

〈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

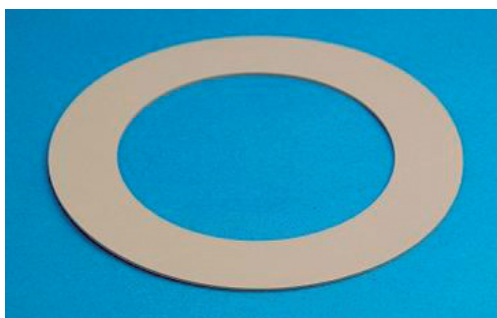


図1 TOMBO™ No.9007-ML「ナフロン® MLガスケット」の外観



図2 花咲き現象によるガスケットの破損事例

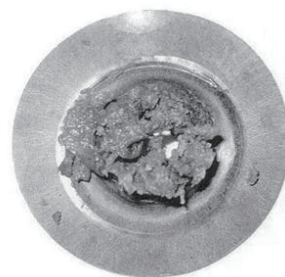


図3 花咲き現象による流路閉塞の事例

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。

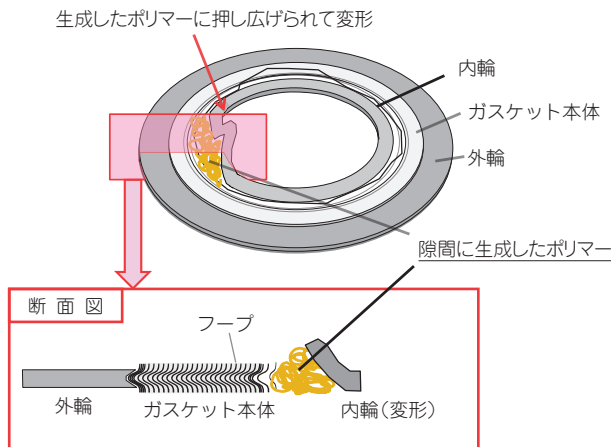


図4 花咲き現象によるうず巻形ガスケットの破損模式図

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)。

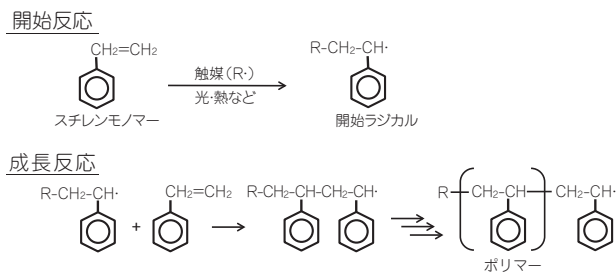


図5 スチレンのラジカル重合反応

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、耐薬品性に優れた変性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

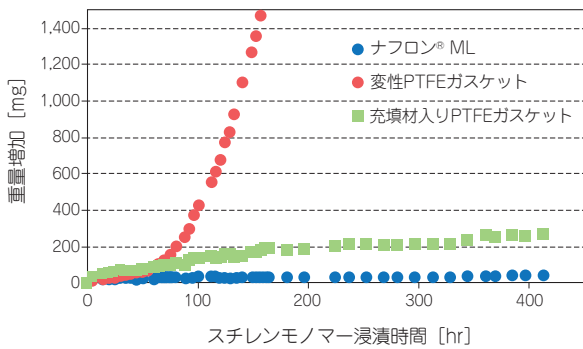


図6 スチレンモノマーへの浸漬試験結果

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

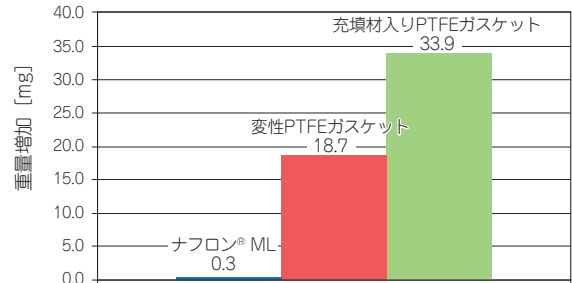


図7 ブタジエンモノマー気相への曝露試験結果

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

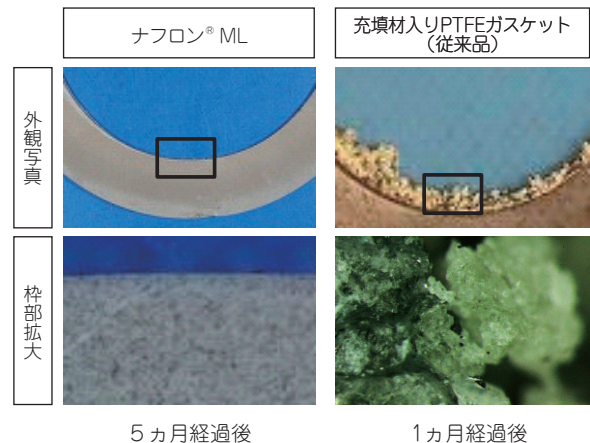


図8 実機評価ガスケットの外観写真

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	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：石鹼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。