

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6 オゾン水長期浸漬試験に対するフッ素ゴムの耐久性

Evaluation of rubber used to waterproof, stainless steel pipe fittings Mechanical type. (Part 6) About the durable evaluation of the fluorine-contained rubber to ozone water by long-term experiment.

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

Tsutomu NAKAMURA *¹ Kyoussuke SAKAUE *² Kazuharu TSUNETO *³

Hiroshi IIZUKA *⁴ Tomoo INADA *¹ Yoshito OHTAKE *⁵

*¹ SUGA CO. LTD. *² Meiji University *³ O.N. INDUSTRIES LTD.

*⁴ NIKKEN SEKKEI Ltd. *⁵ Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

Synopsis; The purpose of this long-term 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 long-term 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上水道での高度浄化処理用に使われている。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も広がっている。

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有する様々な活性酸素を生じ、強い酸化力(高い有機物の分解力)を有することとなり、さらに、残留性が低く発がん性物質を生成しないため、消毒、漂白、脱臭など様々な分野に利用されている。

我々はすでに、汎用合成ゴムである 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ついて調査結果を報告^{1)~8)}している。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⁹⁾されている。

さらに、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試料として、10日間、20日間オゾン水に浸せきさせ、外観、物性、構造変化等の劣化に関する試験結果を示した¹⁰⁾。

本報では、浸漬処理時間を延長した40日間、60日間における外観、物性、構造変化等の劣化に関する実験結果を示し、長期に亘った試験結果から、フッ素ゴムのオ

ゾン水に対する耐久性評価について報告する。

1. 実験条件

1.1 オゾン水浸せき処理装置

オゾン水浸せき処理装置(図1参照)の仕様を次に示す。

- 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

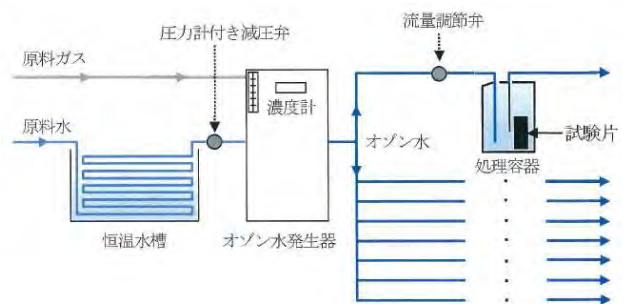


図1 オゾン水浸せき装置

1.2 オゾン水の浸せき条件

浸せき条件を次に示す。

- 1) オゾン濃度 : 1mg/L, 5mg/L, 10mg/L の3種類
- 2) 処理温度 : 25±2°C
- 3) 流 量 : 250±25ml/min

4) 処理時間 : 40 日間, 60 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 6 号, 4 個
- 2) 平 板 : 20mm×20mm×2mm, 3 個

2. オゾン水浸せき処理前後における

劣化評価の項目と方法

劣化評価項目とそれらの方法を次に示す。

2.1 綿棒による黒粉付着量の評価

各試験片の表面を綿棒先端で擦り、綿棒表面の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 VH-8000, キーエンス製
- 2) 測定方法 : 試験片表面に付着した水的を圧縮空気 で除去し、0.5ml の水を含ませた綿棒で 表面を 3 回擦る。
- 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

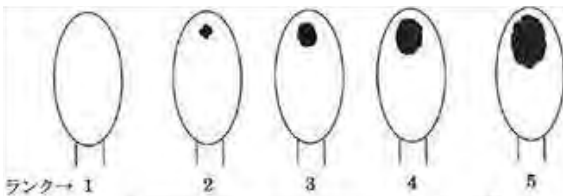


図 2 黒粉付着量 評価基準

2.2 SEM (走査型電子顕微鏡) による

表面及び断面の観察評価

- 1) 観察装置 : JSM-5610V (日本電子製)
- 2) 加速電圧 : 5kV
- 3) 観察倍率 : 500 倍, 2000 倍の 2 条件
- 4) 試料調製 : 40°C×24 時間真空乾燥後, ゴールドスパッタリング
- 5) 観察箇所 : 試験片表面及び傾斜角度水平より 10°傾けた表面及び断面 (表面近傍)

2.3 硬度測定

- 1) 試験条件 : 温度 23°C, 相対湿度 50%
- 2) 参照規格 : JIS K 6253-2006, 加硫ゴム及び熱可塑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

2.4 引張試験

- 1) 試験条件 : 温度 23°C, 相対湿度 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 アルファテクロロジー製

4) 試験速度 : 500mm/min

5) 試験片 : ダンベル状 6 号

2.5 顕微鏡 FT-IR (フーリエ変換分光光度計) による 表面の劣化分析

試験片表面の劣化により生ずる、化学構造変化を調べ評価した。

- 1) 測定装置 : FTS-6000, UMA-500 バイオラッドラボラトリーズ社製
- 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°C×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

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。

- ・オゾン濃度, 処理時間が異なっても、付着量は評価ランク 1,2 と僅かであった。

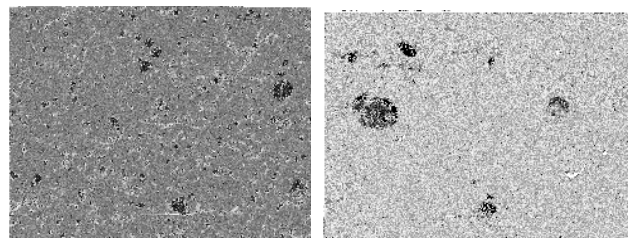
表 1 各試験片の黒粉付着状況評価結果

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

3.2 SEM (走査型電子顕微鏡) による表面及び断面の観察

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 3-6 に示す。

- 1) オゾン水浸せき後の試験片表面の荒れなどは、ごく僅かであり、黒粉付着状況が僅かであることと対応した観察結果となった (図 3-1~図 3-3)。
- 3) オゾン水浸せき後の試験片断面では、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 3-4~図 3-5)。



処理時間 : 40 日間

処理時間 : 60 日間

図 3-1 オゾン濃度 : 1ppm 試験片表面 SEM 画像 (2000 倍)

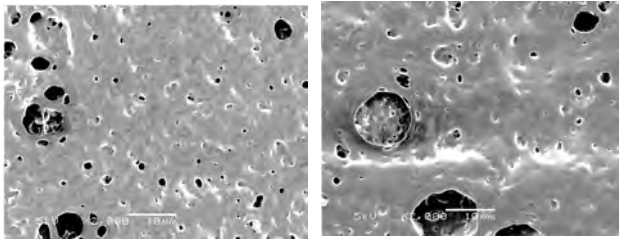


図 3-2 オゾン濃度：5ppm 試験片表面 SEM 画像 (2000 倍)

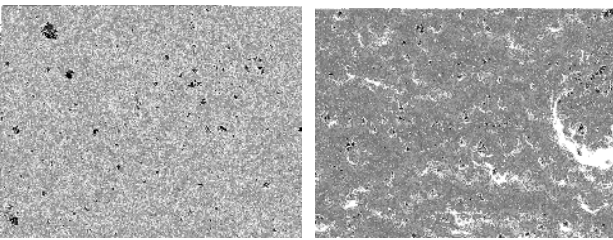


図 3-3 オゾン濃度：10ppm 試験片表面 SEM 画像 (2000 倍)

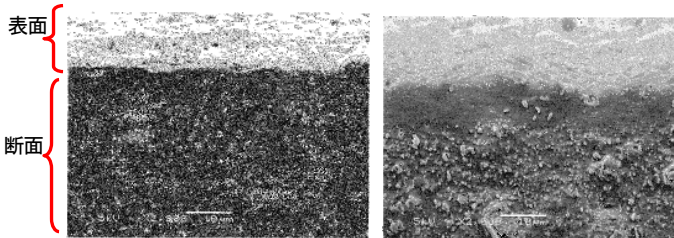


図 3-4 オゾン濃度：1ppm 試験片断面 SEM 画像 (2000 倍)

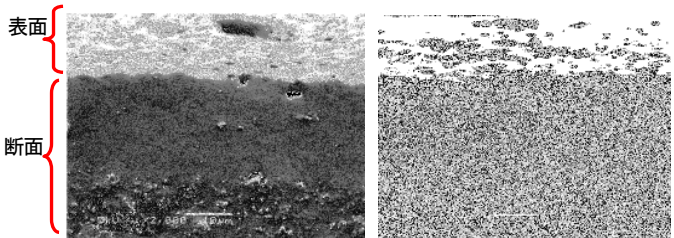


図 3-5 オゾン濃度：5ppm 試験片断面 SEM 画像 (2000 倍)

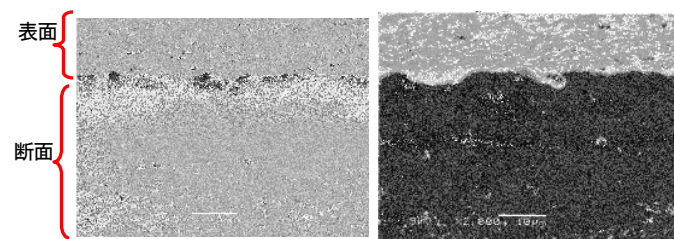


図 3-6 オゾン濃度：10ppm 試験片断面 SEM 画像 (2000 倍)

3.3 硬度測定

各試験片の硬さの変化を表 2-1、表 2-2 に示す。

- 1) デュロメータ硬さは、処理時間、オゾン濃度に係わらず、明瞭な変化は認められない。
- 2) 国際ゴム硬さは、全ての試験片で僅かに低下する傾向は認められるが、処理時間、オゾン濃度に係

わらず、明瞭な変化は認められない。

表 2-1 各試験片のデュロメータ硬さ (5 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	40 日間	60 日間	
1mg/L	A71	A72	A72
5mg/L	A71	A71	
10mg/L	A71	A71	

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

オゾン濃度	処理時間		未処理
	40 日間	60 日間	
1mg/L	72.4	72.5	73.3
5mg/L	71.7	71.9	
10mg/L	72.5	72.3	

3.4 引張試験

各試験片の引張強さの変化を、表 3-1 から表 3-3 に示す。

- 1) 引張強さと破断時伸びについては、どのオゾン濃度においても、やや上昇する傾向が認められた。
- 2) 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、明瞭な変化は認められない。

表 3-1 各試験片の引張強さ (MPa) (3 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	40 日間	60 日間	
1mg/L	14.1	14.5	12.0
5mg/L	15.5	14.1	
10mg/L	14.9	13.6	

表 3-2 各試験片の破断時伸び (%) (3 箇所測定での中央値)

オゾン濃度	処理時間		未処理
	40 日間	60 日間	
1mg/L	330	350	270
5mg/L	350	340	
10mg/L	350	340	

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

オゾン濃度	処理時間		未処理
	40 日間	60 日間	
1mg/L	3.85	3.97	3.95
5mg/L	3.81	3.79	
10mg/L	3.73	3.45	

3.5 顕微鏡 FT-IR (フーリエ変換分光光度計) による表面の劣化分析

解析チャートを図 4-1、図 4-2 に示す。

- 1) オゾン水浸せき後の試験片表面 IR スペクトルには、処理時間、オゾン濃度に関わらず、ポリマー由来の特徴的な 1390, 1300~1000, 800cm⁻¹の

吸収に対して、 1690cm^{-1} 、 1460cm^{-1} の吸収が弱く、劣化による影響と考えられる。

- 2) 1690cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 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る。

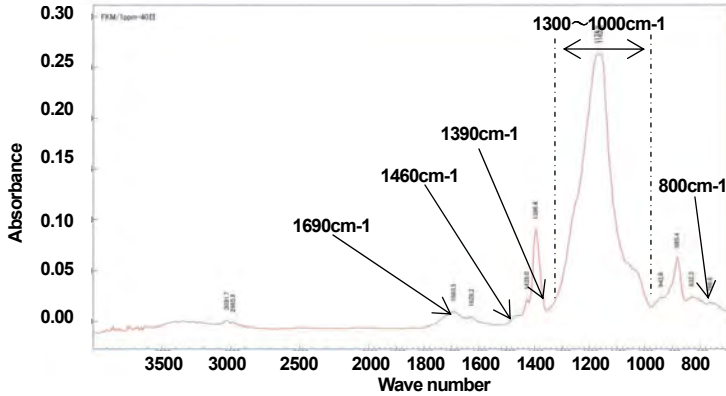


図 4-1 IR スペクトル (1ppm×40 日間)

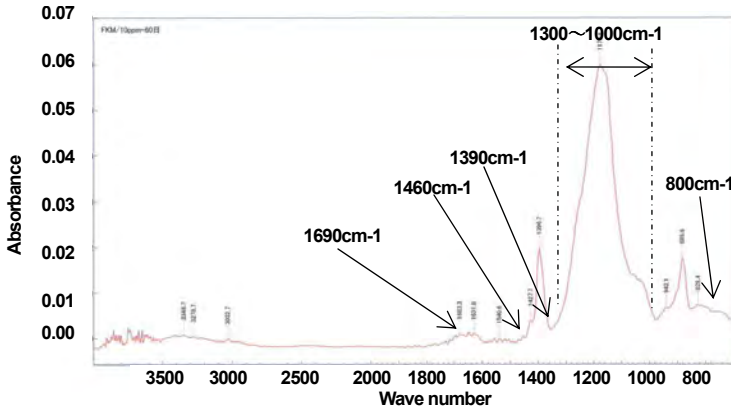


図 4-2 IR スペクトル (10ppm×60 日間)

4. まとめ

(1) 綿棒による黒粉付着量の評価

オゾン濃度、処理時間に関わらず、黒粉の付着はほとんど認められないため、表面及び近傍ポリマーのオゾン水の影響におけるダメージは少ないものと考えられる。

(2) SEM による表面及び断面の観察評価

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) 硬度測定

デュロメータ硬さ、国際ゴム硬さとも、オゾン濃度、処理時間に関わらず、変化は殆ど認められない。

(4) 引張試験

オゾン濃度に関わらず、引張強さと破断時伸びは、処理時間の経過に伴いやや上昇する傾向を示したが、

100%引張応力に明瞭な変化は認められない。

(5) FT-IR による表面の劣化分析

オゾン水処理後の表面のスペクトルから、試験片中の共架橋剤に由来する吸収に変化が認められたが、ポリマー主鎖に由来する吸収に明瞭な差は認められない。

以上のことより、オゾン水に浸せきさせた試験片については、表面に共架橋剤に由来する構造がダメージを受けて変化していたが、ポリマー主鎖の構造に変化は認められず、長期間オゾン水に浸せきによる試験片の、ダメージの進行は穏やかなものと推察される。

【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, 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, 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, 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, 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, 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, 2010年
- 中村勉, 石井清貴, 中濱保, 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, 2011年
- 石井清貴, 中村勉, 中濱保, 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, 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, pp24, 2008
- 常藤和治, 坂上恭助, 飯塚宏, 中村勉, 稲田朝夫, 大武義人: 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, 空気調和・衛生工学会大会学術講演論文集, pp1219, 2012年