

## 着色ビニル電線用混和物の耐候性

### Weathering of Pigmented Vinyl Compounds for Wire and Cable Applications

川和田七郎\* 吉川充雄\*

#### 内 容 梗 概

屋外用電線のビニル混和物の耐候性はその配合や処理の方法によつていちじるしく変化し、特に着色の影響は重大である。こゝではそれら種々の着色ビニル混和物について検討した結果を述べた。

黒色混和物の場合はチャンネルブラックを用いて比較的容易に高度の耐候性を付与することができ、また白色混和物の場合も耐チョーク性ルチル型酸化チタンを使用することによつて十分屋外使用に耐えるものをうるることができた。そのほかの色についても検討したが、有機顔料は比較的耐候性に乏しく、一部を除いてこのような目的に適さないことを知った。なお酸化チタンとほかの着色剤とを混用した、いわゆるパステル色のものは特殊な場合をのぞき光堅牢度の低下することを認めた。このような着色を十分耐候性を考慮した基礎混和物に行うときはきわめて高度の寿命をもつビニル電線を作ることができるものと考えられる。

#### 〔I〕 緒 言

ビニル電線は強靱で耐久性にとみ多方面に利用されている。最近この用途はさらに拡大されて屋外用のものにまでおよんでいる。しかしこのような屋外曝露をうけるものでは、被覆するビニル混和物の配合などに十分な考慮を払わないと長期の寿命を付与することがむずかしい。

筆者らはすでにビニル混和物の耐候性におよぼす配合剤の影響を報告して、着色顔料がきわめて大きな効果をもつことを示した<sup>(1)</sup>。

通常ビニル電線の着色は色別とか美観上とかの単なる外観上の要求条件、いわゆる視感だけを考慮して行つていくことが多い。ところが屋外使用の場合には着色剤が混和物自身の寿命を増すために重要である。

元来ビニル樹脂は光に対して十分安定でなく、その作用によつて脱 HCl して崩解する。適当な安定剤を用いるとかなりこれを防ぐことができるが、長期の屋外使用に耐えるほど十分に安定化することがむずかしい。しかしこのような有害光線を遮蔽するような着色顔料をもつて混和物を着色しておくといちじるしく耐候性を増すようになる。

筆者らはこれらの着色顔料の耐候性におよぼす影響を検討しているが、こゝではそれらの二、三について述べることにする。

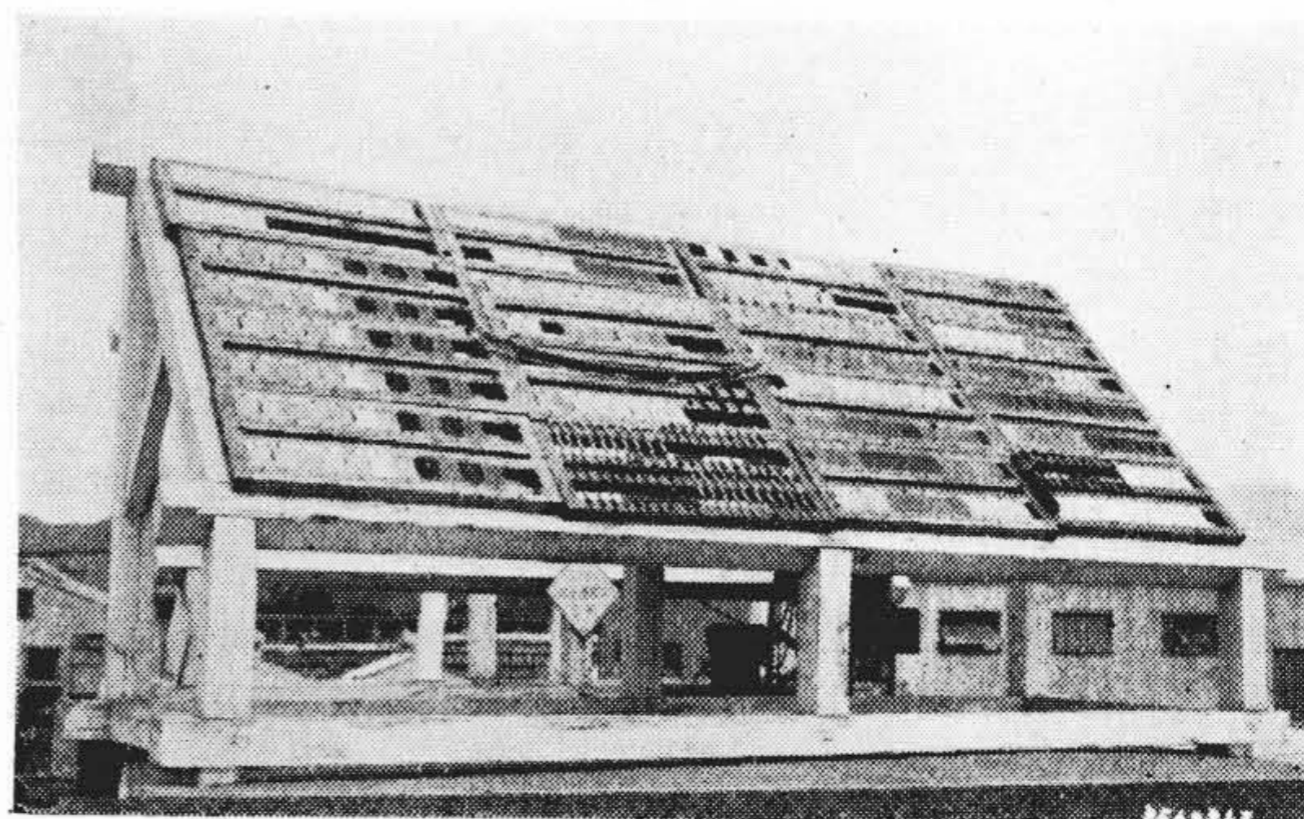
#### 〔II〕 耐 候 試 験

耐候性の評価は既報<sup>(1)</sup>の場合とほぼ同様に今回もウェザーメータ促進試験を主体にして行つた。ウェザーメータの曝露条件は第1表の通りである。もちろんこれらの材料の長期屋外曝露も実施中であるが、確実な結果をう

るまでにはかなり長年月を要するので、こゝでは一部にその結果を示すに止めた。屋外曝露は家屋上に正しく南面させた曝露台上に45°の角度で試料を取付けて行つた。

第1表 ウェザーメータの運転条件  
Table 1. Operating Conditions of Weather Meter

項 目	運 転 条 件
ウェザーメータの名称	東洋理化製スタンダードウェザーメータ
光 源	2 コ掛カーボンアーク密閉式
カーボン電極	有心(ソフトカーボン心)および無心を組合せ使用する。上1本 下2本
放 電 々 圧	125~145V
放 電 々 流	15~18A
温 度	調節計指示 50°C
水スプレーサイクル	30分中 6分
水スプレー水圧	0.8~1.0 kg/cm <sup>2</sup>
ホルダードラム回転速度	1 rpm
連続運転時間	20 時間



第1図 屋 外 曝 露 試 験  
Fig. 1. View of Outdoor Weathering Tests Stand

\* 日立電線株式会社電線工場



劣化は外観検査と引張試験によつて判定するようにしたが、引張試験値は多くの場合伸びの残率がもつとも劣化の程度をあらわす<sup>(2)</sup>のでそれのみを示した。

〔III〕 耐候性に及ぼす配合上の因子

周知のようにビニル混和物の耐候性はその配合によつていちじるしくかわり、特に可塑剤、安定剤、着色剤などの影響が大きい<sup>(1)~(4)</sup>。

また加工処理法の影響も無視できない。たとえば過度の熱処理を受けて熱劣化を起したものはいちじるしく光安定性を低下し<sup>(4)</sup>、また配合剤の分散不十分な場合劣化を促進することが多い<sup>(2)</sup>。

普通ビニル混和物はその約1/3量の可塑剤を含んでいるが、屋外で使用すると、これらの可塑剤は紫外線により容易に酸化されて相溶性を低下したり、また雨水によつて抽出されたりして硬化し脆化しやすい。したがつて屋外用の混和物には低揮発性であることはもちろん、相溶性の高い、耐酸化性、耐水性のものを選ぶことが大切である。

安定剤も重要な役割をはたし、電線被覆用混和物には主として塩基性鉛塩を用いているが、耐候性についてもきわめて有効である。特に塩基性亜リン酸鉛はよい結果を示す。

着色剤は主として劣化を促進する有害光線を遮蔽するため有効であるが、堅牢度の高いものを選ばないと長期にわたる保護作用を期待できない。

〔IV〕 カーボンブラックの効果

カーボンブラックは着色剤のうちでももつとも安定で着色力の高いものである。カーボンブラックによつて着色したビニル混和物の耐候性はほかの顔料で着色したものよりはるかにすぐれており、これはすでに指摘されているところである<sup>(1)(2)(4)</sup>。しかしこれらの劣化防止効果はカーボンブラックの種類、濃度、分散の度合などによつて変り、ポリエチレンの場合にはなるべく粒子の小さいチャンネルブラックが適当といわれている<sup>(5)</sup>。ビニル混和物に対しても同様なことが考えられるが、それを確かめるため2種のチャンネルブラックについて検討してみた。

第2図はカーボンブラックを含む混和物の吸光係数測定結果である。

吸光度の測定は日立分光光度計 EPU-2 型により 320~550 mμ の範囲で行つたが、測定の要領は W.A. Haine 氏らの方法<sup>(6)</sup>にほぼ同じで、用いた試験片はカレンダーによつて作つた 0.02~0.03 mm のフィルムである。

一般に物質を透過する光の吸収量と厚さとの関係はつぎの式で示されている。

$$I/I_0 = e^{-\alpha x} \quad \text{ただし } I_0 \text{ 入射光の強さ}$$

$I$  物質を透過した後の光の強さ

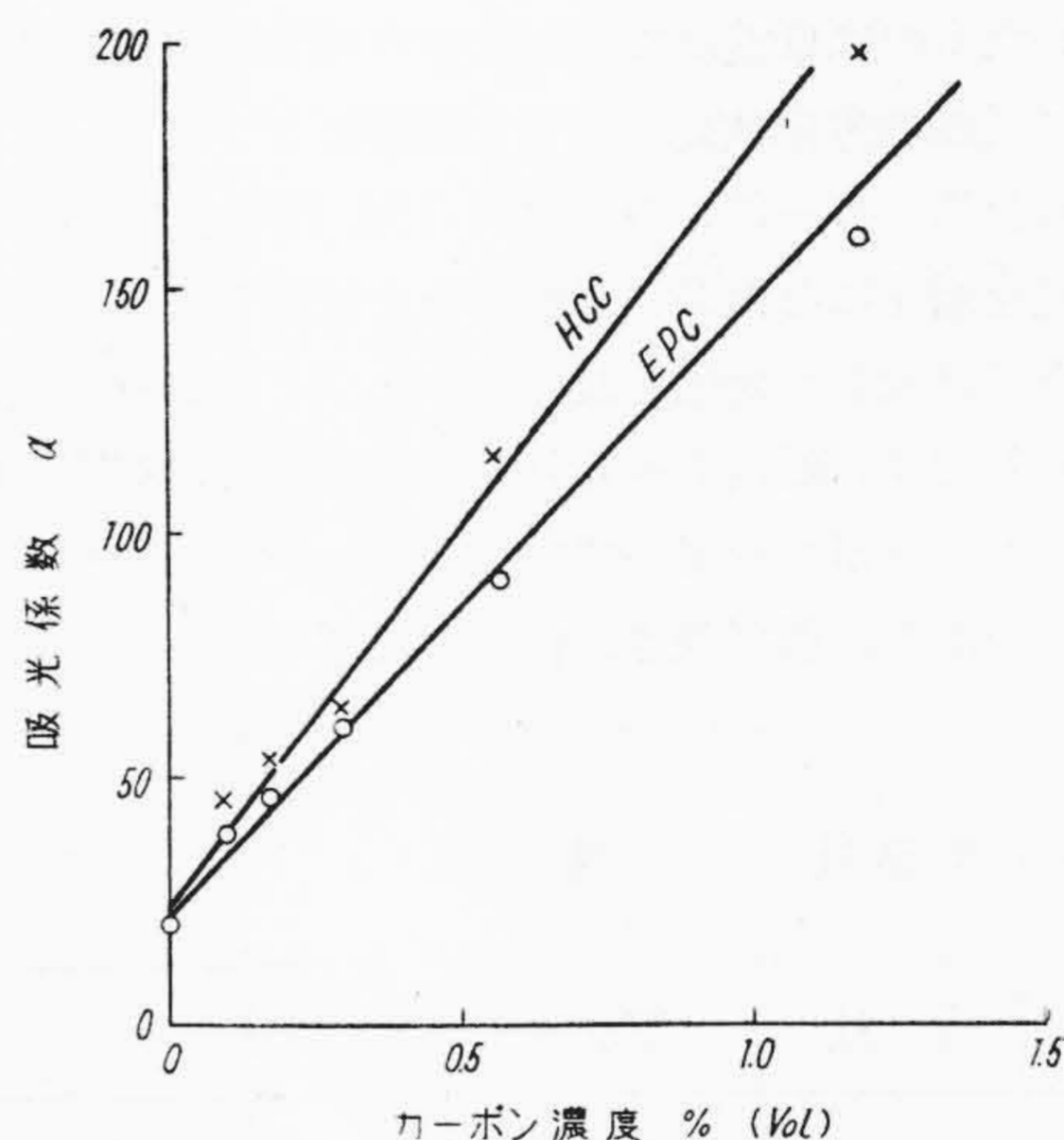
$x$  吸光物質層の厚さ (mm)

したがつて吸光係数  $\alpha$  は

$$\alpha = \frac{2.3 \log I_0/I}{x}$$

透過度  $T$  をフィルムのない場合を 100 としあらわすと

$$\alpha = \frac{2.3(2 - \log T)}{x}$$



第2図 第図吸光係数とカーボンブラック濃度との関係

Fig. 2. Relation between Light Absorption Coefficient and Carbon Black Concentration

第2表 促進耐候試験におけるカーボンブラック濃度の影響

Table 2. Effect of Carbon Black Concentration on Accelerated Weathering

カーボン濃度 % (Vol.)	老化前		ウェザーメータ 2,000時間老化後				
	引張強さ	伸び	引張強さ	同残率	伸び	同残率	
	kg/mm <sup>2</sup>	%	kg/mm <sup>2</sup>	%	%	%	
基礎配合物	2.21	318	測不	—	測不	—	
E.P.C.	0.33	2.31	315	2.20	95	225	72
	0.65	2.23	302	2.32	104	245	81
	1.29	2.14	305	2.32	108	250	82
カーボン	1.92	2.28	275	2.35	103	236	86
	3.15	2.02	258	2.23	110	201	78
	H.C.C.	0.33	2.27	308	2.36	104	255
0.65		2.19	313	2.29	105	272	87
1.29		2.25	298	2.43	108	260	87
カーボン	1.92	2.15	268	2.38	111	217	81
	3.15	1.98	249	2.30	116	213	85



ここで透過度  $T$  は単色光によつて行つたので  $320 \sim 550 m\mu$  の範囲の  $\alpha$  を求めるため、測定結果を図示してこの波長範囲の透過光量をプランメータで積分して、その値から算出するようにした。

この結果から用いたチャンネルブラックはともに吸光係数が高く遮蔽効果の大きいことが確められ、特に H.C.C. 級 (High Color Channel) のものがすぐれていることを認めた。

またこの混和物の促進老化試験結果を第2表に示した。伸びの残率をみるとあきらかなようにカーボンの少量添加によつていちじるしい効果がみられ、特に H.C.C. を用いたものは低濃度でもかなりの効果がある。これはさらに長期の劣化試験を行うと明瞭になつてくるものと考えられる。カーボンの量は約 1% (Vol.) ぐらいまでは濃度を増すにしたがつて耐候性を改善してくるが、それ以上では大して変化しない。かえつてあまり高濃度では劣化しやすい傾向もみられる。この実験は約 3% (Vol.) までしかカーボンを用いていないが、多量使用のものでは硬さを増し、引張強さ、伸びの低下がみられ、耐寒性

なども害される。

カーボンブラックを含む混和物はほとんど全部が促進老化後 (自然曝露のときも同様であるが) 引張強さの増加を示しているが、これは M. Szwarc 氏によるカーボンブラック粒子のラジカルトラップ説<sup>(7)</sup>によりよく説明される。すなわち混和物の劣化時には紫外線、酸素そのほかの作用によつてポリマーにフリーラジカルができるが、カーボンブラック粒子の存在するときはそのフリーラジカルと付加して安定化してしまふ。このため劣化の進行を防ぐが、一方ポリマー間に架橋ができてくるので引張強さなどの増加がおこる。この架橋はカーボンブラックを含む混和物を劣化前後においてニトロベンゼンに浸漬していちじるしく不溶性になることをみてもらうことができる。

〔V〕 白色混和物の耐候性

ビニル混和物に種々の白色顔料を加えると耐候性を増すことが多い<sup>(8)</sup>。しかしもつとも実用的価値のあるものは酸化チタンである。特にルチル型酸化チタンは有効である<sup>(1)(2)(9)</sup>。

第3図は種々の酸化チタンを含む混和物のウェザーメータ老化の結果を示したものである。混和物はビニル樹脂 65.0, D.O.P 32.0, 塩基性硫酸鉛 2.0, 酸化チタン 1.0 の配合のものである。

耐候性は酸化チタンの種類によつていちじるしくことなり、ルチル型酸化チタン (No. 9, 10, 13, 14) は斑点発生などの外観変化が少く、アナターゼ型のものよりはるかによい No. 13, 14はチョーキングを防止するための処理を施したものであるが、このような耐チョーク性処理チタンはビニ

番号	製造社	種類	ウエザーメータ曝露時間 (h)		
			0	250	600
1	T 社	アナターゼ I			
2	"	アナターゼ II			
3	"	アナターゼ III			
4	"	アナターゼ IV			
5	"	アナターゼ V			
6	K 社	アナターゼ I-1			
7	"	アナターゼ I-2			
8	"	ルチル			
9	F 社	ルチル			
10	"	アナターゼ			
11	B 社	アナターゼ			
12	N 社	アナターゼ			
13	I 社	ルチル			
14	"	ルチル			
15	"	アナターゼ			

第3図 酸化チタン含有混和物の耐候性比較  
Fig. 3. Comparison of Weathering Resistance of Titanium Oxide Pigmented Compounds



ル混和物の場合にもよい結果をあたえる。

一般に屈折率の大きい顔料ほど反射係数が大きく、遮蔽効果を増すことが知られているが<sup>(10)</sup>、多くの白色顔料のうちでもルチル型酸化チタンはもつとも屈折率が高く(2.76) このためアナターゼ型(2.52) よりすぐれた保護効果を示すものと考えられている。

酸化チタンはビニル樹脂あるいはそのほかのものに混合して使われるが、このような媒体中にあるとき紫外線の照射を受けると光化学的变化によつて低酸化度のもの( $Ti_2O_3$ ) になり、この際媒体を酸化する。光をのぞき空気にふれさせておくと再酸化して元に戻る。この還元-酸化を繰り返すと媒体、この場合ビニル樹脂の劣化をきたし、表面のひび割れ、チョーキングなどを起すようになる<sup>(11)</sup>。

この現象は少量の Al, Si, Zn など処理した酸化チタンを用いるといちじるしく防止できるようになる。

第4図は No. 14 の処理ルチル型酸化チタンをビニル樹脂 65.0, DOP 32.5, 塩基性硫酸鉛 2.0, ステアリン酸バリウム 0.5 の基礎配合物に種々の濃度のものを加えた混和物の吸光係数を示したものであり、第5図はチタン濃度をパラメータにとつて、伸びの残率ウェザーメータ曝露時間の関係を示したものである。この図より2,000時間曝露後の伸びの残率を求めてチタン濃度に対し図示すると第6図のようになる。

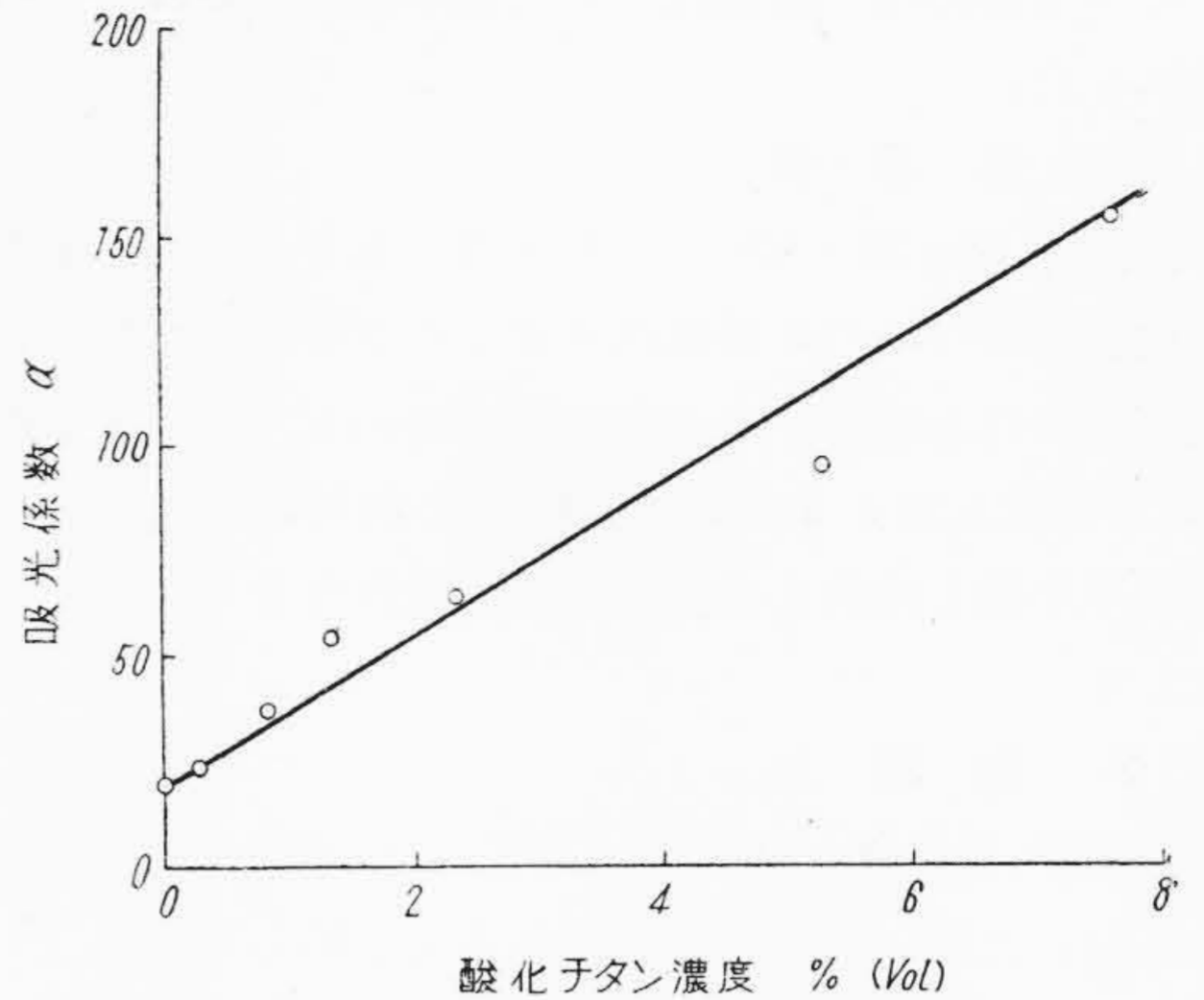
これらの結果から吸光係数はチタン濃度に比例して増加し遮蔽能力を改善するが、耐候性は約 2% (Vol) で最大に達し、約 5% (Vol) 以上ではかえつて劣化が大きくなる傾向がみられる。引張強さ、伸びなどもいちじるしく多量加えた場合は減少してくる。

〔VI〕 各種有機および無機顔料の検討

ケーブルシースとして使用するビニル混和物は主として黒あるいは灰色であるが、最近種々の型式の屋外用線にそのほかの着色をしたものが要求されるようになり、たとえば DV 電線<sup>(12)</sup> (屋外ビニル引込線) のビニル絶縁に青や緑色が標準に定められたり、RD Wire<sup>(13)</sup> (Rural Distribution Wire) に色別したビニル絶縁を必要とするようになってきた。

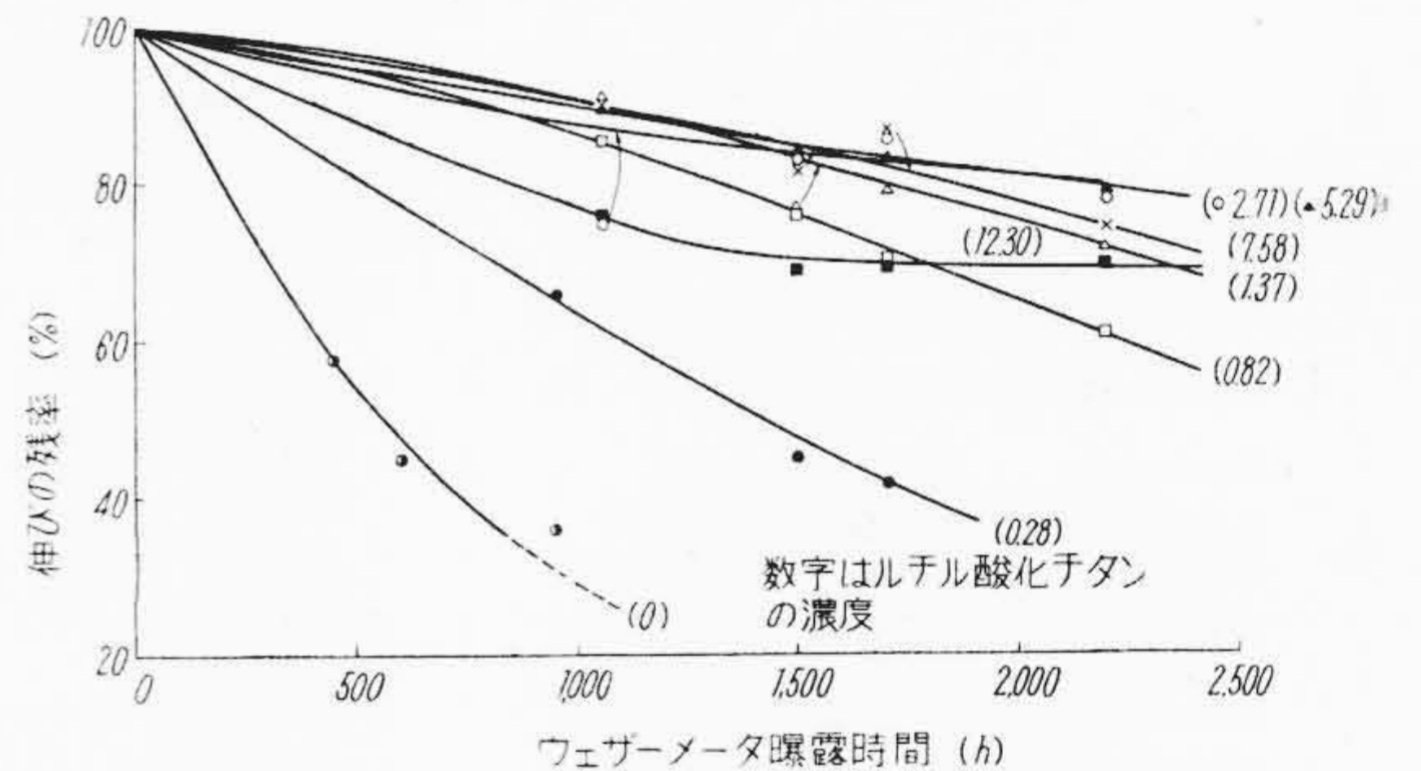
われわれはこのような耐候性着色ビニル混和物を作るためには、まず着色剤の選択が大切であるのでその検討を行つた。

各着色混和物の配合はビニル樹脂 65.0, DOP 32.5, ステアリン酸バリウム 0.5 の基礎配合物 100 に対し顔料を淡色の場合は 0.1, 濃色の場合は 1.0, パステル色では 0.5 と No. 14 のルチル型酸化チタン 3.0 を加えてよく混合分散しプレスしたものを用いた。



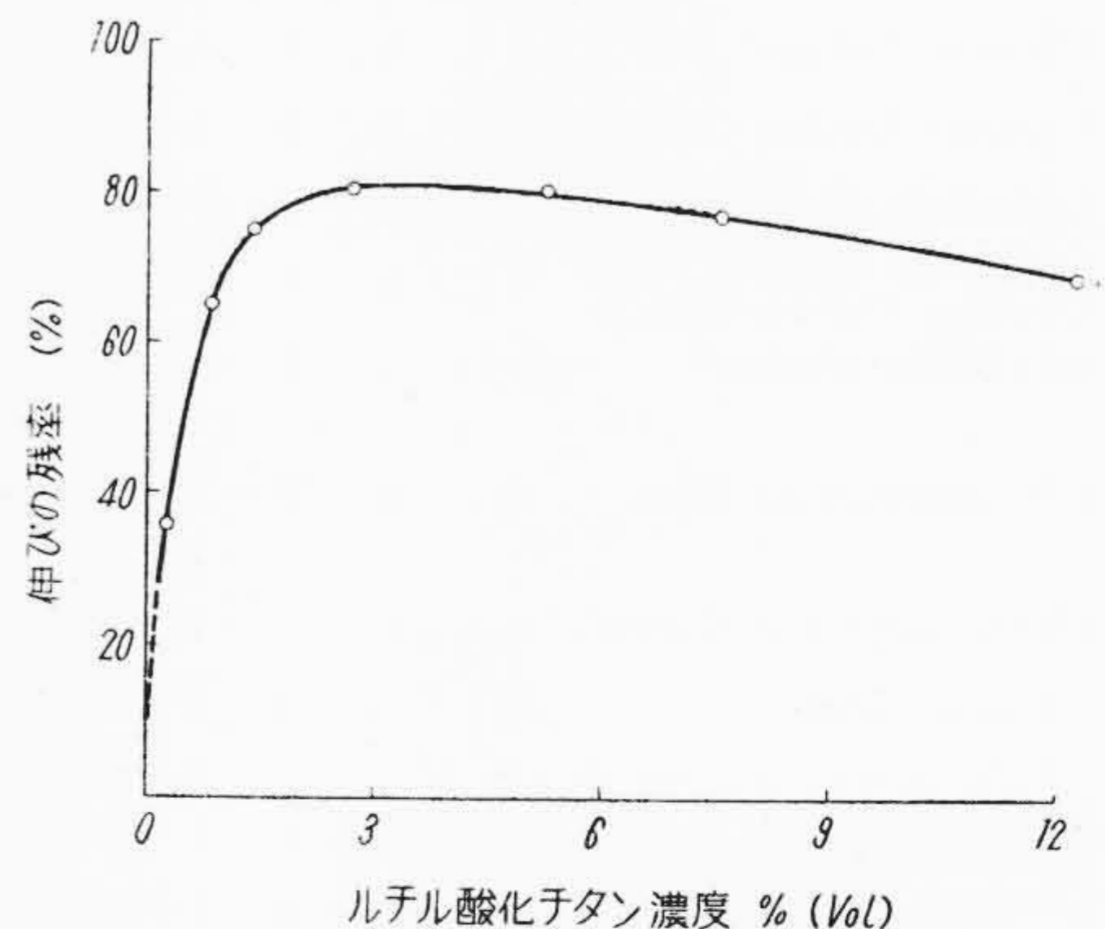
第4図 吸光係数とルチル型酸化チタン濃度との関係

Fig. 4. Relation between Light Absorption Coefficient and Rutile Grade Titanium Oxide Concentration



第5図 ルチル酸化チタン配合混和物のウェザーメータ曝露における伸びの残率変化

Fig. 5. Change of Percent Retained Elongation on Accelerated Weathering Exposure of Rutile Grade Titanium Oxide Loading Vinyl Compounds



第6図 ウェザーメータ 2,000時間老化後の伸び残率とルチル酸化チタン濃度との関係

Fig. 6. Relation between Percent Retained Elongation after 2,000 h Accelerated Weathering and Rutile Grade Titanium Oxide Concentration



こゝで移行性, 耐熱性, 日光堅牢度の測定はつぎのようにした。

(1) 移行性

試験片 (1×20×40) とそれと同じ大きさの同一基本配合混和物に No. 14 の酸化チタンを3% 加えて作った白色ビニル片を密着するように重ね合わせ, その上に約1 kg の荷重を加え 100°C 恒温槽中に 24時間おいて, その後両片を離し白色片の接触面の着色程度をしらべるようにした。

(2) 耐熱性

試験片 (1×20×40) を 150°C の恒温槽中に 8時間吊しておいた後, 褪変色をしらべるようにした。

(3) 日光堅牢度

日本学術振興会制定「着色樹脂耐光試験方法」にした

第3表 各種着色剤の耐候性比較  
Table 3. Comparison of Weathering Resistance on Various Colorants in Vinyl Compounds

色	着色剤	移行性	耐熱性	日光堅牢度			ウエザーメータ		伸び残率 (%)
				淡	濃	パステル	自然曝露 外観	800 h 老化 外観	
赤	Watchung Red	微	良	7	8	7	++	+++	72.8
	Brilliant Carmin 6 B	微	良	5	8	3	+++	++++	69.2
	Bordeaux 10 B	微	良	2	4	1	++++	++++	69.4
	Bordeaux 10 B } Carmin 6 B }	僅	良	2	8	1	++++	++++	67.9
	Scarlet 2 R	なし	良	1	3	1	++++	++++	49.8
	Lake Red C	微	良	1	3	1	++++	++++	57.2
	Lake Red C } Cadmium Red }	僅	良	1	3	1	++++	++++	54.0
オレンジ	Benjidine Orange	少々大	良	8	8	3	+	++	85.3
	Chrome Vermilion	なし	良	6	3	4	+	-	97.2
	Molybdate Orange	なし	良	4	7	5	+	-	86.7
黄	Chrome Yellow G	なし	良	7	7	8	-	-	105.8
	Chrome Yellow 5 G	なし	良	6	4	7	-	+	90.5
	Chrome Yellow 10 G	なし	良	5	4	8	-	+	96.3
	Cadmium Yellow	なし	良	5	7	7	-	+	98.3
	Cadmium Yellow } Chrome Yellow 5 G }	なし	良	5	5	8	-	+	90.8
	Benjidine Yellow	少々大	良	3	8	3	-	++++	19.9
青	Phthalocyanine Blue	なし	良	8	8	8	-	-	99.5
	Phthalocyanine Green	なし	良	8	8	8	-	-	88.4
緑	Chrome Green	なし	可	8	8	8	++	++	52.4
	Iron Red } Carbon Black } Chrome Vermilion }	なし	良	8	3	8	-	-	97.1
茶	Carbon Black } Molybdate Orange }	なし	良	8	8	8	-	-	92.0
	Carbon Black } Cyanine Blue }	なし	可	8	8	8	+	-	89.0
	Mineral Violet	なし	良	8	8	8	+	+	52.0

(註) 老化後外観変化は次の記号による。

- 変化なし + 微かに斑点など発生 ++ 僅かに斑点など発生  
+++ かなり表面の劣化したもの +++++ いちじるしく表面劣化のもの

がつてつぎのように行つた。

青色標準染布 (ブルースケール) を標準として用い, これと一緒に試験片 (1×10×70) の一部を黒紙で覆つて同条件で露光し, 染布の3級および5級が明瞭に褪色したとき覆の部分の順次増加し, 7級が明瞭に褪色したとき露光を終る。露光は日光により行つた。堅牢度の判定は褪変色の度合がもつとも合致した標準染布の級番をもつてあらわすようにし, 堅牢度は8級に分けられ1級がもつとも弱く8級が最強である。その強さは大体等比級数的に増しており, 言葉ではつぎのように表現される。

- 1級 きわめて不良
- 2級 不良
- 3級 可
- 4級 やや良好
- 5級 良好
- 6級 はなはだ良好
- 7級 優秀
- 8級 きわめて優秀

それぞれの試験結果をまとめて第3表に示した。たゞし移行性, 耐熱性, 耐候性などの結果は濃色のもののみを示した。またウエザーメータ老化後の伸びの残率は 800時間曝露後の値を示した。自然老化は約1年曝露である。

この結果から, 一般的傾向として耐候性にとむ顔料は無機質のものに多く, 現在のところ屋外使用に耐えると思われる有機顔料はCyanine系のもののみといえる。

De Coste氏らはルチル酸化チタンで耐候性を付与しておいて適当な着色顔料で着色すると各色の耐候性混和物を作ることができる<sup>(2)</sup>といっているが, このようなパステル色にすると多くの場合いちじるしく色の堅牢度を害し退色しやすくなることが認められる。したがつてこのような用法は特に堅牢度の高い顔料を用いる場合にのみ適用できるものと考えられる。

適当な無機顔料を用いると大体カーボンブラックに近い耐候性をうることができるが, 色彩は有機顔料の場合より劣ることが少ない。

〔VII〕 結 言

以上主として屋外ビニル線に用いる混和物の耐候性におよぼす着色剤の影響について検討したが, その結果をまとめるとつぎのようである。

(1) カーボンブラックはもつとも有効で H.C.C. 級, あるいは E.P.C. 級のものを用いると 1% (Vol) 付近が有効のようである。



(2) 白色混和物の場合は耐チョーク性処理をしたルチル型酸化チタンを用いるとカーボンブラックの場合に近い耐候性をうるることができる。

(3) 黒および白以外の色では多くの場合無機顔料のものが耐候性を改善する。しかしたとえば赤色などでは鮮明な色をうることがむずかしい。また酸化チタンを共用したパステル色の場合は光堅牢度が低下し、このような使い方は Cyanine 系の顔料のように堅牢なものを除いて屋外用としてあまり適さない。

参考文献

(1) 川和田, 吉川: 日立評論 別冊 No. 9 63 (昭30)  
 (2) J.B. De Coste, V.T. Wallder: Ind. Eng. Chem., 47 314 (1955)

(3) J.G. Hendricks, E.L. White: Ibid. 43 2335 (1951): Wire & Wire Products 27 1053 (1952)  
 (4) E.E. Griesser, W.T. Higgins: Wire & Wire Products, 31 304 (1956)  
 (5) V.T. Wallder, J.B. De Coste, T.B. Howard: Ind. Eng. Chem., 42 2320 (1950)  
 (6) W.A. Haine, E.F. Smith, N.R. Smith: Elect. Eng., 1113 (Dec. 1952)  
 (7) M. Szwarc: J. Poly, Sci., 17 589 (1956)  
 (8) 松田, 峰松, 木下: ゴム協誌 25 No. 4 101 (1952): 同 26 675 (1953)  
 (9) J. Breckly: Rub. Age. 70 597 (1952)  
 (10) E. Barnett: Ind. Rub. World, 123 47 (1950)  
 (11) A.E. Jacobsen: Ind, Eng, Chem., 41 523  
 (12) D.V. 電線: 電気共同研究会引込線専門委制定 (昭30)  
 (13) たとえば R.D. Wire: 電々公社特仕 2089 (2)

Vol. 38

日立

No. 10

目次

夢にしたくない話 谷 桃子  
 お部屋に一台つつ  
 テレビの放送から受像まで (放送局の見学)  
 季節の料理  
 光る自動階段  
 ショールーム (熱器具)

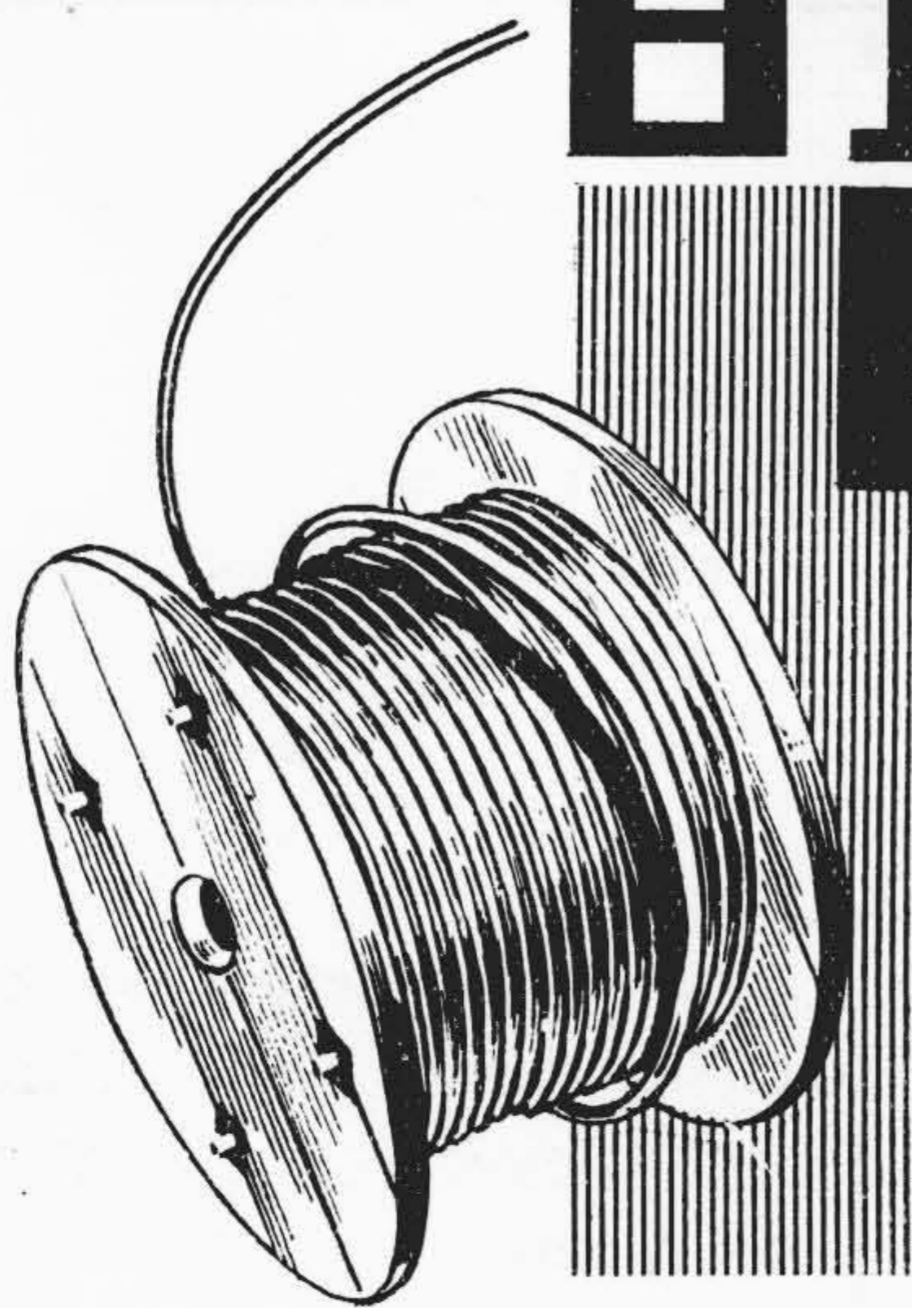
家庭電気品は10円で何日使えるか  
 安全なこたつとあんか  
 原子炉の常識 (2)  
 新しい照明施設 (5)  
 日立日より

送・配電に

信頼を以て

日立 使用されている

電線・ケーブル



電線営業品目

電力ケーブル	巻	線
通信ケーブル	裸	線
ゴム絶縁電線	アルミ	線
特殊絶縁電線	伸銅	品
被覆電線	附属	品

東京・大阪・福岡・名古屋 日立電線株式会社