

複合材料用の 造粒カーボンナノチューブ

Agglomerated Carbon Nanotube for Composite Material

扇 剛士 / 研究開発カンパニー研究開発センター筑波研究所
Takeshi Ogi / Tsukuba Research Laboratory, R&D Center, R&D Company



扇 剛士

1 はじめに

フィラーはプラスチックやエラストマーに充填される粉体であり、石灰石やクレーなどの天然鉱石を粉砕したものを増量材としてプラスチックなどに利用したのが始まりである。弾性率、耐熱性、導電性、磁性などの機能性付与を目的としたフィラーも開発され、現在では、樹脂とフィラーを組み合わせた複合材料は日本の優れた工業製品を支える重要な技術として、さまざまな分野に幅広く用いられている。

近年ナノフィラーの誕生により、ますます複合材料の高機能化が進んでいる。ナノフィラーの課題はその取り扱いの難しさにあり、代表的なナノフィラーであるカーボンナノチューブ(CNT)も例外ではない。CNTは量産化技術も向上し、ナノテクを先導する材料として多方面での展開が期待されている。しかしながら、複合化技術の遅れから普及には未だに多くの課題を残して、工業的に十分に応用されているとは言い難い状況である。

これまで当社では、さまざまなフィラーに対応できる造粒技術の開発を行っており¹⁾、中でも特に「造粒CNT」の工業化を進めている。今回、当社で開発している造粒CNTを用いた複合材料に関する研究を行ったので、以下でその概要を述べていく。

2 造粒技術について

フィラーは粒子が小さくなるほど流動性が低下し、取り扱いが困難となる傾向にある。そこで当社では、フィラーをあらかじめ造粒することで樹脂との複合化を容易にする「造粒技術」の開発に着手してきた。造粒フィラーの一例として、造粒タルクの外観写真を図1に示す。造粒技術には、フィラーの粘結剤として後述のロジン誘導体を用いている。

本稿で説明する造粒技術はこれらロジン誘導体が持っている粘接着性、分散性を高める機能を活用したもので、図

2に示すように造粒フィラーの中に配位されたロジン誘導体の粘接着性が造粒形状の維持に役立ち、これを二軸押出機等にて熱可塑性樹脂と加熱溶融混練する際にはロジン誘導体の分散機能が分散補助の役割を果たす¹⁾。



図1 造粒タルクの外観

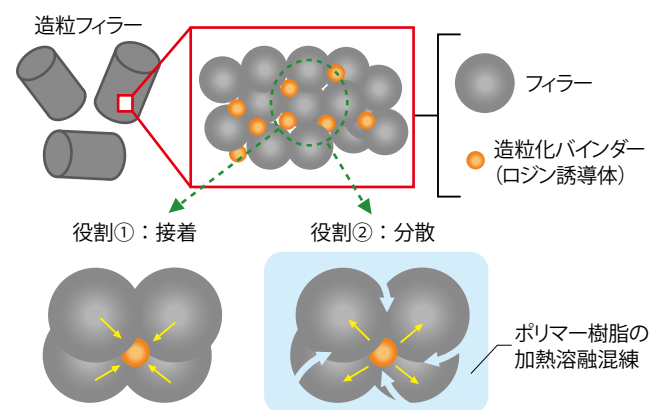


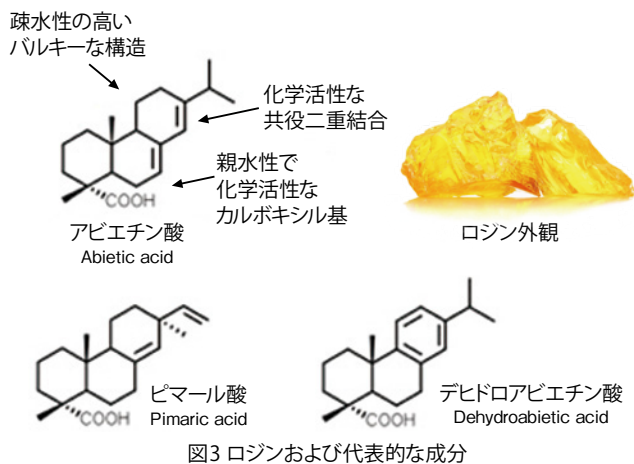
図2 造粒フィラー中に配位されたロジン誘導体の役割

ロジン系バインダー

造粒化バインダーとして使用しているロジン誘導体について説明する。ロジンはマツ科の植物に多量に含まれる松やにの不揮発成分であり、製法により、①トールロジン（クラフトパルプ製造時に副生する粗トール油の分留により得られる）、②ガムロジン（松の幹に切り傷をつけ、そこから浸出した生松やにを蒸留し得られる）、③ウッドロジン（松の切り株のチップより抽出し得られる）に分類される。

ロジンは樹脂酸と呼ばれる炭素数20の三環式ジテルペ

ノイド異性体を主成分としている。図3に代表的なロジン成分の構造を示した。



ロジンはひとつの分子内に疎水性の高いバルキーな構造部分と親水性を有するカルボキシル基を保有することから、製紙、ゴム、塗料、インキ、粘接着剤などさまざまな分野の工業材料として利用されており、当社では各用途に適したロジン誘導体を生成する技術を保有している。

3 カーボンナノチューブ(CNT)

1991年に飯島らによってCNTが発見された²⁾。CNTは直径が数~数十nmでアスペクト比、比表面積が極めて大きく、鋼鉄の20倍の強度、銅の10倍の熱伝導性、アルミニウムの半分の密度、シリコンの10倍の電子移動度、さらにはしなやかで耐熱性が大きいなどの優れた特性を持ち、ナノテクを先導する材料として大きな期待を集めている。基礎科学から技術への転換が確実に進んでおり、近年、CNTの大量生成法として触媒気相成長(CVD)法が広く使われるようになるなど、量産技術の開発が進み大量生産の体制が整いつつある。

CNTは炭素によってつくられる六員環ネットワーク(グラフェンシート)が単層あるいは多層の同軸管状になった炭素の同素体であり、単層のものをシングルウォールナノチューブ(SWCNT)、多層のものをマルチウォールナノチューブ(MWCNT)と呼んでいる(図4)。

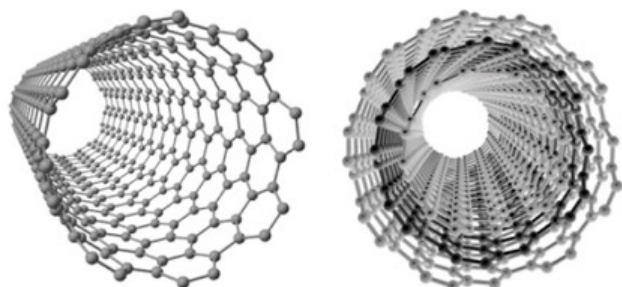


図4 SWCNT(左)、MWCNT(右)の模式図

4 当社の造粒CNT(開発品)の特徴

当社の造粒CNTとは、ロジン誘導体を用いてペレット化したCNTである。図5は、造粒前後のCNTをそれぞれ7.5g計量したときの外観写真であるが、造粒することで大幅にCNTを減容できることが分かる。原料にはMWCNT



CNT(パウダー) 7.5g CNT(造粒) 7.5g
図5 造粒CNTの外観

を使用している。現在、サンプル提供している造粒CNTのロジン含有量は約5wt%であるが、量、ロジン種、造粒品のサイズなどは任意に調整可能である。造粒CNTの代表性状を表1に示す。マスターバッチタイプのCNTは、製造時にCNTが容易にせん断されるため繊維長が短くなるが、造粒CNTは製造時のせん断がほとんどないため、CNTの長い繊維長を保つことができる。なおCNTの繊維長と直径は、高分解能電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察画像により計測した(次ページ図6)。

表1 造粒CNTの代表性状

	CNT (造粒)	CNT (パウダー)	CNT (マスターバッチ)
繊維長 (μm)	1.0	1.0	0.4
直径 (nm)	17	12	19
嵩密度 (g/cm ³)	0.13	0.01	-

※パウダーとは、造粒やマスターバッチ化などの加工を行っていない粉体状のCNT
※マスターバッチとは、熱可塑性樹脂を用いてペレット化したCNT(CNT含有量:約15wt%)

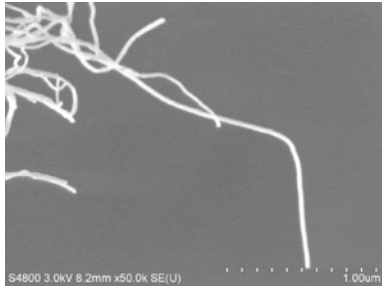


図6 造粒CNT中に含まれるCNT繊維の観察

造粒CNTは未処理のCNTに比べて高密度が高く、開封、投入時の舞立ちが少なく、環境の汚染防止に有効である。CNTは健康への安全性に関して議論のある材料であるが、作業者の吸引暴露対策としても、同様に有効である。

5 造粒CNTの応用展開

CNTの優れた特性を利用し、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)探針、電界放出ディスプレイ (FED) 用エミッタ、水素吸蔵材料、リチウム二次電池負極、電界効果トランジスタ、複合材料用途等に応用展開が期待され、一部はすでに実用化されている³⁾。

その中でも当社では、複合材料用途での造粒CNTの有効性に着目した検討を行っており、今回は、ポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂との複合化の開発進捗について述べる。

用途開発① ポリアミド樹脂コンパウンド

本項では、当社造粒CNTの可能性を探るため、造粒CNTをポリアミド樹脂でコンパウンド化した成形プレートを作製し、造粒CNTの効果を調べた。成形プレートの作製フローは次のとおりである。所定のCNT配合量となるように当社の造粒CNTとポリアミド樹脂を二軸押出機 (混練温度300℃) でコンパウンド化を行い、射出成形機 (成形温度300℃) で物性評価用の成形プレートを作製して各種物性評価を行った。比較として、マスターバッチ化したCNTを用いた成形プレートについても同様の評価を行った。

①-1 導電性評価

CNT含有量を振った各成形プレートの体積固有抵抗率の結果を図7に示す。造粒CNTを用いた場合、約3wt%のCNT含有量で導電性が出ているのに対して、マスターバッチ化したCNTを用いた場合は、5wt%以上のCNT含有量が必要であった。導電性を発現するには成形プレート中でCNTの連鎖が形成される必要があるというのはよく知られる現象であるが、造粒CNTはマスターバッチ化したCNTに比べてCNT繊維長が長い (表1)、少ない含有量でもCNTが連鎖を形成して導通できていると考えている。

①-2 機械物性評価

CNT含有量5wt%の成形品について、引張特性試験 (JIS

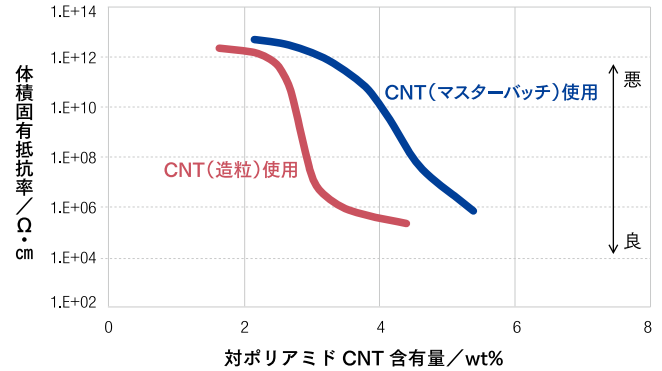


図7 成形品の導電性

K7161)を行った結果を図8に示す。マスターバッチ化したCNTを使用した成形品は5%伸長で破断したが、造粒CNTを使用した場合、20%以上伸長しても成形品は破断しなかった。3D-TEM観察を行ったところ、造粒CNTを用いた方がマスターバッチ化したCNTを用いた場合に比べCNTが高分散されており、成形品の靱性が高くなったと考えている。

以上のことより、マスターバッチ化したCNTの代替として当社の造粒CNTを使用することで、少ない添加量でも導通し、靱性に優れたポリアミド樹脂成形品ができることが分かった。

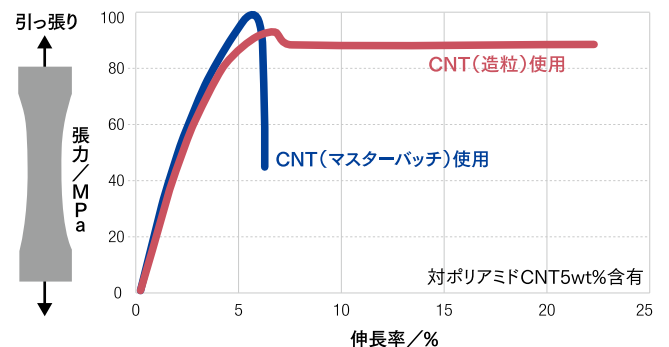


図8 成形品の引張破断伸び

用途開発② ポリカーボネート樹脂コンパウンド

本項では、当社造粒CNTの可能性を探るため、造粒CNTをポリカーボネート (PC)樹脂でコンパウンド化した成形プレートを作製し、造粒CNTの効果を調べた。成形プレートの作製フローは次のとおりである。当社の造粒CNTとPC樹脂をCNT含有量が2wt%となるように二軸押出機 (混練温度385℃) でPC樹脂コンパウンドを作製後、300℃の成形温度で射出成形を行い、成形プレート (50mm × 90mm × 3mm) を5個作製した。なお比較として、パウダー状のCNT、マスターバッチ化したCNT、そして圧縮したCNT (バインダレスの造粒CNT) を用いた成形プレートも作製した。得られた成形プレートについて各種特性を評価した。

②-1 導電性評価

成形プレートの体積固有抵抗率測定の結果を表2に示す。

表2 成形プレートの体積固有抵抗率

	CNT (造粒) 使用	CNT (パウダー) 使用	CNT (マスターバッチ) 使用	CNT (圧縮) 使用
Piece	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \cdot \text{cm}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
1	12.3E +02	15.4E +02	50.7E +06	26.1E +02
2	12.5E +02	13.6E +02	54.9E +06	27.2E +02
3	12.4E +02	15.3E +02	29.2E +06	26.7E +02
4	12.6E +02	10.8E +02	21.4E +06	25.3E +02
5	12.4E +02	10.0E +02	52.0E +06	26.8E +02

マスターバッチ化したCNTを用いた成形プレートはかなり高抵抗になり、体積固有抵抗率の値が $10^{2\sim3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ に悪化した。マスターバッチ化したCNTを使用すると導電性が大きく損なわれるのは、マスターバッチ化の段階でCNTが折損していることに起因している可能性が高い。一方、造粒CNT、パウダー状のCNT、そして圧縮CNTを用いた成形プレートは体積固有抵抗率が低く、導電性が良好な結果となった。特に造粒CNTを使用した場合は、最も導電性が良好で、成形プレート5個のバラツキも少なく品質が安定する。

②-2 混練性評価

上記②-1の導電性評価結果が良好であったパウダー状のCNTと造粒CNTの違いを明確にするため、コンパウンド製造時の生産性を比較した。二軸押出機を用いたコンパウンドの生産速度を図9に示す。パウダー状のCNTを用いたときのコンパウンドの生産速度は4kg/hrが限界だったが、造粒CNTを用いると、8kg/hrの生産速度でコンパウンドを製造可能であった。パウダー状のCNTは二軸押出機での搬送効率が悪いいため、従来、効率的にコンパウンドを製造することができないが、パウダー状のCNTと比較して造粒CNTは二軸押出機での搬送効率が大幅に向上するため、PC樹脂コンパウンドを製造する際に、2倍以上の生産効率向上が認められた。

またパウダー状のCNTを使用した場合と比較して、造粒CNTを使用すると以下のような作業上のメリットも確認されている。

- ・二軸押出機でパウダー状のCNTをコンパウンド化する際、供給機のドライブ側などへ漏れ出す現象が見られるが、造粒CNTを使用することで改善される。
- ・二軸押出機内の原料残りがなく製造後の洗浄が容易である。

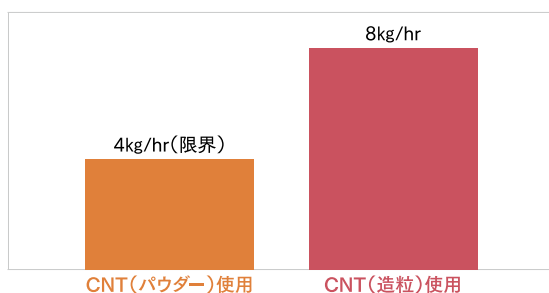


図9 コンパウンド生産速度の比較

②-3 射出速度の影響

射出成形の速度が速くなると、成形品の導電性が悪化することが一般的に知られている。そこで上記②-1の導電性評価結果が良好であった圧縮CNTと造粒CNTの違いを明確にするため、射出成形速度を振って成形プレートを作製し、各プレートの導電性を比較した。各射出速度で作製したプレートの体積固有抵抗率を図10に示す。なお射出成形機の射出圧力を変えることで射出速度を調整しており、図中では最大射出圧力を100%として、各射出圧力を%表記している。結果、造粒CNTは射出圧力25%でも良好な導電性 ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダー) が得られているのに対して、圧縮CNTの場合、射出圧力25%で作製したプレートは導電性不良 ($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ オーダー) で、射出圧力12.5%まで射出速度を下げなければ、良好な導電性が得られなかった。すなわち圧縮CNTを使用する場合より、造粒CNTを使用した方が射出成形の速度を上げることができ、射出成形工程の時短になる。テスト実績を基に検証したところ、保圧時間や冷却時間を含めた射出成形の1サイクル当たり約4%の時短に寄与するという結果が得られた。

PC樹脂を用いた以上の評価結果より、パウダー状のCNTや圧縮CNTを使用する場合と比べて、造粒CNTを使用することでコンパウンド製造や射出成形時の生産性が向上し、かつ品質良好なPC樹脂成形品ができることが分かった。

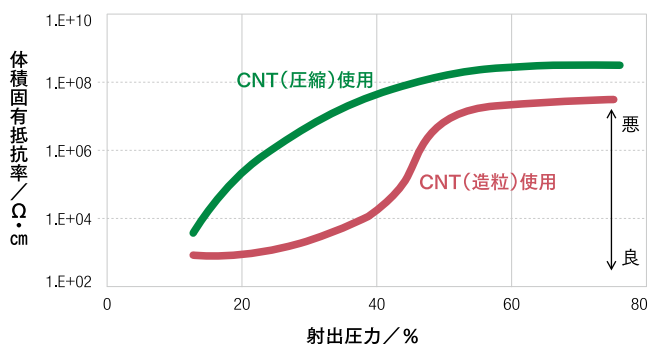


図10 成形品の導電性に射出速度が及ぼす影響

6 おわりに

当社の造粒技術では前述したロジン誘導体の分散性、粘接着性を高める効果を活用することで、大きな設備変更を必要とせず多様化するフィラーの機能性を最大限に発揮させる効果と、安全性対策を両立させることを狙いとしている。本稿で紹介した造粒CNTに限らず、今後もさまざまなフィラーの造粒化により複合材料の多様化に貢献していく所存である。

<参考文献>

- 1) 水本敏之, HARIMA Quarterly No.94 (2008) ハリマ化成株式会社
- 2) S.Iijima, Nature, 354, 56 (1991)
- 3) 多田国之, 文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター “特集：カーボンナノチューブ製造技術開発の動向” 科学技術動向7月号 (2001)