

# 低圧法ポリエチレン電線の寿命に関する考察

## Consideration on the Life of Low Pressure Polyethylene Covered Wires

川和田 七郎\* 梅井 純\* 吉川 充雄\*\*  
Shichiro Kawawada Jun Umei Michio Kikkawa

### 内 容 梗 概

低圧法ポリエチレンを電線に応用する場合最も問題となる寿命に関連する事項を検討し次の結果を得た。

- (1) 温度上昇に伴う熱(酸化)劣化は酸化防止剤の選択使用により実用上差しつかえない程度に改善できる。
- (2) 屋外使用の場合の日光による劣化はカーボンブラックが効果的であり、この添加は酸化防止にも役だつ。
- (3) 特殊な活性雰囲気中における応力亀裂(Environmental Stress Cracking)に対しては高圧法ポリエチレンよりはるかに抵抗性が高く、ほとんど問題ない。
- (4) 熱応力亀裂に対しては分子量の影響が大きく、また弾性物質、異種ポリエチレン、酸化防止剤、ある種の顔料の添加なども効果的である。
- (5) 重合触媒からくる不純物による銅線さびは精製の十分な材料を用いることと、それを不活性化する物質の添加により防止できる。

### 1. 緒 言

低圧重合法によって得られる高密度ポリエチレンはすでに報告<sup>(1)</sup>したように機械的強度がすぐれ、熱軟化温度も従来の高圧法ポリエチレンより 20~30°C 高く電線被覆用として注目された材料である。しかし最近市場に登場したばかりで特性、加工法などについて未解決の点もあったため十分電線被覆に活用されるまでには至っていない。

低圧法ポリエチレンを電線に応用する場合最も問題になるのは寿命であろう。これは電線が恒久的乃至半恒久的な使用を受けることから当然なことで、従来のポリエチレンでは一応これらの点が十分解決されている。

低圧法ポリエチレンの寿命に関連する構造上の従来のポリエチレンとの差異は分子の枝分れが少なく、分子量が高いことである。また重合触媒からくる不純物の残存があり、これらが特性上にも影響してくることである。

筆者らはこれらの種々の問題を研究してきたが、ここではその二、三を述べたいと思う。

### 2. ポリエチレン電線の寿命を決定する要素

電線被覆材料の寿命に関連する因子はきわめて広く、電線の構造、架設法、架設箇所の周囲条件、運転状況などによっても変わってくる。たとえば機械的疲労や摩耗の起る場合にはそれが決定的因子となり、腐蝕性雰囲気中ではそれによる劣化できまる。

しかしポリエチレン電線では一般の使用状態を考えると多くの場合次の4点が問題になる。

- (1) 温度上昇に伴う熱(酸化)劣化
- (2) 屋外使用における日光(紫外線)による劣化
- (3) 応力を受けた状態で加熱されたときの亀裂発生
- (4) ある種の活性雰囲気中で応力下に亀裂を生ずるいわゆる Environmental Stress Cracking

低圧法ポリエチレンは熱軟化温度が高く、それぞれ高温で使用することを望むわけであり、このため酸化しやすい条件にあり、強力な熱(酸化)劣化防止を考慮しなければならない。また熱応力亀裂はポリエチレン電線を屈曲して使用し、しかも運転時の導体の発熱により加熱されるため重要であり、結晶化度の高い低圧法ポリエチレンで特に問題になる事項である。ほかの二つは屋外使用、地下埋設などのとき注意すべき特性である。

### 3. 熱(酸化)劣化

ポリエチレン樹脂を 100°C 以上の熱空気中におくと短い期間に著しく脆化してしまう。特に低圧法ポリエチレンでは激しい。一方これを酸素の存在しないところで加熱した場合ははるかに劣化が少ない。第1表はこの結果を示したもので、110°Cにおいて一方は真空封管(1mmHg以下)中で、他方は空気中で老化したもので酸素の影響のはなはだしいことがわかる。

この酸化劣化を防止するには一般のポリオレフィン類の場合と大体同様アミン類、アルキルフェノール類のほか有効であり、適当な酸化防止剤を用いると長期間脆化しないようになる。第1図は酸化防止剤を 0.05% 加えた場合の強度変化を示したもので、著しい改善がみられる。第2図はこの場合の密度の変化を示した。密度の測定は水-アルコール系による浮遊法によった。この結果で酸化防止剤を加えないときは急速に密度を増加する

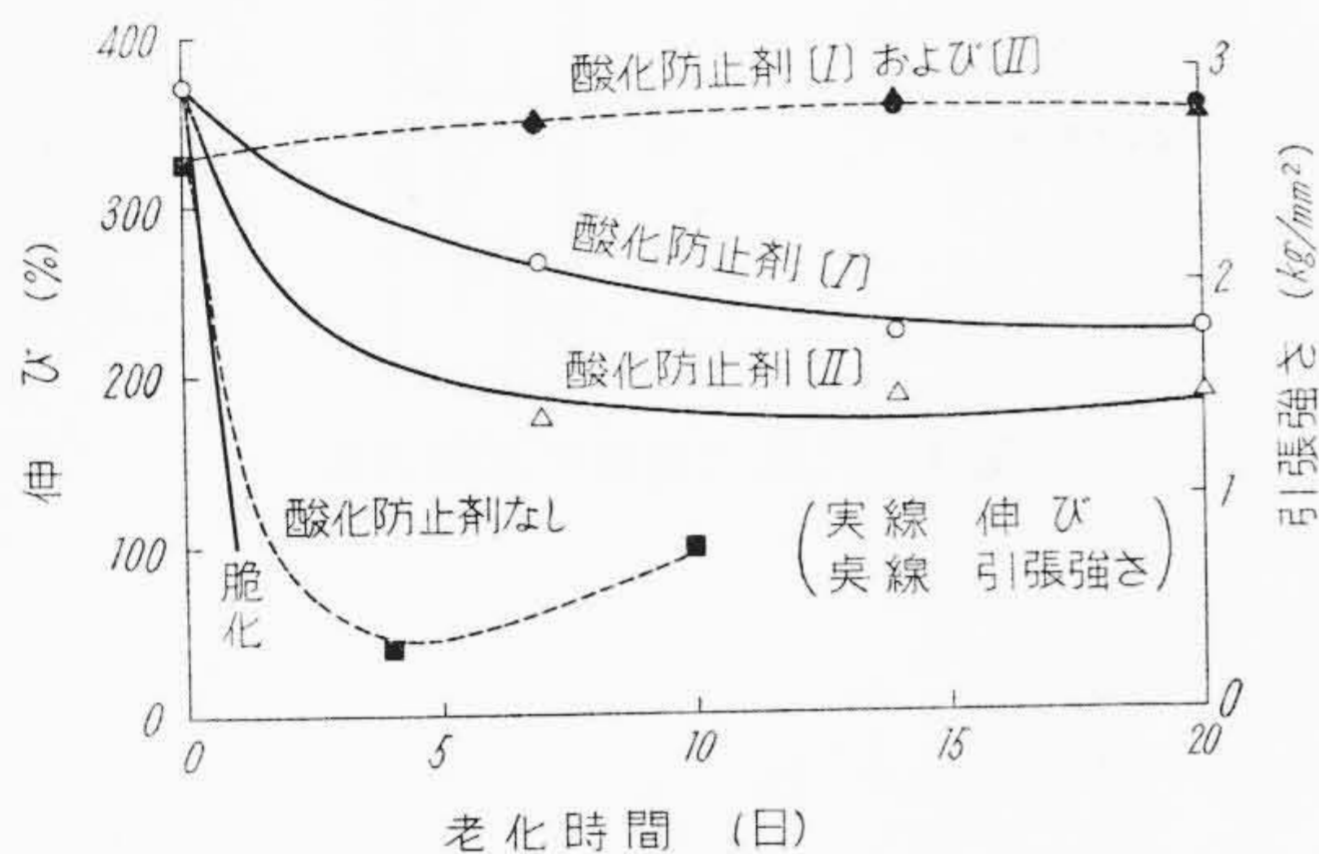
\* 日立電線株式会社電線工場

\*\* 日立電線株式会社電線工場 理博

# 低圧法ポリエチレン電線の寿命に関する考察

第1表 空気中および真空中における熱劣化

項目	110°C 老化日数	空気中	真空封管中 (1mmHg以下)	空気中老化後 ロール練, 再成型
引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	0	2.70	2.70	—
	4	0.35	2.81	2.40
	10	0.80	2.80	—
伸 び (%)	0	380	380	—
	4	5以下	245	133
	10	5以下	260	—
密 度 (20°C)	0	0.9476	0.9476	—
	4	0.9639	0.9546	0.9506
	10	0.9840	0.9547	—
溶液粘度 [η] テトラ リン 130°C	0	1.88	1.88	—
	4	1.29	1.88	—
	10	一部ゲル化	1.89	—

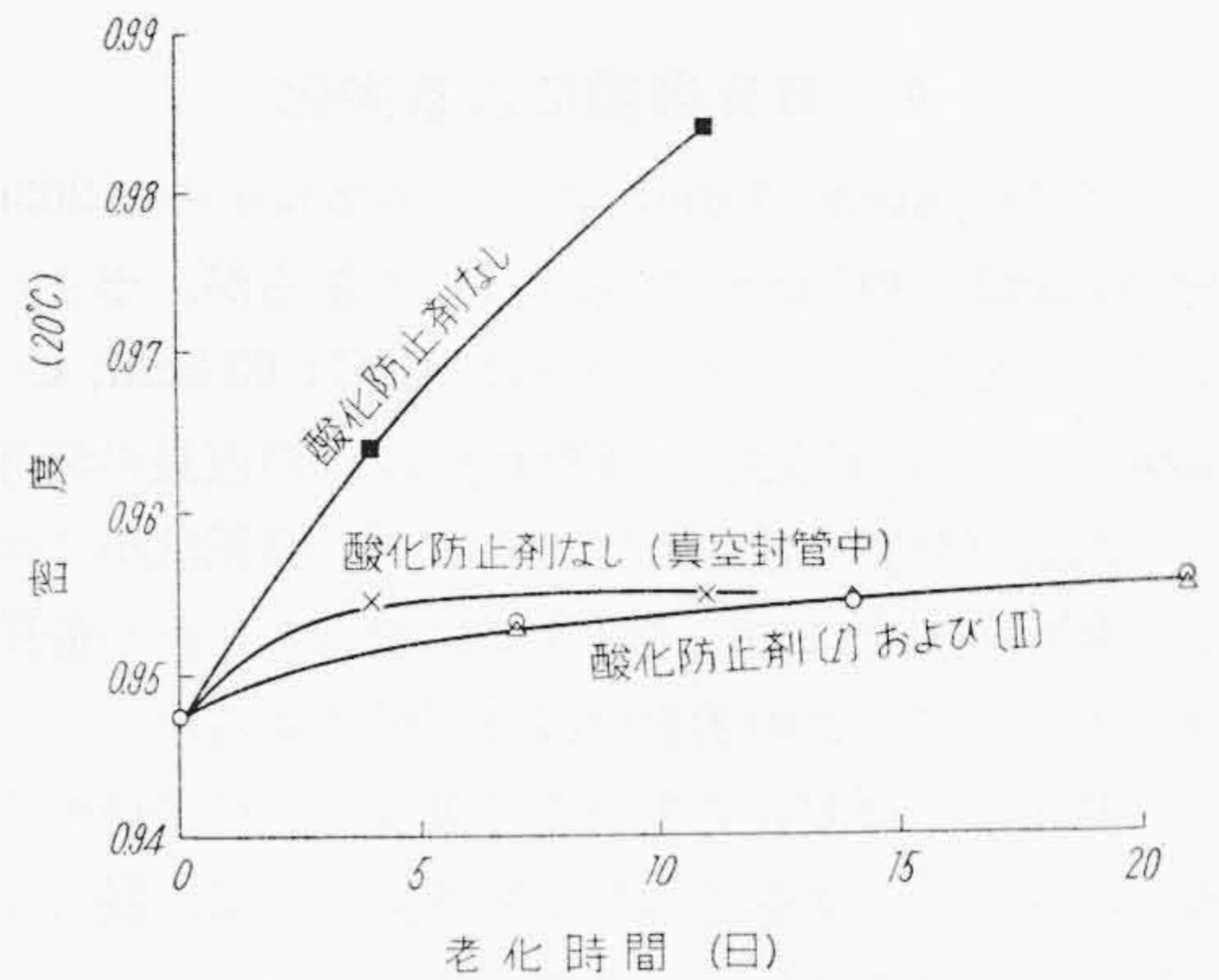


(引張速度 360 mm/min)

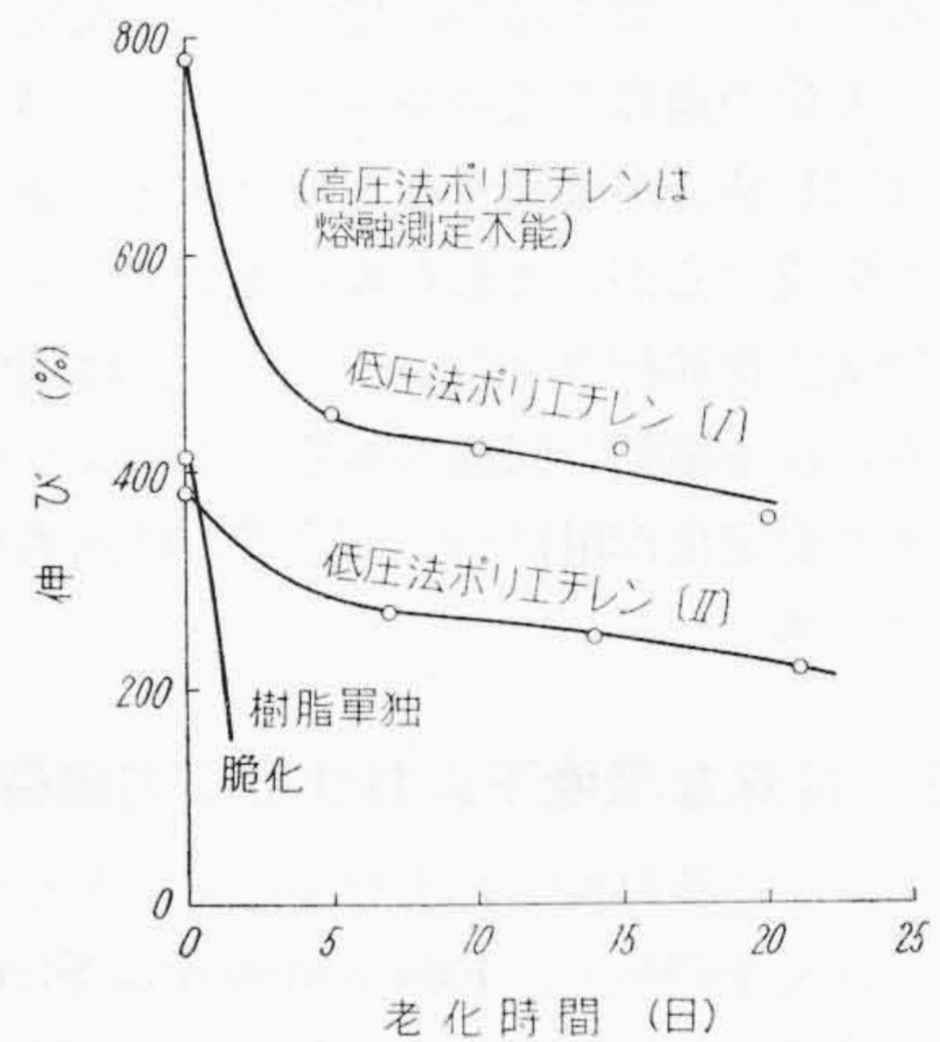
第1図 酸化防止剤添加 (0.05%) 混和物と無添加混和物の老化特性 (110°C)

が、酸化防止剤の存在する場合には変化が少ない。しかし加熱初期にはやはりわずかの増加がみられる。一般に酸化防止剤は誘導期間を延長するように作用する<sup>(2)</sup>が、そのような場合酸化の進むことは考えられない。したがってこの増加は酸化のためではなく結晶化度の増加がわずかにあることがうかがわれる。

そこで前の酸化防止剤を含まない試料の脆化したものを熱ロールで練って再成型し、その状態をしらべた、結果を第1表中に示したが、強度および密度ともかなり復元することが認められる。この復元した部分は老化中における結晶構造の変化によるものであり、未回復の部分が酸化に基くものと考えられる。この程度の結晶化度の増加が強度にはなほだしく影響するのは不可解であり、おそらく球晶の生長などが行われているためではないかと考える。また再成型による密度復元の大きいことは微少の酸化が著しく結晶構造に影響することを示している。Carey 氏らの発表<sup>(3)</sup>に老化前後の低圧法ポリエチレンの電子顕微鏡写真による球晶の状態を観察した結果が示されているが、強度との関係を述べていないので明ら



第2図 熱空気中老化における密度の変化 (110°C)



第3図 熱劣化防止混和物の高温老化 (120°C)

かでない。しかしこのような球晶の変化は特性に大きな影響を及ぼすものと思われる。または Kavafian 氏<sup>(4)</sup>はポリエチレンの酸化による著しい脆化が球晶境界の非晶領域の急速な酸化によるためであると考えているが、確かに結晶領域より非晶領域の方が酸素の影響を受けやすいはずで、このような挙動もあると思われる。しかし強力な酸化防止剤を使用した場合でも初期にやや大きい強度低下を示すのはやはり結晶構造の変化にあると考えるのが妥当であろう。このようなポリエチレンの結晶構造の変化は類似の密度のポリエチレンであっても分子量、分子量分布、不純物、その他によって変わることが予想され、各種の低圧法ポリエチレンを実験してもこの初期の変化は樹脂によって著しい違いがある。

しかしともかく樹脂を選択してそれに適当な安定剤を使用すれば熱老化による劣化は防止できるわけである。第3図にはこのような混和物の老化特性を示した。初期にやや伸びの低下があるが、以後は安定し実用上支障ない程度の強度を保っている。

#### 4. 日光曝露による劣化

光量子 1 einstein (1 mol) 当りのエネルギーは  $300m\mu$  で約 95 kcal,  $400 m\mu$  で 72 kcal であるが, ポリエチレンにおける結合のエネルギーは C-C: 63 kcal, C-H: 86 kcal であり, 日光中の  $400 m\mu$  以下の波長の紫外光でこの結合は分裂を起すわけである<sup>(5)</sup>。高圧法ポリエチレンの紫外線劣化についてはすでに報告<sup>(6)</sup>したが低圧法ポリエチレンでもこの劣化はほぼ同様である。

この防止はその波長の光をよく吸収する粒子径の小さいカーボンブラックを添加して紫外線が内部に侵入するのを防ぐことにより最も効果的に改善でき, これはすでに知られたとおりである<sup>(7)(8)</sup>。

カーボンブラックの紫外線劣化の防止機構はこのように光の遮蔽作用が主であるが, 化学的にも安定作用をもっている。劣化の過程で光エネルギーにより C-C 結合あるいは C-H 結合が破壊すると重合体その他のフリーラジカルを生成するが, これをカーボンブラック表面で捕捉し連鎖反応を進行させない<sup>(5)(9)</sup>。これは通常の酸化防止剤にみられる挙動と同様である。このようなカーボンブラックの安定化作用について筆者らは熱劣化の場合にも認めている。

#### 5. 特殊な環境下における応力亀裂

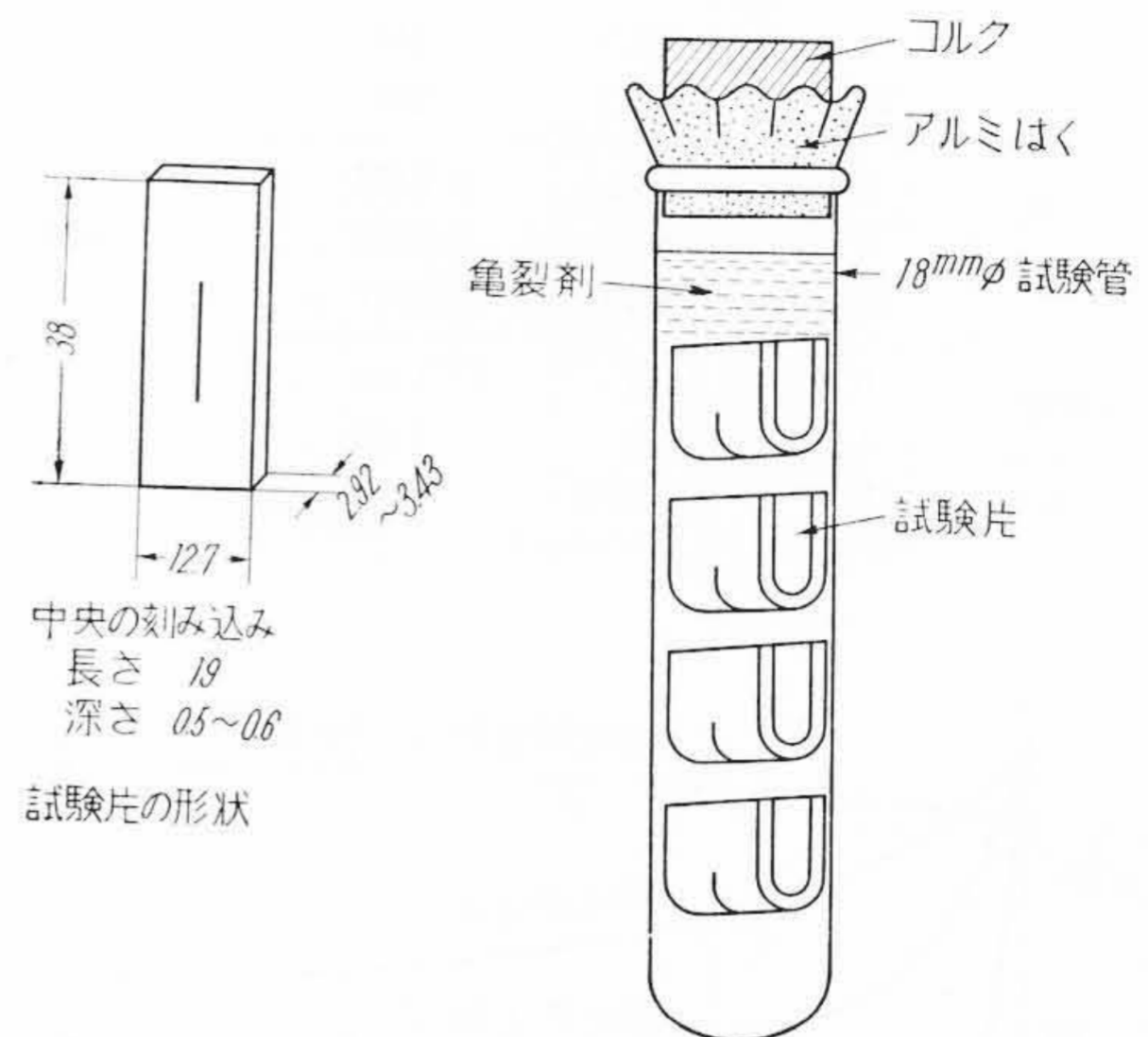
ポリエチレンに多軸性の応力を与えて, ある種の環境下におくと亀裂を発生し, Environmental Stress Cracking と名付けられ詳細に研究されている<sup>(7)(10)(11)</sup>。亀裂発生環境とは第 2 表に掲げたような物質に触れるような場合である。電線では地下埋設したり, 特殊な環境において使用するとき起るもので, ポリエチレンシースケーブルにおいて特に問題になる。

この耐亀裂性の検討は Bell 法<sup>(12)</sup>にしたがって次のように行った。すなわち試験片 40 個を試験管中に第 4 図のように曲げて挿入し, ポリオキシエチレン, アルキル, フェノール, エーテルを加えてから  $50^{\circ}\text{C}$  の恒温水槽において一定時間ごとに亀裂発生個数をしらべる。次に亀裂発生数 (%) と時間の対数の関係を第 5 図のように図示する。ほとんど大部の場合亀裂発生数 70% 位までの範囲では直線関係が成立するから, この図より亀裂を発生しない最大時間  $F_0$  と試験片の 50% に亀裂を生ずるまでの時間  $F_{50}$  を求める。このようにして求めた分子量, 結晶化度の異なるポリエチレンの測定結果を第 3 表に示した。この試料は  $90^{\circ}\text{C}$  の真空中で 16 時間加熱し, 次に室温まで徐冷してコンディショニングしたものであって, 通常の成型法によって作ったものより亀裂が生じやすい状態にある。

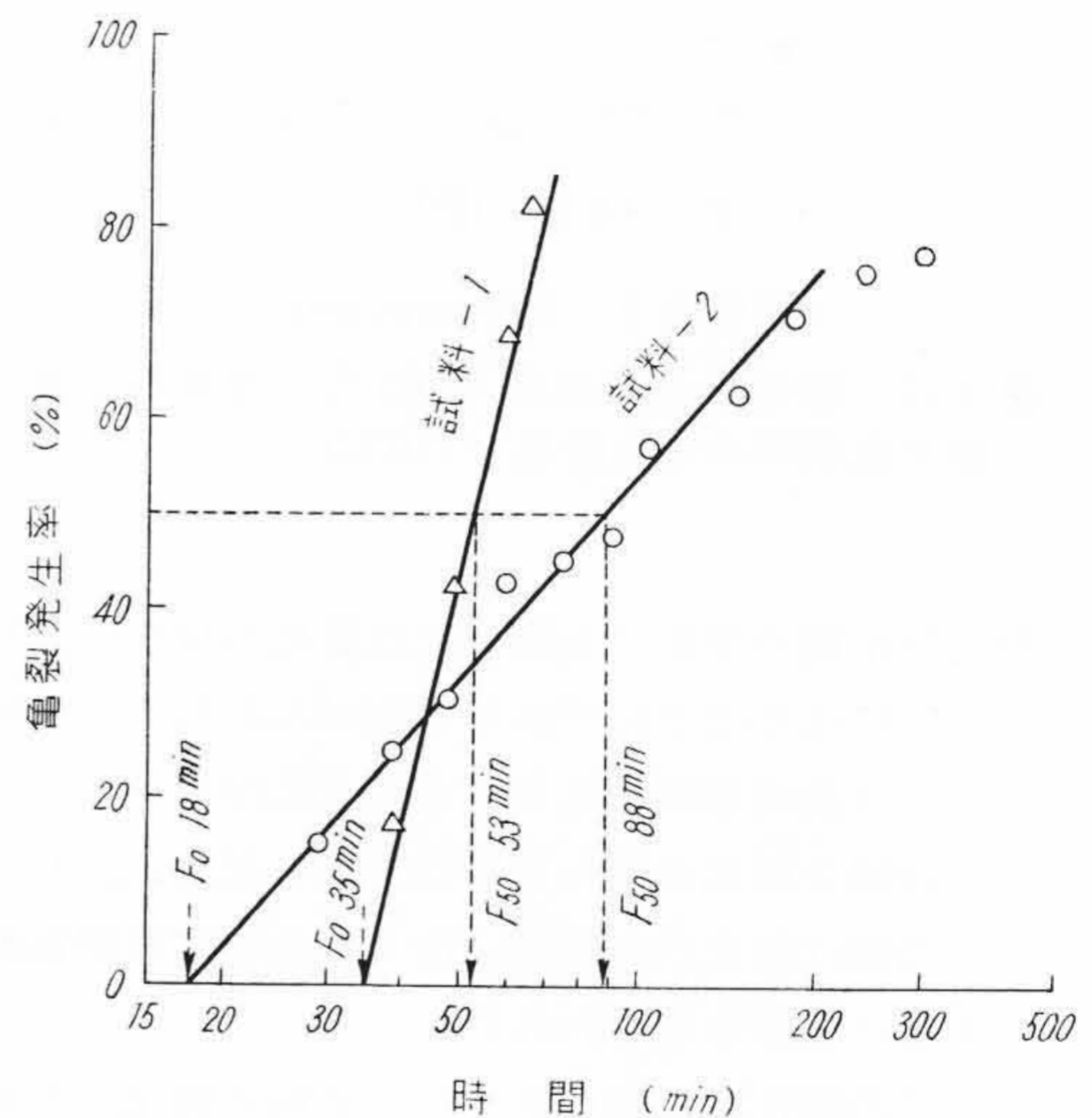
高圧法ポリエチレンの耐亀裂性は多くの人によって分

第 2 表 応力亀裂の活性剤<sup>(7)</sup>

脂肪族および芳香族 液状炭化水素	金属石鹼
アルコール類	硫酸化およびスルホン酸化アルコール類
有機酸	アルカノールアミン類
エステル形可塑剤	ポリグリコールエーテル類苛性アルカリ



第 4 図 応力亀裂の試験方法



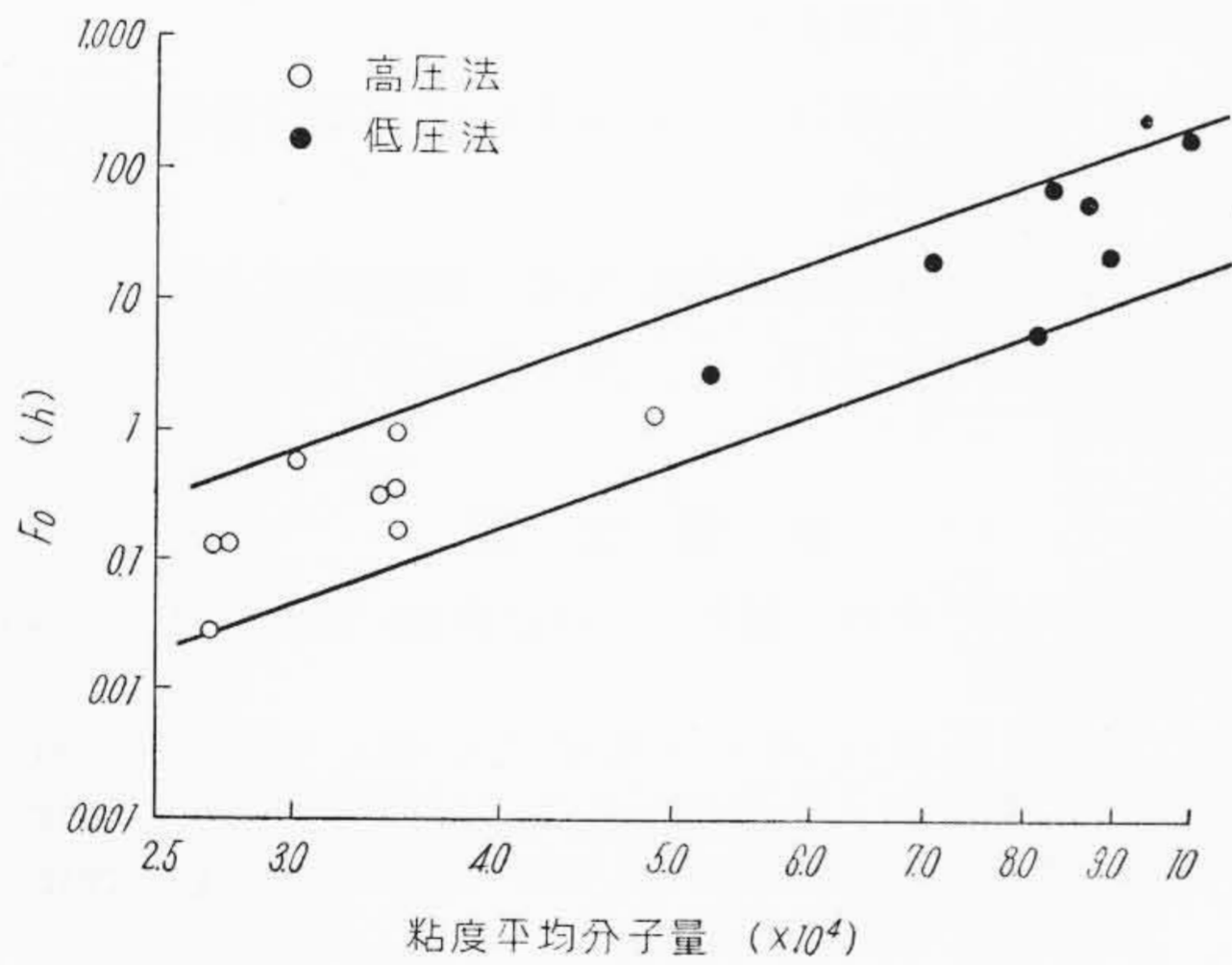
第 5 図  $F_0$ ,  $F_{50}$  の求め方

子量が高くなると著しく改善されることが認められている<sup>(7)(11)</sup>が, 低圧法ポリエチレンについてもまったく同様なことがいえる。しかも分子量  $M_v$  と亀裂発生時間  $F_0$  のそれぞれの対数をとって図示すると第 6 図のようになり, 両者のポリエチレンはほぼ同一線上にまとまり, 耐亀裂性は主として分子量に依存するといえることができる。結晶化度が高くなれば同一ひずみにおける応力が大きくなるのでその影響も大きいものと予想されたのであるが, 結果は分子量の影響の方がはるかに大である。しかし各測定値を詳細に検討してみると結晶化度の影響を

第3表 種々のポリエチレンの耐応力亀裂性

重合法	製造社	品名	*(1) 粘度平均 分子量 ( $\times 10^4$ )	*(2) メルト インデ ックス	*(3) 密度	耐亀裂性(h)		
						F <sub>0</sub>	F <sub>50</sub>	
高 圧 法	Bakelite	DYNF	2.7	1.85	0.922	0.12	0.17	
		DYNH	2.8	1.55	0.923	0.13	0.18	
		DYNJ	3.4	0.50	0.923	0.3	1.5	
		DYNK	3.5	0.31	0.923	1	150	
	I. C. I.	Alkathene G-7	2.7	6.71	0.923	0.08 以下	0.10	
		G-2	3.5	1.89	0.923	0.17	0.28	
		G-0.7	4.9	0.73	0.922	1.2	160	
	B. A. S. F.	Lupolen H	3.5	1.26	0.923	0.35	0.42	
	Eastman	Tenite 801	3.0	1.47	0.922	0.6	0.87	
	低 圧 法	Koppers	Super Dylan 6200	5.2	2.55	0.955	2.5	2.7
			6400	7.1	0.52	0.957	20	21
			6600	8.9	0.18	0.956	21	46
Hoechst		Hostalen G. F	8.8	0.14	0.953	65	107	
		G. K	9.8	0.094	0.947	180	384	
国内 A 社		A 5500	8.3	0.37	0.948	65	110	
Phillips		Marlex 50	8.1	0.62	0.958	5.1	11	

注：\*(1) テトラリン 130°C Tung の式<sup>(13)</sup> (低圧法)  
キシレン 75°C Harrisの式<sup>(14)</sup> (高圧法)  
\*(2) A. S. T. M 法<sup>(15)</sup>  
\*(3) 浮遊法<sup>(1)</sup>



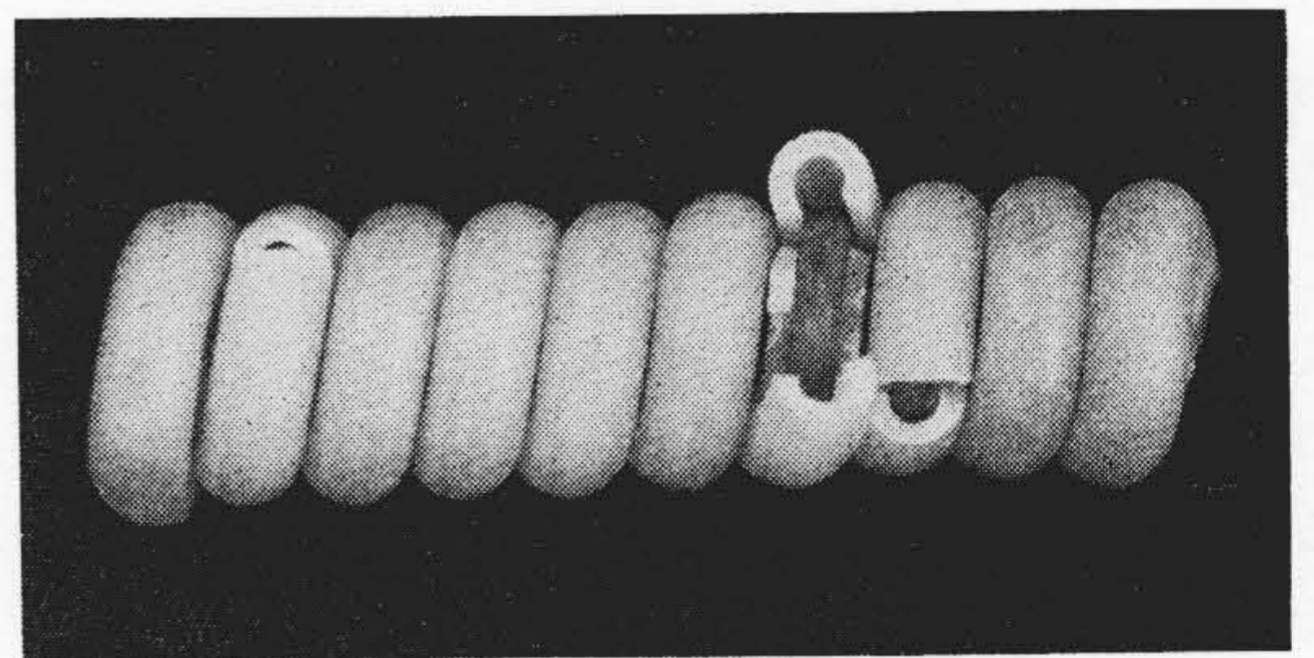
第6図 F<sub>0</sub>と粘度平均分子量との関係

まったく無視することはできないようである。

この結果から電線に用いる低圧法ポリエチレンの分子量は高圧法のものに比べはるかに大きいので、この耐亀裂性は実用上ほとんど問題にならない程度と考えられる。事実試作線について振りを与えてから自己径にコイル状に巻付け 50°C の亀裂活性剤中に浸漬しておいた場合、高圧法のものに亀裂を生ずるものがあったも、低圧法ポリエチレンでは 1,500 時間までの試験期間中まったく亀裂を発生したものがなかった。高圧法ポリエチレンの場合と同様ブチルゴムあるいはポリイソブチレンを少量添加すればさらに改善できるが、通常の目的ではその

第4表 各種ポリエチレンの耐熱応力亀裂性

番号	重合法	品名	粘度平均 分子量 ( $\times 10^4$ )	耐熱応力亀裂性 (h)	
				F <sub>0</sub>	F <sub>50</sub>
1	高 圧 法	DYNI	3.0	1.5	500<
2		DYNK	3.5	500<	500<
3	低 圧 法	Super Dylan 6200	5.2	3.3	4
4		6400	7.1	14	24
5		6600	8.9	30	62
6	高 圧 法	Hostalen GF	8.8	35	75
7		GK	9.8	40	77
8		同 (急冷品)	9.8	55	215
9	低 圧 法	A-I	8.3	34	82
10		A-II	6.3	0.9	5
11		Hifax 1405	—	13	18
12		Marlex-50	8.1	16	20



第7図 熱応力亀裂を生じた電線

必要はないであろう。

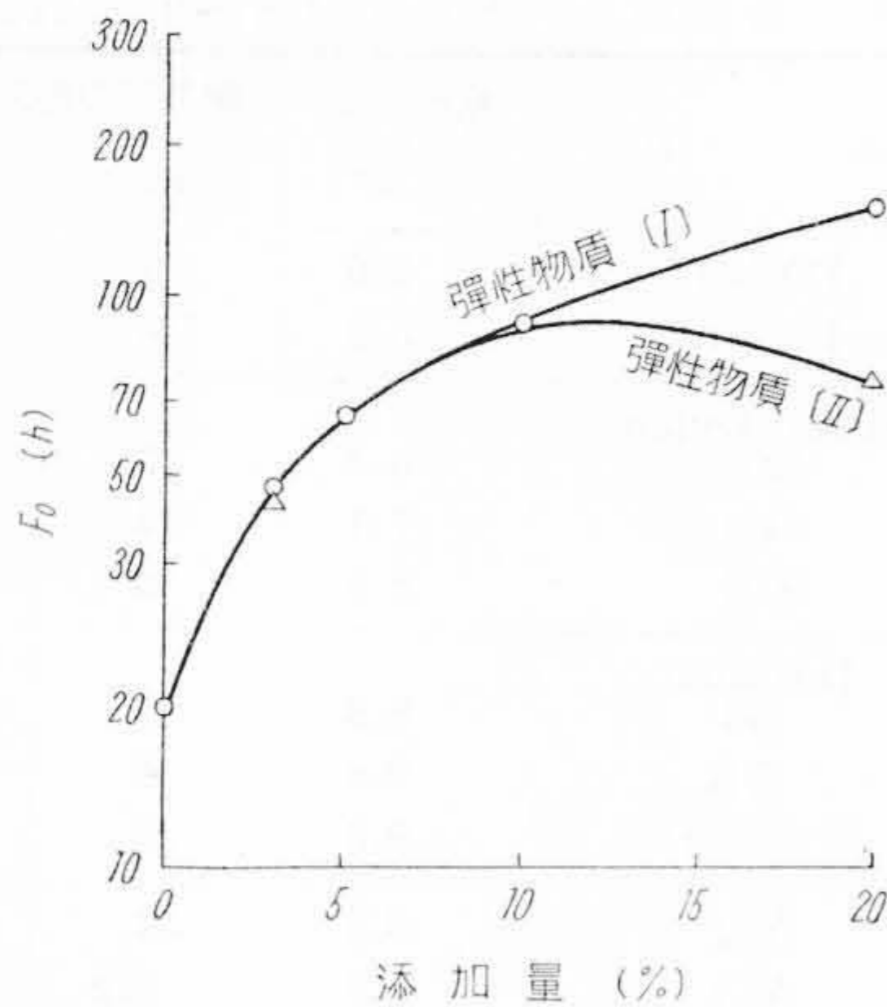
### 6. 熱応力亀裂

熱応力亀裂は低圧法ポリエチレンを電線に応用する場合最も問題になる点であり、応力(ひずみ)を与えて加熱したとき亀裂を発生する現象<sup>(3)</sup>で、たとえばポリエチレン被覆電線をコイル状に巻付けて 70~80°C に加熱したとき第7図のような亀裂のできるものである。

この現象は従来の高圧法ポリエチレンでは起りにくいですが、まったくないわけではなく、分子量の低いものでは容易に見られる。しかし電線被覆に用いる程度の分子量のものではきわめて抵抗性が高い。

結晶化度の高い低圧法ポリエチレンにおいては一般成型に用いる程度のものでも亀裂が容易に発生し、電線被覆には使用できない。

第4表は前項の Environmental Stress Cracking の試験と同様のコンディショニングおよび試験法によって、ただ亀裂活性剤の代わりに熱媒体として水を用い、温度 80°C で行った結果を示したものであるが、分子量の高いほど抵抗性は大きである。この試験を行った試料のうちの(7)と(10)を被覆した試作線を自己径に巻付けて 80°C 水中に約2箇月浸漬したが、(10)は著しく亀裂



第8図 弾性物質の添加による熱亀裂の改善

を生じたが、(7)はまったく亀裂を見なかった。したがって実際の使用状態では分子量を高くした場合の効果はさらに大きいものと思われる。

低圧重合法の特長の一つは分子量の極度に大きいものまで容易に作れることであるが、これから著しく分子量の大きい樹脂を用いればほとんどこの解決が可能である。ただし分子量が大きくなると溶解粘度が増大し加工能率が低下するのでかなりの制限を受けるようになる。しかし加工上許す範囲の分子量の高いものを用いることがこの解決のために必要であろう。

またこの耐亀裂性は低圧法ポリエチレンに第2成分を加えると著しく改善されることがある。第8図は弾性物質を混用した場合であるが、少量の添加でもかなりの改善があり、また異種ポリエチレンとの混用の場合も顕著に良くなる。このような方法による場合は低圧法ポリエチレン本来の剛性が若干害われてくるのはやむを得ない。このほかある種の顔料および酸化防止剤も有効であることが認められた。

熱応力亀裂の機構は今のところ明確になっていないが低圧法ポリエチレンにおいて特に発生しやすいことから結晶構造、特に球晶の粗大化と密接な関係があるものと思われる。このため加工条件とも関連する問題であり、適当な加工法を選ぶとかなりよくなる。

以上熱応力亀裂に関して述べてきたが適当な樹脂を選び十分考慮した処理を行うと500時間以上においても亀裂を発生せず、十分実用上危惧のないものが作れる。

## 7. 導体 (銅) に対する影響

低圧重合法 (特にチーグラ法) では金属塩触媒を用いる。この方法によるポリエチレンは触媒の除去に深い注意が払われているが、なおそれからくる不純物の量は高圧法のものよりかなり多い。このため低圧法ポリエチ

レンを金属に接して使用するときびを発生することがある。もちろん触媒そのままの形で残存することはないようであるが、それに関連したものがさびの要因になっていることは事実である。これは不純物の完全除去によって解決する問題であるが、不純物の僅少の残存の際はそれを不活性にすればよいわけで、筆者らも二、三有効なものを見出している。

## 8. 結 言

以上寿命に関連した問題を検討してきたが、これらを要約すると次のようである。

(1) 熱 (酸化) 劣化は酸化防止剤の選択使用により実用上差しつかえない程度に改善できる。

(2) 紫外線劣化はカーボンブラックの使用により防止でき、この添加は酸化防止にも有効である。

(3) Environmental Stress Cracking に対しては高圧法ポリエチレンよりはるかに抵抗性が高く、ほとんど問題ない。

(4) 耐熱応力亀裂性は分子量の大きいものを用い、第2成分の添加により改善できる。

(5) 重合触媒からくる不純物による銅線のさびは精製の十分な材料を用いるとともに、それを不活性化する物質の添加により防止できる。

これらの諸点に留意して応用すれば長期の使用に十分耐えるものを作れる。

本研究は日立電線株式会社久本、間瀬両博士の御指導御鞭撻をいただいで行った。深く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- (1) 川和田, 吉川, 鎌田: 日立評論, 別冊第21号 49 (昭32)
- (2) 川松, 原田: 高分子化学, 13, 491, 456, (昭31)
- (3) R. H. Carey, J. A. Snyder, H. C. Vakos: Wire & Wire Products, 32, 998 (1957); Kabelitem No. 100 (1957)
- (4) G. Kavafian: J. Polym. Sci., 24, 499 (1957)
- (5) J. T. Moynihan: Plastics, 22, 143 (1957)
- (6) 川和田, 吉川: 日立評論別冊第9号 63 (昭30)
- (7) V. T. Wallder, J. B. De Coste, J. B. Howard: Ind. Eng. Chem., 42, 2,320 (1950); V. T. Wallder: Symposium on Polyethylene A. I. E. E. 16 (1951)
- (8) J. F. Ambrose: Bri. Plastics, 30, 447 (1957)
- (9) M. Szwarc: J. Polym. Sci., 29, 589 (1956)
- (10) R. B. Richards: Trans. Farad. Soc., 42, 10 (1946)
- (11) R. H. Carey: A. S. T. M. Bullutin No. 167, 56 (1950)
- (12) Bakelite Co.: St. Testing Method WC-212-A-1 (1954)
- (13) L. H. Tung: J. Poly. Sci., 24, 333 (1957)
- (14) I. Harris: J. Poly. Sci., 8, 353 (1952)
- (15) A. S. T. M. D-1,238-52 T