

〈技術レポート〉

耐熱水用 EPDM ゴムガスケット

浜松研究所 シール材分野 中野 光行
糸井 克豊

配管用フランジや各種機器用に多種多様なシール材が使用されており、特にゴム系シール材は原料ゴムのもつ柔軟でなじみやすいという特徴及び種々の形状に成型できるという利点を生かして、様々な産業分野でシート、Oリング、成型品等の形で使用されてきた。しかし最近、使用条件がますます厳しくなるにしたがい、さらなる性能の向上が要求されるようになってきている。その中でも特に要求の多い耐熱水用EPDMゴムガスケットについて検討を行い、新しい製品を開発したので報告する。

1. はじめに

弊社では、従来より配管用フランジや各種機器用に、表1に示すような多種多様なシール材を提供してきた。この中で、ゴム系シール材は原料ゴムのもつ柔軟でなじみやすいという特徴及び種々の形状に成型できるという利点を生かして、様々な産業分野でシート、Oリング、成型品等の形で使用されている。

表1 シール材 (ガスケット)

名称	構成	材料	具体的な例
ソフト ガスケット	単体	ゴム, PTFE	ゴムシート, Oリング PTFEシート
	複合	繊維+ゴム	ジョイントシート
	組合せ	PTFE, ゴム	PTFE被覆 ガスケット
セミメタリック ガスケット	組合せ	耐熱性フェルト, 膨張黒鉛, PTFE+金属	うず巻形 ガスケット メタルジャケット
メタル ガスケット	単体	金属	メタルOリング, メタルCリング, 金属平形 ガスケット

本稿では、最近の厳しい使用条件に対応して性能の向上が要求されている耐熱水用ゴムガスケットについて、新しい製品を開発したので報告する。

2. ゴムの種類

合成ゴムは、1918年にドイツでジメチルプタジエンゴムが開発されて以来、数多くの種類が開発され、タイヤや建築用、工業用、自動車用等、種々のゴム製品に用いられている。この中で、シール材に用いられる代表的なゴムとしては表2に示すようなものが挙げられる。

これらのゴムのうち、EPDMは図1に示すようにエチレンとプロピレンの共重合体に架橋を容易にするための第3成分として非共役ジエン（図1では5-エチリデン-2ノルボルネン）を共重合させた構造をしており、エチレンとプロピレンの比率、第3成分の種類と量、分子量分布等が異なる多く

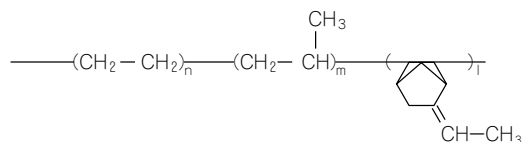


図1 EPDMゴムの構造

表2 シール材に用いられる代表的なゴム材料

ゴムの種類	天然ゴム	スチレンゴム	ニトリルゴム	水素添加 ニトリルゴム	クロロプレン ゴ ム	ブチルゴム	エチレン プロピレンゴ ム	シリコン ゴ ム	ふっ素ゴム
略 号	NR	SBR	NBR	HNBR	CR	IIR	EPDM	VMQ	FKM
原料ゴムの比重	0.92	0.94	0.98	0.98	1.19	0.92	0.86	1.7	1.9
引張強さ* (MPa)	3 ~ 35	10 ~ 35	5 ~ 35	5 ~ 45	10 ~ 35	10 ~ 18	5 ~ 20	3 ~ 10	10 ~ 25
伸び* (%)	100 ~ 600	100 ~ 800	250 ~ 700	300 ~ 1000	400 ~ 1000	400 ~ 800	100 ~ 800	50 ~ 200	100 ~ 200
圧縮永久ひずみ		~	~		~				
耐油性	x	x				x	x		
耐水性		~							~
耐酸性									
耐アルカリ性									
耐候性	~ x	~ x	~ x	~				~	~
耐オゾン性	~ x	~ x	~ x	~					
使用温度範囲 ()	- 60 ~ + 120	- 30 ~ + 120	- 40 ~ + 130	- 30 ~ + 150	- 35 ~ + 130	- 55 ~ + 150	- 60 ~ + 150	- 70 ~ + 250	- 50 ~ + 300

* 引張強さ、伸びはカーボンブラック配合で比較

の製品が上市されている。EPDMは、主鎖に二重結合がないことに起因して、耐オゾン性、耐候性、酸、アルカリなどに対する耐薬品性が優れるという特徴があり、特に過酸化物で架橋させたものは耐久性や耐熱性が良好であるため、水や熱水が流れる水回りのシール材として使われることが多い。

3. ゴム配合と性能

ゴム系シール材は、一般に原料ゴム以外に表3に示す各種配合剤を加えて混練後、Oリング等の所定の形状に加熱成型して製造される。そこで、配合剤が製品ゴムに与える影響についてEPDMを例に簡単に述べる。

3.1 架橋剤

EPDMは硫黄と過酸化物のどちらでも架橋できるが、架橋剤の種類によって性能は大きく異なる。これは、硫黄架橋が図2に示すようにゴムの架橋点同士を硫黄Sn (n=1, 2, ……8) で結合している

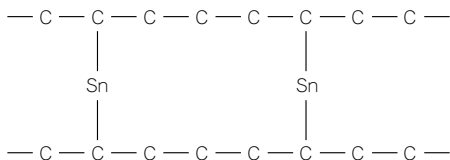


図2 硫黄架橋

のに対して、過酸化物架橋は図3に示すように架橋点同士が直接あるいは架橋助剤を介して結合していることによる。すなわちC-S結合やS-S結合は、C-C結合に比べて結合エネルギーが低いいため、変形を受けた状態で熱などが加えられると、切断及び再結合が起こり、圧縮永久ひずみが大きくなるが、一方引張強さ、伸びなどの機械的特性が良好になる傾向がある。架橋剤の種類と製品ゴムの特性との一般的な関係を表4に示す。

3.2 架橋助剤

過酸化物架橋の場合、ゴム分子同士が直接結合すると変位しにくく、また架橋点の数も少なくなるため、架橋助剤を用いて機械的特性を向上させることが行われる。代表的な架橋助剤を表5に示す。

3.3 架橋促進剤

架橋促進剤は、硫黄架橋の際には架橋剤と共に作用し、架橋を促進あるいは遅延させるが、過酸化物架橋の際にはラジカルアクセプターとして働

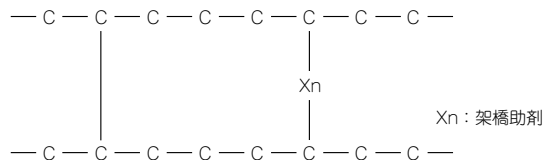


図3 過酸化物架橋

表3 ゴムの配合剤

各配合剤	配合目的
架橋剤	原料ゴムの分子同士を化学的に結合(架橋)させる
架橋助剤	非硫黄架橋系において、架橋効率を向上させ、特性を改善させる
架橋促進剤	ゴムと架橋剤との架橋反応を促進して、架橋時間の短縮、架橋温度を低下させる
老化防止剤	ゴムが熱や酸素により酸化され主鎖の2重結合や架橋鎖が切断されるのを防止する
充填材	増量などの目的でゴムに混合して用いられ、補強用としては主にカーボンブラックやホワイトカーボン(超微粉のシリカ系粉体)が用いられる
加工助剤	ゴムの素練り、混練、押し出しなどの各工程での加工性を改善する

き遅延剤となる。代表的な架橋促進剤の種類と特徴を表6に示す。

3.4 老化防止剤

ゴムは長期にわたって使用すると、光、熱、酸素等によって経時変化し、ゴムの軟化あるいは硬化が生ずるが、これを老化という。ゴムの老化は酸化劣化によって生じるもので、図4のような機構によって進行すると考えられている。

この対策としては図5のようにラジカル(R・, RO・)と反応する連鎖禁止型や、過酸化物(ROOR)と反応する過酸化物分解型の老化防止剤を添加することが一般的である。

EPDM、特に過酸化物架橋による製品は比較的老化が起りにくいことで知られているが、高温

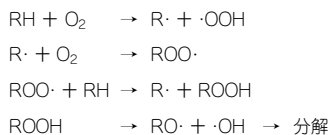
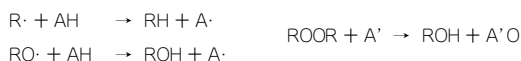


図4 ゴムの酸化劣化機構



連鎖禁止型

過酸化物分解型

図5 老化防止剤の酸化劣化抑制機構

表4 架橋剤と特性

配合	架橋剤の種類	硫黄系	過酸化物系
特性	引張強さ		
	伸び		
	圧縮永久ひずみ		

表5 架橋助剤の種類

架橋助剤の種類		代表的な銘柄
オキシムニトロソ化合物		ジニトロソベンゼン
モノマー類	ジメタクリレート系	アクリエステル4ED, NKエステル9G
	トリエステル系	ハイクロスM, NKエステルTMTP
	トリアリルイソシアヌレート系	TAIC
ポリマー類	ポリブタジエン系	NISSO-PB

で長期間使用するような場合は、当然、老化防止剤を添加する必要がある。そして、この老化防止剤はラジカルと反応して消費されるので、寿命を延ばすために多く配合しがちである。しかし、過酸化物架橋の場合、老化防止剤が架橋の際に発生

表6 架橋促進剤の種類と特徴

種類	促進効果	特徴
アルデヒドアンモニア類	弱	他の架橋促進剤の活性剤として使用され、着色性がなく、白色ゴムに適
アルデヒドアミン類	弱	着色性があり、他の架橋促進剤の活性剤として使用される
グアニジン類	中	若干着色性があり、苦みがあるので食品用には不適
チオウレア類	中	ジエン系ゴムの硫黄架橋ではスコーチしやすく架橋性能も小さい
チアゾール類	強	着色はないが、苦みがあるので食品用には不適
スルフェンアミド類	強	スコーチ安定性に優れ、架橋の立ち上がりが非常に速い
チウラム類	超強	自ら硫黄を放出し架橋剤としても働く
ジチオカルバミン酸塩類	超強	ラテックス用として多く使用され、白色、明色製品に好適
キサントゲン酸塩類	超強	固形ゴムではスコーチしやすく、ラテックス用で低温架橋に好適

したラジカルと反応して架橋を阻害し、特性を低下させるので使用量には注意が必要である。老化防止剤は大きく分けるとアミン系、フェノール系、その他に分類されるが、架橋促進剤の場合とは異なり種類による機能との関連性は少ない。

3.5 充填材

合成ゴムは、ゴムに架橋系薬剤を加えただけの純ゴム配合では引張強さや伸びなどの機械的特性が劣るため、カーボンブラックやホワイトカーボン（超微粉のシリカ系粉体）などの補強材を用いることが多い。耐熱水用のゴム配合では、カーボンブラックが多く用いられるが、このカーボンブラックの補強作用は、粒子径とストラクチャー（一次粒子が鎖状に連結した二次粒子の構造）によって大きく影響され、一般にカーボンブラックの粒径と製品ゴムの特性は表7のような関係がある。

また、最近水道用のEPDMゴムのパッキンがカーボンブラック粒子に吸着した次亜塩素酸によって破壊されたという報告があり¹⁾、非表面積の大きいカーボンブラックを使用する場合に注意を要する。

3.6 加工助剤

加工助剤は、ゴムの素練り、混練、押し出しなどの製造工程での加工性を改善するために用いられ、配合材料の分散性を良くし、製品の外観を平滑にする効果がある。加工助剤の種類としては、パラフィン及び炭化水素樹脂、脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル等があるが、パラフィン等のワックス系は熱水等で使用するとゴムの表面に析出し白化する、いわゆるブルーミング現象を起こすことがあるので、使用条件等を考慮して最適な加工助剤を選定する必要がある。

表7 カーボンブラックの粒径と特性

配合	補強材の種類	カーボンブラック		
	粒子径	小	中	大
	比表面積	大	中	小
特性	引張強さ			
	伸び			
	圧縮永久ひずみ			

4. EPDMゴムの不具合事例

EPDMゴムは耐久性が高く塩素イオンに対する耐性も高いため水回りのシール材として使われることが多いが、最近使用条件が厳しくなることに伴って、不具合の事例も報告されており、その中のいくつかを以下に紹介する。

4.1 ガasketの変形

EPDMゴムガasketを130℃の熱水の流れる配管に使用していたが漏れが発生した。この漏れた箇所のガasketは変形し固くなっており、ゴム弾性がなくなっていた。対策としてはゴムの配合剤を変更して、圧縮永久ひずみを改善する方法が有効である。

4.2 ガasketの破断

ガasketを蒸気（0.5 MPa）の流れる配管で5年程使用したところ、突然蒸気が噴き出した。この噴き出した箇所のガasketは破断しており、また同ラインで使用していたガasketの引張強さも著しく低下していた。対策としては適切な原料ゴム、架橋剤、老化防止剤を選定する方法が有効である。

4.3 異物の出現

EPDMゴムパッキンを水道用に使用したところ、設備設置後10ヶ月くらいで黒い異物がでるようになった。この異物を調べたところ、パッキンが部分的に破壊しており、特に温水を流している管で多く見られた。対策としては充填材（補強材）の種類を変更する方法が有効である。

4.4 粘着物質の発生

EPDMゴムガasketを150℃の熱水の流れる配管に使用していて定期点検の際にガasketを交換したところ、ガasket表面に粘着物質が付着していた。この粘着物質を調査したところ、低分子量のEPDMであった。この低分子量ゴムは応力がかかっていない状態ではゴム中に分散しているが、ガasketがフランジに挟まれ締め付けられ圧縮されると、あたかもスポンジから水が絞り出されるように表面にしみ出し、粘着の原因となっているものと推測している。対策としては適切な分子量分布をもつ原料ゴム及び最適な架橋系を選定する方法が有効である。

5. 弊社の新規熱水用 EPDM ゴムガスケット

3章で述べたEPDMゴムの配合材料の性能に及ぼす基礎的な知見、及び4章に示したEPDMゴムを水回りで使用したときに発生した不具合対策を参考にして、原料ゴム（図6）、架橋剤量（図7）、老化防止剤量（図8）、カーボンブラック（図9）及びその他各種配合剤の検討を行い、耐水性・耐熱水性に優れたEPDM配合を確立した。なお、粘りの評価は熱水中で150℃、100時間処理した後のゴム表面を表8に示す判定基準で評価した。また、開発品の性能を表9に示す。現在この開発品は弊社のEPDMゴムガスケットのベース配合

として用いられており、ユーザー各位よりいずれも高い評価をいただいている。

6. おわりに

本報ではゴム配合の概要を説明し、水回りで用いられるEPDMゴムで発生している不具合について解説し、その対策について述べた。また、これらの不具合を解決した弊社の耐熱水用EPDMゴムガスケットを紹介した。今後ともユーザー各位の要求に対応し、製品の改良と開発を心がけていく所存であるので、ご要望等お聞かせ願えれば幸いである。

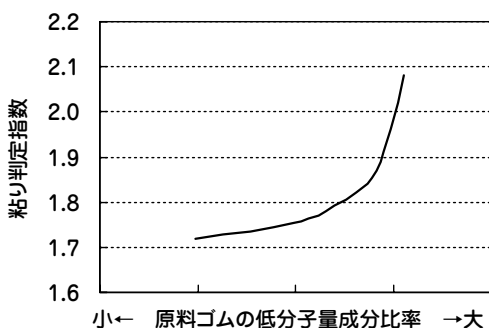


図6 原料ゴムの検討

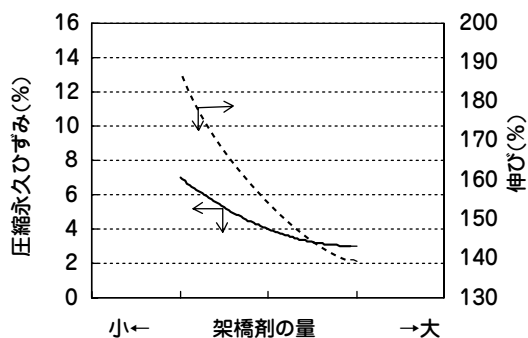


図7 架橋剤量の検討

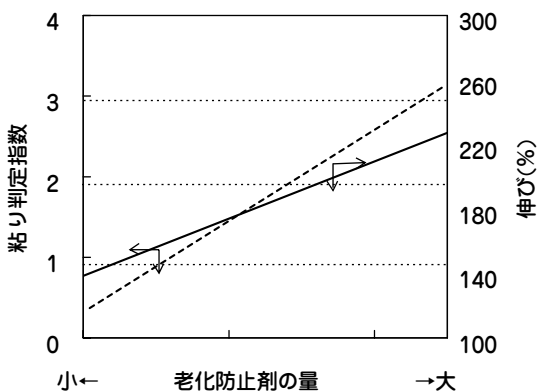


図8 老化防止剤量の検討

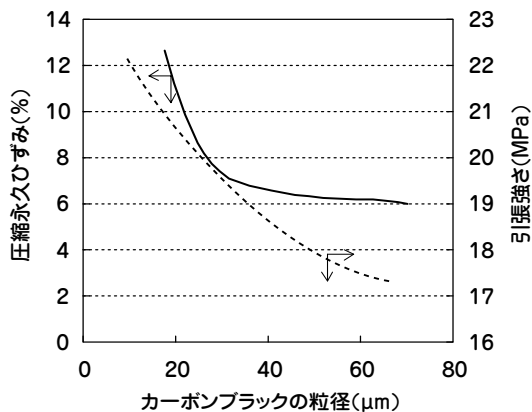


図9 カーボンブラックの検討

表8 粘りの判定基準

判定指数	判定基準
0	触ったときにまったく粘りを感じない
1	触ったときにほとんど粘りを感じない
2	触ったときに多少粘りを感じる
3	明らかに粘りが発生している
4	かなり粘りが発生しているのが判る

表9 開発品の性能

項目	開発品	従来品
引張強さ (MPa)	20	18
伸び (%)	150	200
硬さ	83	80
圧縮永久ひずみ		
空気中 (150 × 24h) (%)	6	10
熱水 (150 × 500h) (%)	30	-
粘り判定指数	1	4

7. 参考文献

1) 大武義人, 古川睦久: 材料トラブル調査ファイル

筆者紹介



中野 光行

浜松研究所 シール材分野
チームリーダー



糸井 克豊

浜松研究所 シール材分野