

合成ゴムの絶縁電線への応用(第1報)

——ハイカー OR-15 を用いた耐油性キャブタイヤケーブル——

吉川充雄* 福田太市* 鈴木義美* 吉野 勇*

On the Application of Synthetic Rubbers to Insulated Wires and Cables (Part 1)

——Oil-Resistant Cabtyre Cable Using Hycar OR-15——

By Michio Kikkawa, Taichi Fukuda, Yoshimi Suzuki and Isamu Yoshino
Hitachi Wire Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Nitrile rubbers, such as Hycar OR-15, etc., are particularly distinguished by their outstanding resistance to swelling by petroleum, lubricating oil, and many other organic solvents, but on processing, mastication is much more difficult than with natural rubber, and this constitutes a chief drawback of the material. As a remedy for it, it is usual practice to make addition of plasticizers, softeners and natural rubber.

The writers have compared the change of plasticity during mastication of Hycar OR-15, GR-S-X-630, GR-I-15, Neoprene GN-A and W, and natural rubber, and studied the properties of Hycar OR-15~natural rubber blends. By addition of natural rubber, plasticity increases rapidly, with corresponding decrease in resistance to oil and heat aging. We have next measured the effect of carbon black and gum content of the compound, and applied them to the cabtyre cable sheath. It is far superior to natural rubber sheath in resistance to swelling in oil, heat, oil aging, and abrasion.

[I] 緒 言

天然ゴムは電気絶縁性がすぐれ加工が容易であり、用途が広い等幾多の長所があるが、耐老化性、耐油性、耐熱性に乏しいことが欠点である。これらの欠点は適当な合成ゴムを併用して解決をはからなければならない。

合成ゴムと天然ゴムの優劣を一般的に比較することは不可能であつて、合成ゴムはその種類により特性が全く異なり、ある種の合成ゴムはある特定の性質について天然ゴムよりはるかに優れるが、他の性質については天然ゴムに劣るという場合が多い。天然ゴムが汎用として極めて多方面に使用されることは著しい特色であるが、このことは必ずしも必要ではなく、それぞれの目的に適当した合成ゴムを組合せて使用することにより全体として

特性の向上をはかるべきである。

絶縁材料として電気的特性を問題にする時は、ポリイソブチレン、GR-I (ブチルゴム)、GR-S が特長があり耐オゾン性、耐コロナ性、耐老化性等もすぐれているが耐油性はない。又特に耐熱性を必要とする場合は珪素ゴムを用いることにより 250°C の高熱に堪える。珪素ゴムは使用温度範囲の広いことが特長で、-70°C 迄の⁽¹⁾使用に堪えるが、更に化学的にも安定であり、現在 100°C の変圧器油中に浸漬して長期試験を続行中であるが、非常に優れた結果を与える。ただ機械的性質が劣ることと現在まだ高価なため特殊用途に限られると思われる。

電気的特性を問題とする場合は、天然ゴムも優れた絶縁材料であるが、耐油性に乏しいこと、熱、日光、空気オゾン、その他による老化が著しいことは決定的な弱点である。これに対して、クロロブレン重合体 (ネオプレ

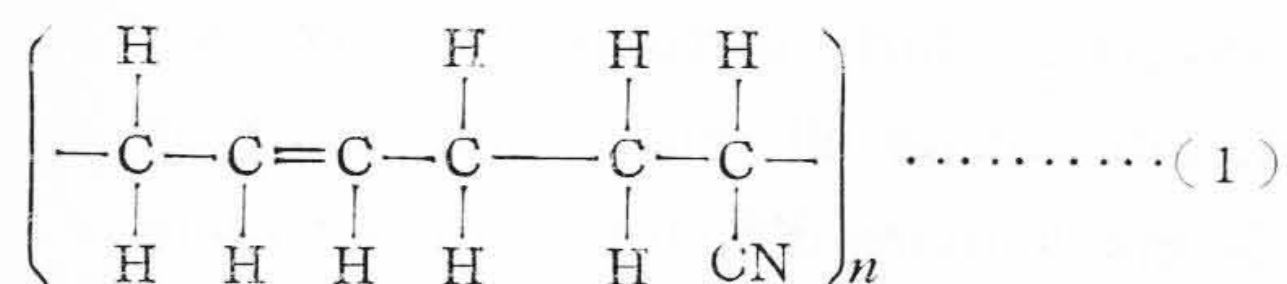
* 日立製作所日立電線工場

ン)、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ハイカー OR 等)、多硫化物系合成ゴム(チオコール等)その他の合成ゴムを保護被覆として用いることは周知のところである。なお低電圧用には、ネオプレン、チオコール等も絶縁用をかねて用いられる⁽²⁾。

筆者等は現在上記の合成ゴムに関して、特性と使用方法につき研究を進めるとともに、逐次製品に応用しつつあるが、本報にはハイカー OR を使用した耐油性キャブタイヤケーブルについて報告する。

[II] ハイカー OR の 特 性

ハイカー OR は B.F. Goodrich 社の商品名で、古くは独乙、I. G. の Buna N と同系統の合成ゴムであり、(1) 式に示すように、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体である。



米国政府の統制下にあつた時は、GR-A に属したが、現在 GR-A は統制を解かれて、各製造会社の商品名で呼ばれている。この系統のゴムの著名な商品名と製造会社名、及びアクリロニトリル/ブタジエンの比を第 1 表に掲げた。

第 1 表 ニトリルゴムの一覧表^{(2) 3, 4}

Table 1. Nitrile Rubbers

製造会社	名 称	型	アクリロニトリル/ ブタジエン
B.F. Goodrich Chemical Co.	Hycar	OR-15, OR-15EP	45/55
		CR-25, OR-25EP, NS, ST	35/65
Standard Oil Co.	Paracryl (旧Perbunan)	C, CV	35/65
		B, BJ, BV	26/74
		AJ	18/82
Goodyear Tire & Rubber Co.	Chemigum	N3 NS	45/55
		N4 NS	30/70
Firestone Tire & Rubber Co.	Butaprene	NXM, NAA, NL, NF	高ニトリル基 低ニトリル基
Thiokol Corp	Thiokol	RD	—
Polymer Corp.	Polysar	N, NP	—

アクリロニトリルの含有量が大になると、耐油性、耐溶剤性が向上するが、逆にゴム性が減じて熱可塑性を増すため、アクリロニトリル 35% 前後が最も平衡のとれ

た配合比であるといわれる⁽²⁾。今回使用したハイカー OR-15 はアクリロニトリル 45% のもので、耐油性に関しては現在広く用いられている合成ゴム中で最上級であるが、加工性では比較的難点が多い。(最近耐油性を特長として、クロロプレンとアクリロニトリルとの共重合体であるネオプレン Q 型が現われた⁽⁵⁾。又ニトリルゴムとチオコールを混溶することも行われる⁽²⁾)。

なおニトリルゴムの特長として、耐油性の他に、耐熱性、耐老化性、耐摩耗性が優れている。ただ極性基であるニトリル基が存在するため、電気的性質は期待できず、絶縁ゴムには不適當で、保護被覆用を目的とする。

ハイカー OR とネオプレン GN-A 型について、性質の比較表を文献⁽³⁾から転載して第 2 表に示す。

第 2 表 ハイカー OR, ネオプレン GN-A 型の性質表

Table 2. Properties of Hicar OR, Neoprene Type GN-A

項 目	ハイカー OR-15	ハイカー OR-25	ネオプレン GN-A 型	
比 重 (ゴム)	1.00	0.98	1.23	
抗張力 (kg/mm ²)	2.8	2.5	3.4	
伸 (％)	800	700	1,050	
固有抵抗 (ohm, cm 25°C)	10 ² —10 ¹⁰	10 ² —10 ¹⁰	10 ² —10 ¹⁰ ⁽⁶⁾	
絶縁耐力 (volt/mil)	500	500	700 ⁽⁷⁾	
透電恒数 (60cycle)	20	20	7.5	
力率(60cycle)	—	—	0.03	
膨 潤 度	燈(容 積 油(百分率))	—5～+10	—5～+15	+10～+45
	ガソリン(〃)	—5～+10	—5～+15	+10～+45
	ベンゼン(〃)	+75～+125	+100～+150	+100～+400
	アセトン(〃)	+100～+200	+150～+250	+15～+50
	アルコール(〃)	+3～+10	+3～+10	+5～+20
度	四塩化炭素(〃)	+25～+40	+35～+50	+100～+200
	潤滑油(〃)	—15～+10	—15～+15	0～+150
最高使用温度 (°F)	250～300	250～300	300	
耐摩耗性	優 秀	優 秀	良	
デュロメータ 硬 度	10～100	10～100	—	
圧縮歪 ^(a) (最少％)	7	4	—	

(a) 測定条件 ASTM, D 395-46 T

[III] 基礎実験

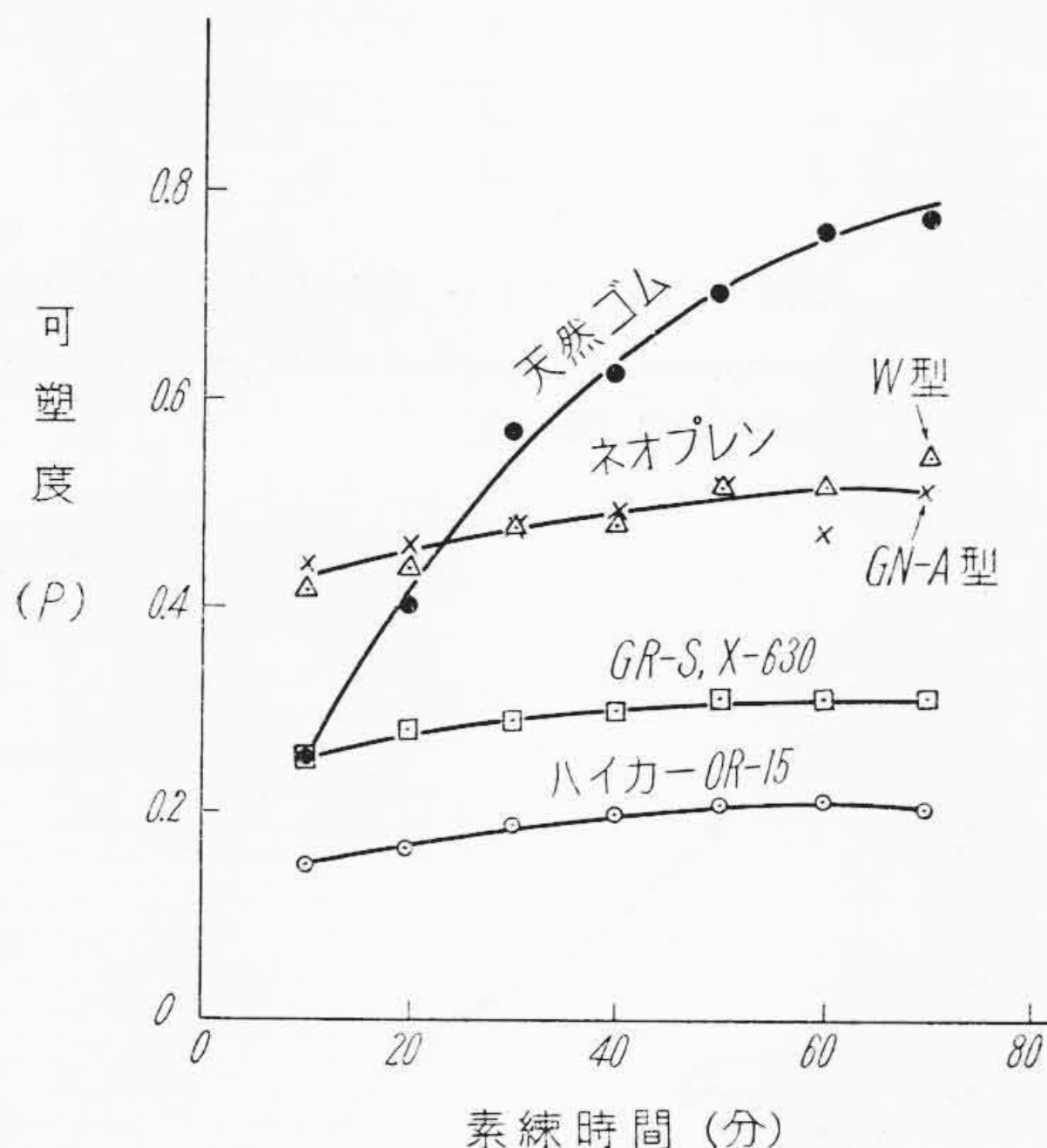
ハイカー OR-15 の加工性、配合、及び二三の特性について実験した結果の1部を報告する。

(1) 加工性

一般に合成ゴムは加工上難点が多いのが欠点である。

まず素練りによる可塑化が天然ゴムに比較して小さいため、混練に長時間を要する。この点を検討するため、ハイカー OR-15、ネオプレン W型、GN-A型、GR-S X-630、及び天然ゴムについて比較試験を行った。

素練時間による可塑度の変化をグッドリッチ可塑度計で、常法⁽⁸⁾により 80°C で測定した。結果を第1図に示



第1図 素練時間と可塑度の関係

Fig. 1. Relation between Masticating Time and Plasticity

したが、合成ゴムは何れも天然ゴムに比較して素練効果が小さく、特にハイカー OR-15 は可塑度が低いので、キシリルメルカプタン等の嚼解剤を用いるとよい。更に適量の液体可塑剤を加え、少量の天然ゴムを混溶すれば加工性は著しく改善される。液体可塑剤には、トリクレジルフォスヘイト、フタル酸エステルが有効である。なお混練に際しては、ロールを水冷すること、ロール間隔をせまくすること等が必要である。

(2) 天然ゴムとの混溶試験

ハイカー OR に天然ゴムを混溶することにより加工性は改善されるが、耐油性その他の特性は当然低下するので、最適の配合比が存在する。本報にはまず天然ゴムとハイカー OR を混溶した場合の可塑度の変化、加硫試験、老化試験、吸油量の変化、電気的試験を行い、天然ゴムとハイカー OR の特性を比較した結果について報告する。

配合を第3表に示す。ハイカー OR の加硫剤には一般に硫黄とゴム用加硫促進剤を用いるが⁽²⁾⁽⁹⁾、本報には T.T. (テトラメチルチウラムダイサルファイド) と D.M. (デベンゾチアゾールダイサルファイド) を併用した場合を報告する。

第3表 試験試料の配合表

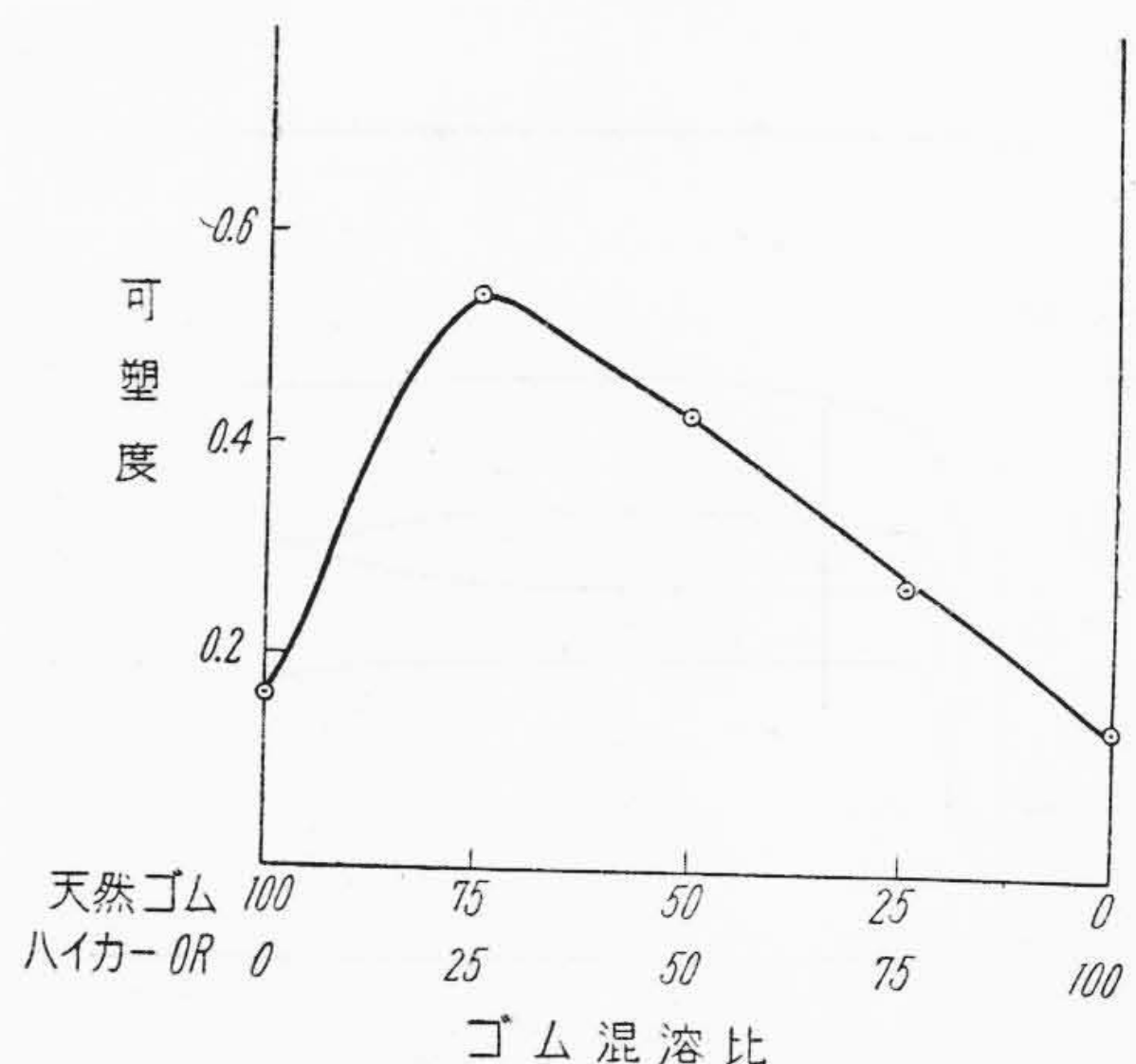
Table 3. Formulation of Test Samples

配 合 剤	試 料 番 号				
	HN-1	HN-2	HN-3	HN-4	HN-5
天 然 ゴ ム	35.00	26.00	17.50	9.00	—
ハイカー OR-15	—	9.00	17.50	26.00	35.00
T.T.	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
D.M.	—	0.18	0.35	0.52	0.70
亜 鉛 華	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
ステアリン酸	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
パラフィン	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
老化防止剤	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
バインダー	—	0.45	0.88	1.30	1.75
チ ョ ー ク	61.15	60.52	59.92	59.33	58.70
計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

(A) 可 塑 度

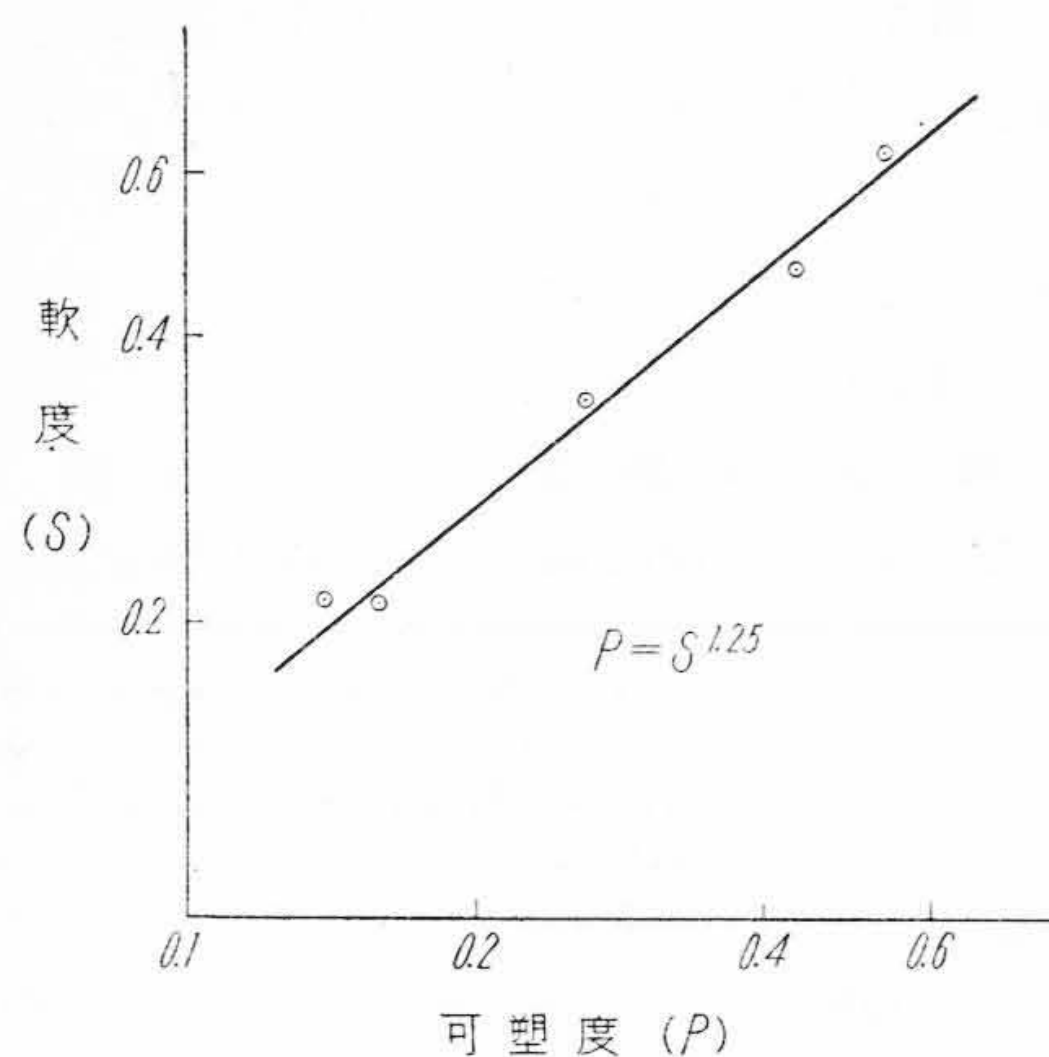
第3表の配合について、グッドリッチ可塑度計を用い常法により 70°C の可塑度を測定した。第2図に天然ゴム/ハイカー OR の配合比と可塑度の関係を示したが、この場合極大値が存在する。ただハイカー OR に少量の天然ゴムを添加する時は、添加量とともに可塑度が増大する。

又可塑度 P 、と軟度 S 、の関係を第3図に示したが、直線となり、(2) 式が成立する。



第2図 天然ゴム～ハイカー OR 混溶物の可塑度

Fig. 2. Plasticity of Natural Rubber-Hycar OR Blends



第 3 図 天然ゴム～ハイカー OR 混溶物の軟度と可塑性の関係

Fig. 3. Relation between Softness and Plasticity of Natural Rubber-Hycar OR Blends

$$P = S^{1.25} \dots \dots \dots (2)$$

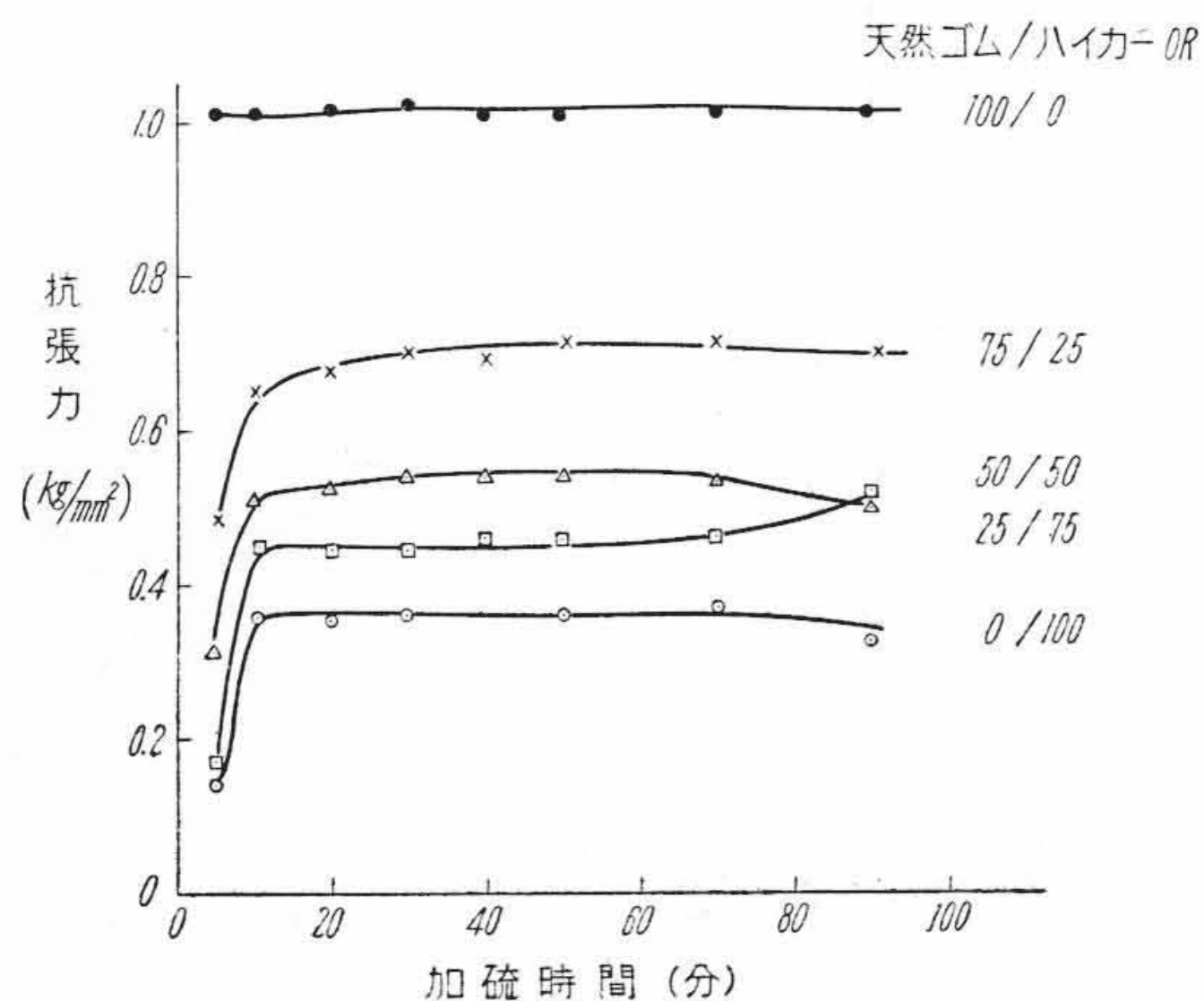
(2) 式の結果は従来の天然ゴムに関する研究結果⁽¹⁰⁾とほぼ一致する。

(B) 加硫試験

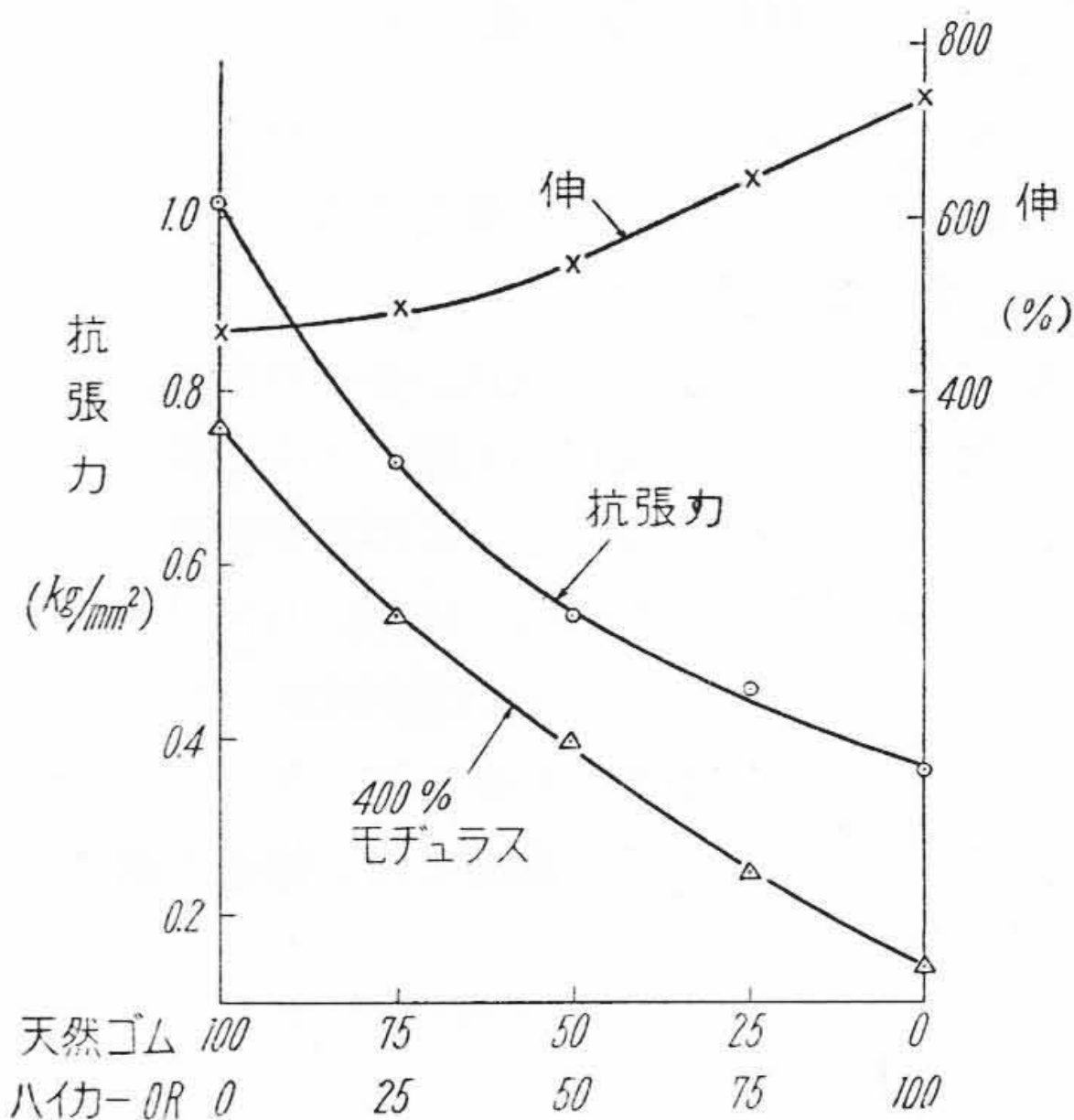
第 3 表の配合について、140°C のプレス加硫を行つた結果を第 4 図に示す。抗張力が全般的に云つて極めて低いのは、ゴム分 35% で、充填剤にチョークのみを用いたためである。第 5 図に最適加硫における抗張力、400% モデュラス、伸びと、天然ゴム/ハイカー OR の比との関係を示した。

(C) 老化試験

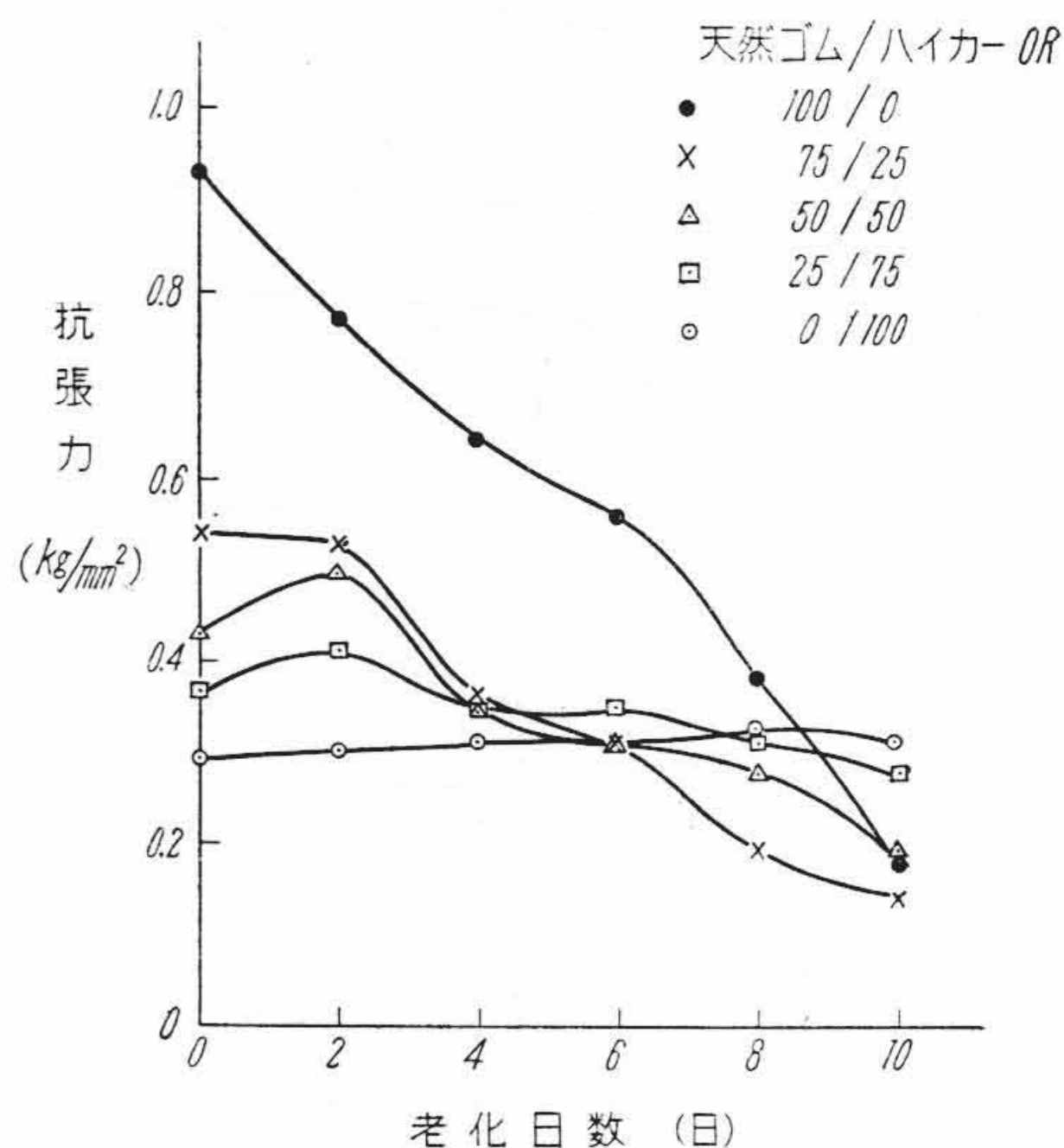
各配合の最適加硫品について、120°C のギヤ式熱空気老化試験を行つた結果を第 6 図に示す。ハイカー OR の



第 4 図 天然ゴム～ハイカー OR 混溶物の加硫試験
Fig. 4. Curing Test of Natural Rubber-Hycar OR Blends



第 5 図 天然ゴム～ハイカー OR 混溶物の機械的性質
Fig. 5. Mechanical Properties of Natural Rubber-Hycar OR Blends



第 6 図 天然ゴム～ハイカー OR 混溶物の 120°C 熱老化試験

Fig. 6. Heat-Aging Test at 120°C of Natural Rubber-Hycar OR Blends

みの配合は老化前の抗張力は低い、熱空気老化試験に対しては著しく安定である。屈曲した試片を紫外線試験機にかけて、老化させて亀裂が発生する迄の時間を測定すると、天然ゴムの場合、4 時間後には亀裂が生じ、9 時間後には折れるが、ハイカー OR を半量混溶すれば、18 時間後も全然亀裂の発生を認めない。現在長期の耐老化試験を続行中である。

(D) 吸油量

70°C の変圧器油中に4日間浸漬した場合の吸油量(重量百分率)を第4表に示した。

第4表 吸油量測定結果(重量百分率)

Table 4. Oil Absorption (% by wt.)

浸漬日数	試料番号				
	HN-1	HN-2	HN-3	HN-4	HN-5
1	103	91	61	29	6.3
2	107	96	64	32	5.8
3	108	97	65	33	5.8
4	110	98	66	33	6.4

(E) 電気試験

固有抵抗、絶縁耐力の測定結果を第5表に示す。

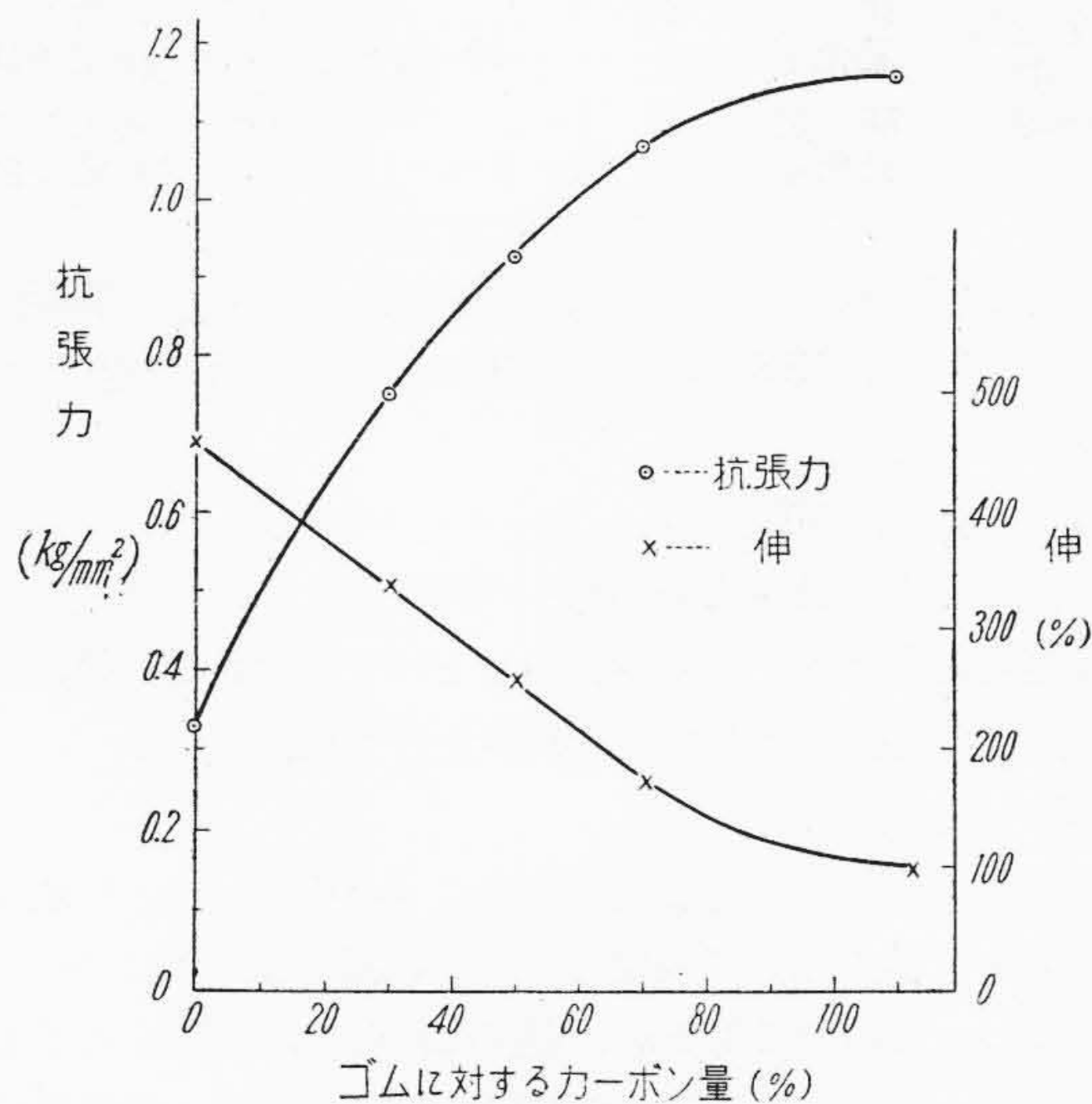
第5表 電気試験結果(測定温度 30°C)

Table 5. Results of Electrical Test (at 30°C)

項目	試料番号				
	HN-1	HN-2	HN-3	HN-4	HN-5
固有抵抗 (ohm, cm)	4×10^{15}	2.6×10^{12}	2.2×10^{10}	9.2×10^9	3.5×10^9
絶縁耐力 (kV/mm)	31.2	30.6	28.4	24.0	20.3

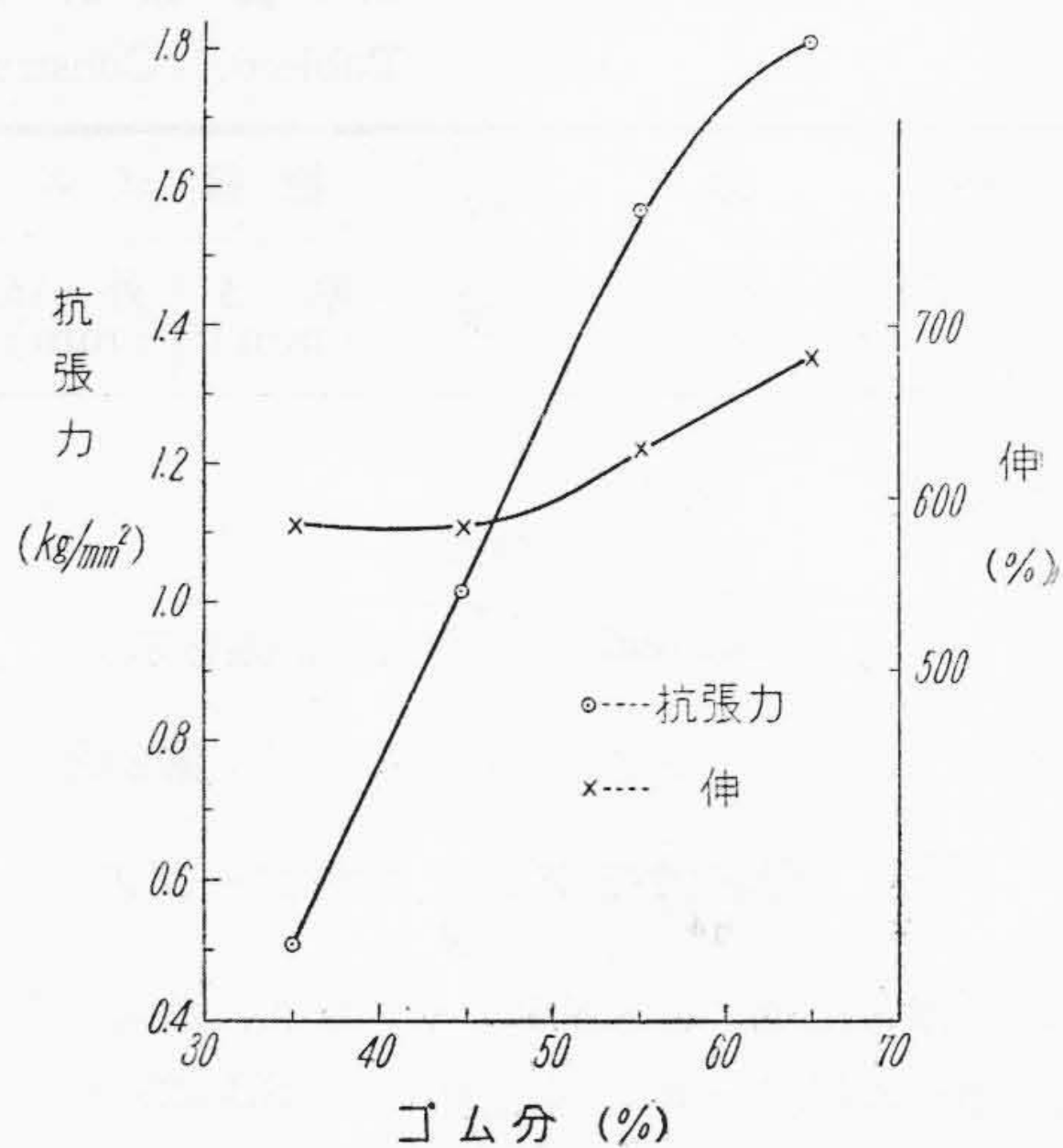
(3) カーボンブラックの影響

第3表の試料番号(NH-4)を基準として、カーボンブラック、をゴム分に対して0~110% 加えて影響を検討した。最適加硫品について、カーボン量と抗張力、伸び



第7図 機械的性質に及ぼすカーボンブラック配合量の影響

Fig. 7. Effect of Carbon Black Content on Mechanical Properties



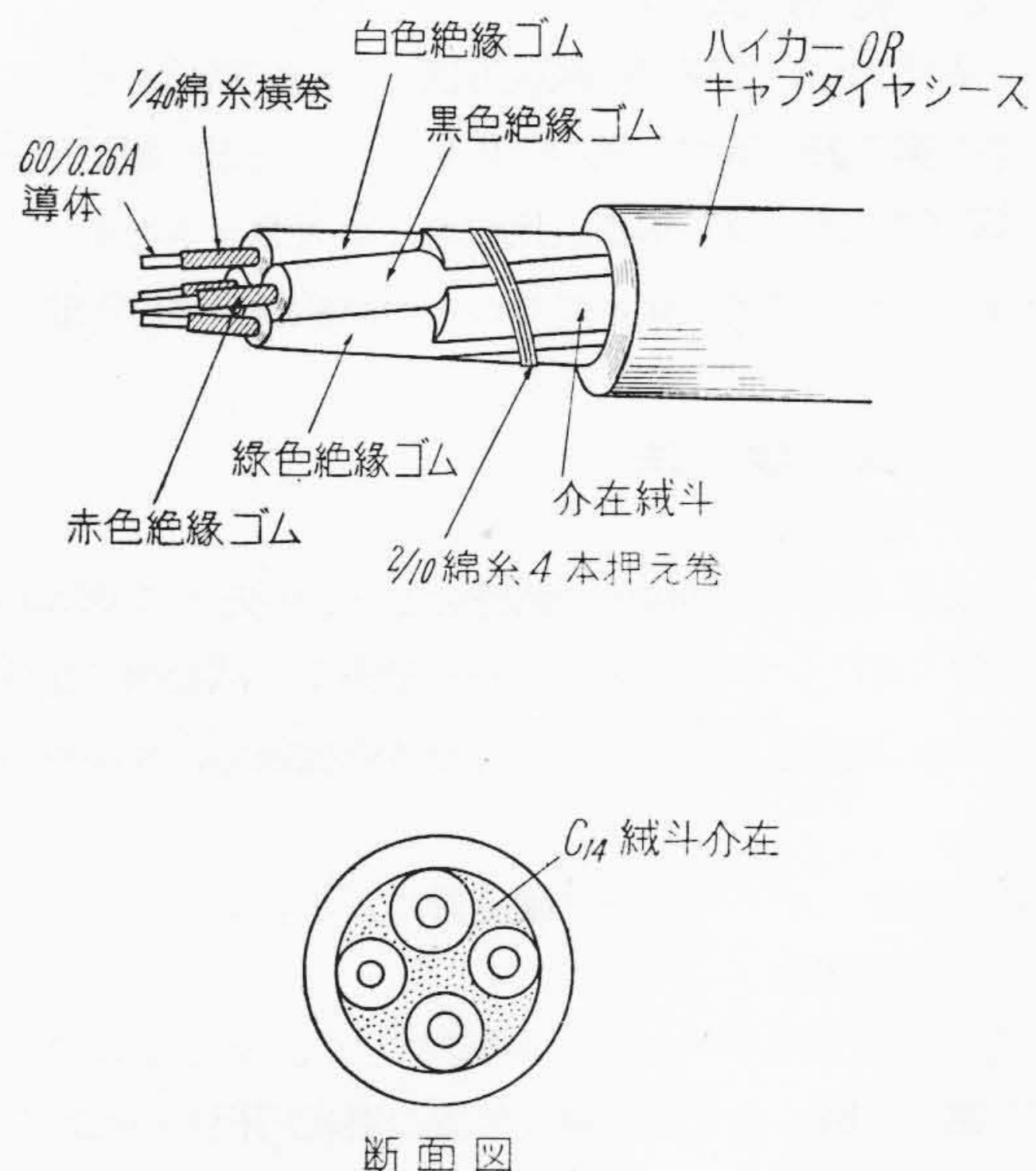
第8図 機械的性質に及ぼすゴム分の影響

Fig. 8. Effect of Gum Content on Mechanical Properties

との関係を第7図に示したが、補強効果は十分認められる。変圧器油中に浸漬した場合の吸油量は、カーボンブラックの添加とともに急激に低下し、同時に抗張力、伸びの低下率も減少する。

(4) ゴム分の影響

ゴム分に対しカーボンを30% 配合し、天然ゴム/ハイカー OR の比を25:75 として、ゴム分を35~65%に変

第9図 耐油性キャブタイヤケーブルの構造
Fig. 9. Construction of the Oil-Resistant Cabtyre Cable

第 6 表 耐油性キャブタイヤの構造

Table 6. Construction of Oil-resistant Cabtyre

導 体	横 巻	絶 縁 ゴ ム		撚 合	押 え 巻	キャブタイヤゴム		塗 料
		厚 さ (mm)	外 径 (mm)			厚 さ (mm)	外 径 (mm)	
素線数/素線径 (mm)	外 径 (mm)							
65/0.26 A*	2.4	1/40 綿糸	1.3 5.2	ピッチ 100 mm 右撚 介在絨斗	2/10 綿糸 粗 巻	2.3	17.1	パラフィン 系塗料

註 * A は Annealed の略で軟銅線を示す。

えて抗張力、伸びの変化を測定した結果を第 8 図に示す。

[IV] 耐油性キャブタイヤケーブル

今回製作したキャブタイヤケーブルは、米国、自動車航空機用ゴム規格⁽¹¹⁾中の耐油性ゴム、SB 625 級を目標としたものである。

主要構造を第 9 図、第 6 表に示す。

(1) 加工上の注意

配合は特に液体可塑剤とカーボンブラックに重点をおいて検討を加えた。素練り作業と、配合剤の混合作業は天然ゴムに比較して長時間を要したが、押出作業はハイカー OR が天然ゴムと比較して加硫がおそく、焼けの恐れがないため、押出機内の温度分布を調節することにより極めて円滑に作業できた。押出量は天然ゴムよりむしろ大きく、押出直後水冷によつて硬化するため偏肉の恐れが少くない。

(2) 特性試験

完成品について下記の試験方法によつて試験を行つた結果を第 7 表に示す。表中の規格値とは上記の耐油性ゴム SB 625 級の値である。比較のため天然ゴムを用いた一般用キャブタイヤゴムについての試験結果を記載した。

(3) 試験法

(A) 引張り試験

完成品より約 100mm の試料をとり、中央部に 50mm の長さを印し、250kg ショッパー型引張り試験機で毎分 230 mm の速さで引伸ばし、切断時の抗張力、伸びを測定した。

(B) 硬度 デュロメータ硬度計による。

(C) 磨耗回数

完成品より約 800 mm の試料をとり、ケーブルの一端を第 10 図に示す磨耗試験装置の磨耗円板の中心から 300 mm の上部に固定し、他端に 1 kg の錘りをつけ、試料の表面をこの円板の円周に接触させ、錘りの重力と同じ方向に毎分 60 回の速度で回転させ、内部のゴム絶

第 7 表 熱 及 び 油 老 化 試 験 結 果

Table 7. Result of Aging Test with Heat and Oil

試験条件	試験項目	規格値	ハイカー OR-15 キャブタイヤゴム	天然ゴム キャブタイヤゴム
老 化 前	抗張力 (kg/mm ²)	1.76 以上	2.54	1.8~2.0
	伸 び (%)	350 以上	506	460~490
	硬 度	60±5	59	66
	磨 耗 回 数	—	3342	600~800
熱老化後 100°C 70時間	抗張力 (kg/mm ²)	—20 以下	2.63 +3.0	—25
	伸 び (%)	—50 以下	388	—20
	硬 度	—	64	—
	変 化 率 (%)	+15 以下	+8.5	+9.1
油老化後 100°C 変圧器油中 70時間	容積変化率 (%)	—10~+5	+0.67	+240
	抗張力 (kg/mm ²)	—20 以下	2.59 +2.0	軟化して 測定不能
	伸 び (%)	—40 以下	412	軟化して 測定不能
	硬 度	—5~+15	60 +1.7	軟化して 測定不能

縁体が現われるまでの円板の回転数を測定した。磨耗円板の砥石は、JES 314 の砥石粒度 36 番、結合度 P である。

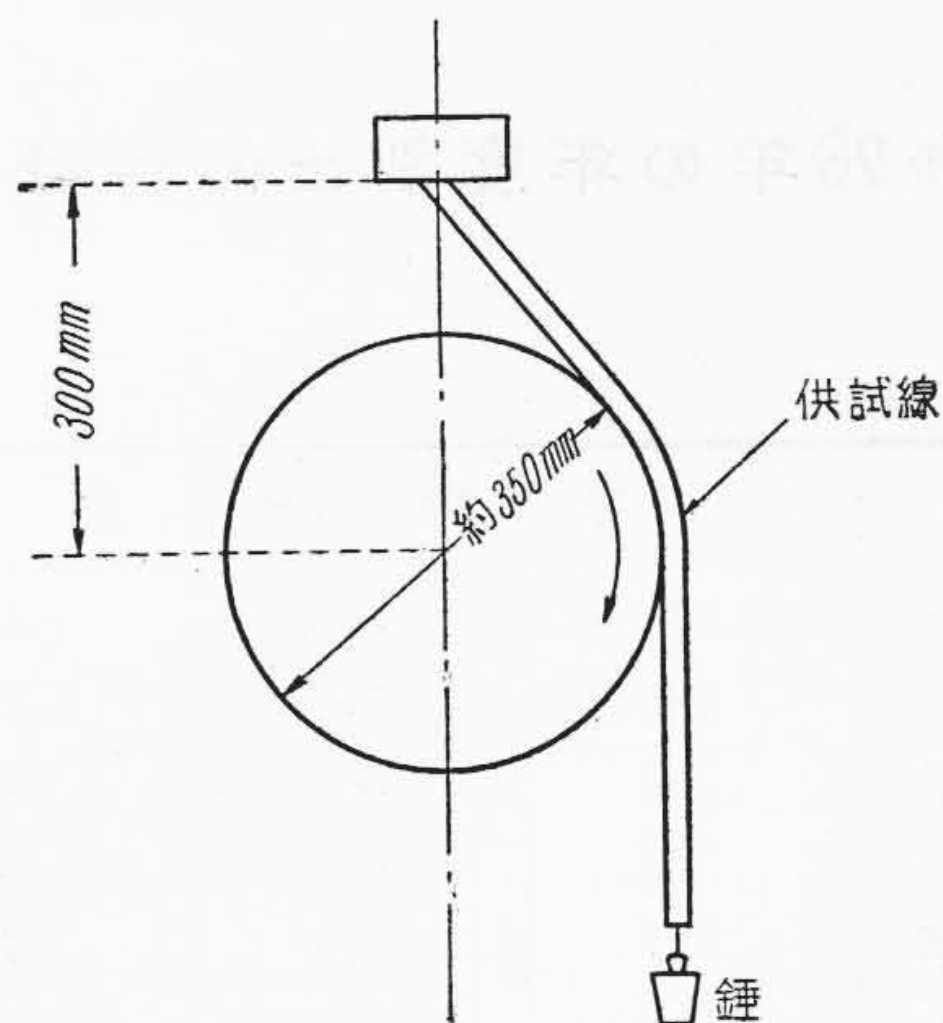
(D) 熱老化試験

完成品より長さ約 100mm の試料をとり、ギヤ式熱空気老化試験機内に 70 時間吊し下げて老化させた後、常温に 24 時間放置して引張り試験を行つた。

(E) 油老化試験

米国規格値は、耐油性試験油に ASTM, No. 1 油及び No. 3 油を用いて規定しており、第 7 表の値は No. 1 油についての値であるが、現在これらの試験油を入手していないので、変圧器油で試験を行つたので、参考値にすぎない。使用した変圧器油の特性を第 8 表に示す。

完成品より採取した試料を 100°C の変圧器油中に浸漬し、70 時間後取り出して測定した。



第10図 磨耗試験装置
Fig. 10. Abrasion Testing Machine

第8表 耐油試験用油の特性
Table 8. Characteristics of Test Oils
for Oil Resistance

試験項目	No. 1 油 ^a	No. 2 油 ^a	No. 3 油 ^a	供試変圧 器油
セイボルト 粘度	98±5 ^b	100±5 ^b	155±5 ^c	32 ^b 55 ^c
ア=リン点	123.9±1	93±3	69.5±1	75.5
引火点	470°F	475±10°F	330±5°F	133°C

a. ASTM. D 471-49 T による

b. 210°F, c. 100°F の測定値

上記の各試験結果は何れも5回の測定値の平均である。

(3) 結果の考察

加工法については、ロールによる素練り、及び混合作業に要する時間を短縮するため、各種の嚼解剤の効果を検討中である。第7表の試験結果は常態の抗張力、耐摩耗性についても、又耐熱性、耐油性についても、天然ゴムを用いた一般用のキャブタイヤケーブルをはるかに凌駕する値を示しているが、配合についてなお改善の余地

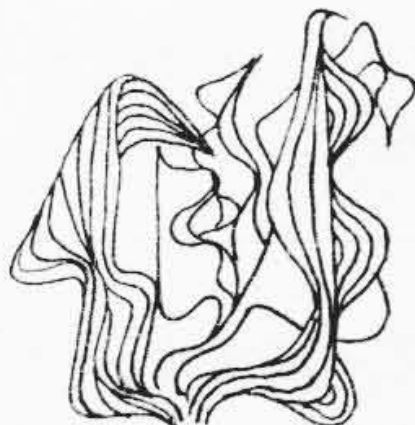
があるものと思われ、ひきつづき研究を進めている。

[V] 結 言

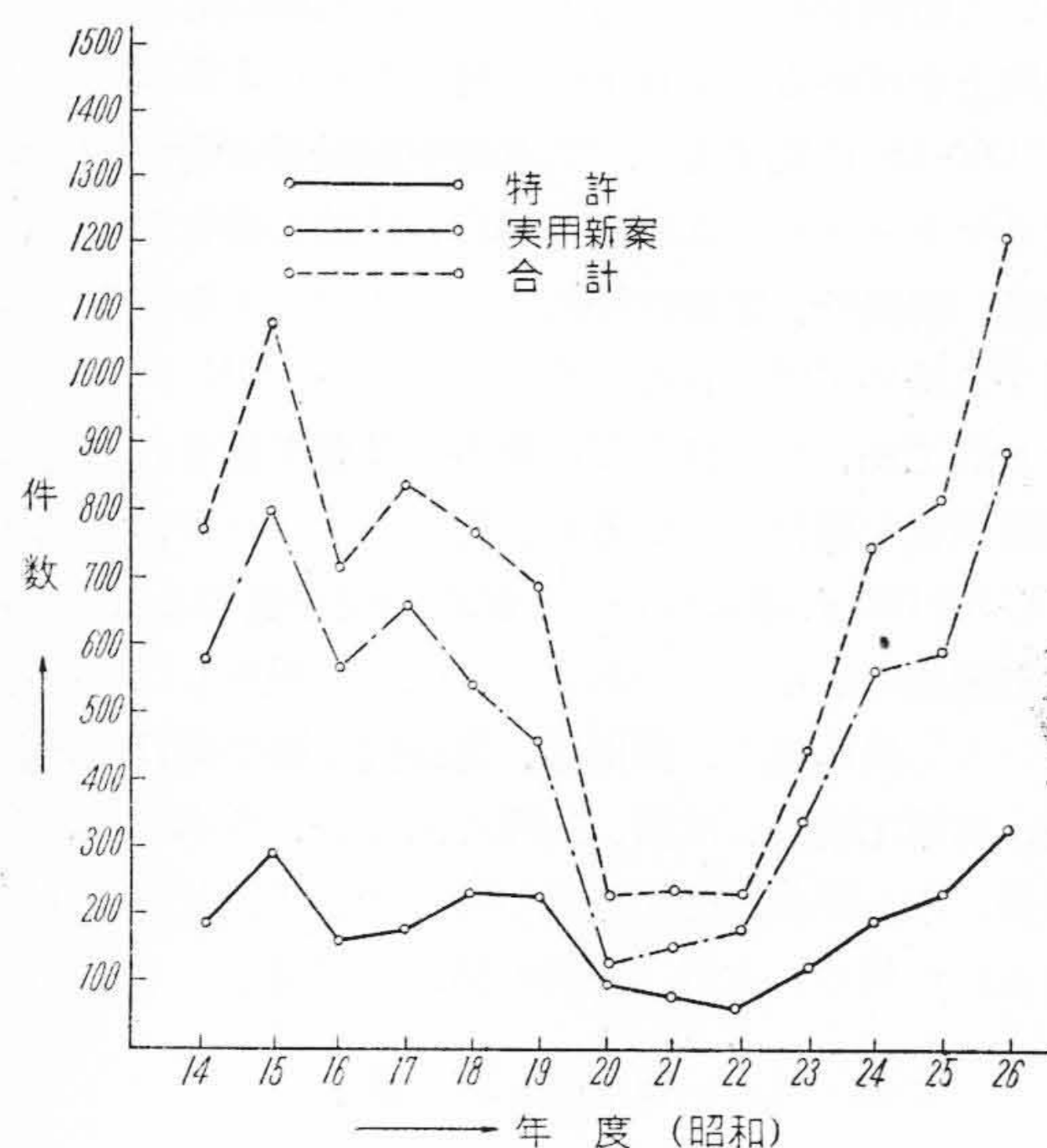
合成ゴムは米国において戦時中から量質ともに、目覚ましい発達をとげつつある。最近の進歩した合成ゴムについて特性を明かにするとともに、電線に應用して特性の向上をはかるのは目下の急務である。本報にはハイカー OR-15 に関する二三の基礎実験結果と耐油性キャブタイヤケーブルに應用した場合の成績を報告したが、耐油性、耐熱性、耐摩耗性について天然ゴムをはるかに凌駕する結果が得られた。現在ハイカー OR についてもなお加工法、配合法などに幾多の改善が望まれるので、鋭意研究を続行しているが、更にネオプレン、珪素ゴム GR-S, GR-I 等についても試作研究を進めるとともに、逐次製品に應用しつつあるので改めて報告したいと考えている。終に臨み、御指導、御鞭撻を賜った日立電線工場、前原工場長、内藤、山野井両部長、久本課長、大和課長、水上課長、絶縁線課の関係者諸氏、及び実験に協力された根本、志賀、庄司の諸氏に深謝申し上げる。

参 照 文 献

- (1) J.B. Gregory ; Rubber Age 35. 211 (1951)
- (2) H. Barron ; Modern Synthetic Rubbers, Chapman & Hall Ltd. London (1949)
- (3) Modern Plastics Encyclopedia. 1218 (1949)
- (4) 仙波 : ラバーダイジェスト、4, 37 (昭 27.4)
- (5) Export News about Neoprene. Vol.1 No. 6 (Dec. 1951)
- (6) Yertzley; Ind. Eng. Chem. 31, 950 (1939)
- (7) E.I. Du Pont; Report No. 50-7 (Nov. 1950)
- (8) 久本、吉川、川和田 : 日立評論 34, 416 (1952)
- (9) Perbunan, Compounding and Processing ; Enjay Co. (1943)
- (10) 古川、富久 : 日本ゴム協会誌 21, 17-21 (昭 23. 1~2)
- (11) A.S.T.M. D 735-51 T. 及び SAE, Standard R-10.



日立製作所に於ける昭和14年乃至昭和26年の年度別出願件数



年 度	特 許	実用新案	合 計
昭和14年	184	574	758
昭和15年	288	793	1,081
昭和16年	157	562	719
昭和17年	179	653	832
昭和18年	227	538	765
昭和19年	214	465	679
昭和20年	96	119	215
昭和21年	77	148	225
昭和22年	58	162	220
昭和23年	115	328	443
昭和24年	182	562	744
昭和25年	229	582	811
昭和26年	324	880	1,204

正 誤 表

日立評論 Vol. 34 No. 4 中に誤りがありましたので下記の通り訂正致します。

原稿執筆者及び読者各位に御迷惑をお掛け致しました事を深くお詫び致します。

(編 集 部)

訂 正 箇 所	誤	正
表 紙 目 次	電動機用ガスタービンについて	原動機用ガスタービンについて
同上執筆者名	森島国雄	森島国男
42 頁 (8) 式	$\gamma_{T_2} = T_2^{\frac{k-1}{k}}$	$\gamma_{T_2} = r_{T_2}^{\frac{k-1}{k}}$
42 頁 (9) 式	$\gamma_{c2} = \xi_1 \frac{\gamma}{\gamma_{c1}}$	$\gamma_{c2} = \xi_1 \frac{\gamma}{\gamma_{c1}}$
42 頁 (10) 式	$\gamma_{T_1} \gamma_{T_2} \div \xi_2 \gamma$	$\gamma_{T_1} \gamma_{T_2} \div \xi_2 \gamma$
42 頁 (11) 式	$\xi_1 = (1 + \xi_1)^{\frac{k-1}{k}} \quad \xi_2 = (1 - \xi_0 - \xi_2 - \xi_4)^{\frac{k-1}{k}}$	$\xi_1 = (1 + \xi_1)^{\frac{k-1}{k}} \quad \xi_2 = (1 - \xi_0 - \xi_2 - \xi_4)^{\frac{k-1}{k}}$
42頁、43頁(12)~(29)式	式中の ξ	ξ

日立評論 Vol. 34, No. 6 p. 9 「水銀整流器の逆電流」 木村鐘治

の U. D. C. No. 621.314.65.014.2.2 が脱落しておりましたので下に印刷致しましたから御切取の上該論文整理用に御利用下さい。

U. D. C. 621.314.65.014.2