HDPE パイプの力学的特性に及ぼす in-situ 形成 PBT 繊維の影響

仙 波 健^{*1}・北 川 和 男^{*1}・房 本 章^{*2}・樋 口 裕 思^{*3}・原 田 孝 知^{*4}

Effect of PBT Component with In-situ Fibrous Structure on Mechanical Properties of HDPE Pipe

Semba, Takeshi^{*1}/Kitagawa, Kazuo^{*1}/Fusamoto, Akira^{*2}/Higuchi, Yuji^{*3}/Harada, Takatomo^{*4}

Pipes manufactured with high density polyethylene (HDPE) have been widely used for gas and water supply because of their own processing ability and well-balanced mechanical properties such as ductility, impact strength and modulus etc. However, the HDPE pipes are often scratched or cracked by heavy machinery at road construction sites and so on, and the defects sometimes cause fatal destructions. Therefore, the pipe endowed high mechanical properties have been strongly requested. Under such circumstances, the aim of this study was research and development of high performance gas pipe products by means of the polymer blend technology combined with HDPE and a poly butylene terephthalate (PBT). The PBT domains with fibrous structure were formed and dispersed in the HDPE matrix during the profiled extrusion process. However, the effects of characteristic fibrous structure on the mechanical properties were insufficient, because the great majority of PBT domain was shaped as spherical or spheroid giving rise to the relaxation of fibrous domain while quenching. On the other hand, the PBT domain maintained the fibrous structure in thin and small diameter pipe due to high speed quenching, and efficiently made the HDPE matrix reinforced.

Key words : Polymer blend, pipe, In-situ fibrous structure

1. 緒 言

1995 年の阪神大震災において、土中に埋設されていた金属製パイプは、腐食等による経年劣化もあり、地盤の変化に追従できずに破損し、ライフラインの回復に多くの時間を費やした。一方、腐食せず柔軟性のある樹脂製パイプ

は、震災の影響がほとんどなく健全であったため、各種パイプ材料としての信頼性が高まり、その後益々採用されるようになった。このような背景の中、ガスパイプ材料には、柔軟性、強度および加工性のバランスに優れた高密度ポリエチレン (HDPE) が主に用いられている。ポリエチレンパイプの長期性能についてはこれまでに種々の試験方法が確立され規格化されており^{1)~4)}、標準的な埋設環境では 50 年以上のクリープ特性を有することが示されている。しかし道路掘削工事などの際に、工事重機等により HDPE ガスパイプが破損する事故が少なくないのが現状である。最近では、工事重機によって損傷したガスパイプの長期性能についても評価が進められおり⁵⁾、耐衝撃性を中心とした短・長期的な力学的特性に優れたパイプ用樹脂材料開発の必要性が高まっている。

本研究では、ガスパイプ用の新素材開発を目指し、現行ガスパイプ材料である HDPE の強化をポリマーブレンドにより行った。その手法は、成形加工中に分散相を引き延ばすことにより高アスペクト比化させ、繊維状に分散させる in-situ 繊維強化である。具体的には、ガスパイプ押出に用いられる異形押出成形工程において、HDPE マトリックス内に PBT の in-situ 強化繊維を形成させるものであ

^{*1} 京都市産業技術研究所
Kyoto municipal industrial research institute
京都市下京区中堂寺栗田町 91 (〒600-8815)
91 Chudoji Awatacho, Shimogyo-ku, Kyoto, 600-8815, Japan
sentake@kitc.city.kyoto.lg.jp

^{*2} 房本技術士事務所
Fusamoto Technical Office
神戸市垂水区舞子台 1-7-11 (〒655-0046)
1-7-11, Maikodai, Tarumi-ku, Kobe, 655-0046, Japan

^{*3} 大阪ガス(株)
OSAKA GAS CO., LTD.
大阪市此花区西島 5-11-61 (〒554-0051)
11-61, Torishima, 5-chome Konohana-ku Osaka, 554-0051, Japan

^{*4} クボタシーアイ(株)
KUBOTA-C. I. CO., LTD.
千代田区丸の内 1-8-2 第一鉄鋼ビルディング 4 F (〒100-0005)
8-2, Marunouchi, 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, 100-0005, Japan
2011. 8. 10 受理

り、これにより耐衝撃性を中心とした短・長期的な力学的特性に優れたパイプの創製を試みた^{6),7),8)}。

2. 材料, 成形および実験方法

2.1 材料および作製方法

本研究において用いた材料および混練組成を表1に示す。マトリックス樹脂にパイプグレードの高密度ポリエチレン、分散相にポリブチレンテレフタレート (PBT) および相容化剤としてアクリル系エラストマー 10 phr を添加した。これらの材料を二軸押出機 (KTX-80, ϕ 80, L/D=30: (株) 神戸製鋼所製) を用いて混練し、HDPE/PBT ブレンドを作製した。混練条件を表2に示す。

2.2 パイプ成形方法

得られたブレンドペレットを用い、大口径(外径 64 mm) および比較として小口径(外径 20 mm) 2種類のサイズのパイプを成形した。パイプの成形には、アウターダイスおよびマンドレルから構成されるパイプ形状ダイスを先端に取り付けた単軸押出機(大口径パイプ: KME 1-45, ϕ 45, L/D 30: KRAUSS MAFFAI, 小口径パイプ: PMS 40-28, ϕ 40, L/D=28 IKG(株))を用い、各々延伸度の異なる

パイプを成形した。図1にパイプ成形の概略図を示す。延伸度の異なるパイプを成形するため、ダイス吐出口から真空サイジング水槽入り口までの間に熔融延伸を行った。表3に成形に使用したダイスのサイズと構成、得られたパイプの肉厚および延伸度を示す。マンドレル径およびアウターダイス径を変えることにより、ダイスギャップおよびパイプの延伸度を変化させた。パイプの冷却には、真空サイジング水槽を用いた。以下、大口径パイプの低延伸をHDPE/PBT-A, 高延伸をHDPE/PBT-B, 小口径パイプの低延伸をHDPE/PBT-1, 高延伸をHDPE/PBT-2とする。

2.3 力学的特性評価

大口径パイプの力学的特性評価は、JIS-K 6774に規定されている評価項目のうち代表的な項目について行った。実施した試験は、引張降伏応力試験(つかみ具間距離=115 mm, 速度=200 mm/min), 引張伸び試験(つかみ具間距離=115 mm, 速度=25 mm/min), シャルピー衝撃試験(ひょう量 20 kgf $\cdot$ cm/cm²), 常温内圧クリープ試験(23 $^{\circ}$ C, 9.0 MPa) および熱間内圧クリープ試験(80 $^{\circ}$ C, 4.6 MPa)である。内圧クリープ試験とは、片側に栓をしたパイプを所定温度の水槽に浸し、もう一方から所定温度の水により

Table 1 Material used in this study

	Matrix polymer	Dispersed phase
Polymer	High density poly ethylene	Poly buthylene terephthalate
Weight content	80	20
Grade	Novatec HE 120 R	Duranex 800 FP
Manufacturer	Japan Polypropylene Corporation	Polyplastics Co., Ltd.
MI (g/10 min)	0.2 (190 $^{\circ}$ C, 2.16 kg)	3 (235 $^{\circ}$ C, 2.16 kg)
IV (-)	-	1.35

Table 2 Compounding conditions

Cylinder Temperature ($^{\circ}$ C)						Screw rev. (rpm)	Water bath temp. ($^{\circ}$ C)	Peletizing method
C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	Head/Dies			
170	200	220	220	220	220	50	18	Strand cut

Fig. 1 Schematic drawing of pipe processing

所定の圧力を加えることにより行うクリープ試験である。

大口径パイプの比較材料として作製した小口径パイプについては、パイプから切り出した試験片の3点曲げ試験(速度=50 mm/min, 支点間距離 25 mm), 引張試験(つかみ具間距離=20 mm, 引張速度=200 mm/min), 落錐衝撃試験(負荷衝撃エネルギー 50 J) およびシャルピー衝撃試験(ハンマー容量 1 J)を行った。力学的特性評価に用いた試験片は、パイプから切り出し後に湾曲を除くため、熱プレスを用いて100℃, 1分加圧し平板化した。全ての曲げ, 引張および衝撃試験は、温度 23℃, 湿度 55% の雰囲気下において行った。

2.4 パイプ壁内部の構造観察

パイプを液体窒素に浸し脆化破断後、その断面を観察することにより PBT の分散状態を観察した。観察には走査型電子顕微鏡 (SEM: 4900 LV, 日本電子(株)) を用い、パイプ外側スキン層 (パイプ外側表面から 100 μm までの領域), パイプ内側スキン層 (パイプ内側表面から 100 μm までの領域) およびコア層 (パイプ肉厚中心から ±50 μm の領域) の3箇所について、樹脂流動方向 (FD) 断面および樹脂流動方向直行 (TD) 断面の観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 力学的特性評価

表4に大口径パイプの試験結果を示す。引張降伏応力では、ガス用 HDPE パイプが 20.2 MPa に対して、低延伸の HDPE/PBT-A が 22.2 MPa, 高延伸の HDPE/PBT-B

が 22.3 MPa であった。何れの PBT ブレンドパイプとも降伏強度が 10% 程度向上した。引張破断伸びについては、HDPE 825% に対して、HDPE/PBT-A が 579%, HDPE/PBT-B が 588% であり、PBT をブレンドすることにより破断ひずみ値が低下した。

シャルピー衝撃強度は、PBT をブレンドすることにより大きく低下した。ガス用 HDPE パイプのシャルピー衝撃強度は、25.8 kJ/m² であったのに対し、HDPE/PBT-A は 8.5 kJ/m², HDPE/PBT-B は 9.1 kJ/m² であった。

常温内圧クリープ試験では、ガス用 HDPE パイプ、HDPE/PBT-A および HDPE/PBT-B とも 100 時間以上耐え、JIS 規格を満たした。しかしながら、80℃ の温水中での熱間内圧クリープ試験では、ガス用 HDPE パイプは 165 時間以上の規格を満たしたものの、PBT をブレンドしたパイプはわずか 3~4 時間で破断に至った。何れの PBT ブレンドパイプも成形時の樹脂流動方向に沿って無数のクラックが形成されていた。

以上のように HDPE/PBT ブレンド大口径パイプの力学的特性は、ガス用 HDPE パイプに全く及ばないものであった。これらには、分散 PBT 相のモルフォロジーが大きく影響していると予測される。また、熱間内圧クリープにおける HDPE/PBT-A および B の早期破壊については、相容化剤として添加したアクリル系エラストマーの軟化点 (60℃) を超える温度における試験により、HDPE/PBT 界面の接着性が低下し、樹脂流動方向のクラックが発生したと考えられる。

Table 3 Dies geometry, thickness and drawing ratio of large and small pipes

			Dies geometry, size (mm)				
	Sample name	Pipe diameter	Inside diameter of outer dies	Outside diameter of mandrel	Dies gap	Pipe thickness (mm)	Drawing ratio (－)
Large Pipe	HDPE	$\phi = 64$ mm	75	61.00	7.00	6.25	1.12
	HDPE/PBT-A			43.75			1.12
	HDPE/PBT-B				15.6		2.50
Small Pipe	HDPE	$\phi = 20$ mm	30	21.6	4.2	2.3	1.83
	HDPE/PBT-1		33		5.7	2.2	1.91
	HDPE/PBT-2						2.59

Table 4 Test results of large diameter pipes in accordance with JIS K 6774

Sample name		HDPE	HDPE/PBT-A	HDPE/PBT-B
Drawing ratio		1.12	1.12	2.50
Test item	Test condition, necessity	Result		
Tensile yield stress (MPa)	Test speed : 200 mm/min Necessity : over 17.7 MPa	20.2	22.2	22.3
Tensile elongation (%)	Test speed : 25 mm/min Necessity : over 350%	825	579	588
Charpy impact strength (kJ/m ²)	Necessity : over 9.8 kJ/m ²	25.8	8.5	9.1
Hydrostatic pressure test at 23℃	Test temperature : 20℃ Stress : 9.0 MPa Necessity : safe over 100 hours	Safe over 100 hours		
Hydrostatic pressure test at 80℃	Test temperature : 80℃ Stress : 4.6 MPa Necessity : safe over 165 hours	Safe over 165 hours	Break at 3.8 hours with brittle fracture	Break at 3.4 hours with brittle fracture

一方、比較として作製した小口径パイプの力学的特性を表5に示す。PBTを添加し、異形押出中に延伸を行ったHDPE/PBT-2においては、引張強度を除くすべての特性において延伸による物性向上が確認できた。

3.2 内部構造観察

図2(a)に大口径パイプの低延伸であるHDPE/PBT-AのFD, TD断面の内部構造観察写真およびPBT分散形状模式図を示す。パイプ外側スキン層(①Outer skin)のFD断面においては、直径数 μm の円形もしくは楕円形のPBTと厚さ2~3 μm 程度、長さ数 μm ~20 μm 程度のPBT相が混在していた。そのTD断面については、厚さ1~7 μm 程度のPBT相が分散していた。模式図に示したように、粒子状と繊維状のPBT相が混在した分散状態であった。次にパイプコア層(②Core)およびパイプ内側スキン層(③Inner skin)は、同様のPBT分散状態であった。そのFDおよびTD断面では、直径1~2 μm 程度の円形PBTが存在し、パイプ外側スキン層のような流動方向に配向したPBTは観察されなかった。

図2(b)に大口径パイプの高延伸であるHDPE/PBT-BのFD, TD断面の内部構造観察写真およびPBT分散形状模式図を示す。パイプ外側スキン層(①)のFD断面においては、直径数 μm の円形PBTが観察されたが、HDPE/PBT-Aよりも直径が小さかった。また、厚さ1 μm 程度の連続化PBTも存在し、これもHDPE/PBT-Aよりも厚さが大きく減少していた。TD断面についてもHDPE/PBT-Aよりも分散直径が小さく、サブミクロン~3 μm 程度であった。模式図に示したように、粒子状と繊維状のPBT相が混在した分散状態であり、HDPE/PBT-Aよりも微細な分散状態であった。パイプコア層(②)およびパイプ内側スキン層(③)は、同様のPBT分散状態であり、直径がサブミクロン~2 μm 程度の円形PBTが分散していた。

比較材料として作製した小口径高延伸パイプであるHDPE/PBT-2の内部構造を図3に示す。パイプ外側スキン層(①)には、顕著に長繊維化した直径がサブミクロンから1 μm までのPBT相が観察された。さらにコア層(②)およびパイプ内側スキン層(③)においても、大口径パイプ

Table 5 Mechanical properties of small diameter pipes

Sample name	Flexural test		Tensile Test			Impact test	
	Modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Modulus (MPa)	Yield stress (MPa)	Strain at break (%)	Dart impact (kJ/m ²)	Charpy impact (kJ/m ²)
HDPE	450	12.6	329	20.7	407	20.1	56.9
HDPE/PBT-1	562	14.5	326	23.9	427	17.0	44.6
HDPE/PBT-2	561	15.4	367	23.7	527	22.7	61.8

Fig. 2(a) SEM photograph of HDPE/PBT-A

Fig. 2(b) SEM photograph of HDPE/PBT-B

Fig. 3 SEM photograph of HDPE/PBT-2

のような粒子ではなく、直径数 μm の繊維状 PBT 相が分散していた。

以上の観察結果から、大口径パイプのパイプ外側スキン層(①)では、HDPE/PBT-A および HDPE/PBT-B とも、粒子状および連続化した分散 PBT が混在していた。延伸度の高い HDPE/PBT-B では、HDPE/PBT-A よりも PBT 繊維化分散相の直径が小さかった。しかしながら小口径パイプの高延伸である HDPE/PBT-2 と比較すると、繊維化 PBT 相の直径が大きいというえ、繊維長が短かった。そして大口径パイプのコア層(②)および内側スキン層(③)では、すべての PBT 相は粒子状に分散しており、連続化 PBT 相は全く存在しなかった。

樹脂パイプの成形においては、真空サイジング水槽内において、外側スキン層は冷却水により急冷されるため、延伸直後の PBT 分散相の繊維構造が保持される。それに対して冷却水により急冷されないコア層および内側スキン層は除冷されることから、分散相の冷却固化までに延伸された PBT 繊維構造の緩和および分裂が起こったものと考えられる。大口径パイプでは、パイプに占める徐冷領域が広く、全体に粒子もしくは楕円状の PBT 分散相が多数形成されアスペクト比が低下し、補強効果が発揮されなかったと考えられる。

4. 結 言

本研究では、現行ガスパイプ材料である HDPE の強化を、成形加工時に HDPE マトリックス中において PBT 分散相を引き延ばすことにより繊維状に分散させる in-situ 繊維強化により達成することを目指した。しかしながら、大口径パイプについては、微細且つ長繊維の PBT 相が存

在せず、ブレンドによる強化効果を得ることができなかった。このように繊維化 PBT 相を形成させられなかったのは、冷却工程における PBT 分散相の緩和および分裂によるものと考えられる。一方比較材料として作製した小口径パイプには、直径 $1\mu\text{m}$ 以下、繊維長数十 μm 以上の微細な繊維状 PBT 相が形成されていた。その力学的特性は、HDPE パイプ材料の力学的特性を大きく上回っており、パイプのような異形断面を有する成形体について、冷却工程の改良などにより繊維化後に急冷を行うことができれば、PBT による in-situ 繊維強化が補強に有効であることを示している。

参 考 文 献

- 1) Larson, F.R. and Miller, J.: *Trans. ASME*, **74**, 765 (1952)
- 2) Iimura, S. and Nishio, N.: *Proc. Of 8th Plastic Fuel Gas Pipe Symp.*, 34(1983)
- 3) Nishimura, H., Shishido, T., Nakamura, M. and Shibano, H.: *Proc. Of 10th Plastic Fuel Gas Pipe Symp.*, 70(1985)
- 4) 樋口裕思, 西村寛之, 玉村秀樹: *成形加工*, **12**(3), 175 (2002)
- 5) 樋口裕思, 井上博道, 淵元克巳: *成形加工*, **12**(3), 163 (2000)
- 6) 仙波健, 北川和男, 房本章, 樋口裕思, 原田孝知: *成形加工'09*, 303(2009)
- 7) 仙波健: *ポリファイル*, **45**(537), 24(2008)
- 8) 仙波健, 北川和男, 濱田泰以: *成形加工'02*, 331(2002)