

耐塩素水性に優れた EPDM の開発

— 次亜塩素酸による EPDM の劣化と耐塩素水性に優れた EPDM の開発 —

Development of EPDM with Excellent Chlorine Water Resistance

- EPDM: Degradation by Hypochlorous Acid and Development of Excellent Resistance to Chlorine Water -

機器部品事業部
技術開発部

// 木挽 一彦

■ K. Kobiki

機器部品事業部
技術開発部

// 平野 耕生

■ K. Hirano

水関連機器には、シール製品として多くのゴム材料が使用されているが、中でもエチレンプロピレンゴム（以下 EPDM）は使用頻度の高いゴムである。しかし、EPDM は水道水中の残留塩素によって劣化し、黒濁した水（いわゆる墨汁現象）の発生やパッキンのクラックによる漏れなどが生じ、問題となっている。最近では、EPDM の使用環境はますます過酷となり、耐熱性や耐塩素性のさらなる向上が期待されている。本報では、次亜塩素酸による EPDM の劣化と現在開発を進めている耐塩素性、耐熱性を向上させた EPDM について報告する。

〔キーワード〕 水関連機器、EPDM、次亜塩素酸、耐熱性、耐塩素水性

Many kinds of rubber materials have been used as seal products for various water supplying equipments, and among them, ethylene propylene rubber (EPDM) is frequently used. However, EPDM is degraded by residual chlorine in city water, and there have been problems such as coloring of water and leakage due to cracks in the packing. Recently, EPDM is used in more severe conditions, and heat and chlorine water resistance of EPDM needs to be improved further more. In this report, degradation of EPDM in chlorine water is described and development of new EPDM materials with higher chlorine water resistance and heat resistance are introduced.

〔Key words〕 EPDM, Hypochlorous Acid, Heat Resistance, Chlorine Water Resistance

1 まえがき

我々の普段の生活において水関連機器は、最もなじみが深く、水道、風呂、トイレ、キッチンなど毎日のように使用する重要な機器である。

水関連機器業界の最近の動向として、「省エネ」、「環境」、「安全」がキーワードとして取り上げられ、このキーワードを重要視した製品開発が行われている。

代表的な例としてエコ給湯やオール電化などがあり、その需要は現在の環境問題の情勢に合致して増加の傾向を見せている。

これらの水関連機器には、Oリング、Uパッキン、ダイヤフラムなど、シールとして多くのゴム材料が使用されている。主に使用されているゴム材料としては、EPDM、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、水素化ニトリルゴム（HNBR）、ふっ素ゴム（FKM）、シリコンゴム（VMQ）などが挙げられる。

この中でも、EPDM は耐水性や耐熱性に優れており、なおかつ、コストも比較的安価なゴム材料であり、最も多く使用されているゴム材料である。

本報では、EPDM の次亜塩素酸による劣化と現在開発を進めている耐塩素水性に優れた EPDM について紹介する。

2 EPDM について

2.1 EPDM の化学構造及び特徴

一般的な EPDM の化学構造を図 1 に示す。

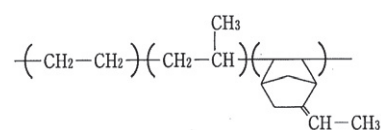


図 1 EPDM の化学構造
Chemical constitution of EPDM

EPDM は、非極性ゴムの代表でありエチレン、プロピレンがランダムに共重合しているため、非結晶性である。

長所としては、主鎖に二重結合を持たないことから耐熱性、耐候性、耐オゾン性に優れている。また、その化学構造から耐水性にも優れている。

短所として、非極性であることから耐油性に劣る。

2.2 次亜塩素酸による EPDM の劣化

日本の水道水は、水道法により塩素または結合塩素で消毒を行い給水栓水での残留塩素量が遊離塩素の場合、0.1 mg/l 以上（結合塩素の場合は、0.4 mg/l 以上）含有されていることと定められている。

残留塩素の特徴として、消毒の効果が大きく確実であること、消毒の効果があとあとまで残留することなどが挙げられ世界的にも水道水の最も重要な消毒剤として使用されている。

現在、塩素消毒剤としては、液体塩素、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウムなどがある。

EPDMは先述したように、水関連機器に多く使用されているが、水道水の消毒のために含有されている残留塩素によって劣化することが判明している。

この劣化により黒濁した水の発生（以下墨汁現象）やパッキンのクラックによる漏れが生じ問題となっている^{(1), (2)}。

当社でも、この残留塩素による EPDM の劣化を確認するため、次亜塩素酸ナトリウム溶液による浸せき試験を実施した。詳細な試験条件を表 1 に示す。

表 1 浸せき試験条件

| Immersion test conditions | |
|---------------------------|--|
| 項目 | 条件 |
| 浸せき液 | 次亜塩素酸ナトリウム溶液 |
| 温度 (°C) | 40°C |
| 濃度 (ppm) | 100, 500, 1000 |
| 時間 (h) | 70, 168, 336, 504, 720, 1200 |
| 液交換頻度 | 毎日 |
| 試料 | 硬さ試験片: $\phi 25 \times 6^t$ 体積変化用試験片: $20 \times 50 \times 2^t$ |
| ゴム材料 | 当社配合番号: 2128-60 (EPDM) |
| 測定項目 | 硬さ, 体積変化率, 外観 |
| 試験方法 | JIS K6258 に準拠 |

なお、次亜塩素酸ナトリウム溶液は、反応性が高く、不安定なため、液交換は毎日とした。

浸せき試験結果、硬さ変化の推移および体積変化率の推移を表 2、図 2 および図 3 に示す。

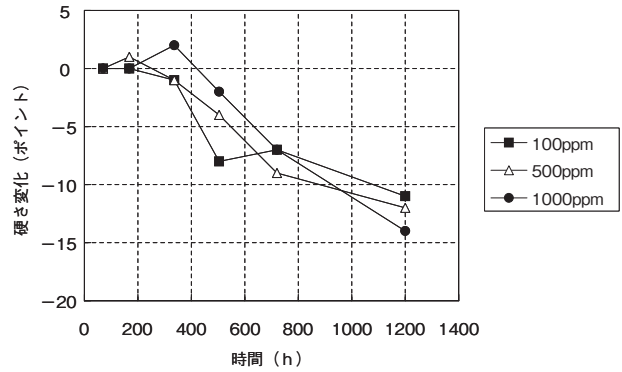


図 2 硬さ変化の推移
Transition of change in hardness

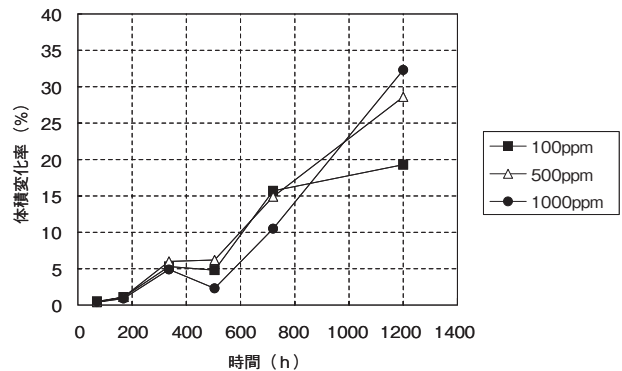


図 3 体積変化率の推移
Transition of volume change

この結果を見ると、墨汁現象は濃度にあまり左右されず、ここではどの濃度においても 336 時間以降で発生している。

濃度の変化によって墨汁現象の発生時間に大きな変わりはないが、最終的な体積変化率に大きな差が出ている。これより、濃度が大きいほど劣化の進行が早くなると推定される。

表 2 浸せき試験結果

| Immersion test result | | 2128-60 (EPDM) | | | | | |
|--|----------------|----------------|------|--------|---------------------|---------------------|-------------------|
| 試験 | 試験項目 | 61 | | | | | |
| | | 時間 (h) | | | | | |
| 常態物性 | 硬さ(タイプAデュロメータ) | | | | | | |
| | 試験項目 | 70 | 168 | 336 | 504 | 720 | 1200 |
| | 硬さ変化(ポイント) | 0 | 0 | -1 | -8 | -7 | -11 |
| | 体積変化率(%) | +0.5 | +1.1 | +5.3 | +4.8 | +15.7 | +19.3 |
| 次亜塩素酸ナトリウム 溶液濃度: 100 ppm 温度: 60°C | 外観 | 異常なし | 異常なし | 墨汁現象発生 | 墨汁現象発生 | 墨汁現象発生 | 墨汁現象発生 |
| | 試験項目 | 時間 (h) | | | | | |
| | 試験項目 | 70 | 168 | 336 | 504 | 720 | 1200 |
| | 硬さ変化(ポイント) | 0 | +1 | -1 | -4 | -9 | -12 |
| 次亜塩素酸ナトリウム 溶液濃度: 500 ppm 温度: 60°C | 体積変化率(%) | +0.4 | +1.1 | +6.0 | +6.2 | +14.9 | +28.6 |
| | 外観 | 異常なし | 異常なし | 墨汁現象発生 | 墨汁現象発生, 水黒く濁る | 墨汁現象発生, 水かなり黒く濁る | 墨汁現象発生, 水褐色に濁る |
| | 試験項目 | 時間 (h) | | | | | |
| | 試験項目 | 70 | 168 | 336 | 504 | 720 | 1200 |
| 次亜塩素酸ナトリウム 溶液濃度: 1000 ppm 温度: 60°C | 硬さ変化(ポイント) | 0 | 0 | +2 | -2 | -7 | -14 |
| | 体積変化率(%) | +0.4 | +0.9 | +4.9 | +2.3 | +16.5 | +32.3 |
| | 外観 | 異常なし | 異常なし | 墨汁現象発生 | 墨汁現象発生, 水かなり黒く濁る | 墨汁現象発生, 水褐色に濁る | 墨汁現象発生, 水褐色に濁る |

この結果より、100 ppm では、 $>C = C <$ のピークが見られ、500 ppm 及び 1000 ppm では、 $>C = C <$ と $C = O$ の両方の吸収ピークが見られる。

これらの吸収ピークより、濃度によって劣化機構が異なる可能性があるが、酸化劣化と β - Scission の主鎖切断による劣化が起きていると推定される。

また、表面の状態を確認すると浸せき時間が長くなるにつれてエッチングされたように変化する。

初期の状態と 1000 ppm で 1200 時間浸せき後の表面状態を図 7 と図 8 に示す。



図 7 初期の表面状態
Surface of unused product

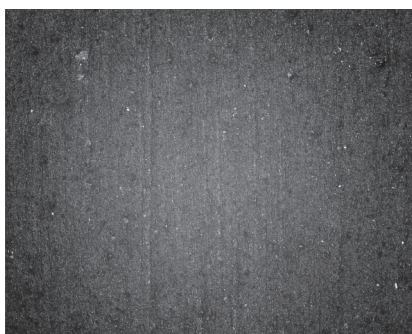


図 8 1000 ppm で 1200 時間浸せき後の表面状態
Surface of used product for 1200 hours (conc:1000 ppm)

これは、劣化によって表面の充填剤が脱落し、凹凸ができることによって生じたためと推定される。

3 耐塩素性に優れた EPDM の開発

最近の水関連機器用シールに要求される性能は、ますます高くなっている。これは、シールの使用環境がより過酷な方向へシフトしているためである。

今まで温水としては 80℃ 程度が想定されていたが、最近では電気温水器やエコ給湯の普及により温水の温度が 90℃ 程度まで上昇している。たった 10℃ の違いであるが、この違いによってゴムの劣化が促進される度合いは大きく異なり、パッキンの寿命に著しく影響を与えている。

そこで当社では、最近の EPDM 材料に要求されている性能と次亜塩素酸による劣化機構を踏まえて、耐塩素性および耐熱性に優れた EPDM の開発をした。その開発品の物性を表 3 に示す。

PR5234 は耐塩素水性を重視して開発した材料であり白色系の EPDM である。当社 EPDM 標準配合 (2104 -70) よりも格段に耐塩素性に優れている。

2104 -70 は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の浸せき試験 (200 ppm, 60℃) において 70 時間で墨汁現象が発生するが、PR5234 は、次亜塩素酸ナトリウム溶液の浸せき試験 (500 ppm, 80℃) において 504 時間経過後でも、墨汁現象を生じない。

また、圧縮永久ひずみと耐熱性も、2104 -70 と同等以上ある。

PR5227 は耐熱性を重視して開発した材料であり、当社標準配合 (2104 -70) よりも優れた圧縮永久ひずみを有する。

表 3 EPDM 標準品と新規開発品の物性
Properties of EPDM

| 物性項目 | | 2104 - 70 | PR5234 | PR5227 |
|--|-------------------|---------------|----------|----------------|
| | | EPDM | EPDM | EPDM |
| | | EPDM 標準品 | 耐塩素水性向上品 | 耐熱性向上品 |
| 常態 | 色調 | 黒 | 紫 | 黒 |
| | 硬さ (タイプ A デュロメータ) | 70 | 71 | 72 |
| | 引張強さ [MPa] | 17 | 19 | 17 |
| | 伸び [%] | 240 | 340 | 240 |
| 圧縮永久ひずみ [%] (120℃ × 70 時間, 25% 圧縮) | | 11 | 8 | 5 |
| 圧縮永久ひずみ [%] (150℃ × 70 時間, 25% 圧縮) | | 15 | - | 7 |
| 次亜塩素酸ナトリウム溶液浸せき試験 温度: 60℃ 濃度: 200 ppm 時間: 200 h | 硬さ変化 [ポイント] | - 2 | - | - |
| | 体積変化率 [%] | + 3.9 | - | - |
| | 外観 | 70 時間より墨汁現象発生 | - | - |
| 次亜塩素酸ナトリウム溶液浸せき試験 温度: 80℃ 濃度: 500 ppm 時間: 504 h | 硬さ変化 [ポイント] | - | - 1 | 0 |
| | 体積変化率 [%] | - | + 2.9 | + 3.8 |
| | 外観 | - | 異常なし | 300 時間より墨汁現象発生 |

注) 表中の「-」は未実施。

圧縮永久ひずみは、150℃においても10%を超えず、長期の寿命が期待できる。また、黒色でありながら当社標準配合(2104-70)よりも耐塩素性に優れている。

現在、これらの材料については客先評価および社内長期試験を実施中である。

4 むすび

本報では、EPDMの次亜塩素酸による劣化と耐塩素水性を向上させた新規 EPDMについて紹介した。

今後も、ゴム材料に対するユーザーの要求仕様はますます高くなり過酷になっていくと思うが、その要求に応えるべく材料開発を続けていく所存である。

参考文献

- (1) 大武ほか.水道水によるEPDM製パッキンの破壊.工業材料. 45(7), 1997, p.94~97.
- (2) 大武ほか.EPDM製パッキンの破壊事故とその劣化メカニズム解析.工業材料. 50(5), 2002, p.92~96.
- (3) 吉川ほか.水道水残留塩素に侵されるEPDMパッキンの劣化メカニズム.日本ゴム協会誌. 75(7), 2002, p.75~79.
- (4) 吉川ほか.水道水残留塩素に侵されるEPDMパッキンの劣化メカニズム(そのII).日本ゴム協会誌. 76(1), 2003, p.19~22.