

電線用塩化ビニル樹脂に関する 二三の基礎的問題

— 熱安定性、低温可撓性と可塑剤の移行について —

吉川充雄* 鎌田長生** 川和田七郎***

Heat-Stability, Low-Temperature Flexibility and Migration of Plasticizers of Polyvinyl Chloride Compounds for Electric Wire and Cable Coating

By Michio Kikkawa, Osao Kamada and Shichirō Kawawada
Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Fundamental researches to improve the properties of the polyvinyl chloride (PVC) compounds to be used for insulating or sheathing wires and cables have become increasingly more important.

Dr. Shiro Tsuruta and his co-workers of the Hitachi Research Laboratory studied the heat-decomposition of PVC by thermobalance, and found the rate of decomposition decreased linearly with the increase of the average polymerization grade, \bar{P} . By measuring the activation energy of the decomposition reaction for various \bar{P} , they concluded that the heat-stability of PVC decreases with the increase of \bar{P} just as in the case of other high polymers.

Next, the writers have measured the low-temperature flexibility of PVC compounds which contain dioctyl phthalate, tricresyl phosphate and dioctyl adipate as plasticizers by the Clash-Berg torsion-stiffness tester. The flex-temperatures of the compounds of mixed plasticizers can be approximately calculated from those of single plasticizers. Further, they measured the migration of plasticizers between PVC compounds and vulcanized rubber at 80~120°C. This problem can be treated as diffusion of plasticizers. They approximately calculated the activation energy of diffusion coefficient, and found that serious deterioration might occur at service temperatures. As a remedy for this, some intermediate layers such as cellophane films may be put but it is better to use the PVC compounds which contain solid plasticizers or some synthetic rubber compounds, instead of the usually plasticized PVC.

〔I〕 緒 言

日立製作所に於ては終戦以来、塩化ビニル樹脂が電線の絶縁被覆材料として多くの優れた特性⁽¹⁾を持つことに注目して、応用面の開拓と特性の向上を図つて鋭意努力を重ねて来た。最近では国産樹脂の品質⁽²⁾も著しく改善

* ** *** 日立製作所日立電線工場

されて量産も軌道にのり、応用範囲も 600 V 電線に始まり器具用コード、制御ケーブル、通信ケーブル、高周波ケーブル、船用電線その他殆ど凡ての線種について重要な用途が次第に確立されつゝあり、塩化ビニル樹脂の重要性が広く一般に認識せられるとともに、ますます特性の向上が要求されてきた。当面の最も重要な問題としては、熱及び光による分解反応を究明して安定化をはか

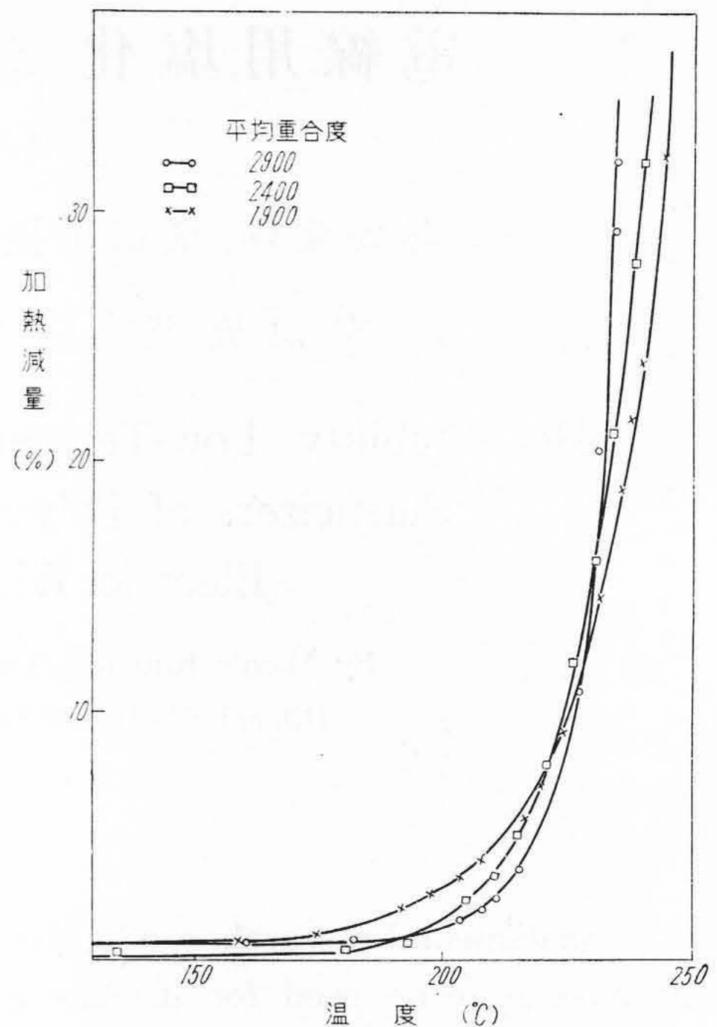
ること、樹脂—可塑剤系についての物理的性質⁽³⁾を明かにして使用温度範囲を拡大することの2点が挙げられよう。これは何れも基礎的な問題にさかのぼって考察する必要があり、本報には最近筆者等の取扱った問題の二三について報告することとする。

1. 日立研究所鶴田四郎博士等⁽⁴⁾は塩化ビニル樹脂の平均重合度と熱分解速度との間に直線関係が成立つことを見出された。一般に高分子化合物の平均重合度と化学的性質との関係は実用上からも又反応機構を解明する上からも極めて重要な問題であるにも拘わらず、塩化ビニル樹脂に関しては従来確実な知見が殆ど得られていない実状であるので、こゝに上記の研究結果を簡単に紹介して補足的な考察を加えることとする。
2. 塩化ビニル樹脂混和物の最大の欠点の一つとして低温で脆化して衝撃に弱いことが指摘されるので、筆者等は目下低温に於ける抗張力、伸び、可撓性の変化と脆化温度について測定を急いでいるが、本報にはまず現在多量に入手し得る代表的な可塑剤について混和物の低温に於ける可撓性を測定した結果を報告する。
3. 塩化ビニル樹脂混和物を電線の保護被覆として用いる場合、接触している他の絶縁材料に塩化ビニル樹脂混和物中の可塑剤が移行する結果、両者の特性が劣化する場合がある。極端な例としてゴム絶縁の上に密接して塩化ビニル樹脂混和物を用いた場合について二三の検討を行つたので、現在までの結果を簡単に報告する。

〔II〕 樹脂の平均重合度と熱安定性

塩化ビニル樹脂（以下 PVC と略す）の熱及び光による分解反応と、安定剤の作用機構を明かにすることは、PVC 混和物を使用するに当つて最も根本的な問題の一つであるが、本質的に立ち入った研究は最近その緒についた程度であつて確実な結論は殆ど得られていない現状である。井川氏⁽⁵⁾は主として PVC の重合条件と熱安定性に関して研究を行われ、最近 PVC の脱塩酸反応の動力学に関して野間、加藤⁽⁶⁾、太田、井本氏⁽⁷⁾等の研究があるが反応の次数についても未だ一致した結果が得られていない。安定剤の効果についても太田⁽⁸⁾、白松⁽⁹⁾氏等の報告があるが、今後に残された問題が極めて多い。最近米国に於ては、分解生成物の吸収スペクトル的研究⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾から反応機構について多少の推論が行われているが今後この種の直接的な測定法は最も有力な資料を提供するものであろう。

最近日立研究所鶴田四郎博士等⁽⁴⁾は PVC の平均重合

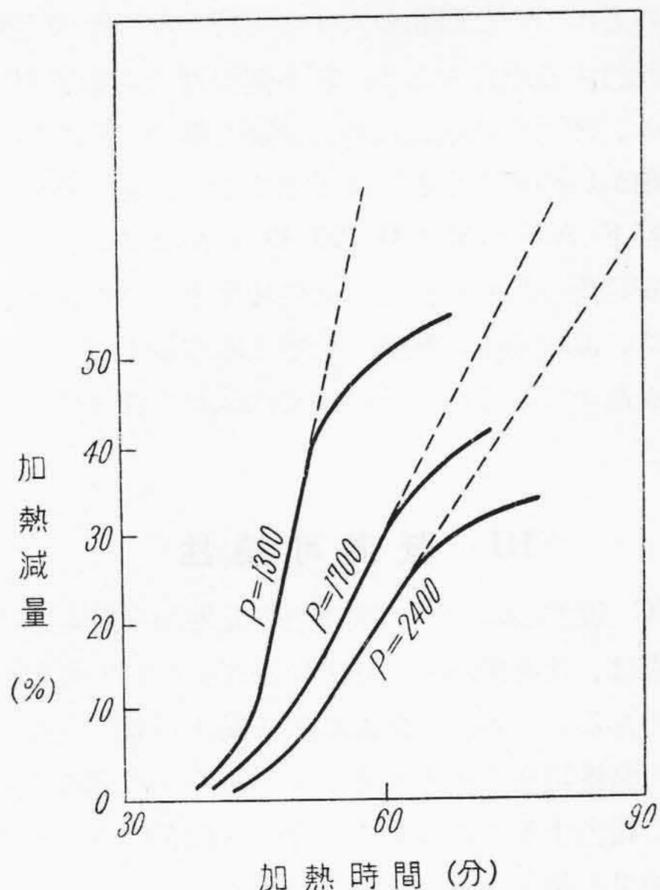


第1図 熱天秤による加熱減量曲線
その 1. 通常加熱法

Fig. 1. Weight-Decrease Curve by the Thermobalance
1. By Usual Heating Method

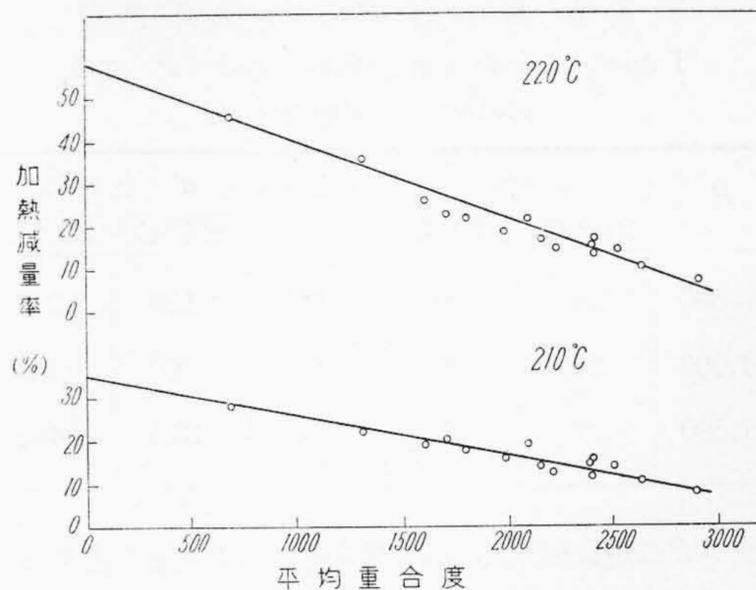
度と熱分解速度との間に直線関係が成立することを報告されたが、この結果は上記の諸研究とは全く別の面から熱分解機構の研究に新しい示唆を与えるものと考えてここに紹介する次第である。

鶴田博士は年来本多式熱天秤を用いて高分子化合物の熱分解を研究されており PVC についても多数の試料について熱分解曲線を測定されたが、その結果と樹脂の特数（例えば重合度）とを直接結びつけることは困難であつた。鶴田博士等が従来用いられた測定法は試料の温度を5分毎に10°Cの一定の速さで上昇せしめてその間の加熱減量を測定する方法であり、これは本多式熱天秤について通常行われている方法である。この場合の1例を第1図に掲げたがこの種の曲線は熱分解の傾向を知るには極めて便利であるが、樹脂による差違は顕著に現われて来ない。そこで鶴田博士は加熱方式を改めて一定温度に上昇後恒温に保つようにした所、重合度による熱分解速度の差を曲線上に明瞭に現わすことができた。実験法の詳細は文献⁽⁴⁾にゆずるが、220°Cで求めた熱分解曲線の一例を第2図に示す。重合度はニトロベンゼン溶液の粘度から求めたものである。第2図に明かなように、重合度が、熱分解速度に及ぼす影響は極めて顕著といえよう。次にどの減量曲線にも直線部分があるのでそれから



第2図 熱天秤による加熱減量曲線
その2. 鶴田式加熱法
Fig. 2. Weight-Decrease Curve by the Thermobalance
2. By Tsuruta's Heating Method

10 min 当りの減量率 a (%) を求め、重合度 (P) との関係調べてみる。15 種の市販 PVC の a 値を第1表 2~3 行目に、 P 値を 4 行目に示した。 a と P との関係を示したものが第3図である。第3図から $a \sim P$ の間に極めて簡単な関係



第3図 加熱減量率 a と平均重合度 P との関係
Fig. 3. Relation between Loss Percent, a and Average Polymerization Grade, P

$$a = A - B \cdot P \dots\dots\dots(1)$$

が成立つことが判る。

第3図から求めた恒数、 A, B と実測した a 値を用いてそれぞれの平均重合度を算出すると第1表 5~6 行目の値を得る。粘度から求めた P に対するこれらの計算値の誤差(%)を第1表 7~8 行目に示したが、二三の場合を除き大体 $\pm 10\%$ 以内に納まる。(1) 式から種々の P に対応する a 値を求めると第2表 2~3 行目の値となるが、これらを Arrhenius の式に入れて活性化熱 Q を求めると4行目のようになり、 P の増加とともに Q は減少する。即ち PVC に於ても他の重合体と同じく、重合度の増加とともに熱安定性が減少するわけである。この事実と

第1表 10分間当りの加熱減量率 a と平均重合度 P

Table 1. Loss Percent in 10 min, a and Average Polymerization Grade, P

番号	a (%)		P 粘度より	P (3) 式より		P の 誤 差 (%)	
	210°C	220°C		210°C	220°C	210°C	220°C
2	22	36	1,300	1,440	1,220	+10.8	-6.2
3	19	26	1,600	1,780	1,780	+11.2	+11.2
4	20	23	1,700	1,670	1,940	-1.8	+14.1
5	18	22	1,800	1,890	2,000	+5.0	+11.1
6	16	19	1,980	2,110	2,170	+6.6	+9.6
7	19	24	2,090	1,780	1,890	-14.8	-9.6
8	14	17	2,150	2,330	2,280	+8.4	+6.0
9	13	15	2,220	2,440	2,390	+9.9	+7.7
10	15	15.5	2,390	2,220	2,360	-7.1	-1.3
11	16	17	2,400	2,110	2,280	-12.0	-5.0
12	12	14	2,400	2,560	2,440	+6.7	+1.7
13	14	15	2,510	2,330	2,390	-7.2	-4.8
14	11	11	2,630	2,670	2,610	+1.5	-0.8
15	9	8	2,900	2,890	2,780	-0.3	-4.1

第 2 表 重合度 P と 活性化熱 Q
Table 2. Polymerization Grade P and
Activation Energy, Q

P	a (%)		Q (kcal)	a' (比較値)	
	210°C	220°C		210°C	220°C
500	30	49	24	150	245
1,000	26	40	21	260	400
1,500	21	31	19	315	465

a 値が P に逆比例する事実(第 3 図)とは一見矛盾するようであるが、ここで a 値は樹脂一定量 (0.5 g) について測定したもので一定分子数について測定したものでないことに注意を要する。今 a 値をそれぞれの分子数 ($(1/P) \times \text{const.}$) で除した値 a' ($a \times P \times \text{const.}$) の比較値を求めると第 2 表 5 行目の結果となり、 P の増加とともに増加する値が得られる。 a' は 1 分子当りの熱分解速度恒数に相当し Q との比較が可能になるから矛盾がなくなるわけである。次に重合度の異なる 2 種の試料を乳針で混合して a 値を測定して、 a 値と平均重合度との関係を求めると、平均重合度として数平均重合度をとれば直線関係が得られないが、量平均重合度をとれば直線となる。詳細は文献⁽⁴⁾にゆずるが、これを要するに PVC 1 分子当りの熱分解速度恒数 a' は重合度とともに増大するが、熱天秤で求めた分解速度 a 値は a' に採取試料中の分子数を乗じたものに相当するという結論が導かれる。

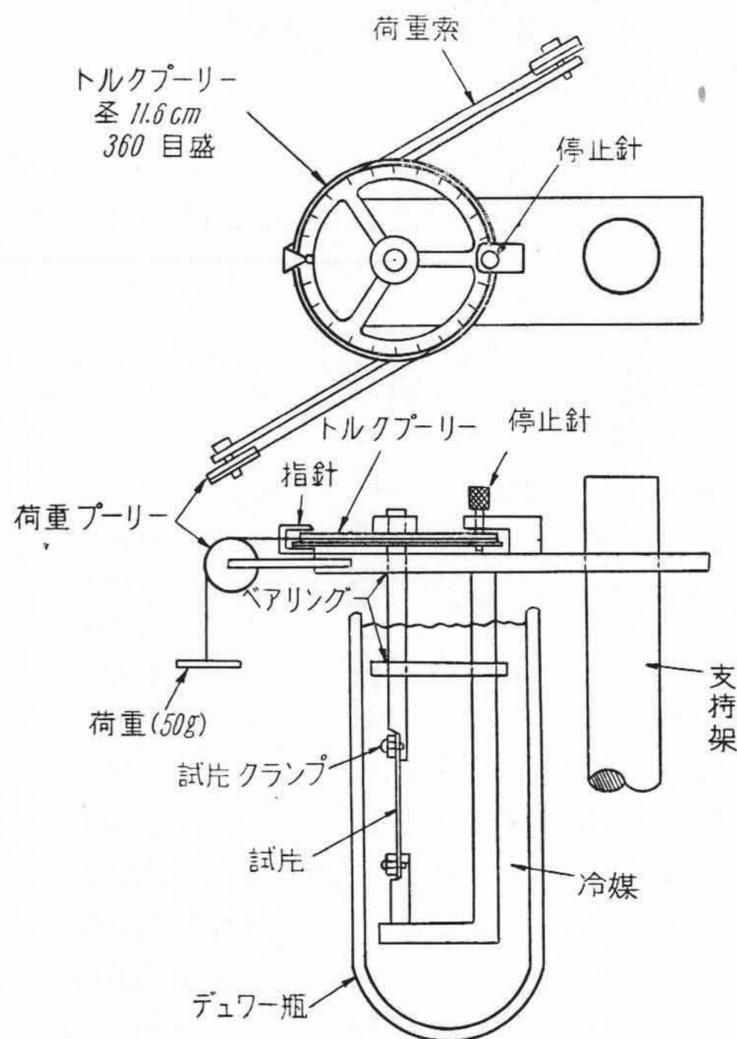
以上は日立研究所に於ける研究の結果であるが、樹脂の熱分解速度と量平均分子量との間に十分良い一致で直線関係が成立し、従つて重合度の測定に熱分解現象が役立つ結果が得られたことは極めて注目すべきことである。PVC について従来重合度と物理的、機械的性質との関係についてはかなり研究が進んでいるが⁽²⁾、重合度と熱安定性(一般に化学的性質)との間に定量的な関係が求められた例を筆者はまだ知らない。上記の結果は熱分解機構の究明に1つの糸口を与えるものと考え、まず実際上の問題について応用すると、第 3 図に明かなように重合度による熱分解速度の差は高温に於て著しいことである。大体の傾向を知るために第 2 表中の活性化熱 Q を用いて計算すると、平均重合度 500~1,500 の範囲では 180°C 前後になると重合度による差は認められないことになる。従つて通常の場合問題になる 200°C 以下の熱分解反応には分子量の影響はあまりないものと想像されるが、上記の実験の温度範囲を拡大して測定することは今後に残された問題である。筆者は粉末状で熱分解がおこる場合は分子の凝集状態も考慮に入れる必要があると思うが、最近国産樹脂の品質が著しく改善され、

性質のととのつた樹脂の入手も可能となつたので更に実験を続行する所存である。なお鶴田博士も指摘⁽⁴⁾されたように、熱天秤は厳密な恒温分解を取扱つておらず、あまり細かい議論をするには妥当でない点もあるので、筆者は目下 A.S.T.M.; D 793-49 に規定された方法によつて安定剤と温度を変えて発生塩化水素量を測定すると同時に、混和物中に残留した塩化水素量も測定するため実験を進めているのでその結果は改めて報告するつもりである。

〔III〕 低温可撓性

PVC 混和物について実用上の見地から最も改善を要する点は、比較的高温 (100°C 前後) に於て可塑的変形が小であると同時に、低温に於て脆化がおこらないように使用温度範囲を拡大することであろう。前者に関しては別に報告することとして、今回は後者について二三の測定結果を報告する。

低温に於ける可撓性を増大させるには可塑剤濃度を大にすればよいが、比較的高温に於ける可塑的変形を考慮に入れるとおのづから可塑剤の配合量には限度がある。従つて可塑剤の型を変えることが必要となる。可塑剤の型、換言すれば化学構造と、混和物の物理的性質との関係^{(13)~(17)} は米国に於てかなり研究が行届いており、現在広く用いられている可塑剤について大体の傾向は推定



第 4 図 クラッシュ、バーグ式柔軟度試験器
Fig. 4. Clash-Berg's Torsion-Stiffness Tester

されるが、具体的な配合について数値的な取扱いが出来る程度には至っていない。元来可塑剤にはそれぞれ特長があり、単一の可塑剤で凡ての必要条件を満足するものはまだ知られていないので多成分系可塑剤を用いるのが一般である。

現在 PVC 混和物を電線の絶縁材料として用いた場合に、耐寒試験として我国で主として行われている試験法は、所謂低温巻付試験（供試線を -15°C に一定時間保つた後、一定径の心棒にまきつけて亀裂が生ずるか否かを確かめる方法）であるが、極めて定性的であつて、耐寒性⁽¹⁸⁾を保証するためには、更に基礎的な性質について素材試験を行う必要がある。筆者はまず低温に於ける抗張力⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、伸び、柔軟度^{(21)~(25)}の変化と脆化温度⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²⁶⁾について測定を進めているが、本報にはクラッシュ、バーグ式柔軟度測定器⁽²¹⁾を用いて、二三の可塑剤について低温可撓性を測定した結果を報告する。

(1) 試験装置

クラッシュ、バーグ両氏の組立てた装置の略図を第4図に示した。原理は極めて簡単で短冊型の試片（巾 $2a$ 、厚さ $2b$ 、長さ L ）の下端を固定し、上端を水平プーリーの軸にしめつけて、水平プーリーに適当な偶力(T)を作用させて試片を振り、捩れ角 (ϕ ラジアン) を水平プーリーにつけた目盛で読む。試験中は上記の装置を冷媒中に浸漬して温度を変えて測定する。第4図にはヒータ、攪拌機、寒暖計を省略してある。

捩れの剛性率 G は次式から求められる。

$$T = ab^3 \mu G \frac{\phi}{L} \dots\dots\dots (2)$$

$$\mu = \frac{16}{3} - 3.36 \frac{b}{a} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{b^4}{a^4} \right)$$

実際の操作は $0.25 \times 0.04 \times 1.5''$ の試片について 5.68×10^5 dyne-cm の偶力が作用することになつており、この条件で温度を変えて 5sec 後の捩れ角を測定し捩れ角が 200° になる時の温度を可撓温度 (Flex-temperature) と定義する。可撓温度は経験上、弾性体として使用し得る最低温度であるといわれ、 3.1×10^9 dyne-cm⁻² の剛性率に相当する。この装置は簡単な操作で温度による剛性率の変化が求まるため米国では Reed⁽¹³⁾ その他の人により広く用いられているが、我国でも最近近藤氏⁽²⁷⁾により詳細に紹介され測定結果も発表されている。

(2) 測定結果

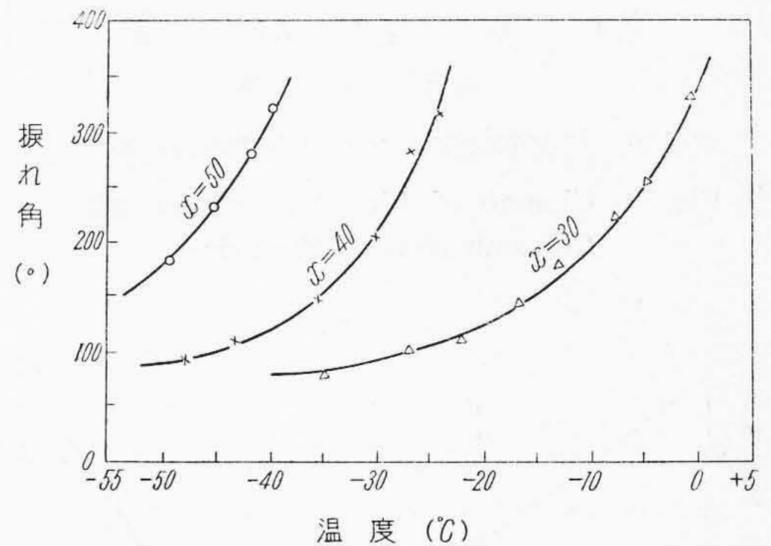
可塑剤としては現在多量に入手し得る代表的な可塑剤としてまずデオクチルフタレート (DOP)、トリクレジルホスヘート (TCP)、及び耐寒性可塑剤 (DOA) の3種をとつた。配合を第3表に示す。

一例として DOA の場合、 $x=50, 40, 30$ のそれぞれの配合について温度による捩れ角の変化を第5図に、剛

第3表 供試 PVC 混和物の配合

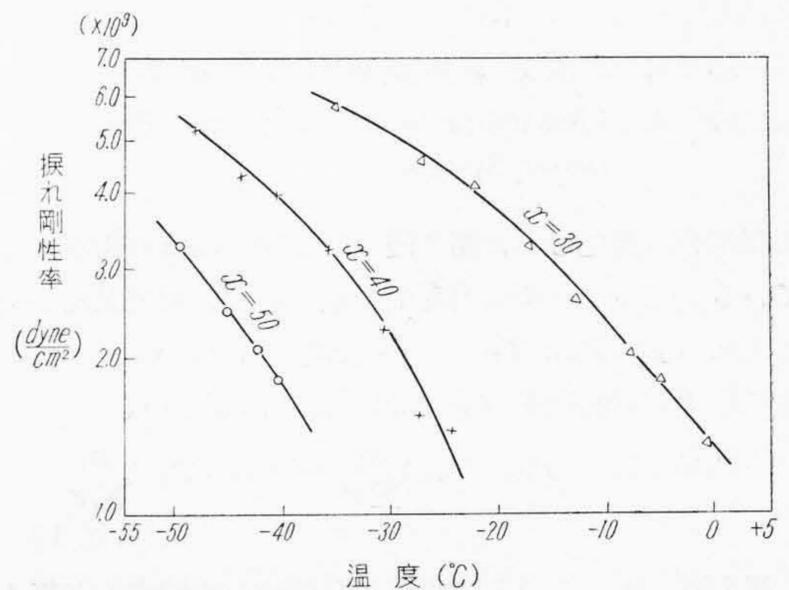
Table 3. Formulation of the Tested Polyvinyl Chloride Compounds

配 合 剤	配 合 比
樹 脂; Vinylite, VYNW.	100
可 塑 剤	x
安 定 剤; ステアリン酸鉛	3



第5図 温度による捩れ角の変化

Fig. 5. Change of Twist Angle with Temperature



第6図 温度による捩れ剛性率の変化

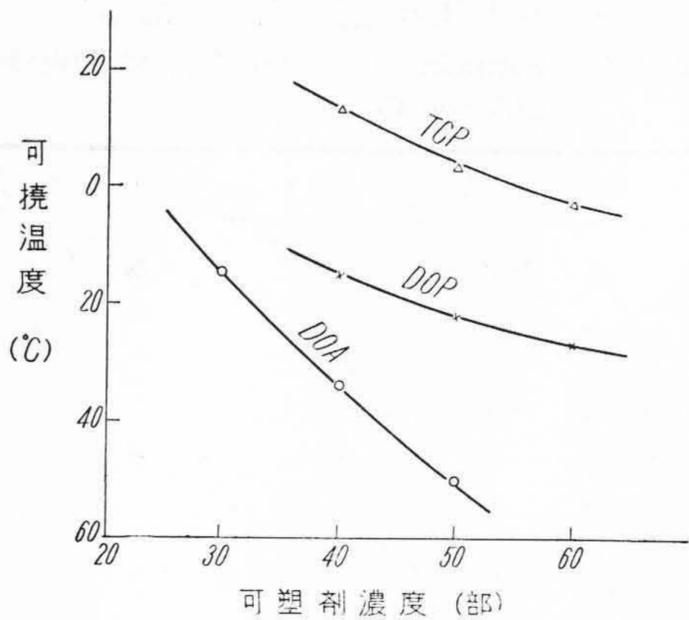
Fig. 6. Change of Torsion Modulus with Temperature

性率の変化を第6図に示した。次に DOA, DOP, TCP について $x=60 \sim 30$ の範囲で可塑剤濃度を変えた場合の可撓温度の変化を第7図に示した。

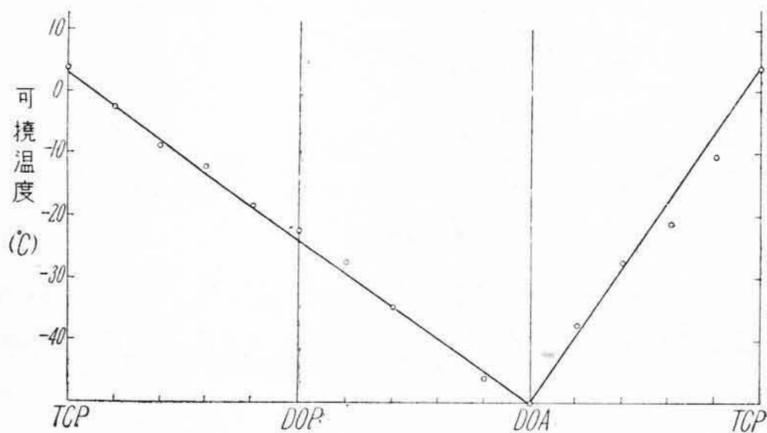
次に第3表中の $x=50$ について TCP-DOP, DOP-DOA, DOA-TCP 各系の混合比を変えて可撓温度を測定した結果を第8図に示す。同様に $x=50$ の場合について TCP-DOP-DOA の三成分系の可撓温度を第9図に示した。

(3) 考 察

第8図で二成分系可塑剤の可撓温度は混合比によりほ



第 7 図 可塑剤濃度による可撓温度の変化
Fig. 7. Change of Flex-temperature with Concentration of Plasticizer



第 8 図 2 成分系可塑剤の可撓温度
Fig. 8. Flex-temperatures of Two Plasticizer System

ほぼ直線的に変化し、又第 9 図で等温線がほぼ直線をなしている。従つて可塑剤濃度が一定の場合、可撓温度がそれぞれ T_{F1} , T_{F2} , T_{F3} の可塑剤を x_1 , x_2 , x_3 の比で混用すれば、可撓温度 T_F はほぼ次式に等しい。

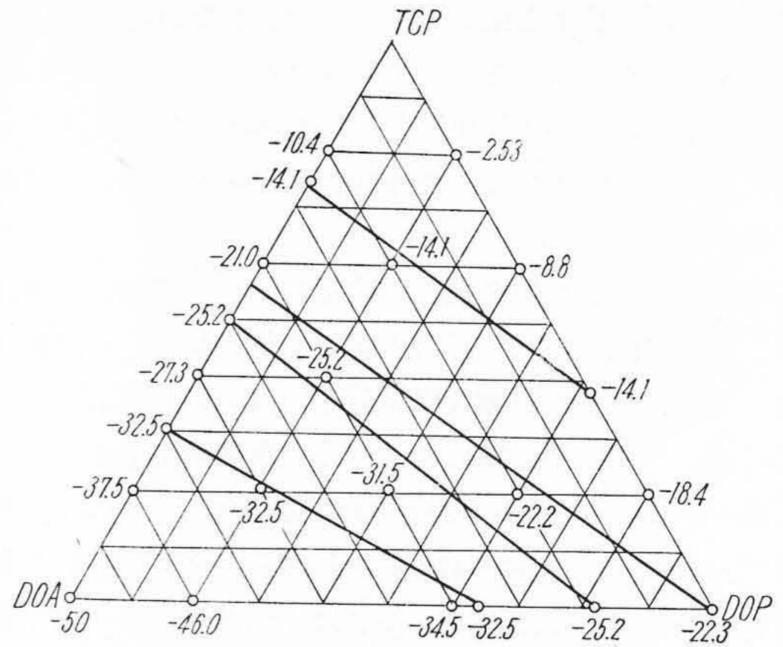
$$T_F = T_{F1} + (T_{F2} - T_{F1}) \frac{x_2}{\sum x} + (T_{F3} - T_{F1}) \frac{x_3}{\sum x} \dots\dots\dots (3)$$

第 9 図の場合につき実測値と計算値を比較すると第 4 表となる。

次に市販の樹脂と安定剤について可撓温度に及ぼす影響を検討した結果、概約の可撓温度は容易に計算できることを確かめた。

可撓温度の実用上の意味を考えるため一例を挙げると可撓温度が -8°C の混和物で前述の商用試験で -15°C は問題ないが、DOA を配合すれば他の特性には殆ど影響なく可撓温度を -35°C 以下にすることが出来る。

なお低温可撓性を現わす場合、実用上は上述の可撓温度が便利であるが、理論的には剛性率の温度変化から立ち入った考察が行われる。目下資料をととのえつゝあるので改めて報告するつもりである。



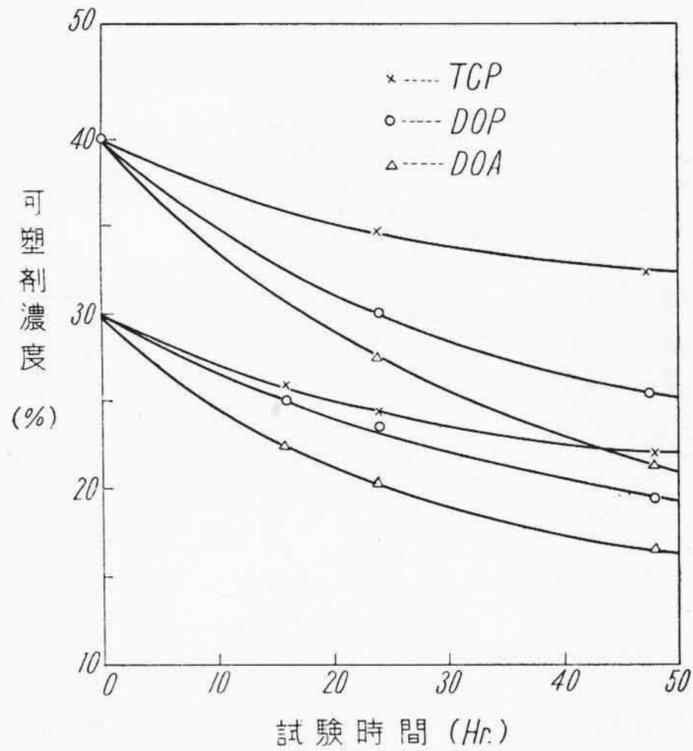
第 9 図 三成分系可塑剤の可撓温度
Fig. 9. Flex-temperatures of Three Plasticizers System

第 4 表 3 成分系可塑剤を含む混和物の可撓温度
Table 4. Flex Temperatures of the Compounds of Three Plasticizer System

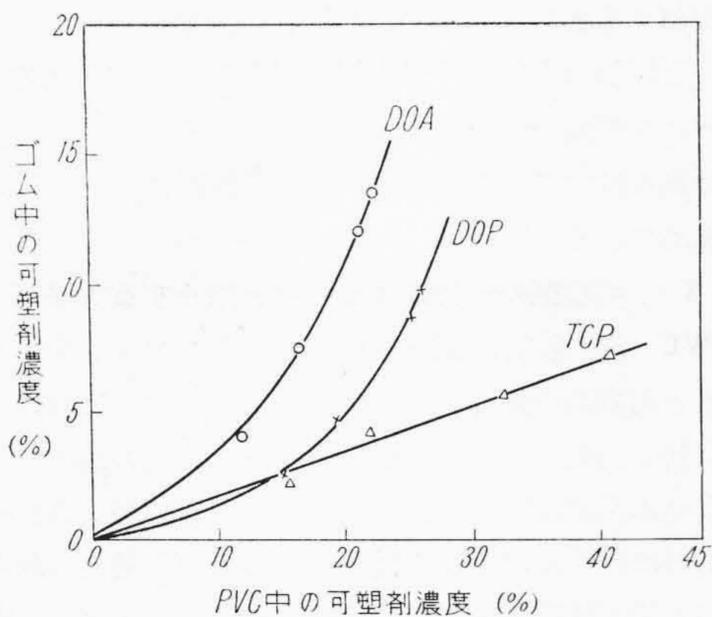
可 塑 剤 配 合 量			可 撓 温 度 ($^\circ\text{C}$)	
TCP	DOP	DOA	計 算 値	実 測 値
30	10	10	-12.5	-14.1
20	10	20	-23.1	-25.2
10	10	30	-33.7	-32.5
10	20	20	-28.2	-31.5
10	30	10	-22.7	-22.2

〔V〕 可 塑 剤 の 移 行

通常 PVC は液体可塑剤を加えて混和物の形で実用する。従つて樹脂と可塑剤の親和性が根本的な問題であり、これを究明するためには混和物中の可塑剤の拡散現象は有力な手がかりとなる。例えば前項の耐寒性についても直鎖分子からなる耐寒性可塑剤は拡散速度が大である傾向があり、最近脆化温度と拡散係数の関係も論ぜられている⁽²⁰⁾。この見地から Liebhafsky⁽²⁸⁾ は、高真空中で PVC 混和物の加熱減量を測定し、拡散係数を求めているが、筆者等は可塑剤濃度の異なる PVC 混和物のシートを重ね合せて、可塑剤の移行量から拡散係数を求めたが、Liebhafsky の結果とよく一致する値が得られた。可塑剤の移行の問題は実用上も重要であり、例えば PVC 混和物をポリエチレン、ポリスチレン、ゴム等の有機材料と接触したまま放置すると必然的に可塑剤が移行して両者の性質が劣化する。ポリエチレンとポリスチレンに関しては既に報告⁽¹⁷⁾⁽²⁹⁾もあるが、まだ問題は残されている。最近筆者等はゴム絶縁の上にビニル被覆を行つ



第10図 PVC混和物中の可塑剤濃度の減少
Fig. 10. Decrease of Plasticizer Concentration of PVC Compound



第11図 120°C, 48時間後のゴム及びPVC中の可塑剤濃度
Fig. 11. Plasticizer Concentrations of Rubber and PVC Compounds after 48 hrs at 120°C

た電線についてビニル層の耐熱、耐寒性が著しく低下することを経験したため二三検討を行つたので現在迄の結果を簡単に報告する。

(1) PVC混和物中の可塑剤の拡散⁽³⁰⁾

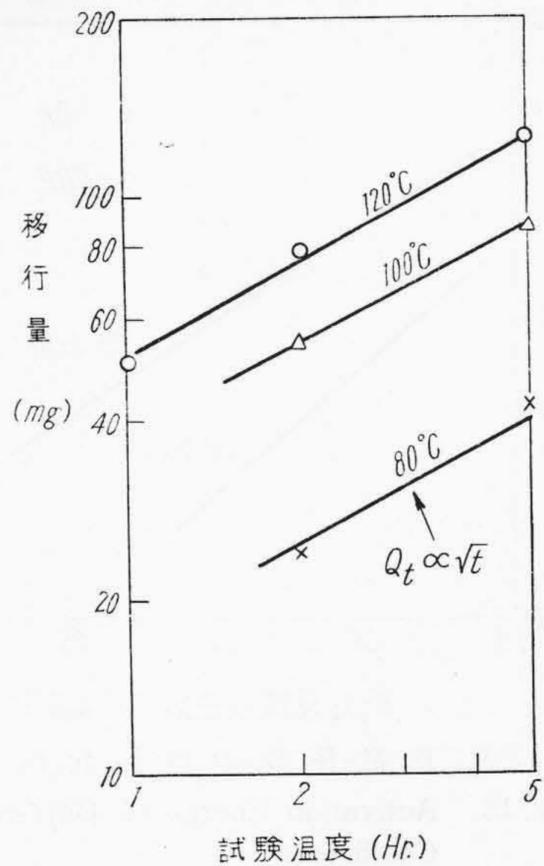
厚さ d の板状試料について、 Q_t , Q_s をそれぞれ時間 t 後、及び平衡に達する迄の拡散量とし、拡散係数を k とすると、理論的簡略式として次式が成立する

$$\frac{kt}{d^2} < 0.06 \text{ では}$$

$$\frac{Q_t}{Q_s} = 2.266 \sqrt{\frac{kt}{d^2}} < 0.555 \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{kt}{d^2} > 0.06 \text{ では}$$

$$\frac{Q_t}{Q_s} = 1 - 0.810 \times e^{-9.88 kt/d^2} > 0.552 \dots \dots (5)$$



第12図 可塑剤の移行量、 Q_t と時間の関係

Fig. 12. Relation between Migration, Q_t and Time

第5表 供試ゴム配合

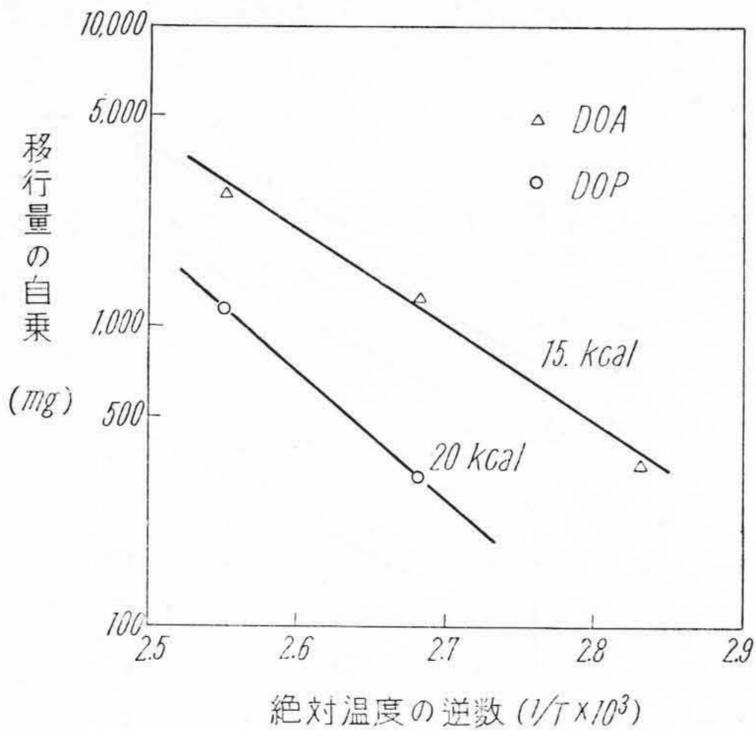
Table 5. Composition of Tested Rubber Compounds

配 合 剤	配 合 量
天 然 ゴ ム	35.00
チ ウ ラ ム	1.05
亜 鉛 華	1.75
白 色 充 填 剤	59.90
軟 化 剤	1.40
老 化 防 止 剤	0.90

同一可塑剤を用いて可塑剤濃度だけ異つている PVC 混和物について、30mm平方、厚さ1mm の試片を作り、1枚づつとつて上下に重ねて境界面を密接せしめ、可塑剤の揮散を防ぐため錫箔で包み、一定の荷重をかけて恒温槽内に放置して可塑剤の移行量を測定した。可塑剤の移行量 Q_t と時間 t の間に(4)式が成立し、拡散係数を求めると Liebhafsky の結果とよく一致する値が得られた。温度を変えて拡散係数を求めると(6)式に示した Arrhenius の式が成立する。

$$k = k_0 e^{-E/RT} \dots \dots \dots (6)$$

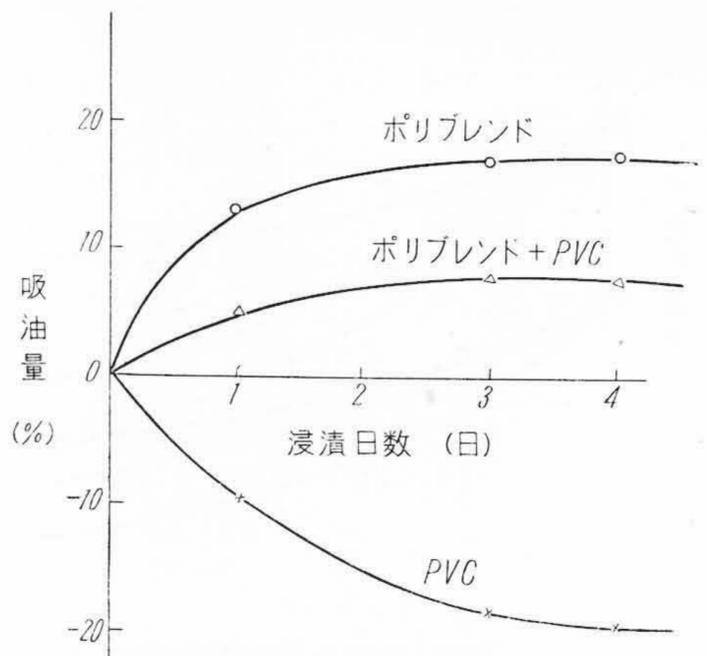
可塑剤として DOP, TCP, DOA, ソバロイドC, BPBG について実測したが、活性化熱 E は可塑剤の種類によつては大差なく、いずれも 16.6 kcal となつた。



第 13 図 拡散係数の活性化熱
Fig. 13. Activation Energy of Diffusion Coefficient

(2) PVC 混和物と加硫ゴム間の拡散

上記と同じ実験を PVC 混和物と加硫ゴム間の可塑剤の移行について行つた。実験に用いた PVC 混和物の配合は第 3 表と同じであり、ゴムの配合は第 5 表に示す通りである。一例として 120°C に於ける PVC 混和物中の可塑剤濃度(重量百分率)の変化を第 10 図に示す。第 10 図に明かなように 120°C で 48 hr 後も平衡に達しないが、更に長時間続行すると加硫ゴムは膨潤してべとべとなり、PVC 混和物に粘着するため測定不能となつた。120°C, 48 hr 後に於ける PVC 混和物と加硫ゴム中の可塑剤の濃度の比を第 11 図に示した。第 11 図は平衡に達する以前であるため分配係数は求められないが、可塑剤の型によつてゴムと親和性が異なることは認められる。次に可塑剤として DOA を 33% 含む PVC 混和物について、80°C, 100°C, 120°C に於ける Q_t と t の関係を第 12 図に示したが、何れも近似的に(4)式が成立する。たゞ Q_s が求められないため拡散係数 k の絶対値は不明であるが k の温度による変化について大体の傾向を知るために、平衡状態が温度によつて変わらないものと仮定して、 k の代りに Q_t^2 をとると第 13 図のように近似的に Arrhenius の式が成立して、活性化熱 E として 15~20 kcal の値が得られる。この値を用いて k の温度による変化を概算すると 120°C, 24 hr 後の変化は 60°C に於ては 32~100 日に相当し、20°C に於ては 680~5,900 日に相当する。従つて低温(20°C 以下)に於いてはそれ程重大な結果は生じないかも知れないが、ビニル線の最高使用温度として一般に 70°C 前後が考えられているので、ゴム絶縁の上に密接してビニル被覆を行う構造は根本的に再検討を要する。なおゴム上にビニルを押し出法



第 14 図 ポリブレンドの吸油量
110°C 変圧器油中に浸漬
Fig. 14. Oil Absorption of Polyblend in Transformer Oil at 110°C

で被覆する場合、短時間でも 200°C 前後に加熱されるので、この際の変化だけでも無視できないこととなる。特にビニル被覆が薄い場合は注意を要する。筆者等は上記の推論を確実にするために、比較的低温に於て長期試験を進めている。

(3) 可塑剤の移行による劣化を防止する方法

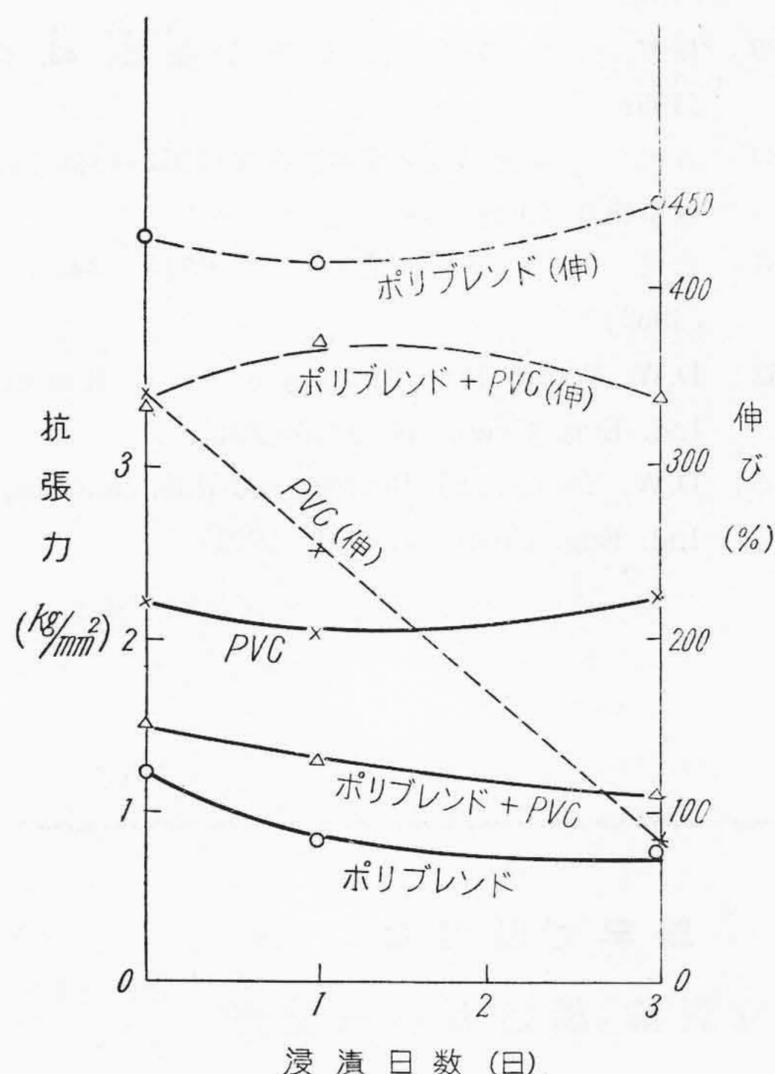
PVC 混和物と絶縁ゴム層の間にセロファンを介在させると可塑剤の移行は完全に遮断できるのでこれは極めて有効な対策である(実用新案出願中)。なお綿テープの介在は本質的には遮断効果は認められないが、直接接したものに比すれば相当の効果はあるものと考えられる。

根本的の解決策としては液体可塑剤を含まない PVC 混和物を使用することである。この場合の固体可塑剤としてはニトリルゴム⁽³¹⁾が最も著名である。筆者等はニトリルゴムとしてハイカー OR について PVC との混溶実験⁽³²⁾⁽³³⁾を行つたが、現在までの結果では、ニトリルゴムと PVC をそれぞれ重合時のラテックス状で混合したゼオン、ポリブレンド(B.F. Goodrich 社の商品名)を用いた方がよい。ポリブレンドのままでは機械的にやぶ劣るので、ポリブレンドと PVC の混溶物について検討した。以下試験結果の二三を補足する。

120°C, 5 日間の熟老化試験結果の一例を第 6 表に、又 110°C の変圧器油中に 3 日間浸漬した場合の吸油量を第 14 図に、抗張力と伸びの変化を第 15 図に示した。加工性も良好であり、耐熱性は通常の PVC 混和物にほぼ匹敵する程度であるが、耐油性はすぐれているので特に耐油性を必要とする場合は特長がある。勿論可塑剤の移行はおこらない。なお耐寒性は現在行われている商用試験には問題ないが、更に耐寒性を必要とする場合は検討を

第 6 表 ポリブレンドの熱老化試験
120°C, 5 日間Table 6. Heat-Aging Test of Polyblend,
5 Days at 120°C

混和物	抗張力 (kg/mm ²)		伸 (%)	
	老化前	老化後	老化前	老化後
ポリブレンド	1.34	1.45	440	220
ポリブレンド } P V C	1.57	2.05	325	200
P V C	2.43	2.83	280	220



第 15 図 ポリブレンドの吸油による抗張力、伸びの変化 110°C 変圧器油中に浸漬後

Fig. 15. Change of Tensile Strength and Elongation of Polyblend after Oil Immersion Test at 110°C

要する。この型の混和物については、使用法について更に改善の余地があるものと思われひきつゞき検討中である。

なおビニル絶縁—ビニル被覆の構造に於ては勿論上記の問題はない。この全ビニルの構造とゴム絶縁を用いた構造の優劣は検討の余地があるが、もし全ビニルの構造が高温における熱変形又は絶縁抵抗の低下等の点で危惧されるならば(筆者等は現在の使用温度範囲では問題ないと考えるが)、ゴム絶縁の上に合成ゴム被覆を行う

構造も考慮する必要がある。最近の進歩した合成ゴム、例えばクロロプレン系合成ゴム(ネオプレン)、ニトリルゴム(ハイカー OR 等)を用いれば、耐油性、耐熱性、耐寒性、耐燃性、耐候性、耐オゾン性その他の点で著しい特長が発揮される。最近のネオプレンは着色することも可能である。合成ゴムの絶縁電線に対する応用に関しては別に報告する。

〔VI〕 結 言

以上を総括すると

1. PVC 樹脂の熱分解反応を熱天秤で測定して、平均重合度と分解速度との間に直線関係が成立することを見出した。更に分子量の異なる PVC について熱分解反応の活性化熱を求めた結果、PVC に於ても他の高重合体と同様に重合度が増大すると熱安定性が減ずることを確かめた。
2. クラッシュ、バーグ式柔軟度試験器を用いて TCP, DOP, DOA を可塑剤とする混和物の低温可撓性を測定した。混合可塑剤を用いた混和物の可撓温度には近似的に加成性が成立する。
3. 加硫ゴムと PVC 混和物を密接させた場合の可塑剤の移行を 80~120°C で測定した。可塑剤の移行は拡散現象として取扱うことができる。拡散係数の活性化熱を概算するとビニル線の使用温度範囲で重大な結果を生じ得る。解決策としては適当な介在物をゴム—ビニル間におくるのもよいが、更に根本的には通常の PVC 混和物の代りに液体可塑剤を含まない PVC 混和物を用いるか、合成ゴム被覆を採用するとよい。

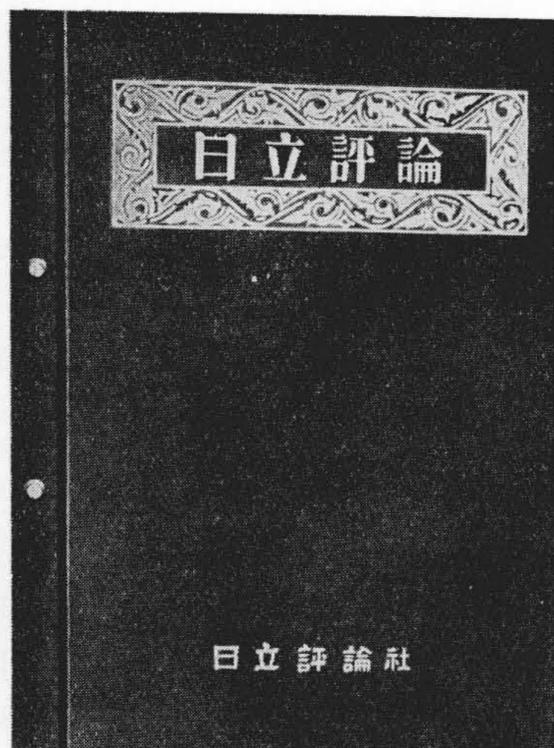
以上の各項とも今後に残された問題が極めて多く、ひきつゞき研究続行中である。

終りに御指導、御鞭撻を賜った日立研究所鶴田四郎博士、中央研究所河合麟次郎博士、及び日立電線工場斎藤工場長、内藤、山野井両部長、久本課長、松山主任以下関係者の方々に深謝申し上げる。

参 考 文 献

- (1) 久本、川和田：日立評論、32, 152 (1950)
- (2) 久本、松山、川和田：日立評論、33, 573 (1951)
- (3) 久本、吉川、川和田：日立評論、34, 415 (1952)
- (4) 鶴田、宇佐美、井上：工化誌、55, 397 (1952)
- (5) 井川：古河電工時報、第 8 号、59 (1951-6)
- (6) 野間、加藤：関西工学連合会講演 (1950, 10 月大阪にて)
- (7) 太田、井本：工化誌、54, 470 (1951)
- (8) 太田：工化誌、55, 31 (1952)

- (9) 白松: 日本ゴム協会誌、**25**, 56 (1952)
- (10) R.F. Boyer: J. Phys. Coll. Chem. **51**, 80 (1947)
- (11) V. W. Fox, J. G. Hendricks and H. J. Ratti: Ind. Eng. Chem. **41**, 1774 (1949)
- (12) A.L. Scarbrough, W.L. Kellner and P.W. Rizzo: Mod. Plastics, **29**, 111 (1952)
- (13) M.C. Reed: Ind. Eng. Chem. **35**, 896 (1943)
- (14) E.F. Izard et al.: "Symposium on Plasticizers", J. Polym. Sci. **2**, 113-199 (1947)
- (15) M.C. Reed and L. Connor: Ind. Eng. Chem. **40**, 1414 (1948)
- (16) R.R. Lawrence and E.B. McIntyre: Ind. Eng. Chem. **41**, 689 (1949)
- (17) M.C. Reed and J. Harding: Ind. Eng. Chem. **41**, 675 (1949)
- (18) H.K. Nason, T.S. Carswell and C.H. Adams: Mod. Plastics **29**, 127 (1951)
- (19) Russel: Ind. Eng. Chem. **32**, 509 (1940)
- (20) R.F. Boyer: J. Appl. Phys., **22**, 723 (1951)
- (21) R.F. Clash and R.M. Berg: Ind. Eng. Chem. **34**, 1218 (1942)
- (22) R.F. Clash and R.M. Berg: Mod. Plastics, **21**, 119 (1944)
- (23) J.W. Liska: Ind. Eng. Chem. **36**, 40 (1944)
- (24) H.W. Moll and W.J. LeFevre: Ind. Eng. Chem. **40** 2172 (1948)
- (25) G.J. Dienes and F.D. Dexter: Ind. Eng. Chem. **40**, 2319 (1948)
- (26) M.L. Selker, G.G. Winspear and A.R. Kemp: Ind. Eng. Chem. **34**, 157 (1942)
- (27) 近藤: 日本ゴム協会誌、**23**, 50, 139 (1950)
- (28) H.A. Liebhafsky: Ind. Eng. Chem. **34**, 704 (1942)
- (29) 横瀬、楠井、渡辺: 住友電気彙報、**43**, 40 (1952)
- (30) 吉川: 日本化学会第5年会講演(1952-4)詳細は別に報告の予定
- (31) 吉川、福田、鈴木、吉野: 日立評論、**34**, 903 (1952)
- (32) D.W. Young, R.G. Newberg and R.M. Howlet: Ind. Eng. Chem. **39**, 1446 (1947)
- (33) D.W. Young, D.J. Buckley and R.G. Newberg: Ind. Eng. Chem. **41**, 401 (1949)



堅牢で優美な

「日立評論」綴込カバー発売

(特製綴込紐付) 特価 1 組 ¥ 100. (郵送料共)

今回写真のようなスマートな「日立評論」の綴込カバーを作成致しまして御希望の向きに御願ち致しております。

御希望の方は至急日立評論社へ御申込下さい。

発売所 日立評論社 東京都千代田区丸ノ内 1の4
振替口座 東京 71824 番