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

吉川 治彦^{*1}・中村 勉^{*2}・百武健一郎^{*1}・小林 智子^{*1}
植田 新二^{*1}・宮川 龍次^{*1}・大武 義人^{*1}

The Degradation Mechanism of EPDM Packing by Chlorine in City Water

Haruhiko KIKKAWA¹, Tsutomu NAKAMURA², Kenichiro HYAKUTAKE¹, Tomoko KOBAYASHI¹, Shinji UEDA¹, Ryuji MIYAGAWA¹ and Yoshito OHTAKE¹¹Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600, Shimotakano, Sugitomachi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan²SUGA CO. LTD., R&D CENTER, 1610, Hiregasaki, Nagareyama City 270-0161, Japan

In order to elucidate the degradation mechanism of EPDM rubber caused by a amount of chlorine in city water, EPDM rubbers containing 2 kinds of carbon black (ie. HAF and FT) were employed and corroded in chlorine water. Their morphology changes before and after degradation were observed by SEM. The effect of the amount of moisture was examined by EPMA. The degradation mechanism was studied by XPS and ¹³C-NMR. The EPDM rubber loaded HAF was easier to absorb chlorine and to be deteriorated than the one loaded FT. As a result of XPS measurement, Cl (2p) peak was detected from the sample after degradation treatment. ¹³C-NMR measurement revealed that the methyl group of diene side chain of EPDM rubber was changed into the chlorinated methyl group. It was thought that as the chlorinated methyl group reacted with the other molecular chains of EPDM rubber, the crosslinking density increased. Therefore, the degraded EPDM rubber was brittle, collapsed and fell off.

(Received on February 13, 2002)

(Accepted on May 16, 2002)

Key Word : EPDM rubber, Carbon black, Degradation mechanism, Chlorine water, EPMA, XPS, NMR

1. 緒 言

一般に EPDM は、耐水性および耐薬品性更には耐オゾン性に極めて優れた汎用エラストマーとして過酷な環境下に曝される所で多用される。そのため、長寿命と高い信頼性が要求される水道用ゴムにも最適エラストマーとして選択されている。ところが、近年の環境悪化とともに、水質の悪化も加速度的に増してきた。その対策の結果、水道水中の残留塩素濃度が増加し、15 年程前より EPDM の残留塩素による劣化事故が報告されるようになってきた。最近では更に、生活の質の向上に伴い、日常生活において温水を使うようになった。このため、残留塩素 + 高温状態という 2 つの因子の相乗効果によって、EPDM 水道用パッキンの表面が、短期間で崩壊に導かれる現象が多発している。しかし、これら EPDM の残留塩素による系統的な破壊メカニズム解析の研究は少ない¹⁻⁴⁾。

著者らは、かつて EPDM 製水道用パッキンの破壊事故の調査を行い残留塩素がその主たる原因であることをつき

とめ報告した⁵⁾。この事故は、水漏れという直接的現象でなく、設備設置後 10 カ月で水道の蛇口から黒い 1mm 角程度以下の異物が多数出てきたものである。この黒い異物を FT-IR (フーリエ変換赤外線分光分析) と PGC (熱分解ガスクロマトグラフィー分析) によって分析した結果、異物は EPDM であると判断された。そこで、未使用パッキンと 10 カ月使用後のボロボロになったパッキンの組成分析および物性の比較を行った (Table 1, 2)。その結果、未使用品と 10 カ月使用品ともに、Table 1 に示すように同一組

Table 1 Composition analyses of the EPDM packings

	before use	after use (10 months)
Qualitative analysis	EPDM	EPDM
Acetone extraction content (%)	24.1	24.3
Rubber content (%)	40.2	40.5
CB content (%)	30.1	30.4
Ash content (%)	4.3	4.4

Table 2 Physical properties of the EPDM packings

	before use	after use (10 months)
Hardness (IRHD)	55	60
Tensile strength (MPa)	10.8	12.0
Elongation (%)	700	390

^{*1} (財) 化学物質評価研究機構 (〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600)^{*2} 須賀工業 (株) (〒270-0161 流山市鰯ヶ崎 1610)

Fig.1 Chlorine(—)and oxygen(---)profiles of EPMA spectra in the cross section of EPDM packing used for 10 months in city water.

成であることから、使用中に EPDM に含まれる成分が水道水によって抽出されたり、物理機械的要因によって脱落したわけではないことが判明した。一方、Table 2 の物性においては、組成の変化がないにもかかわらず、硬度と引張り強度が上昇し、伸びが急激に減少する典型的な EPDM の劣化現象を示した。更に、劣化を誘引する物質を EPMA (電子線マイクロアナライザー) による分析および、断面の線分析法で探索したところ、10 カ月使用したパッキン表面には、未使用品には存在しない多量の Cl (塩素) が表面から内部に向かって 140 μm 位まで存在することが認められた (Fig.1)。同時に測定した O (酸素) も Cl に追従して存在していることから、Cl の吸着・拡散と同時に、酸化反応も進行していることが示唆された。これら一連の分析結果より、EPDM 製パッキンは、水道水中の塩素や酸素による EPDM の塩素化や酸化反応に伴う架橋や、分解反応が同時に進行することによる脆化現象が、ストレスクラッキングをひき起こし、その後、更には水流によって物理機械的にはく離され、ボロボロになったことが判明した。しかし、その詳細な劣化メカニズムは不明であり、それらの系統的解明は未だなされてはいない。

そこで今回、改めて水道水中の微量の残留塩素が EPDM に与えるダメージについて、そのメカニズムを解明するため、塩素水に浸せきし強制的に EPDM を劣化させた試片について、各種分析手法によって構造解析および、考察を行い、新たな知見が得られたので報告する。

2. 実験

2.1 試料

残留塩素による EPDM の劣化を誘引するものとして CB (カーボンブラック) に着目した。この理由として、CB がポリマーに次いで多量に配合されていること、更に EPDM 分子と結合していない CB の活性点が、塩素を誘引している可能性が非常に高いものと推察したためである。そこで、水吸着性の異なる 2 種の CB、すなわち、比較的粒子径が小さく (比表面積が大きく)、表面に酸素を含む官

Table 3 Formulations of the rubber samples

materials	Compounds	
	No.1	No.2
EPDM	100	100
Zinc oxide	5	5
Stearic acid	1	1
Naphthenic oil	50	50
CB(HAF)	80	—
CB(FT)	—	80
Sulfur	1.5	1.5
Accel. TMTD	1	1
Accel. MBT	0.5	0.5
Cure conditions	160 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 15min.	160 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 10min.

能基が多いファーンズブラックの代表である HAF (High Abrasion Furnace) ブラックおよび、比較的粒子径が大きく (比表面積が小さく)、表面に酸素を含む官能基が少ないサーマルブラックの代表である FT (Fine Thermal) ブラックをそれぞれ配合した EPDM 加硫試料を、塩素水に浸せきし、それぞれの化学構造と物性の変化を比較検討した。本実験に用いた 2 種類の EPDM コンパウンドの配合内容を Table 3 に示す。EPDM ポリマーには、市販の JSR (株) 製 EP33 (ジエンとしてエチリデンノルボルネン; ENB, 含量 8.1wt%) を用いた。また、加硫促進剤には市販のテトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) を使い、CB は、HAF ブラック (No.1, 粒子径 26~30nm) と、FT ブラック (No.2, 粒子径 101~200nm) を用いた。その他の配合物および加硫条件は標準的な配合である Table 3 に基づいた。これらの配合物をロール混練り後、各々 2 mm 厚の加硫シートを作製し実験に供した。

2.2 劣化処理

塩素水 (関東化学試薬) にイオン交換水を加えて濃度を 500ppm に調製し、40 $^{\circ}\text{C}$ で 72 時間浸せきすることによって劣化処理を行った。劣化処理後のサンプルを、室温下で 24 時間減圧乾燥後、諸分析に供した。なお、この塩素水は、実際の市水道水濃度に比べかなりの高濃度であるが、劣化の促進を考慮して使用した。

2.3 分析と測定

供試料の表面状態は、日本電子製 JSM-T300 走査型電子顕微鏡 (SEM) によって、加速電圧 10kV、倍率 $\times$ 500 で観察した。

供試料に含まれる水分量は、三菱化学製カールフィッシャー装置、電量滴定式水分測定装置 CA-06 および水分気化装置 VA-06 によって加熱温度 150 $^{\circ}\text{C}$ で測定した。電子線マイクロアナライザー (EPMA) 測定は、島津製作所製 EPMA-1600 によって加速電圧 15kV、ビーム電流 0.06 μA で測定した。

網目鎖濃度は、ベンゼンを膨潤溶媒とする膨潤法により Flory-Rehner の式を用いて求めた。

Fig.2 Surfaces of EPDM rubbers(a)before and(b)after corrosion treatment(by SEM observation): No.1, HAF black stock and No.2, FT black stock.

X線光電子分光(XPS)測定は、日本電子製JPS-9010MCによってX線出力100Wで測定した。

^{13}C 核磁気共鳴分光(NMR)測定は、ブルカー製AV300WB(300MHz)を用いてCP/MAS法、積算回数1024回で測定した。

3. 結果と考察

3.1 SEMによる表面状態の観察

塩素水による劣化処理後のサンプルの表面状態をSEMによって観察し、処理前と比較した(Fig.2)。その結果、HAFカーボンを用いたNo.1は、FTカーボンを用いたNo.2よりも劣化処理後のサンプルの表面が荒れ、凸凹が激しいことがわかった。また、No.1とNo.2の組成上の相異点は、CB種のみであることから、CB種の違いが表面の劣化状態の違いに大きく寄与していることが示唆された。

3.2 カールフィッシャー法による浸せき処理前後の水分量測定

SEM写真で、HAFカーボンを用いたNo.1は、FTカーボンを用いたNo.2よりも劣化処理後のサンプルの表面状態が荒れていることから、劣化による水分増加量をカールフィッシャー法で測定した(Table 4)。その結果、FTを用いたNo.2は、劣化処理後の水分増加量が+0.28%であるのに対し、HAFを用いたNo.1は+0.49%に達している。これ

Table 4 Increase in water amount by the corrosion treatment

Sample	Increase in water amount (%)
No.1(HAF)	+ 0.49
No.2(FT)	+ 0.28

Fig.3 Depth profiles of relative chlorine intensity on the cross section of EPDM rubbers before and after corrosion treatment: No.1, HAF black stock(—)and No.2, FT black stock(---).

は、HAFを用いたNo.1が、FTを用いたNo.2よりも、含まれるCBの比表面積が大きく、更に表面に酸素を含む官能基が多く極性が強いいため、強い水分吸着性を示すことを裏付けている。

3.3 EPMAによる塩素浸透度の測定

水分含有率にNo.1(HAF)とNo.2(FT)で大きな差が認められたことから、塩素の浸透度にも水分浸透率が寄与しているものと考えられる。そこで、EPMAの線分析法によって、浸せき処理後の断面を表面から内部方向への塩素分布状態を調べた。その線分析結果をFig.3に示す。その結果、水分吸着量の多いHAFを用いたNo.1は、Clが高い濃度で表面から内部へ向って、指数関数的に低下し、深さ約140 μm 以上で一定値に達することが認められた。すなわち、水分が吸着されると同時にCl化合物もCBにより吸着され、Cl化合物の浸透拡散現象がNo.1(HAF)の方が、No.2(FT)よりもはるかに高い濃度で進行していることが明らかになった。

3.4 架橋密度の測定

No.2(FT)よりもNo.1(HAF)の方が、激しくCl化合物を吸着し、ポリマーにダメージを与えている可能性が考えられる。そこで、ポリマーの劣化状態を評価するため、劣化による架橋密度の変化を膨潤法で測定した。その結果をTable 5に示す。劣化処理後、No.2(FT)は、架橋密度がほとんど変化しないのに対し、No.1(HAF)は、劣化処理後の架橋密度が約1.2倍に増加することが判明した。すなわち、CBとしてHAFを用いたNo.1は網目鎖濃度が増加し、その結果硬化劣化を生じていると考えられる。

3.5 XPS, ^{13}C -NMRによる劣化メカニズムの検討

塩素水による処理で、No.1(HAF)では、網目鎖濃度が増加して、硬化劣化を生じていることが判明した。そこで、その劣化メカニズムをXPSによって検討した(Fig.4)。そ

Table 5 Change of the crosslinking density by the corrosion treatment

Sample	crosslinking density(10^{-4} mol/dm^3)	
	Before treatment	After treatment
No.1(HAF)	2.69	3.36
No.2(FT)	1.46	1.49

の結果、劣化処理後は、Cl(2p)ピークが検出され、更に、C(1s)ピークは、287ev付近に僅かにC-Cl結合の存在を示すショルダーピークも認められた (Fig.5)。このことから劣化によって、C-Cl結合が生成していることが判明した。更に、このCl(2p)のピークがどの位の深さまで存在する

Fig.4 XPS survey spectra of HAF black-loaded EPDM rubbers (sample No.1) (a) before and (b) after corrosion.

Fig.5 XPS high resolution C(1s)spectra of HAF black-loaded EPDM rubbers(sample No.1) (a) before and (b) after corrosion.

Fig.6 Depth profiles of chlorine atomic content on the cross section of EPDM rubbers(sample No.1) before(----) and after(—) corrosion treatment.

Fig.7 ^{13}C -NMR spectra of EPDM rubbers(sample No.1):
(a) before treatment, (b) after treatment.

のか、深さ方向の分析を行った。その結果、 $60 \sim 70 \mu\text{m}$ までC-Cl結合が生成していることが明らかとなった(Fig.6)。この結果は、Fig.3のEPMAの結果と一致している。

XPSの分析でNo.1 (HAF)は、劣化処理によって、C-Cl結合が生成していることが明らかとなった。そこで次に、劣化によってC-Cl結合を持つどのような化学種が生成しているのか同定するため、 ^{13}C -NMRの測定を行った。その結果、劣化処理前に認められた15ppm付近のジエン成分側鎖のメチル基が、劣化処理後は塩素化されることによって消失し、代わりに45ppm付近に新たにピークが出現することが判明した(Fig.7)。このピークは、ジエン成分側鎖のメチル基が塩素化されたことに起因するものと考えられる。ジエン成分側鎖のメチル基が、塩素化される現象

1. Chlorine in water absorbs in CB.
2. Chlorine attacks methyl group of diene side chain.

- ### 3. Hardening of EPDM rubber .

- Crosslinking

- β -scission

Fig.8 Schematic degradation mechanism of EPDM rubber by chlorine water.

は、側鎖の末端であるため立体障害が少なく、またアリル位であるため塩素化されやすい結果であると推察される。

以上の結果から推測される、塩素水によるEPDMの劣化のメカニズムをFig.8に示す。まず、第一段階としてEPDMに配合されたCBに水道水中の塩素が吸着する。次に、第二段階として塩素がEPDMのジェン成分側鎖のメチル基を攻撃し、メチル基を塩素化する。そして、第三段階として、塩素化されたメチル基が、他のEPDM分子と反応することで、架橋密度が上昇し、パッキンを硬化、ストレスクラッキング、そして崩壊に導くメカニズムが考えられる。

4. ま と め

EPDM中に配合されたCBの粒子径および表面状態の違いによって塩素水中の塩素の吸着されやすさが異なることが判明した。粒子径26～30nmのHAFブラックを用いた場合は、粒子径101～200nmのFTブラックを用いたものよりも塩素を吸着しやすく、そのためEPDMが劣化しやすいことが確認された。しかし、FTを用いる場合、加硫

後の初期物性値はHAFよりも劣るため、配合設計に対する特別の配慮が必要となる。一方、XPS測定の結果、劣化処理後のサンプルからCl(2p)ピークが検出され、C-Cl結合が生成していることが確認できた。更に、¹³C-NMR測定の結果、EPDMのジェン成分側鎖のメチル基が塩素化されていることが判明した。この塩素化されたメチル基が、他のEPDM分子と反応することで架橋密度が上昇し、その結果、硬化劣化し、ストレスクラッキング、崩壊、脱落が生じることが明らかとなった。

(付記) 本研究の一部は、日本ゴム協会主催、第14回エラストマー討論会(大阪、2001年12月)において発表したものである。

参 考 文 献

- 1) 渡辺茂隆：日ゴム協誌，**34**，594，601，676，683(1961)
- 2) 前田守一：日ゴム協誌，**46**，672(1973)
- 3) Gross, D.: *Kautsch Gummi Kunstst*, **33**, 997(1980)
- 4) Gross, D.: *Kautsch Gummi Kunstst*, **34**, 464(1981)
- 5) 大武義人，古川睦久：材料トラブル調査ファイル，日刊工業新聞社(1999)，p.68

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

(定価，会員価格はいずれも消費税別)

ゴ ム 用 語 辞 典

B 6 版 400 頁
(1997.10 発行)

定 価	4,500 円
会員価格	4,050 円
送 料	450 円

〔 ゴム産業に係わる技術用語，製品用語を幅広く収録したものです。収録用語約4,500語。 〕

* お申込の場合は，必要事項(送付先住所，勤務先，氏名，電話番号など)をご記入のうえ，FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143