

合成樹脂材料の劣化

Deterioration of Polymer Material

石川 浩*
Hiroshi Ishikawa

キーワード：合成樹脂材料，樹脂管，劣化，老化，要因

Key Words : Synthetic Resin Material , Plastic Pipes , Degradation , Aging , Factor

はじめに

合成樹脂を材料とする製品は、化学的、電氣的に安定しており金属材料のような腐食による劣化は起こりにくい。しかし、雨樋の変色や脆化、熱水管の変形や破損に見られるように紫外線や熱、一部の化学物質が材料固有の性能を低下させる原因となる。

本報では主に配管材料として用いられる樹脂管について、劣化を促進する要因とメカニズムを概説すると共に、その対策について述べる。

1. 設備配管に使用される主な樹脂管

設備配管には様々な樹脂管が使用されている。樹脂別に分類すると非晶性の硬質塩化ビニル（PVC）と耐熱性硬質塩化ビニル（CPVC）、結晶性のポリエチレン（PE）、架橋ポリエチレン（PEX）及びポリブテン（PB）の5種類に大別される。ここで、図1にその分子構造式を、表1にJISで規定されている代表的な樹脂管を示す。

一般に樹脂管は以下の長所を有する。

錆びや電食性がない。赤サビ・青サビの発生などによる水質汚濁がない。

衛生的である。有害物質の溶出がない。

摩擦抵抗係数が小さく、スケールが付きにくい。

施工性が良い。

また、短所としては下記が挙げられる。

クリープ現象がある。

熱膨張係数（線膨張係数）が大きい。

使用圧力、温度条件に制約がある。

熱や紫外線により劣化する。

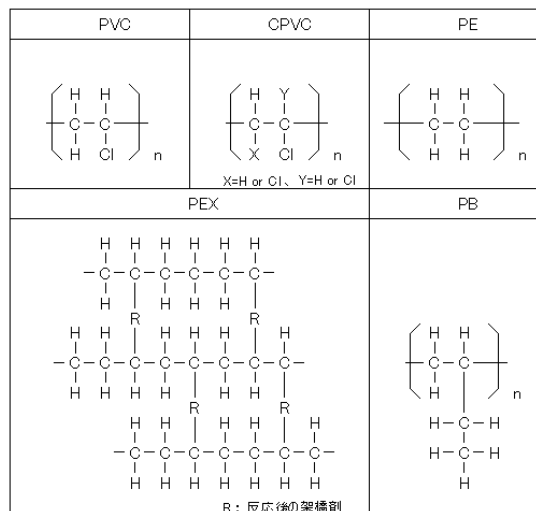


図-1 樹脂管に使用されている材料の分子構造式

表-1 JIS に規定されている代表的な樹脂管と継手

K 6741	硬質ポリ塩化ビニル管	K 6739	排水用硬質ポリ塩化ビニル管継手
K 6742	水道用硬質ポリ塩化ビニル管	K 6743	水道用硬質ポリ塩化ビニル管継手
K 6762	水道用ポリエチレン二層管		
K 6769	架橋ポリエチレン管	K 6770	架橋ポリエチレン管継手
K 6774	ガス用ポリエチレン管	K 6775	ガス用ポリエチレン管継手
K 6776	耐熱性硬質ポリ塩化ビニル管	K 6777	耐熱性硬質ポリ塩化ビニル管継手
K 6778	ポリブテン管	K 6779	ポリブテン管継手
K 6787	水道用架橋ポリエチレン管	K 6788	水道用架橋ポリエチレン管継手
K 6792	水道用ポリブテン管	K 6793	水道用ポリブテン管継手
K 9797	リサイクル硬質ポリ塩化ビニル三層管		
K 9798	リサイクル硬質ポリ塩化ビニル発泡三層管		

以下に個々の樹脂管について概説する。

(1) ポリ塩化ビニル (PVC) 管

ポリ塩化ビニル (PVC) は代表的な汎用樹脂である。分子構造はビニル基に塩素がひとつ付いた基本単位が重合したもので、非晶性樹脂である。他の汎用樹脂に比べ引張強度が高い。使用限界温度は 60 であり、低温では脆くなり、脆性破壊する可能性がある。自己消火性を示すが、燃焼時、刺激性ガスを出す。耐薬品性は良好で、酸、アルカリにも良く耐え、特に塩素、塩化物に対しても非常に安定している。ただ、シクロヘキサノン、ニトロベンゼン、テトラヒドロフランなどには溶解する。

管としては、昭和 30 年代後半から屋内配管に使用されはじめ、さらに昭和 55 年には薄肉鋼管の内面に塩ビ管をライニングした排水用塩ビライニング鋼管が開発された。さらに近年、環境問題への感心が高まる中、平成 12 年に中間層に再生塩ビ材料を用い、管の内外面には新材料を用いた建物排水用リサイクル発泡三層管が発売され、平成 15 年 2 月の閣議決定でグリーン調達法の指定品目となった。なお、この管は埋設用途の下水道用リサイクル三層管とともに平成 18 年に JIS 規格が制定された。管の接続方法は、接着接合かゴム輪接合方式である。

(2) 塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC) 管

塩化ビニル樹脂の水素の一部が塩素に置換した構造で、PVC に比べ軟化温度は高くなる。これは塩素化により分子鎖の動きが制限されるため、限界使用温度は 60 から 85 に上昇する。基本的には PVC と同じ特徴を有している。

耐薬品性は、PVC は酸、アルカリに強い樹脂であるが、塩素化することにより耐強酸性は強い傾向が見られる。逆に塩素化することにより極性が高くなることから、溶剤系に溶解しやすくなる傾向が見られる。エステル、ケトン、芳香族炭化水素、クレオソート、塗料、防蟻剤等に対する耐薬品性は良くない。主に高温特性を生かし、給湯管として用いられている。

(3) ポリエチレン (PE) 管

代表的なポリオレフィン系の汎用樹脂である。分子構造は炭素と水素の直鎖で構成される最も単純な形をしており、結晶性樹脂である。柔軟性、耐衝撃性、低温特性、耐震性に優れており、ウォーターハンマー等の水撃に対しても強い性質を示す。また圧縮復元性がある。化学的にはかなり安定な樹脂で、常温では有機溶剤に対しても安定であるが、ごく微量であるが、ガス浸透性が認められる。

給水用ポリエチレン管は、1980 年頃より敷設後数年経過した管の一部で水泡が発生する現象が見られたが、これは耐候性向上のために添加されていたカーボンブラックが関与していたことが解明された。その後カーボンブラックを配合していない内層を持った二層管の耐塩素水性が良好であることが確認され、1998 年の JIS 改定では、単層管を削除し、二層管だけの規格に統一された。

給水管の接続は、金属継手が一般的で、配水管は電気融着式 (EF) 継手が採用されている。材料の特

徴から長尺管が生産でき、また可撓性を生かした曲げ配管が可能のため、継手箇所を少なくすることが可能である。これにより施工性に優れ、また継手部分からの漏れの可能性も低減できる。これはポリオレフィン系管材の共通の特長である。主な用途は水道用給配水管や農工業用配管である。なお、本樹脂は指定可燃物に属する。

(4) 架橋ポリエチレン (PEX) 管

ポリエチレンに架橋剤を加えて加熱して架橋反応させる。反応が終了した時点で熱硬化性樹脂のような立体網目構造となり、分子量は飛躍的に向上する。架橋の程度は、一般にゲル分率で表される。ポリエチレンと比較して架橋により耐ストレスクラッキング性、クリープ性能、耐薬品性、耐塩素水性、耐熱性が向上する。

管の接続には主に金属継手を用いる。可撓性と適度なコシの強さのため、予め埋設或いはピット内に配置された CD 管に後から押し込み通管させる“さや管工法”も採用可能である。

なお、架橋反応により熱硬化性樹脂的な性質に変わることから、再加工は困難で、現在各種リサイクル方法の研究が進められている。主に給水、給湯管や床暖房配管に使用されている。

(5) ポリブテン (PB) 管

分子構造は、ビニル基の側鎖に大きなエチル基をもち、立体的にはラセン構造をしている。ポリオレフィン系の結晶性樹脂である。分子量が約 120 万以上と大きいこと、特殊の分子構造を持つことにより、耐熱クリープ特性、耐ストレスクラッキング性を示す。柔軟性、耐熱性、耐薬品性に優れ、不凍液や潤滑剤などにも安定している。

接続方法は金属継手と融着継手が使われ、住宅用給水給湯配管、空調用冷温水配管、温水引湯用配管、床暖房配管、融雪配管等に使用されている。最近では給水給湯配管にさや管を使用しないヘッダー方式や分岐工法などの様々な工法が採用されている。

2. 劣化を進める外的要因

JIS プラスチック用語 (K 6900) では、劣化 (degradation) は「特性に有害な変化を伴う化学構造の変化」となっている。また老化 (ageing) は「時間の経過の中で材料に生じる不可逆的な化学構造および物理的作用の全体」となっている。具体的には、劣化は分子の主鎖や側鎖が切断したり架橋することにより性能、機能、外観などの特性が低下することであり、老化は化学構造や分子配向、結晶化、応力緩和などの経時的で、不可逆な変化を意味すると考える。ここでは、劣化と老化を合わせ、配管部材としての機能に影響を与える悪い変化を劣化として捉え、取り扱うことにする。また、それぞれの樹脂管に影響を及ぼす主な劣化要因、すなわち使用にあたり考慮しなければならない劣化要因を表 2 に示す。

表 - 2 樹脂管に影響を及ぼす主な劣化要因

要因	PVC	CPVC	PE	PEX	PB
熱					
紫外線					
化学薬品					
応力	クリープ				
	ストレスクラッキング				
	ソルベントクラッキング				
塩素水					
水、微生物					

凡例 :使用に際して考慮すべき項目

:規格にて確認済の項目

(1) 熱

熱劣化は製品の機械的強さ、熱的性質、寸法などの変化と熱酸化劣化の進行による物性の低下の 2 つが挙げられる。

塩ビ等の非晶性ポリマーでは、ガラス転移温度に近い温度で熱劣化すると、密度の増加、引張強さの増大と引張伸びの低下、衝撃強さの低下、荷重たわみ温度の上昇、寸法の収縮などの現象を起こす。

一方、ポリエチレン等の結晶性樹脂は、熱劣化による物性変化は非晶性樹脂の場合より大きい。つまり、結晶性樹脂では熱劣化によって球晶サイズの増大、結晶化度の増加などにより、物性が変化する。

熱酸化劣化は熱と酸素の作用によって製品の表面から劣化が進行する。この場合の劣化は、成形するときの樹脂温度に比較すると使用段階での温度は低いので酸化劣化の進行は遅い。酸素と接する表面で徐々に分解が進行して、表面から分子切断による分子量の低下や架橋化が起こり、表面層が脆化したり、微細なクラックが発生する。このような劣化状態で、脆化層に応力が負荷されるとクラックが発生する。表面層にクラックが発生するとクラックに応力が集中し衝撃強さや引張伸びは著しく低下する。

(2) 紫外線

光は波長に応じてエネルギーを持っている。地上に届く太陽光には、紫外線、可視光線、赤外線が含まれているが、この中で紫外線は波長が短く大きなエネルギーを持っていて合成樹脂を劣化させる。紫外線が持つ波長別のエネルギーを表-3⁴⁾に示す。この中で地上に達する紫外線は290nm以上であり、エネルギーは約398kJ/mol以下である。一方、プラスチックの原子間の結合エネルギーは、C-Cが335kJ/mol、C-Clが327kJ/molと398kJ/molより小さいので表4⁴⁾に示すように最も劣化を受ける波長が含まれている。紫外線劣化を受けた排水管の状況を写真-1に示す。

表-3 紫外線のエネルギー

波長 (nm)	エネルギー (kJ/mol)	波長 (nm)	エネルギー (kJ/mol)
200	599	320	373
250	477	330	360
300	398	340	352
310	385	350	343

表-4 樹脂を劣化させる波長

材料	波長(nm)
PVC	320
PE	300



写真 1 塩化ビニル排水管の紫外線劣化した例

(3) 化学薬品

耐薬品性は材料の劣化と相の変化が一般的に考えられている。材料の劣化は機械的強度の変化に顕著に見られる。種々の測定により定量的に把握することができる。これに伴って材料表面にクラックが発生したり、小さなひび割れが見られる。これらの現象は成形品の残留応力との関連があるとされている。

一方、相の変化による物性変化は化学薬品による膨潤、溶解である。このとき影響する因子は使用される管の材料と対象となる化学薬品との溶解度パラメーター（SP値）の差である。この値が大きく離れていることが相溶性をもたないことの第1の条件である。しかし、架橋ポリエチレンのようにポリマーが結晶性を示すときは適用できないことや溶剤が水素結合を示したり、極性基をもっていたりすることにより大きく影響されるので、前記条件が満たされたとしてもポリマーが膨潤したり溶解したりすることを予想することは困難である。従って、ポリマーの評価は実際の各種化学薬品に対し、個別に行う必要がある。

耐薬品性は使用する温度、圧力、共存する薬品等の影響が大きい。樹脂管への影響が懸念される場合は都度メーカーに確認されることをお勧めする。



写真 2 クレオソートを部分塗布した CPVC 継手

(4) 塩素水

日本の水道水には殺菌用として塩素が添加されている。そのため各樹脂管の材料は耐塩素水性評価が必要である。PE 管の項で触れたように 1980 年頃 PE 管で水泡が発生し（写真 - 3）、さらに水泡状のものが剥離する現象が発生した。調査の結果、耐候性向上剤として配合していたカーボンブラックが水泡発生の触媒作用を起こしていることが確認された。ポリオレフィン系樹脂においては JIS や JWWA 等の公的規格に耐塩素水性試験項目が入っており、適合品においては実用上問題無いことを確認している。



写真 3 塩素水浸漬によるカーボンブラック入り PE の水泡

(5) 応力

合成樹脂が力を受けて少しずつ伸びる現象をクリープ、力を受けてクラックが入る現象をストレスクラック、また有機溶剤等の環境下で力を受けてクラックが入る現象をソルベントクラックと呼んでいる。以下、これらの現象について述べる。

1) クリープ

パイプに内圧をかけたとき、円周方向に引張応力（膨らもうとする力）が作用する。この負荷を長時間加えておくと短時間でパイプは割れなくても、徐々に塑性変形して遂には破壊する。この現象をクリープ現象といい通常金属では見られない現象である。このクリープ現象はパイプ材料の分子量が大きいほど小さく、長期性能が向上する。

プラスチック管の実用的強度を表す最も重要な指標がクリープ線図によって示されるクリープ性能である。クリープ線図はプラスチック管の寿命と強度の基準を決定するのに広く利用されている。樹脂管の一般的なクリープ線図を図 2 に示す。

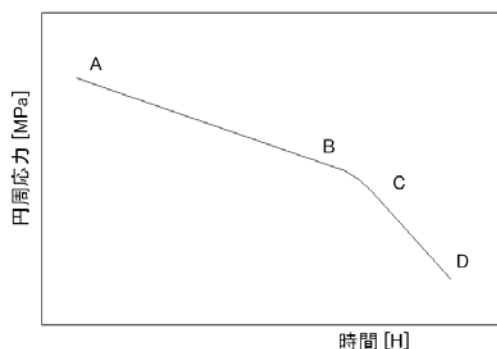


図 - 2 樹脂管の一般的なクリープ線図

2) ストレスクラック

ストレスクラックは結晶性プラスチックより非晶性プラスチックの方が発生しやすい傾向がある。この理由は結晶性プラスチックでは強固な結晶構造になっているため、クラックの発生や成長を抑制することによるものと思われる。

非晶性プラスチックではガラス転移温度以下の応力下で欠陥部が起点になってクラックが発生すると、クラック先端で応力集中が起こり、クラックが成長して破壊に至ることが多い。特に温度の高い条件下ではクラックが発生しやすい。また分子量、結晶化度、欠陥部の存在などはクラック発生の誘導時間に影響する。

プラスチックの分子量は高い方がストレスクラックは発生しにくくなる。これは、分子量が高くなると分子の絡み合いが増えるためである。

3) ソルベントクラック

応力と環境要因（化学薬品）の作用でクラックが発生する現象をいう。これは、樹脂成形品の中に溶剤等が浸透し、分子は溶剤により動きやすくなり、局部的にひずみが緩和されることによりクラックが発生する現象である。ポリ塩化ビニルを原料とする管（PVC管、CPVC管）では次の条件が揃った場合にソルベントクラックが発生し易くなる。

5 以下の低温（冬季配管時）

過大な応力が作用している（熱応力、管の偏平・曲げ等）

溶剤の存在（接着剤の塗り過ぎ、防腐剤等）

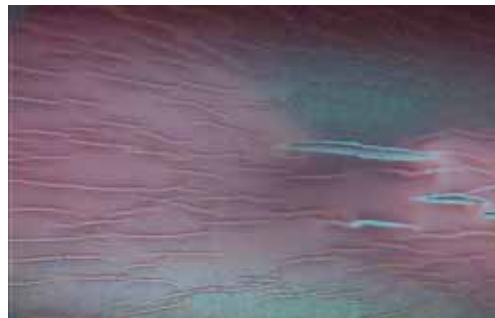


写真 4 CPVC 管のソルベントクラック

3. 劣化を防止する方法

(1) 材料による抑止策

1) 酸化防止剤

酸化防止剤としては自動酸化の進行を止めるものと、酸化反応により生成するヒドロパーオキシドを無害なものに分解するものがある。前者を1次酸化防止剤、後者は2次酸化防止剤という。1次酸化防止剤としてはフェノール系やアミン系酸化防止剤（ヒンダードアミン系、芳香族アミン系）が用いられる。2次酸化防止剤としてはリン系と硫黄系酸化防止剤がある。オレフィン系樹脂（PE、PEX、PB）には通常添加している。

2) 紫外線吸収剤，光安定剤，光遮蔽剤

紫外線による劣化を防止するため紫外線吸収剤、光安定剤が開発されている。紫外線吸収剤は樹脂に有害な紫外線を吸収し熱エネルギーに変換するもので、代表的なものとしてベンゾフェノン系、およびベンゾトリアゾール系がある。

一方光安定剤には紫外線吸収能はなく、紫外線により発生したラジカルを無害化することで樹脂の劣化を防止するものである。代表的な光安定剤としてヒンダードアミン系（HALS）がある。紫外線吸収剤と光安定剤を併用することで相乗効果が見られる。

光遮蔽剤としては無機充填材や有機および無機顔料があり、これらをプラスチックに混入すると紫外線を表面で遮断するために劣化を抑制することができる。これらの物質は紫外線を吸収することで効果を発揮するため吸収能が大きいものほどよい。カーボンブラックは最も良い遮蔽剤である。

(2) 製品設計による抑止策

雨樋やカラーパイプに見られるように、屋外使用され、耐候性が求められる製品は多い。近年、多層成形技術の向上により、製品表層に耐候性の良い樹脂を組み合わせた製品が開発されている。このように性能とコストを考慮したハイブリッド製品の開発も進められている。

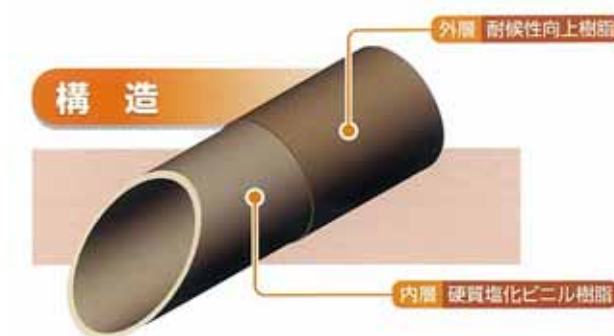


図 - 3 耐候性向上仕様カラーパイプの構造

(3) 施工での抑止策

劣化の進行を低減する施工を行うことも重要である。以下にその注意事項を列記する。

- ・ 露出配管：伸縮、熱応力を考慮し、必要に応じ伸縮継手を用いる。
直射日光の当たる場合はカバー、覆いをする。
- ・ 架空配管：支持間隔を遵守する。
- ・ 埋設配管：大きな石やコンクリート、枕木が樹脂管に当たらないようにする。
有機溶剤などで汚染されているところへの使用は避ける、または保護スリーブを用いる。
- ・ 接着接合：接合後すぐに密閉しないで溶剤を排除する。低温時の作業は特に注意。
配管に過大な力（生曲げ、バンドの締めすぎ）を掛けない。
接着剤は適量を塗布し（継手内面は薄く均一に）、外面にはみ出た物は拭取る。

おわりに

合成樹脂材料ならびにその製品は数多くの利点を有する反面、種々の劣化要因がある事も事実である。とりわけ配管材については、各々の事項に留意頂き、正しい材料選択と使用を祈念する次第である。

引用文献

- 1) 本間精一：プラスチックの実用強さと耐久性，プラスチック，Vol. 55，No.4
- 2) 向井，金城：技術者のための実学高分子，p.221，講談社（1986）
- 3) 大澤善次郎，成澤郁夫：高分子の寿命予測と長期寿命化技術（2002-10），p.125，エヌ・ティー・エス
- 4) 廣恵章利／本吉正信：成形加工技術者のためのプラスチック物性入門（第3版）（2001-4），p.250，日刊工業新聞社
- 5) クボタ：耐熱性硬質塩化ビニル管 技術資料（1998-10），
- 6) 架橋ポリエチレン管工業会：架橋ポリエチレン管 技術資料（1988-10），p.11
- 7) ポリブテンパイプ工業会：ポリブテンパイプ 技術資料（2001-5），p.10