

温水用ポリエチレンの長期耐久における劣化メカニズムの解明



企業リポート

本間秀和*

Study on Degradation Mechanism of Polyethylene for Hot Water after
Long-term Acceleration Test

Key Words : degradation mechanism, mapping analysis,
polyethylene pipe for hot water plumbing

はじめに

株式会社 KRI は、1987 年に創業した大阪ガス株式会社 100% 出資の子会社であり、研究や調査から、分析試験までを業務内容とする総合的な受託研究機関である (<http://www.kri-inc.jp/>)。二次電池・燃料電池といったエネルギー分野から各種先端材料と工業プロセス・バイオ関連まで幅広い分野において創業から 35 年間で 2000 社以上の民間企業様から研究受託実績があり、1999 年からは大阪ガス株式会社の研究所より分析試験業務も移管され、業務を拡大してきた。

KRI は、日本国内では唯一の民営受託研究機関であり、独創的なアイデアを技術者みずからがクライアントに提案営業し、課題や問題に応じた成果を提供することに特徴があり、クライアントファーストの受託業務を実践している技術者集団である。

解析研究センターは、この中で各種材料の分析試験を受託しており、マッピング技術を中心にして先端的な分析装置を用いた材料解析とともに金属材料の腐食や高分子材料の劣化、特に長期で使用されたものや耐久性の分析評価を得意とし、実績も多数ある。近年のカーボンニュートラルやマイクロプラスチック問題の中、リサイクルやリユースの評価において、高分子材料の劣化研究はなくてはならないものであり、住宅設備などインフラ設備の長寿命化に

応じた耐久性評価のニーズも高まると考えられる。

ポリエチレン管の耐久性評価

高分子材料の中では、ガス管や水道管などのインフラ設備としてポリエチレン (PE) は、耐久性や施工性が評価されて 30 年以上使用実績のある材料であり、可撓性も有することから地震対策としても普及は進んでいる。ガス管における耐久性評価は、都市ガス事業者の中で応力下における長期クリープ試験を中心として独自に耐久性の評価法を確立している⁽¹⁾。一方、最近の高寿命な住宅設備で温水配管として使用されている PE は従来の架橋型だけでなく未架橋型も導入され原料も多様化しており、耐久性を的確に評価して、より長寿命の材料設計が求められる。しかし、高温でかつ塩素や金属成分などの劣化因子が負荷される環境はガス管や水道管とは異なり化学劣化の解析が必要であるが、系統的な評価はなかった。

本稿では温水用 PE 管の耐久性評価方法の確立として 1 万時間を超える耐久試験品のマッピング分析評価から温水、温度、配管から混入する銅イオンによる劣化の影響を物性評価とともに相関させて解析した。また、通常は、1 年以上の試験を要する耐久性評価試験を適切な劣化因子を負荷させることにより、数か月レベルで結果が得られる試験分析方法を確立した結果を紹介する^{(2), (3)}。

温水用ポリエチレン管の劣化メカニズム（温水）

約 100°C の大気下と温水下での 35,000 時間までの浸漬試験を行い、耐酸化性能 (OIT) の変化を調べると温水環境のほうが、低下は速くなることがわかった。これは FT-IR による添加剤の分布分析から温水中では表面付近で顕著に添加剤が減量していて、熱的な変質だけでなく温水中への溶出が生じた

* Hidekazu HONMA

1966年11月生まれ
大阪大学 理学研究科 修士課程（博士前期課程）修了（1992年）
現在、株式会社KRI 解析研究センター
副センター長 博士（工学）
専門／高分子材料の耐久性・劣化メカニズム
TEL : 06-6466-4555 (090-3033-2327)
FAX : 06-6461-9512
E-mail : honma@kri-inc.jp

ことが原因であり、劣化が加速されると考えられた(図1参照)。但し、実際の酸化が生じるには温水中での溶存酸素量が少なく、ラジカル経由の連鎖反応(自動酸化反応)が効果的ではなく、大気下での酸化の方が早く生じることがわかった。

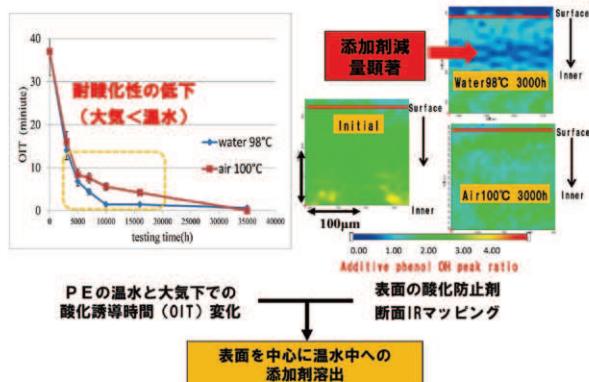


図1. 温水・大気試験品のFT-IR添加剤マッピング

温水用ポリエチレン管の劣化メカニズム(温度)

60, 90, 98, 110°Cの各温度で12,000時間の温水中的浸漬試験を行った結果、引張試験の破断伸びが98, 110°Cで減少し、可撓性が低下する現象が見られた。この低下原因としてラマンによる結晶性マッピング分析を行ったところ、98, 110°Cにおいて結晶性が極端に高くなるミクロンレベルのスポットが多数確認され、不均一な結晶化が確認された(図2を参照)。パルスNMRによる磁気緩和時間測定でも98, 110°Cの試験品ではハード、中間、ソフトの3成分のうち、結晶化によるハード成分の増加とともにソフト成分も増加して相分離が生じている結果が得られ、局所的な高結晶部の発生原因と考えられ

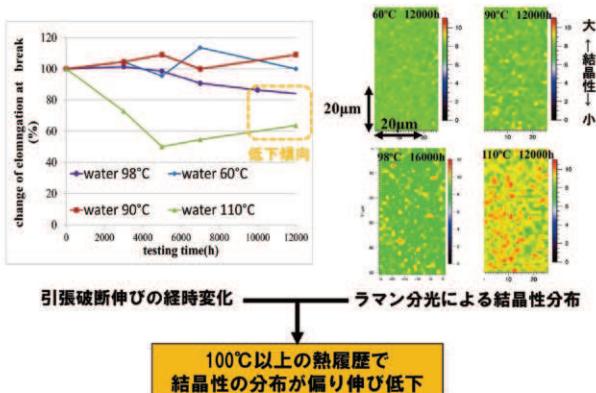


図2. 各種浸漬温度の試験品ラマン結晶性マッピング

た。局所的に結晶性が高い部分の周辺においては、欠陥やひずみの発生が考えられ、破断伸びの低下を引き起こすと見られる。酸化劣化が生じる以前で履歴温度によっては、高次構造の変化が物性低下を生じさせることができた。

温水用ポリエチレン管の劣化メカニズム(銅イオン)

温水システムにおいては、継手や熱交換機などの銅系金属部品より銅イオンが媒体温水に混入し、それらが樹脂管に堆積することで酸化劣化が促進される可能性が報告されている⁽⁴⁾。この知見から、銅イオンを0.3wt%添加した温水中で、更に空気で0.7MPaの加圧をした条件で100°C浸漬試験を行ったところ、温水のみの条件では酸化までに30,000時間以上要したもののが5,000時間でも酸化劣化が生じており、銅イオンが顕著に劣化を促進する効果を持つことがわかった。劣化を加速する原因として試験品の銅元素の断面マッピングを行ったところ、表面の堆積以外に内部にも偏析した状態で侵入している様子が見られ、侵入部分と酸化劣化層が一致していた。銅イオンは、PEの劣化機構である自動酸化反応を触媒的に促進することから樹脂内部に浸透したことで酸化層が生成されたと考えられた。

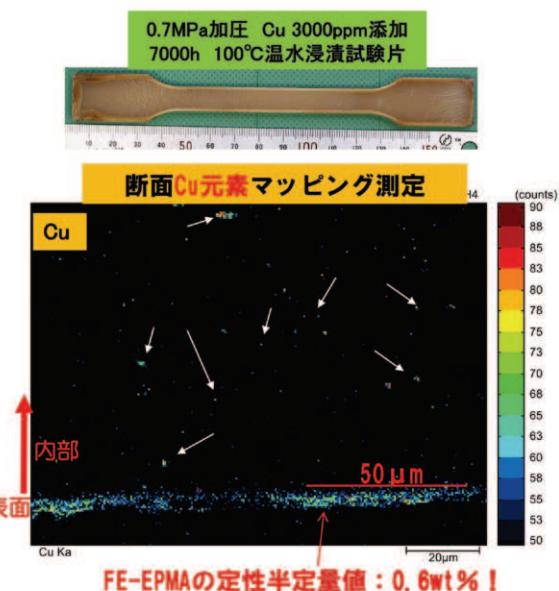


図3. 銅イオン添加、空気加圧試験品の断面元素マッピング

加速試験方法の検討

前項までの検討結果から、銅イオンを添加し、空

気を加圧した温水浸漬で酸化劣化を顕著に加速させることができることがわかった。この検証として従来の耐久試験（熱間内圧クリープ試験）で耐久性に差が見られた3種類の原料の異なるPE管を用いて銅イオンの添加（500wtppm）と空気の加圧（0.25MPa）を同時に負荷した100°Cの温水浸漬試験を行い、FT-IRマッピングによる断面酸化層が生成し始める時間を調べて耐久性を比較した。

図4に示したように、A材料が最も早く酸化層が生成すること、B材料は酸化層の生成がA材料より若干遅いが、進行する速度は速いことがわかった。また、C材料は他の2種類よりも顕著に酸化層が生成するまでの時間が長く、耐久性は非常に高い材料であることがわかった。この3種類のPE管の熱間内圧試験は1万時間以上の時間を必要とするが、同様な順序の結果が得られている。この加速試験を用いれば数倍以上に加速して（1年以上から数か月に短縮）長期耐久性の相対的な評価ができることが

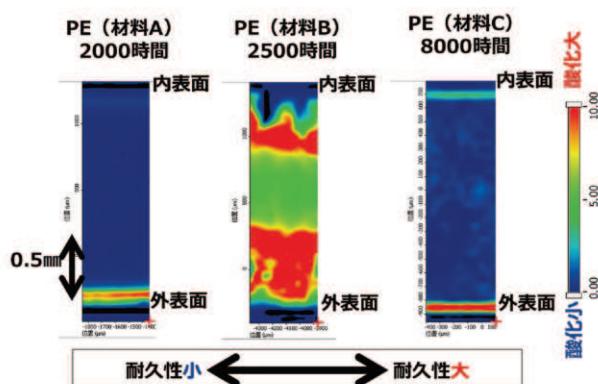


図4. 銅イオン添加、空気加圧試験品の断面酸化マッピング

わかった。より安価で信頼性の高いPE管の原料を選択するスクリーニング試験法として有効であると考える。

おわりに

インフラ設備の老朽化対策は、今後の課題として避けられないものである。特にプラスチック材料の劣化状態の把握は寿命を推定し、更新時期を予測する必要が高いと考える。

今回得られた結果により、高温水下で使用されるPE管の劣化の原因を明らかにし、新規原料の導入に関して短時間で耐久性を評価する方法を確立したと考える。他の材料においても、同様に評価手法を確立するとともに、実際に寿命を迎える時期について予兆診断する方法を確立することも重要であり、今後も様々な観点より評価法の研究を進める予定である。

参考文献

- (1) 西村寛之ら、成形加工学会誌、Vol.17 (4) 258-263 (2005)
- (2) 本間秀和、京都工芸繊維大学博士学位論文データベース 博甲 第885号 (2018)
- (3) 技術情報協会：高分子の劣化・変色対策、274-279 (2021)
- (4) 中村勉、武田喜一、稻田朝夫、大武義人：EPDMに発生する銅害に影響を及ぼす環境要素について、空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集、56号、49321 (2008)

