



1/1

試験報告書

平成 24 年 11 月 30 日

No.152-12-A-0827

一般財団法人 化学物質評価研究機構
東京事業所
埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地
TEL 0480-37-2601 FAX 0480-37-2521

1. 依頼者 株式会社アトムズ 殿
2. 受付日 平成 24 年 11 月 12 日
3. 試料 ONM 式耐塩素ゴム 1 点
4. 試験方法
JIS K 6353:2011 水道用ゴム
5. 試験結果

試験項目	結果	基準値
濁度 (度)	適合 (0.2 未満)	0.5 以下
色度 (度)	適合 (0.5 未満)	1 以下
有機物[全有機炭素(TOC)の量] (mg/L)	適合 (0.5 未満)	3 以下
残留塩素の減量 (mg/L)	適合 (0.2)	0.7 以下
臭気	適合 (異常を認めず)	異常でないこと
味	適合 (異常を認めず)	異常でないこと
亜鉛及びその化合物 (mg/L)	適合 (0.1 未満)	1.0 以下
フェノール類 (mg/L)	適合 (0.0005 未満)	0.005 以下

以上

(受付 No.152-12-1-0648)

この試験報告書を転載するときは、事前に本機構の承認を受けてください。

公益社団法人 空気調和・衛生工学会
平成25年度大会(長野)プログラム

会 期 平成25年9月25日(水)～27日(金)
会 場 信州大学 長野(工学)キャンパス(長野市若里4-17-1)

信州大学 長野(工学)キャンパス案内図



耐塩素性能を向上させたゴムフレキの性能評価

About the performance of the rubber flexible fittings which improved Chlorine Resistance Efficiency.

技術フェロー ○矢野 弘 (アトムズ) 非 会 員 小鹿島 太郎 (アトムズ)
 技術フェロー 中村 勉 (須賀工業) 技術フェロー 稲田 朝夫 (須賀工業)
 正 会 員 大武 義人 (化学物質評価研究機構)

Hroshi YANO *¹ Tarou OKAJIMA *¹

Tsutomu NAKAMURA *² Yoshito OHTAKE *³

*¹ Atoms Corporation. *² SUGA CO., LTD.

*³ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

The rubber substitute degrades in the chlorine residual which is contained in the tap water and then makes black powder and so on occur. It degraded in the chlorine residual which is contained in the tap water and it developed to do difficulty being EPDM. Moreover, it adopted developed EPDM and rubber flexible fittings manufactured.

As for manufactured rubber flexible fittings, it evaluated about the occurrence of the degradation by the chlorine residual and the change of the physical properties.

- 1) A conspicuous change isn't admitted to be a surface and a section, too.
- 2) The occurrence of the black powder wasn't admitted.
- 3) The decline of the remarkable physical properties wasn't admitted.

はじめに

非ジエン系に分類される合成ゴムの一種である EPDM (Ethylene Propylene Rubber) は、耐水性、耐薬品性、耐オゾン性などに優れ、過酷な環境下に曝される所でも多用されており、建築設備では、長寿命化と高い信頼性が要求される配管などの止水箇所に用いられ、コストを考慮した汎用ゴムとしては最適な材料として選択されている。

しかし、水道水中の残留塩素によって耐久性に優れた EPDM に劣化が発生し、黒粉の流出、水漏れなどの事故が報告^{1)~2)}されて、これらの水道水による合成ゴムの劣化は、水中に含まれる残留塩素の濃度の差異により、高分子化劣化(硬化劣化)と低分子化劣化(軟化劣化)という異なった劣化の形態を示すことと、EPDM の残留塩素による劣化メカニズムが詳細に解明され既に報告³⁾されている。

給水、給湯、排水設備配管では、ポンプや水槽などの接続箇所に、変位や振動の吸収を目的に、合成ゴム製のフレキシブルジョイント(以降、フレキと記す)を用いて、接続を行っている。

フレキは、管継手の止水箇所に使用されている O リングに比べ、接水面積も広く、常時、流水によるせん断力に曝されている。

給湯系では温度の影響、排水系では洗浄などの薬剤の影響により、給水系よりも劣化は促進されることから、

テフロンコーティング、フッ素系ゴムを利用したフレキを採用されている。

しかし、給水系では、テフロンコーティング製品などの採用は、コストを勘案すると難しい現状がある。そこで、設備の長寿命化とコスト対応として、給水系に使用されることを前提に、EPDM をベースポリマーとした、合成ゴム製フレキの耐塩素性能の改良を試みた。

新たなゴムフレキの耐塩素性能を向上させるための改良点を以下に示す。

- 1) 各種添加剤の分散性を良くし、添加効果を均一化するために、ポリマーの種類を変更した。
- 2) 架橋密度を上げることは老化防止剤等の各種添加剤の流出を遅くする効果があり、ポリマーとカーボンブラックの配合比を変更した。
- 3) 水劣化反応を遅くさせて寿命延長を計るため、老化防止剤を変更しさらに数種類を選択し、老化防止効果を相乗的に高めた。

本報では、改良品と同一配合での試験片を試料として、給水系統を想定した流水環境下を模した試験装置に浸せきさせ、低分子化劣化による、外観、物性、構造変化等の劣化に関する試験結果を示し、耐塩素性能を向上させたフレキの耐久性評価の基礎データを報告する。

1. 給水系統に生じる残留塩素による劣化メカニズム 給水系統に生じている EPDM パッキンの劣化は低分

子化劣化に分類され、解明された劣化メカニズムは以下の通りである。

- 1) 第一段階として、EPDM に配合された CB に給水中の次亜塩素酸が徐々に吸着。
- 2) 第二段階では、高濃度残留塩素水の場合、塩素化反応が起こるのに対し、市場回収品は酸化反応による $>C=O$ 結合が生成。
- 3) β -scission の主鎖の切断によって生じる $-C=C$ が増加、それに伴う架橋密度の低下によって軟化劣化し、接液部表面より崩壊に至ったと推察される。

2. 残留塩素イオンを用いた耐久促進試験

給水系統で使用されるフレキは、常時、水流によるせん断力や機器の振動が作用し、接水面の、長期の圧縮または引張応力による物性低下やオイルなどの溶出などで低分子化劣化は加速されている。

合成ゴムの耐塩素性を評価する際に、高濃度の残留塩素雰囲気での浸せき試験を適用しているケースが見られるが、実際の水道水中含まれる残留塩素による劣化とは異なった条件下での試験と想定される。

改良したゴムフレキは、給水系に使用されることを前提としていることから、低分子化劣化を評価可能な試験法^{5)~6)}を適用し評価を行った。

残留塩素イオンを用いた耐久促進試験（以降、浸せき処理と記す）の条件を以下に示す。

- 1) 試験片：ダンベル状 3号形 (JIS K 6251:2010)
20mm×50mm×2mm, 平板
- 2) 塩素濃度：10ppm (残留塩素)
- 3) 浸せき液：次亜塩素酸ナトリウム水溶液
- 4) 処理装置：自動塩素注入式残留塩素浸漬装置
- 5) 処理温度：40±1℃
- 6) 処理時間：168 時間
- 7) 処理試料：改良品 EPDM (以降、改良品と記す)
従来品 EPDM (以降、従来品と記す)

図 1 には、本試験で用いた自動塩素注入式浸漬装置を示す。

浸せき処理の温度、濃度、流速などの調整は、次の手順で実施した。

- 1) ダンベル試験片は、ガラス容器に浸せきさせる。
- 2) 浸せき液の流量は、マグネットポンプを 2 台直列に連結し、毎分 15L の流速を維持する。
- 3) 浸せき液は、メインラインから残留塩素濃度測定用ラインに分岐し、残留塩素濃度をオンラインで継続的に測定し、ガラス容器へ復帰、循環する。
- 4) 残留塩素濃度計で計測された濃度は、常時、残留塩素濃度コントローラーへ伝達され、設定濃度を維持するように、塩素注入ポンプが稼働する。
- 5) 浸せき液の温度は、マントルヒータで 40℃±1℃に

コントロールする。

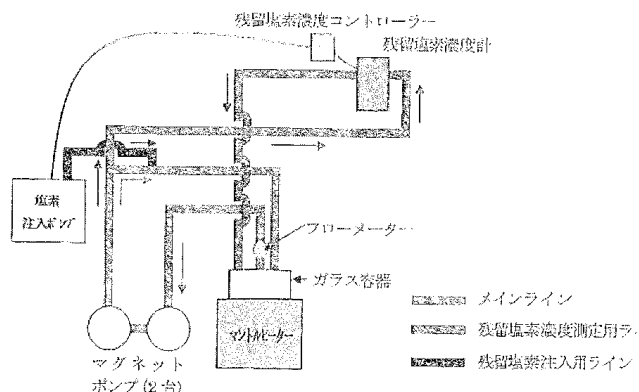


図 1 自動塩素注入式浸漬装置の概要図

3. 分析・測定項目と測定方法

分析・測定項目は、下記の 4 種類とした。

- 1) 綿棒による黒粉付着量
- 2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察
- 3) 硬さ試験
- 4) 引張試験

3.1 綿棒による黒粉付着量

- 1) 観察装置：キーエンス製 デジタル
HF マイクロスコプ VH-8000
- 2) 写真倍率：7 倍
- 3) 観察方法：0.5cc の精製水を含ませた綿棒により、試料表面を 3 回擦り、綿棒の目視観察、写真撮影を行う。(図 2 の丸部)。



図 2 ダンベル試験片黒粉付着量評価部位

- 4) 評価基準：綿棒への黒粉付着状況を以下の 5 段階にランク分けした (図 3)。

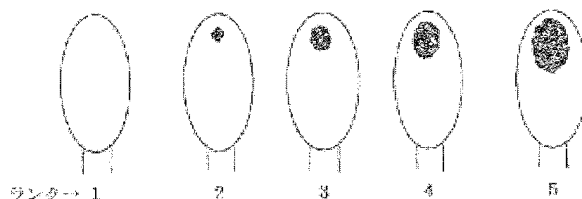


図 3 黒粉付着量評価基準

3.2 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察

- 1) 観察装置：日本電子製 JSM-5610
- 2) 加速電圧：5kV

- 3) 試料調製：ゴールドスパッタリング
- 4) 観察倍率：100, 500 倍
- 5) 観察箇所：試験片表面と表面近傍の断面（10°傾斜した状態）

3.3 硬さ試験

(1) デュロメータ硬さ

- 1) 参考規格：JIS K 6353-3：2012

「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム硬さの求め方—第3部：デュロメータ硬さ」

(2) 国際ゴム硬さ

- 1) 参考規格：JIS K 6353-2：2012

「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム硬さの求め方—第2部：国際ゴム硬さ（10IRHD～100IRHD）」

- 2) 試験温度：23℃

- 3) 試験方法：ダンベル状試験片の表面

（図4の丸部）。

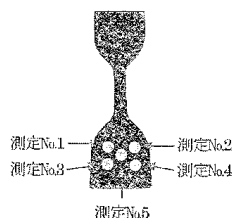


図4 ダンベル試験片 硬さ測定部位

3.4 引張試験

- 1) 参考規格：JIS K 6251：2010

「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム引張特性の求め方」

- 2) 試験装置：アルファテクノロジー製
テンソメータ T2000

- 3) 試験速度：500mm/min

- 4) 試験温度：23℃

4. 分析・測定結果

4.1 綿棒による黒粉付着量

黒粉付着量の観察結果を表1に示す。

- 1) 改良品の試験片には、黒粉の付着は認められない。
- 2) 従来品の試験片には、浸せき処理後に、黒粉の付着が認められ、付着量のランクは3を示している。

表1 黒粉付着量 観察結果

試料名	処理方法	黒粉付着ランク
改良品	未処理	1
	浸せき処理後	1
従来品	未処理	1
	浸せき処理後	3

4.2 走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察

SEMによる観察結果を図5から図8に示す。

- 1) 改良品のゴム表面形態は、浸せき処理前後で明瞭な変化は認められなかった。
- 2) 従来品では、浸せき処理前後にて、表面に付着していたブルーム状の物質が処理後に消失していた。
- 3) 改良品の断面は、浸せき処理前後で滑らかな状態を示していた。
- 4) 従来品の断面には、フィラーと想定される数十μm程度の塊状物質が多数存在し、凹凸が生じている。

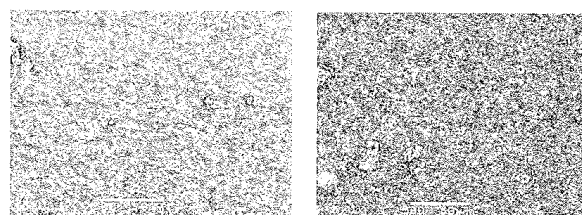


図5 SEMによる表面観察結果（改良品, 500倍）

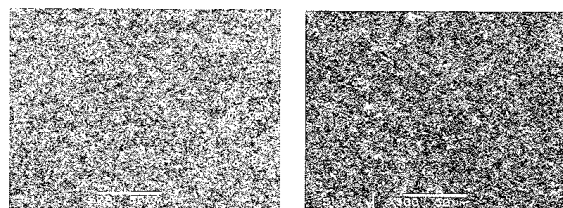


図6 SEMによる表面観察結果（従来品, 500倍）

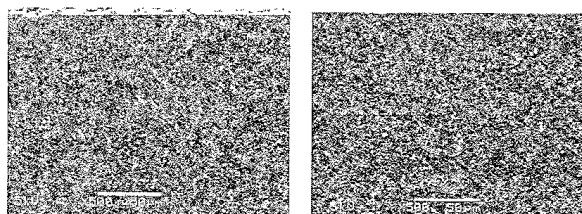


図7 SEMによる断面観察結果（改良品, 500倍）

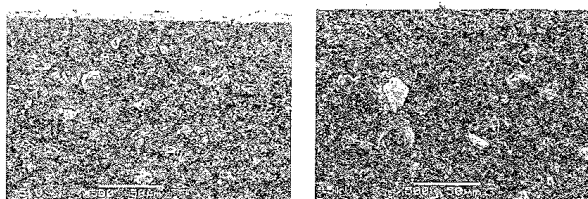


図8 SEMによる断面観察結果（従来品, 500倍）

4.3 硬さ試験

試験片の硬さ測定結果を表2と表3に示す。

- ・ 改良品、従来品とも、浸せき処理前後にて、硬さの変化は、殆ど認められなかった。

表2 デュロメータ硬さ 測定結果

試料名	処理方法	中央値	硬さ変化
改良品	未処理	A63	—
	浸せき処理後	A63	±0
従来品	未処理	A57	—
	浸せき処理後	A57	±0

表3 国際ゴム硬さ (IRHD/M) 測定結果

試料名	処理方法	中央値	硬さ変化
改良品	未処理	62	—
	浸せき処理後	62	±0
従来品	未処理	60	—
	浸せき処理後	61	+1

4.4 引張試験

試験片の引張り特性を表4に示す。

- 1) 改良品では、浸せき処理前後にて、100%引張応力が極めて僅かに上昇する傾向が認められた。
- 2) 従来品では、引張強さと切断時伸びが低下した。

表4 引張特性 測定結果

試料名	処理方法	引張特性 (中央値)		
		引張強さ (MPa)	切断時伸び (%)	100%引張応力 (MPa)
改良品	未処理	14.1	420	2.47
	処理後 ^{注)}	14.1	400	2.88
	変化率	±0	-5	+17
従来品	未処理	12.3	460	2.39
	処理後 ^{注)}	11.2	430	2.39
	変化率	-9	-7	±0

注) 処理後：浸せき処理

まとめ

流水環境下での浸せき処理にて実施した耐塩素性能試験より、以下の結果が得られた。

- ① 浸せき処理後において、今回行った条件下の範囲内では、耐塩素性を向上させた改良品では黒粉の発生は認められないが、従来品では、明確に黒粉の発生が認められた。
- ② 走査型電子顕微鏡の観察では、浸せき処理後において、改良品には接液面において変化は生じていないが、従来品では表面に付着していたブルーム物質と推察される無数の微小物質が消失している。
- ③ 浸せき処理前後において、改良品の表面、断面とも滑らかな状態を維持しているが、従来品の表面には、フィラーに由来した塊状の物質が認められ、断面は凹凸が発生し荒れている。

- ④ 浸せき処理により、物性値は浸せき処理前より改良品では僅かに100%引張応力が上昇したが、従来品では引張強さ、切断時伸びが低下し脆弱化している。

以上のことより、あくまでも今回行った条件の範囲内ではあるが、新たに改良を行った耐塩素性を向上させたゴムフレキは、給水系統で生じている低分子化劣化（軟化劣化）に対して、従来品に比べて良好な耐久性を発揮すると考える。

参考文献

- 1) 中村勉, 城戸弘宣, 大武義人: 配管材料に使用されているゴム材の劣化について, 給排水設備研究会誌, Vol.4, pp31~34, 1997
- 2) 竹田喜一, 城戸弘宣, 中村勉, 大武義人: 合成ゴムの残留塩素による劣化メカニズムについて (第2報) 残留塩素によるEPDMパッキンの低分子化現象の劣化のメカニズム, 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp1533, 2003/09
- 3) 中村勉, 河原成元, 大武義人, 坂上恭助: 給水中に含まれる残留塩素による合成ゴムの劣化に関する研究 第1報—EPDMパッキンの劣化の事例とメカニズム, 空気調和・衛生工学会論文集, No.171, pp.41, 2011/09
- 4) 中村勉, 大武義人, 稲田朝夫, 竹田喜一, 城戸弘宣: 水道水の残留塩素に劣化し難い合成ゴムの検討 (第1報) 耐塩素水性能に優れたポリマー, 配合剤, 充てん剤について, 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp49, 2004/09
- 5) 飯塚宏, 坂上恭助, 常藤和治, 中野和幸, 中村勉, 野田祐司, 吉田豊, 大武義人: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第8報) 合成ゴムの残留塩素に対する耐久促進試験, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp859, 2010/09
- 6) 中村勉, 大武義人, 飯塚宏, 坂上恭助, 常藤和治, 中野和幸, 野田祐司, 吉田豊: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第9報) 合成ゴムの寿命評価, 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp863, 2010/09
- 7) T.Nakamura, O.Chaikumpollert, Y.Yamamoto, Y.Ohtake, S.Kawahara: Degradation of EPDM seal used for water supplying system, Polymer Degradation and Stability, 96, pp.1236~1241 (2011)
- 8) 大武義人著: 高分子材料の事故原因究明とPL法, (株)アグネ技術センター発行, 1999年
- 9) 大武義人・古川睦久著: 材料トラブル調査ファイル, 日刊工業新聞社, 1999年
- 10) 大武義人著: ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業新聞社, 2005年