



自動車アルミ電線防食用ホットメルト付き熱収縮チューブ

Dual-Wall Heat-Shrinkable Tubing with Hot-Melt Inner Layer for Anti-Corrosion Protection of Automotive Aluminum Wires

江本 安隆*
Yasutaka Emoto

狩野 晃一郎
Kouichirou Kano

東 修司
Shuji Azuma

藤田 太郎
Taro Fujita

西川 信也
Shinya Nishikawa

熱収縮チューブは、収縮加工時の熱で被覆物に収縮して、絶縁、機械的保護などを発現し、エレクトロニクス・航空機等の分野で使用されている。内側にホットメルト接着剤を有する二層構造の熱収縮チューブは、自動車に搭載される電線・ハーネスのジョイント個所での防水用途で広く使用されている。近年、CO₂削減のための更なる低燃費化、軽量化が求められる中で、従来の銅電線に代わるアルミ電線が注目されている。アルミ電線の端末部での防食保護用途で新規の二層熱収縮チューブを開発した。

Heat shrinkable tubing is used for the insulation and mechanical protection of electric wires in fields such as electronics and aircraft. Among such tubing, dual-wall heat-shrinkable tubing is used for the waterproofing of automotive wiring harnesses at the joints of electric wires. In recent years, with the aim of improving fuel efficiency and reducing vehicle weight for the reduction of CO₂ emissions, aluminum wires have been attracting attention as the replacement of conventional copper wires. We have developed a new dual-wall heat-shrinkable tubing for the anti-corrosion protection of aluminum wires at their terminals.

キーワード：熱収縮チューブ、電子線照射、架橋、アルミ電線、防食

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側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収縮体の凹凸に追従して高い絶縁・防水保護性を発現し、自動車・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CO₂排出規制への対応として低燃費化や車両の軽量化のニーズが高まっている。軽量化では電線の導体を銅からアルミニウムへの置き換えが活発化しているが、アルミ電線と接続する銅端子では、アルミニウムと銅の接合部において異種金属間の防食が必要となる。端子の防食ニーズが高まるアルミ電線に適用できる、新規二層チューブの開発について報告する。

2. 開発背景・目標

これまで当社は、主にPVC^{*1}被覆電線やポリエチレン被覆電線において1本若しくは、片側又は両側が2本以上の接

続部の防水用途として、ホットメルト接着剤付きチューブを製造・販売してきた。一方、自動車用途で使用されるアルミ電線はその適用部位が拡大しており、多様な電線サイズと接続部の形状が設計されているが⁽¹⁾、大電流を負荷するバッテリーケーブルなどの太径では、接続部に塗布する接着剤の硬化に時間を要する等の課題で防食加工が難しい。

アルミ電線の太径に収縮チューブを適用する際（図1）、(1) 端子の材料に使用される銅とアルミニウムの異種金属接触腐食^{*2}によるアルミニウムの溶出を防ぐための防食の

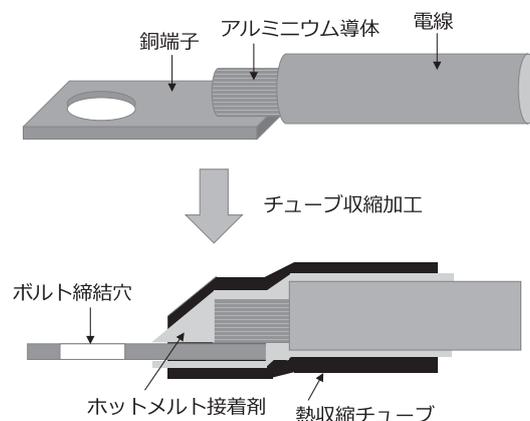


図1 端子付きアルミ電線へのチューブ収縮 概略図

ほか、使用環境下で、(2) チューブのホットメルト接着剤がボルト締結穴に流入しない、(3) 適用部位に応じた寸法や形状に対応するために、電線サイズや端子のエッジなどチューブに応力が集中する部位でチューブが破れないことが必要である。チューブの収縮加工は、作業効率やバラツキ排除、自動化工程で大量生産されるため、収縮加工機による連続的な加工性と再現性が必要とされる(表1)。

アルミ電線は-40℃～120℃の温度環境下で使用したい

表1 従来品と開発品の違い

	従来品	開発品
電線	銅電線	アルミ電線
接続部	1本電線又は片側・両側2本以上	アルミニウムと銅の異種金属間の接触
チューブ	使用環境下でのチューブ位置の保持	端子・電線のエッジでの耐裂け性
接着材	電線及び接続部への接着剤の追従	ボルト締結穴に流入しない接着剤の流動性
加工条件	収縮加工機での大量生産	収縮加工機での大量生産

表2 材料選定のための開発目標

		条件・項目	目標
外層	使用時	-40℃ 30分⇔120℃ 30分 1,000サイクル 破れなし	125℃の引き裂き強度 従来品の2倍以上
	加工時	135℃以内での チューブ収縮性	熱収縮率70%以上*3
内層	使用時	-40℃ 30分⇔120℃ 30分 1,000サイクル 流動しない	はみ出し接着剤 120℃で流動しない
	加工時	導体・端子・電線 チューブとの密着性	収縮加工後の 防水性

表3 チューブ目標特性一覧

特性	項目	特性値
機械的特性	引張強さ	10.4MPa以上
	伸び	300%以上
	弾性率	400MPa以上
	熱衝撃耐性 225℃×4時間後	クラックなし
	耐熱性 150℃×168時間後	クラックなし
電線取付後 チューブ 防水性	初期(耐久性試験前)	気密性試験 200kPa×30秒で チューブ両端 空気漏れなし
	ヒートサイクル耐性 -40℃ 30分⇔120℃ 30分 1,000サイクル後	
	耐塩水性 96時間塩水噴霧後	
	耐油性 バッテリー液 1時間浸漬後	
	耐油性 プレーキオイル 1時間浸漬後	

という要望から、外層チューブは使用環境で形状を維持し、収縮加工時に電線が劣化しない温度で収縮する材料が必要である。また、チューブが電線や端子と接着性を維持して、120℃で流出しない接着剤が必要である。

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。

チューブの防食性は、チューブ収縮加工後に外部から水溶液がアルミニウムと銅の接合部に侵入する経路がないことで評価できる。チューブの耐久試験後に気密性試験を実施して防水性を確認することで、チューブの防食性を評価することとした。

3. 外層チューブ

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は押出、電子線*4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)。ホットメルト接着剤を有する二層構造の熱収縮チューブの場合には、押出工程にてチューブの内側に接着剤層を加えた二層チューブを押出成形する。

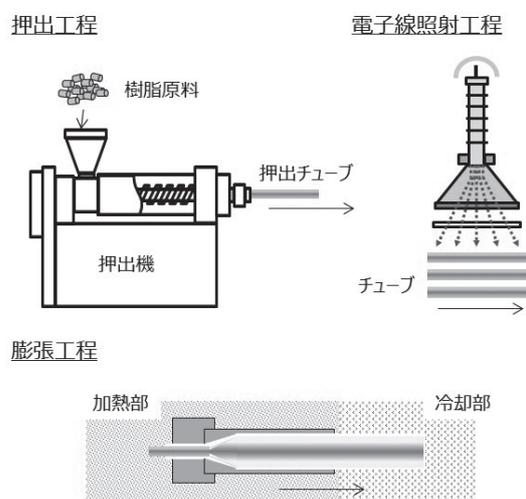


図2 熱収縮チューブの製造工程

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*5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）⁽²⁾。

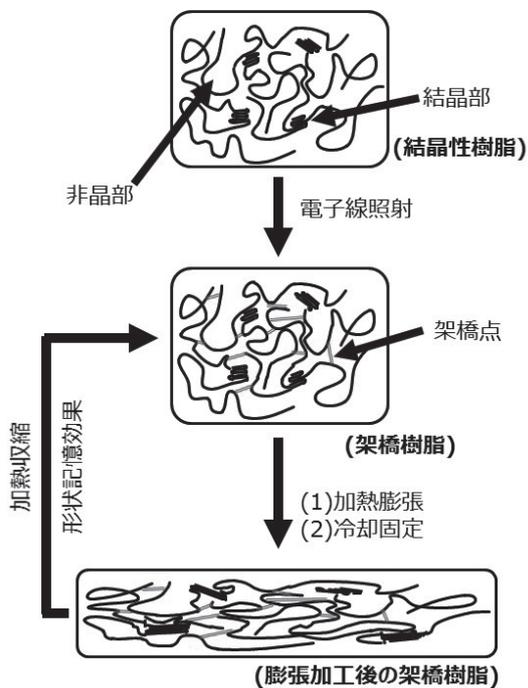


図3 熱収縮発現の原理

ており、密度が高く結晶の多い樹脂ほど融点が高く、弾性率、引き裂き強度などの機械物性にすぐれたものとなる。使用環境の温度上限は120℃であり、同温度領域でチューブは電線に固定されている必要があることから、少し裕度を持って外層材料の融点は125℃以上であることが必要である。しかし、HDPE^{*6}では高い強度（突き刺し、引き裂き等）は期待できるが、融点が130℃程度と高いため、要求の135℃×1分の加熱では、所定の径まで収縮できない課題がある。

そこで、HDPEと各種ポリエチレン材料をポリマーブレンドして融点を最適化することで、135℃で収縮できる材料を選定できた（図5）。

また、使用環境よりも温度が高い125℃において、選定した材料の引き裂き強度は従来品と比較して2倍以上に相当する7.6N/mm以上であることが確認できた。

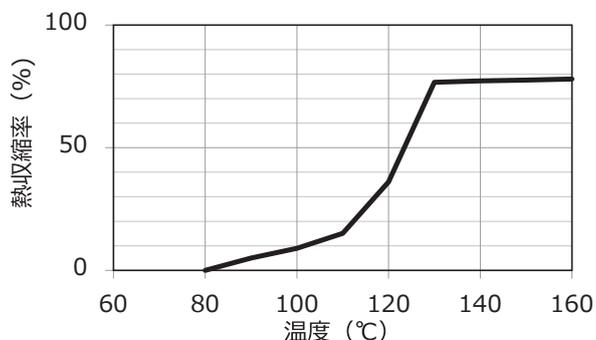


図5 熱収縮率の温度特性

3-2 材料の開発

熱収縮チューブに適用する材料は、親水性のバッテリー液、ブレーキオイルへの耐性、電子線架橋性、コストの観点からポリエチレン系樹脂に絞り検討を進めた。図4に示すように、ポリエチレン系は幅広い融点の樹脂が市販され

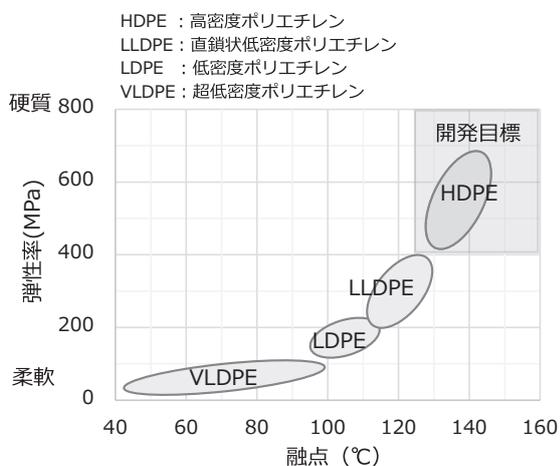


図4 各種ポリエチレンの融点と弾性率

4. 内層ホットメルト接着剤

4-1 ポリマーアロイ

内層ホットメルト接着剤はアルミ電線、導体、端子及び外層チューブとの接着力が必要である。ホットメルト接着剤として設計の自由度が高いポリアミド系樹脂はPVC被覆

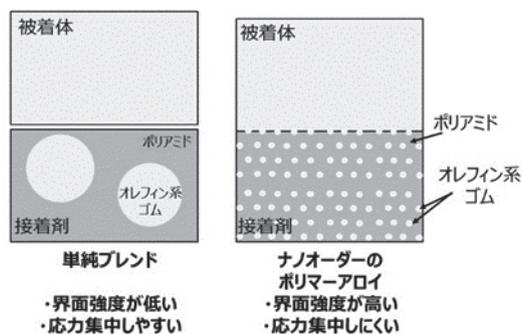


図6 単純ブレンドとポリマーアロイの接着の違い

電線と接着性が良いことで幅広く使用されているが、ポリエチレンと接着しないため、当社ではポリマーアロイ技術を応用した。

ポリアミド系樹脂中にオレフィン系ゴムをナノ～マイクロメートルサイズで分散させたポリマーアロイ (図6) 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。

4-2 流動性最適化

ホットメルト接着剤の粘度の目標を決めるために、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用い、二層チューブを作製した。使用環境下の-40℃⇔120℃のヒートサイクル試験で接着剤の流出を確認したところ、120℃での熔融粘度5,000Pa・s以上で接着剤が流出しないことが確認できた。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。

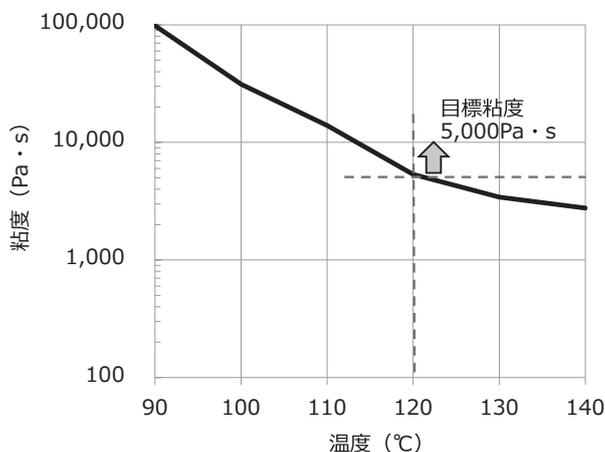


図7 開発品・接着剤の温度—粘度特性

5. 二層チューブ試作品での評価結果

開発した外層チューブ及び内層ホットメルト接着剤の材料にて二層チューブを試作した (収縮前：内径17.8mm、内層+外層肉厚：0.8mm、収縮後：内径4.5mm、内層肉厚1.4mm、外層肉厚1.0mm)。試作チューブの物性値は目標特性を満たし、その他の特性も確認した (表4)。

ヒートサイクル試験1,000サイクル後のチューブを図8に示す。端子や電線のエッジでのチューブ破れやボルト締結穴方向への接着剤の流れ出しは見られず、オリジナルと同様にチューブの防水性が維持できていることを確認できた。

また、チューブ試作品の端子付き電線への収縮加工においては、当社のベルト搬送式収縮加工機を用いて (写真1)、収縮加工条件を最適化することで、連続的に収縮加工ができることが確認できた。

表4 開発品・二層チューブの評価結果

特性	項目	特性値	結果
機械的特性	引張強さ	10.4MPa以上	32.1MPa
	伸び	300%以上	680%
	弾性率	400MPa以上	520MPa
	熱衝撃耐性 225℃×4時間後	クラックなし	合格
	耐熱性 150℃×168時間後	クラックなし	合格
電気的特性	絶縁耐力	15kV/mm以上	26.2kV/mm
	体積抵抗率	10 ¹² Ω・cm以上	5.4×10 ¹⁶ Ω・cm
化学的特性	燃焼性	SAEJ1128 70秒以内消炎	合格
防水性	初期 (耐久性試験前)	気密性試験 200kPa×30秒で チューブ両端 空気漏れなし	合格
	ヒートサイクル耐性 -40℃ 30分⇔120℃ 30分 1,000サイクル		合格
	耐塩水性 96時間塩水噴霧後		合格
	耐油性 バッテリー液 1時間浸漬後		合格
	耐油性 ブレーキオイル 1時間浸漬後		合格

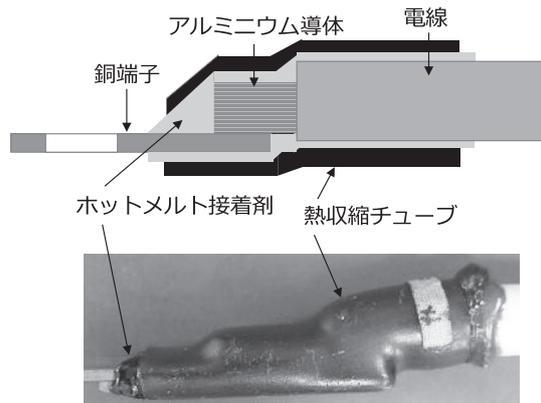


図8 ヒートサイクル試験後のチューブ



写真1 ベルト搬送式収縮加工機

6. その他の電線への適用

開発した接着剤付きチューブは防食用途としてのアルミ電線だけではなく、PVC被覆電線やポリエチレン被覆電線の防水用途への適用も可能である。更に適用部位によっては複雑な形状の端子付き電線や、その電線本数が2本以上の場合もあるが、接着剤付きチューブによる防食・防水保護には、収縮加工時と使用環境下で導体周辺の部材と隙間なく接着することが不可欠である。接着剤付きチューブだけでは隙間を生じる場合、不足する接着剤量は接着補材を導体や電線に収縮加工時に追加挿入することで、チューブの防水性を補完できる（写真2）。



写真2 接着補材

7. 結 言

自動車アルミ電線の防食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-40℃から120℃での温度変化に対して、高い防食性を有する。自動車分野は自動運転の技術開発に伴い、これまで以上に多様な電線が求められる、熱収縮チューブによる防食技術は今後ますます高まり、幅広い活用が期待される。

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 異種金属接触腐食

ガルバニック腐食とも呼ばれ、異種金属間で電気が流れる水溶液が接触したときに電位の小さい金属が腐食する現象。

※3 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。

※4 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。

※5 結晶性樹脂

結晶部を有する樹脂。通常分子鎖がランダムに存在する非晶部も有する。

※6 HDPE

高密度ポリエチレン。エチレン鎖の分岐が少ない直鎖状のポリエチレン。結晶性が高く、高弾性率、高密度。

・スミチューブは住友電気工業(株)の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) 山野能章、「アルミハーネスの開発」、SEIテクニカルレビュー第179号、p81-88 (July 2011)
- (2) 山崎智、藤田太郎、「自動車用ホットメルト内層付き熱収縮チューブ」、SEIテクニカルレビュー第192号、p91-96 (Jan. 2018)

執 筆 者

江本 安隆* : 住友電工ファインポリマー(株) 課長



狩野晃一郎 : 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



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



*主執筆