

# 新ポリプロピレンライニング法の開発

## Development of New Polypropylene Lining

技術本部 長谷川 繁夫\*<sup>1</sup> 吉山 隆士\*<sup>2</sup>  
 岩崎 謙二\*<sup>3</sup> 田坂 佳之\*<sup>4</sup>  
 機械事業本部 西川 達行\*<sup>5</sup>

ポリプロピレンは、耐熱性・耐薬品性が高く、かつ安価な汎用樹脂である。しかし、金属との接着力が弱く、固化時の収縮率が大きい金属からはく離しやすい問題があり、ポリプロピレン粉体ライニングは実用化されていなかった。本開発では、ポリプロピレンの接着性を改良するためカルボン酸変性するとともに、添加剤を検討し、金属に対する接着性が高く耐久性のある新規なポリプロピレン粉体の製造に成功した。本ライニング材は、腐食環境の厳しい領域に使用可能であるため、排煙脱硫設備用配管、ガス精製設備用配管、海水淡水化設備用配管、火力プラント用海水冷却配管などへの適用が期待されている。

Polypropylene is resistant to heat and chemicals and is inexpensive. But polypropylene powder linings have not been used where the material to be lined has weak adhesion with metal. In view of the above-mentioned technical problem, we developed a modified polypropylene by introducing an unsaturated carboxylic group and add additives to it. The modified polypropylene lining powder maintains the mechanical properties of polypropylene and has good adhesive properties. This modified polypropylene powder lining is applicable to the pipes for use in flue gas desulfurization plants, gas purification plants, desalination plants, cooling seawater, in power plants, etc.

### 1. ま え が き

非ガス処理や化学プラントの塔槽類、配管、機器などには高価な金属材料を用いるかわりに、炭素鋼のような安価な金属材料の表面にゴム、熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂からなる被覆層を設けるライニング材が多用されている。

この中で熱可塑性樹脂系のライニングは、粉体ライニング可能なフッ素系樹脂やポリエチレンが良く知られている。粉体ライニング法は、加熱した金属上に樹脂粉体を熱溶着させるもので、複雑な形状にも施工でき、かつ密着性・耐食性に優れている。ところが、フッ素系樹脂ライニングは耐熱性が180℃で耐薬品性に優れているが高価であり、一方ポリエチレンライニングは、安価であるが耐熱温度が60℃で低い。このようなことから、ポリエチレンとフッ素系樹脂ライニングを補完できる安価なライニング材の開発が強く望まれている。

耐薬品性、耐熱性及び原料価格から見て、前記補完材の候補としてはポリプロピレンが耐熱温度110℃で適していると考えられる。しかし、ポリプロピレンは他の材料、特に金属との接着性が悪く、金属との熱膨張差が大きいので、粉体ライニング法は行われておらず、パイプ挿入ライニング、あるいはエポキシ系の接着剤を用いて張り付けるシートライニングが、わずかに実用化されているのみである。ポリプロピレンの性能を最大限に生かしつつ安価なライニングを行うには、接着性が高く、金属との熱膨張差を吸収しうるポリプロピレン粉体及びその施工法の開発が不可欠である。

本報では、このような観点からポリプロピレン粉体ライニングにつき基礎検討を行った結果実用化の目途がついたので報告する。

### 2. ポリプロピレンの特性

#### 2.1 ポリプロピレンの物理的性質

ポリプロピレンの一般的物性を表1に示す<sup>(1)</sup>。

表1 ポリプロピレンの物性  
Mechanical properties of polypropylene

項目	単位	試験法	ポリプロピレン ホモポリマ	ポリプロピレン コポリマー	ポリエチレン
メルトフロー インデックス	g/min	ASTM D 1238-62	0.2~20	1~12	-
引張り降伏強度	kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D 638	300~350	250~300	210~280
曲げ剛性度	kgf/cm <sup>2</sup>	ASTM D 790	11 000~14 000	9 000~110 000	6 000~12 000
衝撃強度 (アイゾット)	(ft·lbf)/in	ASTM D 256-56	0.35~0.5	1.5~3.0	0.5~20
熱変形温度 (応力4.6kgf/cm <sup>2</sup> )	℃	ASTM D 648	105~120	95~105	60~90

ポリプロピレンは、熱可塑性樹脂のなかでも用途に合わせた各種改質グレードが多い樹脂である。ポリプロピレンのメルトフローインデックス(MFI)は、ポリマーの分子量に依存して0.2から20まで幅広い種類がある。引張り降伏強度は300~350 kgf/cm<sup>2</sup>、曲げ剛性度は11 000~14 000 kgf/cm<sup>2</sup>、衝撃強度は0.35~0.5 (ft·lbf)/in、熱変形温度は105~120℃である。

#### 2.2 ポリプロピレンの耐薬品性

一般性なポリプロピレンの耐薬品性を表2に示す<sup>(2)</sup>。ポリプロピレンはポリエチレン同様に耐薬品性が優れており、無機酸及びアルカリ・塩類に対する耐性は大きい。

#### 2.3 カルボキシル化オレフィンによる接着

カルボキシル化オレフィン共重合ポリマーの接着性については多くの文献が出されている。Guthrie<sup>(3)</sup>は側鎖カルボニル基を持つオレフィンの極性共重合物が、木、金属及び他の材料に接着できると報告している。また、Frieden<sup>(4)</sup>はポリオレフィンに少量のマレイン酸無水物をグラフトした極性ポリマーを接着剤に入れることで極性を持つ高分子で作った織物、金属、プラスチックフィルムへの接着性を改良している。

このようにオレフィン系樹脂に接着性を付与するには、カルボ

\*1 広島研究所化学プラント研究推進室主務

\*4 基盤技術研究所機能材第一研究室

\*2 広島研究所化学プラント研究推進室

\*5 化学プラント技術センターエンジニアリング部主務

\*3 広島研究所実験課

表2 ポリプロピレンの耐薬品性  
Chemical resistance of polypropylene

薬品名	濃度 (%)	ポリプロピレン				ポリエチレン		
		40℃	60℃	80℃	100℃	40℃	60℃	100℃
●硫酸	98	×	×	×	×	×	×	×
●"	94	△	△	△	×	-	-	-
●"	90	○	△	△	×	-	-	-
●"	70	○	○	△	×	-	-	-
●"	60	○	○	○	△	○	△	×
●"	50	○	○	○	○	-	-	-
●塩酸	10	○	○	○	○	○	○	×
●硝酸	30	○	△	△	×	-	-	-
●"	10	○	○	△	△	○	○	×
●リン酸	50	○	○	×	×	○	○	×
アルカリ・塩類	-	○	○	○	○	○	○	×

○：使用可能，△：使用条件を選択する必要あり，×：使用不可能

ン酸のような極性基を共重合する方法が一般に行われている。

2.4 ポリプロピレンのクリープ特性及び成形収縮性

ポリエチレンに比べポリプロピレンはクリープによる伸び率が低く、また結晶性樹脂のため成形収縮率が大きい<sup>(6)</sup>。金属面にライニング被膜を形成させた場合、ライニング被膜がはく離する主因は、収縮力が接着力を上回るためと考えられている。

3. ポリプロピレンライニング用粉体の改質

金属に対する接着性の良好なポリプロピレンライニング粉体を得るため、ポリプロピレンの改質を行った。

ポリプロピレン樹脂の改質は、ポリプロピレンの接着性を改良するためカルボン酸変性するとともに、特殊な応力緩和材、酸化防止剤、顔料などの選定と最適配合比の検討を行った。

なお、評価試験用の供試材は金属表面に接着力と耐食性を付与するため、脱脂、プラスト処理後、加熱し表面にち密な酸化被膜を形成させた後、ライニングした。

3.1 接着力の評価

接着力の評価はプルオフ法<sup>(6)</sup>及び JIS K 6301 に準拠した 90 度はく離試験により測定した。

3.1.1 垂直せん断接着強さ

垂直せん断接着強さは、30 kgf/cm<sup>2</sup>以上（接着剤はく離）の接着力が得られた。

カルボン酸変性ポリプロピレンと金属との接着の模式図を図1に示す。

界面の接着には水素結合の関与が大きいと推定し、カルボン酸

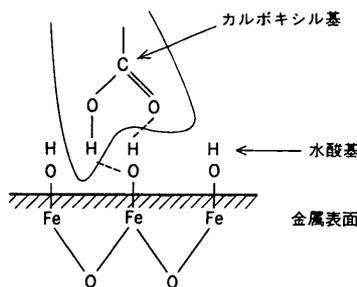


図1 カルボン酸変性ポリプロピレンと金属との接着メカニズム  
ポリプロピレンにグラフトしたカルボン酸と金属上の水酸基の水素結合が接着に寄与していることを示す模式図。  
Adhesive mechanism of modified polypropylene and carbon steel

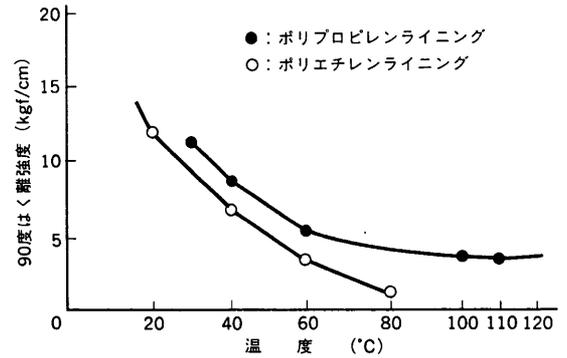


図2 90度はく離強度 ポリプロピレンとポリエチレンの90度はく離強度測定結果。  
Result of peeling test

変性ポリプロピレンと、金属との接着力を計算するとその接着力は1 cm<sup>2</sup>当たり40~90 kgfとなる<sup>(7)</sup>。

しかし、実際には固化時の応力集中、樹脂中の添加剤成分、金属の地下状態等の影響によりカルボン酸変性ポリプロピレンであってもはく離することが多い。

3.1.2 90度はく離強度

90度はく離強度\*の測定結果をポリエチレンと対比して図2に示す。

日本水道鋼管協会のポリエチレン粉体ライニング鋼管<sup>(8)</sup>の基準値は、3 kgf/10 mm幅以上となっており、ポリプロピレン粉体ライニングで3 kgf/10 mm幅を確保できる温度は110℃以下であった。これに対しポリエチレン粉体ライニングでは60℃以下であった。

\* 90度はく離強度：金属上に被覆したポリプロピレン被膜を幅25 mmのたんざく状に切断し、金属面に対し90度の角度で引張り試験機で強度を測定しながらはく離荷重を測定する。はく離強度は式(1)で計算する。

$$T = F/b \tag{1}$$

ここで

T：はく離強度 (kgf/cm)

F：はく離荷重 (kgf)

b：試験片幅 (cm)

3.2 動的粘弾性試験

動的粘弾性試験は、ライニング用粉体を用いて熱溶融シートを製作し、このシートを25℃から200℃まで段階的に昇温させながら、周波数1 Hzで行った。その結果を図3に示す。ポリエチレンの弾性は110℃で低下するのに対し、本開発のライニング用ポリプロピレンは160℃まで低下せず、ポリプロピレンと同じ耐熱

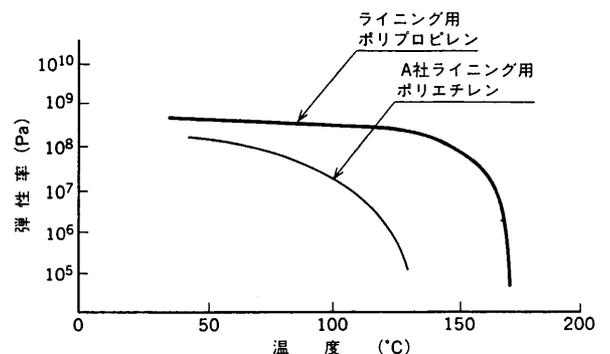


図3 弾性率と温度の関係 本研究で開発したライニング用ポリプロピレンとポリエチレンの動的粘弾性の測定結果。  
Dependence of storage modulus on temperature

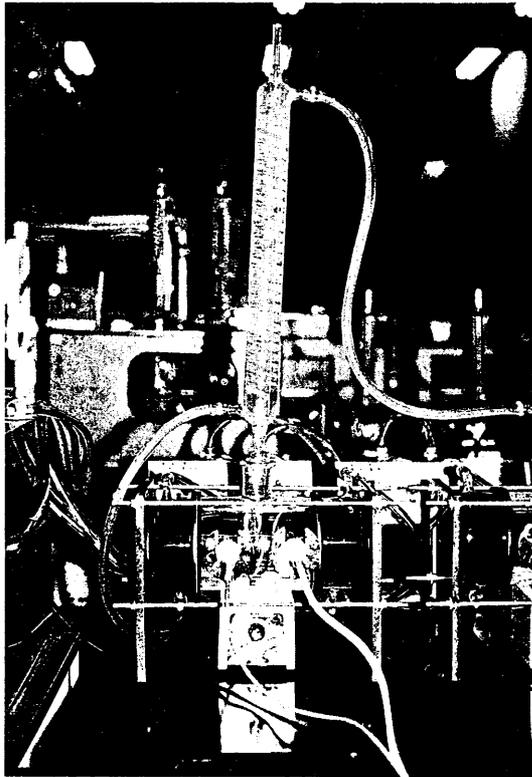


図4 耐ブリスタ評価試験装置 排煙脱硫装置の排水の条件を模擬して耐久性を測定する試験装置の外観。  
Blister resistance testing apparatus

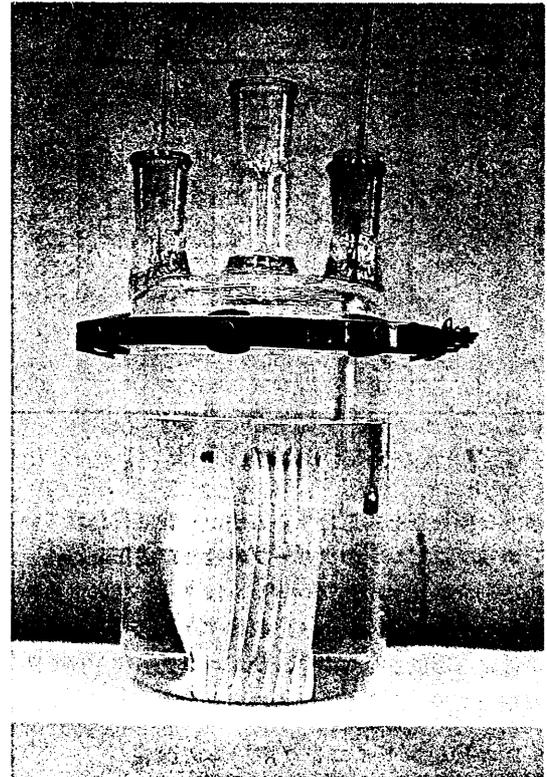


図5 耐薬品性評価試験の状況 高濃度の亜硫酸ガスを含むガスを精製する装置の条件を模擬して耐久性を測定する試験状況。  
Chemical resistance testing manner

性が確認された。

### 3.3 耐ブリスタ(ふくれ)性

ブリスタの発生メカニズムには二つの考え方がある。一つは、ライニング材中を溶液が拡散浸透し下地金属に到達後、接着界面の結合力を破壊してふくれを生じるという考え方、もう一つは、ライニング材中を透過した水蒸気が接着欠陥部にたまり、その圧力でライニング材を押し上げふくれに成長するという考え方である。ライニング材におけるブリスタが水蒸気の透過凝縮によって生じるものとするれば、ブリスタが生じるまでの時間は式(2)で近似される<sup>(9)</sup>。

$$L = \frac{2 \cdot l \cdot h}{3 \cdot K \cdot \Delta P} + C \quad (2)$$

ここで、

$L$ : ブリスタが生じるまでの時間 (d)

$l$ : ライニング材の厚さ (mm)

$h$ : ブリスタの高さ (mm)

$K$ : 水蒸気透過係数 (mg・mm)/(mm<sup>2</sup>・mmHg・d)

$\Delta P$ : ライニング接液面と接着部の水蒸気分圧の差 (mmHg)

$C$ : 接着界面が破壊されるまでの時間 (d)

上記寿命予測式において、ライニング材の寿命を支配する水蒸気透過係数と、接着界面が破壊されるまでの時間を評価するため以下の試験を行った。

#### 3.3.1 水蒸気透過係数

ポリプロピレンの水蒸気透過係数の測定を JIS Z-0208 に準拠して行った。

ライニング用ポリプロピレン粉体の 80℃、相対湿度 (RH) 90% の水蒸気透過係数は、 $2.1 \times 10^{-5}$  (mg・mm)/(mm<sup>2</sup>・

mmHg・d) であった。それに対して、60℃、90 RH% のポリエチレンライニングの水蒸気透過係数は  $2.3 \times 10^{-5}$  (mg・mm)/(mm<sup>2</sup>・mmHg・d) である。したがって、ポリプロピレンライニング材の界面の接着破壊後のブリスタ成長速度は、ポリエチレンと同等であることが分かった。

#### 3.3.2 耐ブリスタ性評価試験

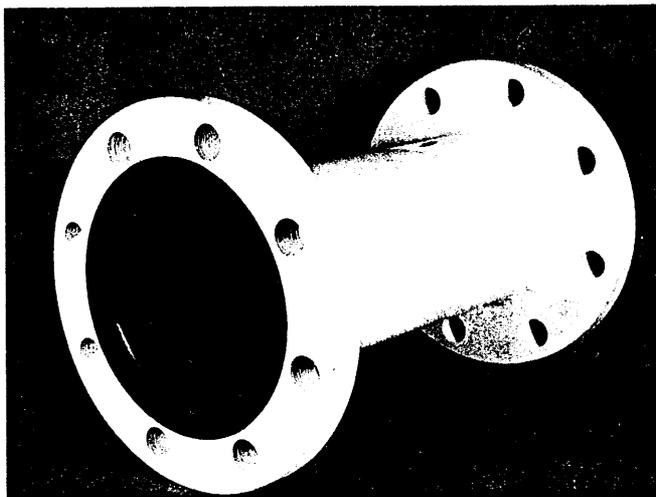
耐ブリスタ性評価試験は、排煙脱硫装置の排水条件を模擬して行った。装置の外観を図4に示す。供試材は、鋼板にポリプロピレンをライニングして使用した。ライニング側の液性は pH 3.0、塩素イオン濃度 50 000 mg/l、温度 90℃、外部冷却水温度 20℃ のデュボン式ライニングテストによる促進試験を行った。300日経過時の供試材表面に異常はなく、接着界面の破壊は認められなかった。現在、評価試験を継続中である。

#### 3.4 耐薬品性評価試験

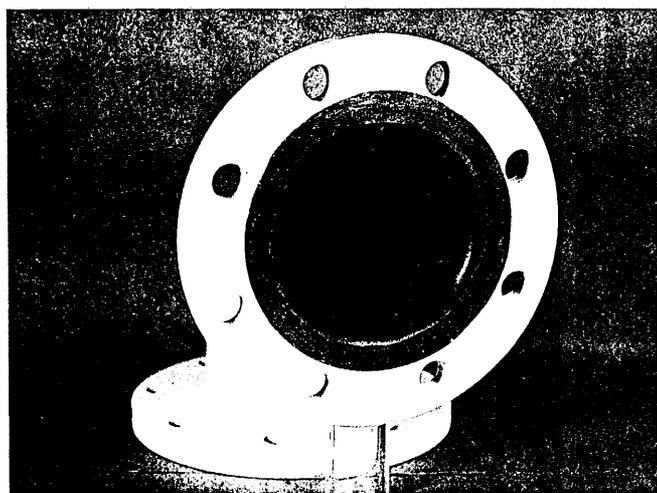
高濃度の亜硫酸ガスを含むガスを精製する装置を模擬して行った。試験の状況を図5に示す。供試材は鏡面に仕上げた鋼板にポリプロピレンをライニングし、強制的にはく離させたシートを使用した。試験は 5 wt% 硫酸溶液に 26 vol% の亜硫酸ガスを吹込みながら、80℃で1か月間行った。その結果、被膜の重量変化量は 0.49 mg/cm<sup>2</sup>増加していたが非常に低い値であった。また、浸漬後の引張り強度保持率は 100% であり強度の低下は全くなかった。

#### 3.5 実管へのポリプロピレン粉体ライニングの施工試験

一般的な粉体ライニング管の製造は以下のように行われている。鋼管の加熱はガスバーナや高周波誘導などが用いられており、管径及び管の形態により使い分けられている。加熱した粉体の供給方法は、外面被膜の場合は、粉体を振りかける方法や流動浸漬法などがあり、内面被膜の場合は粉体をスクリーフイーグで連続



(a) 直管への施工例



(b) エルボー管への施工例

図6 ポリプロピレン粉体ライニング鋼管 100 A×300 Lの直管内面及び100 Aのエルボー管内面にポリプロピレンをライニング。  
Application of straight pipe and elbow one

して管内に供給するランス法やパウダのシュータを用いて所定量を一度に散布する方法が一般的である。

ポリプロピレン粉体の実管への施工試験は次の方法で行った。鋼管は100 A×300 Lの直管、100 Aのエルボ管を使用した。鋼管の内面を脱脂、ブラスト除錆(せい)後、酸化被膜を形成させ、電気炉で加熱後回転装置に取付け、一定量のポリプロピレン粉体を投入した。鋼管を一定速度で回転すると粉体ポリプロピレンは、管体が保有している熱によって壁面に溶融付着し、冷却により均一なライニング被膜を形成した。

試作品の一例を図6に示す。試作品のライニング被膜厚さは電磁膜厚計を用いて測定すると0.8~1.0 mmであり、均一にライニングできることが確認できた。ピンホール検査でも全く異常なかった。

#### 4. ポリプロピレン粉体ライニングの応用

本研究で開発したポリプロピレン粉体ライニングは、金属からのはく離がなく、110℃までの温度領域で使用可能であり、しかも耐ブリスタ性、耐薬品性が高いため、高価なフッ素樹脂ライニング及び特殊金属材料に代わり以下の用途が期待されている。

- 化学プラント用高温耐食配管
- 火力プラント用海水冷却配管
- 排煙脱硫設備用配管
- 海水淡水化設備用配管
- 海水取水設備用配管
- ビル用高温給排水配管
- 温泉用高温水配管

- 地熱発電設備用配管
- 埋設外面防食配管
- ガス精製設備用配管

#### 5. ま と め

本報では、当社が開発したポリプロピレン粉体ライニングの概要と特徴を紹介した。今後は、各種条件下での長期耐久性確認試験を実施し実用化を加速する予定である。

#### 参 考 文 献

- (1) 高木謙行ほか、プラスチック材料講座(7)、ポリプロピレン樹脂、日刊工業新聞社(1979)p.69
- (2) 高木謙行ほか、プラスチック材料講座(7)、ポリプロピレン樹脂、日刊工業新聞社(1979)p.90
- (3) Guthrie, J. L., U. S. Patent 3,620,878 (to W. R. Grace and Company) (1971)
- (4) Frieden, A. S., et al., U. S. S. R. 183,311 (to V. A. Kucherenko Central Scientific Institute of Building Structures) (1966)
- (5) 高木謙行ほか、プラスチック材料講座(7)、ポリプロピレン樹脂、日刊工業新聞社(1979)p.82
- (6) 樹脂ライニング皮膜の接着強さ測定基準書, PLA-R-105-85, 樹脂ライニング工業会
- (7) 井本立也、接着のはなし、日刊工業新聞社(1986)p.41
- (8) 日本水道鋼管協会、フランジ付きポリエチレン粉体ライニング鋼管, WSP 039-91
- (9) 長谷川繁夫、配管技術 Vol 27 No.4 (1985) p.96