



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114728796 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202080078761.2

(22) 申请日 2020.11.04

(30) 优先权数据

2019-206235 2019.11.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.05.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/041195 2020.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/095600 JA 2021.05.20

(71) 申请人 国立大学法人奈良先端科学技术大

学院大学

地址 日本奈良县

申请人 拓自达电线株式会社

(72) 发明人 野野口斐之 河合壮

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C01B 32/174 (2006.01)

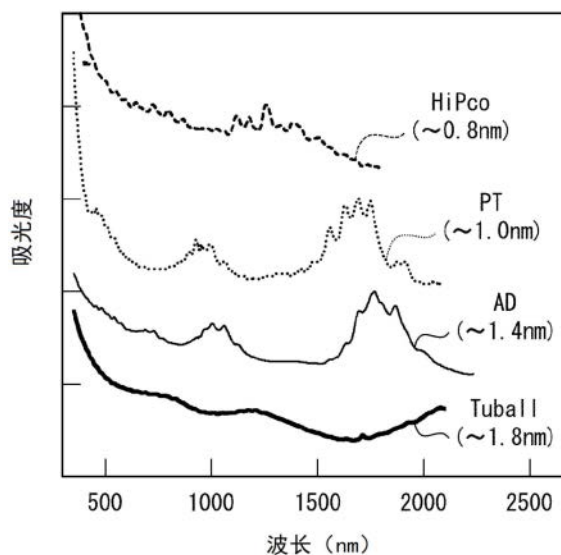
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

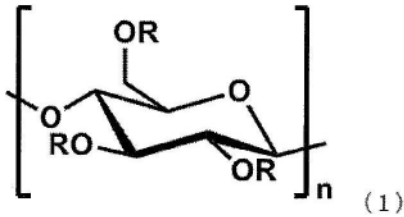
碳纳米管分散液及其制造方法

(57) 摘要

提供一种能够使碳纳米管良好分散的分散液。本发明的一个方式的碳纳米管分散液包含分散质和分散介质,所述分散质包含碳纳米管和特定的纤维素衍生物,所述分散介质满足特定的参数。



1. 一种碳纳米管分散液,其包含分散质和分散介质,所述分散质包含碳纳米管和下述式(1)所示的纤维素衍生物,



式(1)中,R分别独立地为H、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少任一个R为烷基、羟烷基或酰基, $n=5\sim 5000$ ,

所述纤维素衍生物和所述分散介质为选自下述(A)~(C)中的任意组合,

以2mm的光路长度测定通过将所述碳纳米管分散液以 $13200\times g$ 离心分离10分钟而得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上,

(A) 具有烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $1.5\sim 15.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $3.0\sim 23.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

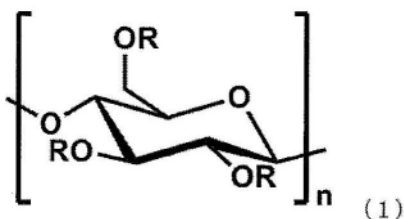
(B) 具有羟烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 17.5\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $5.0\sim 50.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

(C) 具有酰基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 18.3\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $4.0\sim 13.5\text{MPa}^{1/2}$ 、希尔德布兰德溶解度参数为 $19.5\sim 25.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管分散液,其中,所述纤维素衍生物为选自由乙基纤维素、羟丙基纤维素和乙酰纤维素组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的碳纳米管分散液,其中,所述碳纳米管是直径为 $0.5\sim 250\text{nm}$ 的碳纳米管。

4. 一种碳纳米管分散液的制造方法,其包括:使包含碳纳米管和下述式(1)所示的纤维素衍生物的分散质分散于分散介质的工序,



式(1)中,R分别独立地为H、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少任一个R为烷基、羟烷基或酰基, $n=5\sim 5000$ ,

所述纤维素衍生物和所述分散介质为选自下述(A)~(C)中的任意组合,

以2mm的光路长度测定通过将所述碳纳米管分散液以 $13200\times g$ 离心分离10分钟而得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上,

(A) 具有烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $1.5\sim 15.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $3.0\sim 23.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

(B) 具有羟烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 17.5\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $5.0\sim 50.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

(C) 具有酰基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 18.3\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $4.0\sim 13.5\text{MPa}^{1/2}$ 、希尔德布兰德溶解度参数为 $19.5\sim 25.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质。

5. 根据权利要求4所述的碳纳米管分散液的制造方法,其中,所述纤维素衍生物为选自乙基纤维素、羟丙基纤维素和乙酰纤维素组成的组中的至少一种。

6. 根据权利要求4或5所述的碳纳米管分散液的制造方法,其中,所述碳纳米管的直径为 $0.5\sim 250\text{nm}$ 。

## 碳纳米管分散液及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及碳纳米管分散液及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管由于该碳纳米管之间产生强范德华力而聚集力极大,形成束状的集合体。在碳纳米管的功能化和作为墨而加以应用时,需要使碳纳米管分散成1根的水平,但难以克服范德华力而使碳纳米管分散。

[0003] 近年来,例如专利文献1所示那样,报告有:通过使分散液中包含乙基纤维素,从而能够将碳纳米管高收率地分散在作为非质子性溶剂的1-甲基-2-吡咯烷酮或萘烯类萘品醇中。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2017/188175号

### 发明内容

[0007] 发明要解决的问题

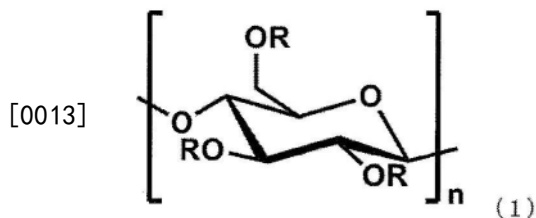
[0008] 然而,上述专利文献1中,并未示出纤维素衍生物与所选溶剂的关联性,仅提出了极其有限的分散条件。此外,认为这种技术有可能伴有碳纳米管的改性或劣化。

[0009] 本发明的一个方式的目的在于,提供能够利用物性已确定的广泛分散介质而使碳纳米管良好分散的分散液。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:包含含有碳纳米管和纤维素衍生物的分散质、以及根据纤维素衍生物用汉森溶解度参数和希尔德布兰德溶解度参数加以确定的分散介质的分散液会使碳纳米管良好分散,从而完成了本发明。即,本发明包括以下的方式。

[0012] <1>一种碳纳米管分散液,其包含分散质和分散介质,所述分散质包含碳纳米管和下述式(1)所示的纤维素衍生物,



[0014] (式中,R各自独立地为H、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少任一个R为烷基、羟烷基或酰基,n=5~5000)

[0015] 上述纤维素衍生物和上述分散介质为选自下述(A)~(C)中的任意组合,

[0016] 以2mm的光路长度测定通过将上述碳纳米管分散液以13200×g离心分离10分钟而

得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上。

[0017] (A) 具有烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $1.5\sim 15.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $3.0\sim 23.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

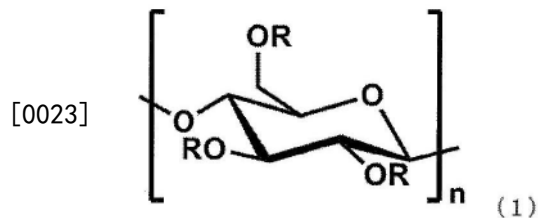
[0018] (B) 具有羟烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 17.5\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $5.0\sim 50.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

[0019] (C) 具有酰基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 18.3\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $4.0\sim 13.5\text{MPa}^{1/2}$ 、希尔德布兰德溶解度参数为 $19.5\sim 25.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质。

[0020] <2>根据<1>所述的碳纳米管分散液,其中,上述纤维素衍生物为选自由乙基纤维素、羟丙基纤维素和乙酰纤维素组成的组中的至少1种。

[0021] <3>根据<1>或<2>所述的碳纳米管分散液,其中,上述碳纳米管是直径为 $0.5\sim 250\text{nm}$ 的碳纳米管。

[0022] <4>一种碳纳米管分散液的制造方法,其包括:使包含碳纳米管和下述式(1)所示的纤维素衍生物的分散质分散于分散介质的工序,



[0024] (式中,R各自独立地为H、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少任一个R为烷基、羟烷基或酰基, $n=5\sim 5000$ )

[0025] 上述纤维素衍生物和上述分散介质为选自下述(A)~(C)中的任意组合,

[0026] 以 $2\text{mm}$ 的光路长度测定通过将上述碳纳米管分散液以 $13200\times g$ 离心分离10分钟而得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上。

[0027] (A) 具有烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $1.5\sim 15.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $3.0\sim 23.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

[0028] (B) 具有羟烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 17.5\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $5.0\sim 50.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

[0029] (C) 具有酰基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0\sim 18.3\text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0\sim 20.0\text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $4.0\sim 13.5\text{MPa}^{1/2}$ 、希尔德布兰德溶解度参数为 $19.5\sim 25.0\text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质。

[0030] <5>根据<4>所述的碳纳米管分散液的制造方法,其中,上述纤维素衍生物为选自由乙基纤维素、羟丙基纤维素和乙酰纤维素组成的组中的至少1种。

[0031] <6>根据<4>或<5>所述的碳纳米管分散液的制造方法,其中,上述碳纳米管的直径为 $0.5\sim 250\text{nm}$ 。

[0032] 发明的效果

[0033] 通过本发明的一个方式,可提供能够利用物性已确定的广泛分散介质而使碳纳米管良好分散的分散液。

## 附图说明

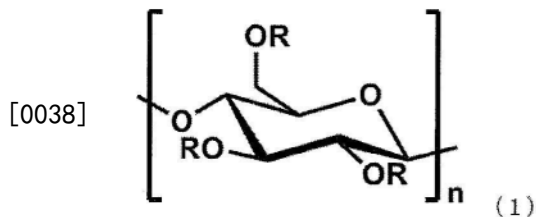
[0034] 图1是示出实施例中的分散液的第一带间跃迁和第二带间跃迁的吸光度的图。

## 具体实施方式

[0035] 以下,对本发明的一个实施方式详细进行说明。但本发明不限于此,可以在记载范围内进行各种变更,将不同实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包括在本发明的技术范围内。需要说明的是,本说明书中只要没有特别记载,则表示数值范围的“A~B”是指“A以上且B以下”。

[0036] (1.碳纳米管分散液)

[0037] 本发明的一个实施方式的碳纳米管分散液包含分散质和分散介质,所述分散质包含碳纳米管和下述式(1)所示的纤维素衍生物,



[0039] (式中,R各自独立地为H、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少任一个R为烷基、羟烷基或酰基,n=5~5000)

[0040] 上述纤维素衍生物和上述分散介质为选自下述(A)~(C)中的任意组合,

[0041] 以2mm的光路长度测定通过将上述碳纳米管分散液以 $13200 \times g$ 离心分离10分钟而得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上。

[0042] (A)具有烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $1.5 \sim 15.0 \text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $3.0 \sim 23.0 \text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

[0043] (B)具有羟烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0 \sim 17.5 \text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $5.0 \sim 50.0 \text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质;

[0044] (C)具有酰基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为 $15.0 \sim 18.3 \text{MPa}^{1/2}$ 、极性项为 $5.0 \sim 20.0 \text{MPa}^{1/2}$ 、氢键项为 $4.0 \sim 13.5 \text{MPa}^{1/2}$ 、希尔德布兰德溶解度参数为 $19.5 \sim 25.0 \text{MPa}^{1/2}$ 的分散介质。

[0045] 一般来说,作为使碳纳米管分散的方法,有如下方法:在水中使用表面活性剂以胶束的形式内包碳纳米管的方法;或者,借助电导性高分子在疏水性水溶液中对碳纳米管配位或卷绕的方法等。

[0046] 然而,碳纳米管的分散介质绝大多数是极性高的水。此外,作为将有机溶剂用作分散介质的例子,还研究了排除极性较大且毒性高的1-甲基-2-吡咯烷酮等非质子性溶剂,而是使用醇作为分散介质的方法,但其分散收率有限。

[0047] 因而,本发明人等进行了各种研究的结果发现:通过使用包含用汉森溶解度参数和希尔德布兰德溶解度参数来确定的分散介质的分散液,即便分散介质为有机溶剂,也能够使碳纳米管高收率地分散。需要说明的是,根据该分散液,不需要对碳纳米管实施化学修饰,因此能够使碳纳米管分散而不使其改性或劣化。

[0048] 本发明的一个实施方式的碳纳米管分散液是包含分散质和分散介质的混合物,所

述分散介质根据纤维素衍生物用汉森溶解度参数和希尔德布兰德溶解度参数来确定。需要说明的是,本说明书中,也将碳纳米管分散液简称为“分散液”。

[0049] 对于本发明的一个实施方式的分散液而言,在以2mm的光路长度测定通过使用中心直径为1.8nm的碳纳米管且将投料浓度为0.25g/L的上述分散液以 $13200 \times g$ 离心分离10分钟而得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度优选为0.1以上。本说明书中,“第二带间跃迁”是指:在反映碳纳米管中的纳米结构的带结构之间观察到的多个带隙之中,第二小的带隙(S22)。上述吸光度将与以2mm的光路长度测定的第二带间跃迁对应的吸收光谱作为指标。需要说明的是,根据朗伯定律,若分散介质中的碳纳米管的浓度恒定,则吸光度与光路长度成比例。上述分散液的第二带间跃迁的吸光度更优选为0.5以上、进一步优选为1.0以上。若分散液的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上,则意味着能够使碳纳米管高收率地分散而分散质不在分散介质中沉淀。需要说明的是,上述分散液的第二带间跃迁的吸光度的上限值没有特别限定,使用中心直径为1.8nm的碳纳米管以2mm的光路长度进行测定时的第二带间跃迁的吸光度优选为1.9以下。

[0050] 上述分散液可用作墨或糊剂等。上述分散液通过例如涂布在基板上来使用。作为基板,可以使用玻璃、透明陶瓷、金属、塑料薄膜等基板。基板的厚度没有特别限定,优选为 $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

[0051] 作为将分散液涂布在基板上的方法,没有特别限定,可以使用旋涂、挤压模涂、刮刀涂布、棒涂、丝网印刷、刻版印刷、辊涂、帘涂、喷涂、浸涂、喷墨印刷、分配等公知的涂布方法。此外,可以使用适合于涂布分散液的各种装置,没有特别限定。

[0052] <1-1.分散质>

[0053] 本说明书中,“分散质”是指包含碳纳米管和纤维素衍生物的混合物,可以将后述碳纳米管和纤维素衍生物任意组合来使用。

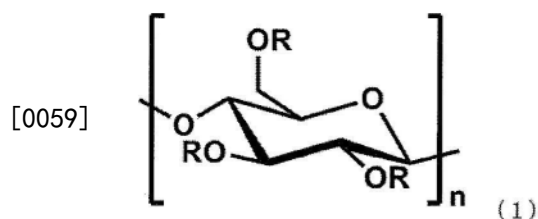
[0054] 碳纳米管可以为单层,也可以为多层(例如2层、3层、4层或多于其的多层)。从良好分散的观点出发,优选单层碳纳米管。

[0055] 从使分散质分散的观点出发,上述碳纳米管的直径优选为0.5~250nm、更优选为0.5~10nm、进一步优选为0.5~5nm。

[0056] 获得上述碳纳米管的方法没有特别限定,可以利用公知技术来合成,也可以为市售品。

[0057] 分散液中的碳纳米管的浓度优选为1~10000mM、更优选为10~1000mM。需要说明的是,墨中的碳纳米管的浓度可通过例如将碳的原子量设为12,并由分散液中的碳纳米管的质量来计算。

[0058] 上述纤维素衍生物用下述式(1)表示。



[0060] 式中,n表示重复数。 $n=5 \sim 5000$ ,优选为 $10 \sim 1000$ ,更优选为 $50 \sim 500$ 。

[0061] 上述式(1)中,R各自独立地为H(氢原子)、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少

任一个R为烷基、羟烷基或酰基。

[0062] 作为具有烷基的纤维素衍生物,可列举出甲基纤维素、乙基纤维素、丙基纤维素、甲基乙基纤维素、甲基丙基纤维素、乙基丙基纤维素等。烷基链可以为直链,也可以为支链。作为具有羟烷基的纤维素衍生物,可列举出羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素等。作为具有酰基的纤维素,可列举出乙酰纤维素、丙酰纤维素等。这些纤维素衍生物具有疏水基团,因此能够使碳纳米管良好地分散。

[0063] 其中,上述纤维素衍生物优选选自乙基纤维素、羟丙基纤维素和乙酰纤维素组成的组中的至少1种。乙基纤维素具有式(1)中的R为H或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、且至少1个R为C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>的结构。羟丙基纤维素具有式(1)中的R为H或CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>、且至少1个R为CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>的结构。乙酰纤维素具有式(1)中的R为H或COCH<sub>3</sub>、且至少1个R为COCH<sub>3</sub>的结构。

[0064] 此外,上述纤维素衍生物可以仅使用1种纤维素衍生物,也可以使用将2种以上的纤维素衍生物任意组合而得的混合物。

[0065] 作为分散液中的分散质的浓度,没有特别限定,例如优选为0.001~10.0w/v%,更优选为0.02~2.0w/v%,进一步优选为0.1~1.0w/v%。

[0066] <1-2.分散介质>

[0067] 本说明书中,“分散介质”是指为了使碳纳米管分散而使用的分散介质。作为分散介质,可列举出例如水和有机溶剂,优选有机溶剂,更优选醚、酯、酮、醇、胺、酰胺、腈等。

[0068] 作为醚,可列举出例如四氢呋喃(THF)、1,4-二噁烷、二乙醚、二乙二醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)、乙基卡必醇乙酸酯(二乙二醇单乙醚乙酸酯)、丁基卡必醇乙酸酯(二乙二醇单丁醚乙酸酯)、二苄醚、茴香醚等。

[0069] 作为酯,可列举出例如乙酸乙酯、乙酸丁酯(乙酸正丁酯)、碳酸二甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、苯二甲酸二甲酯、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)等。

[0070] 作为酮,可列举出例如环己酮、甲乙酮、丙酮、甲基异丁基酮、3-戊酮(二乙基酮)、苯乙酮等。

[0071] 作为醇,可列举出甲醇、乙醇、异丙醇(2-丙醇)、1-丁醇、苄醇、苯酚、2-乙氧基乙醇、乙二醇等。

[0072] 作为其它的分散介质,可列举出例如甲苯、邻二甲苯、包含氮原子的分散介质(1-甲基-2-吡咯烷酮(N-甲基吡咯烷酮)、1-环己基-2-吡咯烷酮(N-环己基吡咯烷酮)、二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基丙烯脒、苯甲腈、乙腈等)、包含硫原子的分散介质(二甲基亚砜等)。

[0073] 分散介质可以为非芳香族系分散介质或非酰胺系分散介质。此外,分散介质可以为除包含氮原子的分散介质和包含硫原子的分散介质之外的分散介质、或者除非质子性极性溶剂之外的分散介质。

[0074] 此处,作为表示分散介质的分散性的指标,使用汉森溶解度参数和希尔德布兰德溶解度参数。汉森溶解度参数是针对预测某种物质相对于其它物质的溶解度的希尔德布兰德溶解度参数 $\delta_T$ ,用( $\delta_D$ 、 $\delta_P$ 、 $\delta_H$ )的三个维度的参数进行定义而使用的一种参数。希尔德布兰德溶解度参数与汉森溶解度参数的关系用下述式(2)来表示。

$$[0075] \quad \delta_T^2 = (\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2 \cdots (2)$$

[0076] 式中,分别地, $\delta_D$ 表示色散项, $\delta_P$ 表示极性项, $\delta_H$ 表示氢键项。

[0077] 对于与具有烷基的纤维素衍生物组合的分散介质而言,色散项优选为15.0~

20.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为15.0~18.0MPa<sup>1/2</sup>。极性项优选为1.5~15.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为1.5~7.5MPa<sup>1/2</sup>。氢键项优选为3.0~23.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为3.0~12.0MPa<sup>1/2</sup>。

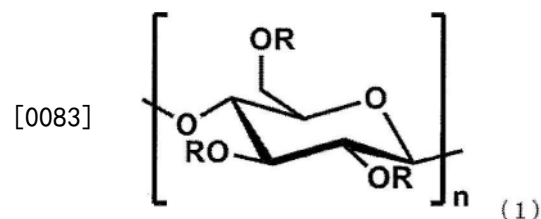
[0078] 对于与具有羟烷基的纤维素衍生物组合的分散介质而言,色散项优选为15.0~20.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为15.5~18.5MPa<sup>1/2</sup>。极性项优选为5.0~17.5MPa<sup>1/2</sup>、更优选为6.5~12.5MPa<sup>1/2</sup>。氢键项优选为5.0~50.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为6.0~30.0MPa<sup>1/2</sup>。

[0079] 对于与具有酰基的纤维素衍生物组合的分散介质而言,色散项优选为15.0~18.3MPa<sup>1/2</sup>、更优选为16.0~18.2MPa<sup>1/2</sup>。极性项优选为5.0~20.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为6.0~10.0MPa<sup>1/2</sup>。氢键项优选为4.0~13.5MPa<sup>1/2</sup>、更优选为6.0~13.0MPa<sup>1/2</sup>。希尔德布兰德溶解度参数优选为19.5~25.0MPa<sup>1/2</sup>、更优选为19.5~22.0MPa<sup>1/2</sup>。

[0080] 若分散介质的汉森各溶解度参数和希尔德布兰德溶解度参数在上述范围内,则可提供能够高收率地分散碳纳米管的分散液,故优选。此外,上述分散介质可以仅使用1种分散介质,也可以使用任意组合有2种以上分散介质的混合物。分散介质为混合物时,只要混合物中包含的至少1种分散介质满足上述参数即可。

[0081] (2.碳纳米管分散液的制造方法)

[0082] 本发明的一个实施方式的分散液的制造方法包括:使包含碳纳米管和下述式(1)所示的纤维素衍生物的分散质分散于分散介质的工序。



[0084] (式中,R各自独立地为H、烷基、羟烷基或酰基,其中,式中的至少任一个R为烷基、羟烷基或酰基,n=5~5000)

[0085] 上述纤维素衍生物和上述分散介质为选自下述(A)~(C)中的任意组合,

[0086] 以2mm的光路长度测定通过将上述碳纳米管分散液以13200×g离心分离10分钟而得到的上清液的吸收光谱时,该吸收光谱中的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上。

[0087] (A)具有烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为15.0~20.0MPa<sup>1/2</sup>、极性项为1.5~15.0MPa<sup>1/2</sup>、氢键项为3.0~23.0MPa<sup>1/2</sup>的分散介质;

[0088] (B)具有羟烷基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为15.0~20.0MPa<sup>1/2</sup>、极性项为5.0~17.5MPa<sup>1/2</sup>、氢键项为5.0~50.0MPa<sup>1/2</sup>的分散介质;

[0089] (C)具有酰基的纤维素衍生物以及汉森溶解度参数的色散项为15.0~18.3MPa<sup>1/2</sup>、极性项为5.0~20.0MPa<sup>1/2</sup>、氢键项为4.0~13.5MPa<sup>1/2</sup>、希尔德布兰德溶解度参数为19.5~25.0MPa<sup>1/2</sup>的分散介质。

[0090] 对于(1.碳纳米管分散液)中已经说明的事项,以下省略说明。

[0091] 作为使分散质在分散介质中分散的方法,可列举出例如使用均质化装置的方法。作为均质化装置,可列举出例如搅拌均化器和超声波均化器等。从使其更均匀地分散的观点出发,优选使用超声波均化器使分散质在分散介质中分散。

[0092] 进行分散的时间没有特别限定,例如为5~60分钟、优选为10~30分钟。进行分散的温度也没有特别限定,例如为5℃。

[0093] 本发明不限于上述的各实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更。将不同实施方式中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式也包括在本发明的技术范围内。

[0094] 实施例

[0095] 以下,基于实施例和比较例,更详细地说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。

[0096] (分散液1)

[0097] <1-1.乙基纤维素溶液>

[0098] 向以苕醇作为分散介质的0.25w/v%乙基纤维素溶液20mL中添加碳纳米管(OCSiAl公司Tuba11、批号:53-15122014)5mg,利用超声波均化器(QSonica公司、Q125、1/4英寸探针、输出功率约为12W)实施30分钟的分散处理,得到分散液1-(1)。

[0099] <1-2.羟丙基纤维素溶液>

[0100] 除了将乙基纤维素溶液变更为羟丙基纤维素溶液之外,利用与<1-1.乙基纤维素溶液>相同的方法,得到分散液1-(2)。

[0101] <1-3.乙酰纤维素溶液>

[0102] 除了将乙基纤维素溶液变更为乙酰纤维素溶液之外,利用与<1-1.乙基纤维素溶液>相同的方法,得到分散液1-(3)。

[0103] (分散液2~37)

[0104] 除了将苕醇变更为以下的表1和表2中记载的各分散介质之外,利用与分散液1-(1)、1-(2)和1-(3)相同的方法,得到分散液2~37的(1)、(2)和(3)。

[0105] 将分散液1~37中使用的分散介质示于下述表1和表2。

[0106] [表1]

[0107]

	分散介质	公司	试剂型号	级别	CAS
分散液 1	苄醇	和光	027-01276	特级	100-51-6
分散液 2	乙醇	和光	050-08001	SC	64-17-5
分散液 3	环己酮	和光	037-05096	特级	108-94-1
分散液 4	甲乙酮	和光	130-02496	特级	78-93-3
分散液 5	1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	和光	133-15115	特级	872-50-4
分散液 6	乙酸乙酯	和光	141-78-6	分光分析用	141-78-6
分散液 7	甲苯	和光	207-15445	分光分析用	108-88-3
分散液 8	四氢呋喃	关东化学	41001-84	Organics	109-99-9
分散液 9	丙酮	和光	018-23121	SC	67-64-1
分散液 10	1-丁醇	和光	026-03326	特级	71-36-3
分散液 11	丁基卡必醇乙酸酯 (二乙二醇 单丁醚乙酸酯)	东京化成	D0499	GR	124-17-4
分散液 12	甲醇	和光	133-18731	电子工业用	67-56-1
分散液 13	邻二甲苯	和光	246-00105	特级	95-47-6
分散液 14	二甲基甲酰胺	和光	045-02916	特级	68-12-2
分散液 15	1,4-二噁烷	和光	042-28345	分光分析用	123-91-1
分散液 16	异丙醇	和光	169-20485	分光分析用	67-63-0
分散液 17	苯甲腈	和光	028-01066	特级	100-47-0
分散液 18	1-环己基-2-吡咯烷酮	东京化成	C0963	EP	6837-24-7
分散液 19	二乙醚	关东化学	14547-84	Organics	60-29-7
分散液 20	甲基异丁酮	和光	132-02076	特级	108-10-1

[0108]

[表2]

[0109]

	分散介质	公司	试剂型号	级别	CAS
分散液21	2-乙氧基乙醇	和光	054-01066	特级	110-80-5
分散液22	3-戊酮(二乙基酮)	和光	161-06586	特级	96-22-0
分散液23	碳酸二甲酯	和光	045-02835	一级	616-38-6
分散液24	乙酸丁酯	和光	028-03266	特级	123-86-4
分散液25	乳酸乙酯	和光	050-03805	一级	687-47-8
分散液26	二乙二醇二甲醚	和光	042-01946	一级	111-96-6
分散液27	N,N'-二甲基丙基脒	和光	048-27161	无	7226-23-5
分散液28	茴香醚	NACALAI	302555	GR	100-66-3
分散液29	二甲基亚砷	NACALAI	1340745	GR	67-68-5
分散液30	乙二醇	和光	058-00986	特级	107-21-1
分散液31	水	和光	049-16787	无	7732-18-5
分散液32	乙腈	NACALAI	43395	谱图用	1975/5/8

分散液33	邻苯二甲酸二甲酯	和光	131-02965	特级	131-11-3
分散液34	$\gamma$ -丁内酯 (GBL)	东京化成	B0767	GR	96-48-0
分散液35	乳酸丁酯	东京化成	L0002	GR	138-22-7
分散液36	二苊醚	ALDRICH	33630-250M	无	103-50-4
分散液37	苯乙酮	东京化成	A0061	GR	98-86-2

[0110] (分散性的评价1)

[0111] 将所得分散液用离心分离机(久保田商事、台式冷却离心机、型号5500)进行离心分离( $13200 \times g$ 、10分钟),将所得上清液的75体积%回收。进而,利用吸光光度计(岛津制作所、UV3600Plus)测定所得上清液的吸收光谱,记录相当于第二带间跃迁的1200nm的吸光度。

[0112] 将分散液1~37中使用的分散介质的汉森溶解度参数和希尔德布兰德溶解度参数、以及分散液1~37的第二带间跃迁的吸光度示于下述表3~9。关于(1)使用乙基纤维素溶液制造的分散液,示于表3、4和7;关于(2)使用羟丙基纤维素溶液制造的分散液,示于表5和8;关于(3)使用乙酰纤维素溶液制造的分散液,示于表6和9。作为分散介质的汉森溶解度参数,引用了文献:Grulke, E.A. Solubility Parameter Values. In Polymer Handbook, 4th ed.; Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A., Eds.; Wiley: New York, 1999; Chapter VII, p 675中记载的汉森溶解度参数。此外,由该汉森溶解度参数计算希尔德布兰德溶解度参数。需要说明的是,表3~6中示出光路长度为2mm时第二带间跃迁的吸光度为0.1以上的分散液,表7~9中示出光路长度为2mm时第二带间跃迁的吸光度小于0.1的分散液。省略了碳纳米管和纤维素衍生物原本就不分散从而在光路长度为2mm时无法测定第二带间跃迁的吸光度的分散液。

[0113] [表3]

[0114]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm)	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )
分散液 1-(1)	苯醇	1.669	18.4	6.3	13.7	23.7
分散液 2-(1)	乙醇	0.506	15.8	8.8	19.4	26.6
分散液 3-(1)	环己酮	1.852	17.8	6.3	5.1	19.6
分散液 4-(1)	甲乙酮	0.948	16.0	9.0	5.1	19.0
分散液 5-(1)	1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	1.763	18	12.3	7.2	23
分散液 6-(1)	乙酸乙酯	0.649	15.8	5.3	7.2	18.2
分散液 8-(1)	四氢呋喃	1.83	16.8	5.7	8.0	19.4
分散液 9-(1)	丙酮	1.119	15.5	10.4	7.0	20.1
分散液 10-(1)	1-丁醇	0.136	16.0	5.7	15.8	23.1
分散液 11-(1)	丁基卡必醇乙酸酯 (二乙二醇 单丁醚乙酸酯)	0.307	16.0	4.1	8.2	18.4
分散液 12-(1)	甲醇	0.223	15.1	12.3	22.3	29.7
分散液 14-(1)	二甲基甲酰胺	1.692	17.4	13.7	11.3	24.9
分散液 15-(1)	1,4-二噁烷	1.588	19.0	1.8	7.4	20.5
分散液 16-(1)	异丙醇	0.155	15.8	6.1	16.4	23.5
分散液 17-(1)	苯甲腈	1.861	17.4	9	3.3	19.8
分散液 18-(1)	1-环己基-2-吡咯烷酮	1.626	18.2	6.8	6.5	20.5
分散液 20-(1)	甲基异丁酮	0.131	15.3	6.1	4.1	17.0

[0115] [表4]

[0116]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm)	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )
分散液 21-(1)	2-乙氧基乙醇	0.492	16.2	9.2	12.3	22.3
分散液 22-(1)	3-戊酮 (二乙基酮)	0.602	15.8	7.6	4.7	18.2
分散液 23-(1)	碳酸二甲酯	0.222	15.5	8.6	9.7	20.2
分散液 24-(1)	乙酸丁酯	0.299	15.8	3.7	6.3	17.4
分散液 25-(1)	乳酸乙酯	0.531	16.0	7.6	12.5	21.7
分散液 26-(1)	二乙二醇二甲醚	1.782	15.8	6.1	9.2	19.2
分散液 27-(1)	N,N'-二甲基丙基脒	1.587	17.8	9.5	9.3	22.2
分散液 28-(1)	茴香醚	0.415	17.8	4.1	6.8	19.4
分散液 35-(1)	乳酸丁酯	1.674	15.8	6.5	10.2	19.8
分散液 37-(1)	苯乙酮	0.351	19.6	8.6	3.7	21.7

[0117] [表5]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm )	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	
	分散液 2-(2)	乙醇	0.696	15.8	8.8	19.4	26.6
	分散液 3-(2)	环己酮	0.14	17.8	6.3	5.1	19.6
	分散液 8-(2)	四氢呋喃	0.236	16.8	5.7	8	19.4
	分散液 9-(2)	丙酮	0.29	15.5	10.4	7	20.1
	分散液 10-(2)	1-丁醇	0.158	16	5.7	15.8	23.1
	分散液 12-(2)	甲醇	0.333	15.1	12.3	22.3	29.7
[0118]	分散液 14-(2)	二甲基甲酰胺	0.145	17.4	13.7	11.3	24.9
	分散液 16-(2)	异丙醇	0.437	15.8	6.1	16.4	23.5
	分散液 18-(2)	1-环己基-2-吡咯烷酮	1.614	18.2	6.8	6.5	20.5
	分散液 25-(2)	乳酸乙酯	0.327	16	7.6	12.5	21.7
	分散液 26-(2)	二乙二醇二甲醚	0.299	15.8	6.1	9.2	19.2
	分散液 27-(2)	N,N'-二甲基丙烯基脒	0.275	17.8	9.5	9.3	22.2
	分散液 29-(2)	二甲基亚砜	0.489	18.4	16.4	10.2	26.6
	分散液 30-(2)	乙二醇	1.66	17	11	26	32.9
	分散液 31-(2)	水	0.867	15.5	16	42.4	47.9
	分散液 34-(2)	$\gamma$ -丁内酯(GBL)	0.159	19	16.6	7.4	26.2

[0119] [表6]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm)	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	
	分散液 3-(3)	环己酮	0.848	17.8	6.3	5.1	19.6
	分散液 9-(3)	丙酮	0.219	15.5	10.4	7	20.1
[0120]	分散液 18-(3)	1-环己基-2-吡咯烷酮	1.583	18.2	6.8	6.5	20.5
	分散液 25-(3)	乳酸乙酯	1.596	16	7.6	12.5	21.7
	分散液 27-(3)	N,N'-二甲基丙烯基脒	0.496	17.8	9.5	9.3	22.2
	分散液 32-(3)	乙腈	0.614	15.3	18	6.1	24.6

[0121] [表7]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm)	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	
[0122]	分散液 7-(1)	甲苯	0.002	18.0	1.4	2.0	18.2
	分散液 13-(1)	邻二甲苯	0.001	18.6	1.0	4.1	18.0
	分散液 19-(1)	二乙醚	0	14.5	2.9	5.1	15.8
	分散液 36-(1)	二苯醚	0.009	17.4	3.7	7.4	19.2

[0123] [表8]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm)	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	
	分散液 1-(2)	苯醇	0.01	18.4	6.3	13.7	23.7
	分散液 4-(2)	甲乙酮	0.002	16.0	9.0	5.1	19.0
[0124]	分散液 5-(2)	1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	0.076	18	12.3	7.2	23
	分散液 15-(2)	1,4-二噁烷	0.04	19	1.8	7.4	20.5
	分散液 17-(2)	苯甲腈	0.022	17.4	9	3.3	19.8
	分散液 21-(2)	2-乙氧基乙醇	0.09	16.2	9.2	12.3	22.3
	分散液 35-(2)	乳酸丁酯	0.06	15.8	6.5	10.2	19.8

[0125] [表9]

	分散介质	吸光度 @S22 (1200nm)	色散项 $\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	极性项 $\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	氢键项 $\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	
	分散液 1-(3)	苯醇	0.003	18.4	6.3	13.7	23.7
	分散液 4-(3)	甲乙酮	0.001	16	9	5.1	19
	分散液 5-(3)	1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	0.023	18	12.3	7.2	23
	分散液 8-(3)	四氢呋喃	0.013	16.8	5.7	8	19.4
[0126]	分散液 14-(3)	二甲基甲酰胺	0.025	17.4	13.7	11.3	24.9
	分散液 15-(3)	1,4-二噁烷	0.016	19	1.8	7.4	20.5
	分散液 17-(3)	苯甲腈	0.008	17.4	9	3.3	19.8
	分散液 23-(3)	碳酸二甲酯	0.009	15.5	8.6	9.7	20.2
	分散液 26-(3)	乙二醇二甲醚	0.097	15.8	6.1	9.2	19.2
	分散液 29-(3)	二甲基亚砷	0	18.4	16.4	10.2	26.6
	分散液 33-(3)	邻苯二甲酸二甲酯	0.005	18.6	10.8	4.9	22.1
	分散液 34-(3)	$\gamma$ -丁内酯(GBL)	0.034	19	16.6	7.4	26.2

[0127] 由表3~6可知:若将特定的纤维素衍生物与汉森溶解度参数的色散项、极性项和氢键项、以及希尔德布兰德溶解度参数为特定范围的分散介质加以组合,且光路长度为2mm时的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上,则能够得到良好分散的分散液。

[0128] 另一方面,根据表7~9,将特定的纤维素衍生物与汉森溶解度参数的色散项、极性项和氢键项、以及希尔德布兰德溶解度参数不在特定范围内的分散介质组合而得的分散液或者光路长度为2mm时的第二带间跃迁的吸光度小于0.1的分散液无法良好地分散碳纳米管。

[0129] 将分散液1~37的评价的汇总示于下述表10、11。需要说明的是,关于评价的基准,将光路长度为2mm时的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上的样品记作○,将该吸光度小于0.1的样品记作×,将无法测定的样品记作“-”。在实施例的分散条件中,若光路长度为2mm时的第二带间跃迁的吸光度约为1.9,则相当于所投入的碳纳米管全部发生了分散。此外,如果光路长度为2mm时的第二带间跃迁的吸光度为0.1以上,则相当于能够得到约5%以上的分散收率。需要说明的是,“分散收率”是表示相对于添加至分散介质中的碳纳米管的量,碳纳米管在分散介质中分散至何种程度的比例。具体而言,将碳纳米管完全分散在分散介质中时的第二带间跃迁的吸光度设为100%时,由各分散介质的第二带间跃迁的吸光度的比例来计算。

[0130] [表10]

[0131]

	分散介质	(1)	(2)	(3)
分散液 1	苯醇	○	×	×
分散液 2	乙醇	○	○	—
分散液 3	环己酮	○	○	○
分散液 4	甲乙酮	○	×	×
分散液 5	1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)	○	×	×
分散液 6	乙酸乙酯	○	—	—
分散液 7	甲苯	×	—	—
分散液 8	四氢呋喃	○	○	×
分散液 9	丙酮	○	○	○
分散液 10	1-丁醇	○	○	—
分散液 11	丁基卡必醇乙酸酯 (二乙二醇 单丁醚乙酸酯)	○	—	—
分散液 12	甲醇	○	○	—
分散液 13	邻二甲苯	×	—	—
分散液 14	二甲基甲酰胺	○	○	×
分散液 15	1,4-二噁烷	○	×	×
分散液 16	异丙醇	○	○	—
分散液 17	苯甲腈	○	×	×
分散液 18	1-环己基-2-吡咯烷酮	○	○	○
分散液 19	二乙醚	×	—	—
分散液 20	甲基异丁酮	○	—	—

[0132]

[表11]

[0133]

	分散介质	(1)	(2)	(3)
分散液21	2-乙氧基乙醇	○	×	-
分散液22	3-戊酮(二乙基酮)	○	-	-
分散液23	碳酸二甲酯	○	-	×
分散液24	乙酸丁酯	○	-	-
分散液25	乳酸乙酯	○	○	○
分散液26	二乙二醇二甲醚	○	○	×
分散液27	N,N'-二甲基丙烯基脒	○	○	○
分散液28	茴香醚	○	-	-
分散液29	二甲基亚砷	-	○	×
分散液30	乙二醇	-	○	-

分散液31	水	-	○	-
分散液32	乙腈	-	-	○
分散液33	邻苯二甲酸二甲酯	-	-	×
分散液34	γ-丁内酯 (GBL)	-	○	×
分散液35	乳酸丁酯	○	×	-
分散液36	二苯醚	×	-	-
分散液37	苯乙酮	○	-	-

[0134] 这样,本发明的一个实施方式的分散液能够使碳纳米管高收率地分散在有机溶剂中。

[0135] (分散性的评价2)

[0136] 关于以下的碳纳米管,分别与分散液15-(1)同样地使用乙基纤维素和1,4-二噁烷来制作分散液。需要说明的是,变更乙基纤维素的添加量,制作各种浓度的分散液。

[0137] HiPco:Nanointegris公司制细径/单层碳纳米管

[0138] PT:Raymor Industries公司制PlasmaTubes单层碳纳米管

[0139] AD:Sigma-Aldrich公司制698695单层碳纳米管

[0140] Tuball:OCSiAl公司制Tuball单层碳纳米管

[0141] 利用吸光光度计(岛津制作所、UV3600Plus)来测定通过将上述分散液在与(分散性的评价1)相同的条件下离心分离而得到的上清液的75体积%的吸收光谱。

[0142] 将结果示于图1。图1的纵轴表示分散液的吸光度,横轴表示观测波长。第二带间跃迁的吸光度与已分散的碳纳米管的浓度成比例。对于任意的碳纳米管而言,这些分散液均能够确认到第二带间跃迁的吸光度的峰。即有通过本发明的一个实施方式所述的分散液,能够使碳纳米管分散在有机溶剂中的启示。

[0143] 产业上的可利用性

[0144] 本发明的一个方式能够适合地利用于分散有碳纳米管的墨和糊剂的制造。

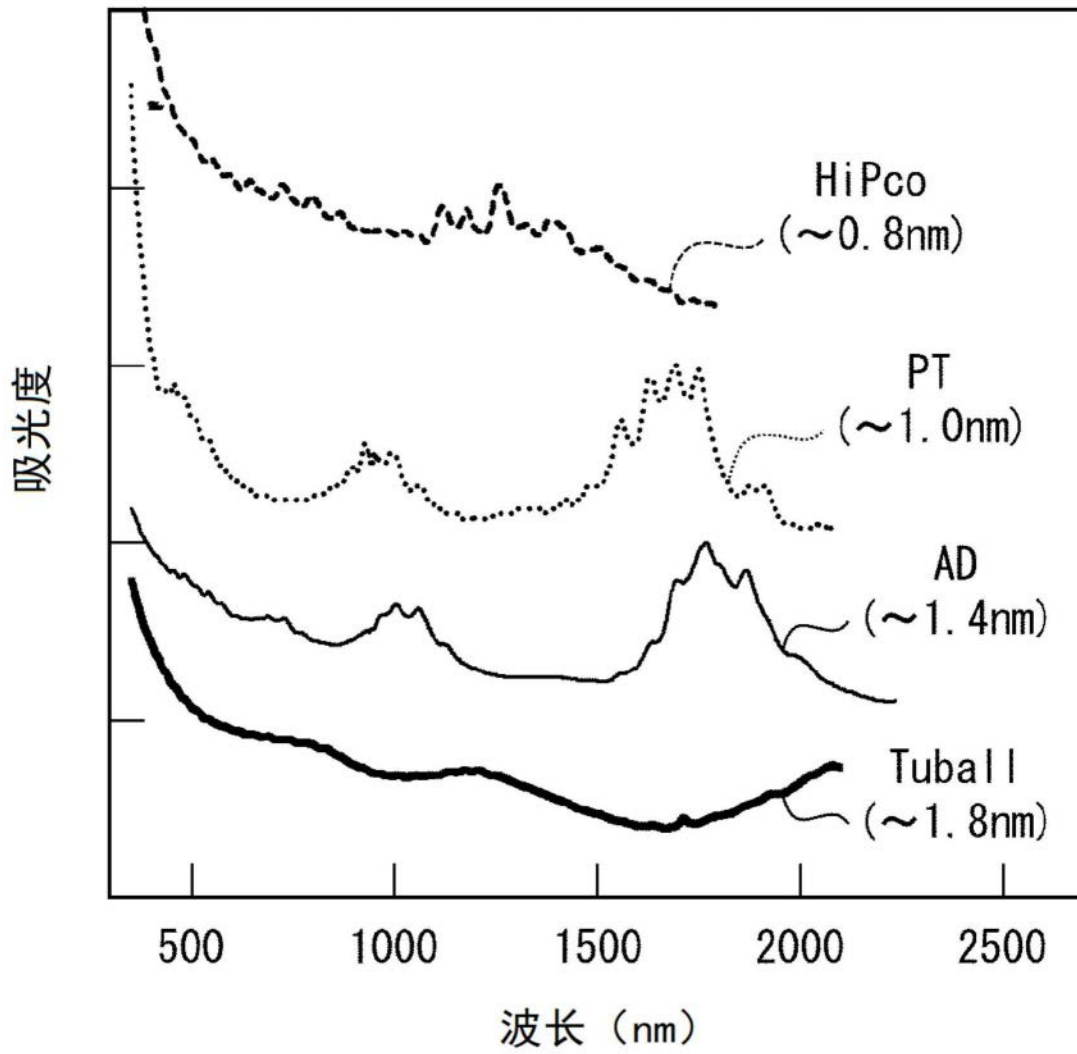


图1