

オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動解析

三輪, 怜史
九州大学大学院統合新領域学府オートモーティブサイエンス専攻

<https://doi.org/10.15017/26576>

出版情報 : 九州大学, 2011, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

オゾン水中におけるゴム材料の
劣化挙動解析

三輪 怜史

目次

第 1 章 序論	5
1.1 研究背景	6
1.1.1 水中におけるオゾンの利用	6
1.1.2 オゾンがゴム材料に及ぼす影響	8
1.1.3 オゾン水中におけるゴム材料の劣化に関する知見と問題点	11
1.2 本研究の目的	13
1.3 参考文献	15
第 2 章 オゾン水中における EPDM の劣化現象	19
2.1 緒言	20
2.2 実験	21
2.2.1 試料	21
2.2.2 水中オゾン処理条件	21
2.2.3 空气中オゾン処理条件	24
2.2.4 評価	24
2.3 結果と考察	26
2.3.1 EPDM の外観及び物性変化	26
2.3.2 EPDM 表面の構造変化	28
2.4 結論	33
2.5 参考文献	34
第 3 章 オゾン水中における EPDM の劣化反応機構	35
3.1 緒言	36
3.2 実験	37
3.2.1 試料	37
3.2.2 オゾン処理条件	37
3.2.3 評価	37
3.3 結果と考察	38
3.3.1 オゾン水中における劣化因子	38
3.3.2 NMR 法による EPDM 劣化生成物の構造解析	42
3.3.3 EPDM の劣化反応機構	52
3.4 結論	54
3.5 参考文献	55

第 4 章	オゾン水中の残留塩素、EDPM に配合したフィラーが劣化挙動に及ぼす影響	57
4.1	緒言	58
4.2	実験	59
4.2.1	試料	59
4.2.2	処理条件	60
4.2.3	評価	61
4.3	結果と考察	62
4.3.1	オゾン水中の塩素共存が劣化に及ぼす影響	62
4.3.2	配合したフィラー種が劣化挙動に及ぼす影響	64
4.4	結論	69
4.5	参考文献	70
第 5 章	オゾン水中におけるフッ素ゴムの耐久性評価	71
5.1	緒言	72
5.2	実験	73
5.2.1	試料	73
5.2.2	トリアリルイソシアヌレート (TAIC) の重合	74
5.2.3	オゾン水処理条件	74
5.2.4	評価	74
5.3	結果と考察	76
5.3.1	FKM-a の外観及び表面物性変化	76
5.3.2	FKM-a の一次構造変化	78
5.3.3	オゾン水処理に伴う FKM-a の劣化要因に関する考察	81
5.4	結論	83
5.5	参考文献	84
第 6 章	総括	85
	謝辞	89

第 1 章

序論

1.1 研究背景

1.1.1 水中におけるオゾンの利用

近年、人類による生産活動の増加とともに大気、河川等の環境悪化が世界中で深刻化している。特に水中環境においては、難分解性有機化合物の排出による生態系破壊や、飲料水中の臭気、病原菌やウイルス除去のための塩素消毒に伴う発がん性物質であるトリハロメタンの発生等の二次被害が問題となっており、これらの対策が急務となっている¹。現在、諸問題の対策技術の一つとして、水中におけるオゾン処理技術が注目されている。オゾンは3つの酸素原子が連結した分子構造で、常温では無色で独特の刺激臭を持つ気体である。水処理技術としてオゾンが利用される主たる理由の一つに、非常に強い酸化力が挙げられる。物質の酸化力の強さを示す指標として標準酸化還元電位 (E^0) がある。Table 1-1 は水溶液系における一般的な酸化剤の E^0 である²。 E^0 はその値が大きいほど、その物質の酸化力が強いことを表している。オゾンの E^0 は 2.07 V で、自然界ではフッ素やヒドロキシルラジカル ($\bullet\text{OH}$) について高く、水道水の消毒用に用いられる次亜塩素酸や塩素よりも高い。この強い酸化力のため、オゾンは有機成分の分解や菌・ウイルスの殺菌、不活化に高い効果を示す³⁻⁶。また、鉄イオンやマンガンイオンなどの金属イオン等の無機物も容易に酸化することから、金属酸化物として析出後、ろ過による除去が可能である^{7,8}。

Table 1-1. Standard oxidation-reduction potential of oxidants in water at 298 K.

Electrode reactions	E^0 (V)
$\text{F}_2 + 2\text{H} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3.076
$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.810
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.070
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.645
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.415
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229

オゾンはガスとして用いた場合も高い酸化力を発揮するが、水中ではオゾンの分解過程で、オゾンよりも強い酸化力を有する物質を生成する。水中のオゾンの分解反応モデルは、かなり複雑な反応機構であり、今現在も多く議論されている⁹⁻¹³。代表的なモデルとして、研究者名の頭文字から命名された SBH (Staelin、Bühler、Hoigné) モデルが知られている¹⁴⁻¹⁷。Figure 1-1 は SBH モデルの反応概略である。この連鎖反応の過程で生じる $\bullet\text{OH}$ は、 $E^0 = 2.81 \text{ V}$ であり、極めて高い酸化力を有する。このオゾンを原料とした $\bullet\text{OH}$ 生成を最大限に利用する水処理法は

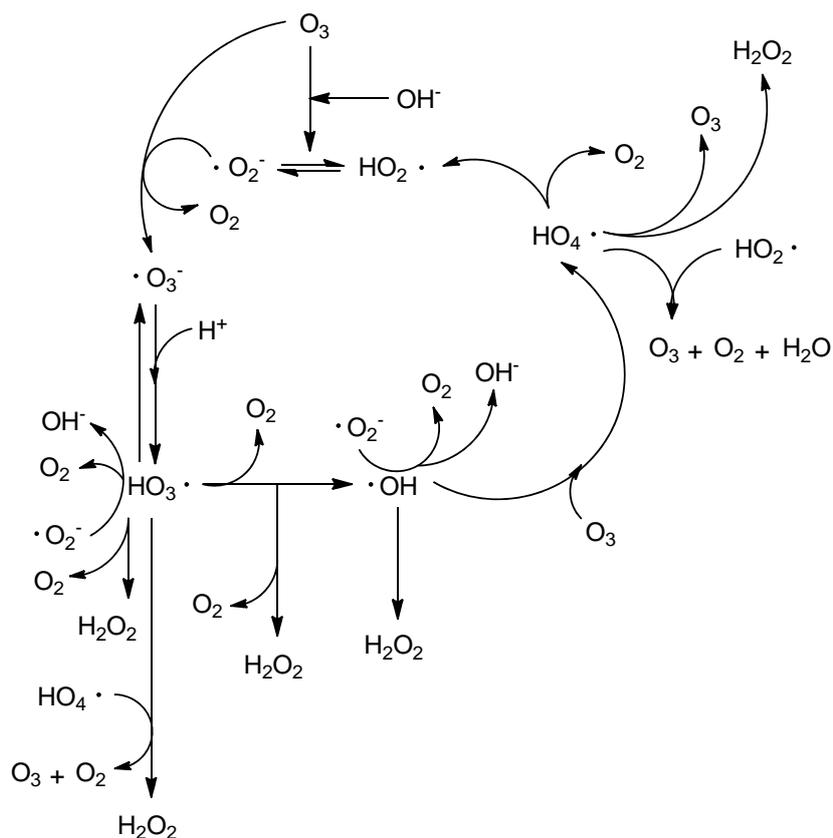


Figure 1-1. A SBH model for self-decomposition of ozone in water.

促進酸化処理法と称されている¹⁸。促進酸化処理法は、水中におけるオゾンの分解反応速度を過酸化水素、紫外線、光触媒、フェントン反応等を用いて高め、効率的に有機物等の酸化反応を進めることを可能としている¹⁹⁻²¹。

オゾンの酸化力以外の利点として、電気と空気や水を原料に製造可能であるため、装置の小型化、保守の簡略化が容易であることが挙げられる。さらに、オゾンは分解が速く、分解後は無害な酸素へと変化するため残留性に起因する問題がほとんどない。

上述したオゾンの利点を活かし、様々な用途で水中におけるオゾン処理が導入されてきた。以下にその適用例を示す。1980年代、塩素消毒による水道水の浄化処理の過程で、悪臭や有害成分であるクロラミンやトリハロメタン等の有機塩素化合物を生成することが問題となっていた²²⁻²⁴。この塩素消毒前にオゾン処理を行うことで、アンモニアや微量有機成分が分解され、有機塩素化合物の発生が減少した。この技術を基に、従来の浄水処理にオゾン処理を組み合わせた、いわゆる高度浄水処理の導入が現在各地で進行中である²⁵。また、農場やゴルフ場で散布する農薬、医療廃棄物から生じた医薬成分等が水中へ溶出し、やがてそれらが生体において濃縮される問題が生じている。この低減方法としてオゾン処理法が導

入され、高い分解除去効果を発揮している^{26, 27}。半導体製造や液晶ディスプレイ等の電子製品製造工場では、レジスト剥離、基板等の洗浄過程でフッ素ガスや硫酸、界面活性剤等の薬液を用いるが、その大量の廃液処理が問題となっている。これら薬液処理をオゾン水処理法に置換することで、薬液の使用低減や、廃水処理の簡略化にも寄与している²⁸。ごく最近では、オゾンへの理解の高まりや、オゾン発生装置の小型化が進んだことで、一般家庭の洗濯機や蛇口用浄水器、病院の殺菌用手洗い器、自動車等の車体洗浄装置等においても急速に普及している²⁹⁻³¹。環境改善が求められる昨今の事情から、環境負荷の低いオゾン処理技術は、今後さらに拡大、発展が進むと予測される。

1.1.2 オゾンがゴム材料に及ぼす影響

前節でオゾン処理は様々な利点を有することを示したが、その一方で、強い酸化力により材料の腐食・劣化を引き起こすため、オゾン発生装置及びその周辺で使用する材料の種類が制限される。特に有機材料は金属やセラミック等の無機材料と比較し、オゾンに対して耐久性の低いものが多い。さらに有機材料の中でも、特にゴム材料はオゾン劣化による外観変化や性能低下が顕著に現れる。ゴム材料は、可逆的な大変形が可能である、極めて低弾性率である等の独特な性質を有するため、自動車のタイヤ、配管のフレキシブルホース、シール、パッキン、防振ゴム等、プラスチック・金属には替え難い材料として多用されている。ゴムは伸張や圧縮などの歪みを与えられた環境下で設置されることが多く、その歪み環境下において、大気中に存在する数 ppm のオゾンとの反応を起点に、オゾンクラックと呼ばれる亀裂が発生することが知られている³²。Figure 1-2 はオゾンクラックを生じやすい天然ゴム (NR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR) 等のジエン系ゴムの主鎖構造である。Figure 1-3 は実際に屋外に設置されていた空気流入用の NBR 製ホースを輪切りにした断面の一部である。伸張応力を受けやすいホース表面近傍にはオゾン劣化特有の微細な亀裂 (オゾンクラック) が発生している。

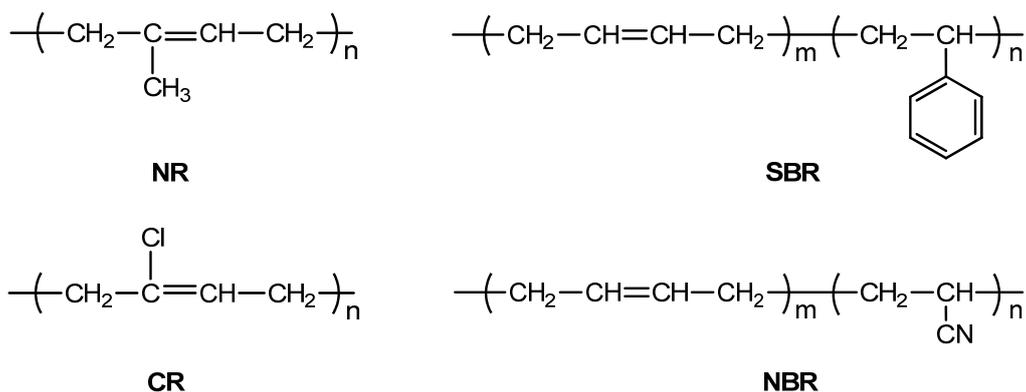


Figure 1-2. Chemical structure of diene rubbers.

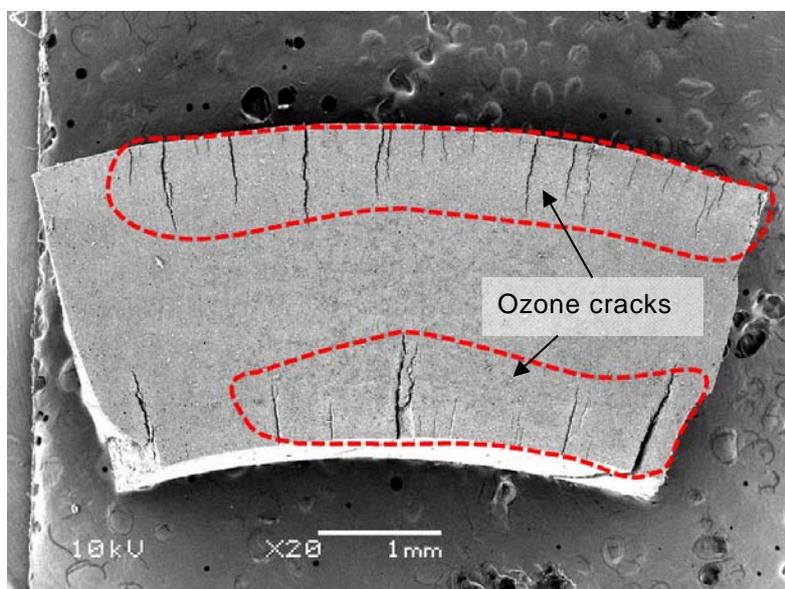


Figure 1-3. Cross-sectional image of a rubber hose with ozone cracks observed by scanning electron microscope.

ジエン系ゴムのオゾン劣化に関する研究は古くから行われ、様々な反応機構が提唱されてきた³³。Figure 1-4 はジエン系ゴムのオゾン劣化の反応経路としてよく知られる Criegee 機構である³⁴。ポリマー主鎖構造内の C=C 結合に対してオゾンが 1,3-双極子付加し、初期オゾニド(V)を形成する。初期オゾニドは不安定な構造で、速やかにカルボニルとカルボニルオキシドのフラグメントに分解する。カルボニルオキシドはカルボニルと反応してオゾニド(VIII)を生成する。カルボニルオキシド同士が反応した場合は環状過酸化物、オリゴマー、高分子化合物を生成する。

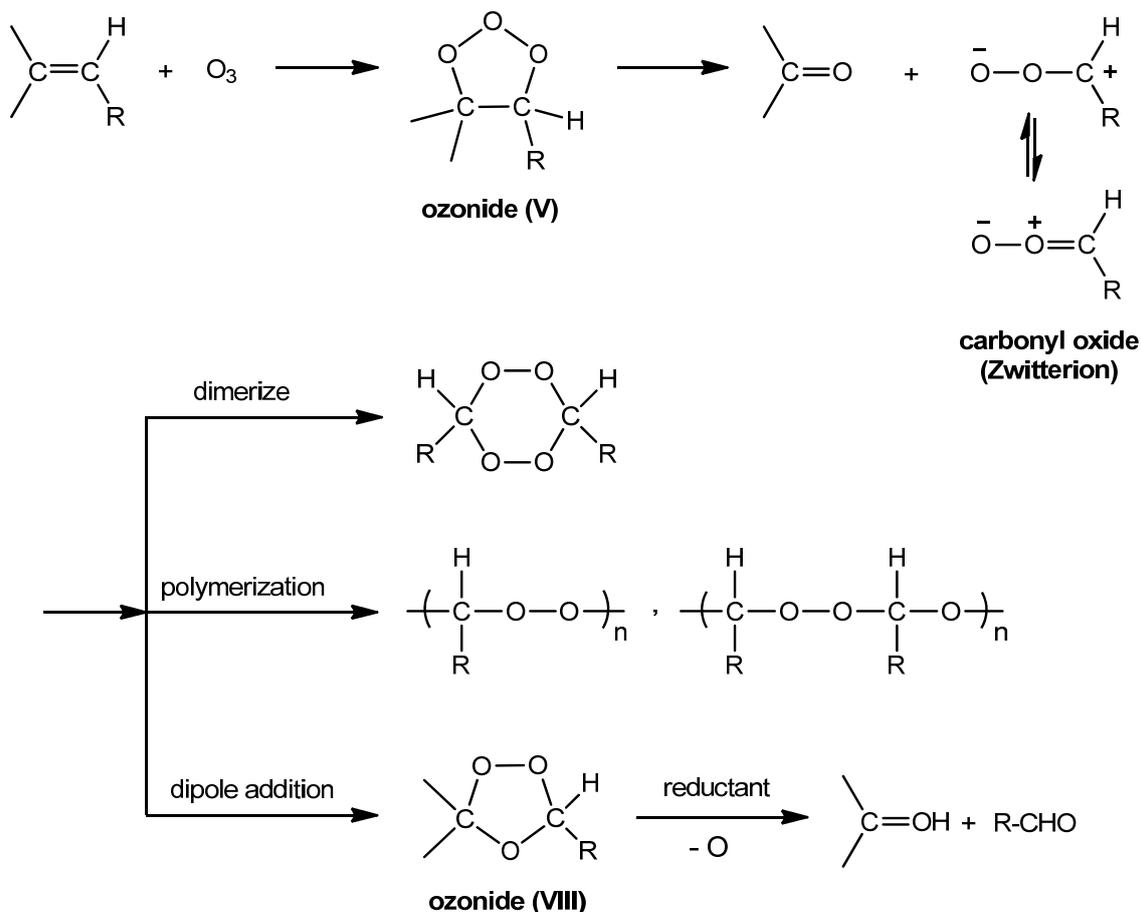


Figure 1-4. Possible reactions of diene rubber proposed by Criegee mechanism.

ジエン系ゴム製品はオゾン劣化を防止するため、多くの場合、オゾン劣化防止剤が配合される。代表的なオゾン劣化防止剤として *N,N*-置換フェニレンジアミン (PPHDA) 及びパラフィン系ワックスが利用される³⁵。PPHDA はオゾンと迅速に反応するため、オゾンと主鎖の C=C 結合の反応を低減させる作用を有する。ただし、PPHDA はゴム製品としての使用過程で徐々に消費されるため、これらの減少とともにゴム製品の耐オゾン性が低下する。また、大気中ではなく、周囲に溶剤や水の存在する環境でゴム材料を使用した場合、ゴム内部からオゾン劣化防止剤が抽出される可能性がある。山田らは、オゾン劣化防止剤と同様の化学構造であるフェニルアミン系老化防止剤を添加したエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 材料を水道水中に浸せきしたところ、老化防止剤が水中へ溶出することを報告している³⁶。もう一種の代表的なオゾン劣化防止剤であるパラフィン系ワックスは、ゴム材料内から表面へ故意にブリードさせることで、ゴム表面とオゾンの接触を物理的に遮断し、オゾン劣化防止作用を発現している。しかし、パラフィン系ワックスは振動等の動的要因によりブリードし、短期間で失われる。し

たがって、長期間に亘り設置する場所や、オゾンの溶解した水、いわゆるオゾン水中でゴム材料を利用する場合、オゾン劣化防止剤が有効に機能しない可能性がある。このような添加剤が有効に機能しない環境下では、耐オゾン性を有するポリマーを使用することが妥当であると考えられる。

Figure 1-6 は優れた耐オゾン性を有する EPDM、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)、ビニルメチルシリコーンゴム (VMQ)、フッ素ゴム (FKM) 等のゴム材料として用いられるポリマーである³³。EPDM の主鎖は飽和炭化水素結合で構成され、オゾンの架橋反応点となる C=C 二重結合は側鎖にしか存在しない。このため、耐オゾン性、耐候性に優れ、VMQ や FKM より非常に安価であることから、屋外用ゴム材料として多用されている。また、NR 等のジエン系ゴムを主体とするゴムに EPDM をブレンドして成形することにより、耐オゾン性が改善される報告が多数なされている^{37,38}。CSM も EPDM と同様に主鎖が飽和炭化水素であることに加え、塩素を含むため、CR と同様に酸や塩基に対して強い特長を有する。VMQ は主鎖骨格が C-C 結合より高い結合エネルギーの Si-O 結合で構成されている。FKM は主鎖の C-C 結合が、高い結合エネルギーを有する C-F 結合で覆われ、ラジカル等の劣化因子が侵入しにくい特長を有している。

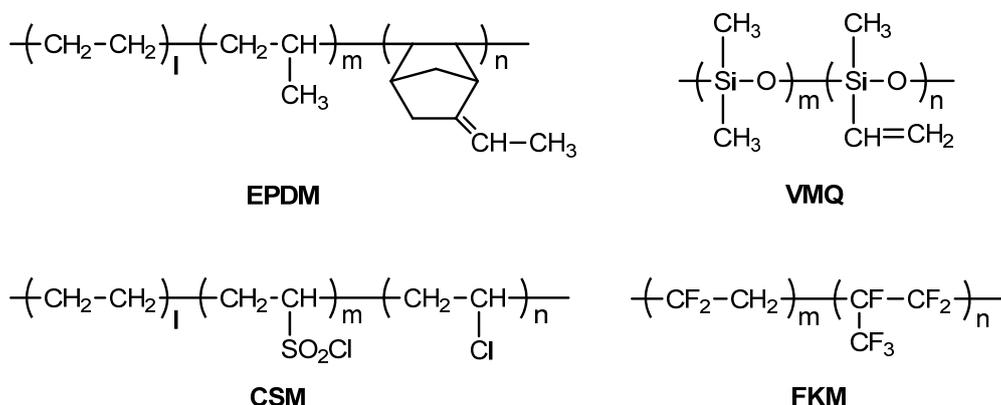


Figure 1-6. Typical Examples of anti-ozon rubbers.

1.1.3 オゾン水中のゴム材料の劣化に関する知見と問題点

古くから、ゴム材料の耐オゾン性や、オゾン劣化防止能に関する報告は数多くなされてきたが、それらの大半はオゾンガスに対する耐久性である。一方、水中におけるオゾンへのゴム材料の耐久性や劣化挙動の報告は極めて少ない。その理由として、これまでオゾン水は大規模施設や特殊な用途での導入に限られ、家庭等で使用される一般的な設備への導入が少なかったため、ゴム材料の劣化が問題となる事例が少なかったことに起因する。また、ゴムの耐オゾン性について水中、大気中の環境の差異を区別していない情報が混同された報告例も存在する^{39, 40}。

しかしながら、実際には大気中で耐オゾン性を有するゴムやプラスチック材料がオゾン水中で劣化し、下記に示すような不具合を生じることが経験的に知られている。

大武らは、SBR、CR、EPDM 製のゴム試験片を 20%伸張した状態で、 5 ± 1 ppm のオゾン水に浸せきした結果、典型的なオゾンクラックを生じずに、表面に黒い液状物質が発生する現象を報告している⁴¹。伊藤らは、オゾン水中に浸せきしたプラスチック材料のポリエチレン (PE)、ポリプロピレンの表面にカルボニル、アルデヒド基が生成するとともに、表層が脆弱化する外観変化を報告している⁴²。また、オゾン水に曝露される環境で使用された高分子製品の不具合として、オゾン水による洗浄殺菌処理を行ったウレタンゴム (PU) 製内視鏡チューブが、少数回の洗浄で表面にべたつきが発生する事象が発生している。さらに、飲料水を供給するポリカーボネート (PC) 製容器をオゾン水洗浄して再使用するサイクルを繰り返した結果、1 年以内に PC 表面が白化する事象も確認されている。この白化した PC 表面には、ビスフェノール A 等のポリマー分解物が生成していた⁴³。これらのように、これまでオゾンガス劣化が問題とならなかった高分子材料でオゾン水中において不具合が発生している。

最近、家庭や病院等の身近な用途でオゾン水を導入する場合、水道設備にオゾン水製造機器を組み込む製品が流通し始めているが、その周囲に設置された既存のパッキンやダイヤフラム等の水道用ゴム部品に、オゾン水の使用は想定されていない。他にも、自動車のオゾン水洗浄を行う場合、ウェザーストリップやワイパー等の外装ゴム部品が劣化し、外観変化等を引き起こす可能性がある。しかしながら、前述の通り、オゾン水とゴム材料の関係に関する知見が少ないばかりか、誤っている場合もあり、オゾン水環境において適切なゴム材料を選択するための情報が著しく不足している。現時点において、オゾン水中におけるゴム材料の劣化が外観や物性にもたらす変化の詳細は把握されておらず、劣化の起点となる因子や反応機構も不明である。そのため、オゾン水中のゴム材料に現れた外観等の変化が、オゾン水曝露に由来するものか否かを判断できない状況である。今後、オゾン水利用の更なる普及、拡大に伴い、ゴム材料の不具合も増加することが予測される。これらの現状を放置すれば、オゾン水によるゴム材料の劣化が社会問題化する等の影響が懸念される。

1.2 本研究の目的

1.1 節で述べた現状の問題点より、本研究では以下の研究課題を立てた。

- ・ オゾン水中における EPDM 劣化の現象論的評価
- ・ オゾン水中における EPDM の劣化反応機構の提案
- ・ 実用条件（残留塩素を含むオゾン水）における EPDM 劣化挙動の把握
- ・ 実用配合 EPDM のオゾン水劣化挙動に及ぼすフィラーの影響性調査
- ・ 高い化学安定性を有するゴム材料のオゾン水中における耐久性評価

現在、日本では水道用ゴムの主ポリマーとして、EPDM が多く使用され、一部に NBR が用いられている⁴⁴。NBR は元々耐オゾン性が低いことから、オゾン水中においても劣化すると予測できる。それに対し、EPDM は水道用ゴムとして実績があり、耐オゾン性に優れたゴム材料として認知されていることから、オゾン水の導入時において EPDM 製品が適用される可能性が高い。しかしながら、オゾン水中の EPDM は速やかに劣化が進行するため、オゾン水中の劣化現象の特徴や、反応機構が不明瞭である現状において、劣化挙動の解明は急務である。そこで、第2章では、水中と空気中の各環境でオゾン処理した EPDM の劣化現象を比較し、オゾン水中における EPDM の劣化特有の外観、性状変化等を論じる。さらに第3章では、オゾン水の特徴と EPDM の劣化挙動から劣化反応に作用した因子を解明し、劣化した EPDM の構造解析を行った情報を基に、オゾン水中における EPDM の劣化反応機構について論じる。

第4章では、残留塩素を含むオゾン水中における EPDM の劣化挙動について論じる。また、EPDM に限らずゴム製品はポリマーと多種類の配合剤の組成からなる複合材料であり、特にフィラーはポリマーに次いで組成比が高く、製品性能に大きく寄与している。このため、フィラー種類と劣化の関係も議論する。

上記より、オゾン水環境下では EPDM やジエン系ゴムに代わるゴム材料の使用が適当と考えられる。各種ゴム材料の諸特性を考慮すると、化学安定性の高いフッ素ゴムがオゾン水中において耐久性を示す可能性がある。しかしながら、フッ素ゴムの耐久性に関する報告は皆無であるため、使用可否を判断できない状況である。そこで、第5章では、オゾン水中におけるフッ素ゴムの耐久性について、外観や物性、化学構造変化とその関係性を論じる。

第6章では、研究成果を総括・検討し、論を結んだ。

本論文では、オゾン水中におけるゴム材料の外観、物性、構造変化等の劣化現象、反応機構や耐久性等に関する知見を得ることが目的である。以上の課題解決

により得られる成果は、オゾン水中で生じたゴム材料の劣化による不具合原因の調査時において、基礎情報として活用できる。また、オゾン水中で使用するゴム材料の選択基準及び耐オゾン水性ゴム材料の開発指針になることが期待される。

1.3 参考文献

1. 竹田茂：水の消毒に用いる塩素の水環境への排出実態と生態系への影響、防菌防黴、**10**, 515 (2004)
2. 宋宮功：オゾンハンドブック、特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編、サンヨー書房、P.52 (2004)
3. Hoigné J.; Bader H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I. Non dissociating organic compounds. *Water Res.*, **17**, 173 (1983)
4. 神力就子：オゾンによる殺菌機構、防菌防黴、**22**, 431 (1994)
5. 神力就子：オゾンによる殺菌機構、核酸とオゾンの反応、防菌防黴、**22**, 57(1994)
6. 山吉孝雄：多剤耐性菌に対するオゾン溶液の瞬時殺菌効果と医療への応用、防菌防黴、**22**, 637 (1994)
7. Jacobsen F.; Holcman J.; Sehested K.: Oxidation of manganese (II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solution. *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 207 (1998)
8. Løgager T.; Holcman J.; Sehested K.; Pederson T.: Oxidation of ferrous-ions by ozone in acidic solutions. *Inorg. Chem.*, **31**, 3523 (1992)
9. Weiss J.: Investigations on the radical HO₂ in solution. *Trans. Faraday. Soc.*, **31**, 668 (1935)
10. Tomiyasu H.; Fukutomi H.; Gordon G.: Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg. Chem.*, **24**, 2962 (1985)
11. Fonri L.; Bahnemann D.; Hart E. J.: Mechanism of the hydrogen ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **86**, 255 (1985)
12. Mizuno T.; Tsuno H.; Yamada H.: Development of ozone self-decomposition model for engineering design. *Ozone-Sci. Eng.*, **29**, 55 (2007)
13. Ignatiev A. N.; Pryakhin A. N.; Lunin V. V.: Numerical simulation of the kinetics of ozone decomposition in an aqueous solution. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **57**, 1172 (2008)
14. Staehelin J.; Hoigné J.: Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *J. Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676 (1982)
15. Bühler R. E.; Staehelin J.; Hoigné J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO₂/O₂⁻ and HO₃/O₃⁻ as intermediates. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560 (1984)
16. Staehelin J.; Bühler R. E.; Hoigné J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999 (1984)
17. Staehelin J.; Hoigné J.: Decomposition of ozone in water in the presence of organic

- solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206 (1985)
18. Graze W. H.; Kang J. W.; Chapin D. H.: Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone-Sci. Eng.*, **9**, 335 (1987)
 19. Ruppert G.; Bauer R.; Heisler G.: UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Chemosphere*, **28**, 1447 (1994)
 20. Alaton I. A.; Balcioglu I.; Bahnemann D. W.: Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.*, **36**, 1143 (2002)
 21. Neyens E.; Baeyens J.: A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 33 (2003)
 22. 宋宮功：オゾンハンドブック、特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編、サンユー書房、P.8 (2004)
 23. 福島実：塩素処理と低沸点有機塩素化合物による水汚染、生活衛生、**23**, 315 (1979)
 24. 澤村良二：塩素の反応性と水のクロリネーション、衛生工学、**26**, 63 (1980)
 25. 厚生労働省 水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料（平成 21 年 10 月）
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/jousui/houkoku/index.html>
 26. Ormad M. P.; Miguel N.; Claver A.; Matesanz J. M.; Ovelleiro J. L.: Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, **71**, 97 (2008)
 27. Ikehata K.; Naghashkar N. J.; El-Din M. G.: Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone-Sci. Eng.*, **28**, 353 (2006)
 28. 平塚豊：機能水利用洗浄技術とモノづくり、洗浄技術、**60**, 98 (2009)
 29. 西村善之、大久保典昭：特開 2004-32490 (2004)
 30. 山田真也：特開 2009-61208 (2009)
 31. 吉澤道雄：特開 2003-52556 (2003)
 32. 村上謙吉：ゴム工業便覧（第 4 版）、日本ゴム協会編、日本ゴム協会、P.118 (1994)
 33. Zaikov G. E.; Rakovsky S. K.: Ozonation of organic & polymer compounds., *Smithers Rapra* P.179 (2009)
 34. Criegee R.: Mechanism of ozonolysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 745 (1975)
 35. 渡邊隆、平田靖：ゴム用添加剤活用技術、工業調査会、P.98 (2000)
 36. 山田美緒、杉岡佳彦、進博人、天野良三、大武義人：水道水における EPDM の

- 劣化防止剤の溶出挙動とゴム劣化評価、日本ゴム協会誌、**81**, 44 (2008)
37. Nair T. M.; Kumaran M. G.; Unnikrishanan G.; Kunchandy S.: Aging studies of ethylene propylene diene monomer rubber/styrene butadiene rubber blends: Effects of heat, ozone, gamma radiation, and water. *J. App. Polym. Sci.*, **107**, 2923 (2008)
 38. Botos S. H.: Thermal stability of butyl/EPDM rubber blend vulcanizates. *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 471 (1998)
 39. 宋宮功：オゾンハンドブック、特定非営利活動法人日本オゾン協会編オゾンハンドブック編集委員会、サンヨー書房、P.400 (2004)
 40. Sleeper W.; Henry D.: Durability test results of construction and process materials exposed to liquid and gas phase ozone. *Ozone-Sci. Eng.*, **23**, 249-260 (2002)
 41. 大武義人：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、P.207 (2005)
 42. 伊藤紀子、藤川伸之：プラスチック材料のオゾン劣化、東京都立科学技術大学紀要、**8**, 253 (1994)
 43. 三輪怜史、渡邊智子、大武義人：オゾン水によるポリカーボネートの劣化メカニズム、日本ゴム協会第 19 回エラストマー討論会講演要旨集、P.20 (2007)
 44. 鈴木憲：水関連エラストマー選定基準、評価における問題点及び新製品紹介 H3070、H0880、バルカー技術誌、**15**, 7 (2008)

第 2 章

オゾン水中における EPDM の劣化現象

2.1 緒言

オゾン強い酸化力に起因する優れた有機物分解性、殺菌性等を有する。また、オゾンは速やかに酸素に分解されるため、一般的な消毒剤である塩素系試薬やホルマリンのような残留毒性の心配がない。さらに空気や水を原料に生成可能である利便性も有する。これらの諸特性により、飲料水の色や臭い、味等を含む有機物質の除去及び消毒を目的としてオゾンを利用した水処理方法が導入されてきた^{1,2}。最近では家庭用浄水装置への適用、製薬時に発生する廃棄医薬成分の分解処理や、ナノカーボン材料の表面改質等、多岐に亘る分野において、水中でのオゾン利用が増加している³⁻⁵。

一方で、その強い酸化力により、空気中に存在する微量のオゾンが CR や NBR などのジエン系ゴムに作用し、劣化を引き起こすことが知られている⁶⁻⁸。オゾンはジエン系ゴム主鎖に存在する C=C 結合と反応し、主鎖切断、主鎖同士の架橋反応を生じ、結果としてゴム表面に亀裂を引き起こす。このため、耐オゾン性を必要とするゴム製品には、EPDM 等のように主鎖に二重結合を有していないゴム材料が用いられる⁹。一方で、オゾン水中における EPDM が短期間で劣化、損傷する報告がある¹⁰。非極性ポリマーである EPDM は耐水性を有しており、水道水中に溶解している塩素系消毒剤に対しても比較的高い耐性を有することから、水道用ゴムとしての使用頻度が高い。これらのように EPDM は耐オゾン、耐水性を有するゴム材料であるにも関わらず、水中ではオゾン劣化するという既存概念と反した特徴が現れる。現状において、EPDM に限らずゴム材料のオゾン水中における劣化に関する報告は極めて少なく、その劣化現象の特徴を明らかにした報告はほとんどない。

そこで本章では、水中と空気中それぞれの環境下でオゾン処理した架橋 EPDM の外観、物性、化学構造変化の差異を比較することで、オゾン水中における EPDM の劣化の特徴を明確にした。

2.2 実験

2.2.1 試料

EPDM はエチレン、プロピレン及び、ジエンモノマーを共重合したポリマーである。EPDMの代表的なジエンモノマーには、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエンが存在する。本章では Figure 2-1 に示すエチレン-プロピレン-ENB 三元共重合体を EPDM として用いた。EPDM は JSR 製 EP22 (エチレン：プロピレン：ENB=54：41.5：4.5 wt%) を使用した。酸化亜鉛 (三井金属工業製)、ステアリン酸 (日本油脂製) は架橋促進剤として用いた。架橋剤は過酸化物であるジクミルパーオキシド (日油製) を用いた。Table 2-1 に示す EPDM と各配合薬品を 8 インチオープンロールで混練りし、未架橋ゴムを得た。この未架橋ゴムを 443 K×19 分間の圧縮成形により架橋ゴムシートを作製後、20×20×1 mm³の形状に切り出したものを試料とした。

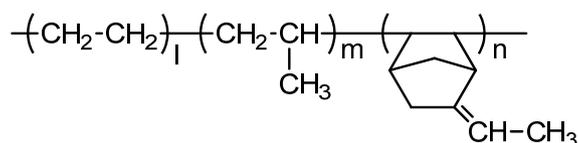


Figure 2-1. Chemical structure of EPDM.

Table 2-1. Formulation of rubber compound used.

Ingredients	Amount / part hundred ratio (phr)
polymer	100
zinc oxide	5
stearic acid	1
dicumyl peroxide	2.7

2.2.2 水中オゾン処理条件

試料のオゾン水処理を行うため、Figure 2-2 に示す装置を設計、試作した。オゾンガス配管の材質には耐腐食性に優れた SUS316 ステンレス鋼とポリテトラフルオロエチレンを使用し、オゾン水と接触する容器及びガス洗浄瓶の材質にはホウケイ酸ガラスまたは、ケイ酸ガラスを使用した。オゾンガスは流量 0.4~0.5 l min⁻¹ の高純度酸素を原料ガスとして、無声放電式オゾンガス発生器 (恵南電機製 LABO オゾン-250) により生成した。生成したオゾンガスは、ガス冷却のためにイオン交換水を封入したガス洗浄瓶を通過後、木下式ボールフィルター (細孔径 40 μm) を通して、反応容器内のイオン交換水にバブリングした。排出したオゾンは活性炭により分解、除去した。水中にバブリングしたオゾンガスを均一に溶解させるた

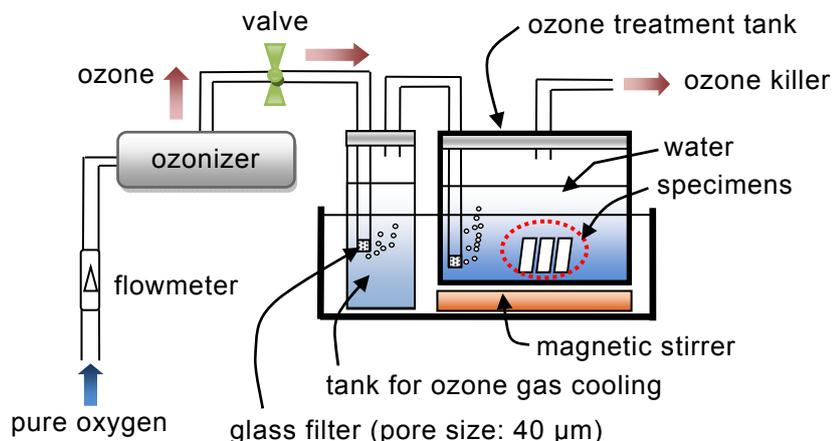
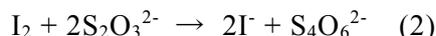


Figure 2-2. Schematic representation of the experimental set-up for ozone treatment in water.

め、マグネチックスターラーを用いて 800 rpm の速度で攪拌した。水温は恒温水槽を用いて 293 K に設定した。水中の溶存オゾン濃度は、式(1)、(2)の反応を利用したヨウ素滴定法により測定した。



水中にバブリングしたオゾン、徐々に溶解して平衡濃度（飽和溶存オゾン濃度（ C^* ））に到達することから、反応容器内の C^* は十分な時間バブリングした後測定した。 C^* はバブリングするオゾンガス量、気泡表面積、気液接触時間（攪拌速度）、温度、容器体積、水量等の装置条件により変化することから、毎回同条件になるよう調整した。試料の存在しない反応容器内におけるオゾン水の C^* は $5.5 \pm 0.5 \text{ mg l}^{-1}$ であった。このオゾン水中において試料を浸せき処理した。オゾン水中の試料の有無により C^* に差異が生じるかを確認するため、オゾン水中の試料量（試料表面積）を変化させ、オゾン濃度変化挙動を調べた。Figure 2-3 がその結果である¹¹。試料を処理した場合、試料の存在しない場合と同様の C^* に到達するが、試料表面積の増加に伴い、 C^* への到達時間が長かった。また、Figure 2-4 は試料表面積が異なる際の、単位面積当りの試料重量変化である。オゾン水中で本試料を処理すると、その試料重量が減少するが、同時に処理した試料量が多いほど、単位面積当りの重量減少速度が遅かった。したがって、本装置によるオゾン水処理の場合、反応容器内の試料量により劣化速度が変化するといえる。このため、オゾン水処理は、常に同表面積（ $n=2 : 18.8 \text{ cm}^2$ ）の試料を浸せきした状態で実施した。ただし、Figure 2-10 の試験のみ、異なる表面積（ $n=9 : 86.4 \text{ cm}^2$ ）の試料で処理した。

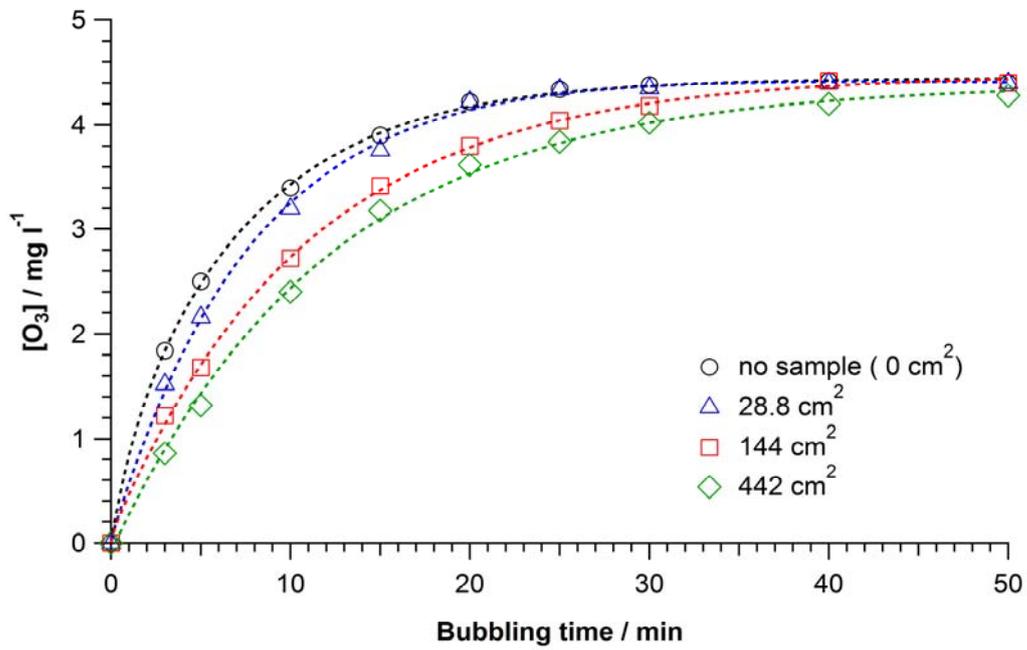


Figure 2-3. Relation between bubbling time and $[O_3]$ in water as a function of total surface area (cm^2) of EPDM.

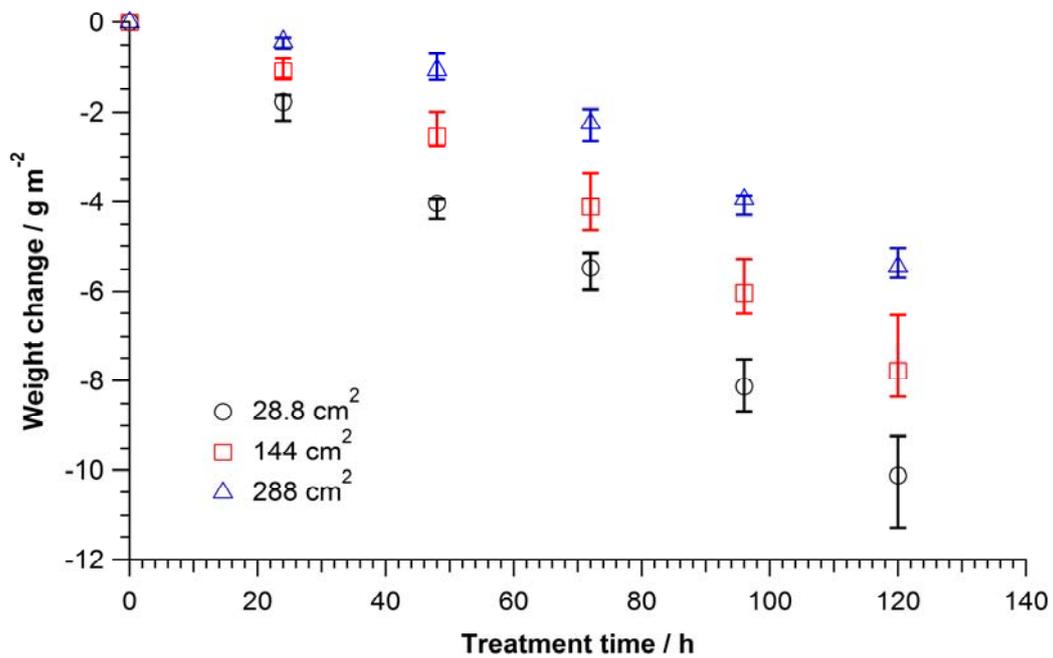


Figure 2-4. Relation between treatment time and weight change of EPDM per surface area ($g\ m^{-2}$) as a function of EPDM surface area (cm^2).

2.2.3 空気中オゾン処理条件

空気中における試料のオゾン処理は、オゾンウェザーメーター（スガ試験機製 OMS-H）槽内で、オゾン濃度 50 ± 5 ppm、温度 313 K の雰囲気において静置した状態で行った。

2.2.4 評価

水中、空気中それぞれでオゾン処理した試料は、精製水を用いて洗浄し、313 K \times 24 時間の真空乾燥を行った後、各評価に供した。

試料表面の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察は、日本電子製 JSM-5610 を用い、加速電圧 10 kV の条件で行った。

試料表面の粘着力は TA インストルメント製 RSA-III により測定した。SUS304 ステンレス鋼製の直径 4.8 mm の円筒プローブを試験片表面に対して 1 N の荷重を加えた状態で 30 秒間保持後、速度 1 mm min^{-1} でプローブを垂直に上昇させ、試料とプローブが離れた際の荷重を接触面積で除した値を粘着力と定義した。

走査型プローブ顕微鏡（SPM）による試料表面付近における断面の粘着力像は、アサイラムテクノロジー製 MFP-3D-SA-J、SRC2 SPM controller によりアドヒージョンモードで観測した。カンチレバーは、材質がシリコン、バネ定数が 2 N m^{-1} 、チップ先端の曲率半径が約 10 nm のオリンパス製の探針を使用した。

顕微鏡フーリエ変換赤外分光（FT-IR）法による表面分析は、バイオラッド製 FTS-6000、UMA-500 により、全反射（ATR）法で行った。ATR プリズムはゲルマニウム（入射角度（ θ ）：30 °、屈折率（ n_1 ）：4.0）を使用した。EPDM の屈折率が一般的なポリマーの屈折率（ n_2 ）である 1.5 の場合、 $4000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ （波長（ λ ）に換算時、 $2500 \sim 14000 \text{ nm}$ ）におけるエバネッセント波の浸み込み深さ（ d_p ）は、式(3)より $0.3 \sim 1.7 \text{ }\mu\text{m}$ と計算される。

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (3)$$

X線光電子分光（XPS）法による表面分析は、Physical Electronics 製 PHI 5800 ESCA system を用い、モノクロ X 線源に Al K_{α} 、電圧 14 kV、電流 24 mA の条件で測定した。光電子の放出角度は 45 °で行った。その際の試料表面からの分析深さ領域は約 $5 \text{ }\mu\text{m}$ であった。表面の帯電による光電子のエネルギーシフトは中性炭素の束縛エネルギーを 284.7 eV に補正することで調整した。

試料をオゾン水処理した水中の全有機炭素（TOC）は、島津製作所製 TOC-V CPH/CPN analyzer により測定した。

サイズ排除クロマトグラフ（SEC）による分子量測定は、送液ポンプに日本分光

製 PU-980、屈折率検出器に昭和電工製 RI-101、SEC カラムに 2 本連結した Shodex 製 KF-806M を用いて行った。溶離液には微量のジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン (BHT) の溶解したテトラヒドロフラン (THF) を使用した。

2.3 結果と考察

2.3.1 EPDM の外観及び物性変化

水中、空気中においてオゾン処理した EPDM の外観及び性状を調べた。水中でオゾン処理した EPDM (EPDM-W) の表面は粘着性を有する状態に変化した。Figure 2-5 は(a) EPDM-W、(b) 空気中でオゾン処理した EPDM (EPDM-G) 表面の粘着力である。EPDM-W 表面の粘着力は 24 時間経過した時点で、未処理時の 1.2×10^5 Pa から 1.8×10^5 Pa へ増加した。さらに処理を継続すると、その表面には、高い粘性を有する半透明の液状物質が出現しており、168 時間処理後の表面の粘着力は 3.8×10^5 Pa まで上昇した。一方、EPDM-G は 168 時間処理したが、表面の粘着力は 1.2×10^5 Pa から変化せず、明瞭な形態変化は認められなかった。

EPDM-W および EPDM-G 表面の外観変化を詳細に検討するため、SEM 観察を行った。Figure 2-6 は、表面に液状物質が認められた 48 時間処理後の(a) EPDM-W と、168 時間処理後の(b) EPDM-G の表面である。後の 2.3.2 節で、ATR FT-IR、XPS 分析による試料表面の酸化状態の比較に使用しているため、ここでは EPDM-W が 48 時間、EPDM-G が 168 時間と、それぞれ処理時間の異なる試料を観察した。未処理の表面は平坦であったのに対して、EPDM-W 表面は穏やかな高低のある形態に変化していた。オゾン処理後の EPDM-W と EPDM-G 表面はともに酸化が進行していたが、EPDM-W の方が顕著に形態変化を生じていた。また、EPDM-W 表面は SEM

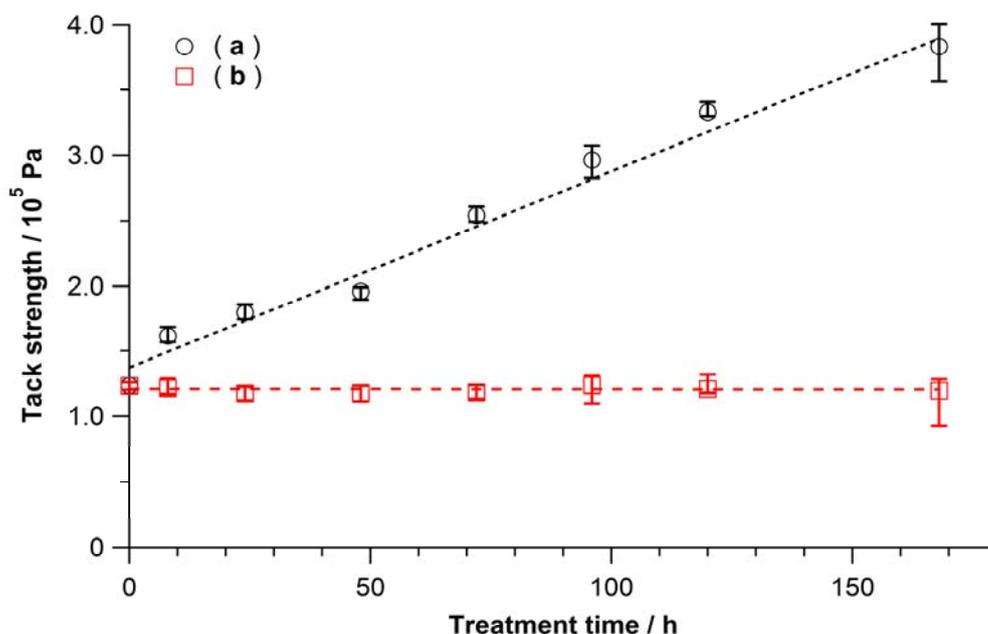


Figure 2-5. Relationships between treatment time and tack strength of (a) EPDM-W and (b) EPDM-G.

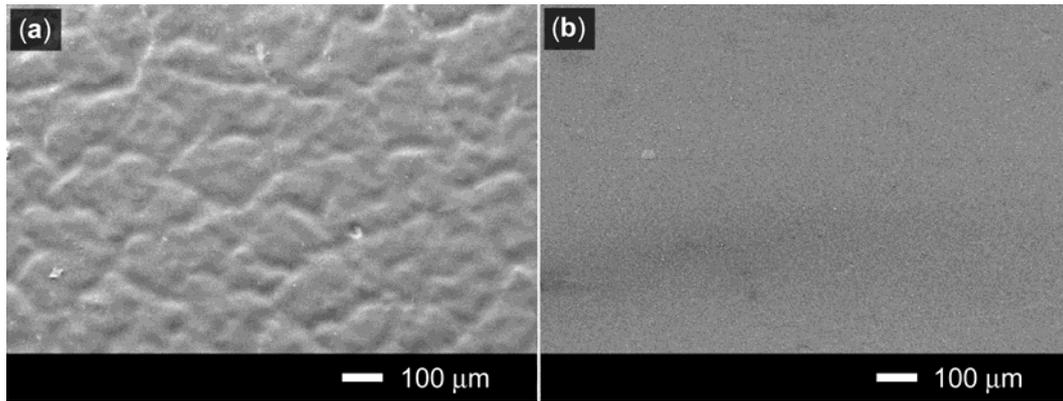


Figure 2-6. SEM images for (a) EPDM-W and (b) EPDM-G.

により観察した視野領域が破損しやすかった。

EPDM-W と EPDM-G 表面性状の差異は、それぞれの表面近傍断面の SPM 測定結果からも示されている。EPDM-W と EPDM-G では表面の粘着力に差が認められたことから、処理後試料の表面近傍断面を SPM のアドヒージョンモードにより測定し、粘着力像を比較した。Figure 2-7 (a)は SPM 測定面の作製法である。粘着力像は測定面からカンチレバーが脱離する際のカンチレバーのたわみ量を換算した粘着力を画像化した。SPM 測定には、SEM 観察した EPDM-W 及び、EPDM-G と同時の処理を行った試料を用いた。Figure 2-7 は(b) 未処理、(c) EPDM-W、(d) EPDM-G の表面近傍断面の粘着力像である。粘着力像の上側は、表面側に対応し、図中の破線は試料断面と空気の境界である。EPDM-W は表面から深さ約 2 μm 領域において強い粘着力を示した。EPDM-W は、表面から内部へ深くなるにしたがい、粘着力が徐々に低下しており、強い粘着力を有する領域と試験片の境界線は不明瞭であった。本試験で使用された EPDM 試料には粘着性を有する添加剤は配合されていない。また、添加剤やポリマーの未架橋成分を予めアセトンにより抽出除去した EPDM 試料をオゾン水処理した場合も、表面粘着力が上昇することを確認している。したがって、EPDM-W 表面に現れた粘着性物質は、試料内部からブリードした成分ではなく、表面近傍の化学構造が変化したものである可能性が高い。一方、EPDM-G 表面近傍断面の粘着力は一様であり、EPDM-W のような強い粘着力は検出されなかった。これまで示したように EPDM-G 表面の外観、性状に明瞭な変化は認められず、EPDM が空気中の耐オゾン性に優れた性質を有する既知の事実と一致していた。飽和炭化水素系ゴム材料である EPDM と、一般的なジエン系ゴムのオゾン劣化を単純に比較することはできないが、空気中でオゾン劣化したジエン系ゴムの外観や性状の変化の特徴として、亀裂の発生（伸長時）や、表面の脆化が知られている。したがって、EPDM-W 表面近傍の粘着性発現は、従来のオゾン劣化現象では認められないオゾン水中特有の劣化現象であるといえる。

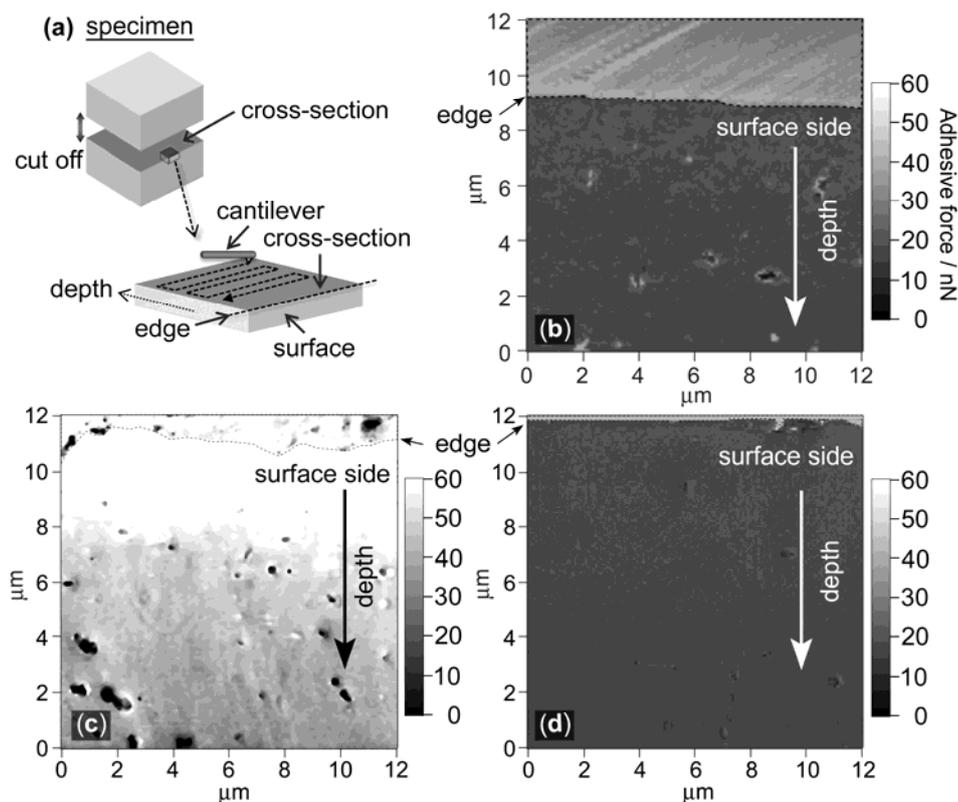


Figure 2-7. Depth-profiling of the adhesion force: (a) sample preparation, and adhesion mapping of cross-sections for (b) pristine EPDM, (c) EPDM-W and (d) EPDM-G.

2.3.2 EPDM 表面の構造変化

次に、ATR FT-IR 測定に基づき、EPDM-W および EPDM-G の表面構造変化を解析した。Figure 2-8 は(a) EPDM-W と (b) EPDM-G 表面の ATR FT-IR スペクトルと処理時間の関係である。オゾンガス曝露したオレフィン系エラストマー表面の ATR FT-IR 測定を行った文献を参考に、比較的酸化の影響を受けにくいプロピレン単位のメチル基の C-H 変角振動に帰属される 1370 cm^{-1} の吸収ピーク強度を基準として、EPDM-W、EPDM-G 表面のスペクトルを規格化した¹²。EPDM-W および EPDM-G の両表面のスペクトルは、処理時間の経過に伴い変化した。両表面ともに $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$ 付近の -OH 伸縮振動、 1710 cm^{-1} の C=O 伸縮振動の吸収ピークが新たに検出され、その強度は処理時間の経過にともない大きくなった。これらの吸収ピークはオゾンとの反応により生成されたカルボニル基 (>C=O)、カルボキシ基 (-COOH) やヒドロキシ基 (-OH) 等に対応すると考えられる。これらの吸収ピークの増大とは逆に、 $2960, 2870\text{ cm}^{-1}$ の -CH₂-、 $2930, 2850\text{ cm}^{-1}$ の -CH₃ の C-H 伸縮振動に由来する吸収ピークの強度は減少した。したがって、EPDM の C-H

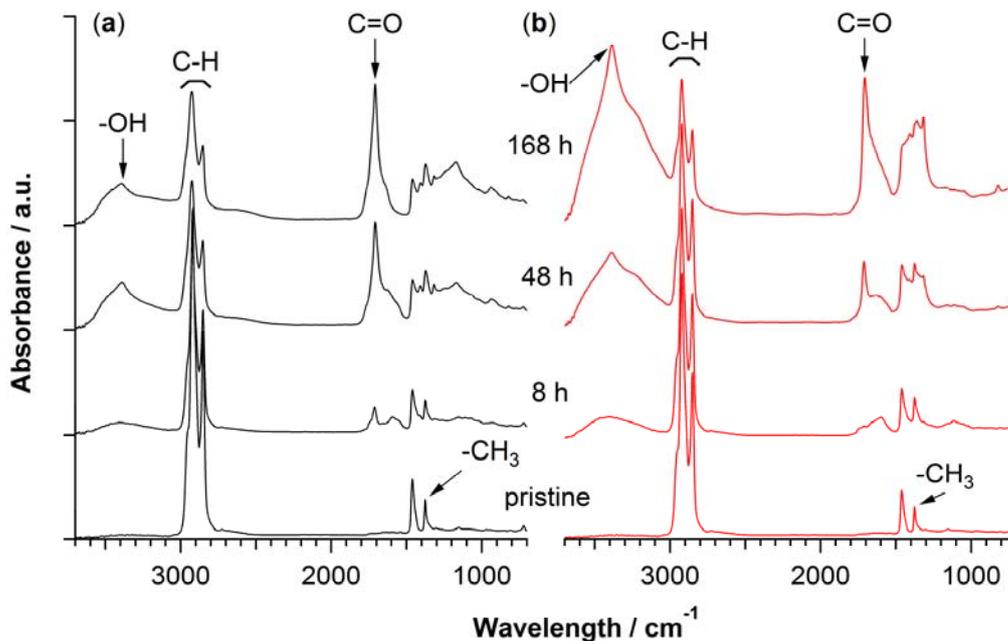


Figure 2-8. ATR FT-IR spectra for (a) EPDM-W and (b) EPDM-G as a function of the treatment time.

結合はオゾン処理されたことで、 $>C=O$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等に変化したと考えられる。一般的に EPDM はオゾン酸化により、肉眼では損傷していないように観察されるため、耐オゾン性に優れると認識されている。しかしながら、EPDM 表面の酸素含有基は水中だけでなく、空气中でオゾン処理した場合も検出された。この理由の一つとして、EPDM 構造内の ENB 単位に含まれる $C=C$ 結合が酸化されたことが考えられる。Giurginca らは、PE、EPDM 等の表面に対してオゾンが直接酸化を引き起こすことを報告している¹³。したがって、本試験でも同様に、EPDM-G 表面にマクロな外観変化は観察されないものの、酸化反応は進行していると判断される。しかしながら、EPDM-W および EPDM-G 両表面における ATR FT-IR スペクトルの変化の程度は明確に異なっていた。例えば、EPDM-W の $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収ピークは、EPDM-G より強く検出された。また、EPDM-G は $1500\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収ピークは EPDM-W より強く検出された。これらの吸収帯は $-COOH$ や $-OH$ の $C-O$ 伸縮振動、 $O-H$ 変角振動 ($1440\sim 1390\text{ cm}^{-1}$) に対応している。したがって、これらの結果は EPDM-W、EPDM-G 表面近傍のポリマーに生成した官能基の種類及び量が異なることを示唆している。

次に、より表面近傍の深さ領域における化学構造変化を調べるため、EPDM-W および EPDM-G 両表面の XPS 測定を行った。XPS 測定に用いた EPDM-W、EPDM-G は、SEM 観察および SPM 測定に用いた試料と同時間オゾン処理されたものである。Figure 2-9 は EPDM-W、EPDM-G および未処理の EPDM 表面の XPS C_{1s} スペクトルである。各表面から検出された 284.7 eV のピークは、主鎖構造の中性炭素（例： $-\text{CH}_2-$ 、 $>\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_3$ ）に帰属できる。EPDM-W および EPDM-G 表面からは、286.5 eV 及び 288.7 eV 付近に、それぞれ、エーテル炭素（例：エーテル、アルコール、パーオキシド）およびカルボキシ炭素（例：カルボン酸、エステル）に帰属されるピークが認められた。ただし、EPDM-W 表面は EPDM-G 表面に比べて、これらの極性基に帰属されるピーク強度が極めて弱かった。この結果は、劣化による損傷の著しい EPDM-W 表面の方が、EPDM-G 表面よりも極性基のピーク強度が強い、または同程度となる予想に反する結果が得られたことから、次の考察を行った。

EPDM-W 表面は酸化の進行と同時に分子鎖切断も生じていると推察される。その結果、表面近傍には $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 等の強い極性を有する低分子化合物が生成し、さらにこれらの一部はオゾン水中へ溶出している可能性があると考えられる。表面から μm オーダーの深さ領域を検出する ATR FT-IR で EPDM-W 表面を分析した場合は、低分子化合物が水中へ溶出しない深さまで検出するため、EPDM-G と同様に極性基由来の吸収ピークが強く検出されたと考えられる。一方

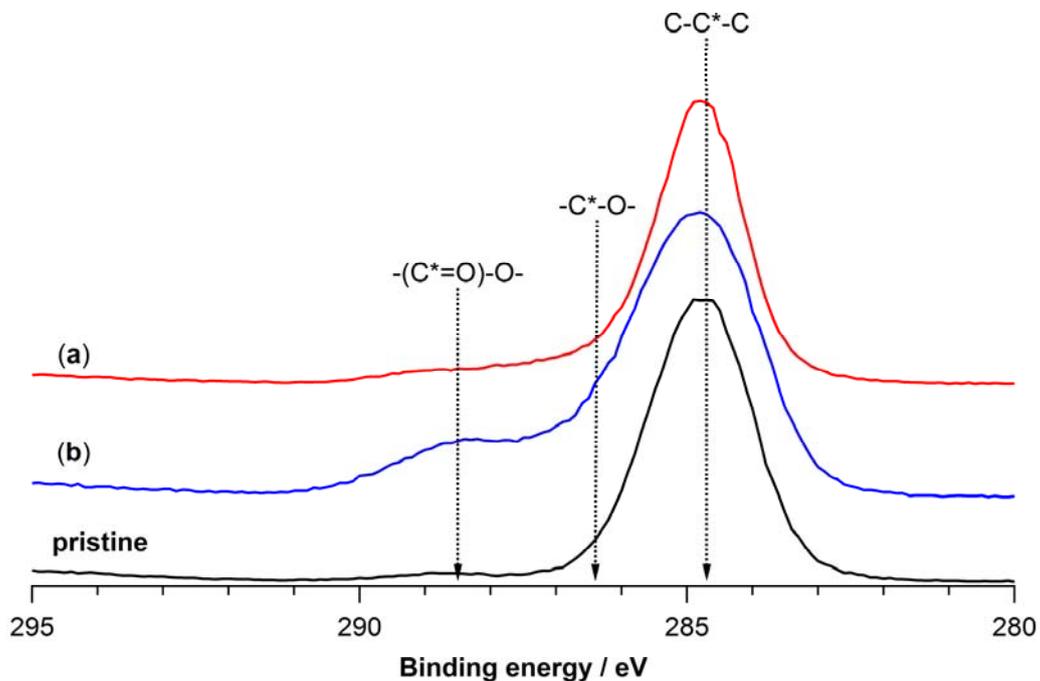


Figure 2-9. XPS C_{1s} spectra for (a) EPDM-W, (b) EPDM-G and pristine/native EPDM.

表面から nm オーダーの深さ領域を検出する XPS で EPDM-W 表面分析した場合、極表面に生成した極性物質の一部は水中へ溶出するため、外部への溶出が生じない EPDM-G の極表面と比較して、極性基由来の吸収ピークが弱く検出されたと考えられる。一方、もちろん EPDM-W 表面に生成した全ての極性物質が必ず溶出するわけではない。このため、Figure 2-5 および 2-6 に示したように、EPDM-W 表面では粗さや粘着力が上昇したと考えられる。

EPDM 表面で生成した酸化劣化成分が水中へ溶出した可能性を検討するため、オゾン水処理過程における試料重量変化及び水中の TOC を調べた。Figure 2-10 はその結果である。オゾン水処理時間の経過とともに、試料重量は減少し、水中の TOC は増加した。EPDM を純水中に浸せきした場合は、試料重量及び TOC に変化は認められなかったことから、試料内部に含まれる添加剤やポリマーの低分子量成分は溶出しないと考えてよい。したがって、EPDM-W 表面に生成した極性物質の一部は、オゾン水処理過程において水中へ溶出すると結論できる。この結果は、上述した FT-IR、XPS 測定で得られた結果とよく一致していた。

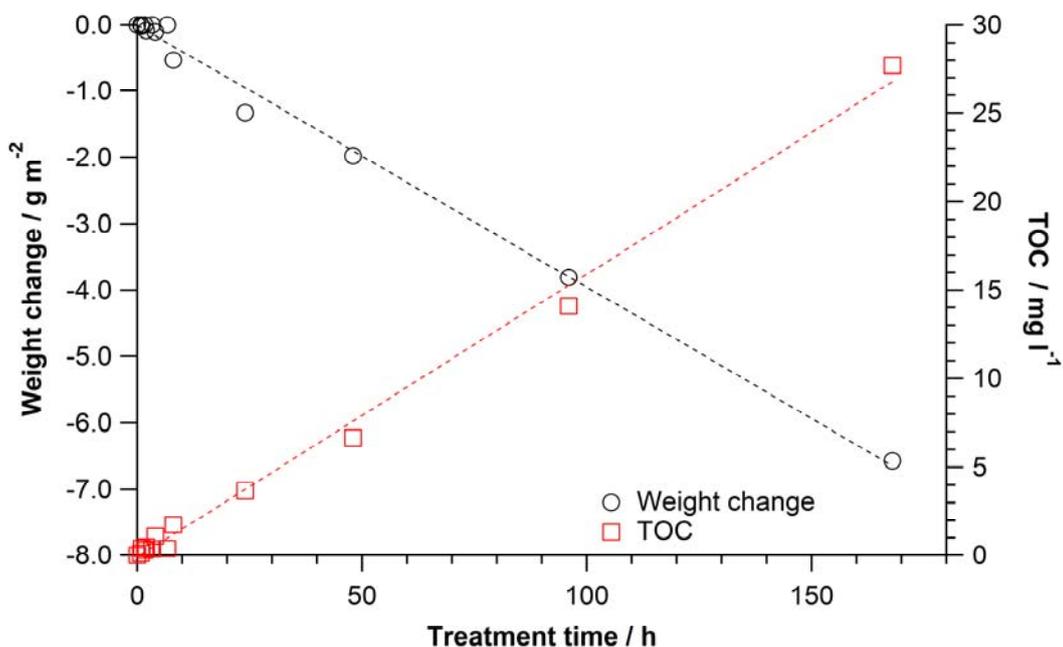


Figure 2-10. Weight change of EPDM-W and TOC in water as a function of treatment time.

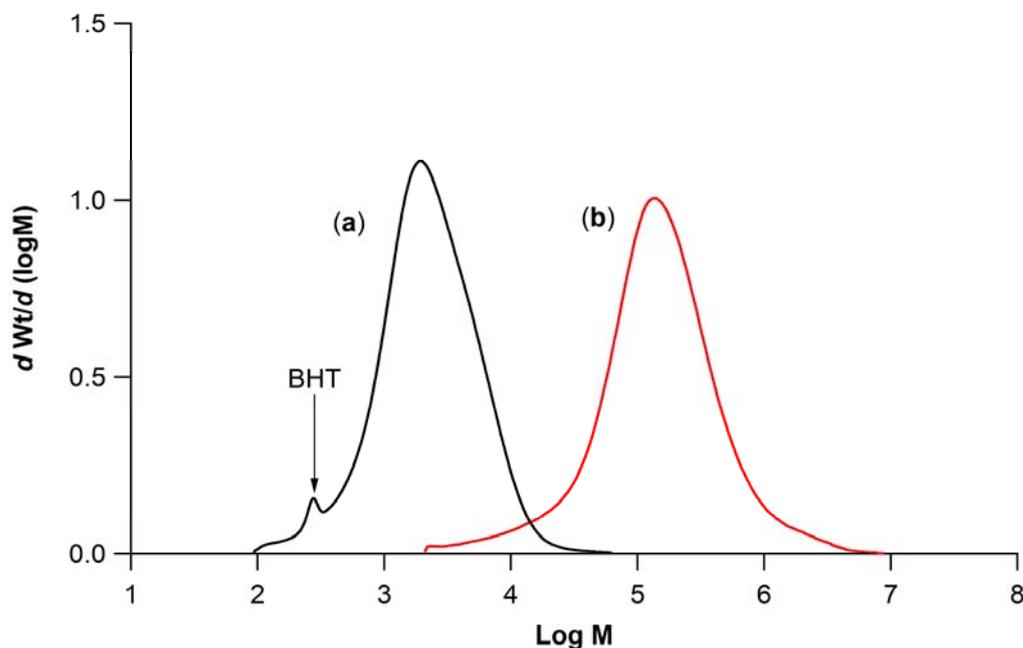


Figure 2-11. Molecular weight distribution of (a) adhesive substances at the EPDM-W surface and (b) pristine/native EPDM. The insoluble part of the pristine EPDM was removed by the filtration with a pore size of 0.45 μm .

オゾン水処理が EPDM 分子鎖の切断を誘引したかを確認するため、168 時間処理後の EPDM-W 表面上の粘着性物質の分子量を測定した。Figure 2-11 は EPDM-W 表面の粘着性物質と原料ポリマーの SEC 曲線である。本章で用いた EPDM は架橋した試料であるが、架橋後の EPDM は THF に不溶であるため、SEC 測定において比較対象にできない。このため、原料ポリマーを比較試料として SEC 測定を行った。EPDM-W 表面の粘着性物質の SEC 曲線は、架橋前の原料ポリマーより低分子量側にシフトした。この結果より、オゾン水処理により EPDM 表面近傍に存在する分子鎖が切断されたと結論した。

最後に、オゾン水中における EPDM が劣化によりマクロな損傷を生じた原因を考察した。EPDM 表面の酸化はラジカルを経由した多数の素反応からなる複雑な機構で進行していると考えられる。その際、水中と空気中では、ラジカルに伴う反応経路が異なることが推察される。オゾン水中における劣化反応経路に関しては、第 3 章で詳細に議論する。他の理由として、EPDM 表面近傍に生成した極性基が、試料内部への水の浸入を誘引することが挙げられる。これは、非溶媒とポリマーの組み合わせであったとしても、ポリマーに対して高い親和性を示す官能基を有するならば、容易に起こりうる現象である^{14, 15}。つまり、EPDM-W 表面に生成した極性基の存在が、試料内部へのオゾンを含む水の浸入を容易にし、結果として肉眼で判別可能な程度のマクロな損傷を導いたと考えられる。

2.4 結論

EPDM をオゾン水処理した表面には粘着力を有する液状物質が出現し、処理時間の経過とともに表面粘着力が上昇した。このオゾン水処理後の EPDM 表面で発現した粘着力は、EPDM 分子鎖が酸化劣化とともに低分子化した物質に由来することを ATR FT-IR、SEC を用いたキャラクタリゼーション結果から明確にした。さらに、EPDM のオゾン水劣化の過程で、表面近傍の劣化生成物が水中へ徐々に溶出し、重量減少が引き起こされることを確認した。

耐オゾン性ゴム材料として認知される EPDM が、オゾン水中ではオゾンクラックとは異なるマクロな損傷を生じることが、目視で確認された。このことは、EPDM 以外の他ポリマー種からなるゴム材料も、オゾン水中においては、既知の耐オゾン性に関する知見と異なった劣化挙動や耐久性を示す可能性が高いことを示唆している。したがって、オゾン水中でゴム材料を使用する場合、気相における耐オゾン性と区別して、ゴム材料の劣化評価、解析を行う必要がある。

2.5 参考文献

1. Von Gunten U.: Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product. *Water Res.*, **37**,1443 (2003)
2. 西村善之、金谷隆文、大久保典昭、岡田和久、花田圭司：新しい展開に入ったオゾン水の利用技術、*日本食品工学会誌*、**2**, 103 (2001)
3. Rice G. R.; DeBrum M.; Cardis D.; Tapp C.: The ozone laundry handbook: A comprehensive guide for the proper application of ozone in the commercial laundry industry. *Ozone-Sci. Eng.*, **31**, 339 (2009)
4. Rosala R.; Rodríguez A.; Perdigón-Melón A. J.; Mezcua M.; Hernando D. M.; Letón P.; García-Calvo E.; Agüera A.; Fernández-Alba R. A.: Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O_3/H_2O_2 in a biotreated municipal wastewater. *Water Res.*, **42**, 3719 (2008)
5. Li M.; Boggs M.; Beebe P. T.; Huang C. P.: Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound. *Carbon*, **46**, 466 (2008)
6. Rugg S. J.: Ozone crack depth analysis for rubber. *Anal. Chem.*, **24**, 818 (1952)
7. Razumovsky S. D.; Podmasteriyev V. V.; Zaikov G.: Kinetics of the growth of cracks on polyisoprene vulcanizates in ozone. *Polym. Degrad. Stab.*, **16**, 317 (1986)
8. Lewis P. M.: Effect of ozone on rubbers: Countermeasures and unsolved problems. *Polym. Degrad. Stab.*, **15**, 33 (1986)
9. Spenadel L.; Sutphin L.: Ozone protection with EPDM. *Rubber Age*, **102**, 55 (1970)
10. 大武義人：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*、P.207 (2005)
11. 三輪怜史、菊地貴子、大武義人、田中敬二：日本ゴム協会 2010 年年次大会講演要旨集、P.23 (2010)
12. Hong S-G.; Liao C-M.: The surface oxidation of a thermoplastic olefin elastomer under ozone exposure: ATR analysis. *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 437 (1995)
13. Giurginca M.; Zaharescu T.; Meghea A.: Degradation of ethylene-propylene elastomers in the presence of ozone. *Polym. Degrad. Stab.*, **50**, 45 (1995)
14. Tanaka K.; Fujii Y.; Atarashi H.; Hino M.; Nagamura T.: Non-solvents cause swelling at the interface with poly(methyl methacrylate) films. *Langmuir*, **24**, 296 (2008)
15. Tateishi Y.; Kai N.; Noguchi H.; Uosaki K.; Nagamura T.; Tanaka K.: Local conformation of poly(methyl methacrylate) at nitrogen and water Interfaces. *Polym. Chem.*, **1**, 303 (2010)

第 3 章

オゾン水中における EPDM の劣化反応機構

3.1 背景

EPDM のオゾン劣化について、空気中では表面の酸化が進行するものの、マクロな外観損傷を示さないのに対し、水中では表面の酸化及び分子鎖切断した低分子化合物によって粘着力が上昇するといった異なる劣化現象が生じることを第 2 章で明らかにした。この EPDM のオゾン劣化現象が水中と空気中で異なっていた要因の可能性の一つとして、劣化反応機構の差異が考えられる。気相におけるゴム材料のオゾン劣化の反応機構は、主鎖の C=C 結合とオゾンの付加反応を起点とした Criegee 機構が一般的に知られている¹。しかしながら、Criegee 機構によりオゾン劣化が進行するゴム材料はジエン系ゴムに限られる。EPDM 構造内に含まれる C=C 結合は側鎖の ENB 構造内のプロペニリデン基のみであり、主鎖には存在しない。このため、EPDM のオゾン劣化反応機構として Criegee 機構は適切ではない。他に考えられる反応機構として、飽和炭化水素化合物の C-H とオゾンが直接反応し、ヒドロペルオキシド基 (-OOH) やヒドロトリオキシド基 (-OOOH) 等を生成後、自動酸化が進行する直接酸化反応が挙げられる^{2,3}。この場合、酸化した箇所において分解及び架橋反応がランダムに進行する。ただし、飽和炭化水素化合物に対するオゾンの直接酸化反応の速度は約 $10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、C=C 結合への付加反応の速度 $1 \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と比較し、非常に遅い⁴。また、オゾンによる直接酸化反応は空気中에서도生じるにも関わらず、水中の方が EPDM 表面の損傷が顕著で、生成した極性基の種類や量も異なっていた。したがって、オゾン水中ではオゾンによる直接酸化反応以外の因子も EPDM の劣化反応に関与していると推察されるが、現状としてその劣化因子は不明である。

一方で、水中におけるオゾンの特徴として、自己分解反応により種々の反応過程で非常に酸化力が高い $\bullet\text{OH}$ を生成する⁵⁻⁷。多くの有機化合物の C-H 結合に対する $\bullet\text{OH}$ による水素引き抜き反応速度は、 $k = 10^9 \sim 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、C-H 結合に対するオゾンの反応速度 $k = 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と比較して非常に速い^{8,9}。したがって、オゾン水中における EPDM の劣化反応に、 $\bullet\text{OH}$ が寄与している可能性がある。

そこで本章では、オゾンの自己分解挙動と EPDM の劣化速度の関係、並びに水中と空気中でオゾン処理後の EPDM 表面の化学構造を詳細に比較し、EPDM に作用したオゾン水中の劣化因子を検討した。さらに、オゾン水処理後に生成した EPDM 劣化生成物の化学構造を、1 次元及び 2 次元核磁気共鳴 (NMR) 法により解析した情報を基に、オゾン水中における EPDM の劣化反応機構について論じた。

3.2 実験

3.2.1 試料

試料は第2章の2.2.1節で作製した試料と同一配合、同形状のものを用いた。

3.2.2 オゾン処理条件

水中、空気中のオゾン処理は、第2章の2.2.2、2.2.3節と同様に行った。オゾン処理した試料は、精製水を用いて洗浄し、313 K×24時間の真空乾燥を行った後に各評価に供した。pH調整した水中のオゾン処理は、過去の報告を参考に、リン酸二水素カリウム（和光純薬製）とリン酸水素二ナトリウム（和光純薬製）を用いた緩衝液中で行った⁵。緩衝液中のオゾン処理は、試料表面積の合計が28.8 cm²で行った。

3.2.3 評価

ATR FT-IR法による表面分析は、バイオラッド製FTS-6000、UMA-500により行った。ATRプリズムはゲルマニウム（入射角度：30°）を使用した。

NMR法による構造解析は日本電子製JNM-ECX400により行った。¹H、¹³Cの観測周波数はそれぞれ399.78 MHz、100.53 MHzとした。溶液NMR測定の試料は、基準物質（ $\delta = 0.00$ ppm）としてテトラメチルシラン（TMS）を含む重水素化THF（THF-*d*₈）に溶解させて用い、測定温度は313 Kとした。¹H NMR測定は、パルス幅45°、待ち時間5秒、測定温度313 K、積算回数128回で行った。¹³C NMR測定は逆ゲート付きデカップリングのパルス系列により、パルス幅30°、待ち時間30秒、測定温度313 K、積算回数3200回で行った。Distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT)測定は、最大強度のCH₂シグナルから算出した90°パルス幅を用いて、待ち時間2秒、積算回数3200回で行った。¹³C-¹H Hetero-nuclear single quantum correlation (HSQC)測定、¹H-¹H Double-quantum filtered correlation spectroscopy (DQF-COSY)測定、¹³C-¹H Hetero-nuclear multiple-bond correlation (HMBC)測定は、パルス磁場勾配を使用した。HSQC、HMBC測定の¹J_{CH}は140 Hz、またHMBC測定のⁿJ_{CH}は8 Hzに設定した。

固体¹³Cハイパワーデカップリング/マジック角回転(DD/MAS)NMR測定は、溶液NMRと同装置を使用し、固体専用プローブを用いた。外部標準としてヘキサメチルベンゼン（ $\delta = 17.36$ ppm）を用い、パルス幅90°、待ち時間14秒、MAS速度18 kHz、測定温度298 K、積算回数12000回で行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 オゾン水中における劣化因子

オゾン水中における EPDM の劣化に、 $\bullet\text{OH}$ との反応が関与している場合、EPDM の劣化速度はオゾン水中の $\bullet\text{OH}$ 濃度と相関があると考えられる。水中において $\bullet\text{OH}$ を生成するオゾンの自己分解反応は SBH モデルにより提唱されている⁵⁻⁷。Table 3-1 はオゾンの自己分解反応過程の開始、連鎖の素反応とそれらに対応する速度定数と文献である。

Table 3-1. Elementary reactions of ozone self-decomposition according to SBH model.

Elementary reactions	Reaction rate constants	Reference number
Initiation		
$\text{O}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^- + \text{HO}_2\bullet$	$7 \times 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	5
$\text{HO}_2\bullet \rightleftharpoons \text{H}^+ + \bullet\text{O}_2^-$	-	5
Propagation		
$\text{O}_3 + \bullet\text{O}_2^- \rightarrow \bullet\text{O}_3^- + \text{O}_2$	$1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	6
$\bullet\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3\bullet$	$5.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	6
$\text{HO}_3\bullet \rightarrow \bullet\text{O}_3^- + \text{H}^+$	$3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	6
$\text{HO}_3\bullet \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	7
$\bullet\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3\text{OH}\bullet$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	5
$\text{O}_3\text{OH}\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2\bullet$	$2.8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	7

水中に溶存したオゾンは、 $\bullet\text{OH}$ の他にも様々な活性酸素種を生成しており、これまでオゾン水中の $\bullet\text{OH}$ 濃度のみを直接評価した報告はない。また、オゾンの自己分解反応は Table3-1 以外にも多数の反応が生じるとされる非常に複雑な反応機構であるため、直接的に $\bullet\text{OH}$ 濃度を測定することは困難である。そのため、オゾン水中の $\bullet\text{OH}$ 発生速度を制御した系において EPDM の処理を行い、間接的に EPDM の劣化と $\bullet\text{OH}$ の関係性を評価する手法が考えられる。 $\bullet\text{OH}$ を生成するオゾンの自己分解反応の律速反応は、オゾンとヒドロキシアニオン (OH^-) による開始反応である¹⁰。以前からオゾンの自己分解反応速度は、pH 依存性を示すことが知られており、pH 上昇に伴いオゾンの自己分解反応速度も上昇する^{11,12}。したがって、オゾン水中の pH 上昇とともに、 $\bullet\text{OH}$ の濃度が増加する。この知見に基づき、pH を調整したリン酸緩衝液中において、EPDM に対する $\bullet\text{OH}$ の劣化反応への関与を調べた。オゾン水中における EPDM の劣化指標には、試料表面積当りの重量減少量を適用した。第 2 章において、EPDM はオゾン水処理時間の増加とともに劣化生成物の一部が水中へ溶出し、試料重量が減少する結果が得られている。また、7 日間

オゾンガス処理した EPDM を水中に浸漬しても、試料重量の減少はほとんど認められなかった。したがって、オゾン水中において生じる EPDM の重量減少は、水の存在が関与したオゾン劣化現象である。また、pH = 4.4 のリン酸緩衝液中でオゾン処理した EPDM を、pH = 9.2 のリン酸緩衝液に浸漬しても、試料重量は変化しなかったことから、オゾン水処理により生成した EPDM 表面劣化物の水に対する溶解性は、pH 依存性を示さないことを確認した。

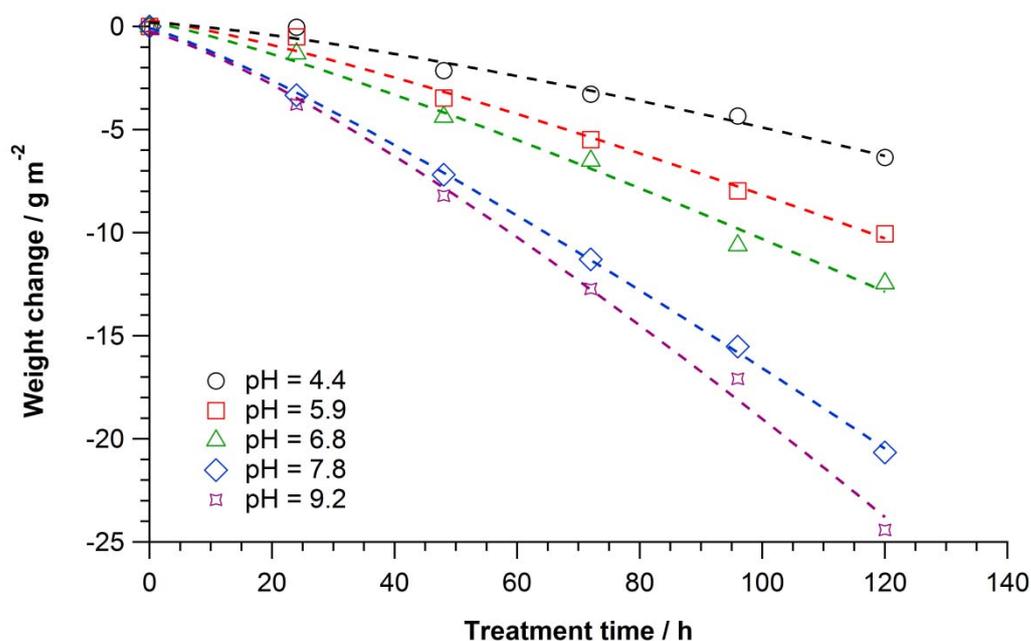


Figure 3-1. pH dependence of weight change for EPDM treated with ozone in phosphate buffer.

Figure 3-1 は水中の初期 pH が 4.4、5.9、6.8、7.8、9.2 において、オゾン処理した試料の単位面積当たりの重量変化と処理時間の関係である。試料重量は pH の上昇とともに速く減少した。ここで、劣化因子を $\cdot\text{OH}$ と考え、EPDM の重量減少速度 v (単位 $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$)、式(1)で表した。

$$v = -\frac{dP_{sur}}{dt} = k[P_{sur}]^a[\cdot\text{OH}]^b \quad (1)$$

$[P_{sur}]$ は EPDM 表面における $\cdot\text{OH}$ の反応可能部位濃度、 $[\cdot\text{OH}]$ は $\cdot\text{OH}$ 濃度と定義した。EPDM 表面の反応がある程度まで進行すると、劣化した成分が水中へ溶出することで、表面より内部奥に存在していた反応可能部位が露出し、 $\cdot\text{OH}$ と接触しやすくなると考えられる。劣化物の溶出と、反応可能部位の露出が同割合で生じると仮定した場合、 $[P_{sur}]$ は常に一定とみなすことができ、式(1)は見かけの速度式(2)で表すことができる。

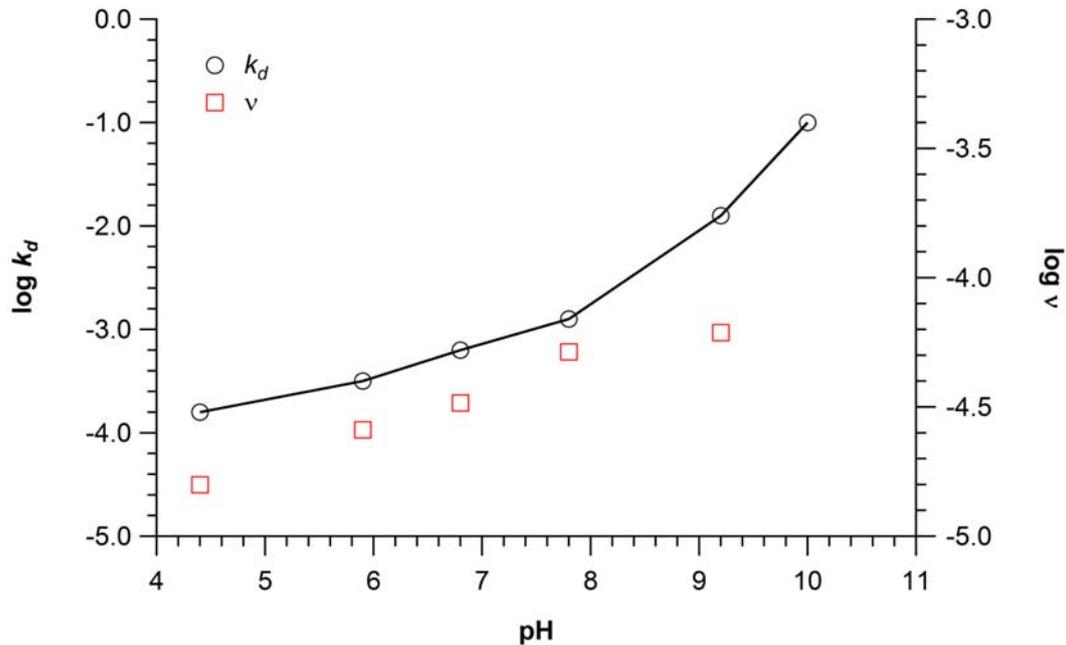


Figure 3-2. pH dependences of ozone decomposition rate constant (k_d)¹³ and weight decrease rate for EPDM (v) in this experiment.

$$v = k'[\cdot\text{OH}]^b \text{ ただし、 } k' = k[P_{sur}]^a \quad (2)$$

この場合、 v は $[\cdot\text{OH}]$ に依存する。一方、 $[\cdot\text{OH}]$ はオゾンと OH^- による分解反応速度 v_{O_3} に依存し、過去に様々な速度式が報告されている^{10, 12, 13}。反応次数や温度の影響による差異はあるが、 v_{O_3} はいずれも式(3)で表される。

$$v_{O_3} = k''[\text{O}_3]^m[\text{OH}^-]^n \quad (3)$$

Figure 3-2 は、各文献における式(3)より Ku らが纏めたオゾンの分解速度定数 k_d (単位 s^{-1}) と¹³、EPDM の重量減少速度 v と pH の関係である。ここで、Figure 3-1 の試験は、pH がほぼ一定の緩衝液中 ($[\text{OH}^-]$ が一定) で同流量のオゾンを吹き込んでいる ($[\text{O}_3]$ が一定) ことから、 k_d の pH 依存性は Figure 3-1 でも成立すると考えてよい。したがって、式(2)の $[\cdot\text{OH}]$ は k_d に依存する。よって、式(1)の v は k_d と類似した傾向の pH 依存性を示すと推察される。Figure 3-2 に示した初期 pH 4.4~7.8 範囲内の v は、 k_d と類似した傾向を示した。このことは、オゾン水中の $\cdot\text{OH}$ 濃度上昇に伴い、EPDM の劣化が速く進行することを意味している。したがって、オゾン水中では、自己分解反応により生成した $\cdot\text{OH}$ が、EPDM の劣化反応を誘引したことを示唆している。なお、初期 pH 9.2 の v は、初期 pH 7.8 より上昇しているが、 k_d の上昇と比較すると低かった。この原因として、緩衝液の初期 pH 9.2 が 120 時間後には 8.3 まで低下すること (初期 pH 4.4 の場合、120 時間後も変化せず)、

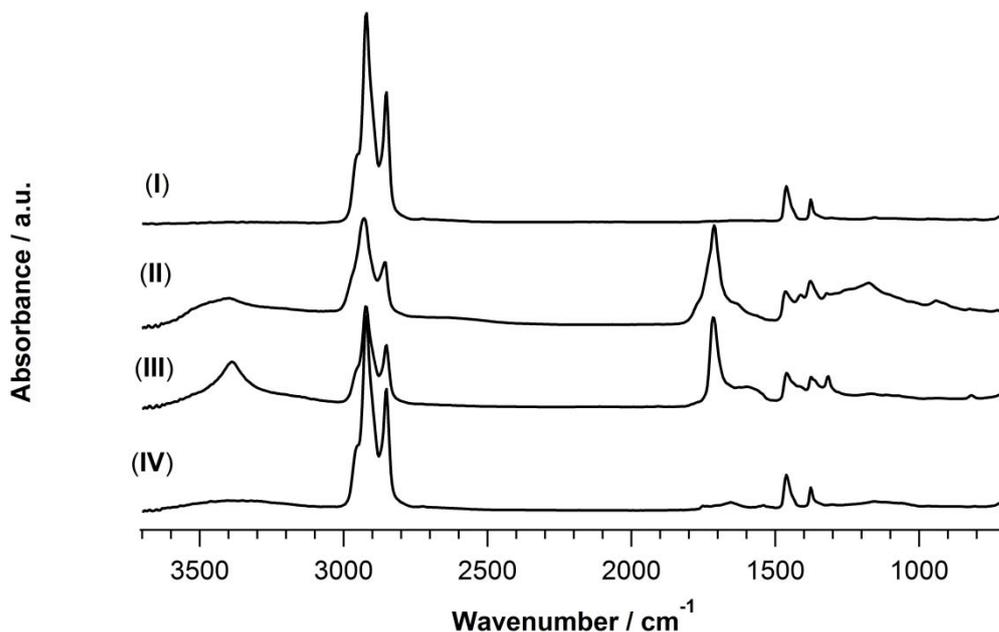


Figure 3-3. ATR FT-IR spectra of EPDM surface for (I) pristine, (II) treated with ozone in water, (III) treated with ozone in air and (IV) hydrated with 50 % H₂SO₄.

劣化の進行に伴い・OH の反応可能部位が内部深くに移行するため、実際には式(1)の $[P_{sur}]$ が徐々に減少すること等の影響が考えられる。

また、オゾン水中における EPDM の劣化因子が、・OH であることを示唆する結果として、第 2 章 Figure 2-8 のオゾン水及びオゾンガス処理を施した EPDM 表面の ATR FT-IR スペクトル形状が若干異なっていたことが挙げられる。オゾン水中の EPDM 表面には・OH が作用するため、空气中でオゾン劣化した際に表面に生成する官能基の種類や量に差異が生じると考えられる。そこで、酸化に由来する 1710 cm⁻¹ のカルボニル基 (C=O) と、試料内部に含まれる 1373 cm⁻¹ のメチル基 (-CH₃) の吸収強度比が同程度のオゾン水処理、オゾンガス処理表面の ATR FT-IR スペクトルを比較した。Figure 3-3 は (I) 未処理、(II) オゾン水処理、(III) オゾンガス処理後の EPDM 表面の ATR FT-IR スペクトルである。オゾン水、オゾンガス処理後の EPDM にはともに 3500~3200、1710、1630、1410 及び 1310 cm⁻¹ 付近に新たな吸収ピークが検出された。これらはオゾンとの反応により生成した C=O、-COOH 等の吸収に対応すると考えられる。オゾン水処理後の EPDM では、前述した吸収

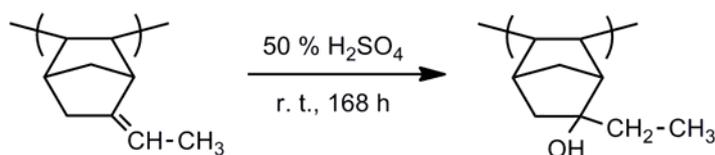
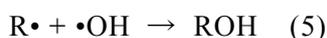
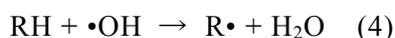


Figure 3-4. Hydration reaction of 5-ethylidene-2-norbornene moiety in the main chain.

ピークの他に $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収ピークが観測された。また、 $3600\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークがブロードであることがオゾンガス処理後と異なっていた。 $3600\sim 3100$ 、 $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークは-OH に由来すると予想されるが、より確実な議論にするため、Figure 3-4 に示す付加反応に基づき、ENB の C=C 結合部位をヒドロキシ化した EPDM 表面を調製し、その ATR FT-IR 測定を行った。Figure 3-3 の(IV)がその結果である。ヒドロキシ化した EPDM 表面からは、-OH に由来する $3600\sim 3100$ 、 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークが観測された。したがって、オゾン水中ではオゾンガス中に比べ、-OH を生成しやすいと結論できる。これは、式(4)及び式(5)に基づき説明できる。 $\bullet\text{OH}$ が EPDM 主鎖 (R) から水素を引き抜き、アルキルラジカル ($\text{R}\bullet$) を生成する。 $\text{R}\bullet$ は自動酸化反応以外に、 $\bullet\text{OH}$ と結合することで、-OH が導入される。



以上より、オゾン水中では、オゾンの自己分解反応により生成した $\bullet\text{OH}$ が EPDM 主鎖と反応することで、劣化が著しく進行したと結論付けた。

3.3.2 NMR 法による EPDM 劣化生成物の構造解析

上述したように、オゾン水中における EPDM の劣化は、 $\bullet\text{OH}$ と EPDM 主鎖の反応を起点として進行する。そこで、NMR 測定により EPDM 劣化生成物の構造解析を行い、反応位置を明確にすることで、オゾン水中における EPDM の劣化反応機構を考察した。

本章で作製した EPDM 試料中にはポリマー以外に添加剤が含まれるが、添加剤由来のシグナルが NMR スペクトルに出現すると、EPDM の構造変化の解析が困難になることから、予めアセトンを使用したソックスレー抽出により添加剤を除去した。同試料を 168 時間オゾン水中で処理後、表面に蓄積した劣化生成物を捕集し、NMR 測定に供した。なお、未処理の EPDM は架橋されており、有機溶媒に不溶であるため、比較試料として溶液 NMR 測定に用いることが不可能である。そこで、EPDM 劣化生成物の比較試料には、原料ポリマーを使用した。EPDM 劣化生成物、原料ポリマーはそれぞれ THF- d_8 に溶解した状態で測定した。

Figure 3-5 は (I) 原料ポリマー及び (II) EPDM 劣化生成物の ^1H NMR スペクトルである。原料ポリマーの ^1H シグナルは、Ute らの報告を参考に化学構造を帰属した¹⁴。プロピレン単位の CH_3 、 CH の ^1H シグナルは、それぞれ $\text{Py}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{Py}(\text{CH})$ とした。エチレン単位、プロピレン単位の CH_2 の ^1H シグナルは、プロピレン単位または ENB 単位の CH の隣の場合は $\alpha\text{-CH}_2$ 、それ以外を $\beta^+\text{-CH}_2$ とした。EPDM 劣化生成物からは原料ポリマー由来の ^1H シグナル以外に、 $2.6\sim 2.0$ 、 $1.6\sim 1.4\text{ ppm}$ に幅広い ^1H シグナルが検出された。また、 $1.2\sim 1.0$ 、 $0.9\sim 0.8\text{ ppm}$ 付近の ^1H シグナ

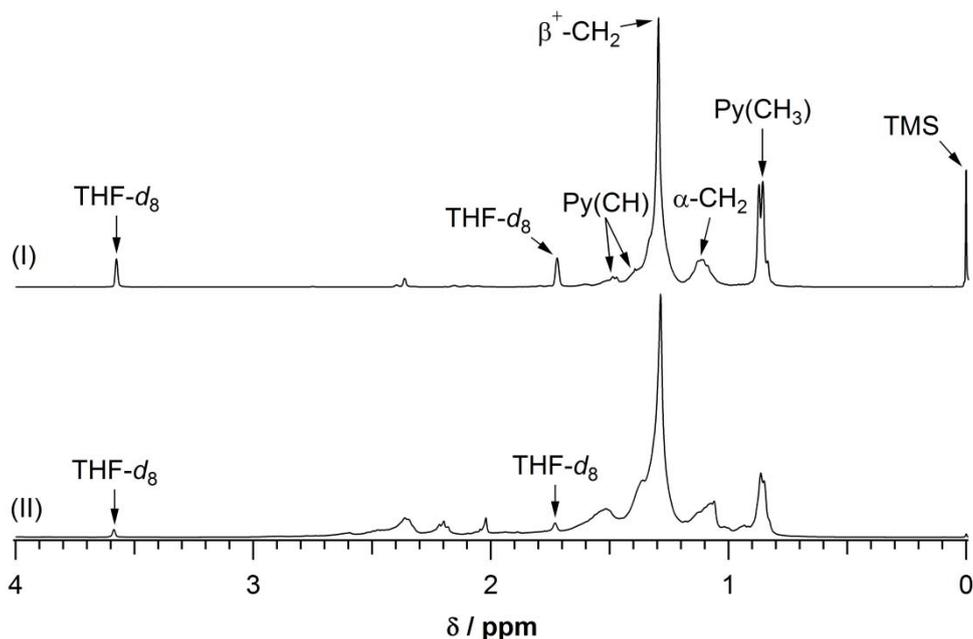


Figure 3-5. ^1H NMR spectra for (I) pristine/native EPDM and (II) degradation product of EPDM treated with ozone in water.

ルは、原料ポリマーの ^1H シグナルより幅広いことから、これらの領域にはオゾン水中の反応により生成した劣化構造由来の ^1H シグナルを含むと考えられる。

Figure 3-6 は (I) 原料ポリマー、(II) EPDM 劣化生成物の ^{13}C NMR スペクトルである。EPDM 劣化生成物の 220~60 ppm において、原料ポリマーに存在しない A) 209.2 ppm、B) 206.8 ppm、C) 174.5 ppm、D) 85.8 ppm、E) 71.7 ppm の ^{13}C シグナルが検出された。これらは EPDM の酸化劣化により出現することが知られ、A)、B)は $>\text{C}=\text{O}$ の炭素、C)は $-\text{COOH}$ またはエステル基 ($-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$) の炭素、D)は $-\text{OOH}$ の隣接炭素、E)は $-\text{OH}$ の隣接炭素に帰属できる^{15, 16}。C)が $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ の炭素由来ならば、64、52 ppm 付近に ^{13}C シグナルが観測されるが¹⁵、EPDM 劣化生成物からは検出されなかった。このため、C)は $-\text{COOH}$ の炭素に帰属した。

これらの酸化反応に伴い新たに出現する ^{13}C シグナルとは逆に、EPDM 劣化生成物からは 147、111 ppm の ^{13}C シグナルが消失した。原料ポリマーの 147、111 ppm の ^{13}C シグナルは ENB 単位の $\text{C}=\text{C}$ 結合の炭素に帰属した¹⁷。 $\text{C}=\text{C}$ 結合はオゾン水処理により消失したと考えられるが、試料成形時の架橋反応においても消費されることから、未処理時において既に $\text{C}=\text{C}$ 結合が存在しなかった可能性がある。そこで、未処理の架橋 EPDM に $\text{C}=\text{C}$ が存在していたかを確認するため、固体 ^{13}C DD/MAS NMR 測定を行った。Figure 3-7 は架橋 EPDM の固体 ^{13}C DD/MAS NMR スペクトルである。未処理の架橋 EPDM の固体 ^{13}C DD/MAS NMR スペクトルからは、147、111 ppm が検出されることから、オゾン水処理前の架橋 EPDM には $\text{C}=\text{C}$ 結合

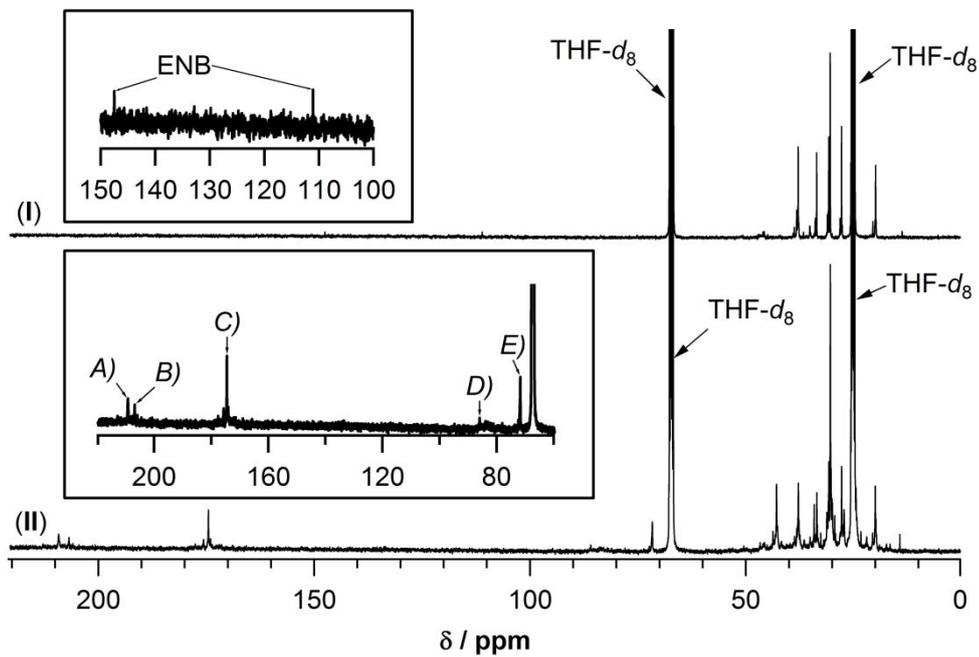


Figure 3-6. ^{13}C NMR spectra for (I) pristine/native EPDM and (II) degradation product of EPDM treated with ozone in water.

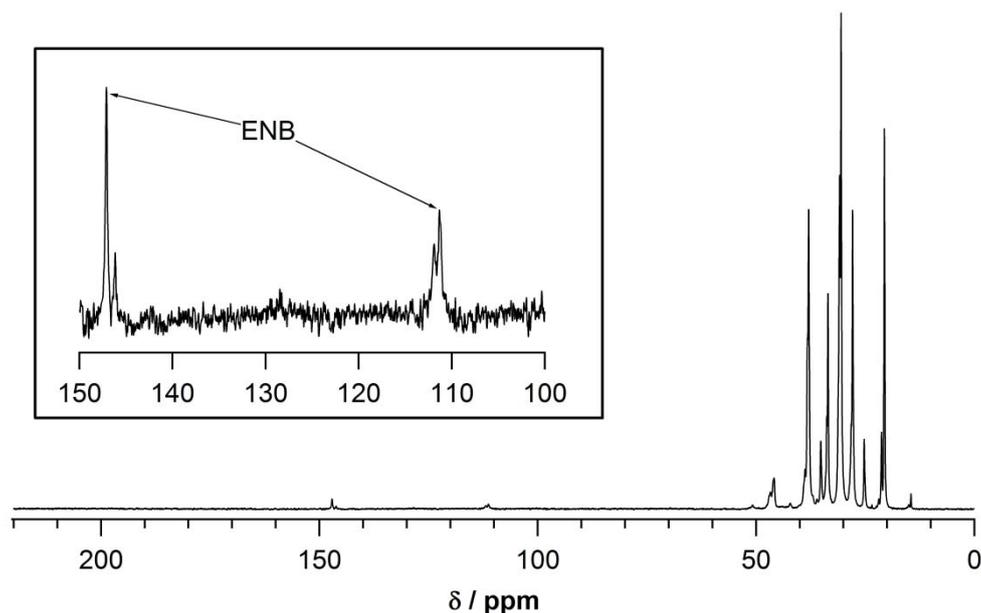


Figure 3-7. ^{13}C DD/MAS NMR spectrum of pristine EPDM in this experiment.

が存在していたことが確認された。したがって、EPDM の ENB 単位内の C=C 結合は、オゾン水中の反応により構造変化して消滅したと判断される。

EPDM 劣化生成物の ^{13}C NMR スペクトルには、A)~E)に示した官能基に帰属される ^{13}C シグナル以外に、60~10 ppm において ^{13}C シグナルが多数存在する。こ

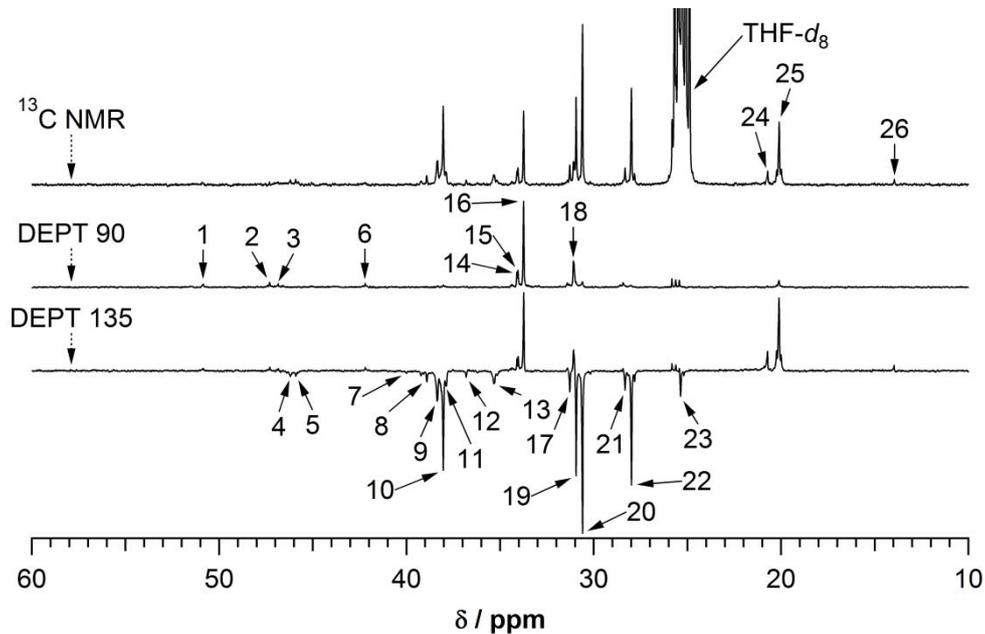


Figure 3-8. ^{13}C NMR, DEPT 90 and DEPT 135 spectra of pristine/native EPDM.

これらの ^{13}C シグナルのいくつかは EPDM の劣化構造に関連するため帰属する必要があるが、同じ化学シフト範囲内には原料ポリマーの主鎖構造由来の ^{13}C シグナルも同時に多数検出されている。そのため、劣化構造由来の ^{13}C シグナルと原料ポリマーの ^{13}C シグナルを判別が複雑であることから、まず原料ポリマーの化学構造由来の ^{13}C シグナルを帰属した。Figure 3-8 は 60~10 ppm における原料ポリマーの ^{13}C NMR 及び DEPT 測定により得られたスペクトルである。 ^{13}C NMR スペクトル上の矢印は 1 級炭素、DEPT 90 スペクトル上の矢印は 3 級炭素、DEPT 135 上の矢印は 2 級炭素を示している。これらの測定結果及び文献を参考に、原料ポリマーの各 ^{13}C シグナルは Table 3-2 に示す構造に帰属した ^{14, 17, 18}。Table 3-2 の P、S 及び T はそれぞれ 1 級炭素、2 級炭素、3 級炭素を示している。S、T の下付き文字は、連結している最も近い 3 級炭素からの位置 (α は 1 つ、 β は 2 つ、 γ は 3 つ、 δ は 4 つ、 ϵ は 5 つ以上の隣位炭素) を表す。また e 、 z とその隣の数字は、Figure 3-9 の ENB 単位の炭素位置を示している。

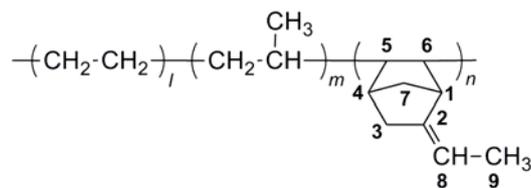


Figure 3-9. ^{13}C positions of ENB moiety assigned in Table 3-2.

Table 3-2. ^{13}C for assignments of pristine/native EPDM in ^{13}C NMR and DEPT spectra.

Peak No.	Assignments	Chemical shift / ppm
1	<i>e</i> 1-CH	50.9
2	<i>ez</i> 5-CH	47.3
3	<i>ez</i> 6-CH	46.9
4, 5	$S_{\alpha\alpha}$	46.2, 45.9
6	<i>ez</i> 4-CH	42.2
7	<i>z</i> 3-CH ₂	40.0
8, 9	$S_{\alpha\gamma}$	38.9, 38.4
8	$S_{\alpha\delta}$	38.9
10, 11	$S_{\alpha\epsilon+}$	38.0, 37.9
12	<i>e</i> 3-CH ₂	36.8
13	$S_{\alpha\beta}$	35.4
14	$T_{\gamma\gamma}$	34.1
15, 16	$T_{\gamma\delta}$	34.0, 33.8
17	$S_{\gamma\gamma}$	31.3
18	$T_{\delta\epsilon+}$	31.1
19	$S_{\gamma\epsilon+}$	30.9
20	$S_{\delta\epsilon+}$	30.6
21	$S_{\beta\gamma}$	28.3
22	$S_{\beta\epsilon+}$	28.0
23	$S_{\beta\beta}$	25.4
24, 25	P	20.7, 20.1
26	<i>e</i> 9-CH ₃	14.0

P: primary carbon, S: secondary carbon, T: tertiary carbon. Subscripts of S and T indicate position away from the nearest tertiary carbons. ENB units are indicated by *e* (*entgegen*), *z* (*zusammen*), accompanied by the position numbers shown in Figure 3-9.

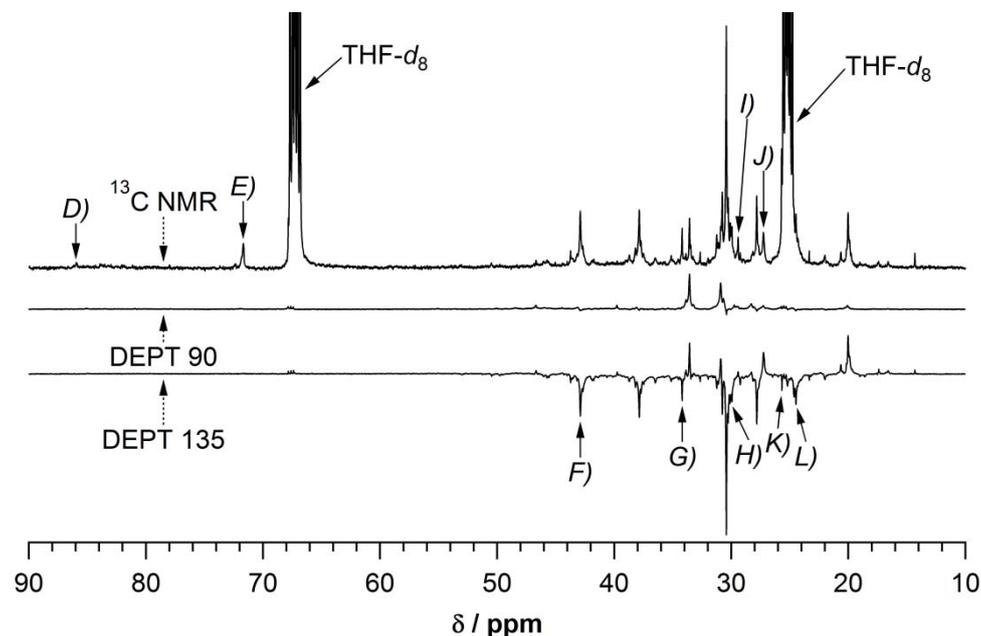


Figure 3-10. ^{13}C NMR, DEPT 90 and DEPT 135 spectra for degradation product of EPDM treated with ozone in water.

Figure 3-10 は、EPDM 劣化生成物の 90～10 ppm における ^{13}C NMR 及び DEPT スペクトルである。EPDM 劣化生成物からは、Figure 3-8 に示した原料ポリマーに帰属される ^{13}C シグナルも観測された。EPDM 劣化生成物のみで観測された ^{13}C シグナルは、1 級炭素の *I*) 29.4 ppm、*J*) 27.3 ppm、2 級炭素の *F*) 42.9 ppm、*G*) 34.2 ppm、*H*) 29.9 ppm、*K*) 25.7 ppm、*L*) 24.5 ppm、4 級炭素の *E*) であった。*D*) は DEPT 135 スペクトルにおいてシグナルが観測されないため、4 級炭素と推測されるが、そのシグナル強度が小さく、十分な感度が得られていない可能性がある。そのため、本測定結果からは *D*) の炭素の級数を判別できなかった。

ここまでの 1D NMR (^1H NMR、 ^{13}C NMR 及び DEPT) 測定結果からは酸化劣化に由来する官能基の存在は確認できたが、EPDM 劣化生成物の化学構造の詳細な帰属は困難であることから、次に ^{13}C - ^1H HSQC 測定を行った。HSQC スペクトルからは、異種核の直接結合がクロスシグナルとして検出される。Figure 3-11 は EPDM 劣化生成物の ^{13}C - ^1H HSQC スペクトルである。2 級炭素の *F*) は *a*) 2.36 ppm 及び、*f*) 1.31 ppm、*G*) は *b*) 2.20 ppm、*K*) は *d*) 1.57 ppm、*L*) は *e*) 1.51 ppm とのクロスシグナルが観測された。*H*) は 1.29 ppm の ^1H と相関している可能性を有するが、30.4 ppm の ^{13}C と 1.29 ppm の ^1H のクロスシグナルの強度が強く、*H*) と結合している ^1H シグナルの判別は困難であった。1 級炭素の *I*) は *c*) 2.02 ppm、*J*) は *g*) 1.06 ppm とのクロスシグナルが観測された。

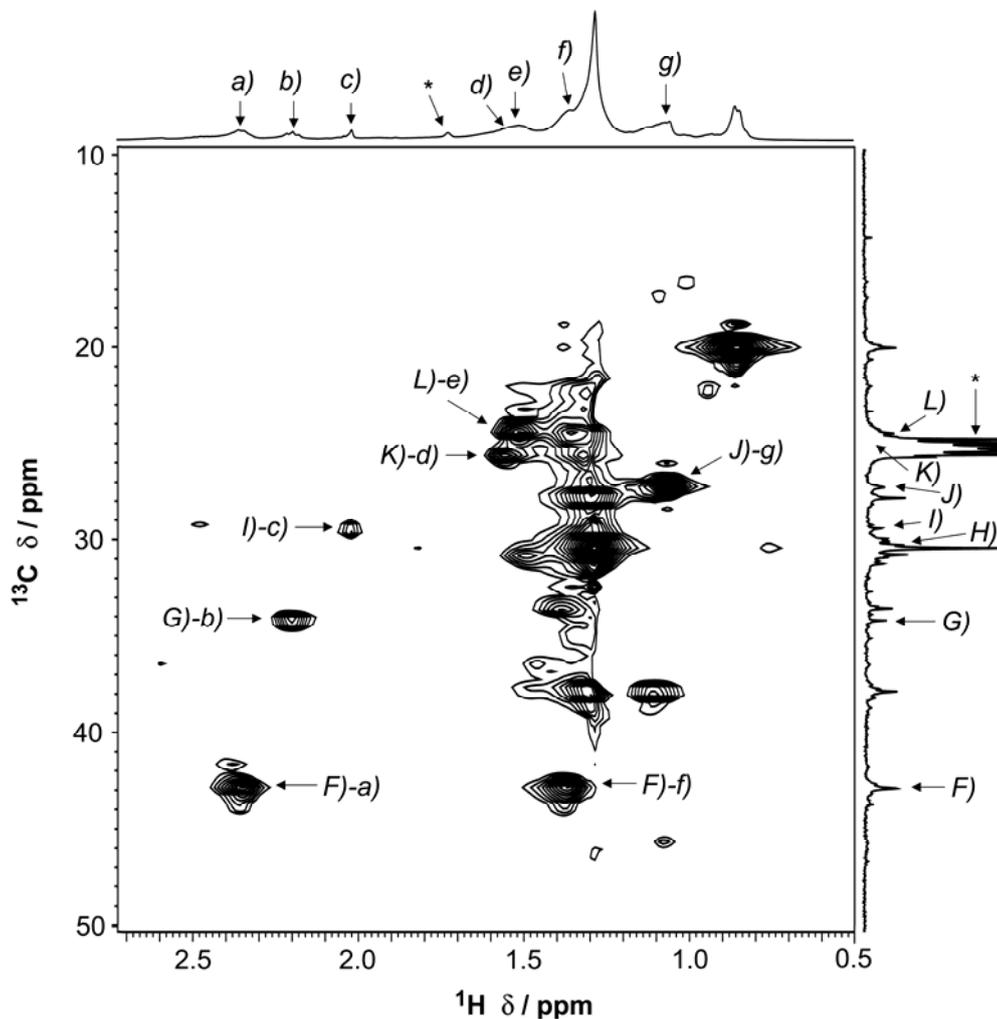


Figure 3-11. ^{13}C - ^1H HSQC spectra for degradation product of EPDM treated with ozone in water. Asterisks in spectra are assigned to solvent as THF- d_8 .

HSQC スペクトルより判明した C-H 直接結合の帰属結果を基に、C-C 直接結合を決定するため、 ^1H - ^1H DQF-COSY 測定を行った。DQF-COSY スペクトルからは、ビシナルの同観測核同士でクロスシグナルが検出される。Figure 3-12 は EPDM 劣化生成物の ^1H - ^1H DQF-COSY スペクトルである。a) は e) と、また、b) は d) と、それぞれ相関を示した。したがって、これらの水素と結合した炭素である F) と L)、また、G) と K) がそれぞれ直接結合であることが判明した。

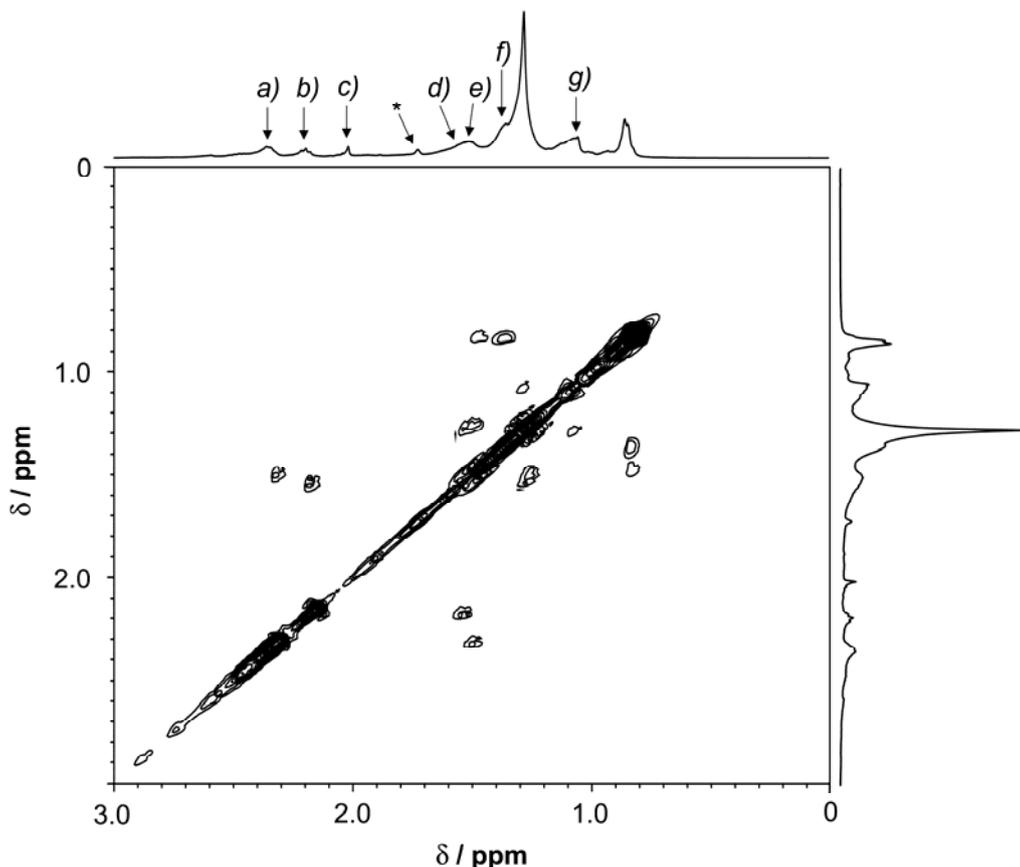


Figure 3-12. ^1H - ^1H DQF-COSY spectra for degradation product of EPDM treated with ozone in water. Asterisk in spectra is assigned to solvent as THF- d_8 .

$>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ の炭素は、水素との直接結合が存在しないことから COSY 測定では C-C 直接結合を特定できない。そこで、2つまたは3つ離れて隣接する異種核がクロスシグナルとして検出可能な HMBC 測定を行った。Figure 3-13 は EPDM 劣化生成物の ^{13}C - ^1H HMBC スペクトルである。酸化により生成した官能基またはそれに隣接する炭素のシグナル A)~E)は、a)~g)の水素と複数のクロスシグナルが観測された。Figure 3-11 において、a)~g)の水素は、F)~L)の炭素との直接結合が認められたことから、F)~L)の炭素は A)~E)の炭素から α -または、 β -位程度の距離に位置していることが示唆された。この結果を基に、DEPT、HSQC、DQF-COSY 測定で得られた C-H、C-C 結合の情報を考慮することで、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OOH}$ 、 $-\text{OH}$ 周辺の構造が特定できると考えられる。Figure 3-10~13 で得られた炭素の級数及びクロスシグナルの関係を Table 3-3 にまとめた。

Table 3-3. Chemical shifts in ^1H NMR spectrum and correlated signals in DQF-COSY, HSQC and HMBC spectra for degradation product of EPDM treated with ozone in water.

^1H δ / ppm	DQF-COSY δ / ppm	HSQC ^{13}C δ / ppm	HMBC ^{13}C δ / ppm
			209.2 ^{A)} [Q]
2.36 ^{a)}	1.51 ^{e)}	42.9 ^{F)} [S]	206.8 ^{B)} [Q] 29.9 ^{H)} [S] 24.5 ^{L)} [S]
			175 ^{C)} [Q]
2.20 ^{b)}	1.57 ^{d)}	34.2 ^{G)} [S]	29.9 ^{H)} [S] 25.7 ^{K)} [S]
2.02 ^{c)}	-	29.4 ^{J)} [Q]	206.8 ^{B)} [Q]
			175 ^{C)} [Q]
1.57 ^{d)}	2.20 ^{b)}	25.7 ^{K)} [S]	34.2 ^{G)} [S] 29.9 ^{H)} [S]
			209.2 ^{A)} [Q]
1.51 ^{e)}	2.36 ^{a)}	24.5 ^{L)} [S]	42.9 ^{F)} [S] 29.9 ^{H)} [S]
1.31 ^{f)}	-	42.9 ^{F)} [S]	71.7 ^{E)} [Q]
			71.7 ^{E)} [Q]
1.06 ^{g)}	-	27.3 ^{C)} [P]	42.9 ^{F)} [S]

The superscripts represent the assignments described in Figure 3-6, 3-10 and 3-11. *a) – g)* assigned to ^1H signals and *A) – L)* assigned to ^{13}C signals. Alphabet in square blankets represents the structure decided by DEPT measurements. P, S and Q denote primary, secondary and quaternary, respectively.

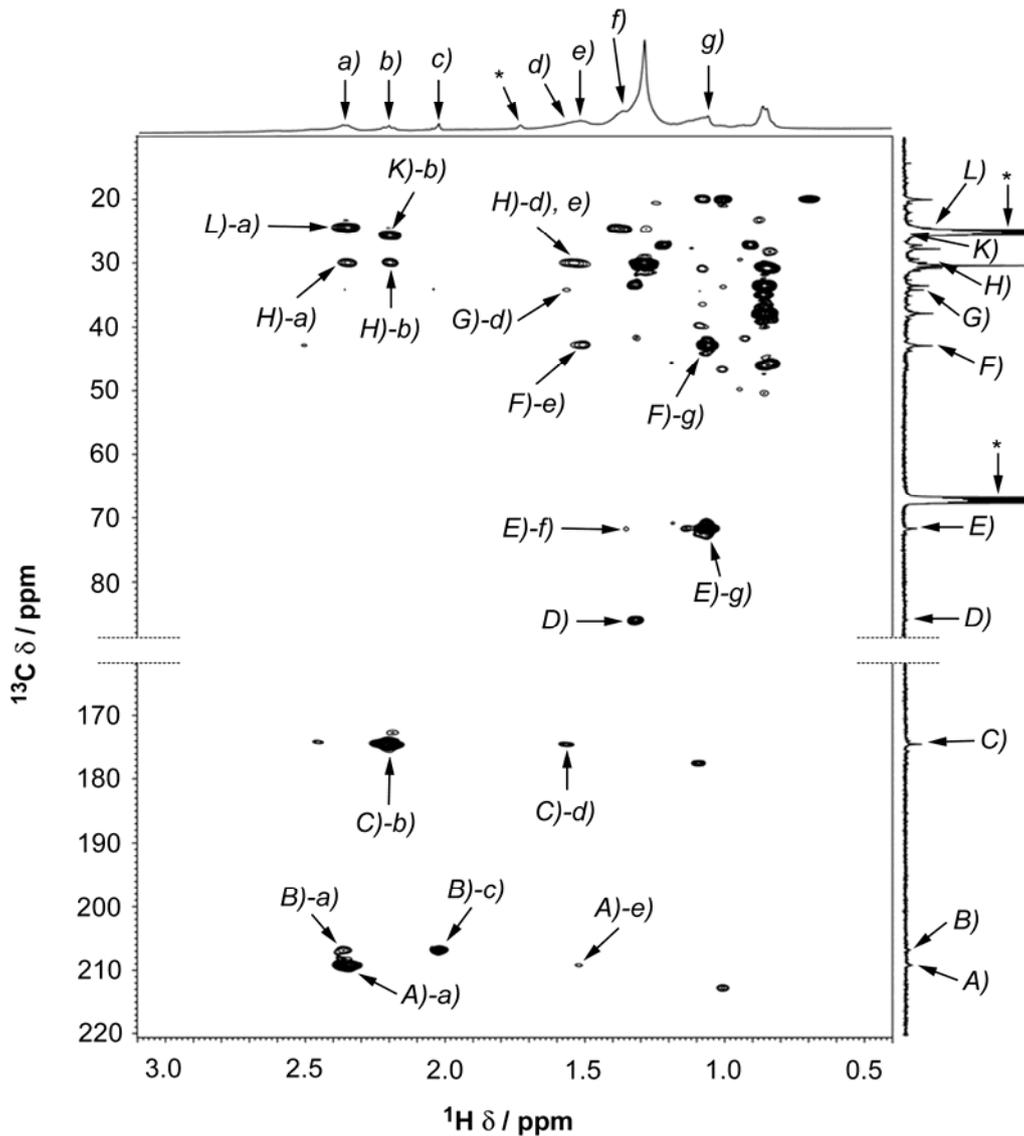


Figure 3-13. ^{13}C - ^1H HMBC spectra for degradation product of EPDM treated with ozone in water. Asterisks in spectra are assigned to solvent as $\text{THF-}d_8$.

$\text{C}=\text{O}$ の炭素 A) は、a) 及び e) と相関している。 $-\text{CH}_2-$ の [L)-e)] と [F)-a)] は連結していることから、A) には F) が結合しており、その隣に L) が結合した構造と決定した。また a)、e) は H) とのクロスシグナルがそれぞれ観測されたことから、H) は L) と結合している。したがって、Figure 3-14 (1) のケトンと帰属できる。A) より高磁場側の $\text{C}=\text{O}$ の炭素 B) は a) 及び c) とのクロスシグナルが観測されたことから、B) は $-\text{CH}_3$ の [I)-c)] と $-\text{CH}_2-$ の [F)-a)] が結合した Figure 3-14 (2) のケトンと帰属できる。 $-\text{COOH}$ の炭素 C) は b) 及び d) と相関した。 $-\text{CH}_2-$ の [G)-b)] と [K)-d)] は連結していることから、C) には低磁場側の G) が結合しており、その隣に K) が結合した構造と決定できる。また b)、d) は H) とのクロスシグナルが観測されることから、H) は K) と結合してい

る。したがって、C)周辺の構造は Figure 3-13 (3)のカルボン酸と帰属できる。-OOHの隣接炭素 D)は 1.29 ppm とのクロスシグナルが観測された。1.29 ppm は原料ポリマーの β^+ -CH₂と同位置であること、D)は-CH₃に該当するシグナルとのクロスシグナルが認められないことから、-OOH 周辺の構造は Figure 3-14 (4a)の可能性もある。ただし、D)と-CH₃のクロスシグナルは、元々D)の濃度が低いために検出されなかった可能性がある。また、前述したように D)が 4 級炭素の可能性もある。したがって、-OOH 周辺の構造は(4b)の可能性もある。-OH の隣接炭素である E)は f)及び、g)と関連した。E)は 4 級炭素であること、COSY スペクトルにおいて f)と g)は関連していないことから、-OH の隣接炭素には-CH₃の[J-g)]と-CH₂-の[F-f)]が結合している。したがって、-OH 周辺の構造は Figure 3-14 (5)の 3 級アルコールと帰属した。

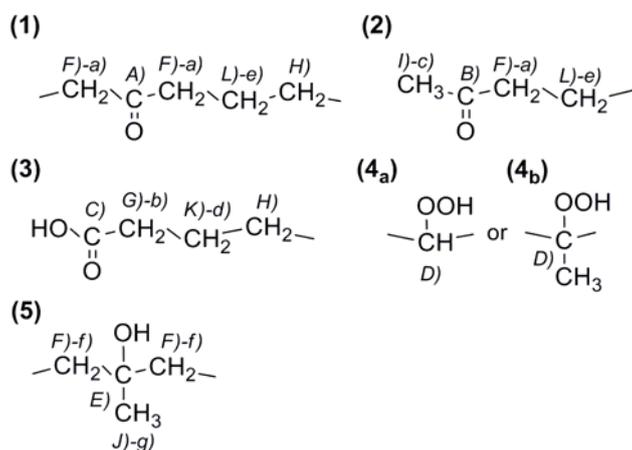


Figure 3-14. Possible chemical structure of degradation product for EPDM treated with ozone in water based on 1D- and 2D-NMR spectroscopy.

3.3.3 EPDM の劣化反応機構

NMR 法により化学構造の特定されたケトン、カルボン酸、3 級アルコール構造はいずれも、これ以上は酸化されにくい構造であるため、さらに主鎖の酸化が進行後も安定構造として残存しやすいと考えられる。他に-OOH も微量検出されたことから、EPDM の劣化はラジカル連鎖反応を経由して進行したことが明らかである。Figure 3-15 は EPDM 劣化生成物の化学構造から推察したオゾン水中における EPDM の劣化反応機構である。•OH が EPDM の直鎖、分岐部に対し、非選択的に反応し、アルキルラジカルを生成する。そのアルキルラジカルは、•OH との反応による-OH の生成、あるいは酸素やオゾンとの反応により主鎖切断を伴いながら、最終的に酸化されにくいケトン、カルボン酸、3 級アルコールを含む化学構造を形成したと考えられる。

3.4 結論

EPDM の劣化因子をオゾン水の pH と EPDM の劣化速度の関係、及びオゾン水処理後の EPDM 表面に生成した官能基に基づき検討した。その結果、オゾン自己分解反応過程で生成される $\bullet\text{OH}$ がポリマーの C-H 結合に作用したと結論付けた。また、オゾン水処理後 EPDM 表面近傍の粘着性物質の NMR スペクトルより、主鎖に結合した酸化劣化に由来するケトン、カルボン酸、3 級アルコール、ヒドロペルオキシドの官能基と、それら周辺の化学構造が特定された。これらの結果より、オゾン水中における EPDM は、主鎖内の C-H が $\bullet\text{OH}$ により水素が引き抜かれてラジカルを生成し、さらにヒドロキシ化や主鎖分解を伴う自動酸化反応が進行する反応機構により劣化が進行すると推察された。

本章で提唱したオゾン水中の EPDM の劣化反応機構は、飽和炭化水素構造の C-H 結合の水素引き抜き反応を起点としている。したがって、オゾン水中では EPDM に限らず飽和炭化水素系高分子においても、本反応機構が成立すると考えられる。

3.5 参考文献

1. Criegee R.: Mechanism of ozonolysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 745 (1975)
2. Kefeli A. A.; Razumovskii S. D.; Zaikov G. Y.: Interaction of polyethylene with ozone. *Polym. Sci. U. S. S. R.*, **13**, 904 (1971)
3. Zaikov G. E.; Rakovsky S. K.: Ozonation of organic & polymer compounds., Smithers Rapra, Chapter 1 (2009)
4. Gottaschalk C.; Libra A. J.; Saupe A.: Ozonation of Water and Waste Water., Wiley-VCH Verlag, P.18 (2010)
5. Staehelin J.; Hoigné J.: Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *J. Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676 (1982)
6. Staehelin J.; Bühler R. E.; Hoigné J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999 (1984)
7. Bühler R. E.; Staehelin J.; Hoigné J.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO₂/O₂⁻ and HO₃/O₃⁻ as intermediates. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560 (1984)
8. Haag W. R.; Yao C. C. D.: Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 1005 (1992)
9. 宗宮功 : オゾンハンドブック、特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編、サンユー書房、P.98 (2004)
10. Mizuno T; Tshuno H.; Yamada H.: Development of ozone self-decomposition model for engineering design. *Ozone-Sci. Eng.*, **29**, 55 (2007)
11. Sotero L. J.; Beltrán J. F.; Benítez J.; Beltrán-Heredia J.: Ozone decomposition in water: Kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 39 (1987)
12. Hoigné J.; Bader H.: The role of hydroxyl radical reactions in ozonation progress in aqueous solutions. *Wat. Res.*, **10**, 377 (1976)
13. Ku Y.; Su W.; Shen Y.: Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3369 (1996)
14. Ute K.; Niimi R.; Hatada K.; Kolbert C. A.: Characterization of ethylene-propylene-diene terpolymers (EPDM) by 750 MHz on-line SEC-NMR. *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, **5**, 47 (1999)
15. Palmas P.; Colsenet R.; Lemarié L.; Sebban M.: Ageing of EPDM elastomers exposed to γ -radiation studied by ¹H broadband and ¹³C high-resolution solid-state NMR. *Polymer*, **44**, 4889 (2003)
16. Cheng H. N.; Schilling F. C.; Bovey F. A.: ¹³C nuclear magnetic resonance observation of the oxidation of polyethylene. *Macromolecules*, **9**, 363 (1976)
17. van der Velden G.: ¹³C NMR study of the nonconjugated diene incorporated in

- ethylene-propylene-diene terpolymers. *Macromolecules*, **16**, 85 (1983)
18. Carman C. J.; Harrington R. A.; Wilkes C. E.: Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ^{13}C NMR. 3. Use of reaction probability model. *Macromolecules*, **10**, 536 (1977)

第 4 章

オゾン水中の残留塩素、**EPDM** に配合したフィラー
が劣化挙動に及ぼす影響

4.1 緒言

前章まではオゾンを純水中に溶解させた系で実験を行った。一方、家庭や病院等の日常的な用途に使用されるオゾン水は、原料水として水道水を用いて作製する 경우가一般的である。水道水には水以外に様々な微量成分が存在し、中でも消毒・殺菌用に添加されている遊離残留塩素は、給水栓の出口濃度を 0.1 mg l^{-1} 以上に保持することが水道法により義務付けられている¹。近年では水環境の悪化に伴い、蛇口において 1 mg l^{-1} 程度の残留塩素が検出される場合もある。この高濃度化した水道水中の残留塩素が、ゴム材料の劣化を引き起こすことが知られている²。水道用ゴムとして多用される EPDM や NBR を、残留塩素を含む水中で処理した結果、ポリマーの酸化劣化とともに、様々な不具合を発生することが報告されている³⁻⁶。したがって、水道水を原料として作製したオゾン水中では、オゾンだけでなく残留塩素もポリマーの劣化因子として作用する可能性があることから、純水を基に製造したオゾン水中とはゴム材料の劣化現象が異なる可能性がある。

また、通常ゴム製品には、ポリマー以外にフィラーや有機添加剤等が配合されている。特にフィラーはゴム材料の増量、補強を目的として多量に添加されていることが多く⁷、代表的なゴム用補強材であるカーボンブラック^{8,9}や、水道用ゴム、自動車タイヤの性能を向上させるシリカ^{10,11}がよく知られている。当然、フィラーはその種類により性質が異なることから、ゴム製品内のフィラー特性は、オゾン水中におけるゴム製品の劣化挙動にも影響すると予想される。

本章では、一般的なオゾン水使用環境において、実用配合のゴム材料に現れる劣化挙動を把握することを目的とし、オゾン水中における残留塩素の共存が EPDM の劣化挙動に及ぼす影響について論じた。また、カーボンブラック、シリカそれぞれを配合した EPDM を、オゾン水及び、残留塩素を含むオゾン水中で処理し、フィラー種と劣化挙動の関係について論じた。

4.2 実験

4.2.1 試料

Table 4-1 は本章で使用した試料の配合である。ポリマーは JSR 製 EP33 (エチレン含有量 52 wt%、ENB 含有量 8.1 wt%、 ML_{1+4} (398 K) = 28) を使用した。試料は純ゴム配合 EPDM (EP-BL)、カーボンブラック配合 EPDM (EP-CB)、シリカ配合 EPDM (EP-Si) の 3 種類を検討した。EP-BL は参照試料として、添加剤を極力含まない配合とした。EP-CB は JIS K 6395:2010 合成ゴム-EPDM-試験方法の標準配合 No.1 を基に配合を決定した。EP-Si は角坂らにより報告された水道用ゴムとして使用されるシリカを含む配合である¹²。各配合の混練りは、硫黄及び加硫促進剤以外の試薬と、ポリマーを密閉式混合機により混合後、さらに 8 インチオープンロールにより残りの試薬とともに混合した。混練りした未架橋ゴムは上島製作所製 FDR VR-3110 により測定した加硫曲線より、トルクの飽和時間を架橋時間として、温度 443 K でプレス成形を行い、 $150 \times 150 \times 2 \text{ mm}^3$ の平板を作製した。この平板を鑄造刃物で打ち抜いた $20 \times 50 \times 2 \text{ mm}^3$ の形状を試料として、4.2.2 節の処理に供した。

Table 4-1. Formulation of rubber compounds and applied cure time.

Ingredients	Amount of compounds / phr		
	EP-BL	EP-CB	EP-Si
polymer	100	100	100
zinc oxide	5.0	5.0	5.0
stearic acid	1.0	1.0	1.0
mineral oil	—	50 ^{*1}	50 ^{*2}
carbon black	—	80 ^{*3}	5.0 ^{*4}
silica ^{*5}	—	—	80
bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide ^{*6}	—	—	8.0
sulfur	1.5	1.5	1.5
vulcanization accelerator ^{*7}	3.0	3.0	3.0
cure time (min)	10	15	30

^{*1}; Diana process oil PW 90 (made by Idemitsu Kosan), ^{*2}; Diana process oil NS 100 (made by Idemitsu Kosan), ^{*3}; HAF carbon black, ASTM designation N330 (made by Asahi Carbon), ^{*4}; MT carbon black, ASTM designation N990 (made by Asahi Carbon), ^{*5}; Nipsil AQ (made by Tosoh Silica), ^{*6}; Si-75 (made by Evonik Degussa GmbH), ^{*7}; NOCCER EP-55 (blend of 2-mercaptobenzothiazole, tetramethylthiuram disulfide, dipentamethylenethiuram tetrasulfide, and tellurium diethyldithiocarbamate) (made by Ouchishinko Chemical Industrial).

4.2.2 処理条件

試料の処理は(1)オゾン水、(2)オゾンと残留塩素の混合水（以下、オゾン/塩素共存水）、(3)残留塩素を含む水（以下、塩素水）中で行った。Figure 4-1 は、本章の試験で使用した処理装置である。試料の劣化を促進する目的で、各処理のオゾン及び残留塩素の濃度は、オゾン水生成装置を水道水に直結した際の一般的な濃度（オゾンは $0.1 \sim 0.2 \text{ mg l}^{-1}$ 、残留塩素は 1 mg l^{-1} 程度を想定¹³⁾ より高い値に設定した。各処理は連続 10 日間行った。

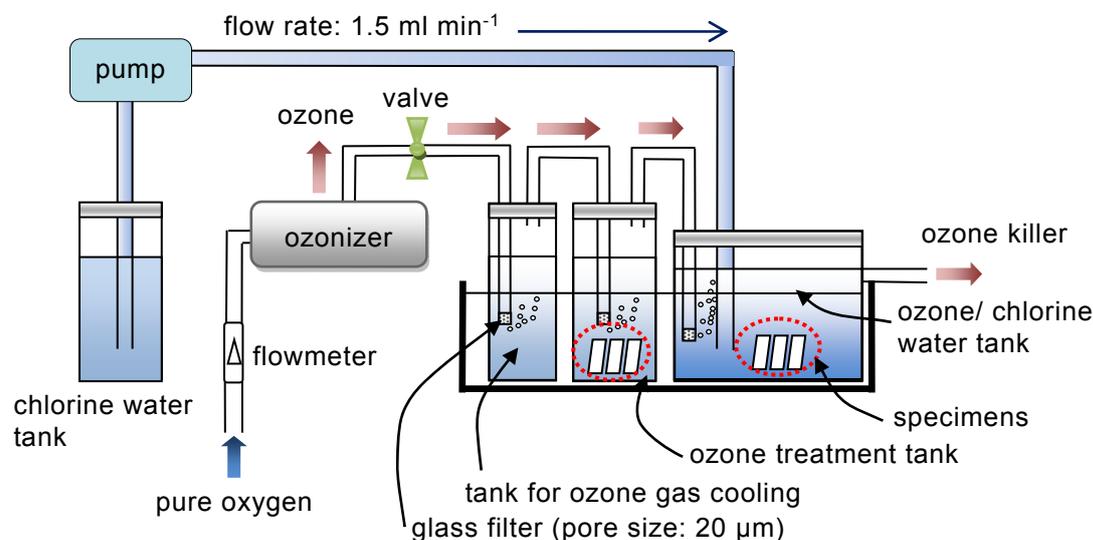


Figure 4-1. Schematic representation of the experimental set-up for treatment with ozone in water or chlorine water.

(1) オゾン水処理条件

原料ガスとして高純度酸素を用い、無声放電式の装置（恵南電機製 LABO オゾン-250）によりオゾンガスを発生させた。オゾンガスを蒸留水の封入したガス洗浄瓶を通過させ、ガラス製フィルター（孔径 $20 \mu\text{m}$ ）により反応容器内のイオン交換水にバブリングしてオゾン水（反応容器内に試料が存在しない場合の C^* が $9 \pm 1 \text{ mg l}^{-1}$ ）とした。溶存オゾン濃度の測定は 1 日おきに実施した。液温は $293 \pm 1 \text{ K}$ に設定した。

(2) オゾン/塩素共存水処理条件

オゾン/塩素共存水は、オゾン水及び塩素水を各々準備し、それらを混合して作製した。オゾン水は(1)と同様に作製した。塩素水は購入したもの（関東化学製）を用いた。塩素水の pH はイオン交換水と水酸化ナトリウムを用いて $\text{pH} = 6 \pm 1$ に

調整し、残留塩素濃度は 100 mg l^{-1} になるまで希釈した。残留塩素濃度の調製はヨウ化カリウム滴定方法により行った。この塩素水を送液ポンプにより流速 1.5 ml min^{-1} でオゾン水に注入して混合した。この流水下のオゾン/塩素共存水中で試料を処理した。液温は $293 \pm 1 \text{ K}$ に設定した。

(3) 塩素水処理条件

(2)と同様に pH、濃度を調製して作製した塩素水を流速 1.5 ml min^{-1} の流速で流した容器内において、試料の処理を行った。液温は $293 \pm 1 \text{ K}$ に設定した。

4.2.3 評価

試料は各処理後、精製水により洗浄し、 $313 \text{ K} \times 24$ 時間の真空乾燥後に各評価に供した。

試料表面の SEM による観察は、日本電子製 JSM-5610 により、加速電圧 10 kV の条件で行った。

ATR FT-IR 法による表面分析は、バイオラッド製 FTS- 6000、UMA-500 により行った。ATR プリズムはゲルマニウム（入射角度： 30° ）を使用した。

SEC による分子量測定は、送液ポンプに日本分光製 PU-980、屈折率検出器に島津製作所製 RID-6A、SEC カラムに 2 本連結した Shodex 製 LF-804 を用いて行った。微量の BHT を溶解した THF を溶離液として使用した。SEC 曲線は、同条件で測定された標準ポリスチレンにより較正曲線を作成して換算した。

電子線マイクロアナライザー（EPMA）による元素の線分析は、島津製作所製 EPMA-1600 により、加速電圧 15 kV 、ビーム電流 $0.06 \mu\text{A}$ 、ビーム径 $1 \mu\text{m}$ で行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 オゾン水中の塩素共存が劣化に及ぼす影響

オゾン水、オゾン/塩素共存水処理後の EP-BL 表面には、第 2 章においてオゾン水処理した純ゴム配合の EPDM と同様に、粘着状物質が生成した。したがって、オゾン水使用環境の EPDM 表面近傍では、塩素の有無によらず、ポリマーが分解すると考えられる。オゾン水中に共存する塩素が、EPDM 表面の化学構造に及ぼす影響を調べるため、オゾン水、オゾン/塩素共存水、塩素水中の各条件で処理した EP-BL 表面の ATR FT-IR 測定を行った。Figure 4-2 は未処理と (a) オゾン水処理後、(b) オゾン/塩素共存水処理後、(c) 塩素水処理後 EP-BL 表面の ATR FT-IR スペクトルである。オゾン水、オゾン/塩素共存水処理後表面の ATR FT-IR スペクトルはともに、 $3700\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ の OH 伸縮振動、 1720 cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動由来と考えられる吸収ピークが出現したことから、酸化が進行していることが明らかである。一方、塩素水処理後 EP-BL 表面のスペクトルは、未処理時からの変化は僅かであった。したがって、本実験条件において EP-BL 表面の酸化は、 100 mg l^{-1} の塩素水中より、 $9\pm 1\text{ mg l}^{-1}$ のオゾン水中の方が顕著であると結論できる。第 1 章 Table 1-1 に示したように、オゾンや $\cdot\text{OH}$ は、次亜塩素酸や塩素と比較して酸化力が極めて強いこと、 $\cdot\text{OH}$ の化学構造への反応選択性が低いことが、表面酸化度合の差異に寄与したと考えられる。

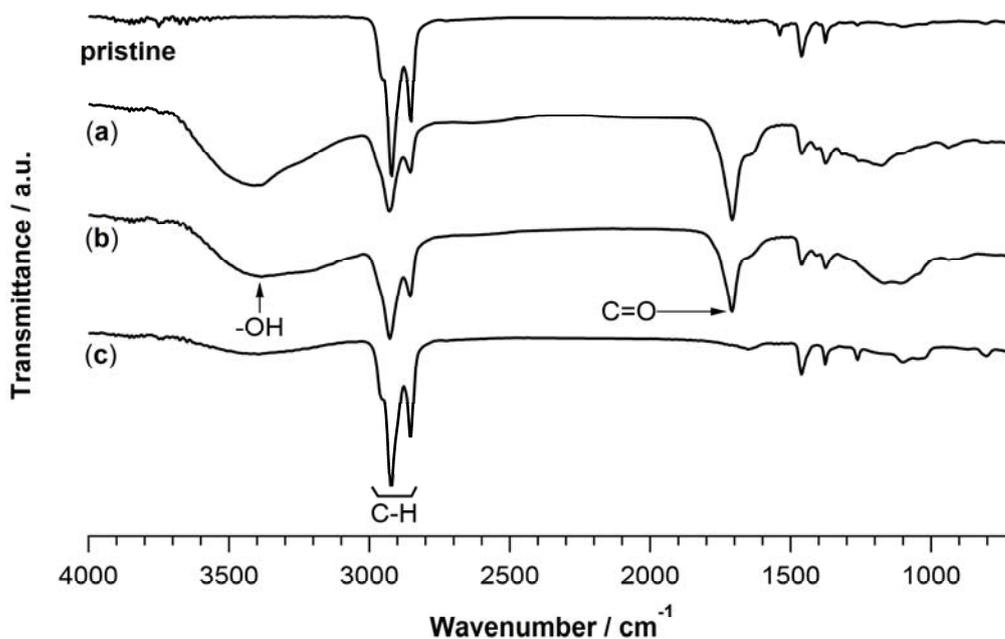


Figure 4-2. ATR FT-IR spectra for pristine EP-BL surface and that surface treated with (a) ozone in water, (b) ozone in chlorine water, and (c) chlorine water.

オゾン水およびオゾン/塩素共存水処理後の EP-BL 表面の ATR FT-IR スペクトルより、オゾン水中の塩素有無によらず、処理後表面はともに顕著に酸化が進行することが判明した。ただし、両表面の ATR FT-IR スペクトルは類似していたことから、オゾン水中の塩素共存が EPDM の劣化挙動に及ぼす影響に関する知見は得られなかった。そこで次に、オゾン水中の塩素有無により、EPDM の分解度合いに差異を生じるかを検討した。未処理とオゾン水、オゾン/塩素共存水処理後の同形状（同表面積）の EP-BL に対し、THF によるソックスレー抽出を行い、分解物を含む抽出物の SEC 測定を行った。Figure 4-3 は(a) オゾン水処理、(b) オゾン/塩素共存水処理後および(c) 未処理の EP-BL における THF 抽出物の SEC 曲線である。未処理 EP-BL の THF 抽出物は、試料中に含まれる未架橋の低分子量ポリマーならびに添加剤由来成分と考えられる。オゾン水、オゾン/塩素共存水処理後 EP-BL の THF 抽出物には、未処理 EP-BL では観測されない $10^3 \sim 10^5$ オーダーの分子量成分が存在した。これらは、EP-BL 由来の劣化成分由来と考えられる。さらに、オゾン水およびオゾン/塩素共存水処理後 EP-BL の THF 抽出物の SEC 曲線を比較すると、検出された分子量範囲に差異は認められなかったが、オゾン/塩素共存水処理後 EP-BL の方が強い検出強度を示した。この結果は、オゾン水中に塩素が共存した方が、EP-BL 表面の分解が進行しやすいことを示唆している。

オゾン/塩素共存水中の方が、オゾン水単独の場合より EPDM の分解度合いが顕著

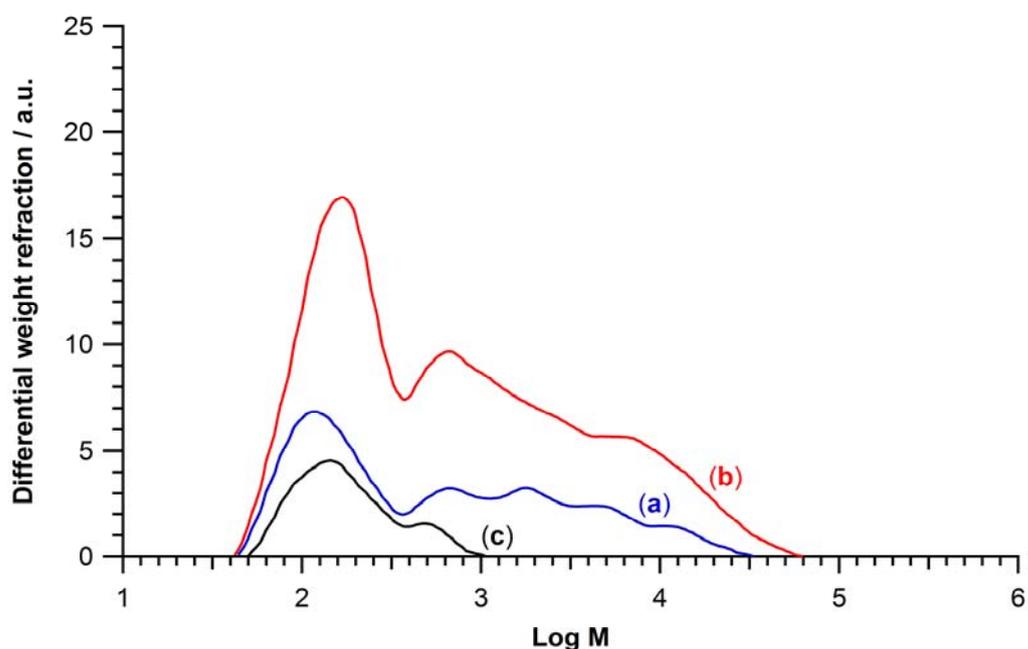


Figure 4-3. Molecular weight distribution of decomposed products from EP-BL with (a) ozone in water and (b) ozone in chlorine water. The SEC curve for (c) pristine EP-BL is also shown as a reference.

であった原因の一つとして、EP-BL 表面の親水化が、ゴム内部への塩素の浸透や、ポリマーと塩素の反応に影響することが挙げられる。Figure 4-4 は、EPMA 分析により得られた(a) 塩素水処理後と(b) オゾン/塩素共存水処理後の EP-BL の表面から深さ方向における炭素 (C) と塩素 (Cl) の元素分布状態である。残留塩素を含む水中で処理した EPDM 分子鎖には塩素が結合することから³、精製水による洗浄後の EP-BL 断面から検出された塩素は、EPDM と結合した塩素に対応すると考えられる。オゾン/塩素共存水処理後及び、塩素水処理後 EP-BL から検出された塩素について試料表面からの検出深さ範囲はそれぞれ、約 50 μm 、約 30 μm であった。塩素水処理を実施した EP-BL は、塩素の浸透度合が浅く、酸化も同程度の深さ領域までしか進行しないと考えられる。一方、オゾン/塩素共存水後 EP-BL では、強い酸化力を有するオゾン水処理により表面近傍が親水化したことで、水やオゾンとともに、塩素も内部深くに輸送される。その結果、オゾン水による酸化と併せて、塩素による酸化も深くまで進行したと推察される。また、オゾン水処理により EPDM 分子鎖にラジカル等の活性化状態が誘起されたことで、比較的酸化力の弱い塩素とも酸化反応を起こしたと推察される。

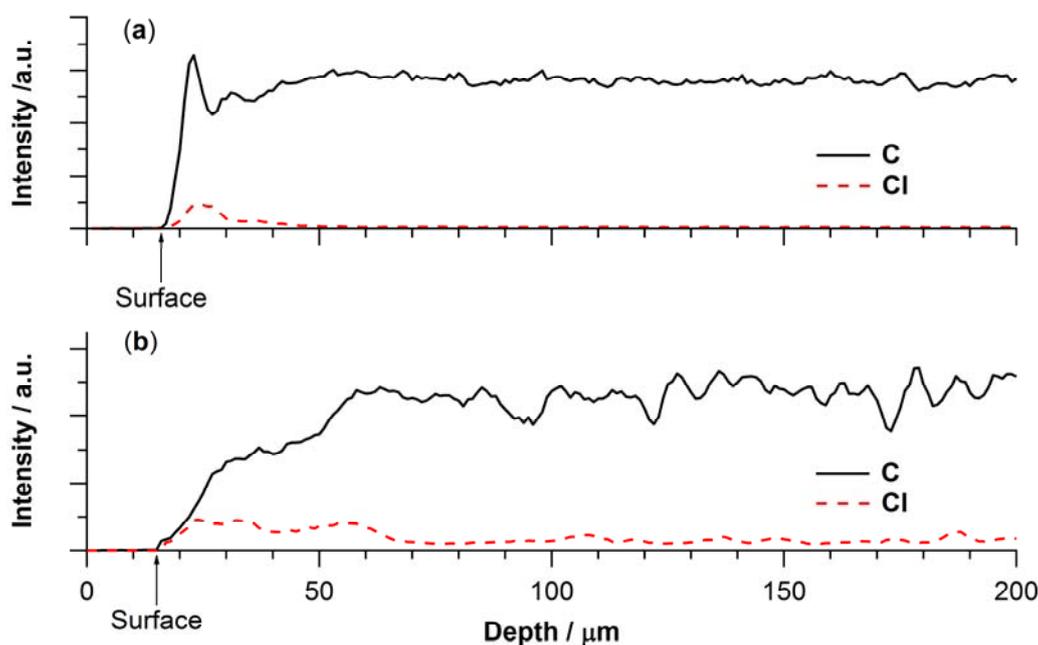


Figure 4-4. Depth profiles of C and Cl in EP-BL treated with (a) chlorine water and (b) ozone in chlorine water.

4.3.2 配合したフィラー種が劣化挙動に及ぼす影響

EP-CB をオゾン水またはオゾン/塩素共存水中それぞれで処理した際、処理開始から 24 時間以内に容器内の水が黒く濁る現象、いわゆる墨汁現象の発生が目視に

より観測された。ここで、墨汁現象とは、水道水中の残留塩素によりカーボンブラック配合ゴム製品が劣化し、その劣化した一部が液中に流出することにより水道水が黒く変化する現象である¹⁴。ただし、EP-CB を本試験条件で 10 日間塩素水のみで処理した場合には、墨汁現象は観測されなかった。したがって、EP-CB をオゾン水またはオゾン/塩素共存水処理を行った際に認められた墨汁現象は、主にオゾン水の作用によりカーボンブラックを多量に含む EPDM の劣化に起因して、

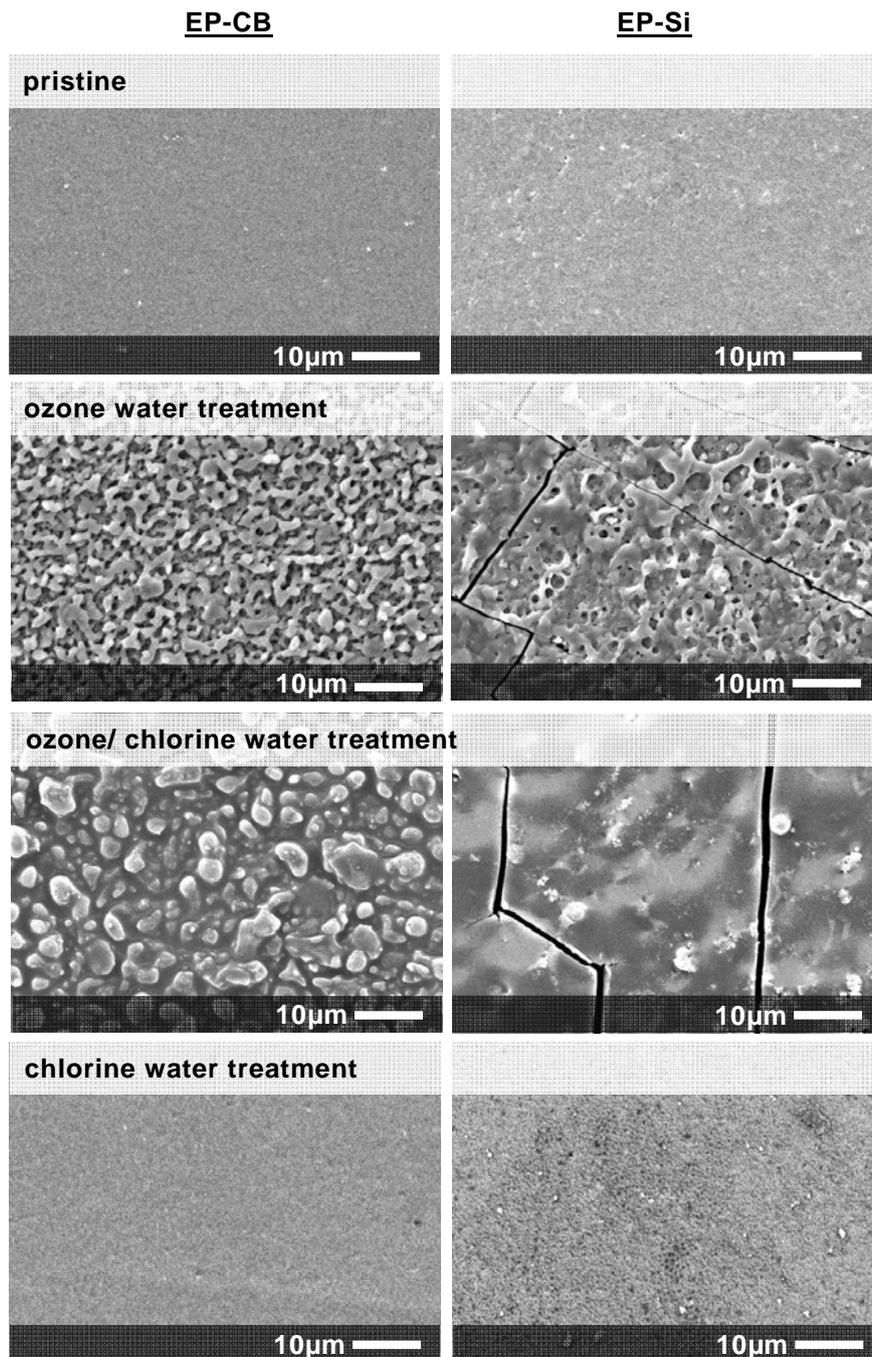


Figure 4-5. SEM images of EP-CB and EP-Si surfaces.

発現したと考えられる。一方、EP-Si では、表面に粘着性物質が生成したが、墨汁現象は観測されなかった。

Figure 4-5 は未処理、オゾン水、オゾン/塩素共存水、塩素水処理後の EP-CB、EP-Si 表面の SEM 像である。塩素水処理後 EP-CB、EP-Si 表面は、未処理時と変わらず平坦な形態であったのに対し、オゾン水やオゾン/塩素共存水処理後の EP-CB、EP-Si 表面は、荒れた形態に変化していた。第 2 章の純ゴム配合 EPDM のオゾン水処理後表面は、穏やかな高低のある形態であったことから、EP-CB 及び、EP-Si 表面の形態変化はフィラーの存在が寄与したと考えられる。

次に、オゾン水、オゾン/塩素共存水処理後の EP-CB と EP-Si 表面の化学構造変化を比較するため、各表面の ATR FT-IR 測定を行った。Figure 4-6 は EP-CB 表面の未処理、(a) オゾン水処理後、(b) オゾン/塩素共存水処理後と、EP-Si の未処理、(c) オゾン水処理後、(d) オゾン/塩素共存水処理後の ATR FT-IR スペクトルである。オゾン水処理後、オゾン/塩素共存水処理後の EP-CB、EP-Si 表面のスペクトルが

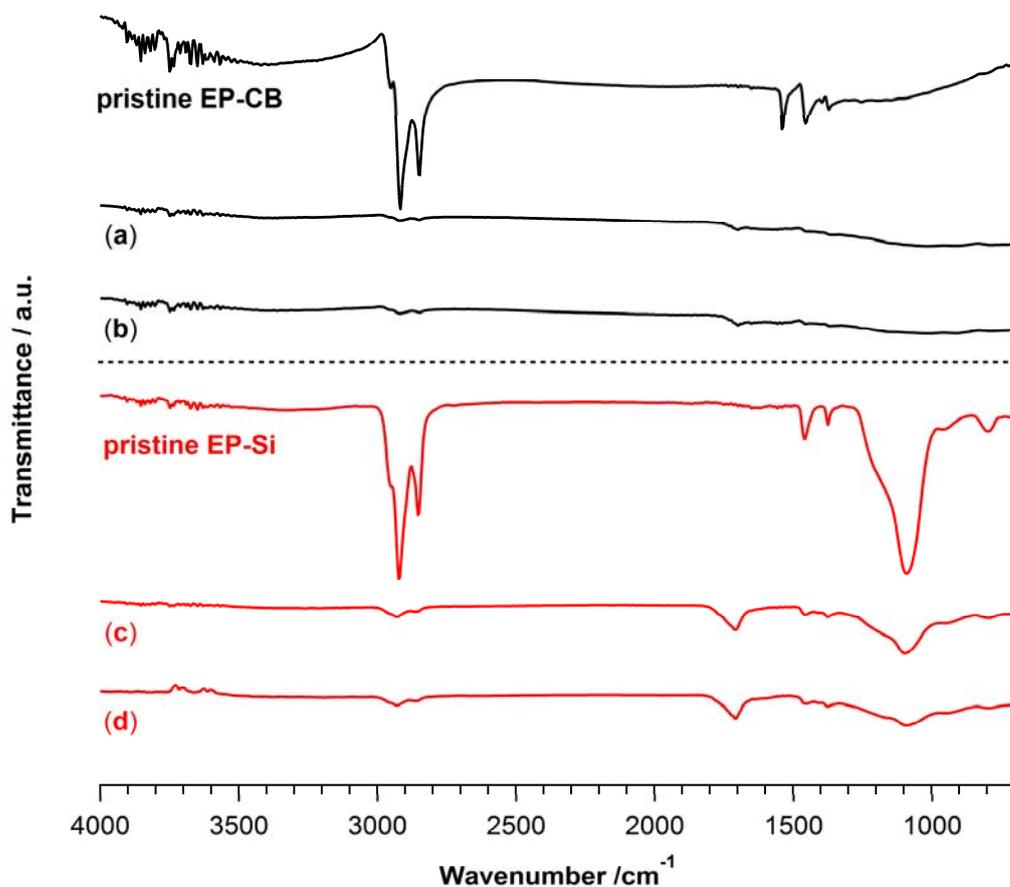


Figure 4-6. ATR FT-IR spectra of EP-CB treated with (a) ozone in water and (b) ozone in chlorine water and EP-Si treated with (c) ozone in water and (d) ozone in chlorine water. The data for pristine EP-CB and EP-Si are also shown.

らとともに、ポリマー、軟化剤の炭化水素結合に由来する $2900\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の CH 伸縮振動、 1470 cm^{-1} 、 1360 cm^{-1} 付近の CH 変角振動の吸収ピークが減少し、ほとんど検出されなかった。これは、EP-CB、EP-Si 表面近傍の ATR FT-IR の検出可能な深さ領域に、有機化合物がほとんど存在しないことを意味している。

EP-CB と EP-Si をオゾン/塩素共存水中に処理した場合、塩素の検出深さに差異を生じるかどうかについて調査した。Figure 4-7 は、EPMA 分析により得られたオゾン/塩素共存水処理後の(a) EP-CB と (b) EP-Si の表面から深さ方向における炭素と塩素の分布状態である。EP-CB は EP-BL と同様の深さまで塩素が検出され、塩素の検出深さに相当する深さでの炭素の割合も減少していた。以前、吉川、光橋らは塩素水中の EPDM や NBR 内のカーボンブラック表面の極性基が、水分子を吸着するとともに塩素を誘引しやすく、試料内部方向への劣化も進行しやすいことを報告している^{3,5}。したがって、オゾン/塩素共存水処理後 EP-CB は、カーボンブラックが存在しても、深い領域までオゾンや塩素が浸透し、ポリマーの分解が進行したと考えられる。また、カーボンブラック自身もオゾンと反応することが知られており¹⁵、カーボンブラックと類似した炭素化合物の活性炭は、オゾン分解剤として利用され、式(1)に示すようにオゾンと反応して二酸化炭素と酸素へ変化し、固体の炭素が消失する¹⁶。



実際、オゾン水中でカーボンブラック粉末を不均一系で処理した結果、処理時間

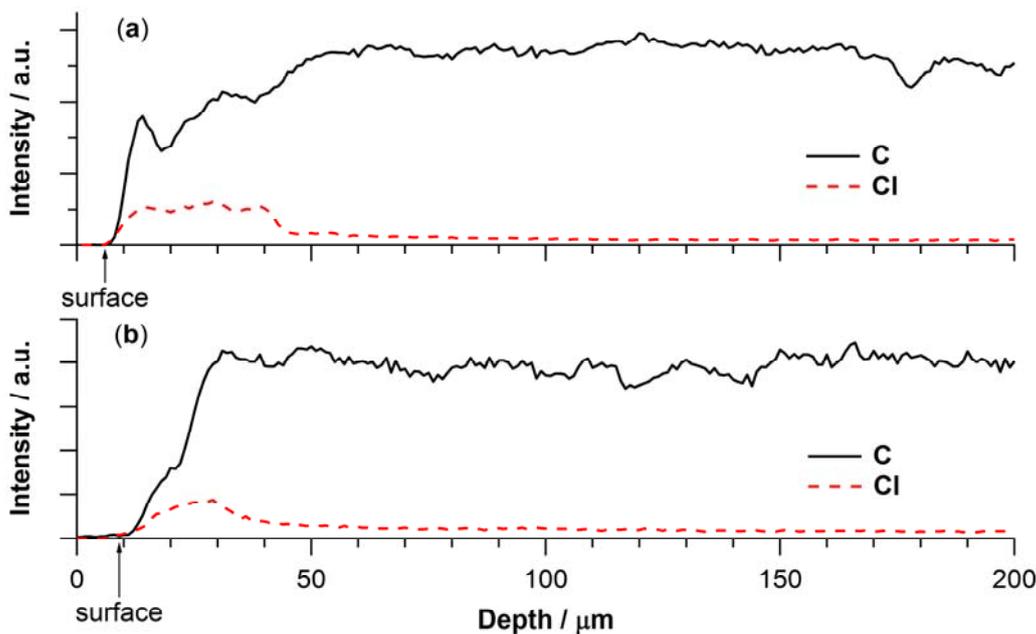


Figure 4-7. Depth profiles of C and Cl in (a) EP-CB and (b) EP-Si after treatment with ozone in chlorine water.

の経過に伴い、カーボンブラックが溶解または均一に分散して水が黒く変化した。さらに処理を続けると、水中の黒色が徐々に脱色していく現象が認められた。したがって、EP-CB に配合したカーボンブラックも水中のオゾンや $\cdot\text{OH}$ により分解が進行している可能性が極めて高い。

一方、EP-Si の塩素の検出深さは、EP-CB に比べて浅いことから、劣化深さ領域が EP-CB より浅いと推察される。ゴム内部への水の浸透しやすさを考慮すると、シリカは粒子表面に極性を有するシラノール基が存在することから、EP-CB より EP-Si の方が水とともに深くオゾンや塩素が浸透しやすいと予想したが、実際にはその逆であった。その原因として、シリカの構造はオゾンに対し化学的に安定な石英 (SiO_2) と類似しており、ゴム内に分散したシリカが試料内部へのオゾンや塩素の浸入を物理的に妨げることが推察される。また他の原因として、シリカの表面シラノール基が親水化したポリマーを強く吸着、保持したことで、表面近傍のポリマーの親水化から分解、溶出へ至る過程を抑制することが推察される。ただし、ここで推察した原因はシリカの一般的な特徴のみを考慮したものであるため、シリカの分散性、表面シラノール基とポリマー、オゾン、塩素の吸着等の影響を更に詳細に検討する必要がある。

4.4 結論

残留塩素を含むオゾン水処理後の EPDM は、オゾン水処理後 EPDM と同様のマクロな損傷が発現した。ただし、残留塩素を含むオゾン水中で処理した EPDM の方が、オゾン水中で処理した場合に比べ、表面近傍の分子鎖切断が進行していた。この差異の理由として、オゾン水により EPDM 表面近傍が親水化されたことで、酸化力を有する残留塩素が EPDM 内部に浸透しやすくなったこと、EPDM 分子鎖がラジカル等の活性化状態に誘起され、酸化力の弱い塩素との反応も生じやすくなったことが考えられた。したがって、水道水を原料とするオゾン水で曝露されたゴム材料の劣化評価には、残留塩素の共存による影響も考慮する必要がある。

カーボンプラック配合 EPDM をオゾン水処理した際、シリカ配合では認められない墨汁現象が発現した。また、残留塩素を含むオゾン水中で処理したシリカ配合 EPDM は、同様に処理したカーボンプラック配合 EPDM より、劣化深さが浅いと推察された。これらの結果は、ゴム材料に配合されたフィラーが、そのゴム材料のオゾン水中における劣化挙動に強く影響を及ぼすことを示唆している。今後、フィラー特性とオゾン水に対する振る舞いの関係を調査することで、オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動解析への活用や、ゴム製品の耐オゾン水性の改善に応用できる可能性がある。

4.5 参考文献

1. 厚生労働省、水道法施行規則 第 17 条 (平成 23 年 3 月)、
<http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S32/S32F03601000045.html>
2. 大武義人：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、P.195 (2005)
3. 吉川治彦、中村勉、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、**75**, 313 (2002)
4. 吉川治彦、中村勉、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 (その II)、日本ゴム協会誌、**76**, 9 (2003)
5. 光橋義陽、畠山潤、大武義人、古川睦久：水道水残留塩素に侵される NBR の劣化メカニズム、日本ゴム協会誌、**77**, 301 (2004)
6. 光橋義陽、畠山潤、大武義人、古川睦久：高濃度残留塩素水による NBR の劣化現象とその劣化メカニズム、日本ゴム協会誌、**78**, 98 (2005)
7. 相馬勲：ゴム工業便覧 (第 4 版)、日本ゴム協会編、日本ゴム協会、P.491 (1994)
8. 八木聖一：カーボンブラック、日本ゴム協会誌、**82**, 55 (2009)
9. 浅井邦彦：カーボンブラック開発の動向：日本ゴム協会誌、**78**, 200 (2005)
10. 芥川恵造、小澤洋一、山田浩、濱田達郎：タイヤ技術の動向、日本ゴム協会誌、**80**, 394 (2007)
11. 大竹宙希：特開 2007-211162 (2007)
12. 角坂昭忠、中村勉、大武義人、田上朝朗、近藤寛朗、近藤武志、宮川龍次：特開 2005-343942 (2005)
13. 細川俊介：オゾンによる快適健康な生活、電気学会誌、**114**, 656 (1994)
14. 大武義人、古川睦久：水道水による EPDM の破壊、工業材料、**50**, 92 (1997)
15. Sutherland I.; Sheng, E.; Bradley R. H.; Freakley P. K.: Effects of ozone oxidation on carbon black surfaces. *J. Mat. Sci.*, **31**, 5651 (1996)
16. 杉光英俊：オゾンの基礎と応用、光琳、P.277 (1996)

第 5 章

オゾン水中におけるフッ素ゴムの耐久性評価

5.1 緒言

前章まで、オゾン水中で浸漬処理した EPDM の劣化現象とその反応機構を検討した。その結果、EPDM の主鎖が酸化・切断されることで、その表面に粘着力を有する液状物質が生成することを明らかにした。また、EPDM 製品はその配合次第では、オゾン水処理開始後まもなく、深刻なゴム製品の不具合である墨汁現象を引き起こした。したがって、オゾン水中に常時曝露する環境下では、EPDM 製品の使用を回避することが望ましいと考えられた。

第 3 章に示した EPDM の劣化反応機構を考慮すると、主鎖構造のほとんどが炭化水素で構成されるゴム材料は、オゾン水中において劣化が顕著に進行すると予測される。オゾン水中で使用するゴム材料の必要条件として、主鎖がオゾンに対して高い耐性を有することが挙げられる。

本章では、耐オゾン性に優れ、数多くのゴム種の中でも化学安定性の最も高いフッ素ゴム (FKM) に着目した^{1,2}。しかしながらオゾン水中における FKM のキャラクターゼーションに関する報告は皆無であり、このため、オゾン水中における FKM の耐久性も検討されていない。

FKM には主鎖構造の異なる様々な種類が存在するが、ポリ (フッ化ビニリデン (VDF) -ヘキサフルオロプロピレン (HFP) -テトラフルオロエチレン (TFE)) (poly(VDF/HFP/TFE)) 等の VDF 系 FKM が汎用的に用いられる^{3,4}。ここではオゾン水中における過酸化物架橋 poly(VDF/HFP/TFE)の耐久性について検討した。

5.2. 実験

5.2.1 試料

Table 5-1 は本章で使用した試料 (FKM-a) の配合表である。poly(VDF/HFP/TFE) は Solvay Solexis 製 Tecnoflon P757 (フッ素含有量 67 wt%, $ML_{1+10}(121^\circ\text{C}) = 44$) を用いた。Figure 5-1 は poly(VDF/HFP/TFE) の ^{19}F 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルである。 ^{19}F NMR 測定⁵に基づき評価した poly(VDF/HFP/TFE) のモノマー組成比 (mol%) は 69:19:12 であった。

Table 5-1. Formulation of rubber compound.

Ingredients	Amount (phr)
polymer	100
2,5-dimethyl-2,5-di(<i>tert</i> -butylperoxy)hexane	3.75
triallyl isocyanurate (TAIC)	2

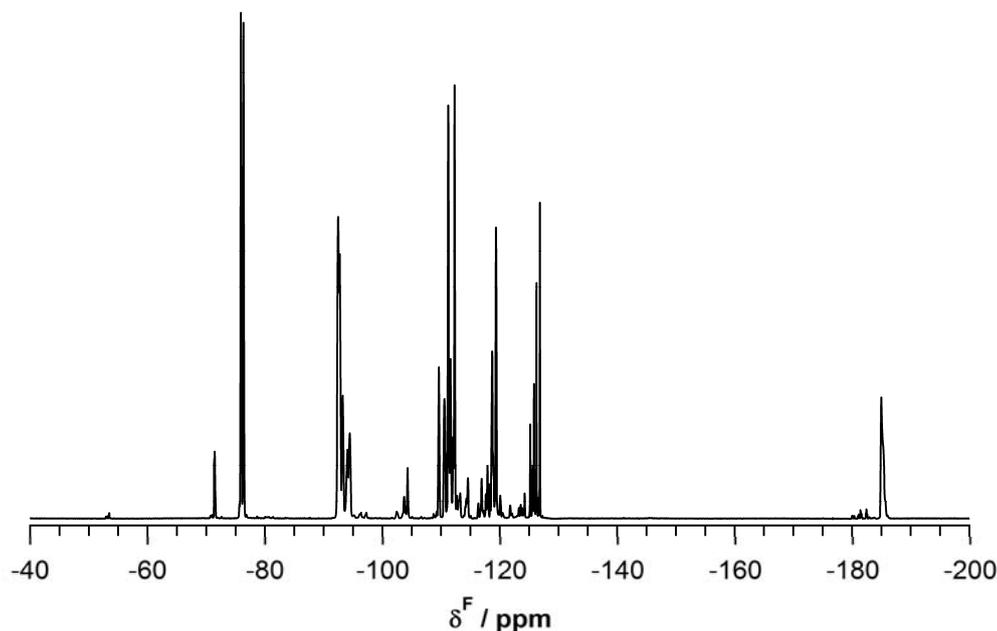


Figure 5-1. ^{19}F NMR spectrum of poly(VDF/HFP/TFE) used.

FKM-a の成形は過酸化剤架橋により行った。一般的な VDF 系 FKM の架橋法 (ポリアミン、ポリオール) で作製した場合、水中の使用時において受酸剤の潮解性が問題となる可能性がある⁶。一方、過酸化剤架橋法では受酸剤を使用しないため、耐水性に及ぼす影響は小さい。架橋剤には、2,5-ジメチル-2,5-ジ (*tert*-ブチルパーオキシ) ヘキサン (日油製) を、共架橋剤にはトリアリルイソシアヌレート (TAIC)

(日本化成製)を使用した。8 インチオープンロールにより混練りして得られた未架橋ゴムを 443 K×5 分間プレス成形し、厚さ約 1 mm の架橋ゴムシートを作製した。その後、熱老化処理槽内で 503 K×4 時間の二次架橋を行い、313 K×48 時間、減圧下で乾燥した。架橋ゴムシートは 20×20×1 mm³ の平板に切り抜き、本実験の試料とした。Figure 5-2 は作製した試料の poly(VDF/HFP/TFE)主鎖と TAIC 由来（成形時に生成すると考えられる架橋点及び、TAIC 同士の重合体）の化学構造である。

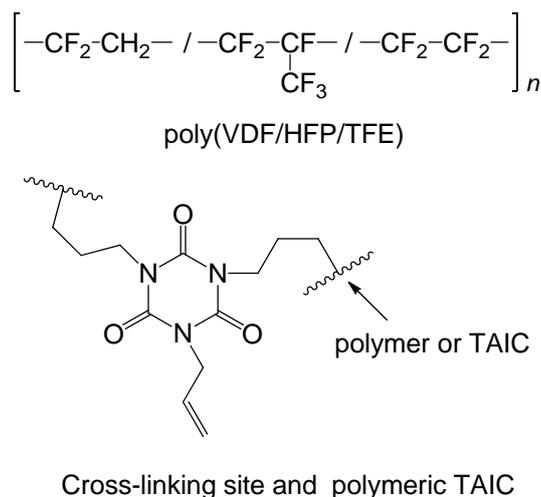


Figure 5-2. Chemical structure of main chain, cross-linking site, and polymeric TAIC in FKM-a.

5.2.2 トリアリルイソシアヌレート (TAIC) の重合

TAIC と 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬製）を、ベンゼンに溶解して脱気封管し、80°C で重合反応を行った。24 時間後、固化したベンゼン溶液を乳鉢で細かく粉碎後、大量のメタノール中で洗浄することでポリマーを精製した。

5.2.3 オゾン水処理条件

FKM-a のオゾン水処理は、第 2 章の Figure 2-2 に示した装置を用い、装置内のガラスフィルターのみ孔径 5~10 μm に変更した。オゾン水処理槽は、水量 1.0 l、水温 293 K に設定し、800 回転/分で攪拌、混合した。FKM-a 未処理時の容器内の水中 C*は、FKM-a 未処理時の場合、5.5 mg l⁻¹であった。オゾン水処理後の試料はイオン交換水で洗浄後、313 K×24 時間で減圧乾燥させ、各評価に供した。

5.2.4 評価

¹⁹F NMR 測定は日本電子製 JNM-ECX400 を用い、観測周波数は 376 MHz とした。溶媒には重水素化アセトンを用いた。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は日本電子製 JSM-5610 を用い、加速電圧 10 kV、

2000 倍の条件で行った。

試料表面の粘着力は、直径 4.8 mm のステンレス (SUS304) 製円筒プローブを 1 N の荷重で試料表面に 30 秒間接触させた後、鉛直上向きにはく離させた際の荷重を接触面積で除することで求めた。測定には TA インスツルメンツ製 RSA-III を用いた。剥離速度は 1 mm min⁻¹ とした。

試料表面の弾性率はアサイラムテクノロジー製走査型プローブ顕微鏡 (SPM, MFP-3D-SA-J+SRC2) を用い評価した。曲率半径約 7 nm のオリンパス製シリコン探針を用いフォースディスタンスカーブ測定を行った。カンチレバーのバネ定数 (k) は 9 N m⁻¹ であった。また、カンチレバーの押し込み及び引き込み速度は 100 nm s⁻¹ とした。試料表面のヤング率 (E_{sur}) (弾性率) は、フォースディスタンスカーブに式(1)に示す Hertz モデルを適用することで求めた^{7,8}。

$$z - z_0 = d - d_0 + \sqrt{\frac{k(d - d_0)}{\frac{\pi}{2} E_{sur} (1 - \nu_1^2) \tan \alpha}} \quad (1)$$

ここで、 z はピエゾスキャナーの押し込み深さ、 z_0 は試料に接触した位置のピエゾ高さ、 d 、 d_0 はピエゾが z 、 z_0 位置におけるカンチレバーのたわみ、 ν_1 は試料のポアソン比 (0.5 として計算)、 α は探針先端の 1/2 角度 (17.5°) である。

FT-IR 測定は、ATR、顕微透過法ともにバイオ・ラッドラボラトリーズ製 FTS-6000 及び UMA-500 により行った。ATR 法のプリズムにはゲルマニウム結晶 (入射角度 30°) を用いた。

水中の全有機炭素 (TOC) 測定は島津製作所製 TOC-V CPH/CPN analyzer により行った。

SEC 測定は、カラムに昭和電工製 Shodex KF-806M を 2 本連結し、溶離液に微量のジブチルヒドロキシトルエンを溶解したテトラヒドロフラン (THF) を用いた。送液ポンプは日本分光製 PU-980、示差屈折計は昭和電工製 Shodex RI-101 を用いた。

5.3 結果と考察

5.3.1 FKM-a の外観及び表面物性変化

第2章において、オゾン水処理した EPDM は、表面近傍の分子鎖が酸化、分解したため、表面粘着力が著しく上昇した。ここでも同様に、オゾン水処理後 FKM-a 表面の粘着力を評価した。Figure 5-3 は FKM-a 表面の粘着力とオゾン水処理時間の関係である。比較のため、図には EPDM 表面の粘着力変化も示している。FKM-a 表面の粘着力は処理時間の経過とともに徐々に上昇し、 1.8×10^5 Pa でほぼ一定となった。粘着力の上昇は、EPDM と比較して小さいが、FKM-a 表面がオゾン水処理によって変性したことを意味している。一方で、FKM-a は EPDM よりも長期間処理したにも関わらず、試料表面に粘着力を発生させるような液状物質は観察されなかった。そこで、オゾン水処理後 FKM-a 表面の形態を更に調査するため、SEM 観察を行った。

Figure 5-4 は未処理及び 56 日間オゾン水処理を行った FKM-a 表面の SEM 像である。オゾン水処理後の FKM-a 表面は亀裂等もなく平滑であり、処理前後でその形態に有意差は認められなかった。したがって、オゾン水処理による FKM-a 表面の粘着力上昇は、EPDM で認められたような液状物質の発生等、マクロな形態変化に起因するものではないと考えられる。

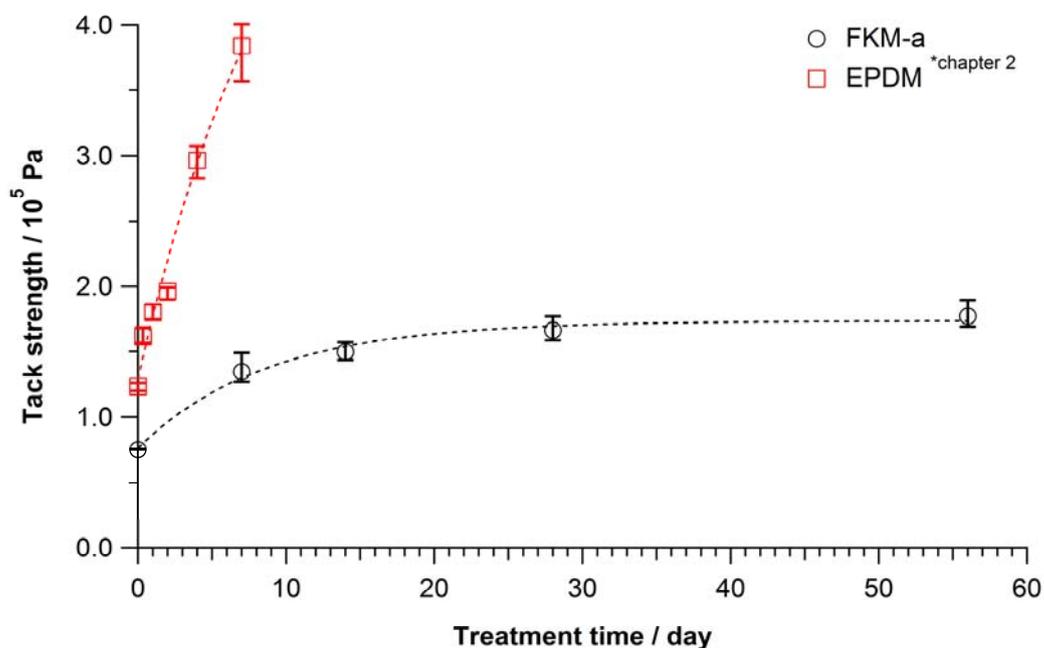


Figure 5-3. Tack strength of FKM-a and that of EPDM ^{*chapter 2} as a function of ozone treatment time.

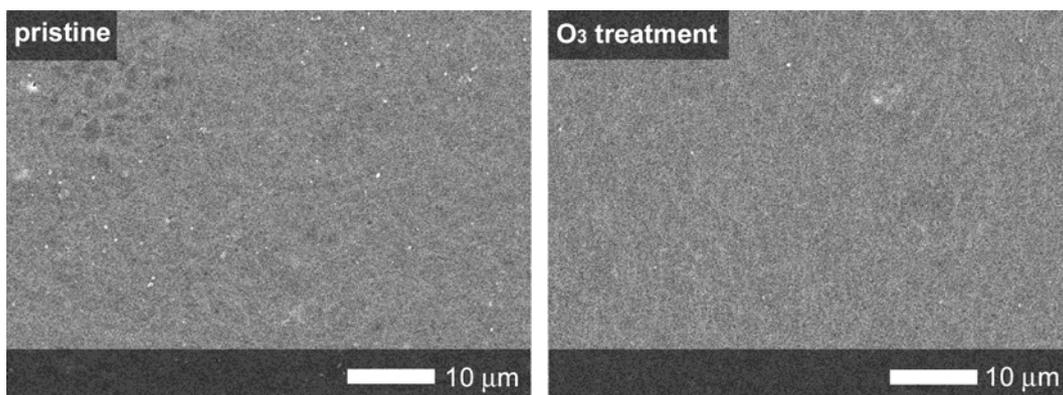


Figure 5-4. SEM images of FKM-a surface.

オゾン水処理に伴う FKM-a 表面の更なる物性変化を検討した。Figure 5-5 は(a) 未処理及び(b) 56 日間オゾン水処理後における FKM-a 表面のフォースディスタンスカーブである。黒およびグレーの実線はそれぞれ、押し込みおよび引き離しに対応する。また、水平に示した破線より上向は斥力、下向は引力領域を示している。両試料表面の押し込みカーブを比較したところ、オゾン水処理後の傾きの方が小さかった。古典的な Hertz 弾性理論に基づき表面領域におけるヤング率 (E_{sur}) を算出し、オゾン水処理時間との関係をプロットした。Figure 5-6 上段はその結果である。処理時間の経過とともに FKM-a の E_{sur} は減少した。また、引き離し過程における最大引力、すなわち、凝着力 (F_{ad}) はオゾン水処理後の方が大きかった。

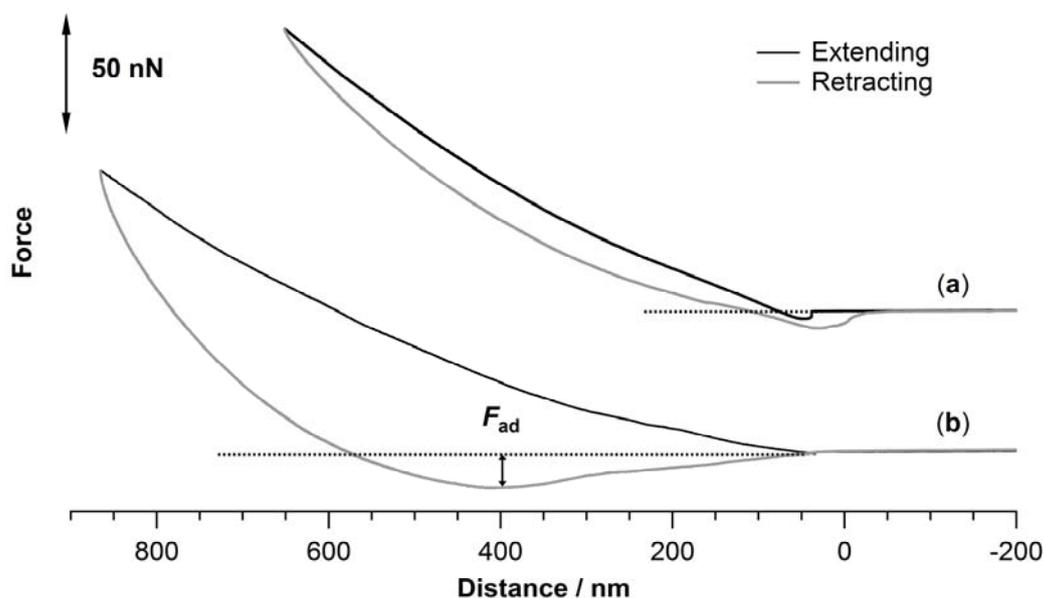


Figure 5-5. Force-distance curves of (a) pristine FKM-a and (b) FKM-a after ozone treatment in water for 56 days.

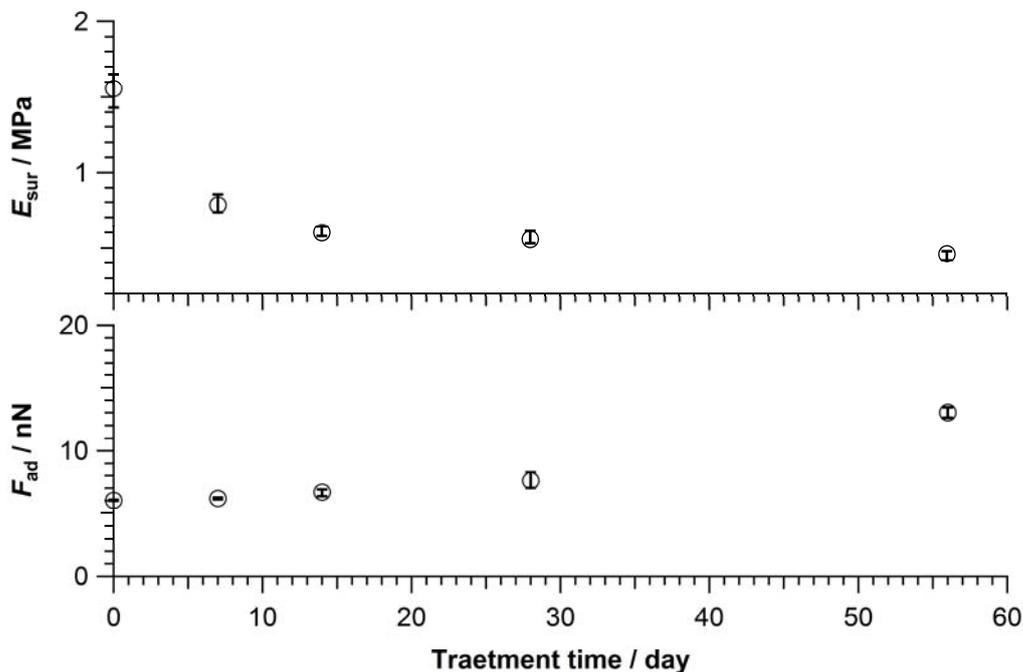


Figure 5-6. Plots of E_{sur} and F_{ad} of FKM-a, calculated by force-distance curves, versus ozone treatment time.

Figure 5-6 下段は凝着力とオゾン水処理時間との関係である。FKM-a 表面の F_{ad} は処理時間の経過とともに上昇しており、この結果は Figure 5-3 に示した表面粘着力の結果と良く対応している。以上の結果から、オゾン水処理は FKM-a 表面のマクロな構造変化は誘起しないが、表面近傍の物性を変化させると結論できる。したがって、オゾン水処理は試料表面近傍における FKM-a の分子レベルの構造に影響を与えると予想できる。

5.3.2 FKM-a の一次構造変化

Figure 5-7 は(a) 未処理、(b) 7 日間処理後、(c) 56 日間処理後の FKM-a の ATR FT-IR スペクトルである。各スペクトルは酸素や熱に対して安定な 1350 cm^{-1} の CF_3 伸縮振動の吸収ピークを内部標準として規格化した⁹。未処理の FKM-a のスペクトルには poly(VDF/HFP/TFE)鎖に起因する吸収ピークに加え⁹⁻¹¹、 1690 及び、 1455 cm^{-1} に TAIC のイソシアヌレート (N-C=O) 基に帰属される吸収ピークが観測された¹²。Table 5-2 は poly(VDF/HFP/TFE)に起因する主な吸収ピークを示している。FKM-a の ATR FT-IR スペクトルは、オゾン水処理時間の経過とともに変化した。オゾン水処理後は $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 付近の OH 伸縮振動に帰属される幅広い吸収ピークが発達し、 1690 及び、 1455 cm^{-1} の TAIC イソシアヌレート基の吸収ピークは減衰した。

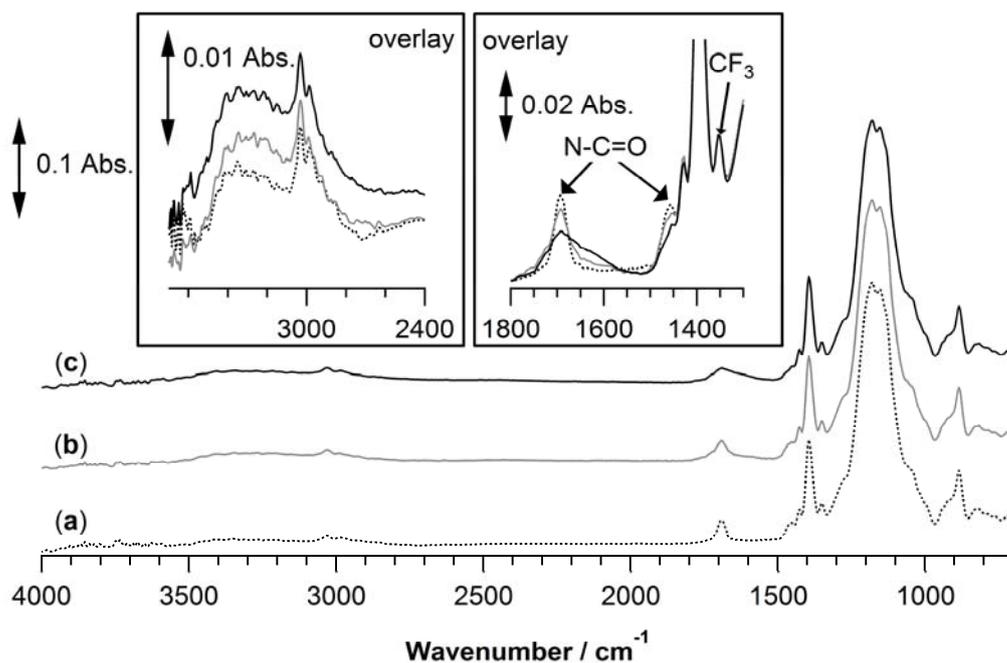


Figure 5-7. ATR FT-IR spectra of (a) pristine FKM-a and FKM-a after ozone treatment in water for (b) 7 days, and (c) 56 days.

Table 5-2. Band position and their assignments in the ATR FT-IR spectrum of FKM-a.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Vibration mode *
3030	$\nu(\text{CH}_2)$
2990	$\nu(\text{CH}_2)$
1690	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1455	$\delta(\text{CH}_2)$
1430	$\delta(\text{CH}_2)$
1395	$\omega(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CF})$
1350	$\nu(\text{CF}_3)$
1280	$\nu(\text{CF}_2)$, $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CCC})$
1200-1100	$\nu(\text{CF}_2)$, $r(\text{CF}_2)$, $r(\text{CH}_2)$
885	$\nu(\text{CF}_2)$, $\nu(\text{CC})$

* ν ; stretching, δ ; bending, ω ; wagging, r ; rocking.

FKM-aに架橋点として存在するTAICのモデル化合物としてTAIC重合体を調製し、オゾン水処理した際の構造変化、水中のTOCの変化を調べた。TAIC重合体は水に不溶であるため、乳鉢で粉砕した粉末状のTAIC重合体をオゾン水中に攪拌する不均一系で実験を行った。Figure 5-8は(a)未処理及び、(b)4日間オゾン水処

理を施した TAIC 重合体の透過 FT-IR スペクトルである。スペクトルは 1690 cm^{-1} の N-C=O に帰属される吸収ピークを内部標準として規格化した。オゾン水処理後には、OH 伸縮振動由来の幅広い吸収ピークが $3700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測された。また、 $1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 付近の C-O(-H) 結合由来と推察される吸収ピーク強度が上昇した。一方、アルキル基の CH 伸縮振動に帰属される $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度は若干減少した。これらの結果は、TAIC 重合体がオゾン水中で劣化することを示している。そこで、劣化物が水中へ溶出しているか確認するため、水中の TOC を測定した。オゾン水中に 200 mg l^{-1} の TAIC 重合体を分散、攪拌した状態で 96 時間処理した結果、水中の TOC は 1 日後に 6 mg l^{-1} 、4 日後には 26 mg l^{-1} へと増加した。この結果は上記予測と矛盾しない。以上の結果を総合すると、オゾン水処理された FKM-a 表面近傍では、TAIC 由来のアルキル部位が優先的に酸化し、その反応過程で分解した一部の成分が、水中へ溶出すると考えられる。

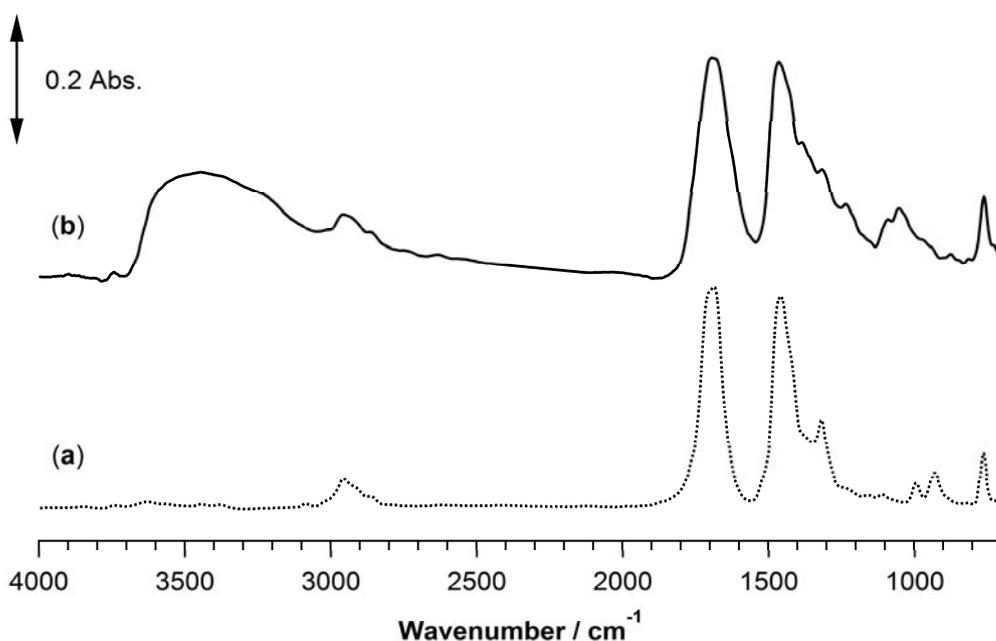


Figure 5-8. FT-IR spectra of (a) polymeric TAIC and (b) that after ozone treatment in water for 4 days.

オゾン水処理により TAIC 由来部位が劣化する一方で、poly(VDF/HFP/TFE)主鎖の劣化は観測されていない。オゾン水処理に伴う poly(VDF/HFP/TFE)主鎖の切断を検討するため、分子量の測定を行った。Figure 5-9 は SEC 測定により評価した (a) 未処理及び (b) 56 日間オゾン水処理後における poly(VDF/HFP/TFE)の SEC 曲線である。オゾン水処理前後で両試料の SEC 曲線には変化が観測されなかったことから、主鎖部は酸素、オゾン、高熱等に対する耐久性と同様に、オゾン水中でも高い安定性を有することが示唆された。

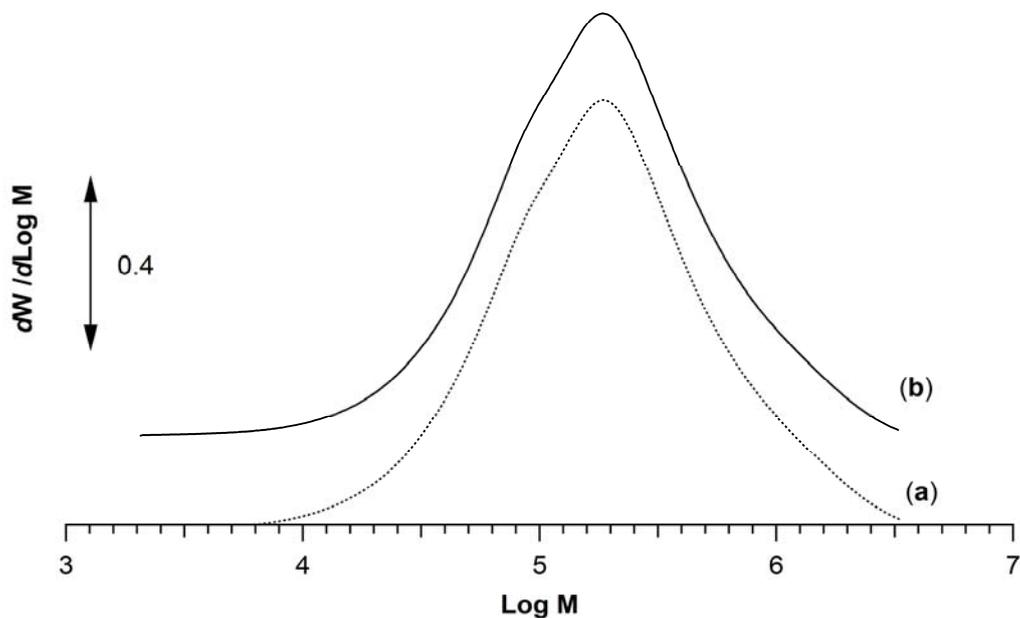


Figure 5-9. Molecular weight distribution of (a) pristine/native poly(VDF/HFP/TFE) and (b) one after ozone treatment in water for 56 days.

5.3.3 オゾン水処理に伴う FKM-a の劣化要因に関する考察

FT-IR、TOC および SEC 測定の結果より、オゾン水処理による FKM-a の表面物性変化は、poly(VDF/HFP/TFE)主鎖部でなく、TAIC 由来部位の劣化によって引き起こされると結論できる。TAIC 由来部位の劣化は、FKM-a 表面近傍の架橋点の減少に対応する。古典ゴム弾性理論によれば、弾性率は有効網目鎖密度に比例することから¹³、Figure 5-6 で観測された FKM-a における E_{sur} の低下と、表面近傍の架橋点減少が同時に進む関係は矛盾しない。また、オゾン水処理後に FKM-a の架橋点が減少すれば、膨潤度は変化すると予想される。このため、FKM-a のアセトンに対する膨潤度を評価した。Figure 5-10 は FKM-a のアセトンに対する膨潤度と、オゾン水処理時間の関係である。ここで、膨潤度は膨潤状態と乾燥状態の重量比で定義した。オゾン水処理時間の増加に伴い、FKM-a の膨潤度は増加した。したがって、Figure 5-10 の結果より、オゾン水処理に伴い FKM-a の架橋密度は減少すると結論できる。

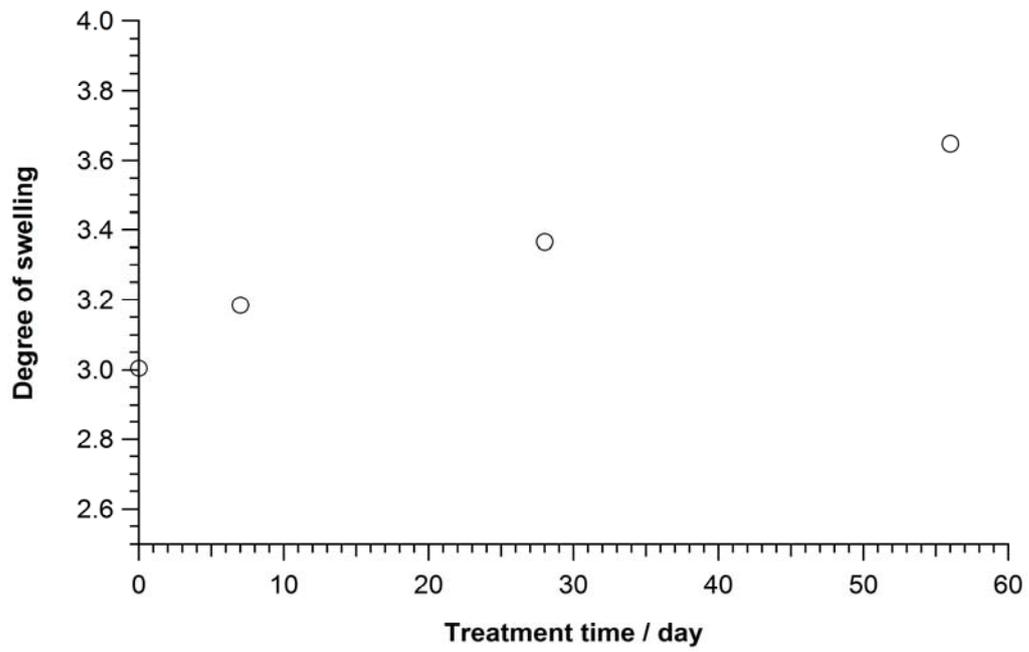


Figure 5-10. Relationship between degree of swelling of FKM-a and ozone treatment time.

5.4 結論

過酸化物架橋 poly(VDF/HFP/TFE)にオゾン水処理を施してもマクロな劣化は起こらないことが確認された。これは、主鎖部の C-F 結合がオゾン水中でも極めて安定であることに起因する。また poly(VDF/HFP/TFE)において、-CH₂-の隣には-CF₂-または-CF(CF₃)-が結合しやすいことも分かっている。このような一次構造では、C-H 結合が電気陰性度の高い F 原子によってオゾンや・OH から遮蔽されていることもその安定性の要因である。しかしながら、架橋点を形成する TAIC 由来のアルキル部位はオゾン水中で容易に酸化し、分解する。その結果、表面近傍の力学物性に変化する。したがって、オゾン水中で全く劣化を示さないゴム材料の設計・構築には、主鎖骨格だけでなく、架橋部位の選択も重要となる。今後は、主鎖や架橋法の改良による安定な架橋点形成や、表面改質による架橋部保護等の技術も検討する必要がある。

5.5 参考文献

1. 小松公栄、山下晋三：ゴム・エラストマー活用ノート増補改訂版、工業調査会、P.140 (1985)
2. 木村都威：考え方・合成ゴム基礎講座、大成社、P.37 (1988)
3. 友田正康、岡正彦：ゴム工業便覧（第4版）、日本ゴム協会編、日本ゴム協会、P.286 (1994)
4. 徳平勝貞：フッ素化学入門 2010－基礎と応用の最前線、日本学術振興会・フッ素化学第155委員会編、三共出版、6章 (2010)
5. Isbester P. K.; Brandt J. L.; Kestner T. A.; Munson E. J.: High-resolution variable-temperature ^{19}F MAS NMR spectroscopy of vinylidene fluoride based fluoropolymers. *Macromolecules*, **31**, 8192 (1998)
6. 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、P.72 (1999)
7. Hertz, H. J.: Über die berührung fester elastischer körper. *Reine. Angew. Mathematik.*, **92**, 156 (1882)
8. Sneddon I. N.: The relaxation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.*, **3**, 47 (1965)
9. Banik I.; Dutta S. K.; Chaki T. K.; Bhowmick A. K.: Electron beam induced modification of a fluorocarbon elastomer in the presence of polyfunctional monomers. *Polymer*, **40**, 447 (1999)
10. Kobayashi M.; Tashiro K.; Tadokoro H.: Molecular vibration of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, **8**, 158 (1975)
11. Mitra S.; Ghanbari-Siahkali A.; Kingshott P.; Almdal K.; Rehmeier H. K.; Christensen A. G.: Chemical degradation of fluoroelastomer in an alkaline environment. *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 195 (2004)
12. Lin C. H.: Synthesis of novel phosphorus-containing cyanate esters and their curing reaction with epoxy resin. *Polymer*, **45**, 7911 (2004)
13. 福森健三：新版ゴム技術の基礎、日本ゴム協会編、日本ゴム協会、P.43 (2002)

第 6 章

総括

本論文では、オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動解析についての研究を纏めた。以下に、各章で得られた結論を述べる。

第1章では、本研究の背景及び目的を述べた。

第2章ではオゾン水中における EPDM の劣化現象の特徴について論じた。EPDM をオゾン水処理した表面には粘着力を有する液状物質が出現し、処理時間の経過とともに表面粘着力が上昇した。このオゾン水処理後の EPDM 表面で発現した粘着力は、EPDM 分子鎖が酸化劣化とともに低分子化した物質に由来することを ATR FT-IR、SEC を用いたキャラクタリゼーション結果から明確にした。さらに、EPDM は劣化の過程で、表面近傍の劣化生成物が水中へ徐々に溶出し、重量減少が引き起こされることを確認した。

耐オゾン性ゴム材料として認知される EPDM 以外の他ポリマー種からなるゴム材料も、オゾン水中においては、既知の耐オゾン性に関する知見と異なった劣化挙動や耐久性を示す可能性が高い。したがって、オゾン水中でゴム材料を使用する場合は、気相における耐オゾン性と区別して、ゴム材料の劣化評価、解析を行う必要がある。

第3章では、EPDM に作用するオゾン水中の劣化因子と、劣化反応機構について論じた。EPDM の劣化因子をオゾン水の pH と EPDM の劣化速度の関係、及びオゾン水処理後の EPDM 表面に生成した官能基に基づき検討した。その結果、オゾン自己分解反応過程で生成される $\bullet\text{OH}$ がポリマーの C-H 結合に作用したと結論付けた。また、オゾン水処理後 EPDM 表面近傍の粘着性物質の NMR スペクトルより、主鎖に結合した酸化劣化に由来するケトン、カルボン酸、3級アルコール、ヒドロペルオキシドの官能基と、それら周辺の化学構造が特定された。これらの結果より、オゾン水中における EPDM は、主鎖内の C-H が $\bullet\text{OH}$ により水素が引き抜かれてラジカルを生成し、さらにヒドロキシ化や主鎖分解を伴う自動酸化反応が進行する反応機構により劣化が進行すると推察された。

ここで提唱したオゾン水中の EPDM の劣化反応機構は、飽和炭化水素構造の C-H 結合の水素引き抜き反応を起点としている。したがって、オゾン水中では EPDM に限らず飽和炭化水素系高分子においても、本反応機構が成立すると考えられる。

第4章では、水道水を原料として作製したオゾン水環境を想定し、オゾン水中に残留塩素が共存する際の EPDM の劣化挙動について論じた。残留塩素を含むオゾン水処理後の EPDM は、オゾン水処理後 EPDM と同様のマクロな損傷が発現した。ただし、残留塩素を含むオゾン水中で処理した EPDM の方が、オゾン水中で

処理した場合に比べ、表面近傍の分子鎖切断が進行していた。この差異の理由として、オゾン水により EPDM 表面近傍が親水化されたことで、酸化力を有する残留塩素が EPDM 内部に浸透しやすくなったこと、EPDM 分子鎖がラジカル等の活性化状態に誘起され、酸化力の弱い塩素との反応も生じやすくなったことが考えられた。したがって、水道水を原料とするオゾン水で曝露されたゴム材料の劣化評価には、残留塩素の共存による影響も考慮する必要がある。

また 4 章では、カーボンブラック、またはシリカ配合 EPDM をオゾン水処理し、フィラーの種類が EPDM の劣化挙動に及ぼす影響についても検討した。カーボンブラック配合 EPDM をオゾン水処理した際、シリカ配合では認められない墨汁現象が発現した。また、残留塩素を含むオゾン水中で処理したシリカ配合 EPDM は、同様に処理したカーボンブラック配合 EPDM より、劣化深さが浅いと推察された。これらの結果は、ゴム材料に配合されたフィラーが、そのゴム材料のオゾン水中における劣化挙動に強く影響を及ぼすことを示唆している。今後、フィラー特性とオゾン水に対する振る舞いの関係を調査することで、オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動解析への活用や、ゴム製品の耐オゾン水性の改善に応用できる可能性がある。

第 5 章では、オゾン水中におけるフッ素ゴムの耐久性について論じた。過酸化物架橋 poly(VDF/HFP/TFE)にオゾン水処理を施してもマクロな劣化は起こらないことが確認された。これは、主鎖部の C-F 結合がオゾン水中でも極めて安定であることに起因する。また poly(VDF/HFP/TFE)において-CH₂-の隣には-CF₂-または-CF(CF₃)-が結合しやすいことも分かっている。このような一次構造では、C-H 結合が電気陰性度の高い F 原子によってオゾンや・OH から遮蔽されていることもその安定性の要因である。しかしながら、架橋点を形成する TAIC 由来のアルキル部位はオゾン水中で容易に酸化し、分解する。その結果、表面近傍の力学物性が変化する。したがって、オゾン水中で劣化を示さないゴム材料の設計・構築には、主鎖骨格だけでなく、架橋部位の選択も重要となる。

第 6 章では、第 2 章、第 3 章、第 4 章及び、第 5 章を総括した。

本論文では、水道用ゴムに多用される EPDM のオゾン水劣化に現れる特徴的な損傷と、その原因となった化学構造変化を明確にし、劣化反応機構を推察した。また、化学的安定なゴム材料である FKM をオゾン水中で処理した場合、ポリマー主鎖部は安定性を有するが、アルキル基を含む架橋点の劣化により物性変化を誘引した。これらの結論より、EPDM に限らず、ポリマー、架橋構造、その他添加剤の化学構造が炭化水素を主体とする場合、オゾン水中では分解する可能性が高

いと推察される。今後、耐オゾン水性ゴム材料の開発には、耐オゾン水性を有するフッ素系ポリマーを基に、安定な架橋構造形成の為の架橋法改良や、架橋部保護の為の表面改質技術等を検討することが望ましい。

本論文では詳細な検討に至らなかったが、ゴム材料の種類以外に、ポリマーの1次構造、ゴム製品を構成するフィラー、製品の表面特性も、オゾン水中のゴム材料の劣化挙動や耐久性に影響を及ぼすと考えられる。重合モノマーの位置規則性及び立体規則性や、第4章で論じたシリカ等のフィラーや、表面特性（濡れ性、モルフォロジー等）を変化させた際、ゴム材料の劣化挙動に及ぼす影響との関係を調査し、知見をより深めていくことが今後の課題である。

本論文で得た知見は、オゾン水中におけるゴム材料の劣化挙動の基礎情報となるものであり、様々なゴム材料のオゾン水に対する耐久性評価、劣化調査において活用が期待される。また、ゴム材料だけでなく、同じ高分子材料であるプラスチック材料や塗装の耐オゾン水性評価にも、本研究の解析手法を参照可能と考えられる。今後もオゾン水がゴム、プラスチック材料に及ぼす影響について精力的に研究を進め、各材料の劣化挙動や耐久性に関する知見の発信や、劣化原因調査による情報提供を通して、社会に貢献したい。

謝辞

本論文は、九州大学大学院工学研究院応用化学部門 田中敬二 教授の懇切丁寧なご指導の下、作成したものであり、貴重なご意見、ご検討を賜りましたことについて、心より厚く御礼申し上げます。

本研究を纏めるにあたり、九州大学大学院工学研究院応用化学部門 石原達己 教授、九州大学 先導物質化学研究所 山木準一 教授より、手厚いご指導を賜りましたことについて、心より深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、有意義なご意見を賜りました九州大学大学院工学研究院応用化学部門 藤井義久 助教に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、大学院への入学、学会への参加等、十分な機会を与えていただきました一般財団法人化学物質評価研究機構 細川幹夫 理事長に深く感謝申し上げます。

大学院入学に際しご尽力頂き、本研究の遂行にあたり、懇切丁寧なご指導を頂いた一般財団法人化学物質評価研究機構 大武義人 理事に深く感謝申し上げます。

2012年3月

九州大学大学院 統合新領域 オートモーティブサイエンス専攻

三輪 怜史