

示差走査熱量計 DSC-60 Plus
示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60
熱機械分析装置 TMA-60

ゴム製Oリングの熱特性評価

川口 惇史

ユーザーベネフィット

- ◆ DSC-60 Plusは本体に内蔵されている冷媒槽に液体窒素を注ぐことで-140℃までの測定が可能です。
- ◆ DTG-60はゴムの耐熱性評価と成分の定量を同時に行うことができます。
- ◆ TMA-60は10 mNという小さな圧縮荷重でも安定した線膨張率測定が可能です。

■はじめに

気体や液体の運搬、貯蔵に用いられる配管や容器は、漏れを防ぐために高い密閉性が求められます。特に継手の部分は漏れが生じやすく、密閉性を向上させるためにOリングなどのゴム製のシール材が多く用いられます。ゴムは種類によって使用できる温度範囲や耐圧性、耐候性などの特性が異なることから、目的や使用する環境に適した材質のシール材を選ぶ必要があります。本稿では、材質の異なる4種のゴム製OリングをDSCとTG-DTA、TMAで測定し、熱特性を総合的に評価した事例を紹介します。

■分析サンプル

材質の異なる4種のゴム製Oリングを各装置で測定しました。表1に各Oリングの材質を示します。

表1 分析サンプル一覧

- ・エチレンプロピレンゴム (EPDM)
- ・フッ素ゴム (FKM)
- ・ニトリルゴム (NBR)
- ・シリコーンゴム

■DSCによる耐寒性評価

一般的に、ゴムは温度が下がりガラス転移点に達すると弾性を失います。弾性を失うと密閉性が低下し漏れが生じて危険なため、低温域の使用温度範囲の決定や安全性の観点からガラス転移点の確認は重要です。ガラス転移点はDSCで測定することができます。ここではDSC-60 Plusを用いてEPDM、NBR、FKMを測定しました。DSC-60 Plusはオプションの冷却装置がない場合でも、本体に内蔵されている冷媒槽に液体窒素を注ぐことで-140℃までの冷却測定が可能です。本測定では液体窒素を注いで測定開始温度の-70℃に到達した後に測定を開始しました。表2にEPDM、NBR、FKMの測定条件を、図1に測定結果を示します。

表2 EPDM、NBR、FKMのDSC測定条件

装置	: DSC-60 Plus
セル	: アルミニウムクリンプセル
昇温速度	: 10℃/min
温度条件	: -70℃ → 100℃
雰囲気	: 窒素 50 ml/min

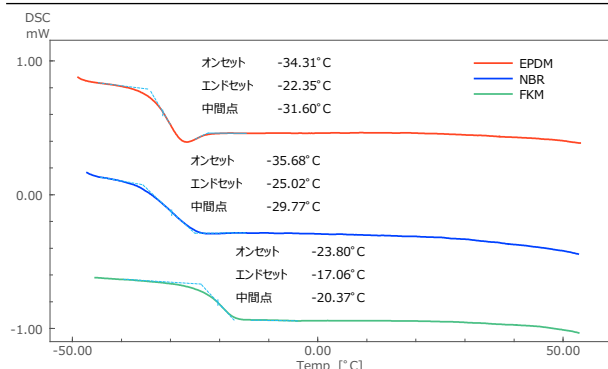


図1 EPDM、NBR、FKMのDSC測定結果

図1より、ガラス転移点のオンセット温度はEPDMが-34.3℃、NBRが-35.7℃、FKMが-23.8℃となりました。

続いて、シリコーンゴムの測定を行いました。シリコーンゴムはEPDM、NBR、FKMとは異なり、温度が低下すると結晶化が生じ、硬化することで弾性を失います。そのため、室温からの降温測定を行い結晶化温度を確認しました。表3に測定条件を、図2に測定結果を示します。

表3 シリコーンゴムのDSC測定条件

装置	: DSC-60 Plus
セル	: アルミニウムクリンプセル
降温速度	: 5℃/min
温度条件	: 室温 → -100℃
雰囲気	: 窒素 50 ml/min

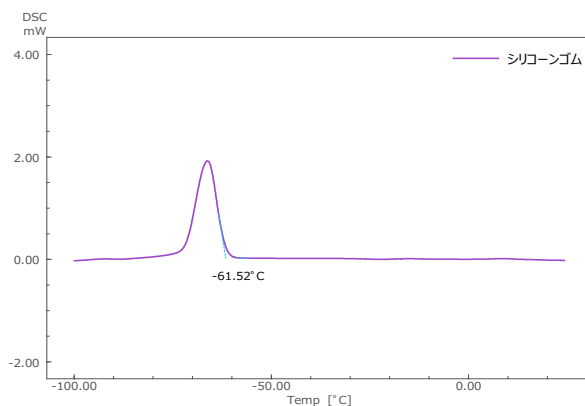


図2 シリコーンゴムのDSC測定結果

図2より、シリコーンゴムは-61.5℃で結晶化することがわかりました。図1と図2の結果より、シリコーンゴムが最も低温まで弾性を保つ可能性が示唆されました。

■TG-DTAによる耐熱性評価と成分の定量

ゴムは温度を上げていくと、分解温度に達して分解が生じます。分解温度は耐熱性の指標として用いられるため、使用温度範囲の決定や安全性の観点から確認が重要です。また、一般的にゴムには補強材としてカーボンブラックや各種無機材料が添加されています。各成分の配合比率が変わると特性が変化してしまうことから、製造工程におけるこれらの配合比率の確認も重要です。TG-DTAでゴムを測定することで、ゴムの分解温度の確認と各種成分の定量を同時に行うことができます。ここではDTG-60を用いて測定を行いました。表4に測定条件を、図3に各サンプルのTG測定結果を、表5にTG測定結果から算出した各サンプルの1%減量温度と減量率および残渣の値を示します。

表4 TG-DTA測定条件

装置	: DTG-60
セル	: 白金セル
昇降温速度	: 20 °C/min
温度条件	: 室温 → 300 °C → 550 °C → 650 °C → 300 °C
と雰囲気	: 窒素 300 ml/min 300 °C → 650 °C 空気 300 ml/min

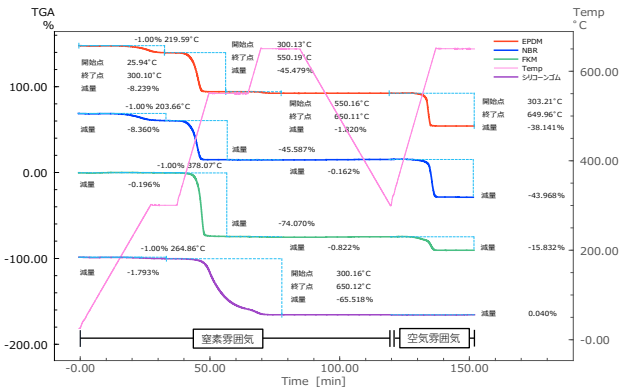


図3 TG測定結果

表5 各サンプルの1%減量温度と減量率および残渣の値

	1% 減量 温度 (°C)	減量率 (%)				残渣 (%)
		窒素雰囲気			空気 雰囲気	
		室温 ~ 300 °C	300 °C ~ 550 °C	550 °C ~ 650 °C	300 °C ~ 650 °C	
EPDM	219.6	8.2	45.5	1.8	38.1	6.4
NBR	203.7	8.4	45.6	0.2	44.0	1.8
FKM	378.1	0.2	74.1	0.8	15.8	9.1
シリ コーン	264.9	1.8	65.5*		0.0	32.7

* シリコンゴムは窒素雰囲気における300 °Cからの昇温時の減量が550 °Cの温度保持時に終わっていないため、300 °C ~ 650 °Cの範囲で減量を読み取っています。

本測定では1%減量温度を分解開始温度としています。表5より、1%減量温度はNBRが最も低く、FKMが最も高いという結果となりました。このことから、本測定に用いたサンプルではFKMが最も耐熱性に優れているということが示唆されました。

EPDM、NBR、FKMの減量率に着目すると、窒素雰囲気における室温 ~ 300 °Cの温度範囲の減量はゴム以外の有機物の熱分解によるものと考えられます。FKMはこの温度範囲で減量はほとんど生じていないことから、ゴム以外の有機物は含まれていないことがわかります。300 °C ~ 550 °Cの温度範囲の減量は300 °Cでは揮発しなかった有機成分とゴムの主成分の熱分解によるものと考えられます。室温 ~ 300 °Cの減量と300 °C ~ 550 °Cの減量の合計が有機成分の全量を示し、FKMが最も多いことがわかります。550 °C ~ 650 °Cの減量は一部の無機充填剤の分解によるものと考えられます。

空気雰囲気に切り替えた後の300 °C ~ 650 °Cの温度範囲の減量は、ゴムに補強材として添加されているカーボンブラックの酸化分解によるものと考えられます。NBRが最も多くのカーボンブラックを含むことがわかります。

続いてシリコンゴムに着目すると、窒素雰囲気における300 °Cからの昇温時の減量は550 °Cの温度保持時に終わっておらず、650 °Cまで減量が連続して生じています。そのため、他の3種のゴムとは異なり、300 °Cでは揮発しなかった有機成分とゴムの主成分および一部の無機充填剤をそれぞれ定量することはできません。しかし、空気雰囲気の300 °C ~ 650 °Cの昇温では減量が生じていないことから、シリコンゴムにはカーボンブラックが含まれていないことがわかります。最後に、全てのゴムは測定終了時に残渣が生じました。これは、空気雰囲気で650 °Cまで昇温しても分解が生じない灰分です。このような測定を行うことで、各種ゴムの耐熱性の評価と成分の定量を同時に行うことができます。

■ TMAによる線膨張率の測定

Oリングは溝にはめ込み、適度に押しつぶした状態で使用します。熱膨張や熱収縮が大きい場合、密閉性の低下や破損、劣化の恐れがあることから、設計における膨張率の考慮は重要です。TMAを用いることで線膨張率を測定することができます。ここでは、TMA-60を用いて各サンプルの線膨張率を測定しました。測定条件を表6に、測定結果を図4に示します。

表6 TMA測定条件

装置	: TMA-60
測定モード	: 膨張モード
昇降温速度	: 5 °C/min
温度条件	: -30 °C → 50 °C
圧縮荷重	: 10 mN
雰囲気	: 窒素 50 ml/min

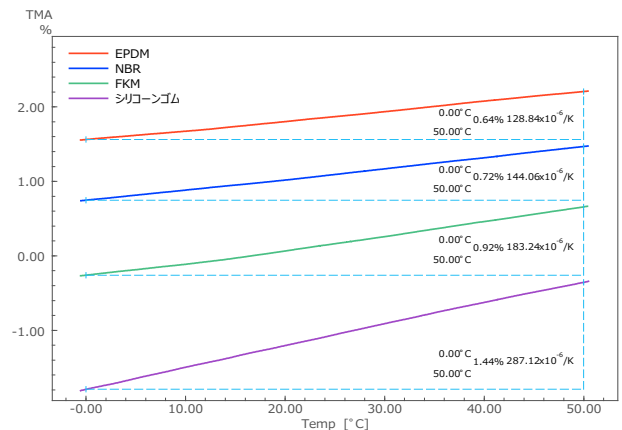


図4 TMA測定結果

本測定は10 mNという小さな圧縮荷重で測定を行っていますが、どのサンプルも直線的に膨張しており、低荷重でも安定した測定ができていることがわかります。0 °Cから50 °Cの温度範囲で求めた線膨張率は、シリコンゴム > FKM > NBR > EPDMとなり、本測定に用いたサンプルは、この温度範囲ではEPDMが最も熱膨張が小さいということがわかりました。

■ まとめ

4種のゴム製Oリングに対して、DSCで耐熱性評価、TG-DTAで耐熱性評価と成分の定量、TMAで線膨張率測定を行いました。それぞれサンプル間に明瞭な差が確認されたことから、ゴムの熱特性評価に各種熱分析装置は有効であると考えられます。