

ステンレス製メカニカル式管継手に使用される止水ゴムの性能評価

その1 HNBRの純水での浸漬試験による溶出成分

Evaluation of rubber used to waterproof, stainless steel pipe fittings Mechanical type.

Part1 Soluble Components of immersion test in pure water by HNBR.

正会員 ○中村 勉 (須賀工業)

正会員 石井 清貴 (須賀工業)

非会員 中濱 保 (須賀工業)

正会員 大武 義人 (化学物質評価研究機構)

正会員 常藤 和治 (オーエヌ工業)

非会員 筆保 孝明 (オーエヌ工業)

Tsutomu NAKAMURA *1 Kiyotaka ISHII *1 Tamotsu NAKAHAMA *1

Yoshito OHTAKE*2 Kazuharu TSUNETOU*3 Takaaki FUDEYASU*3

*1 Suga Co.,Ltd. *2 Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

*3 O.N. INDUSTRIES LTD.

Synopsis This experiment, specimens made from Synthetic rubber, HNBR, will be held immersed in pure water.

Test results are as follows.

- 1) The electric conductivity rose, and, in all temperature conditions, TOC and organic component were detected and there was a little influence to give the quality of the water, but was admitted.
- 2) Because the elution of the antioxidant was accepted with organic component, the result that the progress of the water degradation was suggested was provided.

はじめに

生産設備、半導体工場などでは、洗浄用などのために純水システムを設けている。

純水システムでは、給水システムなどとは異なり、システムを構成する機材について、使用されている材料からの溶出成分によって、水質（電気伝導率、TOC etc）が変化することを避けるために、材質の選定には十分な注意を払い、管材では脱脂洗浄・不動態化処理した薄肉ステンレス管（SUS）や専用の樹脂管（PVC）を採用している。

管接合では、溶接、接着もしくは PTFE（Poly tetra fluoric ethylene）製のパッキンを採用したフランジ接合などで対応しているが、施工の効率アップとコストダウンの観点から、メカニカル式での管継手の採用が期待されている。

しかし、メカニカル式管継手には、止水箇所に合成ゴムを使用していることより、純水と接触する箇所から、ゴムに含まれている補強材やオイルなどの成分が純水中へ溶出し、水質を変化させることが懸念されている。

本報では、メカニカル式管継手の合成ゴムに HNBR を採用した時の、純水への浸漬による溶出成分についての確認試験を実施したので、得られた知見を報告する。

1. 純水浸漬処理

純水への浸漬試験条件を以下に示す。

- 1) 浸漬液 : パッケージ型純水装置
- 2) 接水面積比 : 20cm²/L (JIS K 6353:1997)
- 3) 処理温度 : 20℃, 60℃, 80℃
- 4) 処理時間 : 300 時間
- 5) 試験片形状 : ダンベル状 7 号形
- 6) 浸漬容器 : 本体 耐熱ガラス (PYREX)
蓋 フッ素樹脂 (PTFE)
- 7) 攪拌子 : フッ素樹脂 (PTFE)
- 8) 攪拌 : 電磁スターラーにて
回転数 250rpm で攪拌

2. 純水浸漬試験での調査・分析内容

調査・分析する項目は、溶出の状況や因子を把握ために、ゴム表面の黒粉発生状況や表面観察など、次の 8 種類とする。

- 1) ポリマー定性分析
- 2) 綿棒による黒粉付着量評価
- 3) 走査型電子顕微鏡 (SEM) での試験片表面の観察
- 4) 硬度分布測定・引張試験
- 5) 浸漬水の電気伝導度測定
- 6) 浸漬水の有機体炭素 (TOC) 測定
- 7) 浸漬水中の有機成分の分析
- 8) 浸漬水中のイオンクロマトグラフによる陰イオンの分析

3. 調査・分析方法

3.1 ポリマー定性分析

- 1) ゴムー赤外分光分析による同定
 - ・ JIS K 6230 : 2006 に準拠する。
- 2) ゴムー熱分解ガスクロマトグラフ法による同定
 - ・ JIS K 5231 : 2004 に準拠する。

3.2 綿棒による黒粉付着量評価

部位はダンベル試験片の表面とする。

- 1) 測定方法
 - ・ 0.5ml の水を含ませた綿棒でダンベル試験片表面を3回擦り、黒粉付着状況を目視で確認する。
- 2) 測定条件
 - ① 測定装置 : キーエンス製 VH-8000
デジタル HF マイクロスコープ
 - ② 観察倍率 : 3.5 倍
 - ③ 測定試料 : 浸漬処理前、処理後
 - ④ 評価基準 : 5 段階のランク評価 (図1 参照)

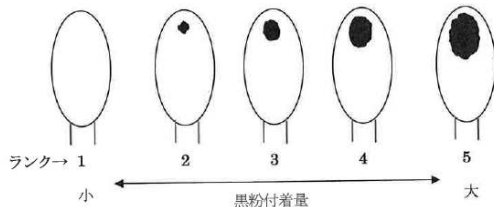


図1 黒粉付着量評価基準

3.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) での試験片表面の観察

部位はダンベル試験片の表面とする。

- 1) 観察条件
 - ① 観察装置 : 日本電子製 走査型電子顕微鏡 JSM-5610LV
 - ② 加速電圧 : 10kV
 - ③ 観察倍率 : 500 倍, 1000 倍
 - ④ 測定試料 : 浸漬処理前, 処理後
 - ⑤ 試料調整 : ゴールドスパッタリング

3.4 硬度分布測定・引張試験

- 1) 硬度分布測定方法
 - ① 試験方法 : JIS K 6253 に準拠
 - ② 試験数 (n) : 5 検体
- 2) 引張試験方法
 - ① 試験方法 : JIS K 6251:2004 に準拠
 - ② 試験速度 : 200mm/min
 - ③ 試験機容量 : ロードセル式 100N
 - ④ 試験装置 : INSTRON 社製
材料試験システム 5567A
 - ⑤ 試験室温 : 23°C
 - ⑥ 試験数 (n) : 3 検体

3.5 浸漬水の電気伝導度測定

- 1) 測定方法
 - ・ 上水試験法 2001 年度版 VI-1 10.2 電極法
- 2) 測定条件
 - ① 測定試料 : 浸漬水を室温にて 8 時間密閉放置。
 - ② 測定温度 : 23°C
 - ③ ブランク : ゴム試験片を浸漬しない試験水

3.6 浸漬水の有機体炭素 (TOC) 測定

- 1) 測定方法
 - ・ 燃焼酸化-赤外線式 TOC 自動計測法を採用。
- 2) 測定条件
 - ① 測定対象 : 温度別浸漬水
 - ② 試験数 (n) : 2 検体

3.7 浸漬水中の有機成分の分析

- 1) 測定方法
 - ・ GC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) 法
- 2) 測定条件
 - ① 測定装置 : Agilent Technologies 製
6890Series, 5973N
 - ② カラム : 長さ 30m, 内径 0.25mm,
膜厚 0.25µm
 - ③ カラム温度 : 60°C(2min)-10°C/min→
280°C(20min)
 - ④ 注入口 : 280°C
 - ⑤ トランスファーライン温度 : 280°C
 - ⑥ キャリヤガス : He
 - ⑦ 注入方法 : パルスドスプリットレス
 - ⑧ 前処理 : ジクロロメタン (DCM) 抽出

3.8 浸漬水中のイオンクロマトグラフによる

陰イオンの分析

- 1) 測定方法
 - ・ イオンクロマトグラフ
- 2) 測定条件
 - ① 測定装置 : 株式会社製 コンパクト IC761 型
 - ② カラム : 4mmID×250mmL
 - ③ カラム温度 : 23°C
 - ④ 流量 : 1.2mL/min
 - ⑤ 検出器 : 電気伝導度検出器

4. 試験結果

4.1 ポリマー定性分析

- ・ 分析結果より、ダンベル試験片のポリマーは、フッ素系の三元共重合体である。

4.2 綿棒による黒粉付着量評価

- 1) 黒粉評価結果を表1に示す。

- 2) 20°C浸漬試験では、黒粉の付着は認められない。
- 3) 60°C, 80°Cでは、わずかに黒粉の付着が認められた。

表1 黒粉評価結果

試料	黒粉評価ランク
処理前	1
20°C浸漬処理後	1
60°C浸漬処理後	2
80°C浸漬処理後	2

4.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) での試験片表面の観察

- 1) SEMによる観察結果を、図2に示す。
- 2) どの温度条件においても、高倍率の観察下では、亀裂の存在や荒れなどは一切認められず、処理前と同等の状態であった。

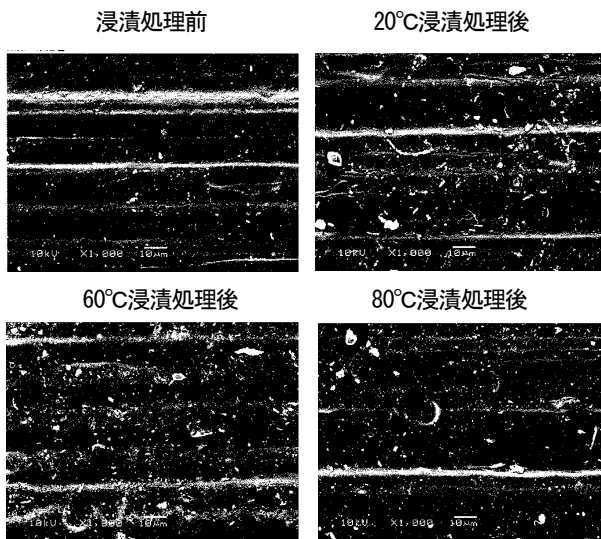


図2 SEMによる試験片表面観察結果(1000倍)

4.4 硬度分布測定・引張試験

- 1) 硬度分布測定結果を図3に示し、引張試験結果を図4, 図5に示す。

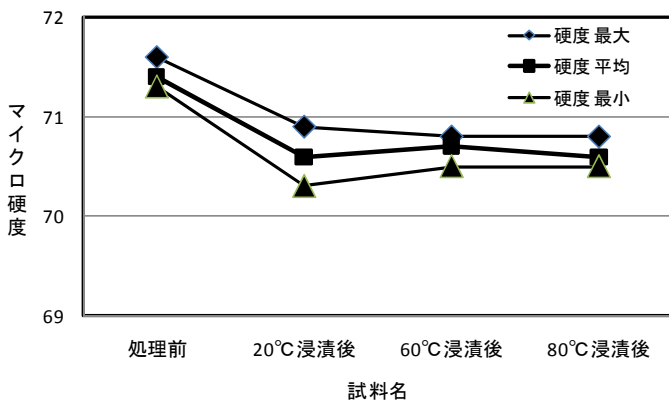


図3 硬度分布測定結果

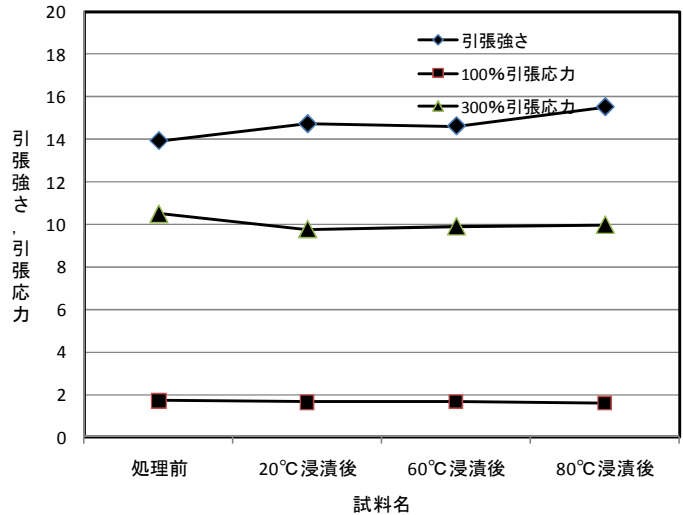


図4 引張強さ, 100%・300%引張応力測定結果 (中央値)

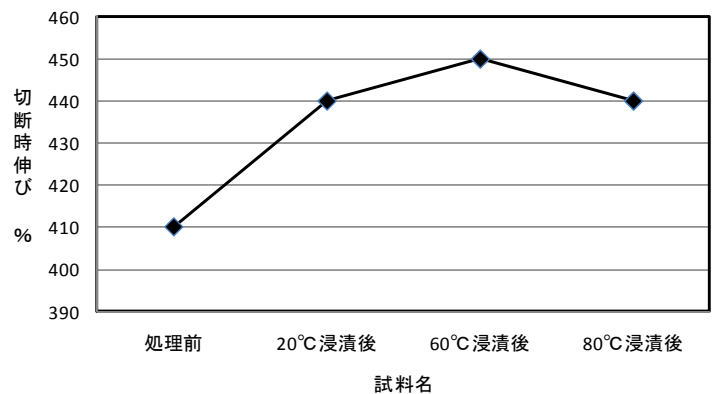


図5 切断時伸び測定結果 (中央値)

- 2) 浸漬試験前後でのマイクロ硬度の変化は2未満と小さく、引張強さ、引張応力にはほとんど変化は認められず、切断時伸びも温度に依存する減少傾向は認められない。

4.5 浸漬水の電気伝導度測定

- 1) 電気伝導度の測定結果を表2に示す。
- 2) どの温度条件においても、電気伝導度の上昇が認められた。

表2 電気伝導率測定結果

試料	ブランク ^{注)} (mS/m)	浸漬後 (mS/m)
処理前	0.020	-
20°C浸漬処理後	0.042	0.076
60°C浸漬処理後	0.048	0.125
80°C浸漬処理後	0.060	0.241

注) ブランク：ゴム試験片を浸漬せずに処理

4.6 浸漬水の有機炭素 (TOC) 測定

- 1) 有機体炭素 (TOC) の測定結果を表3に示す。
- 2) どの温度条件においても、TOC が検出された。

表3 有機体炭素 (TOC) 測定結果

試料	有機体炭素 (mg/L)
処理前	不検出 (<0.2)
20°C浸漬水	1.21
60°C浸漬水	3.95
80°C浸漬水	5.48

4.7 浸漬水中の有機成分の分析

- 1) 浸漬水より検出された主成分を表4に示す。
- 2) どの温度条件においても、有機成分が検出された。

表4 浸漬水-DCM 抽出液の GC/MS による検出成分

試料	主な検出成分
20°C浸漬水	<ul style="list-style-type: none"> ・ジイソプロピルフェノール ・ジアセチルベンゼン^{※1} ・4'-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン^{※2} ・2-メチルプロピルベンゼンイミダゾール^{※3}
60°C浸漬水 80°C浸漬水	<ul style="list-style-type: none"> ・ジイソプロピルフェノール ・ジアセチルベンゼン^{※1} ・4'-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン^{※2} ・2-メチルプロピルベンゼンイミダゾール^{※3} ・ジ-(プロトキシエチル)アジペート^{※4}

- ※1：有機過酸化化物架橋剤の分解物
 ※2：有機過酸化化物架橋剤の分解物
 ※3：ベンゾイミダゾール系老化防止剤
 ※4：アジピン酸系可塑剤

4.8 浸漬水中のイオンクロマトグラフによる

陰イオンの分析

- 1) 浸漬水の陰イオン分析結果を表5に示す。
- 2) 各浸漬水からは、陰イオンは検出されなかった。

表5 イオンクロマトグラフでの陰イオン分析結果

項目 ^{注)}	浸漬水温度別分析結果 mg/L			定量下限 mg/L
	20°C	60°C	80°C	
F ⁻	不検出	不検出	不検出	0.002
Cl ⁻	不検出	不検出	不検出	0.05
Br ⁻	不検出	不検出	不検出	0.05
NO ₃ ⁻	不検出	不検出	不検出	0.1
NO ₂ ⁻	不検出	不検出	不検出	0.1
PO ₄ ³⁻	不検出	不検出	不検出	0.2
SO ₄ ²⁻	不検出	不検出	不検出	0.2

注)

- F⁻ : ふっ化物イオン NO₂⁻ : 亜硝酸イオン
 Cl⁻ : 塩化物イオン PO₄³⁻ : リン酸イオン
 Br⁻ : 臭素イオン SO₄²⁻ : 硫酸イオン
 NO₃⁻ : 硝酸イオン

5. まとめ

HNBR 製Oリングについて、ダンベル試験片を用いた浸漬試験を実施した。

試験より得られた結果を以下に示す。

- 1) 純水への浸漬による温度に対する耐久性評価としては、どの温度 (20°C, 60°C, 80°C) においても、硬度の変化や物性低下、表面の亀裂や荒れなどの劣化の兆候は認められない。
 - 2) 黒粉付着量については、60°C, 80°C処理において、わずかに付着が認められた。
 - 3) 浸漬水の電気伝導度では、どの温度 (20°C, 60°C, 80°C) においても上昇が認められ、上昇度合いは 20°C < 60°C < 80°C の順であった。
 - 4) 有機体炭素 (TOC) の測定結果より、どの温度 (20°C, 60°C, 80°C) においても TOC は検出され、検出量は 20°C < 60°C < 80°C の順であった。
 - 5) 有機成分の分析結果より、20°C浸漬処理ではベンゾイミダゾール系老化防止剤が検出され、60°C, 80°C浸漬処理ではベンゾイミダゾール系老化防止剤と可塑剤が検出され、全ての浸漬処理にて有機過酸化化物架橋剤の分解物が検出された。
 - 6) どの温度条件でも、陰イオンは不検出であった。
- 以上のことより、どの温度条件においても、電気伝導度は上昇し、TOC や有機成分が検出されており、水質に与える影響はわずかではあるが認められた。

さらに、有機成分にて老化防止剤の溶出が認められたことから、水劣化の進行も示唆される結果が得られた。

参考文献

- 1) 試験報告書：HNBR の超純水浸漬による耐久性評価，No.242-10-A-0408，(財)化学物質評価研究機構発行，2010年
- 2) 山田美穂、杉岡佳彦、進博人、天野良三、大武義人：水道水における EPDM の老化防止剤の溶出挙動とゴム劣化評価，日本ゴム協会誌 第81巻 第2号(2008)