



- ご挨拶
代表取締役会長CEO 瀧澤 利一1
- バルカーテクノロジーニュース
冬号発刊にあたって
取締役CTO 青木 睦郎2
- デジタル・ソリューション《共著》
AlgoEyeの紹介3
- 技術論文《寄稿》
光弾性を用いた溶接加工品の状態分析7
- 技術論文《共著》
熱可塑性ポリウレタンエラストマーの劣化機構解析10
- 製品の紹介
ふっ素系エラストマーの紹介19
- 製品の紹介
高洗浄性回転式スプレーボール®の開発24
- テクノロジーニュース 直近のバックナンバー29



ご挨拶

株式会社バルカー
代表取締役会長CEO

瀧澤 利一



令和6年の新春のご挨拶を申し上げます。

読者の皆さまには日頃から本誌をご愛読いただき、厚く御礼申し上げます。

はじめに、元日に発生した能登半島地震により犠牲となられた方々に謹んで
おくり申し上げますとともに、被災されたすべての方々に心よりお見舞い申し上げます。

さて、昨年一年を振り返れば、世界全体が不確実性と変化の中にさらされ経済活動においても様々な課題に立ち向かうことが要求された一年でした。しかしながら、同時にポストコロナとしての経済回復の基調の上に、新たなイノベーションやデジタル技術の進展が起り、将来を見据えて持続可能な成長への道程も示された年であったと捉えています。例えば、生成AIが本格的に社会導入されたことは、あらゆる業種の企業活動に対して今までの事業活動を一変させる可能性をもたらしており、このようなイノベーションが引き起こす変化の代表的な事例と考えられます。

当社を取り巻く環境も、内需の回復や輸出の拡大といった好材料が見られつつも、半導体業界の一時的なスローダウン、地政学上の問題や環境規制に起因される原材料の供給問題、更にはエネルギー価格の上昇といった影響も受け非常に対応すべき課題の多くある年でした。また、このような変化に満ちた状況は、今後も継続していくことが予見され、多くの課題に対して迅速に対応出来る組織力を創り上げることが、非常に重要な経営課題であると改めて確認されました。すなわち、組織としてのアジリティの高さの重要性が強調された一年であったと感じています。

こうした時代の中では、物事の本質を理解してその価値の極大化に向け、追求していくことが求められます。本質を理解することは、自らの存在や使命、価値観を明確に把握し単なる経済的な成功だけでなく、私たち全てが生活をする社会への積極的な貢献を意味します。本質を理解した発想や行動は、真に必要なとされる持続可能なイノベーションを生み出すことへつながり、その可能性も増大すると考えています。

研究・製品開発の分野でも企業の本質を理解し追求し、それに向けて持続可能な進化を促進することが需要家の皆さまの期待に応え、延いては社会全体に対して真に必要な価値をお届けできるものと思っています。そうした成果を本年も本誌を通じて皆さまにご報告をさせていただきます。是非、読者の皆さまからのご意見を頂戴しご指導賜れば幸いです。

最後になりますが、今後とも一層のお引き立てをお願い申し上げますとともに、読者の皆さまの益々の発展を祈念いたしまして、新年のご挨拶とさせていただきます。

バルカーテクノロジーニュース 冬号発刊にあたって



皆さまには、日頃から Valqua Technology News をご愛読いただき、心より御礼を申し上げます。
謹んで2024年新春のご挨拶を申し上げます。

このたびの能登半島地震によりお亡くなりになられた方々に謹んでおくやみ申し上げますとともに、被災されました皆さまに心よりお見舞い申し上げます。

現在の世界情勢は、COVID-19の猛威も終息の様相を呈しており、日常生活においても通常を取り戻してまいりました。一方で、私たちの周りに目を向けてみると、この数年間で様々な分野におけるデジタル化が急速に進み、データマネジメント技術の進化によって様々なデータが可視化される世の中へ変わりつつあります。また、このデータドリブンの社会を支える技術においては絶え間ない開発競争が進み、例えばAIについて見てみると社会の様式そのものにも影響を与える技術レベルにまで進化が進みました。また、AI技術と密接な関係にある半導体についても、エネルギー効率向上、メモリ容量の拡大、量子コンピューティングへの適用といった要求に向け、微細化、積層化などのテクノロジー開発も留まるところを見せません。

このような事業環境の下で、当社は昨年度から開始した2か年中期経営計画“New Frontier 2023” (NF2023) を3月で終え、4月より2027年の創業100周年に向けた3か年中期経営計画の実行に移ります。コーポレートトランスフォーメーション (CX) の旗印のもと、H&Sの両輪で新たな価値を創造し続けることを目指してきたNF2023では、研究開発部門においてもシールエンジニアリングと材料設計技術を活用した新規商品開発 (M&D)、オープンイノベーションを活用した新規技術獲得のための研究開発 (R&D) を両軸とする新体制で活動してまいりましたが、現在の事業環境の中で新たな価値を創造し続けるためには、それらに加えてデジタル技術の基盤強化が強く求められている状況にあると認識しています。そのために、当社研究開発部門としても、創業100周年とその先を見据え、M&Dによるソリューション活動とR&Dによる新規技術獲得を機敏に実行するためのデジタル技術インフラを構築し、社会の豊かさと地球環境にも貢献するソリューションを提供していくことに挑戦してまいります。

今号のテクノロジーニュースでは、ソフトとハードの両面に関わる当社研究開発成果の事例として、様々な設備の点検記録とクラウド上での効率的かつ一体的な管理を実現するサービス“MONiPLAT”への付加機能として実装されるAI技術「Algo Aye」、幅広い用途で使用されるPTFE加工品の溶接精度を向上させるための「光弾性を用いた状態分析技術」、過酷な使用環境に耐えうる油圧機器用パッキン開発のための「熱可塑性ポリウレタンエラストマーの劣化機構解析」、各国での規制対象となる物質を含有しない「ふっ素系エラストマー」、食品や医薬品業界における製造プロセスで使用される製品貯蔵などのタンク内部の洗浄ツール「回転式スプレーボール」を取り上げていますが、これらの情報が皆さまのお役に立つことが出来ることを願っています。

当社が顧客の皆さまの生産現場における安全安心はもとより、より良き地球市民として社会貢献につながる製品・技術開発を行ってまいりたい決意をお伝えし、今後とも、当社製品・サービスへのご愛顧とともに、このバルカーテクノロジーニュースをご愛読賜りますよう、よろしくごお願い申し上げます。

取締役CTO 青木 睦郎

AlgoEyeの紹介

1. はじめに

当社は、これまでシールエンジニアリングのバイオニアとして長年にわたりプラント、半導体、産業機器市場などの幅広い分野に対し、ガスや液体などの漏洩を防ぐ「シール製品」を提供し、多くのお客様に安全・安心を提供することに取り組んできた。シール製品を取り巻く生産設備やインフラ設備のメンテナンスにおいては、一定期間ごとにメンテナンスを行うTBM (Time Base Maintenance) 管理と設備の状態を事前にメンテナンスするCBM (Condition Based Maintenance) による点検が行われている。このような保守点検作業においては、まだまだ紙の点検表が主流であり、設備が安全に稼働する状態であるかを、現場作業員が日々所定のチェック項目に従って、数値や異常の有無を記録している。記録した結果はエクセルデータに転記した後、印刷をし、承認者が確認してから、ファイルに保管するというアナログでの管理がなされており非効率である。このような実情を鑑み、我々は、「シール製品」という「ハード面」だけでは無く「ソフト面」においても安全・安心を提供すべく、設備点検におけるスマートフォン・PCによる定期点検・記録と、クラウド上での効率的かつ一体的な管理を実現するサービスとしてMONiPLAT¹⁾²⁾ (モニプラット) を今年4月にリリースした。MONiPLATはFigure1で示すような従前の紙での点検管理を無くし、記



Figure1 記録用紙による点検作業イメージ

載・入力ミスなどのヒューマンエラーを減らすとともに、承認の手間や忘れを防ぎ、自動グラフ化により数値の傾向が見える化することで異常に早期に気づくことが出来る設備点検のためのプラットフォームサービスである。

本報では、このMONiPLATの付加機能として実装される予定のAlgoEye (アルゴアイ) について、AIを活用した数値の読み取り技術と併せて紹介する。

2. AlgoEyeの概要

現場作業員が日々実施している計器の読み取り作業について支援するサービスであり、アナログメーターの針が指し示す値を、スマートフォンを通じてAI技術により数値化するものである。数値はMONiPLATの点検報告書に記録される (Figure2)。ユーザーは検針作業と報告書作成における時間や手間の削減、ヒューマンエラーの防止に繋がり、AI技術の活用によるメーター読み取りにおける個人差も解消可能となる。



Figure2 デジタル検針のイメージ

検針のスケジュールは、MONiPLATのカレンダー上に一覧表示され、月毎の検針件数・未実施件数・検針総時間などが見える化する。未報告分は常に表示し、点検未実施を防止することが出来る (Figure3)。

また、MONiPLATのシステム上ではリアルタイムに検針結果が確認出来、管理閾値とともにグラフ化され、数値傾向が一目で分かるようになる。これにより中長期のトレンドで設備の

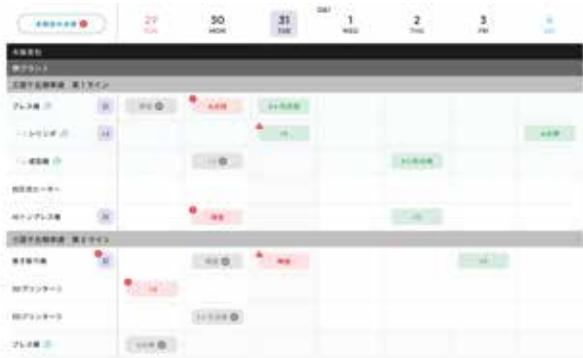


Figure3 MONiPLATでのスケジュール表示画面例

状態が見える化されて、設備の異常に気が付きやすくなる。紙での管理と異なり、過去の点検結果記録がすぐに分からないことで、現状の設備状態が評価出来ないといった課題解決の手助けになると考える。

3. AIモデルを活用した数値予測

3-1) AIモデル概要

AIモデルは、アナログメーター画像を解析し、メーターが示す値を予測するものである。このAIソリューションを前述の「AlgoEye」に組み込むことで、ユーザーが手軽にアナログ計器の検針業務を行えるようになる。

3-2) AIモデル概要

① 手軽な撮影

モデルの初期設定として、アナログメーターを正面から撮影し、メーターの開始値、終了値を登録する。開始位置、終了位置、中心位置のラベル付けの手間は不要である。

その後、毎回の点検時はアナログメーターを撮影するだけで値を読み取ることが出来る。

② 高い値読み取り精度

AIモデル開発を担当しているRidge-iの検証では、正面画像で正解率(※1) 90%以上、角度をつけて撮影しても全体としては正解率約80%となった。他社製品と同等条件で精度比較をしたところ、他社製品に比べて正解率が約10%高いことを確認した。

③ 継続的な精度改善が可能

値読み取り精度が低かった場合であっても、対象メーター画像を追加で学習することで精度改善が可能である。

(※1) 正解率の定義: 正解値と予測値の値誤差が1.6%以内

3-3) 値読み取り精度の検証結果

AIモデルの値読み取り精度の検証結果(2023年3月時点)について以下に記載する。

① 学習・検証データ

アナログメーター56種類を撮影角度、撮影時間を変えて1560枚撮影し (Figure4)、AIモデルの学習データ、テストデータに分割した (Table1)。

Table1 学習・検証データ枚数

対象	枚数
学習データ	1064枚
テストデータ	496枚
合計	1560枚



Figure4 撮影画像 サンプル

② 検証結果

正解率(※2)は合計で82.5%となった。正面画像は正解率97%と高く、傾きがある撮影より正面から撮影したほうが精度が高いことが確認された (Table2)。また、Figure5のヒストグラムから、大きく間違える枚数は非常に少ないことが分かる。

Table2 検証結果

対象	テスト枚数	正解枚数	正解率	値の誤差平均	値の誤差標準偏差
正面画像	120枚	116枚	97%	0.95%	4.31ppt
30度以内の傾きのある画像	376枚	293枚	78%	3.15%	10.90ppt
合計	496枚	409枚	82.5%	2.62%	9.77%

(※2) 正解と予測値の値誤差が1.6%以内を正解と定義

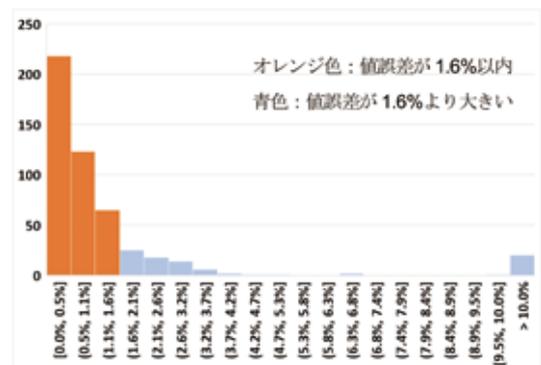


Figure5 値誤差のヒストグラム

3-4) 他社製品との精度比較方法

精度に影響を与える140シーンにおいて、他社製品とAIモデルの正解率を比較した。

- ・ 撮影時のアナログメーターの上下左右の傾き
- ・ 時間による明るさ、天気などの外乱による画像の変化
- ・ 目盛り、針などのアナログメーターのデザインの変化 など

検証の結果は、他社製品の正解率は66%、AIモデルの正解率は76%と他社製品より10%精度が高いことを確認出来た。

3-5) 追加学習の検証結果

3-3)の検証で読み取り値を間違えた画像について学習データに追加(※3)し、残りのテストデータを使い精度検証をした(Table3)。

Table3 検証データ

		学習	テスト		
			不正解	正解	合計
初期検証	ベースモデル	1064枚	87枚	409枚	496枚
追加学習	追加学習モデル	1100枚 ³⁾	41枚	409枚	450枚
	ベースモデル	—	41枚	409枚	450枚

(※3) 検証の不正解画像87枚の内、46枚を学習データに追加

検証結果として、値誤差平均が1.32%から0.75%、値誤差標準偏差が5.9%から1.01%と大きく減少し、追加学習による精度改善効果が確認された(Table4)。ベースモデル及び追加学習モデルのヒストグラムも合わせてFigure6, 7に示す。

また、追加学習により針先の座標、終了の座標の推定精度が高くなっていることも確認出来た(Figure8)。

Table4 検証結果

	ベースモデル			追加学習モデル		
	正解率	値誤差平均	値誤差標準偏差	正解率	値誤差平均	値誤差標準偏差
正面画像	99.1%	0.47%	0.38%	98.3%	0.47%	0.39%
30度以内の傾きのある画像	88.5%	1.62%	6.83%	87.6%	0.85%	1.13%
合計	91.3%	1.32%	5.9%	90.4%	0.75%	1.01%

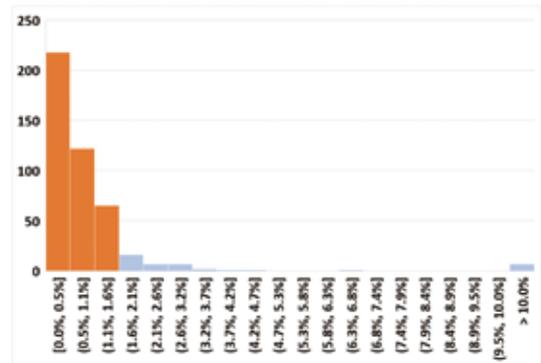


Figure6 ベースモデルの値誤差のヒストグラム

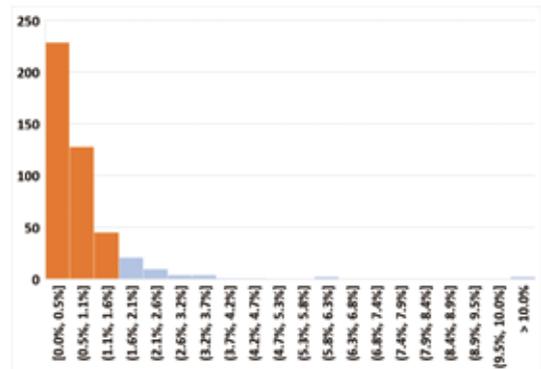


Figure7 追加学習モデルの値誤差のヒストグラム

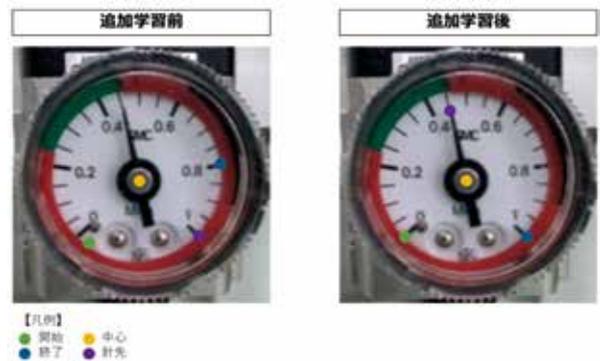


Figure8 追加学習による改善効果サンプル画像

4. MONiPLATとの連動

MONiPLATのシステムを利用することで、検針記録だけでなく、アナログ計器が具備された設備やその周辺環境、例えば異音、異臭、漏れといった五感点検チェックが可能であり、現場でのあらゆるTBM管理において有用なサービスとして利用出来る。加えて、CBM管理としての、異常振動検知サービス「VHERME」、油圧シリンダのパッキン寿命を予測する「VALVESTA」、「SealMote」を合わせて活用することで、一つのシステムでTBMとCBMの設備状態を簡単に一元管理することが可能である(Figure9)。

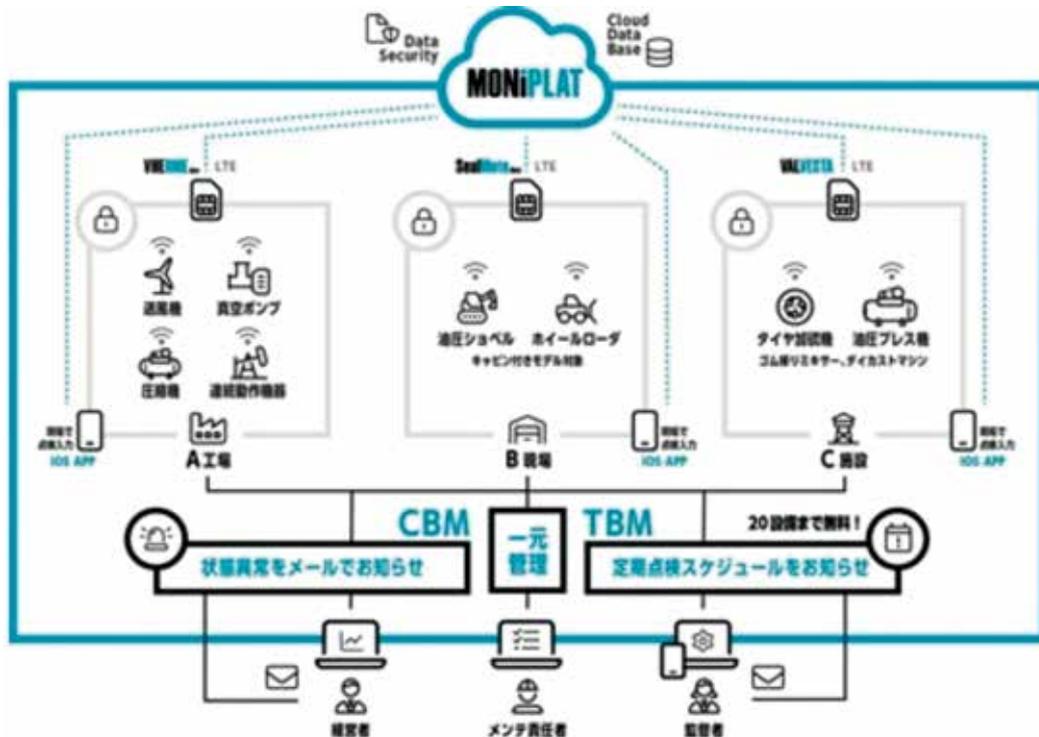


Figure9 MONiPLATのサービスイメージ

5. おわりに

今回、付加機能として実装される予定のアナログ計器デジタル検針において、初期モデルとして対応しているメーターは丸型アナログメーターのみであるが、アナログパネルメーターやデジタルメーターなど、ユーザーニーズの高いメーターについても順次対応を進め、メーター値が管理値を超えた場合において管理者にアラートを通知する仕組みも今後実装予定である。これにより、対応可能なメーター種が広がるとともに、点検者の報告漏れやリアルタイムで異常を認識し、早期に対策を行うことが可能となる。

MONiPLATは、あらゆる点検作業を一元管理するプラットフォームであり、今後もアジャイル開発を実践することでより柔軟にかつ迅速にサービスをユーザーに届け、サービスの品質を向上させていく。また、外部サービスとの連携推進やTBM、CBM機能の追加などラインアップを拡充していき、お客様とのつながりを活かしながらリモート監視という領域での事業化を着実に進めていく予定である。

6. 参考文献

- 1) 本居 学, 山下 純一, 佐藤 央隆:バルカー技術誌, No.43, 10-14 (2022)
- 2) MONiPLAT 紹介ホームページ(<https://moniplat.com/>)



横山 慶一
株式会社 Ridge-i
コンサルティング部



速水 章悟
H&S 事業本部
サービスソリューション営業部

※ AlgoEye、MONiPLAT、VHERME、VALVESTA、SealMoteは、(株)バルカーの商標または登録商標です。

光弾性を用いた溶接加工品の状態分析

1. はじめに

国立研究開発法人産業技術総合研究所(以下:産総研)は、株式会社バルカーとともに2019年の6月より「バルカー・産総研 先端機能材料開発連携研究ラボ」(以下:研究ラボ)を発足させ、バルカー社のコア技術と産総研の保有技術を組み合わせたオープンイノベーションによる技術開発を行っている。研究ラボは、産総研のつくばセンター、中国センター、九州センターに研究拠点を設置し、様々な研究領域からなる「エコシステム」な研究開発を実行出来る体制を取っている。

具体的な技術テーマとして、バルカー社の素材・加工・サービス支援技術と産総研の化学分析・評価・診断技術の融合により研究開発を推進している¹⁾。それらの活動の中で、ふっ素樹脂の溶接加工品溶接部の状態分析に関する技術相談がバルカー社から提案され、研究ラボ内の技術テーマの一つとして研究開発を開始した。

2. ふっ素樹脂の溶接加工技術

2-1) PTFE 樹脂の溶接接合

ふっ素樹脂容器は耐薬品性などの機能があり、幅広い用途で使用されているが、代表されるふっ素樹脂の一つであるPTFE樹脂は、皆様もご存じのように融点を超えても流動性を示さないため、一般的な加熱処理では溶融一体化を行うことが出来ない。また、PTFE樹脂は粘着性が著しく低いために、バルフロン溶接加工品の様な製品を製造するためには、PTFE樹脂との親和性が高い樹脂を選んで一体化させることが必要とされており、特別な条件の中でしか溶接接合が出来ないことが知られている(Figure1)。



Figure1 バルフロン溶接加工品と溶接部の例

2-2) 溶接技術とその課題

PTFE樹脂の溶接接合では介材として化学構造が似ており、溶融流動性があるPFA樹脂が良く使われている。しかし容易に溶融するPFA樹脂をPTFE樹脂の溶接面に溶融接着をさせるだけでは、高い接着力を発揮出来ない。製品として適切な強度の接合品を得るためには、溶接の3条件(温度 荷重 時間)を適切に加える必要があるが、製品の多くは手作業で溶接を行うため、強度基準は超えているものの少しずつ状態の違いが発生してしまう。

また、溶接手作業での微小な違いであっても接合状態に差異が生まれてしまうため、安定的な作業を行えるようになるには長い時間と経験が必要である。特に人の作業を完全に同一化することが出来ないため、個々人の作業を画一化しようとしても効果が得られ難いことも分かっており、溶接加工品の品質を保持していく上では、技能習得と作業員の高い熟練性が必須となる。

また、接合状態を判断する評価技術が、引張試験などの機械強度試験での破壊強度値のみに限定されていたため、接合の良し悪しの大枠は類推出来る一方、溶接作業のどの条件に課題があったかを具体的に確認出来ない状況であった。そのため個々人での最適化を進めてゆくには、溶接条件の模索と強度試験評価結果を何度も摺り合わせる作業が必要であったことにより、新しい溶接加工品の状態分析技術が求められていた。

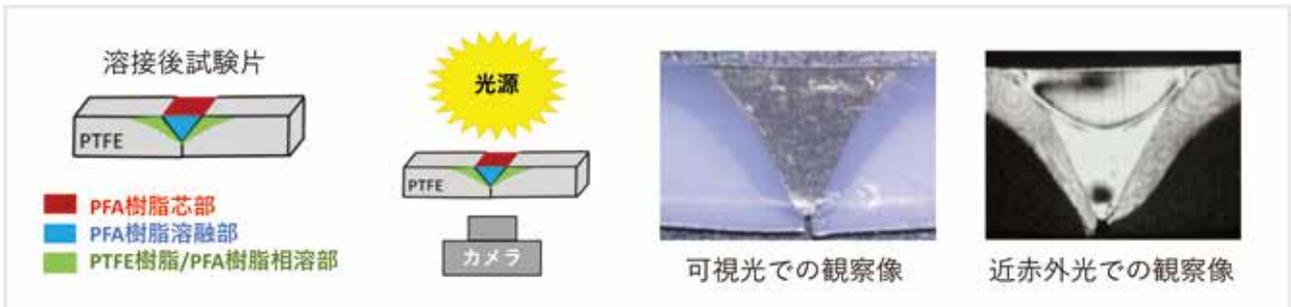


Figure2 光弾性測定の簡略図と溶接試験片の画像

3. 接合状態の判断指標と測定手法

はじめに、接合状態と溶接条件の結びつけを行うため、溶接作業に関するコツをバルカー社の熟練作業員に確認を行ったが、技能と強度結果の組み合わせであるためか、統一した内容に纏めることが出来なかった。そのため評価技術を確認する前に、まずは接合状態の可視化とそれに対する正確な判断項目と基準を設けることとし、またその状態分析結果より、溶接作業の条件へとフィードバック出来る様な評価分析方法を確立することとした。

材料内部の応力分布を画像観察する手法として、光弾性(photoelasticity)が知られている。

これは、応力によって誘起された複屈折を偏光位相差で測定する実験法で、応力の大きさと方向が特徴的な縞模様(干渉パターン画像)としてイメージング観察される。また、試料に荷重を加えながら応力分布状態変化を連続測定する動的な光弾性によって、溶接部位の接合状態や破断現象を詳細に追跡出来る方法である。今回、観察光源に近赤外光を使用すれば可視光観察時よりも樹脂微結晶成分に由来する光散乱を抑制出来るので、より明瞭な光弾性像が得られると考えた。

以上のことにより、光弾性像の評価技術が先述の内容に適切であるとの考えに至り、バルカー社から派遣されている研究ラボのメンバーとともに新規評価技術構築の取組みを進めた(Figure2)。

実際の作業員が作製したサンプルや条件を模擬した試験片などの分析結果を取り纏め、破壊強度と接合状態を結びつけた。次に、破壊内容とそれに付随する応力伝播を系統的に確認することで、適正な溶接状態の指標化を行うことに成功した²⁾。

特に適切な溶接条件で接合が行われた場合には、破断試験時では溶融樹脂内での伸びが確認されており、より破壊され難くなること(Figure3)、並びに、光弾性像を用い

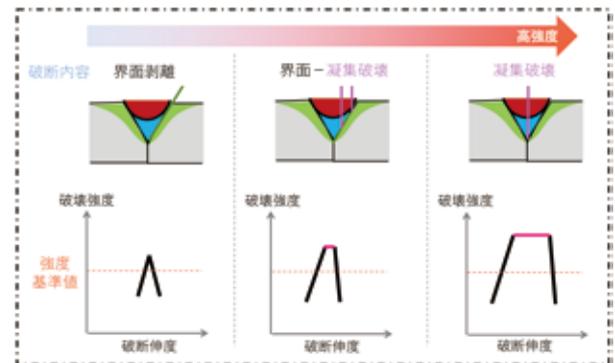


Figure3 破断内容と破壊強度

た内部応力の起点や伝播の内容を詳細に解析すること(Figure4)で分かってきた。

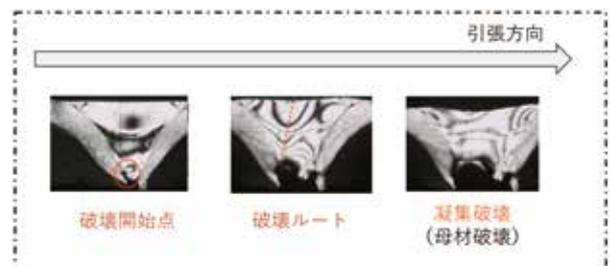


Figure4 破壊ルートと応力伝播の観察像

また、熟練作業員の異なるコツで作製された溶接品をそれぞれ解析した所、実は接合状態が良い状態である凝集破壊に集約されていることが分かり、熟練作業員は言葉や表現は違えども同じ良品状態の溶接製品を作り上げていることが改めて確認された。

4. 溶接条件への落とし込みと分析技術の活用

先ほど構築した判断指標と実際の作業条件との結びつけの整合性を確認する目的で、バルカー社が保有する自動溶接機を用いて確認試験を実施した。特に全ての条件を最適設定にした試験では作業員の標準的な数値を大きく上回る破壊強度を確認する結果を得ることが出来た。この結果より接合状態の判断指標、及び作業条件への落とし込みが適切であると確認した(Figure5)。

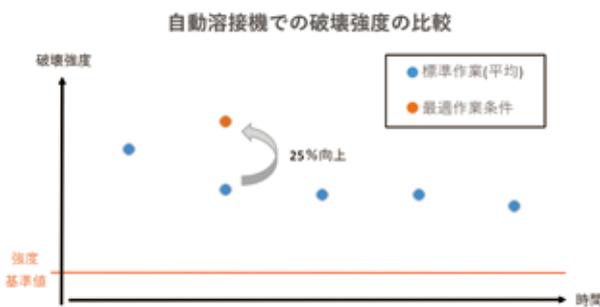


Figure5 標準作業と最適作業条件との比較

また、習熟度が低い作業員に対して、光弾性像を用いた解析内容を活用し、実際に作業条件へと落とし込みながら習熟を重ねたところ、早期に安定かつ高強度な溶接作業技術を獲得出来た(Figure6)。

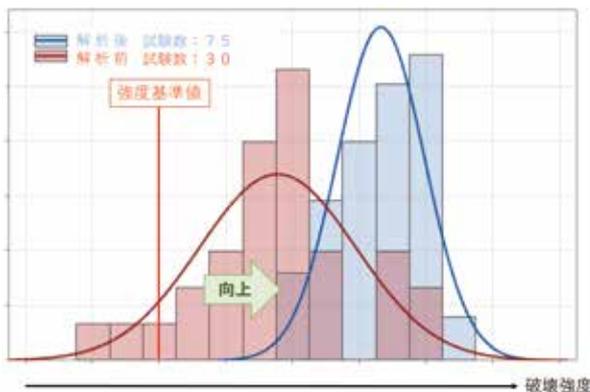


Figure6 光弾性像の活用による破壊強度の変化

上記の結果より、光弾性像による溶接状態の可視化により、作業員の短期間での技能向上にも効果があることが明確になった。

5. おわりに

まず、本評価手法とその活用結果の発表機会をくださったバルカー社、並びに各関係者の皆様に厚くお礼を申し上げます。また、接合状態の判断指標を作るためのデータベース作成では、200では納まらない数多くの分析情報とモデルサンプル作製が必要となったが、特にバルカー社の喬叶涵氏と吉山友章氏に研究ラボ員として尽力をいただくことで、無事に作り上げることが出来た。改めてこの場にて感謝申し上げます。

私は、今回初めてふっ素樹脂の溶接接合技術にかかわることになったが、評価・分析を進めていくにつれて、その作業の奥深さや難しさ、そして実際に現場作業をされている方々の技術力の高さに敬服した。特に光弾性像の評価・分析が進むにつれて、熟練作業員の方々が表現される言葉は違えども品質が高い状態のモノを同じように製造されていることが分かり、職人の妙技やその方々が製造されるバルカー社のバルフロン溶接加工品の品質の高さを改めて伺い知ることが出来た。

最後に今回確立した光弾性像を用いた評価分析技術が、バルカー社の人材育成や生産開発で少しでも貢献していくことが出来れば誠に幸甚である。

6. 参考文献

- 1) 戸田清華, 高橋聡美, 寺崎正, 坂田義太郎, バルカー技術誌, No.45, 2-5, (2023).
- 2) 樹脂の内部応力確認方法とその測定装置PCT/JP2022/032704.



新納 弘之

国立研究開発法人産業技術総合研究所
材料・化学領域
バルカー-産総研先端機能材料開発連携研究ラボ
領域長補佐

熱可塑性ポリウレタンエラストマーの劣化機構解析

1. はじめに

熱可塑性ポリウレタンエラストマー（以下、TPU）は、熱可塑性エラストマー特有の良好な生産性を持ち、かつ非常に優れた機械的強度や耐摩耗性、高い耐油性や耐熱性などを示すため、様々な油圧機器用パッキンとして使用されている。建設機械に使用される油圧シリンダ用パッキンとしても例外ではなく、建設機械に特徴的な高い作動圧力に伴う温度上昇や、外部から侵入した粉塵等による摩耗など、過酷な環境に耐えうる材料として好適に使用されてきた。近年、建設機械業界の変化は目まぐるしく、建機メーカーは大型化・小型化、環境対策など、様々なニーズに対応したラインアップを展開している。また、対象市場がグローバル化する中で、建設機械が稼働する気候などの外部環境も多様化してきた。そのため、油圧シリンダ用パッキンに求められる性能も、それに応じて多種多様となってきており、改良されている。

当社は、油圧ショベル用シリンダのメンテナンスキットとして、油圧シリンダ用パッキンを開発、販売している。当該シリンダ用パッキンの使用される環境は、前述の通り油圧ショベルが稼働する国や地域、また運用者のメンテナンスに対する理解度など、外的要因によって大きく異なるため、場合によっては過酷環境に伴うパッキンの早期劣化によって作動油が漏洩し、問題となるケースがある。よって、TPUの劣化機構を理解し、漏洩の発生を未然に防ぐことは非常に重要である。当社では、これまでTPUの劣化機構を明らかにしながら、過酷な環境下であっても市場で安心してお使いいただける製品の提供に努めてきた。

本報では、早期漏洩を未然に防ぎ、高い耐久性を持つTPUパッキンの開発、提供を行うために、油圧シリンダ用パッキン使用環境下でのTPU劣化機構の解析を行った結果を報告する。

2. TPUの基本原料と高次構造

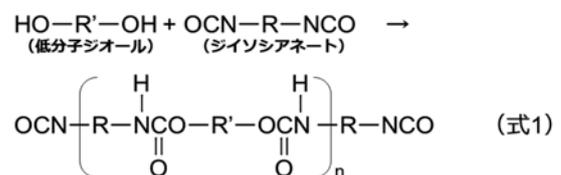
2-1) TPUの基本原料

TPUの基本原料は、主にポリオールとジイソシアネート、鎖延長剤と呼ばれる低分子ジオールの3つで構成されている。

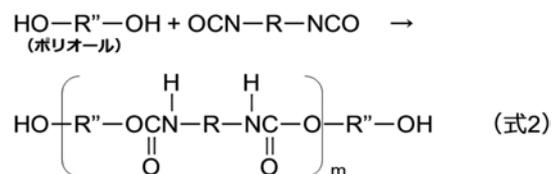


Figure1 油圧シリンダ用パッキンの製品断面

代表的なものをTable1に示した。ウレタン結合とは、OH基とNCO基が反応して生成する-NHCOO-基であり、これがジイソシアネートと低分子ジオールの間で生じると、式1のように、強い凝集力をもつハードセグメント(HS)を構成し、



ポリオールとジイソシアネートの間では式2のようなソフトセグメント(SS)を構成する。



更に式1のNCO基と式2のOH基が結合するため、TPUは1本の分子鎖中にHSとSSを両方有し、繰り返し連結したポ

リマーを形成する。また、原料の配合割合としては一般的にポリオール成分が最も多く、必然的に製品としてもポリオールの化学構造の影響を強く受けることになる。

Table1 TPUの代表的な原料

	名称	略称
ジイソシアネート	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	MDI
	o-トリジンジイソシアネート	TODI
	ヘキサメチレンジイソシアネート	HMDI
ポリオール	ポリエチレンアジバート	PEA
	ポリカプロラクトン	PCL
	ポリカーボネート	PC
低分子ジオール	エチレングリコール	EG
	1,4-ブタンジオール	BG
	1,6-ヘキサジオール	HG

2-2) TPUの高次構造

TPUの分子は前述の通り、1本の分子鎖中に結晶性、水素結合性のHSと、非晶質なSSが交互に結合しており、HSとSSの相溶性の程度や、HS-HS間、HS-SS間の水素結合による相互作用の程度により種々のマイクロ相分離が起こるとされている¹⁾。HS-HS間の相互作用がHS-SS間の相互作用より大きい場合にマイクロ相分離が起こるとされているが、ウレタン基や、イソシアネートと水分などとの反応によって生じるウレア基の凝集エネルギーは他の官能基より著しく強く、SSとの分離が生じやすい。そして、このようにマイクロに相分離したセグメントは複雑な高次構造を形成し、TPUのポリマーは基本的に化学架橋を持たずとも、HSの結晶性により形成された物理架橋によって、その弾性体としての構造を維持することが出来る。また、このHSはガラス転移温度や融点以下では架橋点として働くが、その転移温度以上では軟化し、熱的に可逆な弾性体となる。この性質により、TPUは熱可塑性エラストマーとして、射出成型のような迅速な成形法を適用することが出来る。

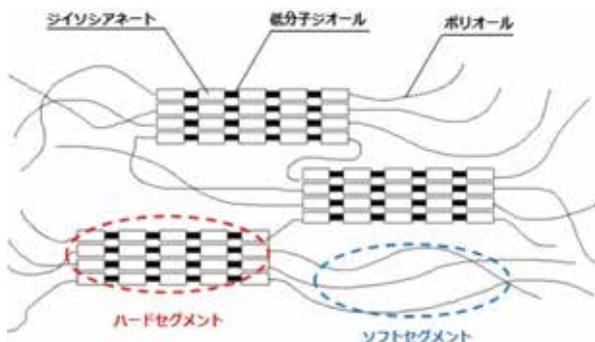


Figure2 TPUの高次構造の模式図

3. シリンダ用パッキンとしての劣化現象

油圧シリンダ用パッキンにかかわらず、パッキンの劣化度合いは組み込まれる機器の使用環境やメンテナンス状態によって大きく影響を受ける。油圧ショベル用シリンダパッキンに使用されるTPUの場合、長時間の連続稼働による摺動熱や、作動油の管理不足による水分の混入が大きく劣化を促進し、早期漏れに至るケースがある。



Figure3 劣化した油圧シリンダ用パッキン (Uパッキン内径側)

Figure4に、油圧ショベル用シリンダパッキンの使用状況を模擬した加熱暴露試験の結果を示した。暴露条件は、空気下、作動油下、及び劣化した作動油を想定した含水油下(作動油+1%水分)とし、加熱温度はシリンダの作動油温度として非常に過酷な120℃として、TPUの加熱暴露前後での引張強度の変化を測定した。また、暴露時間は72h、168h、336hとして行った。評価したTPUは、ポリオール成分に(a)ポリカーボネート系を用いたもの(以下、PC系TPU)と、(b)ポリカプロラクトン系を用いたもの(以下、PCL系TPU)を用いた。なお、PC系TPUとPCL系TPUはそれぞれポリオール成分種のみが異なり、他の成分はその種類、配合量ともに同一である。また、(b)PCL系TPUのグラフに示したND(168h、336h時点)は、過度の物性変化により引張強度が測定不可であったことを示したものである。

加熱暴露試験の結果から、まずTPU種間の差異として、全ての暴露条件において、PC系TPUの方がPCL系TPUよりも加熱暴露前後での引張強度の変化が小さかった。これは、PC系TPUの方がPCL系TPUよりも暴露環境や熱による影響を受けづらく、材料としての耐久性が高いことを意味する。当社の製品実績においても、耐熱タイプのPC系TPUであれば、一時的に120℃レベルの高温に晒される環境下においても、パッキンとして使用可能なことを確認している。

続いて、暴露条件の違いに着目してみると、両材料とも空

気下や作動油下と比較して、含水油下での引張強度の変化が非常に大きくなっていった。これは、作動油に含まれる水分が、他の暴露条件と比較して、物性変化に大きく作用したことを示している。

TPUは前章で述べてきたように複雑な構造を持ち、その劣化現象は、原料構成に起因する化学構造に加えて、HSとSSのマイクロ相分離により形成される高次構造にも強く影響を受けていると考えられる。よって、このTPUの複雑な劣化機構を解析するため、本暴露試験で得られた物性変化への各構造の影響を手掛かりにして、その後の分析を行うこととした。具体的には、化学構造の異なるPC系とPCL系との間に見られた差、そして含水油下とその他の暴露条件との間に見られた差を手掛かりに、その後の分析を行った。

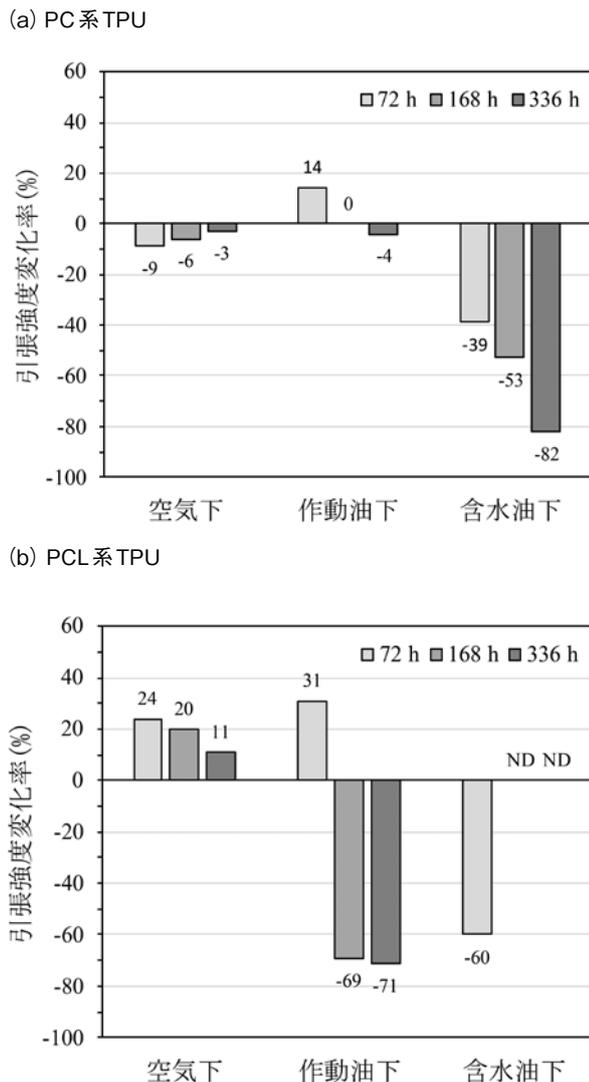


Figure4 加熱暴露試験による引張強度の変化
(a) PC系 TPU、(b) PCL系 TPU

4. 化学構造解析

4-1) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による解析

前章での加熱暴露試験でPC系TPU、PCL系TPUに見られた引張強度の低下から、分子鎖が切断された可能性が考えられた。そこで、加熱暴露試験で使用したPC系TPU、及びPCL系TPUのバージン品と、各条件での336 h加熱暴露品を用いてGPCによる分子量測定を行った。測定は、LiBrを0.1%添加したDMFを溶離液とし、各試料をDMFに完全に溶解させて行った。また、ポリオール測定では、溶離液をTHFとした。

Table2にGPCにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)をまとめた。また、Figure5(a)にPC系TPU、Figure5(b)にPCL系TPUの暴露条件による微分分子量分布曲線の比較を示した。Table2によると、PC系TPU、PCL系TPUともにバージン品と比較して、作動油下、及び含水油下での加熱品では、平均分子量 M_n 、 M_w がともに低下した。更にFigure5からも、両試料とも加熱後品のピークがバージン品よりも低分子量側にシフトしていることが確認出来た。また、ピークの低分子量側へのシフトは、PC系TPU、PCL系TPUともに空気下品、作動油下品、含水油下品の順に大きくなっており、特に含水油下品で顕著であった。このことから、PC系TPU、PCL系TPUは120℃の熱とともに各条件で長期に暴露されたことで低分子量成分が増加しており、分子鎖の切断が生じていることが分かる。また、その傾向は特に含水油下で顕著であることから、含水油に含まれる水分による影響が大きいことが示唆された。PC系TPUとPCL系TPUの結果を比較すると、明らかにPC系TPUの方が低分子量成分の増加は抑えられており、分子鎖の切断が抑制されている。PC系TPUとPCL系TPUの違いは、ポリオール成分の化学構造であることから、この分子鎖切断の度合いの違いは、ポリオール成分に起因するSSの化学構造の違いが主原因と考えられる。

そこで、分子量低下の主原因がSSの分解であることを明確にするため、モデルハードセグメント(モデルHS)とポリオール

Table2 GPCによる平均分子量と分子量分布の測定結果

	PC系			PCL系		
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
バージン	1.13×10^5	2.94×10^5	2.59	1.28×10^5	2.77×10^5	2.16
作動油下	6.68×10^4	1.15×10^5	2.25	6.39×10^4	1.41×10^5	2.20
含水油下	2.02×10^4	4.50×10^4	2.21	5.01×10^3	7.91×10^3	1.57

暴露条件：120℃ × 336 h

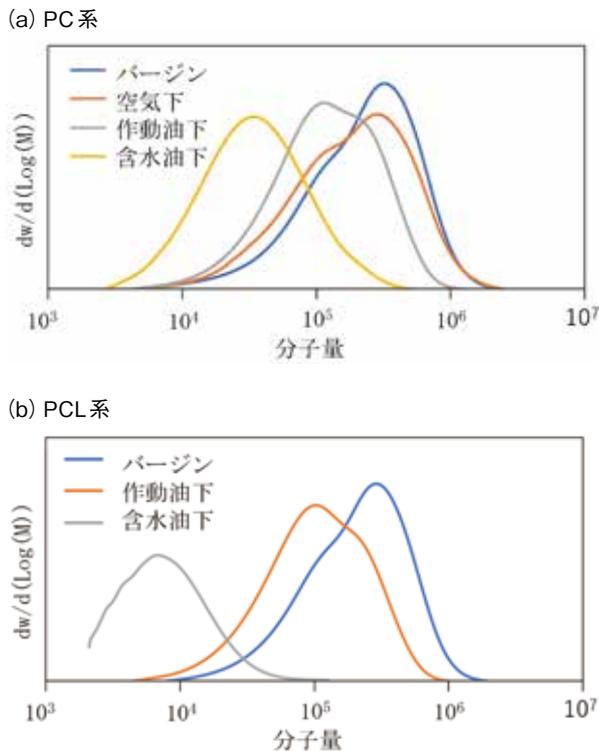


Figure5 加熱暴露前後での各TPUの分子量分布の変化
(a) PC系TPU、(b) PCL系TPU

原料(モデルSS)を用いて、作動油下、及び含水油下 120°C で336 h加熱した後の分子量を測定した。なお、モデルHSは、ジイソシアネート(4当量)と低分子ジオール(5当量)を反応させることにより合成したものを使用した。モデルHSは核磁気共鳴分光法($^1\text{H NMR}$)により、ジイソシアネートのNCO基がすべて反応し、モデルHSの両末端が低分子ジオールとなっていることを確認した。

Figure6 (a)のとおり、モデルHSは、作動油下、及び含水油下での加熱後も分子量が小さくなることはなく、分解していないことが分かった。GPC曲線では、加熱後に高分子側にピークシフトしているが、これは加熱によるウレタン交換反応によるものである(今回の加熱暴露条件でウレタン交換反応が起きることを別の実験で確認している)。一方、Figure6 (b)に示すPCL系ポリオールは、作動油下での加熱により分子量分布が広がっており、これはエステル交換反応に起因すると思われる。また、含水油下では、低分子側のピークが増加し、数平均分子量が加熱前の2580 g/molから1820 g/molに大きく低下していることから、加水分解による分子鎖の切断が起きている可能性が高いことが判明した。Figure6 (c)に示すPC系ポリオールではこのような傾向は明確に観察されなかった。具体的には、作動油下では分子量変化がほとんど見られず、含水油下でもごくわずかな低分子量化に留まった。

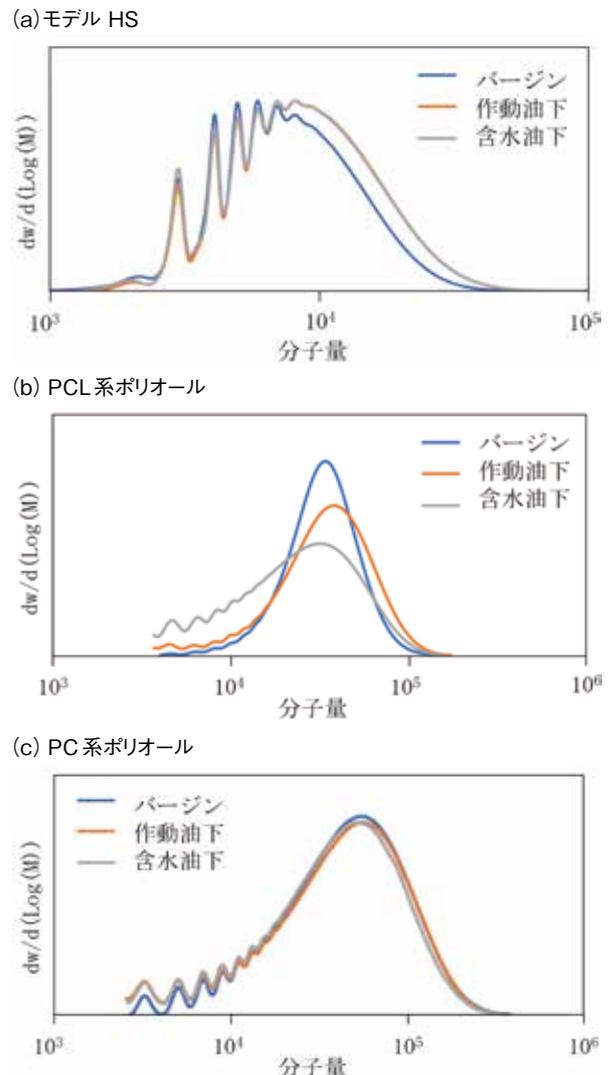


Figure6 加熱暴露前後でのモデルHSとSSの分子量分布の変化
(a)モデルHS、(b) PCL系ポリオール、(c) PC系ポリオール

以上の結果から、PCL系ポリオールとPC系ポリオールは、含水油下の加熱暴露による化学的安定性が大きく異なることが判明し、PCL系TPUと比較して、PC系TPUの低分子量化が明らかに抑えられていることは、SSの加水分解に対する化学的安定性によるものと考えられる。

4-2) 顕微FT-IRによる二次元相関解析

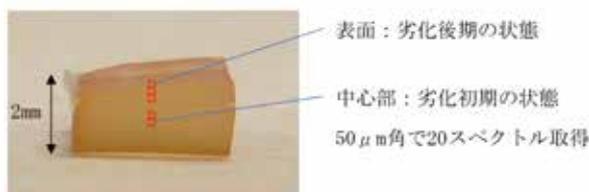
TPUのウレタン結合やウレア結合、カーボネート結合などはポリマー鎖間で水素結合し、マイクロ相分離構造と物性に影響を与えることが知られている。HSのウレタン基とSSのエステルまたはカーボネート結合由来のカルボニル基は、FT-IRにより 1700 cm^{-1} から 1750 cm^{-1} 付近に吸収が観察され、水素結合の有無や強弱でピークシフトする。特に、前項で構造変化が見られた含水油下条件では水を含むことから、カルボニル基

の水素結合状態に変化があると考えられるため、FT-IRにより評価を行った。

まず、含水油下で70 h、136 h、336 h加熱したPC系TPUについて、FT-IR測定(ATR法)を行った。カルボニル基の吸収ピークは、暴露時間の違いによりわずかな差は見られたものの、明確な傾向がなく解析が困難であった。そこで、同一のサンプル内でも、表面から内部に劣化が進行する性質を利用して、顕微FT-IRにより劣化度の小さな中心部から劣化度の大きな表面へ連続的に測定したスペクトルを用い、二次元相関分光法によりスペクトルの微小な差を可視化する方法を検討した²⁾。これにより、劣化進行メカニズムの推察が出来ると期待される。

顕微FT-IR測定(ATR法)では、70 h暴露したサンプルの断面を切り出し、50 μm 角の測定範囲ごとに中心から最表面に向かって連続的に測定を行った(Figure7(a))。測定したスペクトルのフィッティング結果と文献³⁾における帰属を踏まえ、それぞれ以下の吸収ピークと帰属した。低波数側から、HSの結晶構造内で水素結合したウレタンのカルボニル(1691 cm^{-1})、HSの無秩序な構造内で水素結合したウレタンのカルボニル(1706 cm^{-1})、HSと水素結合したカーボネートのカルボニル(1721 cm^{-1})、フリーウレタンのカルボニル(1727 cm^{-1})、SS間で相互作用したカーボネートのカルボニル(1738 cm^{-1})、フリーカーボネートのカルボニル(1745 cm^{-1})とした。各測定範囲の平均スペクトル(Figure7(b))は、目視では明確な差が見られなかった。

(a) 顕微FT-IR測定の模式図



(b) 測定した20スペクトル

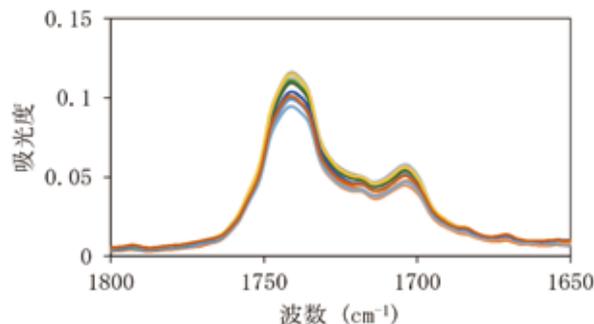
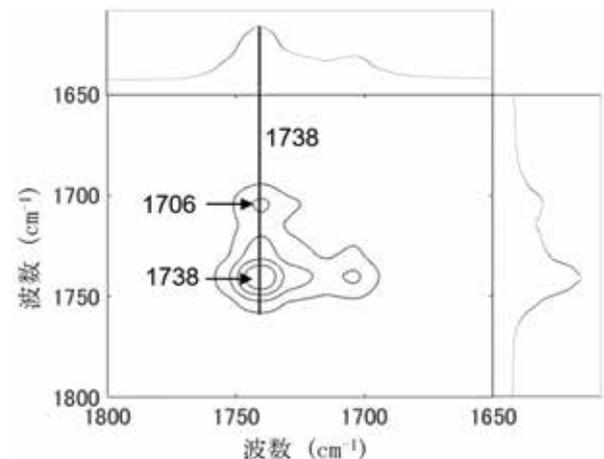


Figure7 顕微FT-IR測定のア)模式図と(b)測定したスペクトル

Figure7(b)に示したデータの二次元相関分光法により得られた同時相関スペクトルと異時相関スペクトルをFigure8に示す。同時相関スペクトルでは、対角線上に現れる自己相関ピークが大きいほど、外部からの摂動(今回は含水油下での加熱)に対する強度変化が大きいことを示す^{4,5)}。Figure8(a)では、1738 cm^{-1} の正の自己相関ピーク強度が強く現れていることから、含水油下での加熱により最表面ほどSS間の相互作用が弱くなっているものと考えられる。一方、1691 cm^{-1} から1727 cm^{-1} のウレタンのカルボニルに由来する自己相関ピークは相対的に強度が弱いことから、ウレタン基よりもカーボネート基の状態が大きく変化している。非対角線上に現れる交差相関ピーク(1706 cm^{-1} と1738 cm^{-1} の正の交差相関ピーク)は、加えた摂動に対して、よく似た変化をしていることを示す。従って、カーボネート基の状態変化の方が程度は大きいものの、ウレタンのカルボニル基の水素結合状態も変化していると考えられる。

(a) 同時相関スペクトル



(b) 異時相関スペクトル

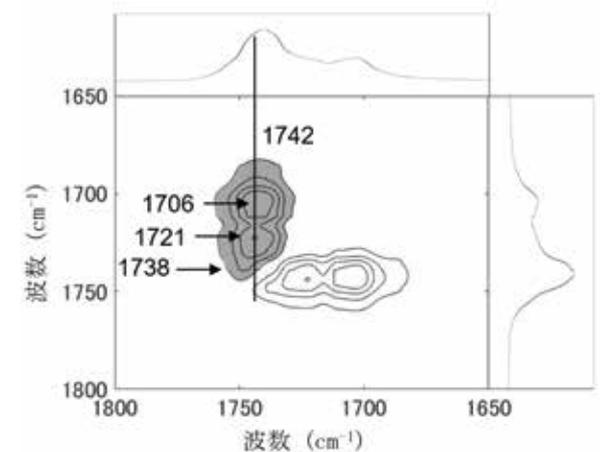


Figure8 二次元相関スペクトル

(a)同時相関、(b)異時相関

:白とグレーの等高線は、それぞれ正と負の相関を表す

Figure8 (b)の異時相関スペクトルでは、スペクトル強度間の位相差、すなわち変化のずれを表す。横軸の 1742 cm^{-1} と縦軸の 1706 cm^{-1} 、 1721 cm^{-1} 、 1738 cm^{-1} の交差相関ピークが現れている。交差相関ピークの強度と負の相関を示していることを考慮すると、 $1706\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1721\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1738\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1742\text{ cm}^{-1}$ の順にスペクトル強度の変化が起きていることを示す。従って、各ピークの帰属より、HSの無秩序な構造内のウレタンの水素結合と、HSとカーボネートの水素結合が初めに減少し、続いて、SS間の相互作用の減少、更に、フリーカーボネートのカルボニルの加水分解が生じていると考えられる。

以上の結果は、含水油下でPC系TPUに侵入した水分子により起因するものと考えられ、前項で判明した分子量低下に至る前に、カーボネート基やウレタン基の相互作用が弱められ、TPUの状態が変化していると考えられる。また、この現象は、同じくHSと相互作用するエステル基をSSに有するPCL系TPUにも同様に生じると考えている。

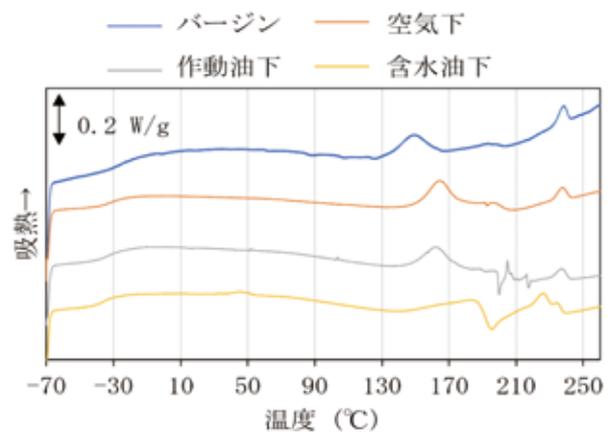
5. 高次構造（結晶構造）解析

5-1) 示差走査熱量測定 (DSC) による解析

ここまでの検討で、TPUの加熱暴露後の物性変化は、材料中に侵入した水分子により各相互作用が弱められ、かつSSの加水分解によって分子鎖が切断されることで生じる可能性が高いことが確認出来た。また、これらの変化が、HS自体や、マイクロ相分離によって形成された高次構造に影響を及ぼさないとはいえにくい。そこで次に、加熱暴露前後でのPC系TPU、及びPCL系TPUの結晶構造変化を分析するため、DSCによる測定を行った。

Figure9 (a)はPC系TPU、Figure9 (b)はPCL系TPUの各暴露条件によるDSC曲線の比較である。Figure9 (a)において、PC系TPUのバージン品では、結晶化したHSの融解に起因する T_m が $130\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークとして観測された。これに対し、暴露後ではそれぞれのピークは変化した。特に含水油下品では $130\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークが大きく高温側へシフトするように変化し、 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークはわずかに低温側へシフトした。また、含水油下品では、バージン品には観測されなかったSSの結晶融解に起因するピークが $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近にわずかに観測された。これは、PC系TPUのHSの結晶構造が熱や各条件の暴露によって変化し、特に含水油下では添加された水分の影響でその構造変化が大きくなったと推測される。また、含水油下品でのみ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近にSS結晶融解ピークが観察されたことは、含水油中に添加された水分によりSSの加水分解が促進され、分子鎖の切断が進ん

(a) PC系TPU



(b) PCL系TPU

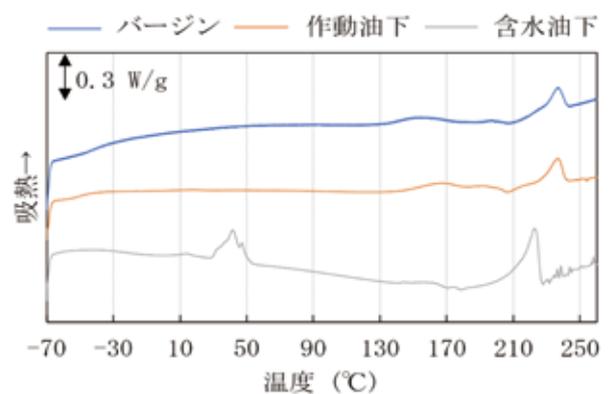


Figure9 加熱暴露前後での各TPUのDSC曲線
(a) PC系TPU、(b) PCL系TPU

だために、SSの運動性が向上し結晶化したと推測される。

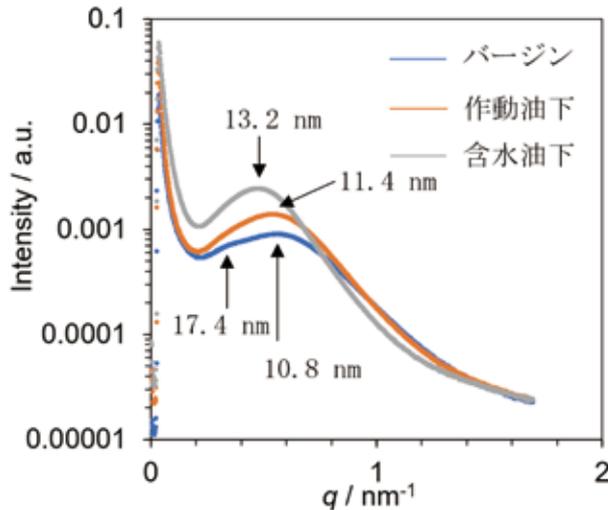
Figure9 (b)から、PCL系TPUのバージン品はPC系TPUとほぼ同様の温度帯に吸熱ピークが観測された。これに対し、暴露後品の、特に含水油下品では $130\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークがほぼ消失しており、 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークは低温側へシフトした。また、SSの結晶融解に起因する $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークはバージン品には観測されなかったが、含水油下品では非常に顕著に観測された。これは、PCL系TPUはPC系TPUと比較して、SSの加水分解による分子鎖の切断が、特に含水油下ではよく生じたため、SSの運動性がより向上し、結晶構造変化がより顕著に生じたものと考えられる。

5-2) 小角X線散乱 (SAXS) による解析

HSドメインの結晶構造や相分離構造の変化についてより詳細に知るため、PC系TPUについてSAXS測定を行った。

Figure10(a)に示すSAXS測定では、暴露条件ごとに異なるプロファイルが得られた。ドメイン間距離 d は、 $d=2\pi/q$ か

(a) SAXSプロファイル



(b) $I(q) q^2$ vs q プロット

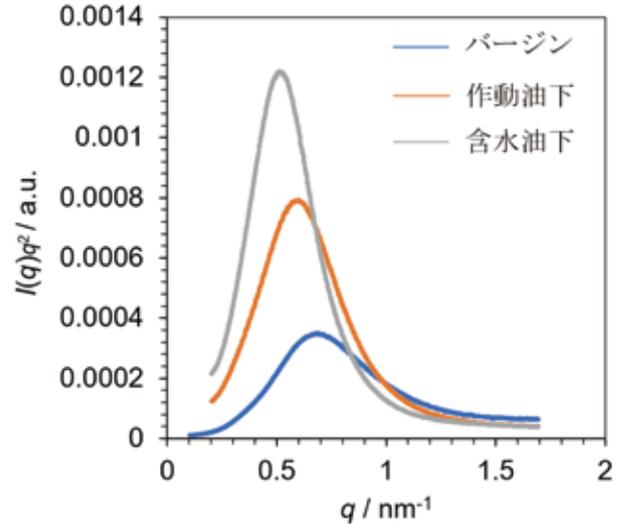


Figure10 加熱暴露前後でのPC系TPUの(a) SAXSプロファイル、(b) SAXSプロファイルから求めた $I(q) q^2$ vs q グラフ
：図中の数字はドメイン間隔を記載

つ、散乱ベクトル $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ より計算出来、バージン品では10.8 nmと17.4 nm、作動油下品では11.4 nm、含水油下品では13.2 nmであった。バージン品は、偏光顕微鏡観察により球晶が観察されたことから、球晶内部の結晶性のHSドメインのドメイン間距離が17.4 nm、球晶外のマトリクス内における結晶性のHSドメインのドメイン間距離が10.8 nmであると考えられる⁶⁾。作動油下品では、球晶が消失しており、それに対応して、SAXSプロファイルでも1つのピークのみが観察された。含水油下品は、球晶が観察されるものの、SAXSプロファイルは1つのピークのみ観察された。また、バージン品や作動油下品と比べると、含水油下品は大きくピークシフトしており、マイクロ凝集構造が変化していることが分かった。そこで、散乱強度から相分離の傾向を観察するため、散乱強度の積分値、インバリエント $Q (Q \propto \int_0^\infty I(q) q^2 dq$, ここでは積分範囲を $0.2 \leq q \leq 1.7 \text{ nm}^{-1}$ とした)を計算した。インバリエント Q はFigure10 (b)に示す曲線の面積に比例し、その面積は、バージン品、作動油下品、含水油下品の順に大きくなった。ドメインの電子密度差が大きいほど散乱強度が大きくなることから、この順に相分離の傾向が強くなっていることが分かった。

6. TPUの劣化機構

以上のような解析から、油圧シリンダ用パッキン使用環境下でのTPU劣化機構は次のように考えられる。

TPUの劣化は、ポリマー鎖に含まれるHSやSS自体の化学構造と、それらがマイクロ相分離し物理架橋を形成した高次構

造の影響が複雑に絡み合って生じる。まず化学構造変化については、水分子と熱を主原因として、分子間相互作用の弱まりや加水分解によるポリマー分子の切断が生じることで発生する。このときの水分子は、メンテナンスが行き届かず劣化した作動油や、外気からの吸着などによってTPU内へ浸透、拡散される。TPUの基本骨格であるウレタン結合や、原料のポリオール成分に由来するカーボネート結合、エステル結合の間には、水素結合などの分子間相互作用が働くが、水分子が浸入することでこれが切断され、更にポリマー鎖中に侵入、拡散した水分子は、主にSSを加水分解し、ポリマー分子を切断することで、TPUを低分子量化すると考えられる。高次構造(結晶構造)の変化は、上記の加水分解による化学結合の切断により分子の運動性が向上し、相分離の進行や結晶の構造変化が起きることによって発生する。この際、HSのサイズは大きくなり、HSとSSの相分離は更に進行、HSの結晶構造自体も変化する。そして、このような化学構造、高次構造の変化は、ポリマー間のネットワークを切断し、応力伝達効率の低下を招き、物性の低下に繋がると考えられる。

なお、このような化学構造、高次構造の変化はただちにパッキンとしての機能不全を引き起こすものではないが、これが進行することで最終的に漏洩を引き起こし劣化に至ると考えられる。Figure11に、本章で述べた化学構造と高次構造の材料内部の変化を、模式図として示す。

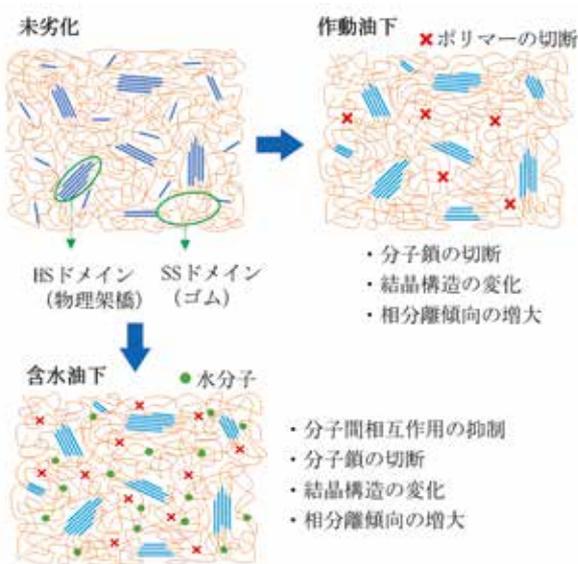


Figure11 TPUの劣化に至る構造変化の模式図

7. おわりに

本報では、油圧シリンダ用パッキン使用環境下でのTPU劣化機構の解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) パッキンの使用環境を模擬した加熱暴露試験により、PCL系TPUはPC系TPUと比較し、引張強度が大きく変化することが分かった。また、両材料とも空気下や作動油下と比較して、劣化した作動油を想定した含水油下での引張強度の変化が非常に大きくなっていた。
- (2) GPCでの測定により、含水油下での加熱においてPCL系TPUはPC系TPUと比較して大きく低分子量化することが分かった。また、モデルHSは、含水油下での加熱後も分子量が小さくなることはなかったが、モデルSSであるPCL系ポリオールは大きく低分子量化し、加水分解による分子鎖切断が生じている可能性が高いことが分かった。一方で、PC系ポリオールではこのような傾向は明確に観察されなかった。
- (3) PC系TPUの顕微FT-IRによる二次元相関解析から、含水油下での加熱によるHSのウレタン基とSSのカーボネート結合由来のカルボニル基の水素結合状態の変化を解析したところ、同時相関スペクトルの自己相関ピークよりSS間での相互作用が弱くなっていることが分かった。また、異時相関スペクトルの交差相関ピークから、初めにHSの無秩序な構造内のウレタンの水素結合と、HSとカーボネートの水素結合が減少し、続いて、SS間の相互作用の減少、更に、フリーカーボネートのカルボニルの加水分解が生じていると考えられた。この現象は、エ

ステル基をSSに有するPCL系TPUにも同様に生じると考えている。

- (4) DSC測定により、PC系TPU、及びPCL系TPUともに結晶化したHSの融解に起因する T_m のピークが観測された。これに対し、特に含水油下品ではこの吸熱ピークが大きく変化した。また、含水油下品のみにおいて、バージン品には観測されなかったSSの結晶融解ピークが観察され、その大きさはPCL系TPUの方が顕著であった。
- (5) PC系TPUのSAXS測定では、バージン品、作動油下品、含水油下品それぞれのドメイン間距離 d を求めることが出来た。また、そのピークシフトから、それぞれのミクロ凝集構造が変化していることが分かった。インヴァリant Q を計算すると、バージン品、作動油下品、含水油下品の順に大きくなることから、この順に相分離の傾向が強くなっていることが分かった。
- (6) 以上のような解析から、油圧シリンダ用パッキンの使用環境下でのTPUの劣化機構は、ポリマー鎖に含まれるHSやSS自体の化学構造と、それらがミクロ相分離物理架橋を形成した高次構造の影響が複雑に絡み合って生じることが分かった。化学構造変化については、水分子と熱を主要原因として、分子間相互作用の弱まりや加水分解によるポリマー分子の切断が生じる。高次構造の変化は、上記の化学結合の切断により分子の運動性が向上し、相分離の進行や結晶の構造変化が起きることで発生する。そして、このような化学構造、高次構造の変化は、ポリマー間のネットワークを切断し、応力伝達効率の低下を招くことで、物性の低下や、その後のパッキンとしての劣化に繋がると考えられる。

8. 参考文献

- 1) 古川睦久：日本ゴム協会誌，83，277（2010）
- 2) S. Yamane, R. Watanabe, S. Ata, J. Mizukado, H. Shinzawa, *Vib. Spectrosc.*, 108, 103062 (2020)
- 3) A. Niemczyk, A. Piegat, Á. S. Olalla, M. Fray, *Eur. Polym. J.*, 93, 182 (2017)
- 4) 河辺雅義，二村和典，森田成昭，尾崎幸洋，日本接着学会誌，47，421（2011）
- 5) 渡邊亮太，新澤英之，ぶんせき，1，9（2020）
- 6) Y. Yanagihara, A. Suenagam, H. Kondo, H. Saito, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 55, 1585 (2017)



西 亮輔
技術総合研究所



伊藤 祥太郎
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
有機材料診断グループ



山下 純一
H&S事業本部
商品開発部
エラストマー開発チーム



山根 祥吾
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
化学材料評価グループ



久光 健太
高機能樹脂・製品本部
素材・フィルムグループ
商品開発チーム



古賀 舞都
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
化学材料評価グループ
(現所属)
国立研究開発法人 / 農業・食品産業
技術総合研究機構 / 生物機能利用研究部門
絹糸昆虫高度利用研究領域 / 新素材開発グループ



上田 彰
H&S事業本部
商品開発部
エラストマー開発チーム



青柳 将
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
有機材料診断グループ
研究グループ長



水門 潤治
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
副研究部門長

ふっ素系エラストマーの紹介

1. はじめに

有機ふっ素化合物 (Per and poly fluoroalkyl substances : PFAS)は、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐オゾン性、耐候性などに優れた特性を有するため、様々な用途で使用されてきた。PFASの使用用途分野と製品例¹⁾をTable1に示す。

Table1 PFASの使用用途分野と製品例

分野	製品例
エネルギー	太陽光発電 リチウムイオン電池 燃料電池及び水電解(水素製造) バイナリー (地熱)発電
半導体	薬液配管/洗浄部材 エッチング用途 高性能フィルター 製造部材
電子・電機・通信	電線被覆材 防汚/塗料コーティング プリント基板 液晶材料
輸送 (自動車/航空機/鉄道)	ヘアリング/ガスケット/シール材 電線被覆材 配管/ホース 空調用冷媒
医療 (医療機器/医薬品)	医療部材 薬包フィルム 保護衣/保護具 医薬品
建築/インフラ	塗料 発泡剤 空調用冷媒 膜構造物

出展：日本フルオロケミカルプロダクト協会ウェビナー資料より筆者作成

ヨーロッパ諸国を中心に米国や日本を含め38か国の先進国が加盟する経済協力開発機構 (Organization for economic co-operation and development : OECD)によると、PFASは、「少なくとも1つの完全なふっ素化メチルまたはメチレン炭素原子 (H/Cl/Br/I原子が結合していない)を含むふっ素化合物、すなわち、いくつかの例外を除いて、少なくともパーフルオロメチル基 (-CF₃)またはパーフルオロ化メチレン基 (-CF₂-)を持つ化学物質²⁾」と定義されている。

PFASは、空調用冷媒として使用される低分子量ガスから、シール材として使用されているふっ素ゴムポリマーまで含まれており、その対象は10,000種を超えると言われて³⁾。

Figure1に、PFASとして多く使用されてきたPerfluorooctane sulfonic acid (PFOS)、及び Perfluorooctanoic acid (PFOA)の化学構造式を、Figure2にPFASの分類図⁴⁾を示す。

Table1で示したように、様々な用途で使用されているPFASであるが、その優れた特性を有するがゆえに、自然環境下で分解しにくく、一部のPFASでは生物蓄積性や毒性が懸念されている。

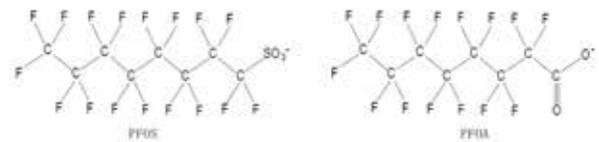


Figure1 PFOS、PFOAの化学構造式

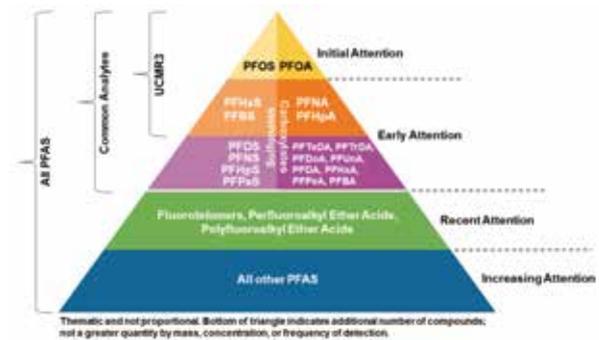


Figure2 PFASの分類

出展：ITRCのPFASに関するwebsite_Figure2-16

特にPFOS、PFOA、及びPerfluorohexane sulfonic acid (PFHxS : C₆F₁₃SO₃H)については、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants : POPs条約)において、製造、及び使用の廃絶、もしくは制限が決定されている⁵⁾。

また、米国環境保護庁 (U.S. Environmental Protection

Agency :USEPA)も、PFASについて規制強化の方針を発表している⁶⁾。

日本では、化審法に基づき、PFOS は 2010年、PFOA は2021年に化審法第一種特定化学物質に指定し、製造・輸入などを原則禁止した。PFHxSについても、化審法第一種特定化学物質に指定し、製造・輸入などを原則禁止することが審議されている⁷⁾。

本報では、各国での規制対象物質となっているPFOA、PFOS、PFHxS、及び今後規制対象となる可能性を持つ Perfluorohexanoic acid (PFHxA、C₅F₁₀CO₂H)を含有しないふっ素系エラストマーとして、一般産業向けFFKM材 TOUGHUORO[®]-HT75、耐酸性FKM材 TOUGHUORO[®]-AC70、及びJIS B2401 FKM-70 適合材 D3770について紹介する。

2. TOUGHUORO[®] -HT75

TOUGHUORO[®]-HT75は、一般産業向けに開発した耐熱性、及び耐薬品性に優れたFFKM材料である。以下に特性を記載する。

2-1) 耐熱特性

シール材の耐熱性の指標の1つとして、圧縮永久ひずみ率が用いられている。同一環境下においては、圧縮永久ひずみ率が小さいほど良好なシール材として、より長期間の使用が期待出来る。圧縮永久ひずみ率の測定、及び算出方法をFigure3に示す⁸⁾。

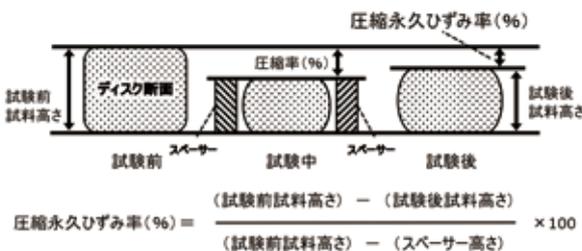


Figure3 圧縮永久ひずみ率の測定、及び算出方法

一般的に圧縮永久ひずみ率80%が、評価した温度帯でのシール材に用いられる材料の寿命として用いられている⁹⁾。

TOUGHUORO[®]-HT75の、200℃、及び270℃における空気中の圧縮永久ひずみ試験を実施した。270℃環境下においても、短期間であれば、圧縮永久ひずみ率は非常に小さく、優れた耐熱特性を有することが確認された。試験結果をFigure4に示す。

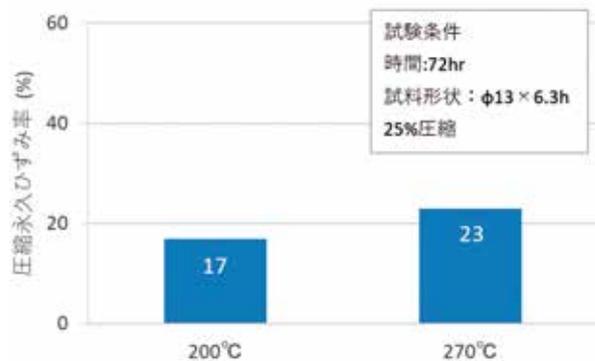


Figure4 TOUGHUORO[®]-HT75の圧縮永久ひずみ率

2-2) 耐水蒸気特性

200℃水蒸気環境下における耐性の評価を実施した。TOUGHUORO[®]-HT75は、評価期間中の物性変化はほぼ見られなかった。また、圧縮永久ひずみ率も小さく、シール限界には到達していないことから、高温水蒸気環境においても耐性を有することが確認された。試験結果をTable2に示す。

Table2 TOUGHUORO[®]-HT75の耐水蒸気試験結果

試験項目	単位	TOUGHUORO [®] -HT75
硬度変化	Point	±0
体積変化率	%	-1
圧縮永久ひずみ率 25%圧縮 φ13×6.3h	%	23

試験条件: 200℃×70h、飽和水蒸気

2-3) 耐アンモニア特性

アンモニアガス(99.9%)環境下における耐性の評価を実施した。TOUGHUORO[®]-HT75は、弊社標準FKM-70と比較し、評価期間中に大きな硬化が認められず、各試験項目における物性変化率も小さかった。そのため、耐アンモニアガス特性についてはTOUGHUORO[®]-HT75に優位性があることが確認された。試験結果をTable3に示す。

Table3 TOUGHUORO[®]-HT75の耐アンモニア性試験結果

試験項目	単位	TOUGHUORO [®] -HT75	FKM-70
硬度変化	Point	-1	+15
引張強度変化率	%	±0	+5
伸び変化率	%	-4	-56
体積変化率	%	±0	+1
質量変化率	%	±0	±0

試験条件: 120℃×168h、アンモニアガス99.9%

2-4) 耐薬品特性

TOUGHUORO[®]-HT75は、FKM材では使用できなかったケトン類、アミン類においても優れた耐性を有する。Table4にTOUGHUORO[®]-HT75の各種薬品での浸漬試験後の体積変化を示す。

Table4 TOUGHUORO[®]-HT75の耐薬品性試験結果

薬品名	試験条件	評価
メチルアルコール	40°C×168h	A
アセトン	40°C×168h	A
メチルエチルケトン	40°C×168h	A
ジエチルエーテル	25°C×168h	A
トルエン	40°C×168h	A
エチレンジアミン	40°C×168h	A

評価基準_A:変化率10%以内、B:変化率20%以内、C:変化率30%以内、D:変化率31%以上

2-5) 製作可能形状

TOUGHUORO[®]-HT75は、Oリング(バルカーNo.4640)、Vパッキン(バルカーNo.4631)、異形シール成型品(バルカーNo.4060)など、様々な断面形状についても製作可能である。また、送り成型にも対応可能なため、大口径品の製作も可能である。

2-6) 用途

TOUGHUORO[®]-HT75は、優れた耐熱性、および耐薬品性を有することから、下記のような様々な市場向けシール材として適用が期待できる。

1. 半導体市場
2. 新エネルギー(水素・アンモニア)市場
3. 医薬、飲料・食品機器市場
食品衛生法 厚労省告示第380号に適合
4. 化学プラント市場
5. 分析機器・装置市場
6. その他、耐熱性および耐薬品性が要求される装置、部位のシール材

2-7) 機械的特性

TOUGHUORO[®]-HT75の常態物性試験結果をTable5に示す。ゴム硬度75度の材料で、引張強度が20MPaを大きく超えており、機械的強度に優れている材料である。

Table5 TOUGHUORO[®]-HT75物性試験結果*

試験方法	試験項目	単位	TOUGHUORO [®] -HT75
常態物性	硬度	ShoreA	76
	引張強度	MPa	23.8
	伸び	%	200
	100%引張応力	MPa	8.4

*数値は実測値であり、規格値ではありません。

3. TOUGHUORO[®]-AC70

TOUGHUORO[®]-AC70は、耐酸性、および純粋性に優れたFKM材料である。以下に特性を記載する。

3-1) 耐酸特性

室温環境下において、無機酸への耐性評価を実施した。TOUGHUORO[®]-AC70は、評価期間中の、大きな硬度変化、および体積変化は確認されなかった。当社耐酸性FKM材D2470と比較しても、同等の耐性があることを示した。試験結果をTable6に示す。

Table6 TOUGHUORO[®]-AC70の耐酸性試験結果

試験溶液	評価項目	単位	TOUGHUORO [®] -HAC70	D2470
36%塩酸	硬度変化	Point	-1	-1
	体積変化率	%	+0.3	±0
98%硫酸	硬度変化	Point	±0	±0
	体積変化率	%	+0.3	+0.1

試験条件:rt×168h

3-2) 耐熱特性

圧縮永久ひずみ試験にて耐熱性の評価を実施した。TOUGHUORO[®]-AC70は、D2470と比較し、同等以上の耐熱性を有する結果を示した。Figure5にTOUGHUORO[®]-AC70の圧縮永久ひずみ率を示す。



Figure5 TOUGHUORO[®]-AC70の圧縮永久ひずみ率

3-3) 含有金属成分分析

化学薬品などの薬液のシール材に求められる特性の1つに、薬液の汚染を抑制するためにシール材からの溶出成分が少ないことが挙げられる。そのため、TOUGHUORO[®]-AC70のICP-MS法による含有微量金属分析を実施した。TOUGHUORO[®]-AC70は、含有金属成分が少なく、半導体市場向けで使用実績のあるD2470と同等の数値を示した。それゆえ、純粋性に優れた特性を有する材料ということが確認出来た。Figure6に TOUGHUORO[®]-AC70の含有金属測定結果を示す。



Figure6 TOUGHUORO[®]-AC70の含有金属測定結果

3-4) 製作可能形状

TOUGHUORO[®]-AC70は、TOUGHUORO[®]-HT75と同様に、Oリング(バルカーNo.4640)以外にも、異形シール成型品(バルカーNo.4060)など、様々な断面形状についても製作可能である。

3-5) 用途

TOUGHUORO[®]-AC70は、優れた耐熱性、及び純粋性を有することから、下記のような様々な市場向けシール材として適用が期待出来る。

1. 半導体 wet 市場
2. 飲料・食品機器市場
食品衛生法 厚労省告示第380号に適合
3. 化学プラント市場
4. 分析機器市場
5. その他、FFKMではオーバースペックな耐酸性が要求される装置、部位のシール材

3-6) 機械的特性

TOUGHUORO[®]-AC70の常態物性結果をTable7に示す。ゴム硬度70度の材料で、機械的特性に優れる材料である。

Table7 TOUGHUORO[®]-AC70の物性試験結果*

試験方法	試験項目	単位	TOUGHUORO [®] -AC70
常態物性	硬度	ShoreA	73
	引張強度	MPa	24.0
	伸び	%	450
	100%引張応力	MPa	2.4

*数値は実測値であり、規格値ではありません。

4. D3770

D3770は、JIS B2401 FKM-70に適合した一般産業用FKM材料である。以下に特性を記載する。

4-1) 製作可能形状

D3770は、他のふっ素系エラストマーと同様に、Oリング(バルカーNo.4640)以外にも、異形シール成型品(バルカーNo.4060)など、様々な断面形状についても製作可能である。

4-2) 用途

D3770は、汎用性に優れた材料のため、下記市場への展開が期待出来る。

1. 一般産業機器市場
2. 飲料・食品機器市場
食品衛生法 厚労省告示第380号に適合
3. 化学プラント市場
4. その他、他のNBR、EPDMなどの汎用合成ゴムでは対応出来ない耐熱性、及び耐薬品性が要求される装置、部位のシール材

4-3) 材料物性

D3770の常態物性、及び各種耐久試験を実施した。試験結果をTable8に示す。

5. おわりに

国内外におけるPFASに関する規制は、ますます厳しくなっていくことが懸念される。当社はシールメーカーとして、PFASの新しい情報や、進化する規制についての最新動向をいち早く捉え、変化する状況にも随時対応していく所存である。今後もPFAS代替材料の検討、新材料の開発及び既存材料の改良を進め、地球環境にやさしいモノづくりを行うことで、社会の発展に貢献していきたい。

Table8 D3770の材料物性

	項目	規格値 (JIS B2401:2012)	D3770
標準状態試験	タイプA デュロメーター硬さ	A70±5	73
	引張強さ MPa 最小	10.0	17.8
	伸び % 最小	170	260
	引張応力 MPa 最小 (100%伸びのとき)	2.0	4.9
老化試験	温度及び時間	230℃、72h	
	タイプA デュロメーター硬さ 最大	+5	+2
	引張強さ変化率 % 最大	-10	+1
	伸び変化率 % 最大	-25	-3
圧縮永久ひずみ試験	温度及び時間	200℃、72h	
	圧縮永久ひずみ % 最大 φ29×12.5、25%圧縮	40	13
耐油試験	温度、時間及び試験油	175℃、72h 潤滑油No.1	
	タイプA デュロメーター硬さ変化	-10～+5	-1
	引張強さ変化率 % 最大	-20	-8
	伸び変化率 % 最大	-20	-16
	体積変化率 %	-5～+5	0
	温度、時間及び試験油	175℃、72h 潤滑油No.3	
	タイプA デュロメーター硬さ変化	-10～+5	-1
	引張強さ変化率 % 最大	-20	-10
	伸び変化率 % 最大	-20	-3
	体積変化率 %	-5～+5	+2
低温弾性回復試験	TR10 °C 最大 形状：I型試験片	-10	-16
腐食試験	温度及び時間	70±1℃、24h	
	外観	相手金属を腐食したり、粘り付きを生じてはならない。ただし、金属面の変色は腐食とは認めない。	異常なし

*数値は実測値であり、規格値ではありません。

6. 参考文献

- 1) 日本フルオロケミカルプロダクト協議会、第1回ウェビナー資料、2022
- 2) OECD、Reconciling Terminology of the Universe of Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) : Recommendations and Practical Guidance report、2021
- 3) ECHA、Consultation on a proposed restriction on the manufacture, placing on the market and use of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)、2023
- 4) Interstage Technology and Regulatory Council (ITRC)、PFAS Technical and Regulatory Guidance Document and Fact Sheets PFAS-1, Figure 2-16, 2022
- 5) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants、COP10、2022
- 6) USEPA、PFAS Strategic Roadmap: EPA's Commitments to Action 2021-2024、2021
- 7) 環境省、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFH_xS)について、2021
- 8) 圖師浩文、バルカーテクノロジーニュース、No.36、2019
- 9) 川村敏夫、バルカーレビュー、Vol.26、No.6、1982



圖師 浩文
H&S事業本部
商品開発部
エラストマー開発チーム

※ TOUGHUOROは、株式会社バルカーの登録商標です。

高洗浄性回転式スプレーボール®の開発

1. はじめに

従来より、食品業界や医薬品業界では、製品の貯蔵、調合、殺菌といった様々な用途に、サニタリータンクなどのタンクが使用されている。これらタンクは内部を清浄状態に維持する必要があることから、組み付けや取り外しに出来るだけ手間をかけず、作業員がほとんど、または全く介在しないCIP（定置洗浄:Cleaning In Place）洗浄が主流となっている。ここでは、CIP洗浄の中でも一般的な洗浄手法・アイテムである洗浄ノズルに着目し、開発品である回転式スプレーボール®について紹介する。

なお、洗浄とは汚れ（表面に付着した固体物質）を取り除く行為をいい、汚れを後工程の処理・加工などに問題ない程度まで取り除く行為と本報では定義する。洗浄の清浄度は目的、及び用途によって付着物を100%除去するレベルから、見た目です少なくなっていれば合格とするレベルまで各業界の要求は様々だが、特に医薬品業界の洗浄に対する要求水準は近年ますます高まっている。

2. 回転式スプレーボール®



医療・化学・食品などあらゆる業界の反応槽、攪拌槽、貯槽などのタンク内の洗浄用ノズルとして使用する。接液部はPTFEであるため耐熱・耐薬品性を生かし、タンク内に常時装着しておくことが出来る。内部に回転用の部品はなく、洗浄水そのものが回転をコントロールするシンプルな構造であり、散水する上下ボールが逆回転し洗浄する。回転・噴射時に静電気が蓄積されるため、使用環境が引火性流体である場合は、回転式スプレーボール®の材質は帯電防止PTFEが推奨される。

3. 洗浄の課題

タンク洗浄の課題は、影になりやすいノズル内部の洗浄である。従来はタンク内の上鏡やマンホール・照明口が洗浄出来ていれば問題なかったが、近年ではどの業界でもノズルの洗浄性が重要になっている。これまでは洗浄できていないノズルやマンホールは、人の手による拭き上げ洗浄などを実施していたが、人が介したことによるコンタミネーション（以後コンタミ）により、後工程で甚大な被害が出たため、人の手を介さない洗浄がより一層求められるようになった。そこでコンタミゼロを目標に、人手を介さないCIP洗浄（定置洗浄）により、ノズルなどの影になりやすい場所でも高い洗浄性を有する洗浄アイテムのニーズは一層高まっている。

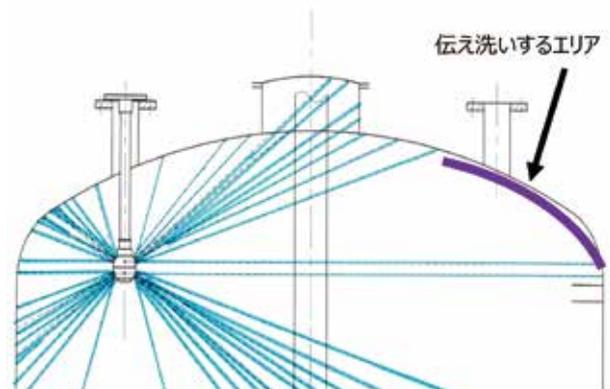


Figure1 従来品の洗浄シミュレーション

当社ではこのようなニーズに応えるため、2020年にスリットタイプや穴配列タイプといった比較的広範囲に散水洗浄出来る回転式スプレーボール®を開発している。例えば、穴配列タイプのスプレーボール®(従来品)は、Figure1に示すように、仰角15°~45°の噴射穴を多数有していることから、その角度にあるマンホールやノズルなどには高い洗浄性を発揮する。しかしながらそれ以外の角度、特に15°より低角側の噴射穴は少なく、噴流が直接当たらない低角エリアは未だ伝い流れによる洗浄をせざるを得なかった。特に大型のタンクなどでは、このような噴流が直接当たらないエリアにノズルが位置することが多く、洗浄残しが生じることもあった。このような洗浄残しがあった場合、洗浄残しを無くすために長時間洗浄を行うことが多いが、高価な洗浄液を多量使用することになってしまったため、時間もコストもかかり洗浄効率が悪い。以上のようなことから、高い洗浄効率を有するエコな洗浄ノズルのニーズは高まっている。

4. 開発品 高洗浄性回転式スプレーボール®



4-1) 開発品の特徴

上述の背景を踏まえ、顧客要望に応えるため、新規穴配列を有した回転式スプレーボール®を開発した。次に特徴を紹介する。

- 飽和的角度の直進性噴流により、タンク上鏡部にムラのない洗浄を可能に(高い洗浄性能)
- 現行品と比較し、洗浄流量は20%削減(節水効果)
- 上下ボールの逆回転により、上ボールは低速回転を実現
- 洗浄水で回転するシンプル構造で、メンテナンスも容易
- PTFEライニングノズルに入るようヘッド外径は小径

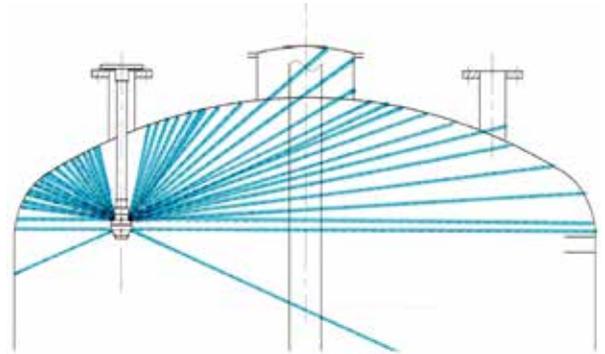


Figure2 開発品の洗浄シミュレーション

特に大きな特徴は、仰角0°~75°の多数の噴射穴が高精度に開いていることである。これによりFigure2に示すようにタンクの上鏡部全体にムラなく噴流が直接当たる。また下ボールの回転コントロールにより上ボールは低速回転を実現しており、噴流は直進性を有する棒流となり、広範囲に高い洗浄作用を実現出来る。また低角側の噴射穴は多数開いているため、大きいタンクでもノズル内に噴流が入りやすい。一方でヘッド外径を小型化することで穴同士の干渉リスクが高まるが、当社独自の設計・加工により高精度な穴配列を実現している。噴射穴角度や噴射穴数もカスタマイズ可能であるため、顧客仕様に合わせて高洗浄性を実現出来る洗浄ノズルになっている。

4-2) 定性的な洗浄性能評価

当社製品のスプレーボール®を納品する際、顧客立会いのもと洗浄評価試験が実施されることがある。これは、実機タンクにスプレーボール®を取り付け、顧客要望レベルの洗浄が出来ているか確認するためである。今回、開発品の洗浄性を確認するために、一般的な洗浄評価試験であるリボフラビン試験を実施した。具体的には、汚れに見立てた蛍光試料であるリボフラビンをタンク内にまんべんなく吹き付けた後、スプレーボール®で約1分程洗浄し、ブラックライトを照射し、リボフラビン残渣(緑色発光の有無)があるかを確認した。その結果、Figure3に示すように試料が残存しやすいマンホールやノズル内に、リボフラビンによる緑色発光はほとんど確認されなかった。

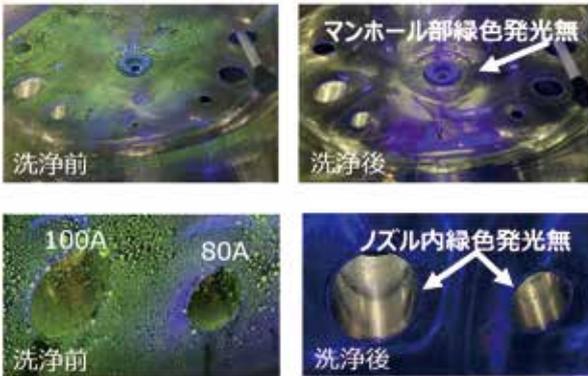


Figure3 リボフラビン試験結果

4-3) 洗浄性能の評価(従来品との比較)

次に80Aフランジへの装着を想定した回転式スプレーボール®(SB-80)にて従来品と開発品で洗浄性能を比較した。従来品は0.15MPa時の洗浄流量が約90L/minであるのに対し、開発品は0.15MPa時の洗浄流量は約70L/minと、20%程流量は低い。これは、顧客の洗浄液をなるべく節約したいという要望に応えたものによる。

まず初めに、定性的な試験としてアクリル噴射テスト機を用いた試験を行った。具体的にはテスト機内面に汚れに見立てた紅色試料を塗布し、試料を固着させた後、0.15MPaで30秒洗浄し、試料の残存具合を目視で評価するというものである。その結果、Figure4に示すように、従来品は紅色試料が残存しているのに対し、開発品はほとんど紅色試料が



Figure4 従来品との比較

残存していないことを確認した。特に30秒後の写真は洗浄中の様子であるが、開発品は直進性棒流(Figure4青棒部)になっていることから、このような高い洗浄性を実現出来ていると推察出来る。また開発品は従来品よりも洗浄流量が20%低いにも関わらず、高い洗浄性を有していることから、洗浄効率が高いことが確認出来る。洗浄時間を短く出来ることから、従来品よりも大幅に洗浄液の節約が可能なエコで高洗浄性スプレーボール®になる。

次に当社独自試験で洗浄性能を定量的に評価した。より固着性の高い試料を使用し、内径φ1200のタンクの内鏡部、及びノズル内の洗浄性を評価した。その結果、Figure5のグラフに示すように鏡部・ノズル内双方で、開発品は高い洗浄性を示すことを確認した。特に距離が遠くなるにつれ伝え洗いにしやすいため、洗浄性は低下しやすいが、今回開発品は距離が遠くてもさほど洗浄性は低下しておらず、ノズル内に関しても比較的高い洗浄性を有していることが確認出来た。従来品と比較し鏡部は1.5倍以上、ノズル内は3倍以上も洗浄効率が向上するスプレーボール®であることを確認した。

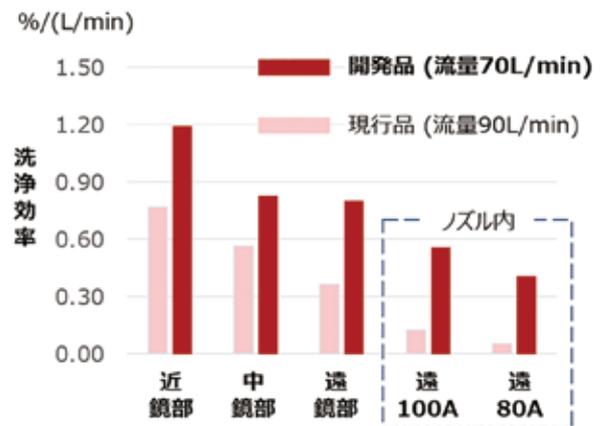


Figure5 鏡部とノズル内の洗浄性

5. 開発品のラインアップと構成

開発品は、2材質(PTFE単体・帯電防止PTFE)×2サイズ(50Aフランジ取り付け用SB-50と80Aフランジ取り付け用SB-80)の4ラインアップがある。SB-50とSB-80の特徴はFigure6のとおりで肉厚ライニングノズルにも入るような外径になっている。また、洗浄圧力は0.15Mpa～0.2Mpaほどの比較的低压用になっている。



Figure6 開発品のラインアップ

回転式スプレーボール®は先端のみの取り扱いもあるが、接液部すべてをPTFE希望の場合は、取り付け部との一体型を推奨している。取り付け部の構成は、Figure7, 8に示すように樹脂挟み込み型と二段フランジ型の2パターンがあり、スプレーボール®自体はパイプと溶接する。挟み込みタイプはつば部をタンクノズルに挟み取り付け、二段フランジタイプは顧客タンクのノズルにボルト固定する。なお、当社実績としては先端だけの引き合いよりも、取り付け部も含めた一体型の引き合いのほうが多い。これは顧客タンクに合わせ最適なスプレーボール®全長(L)を決めることが出来るためである。また顧客仕様に合わせて、取り付け部やパイプ部はカスタマイズすることも出来る。例えばスプレーボール®を取り付けるノズルにT字管がある場合などは、パイプ部に穴をあけてT字管内を洗浄するといった事例もある。

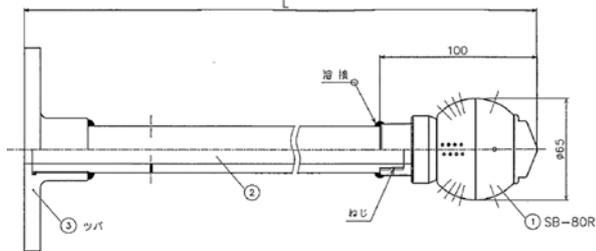


Figure7 挟み込み型の標準構造 (SB-80例)

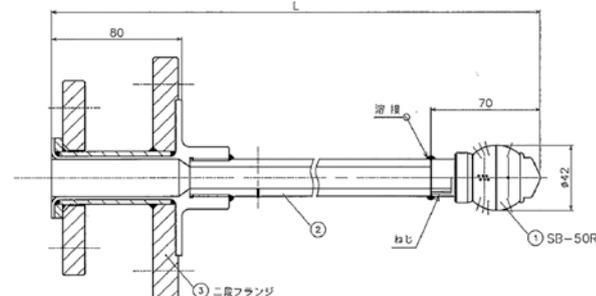


Figure8 PTFEライニング二段フランジ型の標準構造 (SB-50例)

スプレーボール®1本に対する推奨タンク径はFigure6記載のとおりである。ただし、タンク径に加え使用可能な洗浄流量にもよるが、基本的にはスプレーボール®は2本使いを推奨す

る。これは1本使いだと攪拌軸などにより、どうしても影が出来る部分が出てしまうからである。

また現在、もうワンサイズ上の100Aフランジ装着用のSB-100も開発中である。

6. その他の洗浄アイテム

これまでは開発品のスプレーボール®について紹介したが、ここではその他の洗浄アイテムについて紹介する。開発品のスプレーボール®は高い洗浄性を有してはいるものの、どうしても噴流が当たらないような影になる部分についての洗浄性には課題がある。特にバッフル・攪拌軸がついたノズル内部については、スプレーボール®により時間をかけて洗浄しても汚れが落ち切らない場合もある。このような場合、ノズル専用の洗浄アイテムである当社スプレーリング (Figure9) の使用が好ましい。

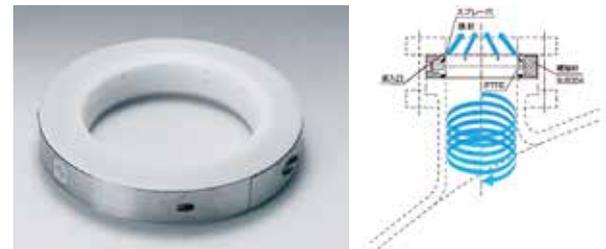


Figure9 スプレーリング外観と洗浄イメージ図

スプレーリングの特徴は次のとおりである。

- トルネード噴流によりノズル内部の高い洗浄性
- 中心方向の噴流によりバッフル・攪拌軸の高い洗浄性
- 接液部はオール変性PTFEであり、耐薬品性・耐熱性・耐クリープ性に優れている
- 揮発性溶剤に適応した帯電防止PTFEタイプもあり
- 補強部分はSUS304であり、圧縮荷重による変形が抑制可能
- 薄型設計により、小スペース化・軽量化出来る
- 製品ラインアップは40A～300Aまで

特に医薬品業界では、洗浄に対する要求水準が高くなっていることからスプレーリングの需要はますます高くなっている。先述した回転式スプレーボール®に加え、すべてのノズル・マンホール・照明口にスプレーリングを搭載させ、一切の洗浄残しが無いようにするといったケースもある。また、スプレーリングは消防法対応用や第一種圧力容器対応用など、顧客用途に合わせてカスタマイズも可能である。

その他の洗浄アイテムとして、T字管やベーパー管といった配管洗浄用のPTFE加工品なども実績が豊富であり、顧客仕様に合わせた一品一葉の洗浄アイテムの提供も可能である。

7. おわりに

今回、タンク洗浄ノズルとして開発品である回転式スプレーボール[®]について紹介した。洗浄液の節約など顧客現場のニーズをくみ取ることで、従来のスプレーボール[®]よりも約

20%洗浄液を節約出来、洗浄性は1.5倍以上向上する環境にやさしいスプレーボール[®]を開発することが出来た。今後も真の顧客ニーズを迫及し、新しい製品・サービスを提供出来るよう尽力していく所存である。

8. 参考文献

- 1)バルカー バルフロライニングカタログ
- 2)本吉真由美:バルカー技術誌. No.38, 21-25 (2020)



馬場 貴大
高機能樹脂・製品本部
加工品グループ

テクノロジーニュース 直近のバックナンバー

No.45 Summer 2023

●ご挨拶

取締役 CTO 青木 睦郎

●技術論文《共著》

フランジ締付け作業の可視化を目指すガスケット締付けサポートシステムの紹介

技術総合研究所 戸田 清華

H&S事業本部 商品開発部 ガスケット開発チーム 高橋 聡美

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター4Dビジュアルセンシング研究チームチーム長 寺崎 正

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 センシングシステム研究センター4Dビジュアルセンシング研究チーム主任研究員 坂田 義太郎

●製品の紹介 Quick Value (デジタル調達プラットフォーム)の紹介

高機能樹脂・製品本部 調達グループ 笠本 竜司

高機能樹脂・製品本部 調達グループ 佐藤 俊輔

高温水素用途向けBLISTANCE®シリーズのご紹介

H&S事業本部 商品開発部 エラストマー開発チーム 圖師 浩文

耐振うず巻形ガスケット No.6596A / No.7596A

H&S事業本部 商品開発部 ガスケット開発チーム 高橋 聡美

原子力向け製品ラインアップ

H&S事業本部 商品開発部 エラストマー開発チーム 鈴木 憲

H&S事業本部 商品開発部 エラストマー開発チーム 南 暢

H&S事業本部 商品開発部 ガスケット開発チーム 須川 修司

No.44 Winter 2023

●ご挨拶

代表取締役会長 CEO 瀧澤 利一

●バルカーテクノロジーニュース 冬号発刊にあたって

取締役 CTO 青木 睦郎

●カスタマー・ソリューション《共著》

VALQUA SPM™ SDM 工事管理システムの活用事例

コスモ石油株式会社 堺製油所 TA管理課長 宮本 豊彰

H&S事業本部 サービスソリューション営業部 中出 賢志郎

●カスタマー・ソリューション

シールトレーニングセンター サテライト拠点の紹介

H&S事業本部 サービスソリューション営業部 金子 秋野

●技術論文《共著》

半導体製造設備における振動測定システム VHERME®の適用事例紹介

ご協力 半導体製造メーカー A様

技術総合研究所 山下 裕也

技術総合研究所 米田 哲也

技術総合研究所 佐藤 央隆

●技術論文

メタル中空Oリングの基礎密封性能評価

広島大学名誉教授 澤 俊行

技術総合研究所 山本 公平

●製品の紹介 BLISTANCE®シリーズ -60℃対応品の紹介

H&S事業本部 商品開発部 エラストマーチーム 西原 亮平

高機能シートのラインアップ拡充

H&S事業本部 商品開発部 ガスケット開発チーム 黒河 真也

技術総合研究所 戸田 清華

グラウンドパッキン交換ツールの紹介

H&S事業本部 商品開発部 ガスケット開発チーム 濱出 真人

No.43 Summer 2022

●ご挨拶

取締役CTO 青木 睦郎

●技術論文 管フランジ締結体における締付け効率の評価

広島大学名誉教授 澤 俊行

研究開発本部 高橋 聡美

研究開発本部 M.U.KHAN

研究開発本部 藤原 隆寛

●製品の紹介 遠隔監視プラットフォームと予知保全サービスの紹介

事業変革推進室 本居 学

研究開発本部 山下 純一

研究開発本部 佐藤 央隆

研究開発本部 西原 亮平

BLISTANCE® シリーズ HLT II の紹介

高機能プラスチック製品の紹介

高機能樹脂・製品本部 調達グループ 佐藤 俊輔

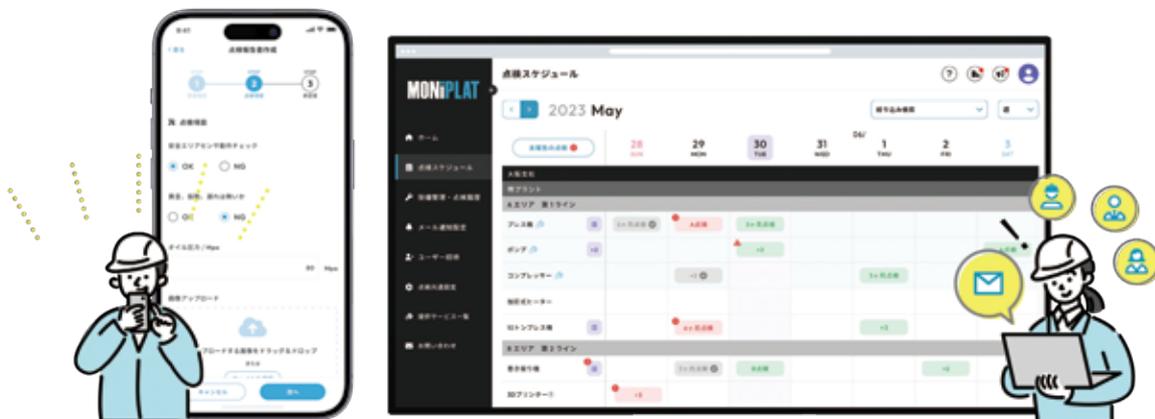
●事業の紹介 シールトレーニング設備搭載出張講習車 シールトレーニングビークル™

Seal Training Vehicle™ (略称：STV) の紹介

H&S 営業本部 サービスソリューション営業部 出口 善久

設備点検プラットフォーム「MONiPLAT」

MONiPLAT®



スマホで定期点検、クラウドで一元管理

煩雑になりがちな設備点検を一元管理、現場での点検・入力はスマホアプリで簡単に
スマホとPCの直感的な操作で点検・報告・管理を効率化します

20設備まで無料でご利用!

ソリューション詳細は公式サイトで
<https://moniplat.com/>



株式会社バルカー

- 本社(代) ☎(03)5434-7370 Fax.(03)5436-0560
- M・R・T センター ☎(042)798-6770 Fax.(042)798-1040
- 奈良事業所 ☎(0747)26-3330 Fax.(0747)26-3340

■H&S事業本部

- 第1ブロック(北海道) ☎(03)5434-7375 Fax.(03)5436-0565
- 第2ブロック(東北) ☎(03)5434-7375 Fax.(03)5436-0565
- 第3ブロック(北関東・信越) ☎(03)5434-7375 Fax.(03)5436-0565
- 第4ブロック(南関東) ☎(03)5434-7374 Fax.(03)5436-0564
- 第5ブロック(東日本カスタムサービス) ☎(03)5434-7375 Fax.(03)5436-0565
- 第6ブロック(中部) ☎(052)811-6451 Fax.(052)811-6474
- 第7ブロック(北陸・関西) ☎(06)6265-5031 Fax.(06)6265-5040
- 第8ブロック(西日本カスタムサービス) ☎(06)6265-5032 Fax.(06)6265-5041
- 第9ブロック(中国・西日本) ☎(06)6265-5031 Fax.(06)6265-5040
- 第10ブロック(中四国) ☎(06)6265-5031 Fax.(06)6265-5040
- 第11ブロック(九州) ☎(093)521-4181 Fax.(093)531-4755
- 海外営業部 ☎(03)5434-7376 Fax.(03)5436-0562

■高機能シール本部

- 営業部(東京) ☎(03)5434-7382 Fax.(03)5436-0562
- 営業部(大阪) ☎(06)6265-5036 Fax.(06)6265-5042

■高機能樹脂・製品本部

- 営業部(東京) ☎(03)5434-7385 Fax.(03)5436-0562
- 営業部(大阪) ☎(06)6265-5036 Fax.(06)6265-5042
- 彦根営業所 ☎(0749)26-3191 Fax.(0749)26-7503
- 熊本営業所 ☎(096)364-3511 Fax.(096)364-3570

VALQUA TECHNOLOGY NEWS

冬号 No.46 Winter 2024

発行日・・・2024年1月31日

編集発行・・・株式会社バルカー

〒141-6024 東京都品川区大崎2-1-1

ThinkPark Tower 24F

TEL.03-5434-7370 FAX.03-5436-0560

制作・・・株式会社 千修

グループ会社 国内販売拠点

■株式会社バルカーエスイーエス

- 本社 ☎(03)6770-9143 Fax.(03)3779-4006
- 千葉営業所 ☎(03)6770-9143 Fax.(03)3779-4006
- 鹿島営業所 ☎(0479)46-1011 Fax.(0479)46-2259

■株式会社バルカーテクノ

- 本社・東京営業所 ☎(03)5434-7520 Fax.(03)5435-0264
- 大阪営業所 ☎(03)5434-7520 Fax.(03)5435-0264
- 福山営業所 ☎(03)5434-7520 Fax.(03)5435-0264

<https://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。
※許可なく転載・複製することを禁じます。