

シリコンフォーム について (発泡シリコン)

はじめに

従来、発泡材料として多く使用されてきている物には、発泡ウレタンがあります。1950年代より、ポリウレタンとポリイソシアネートが断熱材として開発され、年々需要が増加しています。発泡ウレタンには、1)スプレー加工による建築資材用途、2)射出成型等の型成型による材料は電気、機械、自動車産業に使用されています。これらの用途は別に発泡材料には様々な期待がかけられており、従来の性能や品質の改善が望まれてきています。

その中で、発泡材料の新たなる素材として期待されているのが発泡シリコンです。シリコンはその優れた特性から、従来のウレタンに比べ、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐薬品性等に優れており、また、高い電気絶縁特性や難燃性等の特殊な機能をも付与できる素材です。

シリコンの持つ様々な特徴を以下に示します。

耐熱性に優れている。約 200 まで	耐水性に優れている。
耐寒性に優れている。約 - 50 まで	安全衛生に優れている。
電気特性に優れている。絶縁特性が広範囲な温度、周波数で安定している。	衝撃吸収、振動吸収に優れている。
耐候性に優れている。	難燃化が可能。UL94、V - O 相当まで可能。

目 次

はじめに……………1	3 . 液状発泡シリコンの硬化機構……………2
1 . 発泡シリコンとは……………2	4 . 発泡シリコンの応用例……………6
2 . 液状発泡シリコンの特徴について……………2	おわりに……………10

1. 発泡シリコーンとは

発泡シリコーンには2つの種類があり、1つは発泡剤を用いたミラブルのシリコーンゴム中に添加し、加熱発泡させるもの、もう1つは今回紹介する自己発泡反応タイプの液状シリコーンがあります。

ミラブルゴムタイプはおもに、成形ゴム製品としてプリンターや複写機の紙送り用ロール、成形シールパッキンなどに

広く使われています。

自己発泡反応タイプは2成分型の液状シリコーンで、この2液を混合、攪拌することで反応が開始され発泡しフォーム状になります。この反応は室温下で短時間の内に終了するため、ミラブルゴムタイプとは違った新しい用途が考えられます。

2. 液状発泡シリコーンの特徴について

液状発泡シリコーンの特徴は以下に上げられます。

液状であるため細部に浸透しやすく、ポッティング可能。

室温下にて5~10分で硬化するため、作業効率がよい。

2~15倍の間で任意に発泡倍率を選択可能。

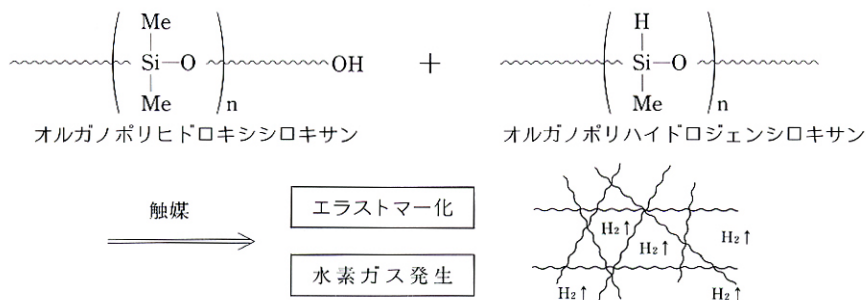
気泡の形状を独立タイプ及び連続タイプの2種類選択可能。

UL94V-O相当の難燃化が可能。

弾性体に硬化するため、阪音剤として活用可能。

3. 液状シリコーンの硬化機構

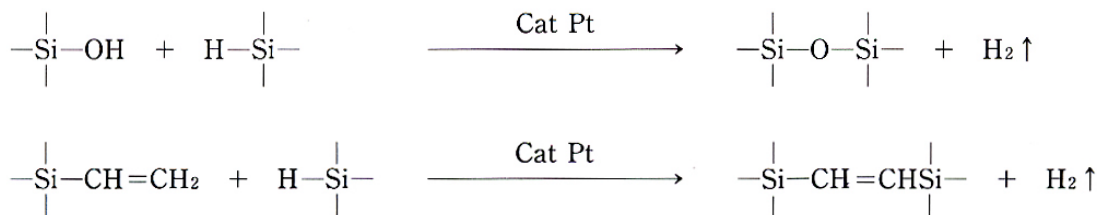
液状シリコーンは硬化時に水素ガスを発生しながらエラストマー状（ゴム化）に硬化して行きます。



液状発泡シリコーンの硬化反応機構には主に白金化合物及びアミノキシ化合物、有機錫化合物の3種類の触媒が用いられています。

白金化合物の場合

白金触媒を用いた硬化機構は以下のとおりです。



白金化合物系を触媒として用いた場合、発泡シリコーンとして以下のメリットがあります。

本剤、硬化剤の配合比が 1 : 1 で作業しやすい。

難燃化がしやすい。

高発泡倍率化しやすい。(約 15 倍まで)

耐熱性に優れている。

硬化完了時間が短い。

デメリットとして、

触媒毒がある。有機錫化合物、硫黄含有物、アミン含有物などが混入したり、発泡時にこれらの物質を含む部材と接触すると、発泡不良を起こすことがあるので事前に確認が必要。

硬化不良の原因となる物質名

有機ゴム(天然ゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、EPDM 等の合成ゴム)

軟質塩化ビニル

アミン系硬化エポキシ樹脂

ウレタン樹脂のイソシアネート類

縮合型 RTV ゴム(ただし、一部アルコール系を除く)

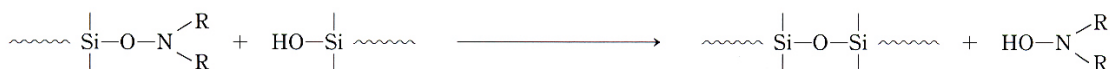
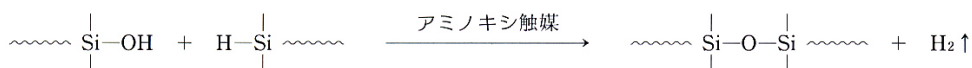
一部のビニールテープ粘着剤、接着剤、塗料

低温(10 以下)時に硬化不良がやすい。

がありますので使用前に注意が必要です。

アミノキシ触媒の場合

アミノキシ触媒を用いた硬化機構は以下のとおりです。



アミノキシ触媒を用いた場合のメリットは白金触媒系と比較して

比較的高強度化できる。

接着性が付与できる。

硬化時間のコントロール可能。

難燃化がしやすい。

触媒毒がない。

デメリットとして

配合比が本剤と触媒で違いすぎ作業がしにくいことがある。

発泡完了時間が長い。

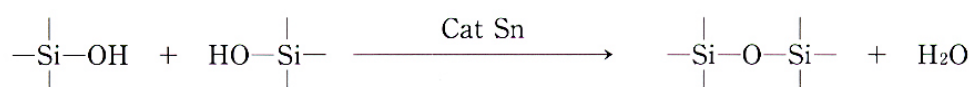
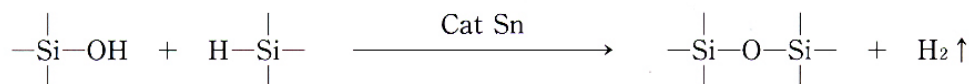
銅金属に対して腐食性がある。

臭気がある。

があります。

有機錫系触媒の場合

つぎに、有機錫化合物を触媒として用いた場合の反応機構を以下に示します。



有機錫化合物を触媒とした場合以下のメリットがあります。

高強度化可能。

接着性が付与できる。

硬化時間のコントロール可能。

触媒毒がない。

デメリットとしては

触媒と本剤の配合比が違いすぎて作業しにくい。

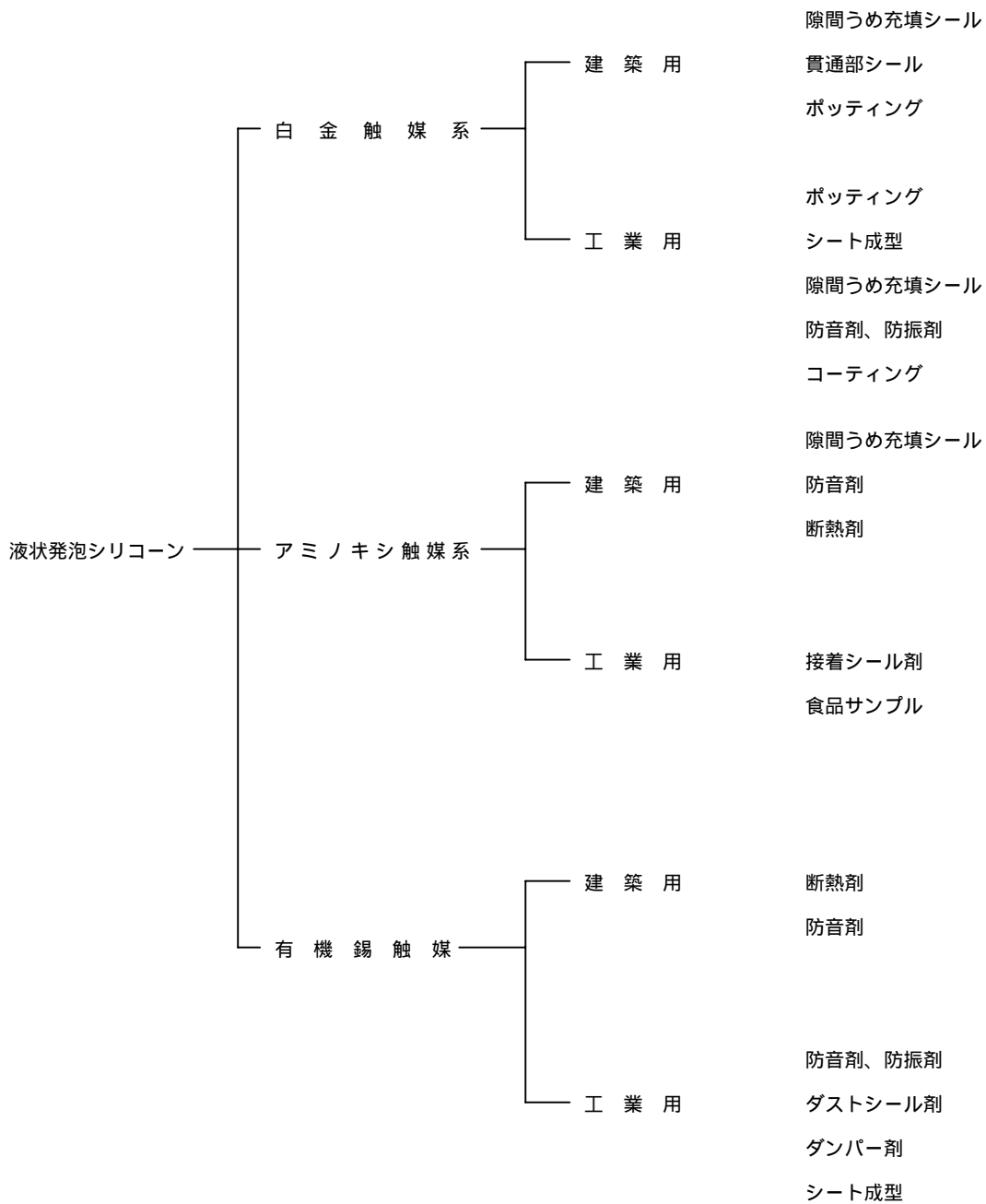
難燃化しにくい。

耐熱性に劣る。

発泡完了時間が長い。

などがあります。

この3触媒の硬化機構の発泡シリコーンの用途、特徴、応用例を以下に示します。



液状発泡シリコーンの一般特性を以下に示します。

表1 液状発泡シリコーンの一般特性

商品名 項目		反応形態 試験方法	白金触媒		アミノキシ触媒		有機錫触媒	
			TB5277		12X195		TB5277C	
			A 剤	B 剤	A 剤	B 剤	本 剤	触 媒
硬化前	外 観	目 視	黒 色	白 色	白 色	黒 色	黒 色	無色透明
	粘 度	25 Pa·s {P}	7 {70}	7 {70}	5 {50}	3 {30}	1 {10}	0.05 {0.05}
	比 重	25	1.10	1.10	1.00	1.00	1.15	1.20
配 合 比		-	100	100	100	10	100	5
可 使 時 間		25 分	2~3		5~10		5~10	
発泡終了時間		25 分	5~10		30~60		30~60	
硬化後	外 観	目 視	黒 色		黒 色		黒 色	
	発泡倍率	倍	2~3		3~4		5~7	
	硬 度	アスカーC	14		13		8	
酸 素 指 数		JIS K 7201	30		35		-	
UL94		3mm	V-0 担当		-		-	

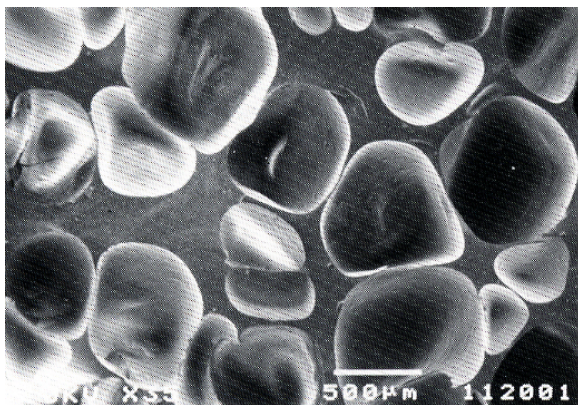
独立気泡と連続気泡について

発泡シリコーンの成長気泡の種類には独立気泡タイプと連続気泡タイプの2種類があります。

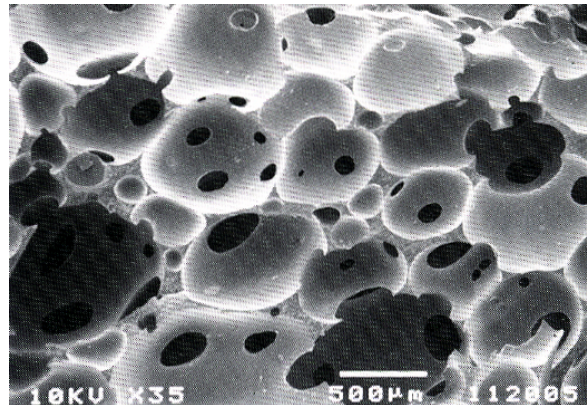
発泡硬化時の製膜反応と発生水素ガスのバランスにて成長する起泡の種類が決定されます。ちなみに製膜反応のスピー

ドより水素ガスの発生が速いと、連続起泡ができやすく、またその逆に製膜反応が水素発生反応より速いと独立気泡タイプとなります。

下に両タイプの電子顕微鏡写真を示します。



独立気泡



連続気泡

主に、独立気泡タイプは気密、水密性の必要な場所に使
され、連続気泡タイプは弾性、低応力、低反発性の必要な場
所への応用があります。

*TB はスリーボンドの略です。

4 . 発泡シリコーンの応用例

液状発泡シリコーンはその多様な特性により前述のように多くの用途に使用されている。主な使用用途の具体例をつぎに示します。

・ 建築関連の使用例

1 - 1 耐火気密工法用発泡シリコーンについて

原子力発電所や一般のビル建築物などにおいて、電線ケーブルや各種配管類が壁や床を貫通する部分の防火、防煙対策が重要な課題となってきました。特に、ケーブルが建築物の防火区画を貫通する場合、その貫通部には防火処置を行なうことが法令により義務づけられています。(建築基準法施工令第112条第15項及び第129条の2の第1項第7号)

第112条(管が防火区画を貫通する場合の規定)

第15項

給水管、配電管その他の管が第1項から第5項まで、第8項、第9項本文、第10項本文、第12項若しくは第13項の規定による耐火構造若しくは防火構造の床若しくは壁又は第10項ただし書の場合における同項ただし書のひさし、床、そで壁その他これらに類するもの(以下この項及び次項において「耐火構造等の防火区画」という。)を貫通する場合には、当該管と耐火構造等の防火区画とのすき間をモルタルその他の不燃材料で埋めなければならない。

第129条の2(非常用照明装置の配管設備の設置及び構造)

第1項第7号

給水管、配電管その他の管が、第112条第15項の耐火構造等の防火区画、第113条第1項の防火壁、第114条第1項の界壁、同条第2項の間仕切壁又は同条第3項若しくは第4項の隔壁を貫通する場合には、これらの管の当該貫通する部分及び当該貫通する部分からそれぞれ両側に1メートル以内の距離にある部分を不燃材料で造ること。ただし、耐火構造の床若しくは壁若しくは甲種防火戸で建築物の他の部分と区画されたパイプシャフト、パイプダクトその他これらに類するものの中にある部分又は建設大臣が防火上支障がないと認めて定める基準に適合する部分については、この限りでない。

この法令は、ケーブルが建築物の壁や床を通過する部分が、火災時に火災や煙及び有毒ガスの伝達路となるのを防止する目的で施工された法律です。

従来、この種の用途にはロックウール、アスベスト、セラミックス類、グラスウールなどの無機繊維充填材や難燃化付与されたウレタンフォームが充填物として採用され、使用されてきました。しかし、耐火構造体として、気密性及び施工性、また人体に対する安全性の面から十分な性能とはいえず、また、ウレタンフォームは難燃性に乏しいため、燃焼時に有毒ガスが発生しました。

これらの問題点を解決するため開発、登場したのが発泡シリコーンです。以下に耐火気密工法用発泡シリコーンTB5277の特長を示します。

1) 性能面

硬化後のフォームは耐熱性、難燃性に優れる。(図1)

独立気泡体で気密性、水密性に優れている。

燃焼時に有毒ガスを発生しない。

耐放射線性が良好。

液状のため細密充填性に優れる。

耐候性に優れる(表2)

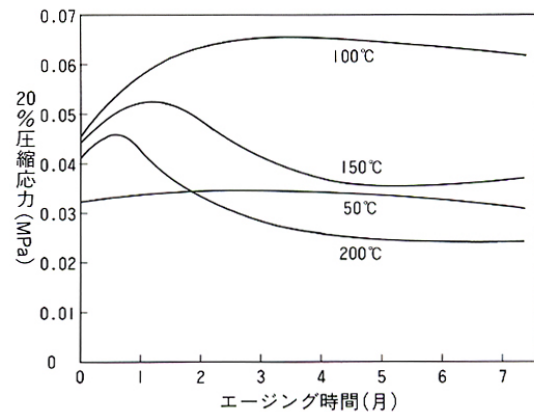


図1 TB5277の発泡体の圧縮応力と熱エージング性

TB5277の発泡体は200の熱エージングに耐えられることを示します。

表 2 TB5277 の発泡体の耐候性

	TB5277 発泡体	ウレタン発泡体
ウェザーメータ 1600 時間後 (5 年相当) の形態	変色せずゴム弾性を保つ	著しく黄変収縮する

ウェザーメータ条件：ASTM0822-E(連続 UV、2 時間おきに 18 分間の水スプレー)

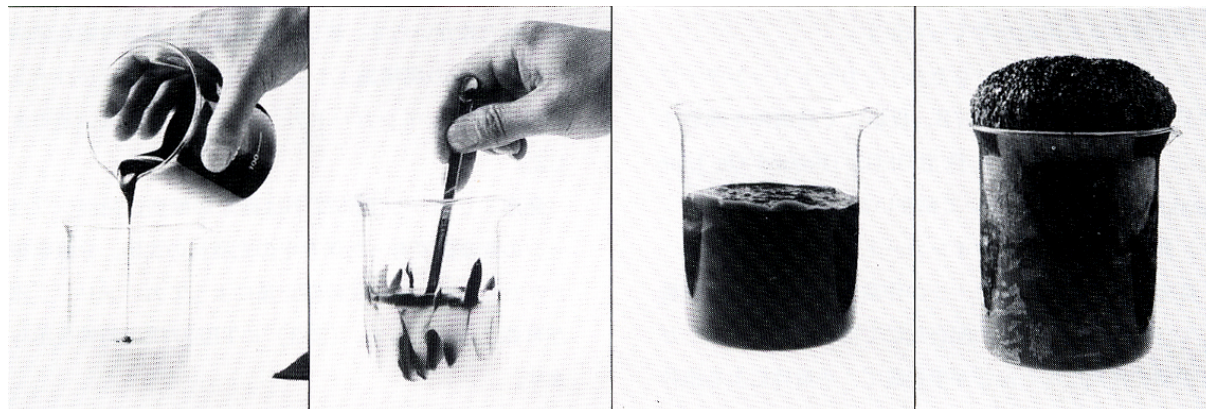
2) 作業性

1 : 1 配合で作業しやすい。

遅延剤の使用で反応速度をコントロール可能。

速硬化である。(5 ~ 10 分にて硬化完了)

毒性がほとんどない。



主剤と硬化剤を混合

よく混ぜるように攪拌

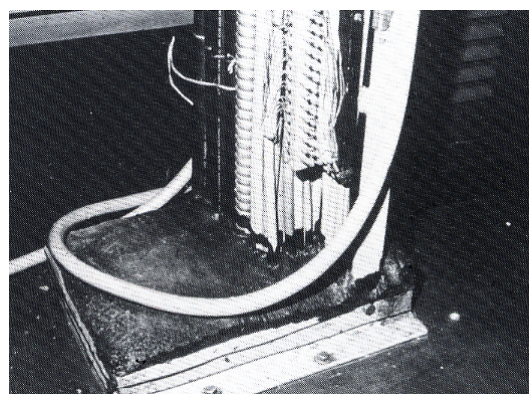
発泡中

発泡完了

TB5277 の発泡手順及び発泡状態



<ダクト>



<ケーブル>

TB5277 の施工例

最近では耐火気密用発泡シリコーンは原子力発電所や高層ビル、インテリジェントビル、石油コンビナートなどで施工されその使用箇所は広がりつつあります。

・工業分野への応用例

発泡シリコーンの工業分野の応用例には電気、電子材料のポッティング、ハウジングケース類の防振、防音材、輸送機分野では自動車、車両、航空機等の内装品発泡体への応用、自動車のエンジンルーム内パネルの防音材としての用途が考えられます。

また、内燃機関に多く使用されている防振ゴム成形品や、防音用グラスウール成形品の発泡シリコーンへの置き換え等による用途が考えられます。

ここでは、最近開発されたツインカートリッジタイプの発泡シリコーン TB5277B、現場にて発泡体を成形することを目的とした発泡 OLGS (Foam On Line Gaskets System) について紹介いたします。

1) 発泡シリコーン・ツインカートリッジシステム

従来からの発泡シリコーンの作業方法は、2液を現場にて注入直前に1：1の配合比にて混合攪拌していたがこの時の

作業はほとんどが手作業で、手攪拌による攪拌不良の発生や、作業現場が汚れたり、1：1の配合とはいえ目分量の配合作業のため硬化不良の発生がしばしばみられ、また、不慣れた攪拌作業から攪拌中に発泡したり、多く混ぜすぎたりで樹脂を無駄にしたりとその作業は困難を極めているのが実状です。

多量に使用する現場においては20リットルのペール缶による2液自動混合吐出機の使用実績はあるが、多くの現場は狭く大きな機械の搬入は困難で動力源のない場合が多いため実用性に乏しかった。そこで簡単に移動がきき、動力源がいらず、狭い作業現場でも使用可能な発泡シリコーンの現場施工システムとして発泡シリコーン TB5277B とツインカートリッジシステムを開発いたしました。

発泡シリコーン TB5277B は従来の難燃性発泡シリコーンの致命傷であった保存中の充填材の沈降、分離を押さええたもので、この沈降防止策によってカートリッジ化が可能となりました。(表3)にTB5277Bの特性を示します。

表3 TB5277B の特性

性状：硬化前

	主剤	硬化剤
外観	黒色液状	黒色液状
粘度 25℃、Pa·s {P}	6 {60}	8 {80}
比重 (25℃)	1.06	1.06
配合比 (重量)	主剤 / 硬化剤 = 100 / 100	

性状：発泡体

外観	黒色発泡体
比重 (25℃)	0.3
発泡倍率	2~3倍
独立気泡含有率	90%以上
引っ張り強さ	0.2MPa {2.0kgf/cm ² }
反発弾性	60%
硬度 (アスカ-C)	20

TB5277B は A 剤、B 剤ともカートリッジに充填されており図2のようにツインカートリッジガンにセットし先端に装着したスタティックミキサーより吐出します。

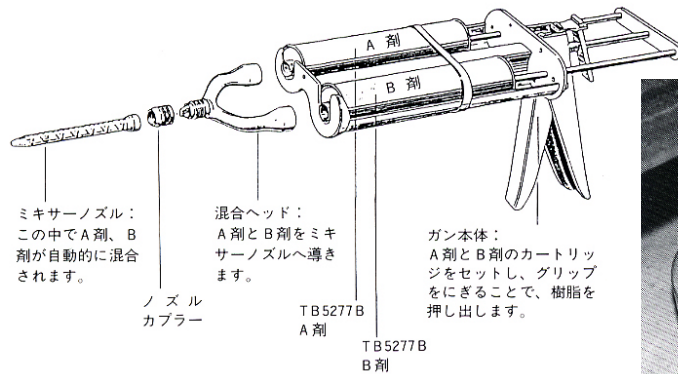
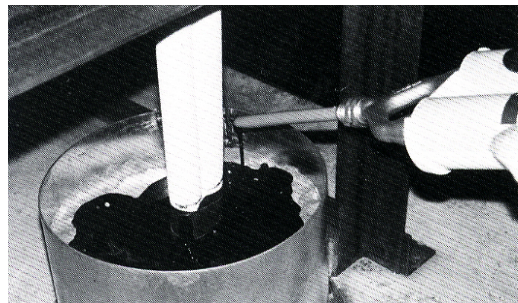


図2 ツインカートリッジガン



TB5277B の施工例

2) 発泡 OLGS

従来、自動車のタイミングベルトカバー、ヘッドカバー、電装品のスイッチボックス、ジャンクションブロック、コンピューターやワープロのボデーパネル、輸送機産業から電子電気分野まで、防水やダストシールを目的に発泡のスポンジガasketが数多く使用されています。これらのスポンジ成形品はその取付作業時に多くの人手を要し、自動化が最も遅れた作業現場と言われていました。

自動車のエンジン組立ラインにおけるタイミングベルトカバーへのスポンジの組付けには、常時専業の組付け要員が必要で他ラインの自動化が進む中で取り残されています。その他の産業においても同様にこの発泡パッキンの組付けは自動化の障害として残されたままです。

これらの問題点を解決する方法として開発されたのが発泡OLGS (Foam On Line Gaskets System) です。

2 - 1 発泡 OLGS の概要

従来、防水、ダストシールを目的に発泡スポンジを使用していた部品において、2液混合塗布ロボットを用いることで

常温速硬化タイプの液状発泡シリコーンを塗布するだけで、短時間のうちにどのような複雑な形状の部品にでもスポンジ状の発泡シリコーンガasketを自動的に形成することができるシステムです。

いままで多くの人手に頼っていたスポンジの取付作業をなくし、自動化できる画期的な合理化システムです。

2 - 2 発泡 OLGS 用シリコーン樹脂

発泡 OLGS 用シリコーン樹脂は1対1の比率にて混合するだけで常温にて短時間硬化し、製泡性に優れた高強度のシリコーンフォームとなります。

硬化物は他のシリコーンフォーム同様、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐久性に優れており、発泡セルは独立気泡率が高いためシール性に優れています。

また、フォーム本来の性質である断熱性、クッション性も有しているため、シール材以外の幅広い用途にも適応できます。

表4に発泡OLGS用シリコーン樹脂の一般特性を示します。

表4 発泡 OLGS 用シリコーンの一般特性 (12X-105)

項目	単位	12X-105		備考
		A	B	
硬化前				
外観		ペースト状	ペースト状	
粘度	Pa·s {P}	16{160}	14{140}	
比重		1.1	1.1	
硬化特性				
ライズタイム	分	2~3		常温
ゲルタイム	分	4~6		常温
硬化後特性				
硬度	アスカ-C	25		2号ダンベル
伸び	%	110		2号ダンベル
引っ張り強さ	MPa	0.34		2号ダンベル
	(kgf/cm ²)	3.5		
かさ比重	g/cc	0.44		
発泡倍率	倍	2.5		
通気性	cc/10sec	0		1
セル数	個/25mm	140		2
圧縮残留ひずみ	%	10		3
熱伝導性	k J/m·h·	0.21		

- 試験方法
- 1 直径40mm、厚み10mmのフォームに0.1MPa{1kgf/cm²}のエア圧をかけて、10sec当りの洩れ量を測定する。
 - 2 拡大鏡を用い、25mmあたりの、セル数を測定する。
 - 3 直径48mm、厚み20mmの円筒状のテストピースを50%圧縮したまま24時間150℃の乾燥炉に投入し、開放後室温30分放置した後の厚さの減少率を測定する。

2 - 3 発泡 OLGS の特長と製造工程

発泡 OLGS の製造工程とその特長を以下に示します。

特長

成形サイクルとして約 10 秒から 50 秒程度で成形可能です。

発泡 OLGS システムは非常に省エネルギー成型システムで、硬化時にほとんど熱のやりとりをしません。

完全硬化時間は 10 分程度と短いため、硬化ライン・スペースが小さくて済みます。

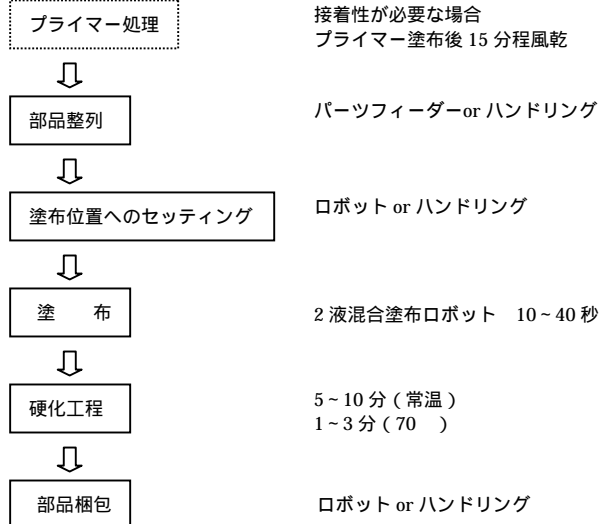


図 3 発泡 OLGS の製造工程図

2 - 4 発泡 OLGS の主な用途

発泡 OLGS 用シリコーン樹脂は常温で短時間に発泡硬化し (発泡倍率 2.5 から 3.0 倍)、耐熱性、耐候性、耐久性、断熱性に優れたシリコーンスポンジになります。その性質を生かして防水シール、ダストシールが主な用途になりますが、この他にも防音、防振、断熱と言った様々な用途への展開が考えられます。

これらの主な用途を図 4 に示します。

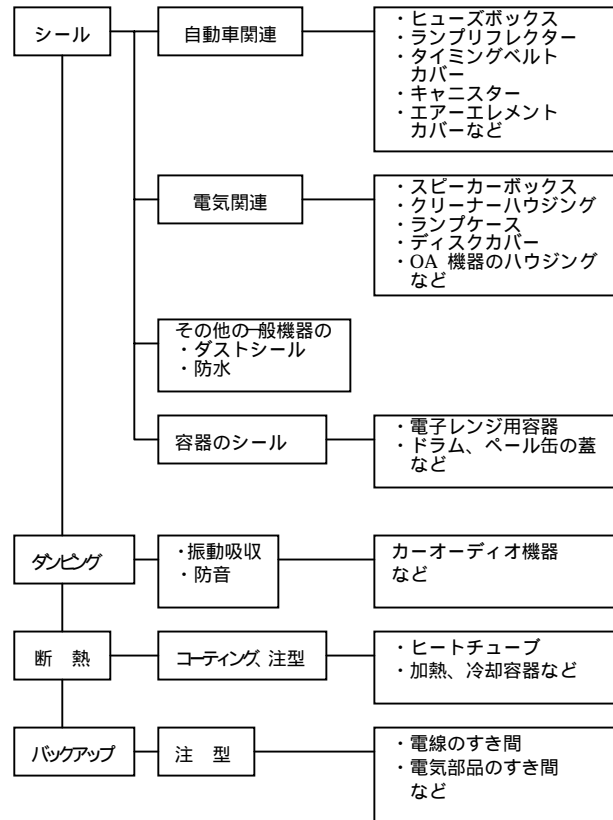


図 4 発泡 OLGS の主な用途

おわりに

発泡シリコーンの概論を述べてきましたが、その産業への応用はまだ始まったばかりと言うのが実状で、シリコーンの持つ可能性とフォームという性質をうまく生かした用途についてまだまだ研究開発の領域は残っているといえます。

発泡シリコーンの持つ可能性については今後とも模索して

いく所存ですが、是非とも当レポートをご参考に供していただき、この樹脂に関心をおもちいただければ幸いです。

株式会社スリーボンド研究所
商品開発部メカトログループ
武岡 徹

