

ゴム・樹脂の浸漬試験結果

(アルコール濃度50%)

(財)化学物質評価研究機構

概 要

ナフサ及び高濃度アルコール燃料のゴム・樹脂への影響

1. 第1次試験(全体傾向を把握するための試験)
 - 1 - 1:自動車燃料系に使用されるゴム(6種類)
 - 一般物性への影響
 - 機器分析による調査
 - 1 - 2:自動車燃料系に使用される樹脂(5種類)
 - 一般物性への影響
 - 機器分析による調査

(1) 全体傾向を把握するための試験

	浸せき液の組成	ナフサ，アルコール50%					
		A	B	C	D	E	F
材 料	エタノール		50				
	n-プロパノール			50			
	イソプロパノール				50		
	n-ブタノール					50	
	イソブタノール						50
	ナフサ	100	50	50	50	50	50
	ゴ ム (6種)	CHC (ヒドリソグム)					
FKM (フッ素ゴム・2元)							
FVMQ (フロロシリコンゴム)							
NBR (ニトリルゴム)							
H-NBR (水素化ニトリルゴム)							
NBR・PVC (ニトリルゴム・塩化ビニルブレンドゴム)							
樹 脂 (5種)	EVOH (エチレン・ビニルアルコール)						
	PA11 (ポリアミド)						
	POM (ポリアセタール)						
	PPS (ポリフェニレンサルファイド)						
	フェノール						

供試ポリマ-は全て,(財)化学物質評価研究機構にて分析確認した

- ・ 浸漬条件

浸 漬 液 : ナフサおよびアルコール / ナフサ (5 0 %)

温 度 : 70 ± 1

時 間 : ゴム 72 , 144 , 480時間

樹脂 480時間

- ・ 測定項目

一般物性

硬さ , 引張強さ , 伸び , 体積変化 , 質量変化 , 衝撃強度

機器分析

ガラス転移点 , 動的粘弾性

測定方法

ゴム材料

硬さ試験：JIS K 6253

『加硫ゴムおよび熱可塑性ゴムの硬さ試験方法』

デュロメータ タイプA

引張試験：JIS K 6251

『加硫ゴムの引張試験方法』

試験速度 : 500 mm/min

試験片形状：ダンベル状 3号形

質量変化・体積変化：JIS K 6258

『加硫ゴムの浸せき試験方法』

測定方法

樹脂

衝撃試験：JIS K 7111

『プラスチック - シャルピー衝撃強さの試験方法』

引張試験：JIS K 7161, 7162

『プラスチック - 引張特性の試験方法』

試験片形状：JIS K 7139 多目的試験片 A形

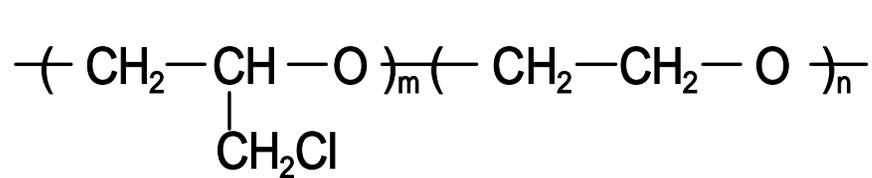
試験速度 : 引張弾性率 1mm/min

破断強度 5mm/min, 50mm/min

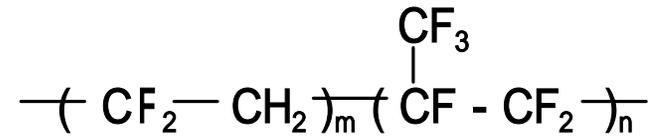
質量変化・体積変化：JIS K 7114に準拠

『プラスチック - 液体薬品への浸せき効果を求める試験方法』

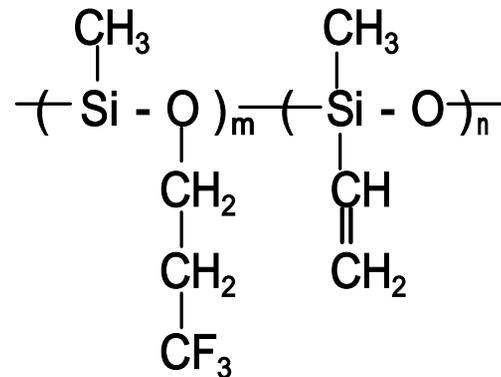
供試材料とその分子構造式(ゴム)



CHC(ヒドリンゴム)

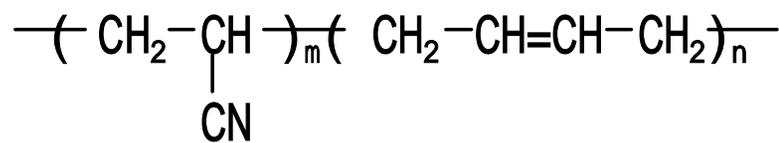


FKM(フッ素ゴム)

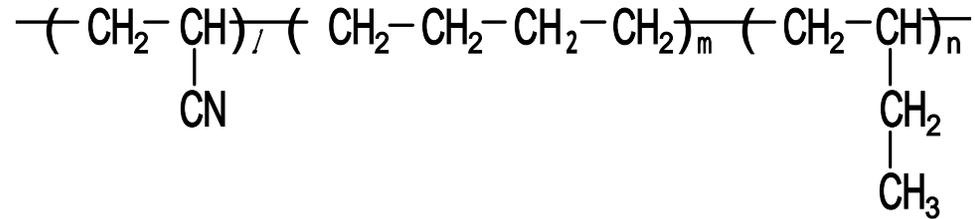


FVMQ(フロロシリコーンゴム)

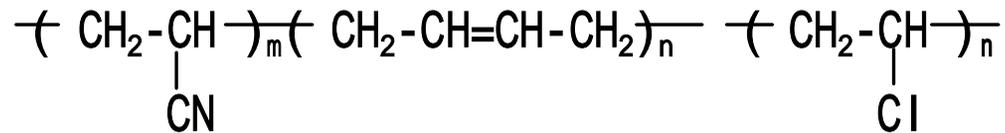
供試材料とその分子構造式(ゴム)



NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)



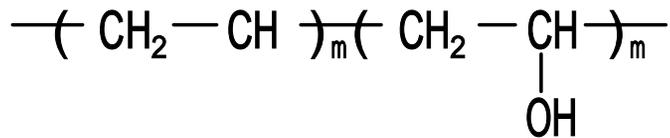
H-NBR(水素化ニトリルゴム)



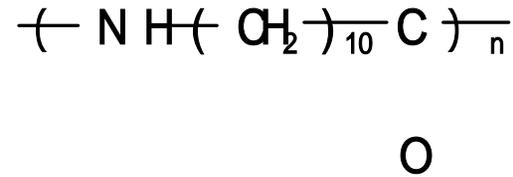
NBR・PVC

(ニトリルゴム-塩化ビニル樹脂ブレンド)

供試材料とその分子構造式(樹脂)



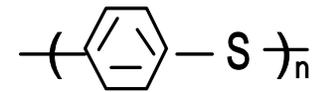
EVOH(エチレン-ビニルアルコール)



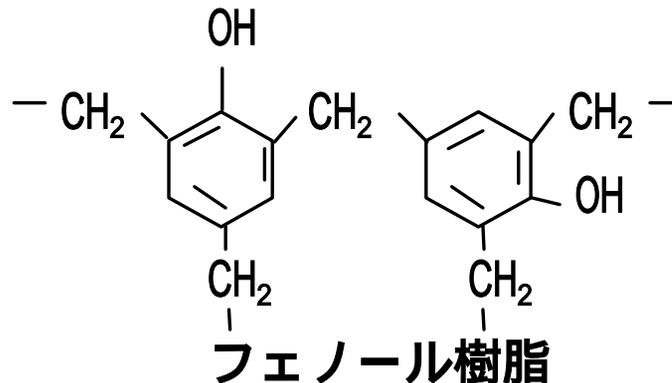
PA11(ナイロン11)



POM(ポリアセタール)



PPS(ポリフェニレンサルファイド)



浸漬試験用機材



浸せき用恒温水槽（試験温度：70℃）



浸せき用耐圧容器（SUS304）

外寸： 120 × 高さ240 mm

内寸： 100 × 高さ200 mm

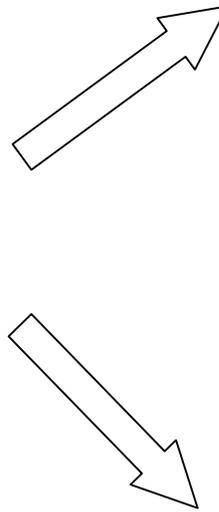
浸せき液量：1300 mL

浸漬試験に用いたゴム材料の試験片

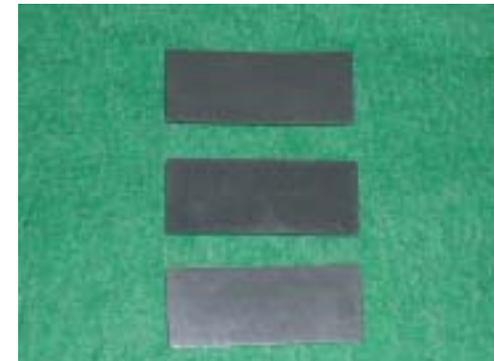


供試ゴム材料 6 種類

(1 5 0 × 1 5 0 × 2 t m m)

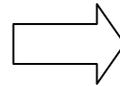


引張試験用試験片 ダンベル状 3号形



質量・体積変化測定用試験片 2 0 × 5 0 m m

浸漬試験に用いた樹脂材料の試験片

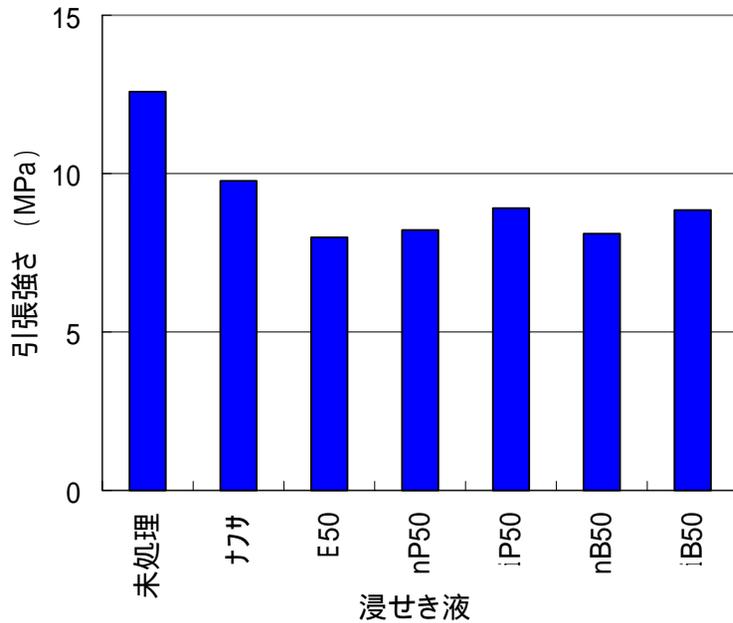


- ダンベル状試験片から、各試験片の形状に加工

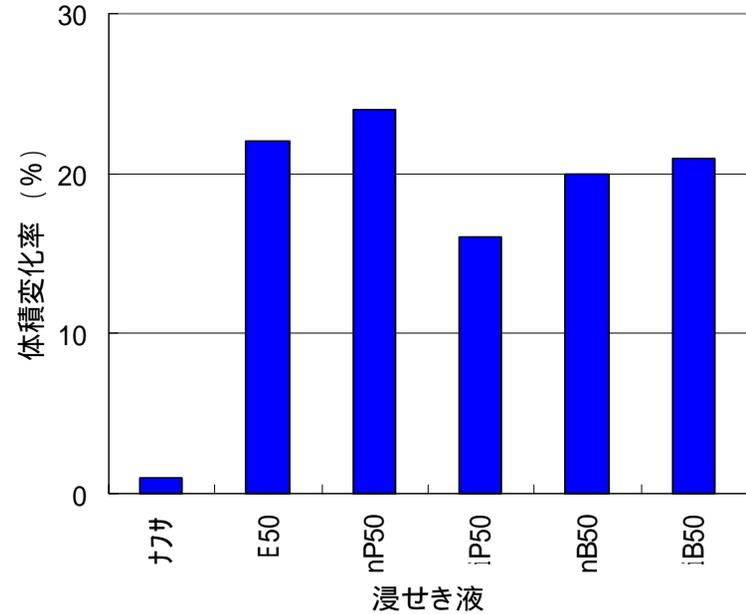
ゴムの浸漬試験結果(1)

CHC(ヒドリンゴム)について

引張強さ



体積変化率



- 全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、ゴムを膨潤させ、強度を低下させることが示された。

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

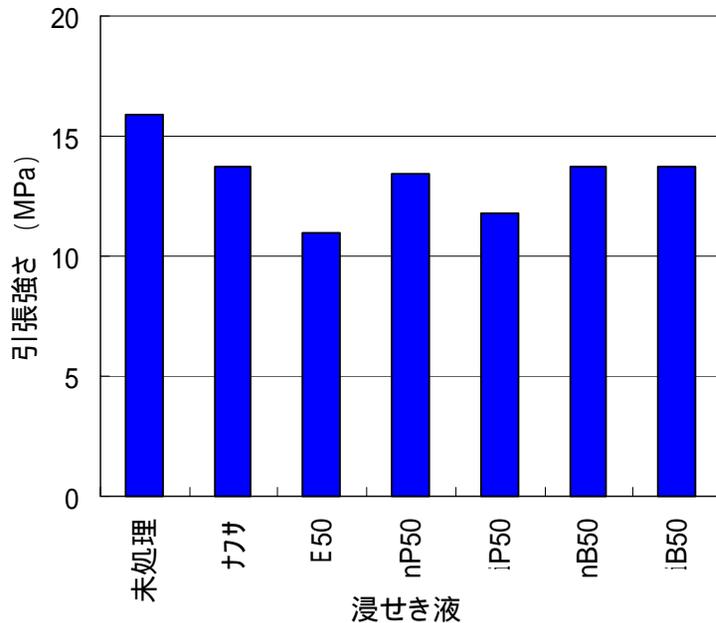
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

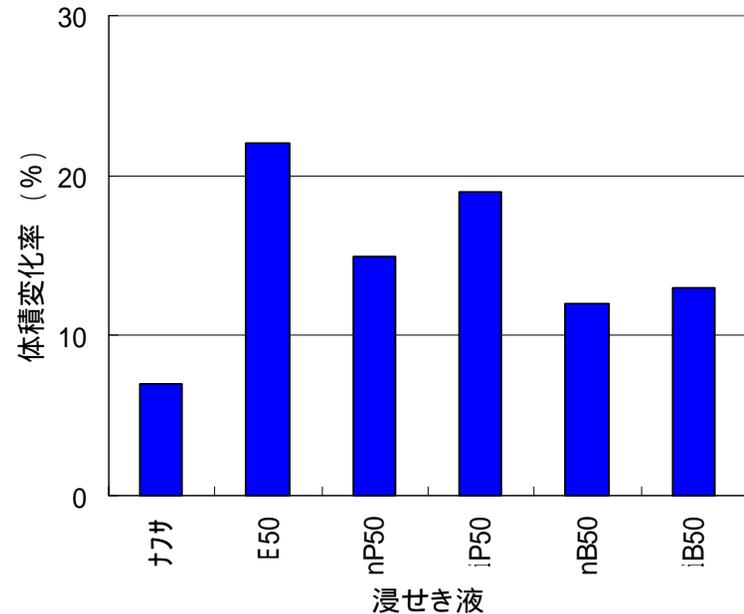
ゴムの浸漬試験結果(2)

FKM(フッ素ゴム)について

引張強さ



体積変化率



- ・ 全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、ゴムを膨潤させることが示された。
- ・ アルコールの種類による明確な変化の傾向は認められなかったが、エタノールが最も大きな膨潤・強度の低下を示した。

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

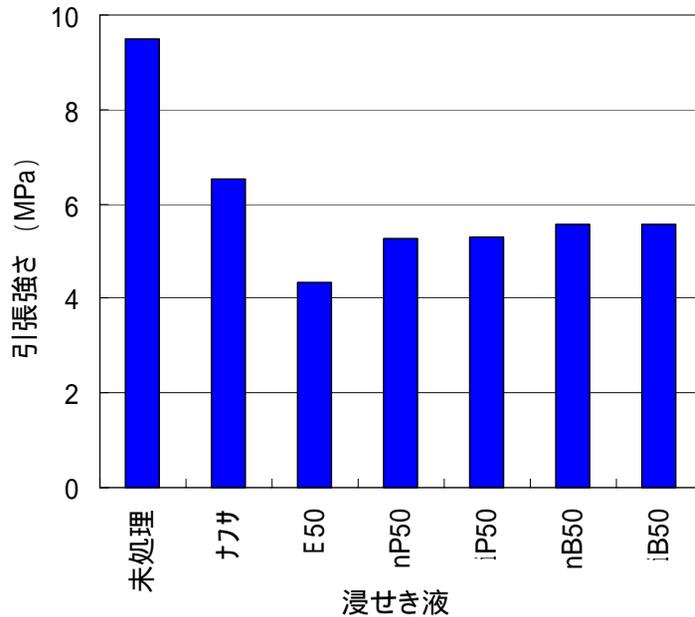
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

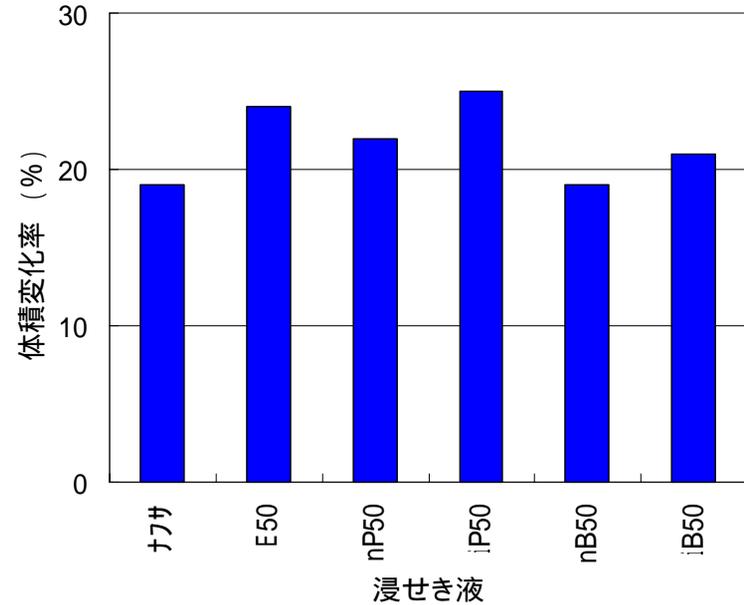
ゴムの浸漬試験結果(3)

FVMQ(フロロシリコンゴム)について

引張強さ



体積変化率



- 全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、ゴムを膨潤させ、強度が低下することが示された。
- アルコールの種類による変化の傾向が認められた。(エタノール>プロパノール>ブタノール)

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

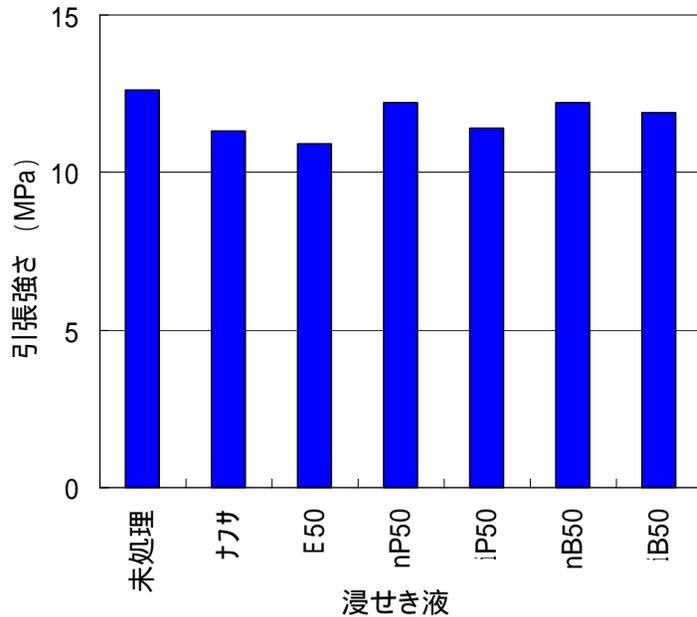
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

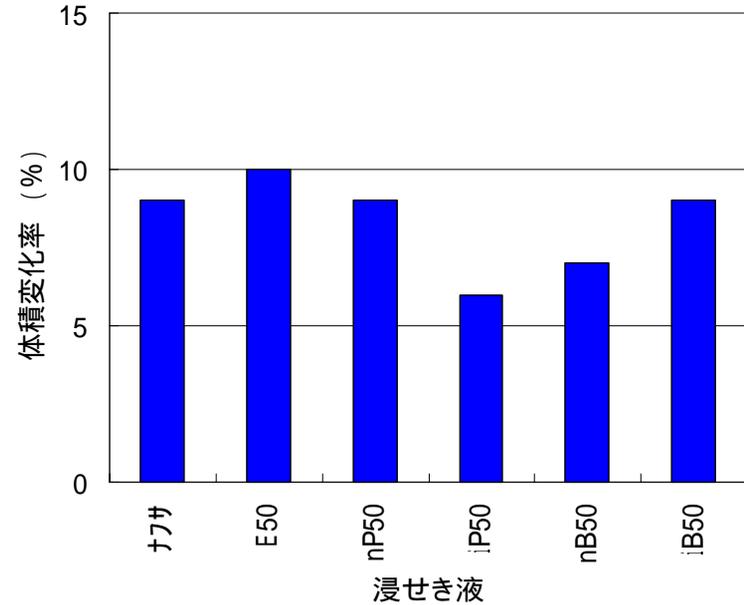
ゴムの浸漬試験結果(4)

NBR(ニトリルゴム)について

引張強さ



体積変化率



- 全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、硬さの低下が認められたが、

 膨潤、強度には大きな差が現れなかった。

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

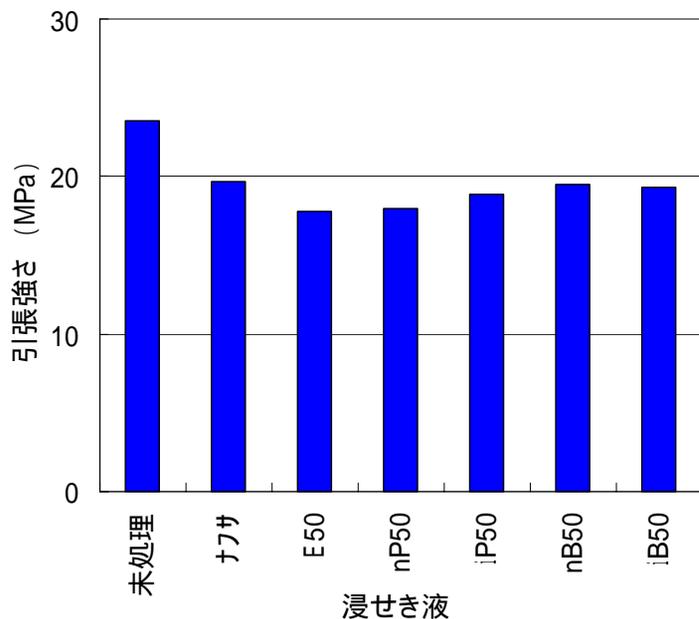
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

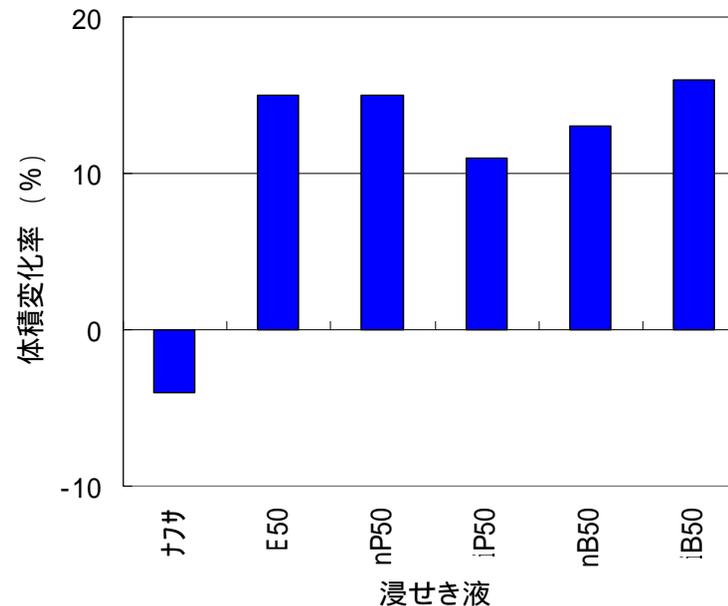
ゴムの浸漬試験結果(5)

H NBR(水素化ニトリルゴム)について

引張強さ



体積変化率



- ・ **ナフサ100%は収縮が認められたのに対し、全てのアルコール成分で膨潤が認められた。**
- ・ アルコールの種類による変化の傾向が認められた。(エタノール>プロパノール>ブタノール)

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

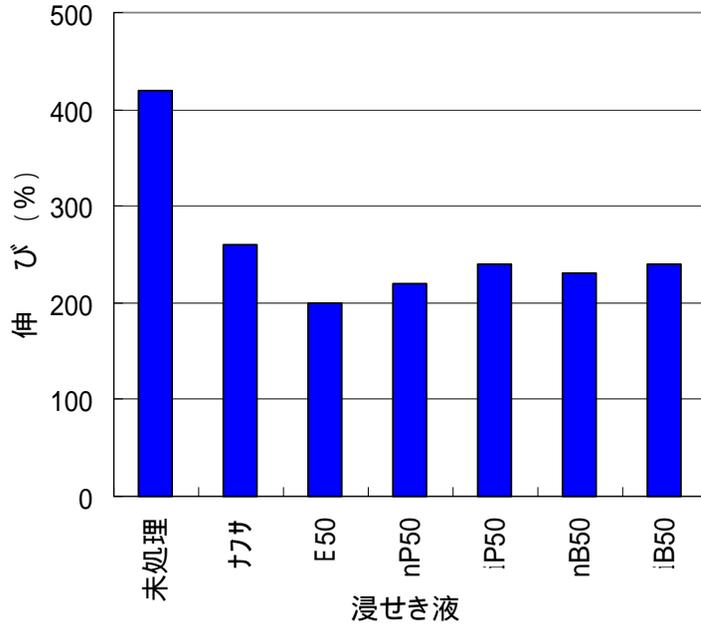
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

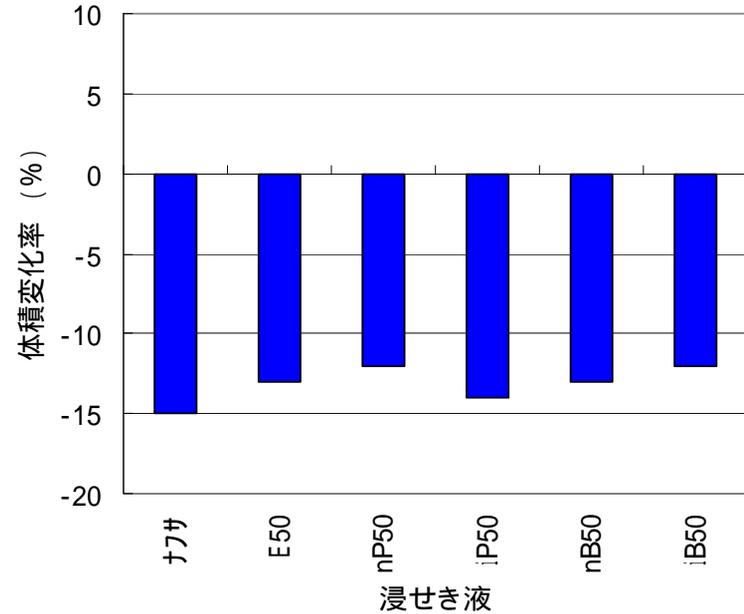
ゴムの浸漬試験結果(6)

NBR・PVC(ニトリルゴム・塩化ビニル)について

伸 び



体積変化率



- ・ 収縮, 硬度の上昇, 伸びの低下が認められたが, ナフサ100%と比べ, 大きな差は認められなかった.
- ・ アルコールの種類による変化の傾向が認められた.(エタノール>プロパノール>ブタノール)

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

ゴム中に含まれる添加剤の抽出(1)

抽出量(主として可塑剤)の定量

・CHC(ヒドリンゴム), NBR(ニトリルゴム), H-NBR(水素化ニトリルゴム), NBR・PVC(ニトリルゴム・塩化ビニル)には可塑剤(DBEEA)及び老化防止剤が含まれていた。

・ナフサ浸漬品に比べ, イソプロパノール浸漬品は, ジエチルエーテル抽出量が少なく, 浸漬後の試料に残存する添加剤(可塑剤, 老化防止剤等)の量が減少していると考えられる。

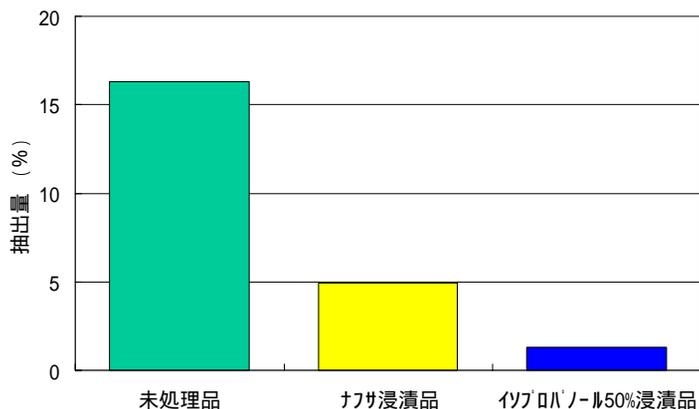
・アルコール成分が含まれることにより, 可塑剤等の抽出が促進される。

(CHC:ヒドリンゴム)

(NBR:ニトリルゴム)

(NBR・PVC:ニトリルゴム・塩化ビニル)

ジエチルエーテル抽出量
(NBR:ニトリルゴム)

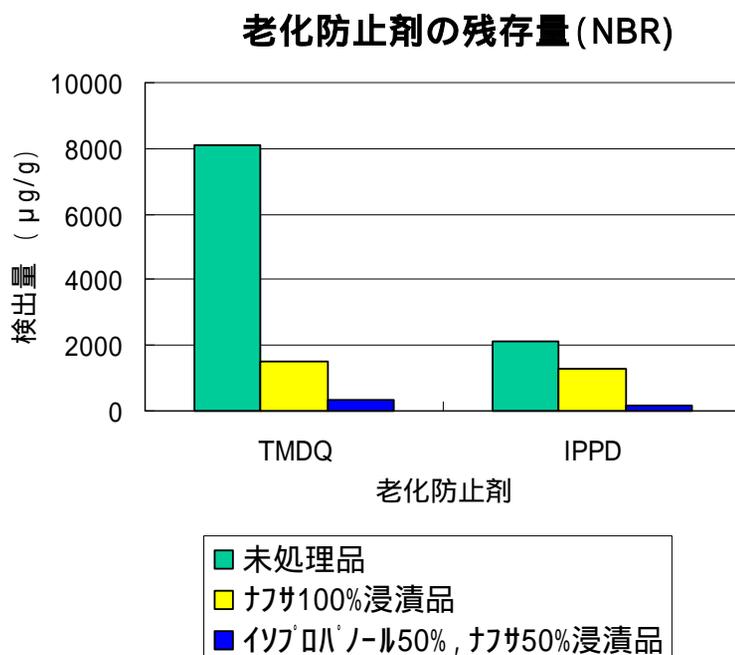


浸せき条件: 70 × 72時間

DBEEA:ジ(ブトキシエトキシエチル)アジペート

ゴム中に含まれる添加剤の抽出(2)

老化防止剤の残存量



浸せき条件: 70 × 72時間

1; TMDQ: 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体(一量体 + 二量体)

2; IPPD: N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

- ・CHC, NBR, H-NBR, NBR・PVCには老化防止剤(TMDQ, IPPD)が含まれていた。
- ・ナフサ浸漬品に比べ、イソプロパノール浸漬品は残存する老化防止剤の量が減少していた。
- ・アルコール成分が含まれることにより、**老化防止剤の抽出が促進される**。

(CHC:ヒドリンゴム)

(NBR:ニトリルゴム)

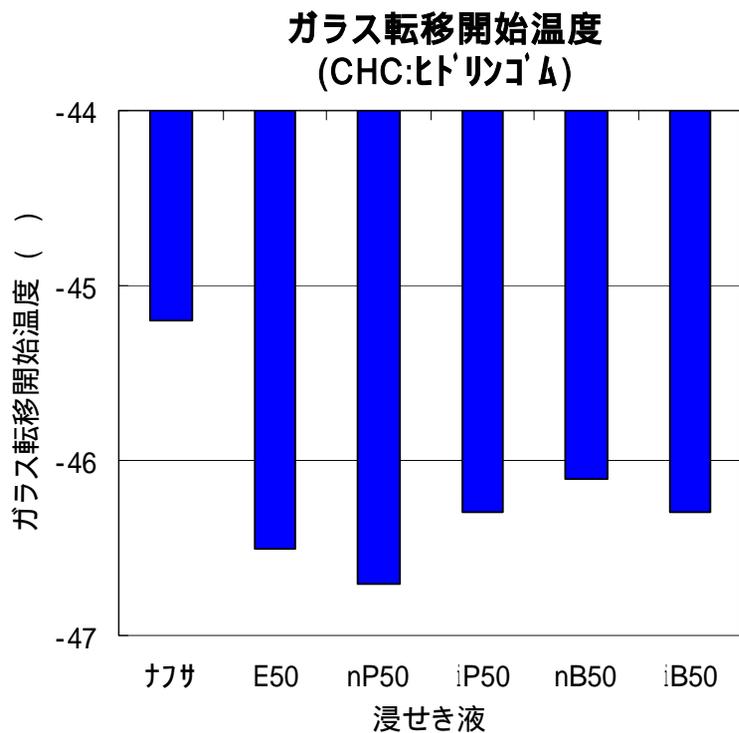
(H-NBR:水素化ニトリルゴム)

(NBR・PVC:ニトリルゴム・塩化ビニル)



製品寿命が短くなる

DSC(示差走査熱量計)によるガラス転移点の測定(1)



全てのアルコール成分で、ナフサに比べ、ガラス転移温度の低下が認められた。

(CHC:ヒドリンゴム)



ゴムが**軟化劣化**している。

処理条件: 70 × 480時間浸せき処理した後, 70 × 18時間乾燥後測定

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

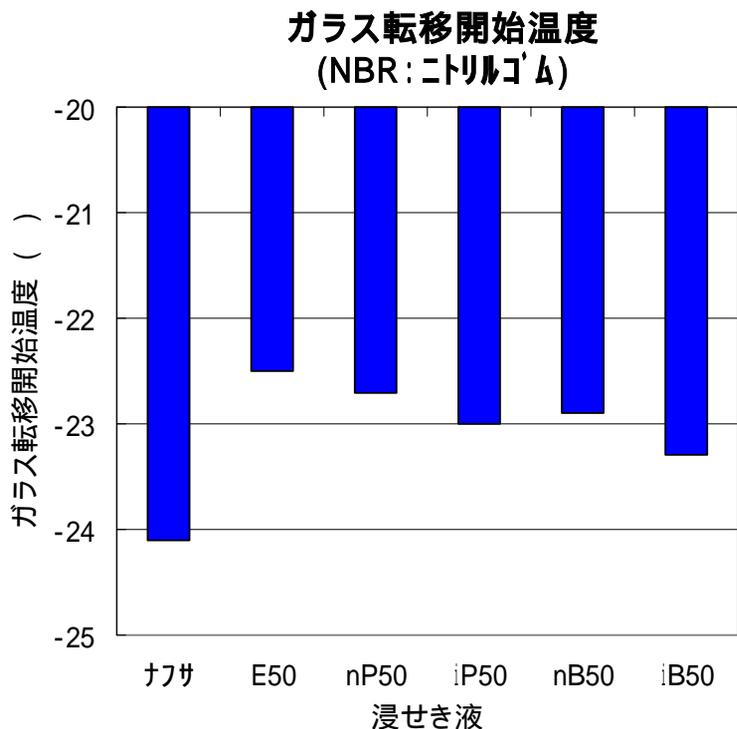
nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

DSC(示差走査熱量計)によるガラス転移点の測定(2)



全てのアルコール成分で、ナフサに比べ、ガラス転移温度の上昇が認められた。

(FKM:フッ素ゴム)

(NBR:ニトリルゴム)

(NBR・PVC:ニトリルゴム・塩化ビニル)



ゴムが**硬化劣化**している。

処理条件: 70 × 480時間浸せき処理した後, 70 × 18時間乾燥後測定

略号 ナフサ: ナフサ100%

E50 : エタノール50%+ナフサ50%

nP50: ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 : イソプロパノール50%+ナフサ50%

nB50: ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 : イソブタノール50%+ナフサ50%

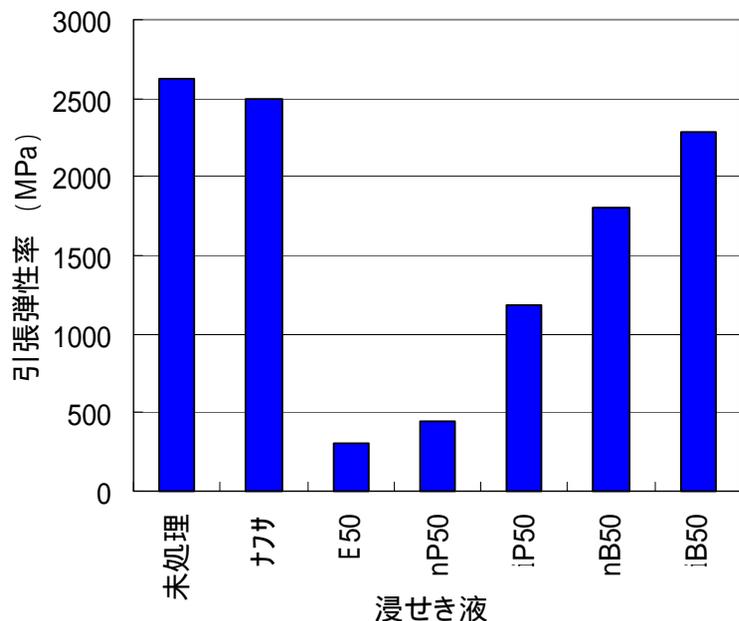
ゴムの浸漬試験結果

- 一、全てのアルコール成分(エタノール, ノルマルプロパノール, イソプロパノール, ノルマルブタノール, イソブタノール)で, ナフサ100%に比べ, ゴムを**膨潤**させ, **強度・伸びを低下**させる傾向が認められた.
- 一、ゴムの種類によって, 物性変化の程度がアルコールの種類により異なる傾向が認められた.
エタノール > ノルマルプロパノール > イソプロパノール > ノルマルブタノール > イソブタノール
- 一、アルコール成分が含まれることにより, ゴム製品の寿命を維持するための**老化防止剤の抽出が促進される**ことが確認された.
ガソリン使用時と比較して**製品寿命が著しく短縮されることが予見される.**
- 一、ゴムの種類により, **軟化劣化**または**硬化劣化**していることが確認された.

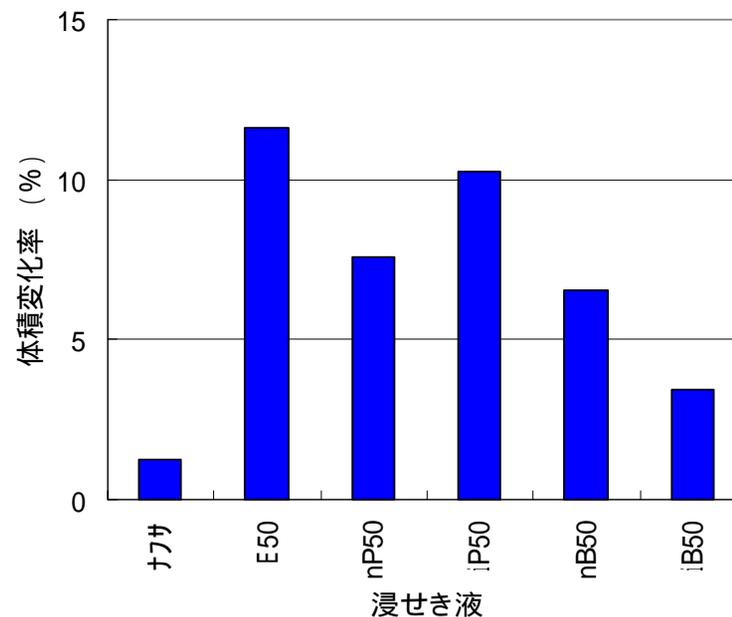
樹脂の浸漬試験結果(1)

EVOH(エチレン・ビニルアルコール)について

引張弾性率



体積変化率



- ・全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、樹脂を膨潤させ、弾性率を低下させることが示された。
- ・物性変化の程度がアルコールの種類により異なる傾向が認められた。(エタノール>プロパノール>ブタノール)

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

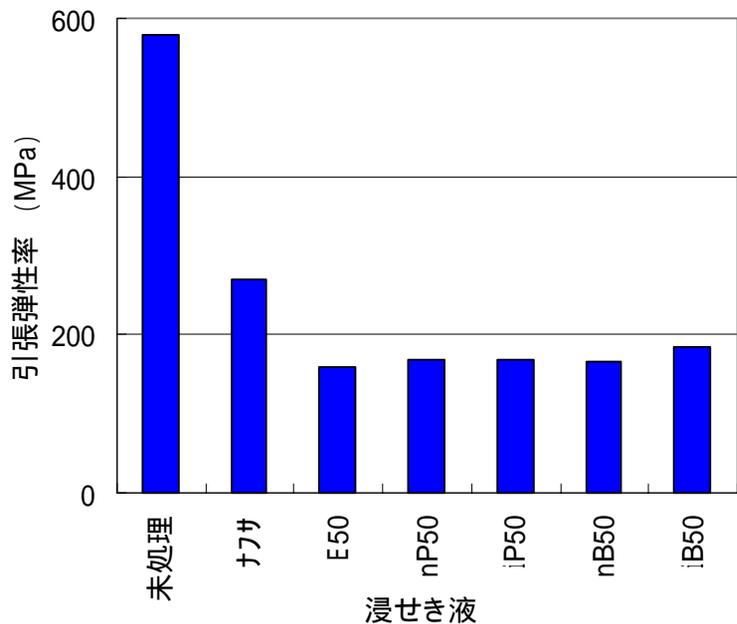
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

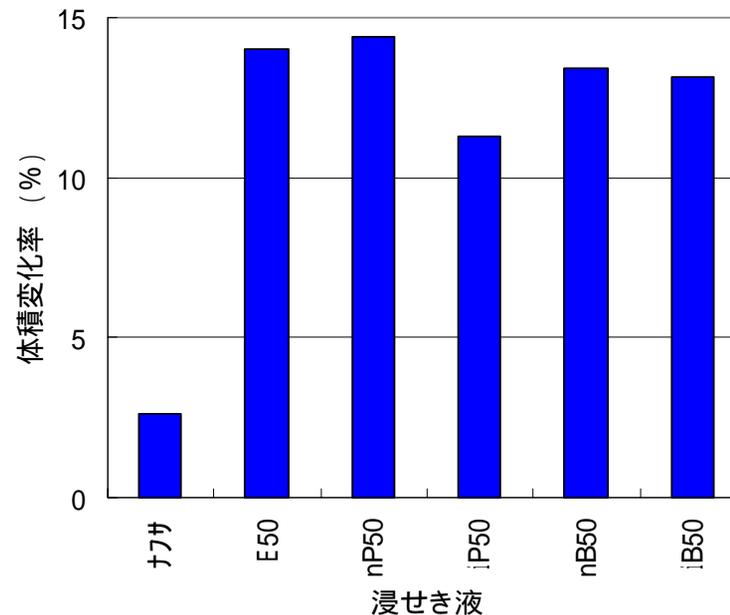
樹脂の浸漬試験結果(2)

PA11(ナイロン11)について

引張弾性率



体積変化率



全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、樹脂を膨潤させ、弾性率を低下させることが示された。

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

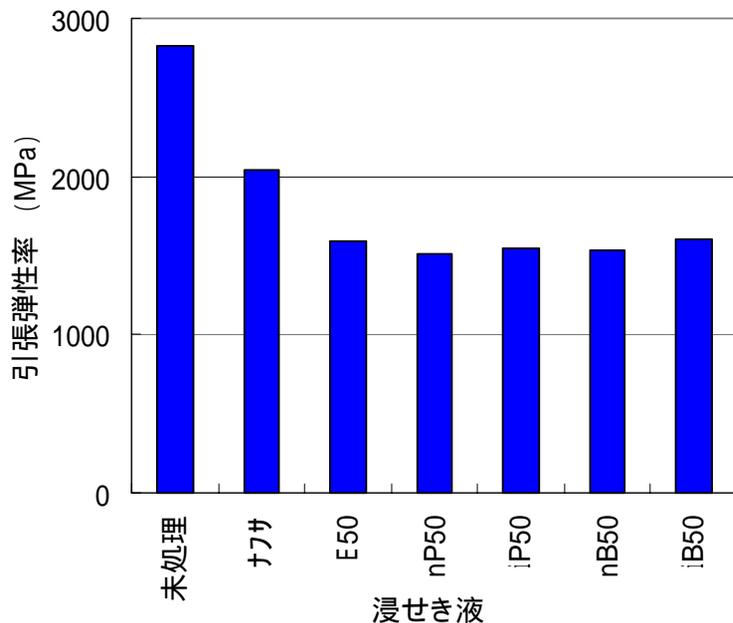
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

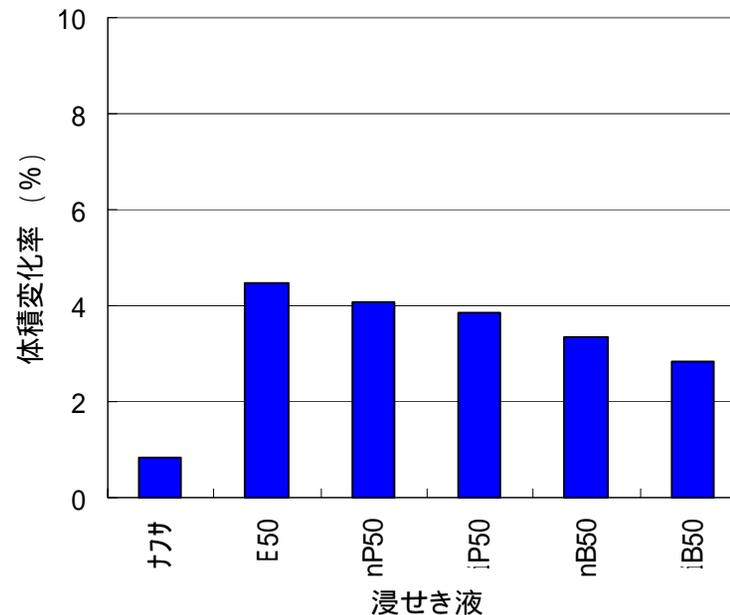
樹脂の浸漬試験結果(3)

POM(ポリアセタール)について

引張弾性率



体積変化率



- ・ 全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、樹脂を膨潤させ、弾性率を低下させることが示された。
- ・ アルコールの種類による変化の傾向が認められた。(エタノール>プロパノール>ブタノール)

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

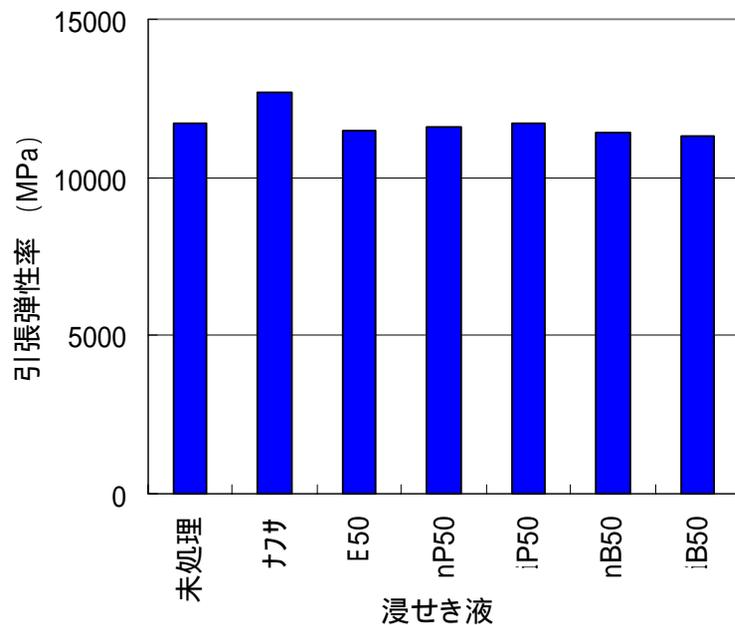
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

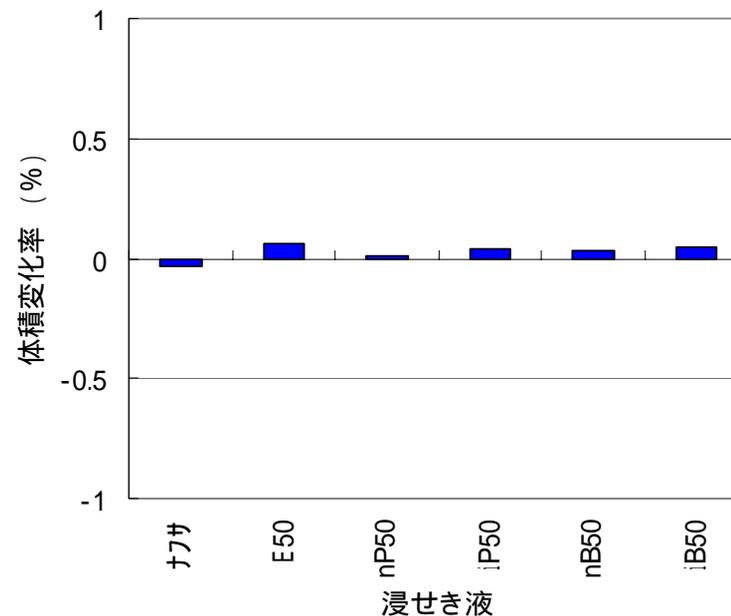
樹脂の浸漬試験結果(4)

PPS(ポリフェニレンサルファイド)について

引張弾性率



体積変化率



全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、大きな変化は認められなかった。

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

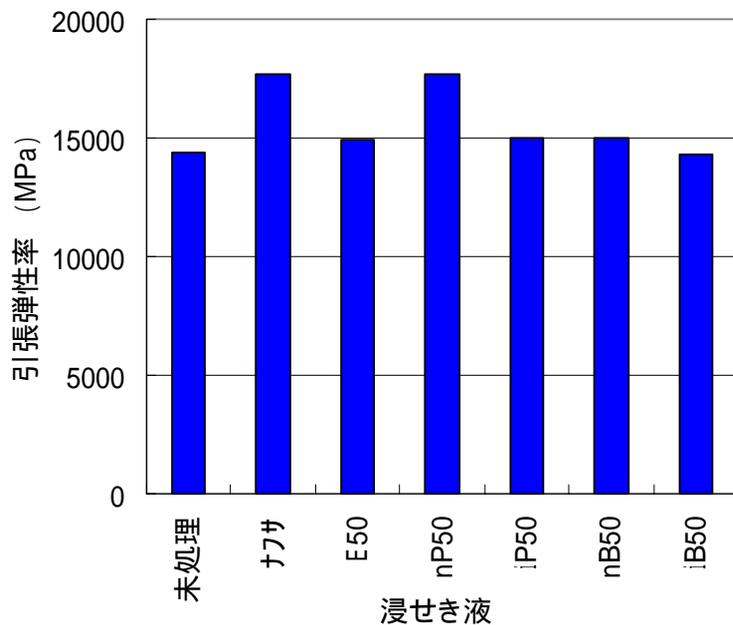
nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

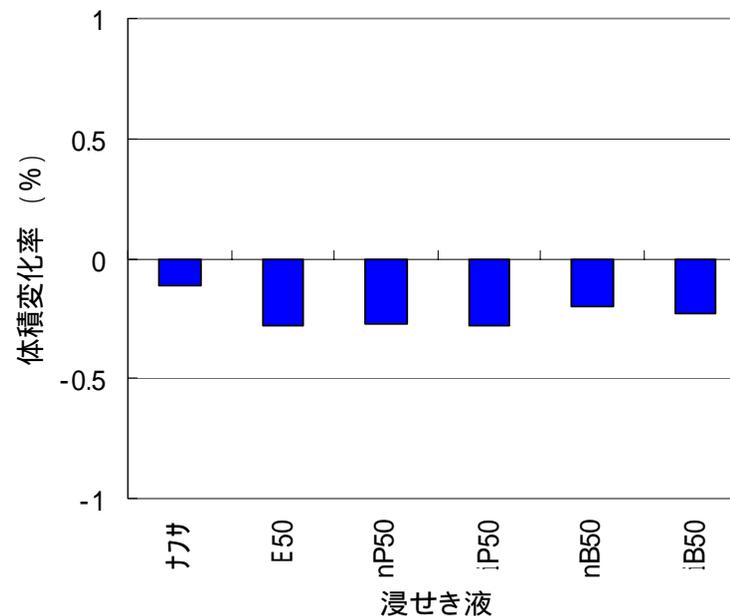
樹脂の浸漬試験結果(5)

フェノール樹脂について

引張弾性率



体積変化率



全てのアルコール成分で、ナフサ100%に比べ、大きな変化は認められなかった。

略号 ナフサ:ナフサ100%

E50 :エタノール50%+ナフサ50%

nP50:ノルマルプロパノール50%+ナフサ50%

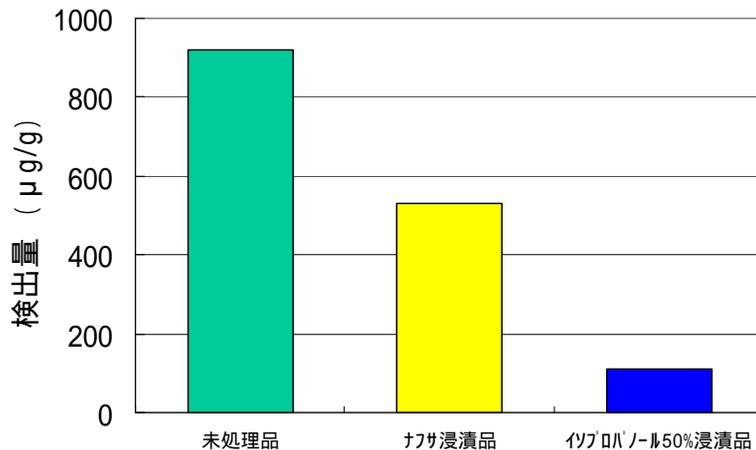
iP50 :イソプロパノール50%+ナフサ50%

nB50:ノルマルブタノール50%+ナフサ50%

iB50 :イソブタノール50%+ナフサ50%

樹脂中に含まれる添加剤の抽出 酸化防止剤の残存量

酸化防止剤の残存量 (PA11)



浸せき条件: 70 × 480時間

;BBMTBP: 4,4-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)

・PA11 (ナイロン11)に 酸化防止剤 BBMTBP が含まれていた。

・ナフサ浸漬品に比べ、イソプロパノール浸漬品は 残存する酸化防止剤の量が減少していた。

・アルコール成分が含まれることにより、**酸化防止剤の抽出が促進される**。



製品寿命が短くなる

樹脂の浸漬試験結果

- 一 . EVOH(エチレン・ビニルアルコール) , PA11(ナイロン11) , POM(ポリアセタール)については , 全てのアルコール成分(エタノール , ノルマルプロパノール , イソプロパノール , ノルマルブタノール , イソブタノール)で , ナフサ100%に比べ , 樹脂を**膨潤**させ , **弾性率を低下**させる傾向が認められた .
- 一 . 樹脂の種類によって , 物性変化の程度がアルコールの種類により異なる傾向認められた .

エタノール > ノルマルプロパノール > イソプロパノール > ノルマルブタノール > イソブタノール

- 一 . PPS(ポリフェニレンサルファイド) , フェノール樹脂は , ナフサに比べ , 大きな変化は認められなかった .
- 一 . PA11(ナイロン11)で , アルコール成分が含まれることにより , 樹脂製品の寿命を維持するための**酸化防止剤の抽出が促進される**ことが認められた .
ガソリン使用時と比較して**製品寿命が著しく短縮されることが予見される .**

ゴム・樹脂の浸漬試験結果に基づく安全性評価(案)

- 全てのアルコール成分(エタノール, ノルマルプロパノール, イソプロパノール, ノルマルブタノール, イソブタノール)で、ナフサ100%に比べてゴム、樹脂の膨潤、ゴムの強度・伸びの低下、樹脂の引張弾性率低下の傾向が認められた。
- さらに、アルコール成分の存在によって、ゴム及び樹脂製品の寿命を維持するために添加されている老化防止剤や酸化防止剤の抽出が促進される現象が確認され、このため、ガソリン使用時と比較してゴム・樹脂材料の著しい寿命短縮や、材料の物性低下や劣化が進行することが予見された。
- 以上の結果から考察すると、市販されている高濃度アルコール含有燃料に含まれるアルコール成分であるエタノール, ノルマルプロパノール, イソプロパノール, ノルマルブタノール, イソブタノールをガソリン自動車に用いた際には、ゴム・樹脂部品においてガソリン使用時と同等の機能を維持できなくなると考えられる。