

塩化ビニル電線の高温特性の改善

—絶縁抵抗の感温性、熱安定性及び錫メッキ導体の影響—

吉川 充雄* 川和田 七郎**

High-Temperature Characteristics of Polyvinyl Wire Coverings

—Temperature Sensitivity of Insulation Resistance, Heat Stability
and Effect of Tinned Copper Conductor—

By Michio Kikkawa, Shichirō Kawawata,
Hitachi Wire Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The writers first measured the insulation resistance and the sensitivity to temperature of various polyvinyl compounds containing different plasticizers, fillers and stabilizers. It was revealed by the research that the activation energy for the resistivity varied with the type and the concentration of plasticizer and not with other ingredients. There was also a good correlation between the resistivity and the PbO content of the basic lead stabilizers. Then they measured the content of the basic hydrogen chloride evolved from the polyvinyl compounds containing different lead stabilizers, and found that the time required for the initial breakdown or the induction period followed the Arrhenius' equation, and was equivalent to 29 Kcal/mol. There was a linear relation between the breakdown rates and the PbO content of stabilizers.

On the basis of the above facts, they tested the effect of metallic tin and copper on the heat-stability of the polyvinyl compound, which disclosed the fact that the tinned copper conductor brings about no effect on the life of the polyvinyl wire coverings at the service temperature.

〔I〕 緒 言

我国に於て工業的にビニル電線の製造が開始されてから5年近くになる。この間樹脂、可塑剤、その他殆ど大部分の素材は国産化され、その品質も二、三のものを除いては純良なものが得られるようになった。一般用のビニル電線の特性も既に諸種の規格を遙かに上廻り均一な品質のものが生産されているが、更に特性を向上し、使用温度範囲或は応用面の拡張を計ることは重要な問題であつて、日立製作所に於てもこれらの点に不断の努力を重ねており、その一部は既に報告済みである^{(1)~(4)}。低温の面では、先に低温可撓性の測定結果を一部報告した⁽⁴⁾

* ** 日立製作所日立電線工場

が、引続き可塑剤の型を変えて検討の結果航空機用電線を目標として -55°C で可撓性を失わない電線の製造に成功した。ビニル電線を高温で使用する場合問題となる事項は次の4項に大別されよう。

- (1) 絶縁抵抗の低下がゴムに比べて大きい。
- (2) 熱可塑物であるため熱変形を生じ又機械的強度の低下を起す。
- (3) 可塑剤の揮散に伴い硬化、或は収縮などを生ず。
- (4) 各種の老化が促進されるが特に樹脂の熱分解に対する考察が必要となる。

以上各項の内(1)項は極めて重要な問題であるので各種配合剤の絶縁抵抗に及ぼす影響を測定した結果を本報で報告することとした。(2)項は可塑剤及び充填剤の配

合を検討することにより多少の改善は可能であるが、本質的に大幅の改善は困難である。(3) 項に就いてはビニル線の最高使用温度を 60°C とすれば D.O.P. 或は T.C.P. を用いればほぼ十分で、特に高温で使用する場合にはポリエステル系重合型可塑剤を使用することにより 100°C 近い温度で連続使用に耐える混和物が得られた。これに就いては後報する。(4) 項の内樹脂の熱分解に就いてはビニル線の使用温度に於ては事実上問題ないものと推定されていたが、最近導体に施す錫メッキがビニル層の劣化を促進することが報告されたので根本的な検討を行うことにした。本報には各種安定剤及び錫並びに銅粉を加えた混和物の熱分解試験を行い HCl ガス発生迄の時間を測定し使用温度に於ける寿命を推定した結果を報告する。

〔II〕 混和物の絶縁抵抗の感温性

塩化ビニル混和物の絶縁抵抗は特に温度に敏感であつてこの系の樹脂の欠陥の一つとされている。例えば室温で 1,000 MΩ/km 近いビニル電線もこれを 50~60°C に於て使用すると数 MΩ/km 程度に低下するのが普通である⁽¹⁾。これは塩化ビニル樹脂本来の性質であつて著しい改善は望めないが、製造上の考慮によつてかなりの改善が期待される。筆者等は既に絶縁抵抗に関し詳細な検討を続けてきたが、こゝではその内の感温性を見掛けの活性化熱によつて検討した結果を報告する。

一般のビニル混和物の固有抵抗—温度関係に就いて固有抵抗 (r) の対数—絶対温度の逆数 $\frac{1}{T}$ として図示すると直線関係が得られる。即ち次式が成立つ。

$$r = r_0 e^{\frac{Er}{RT}} \dots \dots \dots (1)$$

但し R 気体恒数

Er は固有抵抗の見掛けの活性化熱であり、感温性を示し直線の傾斜より求まる。この値の小さい程温度による固有抵抗の変動が少いわけである。

次に各配合剤に就いてその種類及び量の感温性に及ぼす影響を検討したところを述べる。

(1) 可塑剤の影響

可塑剤として第 1 表の 7 種を用い、第 2 表の配合により 3 つの濃度に就いて行い、可塑剤の型及び濃度との関係を求めた。試験片には約 145°C の熱ロールにより均一に融合した混和物を 170°C で 10 分間加圧成型して厚さ約 0.5 mm の均一なシートとしたものを用いた。これに就いて室温から 80°C 間の温度範囲にわたり、直偏法直流 100 V 1 分間充電後の読みをとり固有抵抗を測定した。この結果を固有抵抗 (r) の対数— $\frac{1}{T}$ 図に点綴し直線の傾斜より見掛けの活性化熱 E を求めて更にこれを可塑

第 1 表 供 試 可 塑 剤

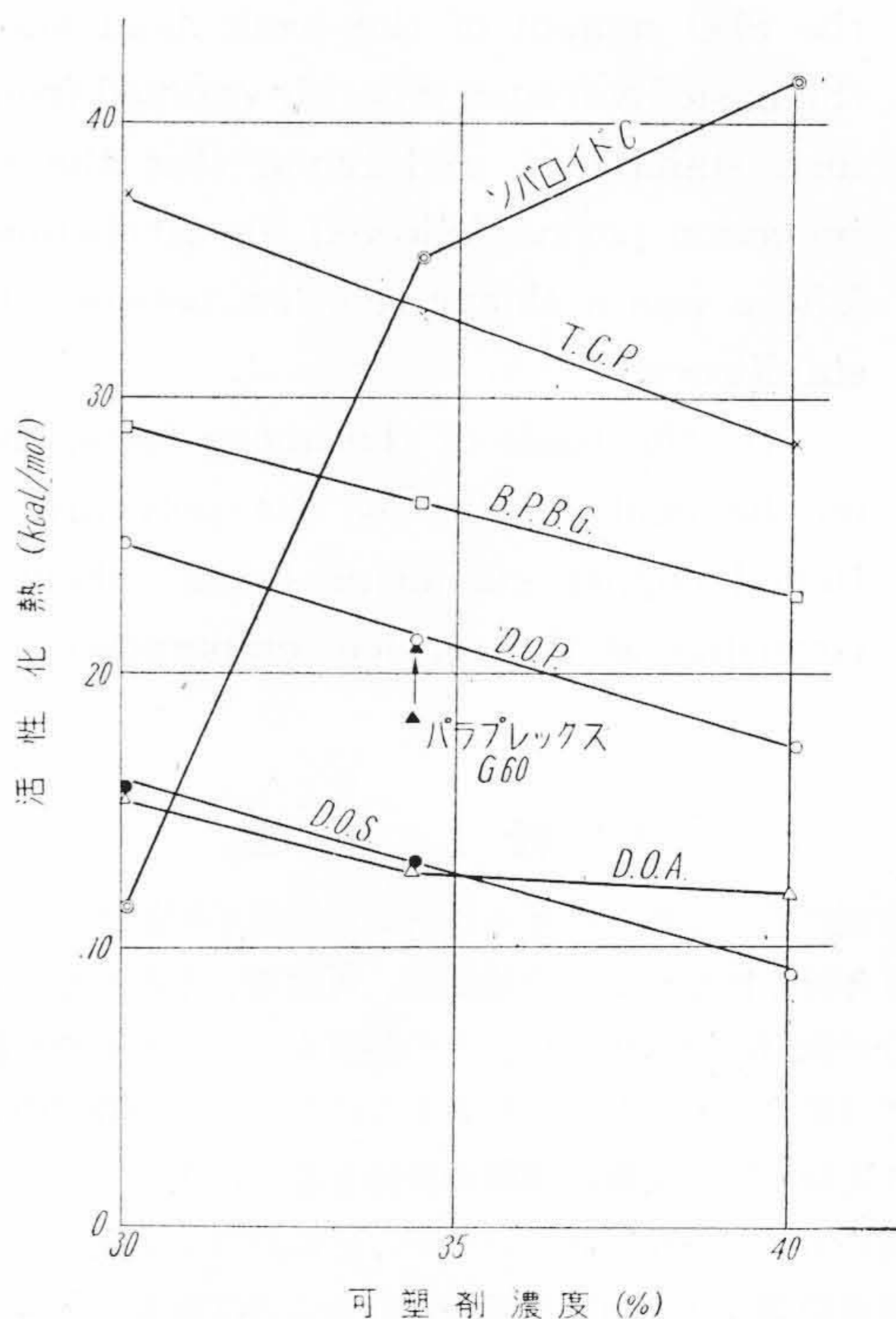
Table 1. Tested Plasticizers

種 類	略称又は商品名
ジ・オクチル・フタレート	D.O.P.
トリ・クレヂル・ホスヘート	T.C.P.
ブチル・フタリル・ブチル・グリコレート	B.P.B.G.
ジ・オクチル・アデヘート	D.O.A.
ジ・オクチル・セバケート	D.O.S.
石油系炭化水素	ソバロイド C
エポキシ樹脂	パラプレックス G60

第 2 表 配 合 [I]

Table 2. Formulation [I]

配 合 剤	配 合 比		
塩化ビニル樹脂	100	100	100
三塩基性硫酸鉛	5	5	5
可 塑 剤	45	55	70
可塑剤濃度(%)	30.0	34.4	40.0



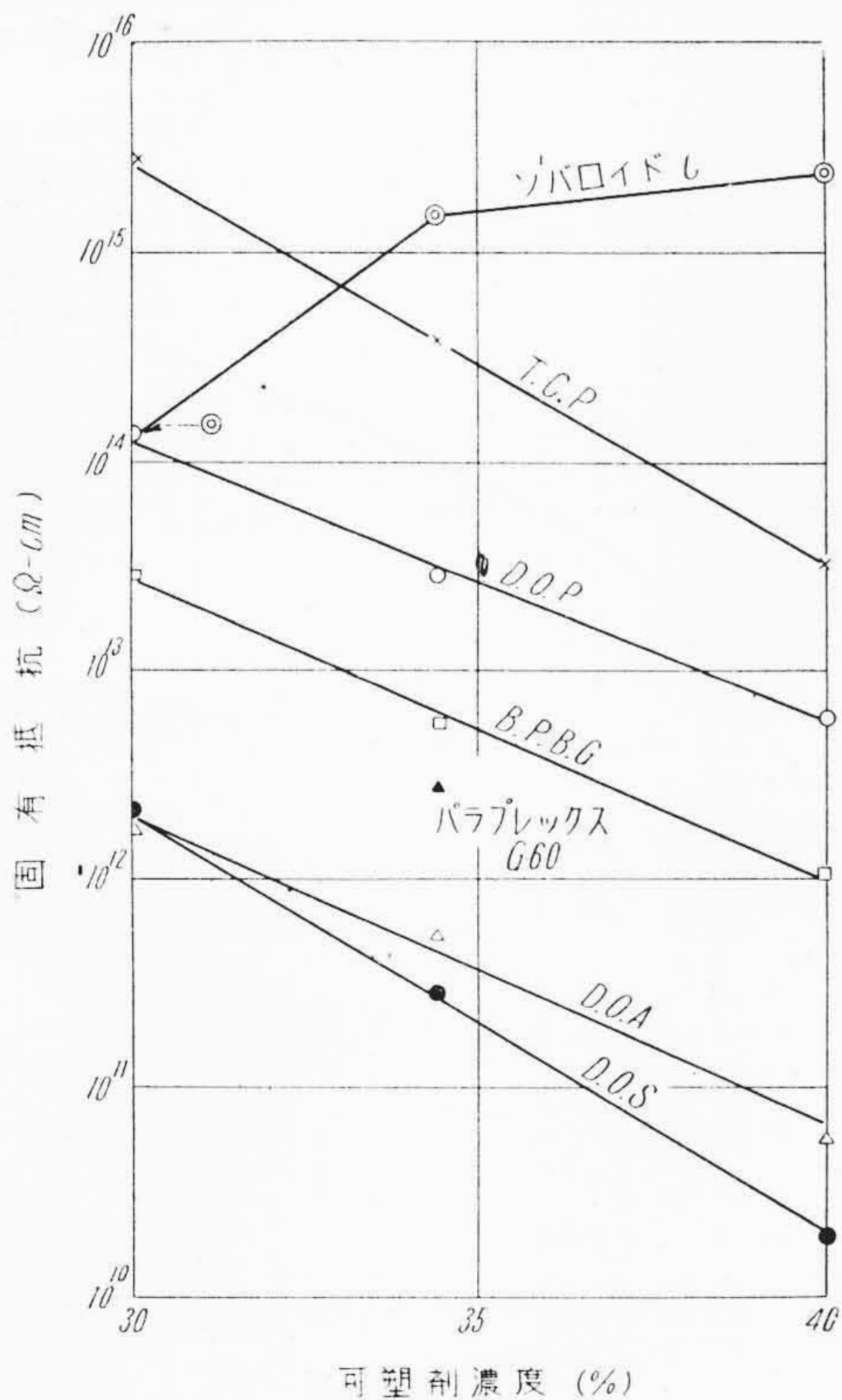
第 1 図 各種可塑剤の濃度と固有抵抗の活性化熱との関係

Fig. 1. Type and Concentration of Plasticizer vs Activation Energies of Resistivity

第3表 供試各種塩基性鉛安定剤

Table 3. Tested Basic Lead Stabilizers

種類	通称又は商品名	塩基度 ⁽¹⁰⁾	化学式
一酸化鉛	リサーチ	100	PbO
塩基性炭酸鉛	鉛白	29	2 PbCO ₃ · Pb(OH) ₂
三塩基性硫酸鉛	トリベース	40	3 PbO · PbSO ₄ · H ₂ O
三塩基性硫酸鉛	トリベースE	69	—
オルソ珪酸鉛とシリカゲル共沈澱物	プラムOシルA	60	—
二塩基性亜磷酸鉛	ダイホス	90	2 PbO · PbHPO ₃ · 1/2H ₂ O
二塩基性フタル酸鉛	ダイタール	82	$\begin{array}{c} \text{COOPbO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOPbO} \end{array}$
三塩基性マレイン酸鉛	トリマール	89	$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{COOPbOPb} \\ \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{COOPbOPb} \end{array} \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$



第2図 各種可塑剤の濃度と固有抵抗との関係 (30°C)

Fig. 2. Type and Concentration of Plasticizer vs Resistivity (30°C)

剤濃度Cに対し図示すると第1図のようになる。即ち石油炭化水素系可塑剤 (ソバロイドC) を除くとどの可塑剤に就いても次の簡単な関係が認められる。

$$E = B - A \cdot C \dots\dots\dots(2)$$

但し A及びB恒数

この結果は樽本氏等の結果⁽⁵⁾とはやゝ異なるが実用範囲の濃度でよく適合する。とも角このように可塑剤濃度が高くなると固有抵抗の活性化熱が減少することは粘性流動の活性化熱が濃度に関係しない⁽⁶⁾ことと対比して興味ある問題である。

一方固有抵抗値は可塑剤濃度の高い場合低下することは周知のことであつて 30°C に於ける固有抵抗と可塑剤濃度との関係を第2図に示す。

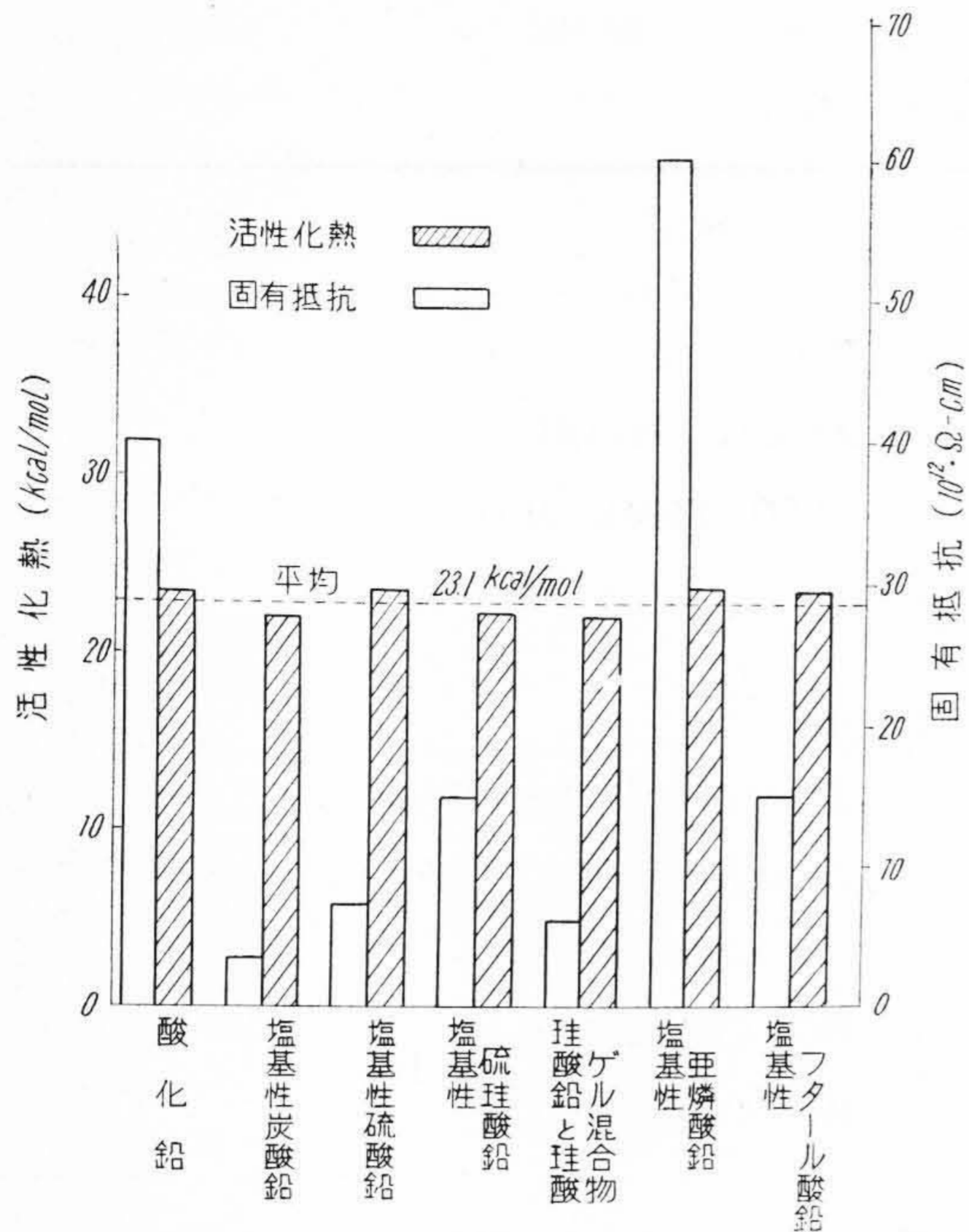
上述の結果により、同一濃度で比較的感温性の小さいしかも高抵抗の可塑剤は最も一般的に用いられているD.O.P. であることが確められた。又D.O.A. 及びD.O.S. などの低温用可塑剤は極めて感温性が小さく、他の方法例えば柔軟性或は剛性の温度変化から求めた感温性ともその傾向がほぼ一致している^{(7)~(9)}。

次に2成分系可塑剤の場合の感温性は実験結果を省略するがほぼ次の関係が成立することを認めた。即ち可塑剤濃度Cに於ける活性化熱 Er_1, Er_2 の可塑剤のそれぞれの使用量を C_1, C_2 とし、 $C = C_1 + C_2$ とすると

$$Er = Er_1 \frac{C_1}{C} + Er_2 \frac{C_2}{C} \dots\dots\dots(3)$$

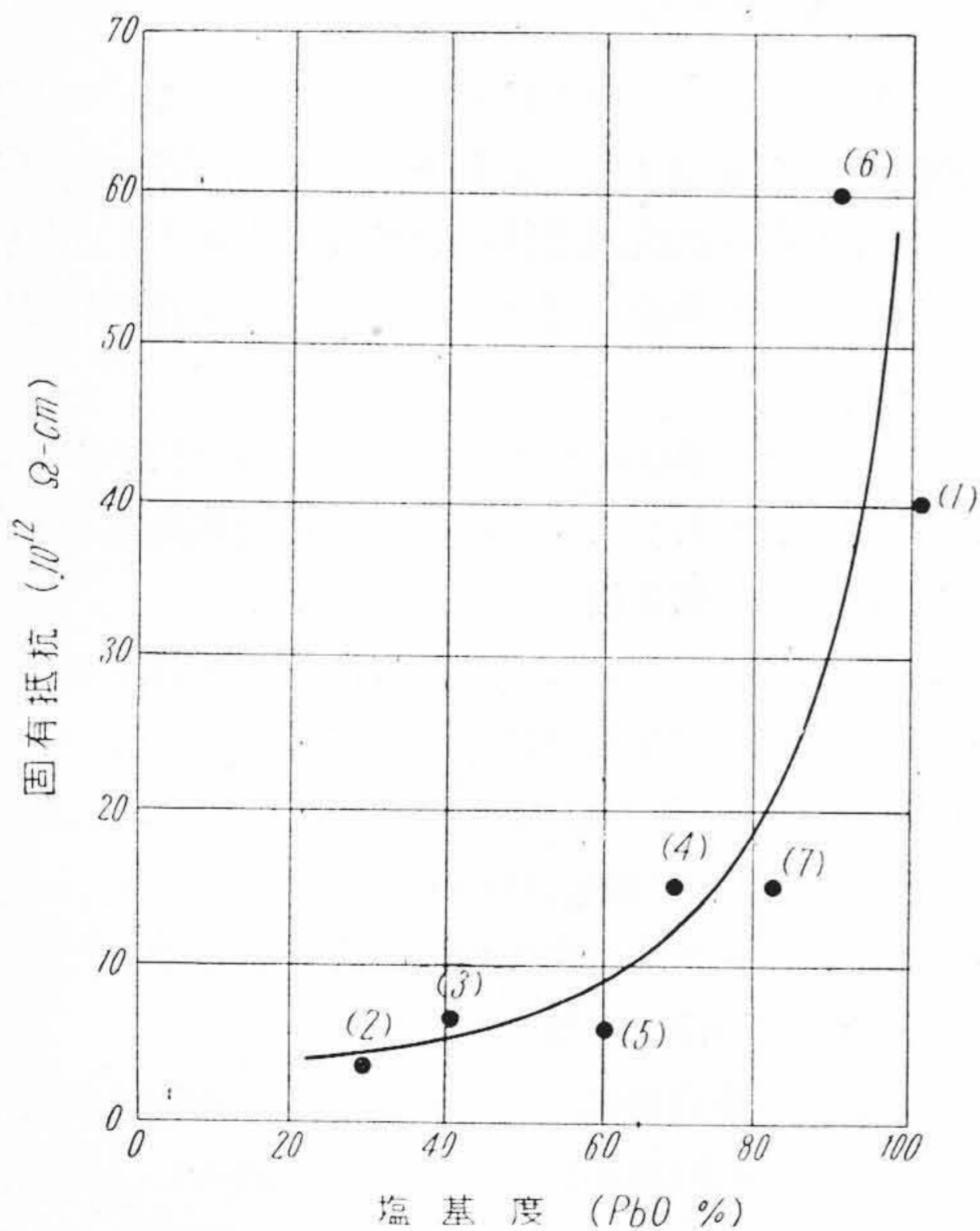
(2) 安定剤の影響

塩基性鉛安定剤は熱及び光安定性に優れておるのみで



第 3 図 各種塩基性鉛安定剤の固有抵抗 (30°C) とその活性化熱

Fig. 3. Resistivity (30°C) and its Activation Energies of Compounds Containing Various Basic Lead Stabilizers



- (1) 酸化鉛
- (2) 塩基性炭酸鉛
- (3) 二塩基性硫酸鉛
- (4) 三塩基性硫酸鉛
- (5) オロン珪酸鉛とシリカゲル共沈澱物
- (6) 二塩基性亜リン酸鉛
- (7) 二塩基性フタル酸鉛

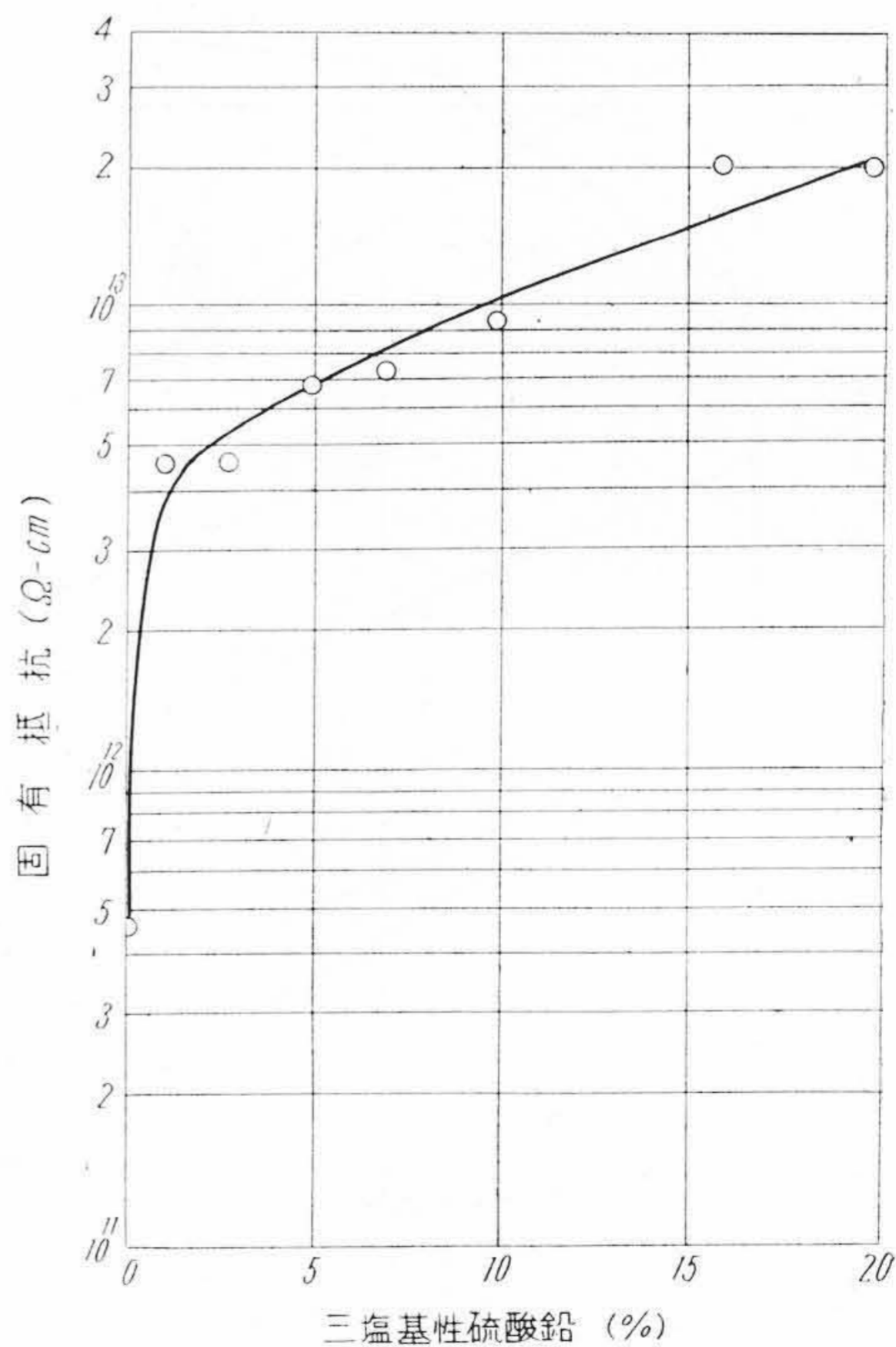
第 4 図 安定剤の塩基度と固有抵抗の関係 (30°C)

Fig. 4. PbO Content of Stabilizer vs Resistivity of Compounds Containing Basic Stabilizer (30°C)

なく、電気絶縁性を向上するためにも効果のあるものであつて、ビニル電線の絶縁混和物の殆ど大部に使用されている。そこでここでは塩基性鉛安定剤に就いてのみ行つた。第 3 表に供試安定剤、第 4 表にその配合を示す。試験片の調製、固有抵抗の測定方法等は全く前実験と同様である。求めた活性化熱を第 3 図に示したが、安定剤の型は殆ど感温性に関係しないことがわかる。しかし固有抵抗値に就いては同図に併記したようにかなりの差異がある。これを各安定剤の塩基度 (PbO%) に対し点綴すると第 4 図のようになり、概して塩基度の高いもの程固有抵抗を高めることが明かである。これは PbO の遊離 HCl 捕捉によるものと解釈すれば当然であろう。

第 4 表 配 合 (II)
Table 4. Formulation (II)

配 合 剤	配 合 比
塩化ビニル樹脂	100
D. O. P.	50
安 定 剤	5



第 5 図 三塩基性硫酸鉛量と固有抵抗との関係 (30°C)

Fig. 5. Tribasic Lead Sulfate Content vs Resistivity of Compounds (30°C)

次に三塩基性硫酸鉛を選んで第5表の配合により安定剤濃度の影響を検討した結果を第6表に示したが、固有抵抗の活性化熱は平均 23 Kcal/mol. となり、安定剤量も感温性にかゝりないことが明かとなつた。安定剤量と固有抵抗との関係は第5図に示す。

(3) 充填剤の影響

ビニル混和物の絶縁抵抗を改善する目的でクレーを使用することが多い。従来樹脂量の 10~20% のクレーを加えた場合固有抵抗の最大値を示すことが知られている⁽¹¹⁾。電気用混和物の充填剤としてはクレー以外のものも用いられることがあるがその例は少い。ここではクレーに就いてのみ検討した。第7表の配合によりクレー量を変えた混和物をつくり固有抵抗の活性化熱を求めた。第6図に見掛けの活性化熱とクレー量の関係を示す。クレーが甚だ多くなると僅かに感温性が少くなる傾向がみられるが一般に実用される程度のクレー量では顕著に固有抵抗を改善するのみで感温性に殆ど関係しないと見な

第5表 配合 [III]
Table 5. Formulation [III]

配合剤	配合比
塩化ビニル樹脂	100
D.O.P.	50
三塩基性硫酸鉛	0~20

第6表 三塩基性硫酸鉛量と活性化熱
Table 6. Activation Energies of Resistivity vs Tribasic Lead Sulfate Content

三塩基性硫酸鉛量	活性化熱 (Kcal/mol)
0	21.4
1	23.9
3	23.7
5	23.4
7	23.4
10	23.1
15	22.9
20	22.9
平均	23.1

第7表 配合 [IV]
Table 7. Formulation [IV]

配合剤	配合比
塩化ビニル樹脂	100
D.O.P.	50
三塩基性硫酸鉛	5
クレー (#33)	0~50

し得る。

以上の結果から混和物の固有抵抗には可塑剤、安定剤、クレー共極めて大きな影響をもっているがその感温性は可塑剤の型と量によつてのみ支配されることが確められた。

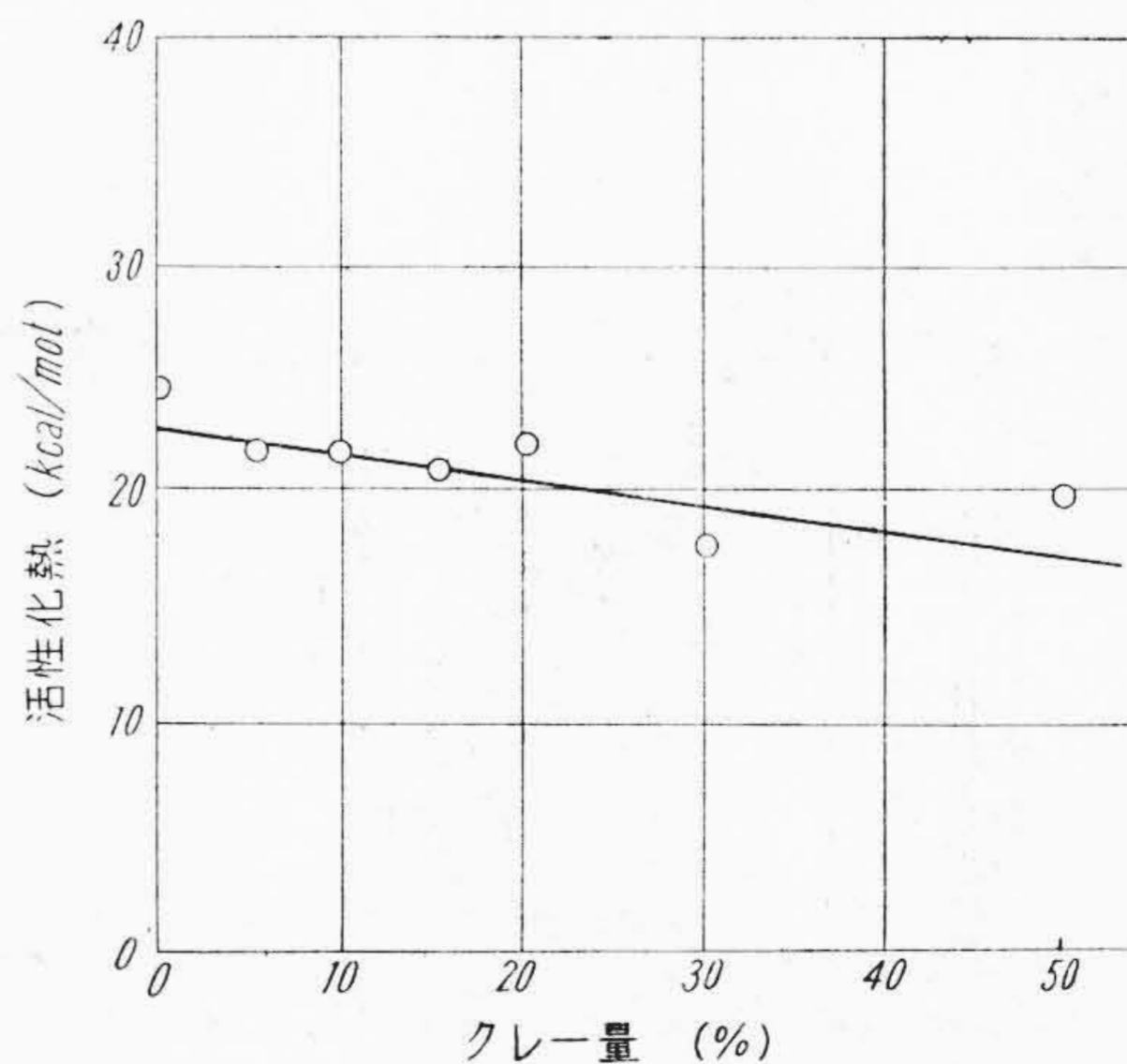
〔III〕 塩基性鉛安定剤の安定性

前項の実験中塩基性鉛安定剤の塩基度と固有抵抗値の間にかんがりの規則性が認められた。これは遊離 HCl の捕捉能力によるものと考えられるが塩基性鉛安定剤の安定化の機構を解明する上からも興味ある事柄であるので、次にこれに関し若干の実験を行つた。(詳細は別に報告の予定)

実験方法はほぼ A.S.T.M.⁽¹²⁾ に準じて次のように行つた。

即ち細断した乾燥試片を第7図(次頁参照)フラスコに入れ、窒素ガスを通じ 200±2°C に加熱する。最初吸収管中に N/10 硝酸銀溶液を入れておき、白濁点より HCl 発生開始の時間を測定する。HCl 発生後直ちに N/10 苛性ソーダ溶液を入れた吸収管に換える。これを繰返してフォルハルト法により発生 HCl 量を定量する。

実験に供した安定剤及び混和物の配合は第3表及び第4表に述べたものであつて、実験結果を第8図(次頁参照)及び第8表に示す。ここで HCl 発生迄の誘導期間は所謂安定剤の負触媒性を示すものであろうが、安定剤の塩基度(第3表)とは規則的な関係がみられない。しかし我々が実際に現業に於て経験したり或は他の熱安定性試験例えば熱板間に試料をはさんで一定温度に加熱した時の変色開始迄の時間による安定度と極めて一致している。



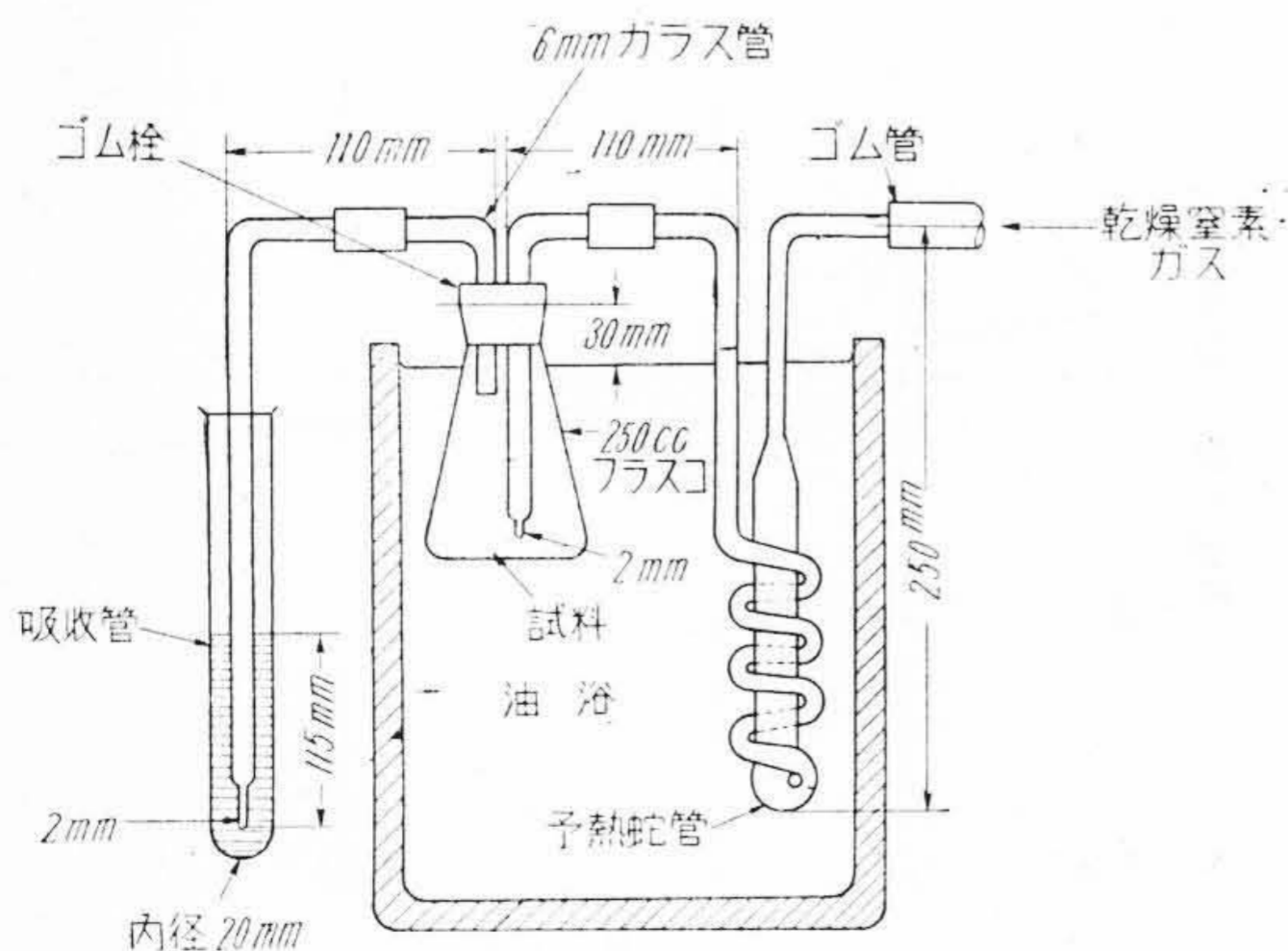
第6図 クレー量と固有抵抗の活性化熱との関係
Fig. 6. Clay Content vs Activation Energies of Resistivity (Electrical Grade #33 Clay)

第 8 図にて HCl の発生が一定になつてからの発生速度を曲線の傾斜から 10 分間当りの (mg/g.) として求めると第 8 表第 3 列のようになり、これを塩基度(PbO%) に対し点綴すると第 9 図に示したようになる。三塩基性マレイン酸鉛を例外として除外すると直線で結んだ関係が明瞭で、塩基度の高い程 HCl 発生速度が小さくなる。これは発生する HCl の一部が PbO と結合し捕捉されるためと考えられる。しかし PbO 濃度が高く共発生する HCl を完全に捕捉できないし又前述の誘導期間の測定結果に明かなように HCl の離脱を十分抑制するとも限らないので、高塩基度のものが HCl 発生速度を減じても熱安定性を改良するとはいえない。又この結果から熱安定度試験方法としては上述の誘導期間の測定が発生 HCl 量を定量するより更に実際的な意義があろう⁽¹³⁾。

第 8 表 各種塩基性鉛安定剤を含む混和物の HCl 発生迄の誘導期間と発生速度

Table 8. Initial Breakdown (Induction Periods) and Breakdown Rate of Compounds Containing Various Basic Lead Stabilizers

供試安定剤	誘導期間(分)	発生速度 (mg/g. 10分)
一酸化鉛	100	0.21
塩基性炭酸鉛	162	0.79
三塩基性硫酸鉛	140	0.68
三塩基性硫珪酸鉛	80	0.55
オルソ珪酸鉛とシリカゲル共沈澱物	47	0.53
二塩基性亜磷酸鉛	88	0.23
二塩基性フタル酸鉛	88	0.45
三塩基性マレイン酸鉛	15	1.09



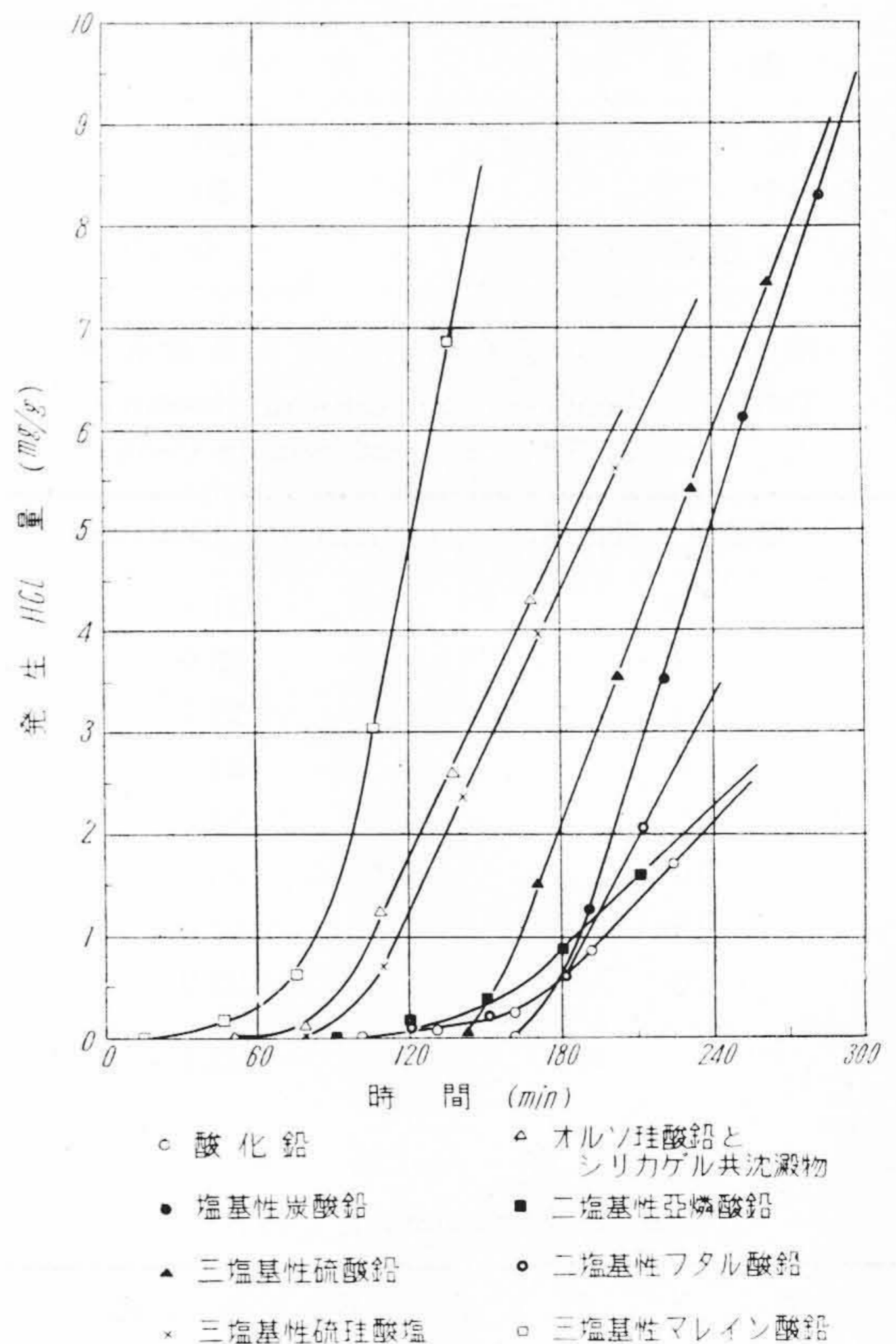
第 7 図 安定度試験装置の組立図
Fig. 7. Assembly of Apparatus for Stability Test

〔IV〕 ビニル電線の錫メッキ導体の影響

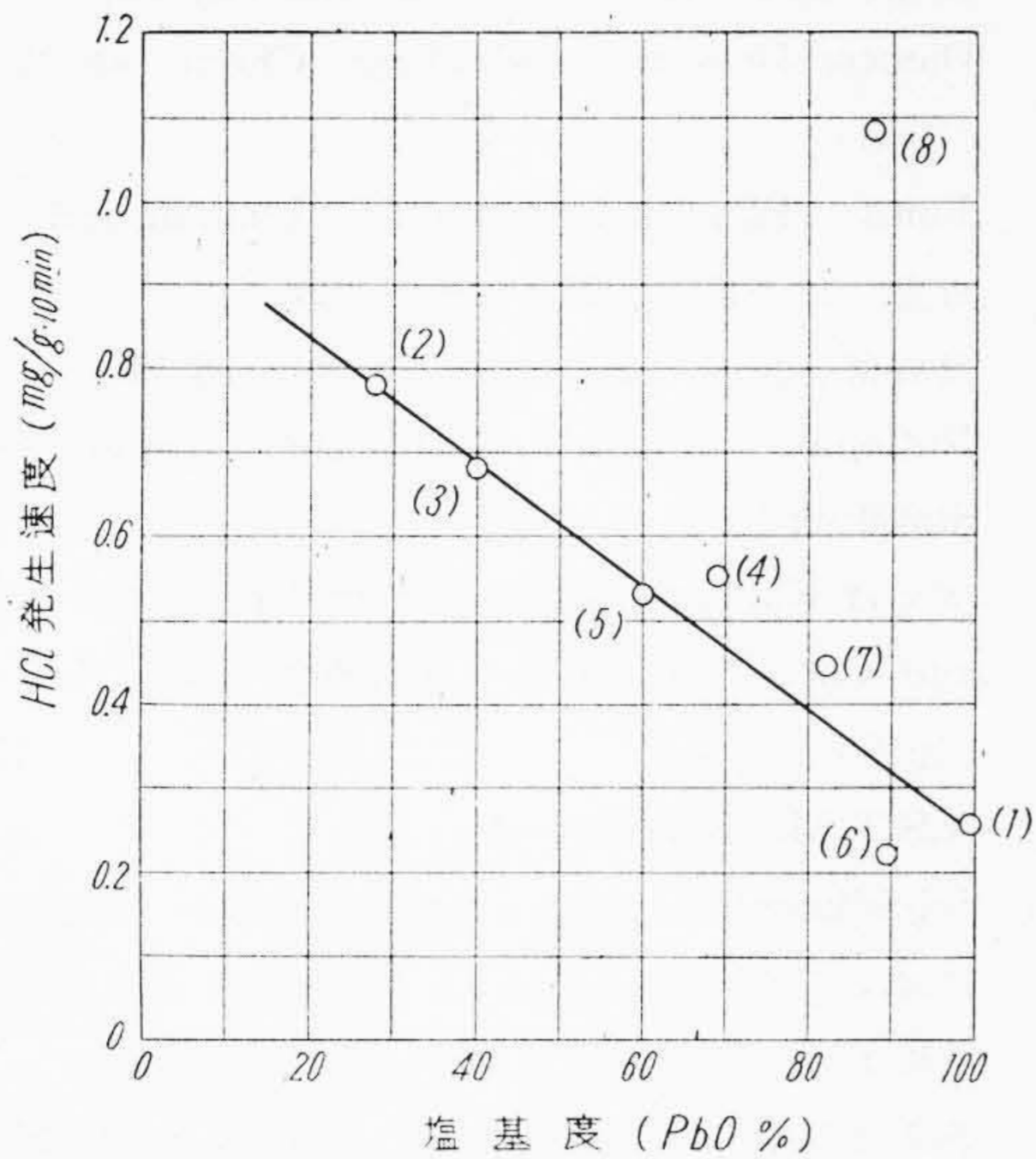
次に前述の HCl 発生迄の誘導期間を測定する方法を用いて、ビニル混和物に対する錫と銅の影響を検討した結果を簡単に述べる。詳細は別に報告の予定である。

絶縁電線の導体として錫メッキ銅線が普通使用されている。錫メッキの目的はゴム絶縁線に於ては硫黄などの加硫剤と銅との反応により導体及びゴムの劣化を起すことを防ぐためであるが、その他の場合は主として接続或は端末処理に於けるハンダ付作業を容易にするためである。従つてビニル電線に於ても多くの場合錫メッキ導体を用いる。ところが錫はビニル樹脂に対し有害な金属であることが指摘され⁽¹⁴⁾、導体に於ける錫メッキの可否が論ぜられている⁽¹⁵⁾。これはビニル電線の寿命に関する重要な問題であつて等閑に附せない。

筆者等は錫メッキの影響を明確にさせるため第 4 表の配合に於て安定剤として三塩基性硫酸鉛を用いたものに、120 メツシふるいを通して錫粉及び銅粉をそれぞれ



第 8 図 各種塩基性鉛安定剤を含む混和物の熱分解 (200°C)
Fig. 8. Thermal Degradation of Compounds Containing Various Stabilizers (200°C)



- (1) 酸化鉛
- (2) 塩基性炭酸鉛
- (3) 三塩基性硫酸鉛
- (4) 三塩基性硫酸珪酸鉛
- (5) オルソ珪酸鉛とシリカゲル共沈澱物
- (6) 二塩基性磷酸鉛
- (7) 二塩基性フタル酸鉛
- (8) 三塩基性マレイン酸鉛

第9図 塩基性鉛安定剤を含む混和物の HCl 発生速度と安定剤の塩基度との関係
Fig. 9. Breakdown Rate vs PbO Content of Compounds Containing Basic Lead Stabilizer

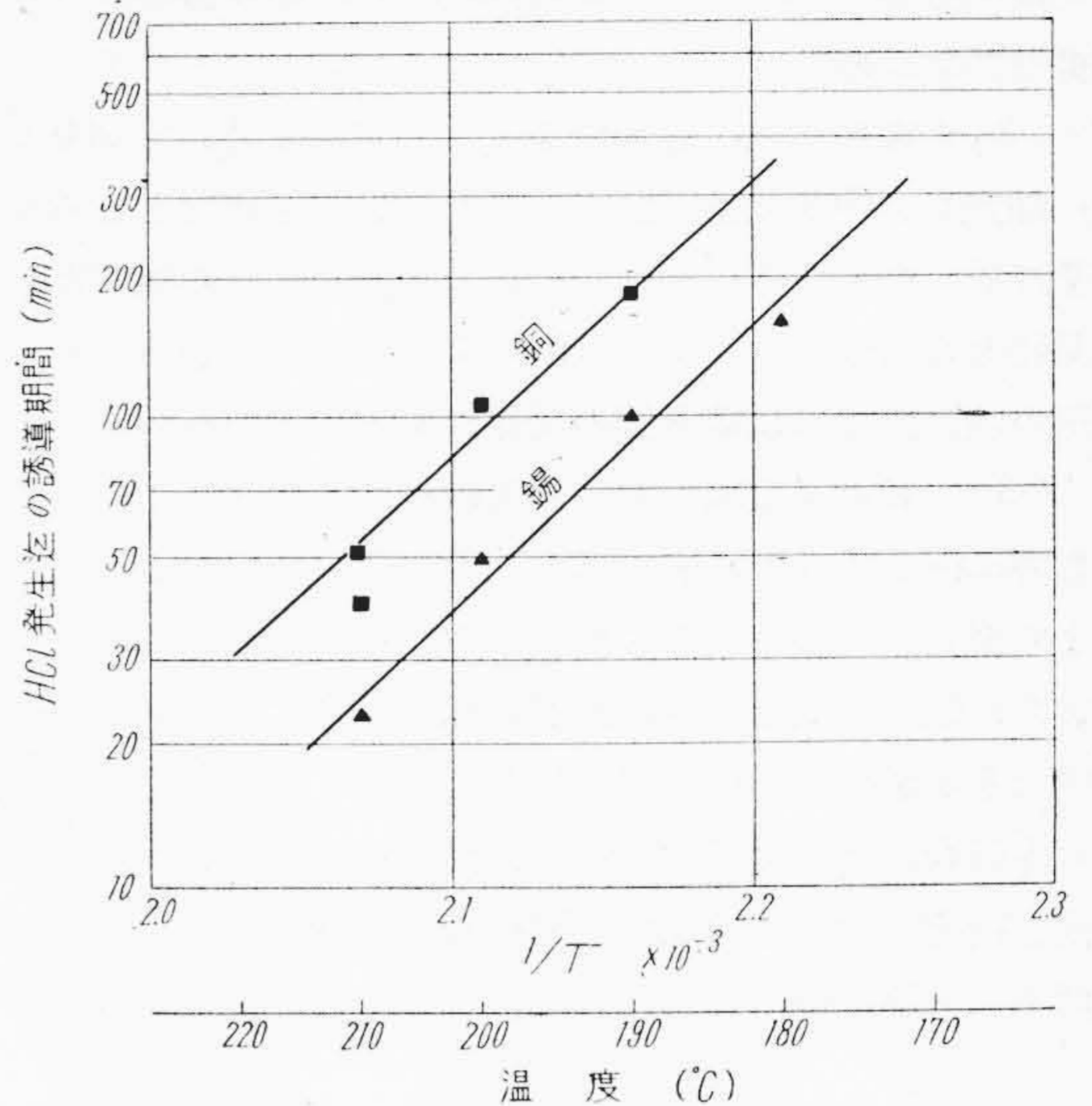
第9表 活性化熱より計算した推定耐久年数
Table 9. Life of Vinyls Containing Sn or Cu Powder Calculated from Activation Energy

金 属	耐久年数 (60°C)
錫	33 年
銅	70 年
な し	92 年

5 加えた混和物をつくり、180~210°C の温度範囲に於て HCl 発生迄の誘導期間を測定した。第10図に測定結果を測定温度 (°K) の逆数に対し点綴して示した。この結果によると錫及び銅いずれを加えてもほぼ直線関係があり、更に両直線は平行である。従つてこゝで I を HCl 発生迄の誘導期間 T を、測定を行つた温度の絶対温度 (°K) で示すと次の Arrhenius 式が成立する。

$$I = I_0 e^{\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (4)$$

但し R : 気体恒数
 I_0 : それぞれの混和物に就いての恒数



第10図 ビニル混和物に及ぼす錫及び銅の影響
Fig. 10. Influence of Sn and Cu on Vinyls: Initial Breakdown (Induction Periods) vs I/T

誘導期間に Arrhenius 式が成立することは鶴田博士等によつて重合反応に於て見出されている^{(16)~(18)}。これから活性化熱 E を計算すると約 29 Kcal/mol. となる。次にこの活性化熱が室温附近迄変らないものと仮定して、例えば 600 V ビニル線の許容最高温度 60°C に於ける HCl 離脱開始迄の耐久性を計算してみると第9表のようになる。第10図と第9表より銅に比し錫が有害とも考えられるが、その耐久年数は 60°C の許容最高温度で連続使用するとしても我々がビニル電線に期待する寿命より遙かに大きく、更に実際にはこゝで実験したように苛酷に錫に接触しているわけではなく、錫は導体表面にメッキされた状態でビニル被覆の一部に接しているのみである。従つて高温の押出被覆作業に耐える程の混和物を用いたビニル電線では使用温度附近で上記の活性化熱が若干変動するとも考えても、錫メッキ導体使用は実用状態に於て無影響と見なし得るものと判断できる。但し過電流等により甚だしく導体が過熱された場合などには錫メッキの影響を無視できない。

〔V〕 結 言

以上の結果を総括すると

(1) ビニル混和物の固有抵抗は可塑剤、安定剤、充填剤などいずれの配合剤も極めて大きな影響をもっているが、その感温性には可塑剤の型と量のみが関係することを明かにした。感温性と可塑剤濃度間にはほぼ(2)式、可塑剤併用の場合には(3)式が成立する。又塩基性鉛安

定剤の塩基度と混和物の固有抵抗の間に第 4 図のような規則性を認めた。

(2) 塩基性鉛安定剤を加えた混和物に就いて 200°C に加熱し、HCl 発生開始迄の誘導期間を求めたところ現業に於て経験する安定剤の型との間に何んらの規則性も見出せなかつた。しかし HCl 発生後の発生速度と安定剤の塩基度間には第 9 図の関係があることを知つた。

(3) ビニル電線の絶縁被覆に対する錫メッキ導体の影響に関して HCl 発生迄の誘導期間を測定することにより検討しその有害性を認めたが、ビニル電線に於けるように強力に安定化された混合物の場合は許容温度範囲内でその影響を無視し得る程度であることを確めた。

本研究に当つて御鞭撻を戴いた日立電線工場斎藤工場長、内藤、山野井両部長、御指導を戴いた鶴田、久本両博士、実験に協力された金沢、岩上両君に深謝する。

参 考 文 献

(1) 久本、川和田：日立評論 32 152 (昭 25)

(2) 久本、松山、川和田：日立評論 33 573 (昭 26)

(3) 久本、吉川、川和田：日立評論 34 415 (昭 27)

(4) 吉川、鎌田、川和田：日立評論 34 1325 (昭 27)

(5) 後藤、樽本：高分子化学 8 268 (昭 26)

(6) Dienes, Dexter: Ind. Eng. Chem. 40 2319 (1948)

(7) Jones: Plastics Progress 57 (London, 1951)

(8) 近藤：ゴム協誌 23 139 (昭 25)

(9) 鳥谷部、折出：ゴム協誌 23 56 (昭 25)

(10) National Lead Co.: Catalogue "Dutch Boy Stabilizer"

(11) 例えば Kabelitem: New Development in Wire and Cable Insulation (Bakelite Co.) No. 15 (1949)

(12) A.S.T.M.: D 793-49

(13) Schildknecht: Vinyl and Related Polymers P. 425 (1952) によると G. M. Kline がこれと同様の方法で種々の樹脂について測定している。

(14) 例えば浜中：藤倉電線技報 No. 2, 8 (昭 27)

(15) 例えば電線工業会：技術委員会における審議 (昭 28)

(16) 鶴田、小林：日化誌 64 824 (昭 18)

(17) 鶴田：日化誌 65 210 (昭 19)

(18) 牟田：日立評論論文集：1 113 (昭 23)

Vol. 14 日立造船技報 No. 3

◇目次◇

かりほるにあ丸の船体引伸工事	日立造船株式会社・桜島工場	{ 中 村 成 勝 中 野 文 雄 井 田 鶴 吉
ディーゼル機関のピストンリングとシリンダライナの材質的考察 (第1報).....	日立造船株式会社・技術研究所	渡 辺 精 三
双胴船の造波抵抗について	日立造船株式会社・技術研究所	岡 田 正次郎
橋支索用鋼索の引張試験成績.....	日立造船株式会社	{ 技術研究所 西 牧 興 桜島工場 { 東 条 桂 二 大 野 道 夫
船体防熱材におよぼす含水量の影響について.....	日立造船株式会社・向島工場	塩 谷 幸兵衛
硬質クロムメッキの応用について	日立造船株式会社・神奈川工場	{ 奥 村 太 門 藤 沢 勇 二 郎

本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

発行所 日立造船株式会社技術研究所
大阪市此花区桜島北之町 60