

## ビニル電線の高温特性の改善(続報)

—混和物の耐久性に関する考察—

## Improvements of High-temperature Characteristics of Polyvinyl Wire Coverings

—On the Permanency of Vinyl Compounds—

牛尾 久\*  
Hisashi Ushio川和田 七郎\*  
Shichiro Kawawata吉川 充雄\*\*  
Michio Kikkawa

## 内 容 梗 概

前報において、ビニル電線を高温で使用する場合の絶縁抵抗の低下と、混和物の熱分解について検討した結果を報告した。ひきつづき本報では可塑剤が表面から揮散し、または接触する材料中に移行する結果、混和物が硬化して使用不能になる問題について検討した。120°C のギヤ式熱空気老化試験による可塑剤の揮散速度を数種類の代表的なポリエステル系可塑剤と DOP について、比較検討した。

次に混和物中の拡散速度を測定し可塑剤濃度と温度の影響を検討した。

以上の結果から今回の耐熱性ビニル混和物を用いて、通信機器配線用電線(使用温度 105°C)に応用した結果きわめてすぐれた結果が得られた。

## 1. 緒 言

電線およびケーブルにおいては、一般に、少なくとも 20 年以上の寿命が必要とされる。したがって絶縁材料に対しては、初期の特性以外に、長期使用中の劣化現象を究明し、耐老化性の改善をはかることが緊要な問題となる。

塩化ビニル樹脂は、電気絶縁材料としてすぐれた特性をもっているが、室温では堅くて可撓性がないため、電線およびケーブルの被覆材料のように可撓性を必要とする用途に対しては、樹脂に適当な可塑剤を加えた混和物で使用する(以下ビニル混和物と称する)。

この場合、通常は、液状可塑剤を樹脂の約半量加える必要があり、したがってビニル混和物の諸特性—物理的<sup>(1)(2)</sup> 電氣的<sup>(3)</sup>、およびそれらの温度特性<sup>(1)~(4)</sup>—は、主として可塑剤の種類と濃度によつて決定されるといつても過言ではない。したがってビニル混和物は使用中に、可塑剤が揮散あるいは移行して可塑剤濃度が減少すると混和物が硬化して使用に適さなくなる場合がある。

一般に有機材料、たとえばポリエチレン、加硫ゴムなどの劣化は、主として酸素、熱、日光、オゾンなどの作用に基く化学的な変化であり、ビニル混和物の場合でも、屋外曝露による劣化<sup>(5)(6)</sup>は主として化学的变化に属するが、塩化ビニル樹脂は酸素、熱<sup>(3)</sup>、オゾンに対しては化学的に比較的安定であり、屋内で使用する場合は、酸化などの化学的劣化よりも、むしろ上記のいわば物理的变化である硬化などの影響が著しく現われる場合が多いと考えられる。それも 60°C 以下の比較的低温では

ほとんど問題がないが、最近のように電気機器が小型化し、使用温度が高くなる傾向にあつたり、周囲温度の高い場所における配線などにおいては耐熱度の高いビニル電線がますます必要となる。この場合は可塑剤の揮散速度が決定的である。

また混和物を加硫ゴム、ポリエチレンなどの有機材料<sup>(2)(7)</sup>、油<sup>(2)</sup>、溶剤、塗膜などに接触させると可塑剤が移行するが、この場合は混和物中の可塑剤の拡散速度が問題となる。これらの揮散または拡散の問題は、実用上きわめて重要な問題であるにもかかわらず、基礎的にも未検討の点が多く残されており、今後の研究にまつ点が多い。さしあたり耐久性を改善するには可塑剤の分子量を高めることが必要である。

前報<sup>(3)</sup>において、筆者らは、ビニル電線の高温特性を改善するため、絶縁抵抗の温度特性と樹脂の熱分解について検討した結果を報告した。ひきつづき本報においてポリエステル系可塑剤と DOP (ジ・2 エチルヘキシル・フタレート) について耐久性を比較した結果を報告し、ポリエステル系可塑剤を使用した耐熱ビニル混和物を通信機器配線用電線に応用した結果を報告する。

## 2. 高分子系可塑剤の現状

一般に高分子系可塑剤は分子量が 1,000~8,000 程度でビニルとの親和性を考えて適当な極性団、カルボニル基、エポキシ基を付与したものである。現在注目されているものに次の三つの型がある<sup>(9)</sup>。

(a) ポリエステル<sup>(10)</sup>(b) ブタジエンとアクリロニトリル共重合体<sup>(11)</sup>(c) スチレンとイソブチレンの共重合体<sup>(12)</sup>

これらの高分子系可塑剤の難点をあげれば

\* 日立電線株式会社電線工場

\*\* 日立電線株式会社電線工場 理博



第 1 表 供試ポリエステル系可塑剤

可塑剤番号	組 成	平均分子量	粘 度 (20°C CPS)
A	セパチン酸系	8,000	約 280,000
B	アジピン酸系	6,000	270,000
C	アジピン酸系	2,200	2,800
D	アジピン酸系	3,380	13,000
E	アジピン酸系	2,000	19,900
F	アジピン酸系	2,000	2,400
G	アジピン酸系	3,000	—

- (1) ビニル樹脂と混和しにくい。
- (2) 従来から使用されている可塑剤と比較して、同重量配合しても、脆化温度の低下が少ない。すなわち可塑化効率が悪い。
- (3) 組成分離を起して混和物の可撓性を失う傾向をもつものがある。
- (4) 高分子系可塑剤の欠点をおぎなうため少量の可塑剤を使用しなければならないことがある。
- (5) 高分子系可塑剤中ブタジエンのようなオレフィン結合を含むものは光、酸素に弱い。

これらの欠点は、構造的検討によつて多くの改良の余地をもつており<sup>(13)</sup>、この点ではポリエステル系可塑剤が最もすぐれているようである。

ポリエステル系可塑剤は、一般に 2 価の酸と 2 価のアルコールの縮合物で両末端は 1 価のカルボン酸、あるいは 1 価のアルコールで停止してある。

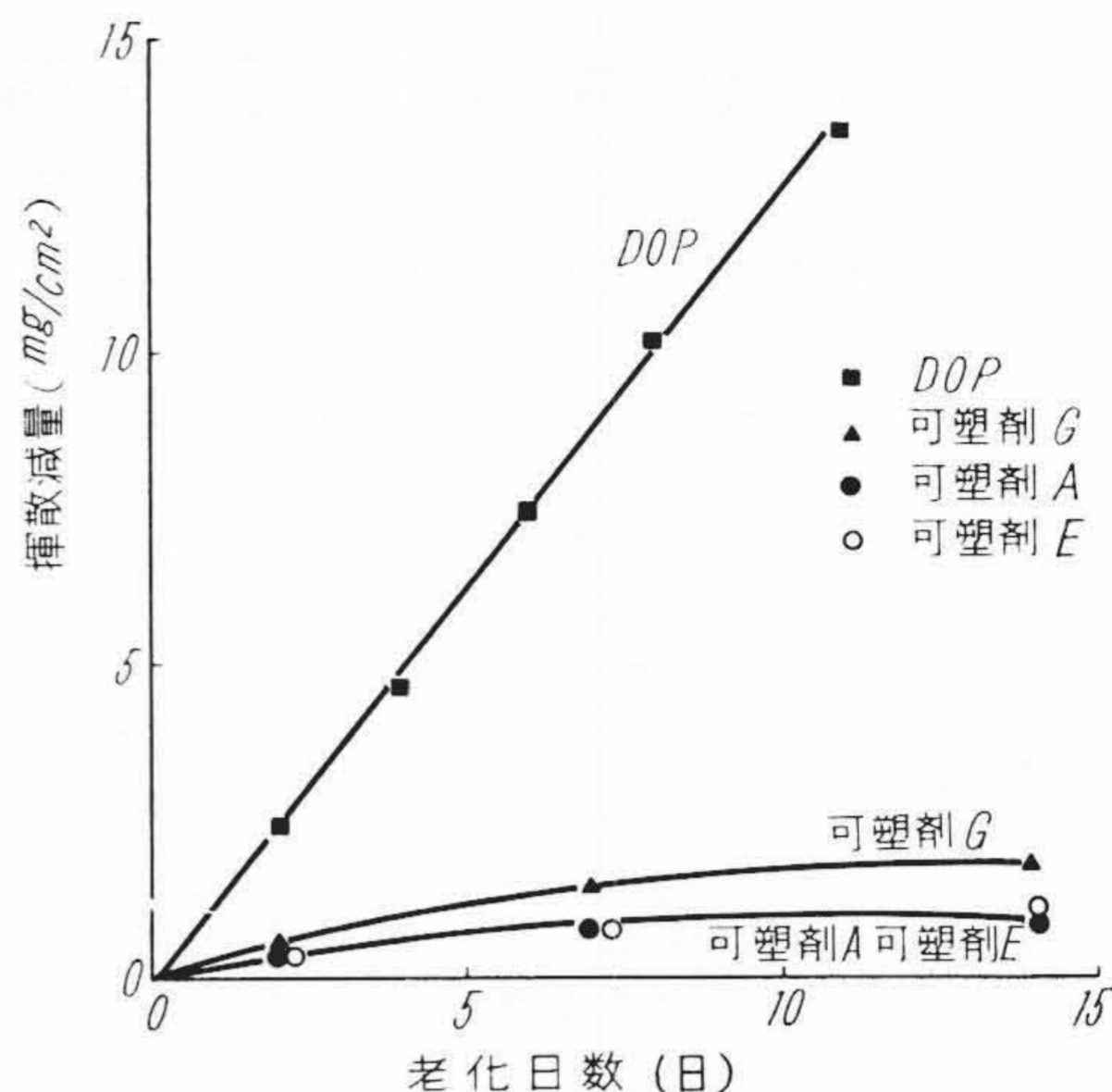
現在までに筆者らの検討したポリエステル系可塑剤のうち代表的なものについて、組成、分子量、粘度<sup>(10)</sup>を第 1 表に示した。

### 3. 混和物の耐久性に及ぼす可塑剤の影響

#### 3.1 可塑剤の揮発性

第 1 図に DOP とポリエステル系可塑剤 3 種について、可塑剤 40% 配合のシートで測定した揮発減量を示した。

なお測定は、厚さ 2 mm, 40 φ の円板 (重量は 2.7~2.9g) を 120°C ギヤ式熱空気老化試験機中に入れ、その重量変化によつた。第 1 図から明らかなようにポリエステル系可塑剤は、DOP に比較して、揮散減量が  $1/10 \sim 1/20$  にすぎないことになるが、さらに重要なことは、DOP 配合が直線的に減量してゆくのに対し、ポリエステル系可塑剤は、揮散速度が小になつてゆく傾向を示すことである。P. A. Small 氏<sup>(14)</sup> は DBP 配合について 100°C で揮散減量を測定し、可塑剤濃度が小になると、揮散速度が小になること、すなわち老化日数とともに揮散速度が小になることを報告している。したがつて筆者らの DOP 配合について第 1 図で直線関係が得られたのは、減量の初期であるからかも知れない。しかしポリエス



(120°C ギヤ老化試験, 試料重量 2.7~2.9g)  
第 1 図 老化日数と揮散減量の関係

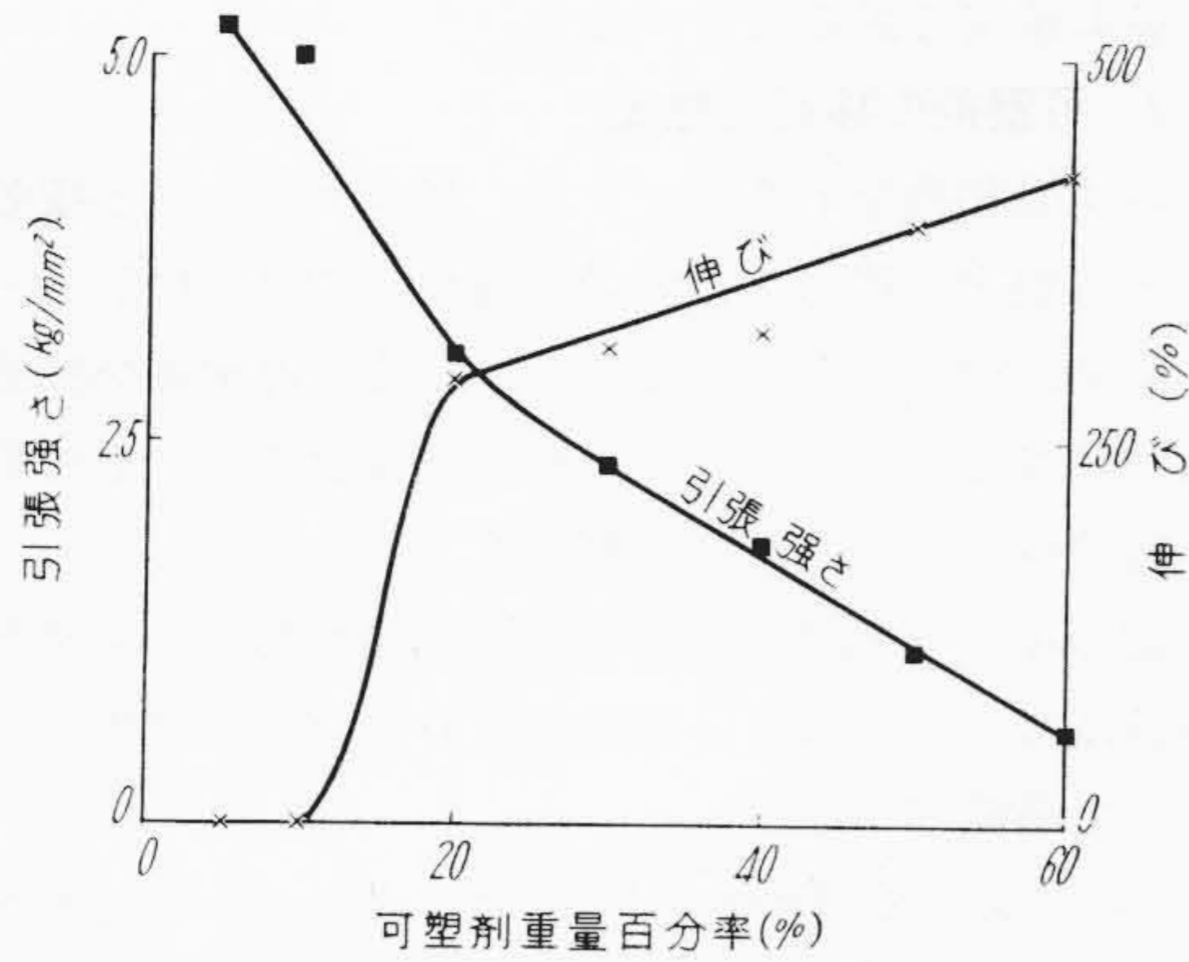
ル系可塑剤については、減量はきわめて小であるのかかわらず、直線的に減量しておらず、このことは、可塑剤濃度の変化によるものとは考えられないので、あるいは重合型可塑剤にあつては低分子量のものが混在しているためかも知れない。これについてはさらに長時間にわたつて測定を重ねて明らかにしたい考えである。いずれにせよ DOP とポリエステル系可塑剤との揮散減量の差は、老化日数が大になつて第 1 図の比率より著しく大きくなることは事実である。

W. J. Frissel 氏<sup>(15)</sup> は可塑剤の種類を変えたビニル混和物を実験室内に室温でつるし、重量変化を測定した。それによると、蒸気圧が DOP より高い揮散しやすい可塑剤の場合は、減量と可塑剤の蒸気圧の間に相関関係があるが、蒸気圧が DOP と同等以下の場合には、2.5 年後もほとんど減量を示さず、可塑剤の蒸気圧と揮散量の間に関係が認められないことを報告している。筆者らの経験によつても DOP を比較的低温で使用する場合は、可塑剤の揮散の影響はほとんど問題にならないと考えているが、100°C 付近の高温においては、第 1 図の結果が示すように、可塑剤の揮散が決定的な問題となる。

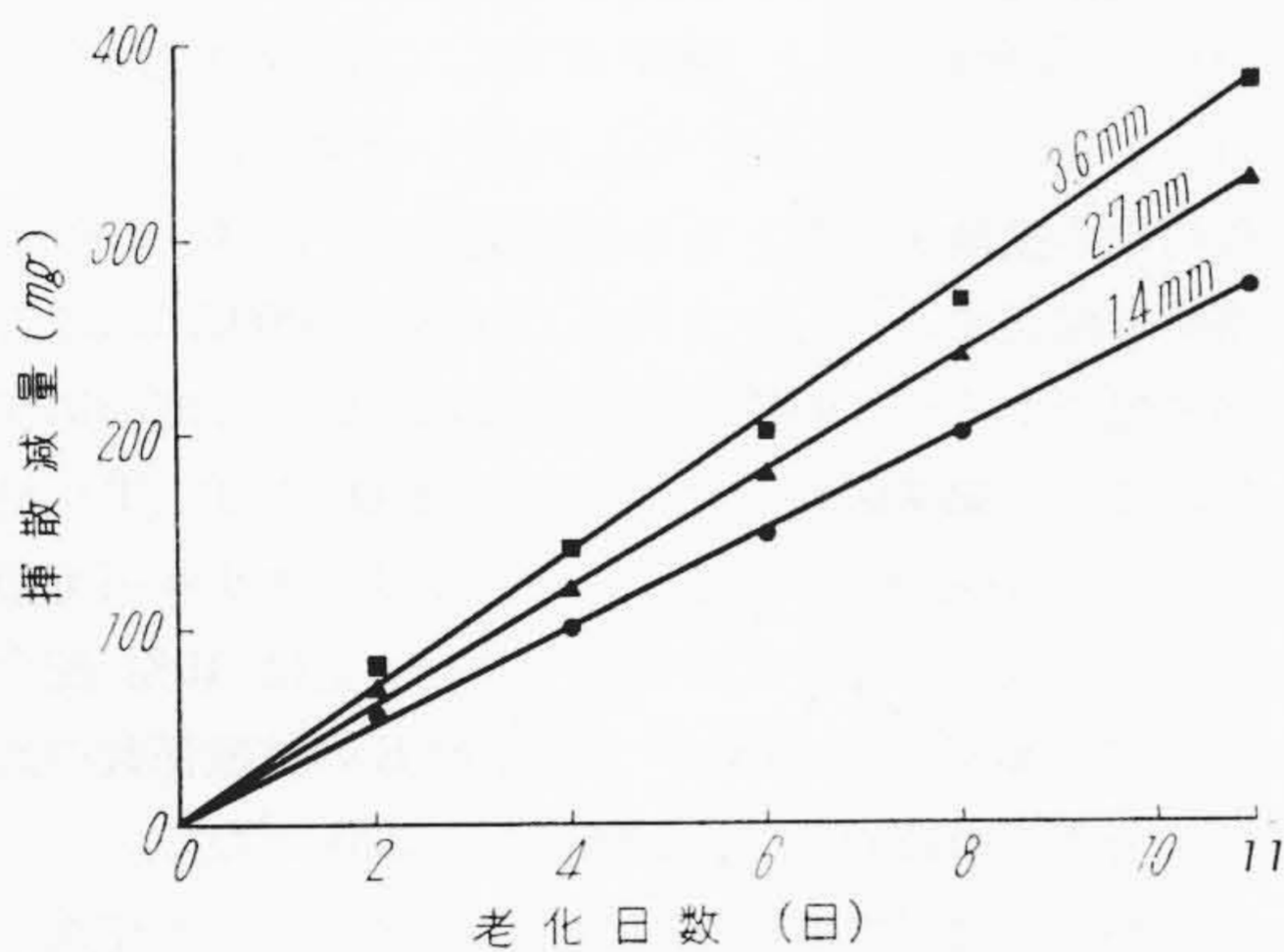
いま DOP 配合について可塑剤濃度が変化した場合の混和物の機械的性質の変化を第 2 図に示した。

可塑剤濃度が減少すれば混和物が硬化するため、引張強さは増大するが、伸びの低下が著しくなる。すなわち可塑剤 20% までは、可塑剤濃度にほぼ比例して、伸びが低下するが、特に 20% 以下になると急激に伸びが低下して、10% になると事実上伸びは零になる。したがつて通常のビニル混和物から約 10% の可塑剤が揮散すれば致命的であると考えられるので 100°C 近い高温で使用するビニル混和物には、高分子系可塑剤を使用することが絶対に必要である。

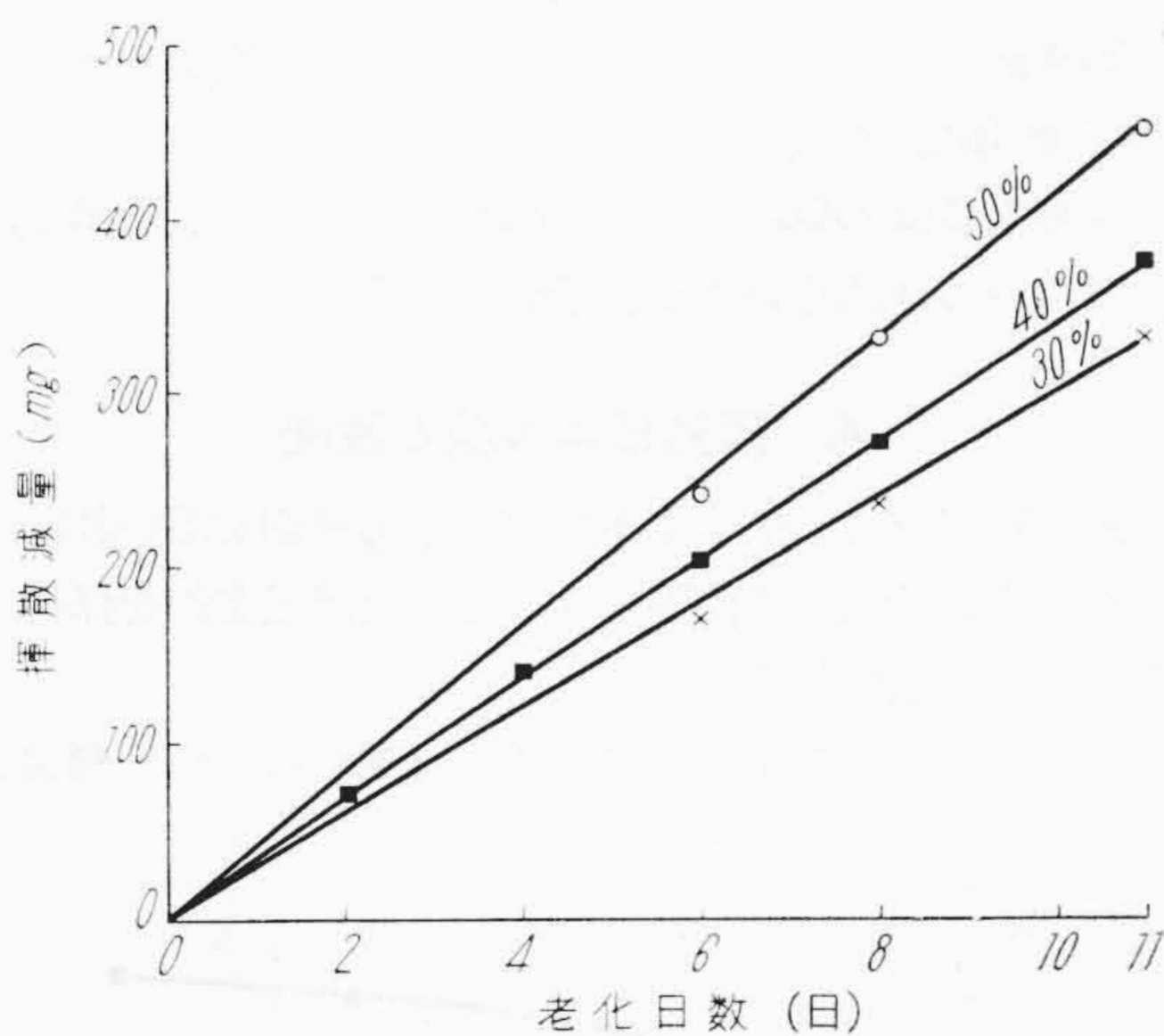




第2図 ビニル混和物の DOP 重量百分率と引張強さ、伸びの関係

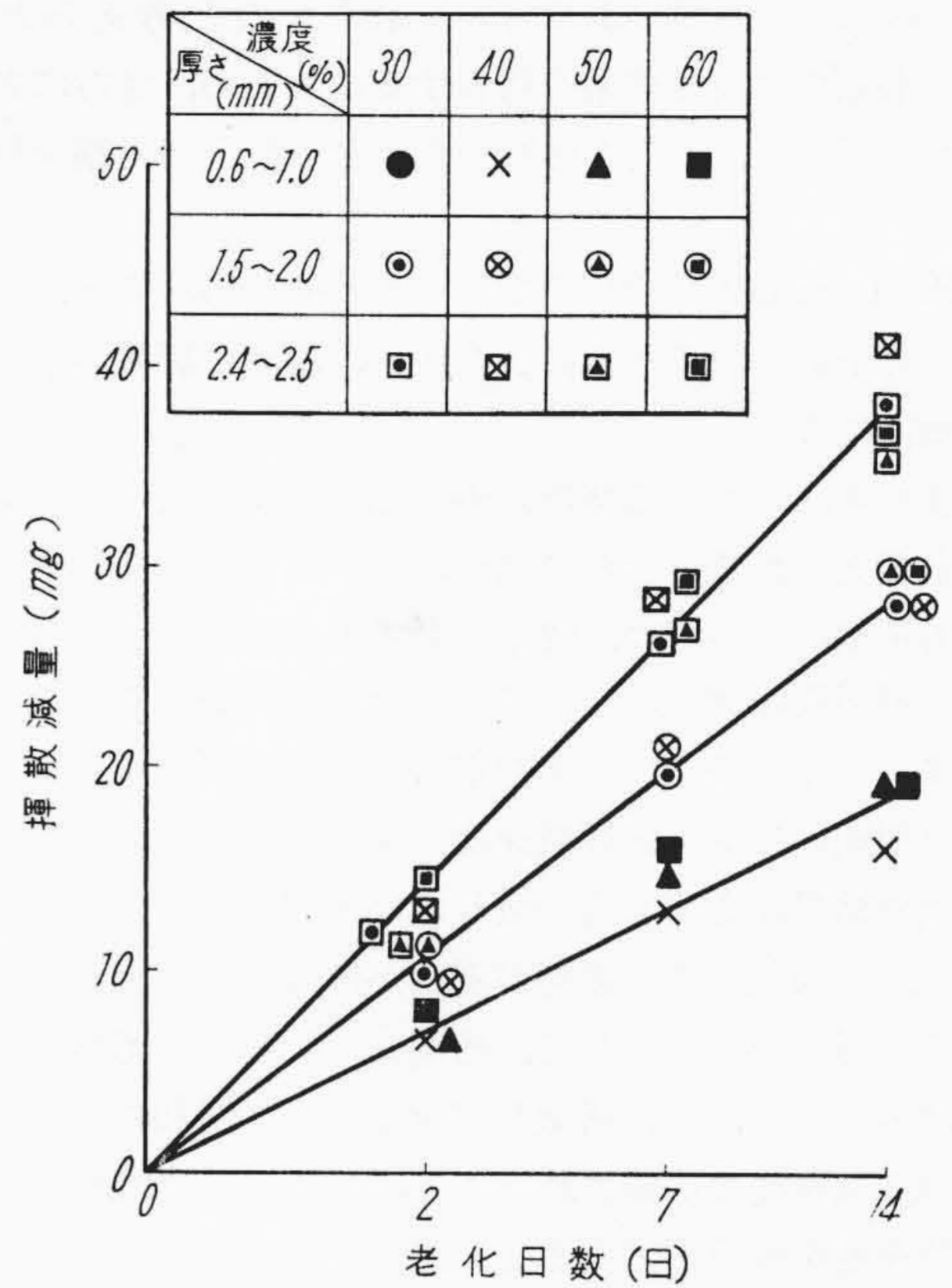


第3図 揮散減量に及ぼす厚さの影響(DOP 配合)

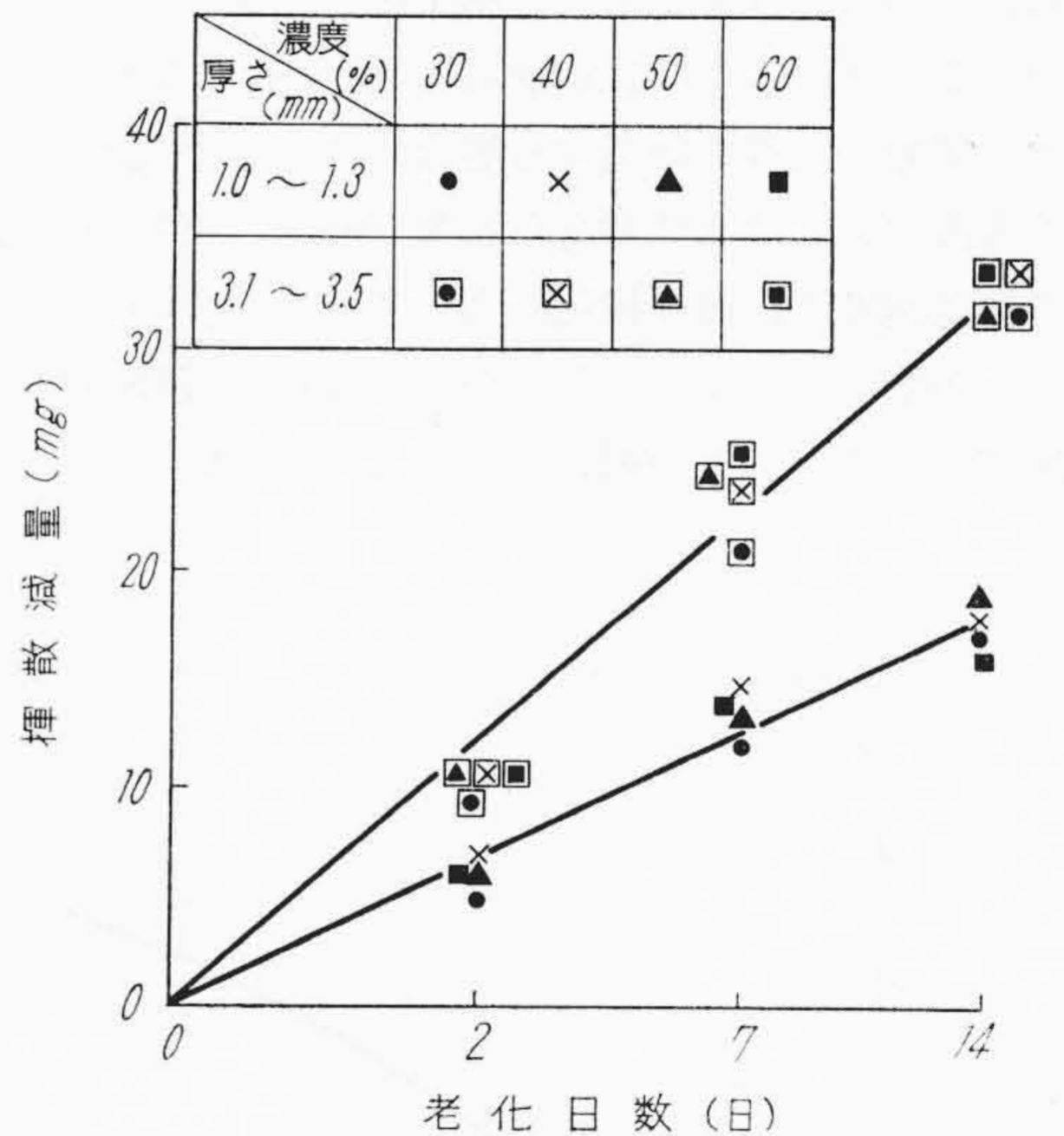


第4図 揮散減量に及ぼす可塑剤濃度の影響(DOP 配合)

なお DOP とポリエステル系可塑剤の揮散速度を比較するとさらに興味深い事実が認められる。それは前記のとおり、第1図において揮散量と時間間に DOP は直線関係が成立するが、ポリエステル系可塑剤では直線と



第5図 揮散減量に及ぼす可塑剤濃度と厚さの影響(可塑剤E配合)



第6図 揮散減量に及ぼす可塑剤濃度と厚さの影響(可塑剤A配合)

ならない。しかし後者の場合は時間の平方根を横軸にとると直線関係が得られる(第3, 4図参照)。

しかも DOP では試料厚みが大いほど揮散減量(揮散面の寸法同一)は大であり、また可塑剤濃度が大いほど揮散減量が大である(第5, 6図参照)。

これに対して、ポリエステル系可塑剤では、試料厚みの影響は明瞭に現われるが、可塑剤濃度の影響はほとんど現われない。これらは両者の揮散現象の間に、なんら

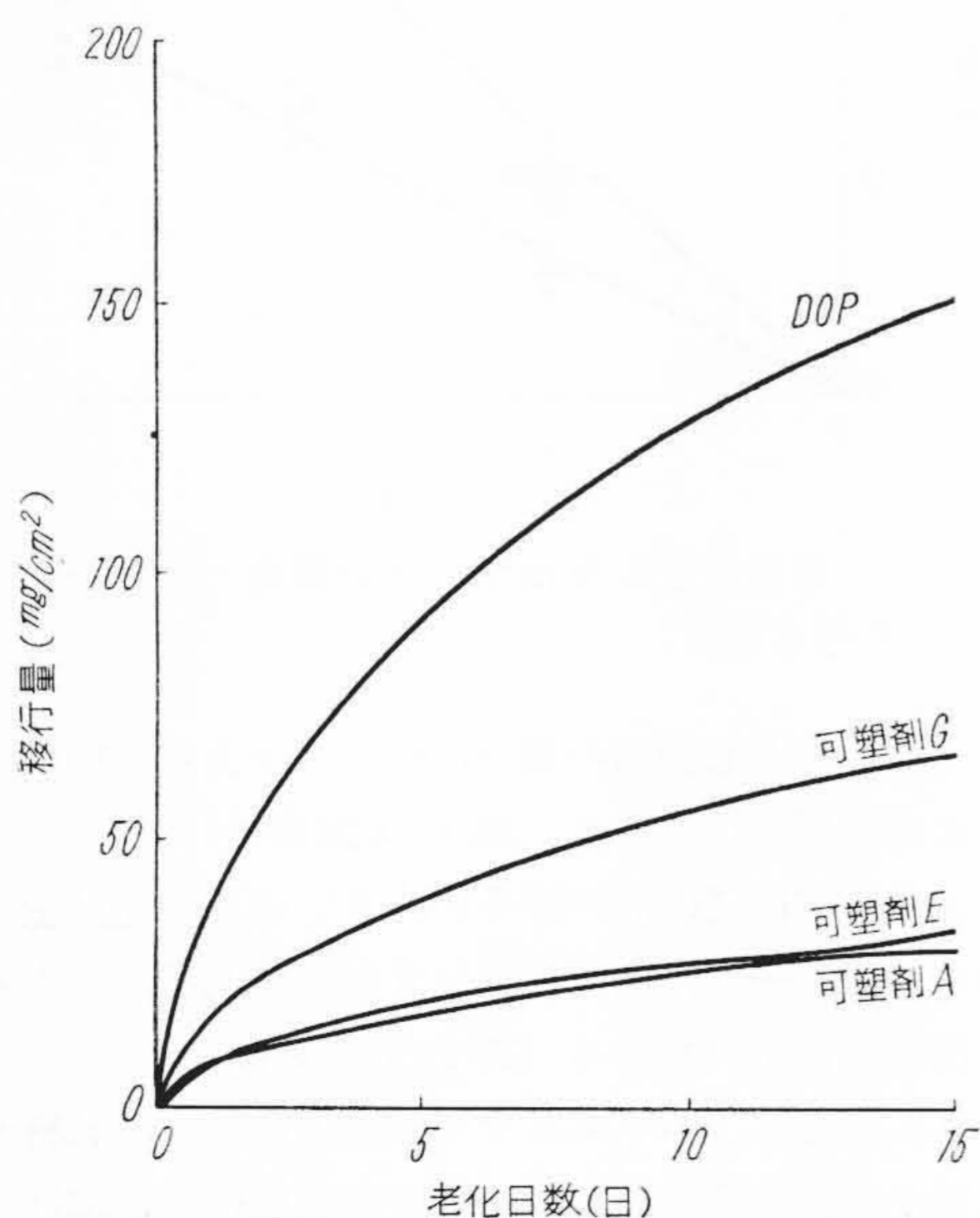


かの根本的な差異があることを示すものと考えられるが、本報では実測結果を報告するにとどめ、さらに老化時間を延長し、温度の影響をたしかめた上で考察を行いたい。

P. A. Small 氏<sup>(14)</sup>の結果もあわせて考えると、可塑剤の分子量が大になるにしたがい、濃度の影響が小になる傾向になる。

また表面における揮散以外に拡散現象が入ってくることも考えられる。さらに高温においては、ポリエステル系可塑剤については、酸化の影響も加わるおそれもあり、可塑剤の揮散について、完全な説明が可能になるまでは、さらに多くの研究を重ねる必要がある。

可塑剤の蒸気圧と揮散速度の関係についても、従来の文献の結果は必ずしも一致しない<sup>(16)(17)</sup>。この原因の一つとして通気状態の影響が明らかになつていないことがある。極端な場合として、密閉した状態では可塑剤の揮散は零であり、また通気が完全な場合は混和物中の可塑剤の拡散速度で決定されることになる。いま混和物中の拡散速度を概算してみると、次節で報告する拡散係数を用い、120°Cにおいて可塑剤濃度40%の場合について、第7図の結果がえられる。これをギヤ式熱空気老化試験における揮散速度を測定した第1図と比較すると、混和物中の拡散速度は10倍以上の高い値を示すことになる、ビニル電線を実際に使用する場合には、ギヤ式老化試験ほど苛酷な条件はまず考えられないので、実用中の可塑剤の揮散速度は、周囲状況によつて非常に大幅に変化することが明らかである。したがつてビニル電線の寿命を推定するには、個々の場合について実用試験を行うこと



第7図 老化日数と移行量の関係 (120°C)

が、最も確実であることになる。

### 3.2 可塑剤の移行と抽出

ビニル混和物をポリエチレン、加硫ゴムなどと接触させると可塑剤が移行して両者の特性が劣化する。また油、溶剤、粉末、石鹼水などにふれると可塑剤が抽出されて硬化する<sup>(17)(18)</sup>。いまこれらの場合における可塑剤の移行速度についてだけ考察することにする。

上記の場合に可塑剤の移行速度は混和物中の可塑剤の拡散速度で支配される。拡散係数Dの求め方は既報<sup>(7)</sup>のとおりで省略する。

100°CにおけるDOP配合、ポリエステル系可塑剤配合について可塑剤の容積分率と拡散係数の関係を第8図に示した。

可塑剤濃度の影響はいずれの可塑剤も同じ傾向になるが、Dの値を比較するとDOPに対して可塑剤Eは約 $1/10$ の値を示し、可塑剤Aは $1/100$ の値を示す。したがつて混和物中の拡散が問題となる使用条件では、10~100倍の寿命を保証することができる。以上は100°Cにおける実験結果であるがDOPと可塑剤Eについて温度の影響を求めると、第9図に示すように $\log D \sim 1/T$  (T: 絶対温度)は直線関係となる。一般にポリエステル系可塑剤の方が温度による変化が大きく、たとえば45%配合について120°CではDOPと可塑剤Eの拡散係数の比は31であるのに対して、50°Cでは320となる。

したがつて高温においては、ポリエステル系可塑剤とDOPの間でそれほど差がなくても、50°C付近では著しい差を生じ、ポリエステル系可塑剤は移行しにくい。

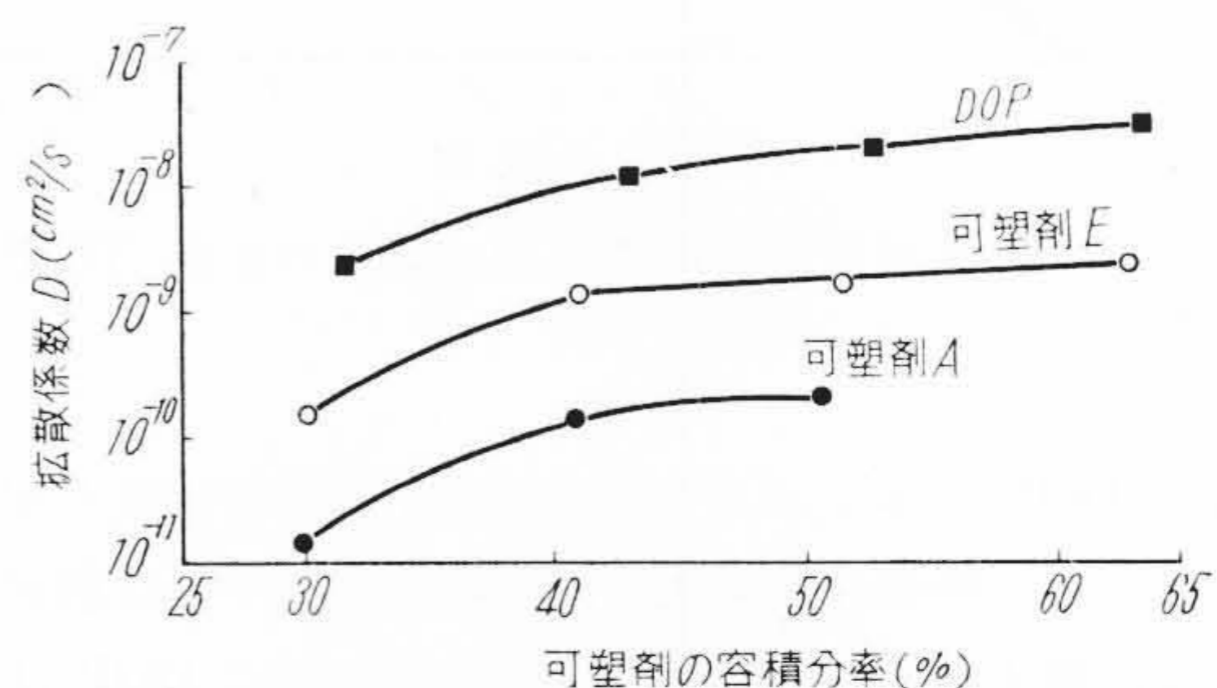
第9図から活性化エネルギーを求め可塑剤濃度との関係を第10図に示した。

可塑剤EはDOPより約10 kcal/mol高い値を示し、拡散がおこりにくいことを示している。

## 4. 耐熱ビニル線の性能

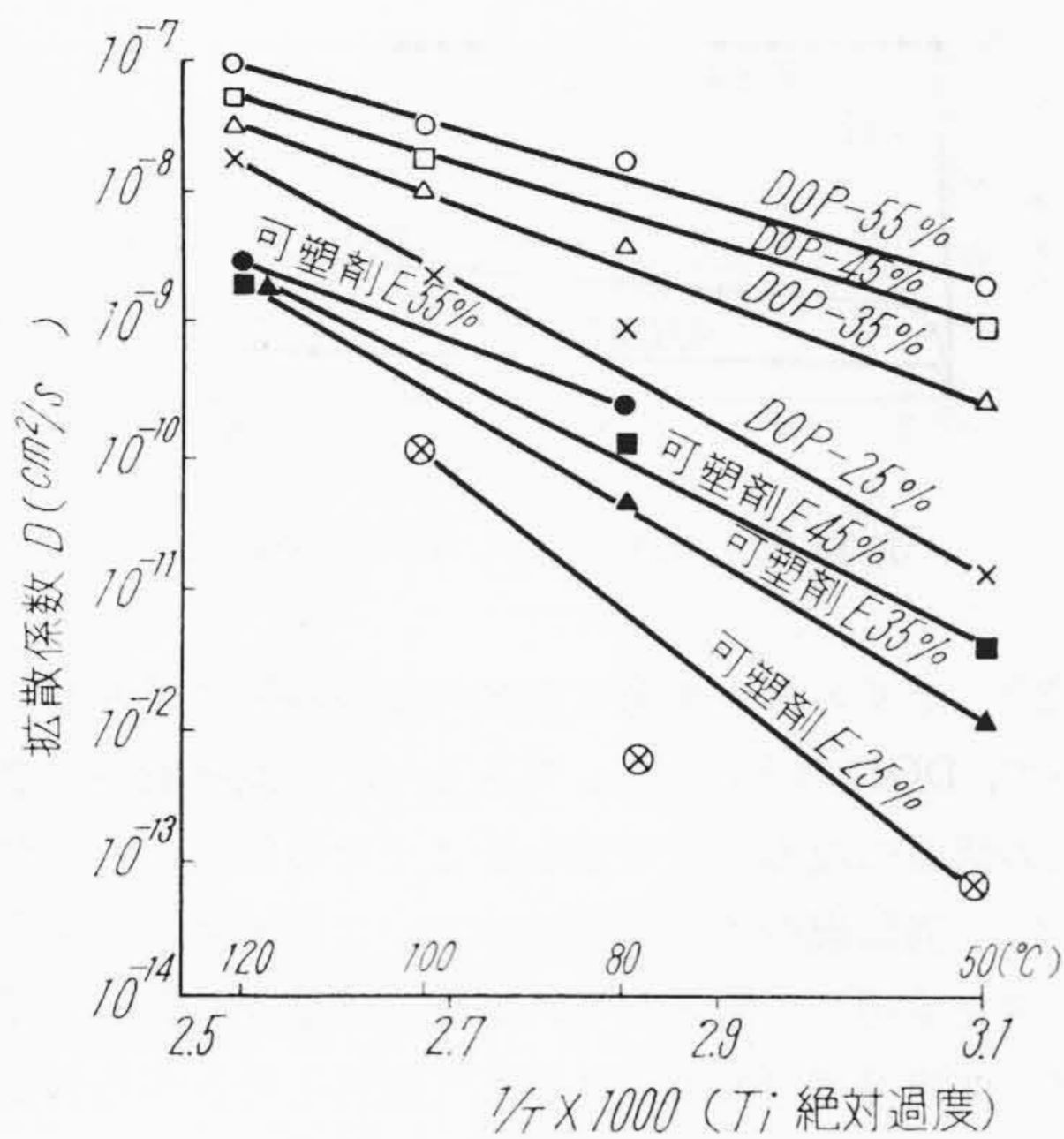
3.で述べたようにポリエステル系可塑剤を用いれば、熱空気中の苛酷な条件下でもすぐれた耐老化性を保持することが予想できる。

筆者らは種々のポリエステル系可塑剤について検討し

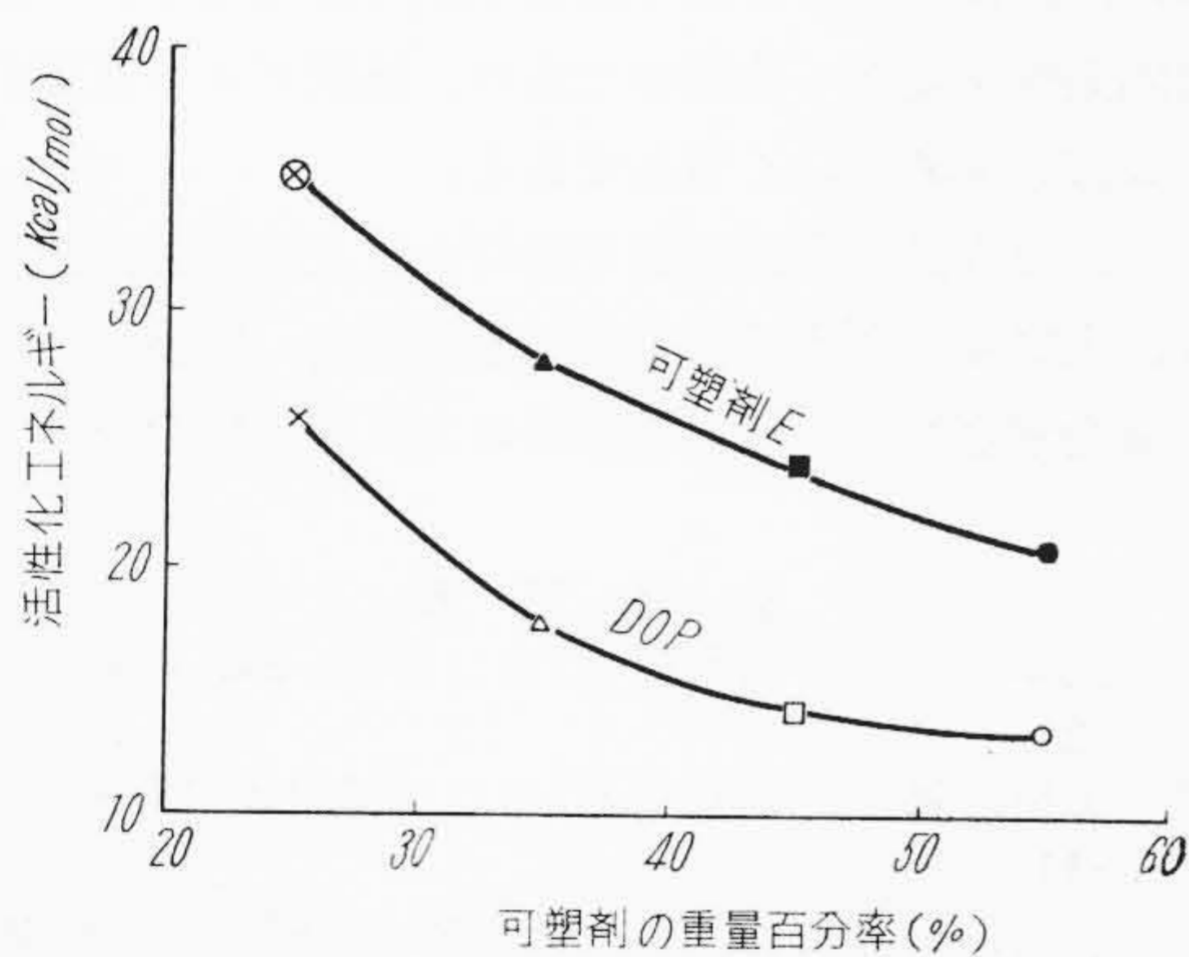


第8図 可塑剤の容積分率と拡散係数との関係





第9図 温度と拡散係数との関係



第10図 可塑剤の重量百分率と拡散の活性化エネルギー

た結果、耐熱性ビニル混和物を得た。以下に機器配線用耐熱ビニル電線について、防衛庁暫定規格に準じて性能を検討した結果を示すと第2表のようである。

さらに上記の電線について 120°Cギヤ式熱空気老化試験を行い機械的性質の変化を測定した結果を第11図に示した。

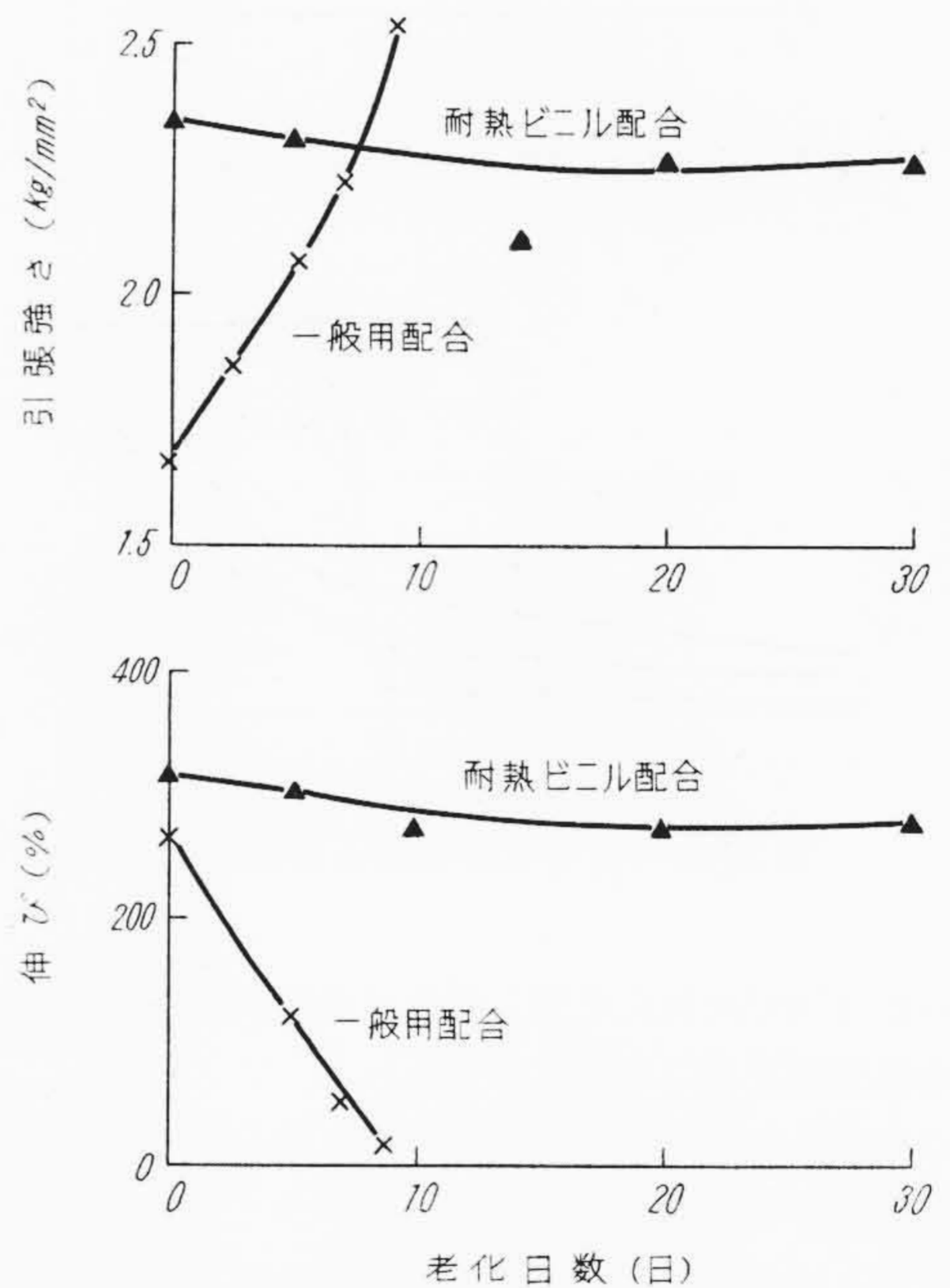
前記の第1, 2図の結果から当然予想されるように、一般用ビニル配合は 120°C約 10 日間で伸びが零、引張強さが急激に増加するのに対して耐熱ビニル配合は、120°C—30 日老化においても機械的性質はあまり変化しない。また上記試験における揮散減量(百分率)を示すと、第12図の結果となり、耐熱ビニル混和物はさらに長期にわたつても安定した性質をもっていることが予想される。

また耐熱ビニル配合は、可塑剤の拡散速度が小さく、耐油性も当然すぐれている。筆者らの実験では、70°C、

第2表 防衛庁暫定規格\*と耐熱ビニル線の性能

性能	防衛庁暫定規格	耐熱ビニル線
試験項目		
引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	1.0	2.69
伸び (%)	100	243
老化試験	120±2°C 120時間	
引張強さ変化率 (%)	30	-12.3
伸び変化率 (%)	40	4.1
揮発減量試験	150±2°C 24時間	
揮発減量率 (%)	5	3.75
絶縁耐圧 (V/1min)	500	合格
絶縁抵抗 (MΩ/km)	5	40
耐熱性試験	仕上径2倍の丸棒に6回巻付 135±2°C1時間後500V/1min 耐圧試験	合格
耐寒性試験	30±2°C 4時間後仕上径5倍 の丸棒に巻付500V/1min耐 圧試験	合格

\* NDSX×3504



第11図 老化日数と引張強さ、伸びの関係

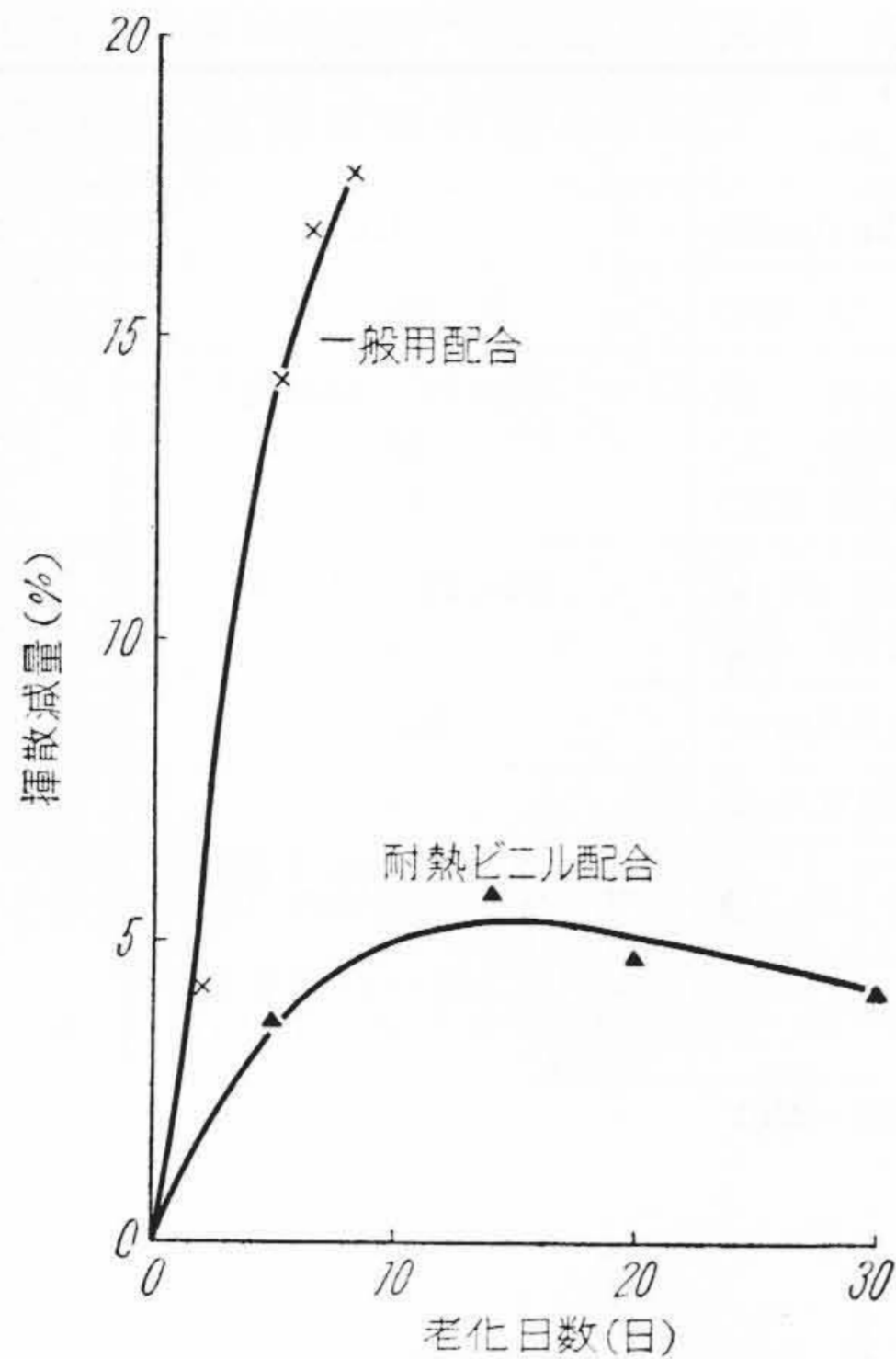
変圧器油中に2週間浸漬しても伸び、引張強さはほとんど変化しなかつた。

次に耐熱ビニル線の高温使用時の熱変形を検討した。

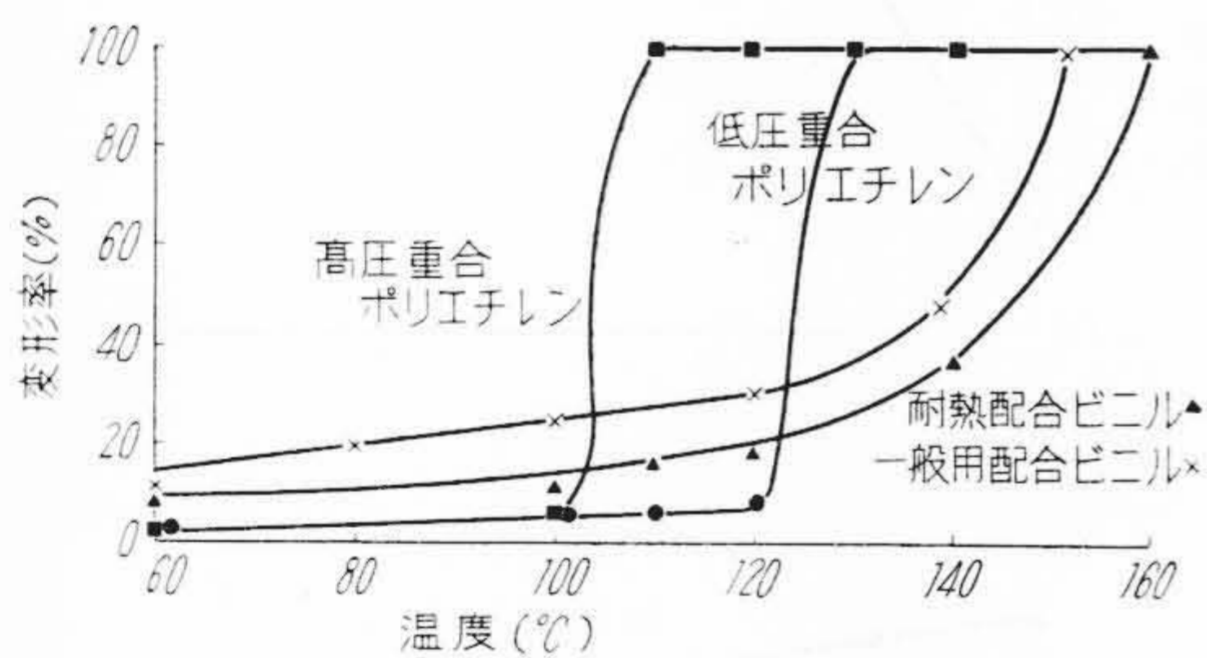
まず実際の使用時における加熱変形の模擬実験として 20×30 mm 厚さ 2 mm のシートに 5 φ のガラス棒をのせ、3 kg の荷重をかけて2時間後の変形を調べた。第13図にその結果を示す。

ポリエチレンは結晶性高分子で高圧重合ポリエチレンでは 100~110°C, 低圧重合ポリエチレンでは 120~130°C の間で熔融状態になると考えられる。耐熱ビニル配合は一般用ビニル配合より多少変形が少ない。





第12図 老化日数と揮散減量の関係



第13図 温度と変形率との関係

さらに 110°Cにおいて同じ条件で長時間荷重をかけた場合の熱変形を第14図に示した。

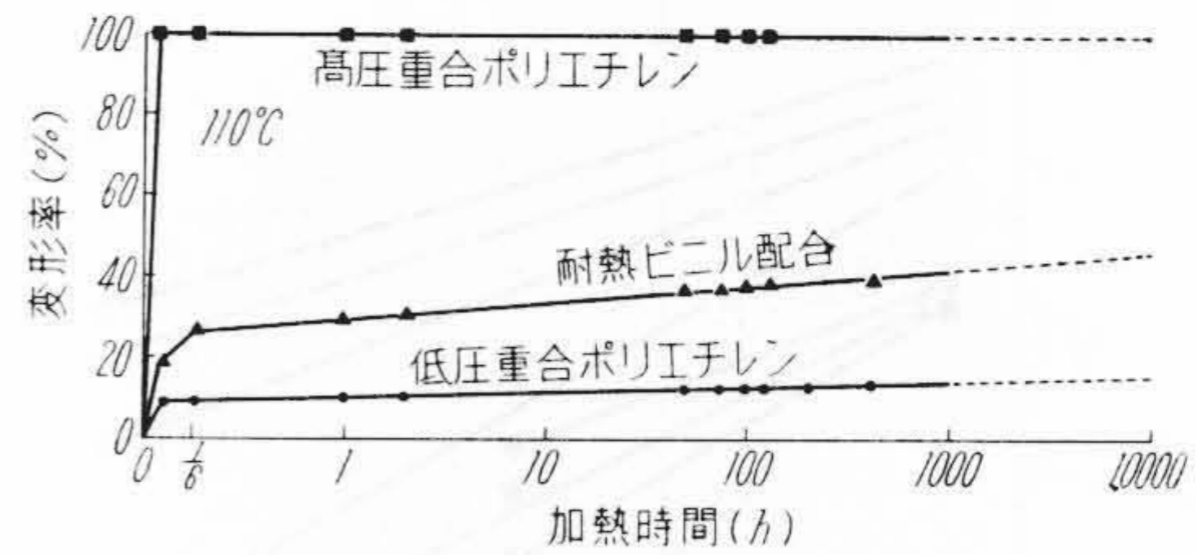
この場合は2時間前後ではほぼ平衡に達し以後の変形速度は無視できる程度に少ない。したがって 105°Cの使用温度に対しても著しい応力がかからない限り十分な強度を保持しており、このことは筆者らが振動リード法により粘性率、弾性率を測定した結果からもいい得ることである(詳細は後報の予定)。

## 5. 結 言

以上ビニル電線を高温で使用する場合の耐久性を、可塑剤の揮散と移行の二点から検討した。

結果を総括すると

(1) 120°Cの揮散速度を比較するとポリエステル系可塑剤はDOPと比べて、初期の揮散速度では $1/10 \sim 1/20$ 程度であるが、長期間の揮散量を比較すれば、この値はさらに小さくなる。100°C前後の高温で使用する場合は高分子系可塑剤を使用する必要がある。



第14図 加熱時間と変形率の関係

(2) ポリエステル系可塑剤の拡散係数は 100°Cにおいて、DOPの $1/10 \sim 1/100$ であるが、温度係数が大きいため低温になるとこの値も小さくなる傾向を示した。

(3) 通信機器配線用電線についてポリエステル系可塑剤を使用した耐熱ビニル電線の性能を防衛庁暫定規格(使用温度 105°C)に準じて検討した。さらに長時間の熱空気老化試験および熱変形試験を行つたが、いずれも良結果がえられた。

さらにひきつづき各種の高分子系可塑剤について温度と周囲条件を変えて検討中であり、逐次ビニル電線の特性の改善を進めていく考えである。

終りに臨み御指導御鞭撻を賜つた日立電線株式会社、内藤、山野井、久本各部長、間瀬副部長、実験を担当された菊地堂嘉君そのほか関係者の方に深謝申し上げる。

## 参 考 文 献

- (1) 久本, 吉川, 川和田: 日立評論 34, 415 (昭 27-2)
- (2) 吉川, 鎌田, 川和田: 日立評論 34, 1325 (昭 27-11)
- (3) 吉川, 川和田: 日立評論 35, 1481 (昭 28-10)
- (4) 川和田, 庄司: 日立評論 別冊, 7号 151 (昭 29-7)
- (5) 川和田, 吉川: 日立評論 別冊, 9号 63 (昭 30-3)
- (6) 川和田, 吉川: 日立評論 別冊, 15号 75 (昭 31-10)
- (7) 吉川: 日立評論 別冊, 9号 55 (昭 30-3)
- (8) 吉川: 日立評論 40, 273 (昭 33-2)
- (9) R. F. Boyer: J. appl. Phys 20, 540 (1949)
- (10) K. A. Merz: Kunotstoff 47, 103 (1957)
- (11) B. F. Goodrich Chemical Co. の Geon polyblend に関する文献
- (12) D. W. Young, R. G. Newberg: Ind. Eng. Chem. 39, 1446 (1947)
- (13) A. Janssen. A. J. Mark: J. Polym. Sci 2, 178 (1947)
- (14) P. A. Small: J. Soc. chem. Ind. 66, 17 (1947)
- (15) W. J. Frirel: Ind. Eng. Chem. 48, 1096 (1956)
- (16) T. C. Patton: India Rubber world 127, 371 (1952)
- (17) H. M. Quackenbos: Ind. Eng. Chem. 46, 1336 (1954)
- (18) M. C. Reed, H. F. Klemm, E. P. Schulz: Ind. Eng. Chem. 46, 1344 (1954)