シリコンゴムの最近の動向

菅 沼 紀 之*

Recent Trends of Silicone Rubber

Noriyuki SUGANUMA(Elastomer S&T Department, Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. 2-2 Chigusa-kaigan, Ichihara-shi, Chiba-ken 299-0108, Japan)

Silicone rubber is a unique synthetic elastomer made from a cross-linked silicone polymer that is reinforced with silica. It has been utilized for many applications because of its excellent thermal stability, weatherability, electrical properties, durability, flame resistance, and so on, exceeding many organic elastomers.

In recent years, the following technologies were developed such as 1) fast cure type by addition cure with using capsulated Pt catalyst, 2) electrical conductive and semi-conductive rubber using carbon black, 3) thermal conductive rubber using alumina filler, 4) adhesive and selective adhesive rubber using special adhesion promoter, 5) rubber sponge by addition cure not using organic blowing agents, and 6) silicone reactive hot-melt. These applications and recent market trends were also described.

Key Words : Silicone rubber, High consistency rubber, Liquid silicone rubber, Peroxide cure, Addition cure

1. は じ め に

シリコンゴムは、その優れた耐熱・耐寒性、耐候性、電気特性、耐久性、難燃性などから、輸送機、情報機器、電気・機械、エネルギー、建築などの広い分野で使用されている。従来は高価であるというイメージがあったが、シリコンメーカーの生産性向上努力と、加工品の生産性の良さ、ハンドリングの容易さなどから、汎用の用途も拡大している。一方、シリコンのもつ特性を活かしつつ各種用途に応じて新たな特性を付与した製品開発に各社がしのぎを削っており、新たな市場も創造している。本稿では、シリコンゴムの最近の動向について述べさせて頂く。

2. シリコンゴムの特徴とその分類¹⁾

シリコンポリマーの主鎖は、ケイ素-酸素結合(Si-O)を骨格としたシロキサン結合であり、結合エネルギーが炭素-炭素結合(C-C)より約25%高く化学的に安定しているため、一般の有機材料に比べて耐熱性、耐候性に優れている。また、シロキサン結合は柔軟性が高く、一般的に用いられるポリジメチルシロキサンは側鎖が相互作用の少ないメチル基のために分子間引力も小さく、ガラス転移温度が低く耐寒性にも優れる。シリコンゴムは、このシリコンポリマーにシリカ等の充てん剤、硬化剤(加硫剤)、各種添加剤を混練することにより製造される。

図1に示すように、シリコンゴムはその硬化温度、硬化反応によりいくつかの種類に分類される。シリコンゴムには室温硬化型(Room Temperature Vulcanizing Rubber, RTV)も広義には含まれるが、一般に加熱硬化型(High Temperature Vulcanizing Rubber, HTV)のシリコンゴムを指すことが多く、その大部分は過酸化合物硬化型と付加反応硬化型である。それぞれの硬化機構を図2に示す。また、その製品形態によりミラブル型シリコンゴムHCR(High Consistency Rubber)と液状シリコンゴム

図1 シリコンゴムの分類

*東レ・ダウコーニング・シリコン(株)研究開発本部エラストマー開発部(〒299-0108 千葉県市原市千種海岸2-2)部長。昭和55年、早稲田大学大学院博士課程前期理工学研究科応用化学専攻修了。同年、トーレ・シリコン(株)(現東レ・ダウコーニング・シリコン(株))入社、現在に至る。専門は、高分子化学、シリコンゴム。

図4 電子写真のプロセス機構図

体周り(現像ローラ、帯電ローラ、転写ローラ)に使用が拡大している。

3.3 熱伝導性付与

シリコーンゴムの熱伝導性は充てん剤量にも依存するが、通常、 $0.2 \sim 0.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 程度である。金属酸化物などの高熱伝導性充てん剤を配合することにより、熱伝導性を高めることが可能である。増量性シリカを高充てんすることで $0.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 程度は可能であるが、シリコーンゴムの反発弾性率が低下し、圧縮永久ひずみも大きくなり、高粘度になるなどの不具合が生じる。そこで、アルミナ粉体を配合することでこれらの欠点を解消し、使用するアルミナの粒径、形状を調整することにより、 $2.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ レベルの高熱伝導性の材料が得られている。電気・電子機器の小型軽量化に伴い、放熱性材料として使用される他、図4に示す電子写真機器の定着部、加熱ローラ用途にも使用が増加している。最近では、熱伝導性に加えて省電力化のため低熱容量化も合わせて要求されてきており、さらなる材料開発を行っている。

3.4 接着性付与

シリコンゴムは元来、各種基材に対して離型性に優れ、例えば型取り用の材料としても利用されている。これに反して基材に対して接着させる用途もあり、基材にプライマー処理をして接着させる方法が従来から実施されており、基材に応じた各種プライマーを用意している。また、シリコンゴム中に接着付与成分を内添させ、自己接着性を付与した材料もある。

表2に示す材料は、すでに硬化剤も添加された1液タイプのミラブルゴムであり、加熱硬化させると同時に基材に接着させることができる。基材はガラス、各種金属、プラ

表2 接着性高透明シリコーンゴムの特性

特性項目	性能
密度	1.14g/cm ³
硬さ〔JIS A〕	70
引張強さ	9.0 MPa
伸び	250%
引裂強さ〔クレセント形〕	35 N/mm
せん断接着強さ〔SUS304〕	6.8 MPa
透過率	87%

スティック類が対象であり、厚み 1 mm のシート材料として提供可能である。本材料は優れた接着性に加え、シリコンゴム自身の強度が高く、透明性に優れることが特長である。

一方、有機樹脂とシリコーンゴムの一体成形品をインサート成形する用途もあり、成形済みの樹脂にプライマーを塗布してシリコーンゴムを接着させる方法があるが、プライマー塗布せず一体成形できる材料の要求がある。この場合、単に自己接着性を有するのみであると通常の金型にも接着して金型からの離型もできなくなってしまう。そこで、金型などの金属には接着せず、樹脂にのみ接着する選択接着性シリコーンゴムが開発されている。この技術を応用することで、二色成形により樹脂とシリコーンゴムの一体化成形品が一度に得られる利点があり、生産性の向上に大きく寄与することが期待される²⁾。

3.5 シリコーンゴムスポンジ

シリコーンゴムにクッション性を持たせたり、熱伝導性を小さくしたりする目的で、スポンジ成形してパッキン材、ガスケット、ロールなどの用途に利用されている。このスポンジ成形は、シリコーンゴム中に機械的にガスを分散させてスポンジ状にする方法もあるが、均一なセルができず、通常粗いセルのスポンジしか得られない。従来から多く使用されているのは有機発泡剤をシリコーンゴムに内添させる方法で、硬化と同時にスポンジ状に発泡する。シリコーンゴム用の有機発泡剤として一般的に使用されるのはAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)であるが、加熱時に分解副生成物として毒性のあるテトラメチルサクシニトリルが発生することから、換気をよくし、作業環境に配慮する必要がある。

上記の環境対策として、有機発泡剤を使用しないシリコーンスポンジが開発された。付加反応硬化型のシリコーンゴムに微量の水を均一に分散させ、発泡助剤を核として均一なセルのスポンジが得られるもので、分解副生物を発生しない発泡技術として注目されている。表3に代表特性を示したが、圧縮永久ひずみに優れること、有機発泡剤による着色がないことも特長である。図5にみられるように、従来のシリコーンスポンジとほぼ同等のものが得られてお

表3 新規シリコーンゴムスポンジの特性

特性項目	ES 5000	ES 5500
配合 (部数)		
U-ストック	100	100
RD-9(硬化遅延剤)	0.03	0.03
RD-7(硬化剤)	1.0	1.0
RC-4 50P(架橋剤)	0.2	0.2
硬化後特性 ^{a)}		
スポンジ密度 (g/cm ³)	0.35	0.38
硬さ[Asker C]	13	16
圧縮永久ひずみ ^{b)} (%)	3 %	5 %

a) 230 °C/10min + 200 °C/2h b) 150 °C/22h, 25 % 壓縮

図5 シリコンゴムスポンジのセル比較

り、さらなるセルの均一化、高発泡倍率化も検討されている。

3.6 リアクティブホットメルト

これまで述べてきたシリコンゴムの範ちゅうからはやや外れるが、最近開発されたシリコンのリアクティブホットメルトについて紹介したい。

シリコンのホットメルト材料は、これまで一般的ではなかった。本材料は約120℃に加温することで押出し可能となり、自然冷却することでパテ状になり粘着力を発揮する。また、その後室温硬化(縮合反応)して弾性体になるユニークな材料である。

代表物性を表4に示すが、オープンタイムは15分で、基材に圧着させると瞬時に粘着力が発現して基材を固定できる。その後、空気中の湿気で架橋反応が進行し、接着耐久性、耐候性を備えた弾性体となる。シリコン100%の無溶剤の材料で、ほとんど匂いもなく、高い透明性を有することが特長である。幅広い基材に対して粘着力を発揮し、難接着材料であるポリエチレンやポリプロピレンに対しても使用可能である。窓枠用の接着剤として使用され始めたが、今後、用途に応じた製品改良を図ることで、一般工業用途への展開が期待される。

表4 シリコンリアクティブホットメルトの特性

特性項目	性能
オープンタイム	15 min
塗布温度	120℃
塗布温度での粘度	210 Pa·s
密度	1.06 g/cm ³
せん断接着強さ(15分後)	0.13 MPa
せん断接着強さ(2日後)	2.5 MPa
硬さ(2日後)[JIS A]	60
伸び(2日後)	1,000%

4. シリコンゴムの市場動向

シリコンゴムの市場は現在、グローバルで二十数万トン程度と言われている。消費地はアメリカ・ヨーロッパ・アジアに広がっており、国内市場はその十数%と推定される。1990年代までは国内の供給能力が需要を上回っており余剰能力は輸出で消化されていたが、製品輸出拡大や原料ソースの海外シフトがすすみ、アジア市場全体を戦略的にカバーする供給体制を構築しつつある。他産業と同様、日米欧の既存プラントから中国およびアジア各国に流入し

ていたシリコン製品・半製品が、その消費地で生産される流れができていく。これは同時に過剰品質を見直し、適切な価格と品質のバランスをとることで、さらなる市場拡大を図るものである。

シリコンゴムの製品構成としては、まだまだミラブル型ゴムの方が多いが、年々、液状シリコンゴムの比率が増えている。また、国内市場では、日本が世界市場で強い自動車、OA機器、エレクトロニクス等の分野で多く消費されている。

自動車用途においては、ワイヤーハーネスコネクタやディストリビューター・レス・イグニッションの防水シール用、また、エアバック布のコーティング材やシール材に使用が増大している。事務機器用途では、パソコンのフルキーボード・携帯電話・リモコン等のキーパッドや、電子写真機器の各種ローラに使用が拡大している。電気用途には、ケーブルや各種パッキンの他、従来の磁器がいしに代わってポリマーがいしに使用されている³⁾。一方、環境安全意識が高まる中で、環境ホルモン、VOC(揮発性有機化合物)、牛脂由来物質、重金属等の有害物質を含有しない製品の開発および供給体制作りも進んでいる。

5. おわりに

シリコンゴムはその優れた特性により市場に認知され、需要が拡大してきた。シリコンゴムを扱う加工屋さんからすると、メーカーから供給される製品をそのまま使用するだけであり、自らが各種充てん剤や添加剤を加えて特性を付与する配合の妙がないと言われるが、シリコンゴム特有の配合もあり、シリコンメーカーが用途・顧客に応じて最終配合にまで製品を仕上げる人が多い。今後も多様化した市場の要求に応えるべく、シリコンメーカー、成形加工メーカー、エンドユーザーの3者が一体となり、新製品、新技術の開発と実用化を推進したく、ご支援をお願いしたい。

シリコンが工業化されて約60年経つが、まだまだ多くの可能性を秘めた素材と確信しており、これからも多くの分野でお役に立てれば幸いである。

参考文献

- 1) Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.: Silicone Material Handbook(1995)
- 2) Nakamura, A.: *Polymer Digest*, **54**, No.1, 36(2002)
- 3) Ishigami, N., Akitomo, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **76**, 125(2003)

日本語表記参考文献

- 4) 東レ・ダウコーニング・シリコン(株): シリコン材料ハンドブック(1995)
- 5) 中村明人: ポリマーダイジェスト, **54**, No.1, 36(2002)
- 6) 石神直哉, 秋友裕司: 日本ゴム協会誌, **76**, 125(2003)