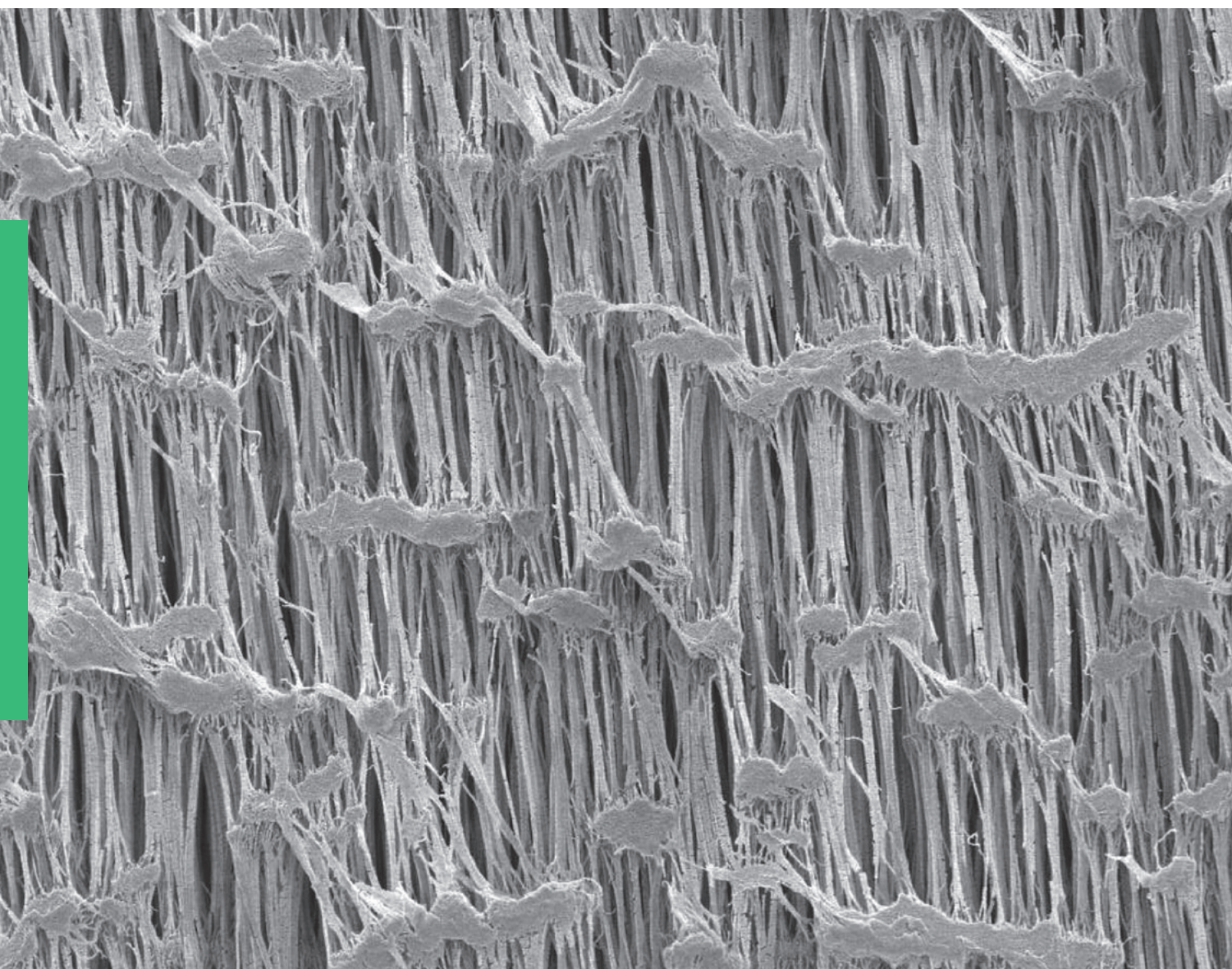


ニチアス 技術時報

2016

No.372

1号



新製品紹介: モノマーライン向け高機能シートガスケット
TOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® MLガスケット」

製品紹介: ロックウールMG製品

解説: 応力・ひずみの視点から見た無機系断熱材

寄稿: インプロセス計測による超高分子樹脂の高性能化・高機能化

目 次

【巻頭言】

- ◆新年雑感 1
取締役 執行役員 工業製品事業本部長 中田 公敬

【新製品紹介】

- ◆モノマーライン向け高機能シートガスケット
TOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® ML ガスケット」 2
工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部

【製品紹介】

- ◆ロックウール MG 製品 6
工業製品事業本部 省エネ製品技術開発部

【解説】

- ◆応力・ひずみの視点から見た無機系断熱材 11
研究開発本部 浜松研究所長 佐藤 清

【寄稿】

- ◆インプロセス計測による超高分子樹脂の高性能化・高機能化 17
群馬大学大学院理工学府 准教授 上原 宏樹

【連載】

- ◆シール材 Q&A (第2回) 24

【トピックス】

- ◆ニチアス ECO-HOUSE オープニングセレモニー 26
◆マレーシア 国際会議 (SiA2015) でニチアス製品を展示 27
◆学会発表 27
◆展示会出展情報 27

表紙写真：成型したふっ素樹脂 (PTFE) 原料を延伸後、焼成した試料の電子顕微鏡写真。画面縦方向に延伸されている。縦方向に伸びるフィブリルの太さは $1\mu\text{m}$ 程度。延伸によって形成された空隙を利用してさまざまな用途に利用されている。

送り先ご住所の変更、送付の停止などにつきましては、下に記載の連絡先までご連絡ください。
なおその際は、宛て名シールに記載されている 7 桁のお客様番号を必ずお知らせくださいますよう、お願いいたします。

〈連絡先および本報に関するお問い合わせ先〉

ニチアス株式会社 経営企画部広報課

TEL: 03-4413-1194

FAX: 03-3552-6149

E-mail: info@nichias.co.jp

本誌の内容は当社のホームページでもご紹介しております。
<http://www.nichias.co.jp/>

〈巻頭言〉

新年雑感

取締役 執行役員
工業製品事業本部長

中 田 公 敬



あけましておめでとうございます。

本年は、中国をはじめとする新興国経済の減速，不安感の増大もあり，景気は回復を続けるもののそのペースは緩やかなものにとどまるという予測が一般的なようです。しかしながら勤勉で優れた人的資本を持つわが国は，いわゆる先端技術を中心に，新たな成長源泉の獲得と産業のさらなる発展が期待できます。

その本年，弊社は創業 120 周年を迎えます。120 年もの長きにわたり弊社が事業を存続できたのは，ひとえにみなさま方のご支援のたまものと深く感謝いたしております。

多くのお客さまから「そんなに古い会社なんだ」と驚かれることもしばしばありますが，これは弊社独自のそのビジネスモデルに負うところが大きいと考えております。

私が入社した頃は，「煙突のあるところお客さまあり」と，ほぼあらゆる製造業がお客さまと教わりました。そして実は，弊社製品はそのお客さまの製造装置の核となる部分ではなく，その周辺ではありますがなくてはならない部分を独自の技術で支えるものが大半です。いわば産業界において，常に主役ではなく脇役を務めているといえます。

しかし実はこの脇役に徹することこそが，日本の産業構造が変わろうとも，また新しい技術が生まれ主役が変わろうとも，その周辺でしっかり生き残っていくことができた理由だと思います。

一方でわれわれの独力だけでは売上を伸ばすことはできません。「主役」であるお客さまが光り輝いていただかないと，われわれの存在もない，すなわち「お客さまの成長」こそが「われわれの成長」であり，「自社の利益」を追求するだけでは，われわれ自身が生き残っていけない仕組みになっています。このような特殊なビジネスモデルが「お客さま本位」，「お客さまとの信頼関係を重視する」という弊社の社風につながっているわけです。またこれは社内においても，「仲間で仕事をする」「全体最適」という弊社の精神が行き渡る源になっております。

われわれは 120 年の歴史を超えて，ニチアスのビジネスモデルに忠実に，これからも独自の技術に裏打ちされた，強い脇役に徹し日本の産業界の変化，発展を支えていく所存であります。みなさま方におかれましては，引き続きニチアス技術時報のご愛読と，弊社製品のなお一層のご愛顧を賜りますようお願い申し上げます。

〈新製品紹介〉

モノマーライン向け高機能シートガスケット

TOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® MLガスケット」

工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部

1. はじめに

日常生活で欠かせないゴム・樹脂といった高分子（ポリマー）材料を製造する化学プラントでは、原料としてスチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルなどさまざまなモノマー流体を取り扱っています。このモノマー流体が流れるラインでは、モノマー流体がガスケットに浸透またはガスケット内周部に滞留し、それが重合してポリマーになることで体積膨張を起こし、ガスケットを破壊、さらには流路を閉塞する現象が生じることがあります。この現象をJIS規格の「パッキン及びガスケット用語（JIS B 0116）」では「花咲き現象」と呼んでいます。この花咲き現象は、既存のガスケットでは制御できず、状況によっては漏えい事故につながることもあるため、短期間でガスケットを交換する必要がありました。弊社は、この問題を解決すべく新しいガスケットの開発に着手し、2015年11月にモノマーライン向け高機能シートガスケット

TOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® MLガスケット」（以下ナフロン® ML）の発売を開始しました(図1)。

本稿では、花咲き現象によるガスケットの破損事例と「ナフロン® ML」の製品概要、モノマー耐久性の評価結果を紹介いたします。

2. 花咲き現象によるガスケットの破損事例

花咲き現象は、ジョイントシート、PTFE※ソリッドガスケット、PTFE被覆ガスケット、うず巻形ガスケットなど、さまざまなタイプのガスケットで発生しています。

図2は、充填材入りPTFEガスケットで花咲き現象が発生した例で、内周側から破壊されてひだ状に変形しています。PTFEは高い耐薬品性をもつことが知られていますが、モノマー流体に対しては、ガスケットにモノマーが浸透し内部で重合反応を起こすため、このような破損が生じることがあります。小口径配管の場合では、花咲き現象によって、図3に示すようにガスケットが変形して流路を閉塞させてしまうこともあります。

※ PTFE：ポリテトラフルオロエチレン

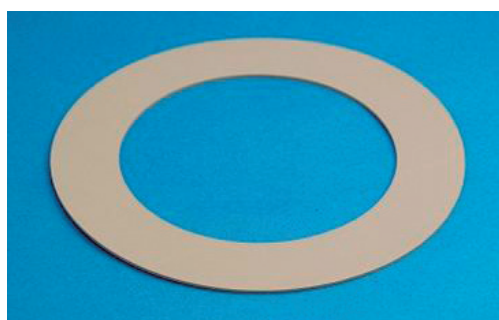


図1 TOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® MLガスケット」の外観



図2 花咲き現象によるガスケットの破損事例

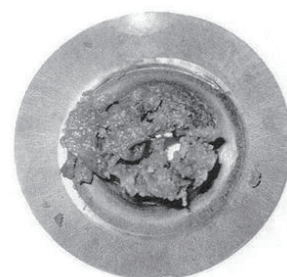


図3 花咲き現象による流路閉塞の事例

また、セミメタルガスケットであるうず巻形ガスケットでも花咲き現象による破損が報告されています。図4の模式図に示すように、内輪とフープでできる隙間やフープ間の隙間でモノマーが重合し、内輪を内周側に押し広げて変形させたり、場合によってはシールできなくなってしまうこともあります。

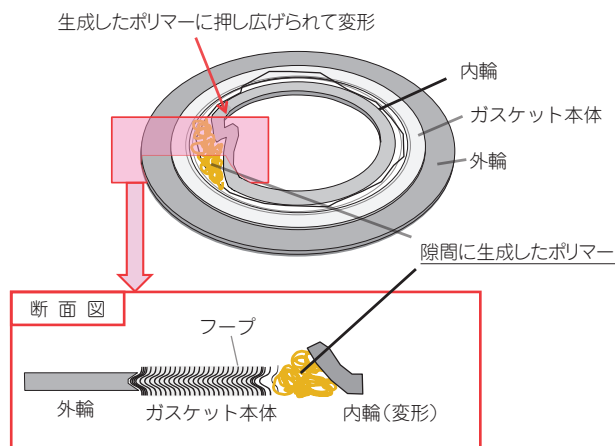


図4 花咲き現象によるうず巻形ガスケットの破損模式図

3. 花咲き現象のメカニズム

前述した事例は、いずれもガスケット内周部でモノマーが重合し、体積膨張を起こすことでガスケットを破損させています。したがって花咲き現象を抑制するためには、モノマーの重合を抑制することがポイントとなります。ここで、モノマーの重合反応の一例として、スチレンのラジカル重合機構を示します(図5)。

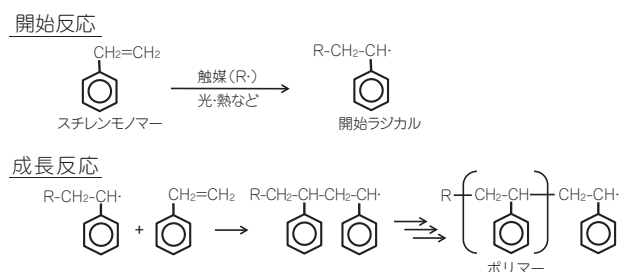


図5 スチレンのラジカル重合反応

ラジカル重合では、活性の高いラジカル種を反応中心として、開始・成長・停止反応の過程を経てポリマーが生成します。触媒などにより

発生した開始ラジカル種が速やかな成長反応を連続的に起こし、ポリマーを与えます^{1~2)}。ラジカル重合環境下における花咲き現象は、ガスケット内部に浸透し滞留したモノマーが、熱などにより生成したラジカルと反応し、ポリマーが生成することが原因と考えられます。

そこで弊社は、この現象を抑制するための手段として、モノマー流体の浸透の抑制と、ガスケット内部での重合反応の抑制に着目しました。

4. 製品概要

「ナフロン® ML」は、モノマー流体が浸透しにくい特殊PTFEを基材として採用し、かつラジカルを失活させる特殊添加剤を配合し、これらを独自の混合技術で微細に分散させ、シート状に成形したガスケットです。モノマーの重合反応形態はさまざまですが、「ナフロン® ML」はラジカル重合環境下において、花咲き現象の発生を抑え従来品に比べて長期にわたり安定したシール性を発揮します。以下に「ナフロン® ML」のモノマー耐久性の評価結果を紹介いたします。

4.1 スチレンモノマー浸漬試験

ラジカル重合性モノマーへの耐久性評価として、スチレンモノマーへの浸漬試験を実施しました。評価は、以下に示す試験条件で行い、比較として、耐薬品性に優れる変性PTFEガスケットと、化学プラントで広範に使用されている充填材入りPTFEガスケットも同時に行いました。その結果を図6に示します。

〈試験方法〉

圧力容器にスチレンモノマーと試験片を密閉し、容器をオイルバスで加熱。所定の温度・時間が経過したのち、試験片を容器から取り出して乾燥させ、重量を測定。これを数時間ごとのサイクルで実施。

〈試験条件〉

- ・試験片：ダンベル状1号形 (JIS K 6251)
- ・浸漬温度：100℃
- ・浸漬時間：累計413hr

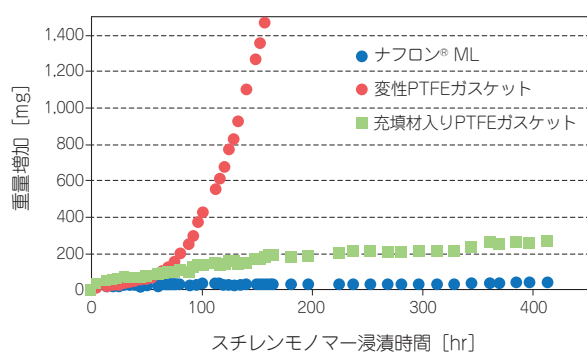


図6 スチレンモノマーへの浸漬試験結果

変性PTFEガスケットや充填材入りPTFEガスケットは浸漬時間の増加に伴い、重量が増加しました。試験片は乾燥することでスチレンモノマーが揮発するため、その重量増加はガスケットに浸透したモノマーが内部で重合し、蓄積していることを示します。これに対して「ナフロン® ML」は、ほとんど重量増加がみられませんでした。すなわち、「ナフロン® ML」は従来のガスケットに比べ、ガスケット内部での重合反応が抑えられていると考えられます。

4.2 ブタジエンモノマー気相への曝露試験

モノマーを重合させる反応器のまわりでは、上部にあるノズル部などで使用されるガスケットが花咲き現象を発生しやすい傾向にあります。これは反応器内の上部ではモノマーが気体の状態（気相）になっており、液体に比べて粘性が低くエネルギーも高いため、浸透と重合反応が起きやすい状況になっているためと考えます。

そこで気相への曝露試験をブタジエンモノマーを用いて以下の条件で行いました。その結果を図7に示します。

〈試験方法〉

圧力容器に冷却した液化状態のブタジエンモノマーと試験片を密閉する。容器にリボンヒーターを巻いて加熱し、所定の温度・時間が経過したのち、冷却後、試験片を容器から取り出して乾燥させ、重量を測定。なお、試験片は容器上部の気相と接するようにセットした。

〈試験条件〉

- ・試験片：マイクロダンベル（JIS K 7137-2）
- ・加熱温度：70℃
- ・曝露時間：240hr

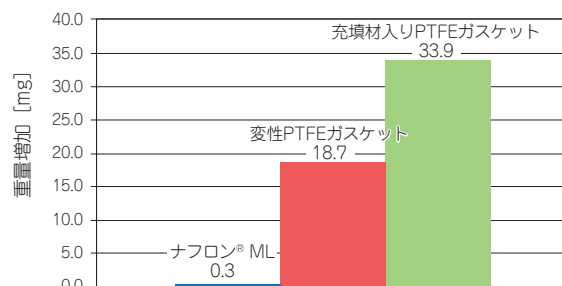


図7 ブタジエンモノマー気相への曝露試験結果

気相曝露では、充填材入りPTFEガスケットの重量増加が最も大きい結果となりました。「ナフロン® ML」は、ブタジエンモノマーの気相曝露でも重量増加がほとんどみられませんでした。

以上の試験結果から従来のガスケットに比べて、ラジカル重合性モノマーに対する耐久性が高いことが示されました。

4.3 実機評価

花咲き現象の有無を確認するため、化学プラントの実機ラインにおいて評価を行いました。当該ラインは、従来充填材入りPTFEガスケットを使用しており、1ヵ月程度で花咲き現象が発生していた箇所です。

使用後の外観写真を図8に示します。従来使用

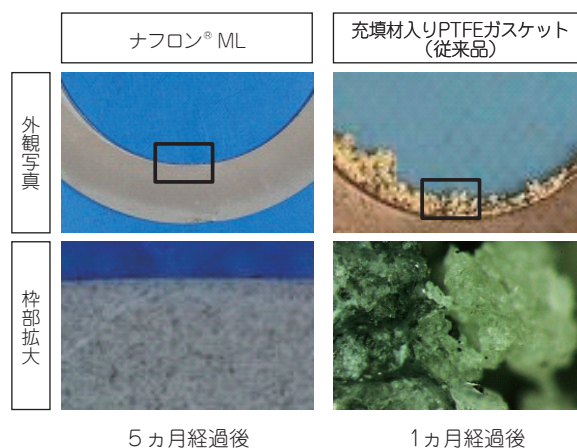


図8 実機評価ガスケットの外観写真

していた充填材入りPTFEガスケットは1ヵ月で内周側に花咲き現象がみられましたが、「ナフロン® ML」は5ヵ月の使用後も、花咲き現象がみられず、ガスケットとして継続使用可能な状態でした。よって、従来のガスケットと比較して大幅な使用期間の延長が期待できます。

4.4 一般特性

基材に特殊PTFEを使用した「ナフロン® ML」は、一般的なPTFEガスケットと同等の取り扱いが可能です。表1に「ナフロン® ML」と、弊社の変性PTFEガスケット（TOMBO™ No.9007-ST「ナフロン® ST打抜きガスケット」）、および純PTFEガスケット（TOMBO™ No.9007「ナフロン® PTFE打抜きガスケット」）の一般特性を示します。

「ナフロン® ML」は100℃における応力緩和率が純PTFEガスケットに比べて優れており、170℃の加熱サイクルシール試験でも変性PTFEガスケットと同等の性能を示しました。「ナフロン® ML」は、変性PTFEガスケットと同じ使用範囲での取り扱いが可能です。

また、「ナフロン® ML」の耐薬品性は、モノマー流体だけでなく、水、油、有機溶剤などにも対応可能です。したがって、従来PTFEガスケットを使用していた箇所にも使用可能です。

5. おわりに

今回開発したTOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® MLガスケット」は、従来モノマーラインで問題となっていたラジカル重合環境下における花咲き現象を抑制し、長期にわたり安定したシール性を発揮する新しいガスケットです。従来品と比較してメンテナンス頻度低減によるトータルコストの削減が期待できます。

今後ともお客さまのニーズに対応した製品開発を行っていく所存です。ご意見・ご要望を賜れば幸甚です。

本製品に関するお問い合わせ・ご質問は、工業製品事業本部 配管・機器部品技術開発部までお願いいたします。

参考文献

- 1) 須本一郎：プラスチック材料講座⑩，日刊工業新聞社，p.9-14（1970）
- 2) 上垣外，佐藤：ネットワークポリマー Vol.30 No.5，p.234-249（2009）

表1 弊社PTFEガスケットの一般特性

製品名	ナフロン® ML	ナフロン® ST打抜きガスケット	ナフロン® PTFE打抜きガスケット
基材	特殊PTFE	変性PTFE	純PTFE
厚さ [mm]	1.5	1.5	1.5
比重 [—]	2.18	2.17	2.17
引張強さ [N/mm ²]	22	35	32
圧縮率 [%]	34.3	13	9
復元率 [%]	62	69	60
応力緩和率 100℃×22hr [%]	59	57	82
加熱サイクルシール試験*	漏れなし	漏れなし	—
推奨最高使用温度 [℃]	150	150	100

※加熱サイクルシール試験：

加熱条件：170℃×15hr保持×10サイクル

シール試験：N₂ガス，0.98MPa

締付面圧：14.7N/mm²

漏れなしの判断基準：石鹸水発泡法の検出限界（0.2ml/min）

*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。

*「ナフロン」はニチアス(株)の登録商標です。

*本稿の測定値は参考値であり保証値ではありません。

〈製品紹介〉

ロックウールMG製品

工業製品事業本部 省エネ製品技術開発部

1. はじめに

高炉スラグや鉱石などの原材料を高温で溶解し繊維化したものをわが国ではロックウールと呼んでいます。このロックウールをさまざまな用途に応じて成形した製品を弊社では「MG製品」と呼んでいます。

「MG製品」は1964年に販売開始以来、50年以上にわたり、ビル、工場、集合住宅にいたる幅広い分野でご使用いただいております。本稿では弊社の「断つ・保つ」の技術の中核となる「MG製品」についてご紹介いたします。

2. 「MG製品」の概要

2.1 ロックウールについて

「MG製品」を構成するロックウールは高炉スラグや鉱石などの原材料を高温で溶解し、遠心力で繊維化した人造鉱物繊維で、天然に産出されるアスベストとは全く異なる材料です。

また、2015年11月に改正された特定化学物質障害予防規則（特化則）に追加されたリフラクトリーセラミックファイバー（RCF）とも異なり当規制の適用を受けません。アスベスト、RCFは、国際がん研究機関IARC（International Agency for Research on Cancer）により表1に示すようにそれぞれグループ1、2Bに分類されますが、ロックウールはグループ3「ヒトに対する発がん性が分類できない」と評価されています。

表1 IARCの発がん性分類

グループ	内容	当該物質（例）
1	ヒトに対する発がん性が認められる	石綿（アスベスト）、タバコ等
2A	ヒトに対する発がん性がおそらくある	紫外線等
2B	ヒトに対する発がん性が疑われる	RCF、コーヒー
3	ヒトに対する発がん性が分類できない	ロックウール、ガラス繊維、茶等
4	ヒトに対する発がん性がおそらくない	カプロラクタム（ナイロン原料、1物質のみ）

2.2 「MG製品」の特長

「MG製品」は、ロックウールを断熱・保温、吸音などの用途や施工箇所の形状に応じて、ボード状、フェルト状などの形状に成形したものです。表面補強のために平ラスやきつ甲金網を取り付けたもの、さらに表面化粧材としてアルミガラスクロス（以下ALGC）、アルミクラフトペーパー（以下ALK）、ガラスクロス（以下GC）をロックウール基材に貼り付けた製品などさまざまな種類があります（図1）。



図1 配管の保温に用いられる表面化粧材付きMG製品

「MG製品」を構成するロックウールは以下に示す優れた性能を有します。

①断熱性・保温性

ロックウールは微細な繊維の隙間に無数の空気層を内包するため（図2）、優れた断熱・保温性能を持ちます。図3にロックウールの平均温度と熱伝導率の関係を示します。熱伝導率は平均温度と密度に応じて変化します。

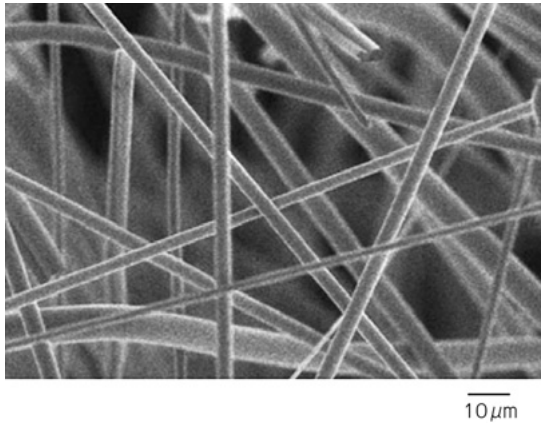


図2 ロックウールの電子顕微鏡写真

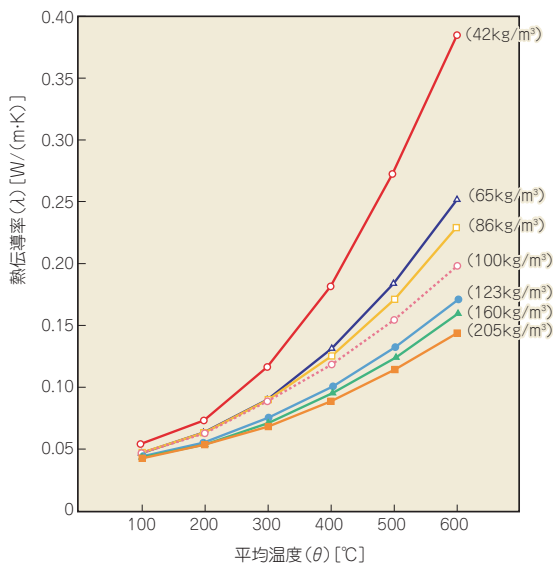


図3 ロックウールの平均温度と熱伝導率の関係

平均温度100℃では密度によらず熱伝導率に大きな差はありませんが、100℃を超えると温度の上昇とともに、いずれの密度においても熱伝導率が上昇します。しかし密度が高いものほど熱伝導率の上昇が抑えられていることが分かります。

②吸音性

図4にロックウールの密度と吸音率の関係を示します。低周波から高周波に至る広い範囲で高い吸音性能を持ちます。

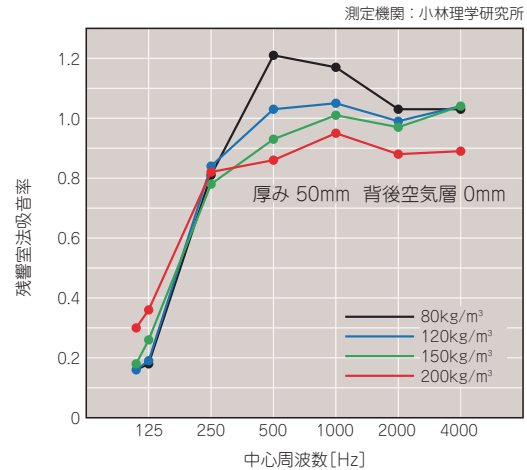


図4 ロックウールの密度と吸音率の関係

③高い耐熱性

高炉スラグや鉬石を原料としているため、高い耐熱性を持ちます。

④優れた加工性

軽量で柔軟性に富んでいるため、施工性や加工性に優れています。

以上のような「MG製品」の優れた断熱性能は各種プラント機器やダクトの保温に有効で、省エネルギーに貢献します。また、それによりCO₂排出量も削減され地球温暖化防止にも貢献します。

2.3 「MG製品」取得認定

「MG製品」は保温材、吸音材として、以下のJIS認証および国土交通大臣不燃認定を取得しています。

①JIS認証

JIS A 9504 人造鉬物繊維保温材

JIS A 6301 吸音材

②国土交通大臣不燃認定

NM-8600（ロックウール保温材）

NM-8602（ロックウール化粧保温材）

3. 各種「MG 製品」の紹介

「MG製品」はさまざまな用途に応じた製品を取り揃えています。それぞれの製品概要をご紹介します。なお各製品の仕様については表2にまとめて示します。

3.1 「MG ボード™」

「MGボード™」は板状に成形した製品です。図5に外観、図6に施工イメージを示します。表面化粧材としてALGCやGCを平貼り・額縁貼りの製品も用意しています。また、施工箇所への雨水の侵入による保温面における機器の腐食を防止するため、「MGボード™」に特殊処理を施し、はっ水性能を付加した「MGハッスイボード™」(図7) も取り揃えています。



図5 「MGボード™」の外観

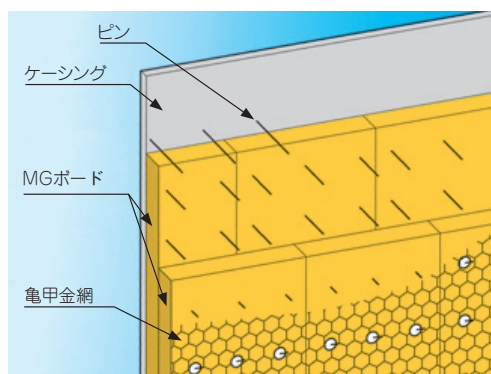


図6 「MGボード™」の施工イメージ



図7 「MGハッスイボード™」の外観

〈用途〉

- ダクト、プラント機器の保温断熱
- 間仕切壁の芯材、耐火区画貫通部の充填剤
- 機械室・電気室・スタジオなどの吸音材

3.2 「MG ワイヤードブランケット™」

「MGワイヤードブランケット™」は「MGボード™」の片面にきつ甲金網を鉄線で固定しロール状に巻いた施工性に優れた製品です。図8に外観を示します。複雑な箇所、曲面への施工が容易な製品です。



図8 「MGワイヤードブランケット™」の外観

〈用途〉

- ボイラ炉壁・タンク・煙風道の断熱，耐火
- 火力発電，各種プラント配管の断熱
- 既設プラントの加厚断熱，保温

3.3 「MG ラスボード™」

「MGラスボード™」は「MGボード™」の片面をプラスで補強した製品です。図9に外観を示します。耐風速性が要求される箇所、あるいは保温材表面をさらに湿式塗材などで仕上げる場合にご利用いただけます。



図9 「MGラスボード™」の外観

〈用途〉

- タンク、ボイラーなどの機器の断熱、吸音

3.4 「MG ベルト™」

「MGベルト™」は「MGボード™」を短冊状に切断し寒冷紗補強した製品です。図10に外観、図11に施工イメージを示します。繊維が厚さ方向に立っているため柔軟性に優れており、配管や丸ダクトへの巻き付けが容易です。ALGC貼り品も用意しています。



図10 「MGベルト™」の外観

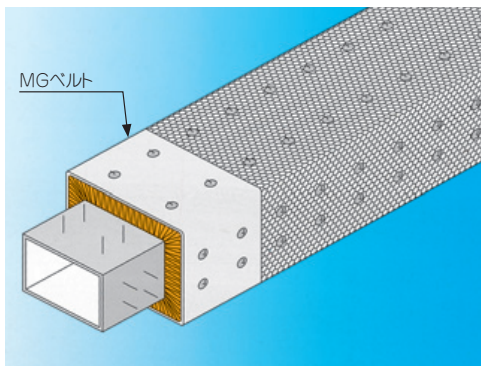


図11 「MGベルト™」の施工イメージ
(MGマイティロール®も同様)

〈用途〉

- 空調ダクト、各種配管、タンクの保温
- 集合住宅厨房排気ダクトの防火材

3.5 「MG マイティロール®」

「MGマイティロール®」はフェルト状に成形し、片面にALKまたはALGCを貼りロール状に巻いた製品です。図12に外観を示します。



図12 「MGマイティロール®」の外観

〈用途〉

- 空調設備の各種ダクト
- 各種機器・配管の保温、断熱
- 集合住宅厨房排気ダクトの防火材
- 建築物の天井・壁・間仕切の保温、断熱

3.6 「MG マイティカバー®」

「MGマイティカバー®」は円筒状に成形しスナップオン形式により二つ割りにした製品で、配管ヘワンタッチで取り付けられる施工性に優れた製品です。ALGC貼り品も用意しています。図13に外観、図14に施工イメージを示します。



図13 「MGマイティカバー®」の外観

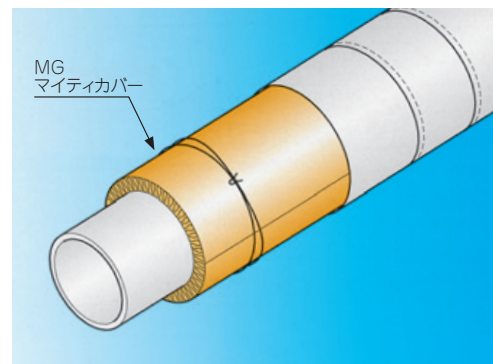


図14 「MGマイティカバー®」の施工イメージ

〈用途〉

- 各種配管の保温、断熱
- 防火区画貫通部の処理

5. おわりに

「MG製品」はロックウールの優れた特性を生かし、わが国の工業における省エネ化や環境保全に貢献してまいりました。今後ともお客様のニーズに応えられるロックウール製品の開発、改良を進めていく所存ですので、忌憚のないご意見、ご要望をいただければ幸いです。

なお、「MG製品」に関するお問い合わせは工業製品事業本部 省エネ製品技術開発部までお願いいたします。

*「MGマイティロール」、「MGマイティカバー」はニチアス(株)の登録商標です。

*「MGボード」、「MGハッスイボード」、「MGワイヤードブランケット」、「MGラスボード」、「MGベルト」はニチアス(株)の商標です。

*図3、図4の測定値は参考値であり保証値ではありません。

表2 主な「MG製品」の仕様*

製品名		標準 密度 kg/m ³	厚さ mm	寸法 mm	熱伝導率 W/(m・K) 平均温度 70 ⁺⁵ ₋₀ ℃	熱間収縮 温度 ℃
名称	種別					
MG ボード TM	080	80	25, 40, 50, 75, 100	605W×910L	0.044 以下	600 以上
	080-ALGC, -GC		25, 50			
	120	120	25, 50, 75, 100		0.043 以下	600 以上
	150	150	25, 50		0.043 以下	600 以上
	200	200	25, 50		0.044 以下	600 以上
MG ハッスイボード TM	080	80	25, 40, 50, 75, 100	605W×910L	0.044 以下	600 以上
MG ワイヤードブランケット TM	080 (亜鉛めっき鉄線)	80	25	605W×5000L	0.044 以下	600 以上
			50	605W×4000L		
			75			
			100	605W×2000L		
MG ラスボード TM	080メタルラス片面	80	25, 40, 50, 75, 100	605W×910L	0.044 以下	600 以上
MG ベルト TM	070	70	25, 30, 40, 50, 75, 100	605W×1820L	0.052 以下	600 以上
	070-ALGC		25, 50, 75, 100			
	120-ALGC	120	25, 50	605W×2500L	0.049 以下	600 以上
MG マイティロール [®]	ALGC	40 以上	25	910W×11000L	0.049 以下	400 以上
			50	910W×5500L		
	ALK		25	910W×11000L		
			50	910W×5500L		
MG マイティカバー [®]	MG マイティカバー [®] MG マイティカバー [®] -ALGC	平均 90	20, 25, 30, 40, 50, 65, 75, (80, 90, 100) ^{※※}	(内径) 15A~400A ×1000L	0.044 以下	600 以上

※各MG製品とも国土交通大臣不燃認定(NM-8600またはNM-8602)を取得しています。

※※MGマイティカバー®は内径により標準厚さが違います。各営業部までお問い合わせください。

MGマイティカバー®厚さ80, 90, 100は平成12年建設省告示第1400号にて不燃材として認められています。

〈解説〉

応力・ひずみの視点から見た無機系断熱材

研究開発本部 浜松研究所長 佐 藤 清

1. はじめに

ロックウールや、グラスウール、けい酸カルシウムなどからなる無機系断熱材は、その優れた耐熱性と断熱性ゆえに、高温を扱う装置の構成材料として広く用いられている。しかし応力を積極的に担う構造材料ではないので、力学的性質、特に応力やひずみの観点で論じられることは少ない。だが無機系断熱材を構造材料の視点でみると、二つの興味深い課題がある。一つ目は、断熱性と力学的特性の本質的背反である。二つ目は、断熱材の破壊クライテリア（材料力学的な破壊判定基準）が未解明なことである。本稿ではこの二つの課題について整理し、その解決の展望について触れる。

2. 断熱性と力学的特性の背反

断熱材の開発とは何かと考えると以下の三つの要素がある。

- ①断熱材の本質である断熱性と耐熱性の向上
- ②付加的な機能付与
- ③利用技術としての熱設計や施工方法の開発

このうち②の付加的な機能付与には、耐火性、不燃性、耐食性に並ぶものとして力学的特性（強度、柔軟性、圧縮復元性など）がある。力学的特性、特に強度は断熱性と本質的に背反する特性である。断熱材においての強度の改善は、熱負荷や力学的負荷に対する耐力の向上以外に、

部材の加工性やハンドリング性の向上などの価値を生み出す。

ここでは本質的な背反事象を説明するために、まず断熱材の物理として、応力の伝達様式と伝熱要素に関して説明し、次に背反問題へのアプローチについて説明する。

2.1 断熱材の物理

－応力の伝達様式と伝熱要素の解析－

2.1.1 断熱材における応力の伝達様式

まず無機系の実用断熱材を材料の構成要素と製造方法で分類しておく。材料の構成要素と製造方法によって断熱材の構造が変わり、それに応じて応力伝達の様式や伝熱要素の割合も変わるからである。本稿では無機系断熱材として、無機繊維からなる繊維質断熱材と、無機粒子からなる粒子系断熱材について説明する。

無機系断熱材について当社製品を代表例として大別すると次のようになる。

- (1) ほぼ無機繊維のみで構成され、製織工程に続く連続ラインで製造されるマット状の繊維質断熱材（TOMBO™ No.5615「ファインフレックス BIO™ブランケット」, 「ホームマット®」など）
- (2) 無機繊維を水中に分散させて必要に応じて粉体を混合し、スラリーを凝集させた後に吸引脱水成形することで得られる繊維質の成形製品（TOMBO™ No.5350「エコフレックス™」, 各種ボードやモールド品など）

表 1 応力伝達の形式による断熱材の分類

構造分類		応力伝達の主役	代表例	力学的な利用形態
繊維質	繊維間の接合なし	繊維の絡み合い	ブランケット	巻き付ける，敷き詰める， 圧縮復元
	繊維間の接合あり	無機系材料による弱い接合	ボード製品 モールド成形品	加工，自立，耐熱応力
		無機系材料による強い接合	宇宙用耐熱タイル	加工，自立，耐熱応力
		有機系材料による接合	ロックウール	巻き付ける，敷き詰める，自立
粒子系※		粒子間の接合	けい酸カルシウム系ボード ナノ粒子系ボード	加工，自立，耐熱応力

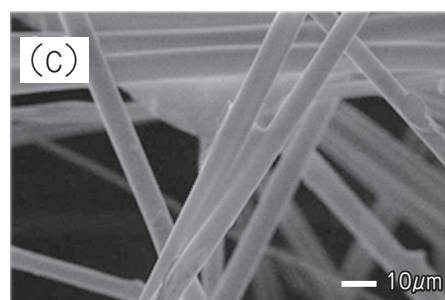
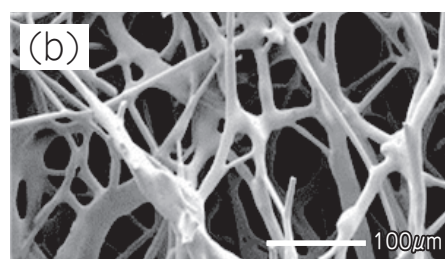
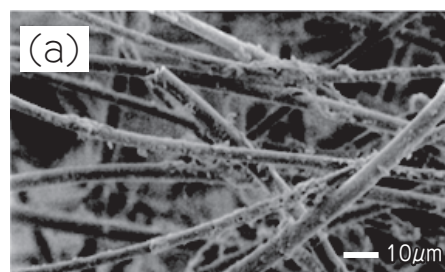
※ (少量の繊維が添加されたものを含む)

- (3) 粉体が主成分であり必要に応じ繊維が添加され, 粉体成形で得られる断熱材 (TOMBO™ No.4350「ロスリム® ボードH/GH」など)
- (4) 粉体が主成分であり必要に応じ繊維を添加し, 抄造法などで湿式成形し, 水熱反応など無機化合物の反応で結合させる断熱材 (TOMBO™ No.6458「エコラックス®」などのけい酸カルシウム系断熱材)

これらの断熱材を応力の伝達様式に注目して整理したものが表1である。まず応力伝達の主役が繊維であるか否かで二分される。繊維が応力伝達の主役でない材料は粒子間の接合が応力の伝達経路である。前述の断熱材 (3) および (4) がこれにあたる。

繊維が応力伝達の主役である場合, 繊維間の接合状態で分類できる。まず繊維間の接合がない断熱材がある。この場合, 繊維の絡み合いで応力が伝達する。断熱材 (1) の一部, ブランケットがこれに相当する。ブランケットでは, マットに繰り返し鉤針を打ち込むことで繊維を絡ませるニードリングが施されている。このタイプの断熱材は断熱部材として自立できないので, 巻き付けたり敷き詰めたりして使用される。

繊維間に接合がある材料は接合様式で三つに分類できる。その例を図1 (a) ~ (c) に示す。



- (a) 無機系材料による弱い接合による断熱材
(断熱材(2)の一部; ボードやモールド)
- (b) 無機系材料による強い接合による断熱材
(断熱材(2)の一部; 宇宙用耐熱タイル)
- (c) 有機系材料による接合による断熱材
(断熱材(1)の一部; ロックウールのロール品やボードなど)

図 1 繊維系断熱材における繊維間接合様式の代表例

これらの断熱材は一部（ロックウールのロール品など）を除いて自立可能な断熱部材として利用することが可能であり，必要に応じて機械加工が施されて使用される。

後述の固体伝導伝熱の大小でこれらの接合様式を比較すると，最も熱抵抗の大きい（断熱性能が良い）ものは接合なし，熱抵抗の小さいものは無機材料による強い接合である。おおむね力学的特性の向上と断熱性の向上が背反となることは接合様式の整理からも理解できる。

2.1.2 断熱材の伝熱要素の解析

実用断熱材における伝熱要素は図2に示す四つの要素のうち，(1) 固体伝導伝熱，(2) 気体伝導伝熱，(4) ふく射伝熱（放射伝熱）の三つの要素に分解できる（図2）。(3) 対流伝熱は断熱材中の空隙サイズがミリメートルのオーダー以下であれば，空隙内の対流伝熱は無視できるため，通常は前述の三つの伝熱要素を考えればよい。

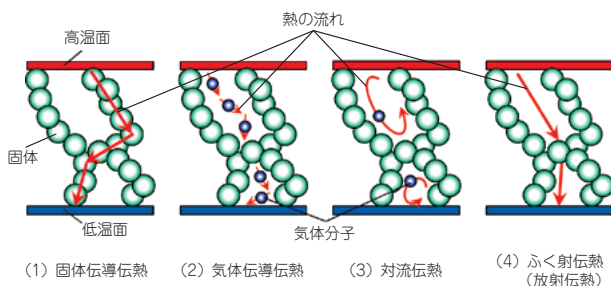


図2 断熱材における伝熱要素

この三つの伝熱要素において，固体伝導伝熱と応力伝達は伝達経路が同じ固体であることから，接合点を増やし機械的強度を高くすると，熱が伝わりやすくなる。したがって断熱と強度が背反するのはほぼ自明といえる。実際に主たる断熱材の曲げ強度と熱伝導率をプロットすると，両者は正の相関を持っている（図3）。必要な力学的強度を維持したまま，断熱性をあげるには，三つの伝熱要素の寄与を理解したうえで改善方策を考える必要がある。

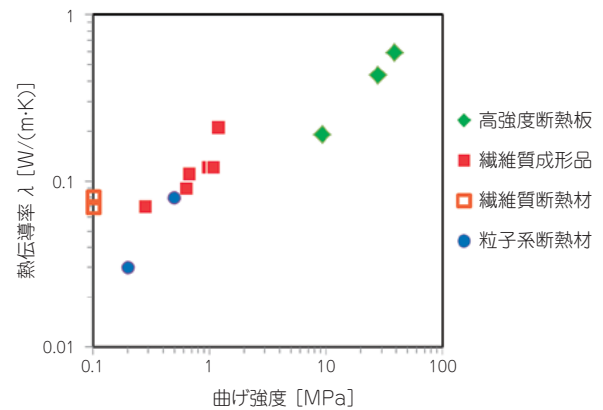


図3 実用断熱材の曲げ強度と熱伝導率の関係

熱伝導率は400℃における値，曲げ強度は常態強度。当社の主たる製品の代表値をプロット。繊維質断熱材は柔軟すぎるため曲げ強度を規定できず，便宜上，強度0.1MPaとした。

実用的に充分な伝熱モデルは，式（1）に示すように三つの伝熱要素が並列するというシンプルなモデルである。このモデルは断熱材の密度が十分に低く，空隙が事実上ほとんど開気孔であって，かつ気相が連続しているという断熱材で成立する。

$$\lambda = \lambda_{solid} + \lambda_{radiation} + \lambda_{gas} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで λ_{solid} ， $\lambda_{radiation}$ ， λ_{gas} は，それぞれ断熱材の固体伝導伝熱成分，ふく射伝熱成分，気体伝導伝熱成分である。

またそれぞれの伝熱要素をかき密度 ρ と温度 T の関数として表した式（2）は，無機系断熱材の熱伝導率測定結果をよく近似できる^{1, 2)}。

$$\lambda = A \rho + \frac{B}{\rho} T^3 + C \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで A ， B ， C は断熱材の種類によって決まる定数で，かき密度と温度を変えた熱伝導率の測定値とのフィッティングにより得られる。

文献^{1, 2)} に開示されているパラメータ A ， B ， C を用いて算出したロックウール断熱材およびナノ粒子系断熱材の熱伝導率の解析例を図4，5に示す。いずれも断熱材の三つの伝熱要素とかき密度との関係を示している。

ロックウール断熱材の100℃における熱伝導率(図4)は、かさ密度160kg/m³で最低値をとる。かさ密度が上昇したときの固体伝熱の増加と、ふく射伝熱の抑制がバランスするからである。ロックウール製品の主たるかさ密度は当社製住宅用ロックウール断熱材「ホームマット®」で30~50kg/m³、ボード状製品で80~200kg/m³である。固体伝熱成分の熱伝導率全体に対する割合は、「ホームマット®」(40kg/m³の場合)で2%、ボード状製品(160kg/m³の場合)で12%である。

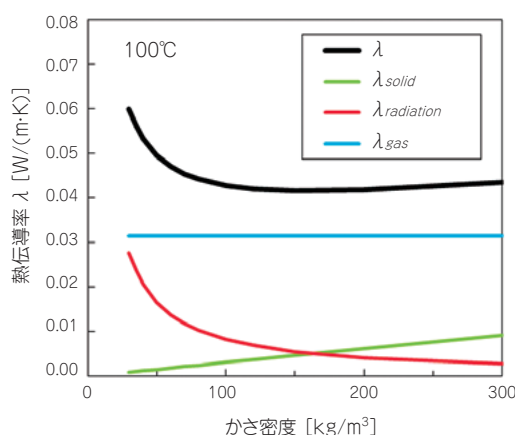


図4 かさ密度を変えたロックウール断熱材の熱伝導率の解析結果(測定温度100℃)

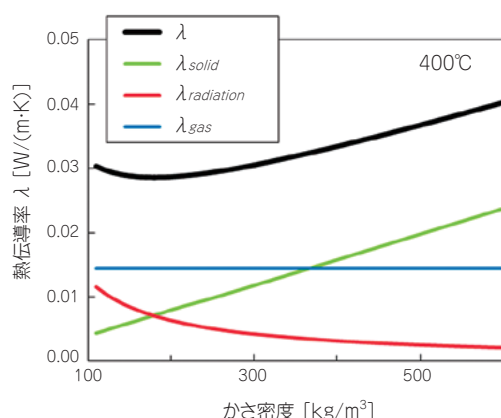


図5 かさ密度を変えたナノ粒子系断熱材の熱伝導率の解析結果(測定温度400℃)

ナノ粒子系断熱材の400℃における熱伝導率(図5)をみると、熱伝導率はかさ密度180kg/m³で最低値をとる。ナノ粒子系断熱材の気体伝導伝熱成分は0.014W/(m·K)と、400℃における静止空気の熱伝導率0.05W/(m·K)の約1/4である。これはナノ粒子を使うことで、空隙サイズを空気の平均自由行程よりも小さくしていることによる。空隙サイズを小さくすることで、気体伝導伝熱が下がることは気体分子運動論をベースに導出可能である。式(3)に関係式³⁾を示す。

$$\lambda_{gas} = \frac{\lambda_0}{1 + 2\beta K_n} \dots\dots\dots (3)$$

間隔が δ の平行平板に閉じ込められた気体の熱伝導率の表現式である。ここで λ_0 は静止気体の熱伝導率、 β はほぼ気体の種類で決まり空気では1.63、 K_n はクヌーセン数($K_n = L_{gas}/\delta$; L_{gas} は気体分子の平均自由行程)。平板の間隔 δ が気体分子の平均自由行程と同程度になると、気体の熱伝導率は静止空気の熱伝導率の23%まで低減できることが、この式から読み取れる。

ナノ粒子系断熱材においては、空隙サイズをナノレベルにすることで気体伝導伝熱が下げられているから、結果として断熱材全体に対する固体伝導伝熱の占める割合は25%に達する。すなわち断熱性の極限を目指すナノ粒子系断熱材においては固体伝導伝熱の占める割合は無視できない。

2.2 ナノ粒子系断熱材における断熱性と力学的特性の背反の解決事例

ナノ粒子系断熱材において固体伝導伝熱の上昇を最小限に抑えるポイントは、ナノ粒子間の接合のコントロールにある。非金属材料では熱伝導の媒体はフォノン(格子振動)であるから、粒子間の接触がルーズであることが有利なのは自明である。一方、強度を得るには粒子間で力伝達が必要であり、粒子間の接合が必要となる。

この背反を解決したナノ粒子系断熱材として当社が開発したTOMBO™ No.4350「ロスリム®ボードGH」がある。「ロスリム®ボードGH」は通常グレードの「ロスリム®ボードH」と比較して、熱伝導率をほぼ維持したまま ($0.030\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ at 400°C), 圧縮強度を約2倍に向上させた高強度品である (図6)⁴⁾。

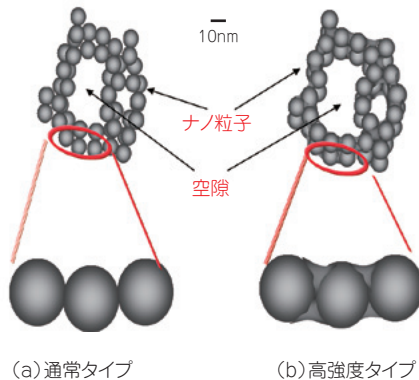


図6 ナノ粒子系断熱材における強度向上の模式図
ナノ粒子間の接合強度を特殊処理で高めることで強度を向上している。

「ロスリム®ボードGH」ではナノ粒子間の結合を向上させる特殊処理を施し、圧縮強度を改善することでハンドリング強度の向上のみならず、加工性の向上が実現できている。

3. 断熱材の破壊クライテリア

破壊クライテリアとは破壊の判定基準である。なぜ断熱材の破壊クライテリアについて考えているかといえば、それは断熱部材の力学的信頼性評価への取り組みのあるべき姿を整理したいからである。

構造材料の視点で整理すると、断熱部材の信頼性評価は、おおむね次のような流れとなる。はじめに断熱材の力学的特性を測定する。次に構造解析シミュレーションで使用環境下での発生応力（自重や力学的負荷による応力および熱応力など）を算出する。最後に断熱部材の破壊リスクを判断する。

この評価プロセスにおける主たる課題は、前半の応力予測値の妥当性と、後半の破壊リスクの見積りの2点である。前者の応力計算の妥当性問題には、断熱材の高温物性測定、繊維による力学的異方性の取り扱い方法などのハードルがある。しかし、これらは地道な評価試験や、安全側になるような計算の単純化などで解決ストーリーを描ける。しかし後者の破壊リスクの見積りはそうではない。材料の破壊挙動に応じた妥当な破壊判定の基準を採用しないと、大きな見誤りを引き起こす。

ガラスやセラミックスなどの脆性材料では引張応力（正確には最大主応力）が破壊判定の基準に使われる。金属など塑性材料ではせん断応力（正確にはミーゼス応力）が使われる。最大主応力やミーゼス応力は、引張りとせん断が組み合わさった応力下においても、簡便な破壊判定を可能にしてくれる指標である⁵⁾。

しかし無機系断熱材の破壊に関する研究は少なく、破壊クライテリアは不確かである。無機系断熱材では、その構成材料から脆性材料の破壊判定基準を採用するのが妥当と思えるが、実際の破壊挙動は複雑である。最も単純な複合応力下での材料試験である曲げ試験においても、試験条件によっては引張破壊、せん断破壊あるいは圧縮破壊といった多様な破壊形態を見せる。また破壊の進行過程は脆性というより擬塑性破壊である。このような挙動は、かつて先進材料として盛んに研究され、最近では航空機エンジンのタービン翼への採用計画が話題になっている連続繊維強化セラミックスの破壊挙動⁶⁾に近い。この連続繊維強化セラミックスでさえ破壊クライテリアはまだ解明の途上にある。

断熱材の破壊クライテリアに関しては、日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウムの口頭発表で問題提起し、参考意見をいくつもいただいた。明快な方向性はまだ見いだせていないが、断熱材メーカーとして、断熱材の破壊挙動の評価とそれに基づく破壊リスクの推定は、継続的に検討すべき課題と考えている。

4. おわりに

応力とひずみをキーワードに、無機系断熱材を構造材料的視点で見た場合の課題と、当社の取り組み例を紹介させていただいた。断熱性と力学的特性の背反の解決方策、断熱部材の信頼性向上のための破壊挙動の把握、いずれも断熱材ユーザーのみならずみなさまのために検討をつづけていく所存である。

参考文献

- 1) T. Ohmura, J. Nyumura, K. Tsukahara: Study on Improvement of Reliability for Effective Thermal Conductivity of Thermal Insulation with Low BulkDensity, Proceedings of the 8th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC), Paper No.038 (2007).
- 2) 大村, 阿部, 伊藤, 佐藤, 阿部, 内藤: ナノ粒子/繊維複合粒子による多孔質材料の作製とその特性評価, 粉体工学会誌 Vol. 46, No.6, p57-62 (2009).
- 3) 伝熱ハンドブック, 超断熱材から: ドイツ技術者協会, 〈最新〉熱計算ハンドブック, 日本能率協会マネジメントセンター, p Kf2 (1996).
- 4) 高性能超低熱伝導断熱材 TOMBO™ No.4350「ロスリム®ボード H/GH」, ニチアス技術時報, No.2, p16 (2012).
- 5) たとえば中沢, 小泉, 固体の力学, 養賢堂, p236 (1982).
- 6) たとえば香川, 八田, セラミックス基複合材料, アグネ承風社 (1990).

本稿は、日本セラミックス協会の第28回秋季シンポジウム(2015年9月16日～18日, 富山大学)の合同セッション「応力・ひずみ×粉体プロセス→多孔体の機能発現と信頼性向上」にて、産業界からの話題提供として行った招待講演「無機系断熱材における応力・ひずみに関する課題」をベースに再整理したものである。

筆者紹介



佐藤 清

研究開発本部 浜松研究所長
兼 CAE 室長

博士 (工学)

当社の研究開発の基礎的部門を中心に
マネージメント

専門は無機繊維をはじめとする無機系
材料の研究開発

*「TOMBO」はニチアス(株)の登録商標または商標です。

*「ホームマット」、「ロスリム」、「エコラックス」はニチアス(株)の登録商標です。

*「ファインフレックスBIO」はニチアス(株)の商標です。

*「エコフレックス」はSaffil Ltd.の商標です。

*本稿の測定値は参考値であり保証値ではありません。

住宅用ロックウール断熱材

ホームマット®シリーズ



ロックウールちゃん

住宅用ロックウールの定番製品。
お客様の要求性能に応じて、
幅広い製品仕様をご用意しました。

 ニチアス

ホームマットNEO®



ホームマット®

※ホームマットはニチアス(株)の登録商標です。

〈寄稿〉

インプロセス計測による超高分子樹脂の 高性能化・高機能化

群馬大学大学院理工学府 准教授 上 原 宏 樹

1. はじめに

従来、高分子材料の成形加工条件の最適化は、市場で求められる性能および機能为目标として製品主導の技術開発が進められてきた。しかしながら現在のように、技術トレンドの変化に対応して迅速なグレード変更が求められる場合、これまでのように網羅的に加工条件を変えてその物性を測定する方法では、加工条件の決定に手間と時間がかかる。特に、超高分子量樹脂などの特殊材料では、試行錯誤的な最適化ではその分子特性を十二分に引き出して高性能化・高機能化するには限界がある。

本研究では、高分子材料の成形加工の工程で起こっている構造形成と物性発現メカニズムを、高輝度・シンクロトロン放射光源を用いた高時間分解能X線回折測定、および、核磁気共鳴による分子運動性測定を組み合わせたインプロセス計測システムによって詳細に解析することに成功し、試行錯誤的に行っていた従来の成形条件の設定を、個別材料に合わせて最適化できる技術を開発した。

これらの計測技術・成形技術を用いて、分子鎖同士が高度に絡み合った超高分子量ポリエチレン(UHMW-PE)¹⁻⁵⁾あるいはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)⁶⁾を熔融非晶状態から超延伸して高度に分子鎖が配列した構造が得られることを見いだした。また、本研究で開発したインプロセス計測可能な二軸延伸機を実用化することで、大面積膜の高性能化・高機能化も達成し

ている(図1)。このようにして得られたUHMW-PE膜(図2)⁷⁾やPTFE膜⁸⁾は引き裂き強度や引張り強度に優れており、これらの特性を生かした様々な用途展開が可能である。

本稿では、我々が行った超高分子量ポリエチレンならびにポリテトラフルオロエチレンの延伸過程におけるインプロセス計測事例について紹介する^{9, 10)}。

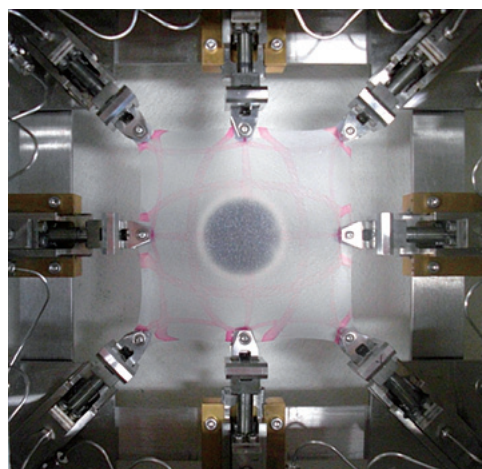


図1 本研究で開発したインプロセス計測用の二軸延伸機⁷⁾。



図2 本技術によって得られた高強度UHMW-PE膜⁷⁾。

2. インプロセス計測

高分子材料の成形過程における構造形成メカニズムの解明は、製品を高性能化・高機能化するにあたって、非常に重要な意味を持っている。しかし、製品開発の現場においては、最終的に得られた成形物の構造から成形過程における構造変化を類推するというアプローチが主流である。一方、インプロセス計測は成形加工過程における構造変化をダイレクトに観察する計測法である。したがって、成形過程で刻一刻と変化する構造を追跡するのに非常に優れた計測手法であると言える。しかしながら、インプロセスで行うため通常の構造解析と比べると計測時間が極端に短く、時間分解能を上げようとすると必然的にS/Nが悪くなるという欠点を併せもっている。そのため、適用可能な測定法としては、X線回折・散乱や光散乱、IRやRaman測定などの分光法に限定される。これは、上述のS/Nの悪さをカバーするため、フーリエ変換によるノイズ低減処理が使えるためである。対象とする構造変化は、昇温融解過程、等温結晶化過程など、ゆっくりと進行する過程における構造解析に主に用いられており、本稿で対象とするような成形過程を観察する場合にはシンクロトロン放射光のような高輝度光源が有効である。

3. 溶融延伸

我々は、これまで、分子量 10^6 以上を有するUHMW-PE重合パウダーを圧縮成形してフィルムを作製し、これを融点以下で超延伸する「重合パウダー延伸」によって高性能フィルムを得る研究を行ってきた^{11, 12)}。この過程で、低倍率に予備延伸したUHMW-PEフィルム（配向試料）を張力下で昇温すると、通常のPEの結晶型（安定相）である斜方晶（Orthorhombic）から中間相である六方晶（Hexagonal）へ転移し、これを再び延伸すると元の斜方晶に戻る事が明らかとなっている（図3の点線）。この六方晶は、ポリエチレンの高圧結晶化において発現する伸び切り鎖結晶と同じなので、この一時通過的な六方晶の生成によって分子鎖絡み合いの解きほぐ

しが進行し、高倍率までの超延伸による高性能化が可能になったと解釈される。ここで、溶融状態（Melt）では分子運動性が高いために一旦分子配向が導入されてもすぐに緩和してしまうが、分子量の極めて大きいUHMW-PEでは緩和時間が非常に長くなるので、溶融状態からでも超延伸することが可能であった¹³⁾。この溶融延伸過程は図3の実線に相当する。

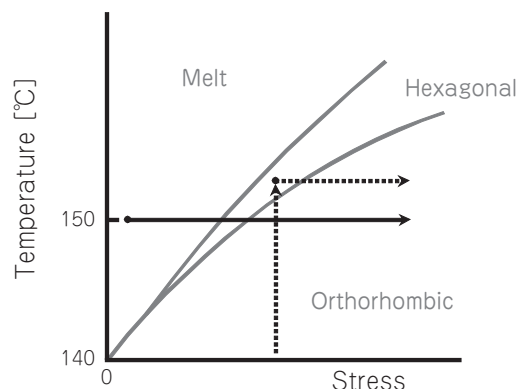


図3 UHMW-PE延伸の相図⁵⁾。点線は「重合パウダー延伸」を示し、実線は「溶融延伸」を示す。

この超延伸過程における相構造変化を観察するために、シンクロトロン放射光源を利用したUHMW-PEの溶融延伸過程におけるインプロセス計測を試みた¹⁾。このために、SPRING-8のBL40B2ビームラインに敷設できるように応力検知機能を備えた延伸装置を自作した。これを用いて、UHMW-PEフィルムを150°Cまで昇温し、60秒間保持した後、この温度を保ったまま約200秒間溶融延伸し、このときの広角X線回折（以下WAXD）像変化と応力変化を同時記録した（図4）。応力測定を行うのは、前述の図3に示した相図との相関を議論するためである。まず、延伸前の温度保持過程におけるWAXD像は、無配向の非晶散乱のみが現れているので、試料が完全融解していることがわかる（①）。変形を始めると、応力が上昇し、すぐに平坦領域に達するが、依然として結晶反射は認められない（②）。すなわち、このひずみ領域では溶融状態での変形がおこっていると言える。なお、このとき、試料はネッキング（くびれ）をおこさず均一変形していた。この応力平坦領域の中間点付近である約160秒後（延伸比

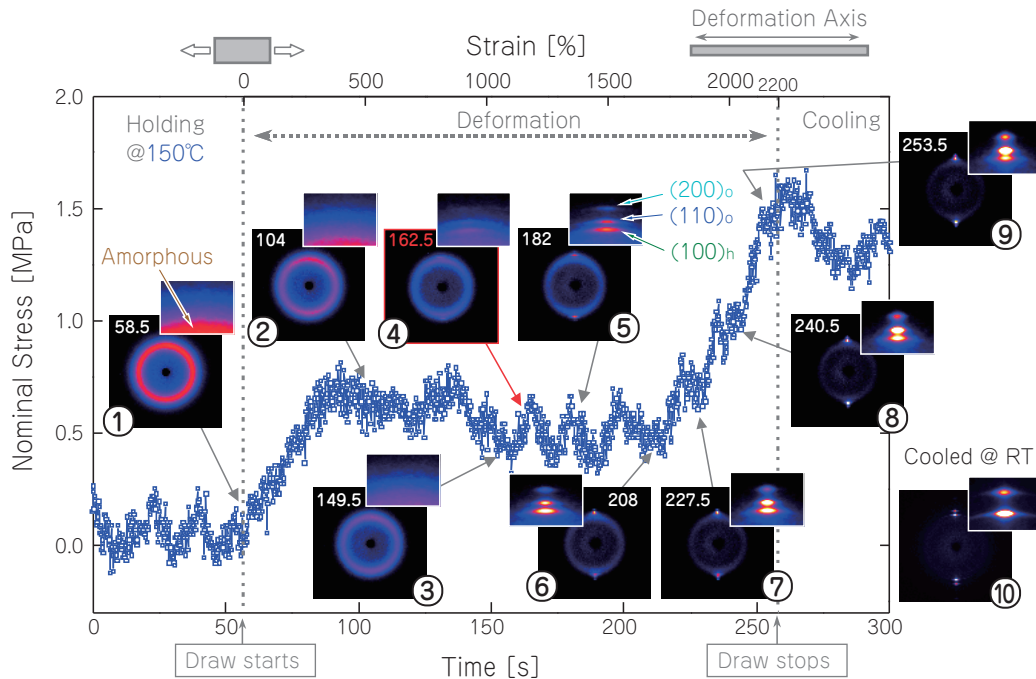


図4 UHMW-PE溶融延伸過程 (150°C) におけるインプロセス計測結果¹⁾。

12倍程度に相当)までは、結晶反射は認められないが(③)、これを過ぎると、アーク状の六方晶(100)_h反射が赤道線方向に出現している(④)。しばらくすると、斜方晶(110)_oおよび(200)_o反射も現れるが(⑤)、応力の上昇は認められない(⑥)。さらに変形が進んで、210秒後になると、応力が急激に上昇し始める(⑦)。このとき、各反射の形状は、アーク状からスポット状へと変化していることがわかる(⑧→⑨)。溶融延伸後、フィルムを室温まで冷却すると、上述のスポット状反射以外に、方位角方向に広がった裾状の反射も観察されている(⑩)。この裾状の反射は、冷却過程で結晶化した折れ畳み鎖結晶に由来しており、溶融延伸過程で生成する結晶成分ではない。これに対して、スポット状反射は伸びきり鎖結晶に対応するものであり、溶融延伸過程で配向結晶化した成分である。実際、室温冷却後の溶融延伸フィルムの電子顕微鏡像は、伸びきり鎖結晶の芯に対して折れ畳み鎖結晶が垂直配列した典型的なshish-kebab構造を示していた。すなわち、冷却取り出し後の試料の構造は必ずしも溶融延伸過程の構造をそのまま反映していないことになる。インプロセス計測の場合、

このような矛盾を生じないので、対象とする高分子材料の結晶化あるいは相転移に関する予備知識がなくとも延伸過程の構造変化を理解することが可能である。これは、この超延伸技術を他の高分子材料に適用する上で、非常に重要な点である。

ここで、変形に伴う各反射の強度変化を比較するために、赤道線(延伸方向に垂直方向)に沿ったプロファイルを切り出した(図5)。延伸開始時では非晶ハローしか観察されないが、赤線で示した延伸時間162.5秒のプロファイルから六方晶(100)_h反射がまず出現し始め、次第にその強度を増している。続いて、斜方晶(110)_oおよび(200)_o反射が出現し、これらの回折強度も延伸比とともに上昇していく。さらに延伸が進んで、応力が急上昇する210秒後付近では、六方晶反射の強度が低下し、代わりに斜方晶反射の強度が急上昇しているのがわかる。このことは、応力上昇の過程で、六方晶から斜方晶への結晶転移が起きていることを意味している。

一方、子午線上(延伸方向に平行方向)の回折パターンからは、無配向非晶成分の挙動に関する情報が得られる。図6に、同様に延伸時間に

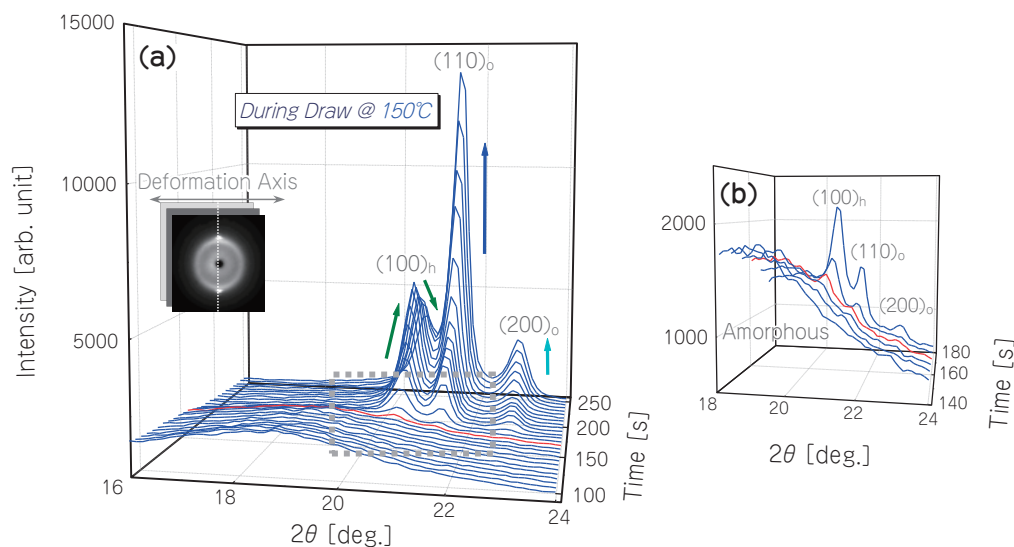


図5 溶融延伸過程（150℃）におけるインプロセスWAXD像（図5）から切り出した赤道線プロファイル変化¹⁾。
(a) 全体像 (b) 点線領域の拡大。赤線のプロファイルは臨界時間162.5秒のデータ。

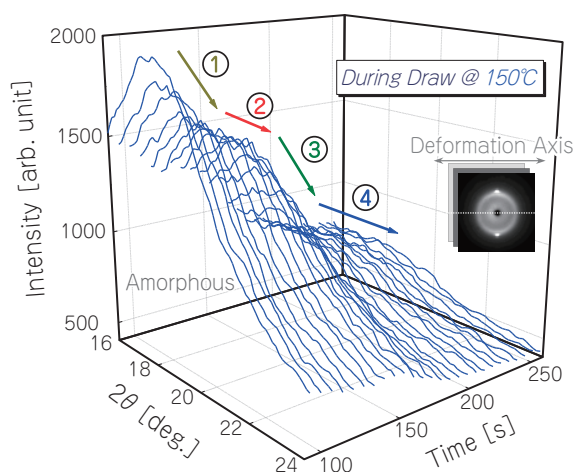


図6 溶融延伸過程（150℃）におけるインプロセスWAXD像（図5）から切り出した子午線プロファイル変化¹⁾。子午線プロファイルは図内に示したWAXD像の点線に沿って切り出した。変化の様子から、①～④の領域に分けられる。

対して子午線プロファイルを重ね書きした。これを見ると、①で示した時間領域では非晶散乱強度が急激に減少し、②の領域では緩やかとなり、③の領域では再び急激になって④の領域で低い値で落ち着くことがわかる。このようなカテゴリー分けは、赤道線プロファイルを各成分に分離・解析した結果ともよく一致していた。図7は、赤道線プロファイル（図5）の非晶散乱、六方晶（100）_h 反射、斜方晶（110）_o 反射、同じ

く（200）_o 反射の積分強度（ピーク面積）を延伸時間に対してプロットしたものである。比較のために、図6の子午線プロファイルから見積もった非晶散乱強度もプロットしてある。なお、斜線部は図4の応力／ひずみ曲線におけるplateau領域を示している。なお、①から④のカテゴリー分けは図6に示したものと同一である。まず、延伸初期では非晶散乱しか認められず、plateau領域の前では、赤道線方向と子午線方向の差が次第に大きくなっているのがわかる。なお、延伸に伴って非晶散乱の積分強度が低下しているのは、延伸によってフィルムの厚さが薄くなるためである。この領域は、図6の子午線強度変化では①の区分けに相当する領域であり、赤道線方向と子午線方向の散乱強度の差の増大は、非晶鎖の配向が進んでいることを意味している。plateau領域に入ると、このような非晶散乱強度の差は同程度で推移しており、この過程は図6では②の領域に相当する。しかしながら、前述したように、plateau領域の中間点付近から六方晶（100）_h 反射が出現し始め、その成長はplateau領域の終了まで続いている。この六方晶の結晶化領域が、③である。その後、延伸応力は急激に立ち上がり始め、それに伴って、斜方晶（110）_o および（200）_o 反射の積分強度が大きくなっていく。この六方晶から斜方晶への結晶転移領

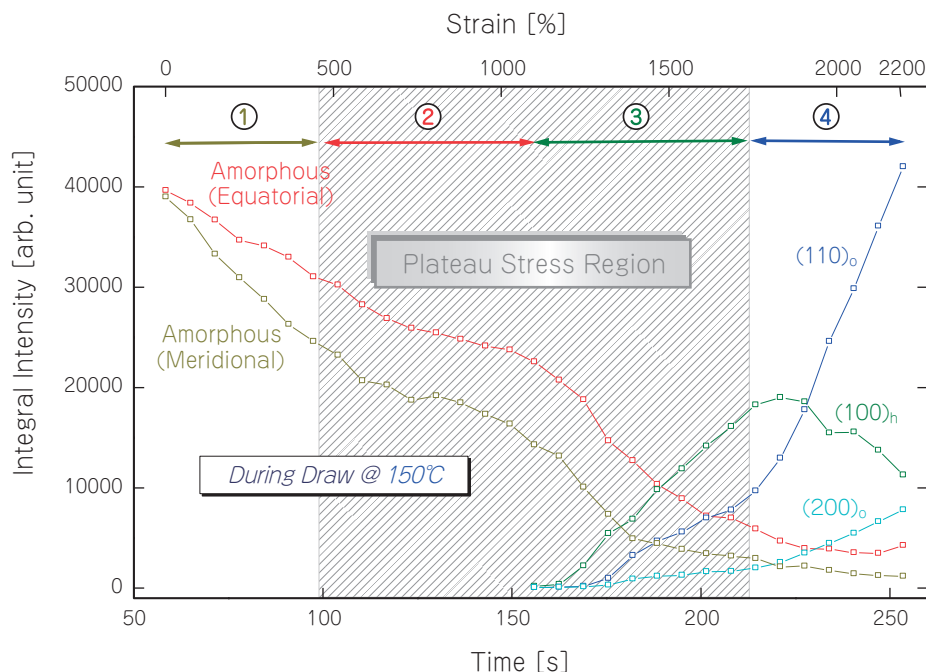


図7 溶融延伸過程（150℃）における各成分の反射強度変化をまとめたもの¹⁾。なお、非晶散乱は図5（赤道線）および図6（子午線）の両方をプロットしてある。斜線部は図4における plateau 応力領域。①～④の領域分けは図6と同じ。

域が④となる。これらのうち、②の領域では、試料の形状変化（細長くなる）から延伸が進んでいることは確認できるものの、非晶鎖の配向化（すなわち赤道線方向と子午線方向の散乱強度の差の増大）は認められなかった。したがって、この変形過程では、分子鎖が滑りながら絡み合いを解きほぐしていると推察される。

4. ふっ素系樹脂への展開

PTFEは、耐熱性、電気絶縁性、低摩擦係数などの優れた特性を兼ね備えているが、溶融粘度が高いために成形性が悪いという短所も併せ持っている。しかしながら、溶融粘度が高いことは、前述のUHMW-PE同様に溶融状態からでも延伸可能であることを意味している。そこで、特に溶融粘度が高いと予想される超高分子量PTFEを試料としてフィルムを作製し、溶融延伸過程における応力／ひずみ曲線を測定して固相延伸のそれと比較した⁶⁾。また、これら延伸過程におけるX線回折像をシンクロトロン放射光源を用いてインプロセス計測し、延伸過程で起こる相構造変化を解析した。さらに、得られた延伸フィルムの力学物性についても、延伸条件の

効果を検討した。

図8にPTFEフィルムを250～370℃の各温度で5分間保持した後、延伸した際に記録した応力／ひずみ曲線を示した。これを見ると、250℃から350℃では温度が高くなるにつれて延伸応力が下がっているが、応力／ひずみ曲線の形はほとんど変わっていない。しかしながら、延伸温度が360℃を超えると、溶融延伸に特有の「応力平坦領域」が観察されるようになる。その後、ひずみの増加とともに配向結晶化に起因する応力上

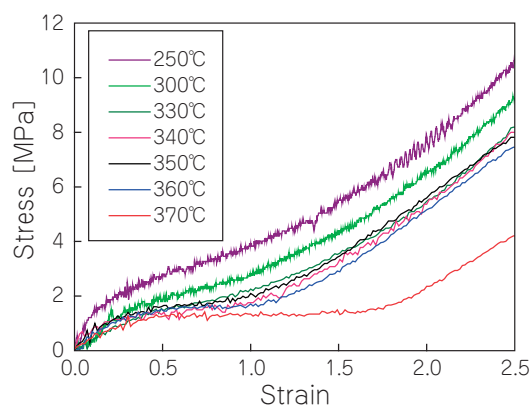


図8 PTFEフィルムを250～370℃で延伸した際に記録した応力／ひずみ曲線⁶⁾。360℃以上では、溶融延伸に特徴的な「応力平坦領域」が観察されている。

昇が観察されている。これらの結果から、PTFEの延伸過程における応力／ひずみ挙動は顕著な温度依存性を示すことがわかる。

そこで、これら熔融延伸と固相延伸における相構造変化を追跡した。図9 (a) および (b) は、それぞれ、固相状態である300℃と熔融状態である370℃で延伸した際の応力／ひずみ曲線と延伸過程の各段階におけるWAXD像を比較したものである。まず、300℃における固相延伸では、延伸開始前はリング状であった(100)反射が延伸ひずみの増大とともに上下の赤道線上に集中していく様子が見える。また、これと同時に、(107)反射および(108)反射が左右の層線上に観察されるようになる。これら一層線反射は、延伸後期における応力の立ち上がりとともにスプリットしており、分子鎖軸方向の乱れが少ない状態で結晶の變形が進行していると言える。

一方、370℃における熔融延伸では、延伸開始前は非晶散乱のみが観察されており、完全熔融状態であることがわかる。延伸開始とともにこの非晶散乱は次第に赤道線上に配向するが、降伏点を過ぎても結晶反射は認められない。その後、応力平坦領域の途中から赤道線上に(100)反射が出現している。これらの挙動は、上述のUHMW-PEの熔融延伸挙動とよく一致している。これらのことから、PTFEの熔融延伸過程においても、非晶鎖の配向結晶化が進行することがわかる。その後、応力平坦領域を過ぎて延伸応力が立ち上がっても、固相延伸で認められた一層

線反射は観察されていない。このことは、熔融延伸の場合には、延伸後期でも依然として分子鎖滑りが起こっていることを示唆している。

このような熔融延伸と固相延伸における構造形成機構の違いは、延伸フィルムの力学物性にも反映されると予想される。そこで、固相状態である25℃、50℃、300℃および熔融状態である370℃の4つの延伸温度を選び、それぞれの温度で3.5倍に延伸したフィルムを作製し、その力学物性を比較した。表1は、これら延伸フィルムの室温で測定した破断強度をまとめたものである。比較のために、延伸過程(ひずみ：1.5)における応力値も載せてある。これを見ると、延伸温度の上昇とともに延伸応力は低下していくが、得られたフィルムの破断強度は逆に大きくなっている。これは、延伸温度が高いものほど延伸応力の低下によって變形がスムーズに進行するためであると考えられる。前述したWAXD像のインプロセス計測結果とあわせて考えると、分子鎖滑りに起因して延伸応力が低減されたことが、熔融延伸において高強度フィルムが得られた理由であると推察される。

表1 各延伸温度で延伸した際のひずみ1.5における延伸応力と得られた延伸フィルム(延伸比3.5倍)の破断強度⁶⁾

延伸温度 (°C)	25	50	300	370
延伸応力 (MPa)	17.9	15.3	4.4	1.3
破断強度 (MPa)	55	60	80	193

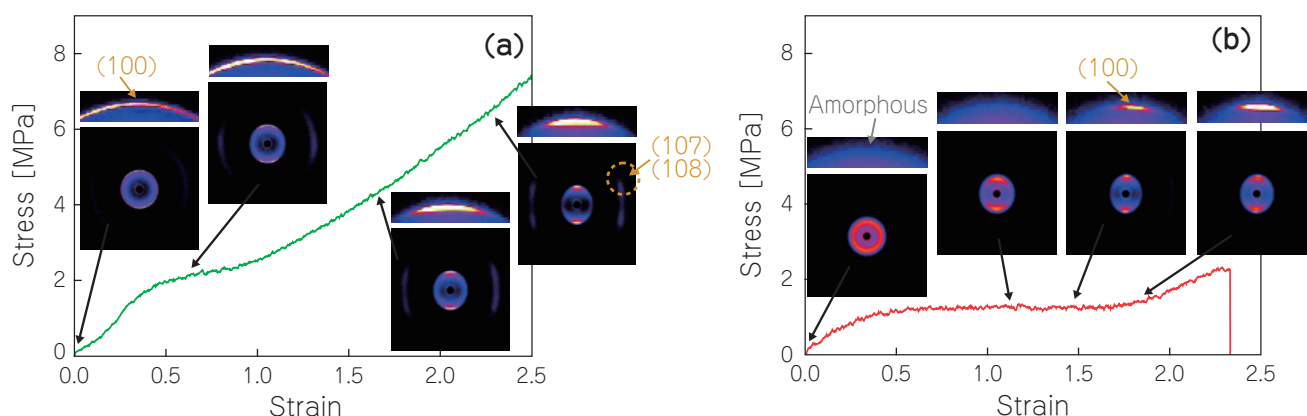


図9 PTFEフィルムを300℃ (a) および370℃ (b) で延伸した際に記録したインプロセスWAXD像と応力／ひずみ曲線の比較⁶⁾。熔融延伸(b)では、応力平坦領域の中間点付近から六方晶(100)反射が出現している。WAXD像の延伸方向は左右方向。

5. 今後の展望

本稿では、UHMW-PEおよびPTFEの溶融延伸過程における配向結晶化挙動が分子鎖絡み合いの解きほぐしに誘起されることをインプロセス計測結果から明らかにしてきた。溶融延伸法においては、分子鎖絡み合い特性が相構造形成およびその後の物性を支配しているので、温度や速度といった延伸条件を様々に変えた際のインプロセス計測を行うことによって、絡み合い解きほぐし過程を最長とする最適延伸条件が見つかる²⁾。最もシンプルな分子骨格を有するPEやPTFEを用いて分子鎖絡み合い特性が溶融延伸に与える影響を見積もることができれば、これを他の結晶性高分子に敷衍して、どの程度の分子鎖の絡み合いが解きほぐされると（あるいは残存すると）、どのような相構造形成が起こるのかが予想できると考えられる。その結果、分子鎖絡み合い特性（解きほぐしの難易や量）が高分子材料の高性能化に果たす役割を時間的な指標として具現化できると考えている。これにより現在の製品開発主導のトライ・アンド・エラー的な成形加工を、狙った構造・物性を自在に発現させる「テーラー・メード」成形加工へと脱皮させる産業技術に発展させることができると期待している。

6. 謝辞

本研究は、群馬大学・山延健教授および攪上将規博士（現・信州大学助教）との共同研究成果である。

本研究に関する実験は、SPRING-8利用課題
2003B0303-NL2b-np, 2004A0159-NL2b-np,
2005A0698-ND-p, 2005A0699-NL2b-np,
2005A0700-NI-np, 2007B1702, 2008A1148,
2008B1989, 2009B1780

において行われた。BL40B2担当の佐々木園博士（現・京都工芸繊維大准教授）および増永啓康博士（現・FSBL担当）に厚く御礼申し上げます。

なお、本研究の一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）産業技術研究助成事業により行われた。

参考文献

- 1) H. Uehara, et al., *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 966-970 (2006).
- 2) M. Kakiage, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 44, 2455-2467 (2006).
- 3) M. Kakiage, et al., *Polymer*, 47, 8053-8060 (2006).
- 4) M. Kakiage, et al., *Polymer*, 48, 7385-7392 (2007).
- 5) M. Kakiage, et al., *J. Phys. Chem. B*, 112, 5311-5316 (2008).
- 6) T. Morioka, et al., *Macromolecules*, 40, 9413-9419 (2007).
- 7) H. Uehara, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2048-2057 (2012).
- 8) H. Uehara, et al., *Macromol. Mater. Eng.*, 299, 669-673 (2014).
- 9) 上原宏樹, 高分子論文集, 64, 525-538 (2007).
- 10) 上原宏樹, *SPRING-8 利用者情報*, 15号 (4), 241-246 (2010).
- 11) H. Uehara, et al., *Macromolecules*, 29, 1540-1547 (1996).
- 12) H. Uehara, et al., *Polymer*, 39, 6127-6136 (1998).
- 13) H. Uehara, et al., *Macromolecules*, 32, 2761-2769 (1999).

筆者紹介



上原 宏樹

群馬大学

大学院理工学府分子科学部門 准教授
高分子学会, 繊維学会, 日本ゴム協会,
プラスチック成形加工学会, 日本放射
光学会などの会員

博士（理学）

主として高分子の固体構造・物性に関
する研究に従事

シール材

Q&A

第2回

Q

一度締め付けたガスケットの再使用は出来ますか？

A

ガスケットを使用されている多くの方々から、よくある質問の一つである。

ガスケットの再使用は一部のガスケットを除き推奨出来ない。

ここで言う再使用とは、締め付けた後のガスケットをフランジから取り外して、もう一度、そのフランジにセッティングし、締め付けて使用する場合である。締め付け後、気密試験や運転中に発生した微量な漏えいを止めるために再度締め付け（増し締め）を行い、継続して同じガスケットを使用する場合とは異なる。

ガスケットがシール材として機能するためには、次の2点を満たさなければならない。

- ①フランジ面とガスケット面を馴染ませて、接触面からの漏えい（接面漏れ）を防ぐこと（図1）。

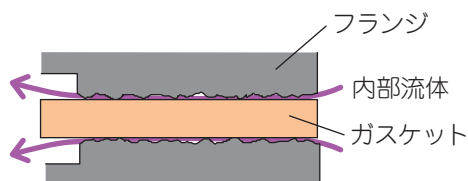


図1 接面漏れ

- ②密度を高めて緻密にし、ガスケット内部から浸透する漏えい（浸透漏れ）を防ぐこと（図2）。

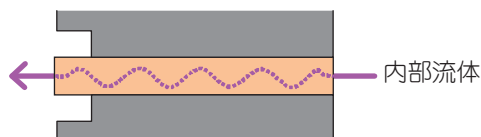


図2 浸透漏れ

ここでガスケットの再使用と大きく関わってくるのは①の接触面からの漏えいを防ぐことである。

フランジ面は一見平滑になっていると思われているが、ミクロで見ると切削加工や使用によって微小なキズや凹凸が存在している。ガスケットは締め付けることによって、このフランジ面のキズや凹凸に追従して変形する（図3）。

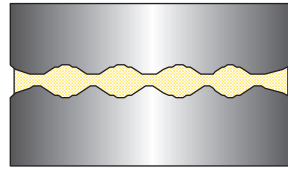


図3 ガスケット締め付け時

こうしてフランジ面と馴染むことにより接触面からの漏えいを防いでいるが、一度締め付けたガスケットは、フランジ面に合わせて塑性変形しているため、開放しても完全には元の形状に戻らない（図4）。

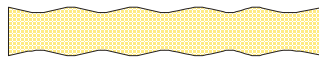


図4 取り外したガスケット

この状態のガスケットを再びフランジにセッティングして、締め付けを実施した場合、ガスケットは塑性変形しているため凹凸に対する追従性が低下しており、ガスケットとフランジ面の間に微小な隙間が生じる。この微小な隙間は流体の通り道となり、結果として接触面からの漏えいにつながる可能性がある（図5）。

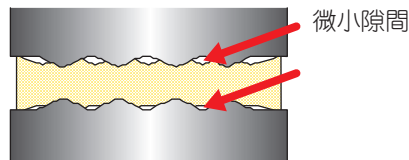


図5 微小隙間が生じる

なお、ジョイントシートガスケットなどの軟質ガスケットのみならず、うず巻形ガスケットやメタルジャケットガスケットなどのセミメタルガスケットも同様に塑性変形するため、再使用は出来ない。

再使用が可能なガスケットは、金属材料を断面八角形に製作したオクタゴナル形リングジョイントガスケットである。外観上特に異常がみられなければ、フランジ面とガスケット面を使用前に金属面同士を摺り合わせて、より平滑な面に仕上げて十分に接触することが確認出来た場合のみ、再使用が可能となる。

このように、ガスケットの再使用は、漏えいのリスクを高めてしまう可能性があり、再使用が可能なガスケットでも確認しなければならない条件がある。

漏えいによるリスクを低下させるためにも、可能な限り新しいガスケットの使用を勧める。

* 本稿は、月刊トライボロジー誌(2014年5月号)に掲載された記事に一部加筆修正を加えたものです。

トピックス

ニチアスECO-HOUSE オープニングセレモニー



2015年12月2日マレーシア工科大学（UTM）においてUTM、広島大学関係者出席のもと、ニチアスECO-HOUSEのオープニングセレモニーが行われました。

弊社はCSR活動の一環として、広島大学 大学院国際協力研究科の久保田准教授とUTMの間で進められているマレーシアの都市住宅の省エネ化プロジェクトに対して研究助成と技術協力を行っています。ニチアスECO-HOUSEはこの支援によりUTMのキャンパス内に新設された実証実験住宅です。

マレーシアの中間層が居住する都市住宅は、熱容量の大きいレンガ造りのテラスハウスが大半を占め、冷房に消費されるエネルギー量が増大しています。本プロジェクトは、このようなテラスハウスを既存のまま改修し、低コストで省エネ化を図ることで人々の暮らしを豊かにすることを目標としています。オープニングセレモニーには現地メディアも取材に訪れ、活発な質疑応答が行われました。

実際のテラスハウスを模したニチアスECO-HOUSEによる省エネルギー改修実証実験により、本プロジェクトのさらなる進展が期待されます。

なお、本プロジェクトについてはニチアス技術時報No.368（2015年1号）にてご紹介しております。また今後の成果についても本誌にて掲載の予定です。



ニチアス ECO-HOUSE



記念プレート



記者会見に答える弊社武井社長

マレーシア 国際会議 (SiA2015) でニチアス製品を展示

2015年11月24日～26日にかけて、マレーシア工科大学において、建築環境、熱帯およびその土地特有の建築における持続可能性に焦点を当てた国際合同会議 The International Conference of SENVAR-INTA-AVAN (SiA2015) が開催されました。同会議では日本や東南アジアを代表する著名な学者、建築家による講演や学術発表が行われ、マレーシアのみならずシンガポール、パキスタン、フィリピン、バングラディシュ、ナイジェリアなど多国にわたる参加者により、将来の熱帯、東南アジアにおける建築について活発な論議が交わされました。

弊社は、断熱材、耐火被覆材、フロア材の展示を行いました。また26ページで紹介したニチアス ECO-HOUSEの見学会も実施され、各国の技術者より弊社の技術について高い関心が寄せられました。なお弊社は、同会議のスポンサーとして開催の支援をさせていただきました。

[工業製品事業本部 海外営業部]

学会発表

〈第20回高分子分析討論会〉

2015年10月27日～28日につくば国際会議場において日本分析化学会 高分子分析研究懇談会主催の第20回高分子分析討論会が開催されました。本会は高分子分析・特性解析全般に関する討論会で、各種分析手法による高分子の分析・キャラクタリゼーションに関する基本原理、手法開発、解析実例などについて活発に論じられています。今回ポスター発表86件・参加者約350名で例年同様、盛況でした。

弊社からは、EPDMパッキンの劣化解析について、これまであまり例のない熱分解GC/MSを用いた分析事例を報告しました。新たに得られた知見に対して多くの方に興味をもっていただき、有意義な議論ができました。今後も一層の技術蓄積を行い、よりよい製品開発に貢献していきます。

[研究開発本部 分析解析室]

展示会出展情報

展示会名
enex2016 第40回地球環境とエネルギーの調和展
日 時
2016年1月27日(水)～29日(金)
場 所
東京ビッグサイト 東1・2ホール
発表・展示内容
弊社の「断つ・保つ」技術の中核である断熱材を中心とした省エネ製品を展示します。高性能低熱伝導率断熱材「ロスリム®ボード」を中心に、「ロックウール MG 製品」、「ファインレックス BIO™」、「エネサーモ®」、「パイロジェル™」、各種断熱板を展示する予定です。 また、1月29日(金)には「未利用エネルギーの有効活用技術セミナー」にて弊社の製品を用いた省エネ効果に関する発表も予定していますので、ぜひご来場ください。

「ロスリム」、「エネサーモ」はニチアス(株)の登録商標です。「ファインレックスBIO」はニチアス(株)の商標です。「パイロジェル」はASPEN AEROGELS, INC.の商標です。

ガスケットのお悩みは これで解決します!



いつでも、どこでも
その場で解決!

ガスケット NAVI

※特許・商標出願中

パソコンから

ガスケット NAVI

検索

**スマートフォン・
タブレットから**

● iPhone・iPad をご利用の方は AppStore から
● Android をご利用の方は Google play から

※一部の機種では、本サービスをご利用いただけない場合があります。
※「ガスケットナビ」はニチアス(株)の登録商標です。



ニチアス

「ニチアス技術時報」《2015 年目次総録》

2015/1 号 通巻 No. 368

- 〈巻頭言〉 新年雑感
- 〈特別企画〉 グローバルに展開するニチアスの海外製造拠点
- 〈紹介〉 近年のニチアスグループの海外活動について
- 〈解説〉 海外向け耐火被覆材 TOMBO™ No.5520「MAKIBEE™」 —シンガポールでの施工例—
- 〈寄稿〉 高温多湿気候下の都市住宅を対象としたパッシブクーリングによる省エネ改修手法の開発 —ニチアス・エコハウスによる実証研究への期待—
- 〈技術レポート〉 ロックウールの繊維化技術
- ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術（前編） — PFA チューブ通水液のパーティクル測定 —

2015/2 号 通巻 No. 369

- 〈お知らせ〉 平成 25 年「省エネルギー基準」が完全施行
- 〈技術レポート〉 原子力関連設備向けゴムガスケット評価法の検討 —高耐久性 EPDM『EP-176』の圧縮永久ひずみ特性—
- 〈寄稿〉 最近の材料研究で活用される X 線マイクロトモグラフィ技術
- 〈技術レポート〉 ふっ素樹脂製品におけるクリーン化技術（後編） — PFA チューブ通水液の微量 TOC と超微量金属測定—
- 〈紹介〉 ニチアスの知的財産活動

2015/3 号 通巻 No. 370

- 〈特別企画〉 ニチアスの省エネ戦略
- 〈寄稿〉 住まいの断熱と健康
- 〈製品紹介〉 平成 25 年基準に対応した住宅用ロックウール断熱材「ホームマット®」, 「ホームマット NEO®」
- 〈技術レポート〉 繊維系断熱材の高温多湿下における変化
- 〈紹介〉 省エネ・環境に配慮した「ホームマット®」新工場

2015/4 号 通巻 No. 371

- 〈新製品紹介〉 耐高温蒸気性パーフロログム TOMBO™ No.2675-S「ブレイザー® Oリング-S」
- 〈技術レポート〉 断熱材低熱伝導化のためのふく射散乱材設計技術
- 〈解説〉 空調効果を最大限に活かす断熱材
- 〈製品紹介〉 非金属製伸縮継手 TOMBO™ No.9999-NA「NA ベロー Q®」
- 〈連載〉 シール材 Q&A（第 1 回）

次号 2016/2 号 通巻 No. 373 は 2016 年 4 月発行予定です。



ニチアス株式会社

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

【東日本地区】

札幌支店	TEL (011) 261-3506
苫小牧営業所	TEL (0144) 38-7550
仙台支店	TEL (022) 374-7141
福島営業所	TEL (0246) 38-6173
日立営業所	TEL (0294) 22-4321
鹿島支店	TEL (0479) 46-1313
宇都宮営業所	TEL (028) 610-2820
前橋営業所	TEL (027) 224-3809
千葉支店	TEL (0436) 21-6341
東京支社	TEL (03) 4413-1191
横浜支店	TEL (045) 508-2531
新潟営業所	TEL (025) 247-7710
山梨営業所	TEL (055) 260-6780

【中部地区】

富山営業所	TEL (076) 424-2688
若狭支店	TEL (0770) 24-2474
静岡支店	TEL (054) 283-7321
浜松営業所	TEL (053) 450-2200
名古屋支社	TEL (052) 611-9200
豊田支店	TEL (0565) 28-0519
四日市支店	TEL (059) 347-6230

【西日本地区】

京滋支店	TEL (0749) 26-0618
大阪支社	TEL (06) 6252-1371
堺営業所	TEL (072) 225-5801
神戸営業所	TEL (078) 381-6001
姫路支店	TEL (0792) 89-3241
岡山支店	TEL (086) 424-8011
広島支店	TEL (082) 506-2202
宇部営業所	TEL (0836) 21-0111
徳山支店	TEL (0834) 31-4411
四国営業所	TEL (0897) 34-6111
北九州営業所	TEL (093) 621-8820
九州支社	TEL (092) 739-3639
長崎支店	TEL (095) 801-8722
熊本支店	TEL (096) 292-4035
大分営業所	TEL (097) 551-0237
鹿児島営業所	TEL (099) 257-8769

本社 〒104-8555 東京都中央区八丁堀1-6-1

・基幹産業事業本部	TEL (03) 4413-1121
工事業部	TEL (03) 4413-1124
基幹製品事業部	TEL (03) 4413-1123
プラント営業部	TEL (03) 4413-1126
・工業製品事業本部	TEL (03) 4413-1131
海外営業部	TEL (03) 4413-1132
・高機能製品事業本部	TEL (03) 4413-1141
・自動車部品事業本部	TEL (03) 4413-1151
海外営業課	TEL (03) 4413-1155
・建材事業本部	TEL (03) 4413-1161

研究所

・浜松 ・鶴見

工場

・鶴見 ・王寺 ・羽島 ・袋井 ・結城

海外拠点

・インドネシア ・マレーシア ・シンガポール ・ベトナム
・タイ ・中国 ・インド ・カタール ・チェコ ・メキシコ