

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3 オゾン水に対するフッ素ゴムの耐久性について

Performance evaluation of water proof rub used in stainless steel pipe fittings of mechanical type

(Part 3) Water degradation of the fluorine-containing rubber using ozone water

正 会 員 常藤 和治 (オーエヌ工業) 技術フェロー 坂上 恭助 (明治大学)
技術フェロー 飯塚 宏 (日建設計) 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)

Kazuharu TSUNETO *¹ Kyousuke SAKAUE *² Hiroshi IIZUKA *³
Tsutomu NAKAMURA *⁴ Tomoo INADA *⁴ Yoshito OHTAKE *⁵
*¹ O.N. INDUSTRIES LTD. *² Meiji University *³ NIKKEN SEKKEI Ltd.
*⁴ SUGA CO., LTD. *⁵ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

Synopsis; The purpose of this experiment is to confirm the durability of the fluorine-contained rubber to ozone water. Experimentally, using the specimen to have made with fluorine-contained rubber, it made come into ozone water. The item to evaluate is the following 3 items.

- 1) Change of the outward appearance
- 2) Change of the physical properties
- 3) Change of the structure

In the experimental result, degradation and the change of the structure were a little with the surface of the specimen confirmed.

はじめに

オゾン水は、循環プール水の消毒や水道での高度浄化処理用に使用されている。さらに、近年では、消臭・消毒などを目的に、利用範囲も、医療施設・介護施設、食品を扱う給食センターなどに広がっている。

水中に供給されたオゾンは急速に分解し、強い酸化還元電位をもつ様々な活性酸素(ヒドロキシルラジカルなど)を生じ、そのオゾン水は強い酸化力(高い有機物の分解力)を有することとなる。さらに、塩素系薬剤投入時に生じる発がん性のトリハロメタンなどを生成しないことから、消毒、漂白、脱臭など様々な分野に利用されている。

しかし、オゾン水供給システムでは、オゾン水が強い酸化力を有することから、汎用合成ゴムを用いたパッキンやガスケット、末端のホースに至る部材において漏水が危惧され、耐久性の面で問題視されている。

筆者らは、水廻りに多用される EPDM、HNBR やフッ素ゴムを対象に、残留塩素による劣化や純水中での溶出成分に関する調査結果を報告^{1)~3)}した。一方、オゾンが水中に共存した場合、EPDM などでは、より激しい劣化が生じると報告⁴⁾されている。

本報では、薄肉のステンレス鋼管接合用に使用される

メカニカル式管継手を取り上げ、止水箇所に採用されているフッ素ゴムと同一配合での試験片を調査用試料としてオゾン水に浸せきさせ、外観、物性、構造変化等の劣化現象に関する試験結果を示し、フッ素ゴムのオゾン水に対する耐久性評価の基礎データを報告する。

1. 実験条件

1.1 オゾン水浸せき処理装置

図1に示すオゾン水浸せき処理装置の仕様は次の通りである。

- 1)オゾン発生装置:ED-OW-8-CERI エコデザイン製
- 2)原 水 :水道水
- 3)原料ガス :酸素

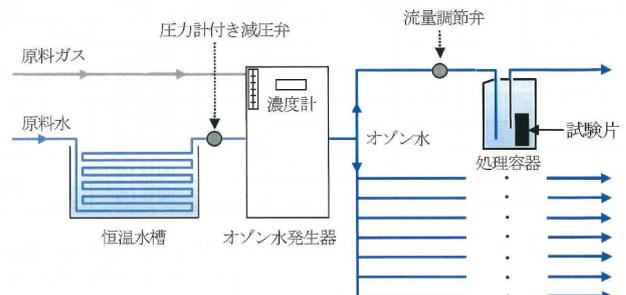


図1 オゾン水浸せき装置と浸せき方法

1.2 オゾン水の浸せき方法と条件

オゾン水の浸せき方法を図 1 に示す。
浸せき条件は、次の通りである。

- 1) 溶存オゾン濃度：1、5、10mg/L の 3 種類
- 2) 処理温度：25±2
- 3) 流量：250±25ml/min
- 4) 処理時間：10 日間、20 日間の 2 種類

1.3 浸漬試験片

浸漬させた試験片の仕様を次に示す。

- 1) ダンベル試験片：厚み 2mm の JIS 6 号，4 個
- 2) 平板：20mm×20mm×2mm，3 個

2. 劣化評価と方法

2.1 綿棒による黒粉付着量の評価

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の表面を綿棒先端で擦り、黒粉付着状況を観察評価した。

- 1) 測定装置：デジタル HF マイクロスコープ V H-8000、キーエンス製
- 2) 測定方法：試験片表面に付着した水滴を圧縮空気て除去し、0.5ml の水を含ませた綿棒で、表面を 3 回、綿棒がしなる程度に擦る。
- 3) 評価基準：綿棒への黒粉付着量を図 2 に示す 5 段階にランク分けする。
- 4) 評価箇所：試験片表面

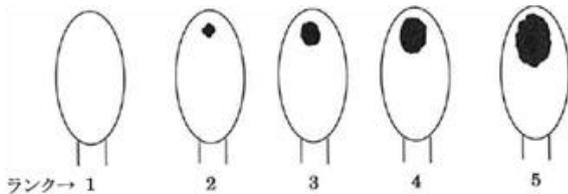


図 2 黒粉付着量と評価基準

2.2 SEM によるオゾン水接液表面及び断面の観察評価

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の表面及び、表面近傍の断面を SEM（走査型電子顕微鏡）により観察評価した。

- 1) 観察装置：走査型電子顕微鏡 JSM-5610V、日本電子製
- 2) 加速電圧：5kV
- 3) 観察倍率：500 倍，2000 倍の 2 種類
- 4) 試料調製：40 ×24 時間真空乾燥後、ゴールドスパッタリング
- 5) 観察箇所：試験片表面、10°傾けた表面及び断面（表面近傍）

2.3 硬度測定

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の硬さの変化を測定し、評価した。

- 1) 試験条件：温度 23、相对湿度 50%
- 2) 参照規格：JIS K 6253-2006、加硫ゴム及び熱可塑性

性ゴム - 硬さの求め方

- 3) 測定硬度：デュロメータ硬さと国際ゴム硬さ (IRHD/M) の 2 種類

2.4 引張試験

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の引張強さを測定し、引張特性を評価した。

- 1) 試験条件：温度 23、相对湿度 50%
- 2) 参照規格：JIS K 6251-2010、加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 引張特性の求め方
- 3) 試験装置：テンソメータ T2000、アルファテクノロジー製
- 4) 試験速度：500mm/min
- 5) 試験片：ダンベル状 JIS 6 号

2.5 顕微鏡 FT-IR による表面の劣化分析

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の表面を顕微鏡 FT-IR（フーリエ変換分光光度計）により分析し、表面の化学構造変化を調べて評価した。

- 1) 測定装置：FTS-6000、UMA-500、バイオ・ラッドラポラトリーズ社製
- 2) 分解能：8.0cm⁻¹
- 3) スキャン回数：256 回
- 4) 測定方法：顕微 ATR 法
- 5) 試験調製：40 ×24 時間真空乾燥（乾燥後に測定を実施）

3. 劣化評価結果

3.1 綿棒による黒粉付着量の評価結果

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片表面より綿棒に付着した黒粉付着状況を表 1 に示す。

オゾン水浸せき後のゴム試験片表面には、オゾン濃度、処理時間が異なっても、付着量は僅かであった。

表 1 各試験片の黒粉付着状況評価結果

処理時間	オゾン濃度			未処理
	1mg/L	5mg/L	10mg/L	
10日間	2	2	2	1
20日間	2	2	2	

3.2 SEM による表面及び断面の観察評価

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の表面及び、表面近傍の断面観察結果を図 3-1 から図 3-5 に示す。

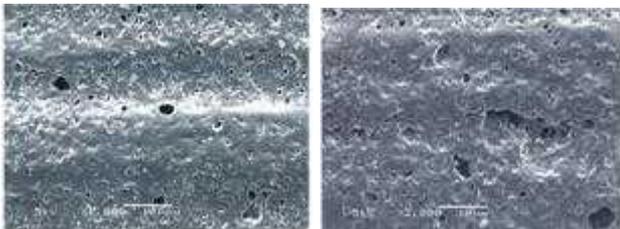
未処理の試験片表面には、微小な孔が認められた。オゾン水浸せき後には、その数は増加しているものの、オゾン濃度や処理時間との相関はほとんど認められなかった。

オゾン水浸せき後の試験片表面については、各試験片の変化状況を比べた結果、荒れなどは緩やかなものであった。これは黒粉付着状況が僅かであることを支持する結果が得られた。

オゾン水浸せき後の試験片断面観察結果では、処理時間、オゾン濃度に係わらず、微小な孔や荒れなどの発生は認められない。



図 3-1 未処理 SEM 画像 (2000 倍)



処理時間：10 日間 処理時間：20 日間

図 3-2 オゾン濃度：1ppm，浸せき後 SEM 画像 (2000 倍)



処理時間：10 日間 処理時間：20 日間

図 3-3 オゾン濃度：5ppm，浸せき後 SEM 画像 (2000 倍)



処理時間：10 日間 処理時間：20 日間

図 3-4 オゾン濃度：10ppm，浸せき後 SEM 画像 (2000 倍)



未処理 10mg/L，20 日間

図 3-5 断面 SEM 画像 (2000 倍)

3.3 硬度測定の結果

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の硬さの変化を表 2-1、表 2-2 に示す。

オゾン水浸せき後のデュロメータ硬さは、処理時間、オゾン濃度に係わらず顕著な変化は認められなかった。オゾン水浸せき後の国際ゴム硬さは、全ての試験片において低下する傾向が認められ、表面若しくは表面近

傍で、解重合が僅かであるが進行していることを示しているものと思われ、架橋点を形成するアルキル部位の酸化分解が示唆された。

表 2-1 各試験片のデュロメータ硬さ評価結果 (5 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	72.0	71.0	72.0
5mg/L	72.0	72.0	
10mg/L	72.0	71.0	

表 2-2 各試験片の国際ゴム硬さ評価結果 (IRHD/M) (5 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	71.9	72.0	73.3
5mg/L	73.0	72.3	
10mg/L	71.8	71.1	

3.4 引張試験の結果

未処理及びオゾン水浸せき後の各試験片の引張試験の変化を表 3-1～表 3-3 に示す。

引張強さについては、全てのオゾン濃度において、処理時間 20 日間での値が僅かに上昇し、破断時の伸びについても僅かに上昇していた。

100%引張応力では、いずれのオゾン濃度、処理時間においても、顕著な変化は認められなかった。

表 3-1 各試験片の引張強さ (MPa) 評価結果 (3 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	11.7	13.1	12.0
5mg/L	12.5	13.5	
10mg/L	13.5	13.1	

表 3-2 各試験片の破断時伸び (%) 評価結果 (3 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	270.0	300.0	270.0
5mg/L	290.0	320.0	
10mg/L	320.0	320.0	

表 3-3 各試験片の 100%引張応力 (MPa) 評価結果 (3 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	10日間	20日間	
1mg/L	3.98	4.02	3.95
5mg/L	3.92	3.83	
10mg/L	3.80	3.74	

3.5 顕微鏡 FT-IR による表面の劣化分析結果

各試験片表面の顕微鏡 FT-IR (フーリエ変換分光光度計) による解析チャートを図 4 に示す。

オゾン水浸せき後の試験片表面 IR スペクトルには、ポリマー由来と考えられる 1390 cm^{-1} 、 $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 、 800 cm^{-1} の吸収に対して、 1690 cm^{-1} 、 1460 cm^{-1} の吸収が弱くなっている。

1690 cm^{-1} と 1460 cm^{-1} の二つの吸収は、過酸化物架橋の共架橋剤として用いられるトリアリルイソシアヌレート (TAIC) に由来するピークであり、試験片の表面にて、架橋構造が変化していることが示唆された。

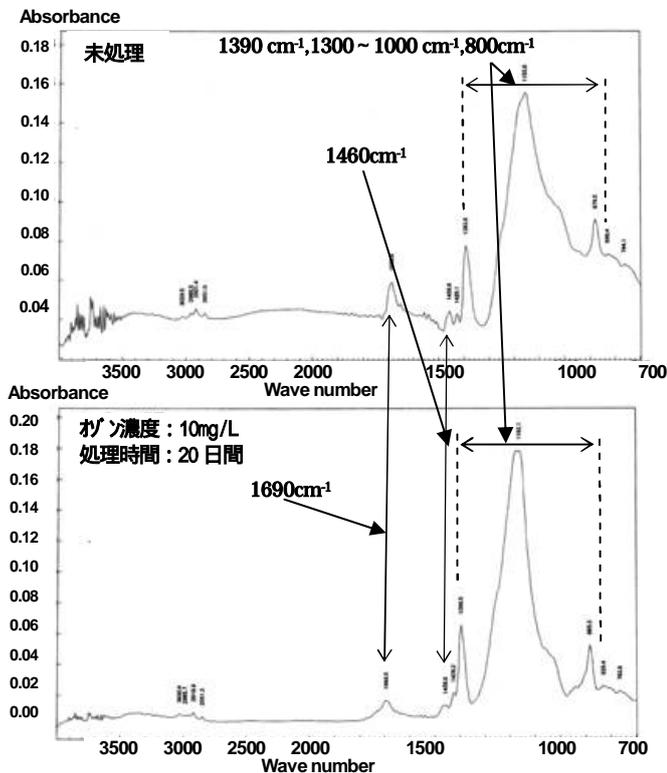


図4 試験片表面 IR スペクトルの比較

4. まとめ

ステンレス製管継手に用いられるフッ素ゴムのオゾン水に対する劣化評価を纏めると、次になる。

(1) 黒粉付着量

オゾン濃度、処理時間に係わらず、オゾン水浸せき後の表面からの黒粉付着量は僅かであった。

(2) SEM 観察

オゾン水浸せきにより、微小な孔の発生は見られたが、オゾン濃度、処理時間に相関した孔の大きさや数が増加する傾向は認められず、オゾン水による表面状態の変化は穏やかであり、表面状態の劣化への影響は少ない。

(3) デュロメータ硬さ

オゾン濃度、処理時間に係わらず、変化はほとんど認められなかった。

(4) 国際ゴム硬さ

いずれのオゾン濃度においても、処理時間の経過に伴い、硬さはやや低下する傾向を示していた。この傾向は、「国際ゴム硬さ」が「デュロメータ硬さ」に比べて、表

面近傍の硬度変化を捉えやすいとされていることから、表面若しくは表面近傍で、解重合が生じていることが示唆された。

(5) 引張試験

オゾン濃度、処理時間に係わらず、100%引張応力に対しては顕著な変化は認められなかったが、引張強さと破断時伸びについては、処理時間：20 日間において、僅かに上昇する傾向を示した。

(6) FT-IR による表面の劣化分析

試験片の表面には、共架橋剤に基づく架橋構造の変化、すなわち、僅かであるが、架橋が減少していることが示唆された。

以上の評価結果より、オゾン水に浸せきさせたフッ素ゴム試験片については、劣化が表面近傍に僅かに認められるレベルであり、オゾン水劣化の進行は穏やかであることが推察される。

【参考文献】

- 飯塚宏, 坂上恭助, 松島俊久, 小池道広, 小原直人, 塚越信行, 中村勉, 中野和幸, 小寺定典: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第1報) 研究概要と高耐久性の検討, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp795-798, 2009
- 一戸崇雄, 成清徹, 中野和幸, 飯塚宏, 中村勉, 坂上恭助: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第2報) 受水槽揚水用ステンレス鋼管の耐久性評価, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp799-802, 2009
- 中野和幸, 成清徹, 一戸崇雄, 飯塚宏, 中村勉, 坂上恭助: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第3報) 各種用途のステンレス鋼管の耐久性評価と水道水質の調査, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp803-806, 2009
- 中村勉, 坂上恭助, 飯塚宏, 常藤和治, 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4報) 合成ゴム回収品の耐久性に関する調査, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp807-810, 2009
- 常藤和治, 坂上恭助, 大武義人, 飯塚宏, 中野和幸, 野田祐司, 吉田豊, 中村勉: 高耐久ステンレス配管システムに関する研究 (第7報) 合成ゴムの熱老化試験, (社) 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp855-858, 2010年
- 飯塚宏, 坂上恭助, 大武義人, 常藤和治, 中野和幸, 野田祐司, 吉田豊, 中村勉: 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, (社) 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, pp859-862, 2010年
- 中村勉, 石井清貴, 中瀨保, 大武義人, 常藤和治, 筆保孝明: 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, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp1741-1744, 2011年
- 石井清貴, 中村勉, 中瀨保, 大武義人, 常藤和治, 筆保孝明: 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, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp1745-1748, 2011年
- 三輪怜史, 近藤寛明, 隠塚裕之, 大武義人: オゾン水及びオゾン/塩素共存水による EPDM の劣化, 日本ゴム協会誌, pp14-18, 2008