

電線被覆用としての共重合ポリエチレンの特性

Properties of Ethylene-1-Butene Copolymer for Wire and Cable Coatings

川 和 田 七 郎* 梅 井 純* 吉 川 充 雄**
Shichirō Kawawata Jun Umei Michio Kikkawa

内 容 梗 概

1-ブテンとの共重合ポリエチレンについて検討した。この特性はコーモノマの量にしたがって種々のものが得られるが、大体相対する密度のほかの重合法によって得られるポリエチレンと類似している。したがって密度の高いものではかなり分子量が大きくとも、熱応力き裂に対する抵抗性が十分でない。成形条件の影響も検討したが、顕著に改善することは期待できないような結果を得た。このような高密度共重合ポリエチレンは絶縁被覆が薄く、温度上昇の少ない通信ケーブルコアなどにはそのまま使用できるが、そのほかの場合は低密度ポリエチレンをブレンドしたものでないと十分な耐き裂性にならない。コーモノマの多い中密度のものは強度や熱軟化温度が劣ってくるが、低密度のものよりよく、熱き裂に対しても強い。したがってこのような中密度のものは電線に対しても広い応用が期待できる。

1. 緒 言

最近国内においてフィリップス法によるポリエチレンの生産がはじめられた。フィリップス法により作られるエチレンのホモポリマは最も結晶化度が大きく、したがって硬質の樹脂である⁽¹⁾。この応用は各種成形品などにおいて特長ある分野をひらいているが、反面柔軟性に乏しいとか、耐き裂性に劣るなどの欠点も指摘されている⁽²⁾。これらの欠点は電線被覆に用いる場合致命的な問題となることが多い。

しかしフィリップス法触媒ではほかのオレフィンとの共重合が可能であり、これらのものはその組成によって、高密度と低密度ポリエチレンの中間の種々の密度を有し、特性の広範に変化したものが得られる⁽³⁾。

この共重合ポリエチレンはまだわずかの品種のものしか工業的に作られていないが、将来エチレンエラストマなどにまでおよぶ新製品の開拓が期待されるもので興味深いものがある。

筆者らはすでに高密度ポリエチレンの特性⁽¹⁾および寿命⁽²⁾などに関して報告したが、ここでは主としてエチレン-1-ブテンの共重合物について検討した結果を述べる。

2. 共重合ポリエチレンの一般特性

フィリップス法の触媒はシリカ-アルミナを担体とした酸化クロムである。この触媒によりエチレンを重合するとよく知られたようにきわめて分岐の少ない線状ポリマが得られる。しかし分岐を含む1-オレフィンたとえば1-ブテンあるいはプロピレンをエチレンと共存させて重合すると分岐をもつポリマが得られる⁽⁵⁾。

このようなコーポリマは高圧法により得られるポリエチレンに近くなっていくが、分岐の大きさは一様である。また特に1-ブテンとのコーポリマは不飽和が少なく、その大部分が末端ビニルである⁽³⁾。

コーポリマの性質は使用したコーモノマの種類と量にしたがって広範に変化したものが得られる。現在工業的に作られているものは1-ブテン、プロピレン、無水マレイン酸を共重合したものであり、1-ブテンが特に多い⁽⁶⁾。

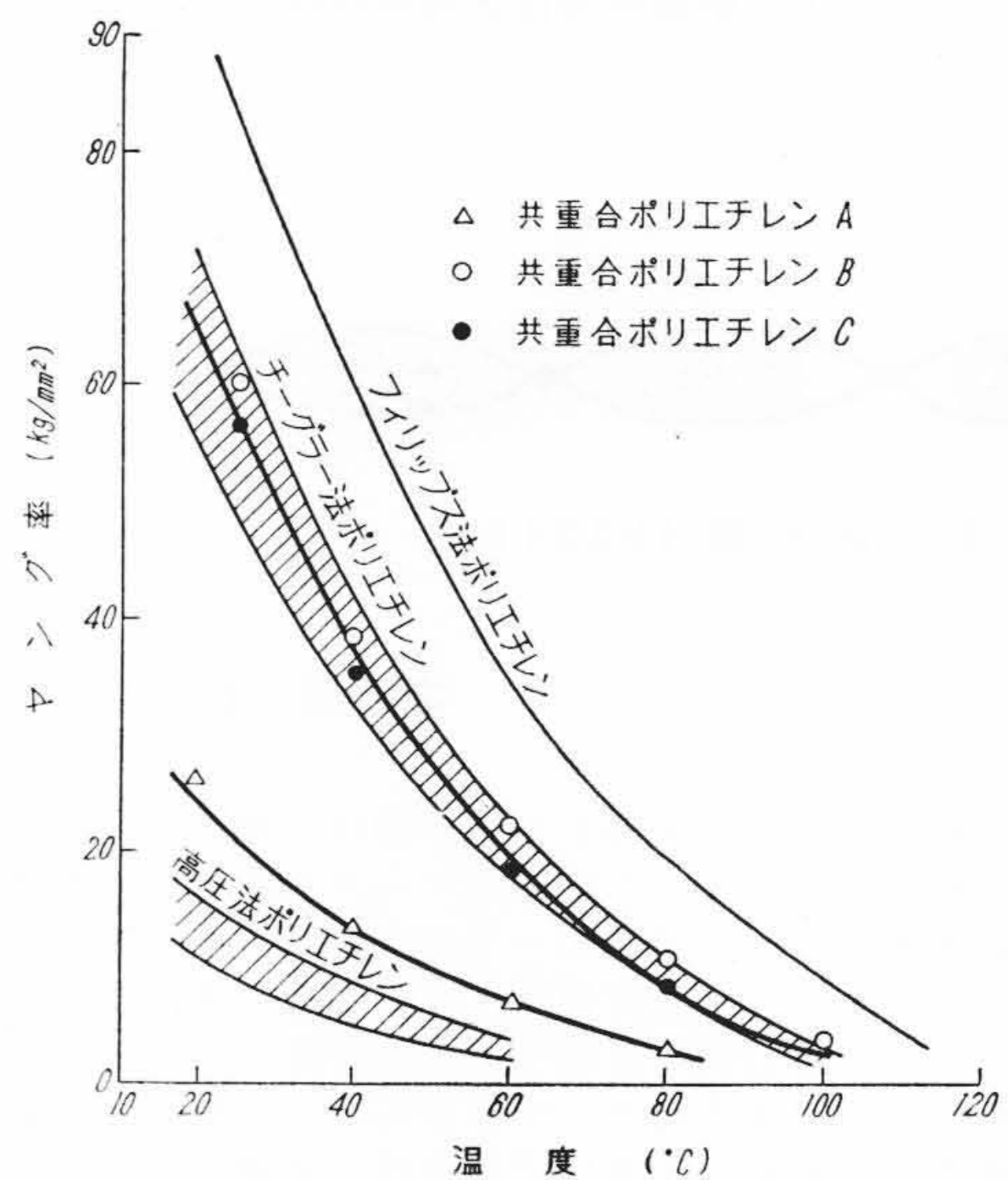
われわれがここで検討したのも1-ブテンのコーポリマで、同時にほかの種類二、三のポリエチレンも用いた。

* 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 試 料

試料		密度	平均分子量	メルト インデックス
フィリップス法共重合ポリエチレン	A	0.935	7.2×10^4	0.93
	B	0.946	4.3×10^4	11.1
	C	0.948	9.4×10^4	0.30
フィリップス法ポリエチレン(ホモポリマ)		0.955~0.96	—	—
チーグラール法ポリエチレン		0.945~0.95	—	—
高圧法ポリエチレン	低密度	0.918~0.922	—	—
	中密度	0.930~0.935	—	—

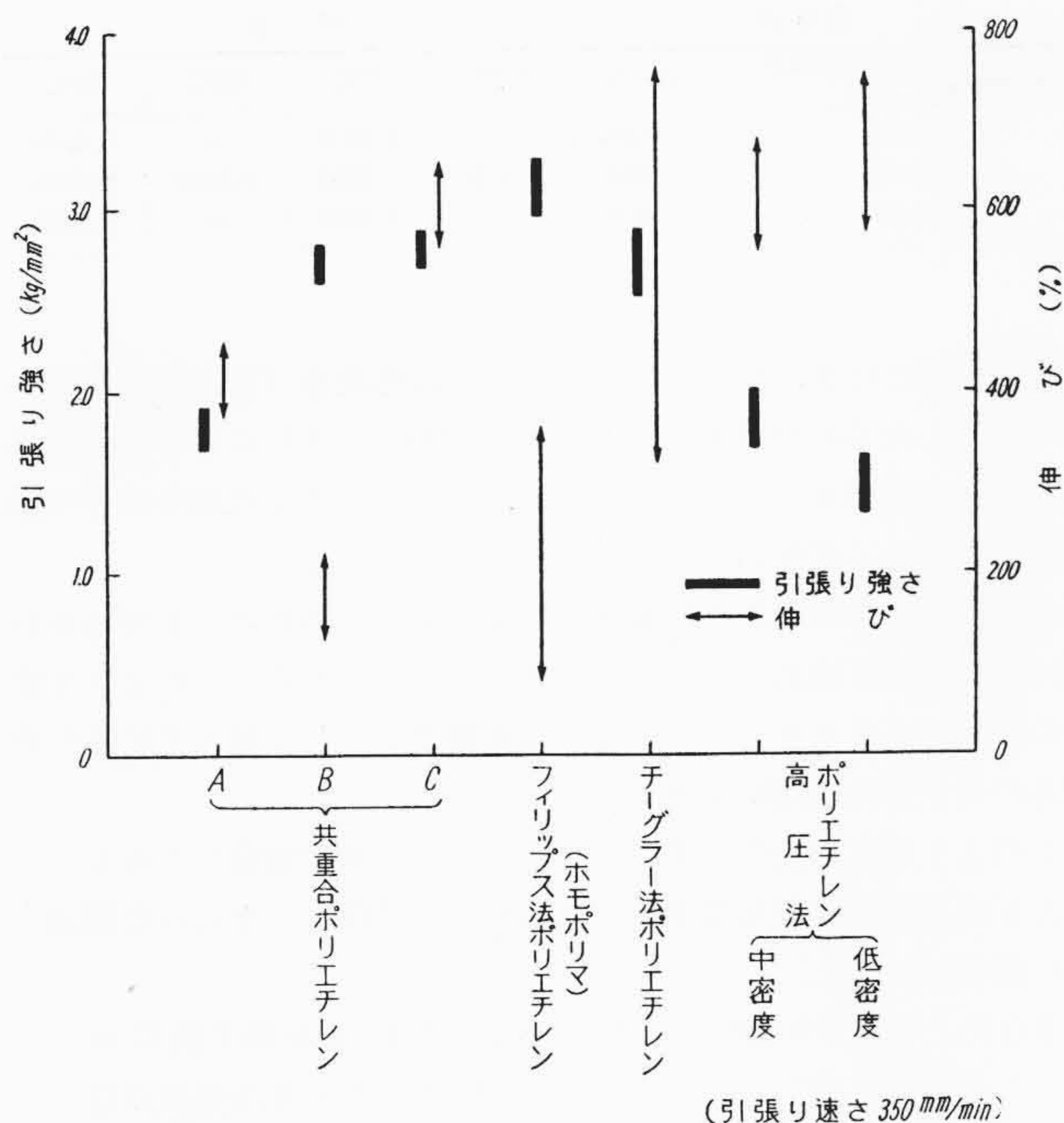


第1図 ヤング率の温度特性

実験に用いた共重合ポリエチレンの試料とほかの方法により作られるポリエチレンの密度などを第1表にまとめて示す。これらの密度は一つはチーグラール法により得られるものとほぼ同じであり、ほかのものは高圧法の中密度ポリエチレンに近い。

第1図はヤング率の温度特性をほかのポリエチレンと比較して、また第2図は引張特性をまとめて示した。これらの機械的性質は分子量の影響なども大きいが大抵密度の近いほかのポリエチレンと類似の特性を示す。

さらに軟化温度および脆化温度は第2表に示したとおりであって、コーモノマが多くなると軟化温度が低下してくるが、試料Cの



第2図 各種ポリエチレンとの引張り特性の比較

ものではホモポリマの場合に比べさほど低くない。しかし試料Aでは一般の低密度ポリエチレンよりわずかに高い程度である。脆化温度はいずれも -60°C 以下で実用上まったく問題がない。

電気的性質の測定結果は第2表第4列以下のとおりである。これらの性質のうち誘電率はおもに密度に支配され、大体次の実験式⁽⁷⁾で表わされる。

$$\epsilon = 2.276 + 2.01(D - 0.9200)$$

ただし ϵ は誘電率、 D は密度である。

したがって非極性のコーモノマを使用した場合はホモポリマの時と同一に扱えることがわかる。

しかし誘電正接については残存する不純物、この場合主として重合触媒の残存量が影響してくる。高圧法のような微量酸素を触媒とする場合に比べ、不均一系固体触媒を用いる重合法ではその除去が完全でないと著しく劣ることがしばしば経験される。しかしフィリップス法では比較的良好で高圧法のものと大差ない結果を示している。

体積固有抵抗の場合も残存不純物の影響が多いが、いずれも実用上ほとんど問題にならない程度に高い。

破壊電圧においても低密度のものよりかたさを増しているためわずかによいようである。

これらの一般的な性質は共重合のいかににかかわらず、また製法の異なるポリエチレン間でも精製さえ十分であれば密度、分子量が相対するとき類似と考えて差つかえないようである。

3. 耐 き 裂 性

次にポリエチレンでしばしば問題になる応力き裂について実験した結果を述べる。

密度の高いポリエチレンでは特に熱によるき裂が発生しやすい欠点がある。この試験法については J. H. Heiss 氏がストリップ状試片のヘリカル巻付法などを提案⁽⁸⁾しているが、ここではベル研究所法⁽⁹⁾に準じて行った。

これらの結果はかなりばらつきがあり、また分子量(メルティンデックス)の影響が大きいので類似の分子量のものに比較しないと正当でないが、ここでは一応成形後 90°C 真空中で16時間コンデ

第2表 熱的および電気的性質

試 料	軟化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	脆化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	誘電特性		体積固有抵抗 20 $^{\circ}\text{C}$ ($\Omega\text{-cm}$)	破壊電圧 (kV/mm)
			誘電率	誘電正接		
フィリップス法 共重合ポリエチレン	A	96	-60以下	2.30	2.7×10^{-4}	10^{16} 以上
	B	124	-60以下	2.31	3.0×10^{-4}	10^{16} 以上
	C	125	-60以下	2.31	2.9×10^{-4}	10^{16} 以上
フィリップス法ポリ エチレン(ホモポリマ)	125	-60以下	2.34	$2.0 \sim 4.5 \times 10^{-4}$	10^{16} 以上	48~50
チーグラー法ポリエチレン	121~125	-60以下	$2.33 \sim 2.35$	$4.0 \sim 16.2 \times 10^{-4}$	10^{16} 以上	47~49
高圧法ポリエチレン(低密度)	88~94	-60以下	$2.28 \sim 2.29$	$2.3 \sim 4.1 \times 10^{-4}$	10^{16} 以上	40~43

第3表 各種ポリエチレンとの応力き裂性の比較

試料		密度*	メルティン デックス	特殊成分接 触き裂 (h)*		熱応力き裂 (h)*	
				F ₀	F ₅₀	F ₅	F ₅₀
フィリップス法 共重合ポリエチレン	A	0.939	0.93	18	65	500<	500<
	B	0.958	11.1	1>	4	2.5	6
	C	0.955	0.30	76	500<	44	86
フィリップス法ポリエチレン (ホモポリマ)		0.958	0.62	5.1	11	6	7
チーグラー法ポリエチレン		0.956	0.18	21	46	30	62
高圧法ポリエチレン(低密度)		0.923	0.31	1	150	1,000<	1,000<

* 試料は 90°C 16時間真空中コンデショニングした

第4表 共重合ポリエチレンの結晶化度

試 料	結 晶 化 度 (%)
フィリップス法 共重合ポリエチレン	A 70
	B 76
	C 77
フィリップス法ポリエチレン(ホモポリマ)	83
チーグラー法ポリエチレン	73~77
高圧法ポリエチレン(低密度)	60~62

第5表 共重合ポリエチレンの結晶の大きさ⁽³⁾

試 料	結晶の大きさ (Å)
共重合ポリエチレン(1-ブテンエチレンコーポリマ) 1	330
共重合ポリエチレン(1-ブテンエチレンコーポリマ) 2	260
フィリップス法ポリエチレン (Marlex 50)	390
チーグラー法ポリエチレン (Super Dylan)	360
高圧法ポリエチレン(低密度) DYNH	190

ョニングしたものについてほかのポリエチレンと比較して第3表に示した。この値を見るとよくわかるように耐熱応力き裂性は密度の低いポリエチレンほどよい傾向があり、中密度の共重合ポリエチレン試料Aはかなりすぐれた結果を示している。しかしフィリップス法のホモポリマではまったく抵抗性がない。チーグラー法のものも押出可能の範囲ではかなりメルティンデックスが低くてもそのままでは電線被覆に使用するのは無理である⁽²⁾。密度の高い共重合ポリエチレン試料Cの場合は大体チーグラー法のものに近いが、メルティンデックスを考慮するといくらかよいように思われる。しかしまだこのままでは薄い電線被覆を行う場合など特殊な例を除いて十分でない。特にメルティンデックスの高いBの場合は電線被覆に適さないくらいに悪い。

接触き裂性についても第3表に併記したが、これは分子量の影響が大きく、共重合においても特に優劣の生ずることはないようである。

4. 結 晶 構 造 の 影 響

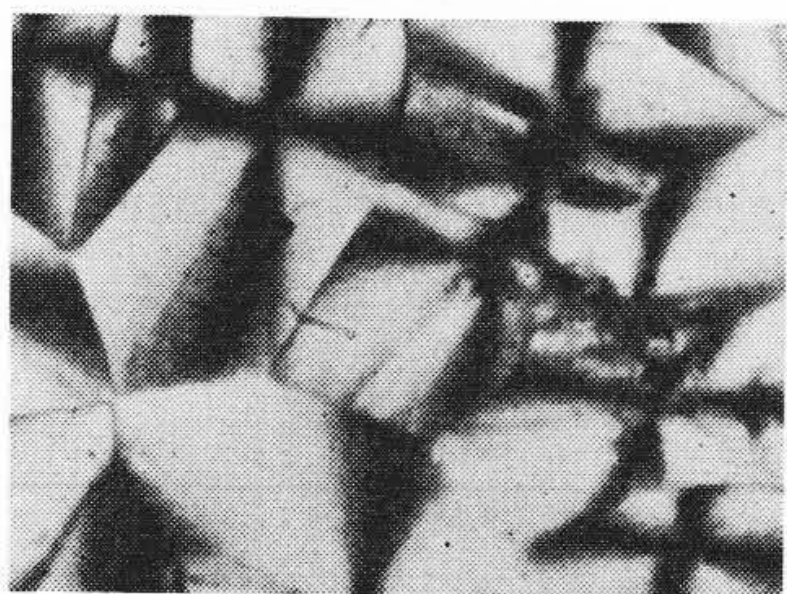
ポリエチレンのような結晶性高分子物ではその結晶構造が特性に重大な影響をもつ。ポリエチレンの結晶性はほぼ分岐の大きさとその数に依存し、J. L. Mathews 氏⁽¹⁰⁾の方法にしたがってX線スペクトルより求めた結晶化度は第4表のとおりである。またこのよう

な分子構造の相違によってクリスタリットの大きさも変ってくる。
第5表は D. C. Smith 氏の値を引用⁽³⁾したものであるが、分岐が少なくなるとクリスタリットは大きくなり、さらにこれらの集合により形成される球晶も粗大になりやすい。

第3図は試料Cの高密度共重合ポリエチレンをスライドガラス上で約 250℃加熱溶融し、うすく圧してから徐冷して作った膜を偏光顕微鏡により観察したものであるが、ホモポリマの場合⁽¹¹⁾と同様大きく成長した球晶がみられる。しかし実際にわれわれが扱ってきた通常の成形法ではこのように大きな球晶を認めたことはないが、高圧法のものに比べるとはるかに粗大である。

第4図は上記の共重合ポリエチレンCを 160, 190 および 210℃のそれぞれの温度で5分間加熱加圧してから 20~100℃の水中に投入、あるいは加熱板間にはさんだまま加熱をとめて自然放冷して冷却速度を変えて作った試片の切片を偏光顕微鏡で観察したものである。

この実験の範囲内では自然放冷の場合を除くと球晶の大きさは著しい差がなく、加熱温度や冷却速度の影響がみられない。これは恐らくポリエチレンの結晶核の生成がごくせまい温度範囲でおこり、しかもその成長速度が著しく早いためにと考えられる。しか



第3図 共重合ポリエチレンCの球晶 (×400)

第6表 冷却条件と密度

成形温度	冷却温度	徐 冷	100℃	70℃	50℃	20℃
160℃		0.9588	—	0.9510	—	0.9488
190℃		0.9601	0.9536	0.9510	0.9492	0.9488
210℃		0.9606	—	0.9504	—	0.9488

し加熱板間にはさんだまま加熱をとめて自然放冷（冷却速度約30~40℃/h）したものは球晶がやや大きく成長し、さらに同心円状の黒白の層状構造がまったくみられない、したがってこの場合は分子鎖の配列が著しく変化していることがうかがわれる。

第6表はこれら試片の密度測定結果であり、当然のことであるが徐冷されるほど結晶化が進行し、密度の増大がある。このような密度の増加はクリスタリット間の非晶領域で主として起っているため球晶の大きさには特に関連がない。

このような成形条件の異なる試料のヤング率を測定してみるとほとんど結晶化度へのみ関係し、球晶形には見掛け上なんらの関連も見い出せなかった。

さらにこの試片の熱応力き裂を測定した結果を第7表に示したが、この場合も著しく徐冷した場合を除きそう大きな効果はない。すなわち一定の材料においては密度の低くなるような成形条件を選んで、同一ひずみにおける応力を減少するようにしても耐き裂性の著しい改善はない。

ただし著しく徐冷した場合は密度においてフィリップス法のホモポリマ程度であるにもかかわらず顕著な改善がみられる。先にも述べ

冷却温度 成形温度	徐 冷	100℃	70℃	50℃	20℃
160℃					
190℃					
210℃					

第4図 冷却条件による球晶の変化

(×400)

第7表 冷却条件と熱応力き裂 (h)

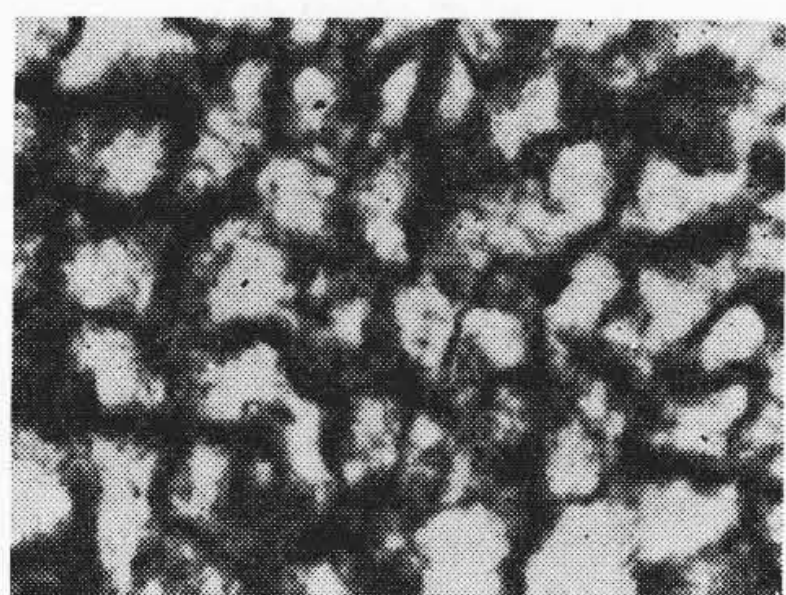
成形温度	冷却温度	徐冷	100°C	70°C	50°C	20°C
160°C	F ₀	240	—	170	—	90
	F ₅₀	500<	—	400	—	270
190°C	F ₀	300	130	150	110	120
	F ₅₀	500<	580	330	180	480
210°C	F ₀	150	—	92	—	120
	F ₅₀	500<	—	240	—	340

たようにこの場合は球晶自体はかなり粗大であるが、偏光顕微鏡でみた時、同心円状の黒白の層状模様がなく、球晶境界も不明瞭になっている。これは球晶内部においてクリスタリットがきわめて緊密に充てんし密度の揺動がなくなり、また球晶界面で相互にクリスタリットがくい込んだ形をとっているためと考えられる。このため熱き裂性が向上するものと思われる。ただし、ごく徐冷するということは工業的に実施困難で実用性はない、しかしこのような処理をコンディショニングによって行えば有効と考えられるので90°C 16時間の加熱処理を行ってみたがき裂発生を始めるのに44時間、50%がき裂を生ずるのに86時間となり、かえって耐き裂性を低下した。これは接触き裂における同じ傾向⁽¹²⁾である。この場合の顕微鏡写真は第5図であるが徐冷の場合に似ている。しかし冷却後再加熱しているので結晶構造は徐冷の場合とは変っているのが当然であろう。ただこのような微細な点は偏光顕微鏡からだけでは解明できないものと考えられる。

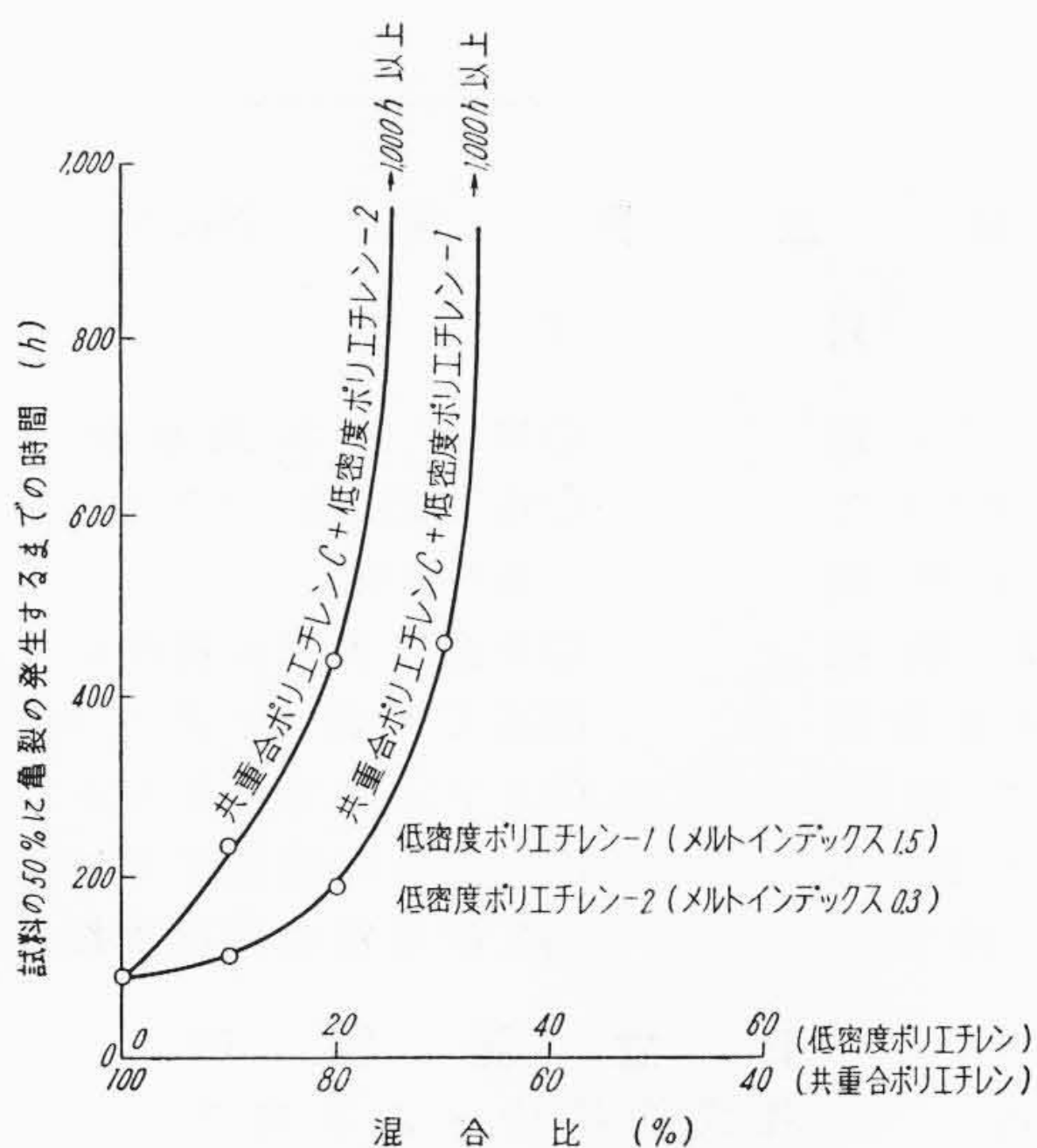
5. 低密度ポリエチレンの混和による耐き裂性の改善

以上述べてきたようにエチレン-ブチレンの共重合物は類似する密度のほかのポリエチレンにかなり近い性質をもっており、高密度になるにしたがって熱応力き裂などの問題が生じてくる。これに対しては分子量のなるべく大きいものを用いるようにしなければならないが、ごくうすい絶縁被覆に用いる時以外はチーグラ法ポリエチレンの場合と同様⁽²⁾低密度ポリエチレンの混和が最もよく第6図のように30%程度ですぐれた効果を示す。しかし第7図にみられるように密度が低下し、強度も減少する。したがって共重合においては諸種の密度のものが調製可能であるので、むしろはじめから熱き裂を生じない程度まで密度を下げて使用するのが得策かも知れない。しかし現在市販品にはないのでこのような混和を行うこともやむを得ないであろう。なおポリイソブチレンの混和も有効であるが、十分な耐き裂性を与える程度に加えたものでは電線のように屈曲するものでは屈曲部が白濁するのであまり適当でない。

さらに応力き裂は架橋処理によって顕著に改善されるが、共重合



第5図 アニールングサンプルの球晶 (×400)



第6図 低密度ポリエチレン混和による耐熱応力き裂性の改善

第8表 灰分

試料	灰分 (%)
フィリップス法 共重合ポリエチレン	A 0.031
	B 0.030
	C 0.031
フィリップス法ポリエチレン (ホモポリマ)	0.028
チーグラ法ポリエチレン	0.032~0.50
高圧法ポリエチレン	0.017~0.02

ポリエチレンは不飽和部分が僅少なためなどにより架橋効率が著しく低下する⁽¹³⁾ので、むしろこのような場合にホモポリマを用いたほうがよい。

6. 残存不純物

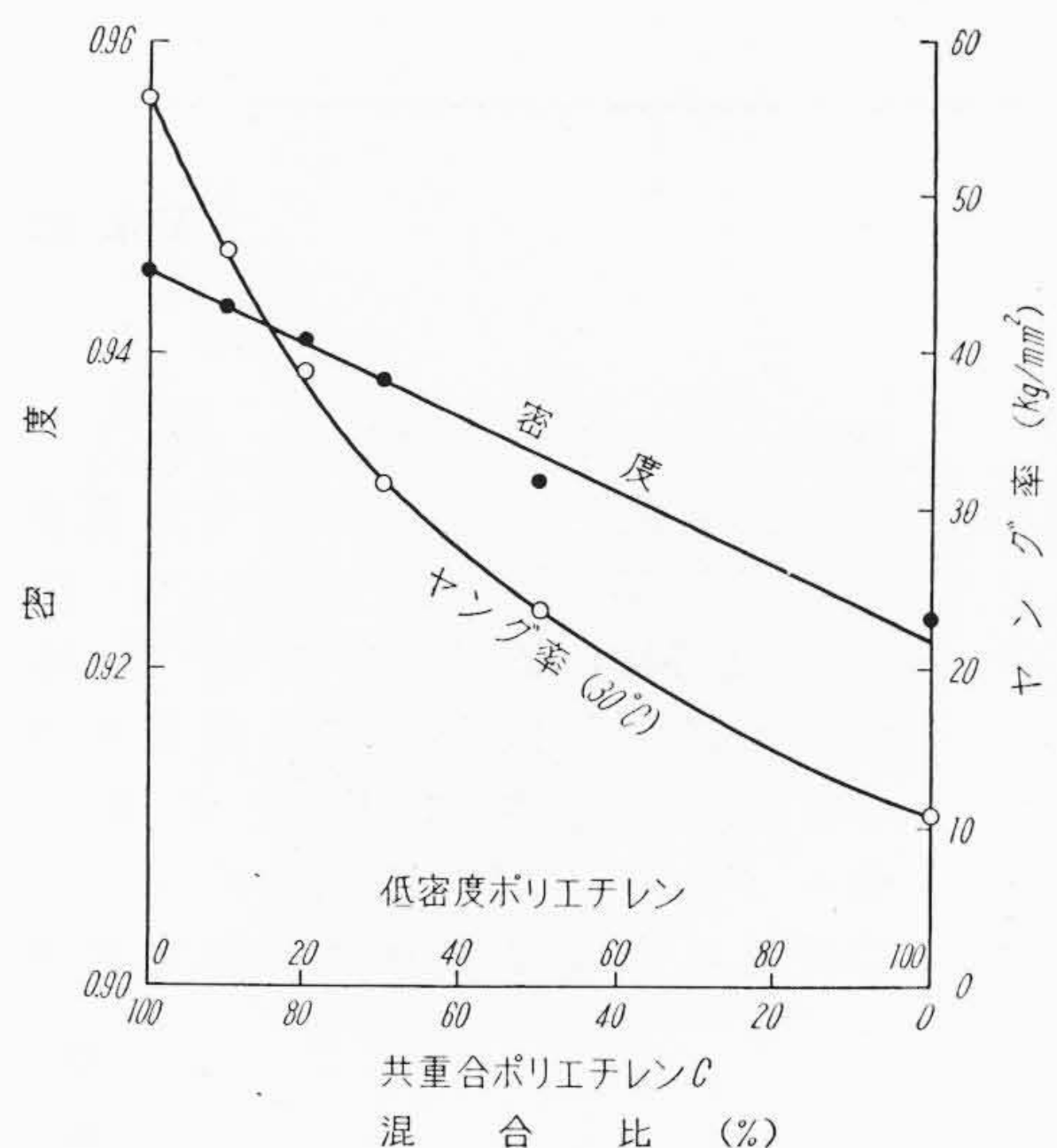
なおフィリップス法やチーグラ法においては触媒除去の不完全なためポリエチレンの灰分が著しく多いことがある。第8表はこの例である。これが樹脂の老化特性や金属に接して使用されるときさびを促進するようなことがある。特に電線ではさびを発生しやすい銅を用いているため不純物の残存を特にきらう。共重合のものにおいてもこれらの点は変りがない。ポリエチレン中にさび止め作用のあるものを加えておくことも有効であるが、樹脂自体の純度の高いものを選ぶようにしないと根本的には解決できない。しかしフィリップス法では、溶媒にほとんど不溶性の状態で触媒を使用しているので重合後の分別が容易で触媒除去はかなりよい。このため前述したとおり共重合ポリエチレンでは誘電正接なども高圧法のものと変りないくらいであるが、さび発生に対しては必ずしも完全とはいえないので十分な注意が必要である。

7. 結 言

以上の結果をまとめると結局次のように結論できる。

1-ブテンとの共重合ポリエチレンは1-ブテンの量にしたがって種々の密度のものが作られるが、その特性は相対する密度のほかの重合法によって得られるポリエチレンと大体類似している。したがって密度の高いものでは熱応力き裂に対する抵抗性が十分でない。成形条件の影響も検討したが顕著に改善することは期待できない。

このような密度の高い共重合ポリエチレンをそのまま使用できるのはうすい絶縁被覆で強度を要求し、しかも温度上昇の少ない通信



第7図 共重合ポリエチレン低密度ポリエチレンの密度とヤング率

ケーブルコアのようなものに限られ、そのほかの場合は低密度ポリエチレンの分子量の高いものを混和したものでないと十分な耐き裂性が得られなかった。

コーモノマの多い中密度のものは熱き裂にも強いが、ただ強度、熱軟化温度など高密度のものより劣ってくるのはやむを得ない。しかし電線に対してはこのような密度の中位のもののほうが広い応用を期待できるようである。

本研究を行うにあたり日立電線株式会社電線工場久本、間瀬両博士のご指導をいただき厚く深謝する。

参 考 文 献

- (1) R. Vernon Jones, P. J. Boeke: Ind. Eng. Chem. 48, 1155 (1956)

- (2) 川和田, 梅井, 吉川: 日立評論 別冊 28 号 75 (昭33)
(3) D. C. Smith: Ind. Eng. Chem. 48, 1161 (1956)
(4) 川和田, 吉川, 鎌田: 日立評論 別冊 21 号 49 (昭32)
(5) A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning: Ind. Eng. Chem. 48, 1152 (1956)
(6) Chem. Eng. News, 37 (35) 38 (1959)
(7) V. I. Lanza, D. B. Herrmann: J. Polym. Sci. 28, 622 (1958)
(8) J. H. Heiss, V. L. Lanza: Wire & Wire Products 33, 1182 (1958)
(9) V. T. Wallder, J. B. De Coste, J. B. Howard: Ind. Eng. Chem. 42, 2320 (1950)
(10) J. L. Matthews: Acta Cryst, 2 85 (1949)
(11) 河合, 前田: 高分子, 7 503 (昭33)
(12) U. Pelagatti Baretta: Mod. Plastics, 36, 140 (June 1959)
(13) 川和田, 常松, 梅井, 吉川: 日立評論投稿中



新 案 の 紹 介



実用新案登録第 493319 号

今 泉 洵

高 周 波 同 軸 コ ー ド

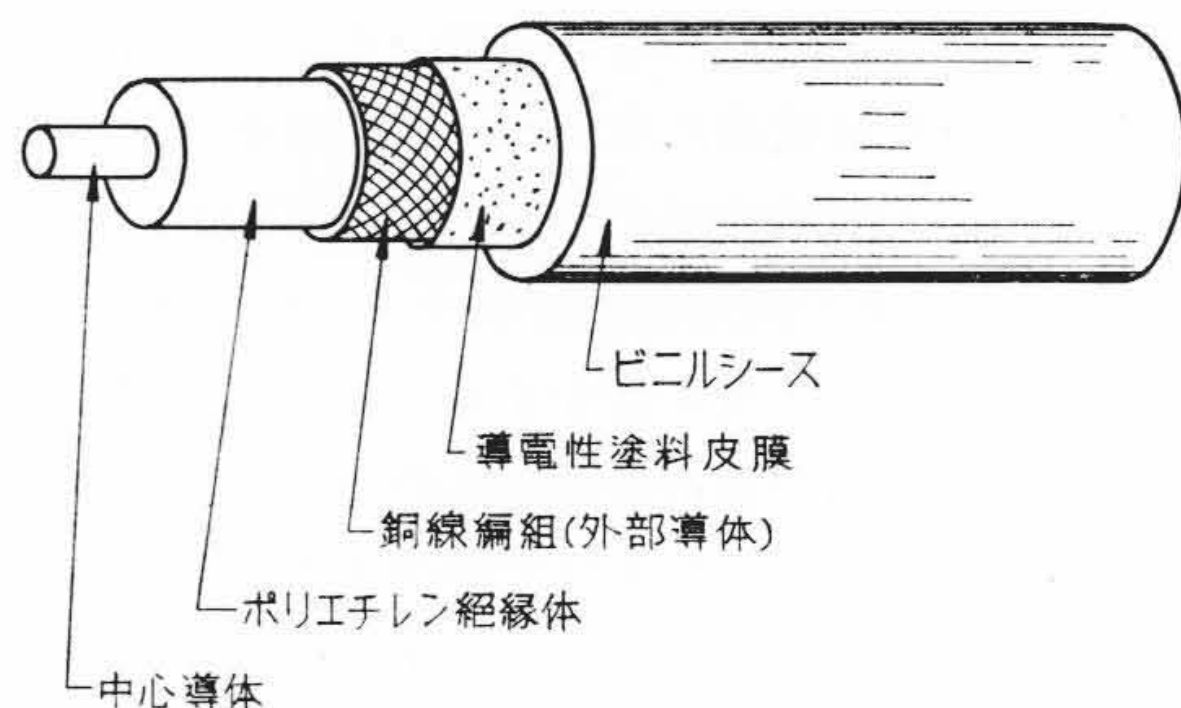
同軸コードにおいて、外部導体として銅線編組を用いたものが使用されるが、しゃへい効果をより十分にするため二重編組とするか、あるいは編組の周上に銅テープを巻いてしゃへい効果を向上させる場合があるが、これらはいずれも高価となり、しかもコードの柔軟性をそこなう難点がある。

この考察は中心導体にポリエチレン絶縁体を施した周上に銅線編組の外部導体を設け、これにクロロスルホン化ポリエチレンを主体とする導電性塗料皮膜を形成したのち、保護用ビニルシースを設

けたものである。

このようにすれば、外部導体としての銅線編組自体は多少のおうとつを生じているが、その周上に塗布した皮膜によって表面はなめらかになっているから、コード全体の柔軟性を失うことなくしゃへい効果を著しく向上させることができる。また導電性塗料皮膜は接着性が良いので簡単な製造工程により廉価に実施できる利点がある。

(斎藤)



Vol. 42 日 立 評 論 No. 5

目 次

- ◎回 転 翼 の 振 動
◎三次巻線付単巻変圧器の負荷損測定について
◎大形熔接構造物の誘導加熱法
◎日立 MPU-2 形常磁性共鳴吸収装置
◎日本炭鉱株式会社三島鉱業所坑底操車装置
◎巻胴の強さに及ぼす真円度の影響
◎エジプト鉄道納ディーゼル動車
◎最近の小容量クロスバ自動交換機の標準化

- ◎高調波水晶振動子を用いた水晶泸波器
◎電子顕微鏡によるケーブル絶縁紙のコロナ放電劣化現象の究明
◎合金工具鋼の靱性に及ぼす熱処理の影響(第2報)
◎高 C ~ 高 Cr ダイス鋼 CRD の窒化について
◎リングポテンシャルの概念と流体力学への応用
◎高温面に接触する液粒の蒸発と燃焼に関する研究
◎工業用電動機発電機の据付けおよび試運転(その2)

発行所 日立評論社
取次店 株式会社オーム社書店