

耐塩素水性EPDMの開発

Development of EPDM with Chlorine Water Resistance

秋本絵津子*

Etsuko Akimoto

近年、水道水中の残留塩素によるエチレンプロピレンゴム（以下 EPDM）の劣化現象により、ゴムに含まれるカーボンが析出し、その結果、墨汁のような水が発生したり、ゴムが粒状となって蛇口から流出する事故が発生している。そのため、残留塩素に対して耐久性を高めた EPDM が必要とされている。

今回、EPDM ポリマーのグレード、配合される充填剤や軟化剤、加硫条件等々の検討を行い、塩素に侵されにくく、従来品より耐久性の高いゴム材を開発したので報告する。

In recent years, ethylene propylene rubber (EPDM) has been degraded by residual chlorine in tap water, and carbon, which is one of the materials in compounded rubber, has precipitated. As a result, accidents have occurred in which tap water has become dark and granulated rubber flows out of the tap. Therefore, EPDM that has improved durability towards residual chlorine is needed.

This time, we have examined the grade of EPDM polymer, the filler, the compounding oil and vulcanization conditions, etc., and have developed the high-resistance rubber, which is reported here.

1. はじめに

我々の生活に最もなじみのある台所、風呂、トイレなど、水関連の機器類は安全を第一に、省エネ、環境を考慮したエコ製品が開発されている。それらは生活の質の向上に伴い、床暖房や食器洗い機などのように高温水にさらされる機会が増え、水道水中に消毒のため添加されている塩素に高温でさらされることとなり、今まで以上に高い耐久性が要求されるようになってきた。

特に止水栓、弁座パッキン、シール材などに用いられているゴム部品には、エチレンプロピレンゴム (EPDM)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、フッ素ゴム (FKM)、シリコンゴム (VMQ) など、多くの種類のゴム材料がそれぞれの特性を生かして使用されている。しかしながら、これらのゴム材は長期にわたる使用で水道水中に含まれる消毒剤の塩素に侵され徐々に劣化が進行することが知られている。劣化したゴムからはゴムに配合されているカーボンが流出する黒粉現象や、また硬化劣化に伴うヒビの発生が水漏れの原因となっている¹⁾。

今回、EPDM ポリマーのグレード、配合される充填剤や軟化剤、加工条件等々の検討を行い、塩素に侵されにくく、従来品より耐久性の高いゴム材を開発したので報告する。

2. 水道水用シール材、パッキン材用ゴム

現在、水道の止水栓、止め弁、蛇口ゴムパッキンの多くは、EPDM とよばれている種類のゴムで作られている。EPDM は準汎用ゴムとして安価でありながら、耐熱性、耐水性、耐薬品性に優れるため、多くのゴム部品として使用されている。その化学構造は、食品容器や包装用フィルム、家庭用ゴミ袋の原料にもなっているエチ

レンと、使い捨て注射器や自動車のバンパー、文具、ロープなどの原料として使われているプロピレンを主原料とし、それに加硫の反応部位になる第三成分を少量含んだ 3 成分から成るものである (図 1)。

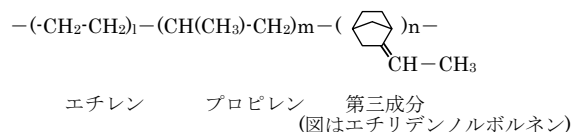


図1 EPDMの一般的構造

そのため、このゴムにはこれら 3 成分の比率を変えた特性の異なる種々のグレードがある。しかし、実際の水道施設には社団法人日本水道協会の規格に適合するよう、配合などの検討開発がなされたゴム材料が用いられている²⁾。

上水に利用される水には消毒のために塩素が添加され、その濃度は水道法により、水道の末端で塩素濃度が 0.1mg/L 以上と規定されている³⁾。一方、水道の止水栓などに用いられているゴムにはその強度を上げるためにカーボンやシリカ、クレーなどの無機充填材、および柔軟性を出すために軟化剤が加えられている。さらに加硫剤が加えられ、加硫されてゴム分子同士が結合し、三次元網目構造 (図 2) が形成される。この網状になったゴム分子鎖が加えられたシリカやカーボンなどと相互作用を行うことでゴム特有の弾性、韌性、機械的強度を出している。

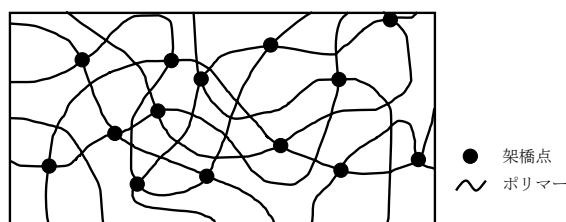


図2 ゴムの三次元網目構造

* パイプシステム事業本部 パルプ事業部 企画部

しかしながら、止水栓やパッキンとして塩素を含んだ水道水と長期にわたり接触していたゴムでは、網状に結合しているゴム分子鎖が塩素によって切断され、ゴム分子網から無機充填材やカーボンが外に出やすい状態になる。そのため、水道からゴムかすや黒粉の流出が見られることとなる。熱水になるとさらに塩素による劣化が促進されるため、このようなゴムの不具合が早く現れることとなる。

塩素による EPDM の劣化に関する多くの研究から、高濃度塩素の環境と低濃度塩素の環境では、劣化のメカニズムが異なることが分かってきた。すなわち、塩素濃度が高い環境では塩素により EPDM の架橋反応が誘発され、網目がさらに形成されて架橋密度が上昇し、ゴムが硬くなる。その結果、ゴム分子鎖が引っ張られ、やがて分子鎖が切れヒビの発生につながる。一方、塩素濃度の低い環境では EPDM 分子鎖が酸化切断を受けてゴム分子の網目鎖が切れて架橋密度が低くなり、内部からカーボンや切断されたゴムが流出しやすくなり、最後には粘着性を帯びた状態となる⁴⁾。ただし、これらの劣化機構の明瞭な境界条件は把握されていない。

3. 塩素による劣化の現状

劣化の状態は、ゴムの表面を綿棒でこすることにより確認した。これは、ゴムが劣化するほど、その表面よりカーボンが出やすくなり、またゴム自身も分子切断によ

るゴム粉としてゴム表面より剥離して綿棒に付着してくるためである。

劣化の程度を図3に示す模式図のように綿棒をゴムにこすりつけ、付着してくる黒粉の程度により1～5の5段階で評価を行った。

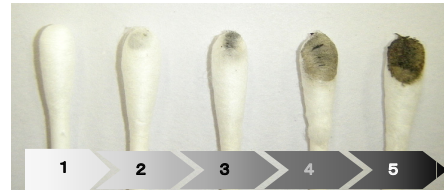
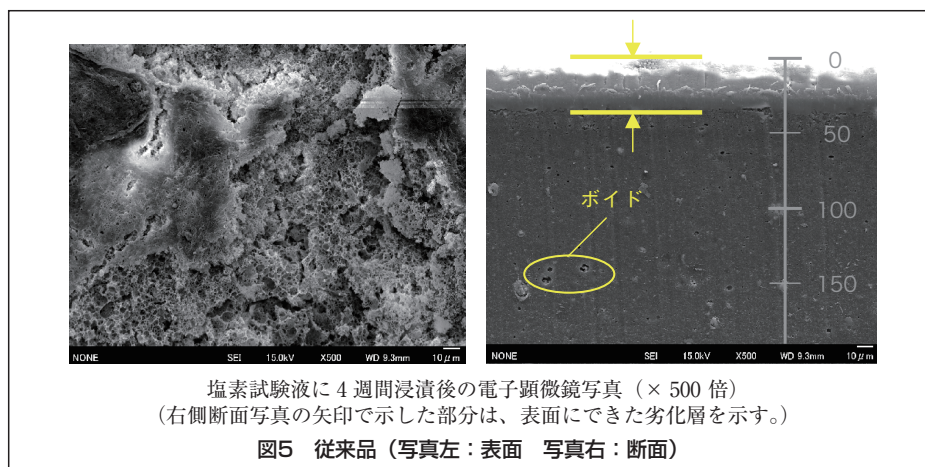
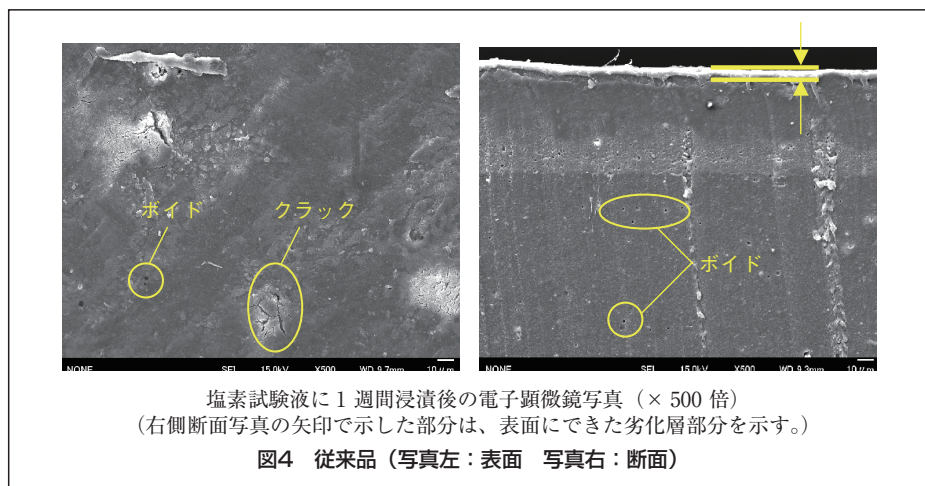


図3 綿棒によるゴム劣化の評価模式図

図4と図5に示す写真は従来のEPDMを塩素濃度200mg/L、60℃の水に浸漬して、塩素による劣化促進試験を行った試験片の1週間目と4週間目の電子顕微鏡による表面と断面を見たものである。

塩素濃度200mg/L、60℃の水に1週間浸漬したEPDMには、ボイドと呼ばれる直径数 μm 程度の穴と20～40 μm の長さのクラックがゴム表面に見られる。これらは硬化したゴムの膨潤による内部応力を受け発生したクラックおよびゴム分子が切断されて充填材などが溶け出した跡と思われる。またこのボイドはゴムの内部にも見られ、塩素水がゴム内部に浸透して、内部からも劣化が始まっていることを示している。



4週間後のサンプルではクラックとボイドが表面全体に深く広がり融合し、スポンジ状を呈している。さらに断面を見ると1週目より大きなボイドが150 μm 以上ゴム内部にまで達し、表層には劣化したゴムと充填材などが堆積した非常に脆い層が厚く形成され、激しく侵されている様子がうかがえる。

4週間の促進試験を行ったゴムの表面を綿棒でこすると、カーボン由来の黒粉や、ゴムかすが著しく付着してくる(図6)。綿棒による評価レベルは5となる(図3参照)。



(4週間塩素水に浸漬した従来品の綿棒による評価はレベル5)

図6 綿棒試験結果

4. 耐塩素水性の改良

EPDMの耐塩素水性の改良は、原料ゴム、配合材、加硫条件などを検討することから始めた。

原料のEPDMポリマーについては、これまでの塩素による劣化に関する研究で、不飽和結合を持つ第三成分の割合が高いとそのEPDMは塩素による攻撃を受けやすいことが示されている^{1, 5)}。次にエチレンに関しては、ポリエチレンの耐塩素水性に関する研究⁵⁾より、密度が高く、結晶化度の高いポリエチレンの耐塩素水性が高いことが示されている。さらにプロピレンに関しては、ポリプロピレンはその構造の中に3級炭素を持っているため、基本的にラジカル分解しやすく、光や熱、放射線、酸素などにより酸化劣化を受けるものであることが分かっている。これはまさにプロピレン部分が低濃度塩素による分子鎖の酸化劣化¹⁾を受けやすい部分となることを示している。

次に、ゴムに機械的強度を付与するために配合されるカーボンブラックに関して検討すると、現在使用しているカーボンブラックは直径数十nmから数十nmの微細粒子であり、その表面は他の物質を吸着しやすい性質を持っている。これは、カーボンブラックがゴムに機械的強度を付与する要因であると同時に、この性質が塩素水中の塩素をカーボンの表面に吸着しゴム内部で塩素の吸着濃縮を起こす原因ともなっている。

塩素の吸着に関しては、軟化剤として配合されるオイルに対しても同じことが考えられている。一般にEPDMの軟化剤として用いられるオイルはナフテン系およびパラフィン系オイルであるが、オイルもその種類によって塩素の吸着力に差があり、アロマ系オイル>ナフテン系オイル>パラフィン系オイルの順で塩素の吸着

力が高く、パラフィン系オイルにはほとんど塩素吸着力が無いことが報告されている⁶⁾。

これらの結果より、EPDMの塩素による劣化は、塩素水がゴム内部に浸透し塩素成分が配合剤に吸着濃縮されることで、ゴム内部の塩素濃度が高くなり劣化が起こるものと考えられる。また分子構造を見ると、EPDMポリマーの第三成分の部分からさらにゴムの非晶部分となるプロピレン鎖から劣化が始まるのではないかと考えられる。

そこで、まずはゴムに塩素水が浸透しにくくなるような充填剤を配合することにより、ゴム全体を疎水性とし、塩素水が内部に浸透した場合でも、EPDMポリマーが酸化劣化する起点の少ないものを検討した。

4.1 原料ゴム、配合材の選定

疎水性性能についてはゴムの塩素水に対する膨潤性を測定することで評価を行った。

EPDMポリマー、充填剤、軟化剤の種類による水に対する膨潤性の違いをみるため、①から⑥の配合にて比較を行った。表1に検討した配合の組合わせを示す。

また、塩素水(塩素濃度200mg/L、60℃)にゴム試験片を浸漬し、体積変化率の測定を行った結果を表2に示す。

表1 検討配合

試験品	EPDMポリマー	充填剤	オイル
①	第三成分 多	疎水性(中性)	パラフィン系
②	第三成分 少	疎水性(中性)	パラフィン系
③	第三成分 少	疎水性(中性)	ナフテン系
④	第三成分 少	疎水性(アルカリ性)	パラフィン系
⑤	第三成分 少	親水性	パラフィン系
⑥	第三成分 少	親水性	ナフテン系

表2 塩素水に対する膨潤性(体積変化率%)

浸漬時間	従来品	①	②	③	④	⑤	⑥
72時間	4.8	2.6	0.5	1.8	4.2	6.8	11.7
144時間	7.9	4.2	1.0	3.2	10.4	14.1	16.4

表2より、従来品は72時間(3日)で4.8%、144時間(6日)で7.9%膨潤するが、②ではそれぞれ0.5%および1%と1/8から1/9に膨潤が抑えられており、明らかにゴム内部への塩素水の侵入が抑えられていることが分かる。

この試験結果より、疎水性充填剤を配合することで、親水性充填剤よりもゴムの膨潤を抑える効果が大きくなることが分かるが、疎水性充填剤でもアルカリ性を示すものは膨潤を十分には抑えられないという結果を得た。さらに、軟化剤ではパラフィン系オイルが、EPDMポリマーでは第三成分の少ないものが、より膨潤を抑えられることが示された。

実際に膨潤を抑えることによって、耐塩素水性の改善になっているかを確認するため、これらの試験品の劣化促進試験を行い、ゴムの表面を綿棒でこすり、評価を行った。その結果を図7に示す。

塩素濃度 200mg/L で 60°C の水に 4 週間浸漬した結果、①は 2 週間後には綿棒に黒粉が付着した。この結果より第三成分の多い EPDM ポリマーはかなり速く塩素による劣化が進み、第三成分の少ない EPDM ポリマーは全般に塩素に対する耐性が改善されていることが分かる。④、⑤は軟化剤を塩素吸着のほとんど無いパラフィン系としたもので、他の試験品より改善がみられる。

膨潤を抑えることで塩素による劣化を抑えられるが、膨潤する場合、多少なりとも塩素が内部に入る。その塩素に対する耐性の大きさは本質的には EPDM ポリマーの種類によるところが大きいこともこの結果から示された。これは疎水性配合にしても第三成分の多い EPDM ポリマーが内部に入った塩素の攻撃を受けることを示している。

②はこれらの結果を基に、第三成分の少ない EPDM ポリマーを用いて疎水性配合とした。その結果、②の綿

棒試験評価はレベル 1 であった (図 7(b))。

具体的な EPDM ポリマーの検討項目としてはエチレン/プロピレンの比と第三成分量の検討である。エチレン量が多くなりすぎるとゴム弾性が低くなり、樹脂のように伸び、変形が戻りにくくなる。一方、第三成分の量を少なくすると硬度が若干低くなるなどの変化が起こる。そのため、社団法人日本水道協会の規格に適合する機械特性の得られる範囲でグレードの選定を行った。

充填剤として疎水性の高いカーボンを用い、機械的強度を疎水性シリカによって作り出すこととし、塩素吸着のほとんど無いパラフィン系の軟化剤を用いて疎水性配合を達成した。

図 8 は②の塩素による劣化促進試験前のゴムの表面と断面の電子顕微鏡写真である。ゴムにクラックやボイドが無い状態である。

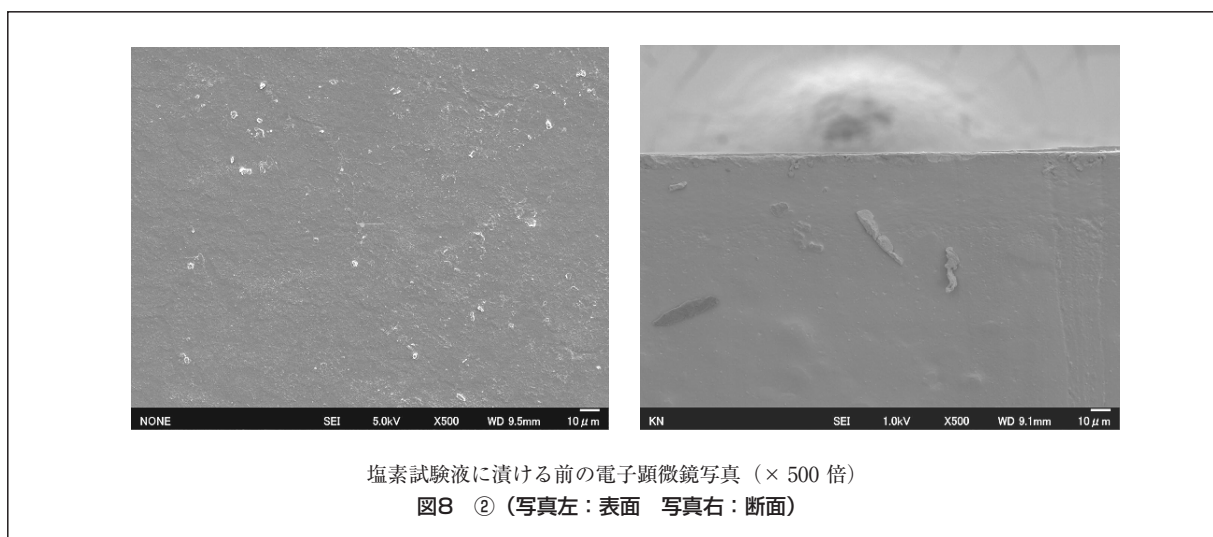
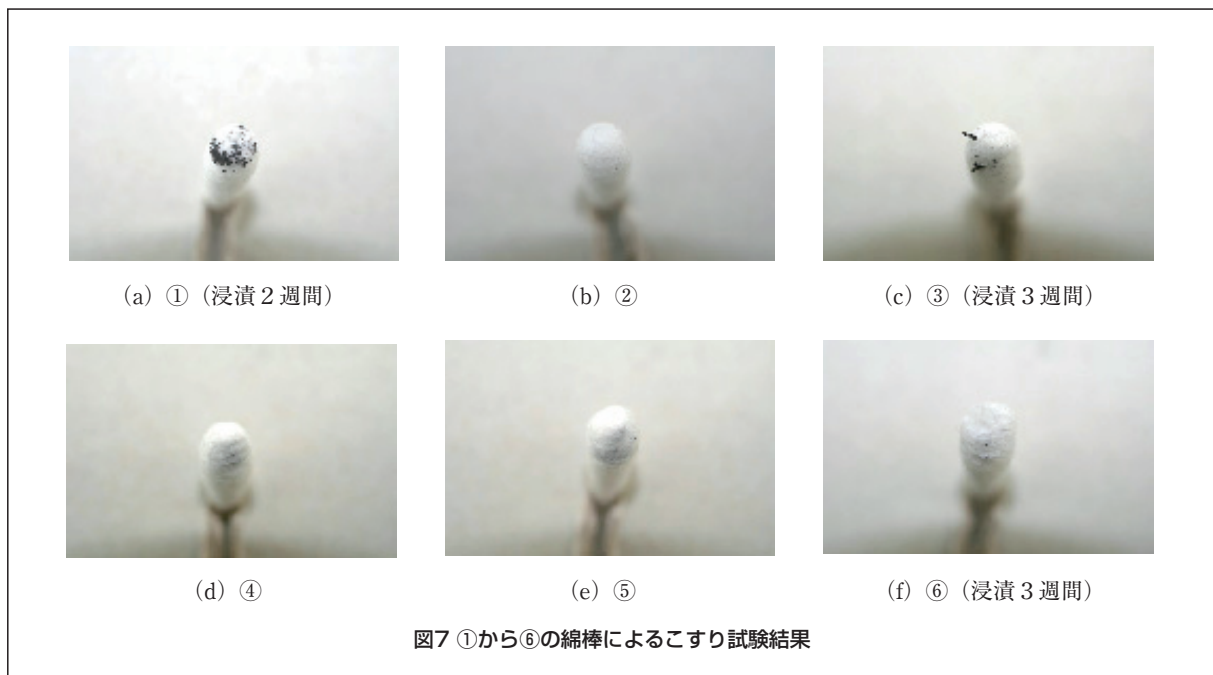


図9は②を塩素水に4週間浸漬した後の表面と断面の電子顕微鏡写真である。

左側表面写真では直径 $1\mu\text{m}$ 程度以下のボイドがまばらにあるが、右側断面写真では図5のような劣化層はゴム表面に確認できない。またボイドが内部にもまばらにあるが $10\mu\text{m}$ 程度の表層までである。

原料ゴム、配合材の選定が終了した後、機械的特性を

満足させるために配合量の調整を行い（以後、開発品という）、硬度、引張強さ、伸びなどの特性を整えた（表3）。

図10は開発品の4週間後の塩素水浸漬試験終了に電子顕微鏡で撮影した表面と断面の写真である。表面、断面にボイドがあるが、この試験片の表面を綿棒でこすり、黒粉の付着の有無を目視にて確認を行った。その結果が図11である。

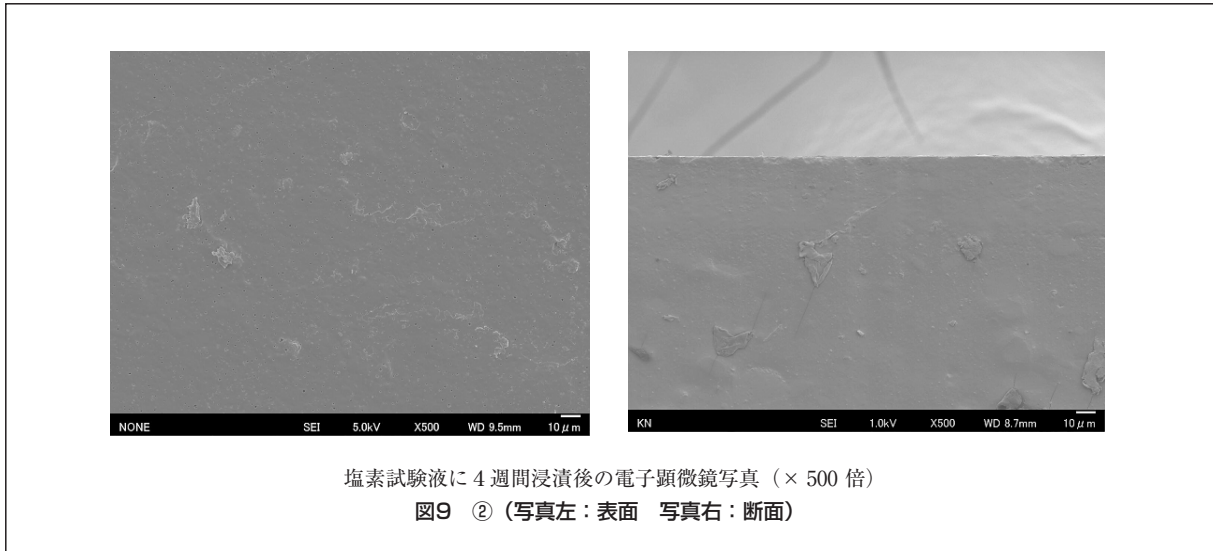
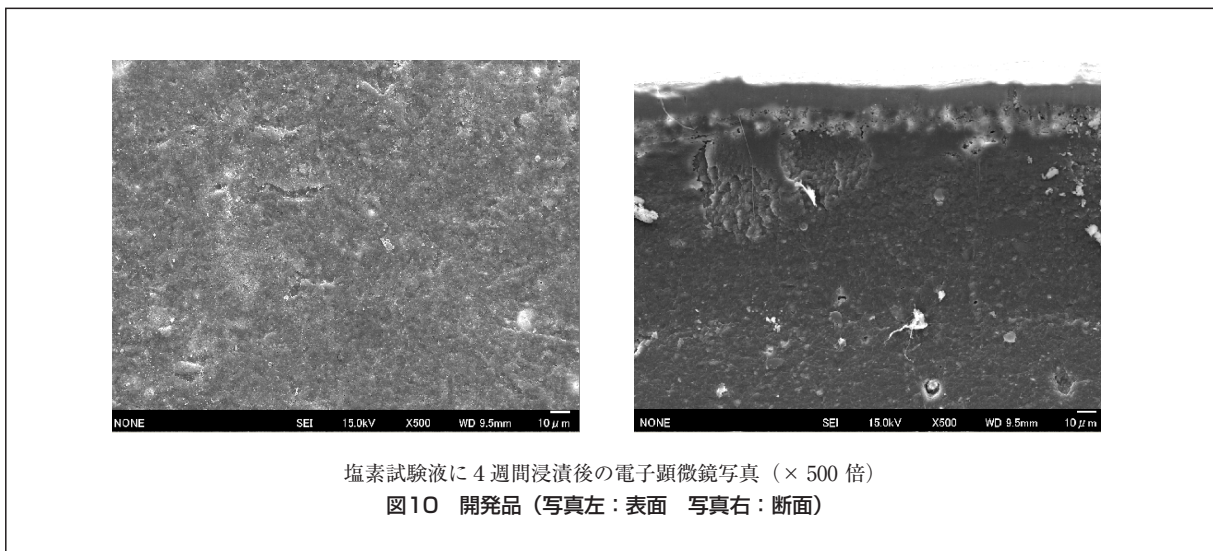


表3 開発品の物性値

測定項目	単位	測定値	規格値
硬さ	Hs	75	70 ± 5
引張強さ	MPa	17.3	12MPa 以上
破断時伸び	%	310	300% 以上
7MPa 時伸び	%	171	200% 以下





評価レベル2の判定。
図11 開発品の綿棒試験結果

5. まとめ

配合材に関して、従来言われていたような塩素水中の塩素を吸着捕捉したり、アルカリ性の配合材で塩素を中和する方法では不十分であり、初めから塩素水とポリマー分子の接触を防ぐように疎水化する配合が塩素による劣化に対して最も効果的であることが分かった。

また、侵入してきた塩素に対する EPDM ポリマーの耐性は第三分量によっても異なる結果が得られた。それらを踏まえ、疎水性充填剤や軟化剤、最適な EPDM ポリマーの選択により、耐塩素水性を綿棒評価レベル5からレベル2へと大幅に改善した EPDM を得ることができた。

6. 今後

今回の開発では、原料ゴムについてその化学構造に起因する塩素劣化まで深く検討ができなかったが、第三成分が多いほど耐塩素性が低いことがはっきりしたため、その結果を開発に生かしたことは有意義であった。

しかしながら、主成分のエチレンとプロピレン比や重合条件によるポリマーの差異、残留触媒などの影響の検討は今後の課題となるであろう。

加硫による架橋密度を上げる方法についても、架橋反応が高温下で行われるため、ポリマーの酸化劣化が同時に進行していることを考慮する必要がある。これは酸化劣化が塩素による劣化とほぼ同じ道筋をたどって起こる反応のため、加硫された状態で既に塩素による劣化が始まった状態と同じになっているとみることができる。

そこで今後は、酸化劣化を抑えた配合で、最適加硫条件を検討することが重要な課題になるものと考えられる。

参考文献

- 1) 近藤寛朗；第30回サタデーセミナー 2月例会講演資料 (社)日本ゴム協会関西支部 (2009)
- 2) (社)日本水道協会 JWWA K156
- 3) 水道法第22条に基づく水道法施行規則改正第17条3号 (平成4年12月21日)
- 4) 大武義人、他；日本ゴム協会誌 第75巻 313p (2002)、同 第76巻 9p (2003)
- 5) 青井恒夫、他；古川電工時報 107号 88p (2001)
- 6) 須賀工業株式会社 特許第3798780号

執筆者

秋本絵津子

Etsuko Akimoto

2005年入社

バルブ関連製品の設計・開発に従事

