

単層カーボンナノチューブを用いた 強化・導電性ガラス繊維

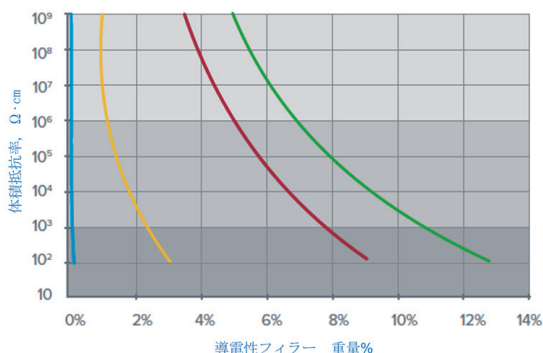
楠本化成(株)

添加剤事業部 CNT 事業推進室

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、最も革新的な材料の1つである。樹脂中の超低添加量のナノチューブであっても、ガラス繊維に永続的かつ均一な導電性を付与することができ、そのレオロジー特性および機械的特性を実質的に改善する。ナノチューブの大量生産技術の登場、ナノチューブ価格の低下、ナノチューブの配合化がより容易になるマスターバッチの開発など、これらすべてが複合材料におけるこのユニークな材料の用途の著しい成長に貢献する。単層カーボンナノチューブを利用することで、パイプ、タンク、防護ハウジングの強化などの新世代の強化・導電性ガラス繊維製品が開発されている。

SWCNT は、優れた導電性、高い熱安定性、および鋼の最大 100 倍超の強さにより、他の広範な添加剤よりもいくつかの利点を有する。ナノチューブは、複合材料がポリマーマトリックスに導入されたときに、これらの非常に優れた特性を複合材料に付与する。単層カーボンナノチューブをよく分散することで、3次元の強化・導電ネットワークを形成する。ナノチューブのアスペクト比が高いため、カーボンブラック、炭素繊維、金属粉末などの従来の添加剤よりも数十倍または数百倍も低濃度で材料の導電性が向上する。材料の総重量の 0.01% 程度の低ナノチューブ濃度で、材料に帯電防止特性を与えるのに十分である。

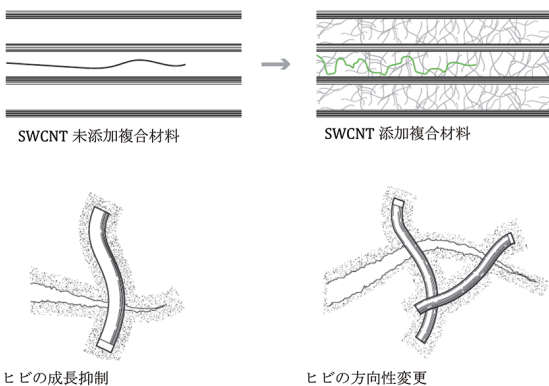
SWCNT は記録的な強度のため、クラックの発生を防止または方向性の変更が可能である。このナノチューブ特性は、ポリマーマトリックスを強化し、



— TUBALL™ 単層カーボンナノチューブ
— 多層カーボンナノチューブ
— プレミアムカーボンブラック
— 導電性カーボンブラック

フィラー未添加ポリエステル樹脂による結果 ASTM D257.

図1 極低添加量 TUBALL™ 単層カーボンナノチューブ



その耐クラック性を向上させる。

OCSiAl は、大量の SWCNT 生産のためのユニークな技術を持ち、幅広い業界で、そのアプリケーションを技術的に実現可能かつ経済的に実行できる最初

の企業である。OCSiAl は 2014 年より TUBALL™ 単層カーボンナノチューブやそのマスターバッチを販売している。(日本では楠本化成株式会社が総代理店を担当。) TUBALL™ MATRIX マスターバッチは、ナノチューブ用途の有効性を向上させ、ナノチューブを扱いやすくし、複合材料を製造するための処方および技術を保存することをかなり容易にする。布の種類、バインダー、複合成形方法、ナノチューブの導入方法、ナノチューブの濃度などにより、以下の特性が向上することが期待される：

- 層間剪断強度
- 破壊靱性
- 曲げ強度
- 引張クリープ
- 周期的な張力下での疲労強度
- 損傷抵抗
- 衝撃後の圧縮

優れた特性：TUBALL™により強化
EXPECTATIONS: ENHANCED BY TUBALL OCSiAl

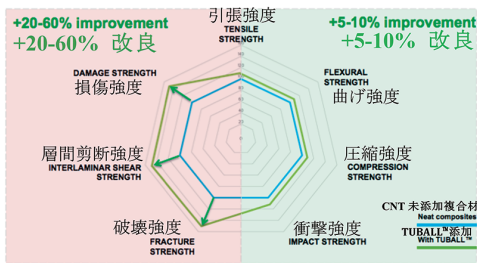


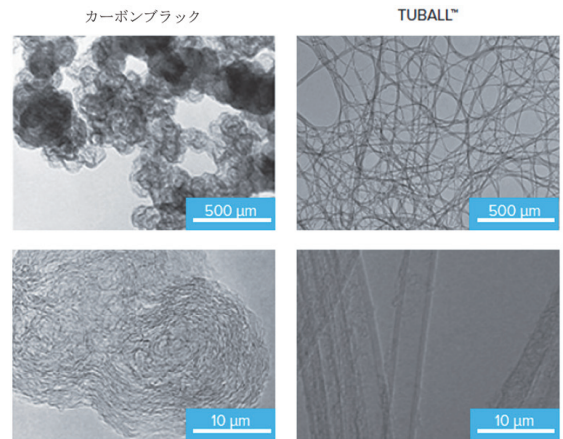
図2 優れた特性：TUBALL™により強化

これらの特性の大部分は、主に、ポリマーマトリックスおよびマトリックスと複合繊維との間の接着に依存する。これらの特性は、ナノチューブでポリマーマトリックスを強化することによって制御可能である。

1. ガラス繊維中の帯電防止特性

SWCNT は、複合材料に帯電防止および静電放電特性を付与するための導電性添加剤として広く使用されている。ナノチューブはアスペクト比が高い(>2500)ため、超低濃度でも三次元導電ネットワークを形成することができ、材料の色を保持しながら物理的な劣化防止、機械的特性、さらには材料の強化を達成することも可能である。導電ネットワークは、広範な添加剤の大部分に典型的な危険な「死角」を伴わずに、均一で永久的な体積および表面抵抗率を形成する。

TUBALL™ 単層カーボンナノチューブは、要求仕様に応じて、エポキシ、ビニルエステル、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、メラミン、フェノールなどの幅広い熱硬化系に 10^9 - 10^{13} Ω の範囲で導電性付与が可能である。



SEM イメージは単層カーボンナノチューブの高アスペクト比を示す

図3 導電性カーボンブラック VS TUBALL™ 単層カーボンナノチューブ

2016 年後半には、欧州パイプ工場（パートナーのすべての名前は NDA の対象となります）が、SWCNT 含有する世界で初めての静電防止ガラス繊維パイプの量産を開始。複合材パイプに静電気防止特性を付与するために、製造業者は伝統的にガラス繊維上に帯電防止塗料を塗布しており、これは多くの技術的および操作上の問題を引き起こす。TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを樹脂への添加により、設備がガラス繊維に均一な導電性付与が可能である。これは、石炭業界などの爆発の可能性が高い生産施設での事故のリスクを低減する上で重要である。加えて、ナノチューブ添加により、静電気防止管の強度が 15% 増加により最大作動圧力が増加した。

2017 年には廃棄物処理システムのメーカーである欧州の他の会社が OCSiAl の SWCNT のテストに成功し、石油の貯蔵と輸送、油性排水の処理と排気のための静電防止ガラス繊維タンクの量産を開始。わずか 0.2% の TUBALL™ MATRIX マスターバッチをポリエステル樹脂への添加で、同社は均一な抵抗率 10^5 Ω・cm のガラス繊維タンクを製造可能となった。ナノチューブは、製造業者が石油廃棄物の

保管に関する安全要件に従って製品を改善，タンク製造プロセス合理化が可能となった。

2. 単層カーボンナノチューブによる ガラス繊維強化

SWCNT は，複合材料の様々なタイプの強化添加剤として頻繁に使用されている。樹脂の種類，製造方法やその他の多くのパラメータに依存し，ポリマーマトリックス特性および繊維へのその接着に影響を及ぼす特性改善が可能である。その結果，材料の曲げ強さ，層間剪断強さ，損傷抵抗性，耐衝撃性，および他の多くの重要な特徴が強化される。複合材料製品の疲労強度と耐クリープ性の向上は，SWCNT の最も有望な用途の 1 つであるといえる。ナノチューブの用途は，複合材料の技術的および性能的特徴を改善する能力によって決定される。例えば，ロシアの複合材料の最大のメーカーである PolyCompozite LLC は，TUBALL™ SWCNT で補強された複合鉄筋の販売を計画している。

最終的に鉄筋コンクリート軸受構造物の破壊を招く金属腐食は，鋼鉄鉄筋の主要な欠点の 1 つである。熱硬化性高分子バインダーを含浸させたガラス，玄武岩，炭素，またはアラミド繊維からなる複合材の鉄筋は，腐食がなく，引張強度が高く，熱伝導率が低く，環境に優しいなどの多くの利点を有する。しかし，最近まで，これはまだ有望で非伝統的な材料であり，繊維や樹脂の強化は高価であり，法的枠組みがまだ整わず，広く利用されていない。この 10 年間で状況が変化し，その物理的および工学的

利点に加えて，複合材鉄筋は経済的に魅力的になりつつある。

直径 5mm の高分子複合材鉄筋を作製するために，PolyCompozite 社は，TUBALL™ MATRIX マスターバッチを用いて 0.05% の TUBALL™ 単層カーボンナノチューブを添加。得られた試料を試験し，基準試料と比較，最初の試験では，引張強度が 32%，曲げ強度が 29% 増加した。PolyCompozite 社の技術部門と品質責任者の Konstantin Gusev 氏は，「長期的にはこのような特性の改善は，構造物の支持能力を高めることとなり，鉄筋面積の縮小について可能性があり，実際のコンクリートおよび鉄筋位置における保護層の時間モニタリングを可能とする」。同社は，弾性率を含むナノチューブを用いた重要な指標の改善に取り組んでいきます。

		複合材鉄筋	TUBALL™ 強化 複合材鉄筋
極限強度	MPa	1,100	1,456
弾性率	GPa	51	54
曲げ強度	MPa	615	795
体積抵抗率	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{12} 以上	5×10^2

[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