

# 耐塩素水寿命に優れた架橋ポリエチレン管の開発

## Development of Crosslinked Polyethylene Pipes with Improved Lifetime against Chlorinated Water

青井恒夫\*  
Tsuneo Aoi

中島康雄\*  
Yasuo Nakajima

米山悦生\*<sup>2</sup>  
Etsuo Yoneyama

椎野幸太\*<sup>3</sup>  
Kouta Shiino

山崎宏行\*  
Hiroyuki Yamazaki

概要 住宅の高寿命化に伴い、給水給湯用樹脂管にも寿命向上が求められている。ところが、水道水の殺菌のために添加されている塩素が給水給湯用樹脂管の寿命に大きく影響していることがわかった。そこで樹脂管の耐塩素水寿命についての新しい評価手法を用いて、架橋ポリエチレン管の材料特性と耐塩素水寿命との関係を明らかにすると共に、それによって従来のものより耐塩素水寿命に優れた架橋ポリエチレン管の開発に成功した。

### 1. はじめに

従来、住戸内の給水管には垂鉛メッキ鋼管や樹脂ライニング鋼管などが用いられ、給湯器を設置する場合の給湯配管には銅管などが用いられてきた。

1990年代には、新築の集合住宅を中心に住戸内の配管には、金属管より可撓性、耐食性に優れた樹脂管を用いる「サヤ管ヘッダー工法」が採用されるようになってきた。「サヤ管ヘッダー工法」は、古くなった樹脂管を容易に更新できるシステムであることが市場から高い評価を受けている。図1、図2。

現在、新築の住宅の90%以上に給湯器が設置されており、配管材である樹脂管も耐熱性に優れた架橋ポリエチレン管やポリブテン管を用いるのが主流となってきた。

このような給水給湯用樹脂管に求められる耐用年数は、25年とも30年とも言われており、更に最近の住宅のロングライフ化に伴ってそれ以上の値も要求されるようになってきている。したがってメーカーは製造販売する給水給湯用樹脂管の性能についてJIS規格を満足させるだけではなく、できるだけ寿命の長い樹脂管を開発すると共に、その寿命推定技術を向上させ、販売先への更新時期のアナウンスに努めなければならない。

### 2. 給水給湯用樹脂管の寿命について

#### 2.1 給水給湯用樹脂管の規格

樹脂管の寿命に関する規格には、ISO/TR 9080 "Thermoplastics pipes for the transport of fluids Methods of extrapolation of hydrostatic stress rupture data to determine the

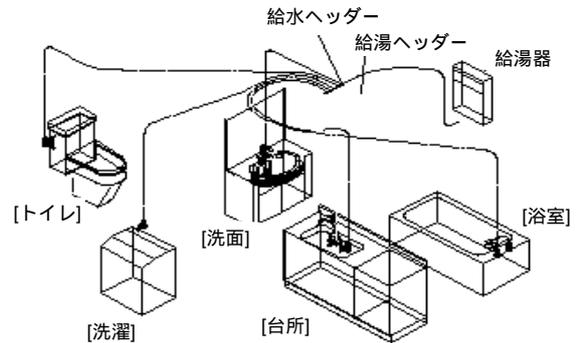


図1 サヤ管ヘッダー工法のイメージ図  
Header and pipe-in-pipe system



図2 サヤ管ヘッダー工法の配管材  
Pipes of pipe-in-pipe system

\* 環境・エネルギー研究所 高分子材料技術センター

<sup>2</sup> 産業機材事業部 製造部 管路製造課

<sup>3</sup> 産業機材事業部 製造部 管路生産技術課

long-term hydrostatic strength of thermoplastics pipes materials"があり、樹脂管の寿命を推定するための手段(試験方法から計算方法まで)が細かく規定されている。この規格を基本に、ISO, CEN, DIN, ASTM, BS, JISなどでは、加速試験を行って合格しなければならない値が時間で規定されている。例えばJIS K 6769(1999)「架橋ポリエチレン管」の場合、110 熱間内圧クリープ試験という加速試験を行って、8760 h以上破壊しないことが規定されている。

このような加速試験に与えられた試験条件を満足できる装置の作製から試験の遂行、可否の判定までは、日本国内の現状ではメーカーに任せられた形となっており、これらを行う公的機関あるいは認証機関というものは存在しない。

一方、海外に目を向けた場合、法的には位置づけが難しい存在ではあるが、第三者認証機関的存在の機関が存在し、例えばスウェーデンのBodycote Polymer AB、ドイツのSuddeutsches Kunststoff-Aentrumなどがそういった実績を上げ、信頼を集めている。

## 2.2 既存規格の欠点

上記の規格類は、熱や応力をかけることが樹脂管の破壊を加速する理論に基づいている。しかし管の寿命という点においては、日本国内での水道事情においては、塩素の存在を考慮することが不可欠であり、実際は流水であるという点においても、十分な加速試験になっていないという問題点がある。

## 2.3 耐塩素水寿命の評価方法

1998年9月にスウェーデンで行われたPlastic Pipes Conference XにてMats Ifwarson, Kazuo Aoyamaによって発表された"Results and experiences from tests on polyolefin pipes exposed to chlorinated water"では樹脂管の耐塩素水寿命の、これまでにはなかったリアルな方法による評価方法が紹介されている。これは温度、塩素濃度、pH、円周応力、流量を一定に保ちながら、被検体である樹脂管に水を流し続け、破壊時間を測定するという評価方法である。また、この方法で樹脂管を評価した場合、わずか0.5 ppm濃度の塩素水においても塩素が存在しない場合に対し、樹脂管の寿命は著しく低下することも明らかにされた。

## 3. 架橋ポリエチレン管の試作及び評価

古河電工では「サヤ管ヘッダー工法:メトロン」として、給水給湯用の架橋ポリエチレン管を製造販売している。当社では常に使用寿命の長い架橋ポリエチレン管の開発に努めている。当社でも前記の評価方法が水道水に対する樹脂管の寿命を評価するうえで最も有効であると判断している。そうして前記の評価方法を用いることで開発のスピードアップを図ることが可能となった。

### 3.1 評価方法

当社が製造販売している架橋ポリエチレン管材料はポリエチレンをベースとしたシラン架橋ポリエチレンである。前記の評価方法にてある同一材料の架橋ポリエチレン管について複数の温度条件下での試験を行うことにより、そのシラン架橋ポリエチレン管材料の耐塩素水寿命を推定するための温度換算係数が求められた。したがって、耐塩素水寿命に優れた架橋ポリエチレン管材料を開発するにあたっては、短時間で結果が出る最も

厳しい条件すなわち最も高温での試験を行うことで、材料間の順位付けを行うと同時に、既に求められている架橋ポリエチレン管材料の耐塩素水寿命に関する温度換算係数を適用することで、実使用条件での寿命を推定することができる。

具体的には、候補の架橋ポリエチレン材料を用いて架橋ポリエチレン管を作り、これを温度115℃、塩素濃度3 ppmの条件で試験を行い、破壊時間の測定を行った。

### 3.2 架橋ポリエチレン管の試作

#### 3.2.1 ベースポリエチレン

各種ポリエチレンの密度、MFR, Mw/Mn, コモノマーを調べ、そのうちのいくつかをピックアップし、ベースのポリエチレンとして用いた。なお、ベースに用いたポリエチレンの一部は市販のポリエチレングレードから選択したものであるが、一部のものについては、耐塩素水寿命の違いがポリエチレンのどの物性の違いによるものかを明らかにするために、特別に重合されたものを入手し用いた。

#### 3.2.2 管の試作

当社の架橋ポリエチレン管はシラン架橋ポリエチレンを材料としている。シラン架橋ポリエチレン管の製造方法には、ポリエチレンのシラン変性から、触媒混合、成形加工までを一工程で行う一段製造方法と、ポリエチレンのシラン変性工程と、触媒混合、成形加工工程を分けて行う二段製造方法とがある。今回は両方のものについて試作を行なった。

#### 3.2.3 管成形品

試作した管の寸法は4種類で、内径13.0 mm、肉厚2.0 mmの呼び径13、内径10.0 mm、肉厚1.5 mmの呼び径10、内径12.8 mm、肉厚2.1 mmの呼び径13、内径9.8 mm、肉厚1.6 mmの呼び径10である。また、成形後の管はすべてJIS K 6796に従ってゲル分率を測定した。

#### 3.2.4 耐塩素水性評価試験

上記のように用意した架橋ポリエチレン管について、Bodycote Polymer AB(旧名Studsvik Polymer AB)にて耐塩素水試験を行った。試験の条件としては、継手材質をチタン、管の外側環境を空気、管内に流す水の温度を115℃、塩素濃度を3 ppm、流量を54 L/hに統一し、内圧による管の円周応力は、ベースポリエチレンの密度に応じて、 $0.77 \pm 0.02$  MPaと $1.39 \pm 0.02$  MPaの2通りに使い分けた。なお、管の内圧は次の式によって決定した。

$$p = 2t\sigma / (D - t)$$

$p$  : 管の内圧 (MPa)

$\sigma$  : 円周応力 (MPa)

$D$  : 管の外径 (mm)

$t$  : 管の肉厚 (mm)

### 3.3 結果

数ある試作した架橋ポリエチレン管の中で、興味ある比較が可能となったものについての耐塩素水性の評価結果を表1に示す。

### 3.4 考察

以下に表1の結果について考察する。

表1 架橋ポリエチレン管試作品の種類と115℃, 3 ppmにおける耐塩素水試験結果  
Comparison between various XPE-pipes and their results of test at 115℃ using 3 ppm chlorinated water

架橋ポリエチレン管試作品の種類										耐塩素水性評価と結果		
管	ベースポリエチレンの物性				製造条件		ゲル分率 %	寸法		円周応力 MPa	破壊時間測定結果 h	厚さ2.1mmの場合の破壊時間計算値 h
	密度 g/cm <sup>3</sup>	MFR g/10分	Mw/Mn	モノマー種	架橋方法	製造プロセス		呼び径	厚さmm			
A	0.930	4.0	4.00	C4	シラン架橋	二段製造法	72	13	2.0	0.77	619	650
B	0.932	3.9	2.58	C6	シラン架橋	二段製造法	72	10	1.5	0.79	459	642
C	0.932	3.9	2.58	C6	シラン架橋	二段製造法	70	13	2.0	0.76	629	660
D	0.947	4.0	4.80	C4	シラン架橋	二段製造法	72	13	2.1	1.40	1336	1336
E	0.942	3.1	4.33	C4	シラン架橋	一段製造法	83	10	1.5	1.39	804	1126
F	0.951	3.3	4.20	C4	シラン架橋	一段製造法	84	10	1.5	1.38	915	1281
G	0.948	5.8	3.87	C4	シラン架橋	二段製造法	73	10	1.6	1.37	971	1274
H	0.948	5.8	3.87	C4	シラン架橋	二段製造法	64	13	2.1	1.41	1229	1229
I	0.941	2.4	4.30	C4	シラン架橋	二段製造法	75	13	2.1	1.37	1330	1330
J	0.940	2.2	2.96	C8	シラン架橋	二段製造法	69	13	2.1	1.37	1158	1158

3.4.1 密度による影響

EとFはベースポリエチレンの密度が異なる以外はすべて同じ条件での比較となっている。ベースポリエチレンの密度が高いほうが、破壊時間が遅く、耐塩素水寿命は主に、ベースに用いたポリエチレンの密度すなわち結晶化度に影響されると考えられる。用いたベースポリエチレンの密度が特に低いA, Bについての破壊時間が他よりも早いこともそのためと考えられる。表1の結果より得られたベースポリエチレンの密度と破壊時間の関係を図3へ示す。

図3の破線は密度と破壊時間との間に見られる右上がりの相関を示しているが、耐塩素水寿命は密度のほかにもベースポリエチレンの分子量、モノマー種にも影響されるものと考えられ、ベースポリエチレンのMFRが比較的小さいものは破線よりも上に、MFRが比較的大きいものは破線よりも下に位置し、ベースポリエチレンのモノマーが長いことも破壊時間の延長にはプラスの要因となっていると考えられる。

3.4.2 管肉厚による影響

BとCの比較、GとHの比較はそれぞれ、管寸法が異なる以外はすべて同じ条件での比較となっている。いずれも管寸法が大きいすなわち肉厚が厚いもののほうが破壊時間が遅いという結果となっている。管の肉厚の厚さと破壊時間について得られた関係を図4に示す。

ここで、JIS K 6769などで規定されている熱間内圧クリープ試験のように塩素が存在しない条件で行った場合、同一材料の架橋ポリエチレン管では管寸法によって破壊時間が異なり、やはり肉厚が厚いほうが破壊が遅い傾向にあるが、それは極わずかな違いである（成形時に急冷することから、肉厚が厚いものほど結晶化度の高い部分ができ、管全体の平均結晶化度が高くなり、その結果、酸化防止剤の管外への流出量や、管外部からの酸素の透過量が少なくなることが原因と考えられる）。それに対してこの耐塩素水性評価試験における架橋ポリエチレン管の劣化形態は、塩素水による酸化劣化によってまず管内面にクラックが発生し、そのクラックの進展が管の肉厚方向へ浸透していくことで成長するメカニズムが明らかとなっている。そし

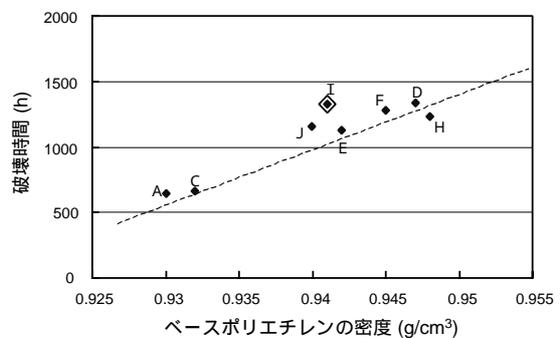


図3 ベースポリエチレンの密度と破壊時間の関係  
The relationship between failure time and density of raw material polyethylene of XPE-pipes

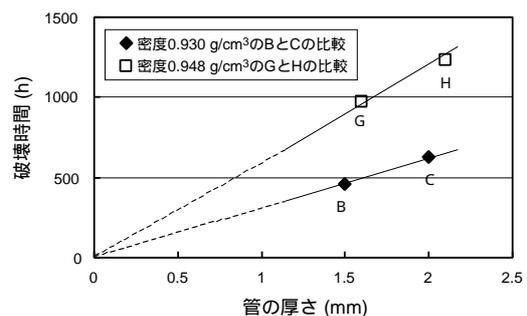


図4 管の厚さと破壊時間の関係  
The relationship between failure times and wall thickness of XPE-pipes

てこのクラックの成長速度が一定であると仮定すれば、同一材料で肉厚の異なる架橋ポリエチレン管同士では、破壊時間は管の肉厚に比例すると考えられる。表1の最右列にはそれぞれについて得られた破壊時間を、厚さ2.1 mmの呼び径13の場合ではどうなるかを想定した換算値を記載した。なお図3もこの換算値を用いて作成してある。

3.4.3 ゲル分率（架橋度）による影響

GとHの比較は、異なるゲル分率同士の比較にもなっている。

一般にポリエチレンは架橋することでクラックの発生や成長に対して強くなると考えられているが、このGの64%とHの73%という2者を比較した場合、3.4.2で記述したように管の肉厚を考慮するとGは厚さ2.1mmの場合への換算値は1274h (971 × 2.1/1.6) となるため、Hの1229hとの差は小さいものと思われる。

#### 4. 耐塩素水寿命の優れた架橋ポリエチレン管の開発

##### 4.1 開発のコンセプト

これまでの比較結果からは、耐塩素水寿命を上げるためにはベースポリエチレンの密度を上げる(ただし、密度が高くなるとタイ分子数が減少し、クリープ特性が低下するため、上限はあると考えられる)のが最も効果的だが、(1)管の施工性、(2)曲げ状態で管が受ける応力等の観点からは、なるべく曲げや引張りの弾性率が小さいものが良くできうる限り密度が低いものが好ましいと思われる。

##### 4.1.1 管の施工性

サヤ管ヘッダー工法の施工では、あらかじめ設置しておいたサヤ管(ポリエチレン製の波付き管)へ後から内管である架橋ポリエチレン管やポリブテン管といった給水給湯用樹脂管を挿入することが多い。また、管の更新時には、古い内管を引き抜き、新しい内管を挿入する。したがって、施工性を判断する要素として、設置されたサヤ管へ内管を挿入するときの力やサヤ管から内管を引き抜くときの力がある。施工性の評価として、住戸内の配管を指して図5のようなモデルを組み、呼び径13の架橋ポリエチレン管を一度サヤ管へ挿入し、サヤ管からの引き抜き力を調べた。結果を図6に示す。これより引き抜き力は、ベースポリエチレンの密度に依存することがわかる。ちなみに比較として行った呼び径13のポリブテン管は密度は0.920 g/cm<sup>3</sup>であるが、呼び径13の架橋ポリエチレン管の密度0.932 g/cm<sup>3</sup>に相当する引き抜き力を要することがわかった。

##### 4.1.2 曲げ状態で管が受ける応力

給水給湯用樹脂管の配管は曲がり部が多く、曲げの円弧の外側では管には軸方向に伸ばされる応力がかかる。図7は、呼び径13の架橋ポリエチレン管を常温で200Rに曲げて配管する場合に、曲げの円弧の外側で管の軸方向にかかる応力値を示したものである。呼び径13の場合、密度が0.930 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンをベースとした架橋ポリエチレン管では10~11MPa、密度が0.940 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンをベースとした架橋ポリエチレン管では12MPa、密度が0.947 g/cm<sup>3</sup>をベースとした架橋ポリエチレン管では、15MPaとなる。ちなみにポリブテン管の場合は0.945 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンをベースとした架橋ポリエチレン管と同レベルの応力がかかることがわかった。

管の施工性、曲げ状態で管が受ける応力の両者において、ベースポリエチレンの密度が低いほど有利であるが、一つの指標として、管の施工が一人工の力の範囲内で行えることが望まれ、それには引き抜き力としては100N以下が良い、したがってベースポリエチレンの密度としては0.942 g/cm<sup>3</sup>未満が望ましいことがわかった。

##### 4.2 開発の結果

表1のJは密度が0.940 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンをベースとした例であり、Hの密度0.948 g/cm<sup>3</sup>のポリエチレンをベースとし

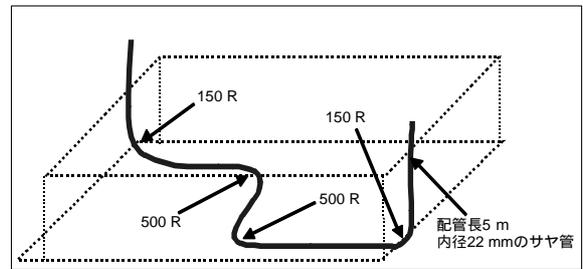


図5 サヤ管からの引き抜き力の測定に用いた配管モデル  
The laying pipes model for measurement power to pull out XPE-pipes from Saya-pipes

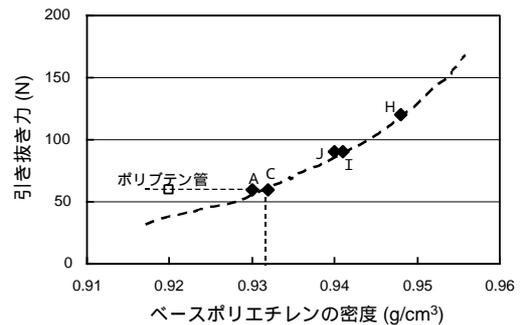


図6 ベースポリエチレンの密度とサヤ管からの引き抜き力の関係  
The relationship between power to pull out XPE-pipes from Saya-pipes and density of raw material polyethylene of XPE-pipes

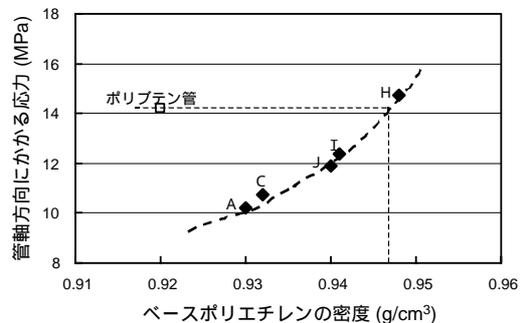


図7 常温にて200Rに曲げた架橋ポリエチレン管呼び径13におけるベースポリエチレンの密度と管軸方向にかかる応力の関係  
The relationship between stress for axial direction and density of raw material polyethylene of XPE-pipes as for bent 200 R at room temperature

た場合のものよりも破壊時間が短い。ところが、密度0.941 g/cm<sup>3</sup>のIはJとの密度差がわずかであるが、Hをも上回る耐塩素水寿命を持つことがわかった。図3の プロットがIであり、他よりも著しく優れていることがわかる。Iが他の樹脂と異なる点について調べると、ベースポリエチレンの分子量分布に特徴があることがわかった。図8、図9にH、Iのベースポリエチレンについてのクロス分別分析による分子量分布の比較を示す。

これによると両者の間で明らかに異なるのは高分子量域での低温溶出成分(コモノマーを多く持つ成分)の量である。Iではベースとしたポリエチレンはコモノマーすなわち短鎖分岐を

多く持つ高分子量成分が多いことが特徴的であった。Hで低温で溶出される高分子量成分はほとんど見られなかった。A～Jの8種のベースポリエチレンのうち、Iを除く7種のクロス分別測定結果については、すべてHのタイプに近いものであった。

このように、開発品Iは従来品Hより密度が低く、弾性率が低く、施工しやすく、また、耐塩素水寿命が密度0.948 g/cm<sup>3</sup>に相当する架橋ポリエチレン管である。

この開発品Iは架橋ポリエチレン管として満足しなければならない現状の規格JIS K 6769 (1999)「架橋ポリエチレン管」も満足することを確認済みである。

4.3 寿命推定

4.3.1 各温度での破壊推定ライン

図10に架橋ポリエチレン管Iの115℃, 3 ppmで1330 hという破壊点をプロットで、また温度換算係数を用いて各温度における破壊時間の推定ラインを太破線で示す。なお、用いた温度換算係数とは、既に1995年から約4年間に渡って行った1種類の架橋ポリエチレン管についての、塩素濃度3 ppm, 試験温度115℃, 105℃, 95℃の3水準での測定結果(図10に細実線で示す)から求めたものである。推定ラインの作成はISO/TR 9080のModel Qに従った。

4.3.2 寿命推定の手法について

実際の使用条件とは、未使用時は管内の水は常温に近く、蛇口を開いたときに温水が流れ、蛇口を閉じてからは管内の水温は下がっていくという繰り返しとなる。したがって、管が高温にさらされる時間は非常に短く、評価試験のように連続した通湯よりもマイルドなものであると考えられる。このような常温と高温の繰り返しという条件下での寿命推定にはISO 13760 "Plastics pipes for the conveyance of fluids under pressure Miner's rule Calculation method for cumulative damage"に規定される計算方法が用いられる。

- a<sub>1</sub>: 温度 T<sub>1</sub> の条件下である時間の割合
- a<sub>2</sub>: 温度 T<sub>2</sub> の条件下である時間の割合
- a<sub>3</sub>: 温度 T<sub>3</sub> の条件下である時間の割合
- t<sub>1</sub>: 連続して温度 T<sub>1</sub> の条件下にあった場合の寿命 (h)
- t<sub>2</sub>: 連続して温度 T<sub>2</sub> の条件下にあった場合の寿命 (h)
- t<sub>3</sub>: 連続して温度 T<sub>3</sub> の条件下にあった場合の寿命 (h)

$$TYD = \sum(a_i/t_i)$$

$$t_x = 1/TYD$$

TYD: 年間トータルダメージ

t<sub>x</sub>: 寿命 (h)

4.3.3 推定寿命の計算

呼び径13の開発品Iの場合について実使用条件での寿命推定を行ってみる。

表2に使用条件例とその推定寿命(計算結果)を示した。これは加速試験で得られた一つのデータからでも、実使用として想定する条件設定によって寿命の推定値が大きく異なってくることも意味している。したがって、使用状況に応じて早めに管の更新を行うことが好ましいと考えられる。

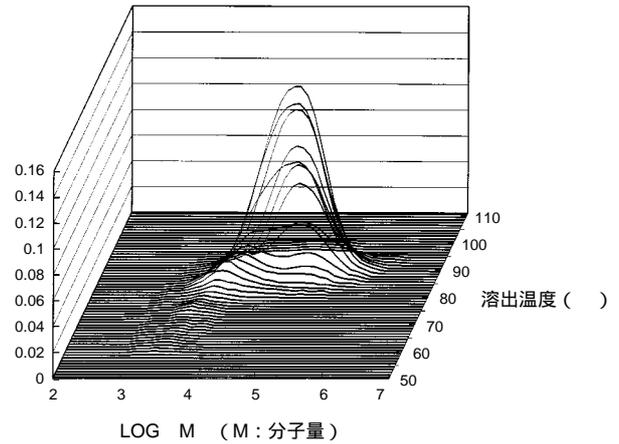


図8 Hのベースとしたポリエチレンについてのクロス分別測定結果  
Cross fractionation chromatographic chart of raw material polyethylene in case H

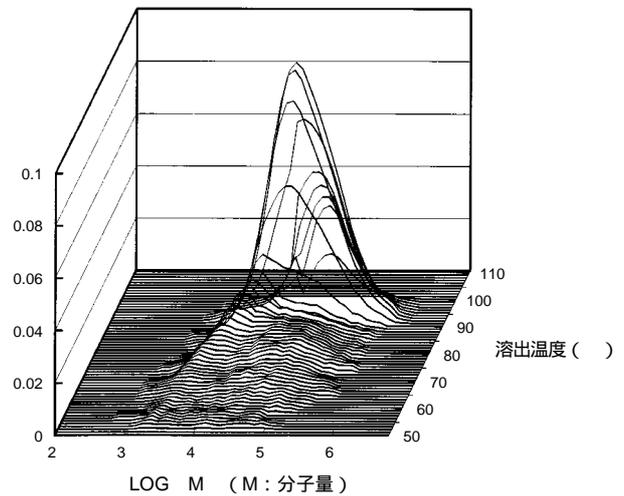


図9 Iのベースとしたポリエチレンについてのクロス分別測定結果  
Cross fractionation chromatographic chart of raw material polyethylene in case I

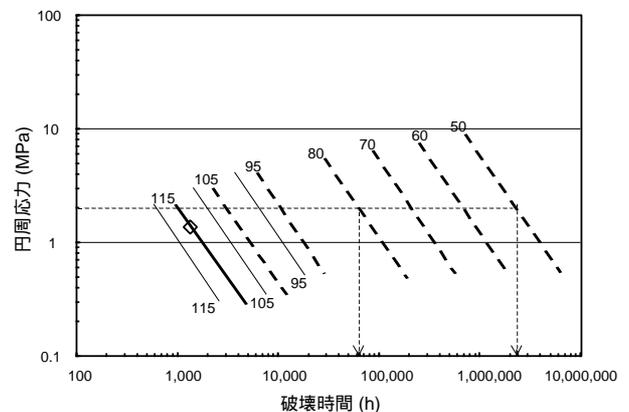


図10 Iの115℃, 塩素濃度3 ppmでの破壊点と各温度における破壊時間推定ライン  
Failure time at 115℃ 3 ppm and multiple liner regression in case I

表2 架橋ポリエチレン管I（呼び径13）の寿命推定  
The estimated lifetimes of XPE-pips in case I

	使用条件例	備考
塩素濃度	3 ppm	実際はほとんどが1 ppm以下であるが、地域、季節によっても変化する
使用温度	80	実際の給湯機は60 が多いが、一部に70 設定が可能なものがある
円周応力	2 MPa	内圧に換算すると、13 Aパイプの場合、0.5～0.6 MPaに相当する
1日の使用時間	2 h	状況よっての格差が大きい部分である
未使用時の平均温度	50	使用時間、使用頻度、外気温によって変わってくる
安全率	1.5	ISO 13760では1.5を採用している
推定寿命	46年	

## 5. まとめ

多くの架橋ポリエチレン管の耐塩素水性評価試験の結果、通常は架橋ポリエチレン管の耐塩素水寿命は(1)主にベースとして用いたポリエチレンの密度に大きく依存する、(2)同一材料の架橋ポリエチレン管同士であれば耐塩素水寿命は管の肉厚に比例する、ことがわかった。

給水給湯用樹脂の設計面では施工性や、曲げ配管で受ける応力を考えた場合、材料の曲げ弾性率や引張弾性率が小さいほうが良いことから、いかに密度の低いポリエチレンをベースとした架橋ポリエチレン管を設計するかがポイントであり、当社では、従来よりも密度が低いポリエチレンをベースとし、従来と同等の耐塩素水寿命を持つ架橋ポリエチレン管を開発することができた。

## 6. おわりに

今後の課題としてまず評価面においては複合試験を導入していくことである。例えば、金属継手を用いた場合、発生する金属イオンが樹脂管の寿命に影響することや、管の表面についたキズが樹脂管の寿命に影響することなどは既に知られている。また、曲げられた状態の管では、内圧のほかに曲げによる応力を受けていることになる。これらのような様々な条件を複合して実際の使用状態により近い形での加速試験を行っていくことで、樹脂管の寿命推定の精度を上げていきたいと考えている。

また開発面では更に寿命の長い、あるいは弾性率の低いものを開発したいと考えている。

設計のコンセプトも検討していかなければならない。今回の結果では管の肉厚が厚いほど耐塩素水寿命の観点では有利であることが明らかとなった。したがって、呼び径が大きく、肉厚が厚いものについては比較的密度の低いポリエチレンをベースとして用いることで、施工性の向上、曲げ配管で受ける応力の緩和に寄与することができ、呼び径が小さく、肉厚が薄いものについては比較的高い密度のポリエチレンをベースとして用いることで、耐塩素水寿命の向上に寄与することができる。

また、架橋ポリエチレン管の製造面から見ると、シラン架橋の場合、酸化防止剤マスターバッチを添加してからシラン変性する一段プロセス製造法と、シラン変性してから酸化防止剤マスターバッチを添加する二段プロセス製造法とがある。添加できる酸化防止剤に制限がある前者と、無架橋のポリエチレンがブレンドされる後者のどちらが耐塩素水寿命に効いてくるかと

いうことが興味ある部分である。

架橋ポリエチレン管という観点ではシラン架橋以外にも、過酸化物質架橋、電子線照射架橋等が考えられ、これら架橋方法の違いによる耐塩素水寿命への影響という点についても今後調べていきたい。