

# 高分子材料の微生物劣化に関する研究 (その2)

——各種防水材の微生物劣化に伴う引張り強度変化——

喜 田 大 三  
住 野 正 博

## Studies on Microbiological Deterioration of Polymer Materials (Part 2) —Changes in Tensile Strength of Various Waterproofing Materials Owing to Microbiological Deterioration—

Daizo Kita  
Masahiro Sumino

### Abstract

It is necessary for a waterproofing material used in underground construction to have an enduring property to withstand microbiological deterioration over a period of many years. However, microbiological deterioration of such a material has scarcely been studied and the real condition has not been clarified. Therefore, changes in tensile strength under oxidative and reductive conditions over a period of 8 months were measured on seven kinds of waterproofing materials. Consequently, it was found that these materials are apt to deteriorate slightly under an oxidative condition. The degree of reduction in tensile strength differed with the type of material, but there were hardly any reductions in the cases of a special asphalt, fifteen-percent S.B.R.-content asphalt and vulcanized butyl rubber. It was thus concluded that these three materials had the highest resistances to microbiological deterioration.

### 概 要

地下構造物の防水材には長年月の耐久性が要求されるので防水性、機械的強度とともに耐微生物性が必要である。しかし防水材の微生物劣化はほとんど研究されておらず、その劣化実態は明らかにされていない。そこで、防水材として、(I)プロンアスファルト系、(II)ゴム化アスファルト系(1: S. B. R. 15%, 2: S. B. R. 5%混合)、(III)特殊アスファルト系、(IV)加硫ブチルゴム系、(V)再生ブチルゴム系、(VI)非加硫ポリイソブチレン系を供試し、酸化・還元系の寒天培地中に8ヶ月間埋設し、微生物劣化を引張り強度の経時測定から検討した。その結果、次のことが判明した。

防水材は酸化系でやや微生物劣化を受けやすい。引張り強度の経時変化は防水材の材質で異なり、I、II-2の強度は埋設期間とともに急激に低下し、II-1、III、IVのそれは埋設中にほとんど低下しなかった。Vの強度は埋設初期に著しく低下し、VIのそれは埋設中に徐々に低下した。このことからII-1、III、IVが微生物に最も侵されにくい防水材であると判定した。

### 1. まえがき

高分子材料は建設分野において床、壁ならび天井材として広く使われ、その材質も多種類にわたる。この材料の身近かな微生物被害として住宅内、特に浴室、台所、洗面所などの塗装面やビニルクロス表面に発生したカビの例があげられる。このような被害は美観上、好ましくない状態であるが、建物の機能に重大な影響もなく、また容易に修復できるためにほとんど顧みられず、その抜本的対策は検討されていない。さらに修

復が不可能な場合の多い用途、例えば土中埋設物の防水材においては従来は施工性、防水性、機械的強度の見地から選択されており耐微生物性は全く考慮されていなかった。しかし、このような用途に使用する防水材には長年月の耐久性が要求されるので、材料選択の際には耐微生物性についても検討する必要がある。

前報<sup>1)</sup>においては、防水材の土中微生物劣化に関する指針を得るために、各種防水材を供試して防水材の種類と酸化・還元系における微生物繁殖性ならびに微生物活動に伴う消費酸素量の観点から耐微生物性を検

討した。その結果、防水材の種類、材質と微生物繁殖性との関係は判明したが、微生物活動と防水材の劣化程度との関係は把握できなかつた。そこで、今回は前報の結果に基づいて選択した各種系統の防水材を酸化・還元系の寒天培地中に埋設し、その引張り強度を経時測定して防水材の微生物劣化を検討した。

本報では現在、市販されている防水材について防水材の種類、材質ならびに微生物繁殖環境としての酸化・還元系が防水材の微生物劣化に伴う引張り強度変化にいかに関与するかを検討した資料を報告する。

## 2. 供試材料

現在、市販されている各種防水材のうちブロンアスファルト系(1種類)、ゴム化アスファルト系(2種類)、特殊アスファルト系(1種類)、加硫ブチルゴム系(1種類)、再生ブチルゴム系(1種類)、非加硫ポリイソブチレン系(1種類)を供試した。

## 3. 実験方法

JIS Z-2911 に準じてダンベル3号試験片の洗浄、井上培地<sup>2)</sup>への埋設、菌の接種後、酸化あるいは還元系に養生する。所定期間埋設後、試験片を取り出し、洗浄、室温乾燥後、JIS K-6301 に準じて引張り強度を測定する。なお、接種した菌は所定の手順で某現場の土から抽出したものである<sup>3)</sup>。

## 4. 実験結果と検討

前報<sup>1)</sup>において微生物繁殖性の難易には防水材の種類、材質と微生物繁殖環境としての酸素量が大きく影響することが判明した。その際、微生物の繁殖は、酸素が十分に存在する条件(酸化系)で大きく、酸素が全く存在しない条件(還元系)で著しく小さかった。このことから本報における防水材の引張り強度変化においても同様に両系間で著しい差異を予想したが、4.1., 4.2.に後述する引張り強度は4および8ヶ月後に還元系でやや大きい程度であった。そして、両系間の差異をより明確にするために引張り強度から算定し、4.1., 4.2.に後述する引張り強度比は4および8ヶ月後に両系間で図-1の直線  $y_1$  の関係にあった。

同図において直線  $y_1$  は、両系間の強度低下が同じであることを示す直線  $y_2$  のやや上方に位置しており、還元系における強度低下が酸化系のそれに比べてややゆるやかであると判断される。このことから、防水材は還元系でやや微生物劣化を受けにくいと判断された。

さて、防水材の微生物劣化程度と防水材の強度変化は当然のことながら密接に関係し、劣化の進行とともに

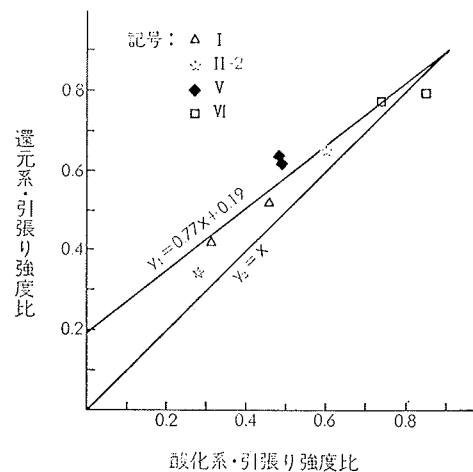


図-1 酸化・還元系における引張り強度比

に防水材の強度低下が進行すると判断される。そこで、酸化・還元系の寒天培地中に各種系統の防水材を8ヶ月間埋設し、引張り強度を経時測定して防水材の微生物劣化ならびに劣化に及ぼす防水材の材質、酸素の影響を検討した。その結果を以下に示す。

### 4.1. 酸化系における引張り強度変化

図-2に各種防水材の引張り強度の経時変化を示す。

同図において、引張り強度の変化傾向は防水材の種類で大きく異なり、次の4通りに大別できる。

(1) 埋設前の引張り強度(以下、初期強度という)が8ヶ月埋設後もほぼ維持される場合 これにはStyrene Butadiene Rubber(以下、S. B. R.と略)15%混合のゴム化アスファルト系(II-1)、特殊アスファルト系(III)、加硫ブチルゴム系(IV)が該当する。

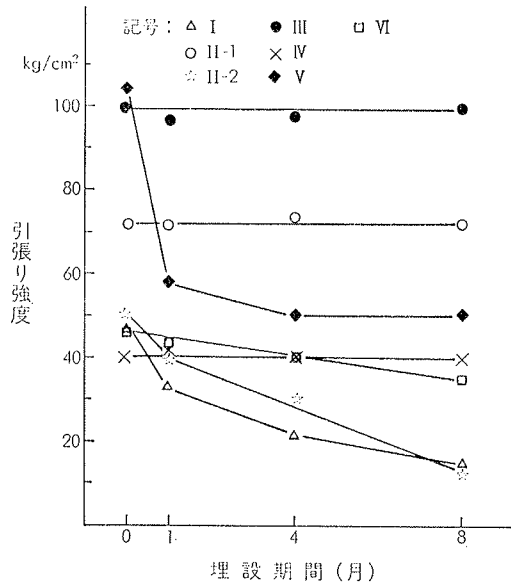
(2) 引張り強度が埋設期間とともに大きく低下する場合 これにはブロンアスファルト系(I)、S. B. R.5%混合のゴム化アスファルト系(II-2)が該当する。

(3) 引張り強度が埋設1ヶ月後に著しく低下し、それ以後あまり低下しない場合 これには再生ブチルゴム系(V)が該当する。

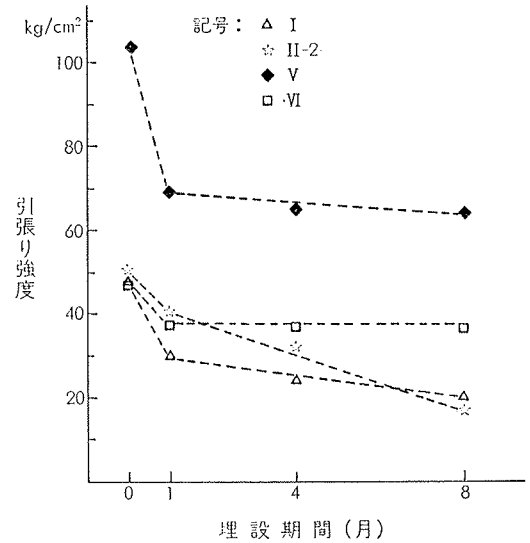
(4) 引張り強度が埋設期間とともに徐々に低下する場合 これには非加硫ポリイソブチレン系(VI)が該当する。

さて、前述した引張り強度の経時変化から微生物劣化とその傾向は防水材の種類で大きく異なることが明らかである。そこで、防水材の微生物劣化とその傾向を防水材間で比較するために引張り強度比(所定期間埋設後の引張り強度/埋設前の引張り強度)を求め図-3に示す。

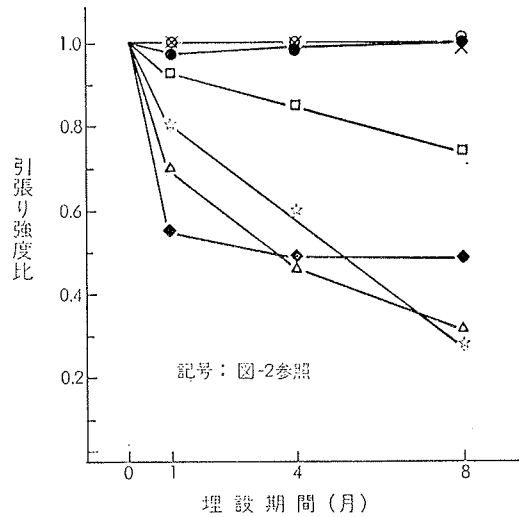
同図においてII-1, III, IVの引張り強度比は全埋設期間を通じてほぼ1を維持しており、これらの防水材は酸化系において土中微生物にほとんど劣化されない



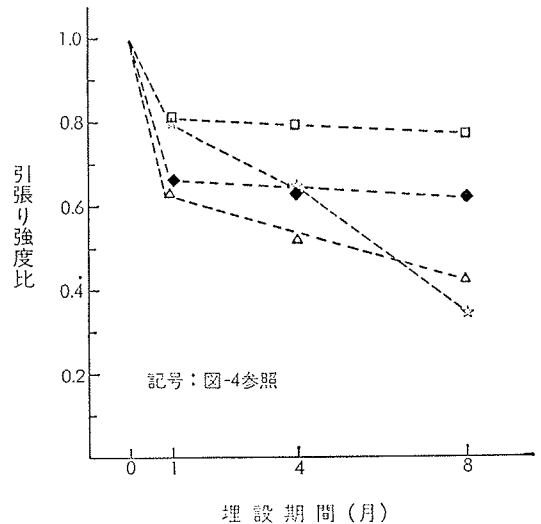
図一2 酸化系・引張り強度の経時変化



図一4 還元系・引張り強度の経時変化



図一3 酸化系・引張り強度比の経時変化



図一5 還元系・引張り強度比の経時変化

と判断される。

I, II-2の引張り強度比は埋設期間とともに大幅に低下し、1ヶ月後にそれぞれ0.69, 0.82, 8ヶ月後では両者ともほぼ0.3まで低下している。しかも依然として低下する傾向にある。このことから、I, II-2の微生物劣化は埋設期間とともに急激に進行すると判断される。

Vの引張り強度比は埋設1ヶ月後に0.55まで大幅に低下するが、それ以後の低下はほとんど認められず、4および8ヶ月後で0.5前後を示す。このことから、Vは埋設初期において土中微生物の劣化を著しく受けるが、それ以後、あまり劣化されないと判断される。

VIの引張り強度比は1ヶ月後に0.92, 8ヶ月後に0.76であり、前述のI, II-2のそれに比べてはるかに大きい。このことから、VIは埋設期間とともに徐々に劣

化されると判断される。

#### 4.2. 還元系における引張り強度変化

前報<sup>1)</sup>において既に明らかなように防水材の微生物繁殖性は酸化系で大きく、還元系で著しく小さい。そこで、4.1.に前述した酸化系における引張り強度低下が著しいI, II-2, V, VIを還元系に埋設し、同様に引張り強度を経時測定した。その結果を図一4に示す。

同図において引張り強度はいずれも埋設期間とともに低下しており、防水材は微生物劣化を受けていることが明らかである。

次に還元系における微生物劣化を防水材間で比較するため、同様に引張り強度比を求め図一5に示す。

同図において、VIを例外としてI, II-2, Vの引張り強度比の変化には4.1.に前述した酸化系の場合と同様の傾向が認められる。すなわち、I, II-2の引張り

強度比は埋設期間とともに大幅に低下し、1ヶ月後にそれぞれ0.63, 0.8, 8ヶ月後にはそれぞれ0.43, 0.34まで低下し、しかも依然として低下する傾向にある。

Vの引張り強度比は1ヶ月後に0.67まで低下するが、それ以後の低下はほとんど認められず、8ヶ月後で0.61を示す。

VIの引張り強度比は1ヶ月後に0.8まで低下するが、それ以後の低下はほとんど認められず、8ヶ月後で0.77を示す。

以上4.1.および4.2に前述したことから、S. B. R. 15%混合のゴム化アスファルト系、特殊アスファルト系および加硫ブチルゴム系の防水材は土中埋設中にほとんど微生物劣化を受けないと予想される。再生ブチルゴム系の防水材は土中埋設初期の微生物劣化は著しいと予想され、また、非加硫ポリイソブチレン系の防水材は土中埋設中に徐々に劣化されると予想される。また、ブロンアスファルト系およびS. B. R. 5%混合のゴム化アスファルト系の防水材は土中埋設中に急速な微生物劣化を受けると予想される。

#### 4.3. 強度変化と微生物繁殖性との相関性

微生物劣化に伴う防水材の引張り強度の低下は前述したように防水材の種類で大きく異なる。この強度低下と前報<sup>1)</sup>で報告した微生物繁殖性とは密接に関係することが予想される。すなわち、強度低下の著しい防水材の微生物繁殖性は大であると予想される。そこで、引張り強度低下と微生物繁殖性との相関性を検討するため、酸化系における埋設8ヶ月後の引張り強度比と前報<sup>1)</sup>の微生物繁殖試験結果を一覧表にして表一に例示した。

同表において、引張り強度比の小さい防水材には微生物繁殖性も大きい傾向が認められる。このことから、土中微生物の劣化を受けにくい防水材を多種類の中から選択する際には、長期間にわたる経時的強度変化を測定するまでもなく、短期間で結果が判明する微生物

材 質	銘 柄	8ヶ月後の引張り強度比	菌 系 占有率(%)
ブロンアスファルト系	I	0.31	84
ゴム化アスファルト系	S.B.R.15%	II-1	7
	S.B.R.5%	II-2	88
特殊アスファルト系	III	0.99	12
ブチルゴム系	加 硫	IV	8
	再 生	V	47
非加硫ポリイソブチレン系	VI	0.76	100

表一 酸化系における強度低下と微生物繁殖性の関係

繁殖試験を実施すれば良いと判断された。

#### 5. 防水材の微生物劣化に関する一考察

一般に分子量の比較的低い高分子材料、例えばメラミン・ホルムアルデヒド樹脂、天然ゴム、チオコール、ポリビニルアセテート等の微生物劣化は基質ポリマー分子の微生物分解に起因することが明らかにされている。しかし、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリウレタンホーム、ポリイソプレンゴム等の高分子材料の微生物劣化は基質ポリマー分子の微生物分解に起因するのではなく、混合される可塑剤や安定剤が主として微生物代謝、分解を受けることによることが明らかにされている<sup>4)</sup>。

筆者らは4.に前述した各種防水材の劣化は、その基質ポリマー分子の微生物分解によるのではなく、防水材に混合されている安定剤等が主に分解されることに起因すると推察した。そこで、微生物劣化を受けた防水材の溶剤抽出物について赤外線吸収スペクトルを測定し、劣化原因の究明を分光学的手法で試みた。

図一6にS. B. R. 5%混合のゴム化アスファルト系(II-2)および再生ブチルゴム系(V)の吸収スペクトルを示す。同図には示さなかったが、ブロンアスファルト系(I)の吸収スペクトルはII-2, 非加硫ポリイソブチレン系(VI)のそれはVと同じであった。

同図において、II-2のスペクトルは直鎖状飽和炭化水素、Vのそれは天然脂肪酸変性アルキド樹脂であると推定された。

さて、直鎖状飽和炭化水素の微生物による代謝・分解は微生物に *Pseudomonas* 等を用いて既に研究されており、その分解反応は炭化水素の一端から炭素数2個の化合物が外れて分解していくβ酸化によるものであり、最終代謝産物として炭化水素から有機酸、炭酸を経て炭酸ガスと水とを生成することが明らかにされている<sup>5)</sup>。また、*Pseudomonas* 等によるある種のアスファルトの分解は、培養1ヶ月で添加アスファルト量の数10%に達することが明らかにされている<sup>6)</sup>。このことから、前述のI, II-2の土中微生物による著しい引張り強度の低下は当然、起こりうる現象であると判断された。

また、天然脂肪酸変性アルキド樹脂はヒマシ油や大豆油等の天然脂肪酸と無水フタル酸とで製造されるエステル樹脂であり、防水材の製造時に混合される材料である。この樹脂は、Wesselが行なった一連の可塑剤および内部可塑化ポリマーの微生物分解に関する研究の中で容易に微生物分解されることが明らかにされている<sup>7)</sup>。このことから、前述のV, VIの微生物による

引張り強度の低下は当然の現象であり、劣化の際には、まず前記アルキド樹脂の分解から始まると判断された。

以上のことから、防水材の微生物劣化には防水材の基質ポリマーの種類はもちろんのことながら、製造時に混合される材料も大きく影響すると判断される。それゆえ、土中埋設物の防水材を選択する際には、防水材の基質ポリマーの種類はもちろんのこと、製造時に混合される材料についても注意する必要があると判断される。

## 6. まとめ

市販防水材のうち(I)ブロンアスファルト系、(II)ゴム化アスファルト系(1:S. B. R. 15%, 2:S. B. R. 5%混合)、(III)特殊アスファルト系、(IV)加硫ブチルゴム系、(V)再生ブチルゴム系、(VI)非加硫ポリイソプレチン系を供試して酸化・還元系の寒天培地中に8ヶ月間埋設し、引張り強度を経時測定して防水材の微生物劣化を検討した。その際、引張り強度変化と前報<sup>1)</sup>の微生物繁殖試験結果との相関性について併せて検討した。また、赤外線分光分析を行ない、防水材の材質から微生物劣化原因の究明を試みた。その結果を以下に要約する。

(1) 防水材は酸化系でやや微生物劣化を受けやすかった(図-1参照)。

(2) 引張り強度の低下と微生物繁殖性には相関性が認められ、強度低下の大きい防水材は微生物繁殖性も大であった(表-1参照)。

(3) 微生物劣化に伴う引張り強度の変化には防水材の種類で次の特徴的傾向が認められた(図-2~5参照)。i) I, II-2は埋設期間とともに急激に劣化し、8ヶ月後の引張り強度は埋設前のそれ(以下、初期強度という)の約30~40%まで低下した。ii) II-1, III, IVは埋設中にほとんど劣化されず、8ヶ月後も初期強度を維持していた。iii) Vは埋設初期に著しく劣化され、1ヶ月後の引張り強度は初期強度の約60%まで低下した。しかし、それ以後において強度はあまり低下しなかった。iv) VIは埋設中に徐々に劣化され、8ヶ月後の引張り強度は初期強度の70~80%を示した。

(4) I, II-2の微生物劣化の一原因は含有する直鎖状飽和炭化水素、同様にV, VIのそれは天然脂肪酸変

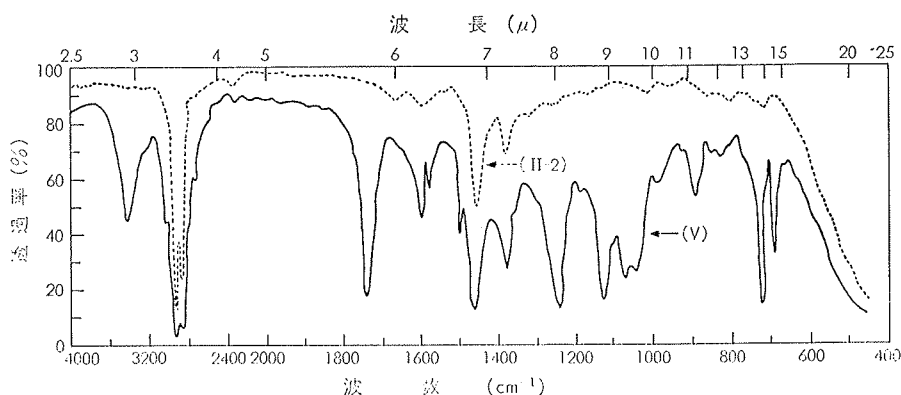


図-6 防水材成分の赤外線吸収スペクトル例

性アルキド樹脂であると推定した(図-6参照)。

以上のことから、微生物劣化を受けにくい防水材はS. B. R. の混合量の多いゴム化アスファルト系、特殊アスファルト系、加硫ブチルゴム系であると判断された。

なお、前述した微生物劣化に伴う防水材の引張り強度低下は劣化促進実験の結果であり、その強度低下は実際の現場条件下の場合に比べて著しいと判断される。それゆえ、実際の酸化・還元土中における防水材の微生物劣化を検討するための実験をすすめている。また、本研究では防水材シートの材質についてのみ微生物劣化を検討したが、同様にシート間の接合部を含めた防水層の劣化についても検討する必要があるだろう。特に加硫ゴム系シート防水ではシート間の接合に非加硫ないしは未加硫のゴム系接着剤が実際上、使用されるので、この接着剤を含めた防水層の微生物劣化の検討が今後、ぜひ必要であろう。これらの結果については後日、報告する所存である。

## 参考文献

- 1) 喜田, 住野: 大林組技術研究所報, No. 13, (1976), pp. 116~120
- 2) 井上: 続応用微生物の方向, 横書店, (1972), p. 198
- 3) 日本薬学会: 衛生試験法注解, 金原出版, (1973), p. 652
- 4) 七字: 塗装の技術, Vol. 10, No. 3, (1975), pp. 11~19
- 5) 下平: 日本金属学会誌, 第9巻, 第3号, (1970), pp. 135~146
- 6) J. B. DAVIS: Petroleum Microbiology, Elsevier, (1967), pp. 536~541
- 7) Wessel: Biological degradation of plastics, SPE Transactions, (1964), pp. 193~207