

有毒ガスによる空気呼吸器各部の劣化試験について

Poisonous gases degradation test of each parts of compressed-air breathing apparatus.

國 本 由 人*
 笹 子 拓 美*
 武 田 松 男*
 篠 塚 孝 夫*
 高 嶋 勇**

概 要

消防隊は、危険物の製造所及び貯蔵所等の災害現場において、種々の有毒ガスに遭遇する危険性がある。

そこで、消防活動に使用する空気呼吸器がアンモニア、塩化水素、塩素、硫化水素、及び二酸化硫黄、以上5種類の有毒ガスに暴露された場合、空気呼吸器各部の影響を把握するため試験を実施した。

試験方法としては、濃度90～100%の上記5種類の有毒ガスに5時間暴露したもの及びその後、空気加熱老化試験を実施したものがある。

その結果、アンモニア、塩化水素、及び塩素ガスに大きな劣化が認められた。

It is possible that firefighters meet with the various poisonous gases on the spots of the disasters.

We carried out the five kinds of gas (ammonia, hydrogen chloride, chlorine, and other gasses.) exposure tests and air-oven aging tests, and we researched the degradation of each parts of compressed-air breathing apparatus.

We confirmed that especially ammonia, hydrogen chloride, and chlorine caused the degradation.

1. はじめに

消防隊は、危険物の製造所及び貯蔵所等の災害現場において種々の危険物（薬品、可燃性ガス、及び有毒ガス）に遭遇する危険性がある。

このような災害現場の活動では、空気呼吸器の使用は必要不可欠であるが、その際空気呼吸器の気密性に重大な影響を及ぼすと考えられる呼吸弁、ダイヤフラム、面体(以上ゴム製)、アイピース(ポリカーボネート製)及びアイピース留金、呼吸弁座(以上金属製)について有毒ガス(水に濡れた場合の有毒ガスの影響も含む。)に遭遇した場合の各部の劣化の影響を把握することを目的とした。

なお、試験条件は、濃度90～100%、5時間暴露とした。実際このような環境下での消防活動は少ないと思われるが、呼吸器各部に際立った影響を与える濃度及び暴露時間を設定し行った。

2. 試験方法

(1) 供試体及び試験に用いたガスの種類

表1に供試体の品名と材質及び試験時の形状を示す。

ただし面体については、面体の頭ひもより試験片を採取した。

表1 供試体の品名、材質及び形状

品 名	材 質	形 状
K-3 頭ひも K C D 頭ひも ダイヤフラム	天 然 ゴ ム	ダンベル3号 形(図1参照)
呼吸弁の弁傘	シリコンゴム	
呼吸弁の弁棒	ニトリルゴム	
ダイヤフラム	天 然 ゴ ム	製 品
呼 気 弁	シリコンゴム及び ニトリルゴム	
K-3アイピース KCDアイピース	ポリカーボネート	
アイピース留金	ス テ ン レ ス	
目 枠	ポリカーボネート	
K-3 弁 座 K C D 弁 座	ア ル ミ 合 金 ポリカーボネート	

*第一研究室 **目黒消防署

供試体のうちゴム製品については、日本工業規格によるダンベル3号形とした。その形状を図1に示す。

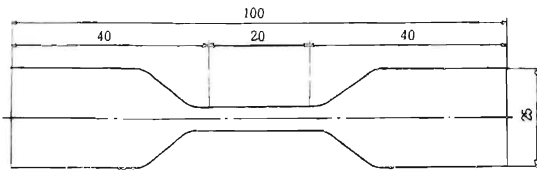


図1 ダンベル3号形(単位mm)

また、試験に用いたガスの種類を表2に示す。

表2 試験に供したガスの種類

①	アンモニア	濃度 90~100%
②	塩化水素	
③	塩素	
④	硫化水素	
⑤	二酸化硫黄	

(2) 試験条件

ア 有毒ガス暴露試験

ビニール袋に表2に示すガスを濃度90~100%で詰め、表1に示した供試体を入れて5時間放置する。温度は常温すなわち20~30°Cとした。

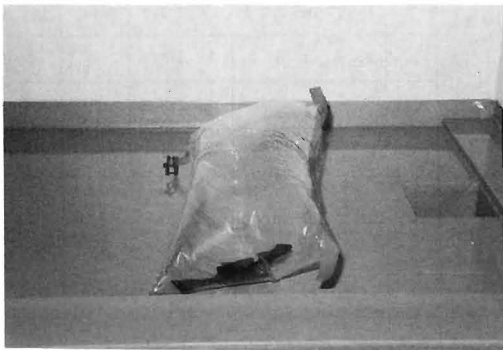


写真1 ビニール袋を用いたガス暴露試験

イ 空気加熱老化試験

前ア終了後、続けて空気加熱老化試験を行う。条件は、70°Cで24時間とする。

文献¹⁾によると、天然ゴムで23°C、相対湿度50%での自然老化の6年は、60°Cでの促進老化試験での2.5週間に相当する。

また、一般に温度が10°C上昇すると老化速度は、約2倍になるといわれている。

以上のことから、今回の空気加熱老化試験の試験時間を平常時に換算すると、約8

ヶ月に相当すると考えられる。

ウ 水に濡らした場合の有毒ガス暴露試験
試験方法は、前アと同じ。

ただし、ビニール袋に供試体を入れる前に水に濡らしておく。

エ 水に濡らした場合の空気加熱老化試験
前ウ終了後、続けて空気加熱老化試験を行う。条件は前イと同様とする。

試験条件ア~エを図2に示す。

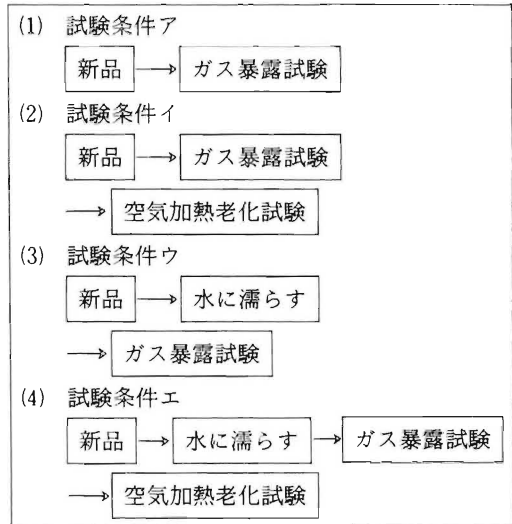


図2 各試験条件の図示

3. 測定項目

(1) ダンベル3号形の測定項目

表1のダンベル3号形の新品のもの及び試験条件ア、イ、ウ、エの終了したものそれぞれ3個について表3の測定項目を実施した。

表3 測定項目

①	外観検査
②	重量
③	硬度
④	引張強さ及び伸び

試料の測定に当たっては、それぞれの試験条件終了後に、供試体を洗浄し直ちに測定を行った。

(2) 製品の測定項目

表1の製品については、試験条件アのみを行い、試験の前後で外観検査及び重量を測定した。

4. 試験結果

ダンベル3号形の試験結果を表4から表8までに示す。

表4 アンモニア暴露の試験結果(平均値)

試料名	試験条件*	外 観	硬度 [Hs]	重量 [g]	引張強さ	伸び
					[kgf/cm ²]	[%]
K-3 頭ひも	ア	変化なし	65	3.4	245	507
	イ	〃	73	3.5	241	434
	ウ	〃	64	3.5	249	546
	エ	〃	67	3.4	234	464
	新品	—	64	3.4	251	487
KCD 頭ひも	ア	変化なし	55	3.8	246	590
	イ	〃	60	3.5	236	577
	ウ	〃	57	3.6	237	584
	エ	〃	58	3.6	260	561
	新品	—	56	3.3	244	567
ダイヤ フラム	ア	変化なし	31	3.7	163	727
	イ	〃	38	3.8	183	706
	ウ	若干色が濃くなる	34	3.6	165	765
	エ	若干黄色に変色	36	3.6	188	752
	新品	—	36	3.5	170	707
シリコ ンゴム	ア	若干黄色に変色	43	4.5	62	390
	イ	〃	50	4.6	66	351
	ウ	変化なし	45	4.7	67	318
	エ	若干黄色に変色	48	4.6	66	356
	新品	—	40	4.5	80	509
ニトリ ルゴム	ア	変化なし	62	4.7	163	916
	イ	〃	67	4.6	200	899
	ウ	〃	67	4.9	200	899
	エ	〃	70	4.9	171	831
	新品	—	64	4.8	203	905

注意* : ア:有毒ガス暴露試験(濃度90~100%, 5時間放置)
 イ:ア終了後, 空気加熱老化試験(70°C, 24時間)
 ウ:水に濡れた場合の有毒ガス暴露試験(条件はアと同様)
 エ:終了後, 空気加熱老化試験(条件はイと同様)

表5 塩化水素暴露の試験結果(平均値)

試料名	試験条件*	外 観	硬度 [Hs]	重量 [g]	引張強さ	伸び
					[kgf/cm ²]	[%]
K-3 頭ひも	ア	変化なし	69	3.4	245	512
	イ	〃	76	3.7	143	282
	ウ	〃	65	3.3	245	556
	エ	〃	69	3.6	172	364
	新品	—	64	3.4	251	487
KCD 頭ひも	ア	変化なし	55	3.8	247	668
	イ	〃	61	3.5	230	567
	ウ	〃	56	3.6	265	698
	エ	〃	60	3.4	236	577
	新品	—	56	3.3	244	567
ダイヤ フラム	ア	色が濃くなる	38	3.7	196	789
	イ	赤茶に変色, 硬直	48	3.7	15	43
	ウ	若干色が濃くなる	36	3.8	161	789
	エ	赤茶に変色	48	3.7	20	24
	新品	—	36	3.5	170	707
シリコ ンゴム	ア	黄色に変色, 弾力ない	8	4.8	18	319
	イ	〃	24	4.2	14	335
	ウ	〃	29	4.6	47	349
	エ	〃	32	4.3	28	357
	新品	—	40	4.5	80	509
ニトリ ルゴム	ア	変化なし	63	5.0	77	483
	イ	〃	75	4.7	81	291
	ウ	〃	63	4.9	92	580
	エ	〃	74	4.8	138	340
	新品	—	64	4.8	203	905

注意* : ア:有毒ガス暴露試験(濃度90~100%, 5時間放置)
 イ:ア終了後, 空気加熱老化試験(70°C, 24時間)
 ウ:水に濡れた場合の有毒ガス暴露試験(条件はアと同じ)
 エ:ウ終了後, 空気加熱老化試験(条件はイと同じ)

表6 塩素暴露の試験結果 (平均値)

試料名	試験条件*	外 観	硬度 [Hs]	重量 [g]	引張強さ	伸び
					[kgf/cm ²]	[%]
K-3 頭ひも	ア	変化なし	72	3.4	211	449
	イ	〃	70	3.3	212	402
	ウ	〃	78	3.5	171	422
	エ	〃	69	3.5	201	519
	新品	—	64	3.4	251	487
KCD 頭ひも	ア	変化なし	59	3.6	228	564
	イ	〃	61	3.8	178	522
	ウ	白っぽくなり、ヒビ発生	58	3.8	168	544
	エ	細かいヒビ発生	64	3.5	193	506
	新品	—	56	3.3	244	567
ダイヤ フラム	ア	色が濃くなる、硬直	35	3.9	158	726
	イ	茶色に変色	38	3.6	183	742
	ウ	白っぽくなり、ヒビが発生	36	3.8	126	685
	エ	黒く変色	37	3.6	96	631
	新品	—	36	3.5	170	707
シリコンゴム	ア	黄色に変色	41	4.6	37	292
	イ	若干黄色に変色	43	4.4	50	301
	ウ	〃	39	4.5	66	430
	エ	変化なし	43	4.7	66	389
	新品	—	40	4.5	80	509
ニトリルゴム	ア	変化なし	68	4.7	205	921
	イ	〃	68	4.9	189	845
	ウ	つやがなくなる	68	4.9	183	877
	エ	〃	69	4.8	159	827
	新品	—	64	4.8	203	905

注意* : ア:有毒ガス暴露試験(濃度90~100%、5時間放置)
 イ:ア終了後、空気加熱老化試験(70°C、24時間)
 ウ:水に濡れた場合の有毒ガス暴露試験(条件はアと同じ)
 エ:ウ終了後、空気加熱老化試験(条件はイと同じ)

表7 硫化水素暴露の試験結果 (平均値)

試料名	試験条件*	外 観	硬度 [Hs]	重量 [g]	引張強さ	伸び
					[kgf/cm ²]	[%]
K-3 頭ひも	ア	変化なし	65	3.5	262	498
	イ	〃	71	3.6	263	527
	ウ	〃	62	3.4	244	530
	エ	〃	68	3.4	262	562
	新品	—	64	3.4	251	487
KCD 頭ひも	ア	変化なし	55	3.5	258	598
	イ	〃	59	3.8	209	522
	ウ	〃	58	3.5	198	580
	エ	〃	59	3.7	235	537
	新品	—	64	3.3	244	567
ダイヤ フラム	ア	黄色に変色	33	2.6	154	729
	イ	クリーム色に変色	38	3.9	198	735
	ウ	若干白くなる	34	3.8	194	796
	エ	〃	36	3.4	214	767
	新品	—	36	3.5	170	707
シリコンゴム	ア	変化なし	36	4.5	56	432
	イ	〃	41	4.4	81	489
	ウ	〃	39	4.5	74	491
	エ	〃	42	4.6	89	522
	新品	—	40	4.5	80	509
ニトリルゴム	ア	変化なし	64	4.8	194	917
	イ	〃	71	4.7	181	823
	ウ	〃	65	5.0	167	832
	エ	〃	71	4.8	210	783
	新品	—	64	4.8	203	905

注意* : ア:有毒ガス暴露試験(濃度90~100%、5時間放置)
 イ:ア終了後、空気加熱老化試験(70°C、24時間)
 ウ:水に濡れた場合の有毒ガス暴露試験(条件はアと同じ)
 エ:ウ終了後、空気加熱老化試験(条件はイと同じ)

表8 二酸化硫黄暴露の試験結果 (平均値)

試料名	試験条件*	外 観	硬度 [Hs]	重量 [g]	引張強さ [kgf/cm ²]	伸び [%]
K-3 頭ひも	ア	変化なし	63	3.5	246	515
	イ	〃	73	3.5	255	485
	ウ	〃	64	3.4	247	542
	エ	〃	70	3.5	248	526
	新品	—	64	3.4	251	487
KCD 頭ひも	ア	変化なし	56	3.6	232	590
	イ	〃	60	4.2	221	499
	ウ	〃	54	3.6	257	623
	エ	〃	64	3.9	237	555
	新品	—	56	3.3	244	567
ダイヤフラム	ア	若干黄色に変色	32	4.1	168	735
	イ	変化なし	38	3.7	185	718
	ウ	〃	34	4.0	212	805
	エ	〃	36	3.7	210	755
	新品	—	36	3.5	170	707
シリコンゴム	ア	変化なし	36	4.6	80	500
	イ	〃	40	4.5	74	471
	ウ	〃	39	4.6	73	471
	エ	〃	42	4.5	78	472
	新品	—	40	4.5	80	509
ニトリルゴム	ア	変化なし	64	4.8	194	917
	イ	〃	71	4.7	181	823
	ウ	〃	65	5.0	167	832
	エ	〃	71	4.8	210	783
	新品	—	64	4.8	203	905

注意* : ア:有毒ガス暴露試験(濃度90~100%, 5時間放置)
 イ:ア終了後、空気加熱老化試験(70°C, 24時間)
 ウ:水に濡れた場合の有毒ガス暴露試験(条件はアと同じ)
 エ:ウ終了後、空気加熱老化試験(条件はイと同じ)

また、製品の有毒ガス暴露試験の結果を表9に示す。

表9 製品の有毒ガス暴露試験結果 (ガスごとの平均)

試験ガス	試料名	外 観	重量 [g]	
			試験前	試験後
NH ₃	ダイヤフラム	白く変色	7.2	7.3
	呼 気 弁	変化なし	1.1	1.1
	アイピース留金	〃	1.3	1.2
	KCD 弁 座	白ぼく表面が非常に あれる	3.0	3.0
	K-3 弁 座	変化なし	17.1	17.2
	K-3アイピース	霜がついたよう	62.2	62.9
	KCDアイピース	〃	54.6	55.1
	目 枠	白っぽく表面が非常 にあれる	26.9	26.4
HCl	ダイヤフラム	白く濁る、硬直	7.3	8.0
	呼 気 弁	白く変色、弾力なくな る	1.2	1.4
	アイピース留金	若干つやがなくなる	1.4	1.3
	KCD 弁 座	若干白くなる	3.1	3.0
	K-3 弁 座	若干茶色に変色	17.0	17.0
	K-3アイピース	白く曇る	62.2	62.3
	KCDアイピース	〃	54.6	54.7
	目 枠	一部に気泡を生じる	27.0	27.2
Cl ₂	ダイヤフラム	白く変色、若干硬直	7.2	7.3
	呼 気 弁	薄い黄色に変色	1.2	1.2
	アイピース留金	表面があれる	1.3	1.2
	KCD 弁 座	変化なし	3.0	3.0
	K-3 弁 座	〃	17.1	17.1
	K-3アイピース	〃	62.2	62.2
	KCDアイピース	〃	54.3	54.4
	目 枠	一部に曇りを生じる	26.6	26.6
H ₂ S	ダイヤフラム	白く濁る	7.2	7.3
	呼 気 弁	変化なし	1.2	1.2
	アイピース留金	〃	1.3	1.3
	KCD 弁 座	〃	3.1	3.0
	K-3 弁 座	〃	17.3	17.3
	K-3アイピース	〃	62.2	62.3
	KCDアイピース	〃	54.2	54.4
	目 枠	〃	26.7	26.7
SO ₂	ダイヤフラム	変化なし	7.2	7.3
	呼 気 弁	〃	1.2	1.1
	アイピース留金	〃	1.3	1.3
	KCD 弁 座	〃	3.0	3.0
	K-3 弁 座	〃	17.1	17.0
	K-3アイピース	〃	62.4	62.5
	KCDアイピース	〃	54.5	54.7
	目 枠	〃	26.6	26.7

以上の試験結果から、有毒ガスによって特に変化の著しい事項を以下に列挙する。

(1) アンモニア (NH₃) による影響

試験条件アにおいて、呼吸弁の弁傘の材質であるシリコンゴムに劣化が認められた。

すなわち、ガス暴露前後で引張強さ及び伸びを比較すると、引張強さが約22%低下し、伸びも約23%減少した。

ダイヤフラム用の天然ゴムは、色の変化が認められたものの、その他の測定項目については著しい変化はなかった。

また、アイピースについては、K-3 アイピース (写真2) 及びKCDアイピース (写真3) の表面は霜が付着しているようになり、視界が悪くなった。

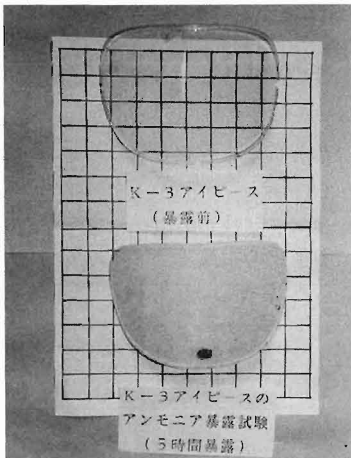


写真2 K-3 アイピースのアンモニア暴露試験

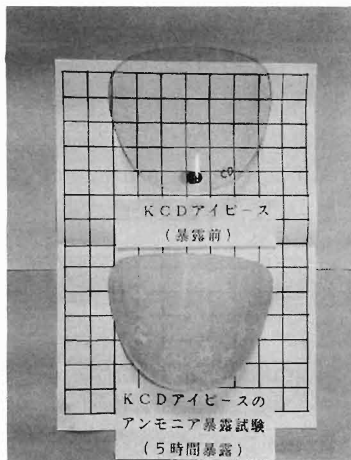


写真3 KCD アイピースのアンモニア暴露試験

(2) 塩化水素 (HCl) による影響

試験条件イにおいて、K-3 頭ひも及びダイヤフラム等の天然ゴムに対して、塩化水素暴露後の空気加熱老化試験により引張強さ及び伸びが著しく低下した。

K-3 頭ひもの場合、空気加熱老化試験の前後で引張強さが43%、伸びが40%それぞれ低下した。

また、試験条件アにおいてシリコンゴムの場合、ガス暴露前後を比較すると引張強さが77%、伸びが37%も低下した。

しかし、KCD頭ひもについては、引張強さ及び伸びに関して、顕著な変化はなかった。

また、試験条件アにおいて、アイピースについては、K-3 及びKCDともにアイピースは白く曇った。

さらに試験条件アにおいて、塩化水素暴露後、K-3 頭ひも、KCD頭ひも及びダイヤフラムのゴム質を硬化させるが、シリコンゴムに対しては軟化させることがわかった。

(3) 塩素 (Cl₂) による影響

試験条件ウにおいて、KCD頭ひも及びダイヤフラムについては、ともに水に濡らしたものに、ガス暴露後にヒビが発生し引張強さが低下した。

ガス暴露前後の引張強さを比較すると、水に濡らしたKCD頭ひもは31%、水に濡らしたダイヤフラムが26%それぞれ低下した。伸びについては、引張強さほど大きな低下は認められなかった。(ともに5%以内の低下)

呼吸弁の弁傘の材質であるシリコンゴムは、ガス暴露後黄色に変色し、引張強さが54%、伸びが43%それぞれ低下した。

(4) 硫化水素 (H₂S) による影響

試験条件アにおいて、シリコンゴムについては、ガス暴露後に引張強さが30%、伸びが15%それぞれ低下した。

試験条件ウ及び試験条件エにおいて、水に濡らしたニトリルゴムは、ガス暴露後に引張強さが18%、伸びが8%それぞれ低下した。

また、空気加熱老化試験後では引張強さの低下は認められなかったが、伸びは新品に比べて13%低下した。

(5) 二酸化硫黄 (SO₂) による影響

すべての供試体に対して、顕著な変化は認められなかった。

以上の結果を踏まえて、顕著な変化があったアンモニア(ポリカーボネートに対して)、塩化水素(シリコンゴム及びニトリルゴムに対して)及び塩素(シリコンゴム及び天然ゴムに対して)について、濃度及び放置時間を変えて追試験を行った。

その結果、濃度50%のアンモニアに1時間放置したポリカーボネートには、まったく変化はなかった。

3.8%塩化水素に1時間放置したシリコンゴムは変化があった。

しかし、50%塩化水素に1時間放置したニトリルゴムは変化がなかった。

3.8%塩素に1時間放置したシリコンゴムは変化があったが、50%塩素に1時間放置したK-3頭ひもに変化がなかった。

5. まとめ及び考察

以上の試験結果をもとに、劣化の状況を表10にまとめてみた。

表10 有毒ガス暴露試験結果

試験ガス		NH ₃		HCl		Cl ₂		H ₂ S		SO ₂			
試験条件*		アイ	ウ	エ	アイ	ウ	エ	アイ	ウ	エ	アイ	ウ	エ
供試体	K-3 頭ひも				△	△	△						
	KCD 頭ひも						△	×	×				
	ダイヤフラム				×	×	△	△	△	△			
	呼吸弁の弁蓋	△	△	△	△	×	×	×	×	△	△	△	△
	呼吸弁の弁棒				×	×	×	×					
	ダイヤフラム				×		△						
	呼吸弁				×		△						
	アイピース留金						△						
	KCD 弁座	×											
	K-3 弁座												
製品	KCDアイピース	×		×									
	K-3アイピース	×		×									
	目 枠	×											

注意 ①試験条件*
 ア：有毒ガス暴露試験(濃度90~100%、5時間放置)
 イ：ア終了後、空気加熱老化試験(70°C、24時間)
 ウ：水に濡れた場合の有毒ガス暴露試験(条件はアと同じ)
 エ：ウ終了後、空気加熱老化試験(条件はイと同じ)
 ②記号
 無印：特に劣化が無かったもの
 △：若干劣化があったもの
 ×：非常に劣化があったもの

表10より各有毒ガスの劣化の特徴をまとめてみると、

- (1) アンモニアは、ポリカーボネートを非常に劣化させる。
すなわち、K-3 アイピース、KCDアイピース、KCD弁座及び目枠を非常に劣化させることが確認された。
- (2) 塩化水素は、呼吸弁(シリコンゴム及びニトリルゴム)を非常に劣化させる。
また、天然ゴムを硬化させ、シリコンゴムを軟化させる。
- (3) 塩素は、ダイヤフラム及び頭ひも等の天然ゴムを非常に劣化させる。
- (4) 硫化水素も塩化水素と同様に呼吸弁(特にシリコンゴム)を劣化させるが、劣化の程度は、塩化水素の方が大きい。
- (5) 二酸化硫黄は、すべての供試体に対して、特に変化は示さなかった。
- (6) K-3 頭ひもに関して、塩化水素及び塩素による劣化の相違を表11に示す。

表11 K-3 頭ひもの塩化水素及び塩素による劣化の相違

		新 品	試験条件ア	試験条件イ
塩化水素	引張強さ [kgf/cm ²]	251	245(-2)	143(-43)
	伸び [%]	487	512(+5)	282(-42)
	硬度 [Hs]	64	69(+8)	76(+19)
塩素	引張強さ [kgf/cm ²]	251	211(-16)	212(-16)
	伸び [%]	487	449(-8)	402(-17)
	硬度 [Hs]	64	72(+13)	70(+9)

()：新品に対する増減%を示した。
 試験条件ア：ガス暴露試験
 試験条件イ：空気加熱老化試験

表11よりK-3 頭ひもに対する塩化水素及塩素の劣化の相違を比較してみると、

ア 塩化水素の場合は、試験条件ア(ガス暴露試験)より試験条件イ(空気加熱老化試験)による劣化の方が大きかった。

イ 塩素の場合は、試験条件アの方が試験条件イによる劣化より大きかった。

以上のことから、同一の材質でもガスの種類によって異なった劣化を示すことがわかる。

- (7) 表10からわかるように、K-3 頭ひも、

KCD頭ひも及びダイヤフラムの材質は天然ゴムであるが、同じ劣化の傾向を示さなかった。

これは、天然ゴムに添加する加硫剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤及び屈曲き裂防止剤等の配合がそれぞれ違うため、同じ劣化の傾向を示さなかったものと考えられる。

6. あとがき

昨年は、「空気呼吸器面体ゴム部の劣化試験」と題して消防科学研究所No25（1988年）に掲載したように面体ゴム部を酸、アルカリ及び油脂類等に浸せきしてゴム部の劣化を把握した。

今回は、5種類の有毒ガスに暴露したときの影

響をみることを目的とした。

さらに今後は、ポリエチレン、合成ゴム及びポリスチレン等の高分子化合物が燃焼したときに発生する煙（有毒ガスも含む。）に暴露された時の面体ゴム部、呼気弁及びダイヤフラム等への影響を把握する実験を行っていく予定である。

7. 参考文献

- 1) Eller, S.A. Rubber July. 91(1967)
(Effect of accelerated heat aging and shelf storage on SR and NR materials)
- 2) ゴム工業便覧（新版）日本ゴム協会編