

熱可塑樹脂への単層カーボンナノチューブの適用

楠本化成(株)

添加剤事業部 CNT 事業推進室

熱可塑性樹脂中の導電率は、材料に添加された導電性カーボンブラックの高添加に起因する黒色に関連する。さらに高レベルのカーボンブラックは必然的にポリマーの機械的性質の劣化を招く。カーボンブラックに基因する問題点を解消しながら導電性を達成する方法があり、それは単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の使用によるものである。

名前の類似性にもかかわらず、導電性カーボンブラックの代替可能性として最近検討されている多層カーボンナノチューブ (MWCNT)、およびカーボンの2つの同素体である SWCNT は共通点がほとんどなく異なる特性である。MWCNT は、直径が小さくても互いに内側に巻かれたチューブが特徴であるが、SWCNT はグラフェンの非常に薄い巻き上げシートとも言える。

OCSiAl (オクサイアル) 社は、低濃度金属不純物 (1 重量 % 以下) を有する TUBALL™ (チューボール) の商標名で高純度 SWCNT を製造。TUBALL™ 単層カーボンナノチューブは超低添加量で有効に機能する。また最終化合物中の金属不純物のごく僅か (10ppm) である。

TUBALL™ SWCNT の柔軟性と、アスペクト比 (約 5000) が非常に高いため、僅かな添加量で良好な電気導電性を付与することができる。0.02 重量 % の単層カーボンナノチューブの添加で、熱可塑性樹脂中に3次元、永久的で安定した湿度に依存しない導電ネットワークを形成するのに十分である。最終化合物に対して、必要とされる単層カーボンナノチューブは超低添加量のため、白色を含む明るい色を達成することも可能である。SWCNT の導入は、材料の機械的特性の低下を招かず、むしろ場合によっては、改善される場合もある。最近開発された

TUBALL™ MATRIX マスターバッチは、ナノチューブの取り扱いを大幅に簡素化し、カーボンブラックに比べてナノチューブの応用に大きな違いをもたらす。粉塵のない標準的なクリーン製造プロセスであるといえる。

SWCNT の多くの驚くべき利点が長年にわたり知られていたにもかかわらず、それらを合成することは最近まで非常に困難なプロセスであり、高コストで非常に少量合成のみであった。その後、2013 年に OCSiAl 社は、工業規模および低コストの SWCNT 生産のための最初の施設を立ち上げた。同社の TUBALL™ 単層カーボンナノチューブは、最も近い類似体より 75 倍安い価格で市場に参入した。「価格を考慮すると、必要な SWCNT の超低添加量も認められるべきです。これは、MWCNT やカーボンブラックなど他の従来の添加物よりも数十倍、数百倍も低く、コスト / 性能比に関しては、SWCNT は非常に競争力のある導電性添加剤です。」と OCSiAl Polymers の事業部長である Zakhar Bolshakov 氏はコメントする。現在、OCSiAl 社は、新しい合成施設の立ち上げに伴い、2018 年に 60 トン、2020 年に 320 トンに増加する予定である年間生産能力 10 トンの SWCNT の世界総生産能力の 90 % を保有しており、これらの動きは必然的にさらなる価格引き下げにつながるといえる。

OCSiAl 社は、その主導的地位を認め、安全衛生と環境問題への責任あるアプローチを継続している。また、EU の REACH 規則に基づいて登録を実施、米国環境保護庁 (EPA) と TUBALL™ 単層カーボンナノチューブの同意命令に関する合意書を締結した最初の SWCNT メーカーであり、現在、大規模な SWCNT の商業出荷を欧州 (現時点では最大 10

トン/年), 米国をはじめとする主要な世界市場としている。OCSiAl社は、独立した研究所が実施する安全衛生関連の研究プロジェクトに投資を実施している。テーパー磨耗などの最近の試験では、材料に機械的応力がかかったときにナノサイズの粒子が放出されることはほとんど無いことが確認できた。

さらに、SWCNT 配合材料は、未添加材料よりもナノサイズの粒子の放出が少なく、高い強度と凝集力の向上を示した。これらの知見は、消耗品を含むさらに幅広い分野のアプリケーション向けにSWCNTの未来を開くものであるといえる。

ケーススタディ

OCSiAl社とそのパートナーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS、PVC、ポリアミド、ポリカーボネートなどの重要な熱可塑性樹脂にSWCNTを適用することで、すでに多くの成功を収めている。「SWCNTを含む汎用樹脂とエンジニアリングプラスチックは既に市場に出ています、今後はさらに多くの製品が発売され、2018年に市場に参入する予定です。熱可塑性樹脂のSWCNTの大きな可能性を実現するため、OCSiAl社は、次世代高性能熱可塑性樹脂の共同開発のためのパートナーを探しています。」OCSiAl社の事業部長でポリマー材料部門の長であるEvgeniy Ilin氏は話す。

既存のパートナーシップの大半はNDAの対象となっているため、現時点で会社名を開示することはできない。

1. 回転成形によって製造された帯電防止容器にTUBALL™SWCNTの適用

OCSiAl社顧客は、可燃性および爆発性の液体および粉末のための着色ポリエチレン包装を必要とした。この場合の表面抵抗率は、 10^6 – $10^9 \Omega/\square$ の範囲で永久的で安定している必要がある。この場合、単層カーボンナノチューブマスターバッチであるTUBALL™MATRIX 801^{*1}が推奨される。TUBALL™単層カーボンナノチューブを0.07重量%添加することで、着色タンクにおいて $10^7 \Omega/\square$ の永久的で安定した表面抵抗率を得るには十分であり、黒色タンクではTUBALL™単層カーボンナノチューブ0.1重量%は $10^6 \Omega/\square$ の表面抵抗率が達成された。この際、機械的強度が維持されないし向上する。また、TUBALL™単層カーボンナノチューブを使用することは、カーボンブラックパウ

ダーやダストを使用しない標準的なクリーン製造プロセスであることも重要である。



2. 半導電性遮蔽材料へのTUBALL™SWCNTの応用

OCSiAl社顧客では、中および高電圧電源ケーブル用の半導体性化合物のための材料を必要としている。体積抵抗率として23℃で $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、90℃で $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で永久的かつ安定している必要がある。また本製品の機械的特性についても要求にこたえる必要がある。OCSiAl社顧客には、すべての要件を満たしたTUBALL™MATRIX 801マスターバッチが推奨された。得られた商品については低吸湿であり密度も低減された。また製造時のプロセスも簡易化された。



3. 射出成形法による熱可塑性樹脂へのTUBALL™SWCNTの応用

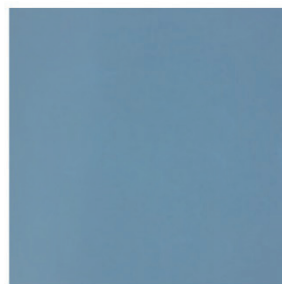
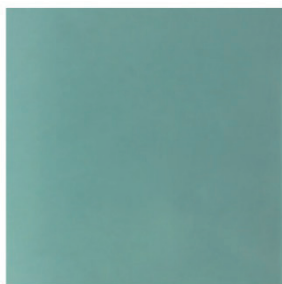
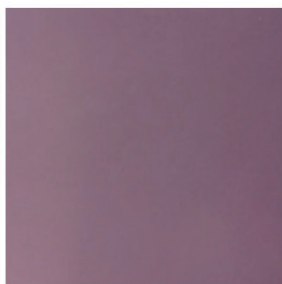
OCSiAl社顧客では、表面抵抗率が $10^8 \Omega/\square$ 以下で、機械的特性のバランスに優れたポリプロピレンが必要であった。高添加量のカーボンブラックをTUBALL™MATRIX 801マスターバッチで置き換えることが推奨。永久的でより安定した導電性特性と同

様に、得られた材料は機械的特性（特に耐衝撃性）が改善され、従って重量低減の可能性が示唆された。



4. 帯電防止 PVC 商品向けへの TUBALL™SWCNT の応用

OCSiAl 社顧客は、 10^6 ~ 10^9 Ω / □ の恒久的で安定した、湿度に依存しない表面抵抗率を有する着色された帯電防止 PVC 製品が必要であった。0.1 ~ 0.5 重量 % の TUBALL™ MATRIX 202 *² マスターバッチを適用することが推奨され、これは要件を完全に満たすものであった。



TUBALL™ MATRIX 202 を含有す着色帯電防止プラスチック PVC 板



ポリエチレンインフレーションフィルムへの TUBALL™SWCNT の応用

5. ポリエチレンインフレーションフィルムへの TUBALL™SWCNT の応用

OCSiAl 顧客は、インフレーションフィルム押出機を使用して製造されたポリエチレン帯電防止フィルムを必要とした。TUBALL™ MATRIX beta 810³ マスターバッチを介して導入された 0.01 % の TUBALL™ 単層カーボンナノチューブナノチューブにより、 5×10^9 ~ 10^{10} Ω / □ の表面抵抗率を達成。

* 1 TUBALL™ MATRIX 801 10% SWCNT + ポリオレフィンワックス

* 2 TUBALL™ MATRIX 202 10% SWCNT + 脂肪族カルボン酸エステル誘導体

* 3 TUBALL™ MATRIX beta 810 1% SWCNT + 界面活性剤

[問合せ]

楠本化成(株)添加剤事業部 CNT 事業推進室

東京 TEL : 03-3292-8687

大阪 TEL : 06-6452-2011

E-mail : info_TUBALL@kusumoto.co.jp