商品名：アルドリッチ社製、ＰＭＭＡ、ＭＷ３５００００）について測定したところ、分解開始温度は３００℃付近、分解完了温度は３５０℃付近であった。

[0071] また、ポリプロピレン（商品名：日本ポリプロ社製、ノバテックＰＰ、ＭＡ３Ｈ）の分解開始温度は３５０℃付近、分解完了温度は４００℃付近であった。

[0072] ポリエチレンテレフタレート（商品名：デュポン社製ＳＥＬＡＲ、ＰＴ７００１）の分解開始温度は３６０℃付近であり、５００℃まで加熱したときの残渣をベースとしたとき、分解完了温度は４００℃付近であった。もっとも、１０００℃まで加熱したときの残渣をベースとしたときの分解完了温度は６００℃付近と見積もられた。この場合の第２の温度域は、３６０℃を超え、６００℃以下と定義される。

[0073] 分解開始温度や、分解完了温度の測定は、窒素ガス雰囲気下で行い、ガス流量は、５０ｍｌ／分とした。

[0074] ポリマーグラフト率の測定は、空気ガス雰囲気下で行い、ガス流量は、５０ｍｌ／分であった。

[0075] 評価方法３）：薄片化黒鉛へのポリマー吸着率の測定

高圧加熱反応処理されたカーボン材料を含有するサンプル１～１０ｇを５０倍以上量の溶媒で溶解する。超音波装置を用いて４５ｋＨｚ、１００Wの出力で、常温で３０分間分散処理を行った。

[0076] 得られた溶液を、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。さらに、溶液量と同量の溶剤を添加して、再度濾過し、グラフェンに未反応のポリマーを洗浄濾過した。

ロ紙上のサンプルを、オーブンで乾燥し、含有する溶剤を除去した。

該サンプルを用いて、評価方法２）のＴＧ／ＤＴＡ測定を行った。

[0077] 評価方法４）：ＢＥＴの測定法

得られた複合材料の比表面積測定試料を、島津製作所（株）比表面積測定装置ＡＳＡＰ－２０００で窒素ガスを用い、表面積を測定した。

[0078] 評価方法５）：黒鉛の剥離度の定量方法

本発明の製造方法によれば、Ｘ線回折測定において、原料である黒鉛が有する層結晶由来の２６．４度に位置するピークが、剥離すなわち薄片化の進行とともに小さくなっていく。この原理を利用して黒鉛の剥離度を定量化した。内標準サンプルとして、剥離する前の原料の黒鉛を添加することにより定量化を行うことができる。

[0079] 具体的には、剥離処理後のサンプルのＸ線回折によるピーク値をＳＡとする。この剥離後サンプル中の炭素重量と同量の炭素重量の原料黒鉛を剥離処理後サンプルにさらに添加し、そのＸ線回折のピークをＳＢとする。Ｘ線回折のベースラインピークを近似する事により、校正したピーク値をそれぞれＳＡ′、ＳＢ′とする。このピーク形状を比較したときの、ＳＢ′－ＳＡ′が、後で添加した黒鉛由来のピークとなる。

[0080] 従って、剥離処理により剥離が生じていない場合には、処理後サンプルだけの２６．４度のピーク強度ＳＡ′は、ＳＢ′の約半分となる。ＳＢ′のピークは、剥離処理したサンプル中の黒鉛と、後添加した黒鉛の由来のピークが合算されて得られるからである。

[0081] これに対して、剥離処理によりサンプル中の黒鉛が完全に剥離した場合には、ＳＡ′のピークはほぼゼロとなり、該サンプルに内標準サンプルとしての原料黒鉛を添加して得られたサンプルの２６．４度のピーク強度ＳＢ′は、内標準として添加した原料黒鉛由来のピークとなる。

[0082] すなわち、剥離処理後のサンプルと、さらにそのサンプルに内標準サンプルとして原料黒鉛を添加した後のサンプルとの、Ｘ線回折ピークを比較することにより、剥離処理による黒鉛の剥離度を定量化することができる。

[0083] （比較例１）原料黒鉛シートのＸＲＤ分析

原料黒鉛シートとして東洋炭素社製、品番：ＰＦ１００－ＵＨＰを用意した。

[0084] ガラスサンプル瓶に、該シート１０ｍｇおよび２０ｍｌのＭＥＫを投入し、超音波処理を行った。超音波処理装置は、本多電子社製、Ｗ－１１３サンパ、出力を１００Ｗ、発振周波数２８ｋＨｚで、３０分間超音波処理を行った。外観として粒子が見える粗い分散溶液が得られた。この分散溶液について先の評価方法１)に従い、ＸＲＤ測定を行った。

[0085] 得られた結果を図３に示す。グラファイト層結晶由来のピークが２６．４度付近に観察された。

[0086] （実施例１）

原料黒鉛シートとして東洋炭素社製、品番：ＰＦ１００－ＵＨＰを用意した。

[0087] 該黒鉛シートの３８．９ｍｇを、パイプの両端をボルト締めできる構造を有する５ｍｌの内容積のパイプに投入した。さらに、スチレンモノマー２ｇを投入し、パイプの両端をボルト締めし、温度を２５０℃に設定したサンドバスに投入し、３７分間放置した。

[0088] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、硬い透明な樹脂の塊が得られた。

[0089] この樹脂塊をＭＥＫに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。もとの黒鉛シートの塊が沈降し残っていたが、分散相すなわち黒色の上澄みをとりだし、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。濾過残渣をＭＥＫに再分散し、ＸＲＤ測定用溶液とした。

[0090] 得られた結果を図３に示す。分散相に移行した材料では、グラファイト層由来のピークが消失しているのが観察され、１０度、２０度付近に二山のパターンが得られた。

[0091] （実施例２）

黒鉛シートのサンプルを４０．６ｍｇ、スチレンモノマーを１．６ｇとした他は、実施例１と同様の方法でサンプルパイプを用意し、それを温度３５０℃に設定したサンドバスに投入し４５分間放置した。

[0092] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、粘稠な液状の樹脂が得られた。

[0093] この樹脂塊をＭＥＫに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。もとの黒鉛シートの塊はわずかに残っていたが、この黒色の分散体をとりだし、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。濾過残渣をＭＥＫに再分散し、ＸＲＤ測定用溶液とした。得られた結果を図３に示す。分散相に移行した材料では、グラファイト層由来のピークが消失しているのが観察され、２０度付近に単一のピークパターンが得られた。

[0094] （実施例３）

黒鉛シートのサンプルを３８．５ｍｇ、スチレンモノマーを１ｇ、ノルマルデカン０．６としたこと以外は、実施例１と同様の方法でサンプルパイプを用意し、それを温度３５０℃に設定したサンドバスに投入し４０分間放置した。

[0095] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、粘稠な液状の樹脂が得られた。

[0096] この樹脂塊をＭＥＫに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。もとの黒鉛シートの塊が残っていたが、この上澄みの黄色の分散体をとりだし、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。濾過残渣をＭＥＫに再分散し、ＸＲＤ測定用溶液とした。得られた結果を図３に示す。分散相に移行したものは、グラファイト層由来のピークが消失しているのが観察され、１０度２０度付近のピークも消失していた。

[0097] （実施例４）

黒鉛シートのサンプルを４４．７ｍｇ、スチレンモノマーを１．３５ｇとしたこと以外は、実施例１と同様の方法でサンプルパイプを用意し、それを温度３７５℃に設定したサンドバスに投入し１２０分間放置した。

[0098] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、黒い粘稠な液状の樹脂が得られた。

[0099] この樹脂塊をＭＥＫに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。もとの黒鉛シートの塊は消失していた、この黒色の分散体をとりだしその全体を、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。濾過残渣をＭＥＫに再分散し、ＸＲＤ測定用溶液とした。得られた結果を図３に示す。分散相に移行した材料では、グラファイト層由来のピークが消失しているのが観察され、２０度付近に単一のピークパターンが得られた。

[0100] （実施例５）部分剥離グラフェンの調製

原料を黒鉛シートとして東洋炭素社製、品番：ＰＦ１００－ＵＨＰ、密度０．７、厚み１ｍｍの低密度黒鉛シートを用意した。上記シート状黒鉛を３ｃｍ×３ｃｍの大きさに切断し、電極材料としてのシート状の黒鉛を得た。このシート状の黒鉛に、スリットの長さが１ｃｍ、幅が１ｃｍとなるようにカッターナイフにより切削し、形成した。上記２本のスリットが形成されたシート状の黒鉛に、Ｐｔからなる電極を挿入した。このようにして用意したシート状の黒鉛を作用極（陽極）として、Ｐｔからなる対照極（陰極）及び、Ａｇ／ＡｇＣｌからなる参照極とともに６０重量%濃度の硝酸水溶液中に浸漬し、直流電圧を印加し電気化学処理を行った。

[0101] 電気化学処理に際しては、０．７Ａの電流地となるように固定して、２時間印加した。このようにして、陽極に作用極として用いた黒鉛は、次第に膨張し厚みが数倍になった。

[0102] このようにして得た膨張化黒鉛を乾燥し、膨張化黒鉛の多層構造をＸＲＤ測定により評価した。図４において実線で、膨張化黒鉛のＸＲＤパターンを

示す。

[0103] わずかにグラファイト多層構造が観察されている。

[0104] 上記で得られた膨張化黒鉛を、１ｃｍ角に切断し、その１つをカーボンるつぼに入れて電磁誘導加熱処理を行った。誘導加熱装置はＳＫメディカル社製ＭＵ１７００Ｄを用い、アルゴンガス雰囲気下で最高到達温度５５０度となるように１０Ａの電流量で行った。電磁誘導加熱により膨張化黒鉛は薄片化され、得られた綿状の薄片化黒鉛を島津製作所（株）の比表面積測定装置ＡＳＡＰ－２０００で窒素ガスを用いて測定したところ、１回測定で６７４ｍ^2／ｇの比表面積を示した。

[0105] 得られた炭素質材料を、ＴＧ／ＤＴＡ測定した結果を図５に示す。

[0106] （実施例６）

実施例５において得られた、綿状の薄片化グラフェンの５０．３ｍｇ、スチレンモノマーを２ｇとした他は、実施例１と同様の方法でサンプルパイプを用意し、それを温度３４０℃に設定したサンドバスに投入し１２０分間放置した。

[0107] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、硬い固形状の樹脂の塊が得られた。

[0108] この樹脂塊をトルエンに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。この黒色の分散体をとりだしその全体を、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。残渣中に残った未反応ポリスチレンを洗浄するために、トルエン５０ｍｌを用いて濾過残渣分散し、再濾過した。この残渣をオーブンで１２０℃で加熱して、残留する溶媒を蒸発乾燥した。得られた炭素質材料を、ＴＧ／ＤＴＡ測定した結果を図６に示す。

[0109] 図６から明らかなように、薄片化炭素由来のピークが８５．５％、その内チャーとなる部分が２．６％、グラフトポリスチレン由来と帰属される部分が１４．５％であった。

[0110] （実施例７）

実施例５において得られた、綿状の薄片化グラフェンの４３．９ｍｇ、分子量１５０００のＰＭＭＡポリマー２．０ｇとした他は、実施例１と同様の方法でサンプルパイプを用意し、それを温度３４０℃に設定したサンドバスに投入し１３５分間放置した。

[0111] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、粘稠な黒色の樹脂の塊が得られた。

[0112] この樹脂塊をテトロヒドロフランＴＨＦに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。この黒色の分散体をとりだしその全体を、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。残渣中に残った未反応ＰＭＭＡを洗浄するために、ＴＨＦ５０ｍｌを用いて濾過残渣を再分散し、再濾過した。この残渣をオーブンで１００℃で加熱して、残留する溶媒を蒸発乾燥した。得られた炭素質材料を、ＴＧ／ＤＴＡ測定した結果を図７に示す。

[0113] 図７から明らかなように、薄片化炭素由来のピークが１１．０％、その内チャーとなる部分が０．３％、グラフトＰＭＭＡ由来と帰属される部分が８９％であった。

[0114] （実施例８）

実施例５において得られた、綿状の薄片化グラフェンの４９．１ｍｇ、ポリプロピレン樹脂２．５６ｇ（日本ポリプロ、ノバテックＰＰ、ＭＡ３Ｈ）、反応管の内容量を７．４ｍｌのものとした他は、実施例５と同様の方法でサンプルパイプを用意し、それを温度３７０℃に設定したサンドバスに投入し２１０分間放置した。

[0115] 得られたパイプを冷水に投入し外温が２５０℃となる程度まで冷却した。高温状態で、ボルトを開けたところ、粘稠な黒色の樹脂の塊が得られた。

[0116] この樹脂塊を加熱したキシレンに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。この黒色の分散体をとりだしその全体を、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃ

を用いて、アスピレーター吸引をしながら濾過した。残渣中に残った未反応ＰＰを洗浄するために、熱キシレン５０ｍｌを用いて濾過残渣を再分散し、再濾過した。この残渣をオーブンで１５０℃で加熱して、残留する溶媒を蒸発乾燥した。得られた炭素質材料を、ＴＧ／ＤＴＡ測定した結果を図８に示す。

[0117] 図８から明らかなように、薄片化炭素由来のピークが５１．２％、その内チャーとなる部分が３．６％、グラフトＰＰ由来と帰属される部分４８．８％であった。

[0118] （実施例９）

原料黒鉛シートとして東洋炭素社製、品番：ＰＦ１００－ＵＨＰを用意した。

[0119] 該黒鉛シートの１００ｍｇを、パイプの両端をボルト締めできる構造を有する１０ｍｌの内容積のパイプに投入した。該パイプの一方には、圧力計と炭酸ガス導入の為の、導入コックを敷設した。さらに、スチレンモノマー４ｇを投入し、パイプの両端をボルト締めした。炭酸ガス注入装置を用いて、内圧が８ＭＰａとなるまで、炭酸ガスを導入した。

[0120] 該パイプサンプルを表面温度を検知しながらマントルヒーターでゆっくりと加熱した。

[0121] 表面温度が８０℃のときの内圧は１３．５ＭＰａ、１００℃では１６ＭＰａ、１５０℃では２１ＭＰａ、１７５℃では２３ＭＰａとなった。２００℃まで加熱されたときの圧力は２６．５ＭＰａとなり、この状態のまま２０分間温度を保持した。

[0122] 得られたパイプを冷水に投入し冷却した。冷却後に、ボルトを開けたところ、黒い粘稠な樹脂の塊が得られた。

[0123] この樹脂塊をテトロヒドロフランに浸漬して溶解した。３０分間超音波処理を行い、粗い分散溶液を作成した。もとの黒鉛シートの塊が沈降し残っていたが、黒色の上澄みをとりだし、３μｍの穴径を有するアドバンテック社製ＰＴＦＥ－Ｔ３００Ａ０９０Ｃを用いて、アスピレーター吸引をしながら

濾過した。濾過残渣をＴＨＦに再分散し、ＸＲＤ測定用溶液とした。

[0124] 得られたサンプルのＸＲＤを図９に示す。２００℃２０分間という低温短時間処理を施したが、グラファイト層構造に基づく２６．４度のピークが減少し、低角度側にブロードな二山ピークが観察された。これは、グラファイト層の層間が広がり、空隙間隔の異なる多種類の結晶構造へ変化していることが示唆されている。剥離度は、おおむね５０％程度であった。

請求の範囲

[請求項1] 黒鉛もしくは一次薄片化黒鉛と、加熱によりそのポリマーが分解し、ラジカルを発生させかつモノマーやオリゴマー化する解重合性のモノマーもしくは該モノマーの前記ポリマーａ、または分解開始温度以上でラジカルを生成するポリマーｂとを混合し混合物を得る工程と、前記混合物を非開放容器内に設置し、前記ポリマーａまたはｂの天井温度以上、分解開放温度以下を第１の温度域としたときに、第１の温度域または第１の温度域よりも高温に加熱する加熱工程とを備える、薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

[請求項2] 前記加熱工程において、前記ポリマーａまたはｂの１０重量％が分解するに至る温度を分解開始温度、前記ポリマーａまたはｂの９０重量％が分解するに至る温度を分解完了温度としたときに、前記加熱工程において前記分解開始温度を超え、分解完了温度以下の第２の温度域に加熱する、請求項１に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

[請求項3] 前記第１の温度域に加熱する工程と、前記第２の温度域に加熱する工程とを繰り返す工程をさらに備える、請求項２に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

[請求項4] 前記ポリマーａまたはｂの１０重量％が分解するに至る温度を分解開始温度、前記ポリマーａまたはｂの９０重量％が分解するに至る温度を分解完了温度としたときに、前記分解完了温度より高い第３の温度域に加熱する加熱工程をさらに備える、請求項１～３のいずれかに記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料。

[請求項5] 前記第２の温度域に加熱する加熱工程と、前記第３の温度域に加熱する加熱工程とを繰り返す、請求項４に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

[請求項6] 前記ポリマーａまたはｂの分解完了温度より高い温度かつ１０００℃以下の温度での分解残渣の重量をＲ，第１の温度域でのポリマーａ

またはｂの最大重量をA_0，分解開始温度でのポリマーａまたはｂの重量をＸ，分解完了温度でのポリマーａまたはｂの重量をＹとしたときに、分解開始温度は（Ｘ－Ｒ）／（A_0－Ｒ）＝０．９である温度であり、分解完了温度は（Ｙ－Ｒ）／（A_0－Ｒ）＝０．１である温度である、請求項１～５のいずれか１項に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

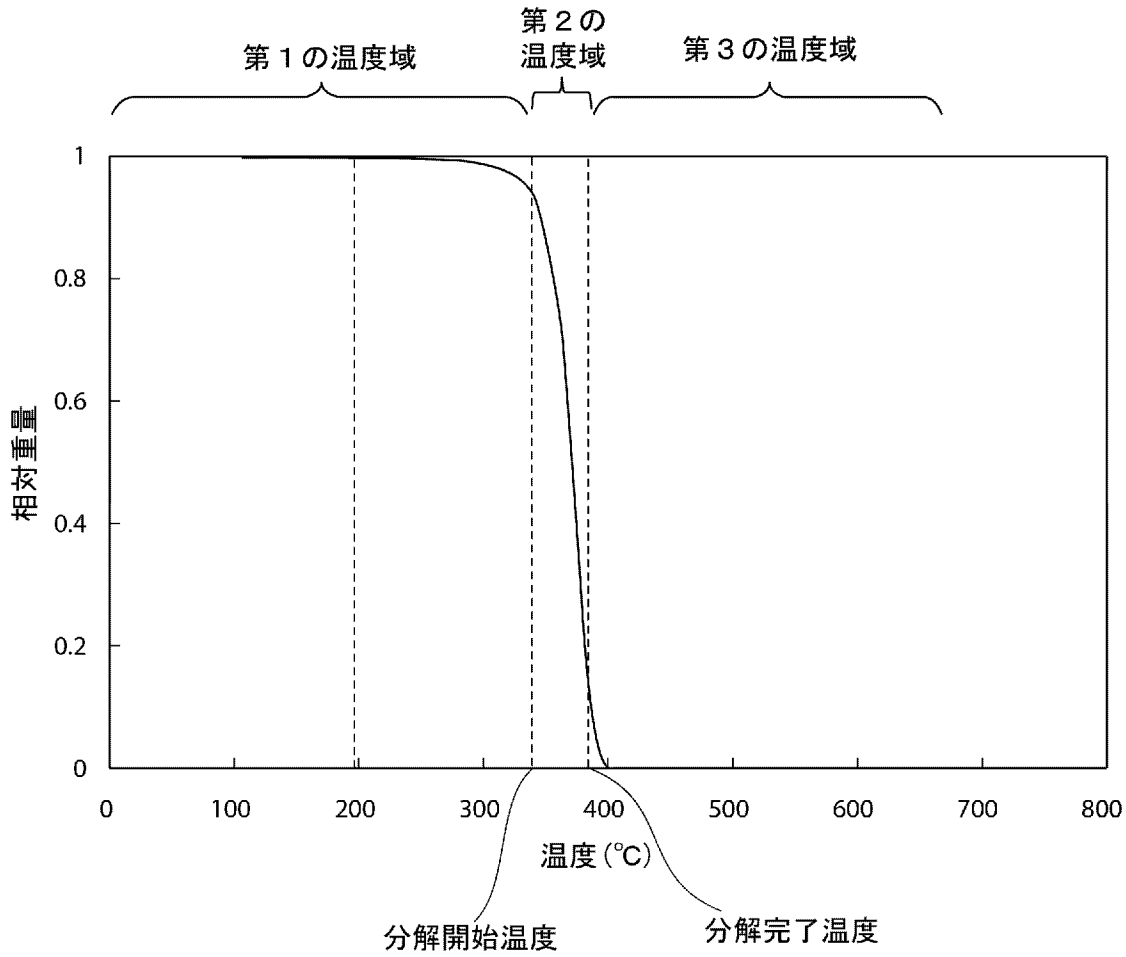
［請求項7］ 前記モノマーまたはポリマーａまたはｂとして、２種以上のモノマーまたはポリマーを用いる、請求項１～６のいずれか１項に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

［請求項8］ 加熱する工程において、超臨界状態にある二酸化炭素もしくは水を混入させることを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

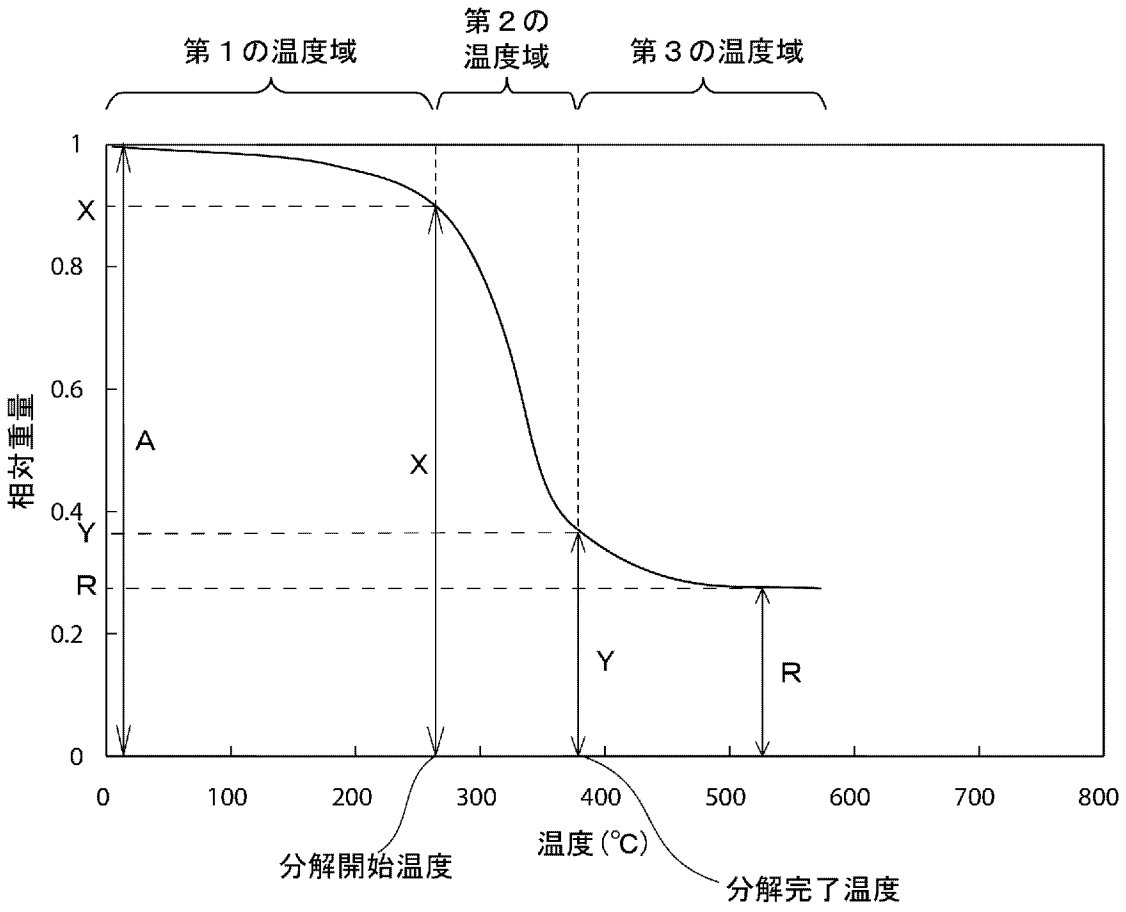
［請求項9］ 前記混合物が重合開始剤を含まない、請求項１～８のいずれか１項に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法。

［請求項10］ Ｘ線回折ピーク強度が、処理前のグラファイト層結晶由来の２６．４度のＸ線回折ピーク強度の５０％以下である、請求項１～９のいずれか１項に記載の薄片化黒鉛－ポリマー複合材料の製造方法により得られた薄片化黒鉛－ポリマー複合材料。

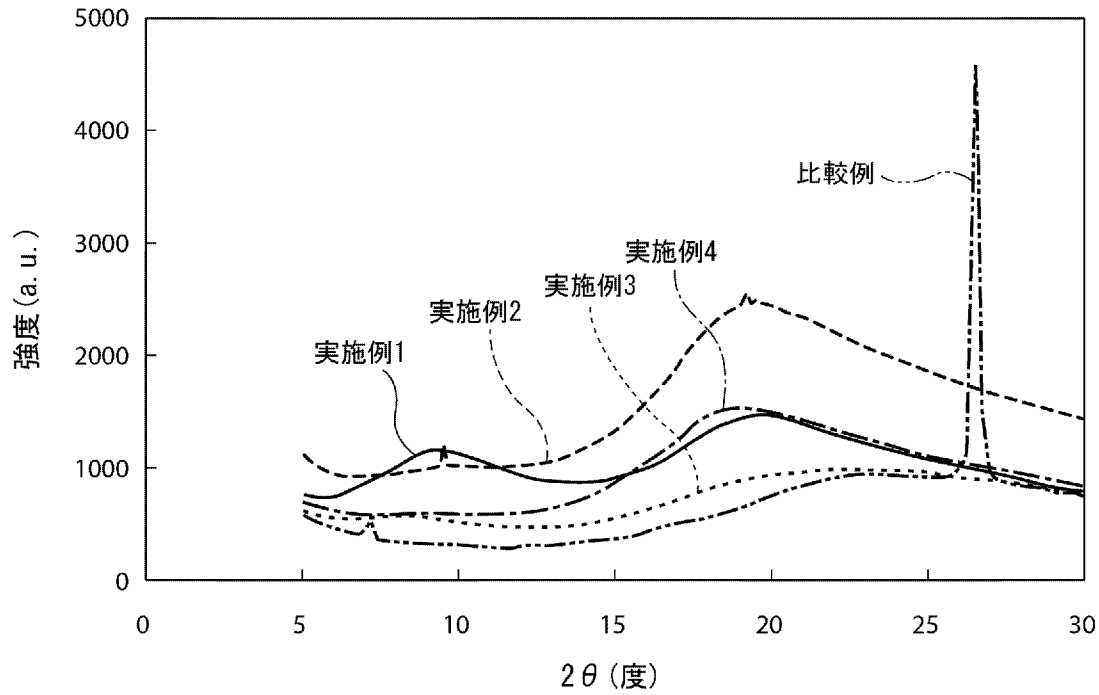
[図1]


第１の温度域
第２の
温度域
第３の温度域
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
相対重量
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)
分解開始温度
分解完了温度

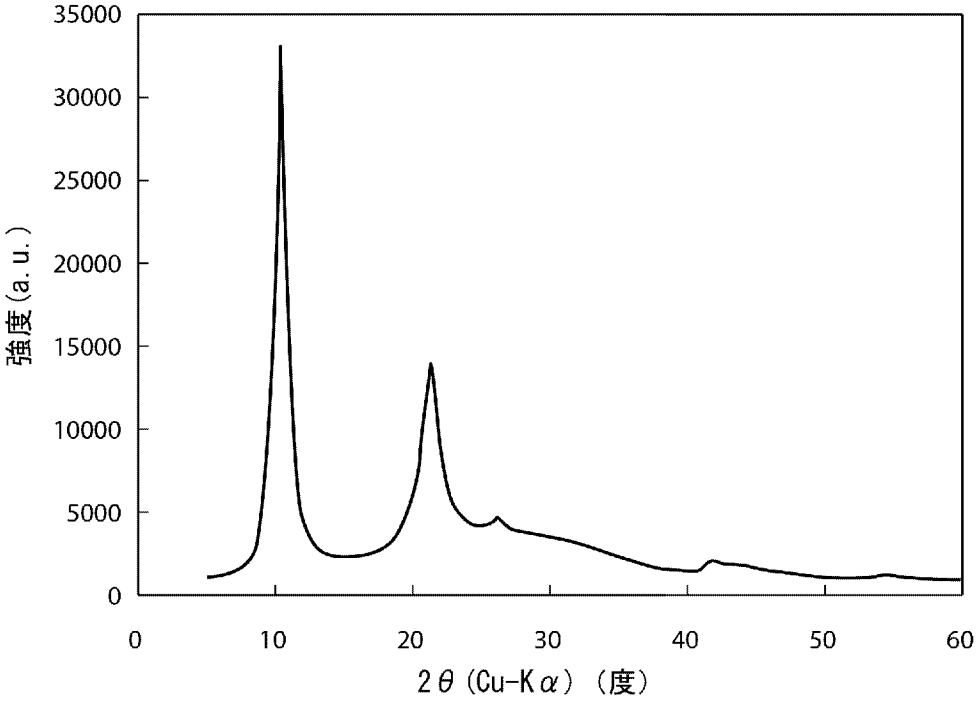
[図2]


第１の温度域
第２の
温度域
第３の温度域
1
X
0.8
0.6
A
X
0.4
Y
R
0.2
Y
R
0
相対重量
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度(℃)
分解開始温度
分解完了温度

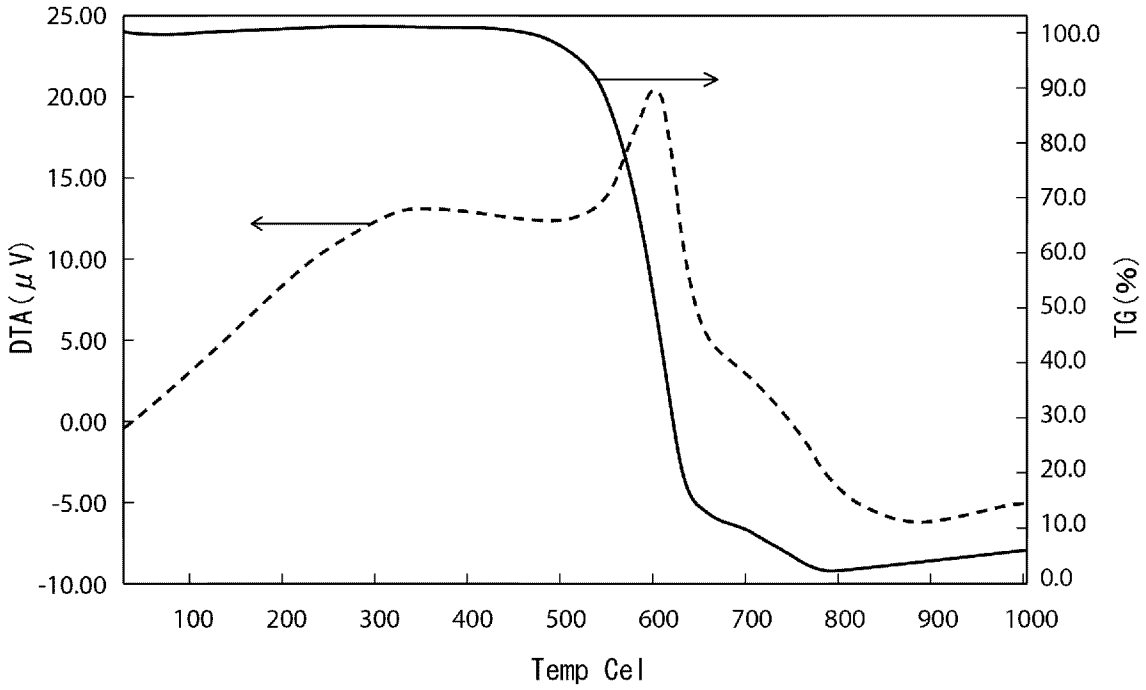
[図3]


5000
4000
3000
2000
1000
0
強度(a.u.)
0
5
10
15
20
25
30
2θ(度)
比較例
実施例4
実施例3
実施例2
実施例1

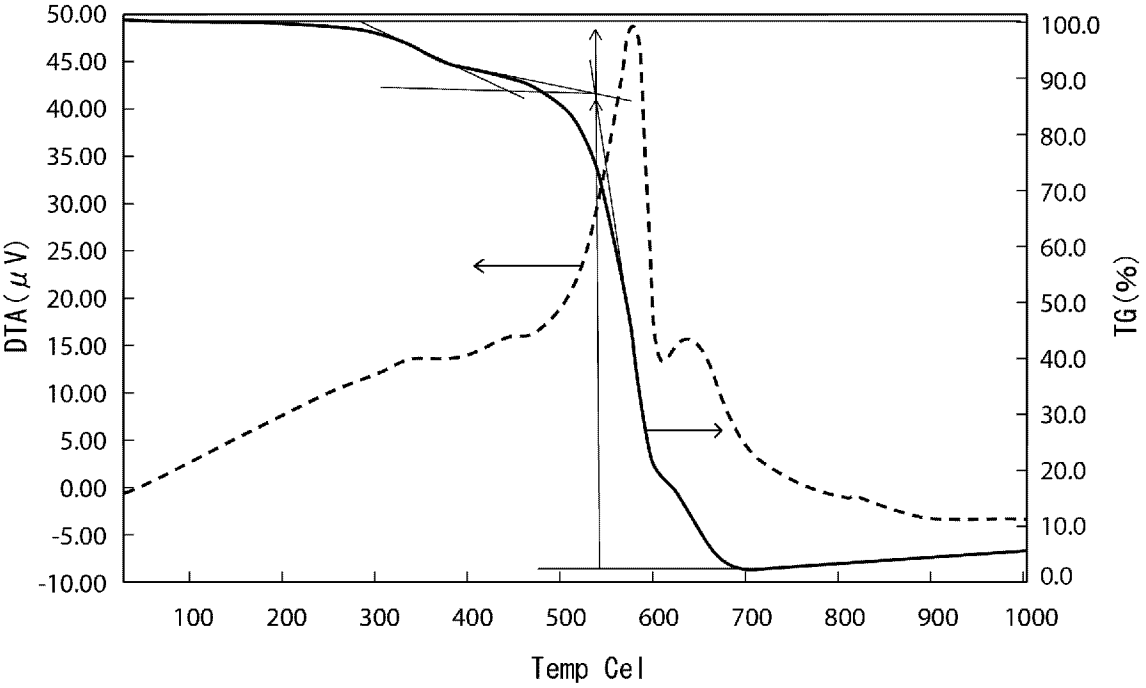
[図4]


35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度(a.u.)
0
10
20
30
40
50
60
2θ(Cu-Kα)(度)

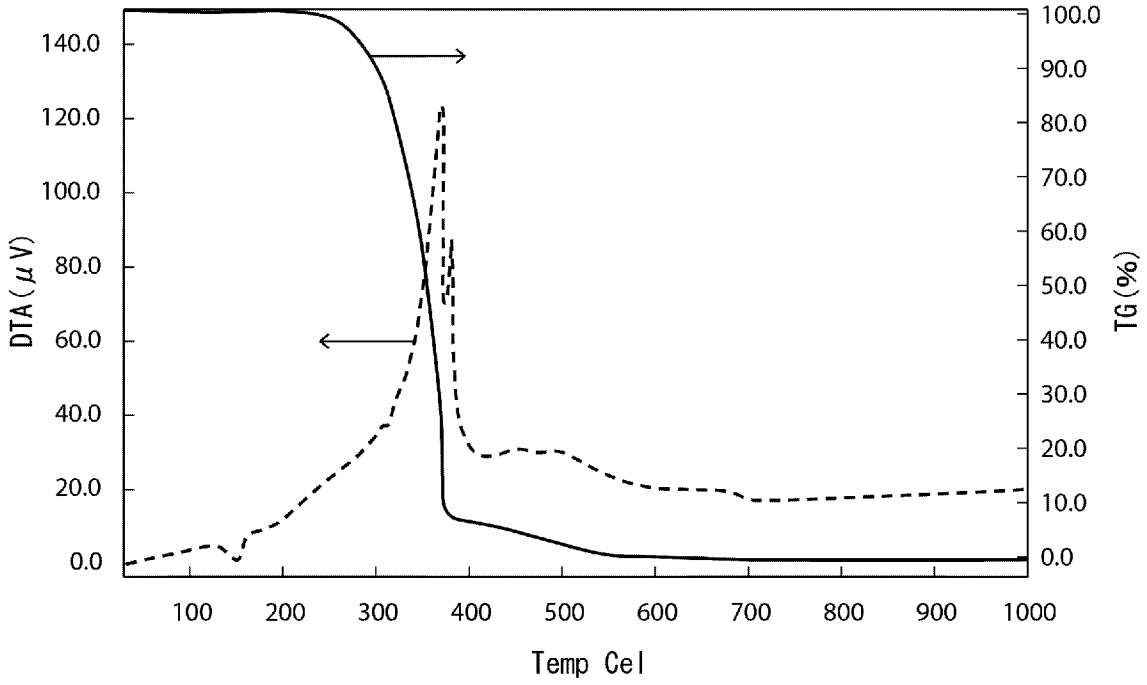
[図5]


25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
-5.00
-10.00
DTA(μV)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
TG(%)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temp Cel

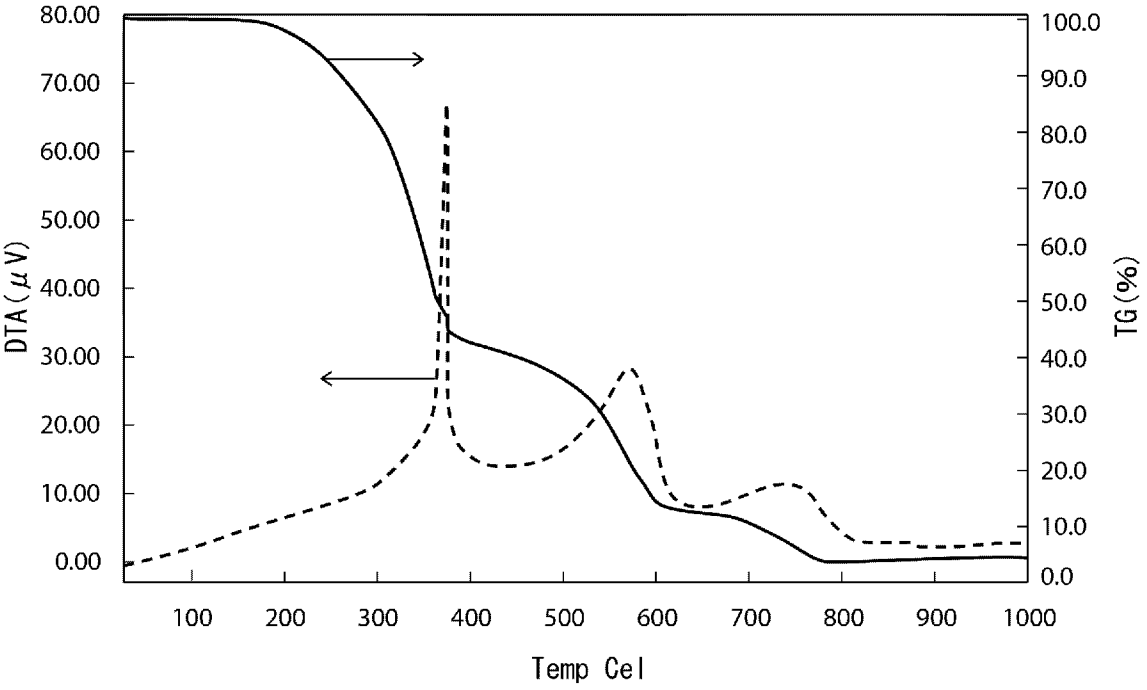
[図6]


50.00
45.00
40.00
35.00
30.00
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
-5.00
-10.00
DTA(μV)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
TG(%)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temp Cel

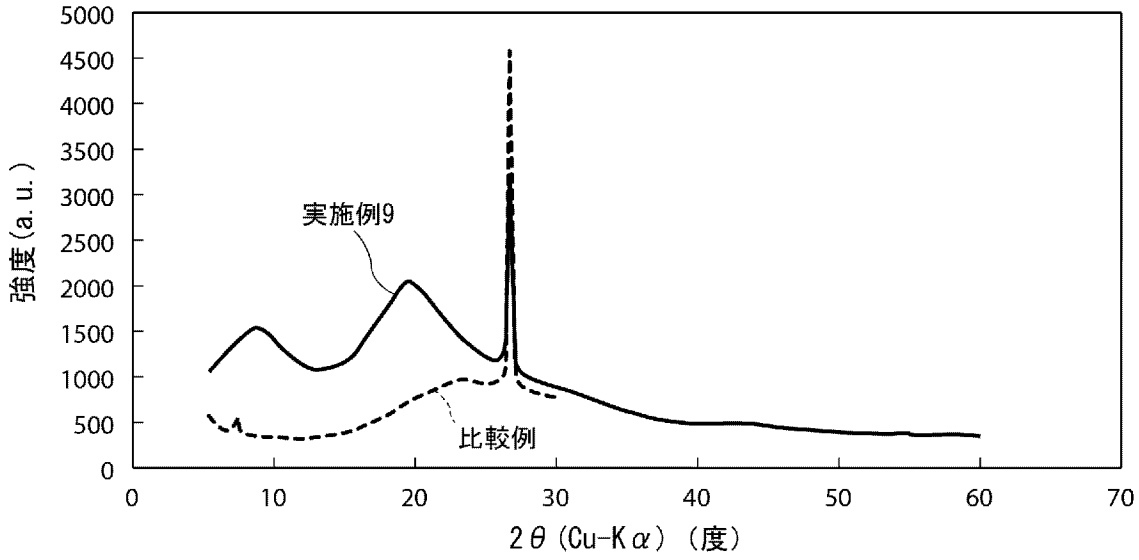
[図7]


140.0
120.0
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
DTA(μV)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
TG(%)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temp Cel

[図8]


80.00
70.00
60.00
50.00
40.00
30.00
20.00
10.00
0.00
DTA(μV)
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
TG(%)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temp Cel

[図9]


5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
強度(a.u.)
実施例9
比較例
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ(Cu-Kα)(度)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/051234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/44(2006.01)i, *C01B31/04*(2006.01)i, *C08F292/00*(2006.01)i, *C08J3/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F2/44, C01B31/04, C08F292/00, C08J3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-506013 A (The Trustees of Princeton University), 25 February 2010 (25.02.2010), claims & US 2010/0096595 A1 & EP 2067146 A1 & WO 2008/130431 A2 & CN 101558457 A & KR 10-2009-0093946 A	1-10
A	JP 2008-508417 A (University of Houston), 21 March 2008 (21.03.2008), claims & US 2009/0030090 A1 & US 2008/0007421 A1 & EP 1789477 A1 & WO 2006/096203 A2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 February, 2012 (08.02.12)	21 February, 2012 (21.02.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/051234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-041161 A (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), 21 February 1991 (21.02.1991), claims (Family: none)	1-10
A	JP 11-070612 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 March 1999 (16.03.1999), claims (Family: none)	1-10
A	JP 58-069788 A (Central Glass Co., Ltd.), 26 April 1983 (26.04.1983), claims & US 4557974 A & GB 2109781 A & DE 3239213 A & FR 2515190 A & IT 1153280 B	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５１２３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, C08F292/00(2006.01)i, C08J3/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/44, C01B31/04, C08F292/00, C08J3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-506013 A (ザ、トラスティーズ　オブ　プリンストン　ユニバーシティ) 2010.02.25, 特許請求の範囲 & US 2010/0096595 A1 & EP 2067146 A1 & WO 2008/130431 A2 & CN 101558457 A & KR 10-2009-0093946 A	1-10
A	JP 2008-508417 A (ユニバーシティー　オブ　ヒューストン) 2008.03.21, 特許請求の範囲 & US 2009/0030090 A1 & US 2008/0007421 A1 & EP 1789477 A1 & WO 2006/096203 A2	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０２．２０１２	２１．０２．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４１６６
松元　洋

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 3-041161 A（日本化成株式会社）1991.02.21，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10
A	JP 11-070612 A（工業技術院長）1999.03.16，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10
A	JP 58-069788 A（セントラル硝子株式会社）1983.04.26，特許請求の範囲 & US 4557974 A & GB 2109781 A & DE 3239213 A & FR 2515190 A & IT 1153280 B	1-10