

低VOCドアホールシール用シーラ材の開発

Development of Low VOC Sealant for Door Hole Seal

長谷川 清*

Kiyoshi HASEGAWA

谷口 正将*

Masanobu YAGUCHI

要 旨

車室内の揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOC)の低減対応とフィルムの保持性向上に加え、現状の作業性と作業安全性を考慮した60℃吐出タイプのシーラを開発した。

吐出性確保のため添加していた溶剤分を削減した上で、主成分であるゴム成分を従来のブチルゴムから部分架橋スチレンブタジエンゴム(SBR1)にすることにより熱間時のチクソ指数が上がり、60℃吐出と熱間時のフィルム保持を両立させた。

また、未架橋スチレンブタジエンゴム(SBR2)を併用することにより、耐熱耐久性を向上させた。

本開発は、2007年4月より適用される車室内VOC低減に対する自主取り組みの基準値をクリアすることに寄与する。

ABSTRACT

A sealer has been developed to reduce the amount of volatile organic compounds (VOC) in automotive cabins. This sealer can be discharged at 60 °C and enhances film retention. During development workability and work safety were taken into account.

Partially cross-linking styrene butadiene rubber (SBR1) has been used to replace butyl rubber as the main component of the sealer. This replacement ensures dischargeability of the sealer, eliminating the need for the solvent additive formerly used to do so. These changes have increased the Thixo index of the material when heated, enabling both dischargeability at 60 °C and film retention to be achieved.

Non-crosslinking styrene butadiene rubber (SBR2) has also been used as a component of the sealer to increase heat resistance.

This new sealer contributes to meeting the standards for the “Voluntary Approach to Vehicle Cabin VOC Reduction”. These standards are slated to be applied to new model passenger cars marketed from April 2007.

1. まえがき

現在、ドアホールシールの固定は、テープタイプのもの、90℃から150℃の高温吐出タイプ^{(1), (2)}のシーラや作業性を重視した常温吐出タイプのシーラが広く知られている。

ところが、近年、自動車室内のVOCのさらなる低減化が図られている。

また、車造り、メンテナンス性に優れる大開口ドアパネルが2006年モデルCIVICに採用されている(Fig. 1)。

しかし、大開口にしたためロードノイズ等の車室内騒音対策が必要となった。その対応策として遮音シートが付いた新ホールシールを採用した。その結果、フィルムの重量増加に対応したシーラの保持性向上が必要となった。

そこで、本稿では現在の作業性と熱間時のフィルム保持

性向上を併せ持つ、60℃加温タイプの低VOCシーラを開発したので紹介する。



Fig. 1 Door panel

*栃木研究所

2. 開発のねらい

ドアホールシール用シーラ⁽³⁾は、ドアインナパネルとホールシールをシールすることにより車室内への雨水の浸入を防止するために使用されている。ドア内は夏場において、70℃程度まで高温になるため熱間時のシール性に加えて、フィルムの保持性能も要求される。

また、ドアパネル内の部品のメンテナンスの際にはホールシールを外し、作業する必要があるため再貼付けできる材料が採用されている。

そこで今回、新シーラを開発するにあたり以下5項目を開発目標とした。

- (1) 材料に溶剤を添加しないこと
- (2) ホールシールフィルムの熱間時保持性能があること
- (3) 吐出温度は作業安全性を考慮して60℃以下であること
- (4) メンテナンス性を考慮して再貼付け性があること
- (5) 組立現場での作業性が良好なこと

3. 材料の基本仕様の考え方

前述の開発目標に対し、フィルムの熱間時の保持性、吐出性能および再貼付け性についての材料設計概念をFig. 2に示し、そしてそれぞれの目標範囲を示す。また、参考に一般的に使用されている常温吐出タイプのシーラ(Current 1)と高温吐出タイプのシーラ(Current 2)の特性を示す。

現在使用されている材料は、いずれかの目標範囲に入るものの全ての目標範囲には入らないことが図中からわかる。

今回の開発コンセプトは、吐出性と保持性を両立することにある。

熱間時の保持性をよくするためには、静止時の粘度(せん

断速度が低い領域の粘度)が高く、吐出性能を良くするためには、流動時の粘度(せん断速度が高い領域の粘度)が低いことが必要である⁽⁴⁾。すなわち吐出できる粘度を確保した上で、チクソ指数を高くすることが必要と考えた。

そこでせん断速度の影響を受けやすい材料を開発するため主成分であるゴムから検討することとした。ゴムの選定は汎用性を重視しブチルゴム(IIR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)系を検討したが、現在使用されている材料系のゴム(IIR)では分子構造が比較的にニアであり、せん断力速度の高低による粘度変化量が少ない。それに対しSBR、NBRは末端に官能基を有するため比較的極性が高い⁽⁵⁾。これらのゴムでは末端の官能基の分子間の相互作用を発生させ、低せん断領域ではその相互作用を保ったまま高粘度を、高せん断領域では相互作用を断ち切り低粘度化にするような効果が期待できる。

なお、低VOC化のためには対象物質を添加しないことを基本とし、無溶剤での開発とした。

4. 評価方法

実際の評価方法として、吐出性能については粘度、再貼付け性についてはフィルムの繰り返し剥離テスト、および熱間時保持性能については、Fig. 3に示す熱間クリープ試験方法にて確認をおこなった。

熱間クリープ試験は、180度方向剥離とせん断方向の試験をおこなった。荷重を全体面で受けるせん断方向の試験より、接着端面に応力集中しやすい、180度方向のクリープ試験の方がより厳しい条件となるため本稿では180度剥離クリープの結果のみ記載する。

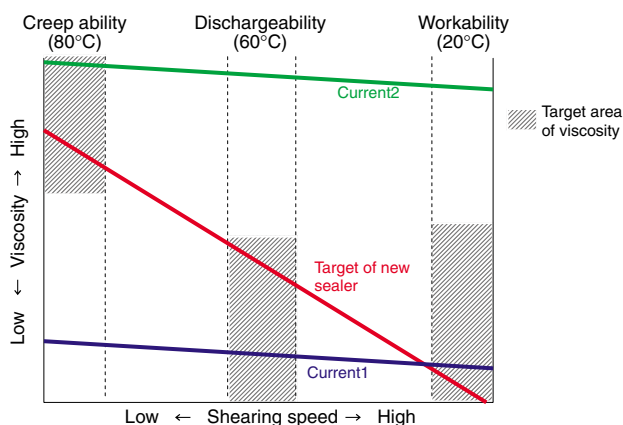
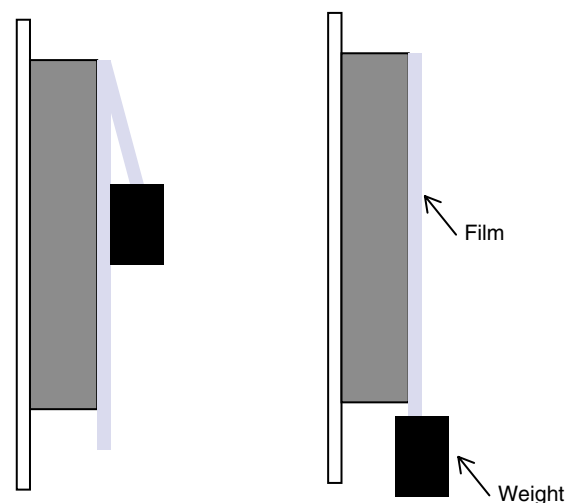


Fig. 2 Concept of viscosity design



180° Peel creep resistance test Shear creep resistance test

Fig. 3 Creep resistance test method

Table 1 Selection of main rubber

Rubber	180° Peel creep resistance 0.5g, 80°C24h	Viscosity (60°C)	Reinstallation (after heat resistance)
NBR1	5.0mm	60Pa·s	Water leakage Adhesive failure
NBR2	10mm	65Pa·s	Water leakage Cohesive failure
SBR1	1.0mm	59Pa·s	Water leakage Adhesive failure
SBR2	4.0mm	62Pa·s	Water leakage Cohesive failure
IIR	20mm	67Pa·s	Water leakage Cohesive failure

Table 2 Selection of secondary rubber

Rubber	Effect	Result			
		Reinstallation (after heat resistance)	Storage stability (Coefficient of rate of change of viscosity)	Creep ability	Workability
Blank	—	Water leakage Adhesive failure	+30%	1.0mm	Adequate
IIR	Heat resistant	Water leakage Cohesive failure	+5%	2.5mm	Inadequate
NBR2	Heat resistant	Water leakage Cohesive failure	+4%	4.0mm	Adequate
SBR2	Heat resistant	No Water leakage	+5%	1.0mm	Adequate

5. 材料の基本仕様の結果と考察

5.1. 吐出性と熱間保持性の両立の検討

主成分の選定に当たり前述の三つの開発目標について検討した結果を Table 1 に示す。

NBR, SBRについては架橋剤で部分的に加熱架橋した部分架橋タイプ(NBR1, SBR1)と未架橋タイプ(NBR2, SBR2)また, IIR は未架橋タイプのみを検討した。

結果として SBR1 が最良であった。その理由として、先に示した開発目標を達成するためには、従来使用しているシーラよりもチクソ性を上げることが必要であり、今回使用した SBR1 は架橋が局在化して分散しているためせん断速度の影響を受けやすくチクソ性が高くなったためと思われる。

また、SBR1のみでは熱老化試験により架橋が進行し、再貼付けができなくなることがわかったため、熱安定性を改良することとした。

5.2. 熱安定性の改良

熱安定性の改良に当たっては、SBR1を主成分に他のゴムと併用を検討した。

その結果を Table 2 に示す。熱安定性の観点として再貼付け性、貯蔵安定性および作業性について検討した。また、当初の目的であった熱間時の保持性についても確認した。

未架橋タイプの IIR, NBR2, SBR2 を併用することで貯蔵安定性が良好な結果となった。これは、部分架橋タイプの SBR1 を単独で使用するよりも未架橋タイプを併用することでゴム成分全体の架橋成分割合が減少し、熱による架橋反応進行を抑えることが可能になったものと考えられる。

次に熱間クリープ、水密性についてはIIR, NBR2の併用では凝集力が不足のため水密性を満足できず、クリープ量も SBR2 に比べて大きくなった。以上の結果から SBR2 を併用することとした。

5.3. 配合量検討

SBR1とSBR2の配合比率の検討をした。Fig. 4にSBR1の配合量に対する熱間クリープ量と貯蔵安定性の関係と熱間クリープ量と貯蔵安定性の目標範囲をマーキングにて示す。

SBR1の量が増えるにつれて熱間クリープ量は良好となるが、貯蔵安定性が悪くなるのがわかる。これは先に考察したようにSBR1のみでは熱老化による架橋進行で粘度が上昇し、SBR2の配合量が増加するにつれて凝集力が不足しクリープ性能が低下したためと思われる。なお、最終的な配合量はマーキング範囲で設定した。

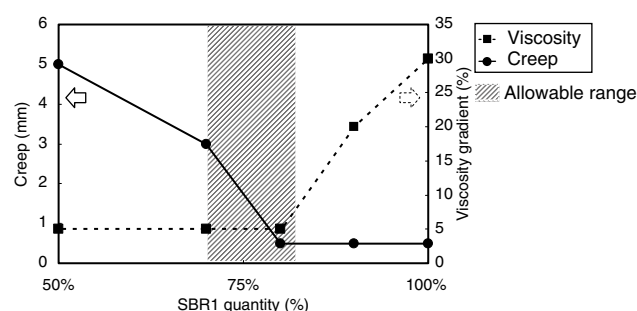


Fig. 4 Effect of SBR1 composition

6. 材料テスト結果

6.1. 吐出性

開発材料と従来材料の粘度特性を Fig. 5 に示す。開発材料の温度は 60℃、従来材料は 20℃の特性である。

開発材料は現行材料に比べ、吐出性を想定した高せん断領域において粘度が低いことから吐出性が良好となることが予想できる。一方、クリープ性能を想定した低せん断領域において粘度が高いことよりクリープ性能が向上することがグラフから読み取れる。

実際にハンドガン、量産設備にて吐出性の確認を実施した結果、吐出性は良好であった。

6.2. 熱間クリープ試験

フィルムに対する保持力の指標として 180 度剥離熱間クリープ試験をおこない、その結果を Fig. 6 に示す。

前述のゴム成分の選定検討よりクリープ性能は従来材料に対して向上が見られた。その上、最終材料は無機添加剤等の配合により熱間時のチクソ性が向上し、クリープ性能を向上させることができた。その結果、熱負荷時にはクリープ量の目標 3 mm 以下に対して、ほぼ 0 mm にすることができた。

6.3. ドアホールシーラの VOC 測定結果

開発材料、従来材料の VOC 測定結果を Fig. 7 に示す。測定方法は、(社)日本自動車工業会の測定方法⁽⁶⁾、⁽⁷⁾をベースに部品毎の測定方法を確立し、Honda 独自の評価方法に

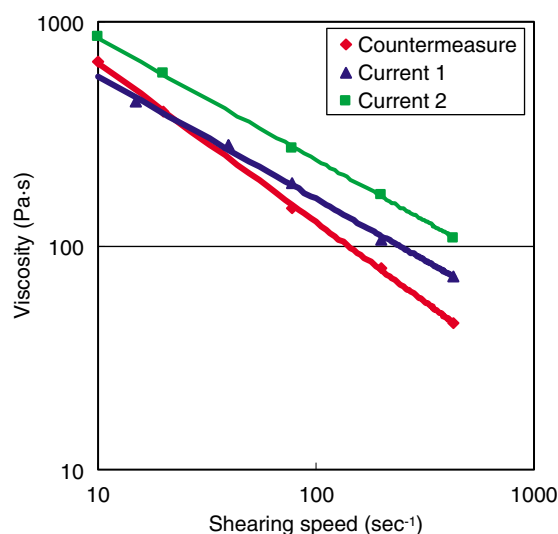


Fig. 5 Shear rate curve

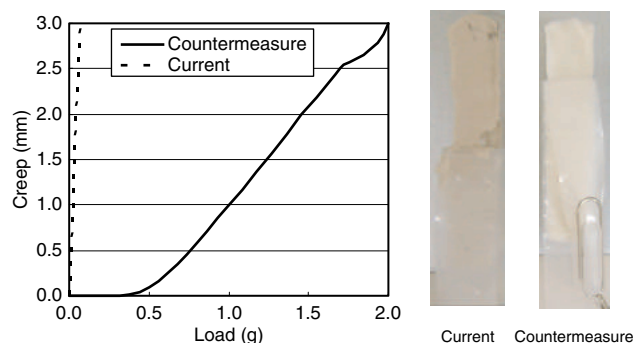


Fig. 6 Creep resistance test result

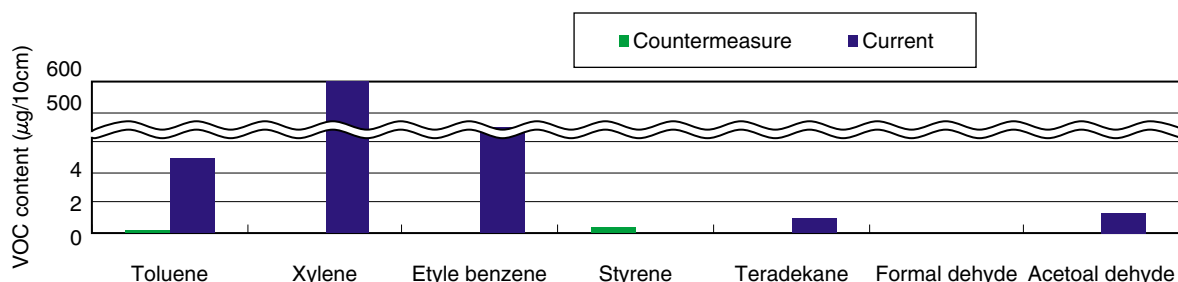


Fig. 7 VOC test result (unit)

て実施した。作業性確保の粘度調整材として使用していた溶剤を削減したため従来材料に比べ開発材料はキシレン、エチルベンゼンとも 7000 分の 1 以下に低減できた。

7. 実車テスト結果

7.1. 実車適合性

実車ドアによる冷熱サイクル試験をおこなった。試験モードを Fig. 8 に、5 サイクル後の試験結果を Fig. 9 に示す。前述の熱間クリープ試験ではフィルムとシーラが拘束されていない開放系である。本試験ではドア全周にシーラを塗布しフィルムと貼り合わせるため拘束された状態になる。よって冷熱サイクルによりフィルム自体の熱伸縮も発生するため、熱間時の保持性に加えフィルム自体の変位も考慮した複合試験となっている。今回の開発材料では単体の熱間クリープ試験の挙動と同様にクリープすることなくフィルムの熱伸縮に対しても追従し問題ない結果となっている。

また、耐久後のフィルム剥離時の糸引き性も初期時との著しい変化は無かった。その上、再貼り付け後の水漏れも無かった。以上よりメンテナンス性は、問題ないと結論づけた。

7.2. 実車 VOC 結果

実車製造から 14 日後の密閉放置における実車を測定した。測定方法は(社)日本自動車工業会の測定方法に準拠し

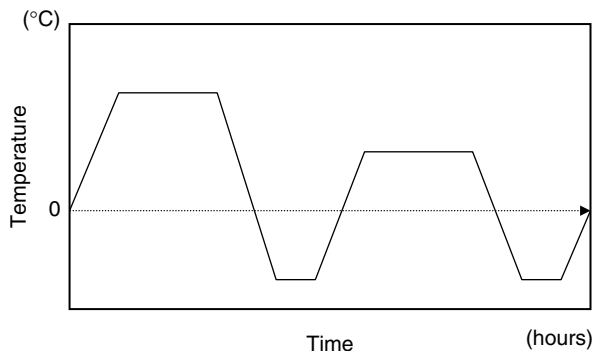


Fig. 8 Heat cycle mode

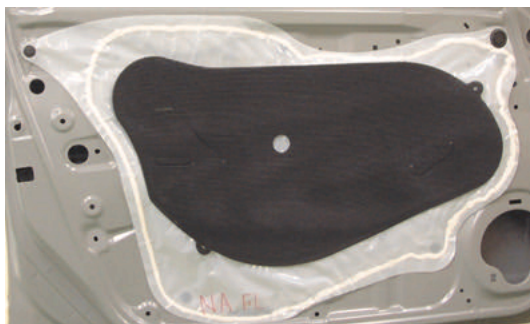


Fig. 9 Heat cycle test result (door panel)

た。今回開発したシーラを適用することによりキシレン、エチルベンゼンの濃度は基準値をクリアした。

8. まとめ

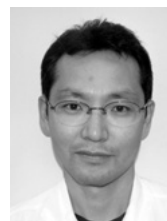
低 VOC でかつフィルムに対する保持力の向上及び従来材料同等の作業性を確保できるシーラを開発して以下の結果を得た。

- (1) 部分架橋SBRゴムを選定し、せん断速度依存性を大きくし熱間時の吐出性能を従来材料同等とした。かつ熱間時のチクソ性を向上させ、フィルムに対する保持力の向上も図られた。
- (2) 部分架橋と未架橋の配合比を検討することにより熱間時のクリープ性を維持したまま熟老化による架橋反応の制御ができ、貯蔵安定性が向上した。
- (3) 溶剤の添加を無くしたことにより車室内のキシレン、エチルベンゼン濃度は(社)日本自動車工業会の基準値をクリアした。

参考文献

- (1) 島 健太郎：機能性接着剤・粘着剤市場，シーエムシー，p.192(1995)
- (2) 特開平 02-86871
- (3) 日本接着学会編：接着ハンドブック，日本接着学会，p.883-889(1996)
- (4) Donatas, S.: 粘着技術ハンドブック，日刊工業新聞社(1997)
- (5) 日本ゴム協会編：新版 ゴム技術の基礎，日本ゴム協会，p.99-101(1999)
- (6) 車室内 VOC 低減に対する自主取り組み，(社)日本自動車工業会ニュースリリース(2005)
- (7) 車室内VOC低減に対する自主取り組み，JAMAレポート，NO.98(2005)

■ 著 者 ■



長谷川 清



谷口 正将