

耐高温蒸気性に優れた新規架橋構造の開発

研究開発本部 浜松研究所 清水 智也

1. はじめに

蒸気はエネルギー産業や化学産業など多岐にわたる分野で使用されている。これら蒸気が流れる配管や装置では、蒸気が外部に漏れるのを防ぐためにゴムOリングなどのシール材が使われている。近年、蒸気の使用温度が上がり、使用されるシール材にも300℃以上の耐高温蒸気性が求められるようになってきた。このようなケースでは、テトラフロロエチレン（TFE）とパーフロロアルキルビニルエーテル（PAVE）の共重合体であるパーフロロエラストマー（以下、FFKM）製のシール材が用いられているが、FFKM製のシール材でも耐高温蒸気性は十分ではなく、更なる改善が求められている。

これまで当社ではトリアジン環架橋触媒などFFKMの架橋に関する研究開発¹⁾に積極的に取り組んできた。その中で耐高温蒸気性の高い架橋構造にも取り組んでおり、今回300℃以上の耐高温蒸気性を有する新規の架橋剤を開発し、TOMBO™ No2675-S2「ブレイザー® Oリング-S2」として上市した。本稿では、耐高温蒸気性を向上させるための架橋構造に関する開発例を報告する。

2. FFKMの架橋構造とその設計方針

FFKMは図1に示すように主鎖中に不飽和結合や炭素-水素結合を含まないため、硫黄やパーオキサイドなどを使った通常の方法では主鎖同士

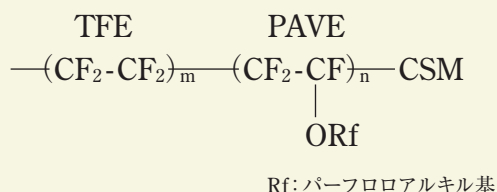


図1 FFKMの構造（CSM：キュアサイトモノマー）

を架橋させることが困難であり、そのままではゴム製品として使用できない。そこで、FFKMにはニトリル基（CN）やヨウ素（I）、臭素（Br）などを持った架橋反応が可能な部位（以下、CSM）が導入されている。このCSMと架橋触媒や共架橋剤とを反応させて誘導した架橋構造が耐熱性や耐高温蒸気性などの特性を決めている。代表的なCSMの種類と架橋構造、耐熱・耐蒸気目安温度を表1に示す。

表1 FFKMの架橋構造と耐熱、耐蒸気目安温度

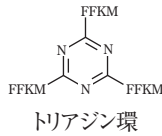
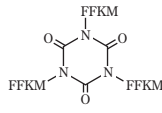
CSM	架橋方法	架橋構造	耐熱目安	耐蒸気目安
CN	架橋触媒 [リン、スズ化合物]	 トリアジン環	320℃	100℃
I, Br	パーオキサイド	 トリアリルイソシアヌレート	200℃	200℃
		$\text{FFKM-CH=CH-(CF}_2\text{)}_x\text{-CH=CH-FFKM}$ フッ化ジエン	280℃	280℃

表1からわかるように、トリアジン環架橋は耐熱性が高いが、100℃程度の耐蒸気性しか有していない。一方、フッ化ジエン架橋は高い耐熱性と耐蒸気性を有しているが、300℃には達していない。

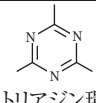
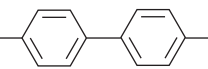
300℃を超える耐高温蒸気性を有するFFKM製シール材を開発するためには、新しい架橋構造が必要である。このような架橋構造を設計するには、①耐高温蒸気性に優れた架橋構造、②架橋剤とFFKMとの架橋効率を考慮しなければならない。架橋効率については、架橋剤同士の副反応やFFKMへの分散性を考慮する必要もある。

3. 耐高温蒸気性に優れた架橋構造の設計

耐高温蒸気性に優れた架橋構造を設計するにあたり、考えられる全ての架橋構造を検討すると膨大な時間とコストがかかる。そこで、コンピューターを使った反応シミュレーションによって、耐高温蒸気性の高い架橋構造のスクリーニングを行った。設計した架橋構造のモデル化合物と蒸気、すなわち水分子が反応するのに必要な活性化エネルギーを、分子軌道計算によって求めた。活性化エネルギーが大きいほど蒸気との反応が起こりにくく、耐高温蒸気性の高い架橋構造であると言える。

FFKMとの架橋反応性や耐蒸気性、耐熱性を考慮し、高い耐熱性と耐蒸気性をもつフッ化ジエンのビニル基を全てフッ素置換した構造Aと、構造Aにベンゼン環を導入した構造Bについてシミュレーションを行った(表2)。また、ベンチマークとして蒸気に弱いトリアジン環、現状において300℃に近い耐高温蒸気性を有するフッ化ジエンのシミュレーションも併せて行った。計算結果を表2に示す。構造Aはフッ化ジエンよりも活性化エネルギーが低く、耐高温蒸気性が劣ると予想された。これに対し、構造Bはフッ化ジエンよりも活性化エネルギーが高く、耐高温蒸気性が高いと予想された。そこで構造Bの基本構造をもつ架橋剤を合成し実証実験を行った。

表2 耐蒸気性シミュレーション結果

架橋構造	活性化エネルギー [kcal/mol]
 トリアジン環	17
$-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}-$ フッ化ジエン	35
$-\text{CF}=\text{CF}-(\text{CF}_2)_6-\text{CF}=\text{CF}-$ 構造A	32
$-\text{CF}=\text{CF}-$  $-\text{CF}=\text{CF}-$ 構造B	45

4. 実証実験方法

4.1 試料の調製

4.1.1 コンパウンド

CSMにヨウ素を含有するFFKMと反応開始剤であるパーオキサイド、新規に設計、合成した架橋剤、またはベンチマークの架橋剤であるフッ化ジエンをオープンロールで20分間混練してコンパウンドを作製した。

4.1.2 試験体

コンパウンドを金型に投入し、190℃の熱プレスを行って、Oリング(AS568-214)を作製し試験体とした。

4.2 特性評価

FFKMを高温蒸気用のシール材として使用するためには、架橋構造の耐高温蒸気性と一定以上の架橋密度を両立する必要がある。架橋構造の耐高温蒸気性が高くても架橋密度が低いと機械強度やシール性が低く、シール材として使用できない。そこで、架橋構造の耐高温蒸気性と架橋密度を評価した。

4.2.1 耐高温蒸気性

耐高温蒸気性の評価には飽和蒸気暴露前後で

の重量膨潤率の変化率（式（1））を用いた。この評価では重量膨潤率の変化率が小さいほど耐高温蒸気性が高いことを示す。

耐圧容器（耐圧硝子工業製）に飽和蒸気になる量以上の水と試験体を入れ（図2），300℃のオーブンで40時間加熱することで飽和蒸気に暴露前後の重量膨潤率を測定した。

$$\text{膨潤変化率}[\%] = (\text{蒸気暴露後の重量膨潤率}[\%] - \text{暴露前の重量膨潤率}[\%]) / \text{暴露前の重量膨潤率}[\%] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

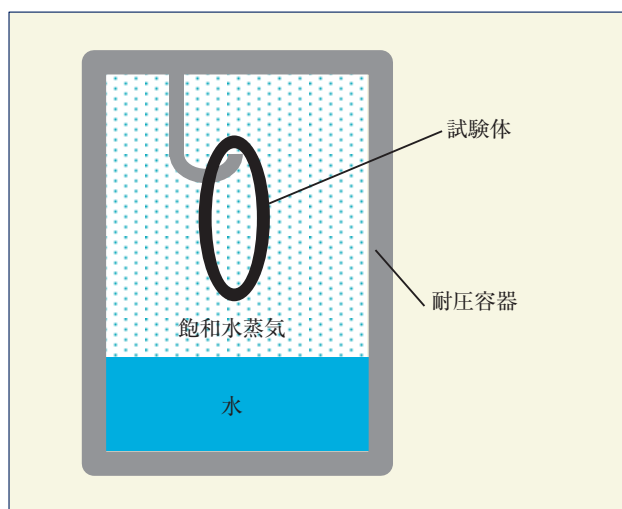


図2 耐高温蒸気試験

4.2.2 架橋密度

架橋密度は重量膨潤率で評価した。試験体を約10mm長さにカットし、フロリナートFC-3283（スリーエムジャパン製）に60℃で平衡膨潤に達するまで浸漬し、重量を測定した。浸漬前後の重量より、下記式（2）にて重量膨潤率を算出した。重量膨潤率が小さいほど架橋密度が高いことを示している。

$$\text{重量膨潤率}[\%] = (\text{浸漬後の重量}[\text{g}] - \text{浸漬前の重量}[\text{g}]) / \text{浸漬前の重量}[\text{g}] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

5. 実証実験結果

シミュレーション結果より新規構造Bは、300℃の耐蒸気性を達成できる可能性があることが示

唆された。そこで、構造Bを誘導できる架橋剤として4,4'-ビス（トリフロロビニル）ビフェニル（以下、FB-S）を合成し（図3），架橋構造の耐高温蒸気性、架橋効率を検証した。

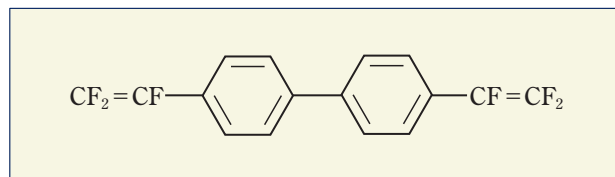


図3 FB-Sの構造

5.1 耐高温蒸気性

FB-Sで架橋させたFFKMとベンチマークとしてフッ化ジエン（1,6-ジビニルパーフロロヘキサン）で架橋させたFFKMの耐高温蒸気性を評価した結果を図4に示す。FB-Sで架橋させたFFKMは蒸気暴露前後での膨潤変化率が小さく、シミュレーション通り、フッ化ジエン架橋よりも耐高温蒸気性に優れた架橋構造であることがわかった。

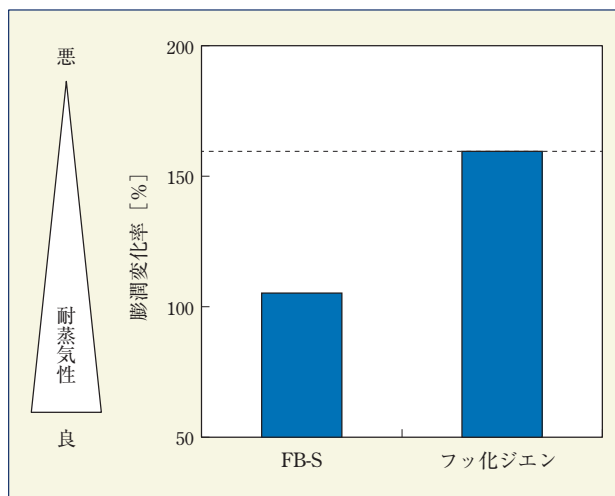


図4 FB-Sの耐高温蒸気性評価結果 300℃×40hr

5.2 架橋効率

FB-Sとフッ化ジエンで架橋させたFFKMの架橋密度を評価した結果を図5に示す。FB-Sはフッ化ジエンよりも重量膨潤率が大きく、架橋密度が低かった。添加量や架橋反応条件の検討においても架橋密度は向上せず、架橋効率が低かった。したがってFB-Sで架橋したFFKMは、耐高温蒸気性は優れるが、シール材として使用する場合、機械強度やシール性が低くなると考えられる。

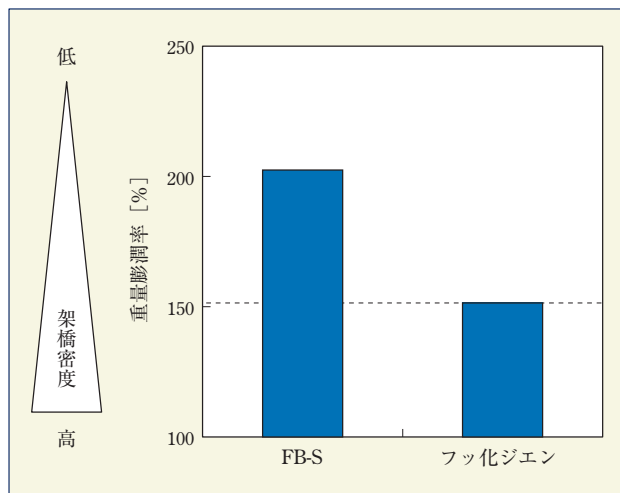


図5 FB-Sの架橋密度測定結果

5.3 架橋効率低下の原因

FB-Sの架橋効率が低くなった原因を調査した。FB-Sの反応部位であるトリフロロビニルベンゼンは熱によって環化反応²⁾することが知られている。FB-Sはトリフロロビニルベンゼンが2つつながった構造なので、熱による自己重合反応が優先し、架橋効率が低くなったと考えられる(図6)。

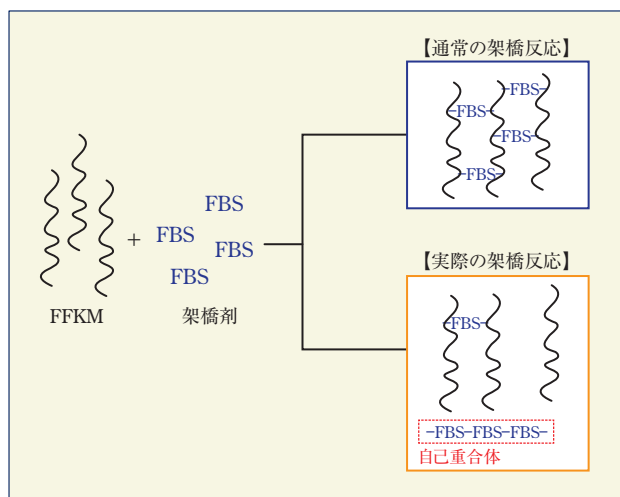


図6 FB-Sの架橋スキームの推定図

そこで、FB-Sの自己重合反応の確認を行った。フッ化エチレンまたはFB-Sと反応開始剤であるパーオキサイドをジメチルスルホキシドに溶かし、190℃で5分間加熱した。加熱後、NMR測定により未反応フッ化エチレンまたはFB-Sの量を定量する事で、反応率を算出した。結果を図7に示

架橋剤	0 min	5 min	反応率
フッ化エチレン			10%
FB-S			50%

図7 FB-Sの自己重合性

す。フッ化エチレンは加熱後もほぼ透明なのに対し、FB-Sは自己重合反応によってジメチルスルホキシドに溶解しない重合物が生成し、溶液が白濁した。また、NMR定量によっても、50%のFB-Sが自己重合反応によって消費されている事がわかった。

以上のことからFB-Sは、FFKMとの架橋反応以外に、自己重合反応も起こっており、架橋密度が低くなったと考えられる。

架橋効率を向上させるためには、架橋剤の副反応である自己重合や分散性を考慮する必要がある。

6. 架橋効率向上の検討

架橋効率を向上させるには二つの方法が考えられる。一つ目は自己重合を抑制する方法、二つ目は架橋剤とFFKMの親和性を向上させ、架橋剤を均一に分散させる方法である。

一つ目の自己重合を抑制する方法として、立体障害により自己重合を抑制する構造の架橋剤を設計し、FB-Sの反応部位であるトリフロロビニルベンゼンのα位に立体障害が期待できるトリフロロメチル基(CF₃)を導入した架橋剤4,4'-

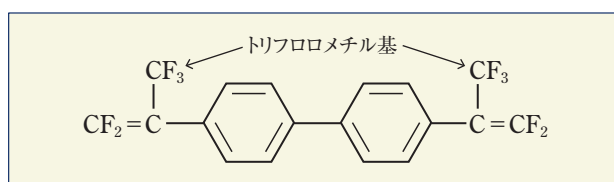


図8 TM-Sの構造

ビス（ペンタフロロイソプロペニル）ビフェニル（以下、TM-S）を合成した。

二つ目のFFKMと架橋剤の親和性を向上させる方法として、架橋剤とFFKMのフッ素含有量の差を小さくする構造の架橋剤を設計し、FB-Sのベンゼン環の間にパーフロロアルキル基を導入した架橋剤1,6-ビス[4-(トリフロロビニル)フェニル]ドデカフロロヘキサン（以下、RF-S）を合成した。

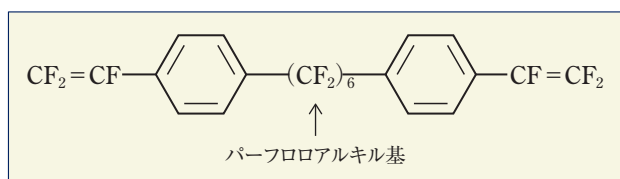


図9 RF-Sの構造

TM-S、RF-Sで架橋させたFFKMの架橋密度を評価した結果を図10に示す。RF-Sの架橋密度はベンチマークとしたフッ化ジエンと同等の架橋密度であったが、TM-Sは架橋密度が逆に低下した。

TM-Sの自己重合性について図7と同様の方法で検証した結果、狙い通り自己重合反応が抑制されることを確認した。しかし、立体障害によってFFKMとの架橋反応性も低くなり、結果として架橋効率が低下したと考えられる。

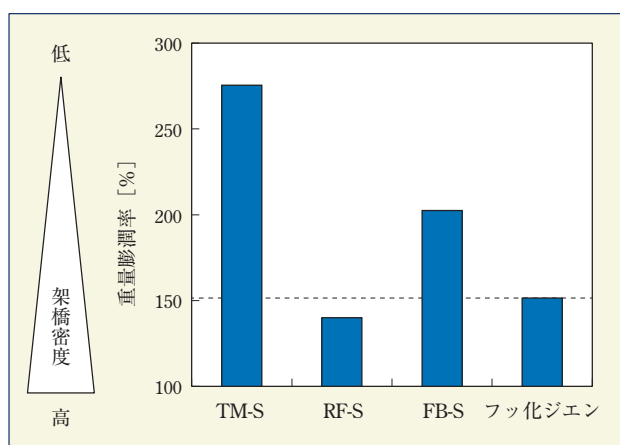


図10 TM-S、RF-S架橋密度評価結果

次に、架橋効率が向上したRF-Sの耐高温蒸気性を評価した結果を図11に示す。RF-S架橋FFKMはフッ化ジエン架橋FFKMよりも耐高温蒸気性が

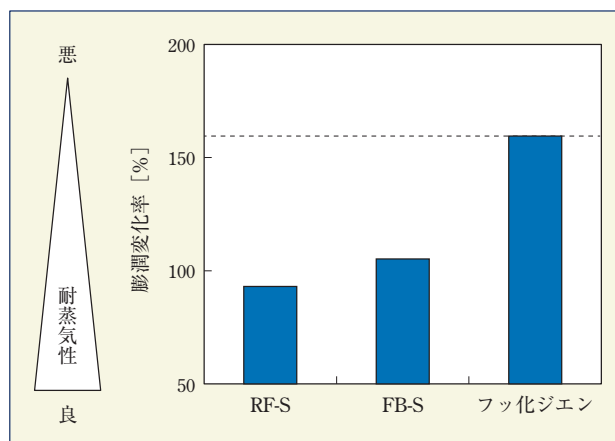


図11 RF-S耐高温蒸気性評価結果 300℃×40hr

良好な結果になった。このことからRF-S架橋FFKMは300℃蒸気でも使用可能であることが示唆された。

架橋密度を向上させることができたRF-Sの親和性について、FFKMが溶解する（親和する）溶剤（フロリナートFC-3283／スリーエムジャパン製）と架橋剤の溶解性を目視で確認した。親和性の評価結果を図12に示す。自己重合によって架橋密度の低かったFB-Sはほとんど溶けないのに対し、RF-Sは溶けやすく親和性が改善していることが確認できた。以上のことから、RF-Sは均一に分散するため、FFKMとRF-Sの反応点同士が近づきやすくなり、架橋効率が高くなったと考えられる。

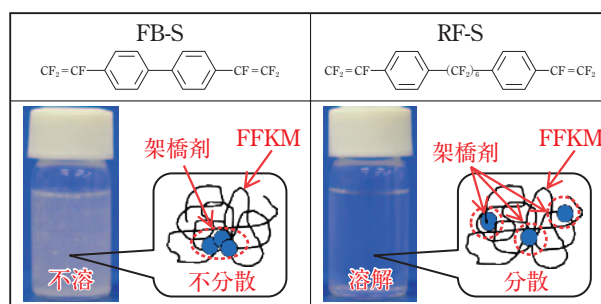


図12 RF-Sの親和性検証結果

以上の結果より、架橋効率を向上させるために、架橋剤同士の副反応やFFKMへの分散性を考慮し、フッ素含有量を増やした架橋剤RF-Sを開発した。

RF-Sを使用することで300℃を超える耐高温蒸気性を有するFFKM製シール材の開発が可能となった。

7. お わ り に

本稿では、架橋剤の骨格に芳香環やパーフロアルキル基を導入することによって耐高温蒸気性と架橋効率を両立した新規の架橋剤（特許出願中）について報告した。当社のような加工メーカーでは、ポリマーを設計することは困難である。しかし、架橋剤の設計、合成技術に取り組んだことによって、使用できるポリマーの選択肢が広がり、独自の差別化製品の開発が可能となった。

半導体製造装置や化学プラントなどにおけるシール材のニーズは、今後もますます過酷かつ多様化すると推測される。これに対し、架橋剤設計という基盤技術で貢献できるようさらに研究開発を進めていく所存である。

参 考 文 献

- 1) ニチアス技術時報 2013年3号 No.362
- 2) Alexandru D. Asandei, Robert A. Weiss, Isaac W. Moran, Yanhui Chen, Gobinda Saha *Polymer Preprints* 2004, 45 (1), 1010

筆 者 紹 介



清水 智也

研究開発本部 浜松研究所
ゴム製品の研究開発に従事

新開発の
オリジナル架橋剤の成果

誕生

320°Cの実力

耐蒸気性パーフロロエラストマー

ブレイザー® オリジナル-S2

ニチアス

NEW

※「ブレイザー
BLAZER」はニチアス(株)の登録商標です。