

合成ゴム材の劣化について

About deterioration of synthetic rubber materials.

須賀工業株式会社 技術研究所 中村 勉

SUGA CO., LTD R&D Center Tsutomu Nakamura

キーワード：熱酸化，紫外線，オゾン，残留塩素，金属イオン，溶剤

Key word：Heat Oxidation，Ultraviolet Rays，Ozone，Chlorine，Metal Ion，Solvent

はじめに

建物のライフラインを支えている配管系では、代表的な有機材料の一つである合成ゴムを部材に採用している資機材を多用している。合成ゴムを採用することのメリットとしては、資機材の軽量化が図られることがあげられ、従来の鋳物製バルブなどの金属製品に置き換わってきている。

しかし、万能と思われている合成ゴム製品に、各種環境下において劣化が生じている。例えば、飲用に供している給水・給湯系統では、合成ゴムの劣化が進行すると、黒粉の流出や接続箇所からの滴下などが生じ、機能障害へ繋がってしまう。

ここでは、ゴム材の種類と、各種合成ゴム製品に生じている劣化の概要について述べる。

1. ゴム材の種類について

一般の市場に提供されている加硫ゴムは、化学構造の観点より天然系と合成系に大別される。さらに合成系は、ジエン系と非ジエン系に分けられている。(但し、熱可塑性ゴムや液状ゴムなどは除く)

1-1. 天然系

・天然ゴム (NR: natural rubber)

本質的に耐摩耗性，弾性に優れた性能を発揮し、タイヤなどを含めて用途はかなり広いものといえる。ただし、不純物の混入や物性のバラツキが大きい。

1-2. 合成系

1) ジエン系 (diene system synthetic rubber)

不飽和ゴムで、ポリマーの主鎖に二重結合を含んだ構造を示し、硫黄で容易に加硫が行える。ただし、耐候性，耐オゾン性，耐熱老化性は他の合成ゴムよりも劣っている。

2) 非ジエン系 (non-diene system synthetic rubber)

主鎖に二重結合を含まないか、含んでいても僅かな合成ゴムをいい、耐候性，耐オゾン性，耐熱老化性が優れている。

表-1 に代表的な合成系ゴムの名称を示す。

表-1 合成系ゴムの名称

| 区 分 | 名 称 |
|-------|--|
| ジエン系 | ブタジエンゴム：BR (Polybutadiene Rubber)， スチレン・ブタジエンゴム：SBR (Styrene-Butadiene Rubber)， ニトリルゴム：NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)， 水素化ニトリルゴム：HNBR (Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber)， クロロプレンゴム：CR (Chloroprene Rubber)， イソプレンゴム：IR (Isoprene Rubber) |
| 非ジエン系 | エチレンプロピレンゴム：EPM, EPDM (Ethylene Propylene Rubber)， ブチルゴム：IIR (Isobutylene-Isoprene Rubber)， シリコンゴム：Q (Silicon Rubber)， ふっ素ゴム：FKM (Fluorine rubber)， ウレタンゴム：U (Urethane Rubber) |

建築設備用機材に使用されているのは、特殊なケースを除きほとんどがジエン系または非ジエン系の合成ゴムを採用している

2. 合成ゴム製品の劣化について

合成ゴム製品は、高温・高圧の条件下で重合し成型（プレス加硫など）されているため、金属材料に比べて安定性に劣っている。特に、ジエン系の合成ゴムは、屋外や水中で使用した場合に、光、熱など使用環境の影響によって物理的・化学的劣化が生じ、本来の物性を徐々に失ってしまう。

また、成型された合成ゴムに含まれる残留触媒などが引き金となって劣化が生じることもある。合成ゴムの弱点を知る意味で、劣化の形態を

- 1) 合成ゴム表面からの添加物の析出による劣化
- 2) 外的因子作用による劣化

に分けて内容を示す。

2-1. 合成ゴム表面からの添加物の析出による劣化

合成ゴムは劣化を防止するため、老化防止剤などが添加されている。しかし、合成ゴムを長期に亘って放置していると、条件によっては表面に細かな粉末が析出したり、又、クロロプレンゴム（CR）では結晶化したりすることがある。このような現象はブルームと呼ばれ、表面に析出しているのは、合成ゴムに含まれている滑剤、可塑剤、老化防止剤、加硫促進剤などである。ブルームが発生すると、析出している成分によっては、ブルームした物に触れることによって皮膚障害を生じる場合もある。

さらに、ブルームが発生している合成ゴム製品に他のプラスチックの成型品が接触すると、接触汚染とも呼ばれている汚れやソルベントクラックを発生させ、時には加水分解を促進させたりする。

ブルームとは別に、アウトガスと呼ばれている合成ゴム製品からの揮発成分が問題となる場合がある。例えば、合成ゴムでは60～80の温度雰囲気において、合成ゴム中の添加剤やポリマーなどが揮発する。半導体などの生産工場では、揮発成分によっては製品の汚染要因となることがあり、設備機材や建築部材に使用される合成ゴム製品は、必ずアウトガス成分のチェックを行わなければならないといえる。

2-2. 外部因子作用による劣化

機材の部品に採用されている合成ゴム製品には、使用環境によって外部からの圧力や温度などの様々な要因が作用している。一般的に合成ゴムは、長期に亘っても柔軟性等の物性特性を保持するものと思われているが、外的因子が作用することによって合成ゴム分子には何らかの反応が僅かながらも生じている。具体例としては、空気中の酸素による酸化反応などが挙げられ、輪ゴムを机の上などに放置していると、時間経過と共に弾性は失われ、手にとって引っ張ると塑性破壊のような性状を示すことがあり、常温環境においても僅かずつながらも劣化は絶えず進行していると思って間違いない。

ここでは、劣化因子別に合成ゴムに発生している劣化現象について示す。

1) 熱による劣化（熱酸化劣化）

合成ゴムでは、熱が作用するとゴム自体が熱を吸収し分子運動が激しくなる。その運動は、作用している熱の温度と時間経過と共に変化し、初期にはミクロブラウン運動が生じ、さらに熱が加わるとマクロブラウン運動へと変化していく。ミクロブラウン運動時には、合成ゴムは良好な弾性を保持しているが、マクロブラウン運動時へ移行すると共に、分子全体での振動現象などに発展し劣化発生の起点となる。マクロブラウン運動時に酸素などが供給されると、急激な温度上昇を伴う水素引抜き反応と酸化反応が生じ、分子間運動はま

ますます激しくなり、最終的にはポリマーの化学結合が分子運動に耐え切れなくなり、分子鎖切断などを生じることとなる。酸化が介在しない環境下でも同様の劣化は生じ、一般的には、合成ゴムが軟らかくなるような軟化劣化現象として確認される。又、酸化反応によって架橋反応が生じ、ゴム本体の硬化からクラック発生、さらに崩壊へとつながるケースもある。

合成ゴムに求められる耐熱性は、使用される機材が多様化すると共により厳しく求められており、耐熱性が基本的に分子構造に左右されることを理解のうえ、用途に適した合成ゴムの選択が重要となる。なお、耐熱性を評価する際には、連続使用を条件とした使用温度などを確認しなければならない。

2) 光による劣化 (光酸化劣化)

合成ゴム製品では、種類によっては屋外で使用すると太陽光による劣化が生じる。

太陽光による劣化は合成ゴム表面での反応による劣化であり、特定の波長成分がポリマー内に吸収されて活性化することによって生じる。

一般的には、波長が短くなると解離エネルギー (結合している分子を切断させるためのエネルギー) は強くなり、合成ゴムの劣化を加速させることとなる。

光の波長とアインシュタインエネルギーならびにポリマー別の結合解離エネルギーに関する比較結果を表-2, -3 に示す。

表-2 光の波長とエネルギー

| 種 類 | 紫外線 | | 可視線 | | | | | | |
|---------------------------------|-----|-----|----------|--------|--------|--------|--------|---------|-----------|
| | 遠赤外 | 近赤外 | 紫 (黄) | 青 橙 | 緑 赤 | 黄 紫 | 橙 青 | 赤 青緑 | とび色 緑) |
| 波長 (nm) | 200 | 300 | 400 | 500 | | 600 | | 700 | 800 |
| アインシュタイン エネルギー (kcal/mol) | 143 | 95 | 72 | 57 | | 48 | | 41 | 35 |

注: () 内は透過光

出展: ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, p138の図6-4より

表-3 ポリマー別の結合解離エネルギー

| ポリマー種類 | O-H | C-H | C-C | C-Cl | N-N | O-O |
|-------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| 結合解離エネルギー (kcal/mol) | 110.6 | 98.8 | 83.1 | 78.5 | 38.0 | 33.2 |

出典: ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, p138の図6-4より

表-2, -3 より、波長が短いほどアインシュタインエネルギーは大きくポリマー内部へ浸透しやすいことと、ポリマーの結合解離エネルギーは 40 ~ 100kcal/mol 付近にあることが判る。

ポリマー同士の結合よりも吸収された光のエネルギーが大きい時には、ポリマーの結合分子鎖は切断され、ゴムの崩壊や分解などの劣化へと繋がる。

また、合成ゴムの光反応を開始する波長が 300 ~ 400nm にあることより、紫外線に曝されている合成ゴムには、光劣化の一種である紫外線劣化が作用する。

光劣化での重要な点は、劣化はポリマーが吸収できる特定の光成分 (波長) によって始まる点と、酸素が介在すると加速される点が挙げられる。

合成ゴムの種類では、非ジエン系に比べてジエン系ゴムは光劣化が生じやすいので、選択の際には注意が必要である。

3) オゾンによる劣化

ポリマーの主鎖に二重結合を含んだ構造のジエン系ゴムでは、大気中に含まれるオゾンによって劣化が生じる。

大気の汚染に伴い、地表面近くの大気中に含まれるオゾンは年々増加傾向にあるといわれている。具体的には、光化学スモッグに代表されるオキシダントが挙げられ、自動車などからの排気に含まれる窒素酸化物(NO_x)が短波長の紫外線(300nm以下)の作用を受けてオゾンを生成する。

オゾンによる劣化は、オゾンが加硫ゴム中の分子鎖の二重結合箇所に作用し、分子鎖を切断させ、微小なクラック(オゾンクラック)を合成ゴム表面に発生させるような作用となる。

クラック発生の評価のために、合成ゴム別に屈曲亀裂の発生しやすさと成長しやすさについて、比較した結果を表-4に示す。

表-4 合成ゴム別での屈曲亀裂に関する発生・成長しやすさの比較

| | |
|---------|-----------------------------|
| 容易に発生する | NR > NBR > SBR > CR > IIR |
| 容易に成長する | NBR > SBR >> NR > CR >> IIR |

出典：ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策,p185の表8-1

都市部で屋外に設置される設備機材では、オゾンによる劣化が作用することが予想されるため、耐オゾン性に優れた合成ゴム(水素化ニトリルゴム:HNBR, ふっ素ゴム:FKMなど)を選択する必要がある。

4) 残留塩素による劣化

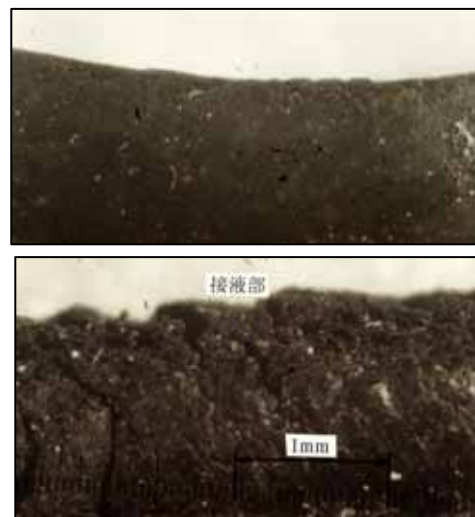
殺菌剤として水中に含まれる残留塩素によっても、合成ゴムには劣化が生じる。

劣化の形態は、残留塩素の濃度や温度等によって異なっており、一般には、高濃度雰囲気では硬化劣化に伴うクラックの発生や、低濃度雰囲気では軟化劣化に伴う黒粉現象を示す。図-1, -2に残留塩素による劣化事例を示す。



(a) バタフライバルブ

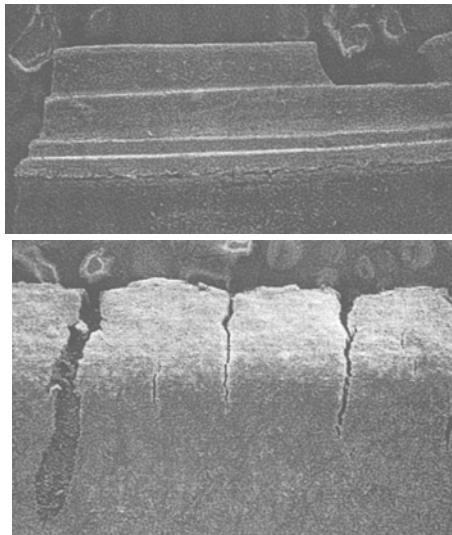
(給湯系：使用開始後2年経過)



(b) フランジパッキン

(給水系：使用開始後3年経過，
上部は未使用品)

図-1 バタフライバルブ，フランジパッキンの劣化事例



(a) 継手止水用ゴム [SEM による観察結
 (給湯系：使用開始後 0.5 年経過，
 上部は未使用品)



(b) 球形ゴムフレキ
 (給湯系：使用開始後 4 年経過)

図-2 止水用ゴム，球形ゴムフレキの劣化事例

どちらの劣化にも共通もしている作用としては、合成ゴム中に含まれているカーボンブラックに塩素成分が吸着されることと、温度が上昇すると急激に劣化が加速される点が挙げられる。

給水・給湯設備では、水質対応やレジオネラ症対策のために、今後は水中の残留塩素濃度が高くなることが予想される。これより、特に地下水を飲用に利用している給水設備や温度が高く塩素を投入する可能性のある給湯設備，浴場設備などでは、機材に必要とする機械的性能を満足させた上で、耐塩素性を向上させた合成ゴムや他分野の材料を採用した機材の選択を検討する必要がある。

5) 金属イオンによる劣化（銅害）

合成ゴムは、機材に組込まれる際に本体の金属などと接触している。さらに、設備に設置された場合に、水に接触する箇所では、金属機材（特に銅）より一部が水に溶出しイオン化した金属に、常時曝されることとなる。

このように合成ゴムと金属が接触する箇所で、ゴムが激しく劣化することがある。

この現象を金属イオン（金属化合物）による劣化といわれており、合成ゴムが金属によって侵されるのは、金属イオンがレッドクス反応によりポリマーの自動酸化反応を促進させる触媒的な作用によるものであり、ポリマー類が劣化させられる。

問題となるのは金属イオンとしては、建築設備においては銅（Cu）と鉄（Fe）が挙げられ、特に銅に関しては前述しているように銅害とも呼ばれ、イオン化した状態でなくとも、合成ゴムと銅が接触するのみで劣化が進行する。

銅イオンは、空調・衛生設備に係らず、各所の機材から溶出することが予想される。特に、熱交換用の銅コイルや給湯用の銅管などでは、接液部表面に耐食性の銅合金皮膜が形成されるまでの間は、水中に高濃度の銅イオンを供給することとなる。

これより、銅製品を採用した機材を多く設置するような設備では、採用する合成ゴムは銅害防止剤が添加されているものを選択する必要がある。

図-3 に銅害によるダメージを受けた EPDM パッキンの表面写真を示す。

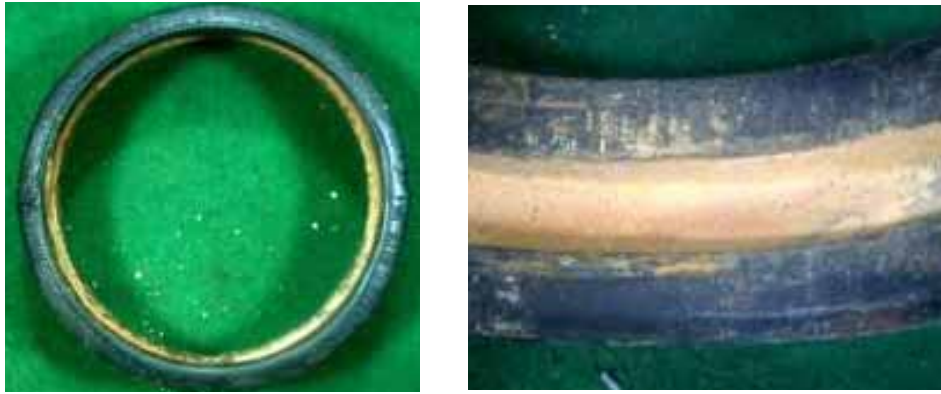


図-3 銅害によるダメージを受けたEPDMパッキンの表面写真

6) 溶剤膨潤による劣化

合成ゴムに溶剤が作用すると、膨潤現象が発生する。これは、合成ゴム中に溶剤が浸入し、クラックを発生させる現象で、ゴム分子相互は引き離されようとする。また、老化防止剤等の重要物質が溶出してしまう。

合成ゴムでは、膨潤率がプラスチックなどに比べて高いことから、成型品の表面にキズなどがあると、膨潤とともにキズは広がり始め、最終的には母材ゴムの崩壊へと進行する。当然ながら、合成ゴムの種類によって膨潤による亀裂発生速度は異なっている。

亀裂以外の障害としては、前述したように膨潤現象が進行すると、合成ゴム中に含まれている低分子物質（酸化防止剤、オイルなど）が溶出することとなり、急激に劣化が進行する。

耐溶剤性では、水素化ニトリルゴム：HNBR、ふっ素ゴム：FKMなどが性能として優れている。

おわりに

従来、合成ゴムの弱点として、温度や紫外線などが取上げられ、ゴムメーカーなどで対策が施されてきた。近年では、水道水中の残留塩素や水中に溶解している金属イオンなどによる劣化が認められることとなり、劣化形態も多様化している。

配管設備で使用される合成ゴム製品は、止水性能を絶対条件としていることから、合成ゴム製品の性能向上は、設備全体の長寿命化につながるものといえる。

合成ゴムの、軽量で柔軟性を有しているなどの性能を十分に発揮させたいうえで、適正な材質の選択と取替えの必要性などを検討する必要がある。

参考文献

- 1) 中村勉・城戸拓宣・大武義人：配管材料に使用されているゴム材の劣化について，給排水設備研究会誌，Vol.4，pp31～34，1997年
- 2) 大武義人著：高分子材料の事故原因究明とPL法，(株)アグネ技術センター発行，1999年
- 3) 大武義人・古川睦久著：材料トラブル調査ファイル，日刊工業新聞社，1999年
- 4) 中村勉・古川治彦・百武健一郎・小林智子・植田新二・宮川龍次・大武義人：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，2002年
- 5) 中村勉・城戸拓宣・竹田喜一・大武義人：合成ゴムの残留塩素による劣化メカニズムについて（第1報）EPDMパッキンの残留塩素による劣化事例とその劣化メカニズム，空気調和・衛生

工学会 学術講演論文集，2003 年

- 6) 中村勉・城戸拡宣・竹田喜一・大武義人：合成ゴムの残留塩素による劣化メカニズムについて (第2報)残留塩素によるEPDMパッキンの低分子化現象の劣化のメカニズム，空気調和・衛生工学会 学術講演論文集，2003 年
- 7) 中村勉・伊藤寛文・近藤寛朗・伊藤武志・宮川龍次・大武義人：EPDMの水中における銅害メカニズムの研究，日本ゴム協会 研究発表講演会，2004 年
- 8) 大武義人：地球環境悪化に対応した自動車用ゴム樹脂ポリマー部品開発の留意点と新たなオゾン劣化対策，RUBBER INDUSTRIES，2004 年 9 月
- 9) 大武義人著：ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策，日刊工業新聞社，2005 年
- 10) 中村勉・竹田喜一・大武義人：残留塩素によるゴムの劣化，第 152 回腐食防食シンポジウム，腐食防食協会，2005 年
- 11) 中村勉・竹田喜一・稲田朝夫・大武義人：合成ゴムの銅イオンによる劣化について，空気調和・衛生工学会 学術講演論文集，2007 年