

鋼管外面被覆用ポリオレフィン樹脂の 温度特性と長期耐久性

© 1986 ISIJ

新井 哲三*・大北 雅一*

Thermal Characteristics and Long Term Durability of Polyolefine Resin for External Coating of Steel Line Pipes

Tetsuzo ARAI and Masakazu OHKITA

Synopsis :

As the external coatings of steel line pipes, polyolefine resins which have excellent anti-corrosive properties are applied commonly. However, against the background of the worldwide energy crisis in recent years, the situations and the conditions associated with pipeline construction and operation tend to be increasingly severe.

So, we have researched the thermal characteristics and the long term durability of poly-olefine resins and referred to the influences of these characteristics on the coating properties. Moreover, in order to estimate the high temperature life of polypropylene coating, a new accelerated test method of heat deterioration which is different from the extrapolation of the oxidative induction time is tried to be established.

The following results were obtained :

As for the polyethylene coating, a medium density polyethylene shows the best characteristics at the temperature between -45°C and 80°C .

As for the polypropylene coating, a new type of the block-copolymerized polypropylene shows the excellent mechanical strength at the temperature between -30°C and 110°C .

The long term durability at high temperature is enable to be solved by the addition ($>2.4\%$) of specific anti-oxidants, which are sulfide and phenol compounds.

1. 緒 言

天然ガスや原油などのラインパイプの外面防食被覆には、従来、アスファルトやコールタールなどの瀝青質材料が、数 10 年にわたって用いられてきたが、近年、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂などの、安価で物性の良好なポリオレフィン樹脂が、多く用いられるようになってきている¹⁾²⁾。これらのポリオレフィン樹脂を、ラインパイプの外面防食被覆に適用するに際しては、最適材料を設定するため、これまでも樹脂材料物性の検討が種々行われてきている³⁾。

しかしながら、近年のエネルギー危機を契機として、天然ガス、原油の採掘地は、従来開発されなかつた暑熱地や極寒地へと拡大され、環境条件は極めて厳しいものとなつてきている。また、パイプラインの操業においても、流送性向上のため、内流送物の温度は上昇する傾向にある。そのため、ラインパイプの外面被覆に要求される温度特性ならびに長期特性は、従来に比しかなり高いものが要求されてきている。

そこで、本報告では、鋼管外面被覆用として用いられている、ポリエチレン樹脂とポリプロピレン樹脂の各種材料に対して、その長期経時変化をも含めた温度特性を検討した結果について報告する。

ここで、合成樹脂であるポリオレフィン樹脂では、基本となる化学構造が同様であつても、重合製造条件、共重合材あるいは触媒などにより、結晶状態、分岐構造あるいは相構造などが変化し、物性の異なる材料が得られている。

本報告では、エチレンの単独重合あるいは α -オレフィンとの共重合により得られる種々のポリエチレン樹脂ならびにプロピレンの単独重合あるいはエチレンによる改質により得られる各種のポリプロピレン樹脂について、その結晶状態、分岐構造あるいは改質法とその材料特性との関係を基本的に検討し、鋼管被覆の性能に及ぼす影響について言及した。

2. ポリエチレン樹脂

ポリエチレン (以下、PE と略す) 樹脂を構成する高

昭和 57 年 4 月・60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. Test materials for polyethylene coating.

Item	Test method	Value		
		Low density	Medium density	High density
1. Density	ASTM D1505	0.921g/cm ³	0.938g/cm ³	0.957g/cm ³
2. Melt index	ASTM D1238	0.25g/10 min	0.21g/10 min	0.22g/10 min
3. Yield strength	ASTM D638	102 kg/cm ²	193 kg/cm ²	320 kg/cm ²
4. Tensile strength	ASTM D638	186 kg/cm ²	231 kg/cm ²	245 kg/cm ²
5. Ultimate elongation	ASTM D638	840%	960%	400%
6. Hardness (shore D)	ASTM D2240	49	57	65
7. Vicat softening point	ASTM D1525	98	122	138
8. Melting point	ASTM D2117	109	127	140
9. Water absorption	ASTM D0570	<0.05 wt%	<0.05 wt%	<0.05 wt%

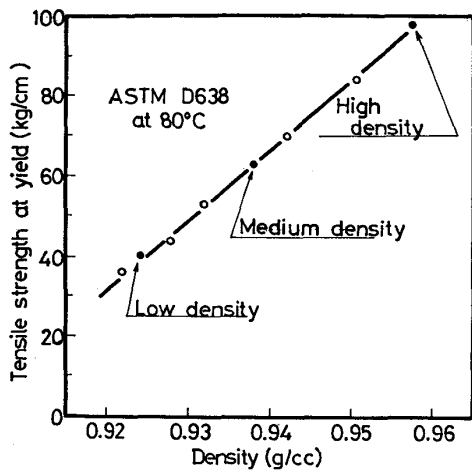


Fig. 1. Polyethylene resin density vs. strength at 80°C.

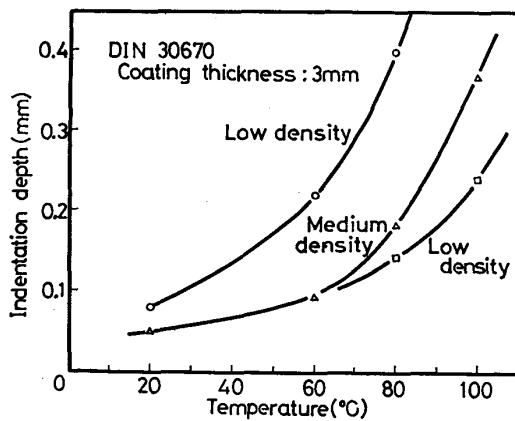


Fig. 2. Effect of temperature on indentation resistance of polyethylene coating.

分子は、本来の CH₂ 連結構造以外に各種の分岐あるいは二重結合を含み、また、分子量の分布も持っている。この分岐などの不純分子構造（以下、単に分子構造と略す）と分子量分布により、PE 樹脂の物性はほぼ決定されるので、各種の PE 樹脂はこの両者で分類できる。一般には、ASTM D1248 にも示されているように、分子構造ならびに分子量分布とそれぞれ密接な関係にある密度ならびにメルトインデックス（以下、MI と略す）で分類されている。

本章では、MI が約 0.2 とほぼ一定の、Table 1 に示す低密度 PE 樹脂（以下、LDPE と略す）、中密度 PE 樹脂（以下、MDPE と略す）ならびに高密度 PE 樹脂（以下、HDPE と略す）の 3 種の材料を用い、これらの密度と温度特性ならびに長期経時変化との相関を中心に検討した。

2.1 高温強度

PE 樹脂は、結晶性の熱可塑性樹脂であり、当然、温度の上昇とともに軟化し、PE 被覆の高温強度低下の因となる。

Fig. 1 には、種々の PE 樹脂の密度と降伏点強度の関係を、Fig. 2 には、LDPE、MDPE ならびに HDPE を鋼管外面に被覆したおのおのの被膜の高温圧縮変形性を図示した。

Fig. 1 では、PE 樹脂の強度は、その密度と極めて良い比例関係を有している。従つて、PE 樹脂の強度は、その密度で一義的に決定され、より高密度の PE 樹脂がより高温高強度であると言える。この挙動は、実管の PE 被覆でも同様であり、より高温強度の高い PE 被覆に対しては、より高密度の PE 樹脂を用いるべきである。

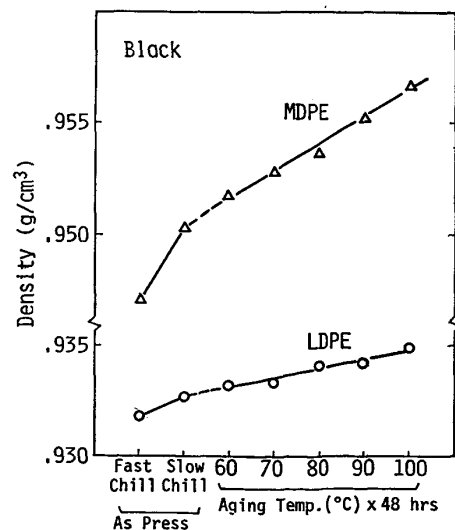


Fig. 3. Secondary crystallization by heat ageing.

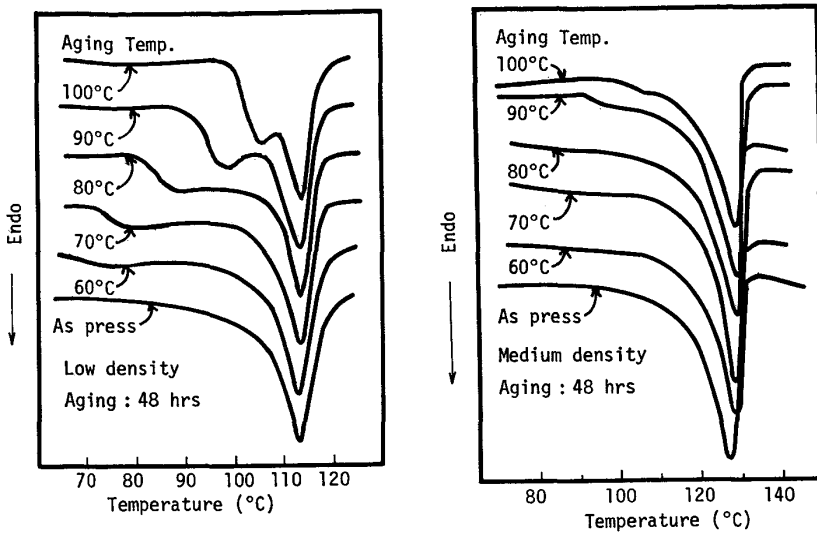


Fig. 4. Melting curve of LDPE and MDPE measured by differential scanning calorimeter (D.S.C.).

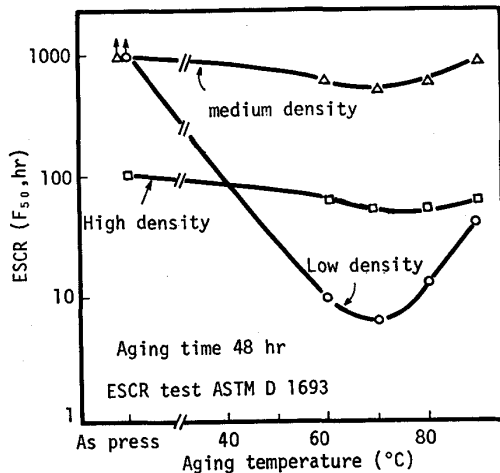


Fig. 5. Effect of high temperature aging on ESCR of polyethylene.

2.2 高温経時変化

一方、高温経時変化については、樹脂の熱酸化分解による物性の低下と、二次結晶化による物性低下が挙げられる。PE樹脂の熱酸化劣化については、PE樹脂の密度の影響よりも、酸化防止剤などの添加剤の影響が大きいので、本節では、二次結晶化の物性に対する影響について検討した。

PE樹脂の結晶化度（すなわち密度）は、一度平衡値を示した後も、時間とともに密度上昇を生じることが知られている⁴⁾。Fig. 3には、高温保持により、二次結晶化が生じる挙動を各種のPE樹脂についてまとめ、Fig. 4には、それらの示差走査熱量計による融解挙動測定を図示し、さらにFig. 5には、この二次結晶化の耐環境応力き裂性（以下、ESCRと略す）に対する影響を図示した。

分岐の多いLDPEは、より分岐の少ないMDPEな

らびにHDPEに比し、本来、結晶が生成しにくいため、密度の上昇（すなわち、二次結晶化度）は小さい（Fig. 3）が、示差熱分析では、高温経時により本来の結晶融解ピークより低温側に副ピークが認められ（Fig. 4）、その難結晶性のため、既存の結晶と異なる二次結晶の生成を示している。一方、Fig. 5では、MDPEならびにHDPEに比し、LDPEの方が、高温経時によるESCRの劣化が大きい。従って、PE樹脂の高温経時によるESCRの劣化に対しては、生成した二次結晶の量ではなく、質が影響しているようである。

以上の結果より、高温長期安定性の観点からも、高温特性に優れたPE被覆を得るためには、より分岐の少ないMDPEあるいはHDPEを適用すべきである。

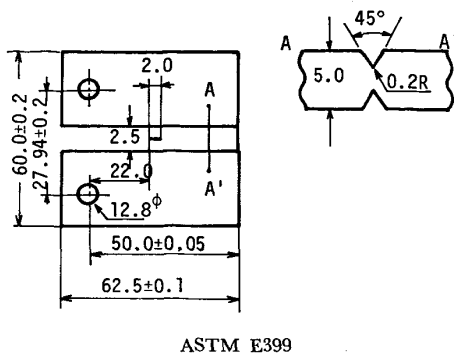
2.3 低温強度

PE樹脂は、高温低速変形では粘弾性的破壊を示すが、低温高速変形になるに従い、脆性破壊を示すようになる。従って、輸送中や施工時に大きな衝撃力を受けるラインパイプのPE被覆では、その被覆の低温脆性に対し十分留意する必要がある。

ポリエチレン被覆の低温脆性に対しては、接着剤の物性も影響するが、本技術報告では、もう一つの影響因子であるポリエチレンの脆性破壊強度について検討した結果である。

本節では、PE樹脂の低温強度に対し、近年盛んに行われている破壊力学的手法を用いて評価した。

試験片には、Fig. 6に示すサイドグループを付したコンパクトテンション型を用いて、種々の変形速度で破壊靱性試験を行った。この時、最大荷重(P_{max})点の K 値を次式により求め K_C 値とした⁵⁾。この K_C 値を、種々のPE樹脂についてFig. 7にまとめた。



ASTM E399

Fig. 6. Test specimen for fracture toughness test.

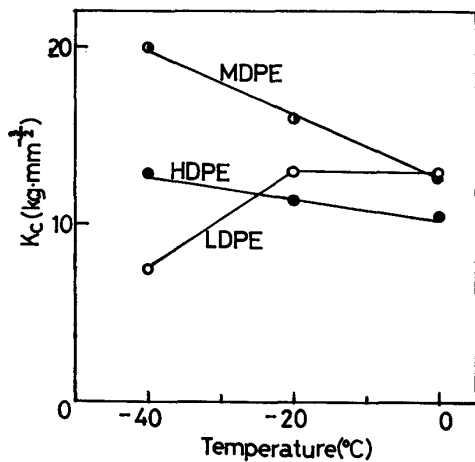


Fig. 7. Effect of temperature on fracture toughness of polyethylenes.

$$K_C = \frac{P_{max}}{\sqrt{B \cdot B' \sqrt{W}}} f(a/W)$$

$$f(a/W) = 29.6(a/W)^{1/2} - 185.5(a/W)^{3/2} + 655.7(a/W)^{5/2} - 1017.0(a/W)^{7/2} + 638.9(a/W)^{9/2}$$

ここで、

a ; き裂長さ W ; 試験片の幅

B ; 試験片の厚み B' ; サイドグループ底での厚み

また、PE 被覆の脆性破壊強度を評価するには、PE 樹脂単体の破壊靱性値とともに、PE 被覆に発生する応力も加味する必要がある。この PE 被膜に発生する応力 σ は、被覆時に生じる加工歪みによる残留応力 σ_R と熱応力 σ_T ならびに機械的応力 σ_M の和となる。

一方、PE 被覆に発生した長さ a のき裂の応力拡大係数 K は、次式で表示でき、発生したき裂から脆性破壊

$$K = F \cdot \sigma \sqrt{\pi a}$$

ここで

F = き裂、試験片形状による補正係数

しないためには、 $K_C > K$ が必要である。従つて、脆性破壊に対する限界き裂長さ a_c は、

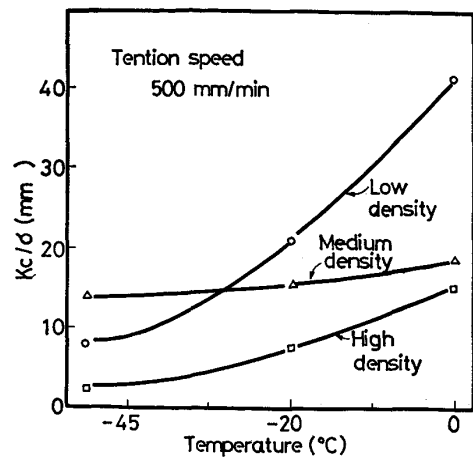


Fig. 8. Fracture characteristics of various polyethylene resin at low temperature.

$$a_c < \frac{1}{F^2 \pi} \left(\frac{K_C}{\sigma} \right)^2$$

と表されて、 K_C/σ が大なるほど、脆性破壊しにくく、強度評価のパラメーターとなる。

この K_C/σ の温度依存性を各種 PE 樹脂について Fig. 8 に、また、その計算に用いた σ_R ならびに σ_T を Table 2 に示した。

Fig. 8 より、 $0^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ の温度では、 $\text{LDPE} > \text{MDPE} > \text{HDPE}$ と密度の低い順に、 K_C/σ すなわち破壊強度が高く、 -20°C 以下の極低温では、 $\text{MDPE} > \text{LDPE} > \text{HDPE}$ の順に高くなっている。ここで、LDPE の K_C/σ が温度とともに急激に低下するのは、詳細はさらに検討を要するが、高圧法により製造された LDPE は、 0°C 近傍に特有なガラス転移を有する⁶⁾ためと推定される。

従つて、3種の PE 樹脂の中では、密度の最も高い HDPE は、低温用 PE 被覆に適用し難く、LDPE と MDPE は、その使用温度範囲により使い分けるのが望ましいと考える。

3. ポリプロピレン樹脂

鋼管外面にポリプロピレン (以下、PP と略す) 樹脂を被覆したポリプロピレン被覆鋼管は、PP 樹脂の高温強度の高さを応用して、耐熱性被覆として最近開発したものである。

PP 樹脂は、開発当初からその用途を拡大してきているが、構造用材料としてはその低温脆化性が問題となり、現在では、エチレン系樹脂とのブレンド樹脂、エチレンとのランダム共重合樹脂ならびにエチレンとのブロック共重合樹脂などの各種の改質された PP 樹脂が得ら

Table 2. Internal stress of polyethylene coatings.

Polyethylene	Temperature (°C)	Coefficient of thermal expansion	Residual stress σ_R at 20°C	Thermal strain	Thermal stress σ_T	$\sigma = \sigma_R + \sigma_T$
LDPE	0	$1.67 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$	0.19 kg · mm ⁻²	0.31%	0.12 kg · mm ⁻²	0.31 kg · mm ⁻²
	-20			0.62	0.43	0.62
	-45			1.01	0.74	0.93
MDPE	0	1.48×10^{-4}	0.43	0.27	0.23	0.66
	-20			0.55	0.61	1.04
	-45			0.89	0.99	1.42
HDPE	0	0.98×10^{-4}	0.45	0.17	0.30	0.73
	-20			0.34	0.92	1.35
	-45			0.57	1.54	1.97

Table 3. Test materials for polypropylene coating.

Item	Test method	Value			
		Homo polymer	Random copolymer	Blend polymer	Block copolymer
1. Density	ASTM D1505	0.90g/cm ³	0.90g/cm ³	0.90g/cm ³	0.89g/cm ³
2. Melt index	ASTM D1238	0.7g/10 min	0.6g/10 min	1.2g/10 min	0.9g/10 min
3. Yield strength	ASTM D638	330 kg/cm ²	230 kg/cm ²	250 kg/cm ²	220 kg/cm ²
4. Tensile strength	ASTM D638	300 kg/cm ²	190 kg/cm ²	200 kg/cm ²	170 kg/cm ²
5. Ultimate elongation	ASTM D638	500%	590%	710%	530%
6. Hardness (Shore D)	ASTM D2240	74	67	68	67
7. Melting point	ASTM D2117	165°C	164°C	107°C, 164°C	164°C
8. Vicat softening point	ASTM D1525	152°C	136°C	138°C	145°C
9. Water absorption	ASTM D0570	<0.05 wt%	<0.05 wt%	<0.05 wt%	<0.05 wt%
10. Brittleness temp.	ASTM D746	+10°C	-10°C	-10°C	-50°C

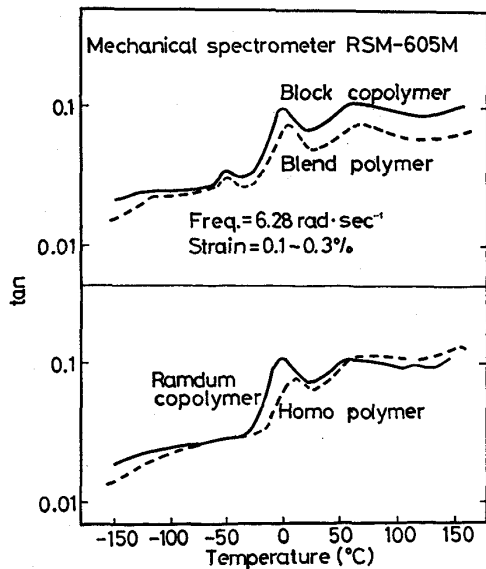


Fig. 9. Temperature vs. $\tan \delta$ for various polypropylene.

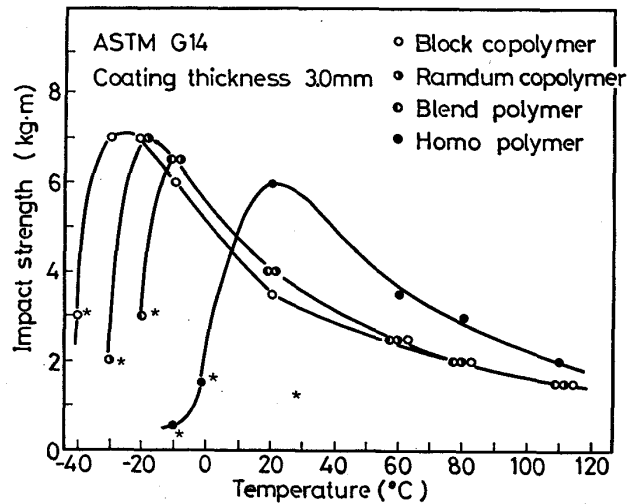


Fig. 10. Impact strength of modified-polypropylene coatings.

れている⁸⁾。

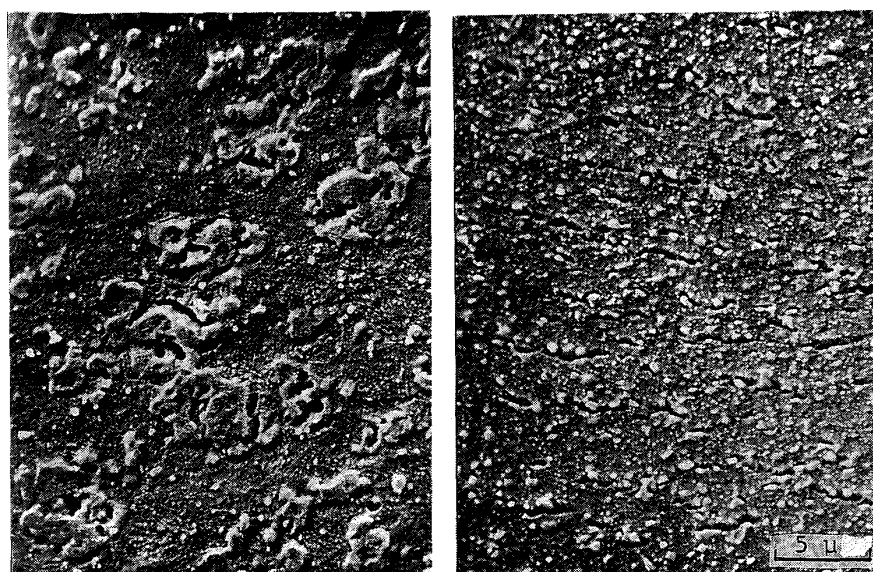
本章では、Table 3 に示した種々の改質 PP 樹脂を供試材とし、その機械的強度の温度依存性ならびに高温経時劣化について検討した。

3.1 機械的強度

一般に、高分子樹脂の力学的性質は、樹脂内部で高

分子鎖がどのような運動状態であるかによつて決定される。高分子鎖の運動が凍結される温度（ガラス転移温度）以下では、樹脂は脆性を示すが、その温度以上では、応力に対して高分子鎖の動きが追従できるゴム状の粘弾性を示すようになる。

Fig. 9 に、各種 PP 樹脂の固体粘弾性を内部摩擦



Block copolymer

Blend polymer

Izot impact test at -20°C , SEM,
 $\times 4\,000$

Photo. 1. Fractograph of block copolymer and blend polymer.

$\tan \delta$ により示し, Fig. 10 には, 各種 PP 樹脂を用い鋼管外面に押し出し被覆した PP 被膜の耐衝撃性の温度変化を図示した.

固体粘弾性では, ランダム共重合樹脂は, ガラス転移を示す 0°C 近傍の大きな $\tan \delta$ のピークが, 非改質 PP 樹脂に比べ低温側へシフトしたただけであるのに対し, ブロック共重合樹脂ならびにブレンド樹脂は, 両者ともさらに -60°C と -120°C 近傍にガラス転移が認められる. この結果より, 前 2 者に比し, 後 2 者の方がより低温耐衝撃性は高いと考えられる.

次に, 実際の被膜の耐衝撃性では, 各種の改質 PP 樹脂を用いた被膜において, 非改質 PP 樹脂に比べ, かなりの低温耐衝撃性の向上が認められるとともに, より低温側にガラス転移点を有するブロック共重合樹脂被覆が, ランダム共重合樹脂被覆より低温性に優れることもわかる.

しかし, ブレンド樹脂被覆の低温性は十分でなく, この系に関しては, 固体粘弾性から説明はできない. ここで, Photo. 1 にブロック共重合樹脂とブレンド樹脂のアイゾット衝撃による破面内部の破壊状態を示したが, 後者では, 前者に比べ, PP 樹脂マトリックス相と改質材であるエチレン系樹脂から成る分散相との相互作用が不十分なためか, マトリックス相にマイクロクラックの発生が認められる. 従つて, ブレンド樹脂被覆では, この弱い相互作用のために, 低温耐衝撃性があまり改善されないものと考えられる.

一方, 高温強度については, PP 樹脂も PE 樹脂と同じく, 熱可塑性樹脂であり, 温度の上昇とともに軟化

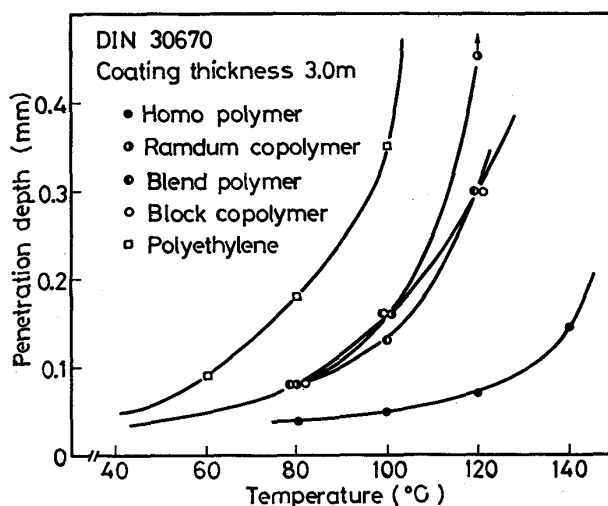


Fig. 11. Effect of temperature on indentation resistance of polypropylene coatings.

し, PP 被覆の高温強度低下を招く. Fig. 11 に, 各種 PP 樹脂により得られた鋼管外面被膜の高温圧縮変形性を示した.

軟化性の大きいエチレン系樹脂を含む改質 PP 樹脂の被膜では, 非改質に比べ高温強度は劣るものの, 従来の PE 樹脂被膜に比べると, $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の耐熱性が向上している.

従つて, エチレンとのブロック共重合により複合化, 改質されたブロック共重合 PP 樹脂を鋼管に被覆することにより, $-30\sim +110^{\circ}\text{C}$ の温度において優れた機械的強度を有するポリプロピレン被覆が得られる.

3.2 高温経時変化

PP 分子は, その分岐構造のため, PE 分子より熱的

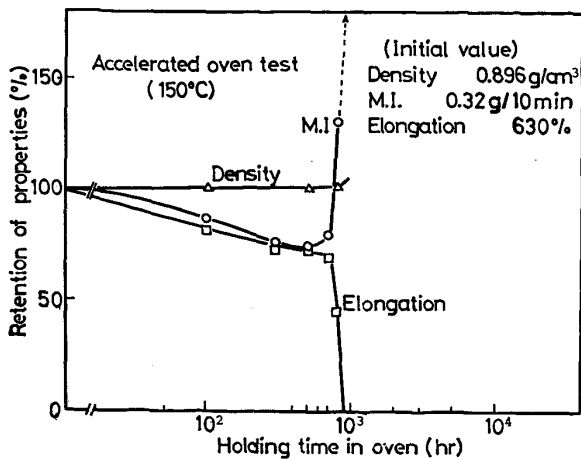


Fig. 12. Change of polypropylene properties by holding in high temperature oven.

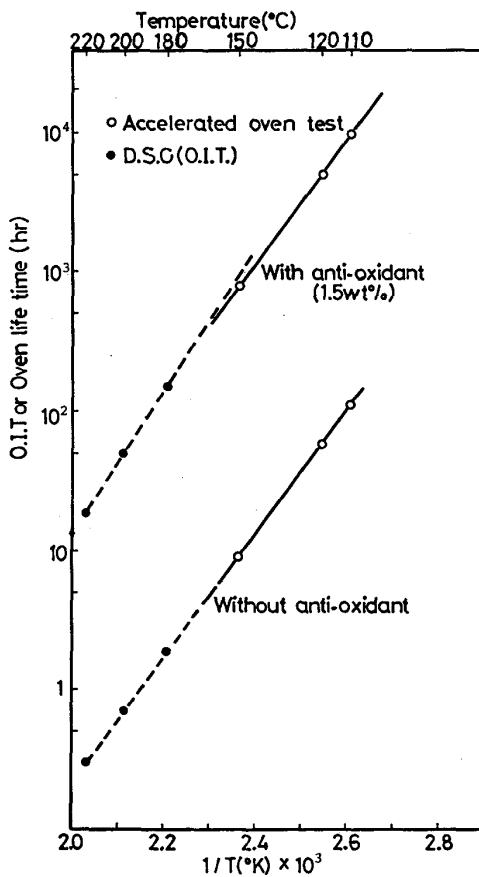


Fig. 13. Difference between D. S. G. (O. I. T.) method and accelerated oven method for the estimation of heat deterioration resistance.

に不安定と言われ⁹⁾, また, PP 被覆は, 熱酸化反応の進行しやすい高温用であるので, PP 樹脂の熱酸化劣化による長期経時変化を検討することは, 重要である。

本節では, この熱酸化劣化に対し, PP 樹脂をその融点以下の温度でエージングすることにより, その劣化を促進させ, 諸物性の経時変化を追跡して耐熱寿命の推定

を試みた。また, 現在耐熱寿命の推定に通常用いられている示差走査熱量計の酸化誘導時間 (O. I. T.) による推定も¹⁰⁾¹¹⁾併せて検討した。

Fig. 12 の促進オープンエージングによる物性変化から, PP 樹脂は高温にさらされると, 最初は, 二次結晶化による密度の増大ならびに架橋の進行のため, 引張伸びならびに MI の低下を若干示すだけであるが, その後, 熱酸化反応による分子切断のため, 急激な MI の増大とともに脆化を同時に生起する。この直後, PP 樹脂にクラックが発生し, 被膜の連続性はなくなり, もはや, 防食性は期待できないので, この MI が急激に変化し始める時間を, 耐熱寿命として評価した。

この耐熱寿命の対数とエージング温度の逆数の関係, すなわち, アレニウスプロットを Fig. 13 に示した。また, 同時に, 比較として O. I. T. と測定温度についても, Fig. 13 に示した。これらの関係では, よい直線関係が得られ, この直線の外挿により, より低温での耐熱寿命が推定でき得ると考えられる¹²⁾¹³⁾。

ここで, O. I. T. 法とオープンエージング法を比較すると, 酸化防止剤を含まない PP 樹脂に対しては, その両者の与える直線は一致するが, 酸化防止剤を含む PP 樹脂では, 一致せず, O. I. T. 法により得られる推定耐熱寿命の方が長時間となつた。これに対しては, O. I. T. を測定する温度は, 極めて大きい促進を行うため, PP 樹脂の融点以上の高温であるのに対し, オープンエージング法では, 融点以下であり, 両者の測定法における PP 樹脂の状態が異なるためと考えられる。PP 被覆鋼管の実使用下での PP 被膜は, 常にその融点以下の温度にさらされているので, O. I. T. 法のように融点以上の温度で, 実使用状態と異なる状態で推定された

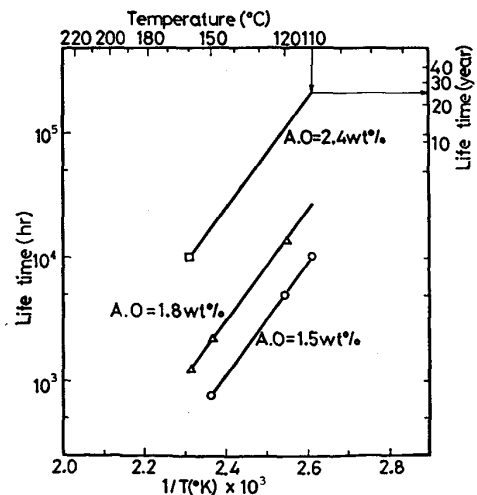


Fig. 14. Estimated life time at high temperature of polypropylene.

耐熱寿命は、実際より長く評価する危険性を伴う。

一方、オープンエージング法では、促進率が小さいため、その評価に時間が必要であるが、Fig. 14 に示すように、酸化防止剤の添加量を変化させても、アレニウスプロットの勾配は変化しないので、極めて長い耐熱寿命を持つ場合でも、同一材料系で短時間の耐熱寿命を示す場合の直線を平行移動させることにより、耐熱寿命推定は可能であり、それだけ評価時間の短縮は可能であると考えられる。スルフィド系とフェノール系酸化防止剤 2.4% の添加により約 25 年の耐熱寿命を付与できると推定される。

4. 結 言

以上、種々のポリエチレン樹脂ならびにポリプロピレン樹脂の温度特性と長期耐久性を基本的に解析し、その鋼管外面被覆の特性に及ぼす影響について検討した。

その結果を以下にまとめる。

ポリエチレン被覆では、

(1) その高温強度は、低密度ポリエチレン被覆が最も低く、ポリエチレン密度の増大とともに向上する。

(2) 高温経時劣化についても、低密度ポリエチレンは二次結晶化の悪影響を大きく受け、耐環境応力き裂性の劣化を生じる。一方、中・高密度ポリエチレンでは、二次結晶化度は大きい、物性の劣化は極めて小さい。

(3) 破壊強度では、 $0^{\circ}\text{C}\sim-45^{\circ}\text{C}$ の低温において、高密度ポリエチレンが最も低く、低密度ポリエチレンは温度依存性が大きいのに対し、中密度ポリエチレンでは温度依存性が小さく、比較的高い強度を有している。

従つて、 $-45^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ という広い温度域にさらされるポリエチレン被覆に対しては、中密度ポリエチレンが最適と考える。

また、ポリプロピレン被覆では、

(1) 種々の改質ポリプロピレン樹脂の中でも、エチ

レンによる新しいブロック共重合ポリプロピレン樹脂は、耐低温脆化性に優れ、その樹脂被覆は -30°C でも高い衝撃強度を有する。

(2) 耐熱寿命評価に対しては、従来よく用いられてきた酸化誘導時間による評価法とは異なる、オープンエージングによる促進評価法を新たに確立した。

(3) その評価により、酸化防止剤の添加量増大とともにポリプロピレン被覆の耐熱寿命は向上し、スルフィド系ならびにフェノール系酸化防止剤の 2.4% 添加により約 25 年の耐熱寿命を与え得ると推定された。

従つて、鋼管外面の耐高温性被覆用ポリプロピレン樹脂としては、酸化防止剤により、耐熱劣化性を向上させた新しいブロック共重合樹脂が好適であり、それにより $-30^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の適用温度を確保できると考える。

文 献

- 1) V. M. HAUKI: Pipeline & Gas J. (1977) Mar., p. 32
- 2) G. Bonfiglioli: Oil & Gas J. (1978) Sep., p. 108
- 3) 例えば, K. NOJI, H. TAKEUCHI and T. ARAI: Corrosion 78, Paper No. 63
- 4) 岡叡太郎, 山形 京: ポリエチレン樹脂, (1969), p. 78 [日刊工業新聞社]
- 5) American Society for Testing and Materials: Annual Book of ASTM standards. 7 (1982)
- 6) 高木謙行, 佐々木平三: ポリプロピレン樹脂, (1969), p. 60 [日刊工業新聞社]
- 7) H. A. FLOCKE: Kolloid-Z, 180 (1962), p. 118
- 8) 高木謙行, 佐々木平三: ポリプロピレン樹脂, (1969), p. 8 [日刊工業新聞社]
- 9) L. A. WALL: J. Polym. Sci., 54 (1960), p. 313
- 10) 田中満生, 白石基雄: 防錆管理, (1983), 10 p.20
- 11) 石田雅己, 仮屋園義久, 鈴木和幸, 新藤芳雄, 大槻富有彦, 田中満生: 製鉄研究, 313 (1984), p.79
- 12) T. W. DAKIN: Am. Inst. Electrical Engineers Trans., 67 (1948), p. 113
- 13) T. KUJIRAI and T. AKAHIRA: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 2 (1963), p. 245