

放射線照射によるポリ塩化ビニル絶縁電線の改善

Improvement of Polyvinylchloride Insulated Wire by Electron Beam Irradiation

鎌田 長生*
Osao Kamada中村 渾一*
Kon'ichi Nakamura高畑 紀夫**
Norio Takahata板橋 秀雄*
Hideo Itabashi高嶋 卓示*
Takuji Takashima前田 正美*
Masami Maeda

要 旨

機器配線用電線，制御ケーブルなどの絶縁材料として，一般にポリエチレン，ポリ塩化ビニルが使用されてきた。しかし，これらは本来熱可塑性ポリマであって，用途により，主として熱的，機械的な面で必ずしもじゅうぶんな特性を持つとはいえない。本報はそれらの欠点を放射線処理することによって改善する方法について述べたものである。すなわち，ポリエチレンは典型的な放射線架橋形ポリマであるが，ポリ塩化ビニルはそのままでは放射線架橋を効果的に行なうことができない。したがって，多官能モノマの添加を要するが，本報では，それらの架橋に及ぼす効果，可塑剤の挙動および放射線架橋ポリ塩化ビニルの特性について述べている。

1. 緒 言

近年，コンピュータを中心とするエレクトロニック機器の急速な発展に伴い，そこに使用される入出力ケーブル，機内配線用電線も多種多様の進展を示しつつあり，その一つの頂点が，放射線による絶縁材料の改質とその電線^{(1)~(4)}への応用である。

現在，放射線照射によって改質される電線用絶縁材料としては，ポリエチレン^{(5)~(9)}，ポリ塩化ビニル^{(10)~(11)} あるいはポリイミド⁽¹²⁾，ポリフッ化ビニリデン⁽¹³⁾ および エチレン〜四フッ化エチレン共重合体⁽¹⁴⁾ のようなものが知られているが，量的な効果の面からはポリ塩化ビニル（以下 PVC という）コンパウンドとポリエチレンに絞られる。

一般に放射線のポリマへのポジティブな効果は，分子間架橋によって，熱的特性および機械的特性の向上の得られることであって，過密配線を要する機内配線用として最適の効果が得られる。

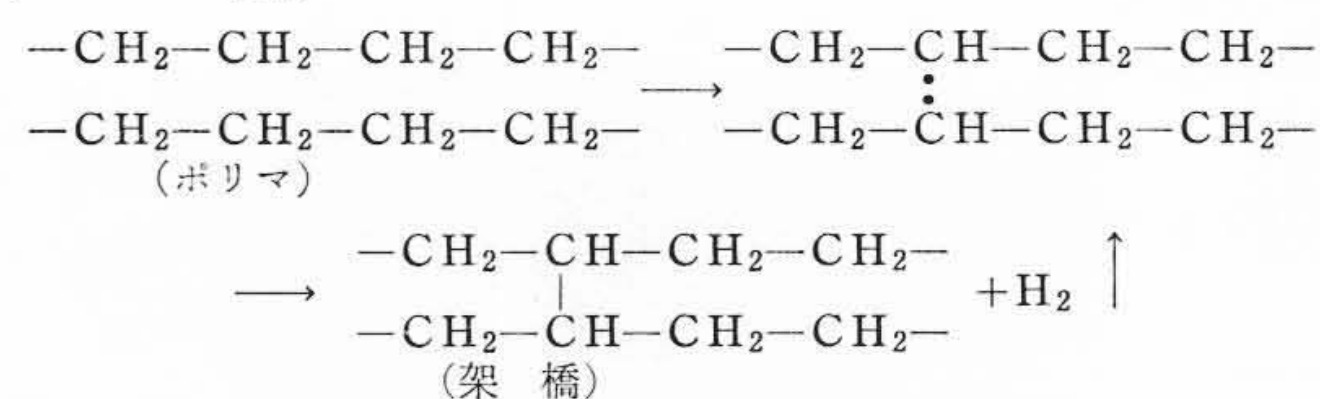
ポリエチレンは適切な条件下では比較的容易に放射線架橋できるものであるが，PVC は架橋するのに非常に大きな線量を要し，架橋と同時に分子崩壊の確率も大きいものであり，多官能モノマなどの併用のグラフト架橋によってこの欠点を補う必要があり，どのような官能性モノマが効果的であるか，線量に対するゲル収率など未知の問題も多い。本報の目的の一つはこれらの関連を明白にすることであり，次にはこのような方法で得られた架橋プラスチックの特性を明らかにすることである。

今日までの研究で，上記のようなポリエチレン，PVC に関する諸要因を解明し，電線としての特性もじゅうぶんなものが得られ実用化されている。さらに他のポリマについての研究も継続中であるが，本報では主として PVC の放射線挙動について重点的に述べることにしたい。

2. 放射線のプラスチックへの影響

放射線（ α 線， β 線， γ 線，X 線，中性子線など）の高分子物質への作用については^{(15)~(16)} 今日まで膨大な研究が各国で行なわれているため詳述しないが，放射線が高分子物質に対して起こす作用には架橋と崩壊の二方向があり，化学構造によってどちらをとるかが決まってくるとされている。実際は架橋，崩壊ともそれぞれ単独で起こるものではなく，相伴って起こるもので，ただどちらの反応速度が

(1) ラジカル反応



(2) イオン反応

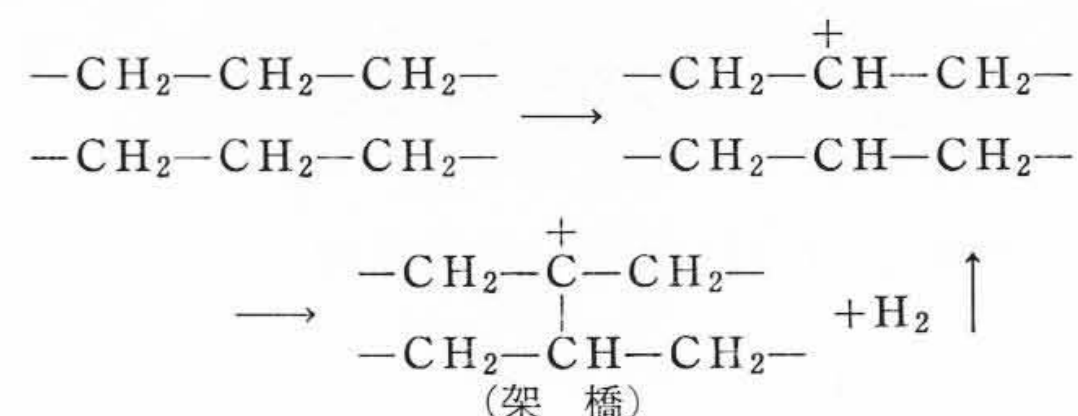


図1 放射線架橋のモデルメカニズム

大きいかによってその傾向が定まるとというのが定説である。

工業的にみて高分子物質の改質の立場からは，もちろん架橋反応の利用が重要である。

高分子物質の放射線架橋のメカニズム^{(17)~(18)} については諸説があるが，図1に示すイオン反応，ラジカル反応が一般的である。

このような架橋反応によって Net Work を得た高分子物質の物性は一般に次のような方向に改質される。

- (1) 熱に対して不溶化
- (2) 有機溶剤に対して不溶化
- (3) 機械的強度の向上
- (4) 環境応力き裂の改善

このような放射線効果を絶縁電線に应用するときには，従来のプラスチック電線の欠点が改良され，次のようなすぐれた特性を示すようになる。

- (1) 使用温度(耐熱性)の向上
- (2) 過電流特性の向上
- (3) ハンダ作業に対する安全度の向上
- (4) 熱収縮性の減少
- (5) 物理的，機械的強度の向上
- (6) 軽量化，占積性の向上

3. ポリ塩化ビニルの放射線架橋

PVC に対する放射線の影響は，たとえば A. Chapiro⁽¹⁹⁾ によっ

* 日立電線株式会社日高工場

** 日立電線株式会社研究所

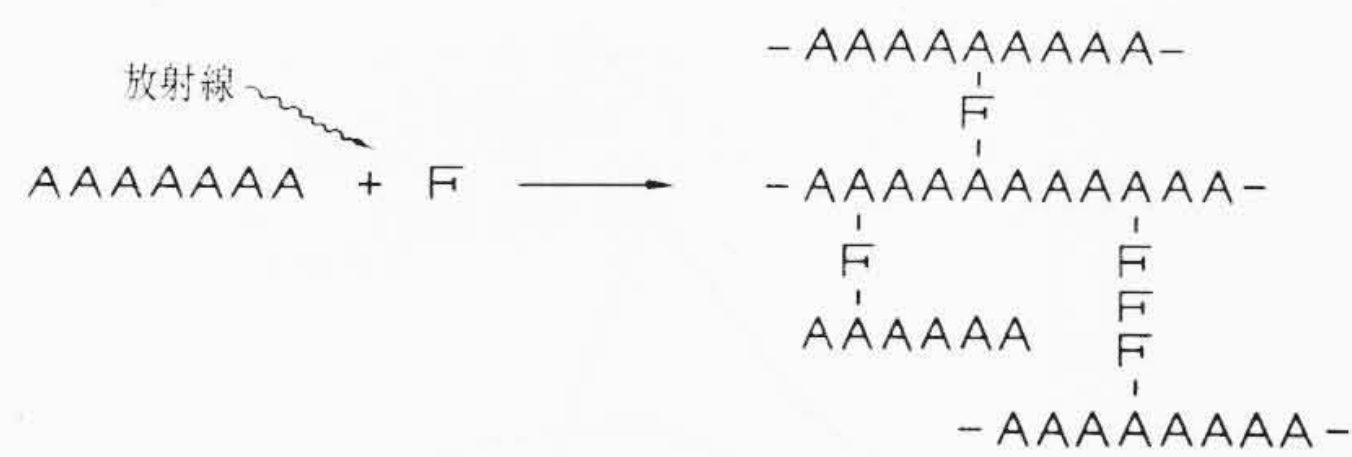


図2 グラフト架橋反応のモデル構造

て詳細に研究されているが、前述のように空气中照射においては線量の増加とともに主鎖の切断が起こり、物性は低下する。真空中照射で架橋の起こることが知られているが、これは 20 Mrad 以上の大線量の場合であり架橋効率はきわめて低い。したがって工業的見地からは、PVC は崩壊形ポリマと考えてよく、長く実用化の対象とならなかった。

その後、一部研究者の検討の結果⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、PVC コンパウンド中へ、PVC と相溶性があり、かつ分子中に複数個の不飽和結合をもつ多官能モノマ^{(22)~(24)} (Polyfunctional Monomer —以下 PFM という) を配合して放射線を照射すると、少線量で効率よく架橋反応を起こすことが発見された。

この場合のような架橋反応をグラフト架橋とよび図2のようなモデルで表わされる。図中、-A-A-A-A- はポリマ主鎖を示し、F は多官能性モノマを示している。このような網目構造は巨大な分子量を持ち、ポリマの物性は大幅に改善される。PFM としては多くの物質が知られており、表1はその代表的なものである。

3.1 放射線装置および照射線量

放射線源としては放射性同位元素、粒子加速機があるが、本報ではアメリカ High Voltage Engineering Corp. 製の ICT (Insulating Core Transformer) 形電子線照射装置⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾を使用した。

照射は空气中で行なわれた。
架橋反応のために必要な放射線量は吸収線量で与えられるべきであるが、実際問題として、電線のようなものではこの測定は非常にむずかしいので、(1)式によって逆算した線量Dをもって吸収線量とした。

$$Q = \frac{360P}{D} \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \dots\dots\dots (1)$$

- ここで、Q： 1時間あたりの照射処理量 (kg/h)
D： 架橋に必要な吸収線量 (Mrad)
P： 放射線源の出力 (kW)
 η_1 ： イオン化および吸収効率 (%)
 η_2 ： 幾何学的効率 (%)

3.2 架橋度の測定

前述のようにポリマが架橋することによって、溶剤不溶部分を生ずるがこれをゲル⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾といい、ポリマ全体に対するゲルの比を百分率で表わし、ゲル分率という。

PVC の場合は、レジンのほかに可塑剤、安定剤、充てん剤などの多くの添加剤を含むので、計算はやや複雑であるが、基本配合比を表2のとおりとすると、照射済み試料の重さをW、テトラヒドロフラン抽出残の重さをW_n、ゲル分率をG_fとすると、ゲル分率は(2)式で表わされよう。

$$G_f = \frac{W_n - i \cdot W}{W(r + f)} \times 100 \quad (\%) \dots\dots\dots (2)$$

(2)式では、架橋にあずかるものは、PVC レジンと PFM だけであるとした。仮に、PFM のある部分がグラフト架橋しなくとも、それ自体でじゅうぶんな線量下ではホモポリマとして不溶体化すると考えられるためである。

表1 代表的な多官能モノマ

略称	官能基数	化学名	構造式
4G	2	テトラエチレングリコールジメタクリレート	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2$
DVB	2	ジビニルベンゼン	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$
DAP	2	ジアリルフタレート	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
TA1C	3	トリアリルイソシアヌレート	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3 - \text{OCH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$
TMPT	3	トリメチロールプロパントリメタクリレート	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv (\text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$
A-TMPT	3	トリメチロールプロパントリアクリレート	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv (\text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2)_3$
TMMT	4	テトラメチロールメタンテトラメタクリレート	$\text{C} \equiv (\text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2)_4$
KBC-1003	1	トリメチルシロキシル化ビニルシラン	$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

表2 基本配合比

配 合 剤	配 合 比
PVC レジン	r
可 塑 剤	p
多 官 能 モ ノ マ	f
そ の 他 の 可 溶 成 分	s
非 可 溶 成 分 (充てん剤安定剤など)	j
合 計	1

表3 基本配合

配 合 剤	重 量 部
PVC レジン	100
可 塑 剤	50
多 官 能 モ ノ マ	x
安 定 剤	10
滑 剤	1
充 て ん 剤	15

3.3 多官能モノマの種類とゲル生成効果

代表的な種類の PFM とゲル生成の関係について調査した結果を述べる。基本的な配合は表3のとおりで、PFM としては、2, 3, 4官能性のメタクリルエステルを選んで、その配合量は、表3に基づきX=15の場合を例示する。

試料の形は 7/0.26 mm (外径 0.78 mm) の軟銅線に 0.3 mm の厚さに PVC を被覆したもので、ゲル生成と線量率の関係は図3に示すとおりである。この結果からゲル生成効果は官能基数に比例するものとみられる。

さらに図3によれば、線量増加とともにゲル分率が100%を超えるもののあることがわかる。これは(2)式の定義からすると特異なものであって、レジンと PFM のほかに架橋に関与するもののあることが想定される。この理由としては、配合上からみて、可塑剤のアルキル鎖がある部分で放射線によって切断され、フリーラジカルを生じ、これが反応性に富む PFM と結合し種々の架橋を生ずるものと推定される証拠があるが、本論の主旨ではないので省略する。

3.4 ゲル生成に及ぼす PVC の分子量の影響

架橋に要する放射線量とポリマの分子量の間には密接な関係のあることは周知である⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。この関係は PFM を用いたグラフト架橋の場合も同様と考えられるが、公称重合度 1,300, 1,500, 2,000, 2,500 のストレート PVC レジンをを用い、ゲル生成に対する分子量の

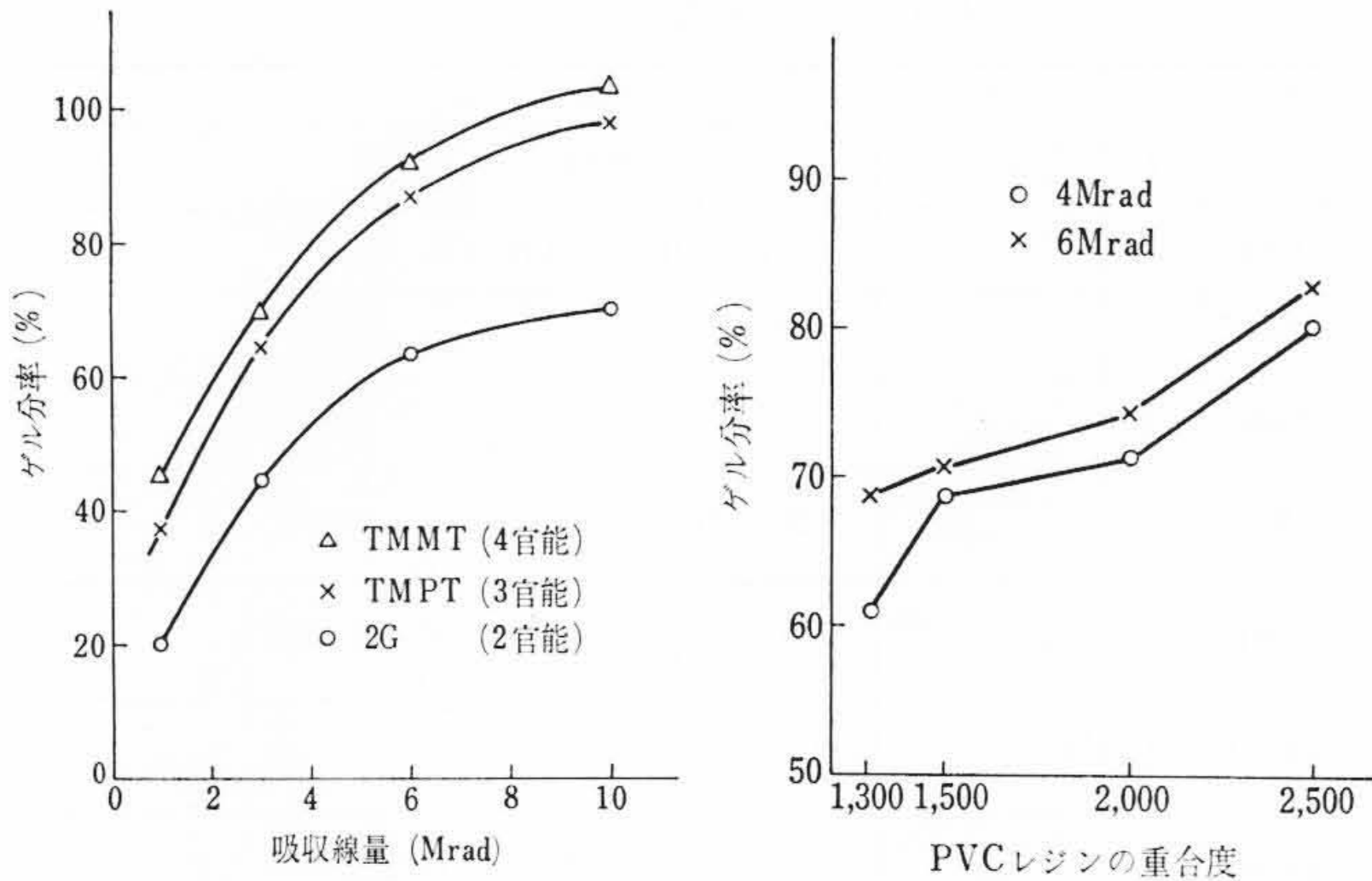
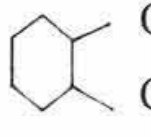
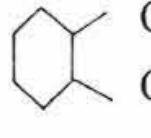
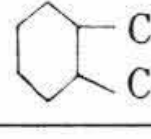


図3 多官能モノマの種類と
ゲル生成効果の関係

図4 PVC分子量と
ゲル生成の関係

表4 可塑性の種類とゲル分率との関係

可 塑 剤	構 造 式	ゲル分率
D O P	 $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	51.7
D T D P	 $\text{COOC}_{13}\text{H}_{27}$ $\text{COOC}_{13}\text{H}_{27}$	53.3
D O S	$(\text{CH}_2)_8$ $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	65.9
ポリプロピレン アジペート	$(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ と プロピレンとのポリマ	66.3
T O T M	 $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	49.1
TOTM) DAP) 併用	DAPは重合性 可塑性剤である。	61.1

影響をみた。この結果は図4に示すとおりで、ゲル生成効果は分子量の高いほど大きい。

3.5 可塑性の種類とゲル生成の関係

可塑性剤の化学構造と放射線架橋の間にもある種の関係が考えられるので⁽³¹⁾、代表的な可塑性剤とゲル生成の関係について調査してみた。

この結果を、同一線量下 (3 Mrad) で得られたゲル分率によって比較して、表4に示した。これをみると、放射線保護効果を持つフェニル基を含まないDOS、ポリプロピレンアジペートは明らかにゲル生成効果が大である。

4. 放射線架橋ビニル電線の一般特性

以上のようなファクタを種々検討し、最も適切と考えられる条件を選んで製造した放射線架橋ビニル電線の特性を以下に述べる。

4.1 引 張 強 度

試料は、用途を考えて設定した「可撓(とう)性」、「標準」、「半硬質」の3種類で、これに対し比較のために一般耐熱ビニルを選んだ。

抗張力、伸びの温度特性は図5に示すとおりで、この結果から明らかのように、耐熱ビニルに比べて架橋PVCは高い引張特性を示し、特に高温における強度が大きい。すなわち、耐熱ビニルは140℃において完全に溶融しフローを起こすため抗張力はゼロであるが、架橋PVCはじゅうぶんな弾性強度を保持している。

4.2 耐 老 化 特 性

図6は耐老化特性を示したものである。比較の基準として、アメ

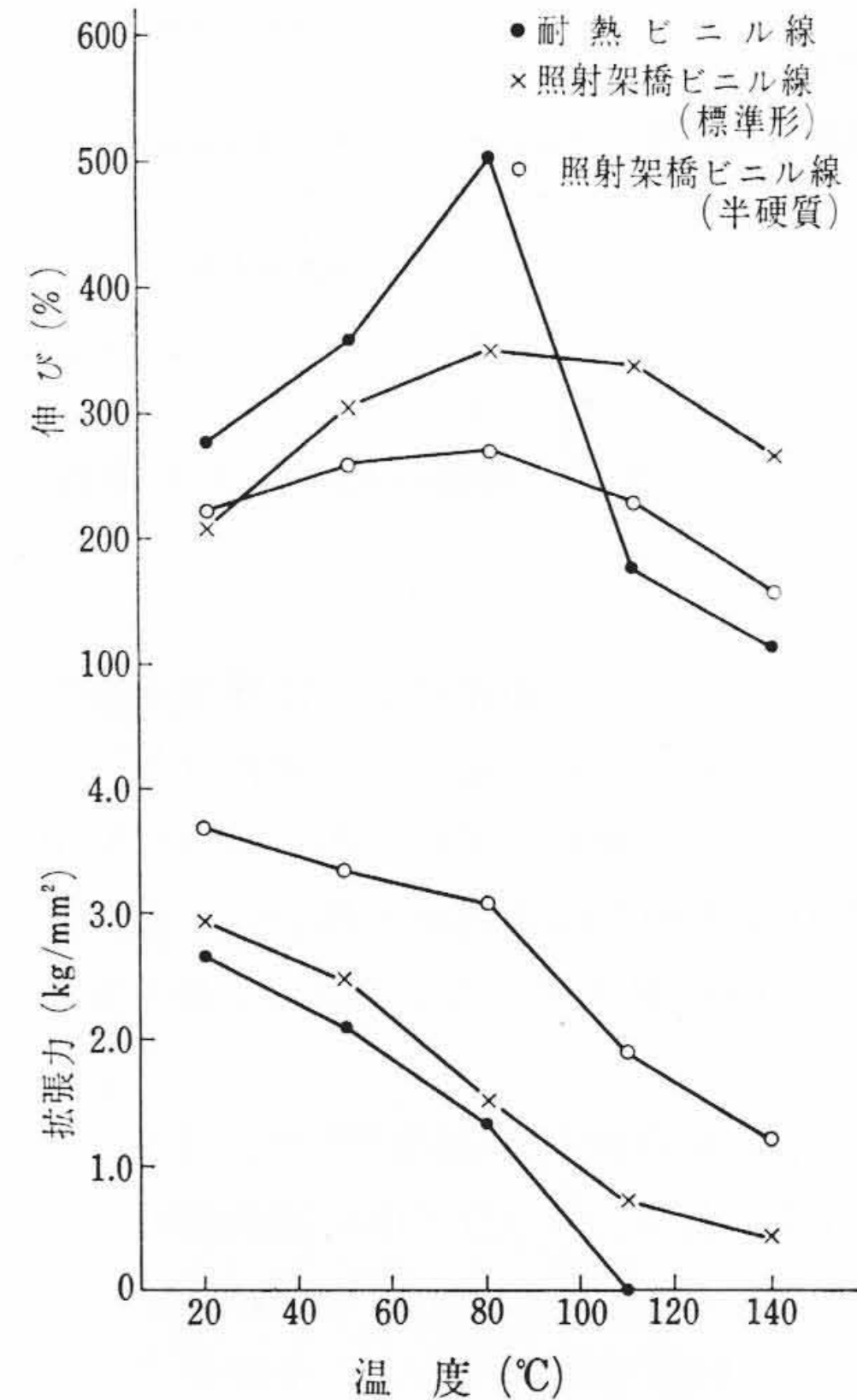


図5 引張特性の温度変化

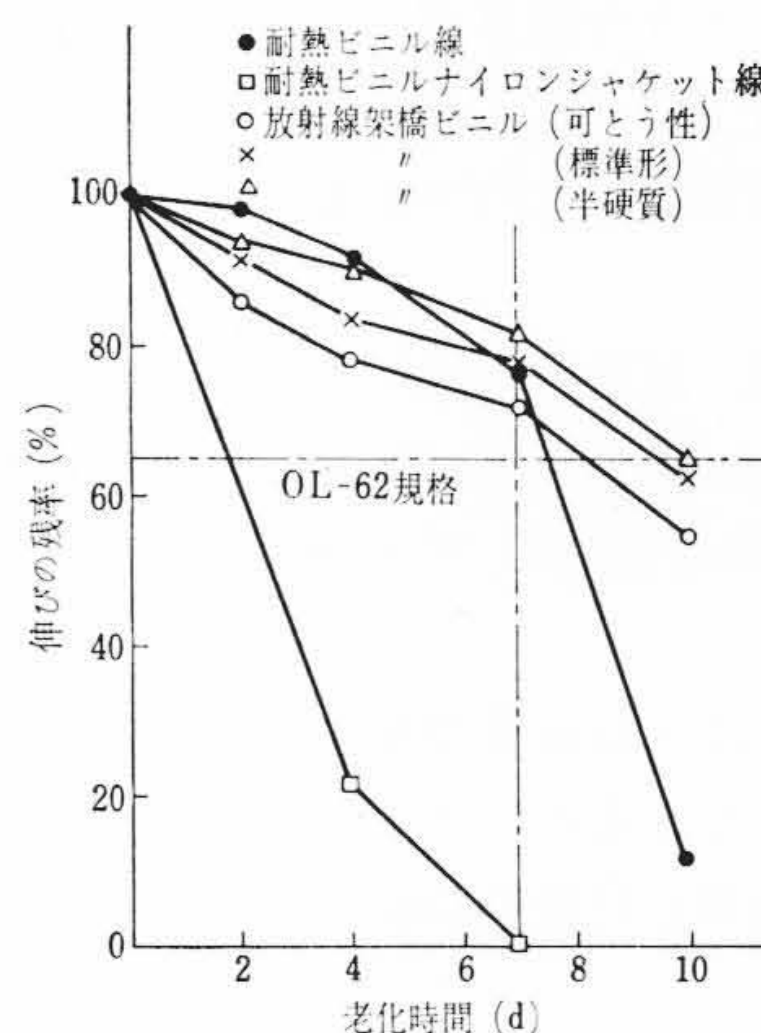


図6 136℃熱老化による
伸びの残率

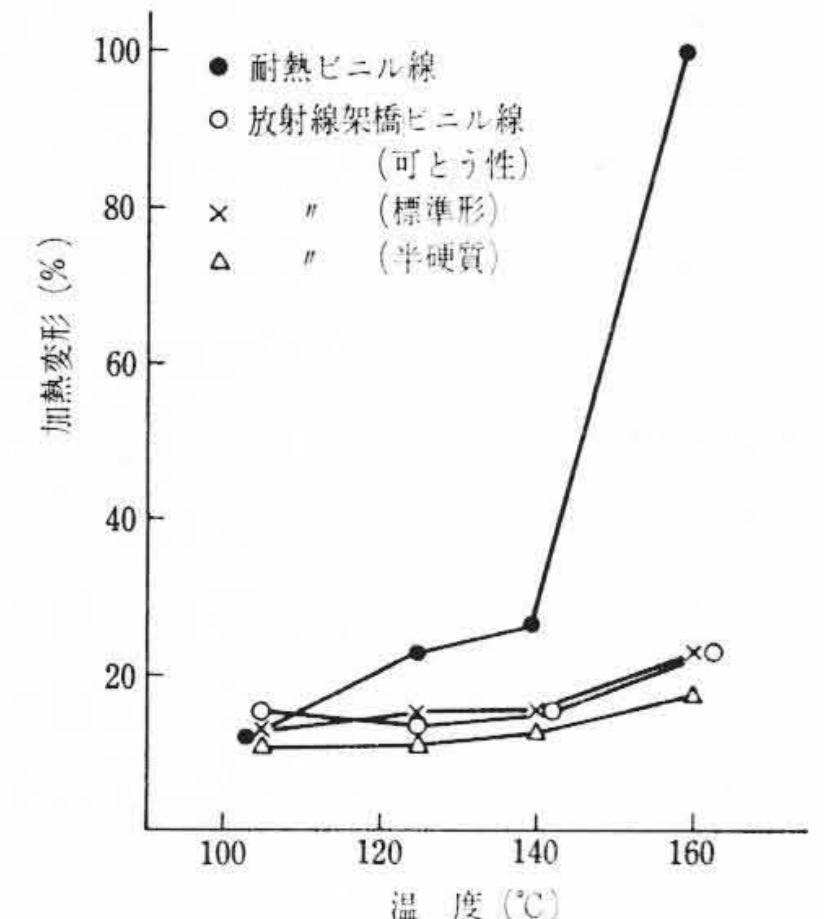


図7 加 熱 変 形

リカ Underwriters Laboratories 規格 UL-62, Class 12 を採用した。図中、136℃×7日の点がこれに相当し、放射線架橋ビニルはじゅうぶんにこれに耐えることがわかる。

さらに時間を延長すると、一般耐熱ビニルは急速に伸びの低下を示すが、架橋ビニルの強度低下は緩慢である。この傾向は、温度を150℃に上げた老化試験ではいっそう強調され、一般耐熱ビニルは、150℃×4日で完全に脆(ぜい)化するのに対し、架橋ビニルはゆるい低下の傾向しか示さない。

4.3 加 熱 変 形

架橋、非架橋で典型的な差異の現われる特性であり、図7に示すように、架橋ビニルは熱変形がきわめて少なく、これに対し一般耐熱ビニルは160℃において完全に流動してしまう。

4.4 熱 収 縮

配線の実装密度を上げようとするとき、ハンダ付けの際の絶縁体の収縮は往々にしてトラブルを発生しやすい。これは、プラスチックの押出作業の巧拙にもよるが、本質的に流動する性質のあるため、架橋することによって、この点は大幅に改良され、架橋ビニルの耐ハンダ収縮はゼロである。

表5 ペネトレーションの荷重

試料		40℃												
		荷重 (kg)												
耐熱ビニル線		○	×											
耐熱ビニルナイロンジャケット線									○	×				
照射架橋ビニル線	可とう性			○	×									
	標準形					○	×							
	半硬質							○	×					

試料		80℃												
		荷重 (kg)												
耐熱ビニル線		○	×											
耐熱ビニルナイロンジャケット線											○	×		
照射架橋ビニル線	可とう性			○	×									
	標準形					○	×							
	半硬質							○	×					

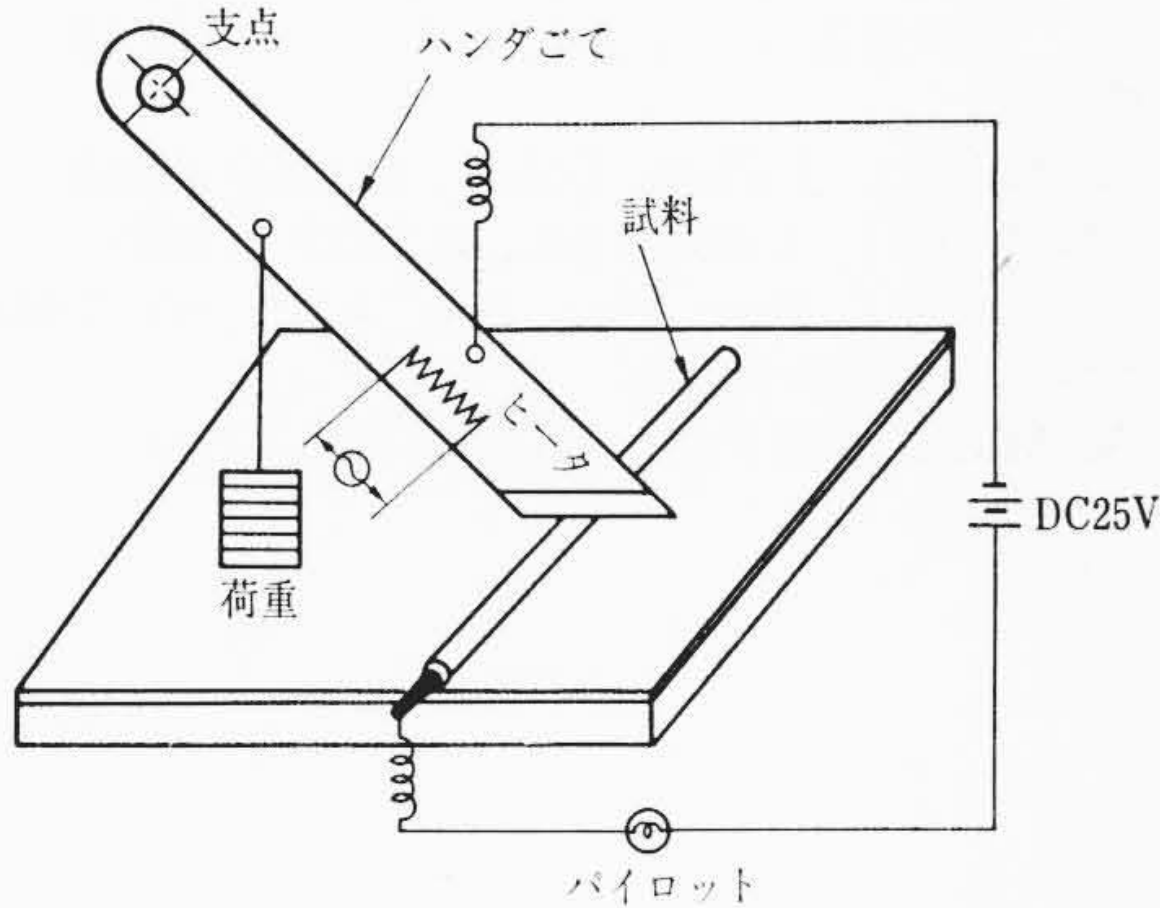


図8 ハンダごと加圧テスト方法

表6 耐ハンダごと加圧テスト結果

ハンダごとチップの温度 (℃)		260	320
試料			
耐熱ビニル線		1~2 秒	1 秒以下
耐熱ビニルナイロンジャケット線		1~2 秒	1 秒以下
照射架橋ビニル線	可とう性	600 秒以上	300 秒
	標準形	600 秒以上	500 秒
	半硬質	600 秒以上	600 秒以上

4.5 絶縁体貫通テスト (ペネトレーション)⁽³³⁾

配線の実装密度を向上するうえに問題になるいま一つの点は布線材相互、またはラッピング端子などとの圧着による絶縁体のペネトレーションであって、90度のシャープエッジによって、各温度におけるペネトレーション荷重を求め、一般にこの目的で使用されるナイロンジャケット耐熱ビニル線との比較も行なった。表5はこの結果を示すものであるが、架橋PVC線は一般耐熱ビニルよりはるかによく、ややナイロンジャケット線より劣る程度である。

4.6 耐ハンダごと特性

同じく、配線作業時の不用意なハンダごとによる線材のやけど事故が問題であり、図8の方法で、導通するまでの時間を求めて比較してみると、架橋PVCは圧倒的にすぐれた特性を示すことがわかった。表6はこの結果を示したものである。

4.7 電気的特性

図9は絶縁抵抗の温度特性を示したもので、この結果では、絶縁特性は一般ビニルと差異はない。図10は誘電率、誘電正接の周波数特性を示したものである。一般ビニルと比較して、それほどの差異はみられず、破壊電圧において架橋PVCは若干すぐれている程度であった。

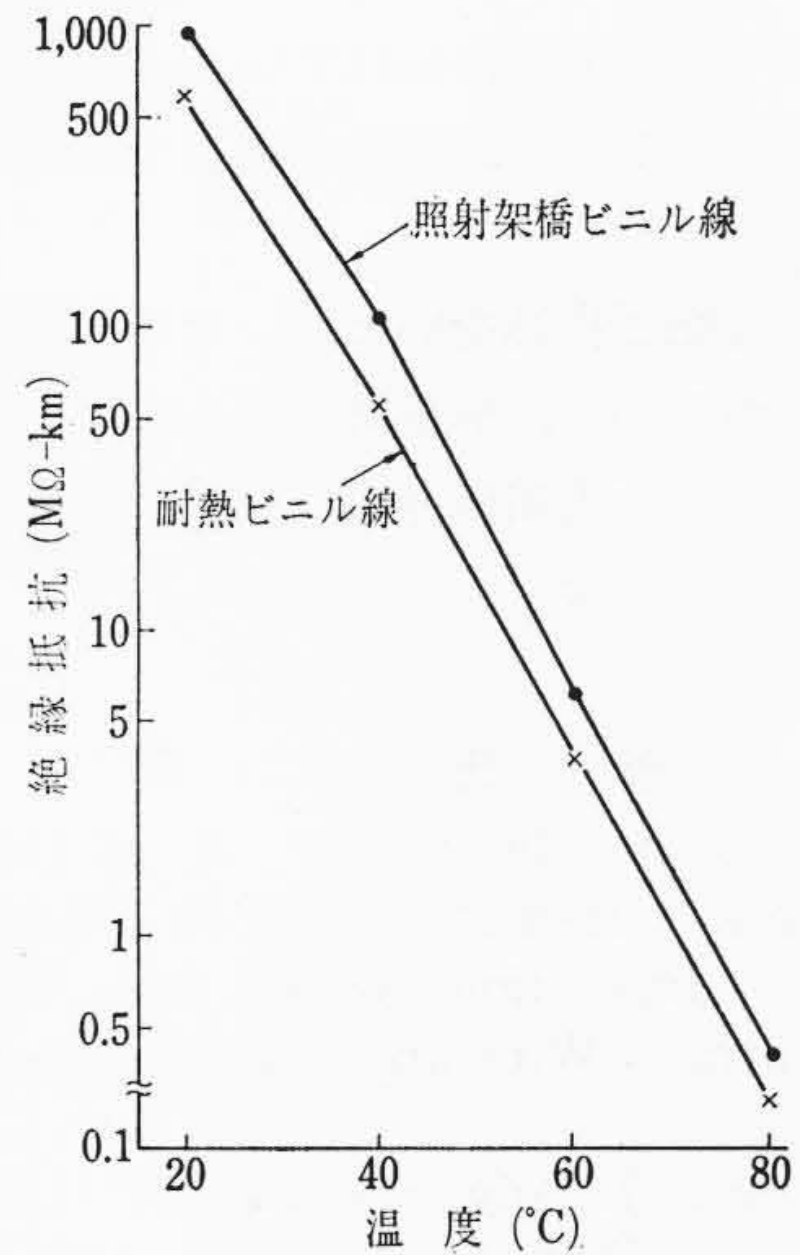


図9 絶縁抵抗の温度特性

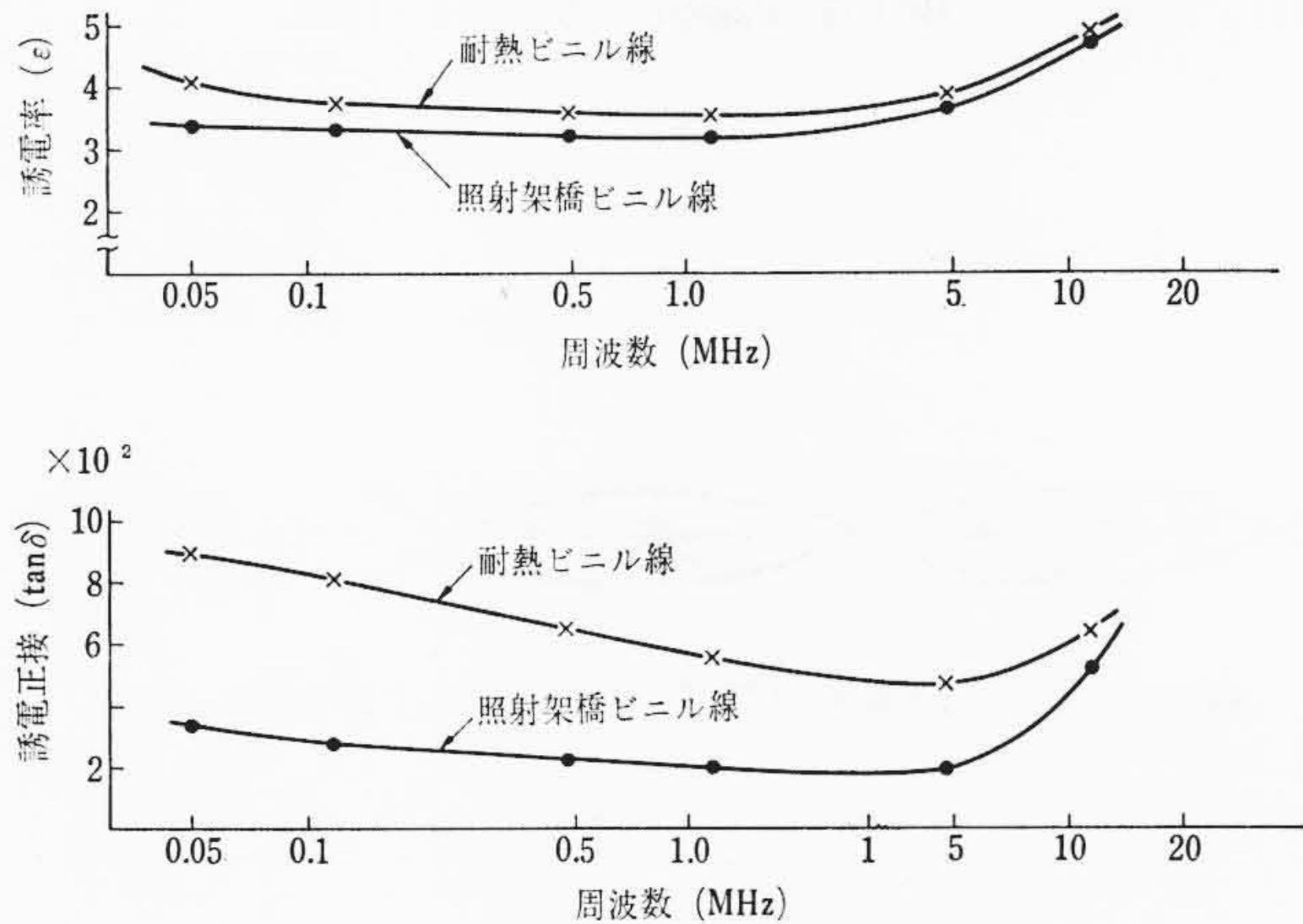


図10 誘電率、誘電正接の周波数特性

5. 結 言

放射線架橋ポリ塩化ビニル絶縁電線の研究を行ない次の点を明らかにした。

- (1) 多官能モノマの添加によって少線量での架橋を行なうことができるが、多官能モノマの不飽和基(官能基)の数は多いほど架橋効率は大い。さらに多官能モノマの量も架橋の支配要因である。
- (2) さらにつつ込んだ研究を要するが、可塑剤が架橋にあずかると考えられる。
- (3) ポリ塩化ビニルの分子量によって架橋効果は大きく変わる。
- (4) 放射線架橋ポリ塩化ビニル電線は熱的、機械的特性において一般耐熱ビニルをはるかに凌駕(りょうが)する特性を示し、コンピュータ、電子機器などの布線材料として実装密度の向上、配線ミスの防止に寄与するものと考えられる。
- (5) 電気的特性は一般ビニルのそれと同様で、じゅうぶんな特性を保持する。

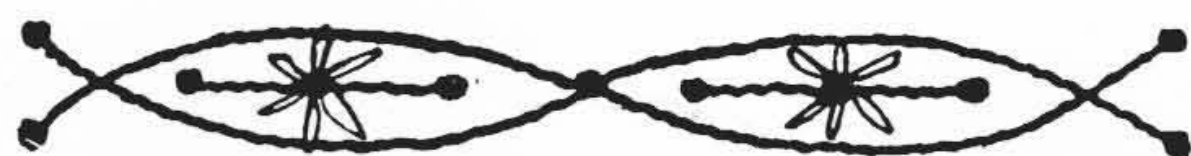
この分野は非常に新しい技術であり、同じポリ塩化ビニルであっても、さらにすぐれたものの開発の余地はじゅうぶんに残っており、その他の材料についても、たとえばポリエチレン、ポリフッ化

ビニリデンなど、放射線によって特異な性質を与えることが可能であるので、継続して研究が行なわれている。それらについては逐次発表していくつもりであるが、紙数の都合で本報ではポリ塩化ビニルのみに限定した。

終りに本研究に終始ご指導をいただいた日立製作所神奈川工場古谷部長以下多数のかたがた、横浜研究所石主任、日立電線株式会社水上常務、杉山工場長、吉川研究副所長以下研究所のかたがたならびに日高工場の関係者に深く謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) V. J. Livnerbom: Insulation., 10, 21 (Mar. 1964)
- (2) A. H. Lybeck: Insulation., 12, 60 (May. 1966)
- (3) J. G. Read: Insulation., 14, 63 (Mar. 1968)
- (4) F. E. Lafentra: Wire and Wire Product., 41, 898 (Jun. 1966)
- (5) E. J. Lawton: J. Poly, Sci., 32, 257 (1958)
- (6) R. Salovey: J. Poly, Sci., 61, 463 (1962)
- (7) G. Odian: J. Poly, Sci., Part A 2, 2835 (1964)
- (8) B. S. Bernstein: J. Appl. Poly, Sci., 10, 143 (1966)
- (9) J. Ferguson: J. Appl. Poly, Sci., 9, 2763 (1965)
- (10) C. D. Bopp: Nucleonics., 13, 51 (1955)
- (11) H. Wells: British Plastics., 31, 310 (1958)
- (12) Technical paper for Presentation at the 18th International Wire and Cable Symposium, Atlantic City, New Jersey (Dec. 1969)
- (13) 特公昭 44-3309 (アメリカ Raychem)
- (14) Du Pont: Tefzel についての紹介抄録
- (15) A. Charlesby (団野ほか訳): 放射線と高分子 (朝倉書店 1962)
- (16) H. G. Leclair: Ind. and Eng. Chem., 50, 3 (1958)
- (17) E. J. Lawton: J. Poly, Sci., 19, 455 (1956)
- (18) W. Davison: Chem and Ind (London) 1274 (1957)
- (19) A. Chapio: Radiation Chemistry of Polymeric System (1962)
- (20) A. A. Miller: Ind and Eng. Chem, 51, 1271 (1959)
- (21) S. H. Pinner: Plastics, 25, 35 (1960)
- (22) 日本特許第 276484 号 (アメリカ Dow Chemical)
- (23) 多官能モノマカタログ (新中村化学その他)
- (24) 米国特許第 3261888 (Sartomer Resins, Inc.)
- (25) High Voltage Engineering Corp. ICT-に関する Spec.
- (26) 田畑: 放射線加工 (工業技術ライブラリー 12) (日刊工業, 1969)
- (27) A. A. Miller: J. Phys, Chem., 60, 599 (1956)
- (28) A. Charlesby: J. Poly, Sci., 11, 513 (1953)
- (29) A. Charlesby: Proc, Rog, Soc., A 222, 60 (1984)
- (30) 日本特許公告 36-9446
- (31) A. A. Miller: J. Poly, Sci., 14, 503 (1954)



特 許 の 紹 介



特許第468166号 (特公昭40-20821号)

吉 田 霞・島 田 三 男

微 量 送 液 ポ ン プ

この発明は液体クロマトグラフなどの理化学自動分析機器用として最適な微量送液ポンプに関するもので、その目的は微量の送液が可能であるとともに吐出流に脈流が生ずることのないポンプを提供することである。

図は本発明によるポンプの一実施例で、1および2はカム3の両側に対称に配置された往復動形の一对のポンプユニット、4および5はカム6の両側に対称に配置された一对の流路切換弁、7は両方のカム3および6を同期的に連続回転させるためのモータ、8は液体収容槽(そう)ならびに9は液体排出槽である。

ポンプユニット1はカム3の半回転の間中流路Aを通して液体排出槽9に流体を一定量ずつ噴き出し続ける。一方、ポンプユニット2はポンプユニット1の吐出し行程の始点以後ある一定時間だけ第1回目の作動停止を行ない、その後一定時間だけ液体収容槽8から流路Dを通して流体を吸入し、さらにその後ポンプユニット1の吐出し行程の終点までの間中第2回目の作動停止を行なう。第1回目のポンプユニット2の停止期間は液体収容槽8とポンプユニット2とを流路Dを通して連通させることによりポンプユニット2の吸入行程の準備を行なう期間であり、また第2の停止期間はポンプユニット1と液体排出槽9とを流路Aを通して連通させることによりポンプユニット1の吐出行程の準備を行なう期間である。これらの動作はカム3および6によって制御されるのであるが、位相が逆転した場合は、動作は上記と全く逆になる。すなわち、ポンプユニット2が流路Cを通して液体排出槽9に液体を吐き出し、一方ポンプユニット1は液体収容槽8から流路Bを通して液体を吸入する。

以上の説明から理解されるように、一方のポンプユニットでの吐

出し終了と全く同時に他方のポンプユニットでの吐き出しが開始するから、位相の変わり目に吐出流に脈流が生ずることがなく、またポンプユニットの吐出容量を小さくすることによって微量の送液が可能である。
(高田)

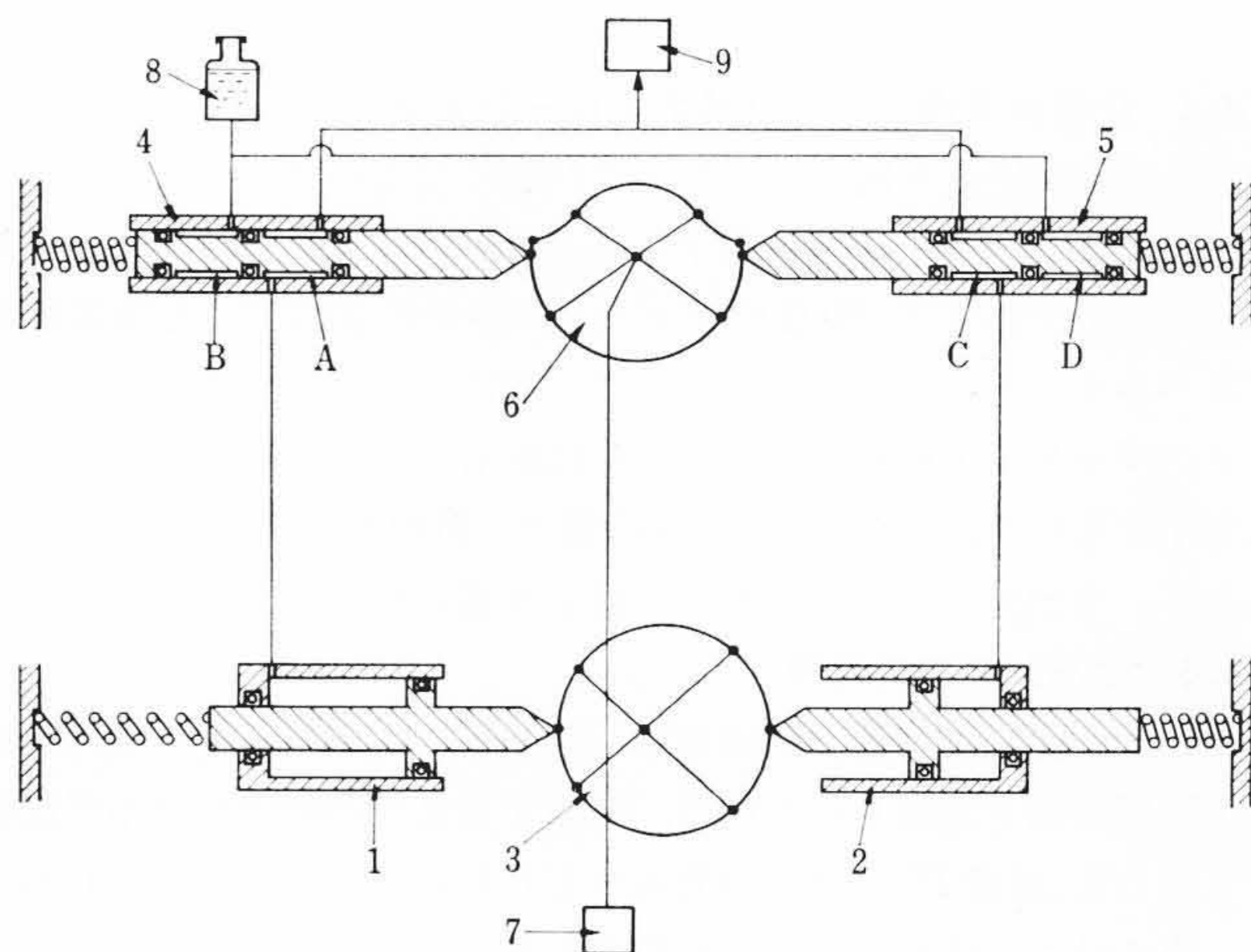


図 1