

# 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2 フッ素ゴム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.

#### Part2 Soluble Components of immersion test in pure water by fluorine rubber.

正会員 ○石井 清貴 (須賀工業)                      正会員 中村 勉 (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)

Kiyotaka ISHII\*1 Tsutomu NAKAMURA\*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 rubber, fluorine rubber, will be held immersed in pure water.

Test results are as follows.

- 1) The black powder attached to a sample of 80°C.
- 2) In the samples more than 60°C, a cross-linked assistant slightly eluted it.
- 3) The elution ingredient from a sample does not affect the quality of the water at 20°C.

#### はじめに

その1の続きである。ここごては、純水系統に使用されるステンレス配管のメカニカル式管継手を対象に、使用されている合成ゴム製Oリングからの溶出成分に関して、新たに開発された止水用フッ素系ゴムを用い、純水中への浸漬による劣化と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 : 20cm<sup>2</sup>/L (JIS K 6353:1997)
- 3) 処理温度 : 20°C, 60°C, 80°C
- 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) 測定方法  
・ JIS K 6230:2006 に準拠する。
- 2) PyGC (熱分解ガスクロマトグラフ) 測定条件
  - a) GC 分析条件
    - ① 測定装置 : Hewlett Packard 製 HP7890
    - ② カラム : 長さ 60m, 内径 0.32mm,  
膜厚 5µm
    - ③ カラム温度 : 60°C(2min)-15°C/min  
→280°C(10min)
    - ④ 注入口 : 250°C
    - ⑤ 検出器 : 水素炎イオン検出器, 280°C
    - ⑥ キャリヤガス : He
    - ⑦ 注入方法 : スプリット
  - b) パイロライザー条件
    - ① 測定装置 : 日本分析工業社製

### Curie point pyrolyser JPS-700

- ② 熱分解 : 590°C, 5sec
- ③ 測定試料 : 処理前の試験片

### 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)

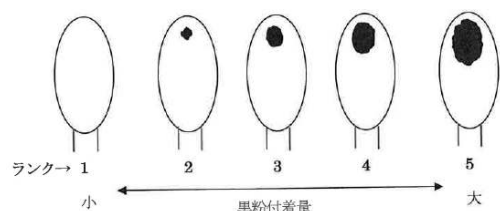


図1 黒粉付着量評価基準

### 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 に準拠する。
- ② 試験数 (n) : 5 検体

#### 2) 引張試験方法

- ① 試験方法 : JIS K 6251:2004 に準拠する。
- 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 : 外研製 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. 試験結果容

##### 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（フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン三元共重合体）である。

##### 4.2 綿棒による黒粉付着量評価

- 黒粉評価結果を表1に示す。
- 20℃、60℃浸漬試験では、黒粉の付着は認められない。
- 80℃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℃浸漬処理後	1
60℃浸漬処理後	1
80℃浸漬処理後	2

##### 4.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による

試験片表面の観察

- SEMによる観察結果を、図2に示す。
- 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。

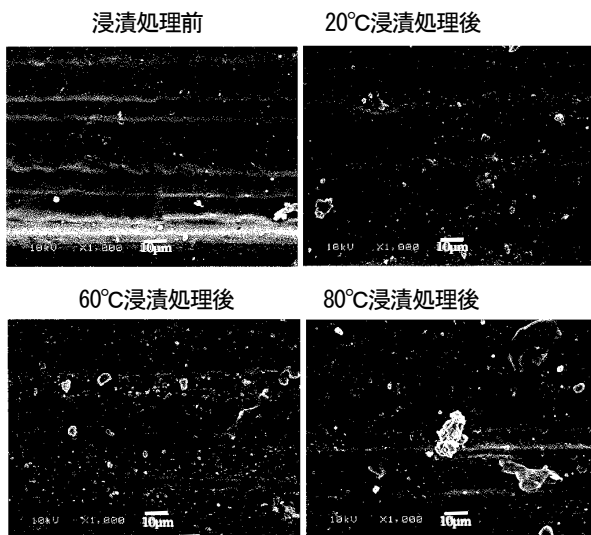


図2 SEMによる試験片表面観察結果(1000倍)

##### 4.4 硬度分布測定・引張試験

- 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。
- 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。

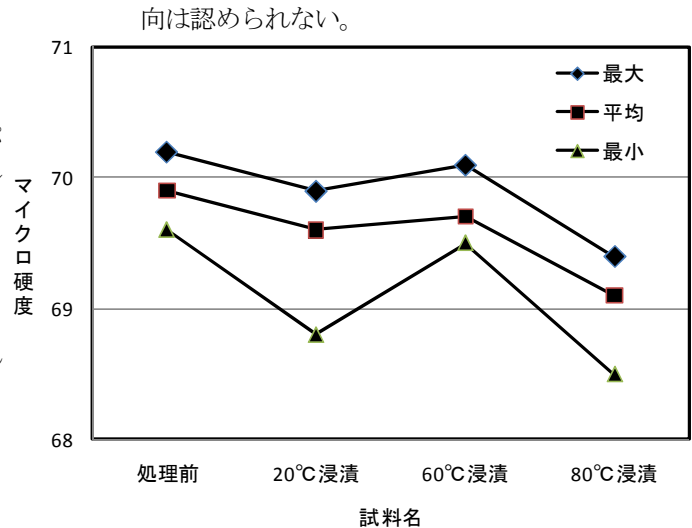


図3 硬度分布測定結果

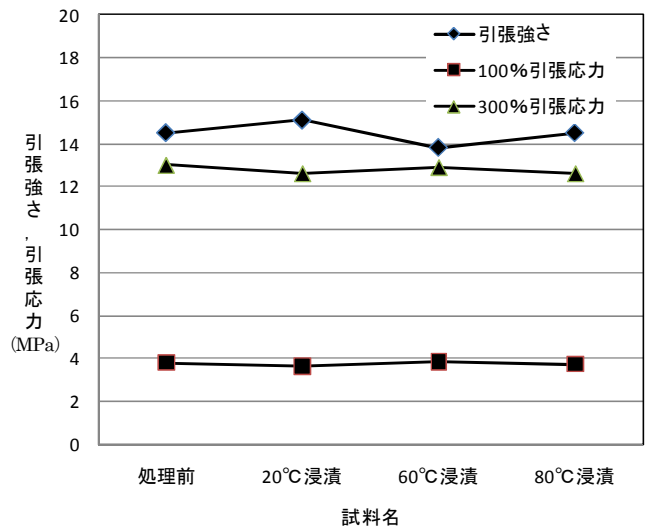


図4 引張強さ、100%・300%引張応力測定結果 (中央値)

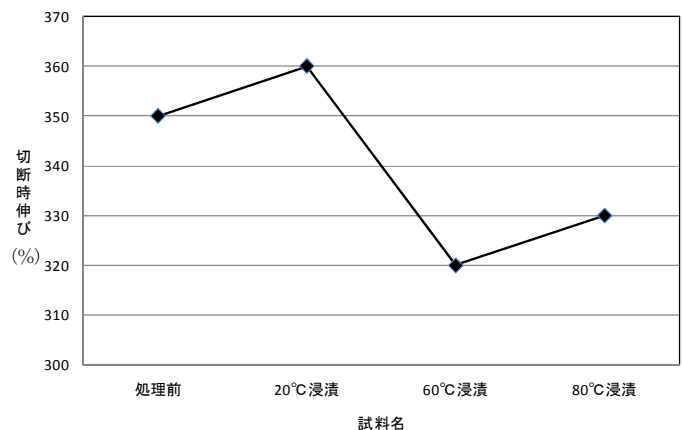


図5 切断時伸び測定結果 (中央値)

##### 4.5 浸漬水の電気伝導率測定

- 電気伝導率の測定結果を表2に示す。
- ブランクでの測定結果にて、処理前と各温度別での電気伝導率に僅かであるが差がみられ、温度が高くなるにつれて値も高くなっている。

- 3) 20℃, 80℃浸漬処理前後の比較では、ブランクと浸漬後の測定結果には、ほとんど差は見られない。

表2 電気伝導率測定結果

試料	ブランク <sup>注)</sup> (mS/m)	浸漬後 (mS/m)
処理前	0.020	—
20℃浸漬処理後	0.042	0.055
60℃浸漬処理後	0.058	0.078
80℃浸漬処理後	0.065	0.132

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) 各浸漬水からは、有機体炭素は検出されなかった。

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℃浸漬水	不検出 (<0.2)
60℃浸漬水	不検出 (<0.2)
80℃浸漬水	不検出 (<0.2)

#### 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) 20℃浸漬水からは、有機系添加剤成分等は検出されなかった。
- 3) 60℃, 80℃の浸漬水からは、TAIC (架橋助剤) が微量検出された。

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℃浸漬水	不検出
60℃浸漬水	TAIC
80℃浸漬水	TAIC

#### 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。

### 5. まとめ

薄肉ステンレス管用のメカニカル式管継手を対象に、純水システムへの適用のために開発された、止水用フッ素ゴム (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) フッ素ゴムの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℃, 60℃, 80℃) においても、硬度の変化や物性低下、表面の亀裂

表5 イオンクロマトグラフでの陰イオン分析結果

項目 <sup>注)</sup>	浸漬水温度別分析結果 mg/L			定量下限 mg/L
	20℃	60℃	80℃	
F <sup>-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.002
Cl <sup>-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.05
Br <sup>-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.05
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.1
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	不検出	不検出	不検出	0.2

注)

F<sup>-</sup> : ふっ化物イオン NO<sub>2</sub><sup>-</sup> : 亜硝酸イオン  
 Cl<sup>-</sup> : 塩化物イオン PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> : リン酸イオン  
 Br<sup>-</sup> : 臭素イオン SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 硫酸イオン  
 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : 硝酸イオン

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、80℃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℃, 60℃, 80℃) においても、上昇が認められたが、20℃浸漬処理ではごくわずかな上昇であった。
- 4) 20℃浸漬処理では、TOC, 有機成分の分析, 陰イオンのいずれの項目も、溶出成分は不検出であった。
- 5) 60℃, 80℃浸漬処理では、TOC がわずかに検出され、有機成分の分析において、架橋助剤 TAIC (トリアリルイソシアヌレート) が微量検出された。

以上のことより、20℃付近の純水に曝されるフッ素ゴムについては、浸漬水への溶出作用が認められなかったこと、実際に使用される止水用のゴムは、洗浄後に管継手に装着され出荷されるので試験片表面に発生するブルームなどが取り除かれることから、HNBR や EPDM などの汎用合成ゴムに比べて、水質に与える影響は殆んどないことが確認できた。

今後は、水温が 60℃以上の環境では、フッ素ゴムに含まれていた未反応の架橋助剤が極めて僅かであるが、溶出することが認められたことから、未反応の架橋助剤などを除去する技術を開発することで、使用可能温度も広範囲になることが予想される。

#### 参考文献

- 1) 試験報告書：フッ素ゴムの超純水浸漬による耐久性評価、No.242-10-A-0407, (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)