単層カーボンナノチューブ－TUBALL™ MATRIXを用いた導電・着色可能なシリコーン材料

楠本化成㈱
添加剤事業部　国際営業本部

シリコーン材料はその優れた耐化学薬品性や－55℃から300℃という広範囲な耐熱性，耐水，耐オゾン，耐UV性に優れた材料のため，広範囲に使用されている。電子材料，自動車・航空機産業の様な，いわゆる「ハイテク市場」向けや医療機器，建設資材，エネルギーソースや一般消費財向けに対してこの卓越した性能に電気導電性を付与するという開発が急速に高まり，2022年までには全世界において260億米ドル規模のプロジェクトがあると考えられている[1]。しかしながらこれらの要求性能を満たすためには多数の「落とし穴」と「障害」を克服する必要があるといえる。

シリコーンゴムに対して導電特性を付与するためにはコンパウンディング過程において導電性フィラーを配合する必要がある。最も一般的に使用される導電性フィラーはカーボンブラック，カーボンファイバー，銅粉，銀粉そして黒鉛塗布ニッケル粉である。これらの材料は導電性をもたらす半面，シリコーンゴムに対して可撓性や弾性については「トレードオフ」の関係にあり，結果最終製品のライフサイクルに対して悪影響を及ぼすことがある。

従来型のカーボンベースの導電剤は高濃度になれば最終製品に対して灰色がかった色味を付与することになる。これは導電性シリコーンの応用事例に対して悪影響をもたらす。さらにその添加量が商品の寸法や設計に負の影響をもたらし，より高価なフィラーを選択せざるを得ないという状況に陥る。

カーボンナノチューブは炭素の同素系材料の一つであり導電性シリコーンに対してより効果的で耐久性があり，無理なく利用可能であることをもたらす最も革新的な技術であると考えられている。似た名前であるが，多層カーボンナノチューブと，単層カーボンナノチューブはその材料特性，利点，ハンドリングにおいて本質的に異なる材料である。事実，単層カーボンナノチューブは1原子の厚みのグラフェンシートを筒状にした材料であり，極めて高いアスペクト比である。

極低濃度の単層カーボンナノチューブを用いることにより透明かつ着色可能な製品の生産が可能になり，従来型のカーボン材料に起因する灰色がかった色味をもたらすこともない。これは着色シリコーン材料における帯電防止性付与が必要という点では大きな可能性を秘める。

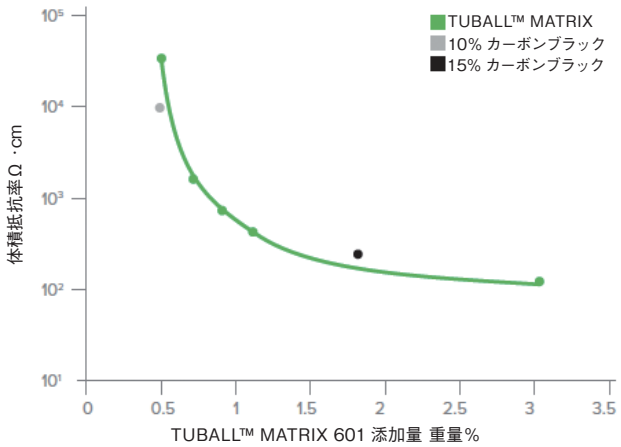
さらに，単層カーボンナノチューブの可撓性は三次元ネットワークを系中で絡み合うことにより形成できるとも言える。材料マトリックス中のこのナノチューブの「グリッド」は均一で永久的な導電性をもたらすだけでなく，成分中の粒子同士のつながりを強めることによりそれらの移動度を低減させることが可能なことから耐摩耗性，耐引裂性の向上という利点もある。

楠本化成株式会社は2017年5月31日，現時点でルクセンブルグを本社とした世界最大の単層カーボンナノチューブグローバル製造企業であるOCSiAl（オクサイアル）社と日本国内における総代理店契約を締結し現在拡販中である。

OCSiAl社ではTUBALL™単層カーボンナノチューブについて製造販売を実施中である。ただ

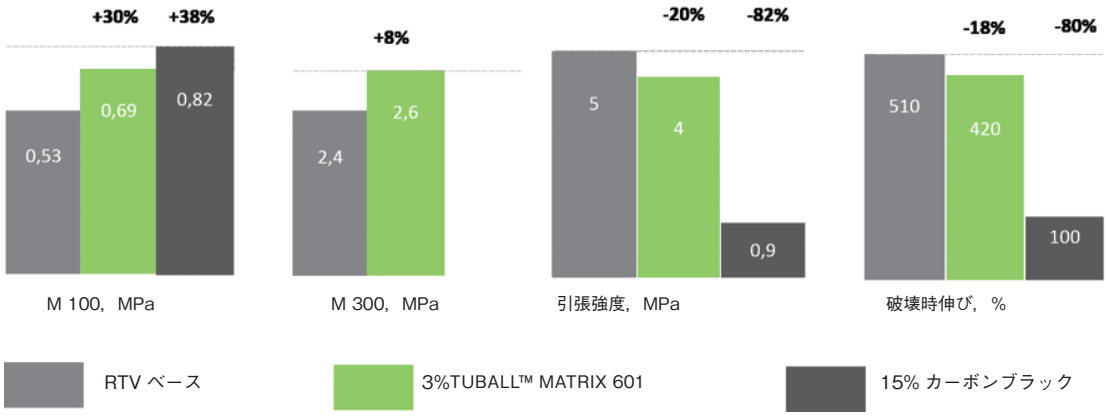
第１表　シリコーン用途向けの TUBALL™ シリーズの商品群

商品名	溶媒または担体	TUBALL™ 含有量 /%	応用例・適用樹脂系
TUBALL™ SWCNT 80%	なし	100	すべてのご用途
TUBALL™ MATRIX 601	ポリジメシルシロキサン	10	LSR, RTV
TUBALL™ MATRIX 602	ビニルエーテル末端 ポリジメシルシロキサン	10	LSR, RTV, HCR
TUBALL™ MATRIX 605	ビニルエーテル末端 シリコーンガム	5	HCR



*Measurements conducted according to ASTM D991 standard.

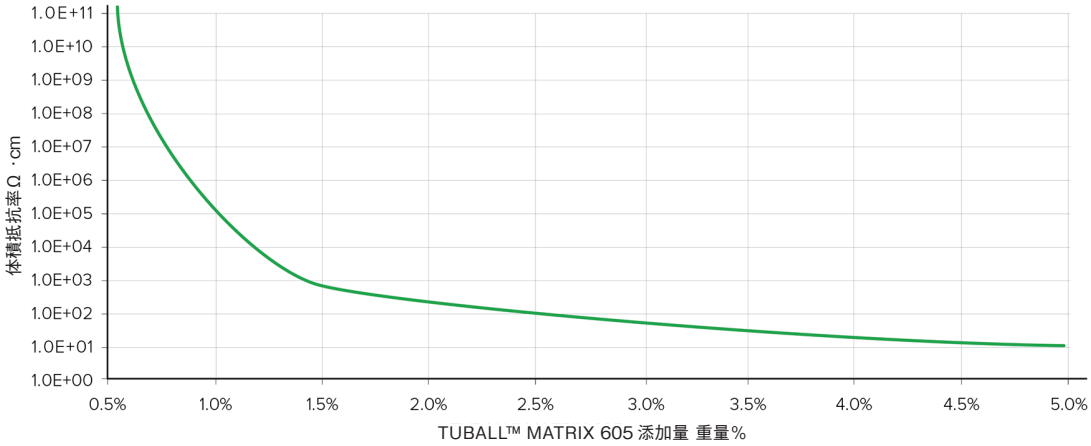
第１図　種々の濃度における単層カーボンナノチューブとカーボンブラックを含有シリコーンの体積抵抗率比較



第２図　単層カーボンナノチューブとカーボンブラックを含有する材料と未添加の材料におけるシリコーン化合物の機械的特性比較

第２表　単層カーボンナノチューブとカーボンブラックを含有する材料と未添加の材料におけるシリコーン化合物の特性全体の比較

添加剤種類	濃度，%	引張強度，MPa	M50, MPa	M100, MPa	M200, MPa	M300, MPa	破壊時伸び %
なし（ベース材料）	0	5.34	0.314	0.53	1.27	2.39	510.3
TUBALL™ MATRIX 601	0.5	5.62	0.33	0.58	1.44	2.8	468
	0.7	5.52	0.39	0.68	1.62	3.08	441
	0.9	5.62	0.35	0.6	1.43	2.74	477
	1.1	4.77	0.37	0.64	1.49	2.82	422
	3	4.38	0.42	0.69	1.45	2.63	420
	5	4.64	0.57	0.87	1.72	3.03	402
カーボンブラック	10	1.845	0.253	0.61	1.43	–	260
	15	0.9	0.38	0.82	–	–	100



第３図　単層カーボンナノチューブの添加量による HCR 体積抵抗率

し粉末状の単層カーボンナノチューブは使い勝手が悪く，本来の性能を発揮させるには必ずしも良好な商品形態とは言えないため，各種のシリコーン材料とブレンドを実施した TUBALL™ MATRIX 600 シリーズを展開している。第１表にはその商品群を示す。

次に実際の試験例について示す。

成分 A を Neuksai RTV 230，成分 B を Neukasi crosslinker A149 として２液 RTV シリコーンを用いて複合材料を作成。

単層カーボンナノチューブを含む複合材料について，TUBALL™MATRIX 601 は成分 A 中にオーバーヘッドスターラーを用いて 2000rpm，30 分間分散し配合。その後，成分 B を加えて同様のスターラーで 1000 rpm で混合添加。完成した複合材料を数分間真空中に設置し室温で硬化。

第２の複合材料として，Cabot 社の導電性カーボンブラックである VULCAN®VXC72R を使用。成分 A に半分量のカーボンブラックを添加，オーバーヘッドスターラーを用いて 500rpm，20 分間分散。別の半分量のカーボンブラックを成分 B 中に同様の方法で分散。両方の成分をオーバーヘッドスターラーで 500rpm，20 分間混合，真空下で 1-2 分静置し硬化。加硫は室温，標準時間で実施。

最終的な化合物の体積抵抗率は ASTM D991（導電性および帯電防止製品のゴム特性 – 体積抵抗率の標準試験法）による４端子法で測定。これらの結果を第１図に示す。

導電性添加物に対する材料の機械的特性の硬化を評価するために，両方の化合物がASTM D412（加硫ゴムおよび熱可塑性エラストマーの標準試験法－張力）により促成を実施（第2図）

0.3%の単層カーボンナノチューブ添加シリコーン材料と15%のカーボンブラック添加のそれを100%のび時のモデュラスはそれぞれ30%, 54%である。0.3%単層カーボンナノチューブは引張強度, 破壊時伸びへの最小の影響であるが, 15%カーボンブラックは80%以上の変化がある。

科学的ブレークスルーより市場での成功例

産業スケールにおける生産方法の発明により得られるSWCNTと，SWCNTと担体を複合化するOCSiAl社の技術が上市商品に導。SWCNTが配合化されている高性能液状シリコーン樹脂を電磁波シールド（EMI），ガスケット，シーラント，導電性塗料，密着改良プライマー，ケーブルアクセサリー，導電性繊維，粘着剤向けに商品が立ち上げられ，すでに良好な結果となる。

SWCNTはケーブルアクセサリー，印刷ローラー，導電性シート，ガスケット，キーパッド，一般消費材の様なHCRベース材料中で利用される数多くのアプリケーション例で利用されている。

SWCNT導入前は10-40%のカーボンブラックを添加する必要があるが，機械的特性の低下や電気導電性の不足，商品からのカーボンブラック脱落の懸念がある。0.6-5%のTUBALL™単層カーボンナノチューブの導入により，$10\text{-}10^{11}$ Ω・cmの体積抵抗率を実現可能（第3図）。

さらにその他の物性に負の影響を持つカーボンブラックと比較して, TUBALL™単層カーボンナノチューブはホストシリコーン材料の機械的特性を改良・製造プロセスを単純化する。

1 April 2017, Grand View Research. Market study: “Conductive Silicone Rubber Market Analysis and Segment Forecasts To 2025”; p 53

［問合せ］楠本化成㈱
東京　TEL：03-3292-8685
（添加剤事業部　営業本部）
03-3292-8687
（国際営業本部）
大阪　TEL：06-6452-2011
E-mail：info_TUBALL@kusumoto.co.jp