

自動車用 Silicone Materials for Automobiles シリコーン材料

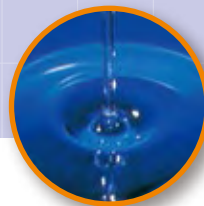


CONTENTS

☼☼☼ イン트로ダクション シリコーンゴムの特長/各種ゴムとの特性比較	P2
☼☼☼ アプリケーション	P4
☼☼☼ 自動車用オイル、オイル2次製品	P6
☼☼☼ 自動車用エラストマー材料	P8
☼☼☼ 自動車用シリコーンエラストマー材料 –エアバッグへの応用–	P10
☼☼☼ 車載用放熱材料	P12
☼☼☼ 自動車用LIMS材料	P14

ShinEtsu

信越シリコーン



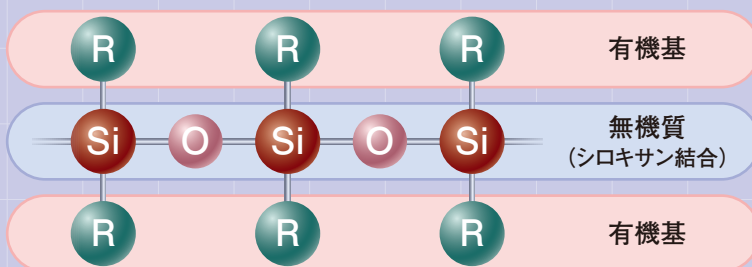
自動車技術の進化の カギを握る「シリコーン」

シリコーンは、無機と有機の特性を兼ね備え、耐熱性、耐寒性、撥水性、消泡性、接着性、離型性、電気絶縁性など、数多くの性質を併せ持った高機能樹脂です。そのため、さまざまな用途に使用され、安全性、信頼性の向上、小型・軽量化、環境対応など、自動車技術の進化のカギを握る製品として注目されています。

シリコーンゴムの基本的な特長

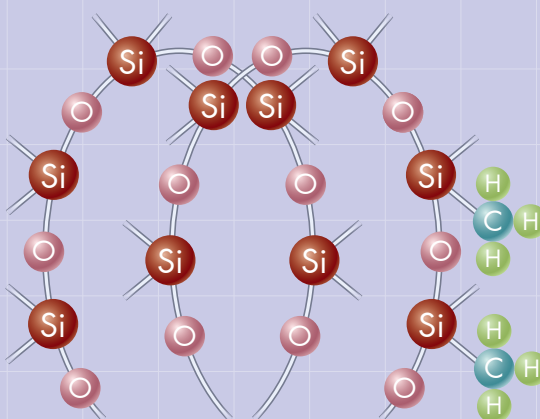
シロキサン結合による特長 > ●耐熱性 ● 耐候性 ● 化学的安定性 ● 電気絶縁性

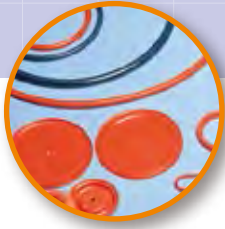
シリコーンは、無機質のシロキサン結合(-Si-O-Si-)が主鎖で、側鎖に有機基がつながった構造をしています。シロキサン結合は、ガラスや石英などの無機物と同じ構造で、有機ポリマーの主鎖であるC-C結合やC-O結合よりも結合エネルギーが非常に大きいのです。そのため、200℃という高温になってもその結合が壊れることなく、化学的に安定しており、耐熱性、耐候性に優れています。



分子構造による特長 > ●撥水性 ● 離型性 ● 耐寒性 ● 温度依存性が小さい

ジメチルシリコーンの分子構造は、Si-O結合が6個で1回転する“らせん構造”をしており、柔軟性に富んでいます。シリコーンポリマーの表面は、水になじみにくいメチル基(有機質)で覆われており、表面エネルギーが低いのです。この分子構造に由来するのが、耐寒性・撥水性・離型性・温度依存性が小さいなどの性質で、シリコーンならではのユニークな特長です。

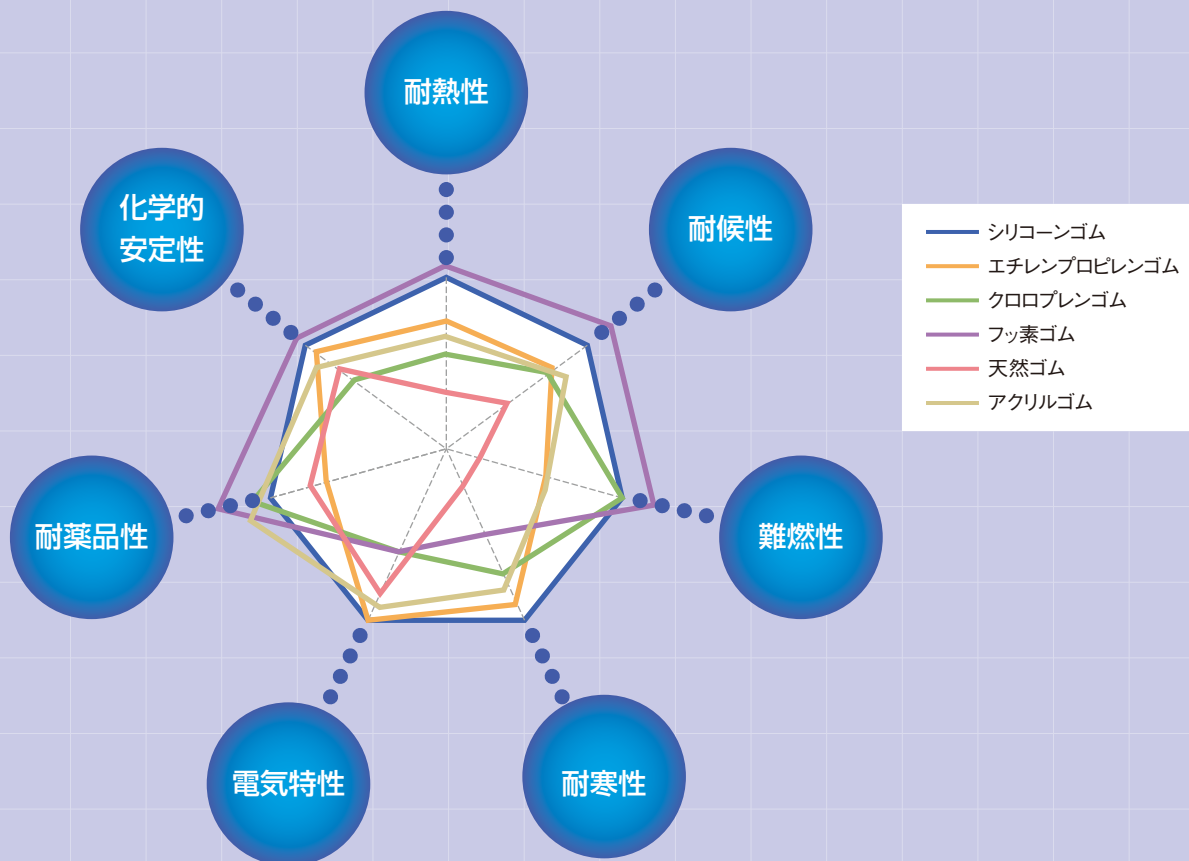




シリコンゴムを基準とした各種ゴムとの特性比較

シリコンゴムは、分子構造上、シロキサン結合(-Si-O-Si-)を主骨格としており、結合エネルギーが大きく非常に安定しています。

そのため、一般の有機系ゴムに比べ、優れた耐熱性、電気絶縁性、化学的安定性などを有しています。



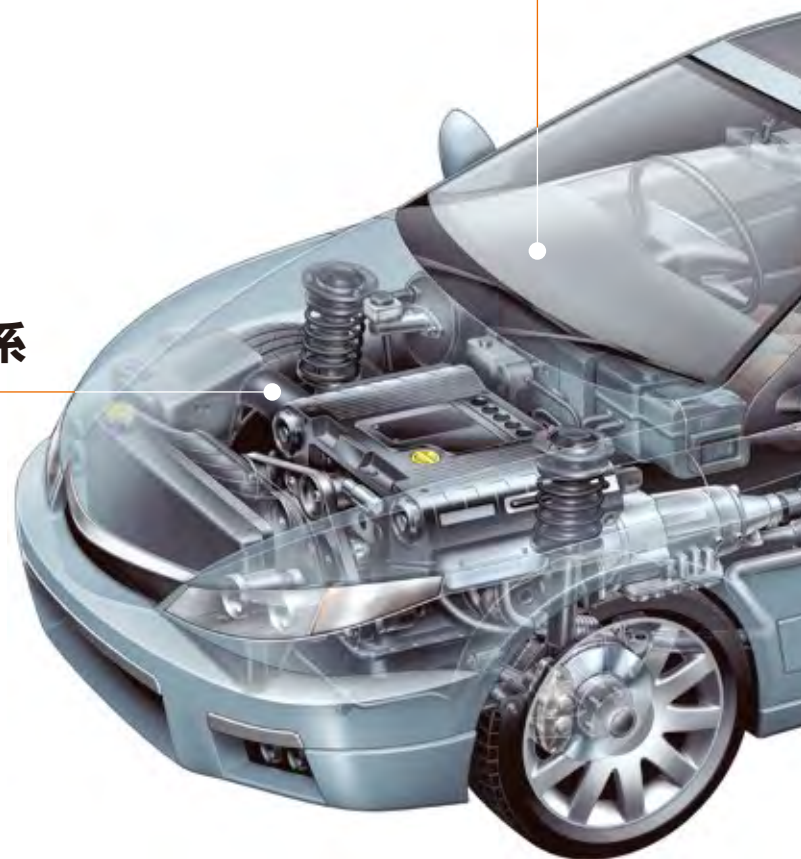


電装系

- 電気・電子部品の接着・放熱
(温度・圧力・エアフロメーター・ABSセンサー・エンジン/EPSのECUなど)
- 電気・電子部品の封止・保護など
(温度・圧力・エアフロメーター・ABSセンサー・エンジン/EPSのECUなど)
- イグニッションケーブル
- スパークプラグブーツ
- DLIプラグキャップ
- DLI用レインカバーシール
- インバータ・DC-DCコンバータの封止・放熱
- LEDヘッドランプの放熱
- センサー類の保護チューブ
- 各種ハーネスの端末処理

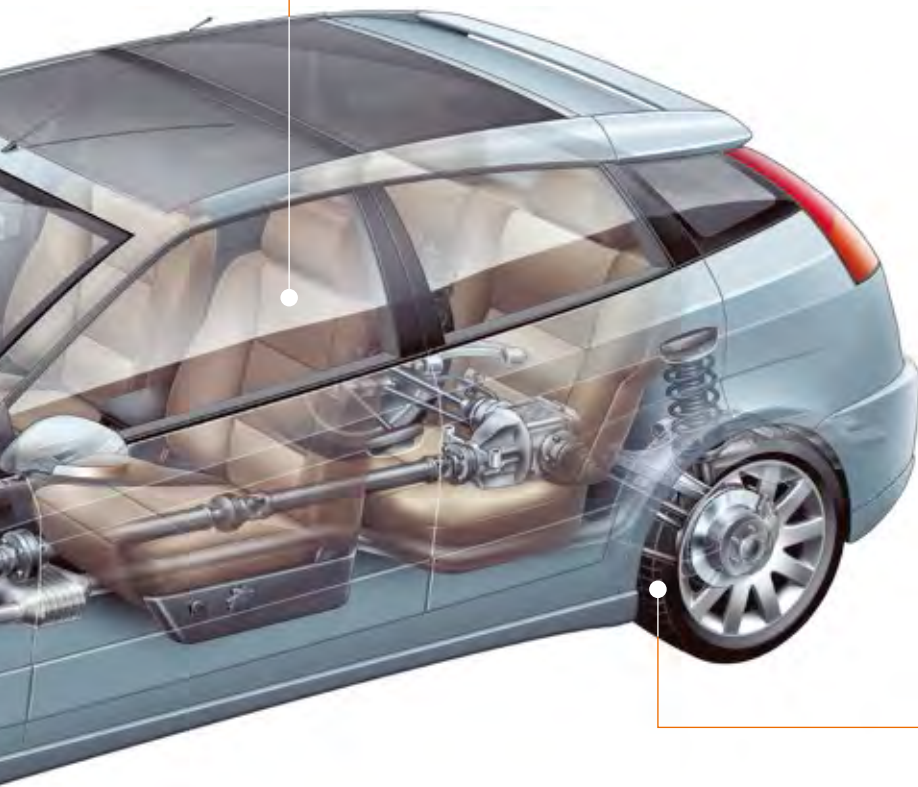
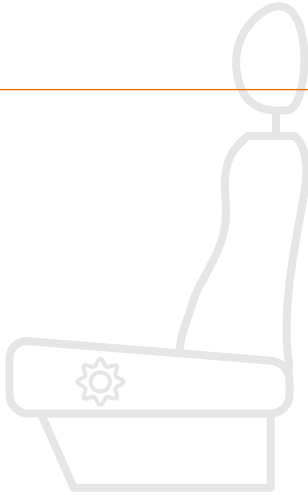
エンジン回り・駆動系

- ファンカップリングオイル
- ビスカスカップリング用オイル
- 各種部品の潤滑
- 各種ガスケットのシール
- オイルシール
- O-リング
- ダイヤフラム
- コネクター
- 各種耐熱ホース
- 等速ジョイントホース



内外装

- 計器の防振油
- 内装部品のダンパー材料
- シートベルト潤滑剤
- ウェザーストリップコーティング剤
- 合成皮革シートの加工や改質
- 自動車塗料の添加剤
- プラスチックのハードコート剤
- 内外装各部の接着・シール
- 自動車部品の試作型取り母型
- ドアストッパー



足回り

- ブレーキ部品の潤滑
- タイヤ空気圧センサー
- タイヤのつや出し剤
- エコタイヤの改質剤



その他

- エアバック布のコーティング
- ガラスの撥水剤
- カーワックス原料
- カーオーディオの防振材料
- 燃料タンクの周辺部品
- クイックコネクターのO-リング



自動車用オイル、オイル2次製品

安全性、快適性、省エネルギーの向上など、自動車技術の開発は止まることなく続けられています。シリコンは、これまでも数多く自動車材料として採用され、最新技術に即して新しいニーズに適合した製品開発も行われています。今回はシリコンオイル・オイル2次製品を中心に、代表的な応用例を紹介します。

はじめに

近年、自動車業界では環境に優しく安全で快適な空間を実現すべく、低燃費化、軽量化、ナビ・センサー類の充実が進んでいる。今回、シリコンオイル、オイル2次製品（エマルジョン、オイルブレンド品）がどのような個所に使用されているかを、オートケミカル材料、部品製造時の副資材まで広げて紹介する。

1. 車載材料

1-1. センサー内封入材、ダンパー材

KF-96

ジメチルシリコンオイル（KF-96）は、従来から車体用ワックスの艶出し剤、ラバーダンパー封入材、メーターダンパー材として使用されてきた。最近では各種センサーの封入材、座席シート用ダンパー材など、用途を広げている。

1-2. 動力伝達部品用（ファンカップリングなど）

KF-967、KF-9006

ジメチルシリコンオイルに耐熱向上剤を添加し、酸化安定性を高めた耐熱性シリコンオイルであり、ファンカップリングオイルなどトルク伝達用、車載用熱媒体として使用されている（表1）。

1-3. 合成皮革シート用改質剤

両末端カルビノール変性オイル

片末端ジオール変性オイル

各種カルビノール変性シロキサンはウレタン合成皮革シートの滑り性、風合いの向上に効果を発揮する。両末端カルビノールタイプ（KF-6001、KF-6002、KF-6003）は耐寒性、風合い改良に、片末端ジオール変性タイプ（X-22-176シリーズ）は滑り性向上に効果を示す。

1-4. ウェザーストリップコーティング剤

X-32-1291

X-32-1291は溶液タイプのスポンジ系ウェザーストリップゴム用コーティング剤であり、耐摩耗性に優れ、かつ窓の開閉時に生ずるキシミ音などを防止することができる。

1-5. タイヤ、各種ゴム改質剤

KBE-846

シリカ配合タイヤは、低燃費化および濡れた路面でのグリップ性能が向上することは知られている。しかし、耐摩耗性が悪く実用化には至らなかった。その後、スルフィドシランがシリカ配合タイヤの欠点である耐摩耗性を改良できること

から注目され、KBE-846が開発された。

1-6. プラスチック、ゴム改質剤

マスターペレット、アクリルシリコンパウダー

シリコンマスターペレットは、各種樹脂に高重合度のシロキサンを30～50質量%配合したペレット状の製品であり、これを各種樹脂に0.1～2%程度分散させることにより、金型離型性を向上させ成形スピードを速くできる。またシリコンが徐々にブリードアウトし、潤滑性を持続させる。アクリルシリコンパウダーは塩ビ樹脂やEPDM、その他合成樹脂との相溶性に優れ、表面に配向したシリコン成分により、摺動性、耐ブロッキング性、耐摩耗性、摺動時の異音抑制に効果を発揮する（写真1、2）。

2. オートケミカル材料、その他

2-1. ガラス撥水剤

X-24-9418

フッ素シリコン撥水剤（X-24-9418）は、フッ素シリコンのイソプロピルアルコール溶液であり、各種基材に処理することにより、常温で撥水性、撥油性、離型性、防汚性に優れた均一な被膜を形成する（表2）。

表1 ファンカップリング用シリコンオイル

項目	製品名	KF-967	KF-9006
外観		黄褐色透明液体	黄褐色液体
粘度 25℃	mm ² /s	1,000～15,000	6,000～20,000
特長		密閉系用 粘度温度特性良好	密閉系用 耐熱性良好
ベースオイル構造		ジメチルシリコン	メチルフェニルシリコン
耐熱向上剤		芳香族アミン	芳香族アミン

（規格値ではありません）

表2 ガラス撥水剤

項目	製品名	X-24-9418
外観		無色透明液体
粘度 25℃	mm ² /s	2.8
比重 25℃		0.794
有効成分	%	3
希釈溶剤		イソプロピルアルコール
水接触角*		105°
ヘキサデカン接触角*		55°
水落下角度*		15°

*ガラス基板上、室温1日乾燥後

（規格値ではありません）

写真1

アクリルシリコンパウダーの電子顕微鏡写真

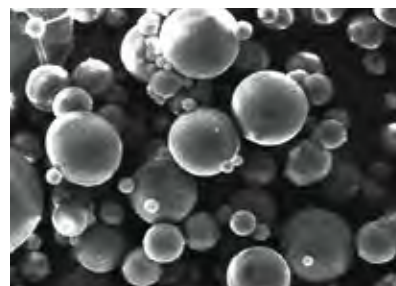


写真2 シリコンマスターペレット



表3 ゴム、プラスチック用離型剤

項目	製品名	KM-862T	KM-740T	KM-742T	KM-722T	KM-244F
外観		乳白色液体	乳白色液体	乳白色液体	乳白色液体	淡黄色液体
有効成分	%	60	38	28	30	100
pH		4.0	6.0	6.0	7.0	—
イオン性		ノニオン	ノニオン	ノニオン	ノニオン	—
特長		高粘度ジメチルシリコーン エマルジョン	低粘度ジメチルシリコーン エマルジョン	低粘度ジメチルシリコーン エマルジョン	中粘度ジメチルシリコーン エマルジョン(キシレン含有)	ポリエーテルシリコーン

(規格値ではありません)

2-2. カーワックス、洗車用洗剤

ジメチルシリコーンオイル(KF-96)は車体用ワックスの艶出し剤のほか、最近ではタイヤの艶出し剤としても使用されている。さらに、被膜の耐久性向上を目的に、高分子量シリコーンレジン配合品(KF-9021、KM-9717)、アクリルシリコーン配合品(X-22-8000、8100番シリーズ)を複合するケースも出てきた。

洗車機のワックス成分としては、アミノシリコーンエマルジョンなど、アミノ基による車体への吸着性を付与したシリコーンが使用されている。(Polon MF-14EC、X-52-800番シリーズ)

2-3. タイヤ、各種ホース、アルミダイキャスト用離型剤

タイヤ、ラジエーターホース、ヒューエルホースなどゴム用離型剤としてシリコーンエマルジョンが使用されている(表3)。また、アルミダイキャスト

表4 アルミダイキャスト用離型剤

項目	製品名	X-22-1877	X-52-8051	シルキャスト-U
外観		淡黄色透明液体	乳白色液体	乳白色液体
有効成分	%	100	50	32
特長		アルキル・ アラルキルシリコーン	アルキル・アラルキルシリコーン 弱アニオン エマルジョン	アルキルシリコーン 弱アニオン エマルジョン

(規格値ではありません)

ト用離型剤としては、アルキル変性オイル、アルキル・アラルキル変性オイルまたそのエマルジョンが使用されている(表4)。

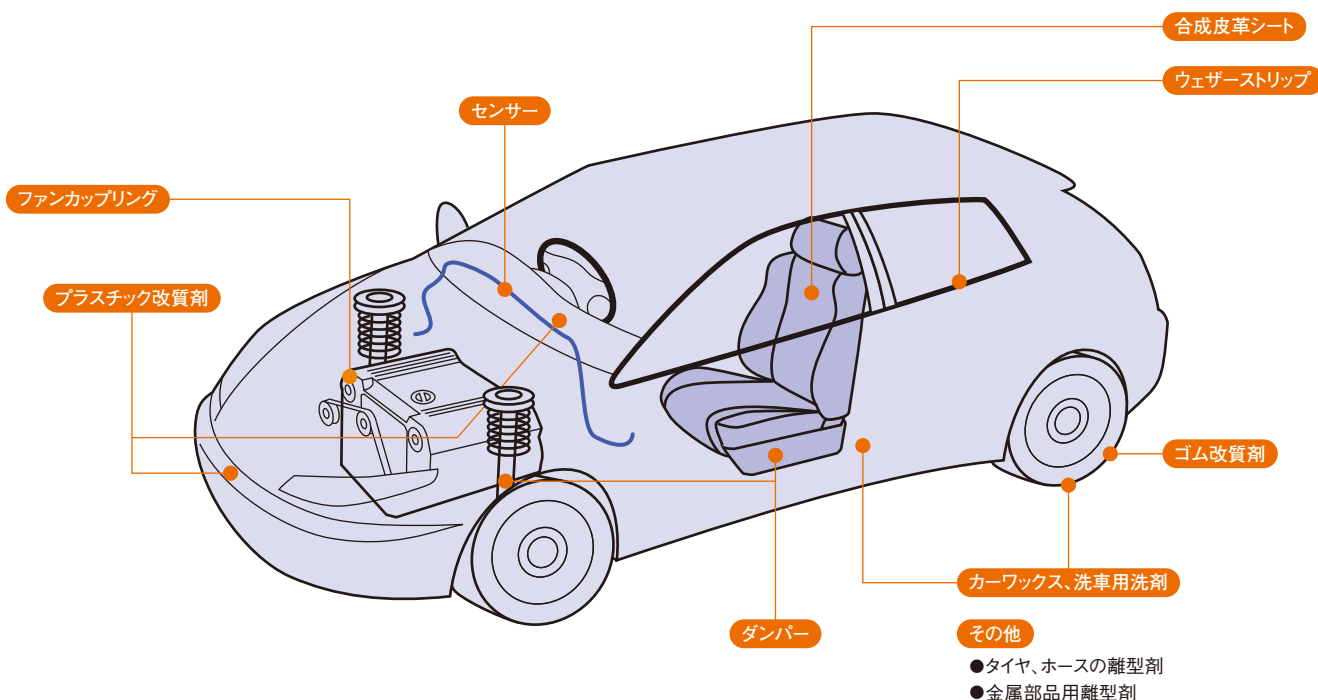
おわりに

自動車は機械、電気・電子部品、繊維、プラスチックなどの最先端複合体であり、しかもそれらパーツは10年以上の過酷な耐久性を要求されることから、現在開発を進めている材料、搭載が進んでいる材料は、ほとんどがタイアップし

て開発を進めている状況であり、本誌に掲載できないのが事実です。

今後さらに、特殊なシリコーンが特殊な部分に使用されることは間違いなく、我々もユーザーの皆様ニーズにマッチした材料開発を進めていきますので、皆様のご意見ご要望をお待ちしております。

シリコーンオイル、オイル2次製品の自動車への応用例



自動車用エラストマー材料

自動車の高性能化、とりわけ近年ますます進んでいるエレクトロニクス化により、材料として用いられるシリコンに求められる性能も多様化、高度化しています。今回は、自動車用途のニーズに応え、部品固定、部品保護、放熱などの目的で使用されている液状シリコンゴムを紹介します。

はじめに

自動車の高性能化に伴い、電子部品が多用されるようになって久しい。車種によっては70種類以上のECU (Electronic Control Unit) が搭載されており、これに使用されるシーリング材や、接着剤、封止材には、耐久性に優れ、低温から高温までの広範囲の温度領域で安定した性能を保持できるシリコンエラストマーが使用されている。今回は、カーエレクトロニクスに焦点をあてて、液状シリコンゴム製品を紹介する。

1. 部品保護

電子部品の保護を目的としたコンフォーマルコーティング材、ポッティング材、シール材の他に、最近注目を集めている硫化防止性能を付与した保護用材料を紹介する。

コンフォーマルコート材

電気・電子部品に対して防湿、防結露、防塵、絶縁コーティングを行うために、部品全体をシリコンで覆う「コンフォーマルコート材」が使用されている。環境に配慮した無溶剤タイプであり、低粘度品から高粘度品まで用意しており、使用個所に応じて使い分けが可能である(表1)。

ポッティング用材料

ポッティング用材料もコンフォーマルコート材同様に、防湿、防結露、防塵を行うことで回路基板上に配置されている電子部品を保護する。また使用温度や振動などに起因する電子部品への力学的なストレスを緩和する目的でも使われる。一般的なシリコンはジメチルシリコンと呼ばれ、ポリマーの側鎖にメチル基が導入されている。このタイプのシリコンでは、ガソリンやオイルなどに直接晒される個所には使用できないが、これを解決するため、ベースポリマーの側鎖にトリフルオロプロピル基を導入すると、このような条件下でも使用が可能となる(表2)。

ケースシール材

電子部品が設置されているECU内部への防水を目的として、ケースシール材が使用される。長期間外部環境に晒されるため接着耐久性が要求される。さらに生産性や使用被着体の耐熱性を考慮し、独自技術を駆使して低温硬化型も上市している。

また自動車の排ガスに由来するSO_xやNO_xを含む酸性ガスを捕捉させる物質をシリコンに添加することで、部品性能を長期間保持させる

ことが可能となっている(表3)。

2. 放熱材料

回路基板上に配置されているトランジスタやICチップなどから発生する熱を効率よく逃がすために、高熱伝導性材料を使用する。電気・電子部品に直接シリコンが触れるため、低分子シロキサンを極力低減し、これに由来する接点障害が生じにくい設計となっている。放熱材料の品種としては、放熱グリース、放熱接着剤、放熱シートなどがあり、代表的な放熱接着剤を表4に記載する。

3. 部品固定

電子部品の固定や構造接着など数多くの接着剤が使用されている。使用環境によっては常時高温となる個所やガソリンなどに晒される個所もある。また生産工程によって最適な硬化タイプ(4.硬化形態参照)を選定していただくために当社では、用途・製造工程に合わせた接着剤をラインナップしている。

表1 コンフォーマルコート材

製品名	KE-1870	KE-1871	KE-3470	KE-3420
項目				
粘度 mPa·s	400	800	70	700
硬化タイプ	付加	付加	縮合(アセトン)	縮合(アセトン)
硬化条件	0.5h/150°C	0.5h/150°C	23°C50%RH 7日間	23°C50%RH 7日間
硬さ デュロメータA	15	27	35	19
体積抵抗率 TΩ·m	10	10	20	60
比誘電率 50Hz	3.1	3.1	3	3
誘電正接 50Hz	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	0.1×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³

(規格値ではありません)



電子部品をシリコンゲルでポッティングした一例

表2 ポッティング用材料

製品名	KE-1056	FE-57	KE-1842	KE-200 CX-200
項目				
硬化タイプ	付加	付加	付加	縮合(アセトン)
特長	耐寒性透明ゲル	耐油耐溶剤ゲル	低硬度	低分子低減 速硬化
外観	性状	液状	液状	低粘度 液状
	色相	微濁色	薄茶色	白色 淡黄色半透明 青色透明
粘度 mPa·s	800	2000	4000	2800
密度 g/cm ³	0.99	1.28	1.00	1.01
硬化条件	0.5h/130°C	2h/125°C	1h/120°C	72h/23°C
針入度	90	60	—	—
硬さ デュロメータA	—	—	10	25
体積抵抗率 TΩ·m	10	0.02	1	60
絶縁破壊強さ kV	15	—	20	20
比誘電率 50Hz	2.9	7.0	3.5	2.9
誘電正接 50Hz	2×10 ⁻⁴	1×10 ⁻²	5×10 ⁻³	2×10 ⁻³

(規格値ではありません)

表3 ケースシール材

項目		製品名	KE-1833	IO-SEAL-300	X-32-2582A/B
硬化タイプ			付加	付加	付加
特長			耐熱性接着剤	SO _x 、NO _x 捕捉	常温硬化
外観(硬化後)			赤褐色	白色	乳白色半透明
粘度	Pa·s		140	60	A 360 B 850
密度	g/cm ³		1.34	1.23	1.07
硬さ デュロメータA			33	30	25
切断時伸び	%		350	250	610
引張強さ	MPa		3.4	2.0	3.7
剪断接着力	ガラス		1.8	1.5	1.5
	アルミ		1.8	1.5	1.9
	PBT(ファイバー入り)		1.8	1.5	1.5
	PPS(ファイバー入り)		1.8	1.5	1.9
硬化条件			1h/120℃	1h/100℃	24h/RT

(規格値ではありません)

表4 放熱材料(接着剤)

製品名		KE-3466	KE-3467	X-32-2020	KE-1867
硬化タイプ		縮合(アセトン)	縮合(アセトン)	付加	付加
特長		低分子シロキサン 低減UL認定品	低分子シロキサン 低減UL認定品	低分子シロキサン 低減	低分子シロキサン 低減UL認定品
外観	性状	中粘度	高粘度	高粘度	中粘度
	色相	白色	白色	灰色	灰色
粘度	Pa·s	45	80	100	70
密度	g/cm ³	2.80	2.95	2.83	2.92
硬化条件		23℃50%RH 7日間	23℃50%RH 7日間	1h/120℃	1h/120℃
硬さ デュロメータA		85	90	78	75
引張強さ	MPa	3.1	3.6	1.6	1.2
切断時伸び	%	30	30	30	70
体積抵抗率	TΩ·m	2.9	2.5	1.0	1.2
絶縁破壊強さ	kV/mm	24	25	23	23
熱伝導率	W/m·K	1.9	2.4	1.8	2.1

(規格値ではありません)

4. 硬化形態

シリコンエラストマーには4つの硬化形態があり、それぞれに特長がある(表5)。

付加硬化タイプ

一般の硬化条件は、硬化温度が120℃、硬化時間が約1時間程度である。最近、低温化、短時間化を念頭におき検討している。硬化反応時において副生成物の発生がほとんどない。

デュアルキュアタイプ

付加硬化タイプの弱点は、窒素・リン・硫黄・

スズの各化合物によって硬化阻害を受けることである。これを解決するために、白金付加/パーオキサイド加硫を併用したデュアルキュアタイプを提案している。

縮合硬化タイプ

空気中の水分を使用して硬化させるため、付加硬化タイプのように加熱炉を必要としない。硬化反応中に少量発生するガスの種類によって分類され、電気・電子部品用には脱アセトンタイプ、脱アルコールタイプが使用される。一般的な硬化条件は、「23±2℃、50±5%RH、7日間」であるが、1日から3日程度で硬化するタイプもある。

UV硬化タイプ

紫外線照射により短時間硬化が可能である。

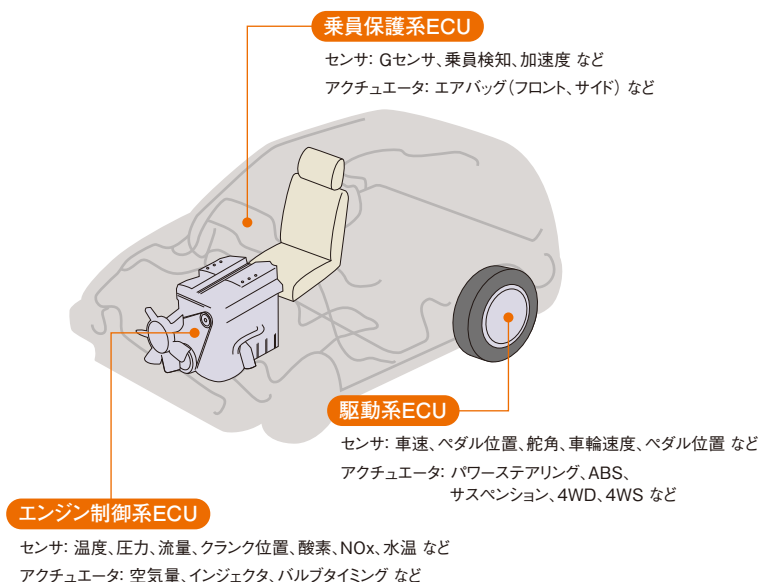
おわりに

近年、自動車に搭載する部品・材料を問わず高機能化・環境保全型製品の要求が日増しに強くなっています。このようなニーズに即した材料開発を今後も行ってまいりますので、お客様のご意見・ご要望をお待ちしております。

表5 硬化形態と特長

硬化機構		硬化温度	硬化時間	利点	
付加	1成分形	80℃以上	60分程度	速硬化	
	2成分形	室温以上	1~3日	加熱不要(速硬化)	
デュアルキュア		150℃以上	60分程度	耐硬化被毒	
縮合	1成分形	アルコール	常温	7日間	加熱不要
		アセトン			
		オキシム			
		酢酸			
2成分形	アルコール	1~3日			
	アセトン				
紫外線	アクリル	常温	20秒	加熱不要(速硬化)	
	メルカプト				

シリコンエラストマーのカーエレクトロニクスへの応用



自動車用シリコンエラストマー材料 –エアバッグへの応用–

自動車技術のなかでも、万一の事故の場合に備えた安全性に関する技術は、ドライバーをはじめ、乗員を危険から守るうえでもとても重要です。シリコンは、その特性から自動車用材料としてさまざまな個所に应用されていますが、今回はこの安全性の面からシリコンと自動車の関わりについて紹介します。



はじめに

全世界での自動車保有台数は2004年に8.5億台を超え、さらに中国市場の拡大により、2020年には12億台に達すると予想されている*1。自動車部材へのシリコンエラストマーの応用は、プラグブーツやコネクタ接続部のシール材料に加え、最近ではインタークマニホールドガスケット（フロロシリコン）やターボチャージャー用ホース、シリコン製ワイパーブレードなど新規な分野も加わった。

自動車用材料の研究開発動向*1を見ると、CO₂の削減のための軽量化、高効率化、新動力源などのほかに、安全性向上の課題があげられており、今回は、シリコンエラストマーとエアバッグの関わりについて述べてみたい。

1. エアバッグ

エアバッグは、車両の衝突時、シートベルトを着用した乗員の2次衝突（車両の衝突を1次衝突と呼ぶのに対し、乗員自身の身体がステアリング、インストルメントパネル、フロントガラスなどと衝突すること）によって頭部に加わる衝撃を緩和することを目的とした装置であり、その発表は1960年代までさかのぼる*2。

最近では自動車の安全性能向上に伴い、6, 6-ナイロン、6-ナイロン、ポリエステルなどの繊維布にシリコンゴムコーティング膜を形成させた車両などのエアバッグが注目されている。シリコンゴムコーティング材料としては、ミラブルあるいは液状シリコンを溶剤に溶かした溶解タイプ、あるいはエマルジョンタイプが一般的であった。しかしながら、エアバッグに要求される特性の向上と環境問題から近年、無溶剤シリコン材料へと代わりつつある（表1）。

特にカーテンエアバッグは、運転席や助手席に装着されるエアバッグとは異なり、フロントピラーからルーフサイドに沿って収納され、衝突時や車両の転倒時に頭部の保護や飛び出しを防ぐために一定膨脹時間を維持することが要求される。カーテンエアバッグを作製するのに、低粘度性/高強度性/高接着性/耐湿・耐熱性/低温柔軟性/経時安定性に優れた液状シリコンゴムコーティング剤組成物が必要となる。

2. 粘度性/高強度性

シリコンゴムの高強度化には、シリカ高充填とオルガノポリシロキサンポリマーの高分子化が挙げられる。通常シロキサンポリマーだけでは工業製品に耐えうる強度を得ることができないため、煙霧質シリカと混合し強度の向上を図る*3。たとえばシリカの充填率を変化させたときの、粘度と引裂き強度の関係を表2に示す。

シリカ高充填化に伴い、力学的な容積効果、物理化学的表面効果（粒子表面へのオルガノポリシロキサン分子の吸着と分子間力の増大、およびオルガノポリシロキサン分子とシリカ表面シラノールの化学結合）により、引裂き強度が向上する（図1）。

一方、オルガノポリシロキサンの高分子化による粘度と引裂き強度の関係を表3に示す。ポリマーの高分子化に伴い、架橋の不均一化（偏在）により、“knock tear”現象を生じさせ高引裂きとしたものである。

しかしながら表2、3の何れからも分かるよう

表1 シリコンゴムコーティング材料

項目	タイプ	ミラブル/ 液状シリコン溶解タイプ	エマルジョンタイプ	無溶剤シリコン
ゴム強度		○	×	○
環境性能		×	○	○
作業性		×	○	○

表2 シリカ充填量と粘度/引裂き強度の関係

項目	サンプル	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
シリカ量		少	中	多
オルガノポリシロキサン		中鎖	中鎖	中鎖
粘度		低	→ 高	
引裂き強さ		低	→ 高	

表3 オルガノポリシロキサンの高分子化と粘度/引裂き強度の関係

項目	サンプル	サンプル 4	サンプル 5	サンプル 6
シリカ量		中	中	中
オルガノポリシロキサン		短鎖	中鎖	長鎖
粘度		低	→ 高	
引裂き強さ		低	→ 高	

に、高強度化は何れも粘度の上昇を伴い、コーティング材料の高速塗工を考えると、低粘度高強度の技術確立が重要である。

また、コーティング材料の高速塗工をする際、コーティング材料のせん断粘度も塗工状態で大きく影響する。表2のサンプル2とサンプル3のせん断速度を変えた場合の粘度挙動を図2に示す。コーティング条件に応じたせん断粘度を有するコーティング材料の組成設計が重要となる。

3. 接着性

次にエアバッグコーティングの機能上、繊維布への接着が重要である。接着には、シランカップリング剤を用いることで、繊維布への接着要求特性を向上させることができる。

シランカップリング剤の構造は、一般に次のような構造式で表される*4。

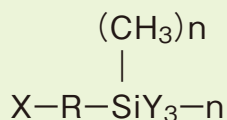


図2

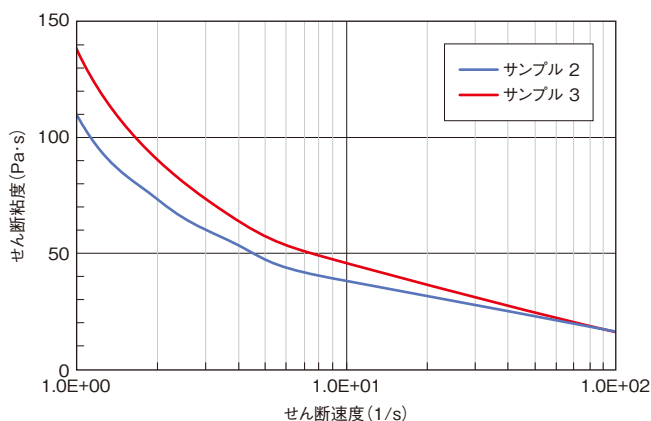
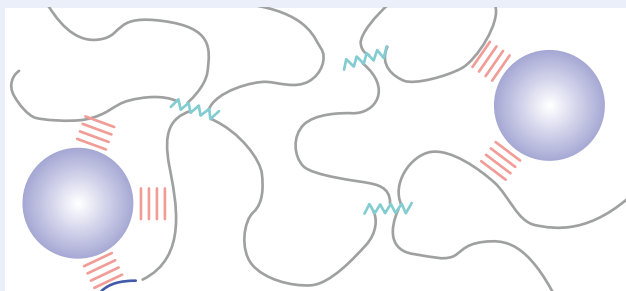


図1 微粉末シリカの補強効果

補強倍率: **40倍** (オルガノポリシロキサン 0.2~0.3MPa→補強後10MPa)

- 力学的な容積効果
- 物理化学的表面効果

- ・粒子表面へのオルガノポリシロキサン分子の吸着と分子間力の増大
- ・オルガノポリシロキサン分子とシリカ表面シラノールの化学結合



Xは有機官能性基、Yは加水分解性基を示す。

有機官能基Xは、有機材料と反応あるいは相溶化する部位であり、さまざまな官能性基が合成されている。

一方加水分解性基Yとしては、種々の官能基が知られているが、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が一般的である。

シランカップリング剤は、分子内に官能基を併せ持つことから、繊維布への接着助剤として作用する。これは、水素結合的な効果、および“ぬれ”あるいは相溶化の効果と考えられる(図3)。

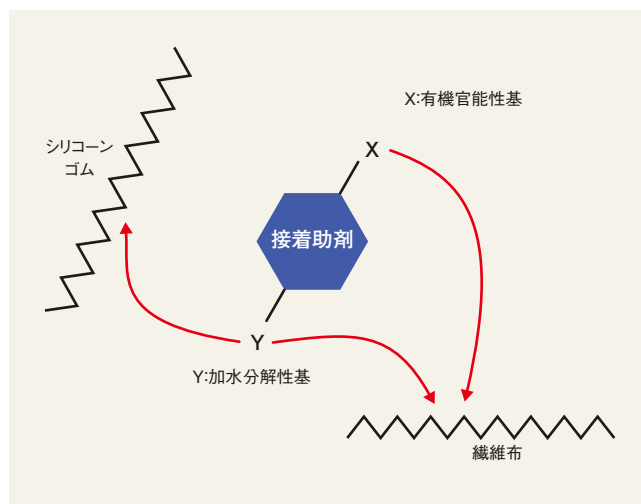
おわりに

近年、自動車に搭載する部品・材料を問わず、高機能化・環境保全型製品の要求が日増しに強くなっています。このようなニーズに即した材料開発を今後も行ってまいりますので、お客様のご意見・ご要望をお待ちしています。

参考文献

- *1 鈴木茂樹:日本ゴム協会誌 Vol.80 172(2007)
- *2 <http://www.nissan.co.jp/COMPASS/ISF/3rd/PAPER>
- *3 伊藤邦雄:シリコンハンドブック
- *4 柳澤秀好:SilaneCoupling顔料協会

図3



車載用放熱材料

「安全・快適・環境」の性能をより向上させるべく、進化の一途をたどってきたカーエレクトロニクス。電子部品が小型化・高性能化するのに伴い、“放熱”がますます重要なテーマになってきています。今回は、放熱用シリコン材料の中でも、特に厳しい性能が要求される自動車用途向けに最適な放熱材料を取り上げました。

はじめに





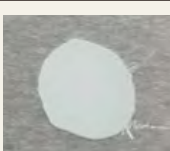
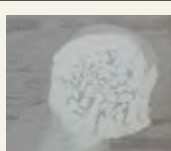
自動車の高性能化に伴い、自動車部品は電子化が急速に進んでいる。また電子部品の小型化・高密度化により、それら部品の発熱量は著しく増加する傾向にあるため、優れた放熱性能を持つ材料が求められてきている。

また、自動車は砂漠から寒冷地まで過酷な環境で使用され、振動を伴うことから、放熱材料に対しては、耐熱性、耐寒性、耐振動性も必要となる。このような要求に対応可能な素材としては、シリコンが最適であり、シリコン放熱材料は自動車用途として高い信頼性を有する。そのような背景のもと、特に自動車用途向けに研究開発した放熱用シリコン材料について紹介する。

表1 シリコン系放熱材料の性状と用途

性状	品種	用途例
シート状成形物	放熱シート	パワートランジスタの放熱絶縁
		パワーモジュールの放熱絶縁
		温度感知部の絶縁および伝熱媒体
	低硬度放熱シート	半導体デバイスの放熱絶縁
	フェイズチェンジシート	発熱素子と冷却部材との伝熱媒体
ペースト状組成物	放熱グリース	パワーモジュールの放熱
		発熱ICの放熱
	放熱ゲル、接着剤	電子部品の放熱固定用、ポッティング

表2 放熱グリースのポンプアウト試験

サイクル数	新規開発品	従来品
初期(0サイクル)		
149サイクル		
457サイクル		

1. 放熱用シリコン材料について

放熱用シリコン材料は、シリコンポリマーをベースにしているため、他の有機系ポリマーと比較して、耐熱・耐寒性、耐候性、電気特性などに優れている。このため、長期信頼性に優れた放熱材料として幅広い用途に使用されている。製品の種類は、シート状成形物とペースト状組成物に分類され、使用用途によって使い分けられている(表1)。

2. 放熱グリース

元来から自動車メーカーは、自動化による大量生産方法に適応可能な放熱グリースを使うケースが多かったが、最近はその放熱グリースに対する要求性能がさらに厳しくなっている。

熱伝導率の向上を求められるのはもとより、放熱グリースのブリードアウトやポンプアウト現象のないタイプの要求である。そもそも放熱グリースは、ポリマーと熱伝導性充填剤の単純混合物であることから、使い方によっては冷熱衝撃などによりグリースが徐々にポンプアウトしてしまい、その結果放熱特性が一気に悪くなるというデメリットもあった。しかしながら製品の性格上、ブリードアウトやポンプアウト現象を

完全になくすことは極めて困難であった。ただこれも近年の研究により克服しつつある。

一例を紹介すると、表2は新規開発品と従来品の放熱グリースのポンプアウト試験を行ったものである。従来品は、ヒートサイクル数が進むとともに徐々にポンプアウトやブリードアウトが生じているのに対し、新規開発品は全く初期と形状が変わっていないことがわかる。このような性状を持つ新規開発の放熱グリースは塗布後の加熱工程も必要なく、極めて安定的に性能を発揮することができる。また一般のシート状成形物の放熱材料に比べればはるかに柔らかいことから、応力による電子機器の損傷も心配する必要がないなどの利点もある。

3. 放熱シート

放熱シートは、高硬度放熱ゴムシート、低硬度放熱ゴムシート、熱軟化タイプのフェイズチェンジ材料に分類されるが、ここでは当社が最近開発した新規製品を紹介する。

「TC-CAシリーズ」は、当社独自のポリマー技術とフィラー配合技術により、高い熱伝導性と電気特性を両立させた低硬度放熱ゴムシートである。また、低硬度化により圧縮性・応力緩和特性が良く、加工性、作業性、リワーク性にも優れている。さらに、従来の低硬度品と比較してコストパフォーマンスに優れていることも大きな特長となっている(写真1、表3、表4)。

「TC-SP-1.7シリーズ」は、非常に柔らかく粘着性があるため、高い放熱効果を発揮する。非粘着面がガラスクロスで補強されてお

写真2
低硬度放熱シリコンゴムシート「TC-SP-1.7シリーズ」



図1 TC-SP-1.7シリーズの構造

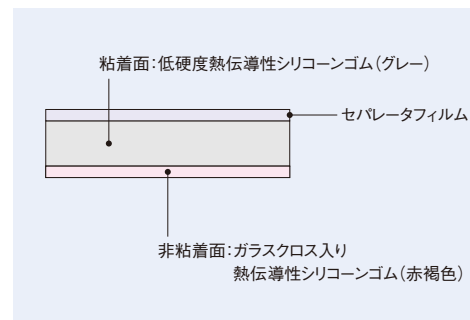




写真1 低硬度放熱シリコンゴムシート
「TC-CAシリーズ」

表3 一般特性

項目	製品名	TC-100CAS-30	TC-100CAB-30	TC-100CAD-30	TC-100CAT-20
		100:厚さ1.0mmを示す	100:厚さ1.0mmを示す	100:厚さ1.0mmを示す	100:厚さ1.0mmを示す
外観		暗灰色	淡赤褐色	淡赤紫色	灰色
標準シートサイズ		300×400	300×400	300×400	300×400
構造		単層	単層	単層	単層
密度	g/cm ³	1.9	2.2	3.0	3.2
硬さ	アスカ-C	30*1	30*1	30*1	20
絶縁破壊電圧	1mm kV	22	22	15	15
熱伝導率*2	W/m・K	1.8	2.3	3.2	4.5
熱抵抗*3	1mm厚 °C/W	0.87	0.64	0.58	0.32
難燃性	UL94	V-0	V-0	V-0	V-0
厚さ	mm	0.5、1.0、1.5 2.0、2.5、3.4 5、6、7、8、9、10	0.5、1.0、1.5 2.0、2.5 3、4、5	0.5、1.0、1.5 2.0、2.5 3、4、5	0.5、1.0、1.5 2.0、2.5 3、4、5
使用温度範囲	°C	-40~150	-40~150	-40~180	-40~180

*1厚さ2.0mm以上の場合の硬さ:10 *2 ISO-22007-2に準拠 *3 信越モデルヒータ法 (規格値ではありません)

表4 当社従来製品比較

当社従来製品比較	TC-HSV-1.4	TC-THS	TC-TXS
熱伝導率* W/m・K	1.2	2.1	3.3

* ISO-22007-2に準拠

(規格値ではありません)

り、物理強度、絶縁信頼性、装着作業性、加工性にも優れている。すでにハイブリッド車の電装品に採用実績がある(写真2、図1、表5)。

「PCS-LT-30」は、フェイズチェンジマテリアルと呼ばれるもので、室温では固体であるが、高温条件で相変化(熱軟化)する粘着性物質(ポリマー成分)に熱伝導性充填材を高度に充填したものをシート状に加工した材料である(表6)。同製品は、①高さの異なる素子同士の段差吸収にも対応でき、高さが違う素子の隙間を埋めることができる(図2)。②耐ポンプアウト性(高温下でも流動しない)が向上している(写真3)③転写作業性が良いなど、従来品に比べ、各種特性が改良されている。

おわりに

シリコン系の放熱材料はこれまで各種機器の電源やコンピューターのCPUやチップセット関係に多く使用されてきたが、ここ数年は

自動車電装関係の放熱部品の分野に幅広く実績化が進んでいる。今後、ハイブリッド車や電気自動車の分野も需要拡大が見込まれることから、ユーザーの皆様のご意見ご指導のもとに新製品・新技術の開発を一層進めていきたいと考えている。

写真3

シリコン系とオレフィン系でのポンプアウト性の比較

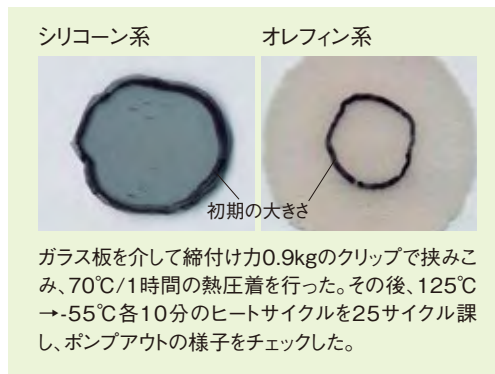


図2 相変化のイメージ

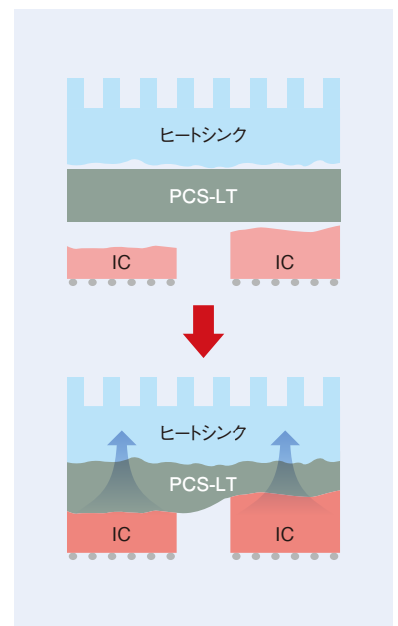


表5 一般特性

項目	製品名	試験方法	TC-100SP-1.7
外観 色調		—	灰色/赤褐色
厚さ	mm	—	1.0
密度	g/cm ³	JIS K 6249	2.32
硬さ*1	アスカ-C	—	2
熱伝導率	W/m・K	ASTM E 1530	1.7
熱抵抗*2	K/W	当社測定法	1.00
絶縁破壊電圧	kV	JIS K 6249	20以上
難燃性		UL94	V-0
標準シート厚さ	mm	—	0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0

*1 低硬度部分の6mmシートを2枚重ねて測定 (規格値ではありません)
*2 モデルヒーター(TO-3Pタイプ、7cm²)、印加電力:28W/荷重29.4kPa(=300gf/cm²)

表6 一般特性

項目	製品名	PCS-LT-30
色		灰色
初期厚み	μm	120
熱圧着後厚み*2,3	μm	28
密度	g/cm ³	2.4
軟化点*4	°C	48
熱伝導率*1	W/m・K	3.0
熱抵抗*1,3	cm ² ・K/W	0.11
標準シートサイズ	mm	300×400

*1 レーザーフラッシュ法にて測定 (規格値ではありません)
*2 マイクロゲージにて測定
*3 200psi/100°C/1hの条件で圧縮
*4 当社測定法にて測定

自動車用LIMS材料

成形の合理化が図れる材料として注目される液状シリコンゴムLIMS材料は、自動車用の材料としても採用が進んでいます。特に、低分子シロキサンを除去するための二次キュアが不要な低分子シロキサン対策品が開発され、より厳しい安定性能が要求される自動車用材料として、さらなる採用が期待されています。

はじめに

シリコンエラストマー材料は、耐熱性、低温特性、電気特性などの利点により各種自動車部品に使われて久しいが、成形機、金型、材料開発の技術革新により、従来のミラブルゴムから、成形の合理化が可能な液状タイプのLIMS (Liquid Injection Molding System) 材料に切り替わりつつある。

LIMS成形で得られた硬化物の物性は、ミラブルゴムと遜色なく、低圧で射出成形が可能である。また成形機、金型の進歩から、成形時間の短縮化、ノーバリ、ランナーレスによる成形時に発生する廃棄物の削減などメリットも多い。

今回は、このLIMS材料で近年開発された二次キュアが不要な材料を紹介する。

1. 液状シリコンゴムLIMS材料の特長

①優れた材料特性

高強度、耐熱性、電気絶縁性など、優れた特性を兼ね備えている。また、透明性に優れているため顔料による着色も容易で、色鮮やかな成形品が得られる。

②工程時間の短縮

液状シリコンゴムを付加反応で硬化させるため、硬化時間が速く、成形時間の短縮が可能。

③生産性の向上

低射出圧での成形が可能で、精密部品の成形が可能。異物混入もなく、高品質で効率のよい成形が可能。

④成形の自動化

ノーバリ、ランナーレス成形に対応。硬化後の離型性も優れるため、成形工程の自動化が可能。

⑤環境への配慮

硬化反応に副生成物がなく、成形による廃材処理不要で環境に優しい成形が可能。

2. 低分子シロキサン対策材料

電気、電子機器回りに使われるシリコンゴム製品は、成形品内に残存する低分子シロキサン(図1)の揮発により、電気接点障害を起こす可能性がある。

したがって通常は、乾燥機を用いて二次キュアを行い、低分子シロキサンを除去して使用する。

低分子シロキサン対策LIMS材料は、二次キュアをすることなく、ミラブルゴムで200℃/4時間ポストキュアしたレベルまで削減したタイプである(図2)。

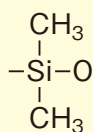
表1に、二次キュアを不要とした製品(KE-2019シリーズ)を紹介する。

3. ハーネス製品への応用

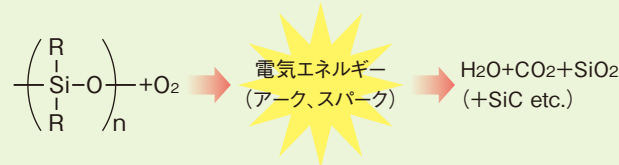
自動車の電装部分に使用されているハーネス製品は、各種情報、エネルギーを運ぶ電気配線システムとして欠かせない。近年、自動車の高性能化に伴い多種多様化し、その性能は信頼性に大きく影響を及ぼすようになった(図3)。

ハーネス製品の需要は、カーエレクトロニクス化の進展により増大傾向にあり、信頼性、生産効率アップの目的から、二次キュアが不要な

図1 低分子シロキサン



低分子シロキサンによるシリカ発生のメカニズム



■低分子シロキサン対策LIMS材料

表1 一般高強度タイプ

項目	製品名	KE-2019-30A/B	KE-2019-40A/B	KE-2019-50A/B
粘度 (0.9S ⁻¹) 23℃ A/B	Pa·s	300/320	340/340	900/920
硬化性 130℃:MDR T10/T90	s	31/84	33/61	23/44
密度	g/cm ³	1.11	1.12	1.14
硬さ デュロメータ		33	42	52
引張強さ	MPa	6.9	10.1	11.1
切断時伸び	%	630	570	580
引裂強さ アングル形	kN/m	20	29	35
圧縮永久ひずみ 150℃/70h	%	20	26	25
低分子シロキサン ΣD ₃ ~D ₁₀	ppm	50	50	80

*硬化条件:150℃/10minプレスキュア

(規格値ではありません)

表2 オイルブリードタイプ

項目	製品名	KE-2017-30A/B	KE-2017-40A/B	KE-2017-50A/B
粘度 (0.9S ⁻¹) 23℃ A/B	Pa·s	1500/1500	1500/1300	2000/1600
硬化性 130℃:MDR T10/T90	s	41/77	35/70	30/60
密度	g/cm ³	1.13	1.13	1.14
硬さ デュロメータ		32	42	52
引張強さ	MPa	9.1	9.2	9.5
切断時伸び	%	740	600	500
引裂強さ アングル形	kN/m	23	30	35
圧縮永久ひずみ 150℃/70h	%	18	15	20
低分子シロキサン ΣD ₃ ~D ₁₀	ppm	100	50	80

*硬化条件:150℃/10minプレスキュア

(規格値ではありません)

LIMS化へ進んでいる。表2にハーネス製品に使用されているオイルブリードタイプの製品を紹介する。

4. 自己接着LIMS材料

プラスチック、金属に接着する自己接着LIMS材料はこれらの基材との一体成型が可能であり、また低圧成型ができることから、樹脂等の変形を抑えて成型を行うことができ、成型精度のアップが容易である。

5. 期待効果

低分子シロキサンを低減したことで、成形時の金型汚れが改善し、金型のクリーニング回数の減少につながる。

硬化時に揮発する低分子シロキサンが少ないため、環境に配慮した材料であり、かつ、成形時の収縮率の振れが少なく、高品質な成形品ができる。

図2 溶剤抽出法による低分子シロキサン量の比較データ

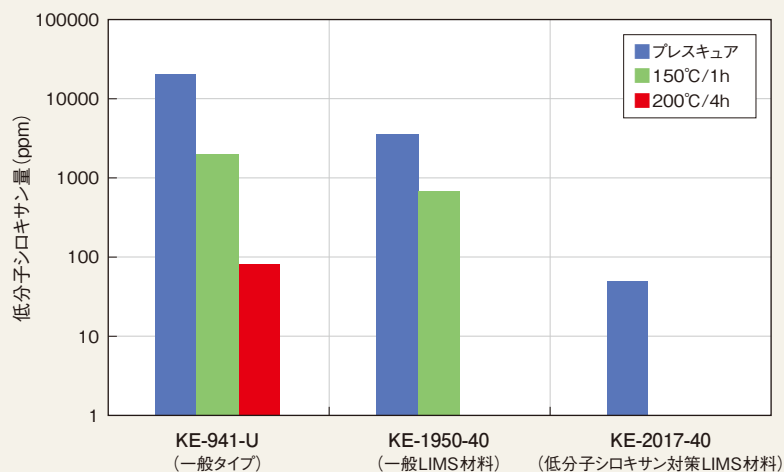


図3 ハーネス製品が使われる箇所

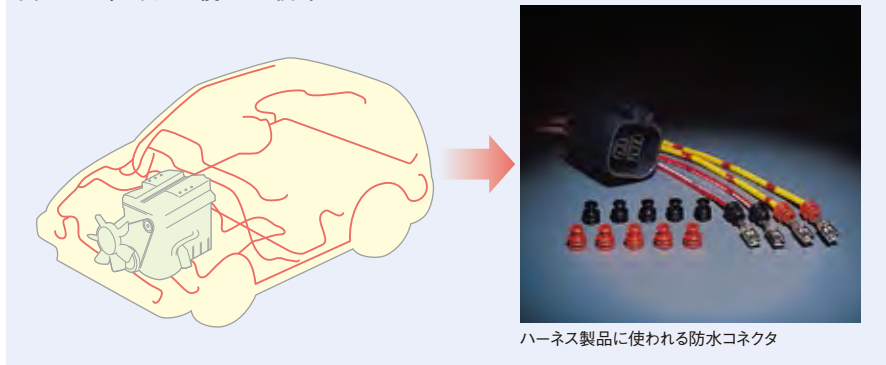


表3 自己接着LIMS材料

項目	製品名	KE-2096-40A/B	KE-2096-50A/B	KE-2096-60A/B
粘度 A/B	Pa·s	540/620	610/840	550/800
硬化性 130°C:MDR T10/T50	s	26/38	32/43	30/45
密度	g/cm ³	1.12	1.13	1.13
硬さ デュロメータA		36	50	61
引張強さ	MPa	8.2	8.5	8.7
切断時伸び	%	670	470	420

*硬化条件:150°C/10minプレスキュア

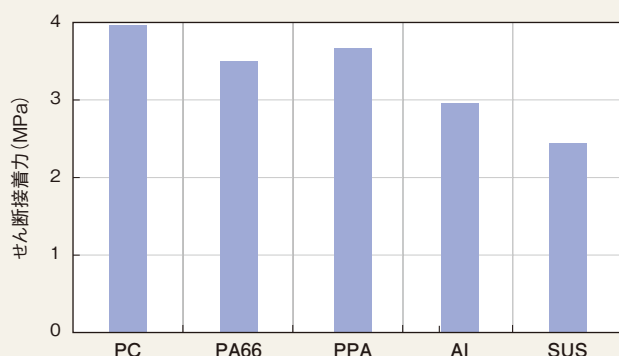
(規格値ではありません)

おわりに

近年の環境保全型製品の意識の高まりから、廃材処理不要で二次キュアによる低分子シロキサン削減が不要な、本材料への期待は大きい。

本製品が、さまざまな分野で使用されることを期待している。

図4 各種被着体とのせん断接着力(KE-2096-40A/B)



信越シリコーンについてのお問い合わせは

本社 シリコーン事業本部 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1-4-1 丸の内永楽ビルディング

- 営業第一部 (オイル、オイル二次製品、シリコーンパウダー) ☎ (03) 6812-2406
- 営業第二部 (シラン、シランカップリング剤、レジン/オリゴマー、塗料添加剤) ☎ (03) 6812-2407
- 営業第三部 (ゴム、LIMS) ☎ (03) 6812-2408
(熱収縮ゴムチューブ、放熱ゴム加工品、導電ゴム加工品、粘着シート) ☎ (03) 6812-2409
- 営業第四部 (液状ゴム、グリース・オイルコンパウンド) ☎ (03) 6812-2410
(建築・土木材料) ☎ (03) 6812-2411

大阪支店 〒550-0002 大阪市西区江戸堀1-11-4 損保ジャパン肥後橋ビル

- フルイド製品 (オイル製品、シラン製品) ☎ (06) 6444-8219
- エラストマー製品 (ゴム製品) ☎ (06) 6444-8226

名古屋支店 〒450-0002 名古屋市中村区名駅4-5-28 桜通豊田ビル ☎ (052) 581-6515

福岡支店 〒810-0001 福岡市中央区天神1-12-20 日之出天神ビル ☎ (092) 781-0915

ご用命は

- 当カタログのデータは、規格値ではありません。また記載内容は仕様変更などのため断りなく変更することがあります。
- ご使用に際しては、必ず貴社にて事前にテストを行い、使用目的に適合するかどうかご確認ください。なお、ここで紹介する用途や使用方法などは、いかなる特許に対しても抵触しないことを保証するものではありません。
- 安全性についての詳細な情報は、安全データシート(SDS)をご参照ください。
- 当社シリコーン製品は、一般工業用途向けに開発されたものです。医療用その他特殊な用途へのご使用に際しては貴社にて事前にテストを行い、当該用途に使用することの安全性をご確認のうえご使用ください。なお、医療用インプラント用には絶対に使用しないでください。
- このカタログに記載されているシリコーン製品の輸出入に関する法的責任は全てお客様にあります。各国の輸出入に関する規定を事前に調査されることをお勧めいたします。
- 本資料を転載されるときは、当社シリコーン事業本部の承認を必要とします。

本誌は、シリコーンニュース108号(2007年新年号)から112号(2008年新年号)の『Silicone Review』に掲載された記事を1冊にまとめたものです。



当社のシリコーン製品は品質マネジメントシステムおよび環境マネジメントシステムの国際規格に基づき登録された下記事業所および工場にて開発・製造されています。

- 群馬事業所 ISO 9001 ISO 14001 (JCOA-0004 JCOA-E-0002)
- 直江津工場 ISO 9001 ISO 14001 (JCOA-0018 JCOA-E-0064)
- 武生工場 ISO 9001 ISO 14001 (JQA-0479 JQA-EM0298)

<https://www.silicone.jp/>