

氏名	ほんま ひでかず 本間 秀和
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第885号
学位授与の日付	平成30年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学位論文題目	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
審査委員	(主査)教授 西村寛之 教授 横山敦士 教授 奥林里子

論文内容の要旨

ポリエチレン管は、軽量で可とう性や耐食性に優れていることから、長期の耐久性を必要とするインフラ設備の水道やガスなどの導管や温水用配管に普及している。国内で使用される温水用配管のほとんどが、架橋ポリエチレン管である中、省エネ・コストダウン、リサイクルを可能にする温水用非架橋ポリエチレン管の適用が進んでいる。本論文では温水環境下での非架橋ポリエチレンの劣化要因について3つの視点から長期耐久試験を実施し、劣化状態を解明するポリエチレンの分子構造の有効な分析手法や解析方法を確立した。

第2章ではまずポリエチレンの微量な添加剤や初期酸化状態を検出するためのFT-IR分析法の測定条件、ポリエチレンの熱履歴による結晶化状態を検出するためのラマン分光分析法やパルスNMR法の測定条件およびポリエチレン内に侵入した微量な銅含有を検出する電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)の測定条件についてまとめた。

第3章では温水環境下での劣化メカニズムを解明するために最長35,000時間まで、ポリエチレン試験片を98℃にて温水浸漬および100℃にて大気放置し、引張試験による機械的特性や酸化誘導時間(OIT)による熱特性の経時変化を調べた。また、機器分析によるポリエチレンの分子構造の経時変化も調べた。その結果、16,000時間までは温水浸漬および大気放置で顕著な酸化劣化は認められないが、熱履歴により結晶化が進展し、降伏強度の増加と破断伸びの低下が見られた。ラマン分光分析やパルスNMR分析により、ポリエチレンの結晶性にむらが発生し、結晶相とアモルファス相が共に増加し相分離していることが分かった。また、温水浸漬では添加剤溶出が進行していた。35,000時間経過品では初期酸化が見られて、特に大気放置で顕著であった。温水浸漬では溶存酸素濃度が2ppm程度で低く、自動酸化反応が十分に進行していないことが分かった。

第4章では熱履歴によるポリエチレンの結晶構造変化と劣化の相関性を調べるために最長12,000時間まで、ポリエチレン試験片を60、90、110℃にて温水浸漬を実施した。浸漬温度の増加と共に、降伏強度が増加し、110℃では破断伸びの低下が見られた。初期品と比べて、結晶性の分布が不均一に広がり、局所的に結晶性の高い部分が多数見られた。走査型プローブ顕微鏡(SPM)弾性率マッピング結果からも110℃温水浸漬の場合、局所的に結晶性の高い部分が密集し、結晶相とアモルファス相が相分離したためと考えられる。このように機械的特性とポリエチレンの分

子構造の経時変化に相関性があることを見出した。

第 5 章では空気加圧と銅イオン添加によるポリエチレンの劣化加速効果の検討を行った。最長 7,000 時間まで温水浸漬を実施した結果、空気加圧により、ポリエチレン試験片の結晶性の低い表層付近で酸化層が成長することが分かった。また、銅イオンの添加で表層 100 μm に顕著な酸化層が形成されて、銅が内部に侵入していた。空気加圧や銅イオンを添加した場合、耐酸化性の低下や酸化層の生成が 10 倍程度加速されることが分かった。

第 6 章では既報の実配管での耐久試験結果と空気加圧や銅イオン添加による劣化加速試験結果の比較が行われた。両者に相関性があることが分かった。

本研究の成果により、温水用ポリエチレン管の劣化状態や耐久性評価に繋がる分子構造の有効な分析手法や解析方法が確立できた。温水用途として最適なポリエチレンの分子構造、添加剤配合、成形方法を検討して、添加剤溶出や不均一な結晶化が生じない長もちする温水用ポリエチレン管を設計することが可能となり、幅広い応用が期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文では温水用途に普及が進んでいる非架橋ポリエチレン管用樹脂の各種長期耐久試験を実施し、劣化メカニズムの解明に取り組んだ。ポリエチレンの微量な添加剤や初期酸化状態を検出するための FT-IR 分析法、ポリエチレンの熱履歴による結晶化状態を検出するためのラマン分光分析法やパルス NMR 法およびポリエチレン内に侵入した微量な銅含有を検出する電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) 法の有効な分析手法や解析方法を確立した。また、ポリエチレンの機械的特性と分子構造の経時変化に相関性があることを見出した。更に、温度、空気加圧による酸素の存在、銅イオンの影響を受けて、耐酸化性の低下や酸化層の生成が 10 倍程度加速されることが分かった。温水用途として最適なポリエチレンの分子構造、添加剤配合、成形方法を検討して、添加剤溶出や不均一な結晶化が生じない長もちする温水用ポリエチレン管を設計することが可能となり、幅広い応用が期待できて、工業的に大変意義があり、学術的な観点からも評価できる。

本論文の内容は次の 3 報に報告されており、3 報すべてが申請者を筆頭著者とするものである。

1. 本間秀和、松尾尚子、伊東寛、山田和志、西村寛之、“温水暴露された温水配管用ポリエチレンの劣化解析”、成形加工、印刷中
2. Hidekazu Honma, Hiroshi Ito, Naoko Matsuo, Kazushi Yamada, Hiroyuki Nishimura, “CRYSTALLINITY DISTRIBUTION ANALYSIS BY RAMAN MAPPING FOR POLYETHYLENE OF RAISED TEMPERATURE RESISTANCE AFTER LONG-TERM HOT WATER IMMERSION TESTS”, SPE-ANTEC Indianapolis 2016, pp.1427-1430(2016)
3. 本間秀和、松尾尚子、伊東寛、山田和志、西村寛之、“温水用ポリエチレンの耐久性に関する銅イオン及び空気加圧の影響評価”、マテリアルライフ学会誌 (Materiaru Raifu Gakkaishi)、Vol.30, No.1, pp.1-15(2018)

以上の結果より、本論文の内容は十分な新規性と独創性、さらに工業的な意義があり、博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。