



# 自動車用ホットメルト内層付き熱収縮チューブ

Dual-Wall Heat-Shrinkable Tubing with Hot-Melt Inner Layer

山崎 智\*  
Satoshi Yamasaki

藤田 太郎  
Taro Fujita

西川 信也  
Shinya Nishikawa

江本 安隆  
Yasutaka Emoto

藤田 竜平  
Ryouhei Fujita

東 修司  
Shuji Azuma

熱収縮チューブの内層にホットメルト接着剤を配した二層チューブは、熱収縮加工時の熱で接着剤が溶融し被覆体の凹凸に追従して高い絶縁・防水保護性を発現し、エレクトロニクス・航空機等の分野で使用されている。近年、自動車分野ではエンジン周りの電装機器の増大によりハーネスの接続部位が高温環境下に晒されるため耐熱性の高い(125℃)二層チューブのニーズが高まっている。従来の二層チューブは、125℃の使用環境下では位置ずれが生じ防水保護性を確保できない課題があった。使用環境下で熱収縮層(外層)が軟化し径方向に内部応力を発生することが位置ずれ原因と特定し、ポリマーブレンドで融点を最適化した位置ずれの生じない外層用ポリエチレン系材料を開発した。また、内層には極性の異なる外層と被覆体(PVC電線)の双方に接着するポリアミド系のポリマーアロイ接着剤を開発し、自動車ハーネス用の新規二層チューブに適用した。

Heat shrinkable tubing with a meltable inner layer (dual-wall heat-shrinkable tubing) protects joints and connections in wiring harness with high adhesion and has been widely used in electronics products and aircrafts. The application of the tubing has been extended to automotive wiring harnesses due to its easy handling and waterproof performance, and tubing that can be applied to complicated harness configurations is in high demand. To meet this demand, we have developed a new dual-wall heat-shrinkable tubing that shrinks at a low temperature and stays long. We optimized the shrink behavior and mechanical properties of the outer layer by controlling resin blending, and the flow and adhesion of the inner layer by applying molecular design method and polymer alloy technology.

キーワード：熱収縮チューブ、ホットメルト接着剤、電子線照射、架橋、ポリマーアロイ

## 1. 緒言

熱収縮チューブは加熱すると径方向に収縮するチューブで、電子機器、自動車、航空機などの分野において、接続部の絶縁保護、配管の防食保護などの用途で幅広く使用されており、当社ではスミチューブの商標で1964年より製造、販売を行っている。1980年代には熱収縮チューブの内部にホットメルト接着剤を配した、二層チューブ(内層：ホットメルト接着層、外層：熱収縮層)を開発し、製造・販売を始めた。二層チューブは、熱収縮加工時の熱で接着剤が溶融し被覆体の凹凸に追従して高い絶縁・防水保護性を発現し、エレクトロニクス・航空機等の分野で使用されている。

近年、自動車分野ではエンジン周りの電装機器の増大によりハーネスの接続部位が高温環境下に晒されるため耐熱性の高い(125℃)二層チューブのニーズが高まっている。本研究では自動車用ワイヤーハーネスに適用できる、新規二層チューブの開発に取り組んだ。

## 2. 開発背景・目標

従来の二層チューブは、1対1の電線接続部に使用されており、収縮加工はヒートガン等(250-350℃)を用いた手作業で行われ、問題なく使用できている。

一方、自動車用ワイヤーハーネスでは、(1)電線本数・径サイズの異なる1対2以上の電線接続部に使用するため、段差が存在する事で収縮特性を最適にしなければ、接続部に追従しない、125℃の使用環境下では位置ずれが生じ防水保護性を確保できない(図1)、(2)熱収縮加工時に必要以上に加熱すると電線被覆(PVC<sup>※1</sup>等)が劣化するため比較的低温での加熱が必要、(3)加工数量が多く、作業効率重視・作業バラツキ排除の観点から、収縮加工機を用いた自動化工程で大量生産されるため、加工時間は短く、高い

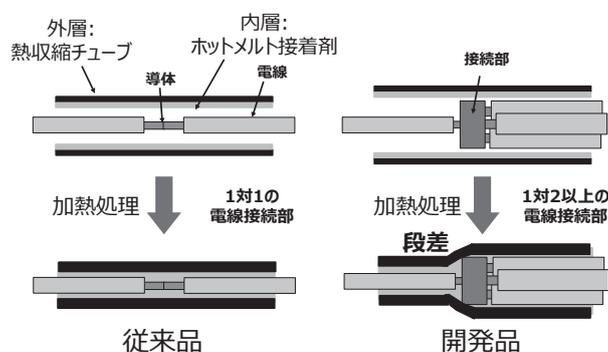


図1 従来品/開発品の電線接続部への収縮 概略図

再現性が要求される、(4)自動車走行中の振動による他部材との干渉から接続部を保護すべく、高い剛性・突き刺し強度が必要である(表1)。

熱収縮加工時の熱で二層チューブの内側に配されるPVC電線が劣化しないように、電線の被覆部の温度を100℃以下にしたいと言う要望から、二層チューブの上限加工温

表1 従来品と開発品の違い

	従来品	開発品
用途	エレクトロニクス・航空機	自動車用ワイヤーハーネス
被着部	1対1の電線接続部	1対2以上の電線接続部(段差あり)
内層	取扱容易な樹脂	流動性・接着性最適な樹脂
外層		収縮性最適な硬質樹脂
収縮加工方法	ホットガン(手作業)数量少	収縮加工機(連続加工)大量生産
加工条件	確実に収縮させるため高温・長時間で実施	被覆体にPVC電線を含むため加工温度上限あり大量生産のため短時間加工

表2 材料選定のための開発目標

		条件・項目	目標
外層	加工時	135℃×1分以内収縮する	熱収縮率75%以上*2
	使用時	125℃×1000時間後位置ずれなし	熱収縮率20%以下*2
内層	加工時	135℃×1分以内流動する	収縮完了時に被覆体追従
	使用時	125℃×1000時間後流動しない	流出しない
	使用時	PVC・導体・外層との密着性 常温で高い接着力	接着力相対値 現行品の対金属70%以上

表3 チューブ目標特性一覧

項目	条件	規格値
機械的特性	引張強さ	10.4MPa以上
	引張伸び	300%以上
	弾性率	400MPa以上
	突き刺し強度(V字刃/押込み)	450N以上
	熱衝撃 225℃×4時間後	クラックなし
	耐熱性 130℃×7日後	クラックなし
電気的特性	絶縁耐力	15.0kV/mm以上
	体積抵抗率	$1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
化学的特性	燃焼性	SAE J1128 70秒以内消炎
防水保護性	オリジナル	漏れ電流値 0.25μA以下
	熱老化後 125℃×1000時間後	
	耐油性 ブレーキオイル 2時間浸漬後	
	耐油性 オートマチックトランスミッションオイル 2時間浸漬後	

度・時間を収縮加工機で測定した結果、外層の温度は135℃×1分の加熱まで許容できるとわかった。外層は同温度で収縮完了、内層は流動し被覆体の凹凸に追従する必要がある。一方、125℃使用環境下でチューブ・接着剤共に位置ずれがなく、絶縁性、防水保護性を維持する必要がある。材料選定のための開発目標を表2に、チューブとしての特性目標を表3に示す。

### 3. 外層配合の開発

#### 3-1 熱収縮チューブの製造方法と収縮原理

熱収縮チューブの製造方法を図2に示す。押出、電子線照射、膨張の3工程により製造される。押出工程で樹脂をチューブ状に押出成形し、電子線照射工程でチューブを架橋する。膨張工程で架橋したチューブを加熱して軟化させ、内圧を加えることで径方向に拡大し、冷却して形状を固定することで熱収縮チューブとする。

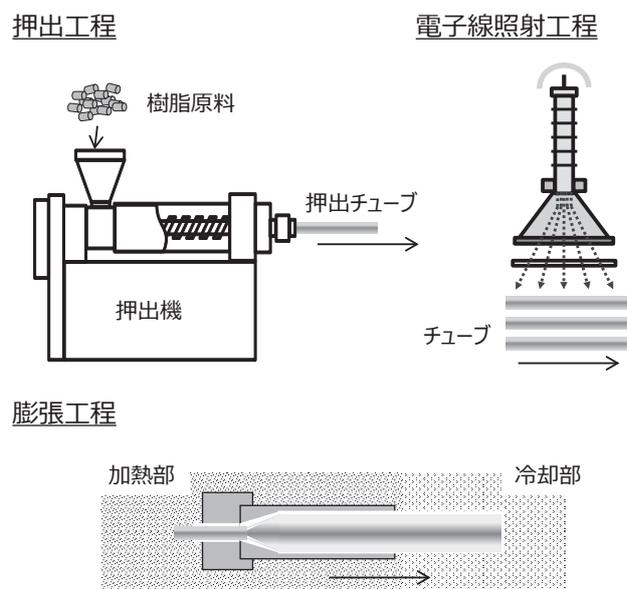


図2 熱収縮チューブの製造工程

熱収縮チューブが加熱により収縮する原理を図3に示す。結晶部と非晶部からなる結晶性樹脂\*4は、電子線を照射すると、非晶部において分子と分子が繋がった架橋点が形成され、架橋樹脂となる。この架橋樹脂を加熱膨張、冷却固定して、膨張加工後の架橋樹脂を作製する。この膨張加工後の架橋樹脂が結晶部の融点以上の温度に加熱されると、結晶が融解して軟化し、架橋点の存在により膨張前の架橋樹脂の形状まで熱収縮する(形状記憶効果)<sup>(1)</sup>。

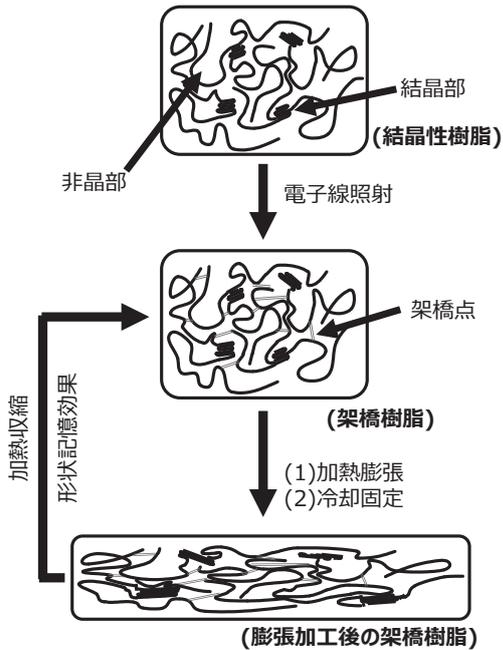


図3 熱収縮性発現の原理

### 3-2 材料の開発

熱収縮チューブの熱収縮温度は適用する樹脂の融点で決まる。コストと加工性、耐油性の観点から安価で押出成形性に優れるポリエチレンに絞り材料を調査したところ、**図4**に示すように、融点が高い材料ほど弾性率が高いとわかった。

最も高弾性率のHDPE<sup>\*5</sup>では、突き刺し強度の高いチューブが期待できるが、融点直下の135℃×1分では十分収縮しない。

一方、125℃以下で熱収縮する樹脂では、使用環境下

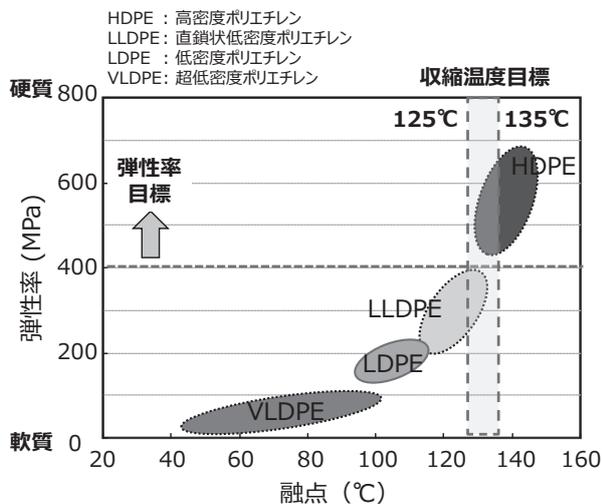


図4 各種ポリエチレンの融点と弾性率

(125℃)で軟化し径方向に内部応力を発生させ、位置ずれを起こすことがわかった(図5)。

そこで、ポリマーブレンドで融点を最適化し、135℃×1分で収縮し(熱収縮率75%以上)、125℃使用環境下では収縮せず(熱収縮率20%以下)位置ずれをしない、外層用ポリエチレン系材料を開発した(図6)。

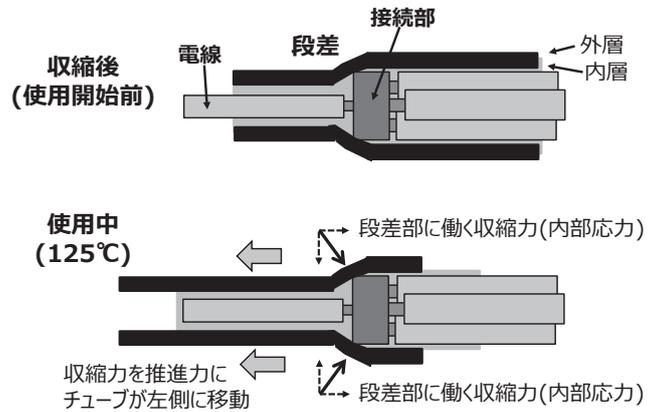


図5 使用時のチューブ位置ずれのメカニズム

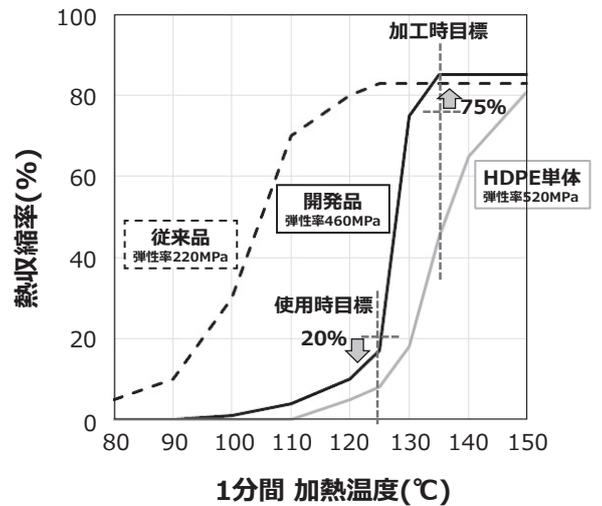


図6 開発品の温度-熱収縮率特性(外層)

## 4. 内層配合の開発

### 4-1 内層配合の開発方針

内層のホットメルト接着剤として、設計の自由度が高く、幅広い特性を実現可能なポリアミド系樹脂を選定した。(1)流動性は分子設計によって最適化し、(2)接着性は材料の極性によって決まり、ポリアミド系樹脂単体では外層のポリエチレン(被覆体がポリエチレン電線の場合もあり)に接着しないため、ポリマーアロイ<sup>(2)</sup>技術を応用した。

#### 4-2 流動性の目標設定

内層のホットメルト接着剤の粘度の目標を決めるため、選定した外層熱収縮チューブと粘度を振ったポリアミド系樹脂を内層に用い、二層チューブを作製した。収縮加工後に被覆部を解体調査し被覆体の凹凸への追従と、使用環境下での接着剤の流出の状況を確認したところ、熔融粘度550Pa・s以下であれば収縮加工時に被覆体の凹凸へ追従し、800Pa・s以上で流出しないことがわかった。そこで分子設計から図7に示す粘度カーブの内層材を開発し適用することとした。

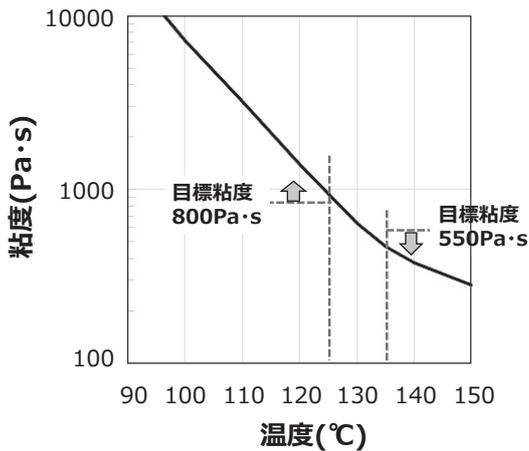


図7 開発品の温度-粘度特性 (内層)

#### 4-3 材料の開発

ポリアミド系樹脂はポリエチレンと接着しないため、ポリエチレン類似構造のオレフィン系ゴムを添加し調整した。単純なポリアミド系樹脂/オレフィン系ゴムのブレンドではオレフィン系ゴムの添加量が増えるにしたがって、PVC、金属との接着力が低下し、さらにポリエチレンとの接着力も期待したほど向上しなかった (図8)。

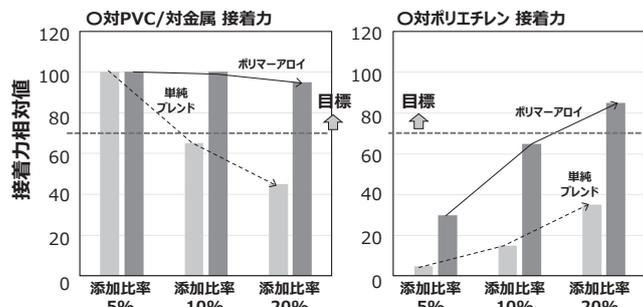


図8 オレフィン系ゴムの添加比率と接着力 (現行品の対金属接着力を100とする)

そこで、ポリアミド系樹脂中にオレフィン系ゴムのポリマーアロイ (図9) を検討したところ、少量の添加でPVC・金属との接着力を維持したまま、ポリエチレンとも高い接着力を示した。透過型電子顕微鏡で相構造を観察したところ (図10)、オレフィン系ゴムがナノオーダーで微分散していることがわかった。ポリアミド系樹脂とオレフィン系ゴムの界面強度が高くなった点と、応力集中しにくくなった点から、高接着力が発現したと考える。

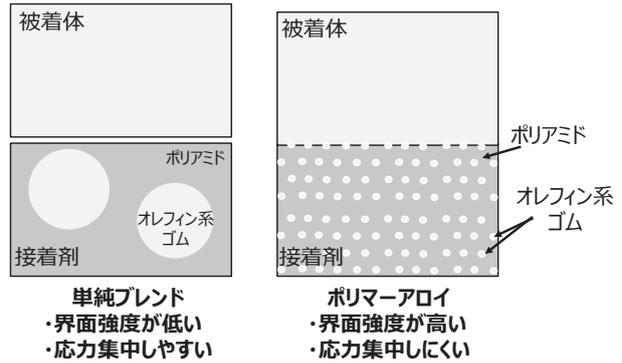


図9 単純ブレンドとポリマーアロイの接着への違い

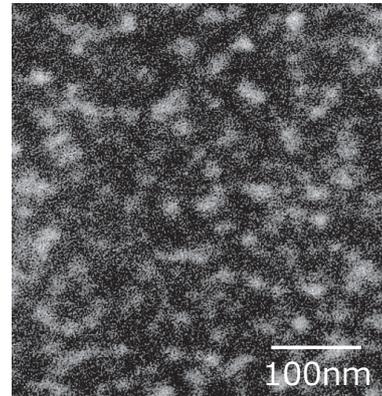


図10 透過型電子顕微鏡による観察結果 (黒色：ポリアミド系樹脂、白色：オレフィン系ゴム)

#### 5. 二層チューブの試作評価結果

開発した内層及び外層の材料にて二層チューブを試作した (収縮前：内径5.8mm、内層+外層肉厚：0.45mm、収縮後：内径1.3mm、内層肉厚0.65mm、外層肉厚0.55mm)。試作チューブを1対3のPVC電線接続部に収縮加工機で処理したところ、防水保護性の合格を確認した。同サンプルの断面を輪切りにして観察したところ、内層のホットメルト接着剤が被覆体の凹凸に追従していることが確認できた (図11)。

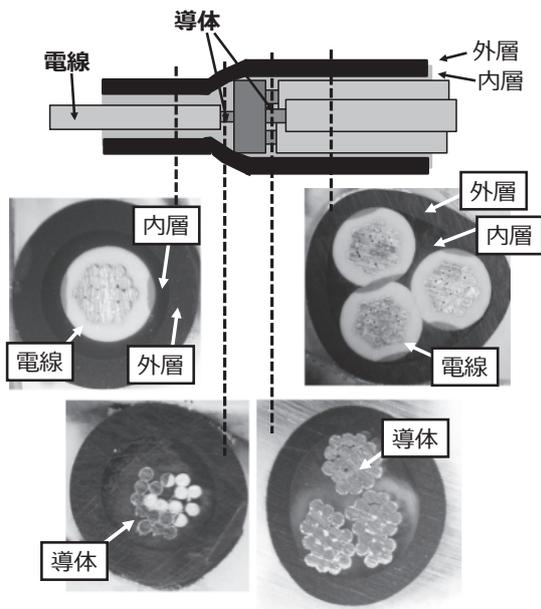


図11 接着剤の被覆体への追従

試作チューブの物性値は表4に示す。目標特性を満たすことを確認できた。125℃加熱後も接着剤の流出や、チューブの位置ずれは見られず良好であった(図12)。

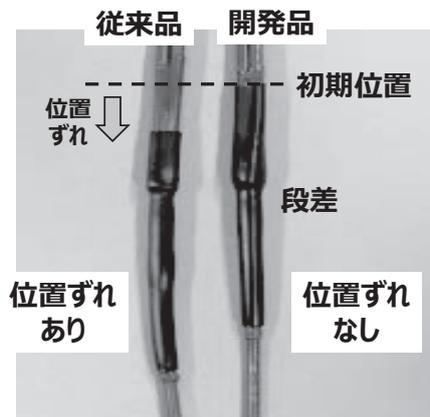


図12 125℃加熱後のチューブ(開発品は位置ずれなし)

## 6. 結 言

自動車用ワイヤーハーネスの段差のある1対2以上の電線接続部に使用できる二層チューブを開発した。開発した二層チューブは比較的低温(135℃)の加熱で電線接続部の凹凸に追従し、125℃使用環境下で接着剤の流出・チューブの位置ずれがなく、高い機械特性を有する。容易な取扱性と高い防水保護性能から、自動車用途でのニーズが今後ますます高まると予想され、幅広い活用が期待される。

表4 開発品チューブ評価結果

項目	条件	規格値	結果
機械的特性	引張強さ	10.4MPa以上	25.0MPa
	引張伸び	300%以上	550%
	弾性率	400MPa以上	460MPa
	突き刺し強度 (V字刃/押し込み)	450N以上	520N
	熱衝撃 225℃×4時間後	クラックなし	合格
	耐熱性 130℃×7日後	クラックなし	合格
電気的特性	絶縁耐力	15.0kV/mm以上	20.0kV/mm
	体積抵抗率	$1.0 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上	$9.0 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
化学的特性	燃焼性	SAE J1128 70秒以内消炎	合格
防水保護性	オリジナル	漏れ電流値 0.25μA以下	合格
	熱老化後 125℃×1000時間後		合格
	耐熱性 ブレーキオイル 2時間浸漬後		合格
	耐油性 オートマチックトランスミッションオイル 2時間浸漬後		合格

## 用語集

### ※1 PVC

ポリ塩化ビニル。耐熱温度80-100℃程度の電線の絶縁被覆に使用される。

### ※2 熱収縮率

$100 \times (\text{収縮前内径} - \text{収縮後内径}) / \text{収縮前内径}$ で算出。

### ※3 電子線

高エネルギーの電子の流れ。物質との衝突でエネルギーを与えて化学反応を引き起こす。

### ※4 結晶性樹脂

分子鎖が規則正しく整列した結晶部とランダムに存在している非晶部からなる樹脂。

### ※5 HDPE

高密度ポリエチレン。中低圧で重合された繰り返す単位のエチレンが分岐をほとんど持たず直鎖状に結合した高結晶性のポリエチレン。

・スミチューブは住友電気工業㈱の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) 山崎智、西川信也、「ナノコンポジット熱収縮チューブ」、SEIテクニカルレビュー第184号、p66~70 (Jan. 2014)
- (2) L. A. UTRACKI 著・西敏夫 訳、「ポリマーアロイとポリマーブレンド」

執 筆 者

山崎 智\* : エネルギー・電子材料研究所 主査



藤田 太郎 : エネルギー・電子材料研究所  
グループ長



西川 信也 : エネルギー・電子材料研究所 部長



江本 安隆 : 住友電工ファインポリマー(株) 課長



藤田 竜平 : 住友電工ファインポリマー(株) 部長



東 修司 : 住友電工ファインポリマー(株) 部長



\*主執筆者