

単層カーボンナノチューブを用いた分散液・マスターバッチ

楠本化成(株)

添加剤事業部 CNT 事業推進室

1. 単層カーボンナノチューブ現状について

当社では2016年8月よりOCSiAl（オクサイアル）社のTUBALL（チューボール）単層カーボンナノチューブ（SWCNT）について国内における代理店として活動を開始、2017年6月より総代理店として対応を進めている。拡販開始から5年の歳月が流れ、日本国内においても、リチウムイオン電池向け、エポキシ床・水性硬質ウレタン床向け、透明導電コーティング向け、ガラス繊維ならびに炭素繊維複合材料向け、帯電防止・導電シリコンゴム向けの採用がなされてきた。

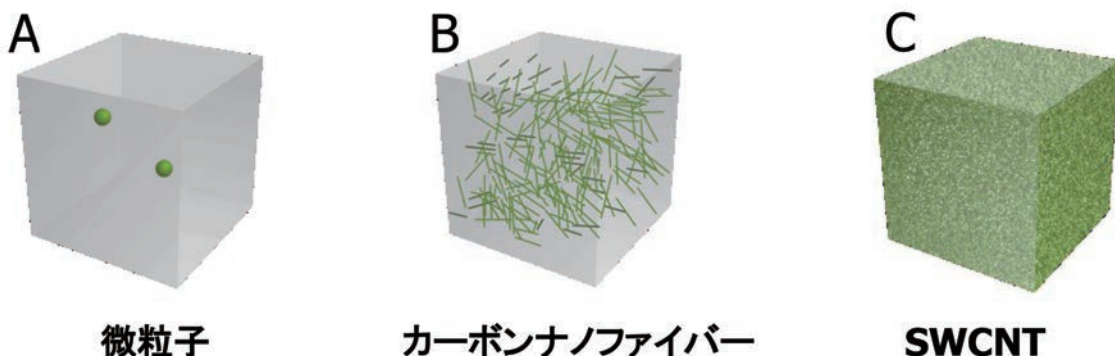
本誌2017年10月号でも紹介済みではあるが、図1CのようにSWCNTはごく少量の添加量で系中に3次元ネットワークを形成、電気導電性や機械的物

性をはじめとした物性向上が可能であるが、SWCNTを系中に理想的な分散状態を形成させることが難しくこの点がSWCNTの普及を妨げている。

2. 当社拡販商品について

当社では従来から塗料・電子材料用途向けの添加剤を自社で生産を実施しており、商社機能以外のメーカー機能を生かし、日本国内の顧客ニーズに合致した商品開発をすすめることでSWCNTの国内マーケットへの早期普及を目指したいと考えている。

2019年1月よりNMPを溶媒にしたSWCNT分散液を、2020年8月より水を溶媒にしたSWCNT分散液についても販売開始した。2020年10月からはSWCNTを利用したマスターバッチについて開発・拡販をすすめている。表1、表2には対象商品について示す。



（OCSiAl 社紹介資料より）

図1 0.1 重量 % 濃度の物質が 1 mm中に存在するイメージ図（コンピューターシュミレーションによる）

表 1 当社拡販の SWCNT 水分散液

商品名	SWCNT 濃度	媒体	分散媒	備考
試作品 WPB-030	0.4%	水	カルボキシメチルセルロース 0.6%	CMC
試作品 WPB-043	0.6%	水	カルボキシメチルセルロース 0.75%	CMC
試作品 WPC-040	0.4%	水	ポリカルボン酸 1.0%	PCA
試作品 B	0.4%	水	ヒドロキシエチルセルロース	HEC
試作品 C	0.4%	水	ノニオン	

表 2 当社拡販の SWCNT マスターバッチ

商品名	SWCNT 濃度	担体	備考
試作品 CSU-022	1.0%	ポリカーボネートジオール ポリエステルジオール	
試作品 CSK-035	1.0%	BPF エポキシ樹脂	
試作品 CSV-051	1.0%	ウレタンアクリレートオリゴマー	
Lamfil NCD-001	1.0%	界面活性剤	
試作品 NCD-002	5.0%		
試作品 NCD-003	7.5%		
試作品 G	5.0%	ポリエーテルリン酸エステルアミン	

ここでは SWCNT マスターバッチについて導電性エポキシ床向けへの対応について紹介する。

3. 導電性エポキシ床配合への NCD シリーズ

NCD シリーズは単層カーボンナノチューブを利用しやすく加工した易分散型の CNT マスターバッチであり、塗料系中に CNT 濃度を 0.005%～0.05% で添加することで帯電防止性を付与可能である。

市販の無溶剤エポキシ塗料に SWCNT 濃度が 0.02% になる様に Lamfil NCD-001 を添加した後、自転・公転ミキサーで 5 分間混合しガラス板に 100 μ m アプリケーターで塗布し、70℃で 1 時間加熱することにより強制硬化を実施した。結果を図 2 に示す。

SWCNT0.02% 添加により表面抵抗率 $10^8 \Omega$ となり

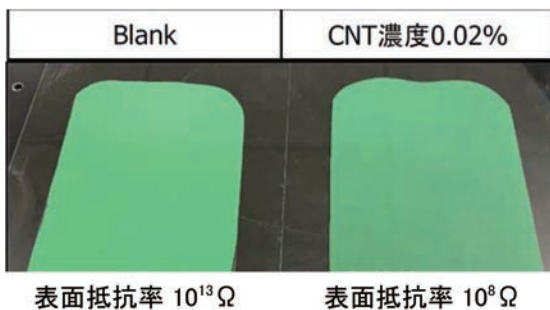


図 2 導電性エポキシ床での評価結果

帯電防止性が付与され、塗膜外観は SWCNT0.02% 添加時には無添加と比較して色の変化は許容範囲内であると考ええる。

次に試作品 NCD-002 の評価例を示す。

jER 828, 試作品 NCD-002, R-820 をデイスパー分散 (ϕ 40-3000rpm-30min, 6.3ms) を実施さらに LS-AGE を加えてデイスパー分散 (ϕ 40-3000rpm-10min, 6.3ms) をすすめ、遠心分離機で脱泡する。

B 型粘度計で粘度、TI 測定、粒ゲージで粒子度測定後、ポリアミンを添加・混合、ガラス板に異なる厚みで（膜厚 25 μ m アプリケーター）（膜厚 80 μ m パーコーター）塗布、ないし金属容器に 1 kg / m², 2 kg / m² 流し入れ、表面抵抗率や L*（明度）を測定して評価を進めた。

表 4 には塗膜試験の結果を示す。目視観察や粒子度において SWCNT 添加の有無でも大きな差は見られなかった。しかし SWCNT 濃度が高くなるにつ

表 3 無溶剤エポキシ床配合（白）での配合事例

原材料	部	備考
jER 828	50.00	BPA エポキシ樹脂
試作品 NCD-002	α	CNT
R-820	11.63	TiO ₂
LS-AGE	18.60	グリシジルエーテル
合計	80.23+ α	
Ancamine 2089K	17.00	ポリアミン
合計	105.63+ α	

表4 無溶剤エポキシ床配合（白）での塗膜評価結果 1

A: 最良 E: 最悪

サンプル	SWCNT 濃度[%]	粘度[60rpm]	T.I.	粒子度 [μm]	粒子目視観察	
		[mPa・s]			アブリケーター	ハーパーコーター
Blank	—	346	1.4	<20	A	A
試作品 NCD-002	0.005	444	1.4	<20	A	A
	0.01	572	1.9	<20	A	A
	0.03	1100	2.8	<20	A	A
	0.05	1696	3.4	<20	A	A

表5 無溶剤エポキシ床配合（白）での塗膜評価結果 2

サンプル	SWCNT 濃度[%]	表面抵抗率[Ω] 10 ^x			
		アブリケーター	ハーパーコーター	1kg/m ²	2kg/m ²
Blank	—	12.4	12.7	12.5	12.8
試作品 NCD-002	0.005	8.8	12.7	12.4	12.6
	0.01	8.7	9.6	11.5	11.9
	0.03	7.0	7.1	5.9	5.7
	0.05	6.3	6.3	5.3	5.1

表6 無溶剤エポキシ床配合（白）での塗膜評価結果 3

サンプル	SWCNT 濃度[%]	L*値 (L*: 白 100 ⇄ 0 黒)			
		アブリケーター	ハーパーコーター	1kg/m ²	2kg/m ²
Blank	—	84.0	90.7	97.0	97.6
試作品 NCD-002	0.005	82.5	84.9	85.2	85.3
	0.01	80.6	81.6	81.1	81.1
	0.03	69.7	70.9	70.1	70.1
	0.05	61.7	63.3	63.3	67.1

れてT.I.が高くなる傾向にある。これはSWCNTが系中で相互作用し構造粘性を発現する状況にある。

表5には表面抵抗率の測定結果を示す。塗布方法にもよるがSWCNT濃度が0.03%程度で10⁶Ωを実現できる状況。表6にはその際のL値について示す。SWCNT濃度分が0.03%の場合、L値は70程度が実現で可能であることが判明した。

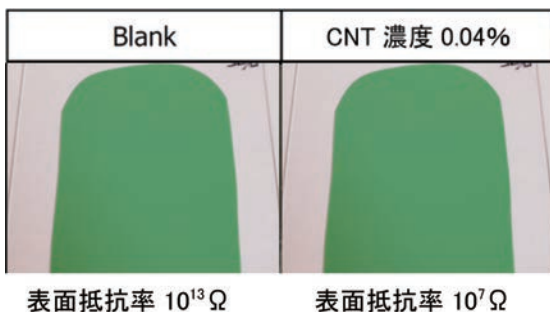


図3 試作品 CSU-022 を用いた塗膜状態

4. 注型ウレタン配合への 試作品 CSU-022

試作品 CSU-022は2K ウレタンやブロックイソシアネート配合向けに開発された、1%SWCNTを配合、担体をジオールタイプとしている。

市販のウレタン床塗料に試作品 CSU-022 をSWCNT濃度が0.04%になる様添加し、自転公転ミキサーを用いて2000 rpm, 5 min混合、イソシアネートと触媒添加、ガラス板上に4 mil アブリケーターで塗布した。硬化条件を60℃ 20分で硬化、SIMCO社製ST-4で表面抵抗率測定を実施した。表面抵抗率10⁸Ωとなり帯電防止性が付与された塗膜を得ることができた。

5. UV 硬化系への試作品 CSV-051

試作品 CSV-051はUV硬化系配合向けに開発された、1%SWCNTを配合、担体はウレタンアクリレートを主体としている。

試作品 CSV-051とUV硬化型アクリレート樹脂を秤量、自転公転ミキサーを用いて2000rpm, 5 minにて混合。光開始剤を添加しガラス板上に4 mil アブ

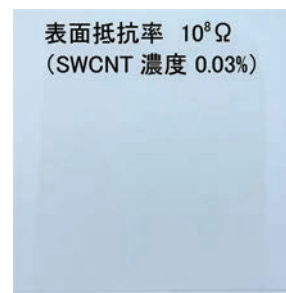


図4 試作品 CSV-051 を用いた塗膜状態

リケーターで塗布した。UV 照射にて硬化した後、SIMCO 社製 ST-4 で表面抵抗率測定を実施。SWCNT 濃度 0.03%, 膜厚 15 μ m, 全光線透過率 94% の状態で 10⁸ Ω を得ることができた。

6. まとめ

SWCNT は材料が有するポテンシャルは非常に高い反面、適切な使用方法を提案できないことが利用の妨げとなっていた。当社が提案するマスターバッチを利用することで広範囲な応用事例への利用が可

能になったと考える。

今後さらに応用事例を拡大するためのマスターバッチ開発を進めたいと考えているため下記に問い合わせいただきたい。

[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