

高耐熱性を備えた Oリング材質の開発

宮崎 杉太郎
桜シール(株)技術部
武山 慶久
日本ゼオン(株) CNT研究所 博士 (工学)

1 はじめに

パーフルオロエラストマー（FFKM）は、分子構造に不飽和結合やC-H結合を有さず、主骨格がC-C結合、C-F結合、C-O結合のみで構成されるため、化学的安定性が高く、ほかのゴムと比較して、高い耐熱性を有する。そのため、300℃近い温度でシール材として使用できる。近年は主に電子産業、化学産業の製造設備において高温プロセスが多く、ゴム材に対し300℃を超える耐熱要求がかなり増えてきている。しかし、330℃を超える耐熱要求がかなり増えてきている。しかし、330℃を超える温度では、架橋構造やFFKMポリマー主鎖の劣化が起こり、ゴム弾性が著しく低下する。330℃を超える温度領域での耐熱性を向上させるには、高い耐熱性を有する架橋剤に加えて、330℃を超える温度域で弾性を保持できる新たな補強材を必要とした。

そこで、化学的安定性が高く、かつ高い力学特性を有する単層カーボンナノチューブ（単層CNT）に着眼し、桜シールならびに日本ゼオンが協力して耐熱FFKM中に日本ゼオン製CNT（ZEONANO SG101）を均一に分散させた複合体から、従来の耐熱FFKMを凌ぐ370℃クラスの耐熱性を備えたOリング用のゴム材質を開発することに成功した。

2 カーボンナノチューブ（CNT）について

2-1 CNTの性質

CNTとは、ナノ炭素材料の一種であり、化学的に極めて安定なsp²軌道の炭素原子のみで構成される、直径がnmサイズの円筒（チューブ）状の物質である。カーボンブラックやシリカなどの典型的なフィラーの一次粒子は球形であるのに対し、CNTは繊維状であることが形状面の特徴である。CNTの形状円筒の直径がnmスケール、長さがμmスケールであり、円筒が1層の単層CNT、直径の異なる複数層の筒が重なった多層CNTに分類される。

CNTの物性面の特徴としては、化学的安定性、熱的安定性、

高力学強度、高電気伝導性などが挙げられる。特に単層CNTは結晶性が高いことから、これら物性面の特徴により優れている。また、ふっ素ゴムとの複合において耐熱性が向上できる結果も得られている¹⁾。これは、単層CNTのラジカル捕捉能によると解釈されており、ゴムの劣化時に生成するラジカルをCNTが捕捉し、CNTの共役π構造によりラジカルを安定化することで、高いラジカル捕捉能を発揮すると考えられている。ただし、各社の各グレードによって性質は異なる。一例として、産業技術総合研究所が開発したスーパーグロース法を発展させて日本ゼオンが開発した単層CNT（ZEONANO SG101）の特徴を図1に示す。これら単層、高比表面積、長尺および高純度という特徴を有している。

一方、CNTのポテンシャルを発揮するには、CNT粉体の性質に加えて、分散状態の最適化も重要となる。CNTを高解繊し、均一に分散させられれば、複合材料において高い力学強度などを得られる²⁾。

2-2 FFKMと単層CNTとの複合化

今回FFKMと単層CNTとの複合材料では、CNTを高解繊させ、FFKM中に均一に分散させることで耐熱性の向上を狙った。図2にFFKMと単層CNTとの複合材料の走査電子顕微鏡（SEM）像を示す。CNTのバンドル径は、10nm程度とCNT数本まで解繊できており、複合材料中に均一に分散できていることが分かる。

このように、CNTを均一に分散させた耐熱FFKMと単層

代表性状	
外観	黒色粉体
比表面積	800m ² /g以上
CNT配向集合体の長さ	100～600μm
不純物量(金属含む)	1%未満
平均直径	3～5nm
炭素純度	99%以上

※上記の値は保証値ではありません

図1 ZEONANO SG101の特徴

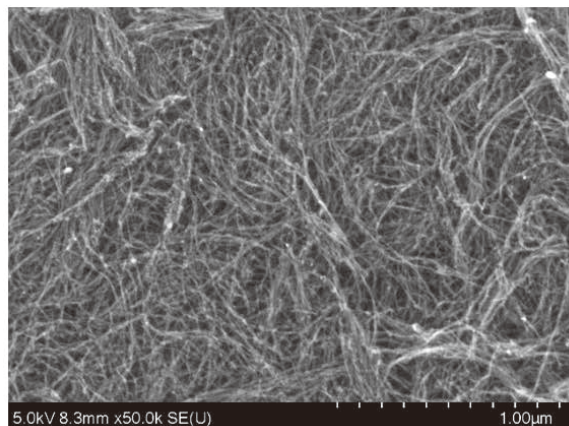


図2 FFKM/CNT複合材料の断面のSEM像

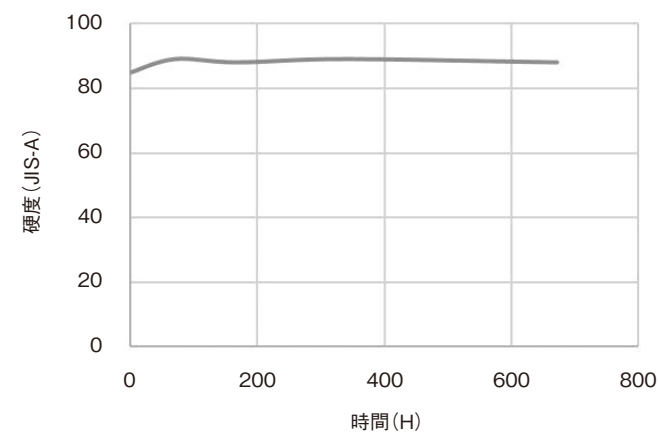


図3 300℃耐熱老化試験の硬度推移

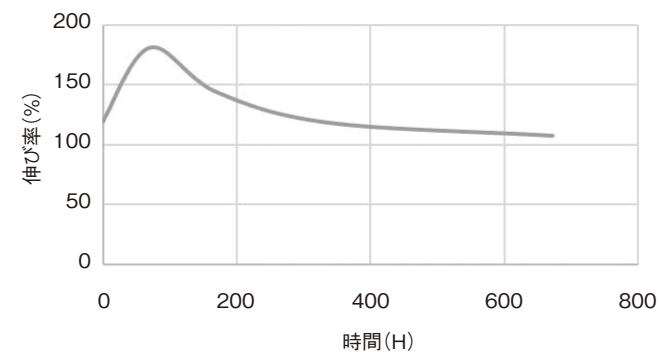


図4 300℃耐熱老化試験の伸び率推移

CNTとの複合材料では、緻密なネットワーク構造が形成できており、高温においても高い補強効果の保持が期待できる。

3 高耐熱性を持つOリング材質

単層CNTと耐熱FFKMの複合材料に特殊な配合で耐熱性能を引き出したOリング材質が「フロロパワーFFSG（以下、開発品）」である。

耐熱性の基準は現行規格などにおいて定義されていないが、従来の耐熱FFKMは高温における圧縮永久歪み率を追求している例が多い。しかしながら、これらの従来品は300℃以上の耐熱性と言われながらも長時間300℃レベルの高温に晒されると硬化、クラックが発生し、シール製品としての機能が失われる事例が多く、280～290℃が限界とされてきた。これらの事象を踏まえると、高温による硬化現象の抑制および一定以上の伸び率を保ち弾性を維持することこそが、シール製品として高い耐熱性を示す要素となる。図3と図4に開発品の長時間耐熱老化試験（300℃）における硬度および伸び率を示す。

この試験結果から、硬度変化が+5未満で推移し、伸び率が100%付近で下げ止まっており、弾性を維持していると判断できる。これにより少なくとも300℃での連続使用が可能であると分かる。

次に短時間での耐熱老化試験を行い、温度による変化を示したものが図5および図6となる。

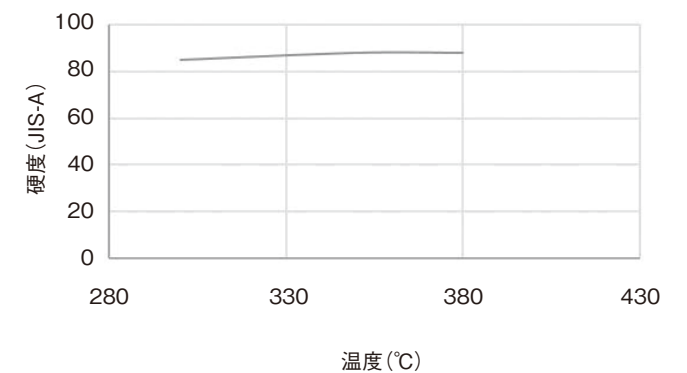


図5 2時間耐熱老化試験での硬度

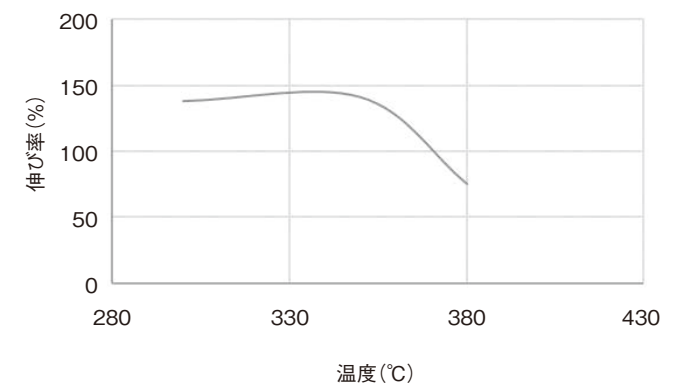


図6 2時間耐熱老化試験での伸び率

硬度は380℃までほとんど変化はなく、伸び率は350℃付近を境に低下が発生し、370℃を超えると100%以下になることから、伸び率100%を維持できる短時間耐熱温度は370℃となる。

これらの試験結果から開発品は最高耐熱温度370℃、連続使用温度300℃以上という性能を有する材質としている。

4 まとめ

開発品は、従来製品にはない高温中での長時間弾性維持が可能であることから、シール製品以外にも高温物質の搬送ベルトなど、異なる用途への利用も期待される。

今後、高温用途はより高く長時間の耐久性が要求される場面が増えると考えられ、さらなる耐熱性を追求したOリング材の開発が求められるだろう。

参考文献

- 1) S. Ata, S. Tomonoh, T. Yamada, K. Hata : Polymer 119, 112 (2017).
- 2) Y. Takeyama, M. Ueno, M. Uejima, H. Fujiwara, S. Nishimura : Kobunshironbunshyu 76, 288 (2019).