

ポリエチレン圧力パイプ材料の技術動向と高性能化

吉清 哲也^a 平本 知己^b

ポリエチレンは高い品質信頼性と優れた加工および施工性により、様々な用途のパイプとして使用されている。特に高圧耐久性に優れる PE100 材料は水道配水管などの用途で使用が拡大しており、過酷な環境下での使用や製品の安全率向上の為に更なる耐久性の改良が要求されている。また使用量の拡大により、耐久性を落とすことなく成形加工性の優れた PE100 材料が求められている。これらの要求に対する最適な分子設計を独自のプロセスと高性能チーグラ―触媒を用いて精密に重合することにより、特徴的な 2 種のグレードを開発することに成功した。

1. 背景

ガス導管や水道、下水道などに使用されるパイプには、鋼管や鋳鉄管などの金属管の他、ポリ塩化ビニル管などの樹脂管等、多くの種類のパイプが使用されている。昨今の建築・土木分野の需要の落ち込みを受け、多くのパイプは出荷数量が落ち込んでいる中で、ポリエチレンパイプと架橋ポリエチレンのみが順調に出荷数量を伸ばしている。ポリエチレンパイプの中でも特に水道配水用は年率約 110%の割合で年々適用が広がっており、2007 年の出荷量 (7,300t) に対して、2016 年は倍増 (15,500t) すると予測されている。¹⁾

ポリエチレンパイプは軽量で、かつ柔軟なため、施工性に優れることに加え、ポリエチレンは化学的・電氣的に安定であり、腐食にも強い。またポリエチレンは容易に成形・加工ができるため、大量連続生産や多種多様な形状の製品を生産することが可能である。更にポリエチレンパイプの接合の多くは熱融着システムを採用しているため、接合部が完全一体化することにより、接合部の信頼性は極めて高い。

このようにポリエチレンパイプは柔軟かつ高い接合強度から、優れた耐震性能を示す。2011 年 3 月 11 日に起こった東日本大震災においても、ポリエチレンパイプの被害はなかったと報告されている。²⁾ 阪神・淡路大震災等国内でこれまで起こった大震災でもポリエチレンパイプの被害報告はなく、これらの結果を受けて厚生労働省や日本水道協会はポリエチレンを耐震管の一つとして定義している。^{3),4)}

ガス管や水道管のような圧力パイプに使用されるポリエチレン材料は ISO 規格により規定されており、その長期耐圧性により等級分けがされている。現在最も長期耐圧性が高いポリエチレン材料のレベルは PE100 と呼ばれるカテゴリの材料であり、国内では主

に内圧 1MPa 以下の水道配水用で使用されており、パイプ分野の中で現在最も成長している分野である。ポリエチレン材料の等級分けに必要な ISO 9080⁵⁾ での静水圧クリープ試験結果と、ISO12162⁶⁾ に規定された分類表を、それぞれ図 1 および表 1 に示す。

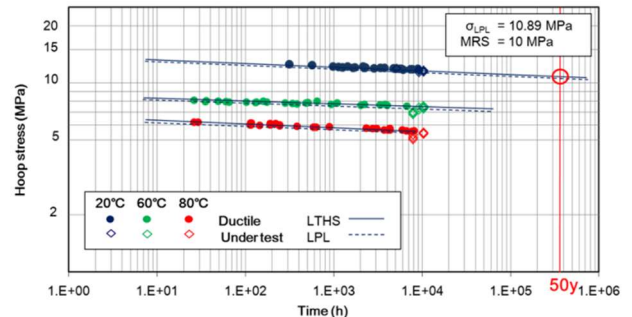


図 1 静水圧クリープ試験データ

表 1 圧力パイプ向け材料の分類表 (抜粋)

σ_{LPL} *	MRS **	等級
∴	∴	∴
6.3~7.99	6.3	PE63
8~9.99	8	PE80
10~11.19	10	PE100
∴	∴	∴

* 97.5%下方信頼限界予測静水圧強度

** 最小要求強度 (Minimum required strength)

ポリエチレン圧力パイプの市場拡大につれ、材料性能への要求もより厳しくなっていくと考えられる。現在、パイプ埋設時の施工コストの削減を目的として、非開削工法や no-sand 工法などの各種新工法が開発されている。⁷⁾ しかし開削・埋戻し工程を省

a 日本ポリエチレン株式会社, 研究開発部 4 グループ, グループリーダー

b 日本ポリエチレン株式会社, 研究開発部 4 グループ

略した非開削工法の場合、設置箇所にパイプを直接引き入れるため、パイプ表面に傷が付き、その部分が欠点となり、使用中に破壊を生じる危険性がある。また、高価な砂基礎を使用しない no-sand 工法の場合、埋戻し土中にある石などがパイプ表面に接触したまま設置される可能性があるため、その部分が土圧によりパイプへ負荷をかけ、クラックが生じることがある。一方、市場への適用が進むと継手製品等の形状のバリエーションも増えることが予想されるが、その際も無理な形状設計をすると加圧時に形状起因により発生する応力により破壊を促す可能性がある。これらの問題を克服するためには、使用されている材料は長時間にわたってクラックが進展する低速亀裂成長（Slow crack growth; SCG）に対する抵抗性を向上させる必要がある。

一方、ポリエチレン圧力パイプ材料は長期の耐久性を確保するために総じて分子量が高く設定されていることから、成形加工性が優れているとは言い難い。よって、出荷量が増えるに従い、製品の生産性向上も要求されてきている。

以上のことから、我々は今後のポリエチレン圧力パイプ材料として、耐 SCG 性が極めて優れた PE100 材料、および優れた成形加工性と耐久性のバランスを有した PE100 材料の開発に着手することにした。

2. 分子設計と材料性能の関係

SCG におけるクラックの進展は結晶ラメラ間で起こり、その亀裂進展の速度は結晶間に存在するタイ分子がほぐれる速度と関係していると考えられている。そのため耐 SCG 性を向上させるためには、タイ分子を増加させることが有効である。一般的にモノマー濃度を増加させて短鎖分岐を多く導入することでタイ分子を増すと理解されている。その場合剛性が低下してしまうため、圧力パイプ材料にとっては耐久性と剛性を良好にバランスさせる必要がある。

Y. L. Huang らは、結晶厚さを L_c 、非晶厚さを L_a とした場合、分子の末端間距離が $2L_c + L_a$ より大きくなるとタイ分子が生成すると仮定して、ポリエチレンのタイ分子数を計算している。⁸⁾ この理論から、剛性を低下させない様にモノマー濃度は変えずに、タイ分子数を増加させるためには、モノマーをより高分子量側に集中し、かつ均一に導入することが重要である。⁹⁾

更にパイプ材料には強度や耐久性、剛性などの物性の他、成形性や製品外観、製品収縮量などが要求される。これらの要求性能をうまくバランスさせるために、今日のポリエチレン圧力パイプ材料の多くは、高分子量成分と低分子量成分を連続重合するバイモーダルプロセスで製造されている。表 2 にポリエチレン圧力パイプ材料に要求される物性とバイモーダル材料の基本的設計の関係について示す。

3. 材料設計検討

材料特性を主に決定づける分子量とモノマー導入量は、重合温度、重合圧力、滞留時間、水素濃度、モノマー濃度などの重合条件により調整される。多段重合プロセスでは、それぞれの重合槽で独立制御されるが、我々が開発目標とした材料特性を発現するために設定された分子設計通りのポリマーを得るためには、各重合条件をこれまで以上に精密にコントロールすることが求められた。そこで当社独自の多段重合スラリーループプロセス（AMSLP; Advanced Multi-modal Slurry Loop Process）と高性能チーグラマー・ナッタ触媒を活用して材料開発を行った。AMSLP は連続した 3 つのリアクターを持ち、各分子量成分を精密に重合することが可能である。また我々の高性能チーグラマー・ナッタ触媒は高い共重合性を示し、ポリマー分子鎖に均一にモノマーを導入することが可能である。

極めて優れた耐 SCG 性を有する PE100 材料を実

表 2 要求物性に対する分子設計の影響（+：良化、-：悪化）

要求物性	重合成分		分子量分布	
	高分子量成分	低分子量成分	狭	広
クリープ性能	+	-	-	+
耐応力亀裂性	+	-	-	+
引張強度	+	-		
衝撃強度	+	-	+	-
剛性	-	+		
成形加工性	-	+	-	+
製品外観	-		+	-
低収縮	-			-

現するには、前述の通り、モノマーをより高分子量側に集中し、かつ均一に導入することが重要である。言い換えると、高分子量成分での共重合性を向上し、かつ均一に導入し、更に低分子量成分重合時にできる限り密度を上げられる様な触媒や重合条件を選択することが不可欠となる。更に優れた成形加工性と耐久性のバランスを有するためには、各リアクターで重合されるポリマーの分子量と重合量を適切に設定し、分子量分布を最適化する必要がある。

我々は高分子量成分へのモノマーの選択的導入状態と均一性を評価するために、C-13 NMRにて測定可能な C_L/C_H と $T\beta\delta/T\delta\delta/C$ というパラメーターを用いることにした。 C_L/C_H は低分子量成分中のモノマー濃度 (C_L) と高分子量成分中のモノマー濃度 (C_H) の比を表し、各リアクターから採取した重合パウダーのモノマー濃度を測定することで得ることができる。^{10) 11)} C_L/C_H の値が低いほど、高分子量成分に集中してモノマーが導入されていることを示す。一方、 $T\beta\delta$ は C-13 NMR スペクトルの 36.0ppm でのピーク高さから算出され、連続した 2 つのモノマー導入の数を表す。同様に $T\delta\delta$ は 38.1ppm でのピーク高さから算出され、独立したモノマー導入の数を表す。¹²⁾ C はポリマー全体のモノマー濃度を示す。よって、 $T\beta\delta/T\delta\delta/C$ の値が低いほど、ポリエチレン分子鎖中にモノマーがより均一に導入されていることを示す。

また耐 SCG 性を短時間で評価するために、JIS K 6774 ¹³⁾ に規定されている全周ノッチ式引張クリープ試験 (FNCT; Full Notch Creep Test) を界面活性剤水溶液中で実施した。試験片は断面が 6mm×6mm の角柱の中央部全面に 1mm 深さのレザーノッチを入れたものを用い、80℃の 1%アルキル硫酸ナトリウム水溶液中で、5MPa の試験応力を付加した状態での破壊時間を測定した。本試験法は、パイプでの耐 SCG 性の評価方法であるノッチ式パイプクリープ試験 (NPT; Notched Pipe Test) ¹⁴⁾ と非常に良い相関があることが確認されている。¹⁵⁾

分子設計と AMSLP での条件検討を重ねた結果、極めて優れた耐 SCG 性を有する PE100 グレードである“ノバテック™ HD HE212W”と、優れた成形加工性と耐久性のバランスを有した PE100 グレードである“ノバテック™ HD HE222W”を開発するに至った。これら新 PE100 グレードの検討結果を表 3 に示す。

ノバテック™ HD HE212W は従来の PE100 材料と同程度の分子量 (HLMFR) と密度を示すが、 C_L/C_H と $T\beta\delta/T\delta\delta/C$ の値から、モノマーが高分子量成分

に集中し、かつポリエチレン分子鎖中に均一に導入されていることが示唆される。その結果、促進 FNCT の値は従来品と比較して、約 8 倍も向上させることができた。

一方ノバテック™ HD HE222W については、更にモノマー導入状態を最適化することにより、流動性 (HLMFR) を大幅に向上しつつ、耐 SCG 性を従来品の 5 倍に引き上げることを達成した。

表 3 新 PE100 グレード検討結果

	PE100-1	HE212W	HE222W
プロセス	2 段重合	AMSLP	AMSLP
HLMFR (g/10min)	9	9	18
密度 (kg/m ³)	950	948	950
モノマー	C6	C6	C6
C (mol %)	0.42	0.55	0.42
C_L/C_H (-)	0.40	0.16	0.07
$T\beta\delta/T\delta\delta/C$ (-)	0.14	0.09	0.08
促進 FNCT (h)	70	550	350

4. 材料評価結果

ノバテック™ HD HE212W とノバテック™ HD HE222W について、各種物性の評価結果を表 4 に示す。

表 4 PE100 グレード評価結果

試験項目	試験法	HE212W	HE222W
HLMFR (g/10min)	ISO1133	9	18
密度 (kg/m ³)	ISO1183	948	950
σ_{LPL} (MPa)	ISO9080	10.22 (PE100)	10.89 (PE100)
曲げ弾性率 (MPa)	ISO178	1,100	1,200
シャルピー衝撃強度 23℃ (kJ/m ²)	ISO179	34	22
シャルピー衝撃強度 -20℃ (kJ/m ²)	ISO179	19	9
NPT (h)	ISO13479	21,700	3,900
RCP-S4 (bar)	ISO13477	> 25	—

ノバテック™ HD HE212W の特筆すべきデータの一つは NPT である。外径 110mm、厚さ 10mm に成形したパイプを用い、ISO 13479 に準拠して試験温度 80℃、内圧 9.2bar の条件で測定した結果、破壊時間は 21,700h (5 点の平均値; 17,200~24,200h) であった。水道配水用ポリエチレンパイプの規格で規定されている規格値は、日本水道協会規格 (JWWA K144) ¹⁶⁾ で 165h 以上、ISO 規格 (ISO 4427) ¹⁷⁾ で 500h であり、これらの規格値に対して極めて高い水

準であった。また過酷な使用環境下を想定して規定された DIN PAS 1075¹⁸⁾での規格値(8,760h以上)に対しても大きく上回る値であった。

このように極めて優れた耐SCG性を確立した分子設計により、常温および低温においても非常に優れた衝撃強度を併せ持つ。外径110mm、厚さ10mmに成形したパイプにて、ISO 13477¹⁹⁾に規定されたパイプの急速亀裂進展性(RCP; Rapid Crack Propagation)を0°Cにて評価した結果、測定限界である内圧25barでも亀裂は発生しなかった。

一方ノバテックTM HD HE222Wについては、流動性を大幅に上げた設定にしたものの、衝撃強度は従来のPE100材のレベルを維持し、NPTについてもISO 4427の規格値を約8倍上回ることを確認した。

更に成形加工性の評価としてパイプ成形機を用いて押出特性を確認した。テストはクラウド・マップファイ社製パイプ成形機(スクリー径; 45mmφ、L/D; 33)を用いて、200°Cにて行った。図2に押出量とモーター負荷の関係を、図3に押出量と樹脂圧力の関係を示す。

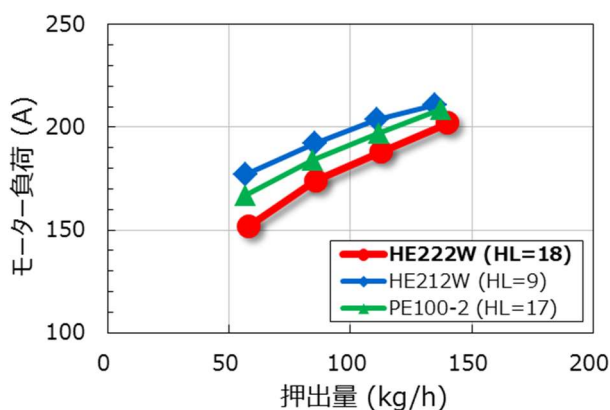


図2 押出性評価結果①

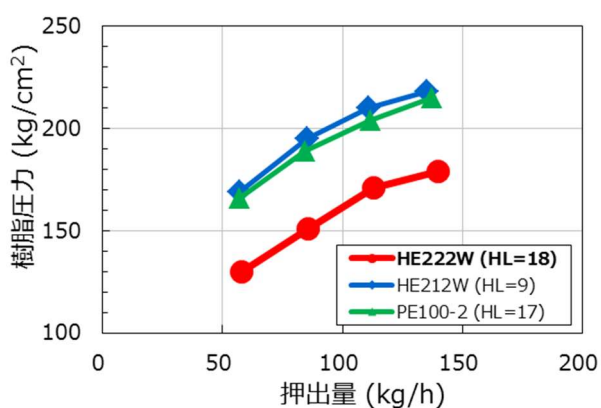


図3 押出性評価結果②

従来のPE100材料の中でも流動性に優れたHLMFR=17g/10minのPE100-2と比較しても、HE222Wは同一押出量見合いのモーター負荷、および樹脂圧力が低く、押出成形性に優れる。これらの結果より、HE222Wは従来材より生産レートを向上することができ、かつ省エネルギー化が図れるものとする。

また水道パイプ向けの継手は射出成形にて成形されるため、射出成形性についても評価を行った。ファナック社製ROBOSHOT 2000i 100B成形機にて、アルキメデス型スパイラル金型(10mm幅、2mm厚さ)を用い、成形温度230°C、金型温度40°Cにて実施した。図4に射出圧力見合いのスパイラルフロー長さのデータを示す。

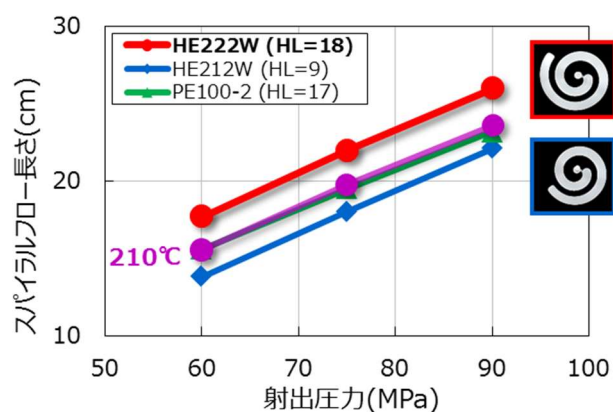


図4 射出成形性評価結果

HE222Wの230°Cでのスパイラルフロー長さは、従来材PE100-2と比較しても10%長く、流動性に優れることが認められる。従って、成形困難な複雑形状製品などについても製品化の可能性が高まり、品揃えの拡大に貢献できると考える。更にHE222Wは210°Cに成形温度を下げても従来材と同等の流動性があることを確認した。このことにより、成形サイクルを上げることが可能となり、また省エネルギーにも貢献できる。更に成形時に発生するヤケ等が抑えることができ、ヤケ混入による製品の歩留まり向上も期待できる。

4. 結論

今回の研究で、ポリエチレン圧力パイプ向け材料の分子設計において、高分子量成分にモノマーを集中させ、かつ均一に導入することが重要であることが確認できた。そして我々が所有する3段リアクタープロセスであるAMSLPと高性能チーグラマー・ナッタ触媒を用いて、精密に分子設計することにより、これまで

にない特徴的な2種類のPE100材料を開発することに成功した。²⁰⁾ 今後もポリエチレン材料の更なる改良を継続的に進めることによって、パイプ業界におけるポリエチレン材料の更なる適用拡大に寄与できるものと考ええる。

文献

- 1) 『2013年版 各種パイプの需要動向と中期予測』, (株)矢野経済研究所, 41-44, 221-239 (2013)
- 2) 『平成23年東北地方太平洋沖地震(東日本大震災)水道管路被害調査4次報告書 ダイジェスト版』, 配水用ポリエチレンパイプシステム協会, 4-5 (2013)
- 3) 『水道ビジョン』, 厚生労働省 (2004)
- 4) 『水道事業ガイドライン』, 日本水道協会 (2005)
- 5) ISO 9080, Plastics piping and ducting systems – Determination of long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation (2012)
- 6) ISO 12162, Thermoplastics materials for pipes and fittings for pressure applications – Classification, designation and design coefficient (2009)
- 7) H. Haubruge, E. Laurent: in proceedings of Plastics Pipes XV, Vancouver, Canada, 20-22 Sep. 2010.
- 8) Y. L. Huang, N. Brown: J. Polym. Sci., **29**, 129 (1991)
- 9) X. Lu, N. Ishikawa, N. Brown: J. Polym. Sci., **34**, 1809 (1996)
- 10) E. T. Hsieh, J. C. Randall: Macromolecules, **15**, 353 (1982)
- 11) E. T. Hsieh, J. C. Randall: Macromolecules, **15**, 1402 (1982)
- 12) J. C. Randall: Macromolecules, **29**, 201 (1989)
- 13) JIS K 6774, ガス用ポリエチレン管 (2013)
- 14) ISO 13479, Polyolefin pipes for the conveyance of fluids - Determination of resistance to crack propagation - Test method for slow crack growth on notched pipes (2009)
- 15) T. Hiramoto, T. Yoshikiyo: in proceedings of Plastics Pipes XVII, Chicago, USA, 22-24 Sep. 2014.
- 16) JWWA K 144, 水道配水用ポリエチレン管 (2009)
- 17) ISO 4427-1, Plastics piping systems - Polyethylene (PE) pipes and fittings for water supply - Part 1:

General (2007)

- 18) DIN PAS 1075, Pipes Made From Polyethylene For Alternative Installation Techniques - Dimensions, Technical Requirements And Testing (2009)
- 19) ISO 13477, Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids – Determination of resistance to rapid crack propagation (RCP) – Small-scale steady-state test (S4-test) (2008)
- 20) 特許 5016258