

電線用高分子材料の耐薬品性

Effects of the Chemical Media on High Polymers
for Wires and Cables

渡 辺 茂 隆*

Shigetaka Watanabe

川 和 田 七 郎*

Shichirō Kawawada

内 容 梗 概

電線被覆用各種高分子材料の化学薬品中における変化を、無機薬品中における場合と有機溶剤および油中における場合とに大別して比較検討した。

前者は酸化反応による化学的劣化が主となり、不飽和性の多い高分子および多硫化物系高分子が抵抗性が少ない。後者は膨潤による特性低下の物理的劣化が主であり、溶剤と高分子間の親和力によって抵抗性が異なる。しかし、高分子の架橋度、結晶化度、そのほかの種々の要因も大きく影響するので化学構造からは予期しない結果となる場合もある。

なお、膨潤速度に検討を加え、高分子中への溶剤の拡散定数をFickの式から近似的に計算し、 $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 程度の大きな値を得、膨潤が非常に早く進行することを示した。拡散定数の活性化熱は 5kcal/mol 前後の値となる。

これらの研究結果を総合して、各種高分子材料の耐化学薬品性の優劣を無機薬品(酸、アルカリなど)と溶剤、油に大別して表示した。

1. 緒 言

戦後、非常に多種類の合成ゴムおよび合成樹脂が見いだされ、軽量、可撓性、鮮明着色性など使用しやすい適度の特性を持つので、この普及は著しいものがある。しかし使用実績を重ねるにつれて、これらの高分子材料は決して万能的な特性を持つものではなく、一方において致命的な欠点を持ち、使用条件を誤れば不測の事故を生ずることを体験している。これらの特性および欠点は各種高分子材料によって異なり、したがって使用条件に適合した高分子材料を選んで実用することが非常に重要である。

酸、アルカリおよび油、溶剤などの薬品と接触させて実用する場合にも、高分子材料の種類による抵抗性の差は非常に著しく、これらの選択には特に慎重を要する。従来の金属材料などの場合は、腐食機構は電気化学および熱力学的にほぼ明確にされており、イオン化開始電圧や遊離エネルギーの実測により定量的に腐食性を知ることができる。しかし、高分子材料の場合は使用実績や研究実績も少なく、劣化要因も、酸化、解重合、膨潤、抽出、溶解などが重なり、機構も複雑多岐のため、簡単に定量的な比較をすることはむずかしい。

このため、筆者らは主として電線被覆に用いる高分子材料を各種の薬品中に浸漬し、この劣化状態を比較検討して、各種高分子材料の耐薬品性の順序を明らかにし、特殊な条件で使用する場合の材料選択のための基礎資料とした。以下にこの結果を要約して報告する。

2. 耐無機薬品性

高分子材料は金属材料に比べれば、酸やアルカリによ

る腐食はきわめて少なく、金属材料の防食層などとして利用されているものもある。しかし、ある種の高分子材料は特殊条件下で相当腐食される場合がある。

代表的な高分子材料を 50°C の各種無機薬品中に1年間浸漬した場合の劣化状態を第1図に示す。第1図は厚さ約2mmの試料を浸漬したものであるが、この外観変化から各種高分子材料の耐薬品性の概略を知ることができる。さらにこの劣化機構について二、三考察した結果を次に述べる。

2.1 耐強酸化性

発煙硝酸、濃硫酸、硝酸などは酸化性の著しい酸であるが、このような強酸化性液体中では、炭素二重結合は簡単に分解し、環化現象などを起して脆化分解する。すなわち、二重結合を多数持つ天然ゴムおよびネオプレン、ニトリルゴムなどの合成ゴムは、発煙硝酸中では常温で数分の内に表面が硬化(環化)し、液の滲透とともに脆化は内部に及びその形状もくずれて分解する。二重結合の少ないブチルゴムはこれらに比べればやや抵抗性はあるが、それでも二、三日中には分解する。 $-\text{S}-\text{S}-$ 結合も酸化されやすく、多硫化物系ゴムのチオコールの分解も早い。飽和炭化水素系高分子であるハイパロン、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂などは上記に比べれば非常に強い。しかし、ハイパロンは膨潤分解し、ポリエチレンでも濃硝酸中では次第に分子切断を起し、100日(50°C)程度で脆化し、1年後にはパラフィンワックス状となる。ポリエチレンは濃硫酸中で脆化はしないが、表面が炭化し黒色となる。塩化ビニル樹脂混和物は可塑剤のエステル結合が破壊され、著しく硬化する。このような強酸化性液体中で最も安定なのはフッ素樹脂およびフッ素ゴムである。

* 日立電線株式会社電線工場

電線用高分子材料の耐薬品性

浸漬液 試料	水	濃硝酸	濃硫酸	濃塩酸	濃リン酸	濃アンモニア水	濃酢酸	苛性ソーダ液 (40%)	飽和食塩水	稀硝酸 (10%)	稀硫酸 (10%)	稀塩酸 (10%)	稀アンモニア水 (10%)	苛性ソーダ液 (10%)	食塩水 (3%)	炭酸ソーダ液 (10%)	塩化アンモニウム液 (10%)	稀酢酸 (3%)
塩化ビニル樹脂 (電線用軟質)																		
ポリエチレン																		
ニトリルゴム		分解	分解							分解								
ネオプレン		分解	分解							分解								
ブチルゴム		分解	分解							分解								
チオコール		分解	分解							分解								
SBR		分解	分解							分解								
天然ゴム		分解	分解							分解								

第1図 高分子材料の各種薬品浸漬結果

材 料	フッ素樹脂 (ケルF弾性体)	ポリエチレン	フッ素樹脂 (テフロン)	シリコンゴム	ブチルゴム	ポリエステルゴム	ネオプレン	天然ゴム	S B R	ハイパロン	ニトリルゴム	チオコール
15 分 浸 漬 後												
	変化なし	褐色化	変化なし	一部分解	黒変脆化	膨潤一部分解	黒変脆化	黒変脆化	黒色脆化	やや黒変	膨潤一部分解	分 解
24時間浸漬後	変化なし	褐色化	変化なし	分 解	黒変脆化	分 解	分 解	分 解	分 解	膨潤一部分解	分 解	分 解

第2図 高分子材料の濃硝酸浸漬結果

第2図は発煙硝酸中に常温で浸漬した場合の高分子材料の劣化状態を示したものである。

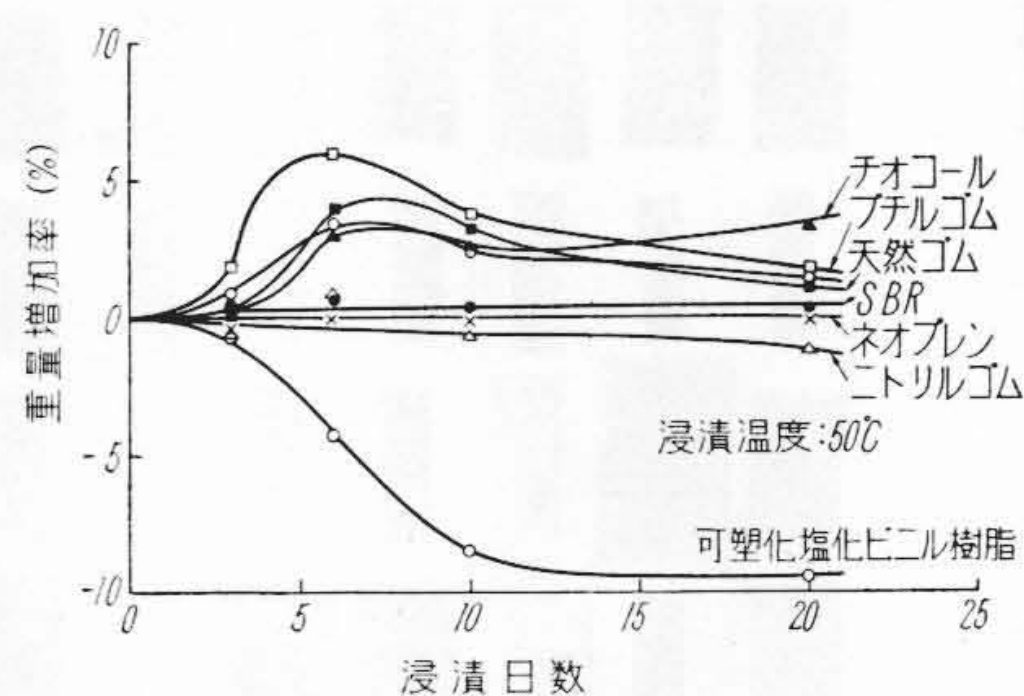
2.2 耐酸性

高分子材料は酸化性の少ない酸、すなわち、稀硫酸、

第1表 高分子材料の酸浸漬後の特性変化

浸漬液 項目 試料	硫 酸 (10%)				塩 酸 (10%)				濃 酢 酸			
	引張り強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	重量増加 (%)	外観変化	引張り強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	重量増加 (%)	外観変化	引張り強さ (kg/mm ²)	伸 び (%)	重量増加 (%)	外観変化
塩化ビニル樹脂 (電線用軟質)	1.82 (94)	390(103)	0.4	褐色化	1.81 (93)	380(100)	6.1	灰褐色化	2.46(127)	測定不能	-10.1	著しく硬化 縮小褐色化
ポリエチレン	1.13 (81)	730(106)	0.3	変化なし	1.25 (89)	700(101)	0.4	変化なし	1.18 (84)	720(105)	5.9	変化なし
スチレンブタジエン ゴム	1.32 (95)	710(102)	7.5	変化なし	0.18 (13)	300 (43)	472	著しく膨 潤	1.05 (76)	640 (91)	10.4	変化なし
ニトリルゴム	1.86 (93)	520(111)	6.0	変化なし	0.77 (39)	340 (72)	4.2	微小ヒビ 割れ	1.52 (76)	440 (94)	43.7	やや膨潤
ブチルゴム	0.61 (98)	640(103)	12.4	変化なし	0.59 (95)	530 (85)	8.3	変化なし	0.59 (95)	680(110)	3.8	変化なし
ネオプレン	1.71 (101)	460(102)	6.7	変化なし	1.46 (85)	360 (80)	8.1	変化なし	1.35 (78)	330 (73)	3.8	変化なし
チオコール	測定不能	測定不能	6.8	ヒビ割れ 脆化	測定不能	測定不能	-25.3	脆 化	0.31 (80)	測定不能	2.4	脆 化
天 然 ゴ ム	1.35 (92)	460 (79)	3.7	変化なし	0.97 (66)	540 (93)	-48.3	微小ヒビ 割れ	0.24 (16)	340 (59)	-9.2	著しく軟化

() 内は残率, 浸漬温度 50°C, 浸漬期間 1箇年, 試料の厚さ 約2mm



第3図 高分子材料の苛性ソーダ40%水溶液浸漬中の重量変化

塩酸、磷酸などに対してはかなり安定であるが、濃塩酸、濃磷酸などの中では極性基の大きなニトリルゴムや多硫

化物ゴムのチオコール、不飽和性の多い天然ゴム、SBRなどが分解する。-S-S-結合は酸によって分解されやすい傾向をもち、チオコールは弱酸中でもかなり劣化が起る。

このような酸中に1年間浸漬(50°C)したのちの高分子材料の機械的特性およびそのほかの変化は第1表に示してある。

2.3 耐アルカリ性

アルカリ性の強い溶液は苛性ソーダや苛性カリの濃溶液であるが、これらは強酸に見られたような酸化力を持っていないので、このような強アルカリ溶液中でも高分子材料は比較的安定である。しかし、エステル結合は加水分解が促進され、塩化ビニル樹脂混和物は可塑剤が分

浸漬液	材料	浸漬時間	フッ素(ケルF弾性体)	ポリエチレン	フッ素(テフロン樹脂)	シリコンゴム	ブチルゴム	ネオプレン	天然ゴム	SBR	パイパロン	ニトリルゴム	チオコール	ポリエステルゴム
			変化なし (2)	褐色化 (0.2)	変化なし (0)	表面やや硬化 (2)	軟化分解 (20)	膨潤 (160)	膨潤 (263)	膨潤 (208)	膨潤 (164)	膨潤 (38)	分	膨潤 (88)
臭素液	中	20分	変化なし (2)	褐色化 (0.2)	変化なし (0)	表面やや硬化 (2)	軟化分解 (20)	膨潤 (160)	膨潤 (263)	膨潤 (208)	膨潤 (164)	膨潤 (38)	分	膨潤 (88)
		24時間浸漬後	褐色化 (23)	褐色化 (5.1)	褐色化 (0.6)	表面硬化 (22)	分解 —	分解 —	分解 —	分解 —	海綿状に膨潤 (927)	分解 —	分解 —	分解 —

第4図 高分子材料の臭素液浸漬結果

第2表 各種高分子材料の耐無機薬品性比較

材 料 浸 漬 薬 品	塩化ビニル樹脂 (電線用軟質)	ポリエチレン	フッ素樹脂 (テフロン)	フッ素ゴム	シリコンゴム	S B R	ニトリルゴム	ブチルゴム	ネオプレン	チオコール	天然ゴム	ハイパロン
発煙硝酸	E	D	B	C	E	E	E	E	E	E	E	D
硝酸 (濃10%)	D	E	A	B	D	E	E	E	E	E	E	D
硫酸 (濃10%)	C	B	A	B	C	E	E	E	E	E	E	B
硫酸 (濃10%)	D	C	A	B	E	E	E	E	E	E	E	C
塩酸 (濃10%)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
リン酸 濃	C	A	A	A	C	E	D	C	D	E	E	B
酢酸 (濃3%)	A	A	A	A	A	B	E	B	A	E	D	A
アノニア水 (濃10%)	D	B	A	A	B	B	C	A	B	D	C	B
苛性ソーダ (濃10%)	B	A	A	A	B	C	C	B	C	D	D	A
苛性ソーダ (濃40%)	D	A	A	A	B	B	B	A	B	D	C	A
塩素ガス	E	E	A	C	D	E	E	E	E	E	E	E
臭素	E	E	A	C	D	E	E	E	E	E	E	E
稀オゾン(0.03%以下)	A	A	A	A	A	E	D	B	B	E	E	A

A ほとんどおこされない。

B わずかに影響される。

C 少しおこされるので特別の場合を除き実用はひかえたほうがよい。

D かなりおこされるので実用不可。

E きわめて激しくおこされる。

解抽出されて重量減少を伴いながら硬化する。

第3図は40%苛性ソーダ濃溶液中に高分子材料を浸漬した場合の重量変化を示したものである。

2.4 耐ハロゲン性

塩素、臭素などのハロゲン元素は強力な酸化作用を持つので、2.1の場合と同様な激しい劣化を示す。

第4図は臭素中に各種高分子材料を浸漬した場合の劣化状態を示したもので、大体2.1と同様に二重結合を持つ高分子（主としてゴム）と多硫化物ゴムが最も酸化されやすい。

2.5 総 括

以上に述べた実験は、促進の目的で苛酷な状態で劣化を比較した例が多いので、非常に稀釈された状態で実用する場合は、本実験条件でかなり激しい劣化を受けた場合でも相当長期間使用に耐える場合が多い。なお、このような特殊条件下で使用される場合の高分子材料の寿命の推定には、本報に述べた腐食反応のほか、結晶化、自然老化、膨潤などの要因も加算されるので、さらに使用実績の集積、より以上の長期間試験の結果などから判別しなければならない。

筆者らが現在まで得ている実験結果、体験、文献報告値などを参照して各種高分子材料の耐薬品性を5段階に分けて表示すると第2表のようになる。このような分類は、配合剤の種類、使用温度、そのほかの要因によっても大幅に違ってくる場合が多いので、正確は期しにくく単に概略的な比較を示すにすぎないが、高分子材料の耐薬品性についての一応の概念は得られる。

以上に述べた腐食は主として純粋な化学反応に基くものが多いので、温度による影響は「10°C半減則」⁽¹⁾がほぼ成立するものとみて差つかえない。すなわち10°C温度が高ければ劣化速度は約2倍となる。

なお、高分子材料を電気絶縁材料に使用する場合は、以上にのべたような劣化反応は起らなくても、単に水、塩、酸、アルカリなどの滲入のみによって絶縁特性が変化する場合がある⁽²⁾⁽³⁾ので注意を要する。

3. 耐油、耐溶剤性

高分子材料はある種の油、溶剤などと接触すると膨潤あるいは溶解する場合が多い。これは前述の無機薬品による化学反応とは根本的に異なり、一種の物理的現象であり、溶剤を除くことによってほぼ完全にもとの状態へもどる場合が多い。しかし、高分子物質が溶剤や油を吸収すると、体積の膨脹、軟化、電気的特性の変化などが起り、高分子固有の特性が失われる。このため、油や溶



第5図 特殊溶剤に接触したネオプレンシースケーブルの膨潤劣化状態

第3表 高分子材料の有機溶剤および油中浸漬後の線膨脹率 (%)

材 料 溶 剤	天 然 ゴ ム	S B R	ネ オ プ レ ン	ニ トリ ル ゴ ム	ハ イ パ ロ ン	シ リ コ ン ゴ ム	ブ チ ル ゴ ム	チ オ コ ー ル	ポ リ エ ス テル ゴ ム	ポ リ 塩 化 ビ ニ ル (電 線 用 軟 質)	ケ ル F	テ フ ロ ン	ケ ル F 弾 性 体	ポ リ エ チ レ ン
ベンゼン	48	60	60	40	84	40	24(×)	32	42	4	0	0	16	4
ガソリン	36	36	8	4	16	48	50	4	0	-4	0	0	5	4
ヘキサン	48	30	10	4	14	56	45	0	5	-4	0	0	0	4
ナフサ	56	72	56	20	100	46	60	8	28	5	0	0	12	4
クロロホルム	68	72	68	108(×)	112(×)	50	55	×	110(×)	16	0	0	16	4
四塩化炭素	72	80	60	12	72(×)	60	72	12	15	0	0	0	14	8
二硫化炭素	56	72	70	4	64	16	36	12	12	-6	0	0	7	6
エチレングリコール	4	4	2	0	0	2	5	0	0	0	0	0	0	0
グリセリン	2	2	0	0	2	4	2	2	0	1	0	0	2	3
エチルアルコール	0	0	0	4	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0
フルフラール	2	2	4	70	2	4	0	50	80(×)	12	0	0	12	0
クレゾール	8	8	20	110	12	4	4	×	104(×)	0	0	0	2	0
アニリン	8	6	20	110	8	4	0	×	104(×)	5	0	0	2	4
メチルケトン	2	1	2	85	4	10	1	50(×)	65(×)	20	0	0	15	0
ASTM No. 1	12	4	0	0	2	2	8	0	0	0	0	0	0	0
ASTM No. 2	12	10	2	0	2	4	4	0	0	0	0	0	0	0
ASTM No. 3	32	30	8	4	15	6	24	1	0	0	0	0	0	0
変圧器油	36	30	8	2	24	8	42	0	1	0	0	0	0	0
シリコン油	2	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0	0	0	0
DOP	12	20	32	4	20	2	4	2	10	4	0	0	4	2
植物油	12	10	0	0	2	4	4	4	0	2	0	0	0	0
水	0	0	2	0	0	0	2	0	0	3	0	0	0	0
石油エーテル	30	30	18	12	10	52	10	4	8	-12	0	0	52	0
フレオン 12	41	42	27	13	16	33	34	2	11	0	0	0	18	0
特A重油	40	37	13	3	25	16	50	2	7	2	0	0	1	5
B重油	31	24	12	2	11	6	27	2	2	0	3	0	1	0
トリクレン	70	74	49	27	52	55	75	32	86	0	0	0	16	7

(×) 分解, 浸漬温度 20°C, 浸漬期間 2週間, 試料の厚さ 約1mm

剤に接触して高分子材料を使用する場合は耐溶剤, 耐油性は重要な問題となる。

第5図には石炭タール系の溶剤によって膨潤破壊したネオプレンケーブルの状態を示す。

3.1 高分子と膨潤

溶剤や油中における高分子材料の膨潤は, 架橋度, 結晶化度, 体積モジュラスなどの関数ともなるが^{(4)~(7)}, 主として高分子と溶媒との親和力によって定まる。親和力は相互の化学構造に基くものであり, 化学構造の異なった各種の高分子は溶剤によってそれぞれ異なった膨潤度を示す。

代表的な組成を持つ各種の合成ゴムおよび合成樹脂を2週間, 各種の溶剤 (20°C) 中に浸漬し, 膨潤度を実測して比較した結果を第3表に示す。

第3表中の試料には溶剤によって可塑剤が抽出されるもの (塩化ビニル樹脂混和物など), 一部溶解するもの (ポリエチレンなど) も含まれており, 表示の線膨脹率 (膨潤による長さの増加率) だけでは厳密な比較はできないが, 一応の目安をうることはできる。なお, 浸漬期間は2週間で短い, 後述のように溶剤の滲入速度はきわめて早く, いくつかの例外を除いて二, 三日で飽和値

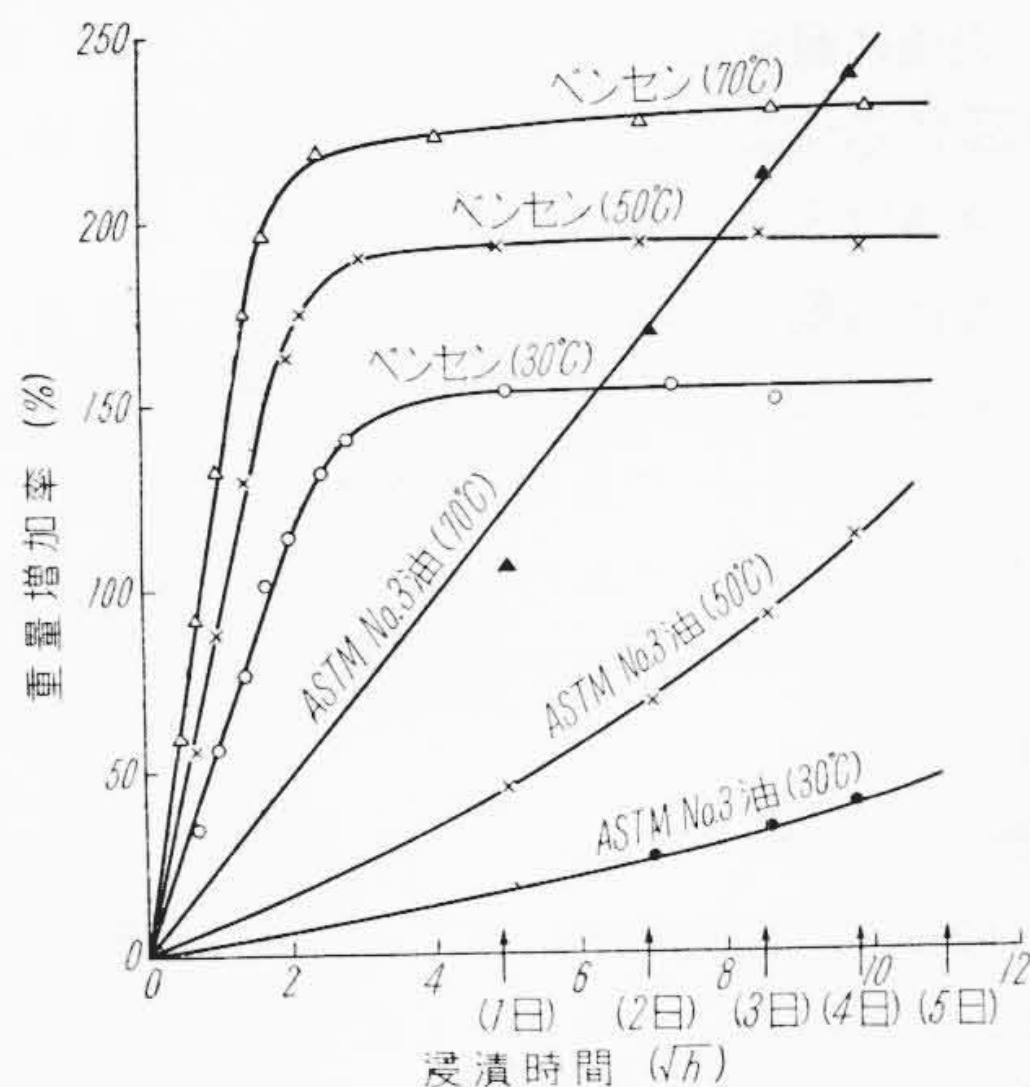
に達する場合が多いのでこの程度の浸漬でも一応の比較はできる。

第3表からわかるように, 極性化合物同志あるいは無極性化合物同志は親和しやすく, また極性および無極性化合物同志は親和しにくいという一般通則は膨潤の場合もよく成立する。

たとえば, 無極性の鉱物油 (機械油, 絶縁油など) に対して抵抗性のある高分子は, 極性基を持つニトリルゴム, ネオプレンなどであるが, これらの耐油性合成ゴムと呼ばれるものは極性溶剤 (アニリン, クレオソート油など) 中でははげしく膨潤する。このような極性溶剤中では天然ゴムやブチルゴムなどの鉱物油中では膨潤しやすい高分子が比較的安定である。

また, 芳香族性に富む溶媒は親和力が強く, この中では高分子物質が膨潤しやすい。ベンゼンなどはほとんどあらゆる高分子を膨潤させ, また, 鉱物油中ではアニリン点が低いほど膨潤度が大きい^{(8)~(10)}。

しかし, このような一般的通則が適用されない例外的な場合もある。また, 違った種類の溶剤の混合液は, それぞれの溶剤の持つ親和力以上に大きな親和力を持つようになる場合が多いので, 混合溶剤の場合は注意を要する。



第6図 ブチルゴム混和物（充填剤：50 PHR）の膨潤速度

第4表 ゴム中への溶剤の拡散定数およびその活性化熱

溶 剤	材 料	拡散定数 ($\times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$)			活性化熱 (kcal/mol)
		30°C	50°C	70°C	
モノクロル ベンゼン	ネオプレン	3.6	5.7	7.8	4.1
	ブチルゴム	2.6	4.2	6.0	4.4
四塩化炭素	ネオプレン	1.8	3.5	6.3	6.7
	ブチルゴム	1.9	2.9	6.0	5.2
ベンゼン	ネオプレン	4.0	6.3	8.8	4.0
	ブチルゴム	3.0	5.0	7.0	4.9

3.2 膨潤速度および温度特性

液体中にゴムを浸漬した場合、一般の有機溶剤は割合早い速度で高分子中に滲入するが、水や油の場合にはかなりおそいようである。この一例として、ブチルゴム混和物をベンゼンおよび鉱物油中に浸漬した場合の膨潤速度を第6図に示す。

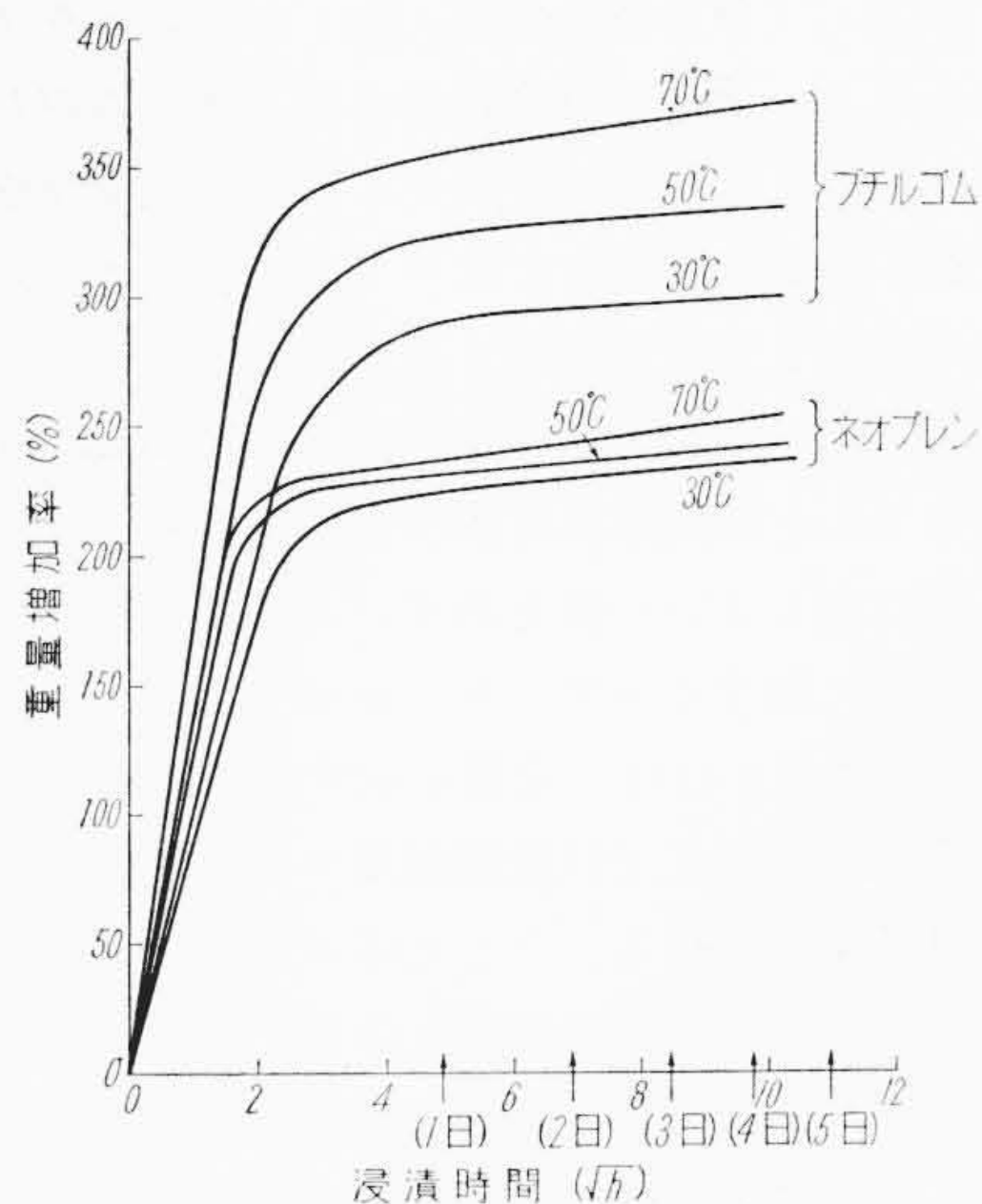
高分子物質中へのこのような溶剤の拡散を、固定物質へのガスの拡散と同一機構と仮定し、二、三の溶剤について Fick の式 (1), (2)⁽¹¹⁾ を適用して拡散定数を計算すると第4表に示すようになる。膨潤は体積の膨脹を伴うので厳密には Fick の式は適用できないわけであるが、第7図に示すように有機溶剤の場合は見かけ上割合よく Fick の式に準じて溶剤を吸収するので、(1)式により見かけ上の拡散定数(D)が計算できる。

$$\frac{Dt}{d^2} < 0.06 \text{ では } \frac{Q_t}{Q_s} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{d^2}} < 0.555 \quad (1)$$

$$\frac{Dt}{d^2} > 0.06 \text{ では } \frac{Q_t}{Q_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\pi^2 \frac{Dt}{d^2}} > 0.552 \quad (2)$$

d : 試料の厚さ

Q_t, Q_s : t 時間後および飽和時の吸収量



第7図 モノクロルベンゼン中におけるゴムの膨潤速度

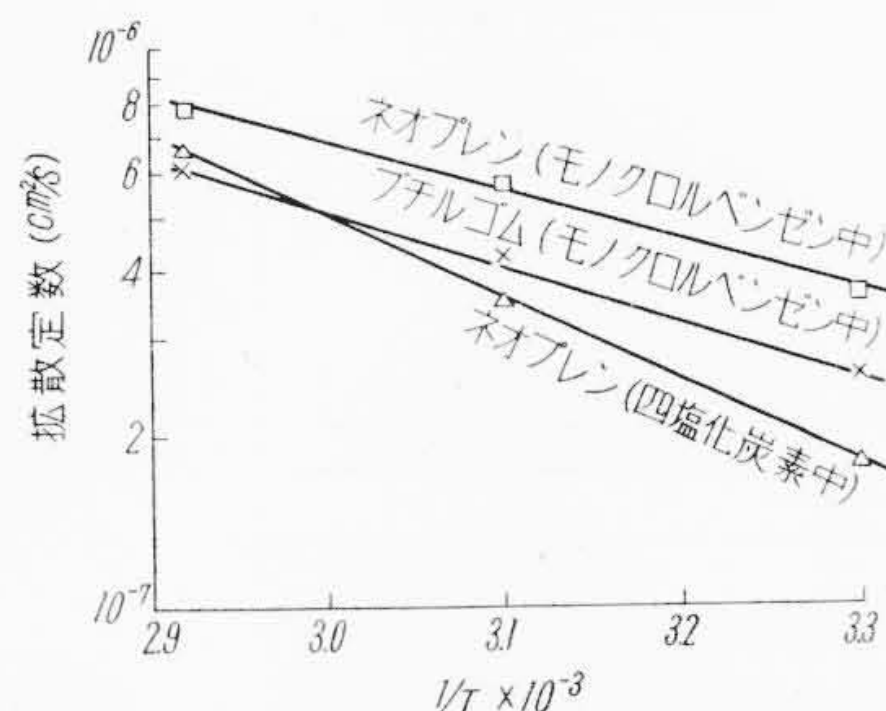
D : 拡散定数

しかし、第6図に示すように油の場合は飽和値 (Q_s) は見いだせず、長期間吸収し続けるので(1)式によって D を求めることができない。この現象はゴムの水中浸漬の場合における吸水^{(12)~(14)}と似ており、興味ある現象である。水の場合には浸透圧とゴムの体積モジュラスの拮抗作用としてゴムの吸水が起るとして、この現象を説明しうことは筆者の中の一人がすでに報告した⁽¹⁵⁾。

油の場合も浸透圧の代りに膨潤圧を考えることによって説明できると推定されるが、さらにこのような吸油機構を明らかにするために、詳細の検討を続けており、ほかの機会に改めて報告する予定である。

第4表に得られた D の値は一般気体や水蒸気などの固体物質への拡散定数 ($10^{-8} \sim 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$)⁽¹¹⁾ に比べて著しく大きく、溶剤吸収は非常に短期間に進行し、飽和値に達することがわかる。大体、厚さ 1 ~ 2 mm の板状試料は 1 ~ 3 日で飽和膨潤する。

次に、温度による影響を検討するために、 D と絶対温度の逆数との関係を図示すると、第8図に示すように直



第8図 拡散定数と絶対温度の逆数の関係

線関係が成立して D の活性化熱(E_D)がアレニウスの式から求められる。 E_D の計算結果は第4表に併記したように5 kcal/mol 前後の値を取り、一般の化学反応の活性化熱(20~30 kcal/mol)に比べてかなり小さく、したがって化学反応よりも温度による影響は小さいこともわかる。一般に拡散定数の活性化熱は5~10 kcal/mol 程度の値となることが知られており⁽¹⁶⁾、筆者らが見かけ上の D から得た値とよい一致を示す。 E_D は拡散分子が膜面を通過するに要するエネルギーを示すことが知られているが⁽¹⁶⁾、この値がほぼ一定値を示すのは興味がある。

なお、合成樹脂などでは浸漬温度がある程度以上になると溶解するものがある。たとえばポリエチレンは大体60°C以下では溶剤中で割合膨潤も少ないが、70°C以上の温度になるとベンゼンその他の良溶媒に完全に溶解する。また、塩化ビニル樹脂混和物はDOP中で常温では第3表に示したように線膨脹率は4%にすぎないが、60°Cでは60%程度にまで急激に膨潤するなどの特異現象がある。一般には温度が上ると膨潤速度はやや増大するが、飽和値は温度によってあまり大きな差がない場合が多い。

3.3 膨潤と機械的特性および電気的特性

高分子材料が膨潤した場合の機械的特性の変化は、かなり大きいものがあるが、これについてはすでに多くの報告がある^{(8)~(10)(17)(18)}ので、本報ではベンゼン中で膨潤したネオプレンおよびブチルゴムの機械的特性の変化のみを第9図に示す。膨潤が大きい場合の機械的特性の低下は非常に著しく、一般に線膨脹率が10%以上になると

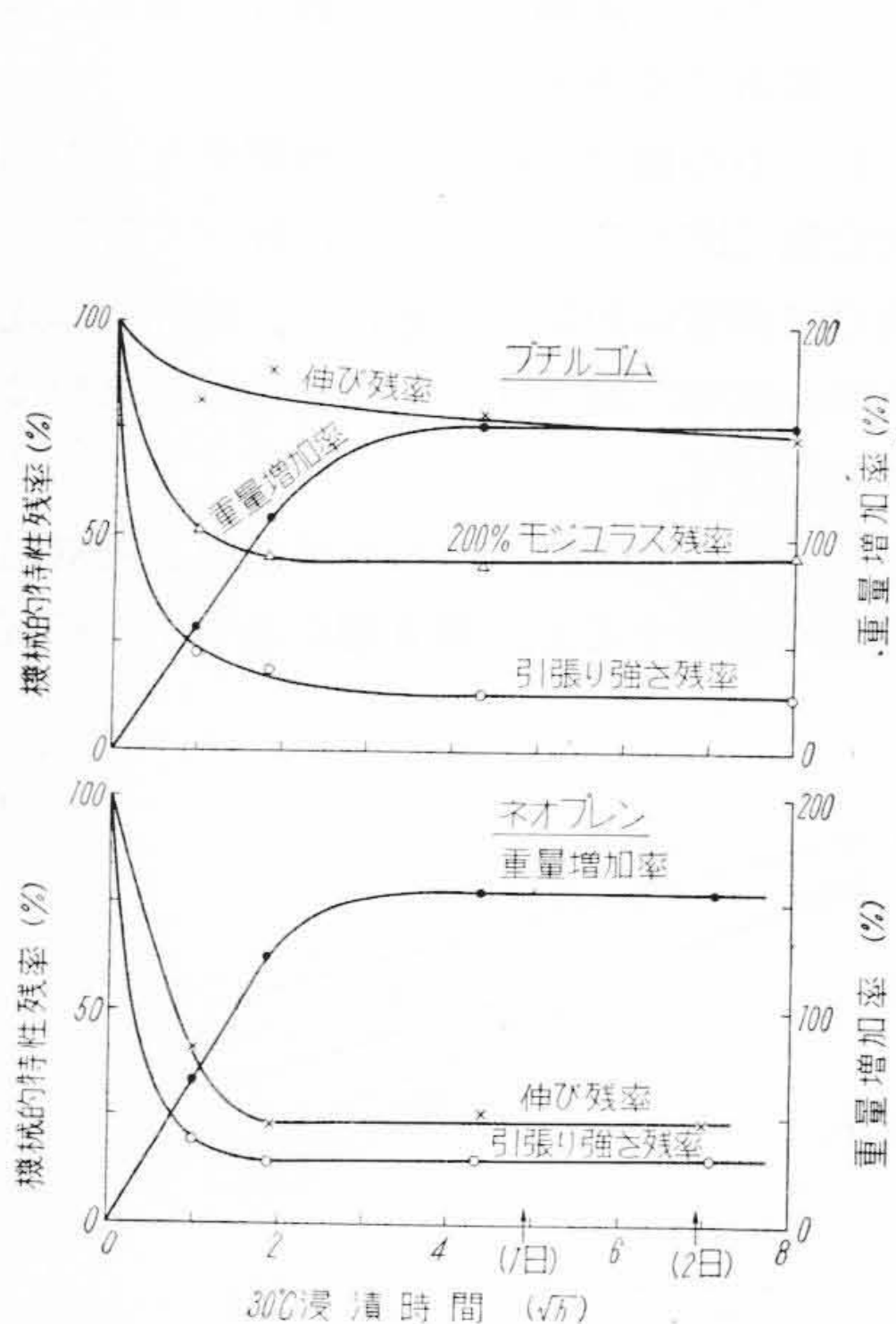
ほとんど実用に耐えなくなる場合が多い。なお、耐油性は第10図に示すように厚さによっても異なる場合があり、薄いゴムは容易に劣化しやすい。

なお、有機溶剤の吸収によって絶縁抵抗そのほかの電気的特性も違ってくる。高分子および溶剤の種類によって劣化傾向は違うわけであるが、第11図に一例として、木材防腐剤として慣用されるクレオソート油中に浸漬した場合の各種の高分子材料被覆電線の絶縁抵抗の変化状態を示す。

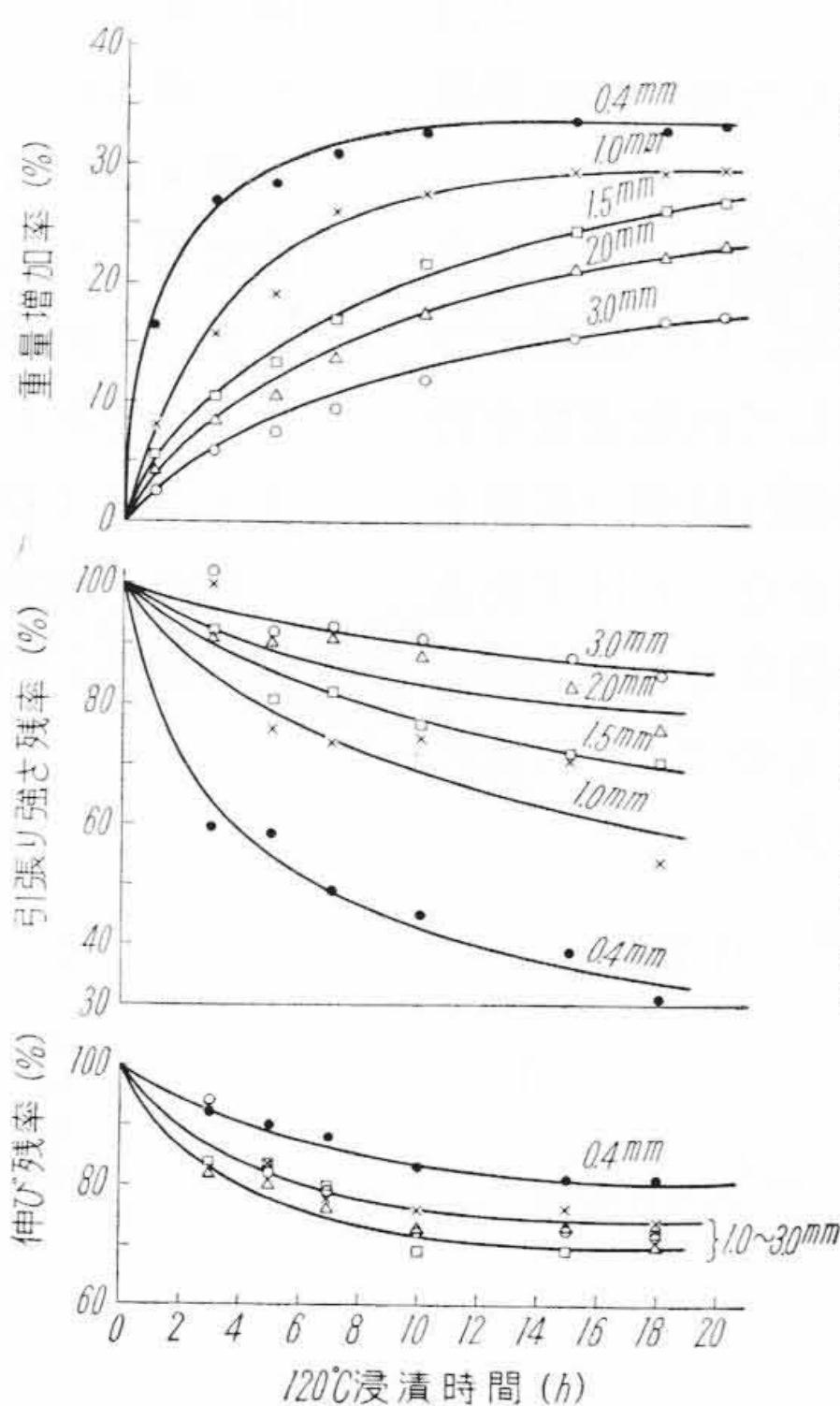
3.4 総括

高分子材料の液体浸漬中における膨潤は加硫度、充填剤の種類、結晶化度などによって左右され、また可塑剤抽出、溶解などの現象も併発するので、高分子材料の種類のみによって定まるものではない。このため、各種高分子の耐溶剤、耐油性を種類のみで一律に比較するのは非常に困難であるが、筆者などの実験結果を総合し、文献なども参照して、各種高分子材料の耐溶剤性の概略を比較して第5表に示してある。

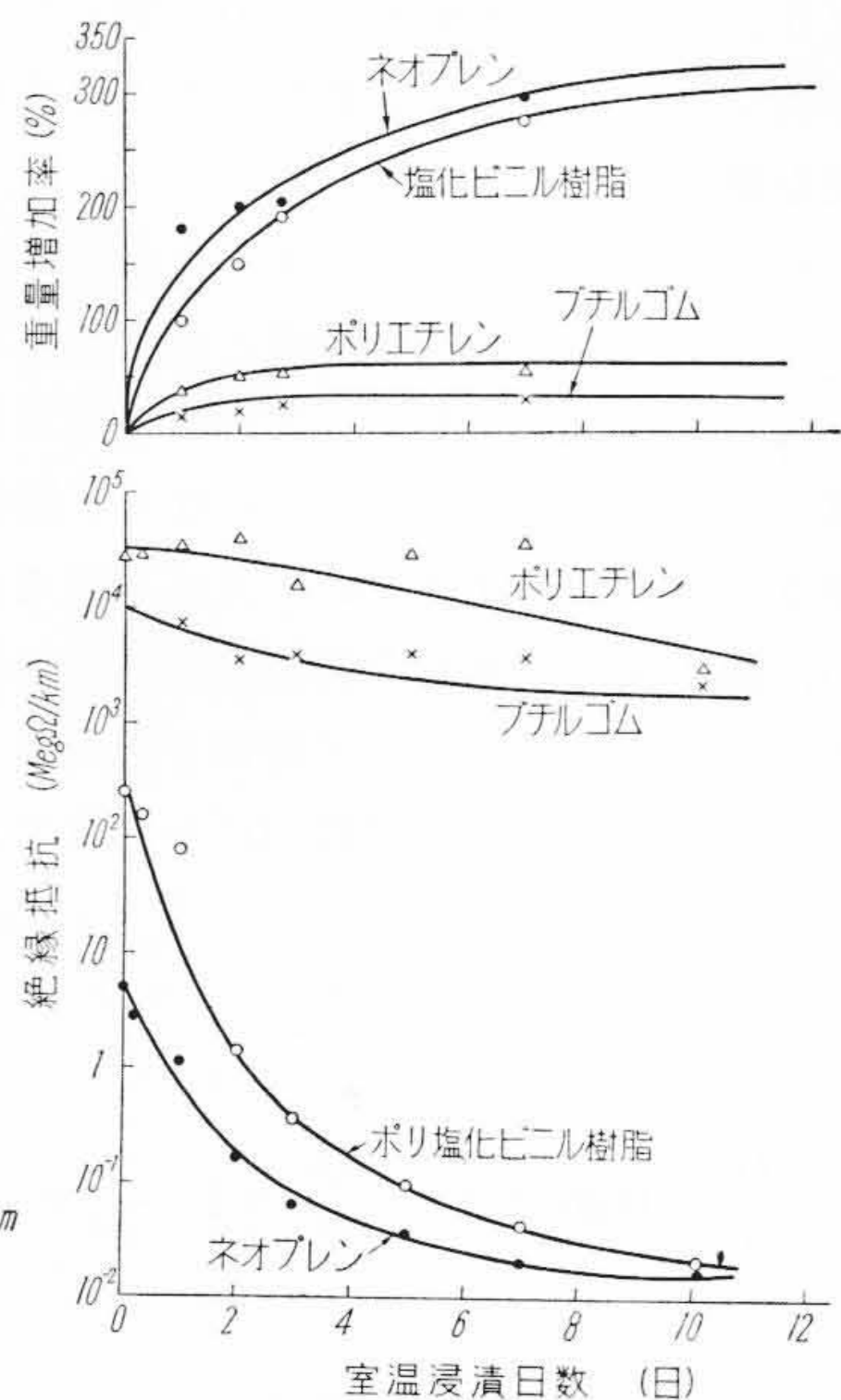
この表からわかるように、フッ素樹脂のような特別な樹脂は例外として、あらゆる有機溶剤に耐えるという高分子材料はほとんどなく、ガソリンや鉱物油中では安定なチオコールもフルフルールやアセトン中では意外なほど膨潤が激しく、またフッ素ゴムもクロロホルムやエーテル中では膨潤する。なお、エーテルやガソリン中では可塑剤が抽出されて縮小硬化する塩化ビニル樹脂混和物も、クレオソート油中では著しい膨潤を示すなど、これらの結果は予測できない場合が多い。



第9図 ベンゼン浸漬中のゴムの機械的特性の変化



第10図 試料の厚さと油浸漬中の特性変化



第11図 クレオソート油に浸漬した場合の絶縁抵抗の変化

電線用高分子材料の耐薬品性

第5表 各種高分子材料の耐油、耐溶剤性比較

浸漬薬品	塩化ビニル(電線用軟質樹脂)	ポリエチレン	フッ素樹脂(テフロン)	フッ素ゴム	シリコンゴム	SBR	ニトリルゴム	ブチルゴム	ネオプレン	チオコール	天然ゴム	ハイパロン	ポリエステルゴム
ベンゼン	B	B	A	C	F	E	E	E	E	E	E	E	E
ヘキサセン	C	B	A	A	E	E	A	E	C	A	E	C	D
ナフセン	B	B	A	C	E	E	D	F	E	B	E	F	D
ガソリン	C	B	A	B	E	E	A	F	C	A	E	D	D
クロロホルム	D	B	A	D	E	F	G	F	F	G	F	G	G
四塩化炭素	A	B	A	C	F	F	C	F	F	C	F	G	B
二硫化炭素	B	B	A	B	D	F	B	E	F	C	F	F	C
アセトン	D	A	A	C	C	A	F	A	A	G	A	A	G
エチレングリコール	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
グリセリン	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
エチルアルコール	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
フルフラール	C	A	A	C	B	A	F	A	A	G	A	A	G
クレゾール	A	A	A	A	A	B	F	A	C	F	B	C	G
クレオソート油	F	B	A	C	A	F	G	A	F	G	F	G	G
アニリン	B	B	A	A	A	B	G	A	D	G	B	B	G
ASTM No. 1油	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	A
ASTM No. 2油	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	C	A	A
ASTM No. 3油	A	A	A	A	B	E	A	D	B	A	F	B	A
変圧器油	A	A	A	A	B	F	A	F	B	A	F	C	A
シリコン油	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A
植物油	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	C	A	A
DOP	B	A	A	B	A	C	A	A	E	A	C	D	C
石油エーテル	E	A	A	F	F	E	C	C	D	A	E	C	B
フレオン 12	A	A	A	D	E	F	C	E	E	A	F	D	C
重油	A	B	A	A	D	E	A	F	C	A	E	D	B
トリクレン	B	B	A	C	E	F	D	F	E	E	F	E	F

A ほとんど変化なし。 C 少し膨潤するが大きな影響はなし。

E 膨潤し実用不適。 G 膨潤最大で分解するものもある。

B わずかに影響する。 D かなり膨潤し、特別な場合を除き実用できない。 F 膨潤きわめて激しい。

以上のように高分子と溶媒の相互関係はきわめて複雑なので、高分子材料を有機溶剤に接触させて使用する場合は、第5表のような実験結果を基としてあらゆる角度から検討することが必要である。

4. 結 言

高分子材料の耐酸、耐アルカリ性および耐油、耐溶剤性を検討した結果を述べ、その抵抗性を比較した。前者は酸化反応による腐食が主であり、後者は膨潤による特性低下がおもな劣化要因である。このような特性はある程度まで化学構造によって類推することはできるが、劣化機構が複雑多岐にわたっているので、現在では、本報に述べたように実験結果を基として、使用条件に適合した材料を選ぶことが必要である。

また、高分子材料は耐薬品性以外にも、強靱性、弾性、温度特性などが種類によって著しく異なるので、実用にあたってはさらに広範囲に注目して適当な材料を選択しなければならない。

最後に種々御指導をいただいた日立電線株式会社の関係者各位および実験に協力をいただいた松村郁英、清水克美、梅井純、佐川文雄、金沢忠良らの諸氏そのほかの方々に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 日月：日立評論 36, No. 9 101 (昭 29-9)
- (2) 真田，大和：電学誌 77, 23 (1957)
- (3) 久本，庄司，渡辺：日立評論 別冊 21, 108 (1950)
- (4) A. M. Bueche：J. Poly. Sci. 15, 97, 105 (1955)
- (5) P. J. Flory：J. Chem. Phys., 18, 108 (1950)
- (6) Gerard Kraus：Rubber World, 135, 67, 255 (1956)
- (7) P. J. Flory：Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press (1953)
- (8) P. O. Powers, B. R. Billmeyer：Ind. Eng. Chem. 37, 64 (1942), 34, 614 (1942)
- (9) D. F. Fraser：Ind. Eng. Chem. 35, 947 (1943), 34, 1298 (1942)
- (10) N. G. Duke, W. A. Mitchell：Rubber World 128, 485 (1953)
- (11) 河合：日立評論 別冊 1, 5 (昭 27)
- (12) R. L. Tayler, A. R. Kemp：Ind. Eng. Chem., 30, 409 (1938)
- (13) A. R. Kemp：Ind. Eng. Chem., 29, 643 (1937)
- (14) 佐竹：古河電工技報 2, 69 (1934), 3, 8 (1935)
- (15) 渡辺：日化 11 年会講演 5U14 (昭 33-4)
- (16) R. M. Barrer：J. Phys. Chem., 61, 178 (1957)
- (17) A. Wilson, C. B. Griffis, J. C. Montermoso：Rubber World 139, 68 (1958)
- (18) N. L. Catton, D. C. Thompson：Ind. Eng. Chem. 40, 1523 (1948)