

環境にやさしいエラストマー・ゴム製品の開発

Development of Environment-Friendly Elastomer・Rubber Products

宮原利雄*
Toshio Miyahara

田辺光一*
Kouichi Tanabe

島崎光雄*
Mitsuo Shimazaki

田中拓也*²
Takuya Tanaka

小林隆雄*³
Takao Kobayashi

概要 エラストマー・ゴム製品は、その柔軟性、反発性、高い伸び、衝撃・振動吸収など多くの優れた特徴を生かし広く産業分野に使用されている。更に、もともとの特徴に加え各種の配合材料を添加することにより、より機能を高めることができるのも利点である。古河電工でも、エラストマー・ゴム系材料を使用した電気・電子機器用製品、建築・土木用製品など数多くの製品を製造販売しているが、これら製品も近年、ハロゲンフリー化、難燃化など環境保全策を取り入れた製品の要求が強まってきている。本報告書は、従来の塩化ビニールテープにかわるハロゲンフリー難燃性テープの開発と、ハロゲンフリーで難燃性放熱シートの開発について記述する。

1. ハロゲンフリーテープ「ノンハロエフコテープ」の開発

1.1 まえがき

塩化ビニールテープ（PVCテープ）は電気絶縁性があり、柔軟な性質を持っていることより、古くから電気絶縁用テープ及び各種の保護テープとしても汎用的に使用されてきている。しかしPVCテープは成分として塩素を含んでおり、燃焼時のダイオキシン及び塩素ガスの発生の危険性があり、更には安定剤として使用されている鉛が環境汚染を引き起こす問題がある。これらの問題点から、法的規制とはなっていないが、近年脱塩ビの傾向が強くなってきている。具体例としては、国土交通省のグリーン化政策の一環としてのグリーン庁舎計画による有害物質使用規制や、文部労働省のノンハロゲンケーブルの採用がある。

当社では、このPVCテープにかわる環境にやさしいテープとしてハロゲンフリーで、鉛などの重金属を含まない難燃性のテープを開発した。

1.2 テープ開発のポイント

PVCテープにかわるハロゲンフリーのテープ開発における主要な課題をまとめる下記のごとくである。

1.2.1 物理的課題

PVCテープの大きな特徴は何といっても、誰もが適度な手の力で適度に伸ばしてテープ巻き作業ができ、巻き終わったときは手で容易に引きちぎることができることである。つまり

巻き力のバランスが取れていること（3～6 Mpの引張り応力 / 10～30%伸び）

手切れ性が良いこと（伸びが少なく容易に引きちぎることができ、白化現象がおきないこと）

巻き戻し力（テープの剥がし力：粘着剤の特性）が2～8 N/19 mm幅、程度であること

以上を備えたものでなければならない。

1.2.2 熱化学的課題

もともと塩素系のは難燃性、耐熱性を有しているが、代替品は新たな難燃性と耐熱手法をとらなければならない。

1.2.3 電氣的課題

広く電気用途として使用されてきており、当然絶縁性能はPVCと同等以上の特性が要求される。

1.3 開発における材料設計

1.3.1 テープ基材

テープ基材となるベースポリマーについては、第一に、PVCテープ並みの巻き作業性を持つ必要性からPVCテープに近い引張り応力 / 伸び曲線（S-S曲線）をもつものであることが必須条件である。第二には、手切れ性である。材料設計にはこの手切れ性が非常に重要な要素である。以上の観点からポリマー選定をおこなったが、エチレン共重合体は比較的PVCに近い性質をもつがこれの単独ポリマーのみでは引張り応力が高くなりすぎ、テープ巻き性と手切れ性がともに問題である。柔軟性をもつポリマーとしてはゴム系のものが良いが、これのみではテープ自体の強度と耐熱性が不足してしまい、更に切断時に伸びすぎてしまい手切れ性が悪くなる。このためポリマー単独では性能を満足することは不可でありブレンド技術が必要である。ブレンド手法としては、ゴム系ポリマーに強度と耐熱性向上のオレフィン系ポリマーとPVC並みの引張り応力が発揮できて伸びを抑えることができるエチレン共重合体ポリマーを配合したものとした。3種のポリマーのブレンドはこれらの配合比率で物性のみならずテープ製造における加工性が異なってくるので、バランスを採った配合比率としている。

* エフコ株式会社 研究開発部

² 環境エネルギー研究所 環境技術開発部 高電圧材料Gr

³ エレクトロニクスコンポーネント事業部 サーマル製品部 技術課

表 1 にポリマー種によるテープ巻き作業性比較を示す。
 図 1 にテープ巻き作業範囲での S - S 曲線を示す。
 写真 1 にテープ巻き作業における手切れ性の結果を示す。
 つぎに難燃性を付与するために、各種難燃剤の配合を検討した。今後の環境規制をも考慮して、リン系材料の使用は避けて金属水和物を配合するが、ゴム系ポリマーはこの高充填化には適したポリマーでもある。テープの柔軟性を考慮すると、この

表 1 ポリマー種によるテープ巻き作業性比較
 Workability comparison of taping by the polymer kind

	PVCテープ	ノンハロテープ		作業性 良好目安
		各ポリマ ー単独系	3種ブレ ンド系	
引っ張り強さ N/10mm	30	~ 10 or 50 - 100	20	10 - 40
伸び%	310	600 or 150	490	250 - 600
手切れ性				手で容易に ちぎれる
白化性		×		ほとんど 目立たない

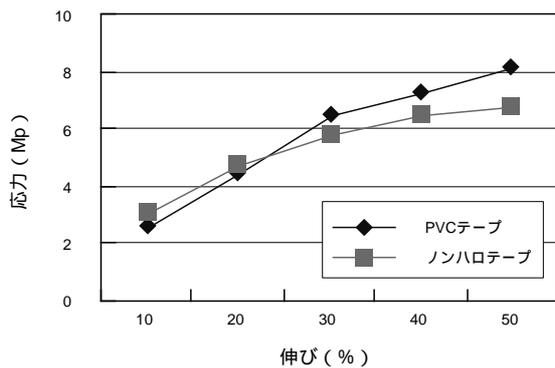


図 1 PVCテープとノンハロエフコテープの引っ張り応力/伸び曲線
 Stress-Strain curve of the PVC tape and Non-halo F-CO tape



写真 1 テープ巻き作業における手切れ性の結果
 Result of the workability on tape cutting

金属水和物をあまり高配合にはできず、難燃助剤を新たに配合し難燃性効果を高めることが必要である。「難燃剤 + 難燃助剤」で柔軟性を考慮した適正配合量とすることにより、良好な難燃特性 (OI 値 26) を得ることができた。この金属水和物は、テープ製造における温度条件を考慮した種類を選定している。難燃剤系配合部数と OI 値との関係を図 2 に示す。

更に混練り加工性を良くするための加工助剤と長期性能向上のための老化防止剤を配合している。

なお、本テープに関しては既に特許出願を行っている。

1.3.2 テープ用粘着剤

テープには粘着剤が必要である。この粘着剤は薄くても、適度な粘着力で巻き戻し力があることが必要である (粘着力がありすぎてもテープ巻き作業性が劣るのでよくない)。一般的なアクリル系粘着剤やブチルゴム系粘着剤では、剥離力が弱く (いわゆるテープ巻き戻し力が弱い テープが巻き戻る テープ巻き作業がしづらい)、またブロッキング性 (テープ背面に粘着剤が残る) の問題がありこのままでは使用できない。このため独自にアクリル系粘着剤をベースに可塑剤を適量添加した配合剤とし、これらの問題を解決した。

また、テープ巻き作業は、工事現場で冬場は氷点下近くになり、PVCテープでは硬くなり粘着性も大きく低下し作業がしづらくなる。本開発テープは耐寒性にも優れており、低温化でのテープ巻き作業が大幅に向上した。

1.4 ノンハロエフコテープの特性

前述の物理特性、熱化学的特性のほかにも電気特性も良好なハロゲンフリーテープが得られた。表 2 に特性表を示す。

1.5 おわりに

PVCテープに代わるハロゲンフリーで、リン系材料を使用せず、また鉛化合物を含まない難燃性の新しいテープが開発でき、平成 13 年 5 月に新聞発表を行ない販売開始している。汎用

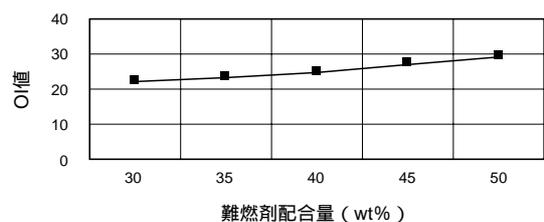


図 2 難燃剤配合量と OI 値
 Relationship between combination number of flame retardant agent and OI value

表 2 ノンハロエフコテープの特性
 Property of Non-halo F-CO tape

項目	単位	ノンハロエフコ	JIS C 2336規格
引っ張り強さ	N/10 mm	20	15以上
伸び	%	490	100以上
粘着力	N-10 mm	0.7	0.5以上
絶縁破壊強さ	kV/mm	55	25以上
耐電圧	kV(1分)	5	5以上
体積抵抗率	・cm	2 × 10 ¹⁵	2 × 10 ¹² 以上
酸素指数		26	



写真2 ノンハロエフコテープのカタログ
Catalogue of Non-halo F-CO tape

色である黒色のほかに赤、青、白、黄、茶、緑色品も品揃えしており、今後の環境保全に対応する材料のひとつとして使用拡大に寄与していきたい。

2. 放熱シート「エフコTMシート」の開発

2.1 はじめに

コンピュータのCPUを代表とする各種部品の高性能化に伴い電子部品の発熱量は増加の傾向にあり、それら電子部品の冷却が、性能維持に欠かせない重要な項目になっている。冷却する手段として、高発熱電子部品の熱を冷却部材であるヒートシンクへ放熱する方法がよくとられるが、その間には熱伝導性のよい材料を挟まないと効率よく熱が伝わらずヒートシンクの性能が発揮されない。この熱伝導性のよい介在物の性能は非常に重要である。

2.2 熱伝導性材料の市場と種類

熱伝導性材料（放熱材料）の需要量については図3に示すとおり、大きな伸びが予想されている。

熱伝導性材料の形態としては、シート状とグリース状とに大きく分けられるが、最近その中間的なものとしてゲル状やフェ

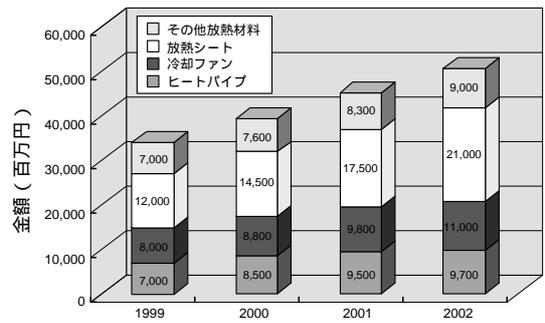


図3 放熱材料の市場予測
Market expectation of heat dissipation material

イズチェンジ（常温では固体のシート状であるが、高温になるとグリース状になる）タイプも出てきている。

2.3 開発品の内容

材質的には柔軟性・耐熱性の面からシリコンゴム系材料が圧倒的に多く使用されている。しかし、シリコンゴム系シートは高発熱電子部品の温度上昇によりこのシリコンゴム系材料中に含有している低分子シロキサンが揮散し、機器内のモーターやリレー・スイッチ等の電子部品接点部に再付着し、その分解生成物である二酸化珪素が電気絶縁物として接点不良を引き起こすことが最近問題視されてきている。そのため、柔軟性・熱伝導性を損なわずに使えるシロキサンフリーの熱伝導性シートの開発が強く望まれていた。

我々が開発・商品化した「エフコTMシート」は形態はシート状であるが、材質はアクリル系ゴムをベースポリマーとした非シリコンゴム系で低分子シロキサンを含まない（シロキサンフリー）かつハロゲンを含まないハロゲンフリーの高性能熱伝導性シートである。

アクリルゴム系自体もポリマーのなかでは熱伝導性の良いポリマーではあるが、熱伝導性シートはポリマーに熱伝導率の大きい充填剤を高配合してより熱伝導率を向上させたもので、熱伝導性充填剤の種類と配合量で熱伝導率が大きく左右される。

表3に各種材料の熱伝導率を示すが、熱伝導性充填剤としてよく使われるものとしては、汎用品として酸化アルミニウムや酸化亜鉛、高熱伝導品として価格は高いが窒化ホウ素や窒化アルミニウムなどがある。

エフコTMシートは汎用品の酸化アルミニウムよりも熱伝導

表3 各種材料の熱伝導率 (W/m・K)
Thermal conductivity of various materials

金属	熱伝導率	充填剤	熱伝導率	ポリマー	熱伝導率
ダイヤモンド	2000	チッ化ホウ素	210	アクリルゴム	0.27
銀	427	チッ化アルミニウム	170	クロロブレンゴム	0.25
銅	398	酸化マグネシウム	60	シリコンゴム	0.2
金	315	酸化アルミニウム	36	ブチルゴム	0.1
アルミニウム	237	酸化亜鉛	25	ナイロン6	0.25
マグネシウム	156	カーボン	10	ポリエチレン	0.22
鉄	80			ポリ塩化ビニル	0.16
SUS	15			ポリスチレン	0.12

率の高い酸化マグネシウムを主体とした配合系としている。酸化マグネシウムは吸水性が高くポリマーに高配合した場合に安定性が問題となる場合もあるということで、従来は敬遠されていたが、新しい製法での疎水性のものが製造出来てきたため、採用が可能となった。

なお、本熱伝導性シートに対しては数件の特許を出願している。

表4にTMシートと一般的なシリコン系熱伝導性シートの特徴比較を示す。

一般に使われているシリコンゴムは耐熱、耐寒性の点で非常に優れているといえる。しかしながら、CPUを始めとする電子部品の作動条件等を考えるとシリコンゴムほどの熱特性は不要と考える。また、シロキサンの発生についてはシリコンゴムである限りはゼロにすることは困難である。そこで、非シリコンゴムタイプを考え、シリコンに次ぐ耐熱性を有し、また表3の各種ポリマーの中で熱伝導率の高いアクリルゴムに着目し開発・商品化を行ったものである。

各種電子機器の発熱電子部品への適用に関して、シロキサンフリーを望む要望は極めて強く、既に、ゲーム機・テレビ・ノートパソコン・オーディオ機器用途に既に採用されてきている。

現在、熱伝導性シート「エフコTMシート」の生産量は、ゲーム機用を中心として既に200万枚/月を超えており、更に通信機器、自動車用電子機器、HDD・DVDなどを搭載する電子

機器などでも採用検討が進んでいる。

エフコTMシートの特性を表5に示す。

2.4 おわりに

エフコTMシートは、平成13年8月に新聞発表したが、多くの引き合いが来ている。現在、前述の種類のほかに、

EMI（電磁波障害防止）効果を高めた放熱シート

強粘着を備えた両面粘着タイプとして使用できる放熱シート

使用用途により柔軟性を要求されるものとしての低硬度放熱シート

も品揃えしている。これらいずれもハロゲンフリーで難燃性を有する環境対応型の放熱シートである。

今後、電気・電子・通信・自動車関連機器のコンパクト化、性能向上、電磁波対策などがますます進むなかで、これらIT関連分野の発展に寄与していきたい。

表4 エフコTMシートの特徴
Characteristic of F-CO TM sheet

項目	エフコTMシート	一般他社品
材質（ベース）	アクリルゴム	シリコンゴム
耐熱温度	良（約180）	良（約220）
耐寒温度	良（約-40）	良（約-60）
熱特性	良	良
シロキサン発生	なし	あり
コスト	優良	良

表5 エフコTMシートの特性
Property of F-CO TM sheet

型番	標準タイプ	単層粘着タイプ	高熱伝導タイプ	絶縁タイプ		薄膜タイプ		
				片面粘着	両面粘着	アルミ箔心材 / 両面粘着		
				EN500 / 50 - 1	EN500 / 50 - 2	A90 / 20 - 2	A250 / 100 - 2	
標準寸法	厚さ（mm）	1	0.5	1	0.5	0.5	0.09	0.25
	幅（mm）	210	190	115	200	200	240	240
	長さ（m）	10	0.19	25	0.4	0.4	100	100
熱伝導率（W/mK）		1.6	1.6	2.5	1.6	1.6	1.4	1.4
熱抵抗（ /W）		0.57	0.31	0.5	0.35	0.28	0.13	0.31
体積抵抗率（ -cm）		1×10^{12}	2.7×10^{12}	1×10^{12}	2.5×10^{11}	3.9×10^{11}	-	-
絶縁破壊電圧（kV/mm）		20	28	20	35	33	-	-
対Al接着力（N/25mm）		-	3.6	-	2.8	3	1.5	6.5
難燃性 UL94		V - 0相当	-	V - 0	HB	HB	-	-
30%圧縮強度（N/cm ² ）		84	27	80	130	100	-	-