

架橋ポリエチレン電線における架橋反応と特性

Crosslinking Reaction and Properties of Chemical Cured Polyethylene Insulated Wire and Cables

川和田 七郎* Shichirō Kawawata
 常松 甲子郎* Kashirō Tsunematsu
 初谷 莊一** Sōichi Hatsugai
 増岡 信雄** Nobuo Masuoka
 伊勢 明** Akira Ise
 鎌田 長生** Osao Kamata

内 容 梗 概

ポリエチレンは、すぐれた電気絶縁材料であるが、耐熱性その他に欠点があった。これを改善するために化学処理によりポリエチレン分子間に架橋をつくる方法が発達し、これを使用した電線が実用されるようになった。

この報告では、これらの化学処理時におけるポリエチレンの架橋反応を考察するとともに、電線の特性について検討した結果を述べた。

架橋ポリエチレン電線は熱変形に強く、また耐熱老化性もよい。電気特性もすぐれ、しかも高い温度まで安定である。このため連続使用許容温度は80~105°C、短絡時の導体最高温度を170~230°Cにとることができる。と考える。

また耐ストレス、クラッキング性、耐薬品性もよく、今後制御ケーブル、電力ケーブル、配電線、機器用電線あるいは化学工場用電線など、かなり広い分野に使用されるものと考えられる。

ただしゴムケーブルのような高可とう性ではない。

1. 緒 言

ポリエチレンは、すぐれた電気絶縁材料であり、電線工業においても通信ケーブル、制御ケーブル、電力ケーブルそのほかに多量使用されている。しかし約100°C近辺で熔融軟化するためにほかの短絡事故などによって過電流が流れたり、周囲温度が上がったりした場合、使用に耐えなくなるという欠点があり、応用分野の制限を受けることがあった。

ところがポリエチレンの分子間に化学結合による架橋を行って三次元網目構造にすると、これらの欠点が改善される。

このような架橋は放射線照射⁽¹⁾によっても行えるが、現在最も経済的、工業的処理法と考えられるのは有機過酸化物を架橋剤として加えておいて加熱反応させる方法である⁽²⁾⁽³⁾。

元来ポリエチレンはいろいろの充てん剤を多量に加えるともろくなってあまり価値のないものになってしまうが、このような架橋化を行えば、もろくなることが防がれ、かえって充てん剤を加えて機械的強度を増すこともできる⁽³⁾。

われわれはこの化学架橋ポリエチレンに注目し、研究してきたがここではポリエチレンの架橋反応および架橋ポリエチレン電線の特性に関し考察した結果を述べる。

2. ポリエチレンの化学架橋

ポリエチレンは不飽和が著しく少なく、炭素原子1,000に対し1内外を含むにすぎない⁽⁴⁾。したがってゴムにおけるような加硫剤による架橋化は困難である。

このために主として過酸化物による架橋がかなり以前から検討されてきた⁽⁵⁾。しかしこれが実用できるほどになったのは近年で、ジ α キユミルパーオキサイドあるいはビス(tert-ブチルパーオキシ)ジメチルヘキサンなどのすぐれた過酸化物が工業的に利用できるようになってからである⁽²⁾⁽⁶⁾。

われわれはこれらの過酸化物を用いた場合の架橋反応についても検討してきたが、ジ α キユミルパーオキサイドにおける結果を示すと次のようである。

2.1 架橋効率

ポリエチレンにジ α キユミルパーオキサイドを4PHR (PHRはレジン100部に対する量)まで種々の濃度で加える。これは125°C以下の温度の小形オープンロールで行った。次にこれを160~190°Cの範囲において時間を変えてキュアし、ゲル分率および容積膨潤比さらに架橋数を求めた。ゲル分率および容積膨潤比の測定ならびに架橋数の算出⁽⁷⁾は次のようにした。

キュアした試料から約0.3gの試験片をとり正確に重量 W_0 をはかる。これを黄銅金網に包んで110°Cの恒温に保ったキシレン中に浸漬して、8時間ごとにキシレンを取替え3回抽出した。抽出後試験片をとり出しかるく濾紙でふいて秤量瓶におさめて膨潤ゲルの重量 W_s をはかった。次にこれを80°Cで8時間真空乾燥し、重量をはかってゲル量 W_1 を求めた。

$$\text{ゲル分率 } g = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{容積膨潤比 } Q_v = 1 + \frac{\rho_1}{\rho_0} \left(\frac{W_s}{W_1} - 1 \right) = \frac{1}{v_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし ρ_0, ρ_1 : 110°Cにおけるキシレンおよびゲルの密度
 v_2 : 膨潤試料中のポリマの容積分率

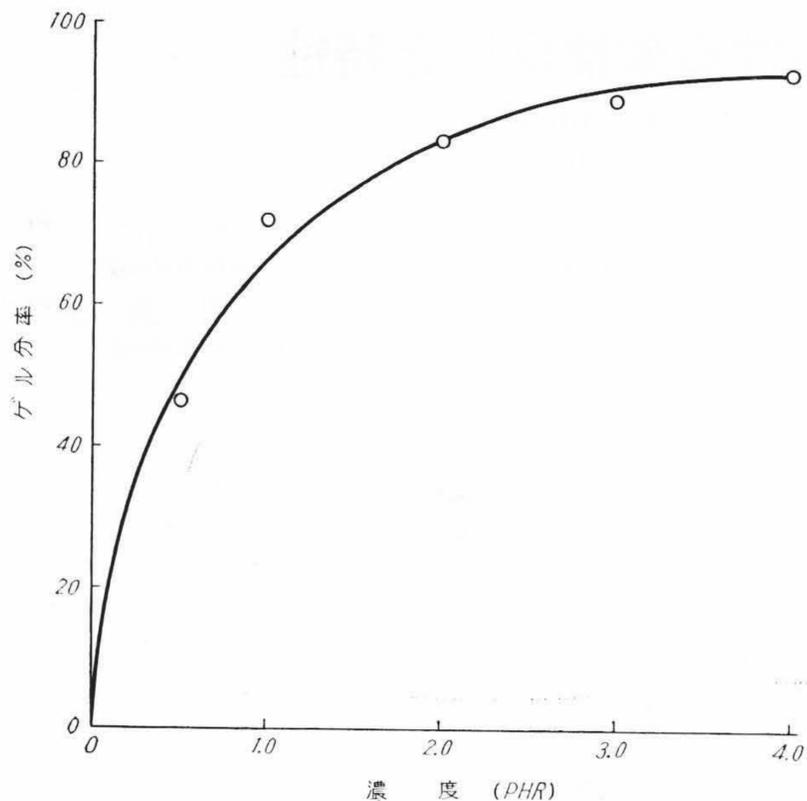
$$\text{架橋数 } C = \frac{1}{2} \left\{ \frac{v_2 - \mu v_2^2 + l_n(1-v_2)}{-\rho_1 V_0 (v_2^{1/3} - v_2/2)} \right\} + 2/M \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし V_0 : 溶媒の分子容
 μ : ポリマと溶媒の相互作用係数、ここでは0.33⁽⁸⁾
 M : 架橋前のポリエチレンの平均分子量、ここで使用したものは 3.6×10^4

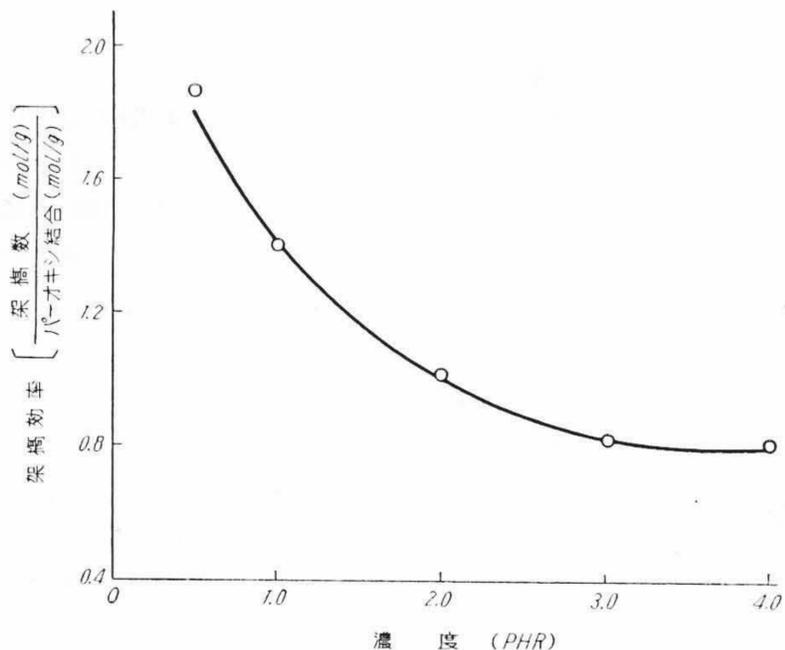
その結果当然のことながら温度が高いほど反応は迅速に進むが、反応の完結した状態ではキュア温度にあまり関係なくほぼ一定のゲル分率に近づく。このゲル分率の平衡値を過酸化物濃度に対して図示すると第1図のようになる。ゲル分率は濃度増加にもなって大きくなるが、大体3PHRでほぼ極限に達し、この場合のゲル分率は90%をこえる。

またこの場合の架橋効率はポリエチレン1g中に含まれる過酸化物のパーオキシ結合mol数に対する架橋数(mol/g)の比、すなわち(4)式で表わせる。

* 日立電線株式会社電線工場
 ** 日立電線株式会社日高工場



第1図 過酸化剤濃度とゲル分率の関係



第2図 過酸化剤濃度と架橋効率

$$\text{架橋効率 } G = \frac{\text{架橋数 } C \text{ (mol/g)}}{\text{パーオキシ結合 } O \text{ (mol/g)}} \dots\dots (4)$$

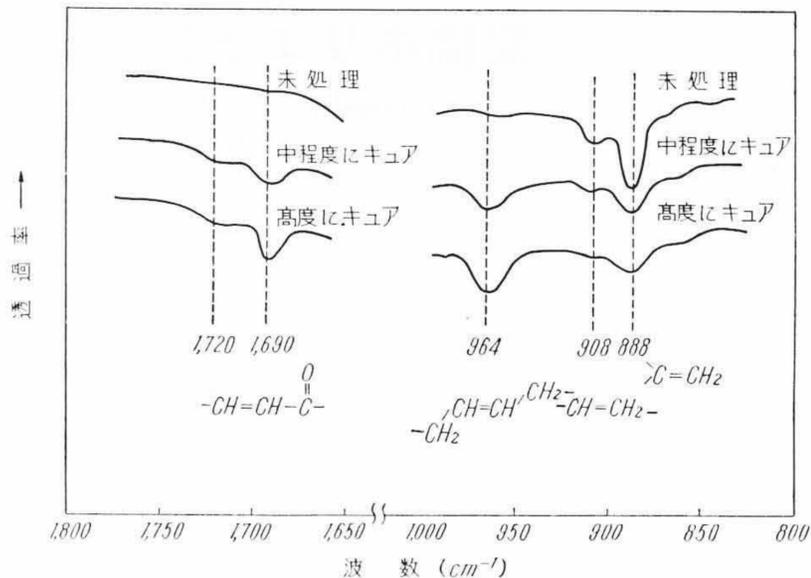
各濃度のもとでキュア条件を変えて得られたゲル分率が平衡に達した時の架橋効率を求め、過酸化剤濃度に対して図示すると第2図のようになる。もちろんこの架橋効率算出に用いた架橋数は厳密なものではないので、この架橋効率の信頼性も低いですが、反応機構を考える上に参考になろう。

架橋効率は過酸化剤濃度が増加すると低下するが大体1に近い。すなわちパーオキシ結合一つから架橋がほぼ一つできるわけである。

2.2 赤外吸収スペクトルの変化

またジ α キユミルパーオキシドにより中位あるいは高度にキュアしたポリエチレンと未処理のものについて過酸化剤の分解残留物を除くため十分エーテル抽出し、真空乾燥してから赤外吸収スペクトルをとった。キュアにより変化した部分のスペクトルを第3図に示す。

高压法により作られた低密度ポリエチレン中の不飽和はこの図にみられるようにビニリデン形とビニル形のものわずかに存在し、ほとんどトランスビニレン形のものはない。しかしこれを過酸化剤で架橋するとトランスビニレン形の不飽和を生成し、ビニリデン不



第3図 架橋による赤外スペクトルの変化

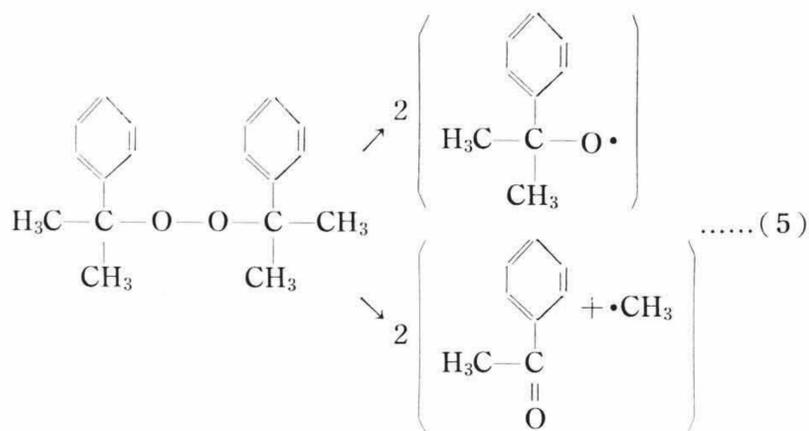
飽和を減少する。ビニル基はあまり変らない。

なお $1,690 \text{ cm}^{-1}$ に α, β 不飽和のケトンに基づくと考えられる吸収が見られる。これは照射架橋の場合微少酸化するような条件下においても認められないので、過酸化剤架橋の場合にはポリマの不飽和結合に隣接する炭素原子にフリーラジカルが生じたことを示しているものと考えられる。

2.3 架橋反応機構

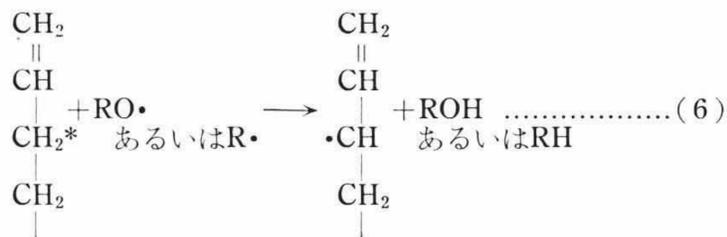
これらの結果を参考にポリエチレンの過酸化剤による反応機構を考えてみる。

E. M. Dannenberg 氏ら⁽³⁾ はジ α キユミルパーオキシドを鉱油中で分解し、その生成物がフェニルメチルカービノール、アセトフェノン、メタンなどであることを明らかにしているが、これからこの過酸化剤は次のような分解をすることが考えられ、いずれも1 mol のキユミルパーオキシドから2 mol のフリーラジカルを生成すると考えられる。



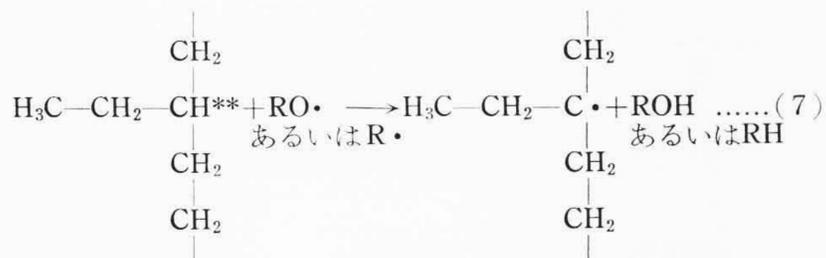
次にこのオキシラジカル (RO \cdot とする) あるいはそのほかのフリーラジカル (R \cdot とする) はポリマの水素を引抜いてポリマラジカルをつくる。

ところでポリエチレンに存在する引抜かれやすい水素はまず二重結合に隣接する、いわゆるアリール性水素(次式*点)である。

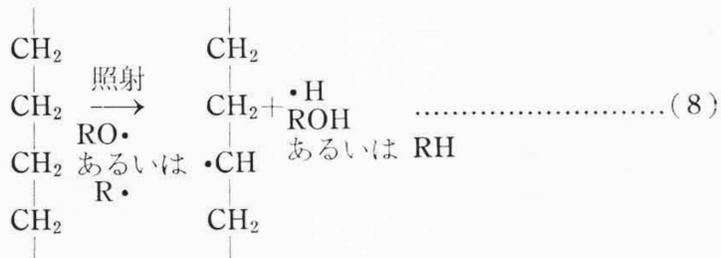


この反応は赤外吸収スペクトルの結果からも推定できる。

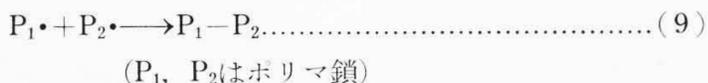
またポリエチレン、特に低密度ポリエチレンにはかなりの分岐がある。この分岐したところの炭素に結合する水素(**点)は第3級水素であり、これも引抜かれやすい。



ポリエチレンを照射した場合には次のような反応も考えられているが、過酸化物キュアの場合にもある程度起るものと思われる。



これらの(6)~(8)の反応によって生成したポリマラジカル同志が近接し、再結合すると架橋する。

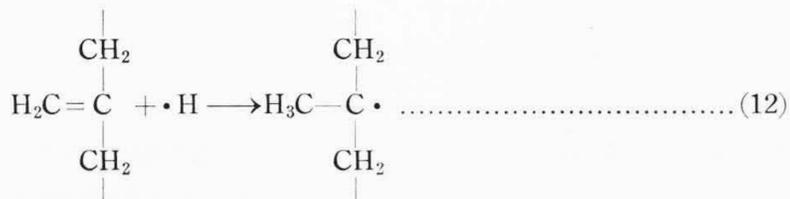
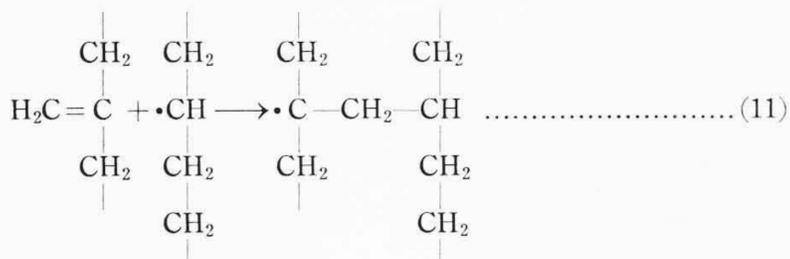


赤外吸収スペクトルにおいてトランスビニレンの増加も認められたが、これは(8)で生成したポリマラジカルの一部から生じたものであろう。

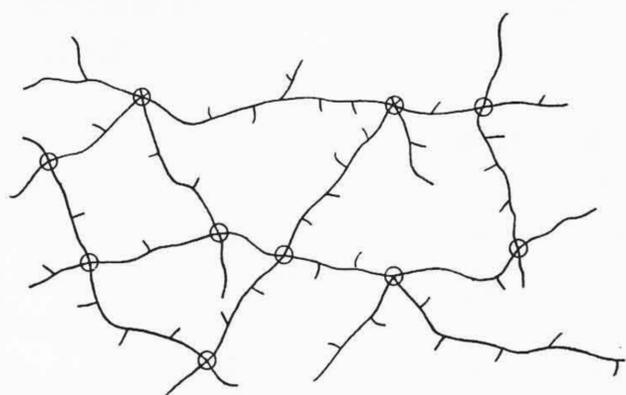


しかしトランスビニレンの生成は照射の場合に比べるとはるかに少ない⁽¹⁾⁽⁹⁾。

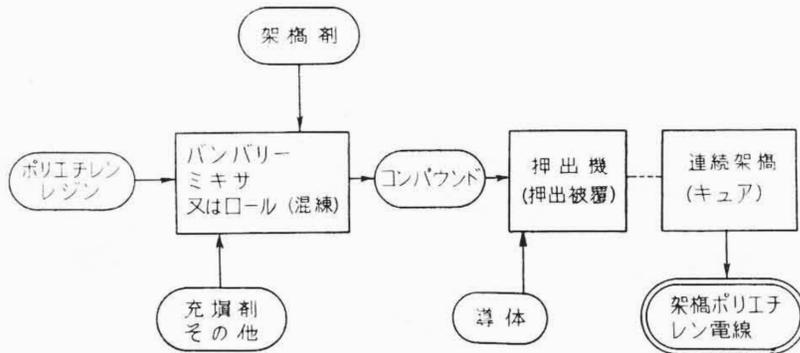
一方ビニリデン不飽和はわずかに減少しているが、これは次のように説明できる。



これらの反応は複合しておこり、架橋ポリエチレンの構造は第4図のような三次元の網目構造となる。



線はポリエチレンの分子鎖 ⊗ は架橋
第4図 架橋ポリエチレンの網目構造



第5図 架橋ポリエチレン電線の製造過程

3. 架橋ポリエチレン電線の製造

架橋ポリエチレン電線はこのような三次元網目構造をもったポリエチレンを被覆した電線であり、第5図の工程によって製造される。すなわち有機過酸化物の架橋剤をそのほかの配合剤とともにバンバリーミキサあるいはオープンロールなどによりポリエチレンレジン中によく混入分散させる。このコンパウンドを押出機により導体上に被覆し、さらに連続架橋装置を用いてキュアし、反応を完結させると架橋ポリエチレン電線ができる。

4. 架橋ポリエチレン電線の特性

このようにして作られた架橋ポリエチレン電線には多くの特長がみられる。これをほかのゴムあるいはプラスチック電線と比較しながら検討する。

なおここに用いたものはすべて代表的なもので処方によって広範に特性の変化してくる場合のあることはもちろんである。

架橋ポリエチレンについては充てん剤を含まないものと加えてある二つの処方^{(10)~(13)}のものを選んである。

4.1 耐熱性と機械的強度

すでに述べたように架橋ポリエチレンはポリエチレン分子間に共有結合による架橋を行い、網目構造をもつようにしたもので、これは加硫ゴムの場合とよく似ている。したがって結晶の完全に消失する融点以上の温度においてはゴムとかなり類似した物理的挙動を示す。

まず熱可塑性でなくなり負荷変形の著しく減少することがみられる。第1表は厚さ2mm、幅10mmの試験片を130°Cに保っておいて、これに5mmφのガラス棒をのせて1kgの荷重を加え、30分後の変形率および荷重を取り去ったあとの永久変形率を示したものである。

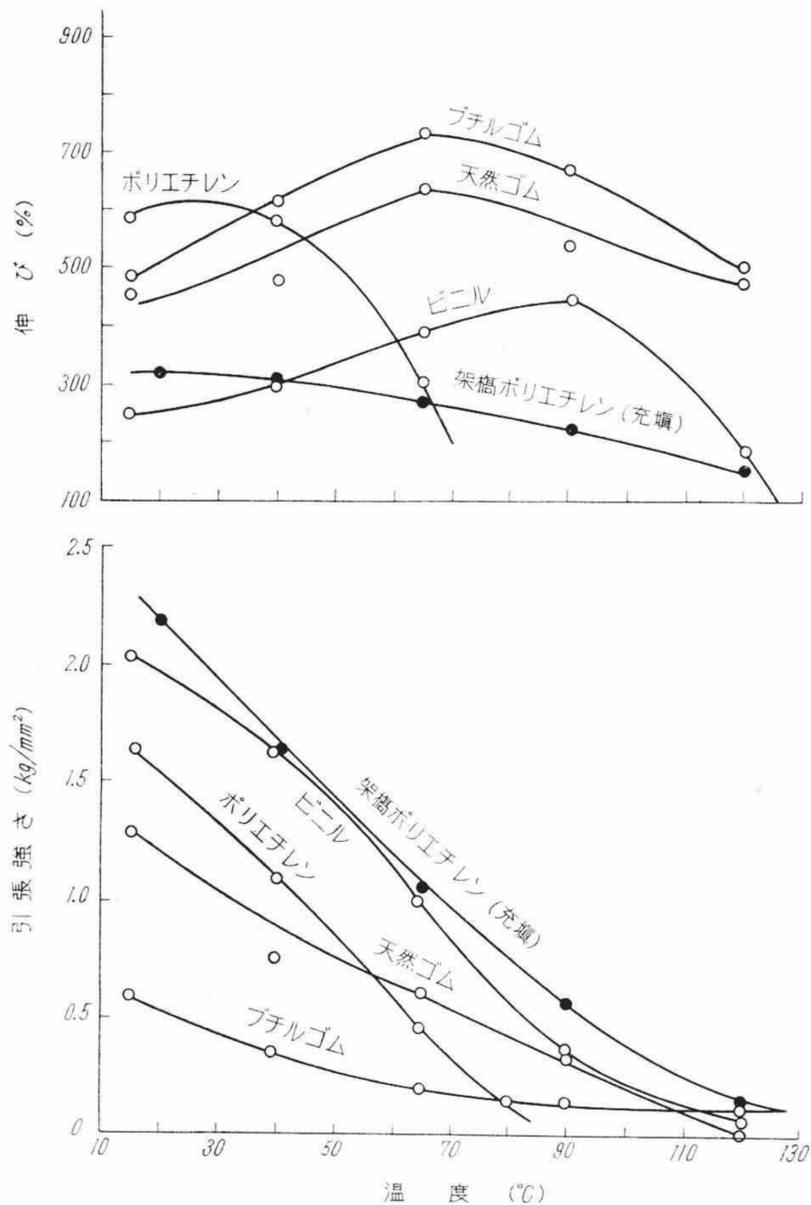
このような条件では一般の電気用ポリエチレンは熔融して、100%変形してしまう。しかし架橋したものは顕著に改善され、しかもこの変形は負荷を除くと原形にもどる、いわゆる弾性変形が主で、ゴムと同じように永久変形が少ない。このような加熱負荷変形は架橋度あるいは充てん剤などによって変わってくることはもちろんである。

また温度を変えて引張特性を引張速度100mm/minで測定した結果を第6図に示す。この場合も架橋することによって特に高温の強度が改善されており、また加硫ゴムを対照に見ても架橋ポリエチレ

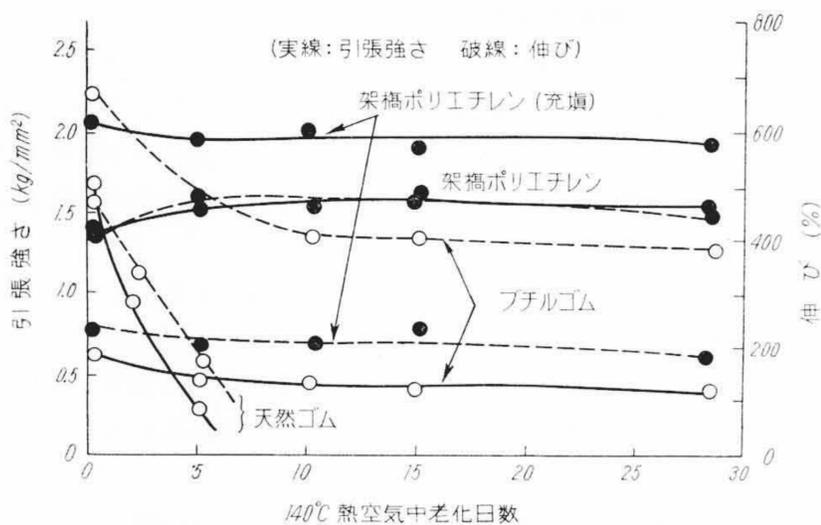
第1表 加熱負荷変形 (130°C)

試料	変形率* (%)	永久変形率** (%)
架橋ポリエチレン	34.3	2.7
架橋ポリエチレン(充てん)	22.8	3.0
ポリエチレン	100	—
ビニル	48.3	22.4
ブチルゴム	30.8	10.5
ネオプレン	32.4	8.7
天然ゴム	25.9	4.9

* 1kg 負荷 30 min 後
** 負荷を除いて30 min 後



第6図 引張特性の温度による変化



第7図 耐老化性比較

ンの強度は大きい部類にはいる。

架橋ポリエチレンの結晶の融点は架橋しない場合よりもわずかに低下するが、大体100°Cである。この温度以上では結晶による分子鎖の拘束はなくなるが、架橋によりかなりの強度を特に充てん剤を含むとき保っている。われわれの行ってきた実験の範囲でも130°Cで0.5 kg/mm²をこえる強度のものを得ている。

このように耐熱性をきめる要素の一つである高温における機械的強度はすぐれているが、さらに耐熱老化性もよい。

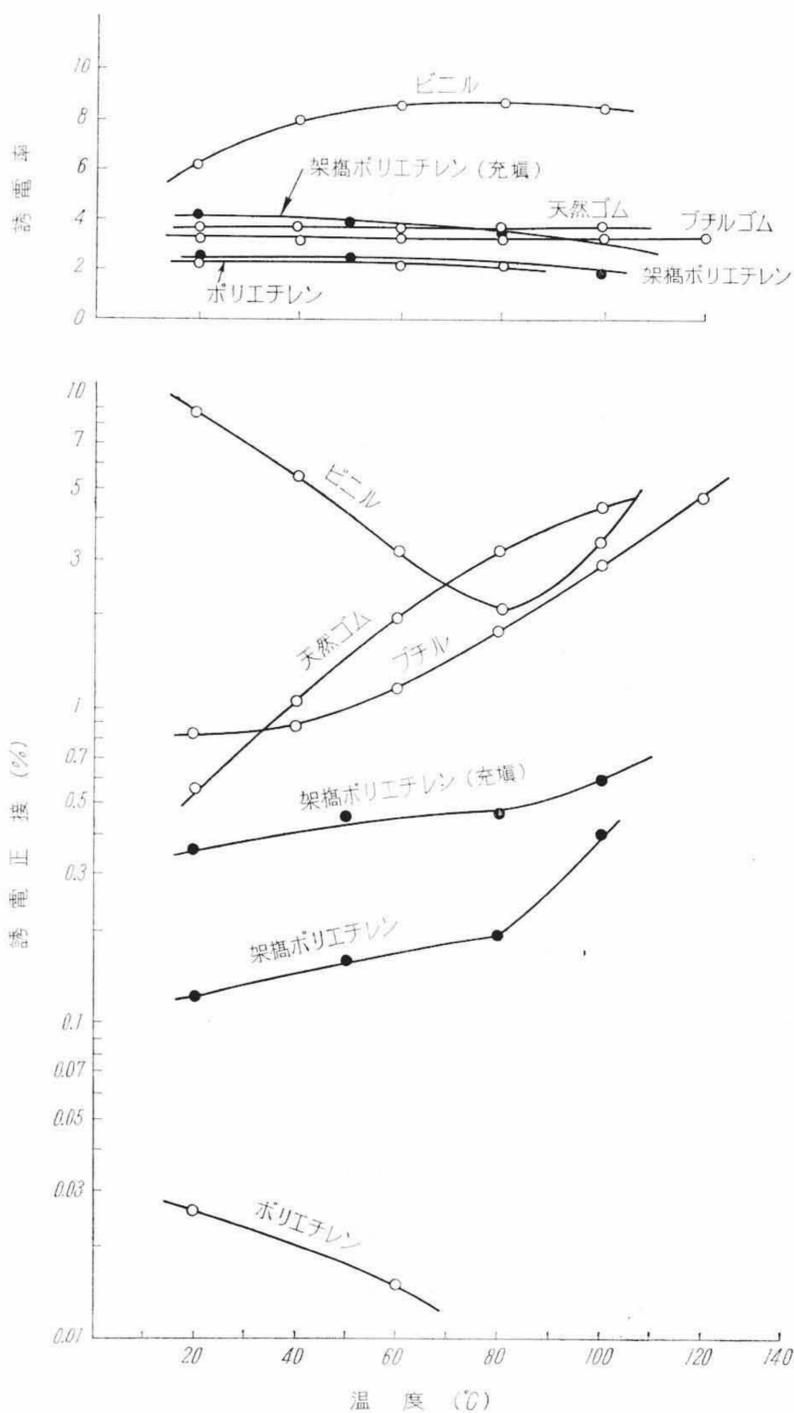
ポリエチレンは本質的に熱酸化をおこしやすいアリアル性水素あるいは第3級水素が比較的少ない。このために強力な劣化防止剤を少量加えただけで第7図のように140°C 1カ月の老化においてもほとんど劣化しないといった高度の耐熱劣化性がみられる。

以上は主として高温の特性であるが、実際に電線を使用するような範囲の温度でも第6図の引張特性からもわかるようによい。

第2表 耐磨耗性の比較

試料	摩耗量 (減少厚/500回)
架橋ポリエチレン電線	0.9
架橋ポリエチレン(充てん)電線	1.7
ネオプレン電線	5.4
ブチルゴム電線	130回で3.7以上

(使用電線は外径9~14mm 高压引下線)



第8図 各種材料の誘電特性

第2表はJIS. C 3004に準じて電線の1端に荷重5 kgをつけ、規定のと石にかけてそれを回転させ、500回転後における減少厚さを測定した結果であるが、架橋ポリエチレン電線はほかの電線より格段に良好である。

なおぜい化温度は充てん剤を極度に多量含む場合やや悪くなるが、ここで用いた程度のものは-60°C以下で実用上全く問題ない。

4.2 電気的特性

次にこの電気的特性について検討してみる。

化学架橋ポリエチレンではその分解残留物がどうしてもわずかに残る。これは2項に述べたようにフェニルメチルカービノール、アセトフェノン、メタンなどの揮発性成分が主体⁽³⁾で、処理中にかなり揮散するが完全ではない。このために第8図にみられるように充てん剤を含まない場合でも一般の電気用ポリエチレンに比べわずかに劣る。しかしほかの材料に比べて損失の少ない材料といえよう。

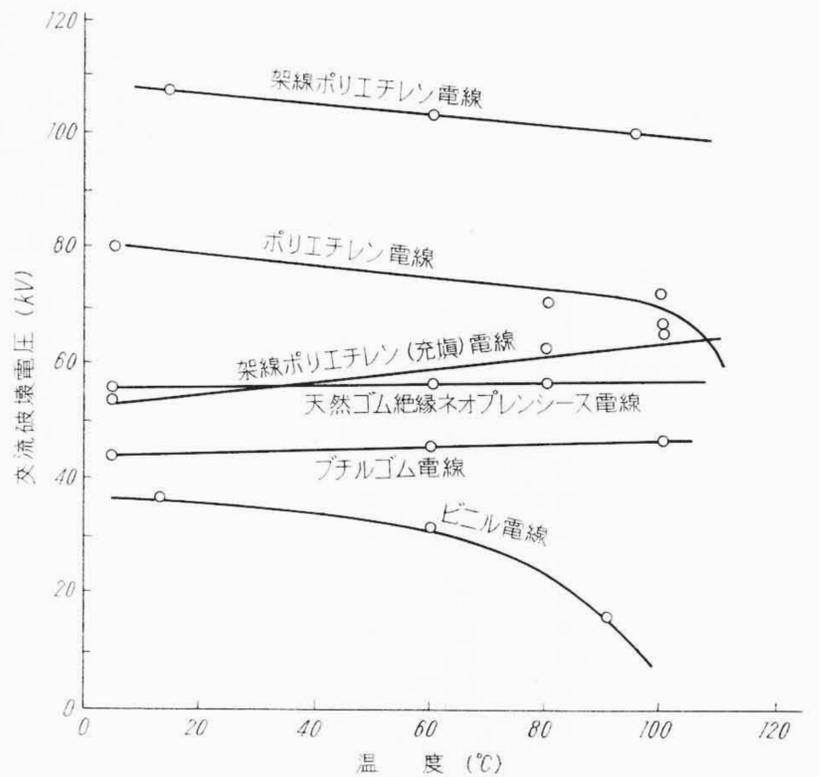
また充てん剤を含む場合はその配合によって変わってくるが、十分

第3表 体積抵抗率と破壊電圧

特性 温度 (°C)	体積抵抗率 (Ω-cm)						短時間 破壊電圧 (kV/mm ²)
	20	40	60	80	100	120	
架橋ポリエチレン	10 ¹⁵ <	—	10 ¹⁵ <	—	10 ¹⁵ <	—	50
架橋ポリエチレン (充てん)	10 ¹⁵ <	—	10 ¹⁵ <	—	10 ¹⁵ <	—	38
ポリエチレン	10 ¹⁵ <	—	10 ¹⁵ <	—	10 ¹⁵ <	—	51
ビニル	10 ¹⁵ <	1.8×10 ¹⁴	1.9×10 ¹³	1.4×10 ¹²	2.6×10 ¹¹	—	—
ブチルゴム	10 ¹⁵ <	10 ¹⁵ <	1.1×10 ¹⁵	2.3×10 ¹⁴	4.5×10 ¹²	1.9×10 ¹²	28
天然ゴム	10 ¹⁵ <	1.6×10 ¹⁵	2.8×10 ¹⁴	2.1×10 ¹³	1.3×10 ¹²	—	27

第4表 供試電線の構造

材 料	導 体			絶縁厚 (mm)	シース厚 (mm)	仕上外径 (mm)
	公称 断面積 (mm ²)	構 成 (本/mm)	外 径 (mm)			
架橋ポリエチレン	5.5	7/1.0	3.0	3.0	—	9.0
架橋ポリエチレン(充てん)	5.5	7/1.0	3.0	3.0	—	9.0
ポリエチレン	5.5	7/1.0	3.0	3.0	—	9.0
ブチルゴム	5.5	7/1.0	3.0	3.5	—	10.0
天然ゴム絶縁ネオプレンシース	5.5	7/1.0	3.0	3.5	1.0	10.0
ビニル	5.5	7/1.0	3.0	1.2	—	5.4



第9図 各種電線の破壊電圧温度特性

な考慮を払えば加硫ゴム程度あるいはそれよりすぐれたものを得ることも容易である。

絶縁抵抗についても充てん剤の著しく多いものを別として、ここで用いた程度のもは第3表のように非常にすぐれている。

同表にはシート状試験片について500 V/sの電圧上昇速度で測定した短時間破壊電圧を示したが、充てん剤を含まなければ架橋しないものとほぼ同じである。しかし充てん剤を加えらるとかなり低下してくる。

なお実際に連続架橋装置を用いてキュアした場合には架橋ポリエチレンのほうがかなりよくなる。

第9図は第4表の構造の電線について測定した結果である。この破壊電圧の温度特性は実験した100°Cまでの範囲でかなり安定である。

一方インパルス破壊強度を8 mm²の導体上に1.0 mm厚さの絶縁を施した電線について測定した結果、架橋前 G_{max} 106 kV/mm, G_{mean} 80 kV/mm であるのに対して架橋したものは G_{max} 151 kV/mm, G_{mean} 128 kV/mm となり、連続架橋装置を用いてキュアしたものはかなりの改善が認められる。

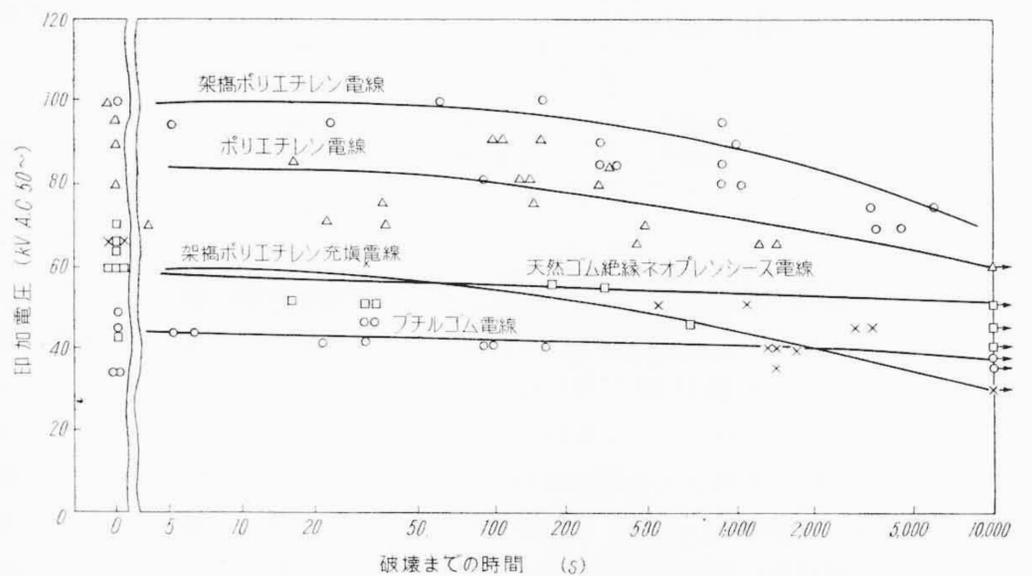
第10図は第4表と同様な電線について長時間破壊電圧特性を測定した結果である。測定は試料電線を水中に入れ、一定電圧を印加し、破壊するまでの時間を求めた。

この結果から架橋ポリエチレン電線の長時間耐電圧は一般の電気用ポリエチレンを用いた電線と同様な傾向の時間特性をもっていることがわかる。これは化学架橋処理がポリエチレン分子鎖の主構造をたいして変えていないので当然であろう。

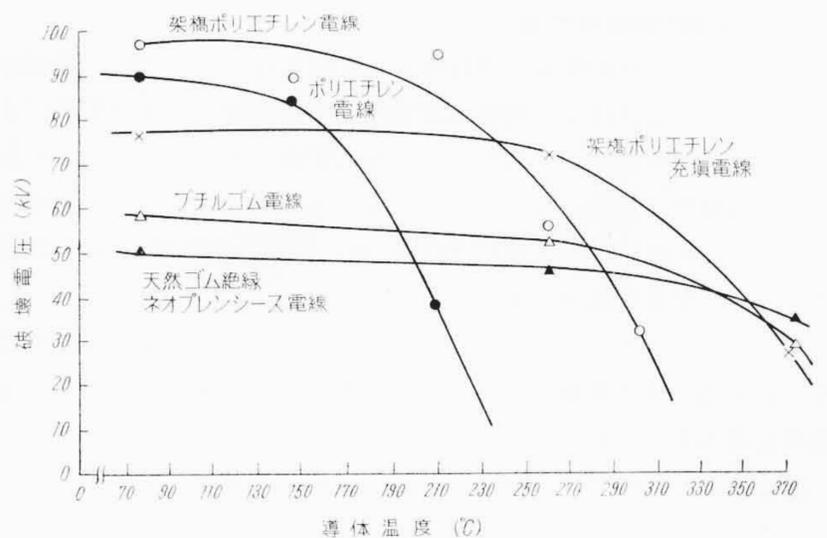
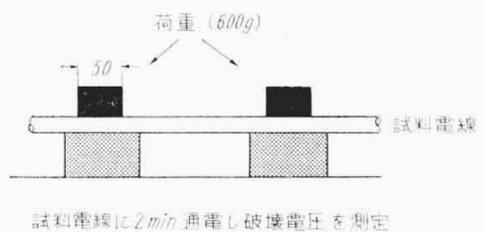
なお以上の機械的、電気的特性あるいは耐熱老化性などから、この架橋ポリエチレン電線の連続使用可能温度はかなり高く、ポリエチレン電線の75°C、耐熱ビニル線の105°C、ブチルゴム電線の80°Cなどと比較して、十分な安全性を考慮しても、充てん剤のないもので80°C近辺、充てん剤を加えたものでは105°C程度までとることができるのではないかと考えている。

短絡時の温度上昇の許容限度についてはさらに詳細な実験を行わなければならないが、次の実験から大略を知ることができる。

すなわち試料電線2.5 mを第11図の上段に示した略図のように



第10図 各種電線の長時間破壊電圧



第11図 各種電線の過電流特性試験

第5表 耐薬品性の比較
(50°C 40日浸漬後の重量変化)

浸漬液	架橋ポリエチレン	架橋ポリエチレン(充てん)	ポリエチレン	塩化ビニル	ブチルゴム	ネオプレン
濃硝酸	4.5	3.0	5.7	26.3	2~3日以内に完全分解	
10%硝酸	-1.0	-1.0	1.2	23.5	2~3日以内に完全分解	
濃硫酸	0.2	0.1	0.5	-2.0	2~3日以内に完全分解	
10%硫酸	-1.0	-1.0	0.2	0.3	7.2	5.2
濃塩酸	-0.6	0.0	1.2	37.5	30.8	-50.2
10%アンモニア水	0.2	0.1	0.6	5.8	17.2	14.6
40%水酸化ナトリウム	-0.1	-0.2	0.8	-4.2	5.9	0.1
3%塩化ナトリウム	-0.7	-0.8	0.5	0.6	0.6	4.3
水	-0.4	-0.9	1.0	1.9	1.5	13.5
ベンゼン	47.1	35.2	35.4	1.3	142	—
トルエン	83.9	49.4	49.7	17.4	161	—
石油ベンゼン	53.3	41.3	37.3	-12.5	74.5	—
エチルアルコール	1.1	-0.9	0.5	1.4	-11.3	—
アセトン	0.1	0.0	1.4	63.8	2.3	—
シクロヘキササン	224	167	99.7	-10.2	125	—
四塩化炭素	545	268	214	9.8	35.6	—
トランス油	50.4	37.9	42.5	-6.2	97.7	—
トリクレゾール	1.5	1.1	3.0	2.3	32.5	—

(数値は%)

第6表 耐ストレスクラッキング性

ゲル分率	架橋数 (mol/g)	ストレスクラッキング性	
		F ₀ (h)	F ₅₀ (h)
0	—	0.3	0.9
48	3.3×10 ⁻⁵	>1,500	—
93	1.2×10 ⁻⁴	>1,500	—

台上におき、幅50mmの600g荷重をかけ、2分間通電した後、荷重を取り去り、水中で短時間破壊電圧を測定した。この値を導体温度に対して図示すると第11図が得られる。

現在遮断時間1~2秒に対して短絡時導体最高温度をポリエチレン電線では120°C、天然ゴムの電線は170°C、ブチルゴムを用いた電線では230°Cと決めているが、この結果から架橋ポリエチレン電線では充てん剤のないものでほぼ天然ゴムと同程度の170°C、充てん剤を含むものではブチルゴムと同様230°C程度に最高温度をとれるのではないかと考えている。

また高圧引下線やネオン電線では海岸の塩害を受ける地区で使用するとき、表面抵抗を低下し、クラッキング劣化⁽¹⁴⁾の現象を示し、使用に耐えなくなることがしばしばある。

架橋ポリエチレン電線ではこのような心配がなく、この方面への活用は特に期待できるものと考えられる。

さらに高電圧下では周囲ふん囲気中にオゾンが発生するが、この架橋ポリエチレンはほとんど不飽和結合を含まないのでオゾンき裂の心配がない。

4.3 化学的特性その他

ポリエチレンは耐薬品性の材料として扱われている⁽¹⁵⁾。架橋ポリエチレンでもほぼこの特性は変りない。ただ耐溶媒性は架橋によりやや結晶性を減少するため、わずかに膨潤しやすくなることもあるが、高温では架橋しないものが完全に溶解する場合でも、溶けてしまうことがない。第5表に50°Cにおいて種々の薬品に40日間浸漬した後の重量変化を示す。

さらにポリエチレンはストレスを受けた状態で活性成分に触れたとき裂を発生する現象を示すが⁽¹⁶⁾、架橋すると低架橋度の場合でも顕著な改善がみられる。

第6表はベル法⁽¹⁷⁾で80°Cにおいて試験した結果であるが、ゲル

分率48%程度のもので1,500時間後も全くき裂が出ていない。一般にこの耐き裂性に対しては特に分子量の影響が大きいのであるが、架橋によってこれが巨大化するので著しい改善を示すのであろう。

なお耐候性の点では一般のポリエチレンと同様であり、黒以外の色で長期の屋外寿命を期待することは無理である。しかしカーボンブラックを加えて紫外線的作用を遮断したものは半恒久的な使用に耐えるようになる。

5. 架橋ポリエチレン電線の特長

このように架橋ポリエチレン電線は種々の特長をそなえている。これを要約すると次のとおりである。

- (1) 熱軟化温度が高く、また加熱負荷変形が小さい。しかもこの変形は主として弾性変形である。
- (2) 高温における強度が大きい。
- (3) 耐熱老化性がよい。
- (4) 誘電特性、絶縁抵抗にすぐれ、破壊電圧が高い。
- (5) 連続使用許容温度を80~105°C、短絡時の導体最高温度を170~230°Cにとれる。したがって電流容量が大きい。
- (6) ストレス、クラッキングに強い。
- (7) 耐薬品、耐溶媒性がよく、諸種のふん囲気中において安全に使用できる。

6. 結 言

以上架橋ポリエチレンの架橋反応、電線の特長などについて検討してきたが、この電線はもちろんゴムケーブルのような高可とう性はない。

しかしこの架橋処理を行っても電線自体の価格はポリエチレン電線より著しく高くなるということがないので、今後制御ケーブル、電力ケーブル、配電線、高圧引下線、機器用電線、化学工場用電線などかなり広い分野に使用されるようになるものと考えられる。

この研究に当りご指導を賜わった日立電線株式会社山野井副工場長、久本、間瀬部長、吉川、松谷、山田、鈴木、庄司課長、ご協力、ご援助をいただいた依田、相田、佐藤志、榎村、高橋、加藤、杉本の諸氏に深謝申し上げる。

参 考 文 献

- (1) 川松、前田、中田、三浦：日立評論(別冊)313(昭34)
川和田、常松、梅井、吉川：日立評論41,1645(昭34)
- (2) G. E. 日本特許 247,952(昭33)
- (3) E. M. Dannenberg, M. E. Jordan, H. M. Cole: J. Polym. Sci., 31, 127 (1958)
- (4) P. A. V. Raff, J. B. Allison: "Polyethylene" 210 (1956)
- (5) Brit. Pat. 659,958 (1951)
- (6) Vanderbilt News: 25, (4) (1959)
- (7) P. J. Flory, J. Rehner: J. Chem. Phys., 11, 521 (1943)
- (8) L. H. Tung: J. Polym. Sci., 8, 353 (1952)
- (9) M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose: J. Am. Chem. Soc., 76, 4304 (1954)
- (10) B. B. S. T. Boonstra, A. C. Bluestein: New Jerseyにおける Wire and Cable Symposium の報告 (Dec. 1958)
- (11) A. R. Lee, J. E. Vestovich: Rub. World, 141, 429 (1959)
- (12) M. Suba, L. G. Imhof, A. E. Tarbox, F. J. Crimi: Wire and Wire Products, 35, 195 (1960)
- (13) D. B. Cofer, F. Wirsing: Wire and Wire Products, 35, 733 (1960)
- (14) 渡辺: 日立評論(別冊)35, 73 (昭35)
- (15) 大和: 電力マンスリー, 8 (1) 12; (2) 11 (昭35)
- (16) 川和田、梅井、吉川: 日立評論別冊(28), 74 (昭33)
- (17) V. T. Wallder, J. B. De Coste, J. B. Howard: Ind. Eng. Chem., 42, 2320 (1950)