

論文名：水道水中の残留塩素による高分子材料の劣化に関する研究

生産科学研究科

光橋 義陽

現在、我々の生活活動に伴う利便性や快適性は格段に向上した。その代償として、地球環境は著しく悪化し、大気汚染、水質汚濁といった環境汚染が深刻化している。水質汚濁とともに水道水に含有される残留塩素濃度も近年増加し、給排水設備、水周り設備に使用されるゴム、プラスチックは、従来予想もしなかった材料劣化を生じ、社会的問題にもなっている。本研究では、残留塩素を含有した水道水が接する環境で使用されるゴム、プラスチックの劣化現象とその劣化機構を解明し、今後の材料選択、材料の信頼性向上・高寿命化に結びつけることを目的としている。研究対象として、パッキン、ダイヤフラム等に多用されているアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、温水洗浄便座用部品に使用されているナイロン 66 樹脂を選定し、残留塩素を含む水道水による劣化現象を把握するとともに、その劣化機構について研究し、その成果をまとめた。

第1章では、緒論として、本研究の目的を述べるとともに、その背景と意義について、高分子材料の劣化と本研究で用いた分析手法、既往の研究、本研究の概要を記述した。

第2章では、『水道水残留塩素による市場回収品 NBR の劣化現象と劣化メカニズム』について述べた。常温の水道水中で使用期間の異なる NBR 製ダイヤフラム市場回収品について、各種分析手法により劣化現象を分析し、得られた分析結果をもとに、その劣化メカニズムについて考察した。その結果、NBR はブタジエン残基の炭素-炭素二重結合の減少とともに、架橋点の切断、すなわち架橋密度の低下に伴う軟化劣化の形態を示し、酸化劣化に由来する水酸基、カルボニル基の生成とともに、C-Cl 結合の生成が認められた。水道水中の残留塩素による NBR の劣化機構は、ブタジエン残基の二重結合における α 位水素にヒドロペルオキシドが生成し、酸化分解による低分子化反応であることを明らかにした。

第3章では、『高濃度残留塩素による NBR の劣化現象と劣化メカニズム』について述べた。第2章で解析した市場回収品と同一配合の NBR を残留塩素濃度 200ppm, 温度 40°C といった高濃度の塩素水に 1000 時間浸漬し、強制的に劣化させ、各種分析手法によって劣化解析を行い、高濃度残留塩素浸漬下で発現する劣化現象とその劣化機構について考察した。高濃度塩素水により劣化させた NBR は、水道水中の残留塩素による軟化劣化と相反し、架橋密度の上昇に伴う、硬化劣化の形態を示し、ブタジエン残基の炭素-炭素二重結合の減少や、カルボ

ニル基、水酸基の生成とともに、C-C1 結合の生成が認められた。高濃度残留塩素水による NBR の劣化機構は、ブタジエン残基の二重結合における α 位水素にラジカルが生成し、他の NBR ポリマー中の二重結合に付加する架橋反応であることを明らかにした。

第 4 章では、『水道水残留塩素による市場回収品ナイロン 66 の劣化現象と劣化メカニズム』について述べた。35°C~40°C に保たれた残留塩素を含む水道水、残留塩素を一切含まない井戸水が接する環境で使用されたガラス繊維強化ナイロン 66 の市場回収品について、各種分析手法を用いて比較分析を行い、水道水中の残留塩素がナイロン 66 の劣化に及ぼす影響と劣化メカニズムについて考察した。残留塩素を含む水道水が接する環境で使用されたナイロン 66 の市場回収品の表面は、微小なクラックが多数発生し、激しい劣化を示すとともに著しい分子量低下を生じていることを確認した。また、低分子化したナイロン 66 は融点や酸化開始温度が低下し、重量平均分子量と良好な相関関係があることを見出した。さらに、ナイロン 66 の接水部表面は、加水分解によるアミノ基、カルボン酸の生成が認められ、不完全結晶部分で劣化が優先的に生じ、結晶化度が低下していることが明らかとなった。

第 5 章では、『高濃度残留塩素水によるナイロン 66 の促進劣化評価』について述べた。残留塩素濃度 1000ppm, 温度 40°C といった高濃度の残留塩素水にナイロン 66 を 1000 時間浸漬し促進劣化させ、残留塩素が関与するナイロン 66 の劣化現象を再現するとともに、残留塩素によるナイロン 66 の劣化機構について考察した。その結果、高濃度の残留塩素水で促進劣化させたナイロン 66 は、低濃度の残留塩素を含む水道水で使用されたナイロン 66 と同様な劣化形態および化学構造変化を生じており、分子量の低下とともに、融点および酸化開始温度の著しい降下現象を示していることがわかった。さらに、加水分解によるアミノ基、カルボン酸の生成が認められ、結晶化度が低下していることが明らかとなった。水中の残留塩素によるナイロン 66 の劣化は、次亜塩素酸の分解で発生する活性酸素や塩酸により、その加水分解反応が促進されるメカニズムであることを提案した。

第 6 章は、本研究の総括を行った。