

# ナノコンポジット熱収縮チューブ

Nano-Composite Heat-Shrinkable Tubing

山崎 智\*  
Satoshi Yamasaki

青井 勇人  
Hayato Aoi

西川 信也  
Shinya Nishikawa

藤田 竜平  
Ryouhei Fujita

早味 宏  
Hiroshi Hayami

岸本 知佳  
Tomoyoshi Kishimoto

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、電子機器の内部配線や自動車ハーネスの電線端末や接続部の絶縁保護、電子部品の絶縁保護などの用途で幅広く使用されている。近年の電子機器や電子部品の小型化に伴い、チューブの薄肉化のニーズが高まっており、薄肉でもチューブに適度な剛性があり被着体への挿入作業性が良好で、かつ低温で短時間に収縮できる製品の開発が望まれている。そこで、樹脂中にナノサイズのフィラーを微分散したナノコンポジット材の材料特性に着目し、挿入作業性が良好で、低温短時間で熱収縮する薄肉熱収縮チューブを開発した。

Sumitube® is a heat-shrinkable tubing used for various purposes such as bundling, heat and corrosion protection, insulation, and waterproofing of electric wires and harnesses in home appliance, electronics, automotive, aerospace, and numerous other industries. Recently, thinner-wall heat-shrinkable tubing is required for space saving, particularly in electronic devices. However, thin-wall tubing is generally difficult to insert into components and parts due to its increased flexibility. To solve this problem, we have developed a thin-wall heat-shrinkable tubing utilizing nano-composite technology. Thanks to the nano-particle filler dispersed in polymer, the new tubing has an ideal elastic modulus for handling and a shortened shrinking time at low temperatures.

キーワード：熱収縮チューブ、電子線照射、高分子材料、架橋、ナノコンポジット

## 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、電線ハーネスの端末や接続部の絶縁保護、防水処理、電子部品の絶縁保護、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®の名称で1964年より製造、販売を行っている。

熱収縮チューブは肉厚が200μm以上で、収縮温度がおよそ90~110℃に設計された製品が多いが、近年の電子機器や電子部品の小型化に伴い、熱収縮チューブの薄肉化のニーズが増加している。しかし、薄肉化するとチューブの剛性が低下するため、被着体への挿入作業性が低下する問題があり、薄肉で適度な剛性を有する熱収縮チューブの開発が必要となった。

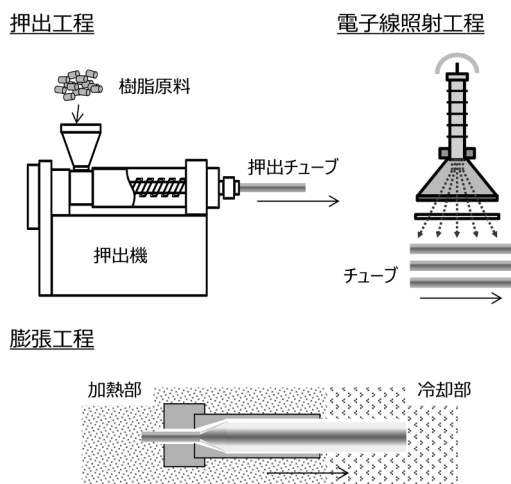


図1 熱収縮チューブの製造工程

## 2. 熱収縮チューブの製造方法と熱収縮の原理

### 2-1 熱収縮チューブの製造方法

熱収縮チューブの製造方法を図1に示す。挤出、電子線照射、膨張の3工程により製造される。挤出工程でポリエチレン等の樹脂をチューブ状に挤出成形し、電子線<sup>\*1</sup>照射工程でチューブを架橋する<sup>(1)</sup>。膨張工程で架橋したチューブを加熱して軟化させ、内圧を加える等の方法で径方向に拡大し、冷却して形状を固定することで熱収縮チューブとする。

### 2-2 熱収縮チューブの収縮原理

熱収縮チューブが加熱により収縮する原理を図2に示す。ポリエチレンは結晶部と非晶部からなる結晶性樹脂<sup>\*2</sup>で、電子線を照射すると、非晶部においてポリエチレンの分子と分子が繋がった架橋点が形成され、架橋ポリエチレンとなる。この架橋ポリエチレンを加熱膨張、冷却固定して、膨張加工された架橋ポリエチレンを作製する。この膨張し

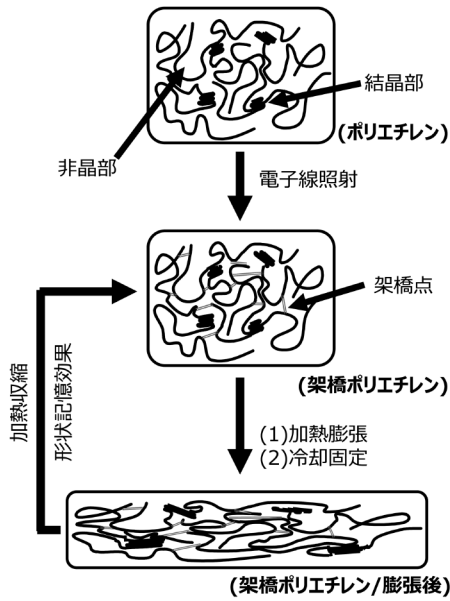


図2 熱収縮の原理

た架橋ポリエチレン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形状まで熱収縮する（形状記憶効果）。

### 3. 熱収縮チューブに適用される材料

熱収縮チューブの収縮温度は適用する樹脂の融点で決まる。図3に示すように、低密度ポリエチレン（LDPE、融点110℃）を用いた熱収縮チューブは、110℃を少し超えた

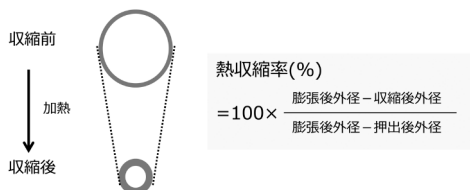
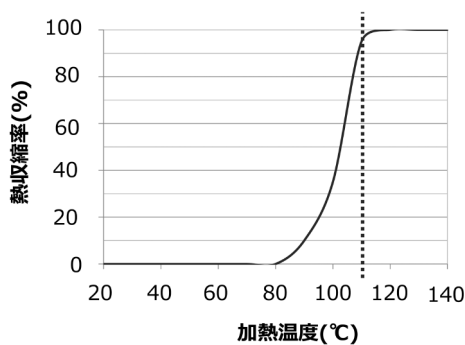


図3 熱収縮率の温度特性  
(材質：低密度ポリエチレン、融点110℃)

温度で熱収縮率100%を示し、膨張加工前の形状に熱収縮することがわかる。

図4は各種のポリエチレンの融点と弾性率の関係を示したものであり、融点が高くなるほど弾性率が高くなる。チューブを薄肉化すると、剛性が低下するため、被着体への挿入作業性が低下する。そこで、この問題を回避するには、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）や高密度ポリエチレン（HDPE）のような弾性率の高いポリエチレンを適用する方法が考えられるが、融点が高くなるため収縮温度が高くなり、収縮作業性が低下し、電子部品などの被着体に熱的なダメージを与えることも懸念される。

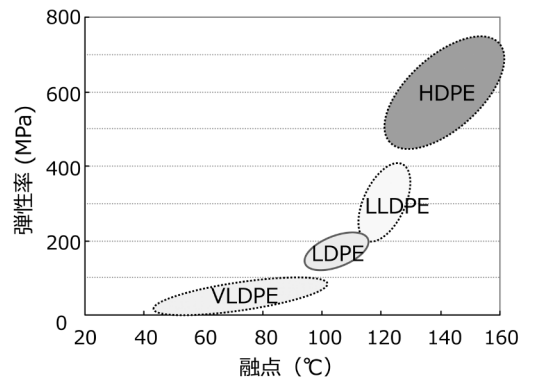


図4 各種ポリエチレンの融点と弾性率

### 4. 新規薄肉熱収縮チューブの開発

#### 4-1 開発目標と材料開発の考え方

本開発では、肉厚50μmのチューブで、低密度ポリエチレンを用いた既存の肉厚200μmのチューブと同等の剛性（挿入加工性）を有し、かつ収縮温度も既存品と同等である薄肉熱収縮チューブを開発目標とした。

肉厚50μmで低密度ポリエチレンを用いた肉厚200μmのチューブと同等の剛性率を得るには、材料に求められる弾性率は300MPa以上となる。

そこで、低密度ポリエチレンを高弾性率化する方針で材料開発に取り組むこととした。材料の弾性率を向上させる方法としては、樹脂中に無機フィラー等の補強材を分散させる手法が知られており、補強材の代表例としてタルク（珪酸マグネシウム塩）を挙げることができる。

今回の開発では、補強材を分散する既存の方法とともに、近年、研究開発が活発に行われているナノコンポジット材の材料特性に着目して応用を試みることにした<sup>(2)</sup>。

ナノコンポジット材とは、樹脂中にナノメートルサイズのナノフィラーを微分散した材料であり、ナノフィラーは従来の無機フィラーに比べて表面積が大きく、少量の添加

で高い補強効果が得られることが報告されている<sup>(3),(4)</sup>。

ナノフィラーの原料として層状珪酸塩を用い、低密度ポリエチレンとの混合段階で層状珪酸塩を劈開させる方法でナノメートルサイズのフィラーを樹脂中に微分散したナノコンポジット材を形成する方法を検討した(図5)。

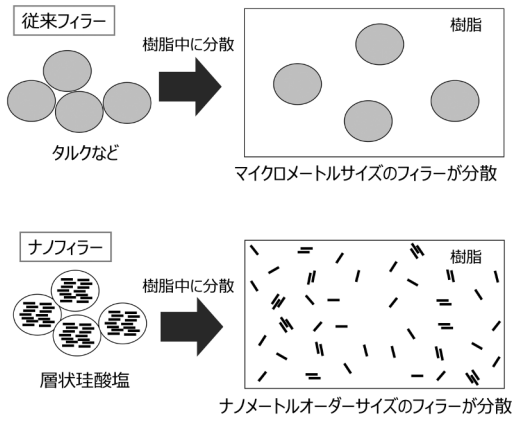


図5 ナノコンポジット材

#### 4-2 材料評価

低密度ポリエチレン中に①タルク（一次粒径10-20 $\mu\text{m}$ ）を分散した材料、②層状珪酸塩（一次粒径10 $\mu\text{m}$ ）を劈開させつつ微分散した材料を作製し、弾性率を測定した。

その結果、図6に示すように、①のタルクを分散した低密度ポリエチレンでは弾性率の向上が認められなかったが、②の層状珪酸塩を分散した低密度ポリエチレンでは弾性率が約2倍向上し、目標の300MPa以上を達成することができた。

②の試料の相構造を透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。試料をルテニウムで染色後、エポキシ樹脂で包埋し、マイクロトームで超薄片を切り出し、TEMにて観測し

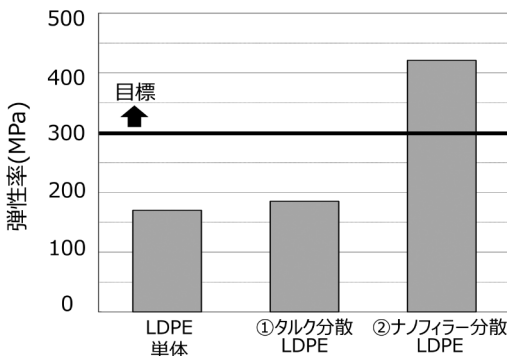


図6 弾性率の評価結果

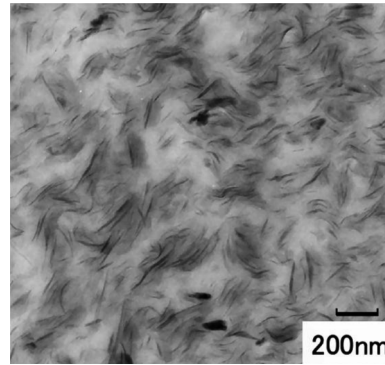


写真1 透過型電子顕微鏡による観察結果

た結果を写真1に示す。

長手方向が約200nm、厚みが数nmサイズの珪酸塩が微分散したナノコンポジット材が形成できていることが確認でき、ナノフィラーの補強効果により、弾性率が大きく向上したものと考えられた。

#### 4-3 熱収縮チューブの試作評価

内径8.0mm、肉厚110 $\mu\text{m}$ のチューブを設計し、上記の低密度ポリエチレンのナノコンポジット材を用いて押出試作を行ったところ、設計値のサイズのチューブを連続的に成形することができ、電子線照射工程、膨張工程を経て、熱収縮チューブ（内径18mm、肉厚50 $\mu\text{m}$ ）を試作できた。この試作した熱収縮チューブは写真2のように、既存の200 $\mu\text{m}$ 厚のチューブと同様に自立するだけの剛性を有し、被着体の挿入作業性は良好と判断できた。

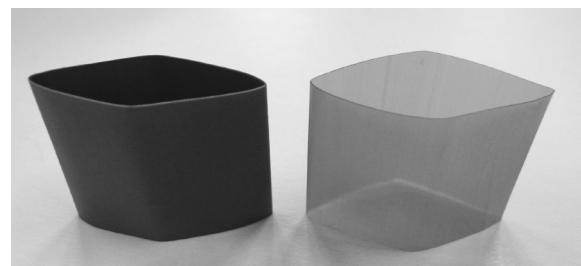


写真2 既存製品と開発品の自立の様子

開発した熱収縮チューブは、剛性（弾性率）だけでなく、他の全ての要求特性も満たしている(表1)。

この熱収縮チューブを110 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽内で1分間加熱した結果、押出時の内径8.0mmまで熱収縮し、熱収縮の温度特性は既存品（内径18mm、肉厚200 $\mu\text{m}$ ）と同等であ

表1 開発品の評価結果

項目	単位	目標	開発品	既存製品
肉厚	μm	50±5	50±2	200±3
収縮温度	℃	≦ 110	105	100
引張特性	弾性率	MPa	≧ 300	210
	引張強さ	MPa	≧ 14	19
	伸び	%	≧ 200	550
140℃7日 熱老化後 保持率	引張強さ	%	≧ 50	95
	伸び	%	≧ 50	94

ることが確認できた (図7)。

また、開発した熱収縮チューブは薄肉化により、熱容量が小さくなることから、収縮速度を約10秒短縮できることが判明した (図8)。自動機での収縮加工において所要時間の短縮が可能であることを示している。

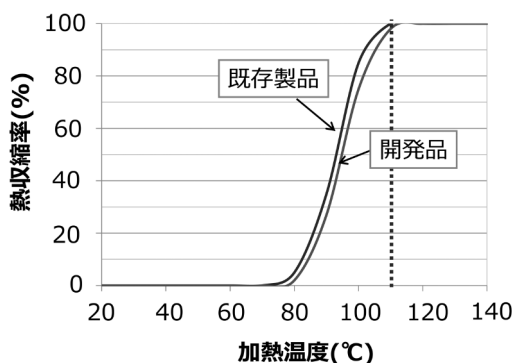


図7 熱収縮率の温度特性

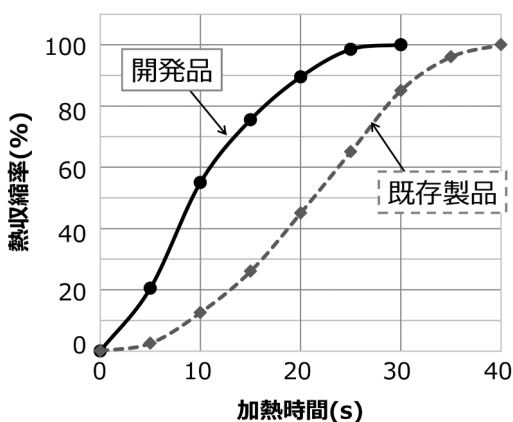


図8 収縮速度評価 (110℃加熱)

## 5. 結 言

低密度ポリエチレンのナノコンポジット材を適用した薄肉熱収縮チューブを開発した。開発した熱収縮チューブは肉厚50μmでありながら、従来のチューブ (肉厚200μm) と同等の挿入作業性を有し、熱収縮温度も既存品と同等で、かつ収縮時間の短縮が可能であることを確認できた。

電子機器や電子部品の分野では薄肉化のニーズが今後ますます高まると予想され、ナノコンポジット熱収縮チューブの幅広い活用が期待される。

### 用語集

#### ※1 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が吸収され化学反応を引き起こす。

#### ※2 結晶性樹脂

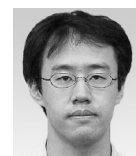
分子鎖が規則正しく整列した結晶部とランダムに存在している非晶部からなる樹脂。

### 参考文献

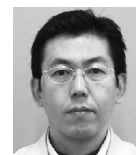
- (1) 柏木正之、星康久、「電子線照射装置の技術とその利用」、SEIテクニカルレビュー vol.181、p50～57 (July 2012)
- (2) 中條澄、「ポリマー系ナノコンポジット 基礎から最新展開まで」、工業調査会 (2003)
- (3) Y. Rao, J. M. Pochan, Macromolecules, 40, p.290-296 (2007)
- (4) L. Cui, X. Ma, D. R. Paul, Polymer 48, p.6325-6339 (2007)

### 執筆者

山崎 智\*: エレクトロニクス・材料研究所



西川 信也 : エレクトロニクス・材料研究所  
グループ長



早味 宏 : エレクトロニクス・材料研究所  
所長



青井 勇人 : 住友電工ファインポリマー(株) 主席



藤田 竜平 : 住友電工ファインポリマー(株) 課長



岸本 知佳 : 住友電工ファインポリマー(株) 部長

A black and white portrait of Kishimoto Tomoka, a middle-aged man with short dark hair, wearing a light-colored collared shirt.

---

\* 主執筆者