

Valqua Technology News

バルカー技術誌

2007年 夏号

No.13 Summer 2007

- ご挨拶 1
専務執行役員CTO(最高技術責任者)
五十嵐信哉

- 技術論文
機能膜(PTFE入り活性炭シート)の
性能の優位性について 2
日本バルカー工業株式会社 機能樹脂事業統括部
樹脂製品開発部 程 飛
プロダクトグループ 秋山大二郎
樹脂製品開発部 吉澤 昌一

- 技術論文
プラズマ重合によるPTFEの表面処理 6
日本バルカー工業株式会社
研究部 油谷 康

- 技術論文
水関連機器用エラストマーの現状と新製品H2670 11
日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 鈴木 憲

- 製品の紹介
防食タイプ白色ノンアス®ジョイントシート
バルカーNo.6503AC(AE) 17
日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 小池 真二



日本バルカー工業株式会社

<http://www.valqua.co.jp>



ご挨拶

読者の皆様方には、日頃より本誌をご愛読いただき、まことに有り難うございます。



弊社は創業以来、80年にわたり工業用シール製品のパイオニアとして斯界をリードし、プラント・機器などの基幹産業、ふっ素樹脂に代表される機能樹脂事業、また半導体・各種ディスプレイ製造ラインのシールや真空部品などの先端産業に業容を拡大して参りました。このため常に顧客のニーズを先取りし、お客様のご満足を得られる製品をお届けすべく、絶えざる研究開発を行って来しました。

さて、弊社では中期3ヵ年計画、ニューバルカー・ステージ4（NV・S4）を策定し、本年4月よりこれを実行中です。NV・S4の大きな柱の一つが「技術力の強化による事業の創出と高度化」です。この目標に向かってシール機能や材料ハンドリングまたコンポーネント化に関するコア技術を一層強化し、国際的に高い技術力と競争力を有するトータルシールエンジニアリング会社として進化して参ります。顧客にソリューション提案が出来る技術営業を強化するとともに、研究開発も第一線で顧客の開発担当者と同じ目線での技術討議を通じた協業の中から、新製品を開発して行きたいと考えております。このような垂直連携案件を充実すると同時にアライアンス拡大を目指したグローバルな水平連携も強化していく所存です。

また弊社は新規材料をいち早く使いこなして、複合化や高次加工をほどこして、新しい機能を提供することをコア技術として持っております。環境・エネルギー、情報通信・エレクトロニクス、自動車・航空機、ヘルスケア、そして安全・安心がこれからの時代のキーワードです。コア技術を生かしてこれらの成長分野に果敢に挑戦し、世界に向けて独創的な製品を発信し、新しい事業を創出していきたいと念じております。

これら技術課題を解決していく鍵は人材であります。弊社は東京にMRTセンターを設置し、人材育成にあたっており、本年5月には中国にも人材開発センターを開設致しました。日本の研究所そして上海の研究所では若く将来性を持つ研究開発者が育って来ております。今後は創造力のある研究開発者、事業の分かる技術者の育成に更に注力して参ります。

加えて、最先端の情報に常にアクセスしていることが、技術経営には必須と考えております。顧客は勿論のこと、学術研究機関、ベンチャーなどにグローバルネットワークを拡大して参りたく、広く、皆様方のご意見、アドバイス、そして暖かいお叱りをお待ち申し上げる所以です。

最後になりましたが、皆様方の益々のご発展を祈念致すとともに、弊社製品を変わらずご愛顧下さいますよう、心よりお願い申し上げます。

専務執行役員 最高技術責任者(CTO) 五十嵐 信哉

機能膜 (PTFE入り活性炭シート) の性能の優位性について

日本バルカー工業株式会社 機能樹脂事業統括部

樹脂製品開発部 程 飛

プロダクトグループ 秋山大二郎

樹脂製品開発部 吉澤 昌一

Activated carbon (AC) with its excellent absorption property has been usually used widely in sewage disposal facilities, automobile, plant and electronic devices in forms such as beads, fibers and powdered AC adsorbents. However, the absorption property decreased when molded with a binder of thermoplastic resin and rubber. In order to improve the absorption property and for widening its applications, by utilizing a binder of PTFE resin, a continuous AC/PTFE sheet with high AC weight filling was developed by a rolling method and successfully industrialized. In this paper, the physical and gas absorption properties were investigated, it shows that this new C/PTFE sheet has superior properties in flexibility, high strength, excellent absorption properties, even with fine particles.

KEYWORD : Activated carbon, PTFE resin, Absorption property, Continuous AC/PTFE sheet.

バルカー技術誌

Summer 2007

NO.13

1. はじめに

現在、活性炭は水道施設、自動車、プラント、電子部品など多くの用途に使用実績を有している。これらに用いられるものは、原料として石油、プラスチック、木材等々に由来する様々の物がある上、加工方法も水蒸気処理、アルカリ処理等があるなど、それぞれに特徴を有した多種多様な物がある。活性炭の形状は、主には、粒状品、粉碎品、粉末品等となり供給される。その中、10数年前ごろから活性炭をシート状にしたものが多く出回るようになってきた。これらは、日用雑貨品、自動車、プラント、電子部品などへの新たな応用を目的に、不織布に活性炭を噴霧したり、ゴムやプラスチックと混合した活性炭シートとして生産、供給されている。

しかし、これらシート状の製法は、活性炭の能力を著しく阻害する弱点を有している。例えば、熱可塑性のプラスチックやゴムをバインダーとして作製した場合、活性炭の重要な機能である細孔構造をふさいでし

まうという欠点があり、結果的に、吸収物質絶対量の低下や吸収応答性（吸収するスピード）の阻害を招き、所望の要求特性を満たすことができない。そのため、必要以上の活性炭の含有量が不可避となり、それに伴った成形性の悪化から製品形状に大きな制約が余儀なくされていた。

そのような中、弊社においては、PTFEをバインダーに選ぶことにより、多孔質である活性炭本来の性能を維持し、吸収力能の低下を招くことなく外観性や柔軟性に優れた活性炭シートの工業化に成功した^{1) 2)} ので、その概要を以下に紹介する。

2. 活性炭シートに求められる性能

活性炭シートが用いられる大きな理由は、①粉が出にくいため取扱性が良い ②柔軟性に富むシートであれば様々な形状に対応可能 ③薄肉大面積化が可能 ④多層化などの他製品との一体化加工が可能 等が挙げられ、活性炭単体よりも機能的に優れた面に由来す

るところが大きい。そのために、本来の活性炭に求められる吸着性能のみならず、シート厚や面積に対する成形自由度、シートの物理強度や柔軟性、原料に用いる活性炭粉の脱着性、外観性などが大きな要求項目となる。

そこで、これらの特性を満たしそうな数種のバインダーを選んで活性炭との混合シートを作製し、前期要求項目に対してどのような差異が出るかについて基礎試験を行い比較することにした。

3. 試作した活性炭シートとの比較試験および結果

活性炭シートは、原料となる活性炭粉に合成樹脂等をバインダーとして混合し、シート化される。そこで、以下に示すようなバインダーを用いて活性炭シートを試作し、それぞれの特徴を比較し考察を試みることにした。

3-1) 試験および評価方法

平均粒径約 $20\mu\text{m}$ 、BET比表面積約 $1500\text{m}^2/\text{g}$ の代表的な活性炭にポリエチレン樹脂(以下PE)、ラテックス、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム(以下NBR)、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(以下PTFE)のバインダーにてシート化を行い、ホルムアルデヒド(ホルムアルデヒド水溶液)、1-プロパンチオール(以下メルカプタン)の2種類のガス成分に対する吸着特性の他、シート化可能な活性炭最大含有率、成形可能な最薄膜厚、物理特性の代表として引張強度、シートの柔軟性と粉落性、そして外観について各々比較を行った。

i) シートの作製

- ・PTFE：活性炭含有量77.5wt%、シート厚0.3mmになるよう、圧延用ロールを用いシート化した。
- ・PE：かろうじてシート化が可能となる活性炭含有量50wt%にて、シート厚3.0mmの試作品をキャストリング法によって得た。
- ・ラテックス：かろうじてシート化が可能となる活

性炭含有量50wt%にて、シート厚5.0mmの試作品をキャストリング法によって得た。

- ・NBR：かろうじてシート化が可能となる活性炭含有量84wt%にて、シート厚1.3mmの試作品をキャストリング法によって得た。

ii) 吸着試験方法

150℃にて初期乾燥を施した各シートサンプルのおおよそ1gを短冊状に切断し、サンプル瓶に投入後Fig.1に示すようなデシケータ中にて所定の時間放置し、その重量変化から単位活性炭量における吸着重量比として吸着性能を評価した。なお、リファレンスとして活性炭単体についても、初期乾燥後シャーレに薄く敷いた状態で同様の測定を行った。

iii) 引張試験方法 (JIS K7113)

シートの引張強度をみるため、JIS K7113に準じ、1号ダンベル、速度Eにて測定を行った。

3-2) 試験結果—吸着性

Fig.2~3にそれぞれのガス成分に対する吸着曲線を示す。Fig.2は、ホルマリンに対する吸着特性の結果を示しており、活性炭単体までにはおおよばないものの、PTFEを用いたシートが最も吸着特性に優れていることがわかる。また、Fig.3はメルカプタンに対する吸着特性の結果を示しているが、PTFEを用いたシートが他のバインダーと大きな差をつけ、活性炭単体の吸着特性に極めて近い特性を有していることがわかる。

3-3) 試験結果—その他の特性

次に、吸着特性以外の各種特性、特徴をTable 1に示す。この表からPTFE以外のバインダーでは、活性炭の高含有率化、薄肉化が難しく、またシート状にしても堅くて脆いために、結果的に様々なニーズに対する自由度が極めて小さくなることがわかる。なお、表中におけるシートの引張強度試験において「不可」となっている部分については、シートの強度が極めて弱いためにダンベル状への形状加工ができなかったことを表している。

更には、PTFEを用いたシートについては、粉落性

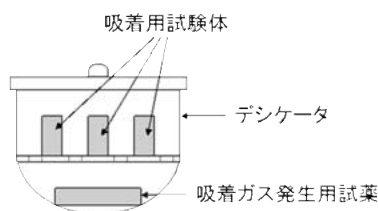


Fig.1 吸着試験概略図

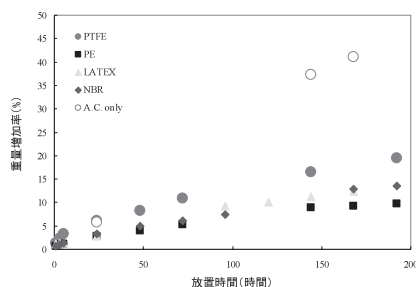


Fig.2 ホルマリンに対する吸着特性

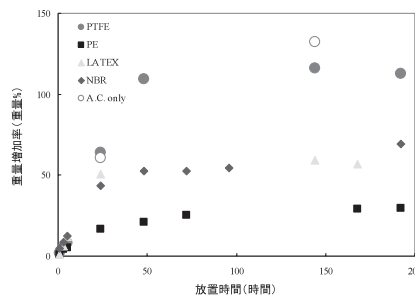
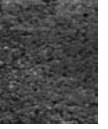


Fig.3 メルカプタンに対する吸着特性

Table 1 各シートの特徴

	PTFE樹脂	PE樹脂	ラテックス	NBR
シート化可能な活性炭最大含有率(wt%)	95	50	50	84
成形可能な最薄膜厚(mm)	0.15	3.0	5.0	1.3
引張強度(MPa)	0.63	不可	不可	不可
柔軟性	極めて柔軟	堅くて脆い	堅くて脆い	堅い
粉落性	なし	あり	あり	あり
外観	緻密で滑らか	荒い網状	アスファルト路面状	滑らか
外観写真				

(シートを手で触った時に粉が付くか否かの評価)において、ほとんど粉が付かないとの優れた結果が得られているのに対し、他のバインダーのシートにおいては、全てで手への付着が認められた。外観においてもPTFEを用いたシートが最も緻密、平滑で優れる結果となっている。

4. PTFEを用いた活性炭シートの優位性と考察

4-1) PTFEは他のバインダーより吸着特性に優れる

活性炭シートにおける吸着性能については、まず活性炭表面の細孔構造の残存率が大きな影響を受けることから、各シートの表面を電子顕微鏡にて観察した。Fig.4にPE、Fig.5にラテックス、Fig.6にNBR、Fig.7にPTFEを用いたシートのSEM像(2000倍)をそれぞれ示す。PTFE以外のバインダー系においては、活性炭表面を平面的に覆う様子、または活性炭の粒子間の隙間を塞ぐような樹脂粒が観察されるのに対し、PTFEにおいては、樹脂の繊維化(フィブリル化)³⁾による繊維状ネットワーク構造が観察できる。

このように、PTFEをバインダーに用いることで、他の有機高分子系では発現できない ①活性炭表面の細孔構造の維持性能 ②活性炭粒子間の隙間維持性能 が発現できたことが、活性炭単体に次ぐ優れた吸着性能を示す大きな要因になっていると考えている。

4-2) ホルマリンとメルカプタンに対する吸着特性の相違

Fig.2のホルマリンに対する吸着特性とFig.3のメルカプタンに対するそれを比較すると、吸着速度や吸着量のレベルが大きく異なっていることに気づく。活性炭単体においても同様の傾向が見られることから、これらの原因として、①ガス極性と活性炭との吸着相性⁴⁾ ②ホルマリンは

水溶液を使用しているため、分圧が低い上、水蒸気との競合吸着が生じている⁵⁾の2点について考察している。メルカプタンの場合、極性の低い有機ガスであることから活性炭への吸着速度が速く、結果的に吸着量も大きくなったと考えている。

4-3) シートの成形性と各種物性

Table 1にもあるように、PTFE以外のバインダー系については、いずれも活性炭の高含有率に伴いシート状への成形が難しくなり、同時に堅脆さも増すため実用に耐えられるものが得られない。それに対して、PTFEをバインダーに用いると活性炭の95wt%までの高含有率化が可能であり、膜厚も0.15mmまできれいに

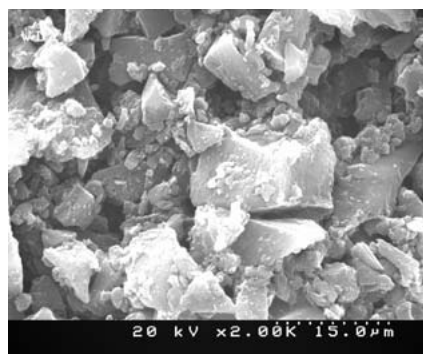


Fig.4 PEを用いたシートの表面SEM写真像

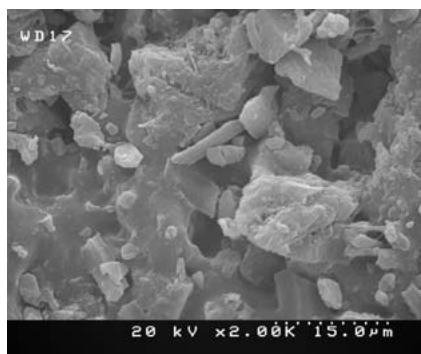


Fig.5 ラテックスを用いたシートの表面SEM写真像



Fig.6 NBRを用いたシートの表面SEM写真像

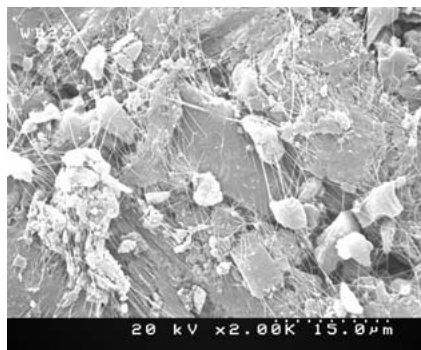


Fig.7 PTFEを用いたシートの表面SEM写真像

連続成形することができる。シートの引張強度も、シート厚によって変わるものの、ほとんどのニーズに対する値を満たしており、実用上問題ないものが量産レベルで既に可能となっている。特に粉落ちのないシートの作製が可能であることから、他のバインダー系のみならず、活性炭単体に対しても取扱性の点で大きな優位性が得られている。これらの特徴が発現するのも、Fig.7に示すPTFEの繊維化（フィブリエーション）が大きく起因していると考えている。

4-4) その他期待される優位性

PTFEをはじめとするふっ素樹脂の多くは、一般的に耐熱性、耐薬品性に優れることが大きな特徴となっている⁶⁾。よって、活性炭とPTFEのみとからなるシートも、同様の特性が期待できるため、化学薬品や有機溶剤中での使用が不可避となる電極膜関係用途や、また高温部での使用が予想される排出ガス浄化関係等への応用が期待できる。

また、吸着ガスの脱離処理を行いながら繰り返し使用される用途においても、高温での脱ガス処理が可能となるため、その優位性が期待できる。



Fig.8 PTFEを用いた活性炭シートの量産風景



Fig.9 PTFEを用いた活性炭シートの製品例 (400mm×100m)

の量産化にFig.8に示すようなロール圧延方式で成功し、Fig.9のような形態で既に販売しております。ご用命は、下記の担当者までご連絡いただければ幸いです。

- バルカーハイパフォーマンスポリマーズ(株) 販売部
北島 (TEL.(042)798-6780 E-mail:t-kitajima@valqua.co.jp)
- 日本バルカー工業(株) 機能樹脂事業統括部 秋山
(TEL.(042)798-6781 E-mail:d-akiyama@valqua.co.jp)

7. 参考文献

- 1) 秋山大二郎、林 道直、杉谷 徹、浅野善敬：特開 2004-82420 (2004)
- 2) 浅野善敬：特開2004-154652 (2004)
- 3) 例えば、三井・デュボンフロロケミカル株式会社 ホームページ (<http://www.md-fluoro.co.jp/html/prof.html>)
- 4) 「水蒸気吸着等温線による表面特性の評価」、株式会社住化分析センター、Technical News (TN249)
- 5) 宮地稚奈：「揮発性有機化合物の低濃度活性炭吸着平衡の解析と水蒸気の影響」、長岡技術科学大学卒業論文 (2001)
- 6) 例えば、三井・デュボンフロロケミカル株式会社 ホームページ (http://www.md-fluoro.co.jp/html/t_seisitu.html)
- 7) 林 道直、杉谷 徹、浅野善敬：「電気二重層キャパシタ用電極膜」、日本バルカー工業(株) バルカー技術誌 No.3 SPRING (2002)

5. まとめ

今まで述べてきたPTFEをバインダーに用いたときの活性炭シートの特徴をまとめると、

- ① 吸着効率が良いため、少量のシートで目的の吸着量を実現できる。
- ② 柔軟性に富むため、使用時の形状自由度が高い
- ③ 粉汚れがないため、軽量化、薄型化が可能になる。
- ④ 電極用母材としても応用が可能である。
- ⑤ 耐熱性、耐薬品性に優れるPTFEを用いているため、相応の効果が期待できる

の5点にまとめられる。

これらの特徴を生かし、今後クリーンな環境を維持する必要のある精密電子・電器部品用途、排出ガス等の浄化用途や、電気二重層キャパシタ用電極膜用途⁷⁾等の分野への応用展開が期待できる。

6. おわりに

弊社では、PTFEをバインダーとする活性炭シート

プラズマ重合によるPTFEの表面処理

日本バルカー工業株式会社
研究部 油谷 康

PTFE (Poly-tetra-fluoro-ethylene) shows unique properties, such as low dielectric constant, thermal stability, excellent chemical inertness and low surface energy. In general, the low surface energy causes a difficulty in adhesion to other substances without the surface pre-treatment. Therefore, PTFE is used with surface pre-treatment such as chemical etching by sodium solution for adhesion. Alternative pre-treatment of chemical etching has been studied from the point of view of recent environmental issues.

In this study, the vacuum-plasma polymerization of 2-Propyn-1-ol (Propargyl Alcohol: PA) next to plasma etching on PTFE surface has been evaluated as a pre-treatment method. It was found that the 90° peeling strength of the plasma-treated PTFE with plasma polymerization had increased approximately five times compared with that of PTFE without treatment. Atomic ratio of the PTFE surface with plasma-polymerization after being peeled off from SUS plate was similar to that of untreated PTFE surface. Furthermore, an atomic ratio of the SUS surface after peeled also had untreated PTFE-like structure. Thus, it was considered that the exfoliation was occurred at the inside of PTFE. The influence of plasma treatment condition to peeling strength was discussed.

Keywords : Fluorine resin, Polytetrafluoroethylene, Adhesion, Plasma etching, Plasma polymerization, Hydrophilic polymer, Surface treatment

1. はじめに

ふっ素原子は電気陰性度が高く、原子半径が小さいという特質を持つことから、これを分子構造中に含むふっ素系樹脂は、ポリエチレンやポリプロピレンと類似の構造でありながら、特異性を示す。ふっ素系樹脂の中で最も単純な構造を有するPTFE (Poly-tetra-fluoro-ethylene) は、炭素(C)とふっ素(F)の2原子から成っている直鎖状高分子であり、①C-F結合距離が短く、結合強度は有機結合の中で最も強い。②ふっ素原子が炭素の鎖を緊密に覆っており、C-C結合を保護している。③重合度が高く、分子量は100～1000万であり、非常に分子鎖の長い高分子である。④分子内の原子の配列が緊密かつ対称的であるため電荷の分極が極めて小さい。⑤分子間凝集力は極めて小さく、表面自

由エネルギーが著しく低い、などの特徴を有する。このような分子構造上の特徴を有することから、以下に挙げるような諸物性を示し、医療、化学、電子等の様々な分野で用途展開が図られている¹⁾。

- 1) 耐薬品性：実質的に全ての工業薬品に対して不活性である。
- 2) 耐熱性：連続使用温度は260℃であり、融点は327℃である。
- 3) 電気特性：誘電率、誘電正接が固体物質中、最低であり広い周波数帯で安定している。
- 4) 非粘着性：表面自由エネルギーが低いため、他物質がくっつき難いという特異な性質をもっている。粘着性の物質でも付着し難く、離型性が優れている。
- 5) 低摩擦係数、難燃性、撥水性、耐候性など多くの

特性において優れた機能を発揮する。

しかし、その分子構造が安定であるがゆえに他の材料との接着が極めて困難であるため、接着の際にはPTFE表面の表面改質が必須である。易接着化の手段として工業的にナフタレンや金属ナトリウムの溶液に浸漬させる湿式エッチングが用いられているものの²⁾、より環境にやさしいクリーンな表面処理手法が求められている。

PTFEの表面改質におけるクリーンな改質手法の一つとして、反応系がドライプロセスであるプラズマ処理があり、例えば、O₂やArガスを利用して、基材表面に官能基の導入や表面のエッチングを行う手法、有機モノマーをプラズマ下で重合させ、基材表面に薄膜を形成させるプラズマ重合法などが検討されている^{3)~6)}。

プラズマ処理において、基材表面に親水基の導入を行った場合、接着性の向上が期待できるものの、表面分子は常に表面自由エネルギーが最小になるように分子運動するので、分子鎖の反転を伴った表面構造の変化がおり、時間経過とともに表面が疎水化することが知られている⁷⁾。この親水基の内部移行を抑制するには、例えば改質深度を深くする、大きな分子サイズの親水基による立体障害を利用する等が考えられる。改質深度を深くするという観点では、プラズマを利用したスパッタ法の報告がある⁸⁾。また、大きな分子サイズの親水基で置換するという観点では、種々有機モノマー由来の親水膜を基材表面へ形成できるプラズマ重合法が簡便である。

プラズマ重合法は、原料となるモノマーガスがプラズマ空間中で励起され、電子、カチオン、ラジカル等の反応活性種を含んでプラズマ化する。その後、気相から直接、基材上をモノマー由来の重合薄膜で被覆できる手法である。従って、重合条件を制御すれば、基材表面の接着性の向上が期待できるだけでなく、従来にない新しい特性を持つ表面の創製が期待できる。

本報ではプラズマ処理とプラズマ重合を組み合わせた処理でPTFEの接着性向上を目指し、プラズマ条件と接着力との関係を検討したので報告する。

2. 実験

2-1 処理基材

PTFEシートとしてバルフロン®PTFE V#7000（日本バルカー工業(株)製）、シート厚1.0mmのものを基材

として使用した。

2-2 処理方法

PTFEシート表面の改質は、13.56MHzの高周波を用いた平行平板型の低温プラズマ処理装置により行った。プラズマ発生用電源には、(株)ノダRFテクノロジー製、RF電源とサムコ(株)製、RFG200を用いた。反応系はロータリーポンプにて減圧し、系内の真空度を制御しながら、まず前処理としてO₂またはArプラズマ処理を行った。マスフローメーターにてガス流量を制御しながら、系内の圧力を0.2Torrとした。電極間に電圧200V、電流1.5Aを印加、プラズマ密度1.3W/cm²条件下にてPTFEシートを1~30分間処理した。処理後は、大気開放した。次に、系内を排気減圧した後、関東化学(株)製の特級試薬、2-プロピン-1-オール(CH₃CCH₂OH、以下PAと略する)をモノマーとしてプラズマ重合処理を行った。モノマー溶液をガラス容器に入れ容器内を減圧した後、気化速度を一定とするため等温にて保持した。モノマーガスはニードルバルブにて流量調節を行い、系内の真空度を0.3Torrに制御してプラズマ重合処理を行った。PAのプラズマ重合は、電極間に電圧100V、200mAを印加、プラズマ密度0.5W/cm²条件下で、1~30分間重合させた。

2-3 評価

生成したプラズマ重合膜の表面構造は、X線光電子分光分析装置（XPS、Kratos製、ESCA-3300）、赤外分光スペクトル（FT-IR、PerkinElmer製、Spectrum One）、環境制御走査型電子顕微鏡（E-SEM、(株)ニコン製、ESEM-2700）を用いて分析した。また、表面の濡れ性は、液滴法による蒸留水に対する接触角にて評価した（自動固体表面エネルギー解析装置、協和界面科学(株)製、CA-VE型）。蒸留水10μlを固定したマイクロシリリングから試料表面に滴下し、1秒後の液滴の直径、高さを読み取った。

接着試験はJIS K 6854に準じて、90°剥離接着力を測定した。接着剤としてエポキシ系の2液型接着剤を用い、ステンレス板(SUS304)と表面改質PTFEを100℃で30分間接着させた後、室温における接着力を万能材料試験機（インストロン製、TCM500）にて測定した。

3. 結果と考察

3-1 プラズマ重合膜の化学構造

未処理PTFEおよび表面改質PTFE (O₂プラズマ処理10分の後、PAを10分間プラズマ重合したサンプル) について、XPSスペクトルのC1sピークを図1に示す。未処理PTFEに対してプラズマ重合後の表面は、285eVの炭化水素のピークが大きく見られ、さらに287eV付近にはカルボニル基炭素やエーテル炭素が、289eV付近にはカルボキシル基炭素に帰属されるピークが顕著に見られた。C-Fピークが見られないことから、PTFE表面がPA由来の重合物に覆われていると考えられる。上述のPTFE表面のIRスペクトルを図2に示す。プラズマ重合物の構造中に水酸基を含むことが分かる。これらは、PMMA基板上に同重合膜を形成させた結果⁹⁾と類似の傾向である。

未処理PTFEおよび表面改質PTFEについて、室温での蒸留水に対する接触角は、未処理PTFEが114°、

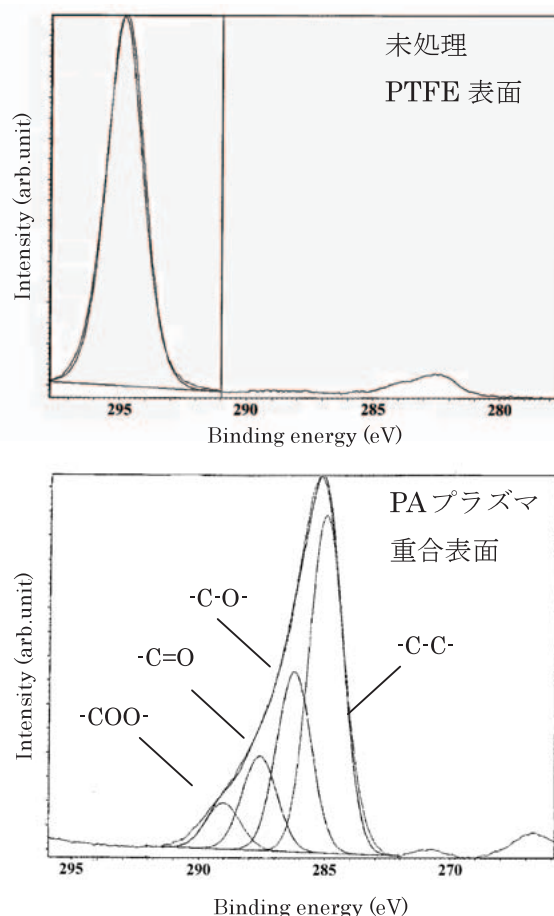


図1 プラズマ重合膜のXPSスペクトル(C1s)

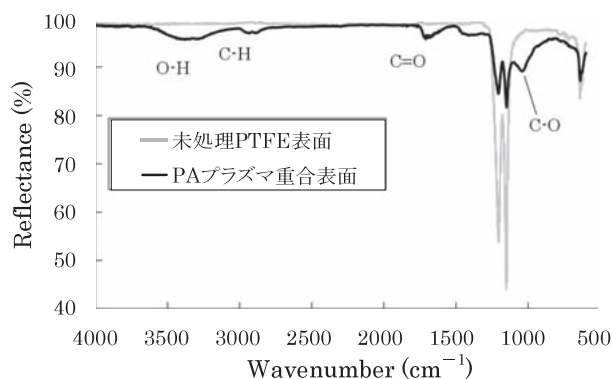


図2 プラズマ重合膜のFTIR-ATRスペクトル

表面改質PTFEが50°となった。表面改質PTFEは未処理PTFEに対し、濡れ性が良いといえる。これは、PA由来のプラズマ重合物がPTFEよりも親水性が高いことを示す。

3-2 前処理の影響

表1にプラズマ処理(前処理)した後、プラズマ重合した表面改質PTFEの剥離強度を示す。前処理として、O₂およびArガス雰囲気下でプラズマ処理を10分間行

表1 前処理と接着力の関係

前処理	処理無し	Ar	O ₂
接着力 (N/mm)	0.2	0.5	0.9

※前処理: 0.2Torr, 10min
※プラズマ重合: PA, 0.3Torr, 30min

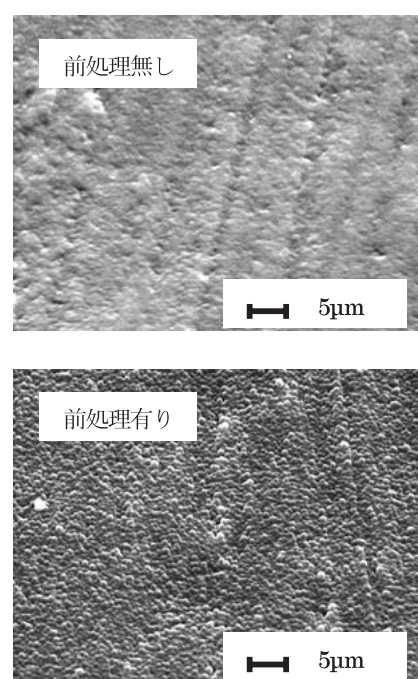


図3 SEM写真: PAプラズマ重合膜の表面構造

い、その後0.3Torrで30分間、PAをプラズマ重合した。前処理を行うことで接着力が大きくなることが分かる。

図3にPAプラズマ重合したサンプル表面のSEM写真を示す。前処理（O₂プラズマ処理）を施すと、前処理無しに対してPAのプラズマ重合物が粒形状になった。前処理による接着力の向上は、前処理無しに比べて接着剤とのみかけ接触面積が大きいことが一因と考えられる。

3-3 前処理とプラズマ重合時間の関係

表2にプラズマ重合時間と接着力の関係を示す。PTFEは前処理（O₂プラズマ処理、10分）を行い、その後所定の条件でPAを1～30分間プラズマ重合させた。プラズマ重合時間が30分のサンプルは、1.0N/mmの接着力を示したのに対し、30分より短いサンプルは接着力向上効果が少ない。重合時間30分のサンプルは、時間が短いサンプルに比べPA由来の重合物とPTFE基板との見かけの化学結合割合が多いと考えられる。プラズマ重合は、主としてPAのラジカル反応により進行、三重結合が切断され二重結合が生じる⁹⁾。PTFE基板と化学結合した重合物と未結合であるフリーの重合物を形成しながら反応が進行し、重合時間の経過とともにフリーの重合物が再反応して見かけの化学結合割合が多くなり、強度向上につながったと考えられる。また、重合時間が30分より短い条件では、フリーの重合物による強度への影響が大きいと推定でき、重合時のPAガス流量、処理出力条件などの最適化が必要と考えられる。

表2 重合時間と接着力の関係

重合時間 (min)	1	10	20	30
接着力 (N/mm)	0.5	0.7	0.5	1.0

※前処理：O₂プラズマ処理、0.2Torr、10min
※プラズマ重合：PA、0.3Torr

表2においてプラズマ重合時間が10分のサンプルについて、前処理（O₂プラズマ処理）時間を変量したときの接着力を評価した（表3）。前処理時間が短くなるにつれ、接着力が大きくなる傾向を示した。前処理条件も接着力を決定付ける要素の一因になると推定でき、前処理条件に応じたプラズマ重合条件を選択すること

表3 前処理時間と接着力の関係

前処理時間 (min)	1	10	30
接着力 (N/mm)	0.8	0.7	0.5

※前処理：O₂プラズマ処理、0.2Torr、10min
※プラズマ重合：PA、0.3Torr、10min

が接着力の向上には必要と考えられる。

3-4 剥離表面分析

接着試験における表面改質PTFE（O₂プラズマ処理10分の後、PAを10分間プラズマ重合したサンプル、接着力0.7N/mm）の剥離前後のSEM写真を図4に、XPSスペクトルに基づく剥離前後のF/C、O/C割合を表4に示す。表面観察（SEM写真：図4）によると剥離後のPTFE表面は、PA由来の重合物とは異なる表面構造を呈している。また、表4によると、剥離後のPTFE表面および相手材(SUS)表面ともに未処理PTFEと類似の元素割合を示すことが分かる。これらの結果より表面改質PTFEは、樹脂内部での凝集破壊により剥離していると推測された。

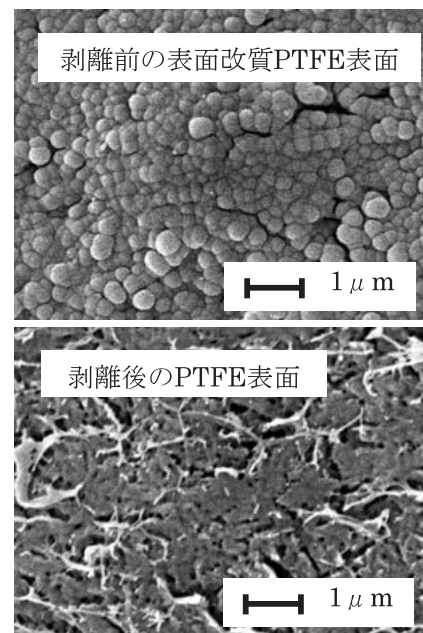


図4 SEM写真：PAプラズマ重合した表面改質PTFEにおける剥離前後の表面構造

表4 剥離試験前後のPTFE表面元素割合

サンプル名	元素割合	
	F/C	O/C
未処理PTFE	3.0	0.0
PAプラズマ重合膜	0.0	0.4
剥離後PTFE表面	3.2	0.0
剥離後SUS表面	2.8	0.0

※表面改質PTFEは、
前処理：O₂プラズマ処理、0.2Torr、10min
プラズマ重合：PA、0.3Torr、10minの条件にて改質

4. まとめ

PTFEの易接着化を目的として、プラズマ処理とプラズマ重合を組み合わせた手法による検討を行い、以下の知見が得られた。

三重結合を有するアルコールをモノマーとしたプラズマ重合により、PTFE表面の親水化を達成できた。 O_2 プラズマ処理とプラズマ重合を組み合わせることで接着力は向上し、約1.0N/mmの接着力が得られた。

剥離後の表面改質PTFEおよびSUS（剥離相手材）表面は、未処理PTFEと類似組成を示すことが確認された。従って、剥離は樹脂内部から生じることが分かった。

5. おわりに

プラズマ重合はその反応メカニズムが複雑であり、詳細を解明することは困難な手法である。しかし、電子材料、センサー、分離膜、表面保護膜、医用材料など、幅広い分野での検討が行われている¹⁰⁾。また、単一モノマーによるプラズマ重合のみならず、複数モノマーの組み合わせによる共重合膜に関する検討もなされており、膜の構造や機能性が多様化している^{11)~13)}。これら機能膜とPTFEを組み合わせることで易接着化

のみならず、新たな機能付与が期待できるといえよう。

最後に、本研究にあたりご助言、ご指導いただきました大阪府立産業技術総合研究所、田原充主任研究員に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) テフロン実用ハンドブック，三井・デュポンフロロケミカル(株) (1992)。
- 2) A. A. Benderly, J. Appl. Polym. Sci., 6, 221-225 (1962)。
- 3) 浜村尚樹，電学論A，113, 330-336 (1993)。
- 4) 井手文雄，繊維工学，38, 173-185 (1985)。
- 5) Y. W. Chen-Yang, Macromolecules, 33, 5638-5643 (2000)。
- 6) Y. W. Chen-Yang, Surf. Coat. Technol., 176, 148-156 (2004)。
- 7) 筏義人，日本化学学会誌，6, 1079-1086 (1985)。
- 8) 田畑春夫，日本接着協会誌，20, 316-322 (1984)。
- 9) 穂積啓一郎，高分子論文集，42, 881-890 (1985)。
- 10) 長田義仁，低温プラズマ材料化学，産業図書 (1994)。
- 11) 宮下喜好，日本化学学会誌，12, 1140-1142 (1994)。
- 12) 特開2005-340652
- 13) 特開2006-037131

水関連機器用エラストマーの現状と新製品H2670¹⁾

日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 鈴木 憲

Water, the common name of a liquid chemical substance, is essential for all forms of life and industrial applications. However, water is not used in the same conditions all the time. In addition, the constituents of water vary with its uses and applications therefore, sealing this liquid presents some challenges. This article presents some materials used in sealing water noting their deficiencies and offering an improved alternative.

1. 水関連機器用エラストマーの現状

エラストマー材料には数多くの種類が存在するが、エラストマーとは何かというところから入った方がいいと考え、その部分から説明する。エラストマーとは、常温でゴム弾性を有するものであり、合成ゴム一般だけを指すわけではない。合成ゴムは、天然ゴムに代表されるように、熱を加えることにより加硫反応を起こし、熱硬化し、所定の形状の成形物となるものがほとんどである。一度硬化すると、再度異なる形状へは成形不可能となることが特徴である。反面、樹脂は熱を加えることにより、溶解を起こし、何度でも成形しなおすことが可能であるが、これを熱可塑性という。この樹脂の特性を持つものの中に、常温でゴム弾性を保有するものがある。すなわち、熱可塑性エラストマーである。熱可塑性エラストマーは、合成ゴムに必要な加硫反応がないため、ゴムと同義とは言えないが、エラストマーという言葉であれば、ひとくくりにすることが可能である。参考までにゴム弾性とは室温において、小さな応力で相当に大きい変形を起こし、その変形から急速にほとんど元の形まで戻ることを言う。

再度話は戻るが、エラストマー材料としては、非常に多くの種類が存在するが、実際シール材として一般的に使用されている材料はかなり限定することが出来る。NBR（ニトリルゴム）、HNBR（水素添加ニトリルゴム）、IIR（ブチルゴム）、EPDM（エチレンプロピレ

ンゴム）、FKM（フッ素ゴム）、VMQ（シリコーンゴム）がシール用エラストマー材料としては一般的である。NR（天然ゴム）や、BR（ブタジエンゴム）、SBR（スチレンブタジエンゴム）等はシール材というより、タイヤ、ベルト、ホースのような低発熱性、高弾性、耐摩耗性を必要とする部位で使用されることが多い。熱可塑性エラストマーは、耐熱性を考慮すると、運用が難しく、シール材としては一般的とはいえない。（著者の勉強不足であれば申し訳ない）耐熱性に優れたグレードもあるが、高価なものであり、やはり一般的とはいえない。

上記合成ゴムは、それぞれに特徴があり、使用環境により使い分けられる必要がある。判断するための要因として、使用温度（低温、高温）、溶媒（液体、ガス）、圧力、固定用途、運動用途、コスト等さまざまである。どのように選定されているかは表1を見ていただければ、おおよそわかっていただけたと思う。ただし、あくまでラフな考え方であり、実際はさらに多くの選定すべき要因が必要となる。今回の表題である水という用途に関して、どのように考えるかは、上水、中水、下水により、選定材料は変化する。まず上水であるが、基本的に飲料水と考えることとする。その場合、水道法、食品衛生法の規格に適合することが前提である。当然有毒物質（シアン、水銀、許容量を超えた銅、鉄、フェノール等）や環境ホルモンに類似した薬品を含有しているものは使用できない。また飲料水として水道水を成立させるために、水道局は水道水の塩素消毒を

表1 各種エラストマー材料評価²⁾

エラストマーの種類	U	NBR	HNBR	EPDM	FKM	Q
	ウレタンゴム	ニトリルゴム	水素添加ニトリルゴム	エチレンプロピレンゴム	フッ素ゴム	シリコンゴム
耐水蒸気	D	B	B	A	B～C	C～D
耐水性	B～D	A	A	A	A	A
植物油	A	A	A	A～B	A	A
ASTM No1 (JIS No1油)	A	A	A	D	A	A
IRM903 (JIS No3油)	A	A	A	D	A	B～C
リン酸エステル系不燃作動油	D	D	D	A	A	D
メチルアルコール	D	A	A	A	C～D	A
エチレングリコール	D	A	A	A	A	A
アセトン	D	D	D	A	D	C～D
ベンゼン	C	C～D	C～D	D	B～C	D
ガソリン	A	A	A	D	A	D
20%塩酸 (50℃)	D	B～C	B～C	A	A	D
30%硫酸 (50℃)	D	C	B～C	B	A	D
10%硝酸 (常温)	D	C	B～C	B	A	C
50%水酸化ナトリウム (50℃)	D	A～B	A～B	A	B	C
使用温度 (注1)	－60～80℃	－50～120℃	－30～160℃	－60～150℃	－50～300℃	－120～280℃
原料コスト (注2)	3	1	4	2	5	3

表中のA：優 B：良 C：可 D：不可を示すが、配合により異なる場合がある。
 (注1) 使用温度については、あくまで一般論であり配合によって異なる場合がある。
 (注2) 原料コストは1～5段階で評価。1が最もコストメリットに優れる。

実施しなければならない。水中の病原生物の汚染を防止するためである。つまり水道水用シール材には塩素消毒に対し耐性を持つ必要がある。また、家庭内配管であれば給湯器等の高温にさらされる可能性、食品製造装置であれば、高温スチームにさらされる場合が考えられる。もう一つ言えば、シール材が水道水中の塩素を必要以上に消費することはご法度である。殺菌の為に塩素をシール材が消費してしまえば、本末転倒であるからだ。

逆に下水については、温度は上水ほどではないが、さまざまな流体に対し耐性を持つ必要がある。むしろ、塩素消毒だけの問題でなく、家庭内排水、工業用排水等、予測しがたい流体に対し、耐性を持つ必要があり、シール材としての耐性は、上水環境よりすぐれている必要があると考える。

単純に選定すれば、0℃未満の環境で使用されない(0度以下では凍結する為)ため、耐薬品性に最も優れているFKMを使用することが一番容易であるが、一般水道配管で、FKMが使用されることはまずありえない。コスト面がネックになり、よほど厳しい環境ではない限り、使用されることは考えにくい。つまり一般に水用として使用されるのはEPDMである。耐薬品性がFKMに準じ、また、非常に高い耐熱性、NBRに準じる

低コスト性を実現していることが理由である。ただし、シール対象が熱水(スチーム)の場合は、EPDMのほか、特殊FKMを使用しなければならないこともある。

2. 水関連機器用エラストマー製シール材の動向と問題点

1項ではEPDMが水用として使用されることが、一般的とコメントした。しかしながら、EPDMのグレードもさまざまあり、実際はそう単純ではない。水道水だけを考えてみても、次亜塩素酸による塩素殺菌が普通に行われている。しかも、水道水中の塩素濃度は各自治体でまったく異なる。諸外国と較べた場合、日本は独自の思考を持っていると言える点が、この次亜塩素酸による殺菌に見られる。よく外人から、日本の水は塩素臭があり飲めないとのコメントが、TV、インターネット上によく見られる。これは、至極当たり前のことである。諸外国の水道水中の遊離塩素濃度は最大0.1ppmに対し、日本の遊離塩素濃度は最低0.1ppm(水道法施工規則)であり、濃度上限は設定されていない。さらに水道水に感染が生じる恐れがある場合は、倍の0.2ppmを最低としており、諸外国の水道水への意識と日本の意識はまったく違う方向を向いている。諸外国

が、おいしい水を求めていることに対し、日本は安全に水道水を飲むことを優先している。つまり、おいしさが二の次とは言わないが、日本人の本質は安全性を第一としているといっても過言ではない。極論で言えば、安全性を優先すれば、水道水の遊離塩素濃度は0.1ppmにする必要は無く、1ppmであっても問題ないといえる。つまり、安全性と引換えに、ゴムに与える塩素による影響は増大し、その結果、長期使用によるシール材の崩壊、破損を引き起こすこととなった。これが、墨汁現象と呼ばれる現象を一般的に引き起こす原因である。一番身近な墨汁現象は、水道パッキンや水洗トイレのタンクに用いられるシール材によく見られる。シールの悪くなった水道パッキンを交換するとき、シール材をよく見てみればわかることだが、必ずといっていいほど、触ると手が黒く汚れる。これを墨汁現象と理解していただきたい。

この墨汁現象についても、数年前までは、ゴムでは生じて当然という風潮が見られた。しかしながら、昨今では、安全性+快適性+高寿命の3要素が要求されている。つまりユーザーは安全性だけではなく、水道水に視覚的な要素、シール材を交換する手間の不要さを感じているのである。墨汁現象は使用者に対して視覚的な不快感を与えるばかりか、飲料水等へ混入すると商品価値が著しく低下する。ただし、このユーザーが1次ユーザーすなわち水道、食品メーカーか、2次ユーザーすなわち一般消費者かを正確に見極めることが重要である。私見であるが、一般ユーザーまで、ここまでの意識が浸透しているか疑問である。将来的には、重要な問題になると考えられる為、現在から準備しておくことは必要であるが、安全性を重要視したメーカーの先行的な投資の意味が強いと予想される。どちらにしても、我々シール材メーカーとしての必要な対応は、安全であること、墨汁現象を生じないこと、及び高寿命（耐熱性）である材料の開発が必要不可欠と言える。

3. どう開発すべきか？

2項に必要な開発目標を記載した。具体的に開発していくにはどのような手法を必要とするかを考えてみたい。

安全性については、基本的に安全性の確保されている原料を開発に用い、食品衛生法を取得するということで、問題ないと考ええる。

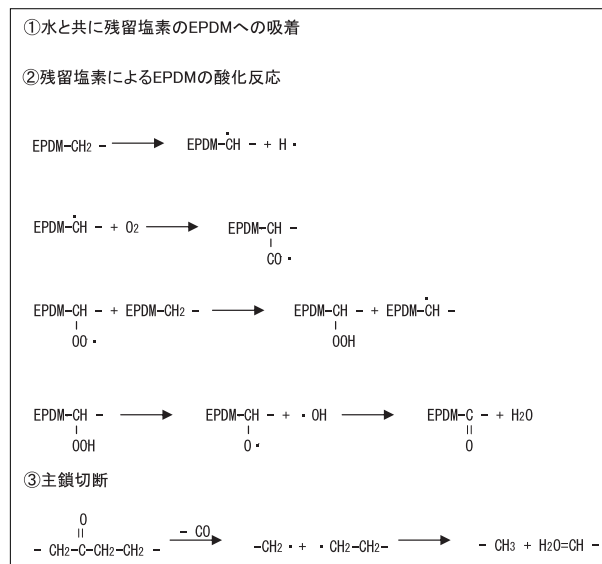


図1 残留塩素による劣化メカニズム⁴⁾

耐墨汁性と耐熱性は、同時に考える必要がある。まず墨汁現象の発生メカニズムであるが、①エラストマー材料に配合されたカーボンに水道水中の塩素化合物が吸着、②HCL又はCLO⁻とカーボンが反応し、酸素ラジカル及び塩素イオンを発生、③EPDM分子鎖を酸素ラジカル、塩素イオンが攻撃、④架橋・酸化・崩壊を誘因、⑤水流によって劣化したエラストマー材料が流出するとのメカニズムを辿る。参考までに図1に残留塩素によるEPDMの劣化メカニズムを示す^{3), 4)}。つまり、③の酸素ラジカルと塩素イオンの攻撃に耐え得ることが可能であれば、墨汁現象は生じないという結論になる。また、黒色でなければ墨汁は生じないという意見もあるが、最終的に白汁を生じる為、根本的な解決にならないので参考にしない。また、白色であれば、汚れが目立たないというのも論外である。天邪鬼な話であるが、別の理由であれば、白色に変更することには意義がある。①の塩素化合物の吸着を防ぐという意味では充分効果がある。カーボンブラックの塩素吸着量は他の充填材に比べ大きく、塩素によるポリマー破壊に強く関与しているといっても過言ではない。そのため、カーボンブラックの代わりに、塩素吸着の少ない白色系充填材を用いることは、耐次亜塩素酸性向上の為の手法として正しいと考えられる。

次に進むが、考え方として、①酸素ラジカルと塩素イオンを遮蔽する②酸素ラジカルと塩素イオンが、ポリマーにアタックする前に何らかの手法で消費する③酸素ラジカルと塩素イオンの攻撃を受けてもやられにくい構造とする。等が考えられる。最良な選択は、①

である。②については、ラジカル及びイオンをトラップする薬品に限界量があるため、一定以上の時間の使用で効果が無くなる。また、ゴム以外の塩素吸収量の高い薬品を使用する場合、ゴムに対する比率が上がり、ゴム自体が持つ耐熱性に悪影響を及ぼす可能性が高い。③では、墨汁の発生を遅らせることは可能であるが、いつか必ず墨汁が発生する。結論として①を採用したいところであるが、これも実用化がなかなか困難である。PTFEをゴム表面に張り巡らせて、耐薬品性を向上させる手法は確かに存在し、自社でも実用化は行っている。しかしながら、一般のEPDM価格に対し、PTFEの処理は大きなコストアップにつながり、現実的でない。また、大量生産に向いているわけでもなく、一般水道配管に数量的に対応できるとも考えにくい。

酸素ラジカルと塩素イオンを遮蔽する材料をゴム中に混ぜることも可能であるが、ゴム製品全面を遮蔽することは無理であり、効果もほとんど期待できない。また②と同様に耐熱性に悪影響を及ぼす可能性が高い。結論として、②及び③を運用せざるを得ないのが現状である。

もう1点問題点がある。先に白色材料を使用することが、耐次亜塩素酸性に効果がある旨記載したが、一般論として、白色材料の耐熱性は黒色材料に比べて劣ると言われている。カーボンブラックに比べ、白色充填材の多くが親水性であり、ゴムとの親和性に乏しいためである。つまり、白色材料であれば、黒色材料より墨汁発生（白汁発生）は起こりにくいが、反面、耐熱性が黒色材料より劣るということである。墨汁発生は無く、耐熱性に優れることが目標である為、開発する為のハードルは高い。

4. 新製品H2670の紹介

上記の問題点を解決すべく、開発を行い、今回報告するH2670材の開発に成功した。H2670材は、いろいろな面でハードルを越えた材料であると言える。正直なところ、H2670を開発するに当たり、発生した問題、その打開策を全て記載したいところであるが、それをコメントすることは、材料の中身を開示することと同義である。少なくとも上記したような問題点、ハードルはクリアしてきた材料であるということで御理解いただきたい。

以下にH2670が持つ特性に関して説明する。(表2に諸物性データ)

表2 各種材料諸物性データ

	単位	H0880	H2670	H1770	汎用EPDM
常態物性					
硬度	JISA	77	73	75	75
強度	MPa	19.8	11.9	15.8	17.1
伸び	%	195	160	320	200
応力	MPa	7.4	5.5	4.3	6.4
圧縮永久歪					
φ29×12.5t	150℃				
72h		7.1	8.9	16.9	12.3
圧縮永久歪(水中)					
φ2.4(P11)	100℃				
72h		7.9	11.8	25.4	21.8
圧縮永久歪(蒸気中)					
φ2.4(P11)	140℃				
72h		20.1	21.2	37.5	35.3
空気老化					
70h	120℃				
硬度変化	JISA	+1.0	+1.0	±0.0	±0.0
強度変化	%	-3.6	-22.3	-2.1	+5.1
伸び変化	%	-5.1	-25.0	-18.8	+15.0
応力変化	%	+3.3	+19.1	+3.5	-5.0
水浸漬					
1008h	95℃				
硬度変化	JISA	-1.0	-1.0	-1.0	-2.0
強度変化	%	-11.7	-15.5	-11.8	+2.6
伸び変化	%	-7.7	-15.6	+12.5	-7.5
応力変化	%	+0.9	+11.1	-15.9	-3.8
体積変化	%	+0.8	-0.2	+1.4	+2.6
3%硝酸浸漬					
72h	90℃				
硬度変化	JISA	±0.0	-1.0	-6.0	-4.0
強度変化	%	-1.0	-35.7	-48.6	-36.2
伸び変化	%	-8.0	-31.3	-32.8	-27.5
応力変化	%	—	+15.4	-11.2	+1.6
体積変化	%	+0.6	+3.8	+7.7	+9.4
3%NaOH浸漬					
72h	90℃				
硬度変化	JISA	±0.0	-1.0	-4.0	-2.0
強度変化	%	-6.0	+1.1	-17.0	+6.9
伸び変化	%	-10.0	+12.5	+21.9	+10.0
応力変化	%	—	+1.0	-26.5	-5.4
体積変化	%	+0.2	±0.0	+1.9	+0.4

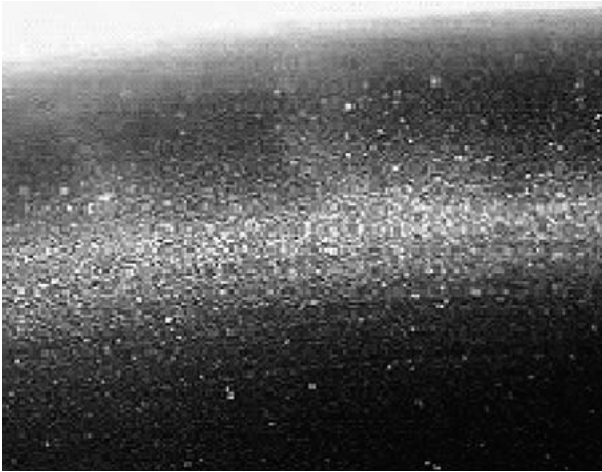


図2 H2670表面 塩素濃度 250ppm 80度×168h

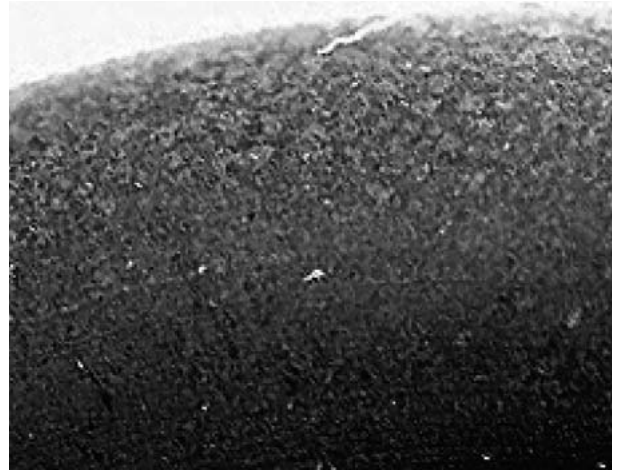


図3 汎用EPDM表面 塩素濃度 250ppm 80度×168h

まず、墨汁発生時間の評価を行った。250ppmの次亜塩素酸ナトリウム水溶液80度条件で、試料表面から墨汁現象が生じる時間を確認するものである。当然、次亜塩素酸ナトリウム水溶液は消毒剤として用いられる為、反応性が高い水溶液である。試験液が試料以外と接触すれば、反応し消費され、濃度低下を起こす事が懸念される為、反応しにくい試験治具を用いる必要がある。よって、試験液が反応しにくいガラス器具を用い評価することとした。また、試験液は24時間毎（土日祝日は除く）に交換し、試験液の濃度低下を防いでいた。評価結果としては、H2670材には1000時間の段階でも、水溶液を汚す、または、試料表面を拭いた布が汚れるような現象は見られない。自社所有の耐次亜塩素酸用白色材料H1770ですら、900時間で白汁が確認されており、耐墨汁性については非常に優れた特性を持っていることがわかっていただけたと思う^{5, 6)}。なお、コメントしていなかったが、H2670材は黒色材料である。黒色配合で耐熱耐薬品性に優れたH0880材についても同様の評価を行ったが、168時間の段階で墨汁現象が確認された。汎用レベルのEPDMであれば、72時間の段階でも墨汁が発生するため、決してH0880の耐墨汁性が非常にレベルの低いものではないということをコメントしておく。参考までに、H2670と汎用EPDMの次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸漬後の写真を図2、3に掲載しておく。168時間の段階で、表面状態に大きな差があることが理解いただけたと思う。汎用EPDM表面には、細かい亀甲模様の劣化痕が生じ、光沢が無くなっている。対してH2670の表面には亀裂は無く、光沢が確認されており、H2670の耐次亜塩素酸性については、御理解いただけたと思う。なお、塩素性について、H2670にはもう一つ特徴がある。材料としての塩

素消費量が少ないことである。上述したように、耐塩素性を改善する為には、塩素を意図的に吸着することにより、ゴムへの劣化を減らすという手法がある。一見ゴムの寿命を延ばしているため、手法としては正解に見えるが、水道水中の塩素を積極的に消費するということは、塩素濃度の低下につながる。消毒のために、多量の塩素を使用しているにもかかわらず、消毒の為の塩素をシール材が消費してしまえば、まったく意味が無い。H2670材はこのような問題に対しても、充分考慮して開発された材料であり、水道水に対し、問題なく使用いただけると考えている。（水道用器具浸出性能評価JIS S3200-7、食品衛生法厚生省告示85号取得済）

耐熱性についても、耐熱の指標である圧縮永久歪試験（JISK6258準拠）で評価している。圧縮永久歪とは、熱を加えたときに、どの程度変形（復元しない）するのかということが、この評価の趣旨である。つまり、高い温度環境であれば、変形は大きくなり、低い温度環境であれば、変形は小さくなる。また、材質のによっても変形度は異なる。耐熱性の優れたものは熱変形が小さく、悪いものは大きくなるということである。当然評価時間が延びれば延びるほど、変形は大きくなる。単純に考えれば、圧縮永久歪の値が小さい方が優れているという理解で良いと思う。参考までに、空気中及び熱水中の圧縮永久歪グラフを図4、5に示す。先ほど述べたが、基本的に黒色材料の耐熱性が白色材料よりも優れていることが一般的である。黒色材料のH0880は自社他社また、黒色白色を含めて、ほとんど最高レベルにあることが確認されている。しかしながら、H2670材は、空気中、熱水中共に、H0880と非常に近似

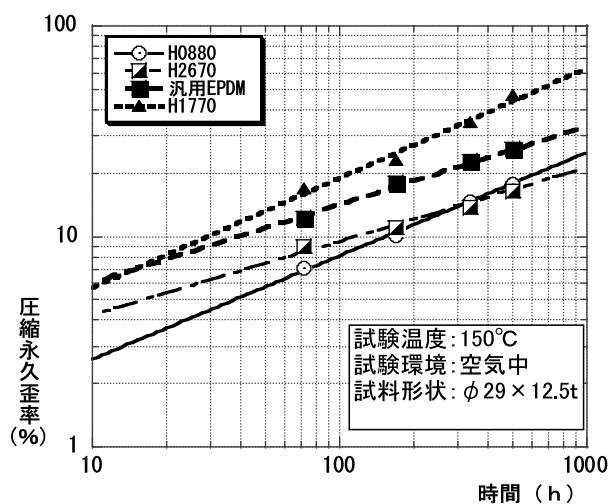


図4 空气中150°C圧縮永久歪グラフ

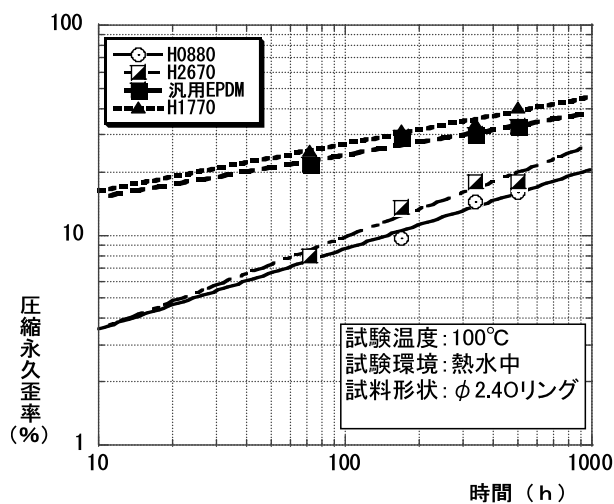


図5 熱水中100°C圧縮永久歪グラフ

しており、高いレベルの耐熱性を保有しているということになる。耐墨汁性に優れた白色材料のH1770と比較すると、H2670の耐熱性がいかに優れているかが理解できると思う。

5. まとめ

現在のシール材の状況、それに対応し得る新製品紹介をさせていただいたが、H2670材は、水道用途だけでなく、さまざまな環境に耐え得る材料と考えている。

ただ、これに留まらず、今後もより優れた材料開発を行い、ご紹介させて頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) 下村泰弘：水関連機器用エラストマー製シール材と新規開発エラストマー，工業材料，Vol.52 No.12 42/46
- 2) 下村泰弘：OリングのQ&A，潤滑経済，2005年6月号 No.12) 22/27
- 3) 武義人・古川睦久：水道水によるEPDMの破壊，工業材料，Vol.45 NO.7 1997) 94/97
- 4) 武義人・古川睦久：EPDM製パッキンの残留塩素による黒粉現象とその劣化メカニズム解析，工業材料，Vol.50 No.9 (2002) 92/96
- 5) 平野耕生・鈴木憲・下村泰弘：水・食品関連機器用エラストマーについて，バルカー技術誌，No.8 SPRING 2004 4/16
- 6) 平野耕生：水道機器，食品機械用シールゴム材料【H1770】，バルカー技術誌，NO.3 SPRING 2002 6/9

防食タイプ白色ノンアスジョイントシート® バルカーNo.6503AC (AE)

日本バルカー工業株式会社
基幹産業開発部 小池 真二

We introduce newly developed White Compressed Fiber Sheets “No, 6503AC (AE)” with the anti-corrosion performance.

By reducing the amount of soluble chlorine, these Compressed Fiber Sheets have been corrosion inhibitory effect when stainless steel flanges are used for water or water solution. Moreover, since black components are removed in the Compressed Fiber Sheet, these are suitable gaskets to be used for applications where inclusion of black foreign substances into the fluid should be avoided.

1. はじめに

近年、石綿の規制とともにガスケットのノンアス化は急速に進んでおり、弊社ではユーザーの多様なニーズに対応すべく鋭意開発を続けている。

昨年上市した白色系ノンアスジョイントシート® No. 6503は流体の汚染を嫌う配管ラインでの使用に際し大変ご好評いただいた。このような用途においては耐食性に優れたステンレス鋼を使用するケースが多く、ステンレス鋼フランジにおける局部腐食の発生を防止する防食タイプのジョイントシートが望まれていた。

今般、防食性能を付加した白色系ノンアスジョイントシート® No.6503AC (AE)を開発した。(以下ご紹介)

2. 構成および特徴

ノンアスジョイントシート® No.6503AC (AE)は、可溶性ハロゲンを低減し、ステンレス鋼フランジで水・水溶液をお使いの際に腐食抑制効果が期待できる。またNo.6503と同様に黒色材料や、着色剤を全く使用していない白色のジョイントシートで、流体への黒色異物混入を嫌う箇所に適したガスケットである。

3. 使用用途

食品関連、石油精製、化学、船舶などの各種産業配管フランジ、各種機器接合部などに適用する。特に石油化学産業のプロセス流体など黒色異物混入を嫌う箇所や、ステンレス配管など防食性を必要とする用途に適する。

4. 標準寸法

標準寸法を表1に示す。

表1 標準寸法

単位：mm

厚さ	幅×長さ
0.5 0.8 1.0	1270×1270
1.5 2.0 3.0	1270×3810

(色調) ホワイト (プリントカラー：オレンジ)

5. 使用可能範囲

使用可能範囲を表2および図1に示す。

表2 使用可能範囲

温度(℃)	圧力(MPa)		
	水系	油系	ガス系
-50~214	3.0	3.0	1.0

温度と圧力は、それぞれ個別の使用限界を表す

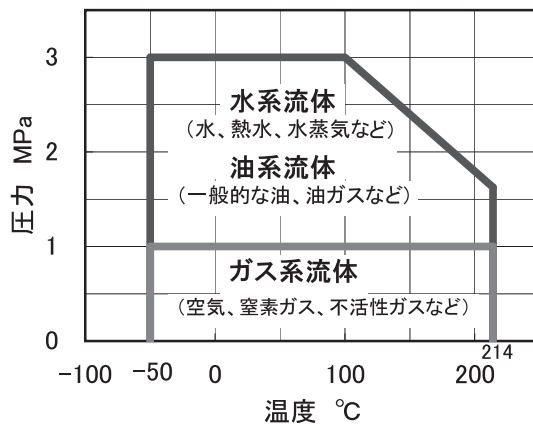


図1 使用可能範囲

6. 特性評価

JIS-R-3453に準拠した一般的なジョイントシートの特性値を表3に示す。石綿ジョイントシートと比較し特性上遜色がない。特に応力緩和率が同等以上なことから、耐熱性および長期信頼性が高いことがわかる。

また可溶性ハロゲン含有量を表4に示す。ハロゲン含有量が低減できたことにより優れた防食性が期待できる。

表3 物性値

項目		No.6503AC (AE)		石綿ジョイントシート No.1501AC (参考)	
厚さ	mm	1.5	3.0	1.5	3.0
常態試験					
引張強さ(横方向)	MPa	18.6	17.8	32.0	35.3
圧縮率(34.3MPa)	%	8	8	9	8
復元率(34.3MPa)	%	58	54	57	56
柔軟性(縦方向) 厚さの倍数		12	12	12	12
密度	kg/m ³	1821	1807	1908	1929
耐油(IRM903OIL 150℃×5h)					
引張強さ減少率	%	15.1	7.9	17.8	16.1
厚さ増加率	%	2.2	0.7	13.8	12.3
重量増加率	%	4.7	3.5	13.5	9.9
耐燃料油(JIS燃料油B RT×5h)					
厚さ増加率	%	4.9	3.1	11.4	9.6
重量増加率	%	6.4	4.9	9.8	7.7
応力緩和率(ASTMF-38)					
100℃×22h	%	25.5	43.0	25.4	47.0
200℃×22h	%	43.4	69.5	54.5	74.1
シール性(社内法;ガスケットφ46×φ67×t1.5 締付20MPa 内圧1.0MPa N ₂ ガス)					
ペースト有り	Pa・m ³ /s	2.0×10 ⁻⁴		9.0×10 ⁻⁴	
ペースト無し	Pa・m ³ /s	9.3×10 ⁻⁴		2.0×10 ⁻³	

物性値はすべて実測値であり、管理規格値ではない。

表4 ハロゲンイオン含有量

単位: ppm

ハロゲンイオン	No.6503AC (AE)	No.6503	No.1501AC
Cl ⁻	56.0	272.4	69.1
F ⁻	<1	<1	<1

注) 上記数値は測定値であり、規格値ではない。

7. おわりに

今回ご紹介したノンアスジョイントシート® No.6503 AC(AE)は、“防食”“白色”“耐熱”の3つの特長により、多くのユーザーニーズに対応できると考えている。

※「ノンアス®」および「ノンアスジョイントシート®」は、弊社が製造・販売する石綿を使用しない製品の登録商標です。

地球に、そして人にやさしいモノづくり……



バルカー ノンアスガasket®

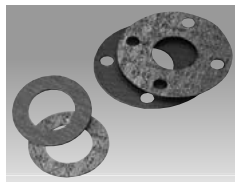


ブラックハイパー®(GF300)

耐薬品・耐温度に優れる高性能タイプの製品。熱劣化の要因であるゴム分を含まないので、高温部でも安心して使用できます。圧縮破壊強度、柔軟性の改良に成功し、新しいタイプの高性能非石棉シートガスケットとして、石棉代替製品の切り札になります。

- 使用温度範囲：-200～300℃ ●最大圧力：3.5MPa
- 適用流体：水、海水、熱水、水蒸気、空気、酸、アルカリ、塩類水溶液、油類、アルコール、脂肪族系溶剤とその蒸気、液化ガス類など

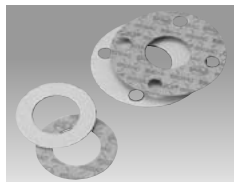
耐熱ノンアスジョイントシート®(6502)



特殊ゴムバインダーを配合することにより熱劣化による硬化を抑制した、耐熱・耐蒸気に優れたノンアスジョイントシートです。特殊構造によりシート表面は平滑であり、シート内部は高密度であるのでシール性に優れています。

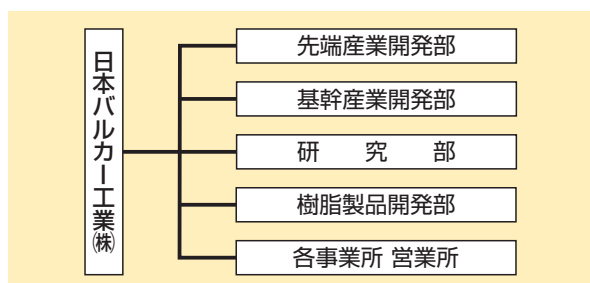
- 使用温度範囲：-50～214℃ ●最大圧力：3.0MPa
- 適用流体：空気、水、海水、熱水、水蒸気、一般的な油類、弱酸、弱アルカリ、アルコールなど

防食タイプ 白色ノンアスジョイントシート®(6503AC)



可溶性塩素を低減した白色ジョイントシートで、ステンレス鋼フランジの腐食抑制効果があります。表面処理によりフランジへの固着が低減されています。

- 使用温度範囲：-50～214℃ ●最大圧力：3.0MPa
- 適用流体：水道水、工業用水、熱水、水蒸気、ドレン空気など



VALQUA 日本バルカー工業株式会社

本社	☎(03) 5325-3421	FAX(03) 5325-3436
先端産業開発部	☎(042) 798-6771	FAX(042) 798-1041
基幹産業開発部	☎(0747) 26-3914	FAX(0747) 26-3920
研究部	☎(0747) 26-3910	FAX(0747) 26-3920
樹脂製品開発部	☎(042) 798-6781	FAX(042) 798-1043

東京事業所	☎(03) 3344-5811	FAX(03) 3344-5791
大阪事業所	☎(06) 6443-5221	FAX(06) 6448-1019
仙台営業所	☎(022) 264-5514	FAX(022) 265-0266
福島営業所	☎(0240) 34-2471	FAX(0240) 34-2473
日立営業所	☎(0294) 22-2317	FAX(0294) 24-6519
豊田営業所	☎(0566) 77-7011	FAX(0566) 77-7002
名古屋営業所	☎(052) 811-6451	FAX(052) 811-6474
京滋営業所	☎(077) 581-3201	FAX(077) 514-3346
岡山営業所	☎(086) 460-1181	FAX(086) 460-1182
中国営業所	☎(0827) 54-2462	FAX(0827) 54-2466
周南営業所	☎(0834) 27-5012	FAX(0834) 22-5166
松山営業所	☎(089) 974-3331	FAX(089) 972-3567
北九州営業所	☎(093) 521-4181	FAX(093) 531-4755
長崎営業所	☎(095) 861-2545	FAX(095) 862-0126
九州営業所	☎(096) 364-3511	FAX(096) 364-3570
甲府駐在所	☎(055) 242-0018	FAX(055) 242-0018
四日市営業所	☎(059) 353-6951	FAX(059) 353-6950
宇部駐在所	☎(0836) 31-2727	FAX(0836) 32-0771
大分駐在所	☎(097) 551-4337	FAX(097) 551-8310

VALQUA TECHNOLOGY NEWS

夏号 No.13 Summer 2007

発行日・・・2007年7月10日
編集発行・・・日本バルカー工業株式会社
〒163-0406
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
新宿三井ビルディング6階
TEL:03-5325-3421
FAX:03-5325-3436

制作・・・(株)帆風

グループ会社 販売拠点

- バルカー・ハイパフォーマンス・ポリマーズ株式会社
 - 販売部(東京) ☎(042) 798-6780 FAX(042) 798-1030
 - 販売部(大阪) ☎(06) 6443-5275 FAX(06) 6443-5276
- 株式会社バルカーエスイーエス
 - 本社 ☎(0436) 20-8511 FAX(0436) 20-8515
 - 鹿島営業所 ☎(0479) 46-1011 FAX(0479) 46-2259
- 株式会社バルカーテクノ
 - 東京営業所 ☎(03) 3864-6491 FAX(03) 3864-6494
 - 大阪営業所 ☎(06) 4803-8280 FAX(06) 4803-8284
 - 福山営業所 ☎(084) 941-1444 FAX(084) 943-5643
- バルカー・ガーロック・ジャパン株式会社
 - 本社 ☎(03) 3344-5835 FAX(03) 3344-5065

<http://www.valqua.co.jp>

※VALQUAの登録商標はVALUEとQUALITYを意味します。
※本誌の内容は当社のホームページにも掲載しております。