

電線用プラスチック材料の耐候性

川和田七郎* 吉川充雄**

Weathering of Some Plastics for Wire and Cable Applications

By Shichirō Kawawata and Michio Kikkawa

Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The plastic covering materials of wires and cables for outdoor use must have high resistance to weathering. In this paper, the weathering resistances of polyvinyl chloride, nylon, and polyethylene are discussed.

- (1) The weathering resistance of polyvinyl compounds varies widely with their ingredients, and high resistance can be given by proper formulation and processing. But it is impossible to prevent deterioration completely. Deterioration is shown by spotting, discoloration, or stickiness, and also by a drop in mechanical strength, especially evidenced by a reduction of tensile elongation. Electric resistivity decreases in the initial stage of deterioration but after that becomes higher. In respect to coloring matter, black has the best weathering resistance.
- (2) Nylon, except special grades for outdoor use, deteriorates very rapidly and becomes unusable in a short period. FM 3606 is strongly resistant.
- (3) Polyethylene, when stressed, deteriorates very rapidly and develops cracks. The effects of antioxidants are small. Compounds containing carbon black are weather-resistant.

〔I〕 緒 言

近年塩化ビニル混和物などのプラスチックを被覆した電線が種々の方面に広く用いられるようになってきたが、特に屋外において日光曝露の状態で使用される場合には当然耐候性が重要な特性の一つと考えられる。

一般に有機材料を屋外で使用すると、日光中の紫外線、熱あるいはまた風雨、寒暖の繰り返しその他によつて諸性質の劣化がみられる。この劣化は諸因子が重なつてきわめて複雑であり、簡単に劣化の状態を予知することは困難である。たとえば屋外曝露でも曝露地区によつて劣化の傾向が異なることも少なくなく、優劣が反対することさえもある。

しかして電線被覆材料として使用するものに対しては少なくとも10年以上、普通20~30年の寿命が要求されるので、材料がその必要条件に適合するかどうかを確か

める必要があり、またその要求に耐えるような材料を作らなければならない。

このため従来より多くの人々によつて種々の材料の屋外曝露あるいは促進曝露試験の検討、耐候性の改善などの研究が行われてきた。

筆者らも最近カーボンアークランプを光源とするウェザーメータおよび屋外曝露によつて二、三の電線被覆用プラスチック材料の耐候性を検討している。こゝにその一端を報告する。

〔II〕 耐候性の評価法

有機材料の老化時におこる諸性質の劣化は材料の化学構造変化とか、配合剤の変質、損失あるいはまた結晶構造のような物理的構造の変化などによつて生ずる。

耐候性とは紫外線、熱、風、雨などの組合さつた外的自然条件の作用によつておこる上述のような劣化に対する抵抗性をいう。

* ** 日立製作所日立電線工場

現在のところ耐候性試験はほとんど電線規格にとり入れてないがそれは適当な簡易試験法がないからであろう。普通電線被覆材料の耐老化性を評価するために熱空気中の促進老化試験が行われているが、この方法では屋内で使用する場合の寿命を判断するのに有効であつても、屋外曝露時の耐候性を評価することはできない。

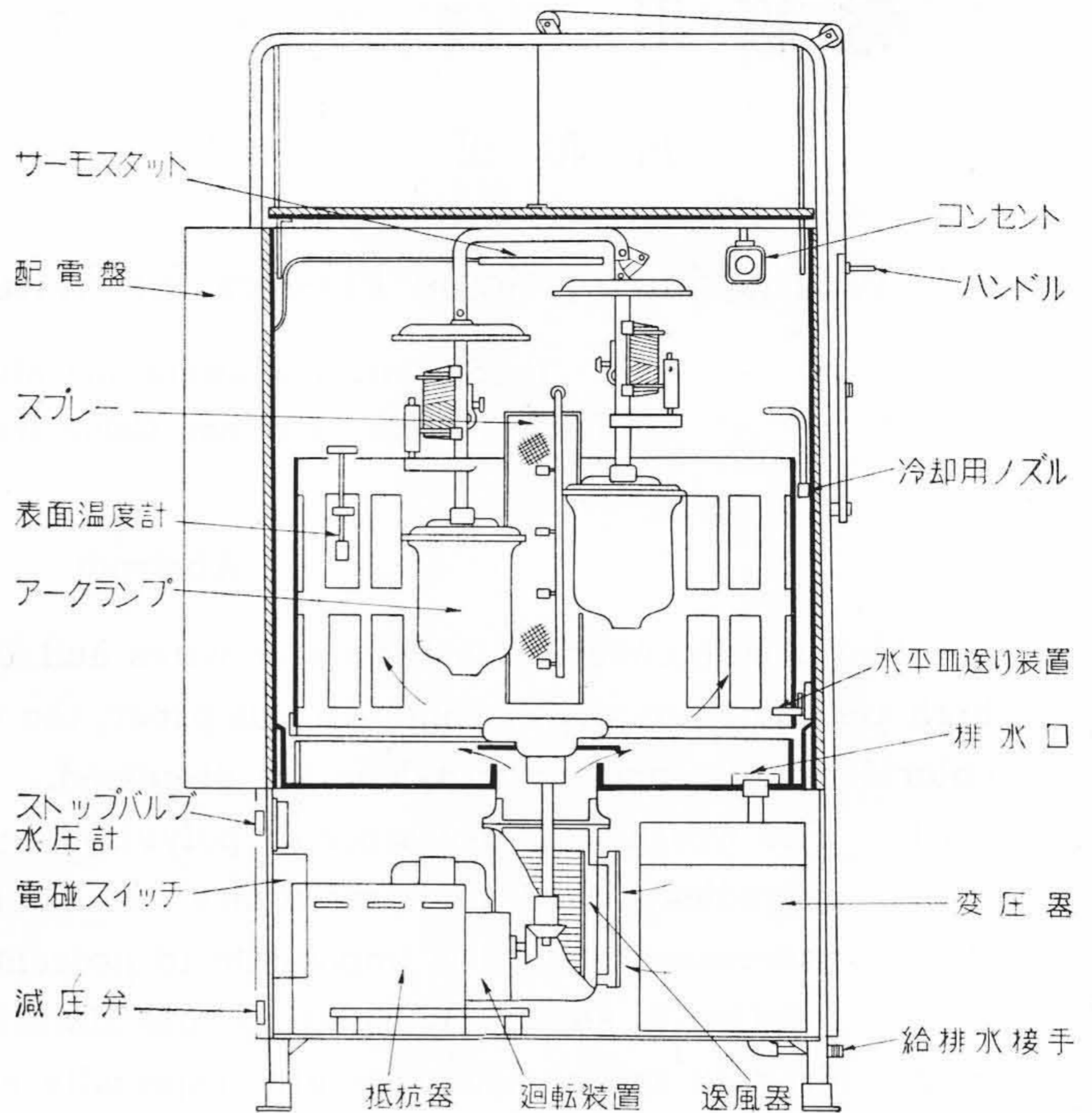
耐候性の評価は当然屋外における曝露試験が最も正しいわけであるが、長期を要する上に、この場合でも曝露地区はもとより、季節、天候の影響が大きく⁽¹⁾再現性ある資料をうるのはなかなかむずかしい。この報告でも二、三屋外曝露の結果を述べるところがあるが、定量的な関係は上記の理由で変化しうるので一つの傾向として見て戴きたい。

また現在促進耐候性試験法としては種々の方法が提案されている。しかし一般にカーボンアークを光源とするウェザーメータによるのが最も信頼される方法とされている。

ウェザーメータの概略⁽²⁾と筆者の使用した試験機およびその運転条件などを述べるとつぎのようである。

ウェザーメータはカーボンアークランプ光源より一定距離のところに試料を保持したドラムを回転させ、輻射エネルギーを一様に照射させるとともにスプレーより間歇的に降雨を与え、さらに送風機の制御によつて温度を一定に保つようにしたもので、自然状態に似た紫外線、熱、雨などの影響を再現させるようにしてある。

筆者の用いたウェザーメータは東洋理化製のもので、アトラス社製のものとはほとんど同一の性能を有している。第1図にその構造図を示す。光源の波長分布はカーボン電極の材質、放電々圧および電流によつて変つてくる。この装置に使用された電極その他運転条件は第1表の通りである。カーボンアークは裸のままでは日光中ではない 300 μm 以下のところにもかなりの波長分布をもっているため、この部分の光をガラスフィルタ(グローブ)で遮断するようにしてある。第2図に光源ランプの写真を示したがガラスグローブは密閉されており、カーボンの燃焼ガスおよび灰分の飛散防止と電極の消耗時間の増大にも役立つ。第3図にガラスグローブを付したときの波長分布を日光と比較して示した。カーボンアーク光には3つのピークがあり、380~390 mμ 附近のシャープバンドに最大のピークがある。350 mμ 以下の部分はごく少く、また可視部のエネルギーも著しく少い。これを日光と比較するとかなり違つておるのであるが、日光中で劣化に最も影響するのは 300 mμ 以上の紫外部および



第1図 スタンダードウェザーメータの構造図

Fig.1. Tōyō-rika Standard Weather Meter Unit

第1表 ウェザーメータの運転条件

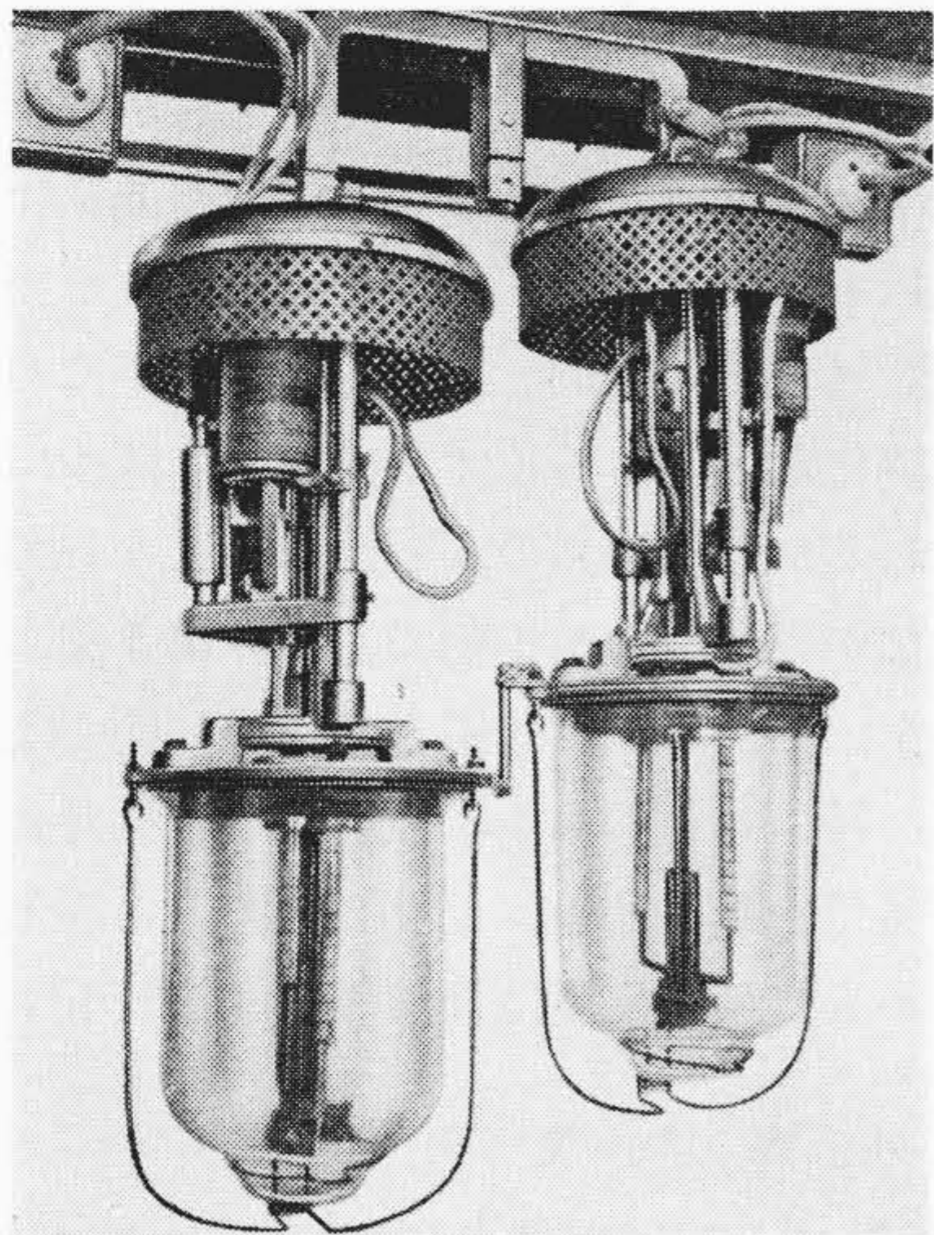
Table 1. Operating Conditions of Weather Meter

項 目	運 転 条 件
ウェザーメータの名称	東洋理化製 スタンダードウェザーメータ
光源	2ヶ掛カーボンアーク密閉式 有心および無心を 上1本 組合せ使用する 下2本
カーボン電極	125~145V
放電々圧	15~18A
放電々流	調節計指示 50°C
温度	30 分中 6 分
水スプレー	{ サイクル 水 圧
ホルダードラム回転速度	0.8~1.0 kg/cm ²
連続運転時間	1 rpm
	20 時間

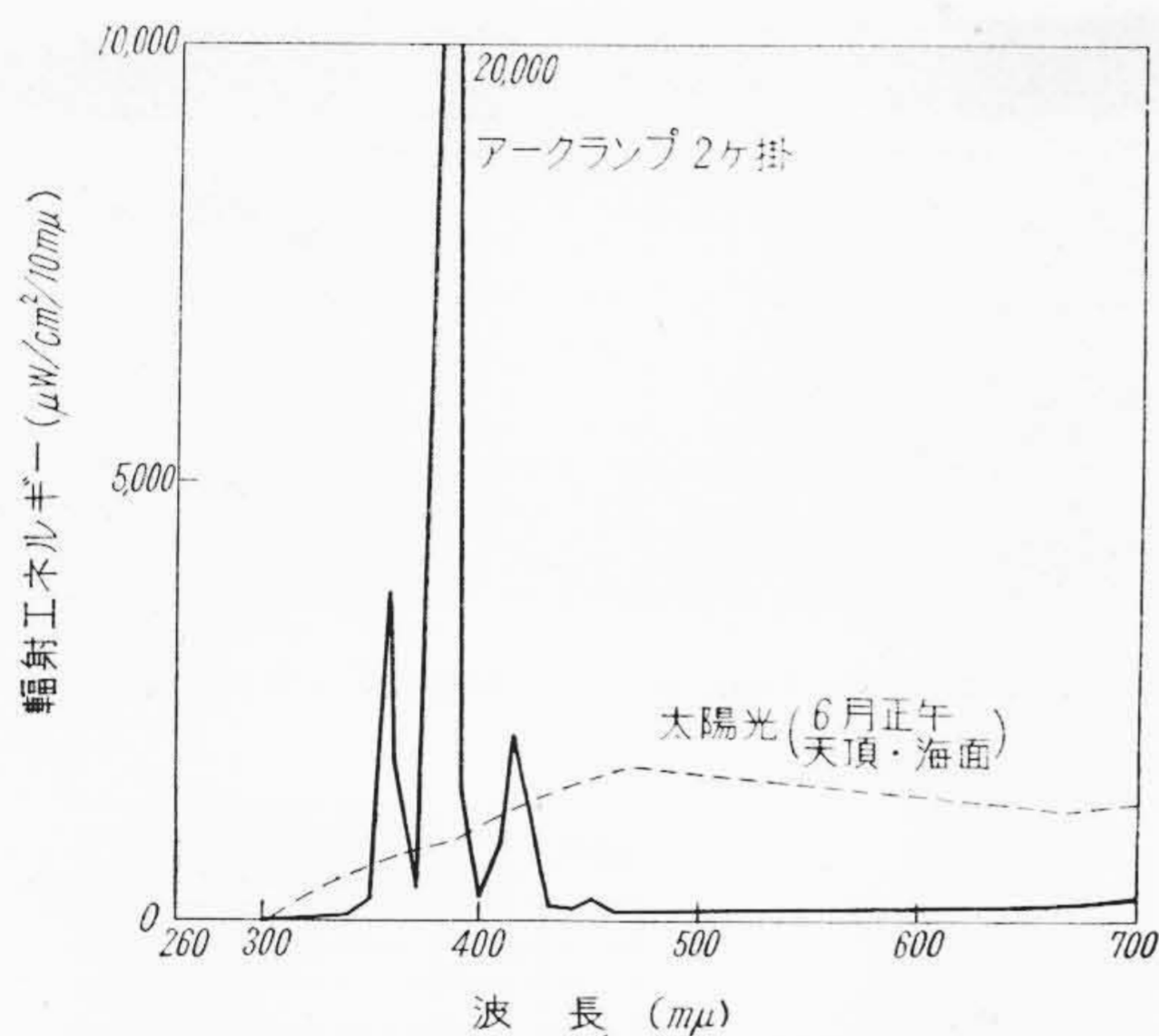
短波長可視部であることを考えると両者は比較的類似しているともいえる。

従来塩化ビニル混和物では日光と人工光の劣化とは一致しないといわれているが、カーボンアーク光源の場合ではかなり相関性がある⁽³⁾ようで、この方法による結果で耐候性を評価することは有意義であろう。

筆者などの行つた方法では装置の連続運転を1日20時間とした。またスプレーは水道水をそのまま用い、水圧を 0.8~1 kg/cm² に保ち、30 分中 6 分降雨するようにした。温度は調節器の指示温度を 50°C にした(第1表



第2図 カーボンアーク光源
Fig.2. Carbon Arc Lamp



第3図 カーボンアーク光と太陽光波長分布
Fig.3. Spectrol Distribution of Enclosed Carbon Arcs and Sunlight

参照) 試料の位置は上下二段あるので 20 時間毎に換えて均一な輻射をうけるようにした。

なお劣化は外観, 引張試験, 電気試験などの測定によつて判定した。

〔III〕 塩化ビニル混和物の耐候性

塩化ビニル混和物を屋外曝露すると劣化の進行とともに斑点の発生, 変色, 表面の粘着化あるいは硬さ(剛直性)の増加, 引張り強さおよび伸びの低下などを示す。これらの劣化は配合剤によつて著しく変つてくるがその影響を述べるとつぎのようである。

第2表 安定性におよぼす安定剤の型の影響
(J.G. Hendricks 等のデータによる⁽⁴⁾)

Table 2. Effect of Stabilizer Type on Stability

型	平均熱安定性	平均ウエザーメータ (h)	平均屋外曝露* $L \times 10^{-3}$			
			A	D	B	C
なし	極く乏しい	<50	—	8	8	16
有機質	乏しい	100	17	17	—	37
カルシウム	乏しい	50	25	25	—	39
ストロンチウム	極く乏しい	200	25	25	—	47
バリウム	可-乏しい	250	36	—	—	60
カドミウム	乏しい	400	33	—	—	59
錫	可+	725	38	—	—	57
ソーダ	可-	1,075	—	—	—	>110
ノルマル鉛	良	225	20	—	—	70
塩基性鉛	極良	500	45	—	—	90

* A: 斑点 D: 褪色 B: 剛直化 C: 脆化
L: 劣化するまでの照射光量を langlies で示す。

第3表 鉛安定剤の安定効果
(J.G. Hendricks 等のデータによる⁽⁴⁾)

Table 3. Effect of Lead Stabilizers on Stability

安 定 剤 型	商 品 名	熱安定性	ウエザーメータ (h)	屋外曝露 $L \times 10^{-3}$	
				斑点	脆化
ノルマルステアリン酸鉛	—	可	150A	43	82
—	361	良	275A	43	75
オルソ珪酸鉛とシリカゲル共沈澱物	プラムオシルA	良+	200A	29	69
同上	B	良	250A	16	61
同上	C	良+	200A	28	56
二塩基性亜リン酸鉛	ダイホス	優	2,000+D	10	—
二塩基性フタル酸鉛	ダイタール	優	750A	56	>110
二塩基性ステアリン酸鉛	DS-207	極良	750A	47	>110
三塩基性硫酸鉛	トリベース	優	100A	29	53
三塩基性珪硫酸鉛	トリベースE	優-	50A	29	61
塩基性珪酸鉛	201 シリケート	優-	150A	46	53
塩基性炭酸鉛	鉛 白	優	750A	16	53
(塩基性)	A	良-	500A	33	90
(塩基性)	50	可+	300A	30	85
(塩基性)	301	可-	100D	53	81
(塩基性)	202 シリケート	可	50A	29	39

(1) 安定剤の影響

(A) 種類による差違

現在市販されている安定剤は非常に数多くあり, その耐候性に対する効果は J. G. Hendricks などの広範な研究⁽⁴⁾による第2表の総括的結果にあきらかなようにナトリウム系安定剤が最もよく, ついで塩基性鉛安定剤および錫系安定剤がすぐれている。このうちナトリウム系安定剤は電気絶縁性あるいは耐水性などの点でほとんど電気用に使われていないので, 塩基性鉛塩が電気絶縁性に適するものうち最良といえることができる。第3表には同氏などの塩基性鉛およびノルマル鉛安定剤類の

比較結果をかゝげたが、変色、斑点発生などの外観検査によると二塩基性亜磷酸鉛(ダイホス)が最もすぐれている。これはわれわれの追試の結果でも、またその他の報告でも一致している(5)。

(B) 併用の効果

つぎに安定剤を併用した例として二塩基性亜磷酸鉛と三塩基性硫酸鉛を組合せ使用したときの耐候性を示す。

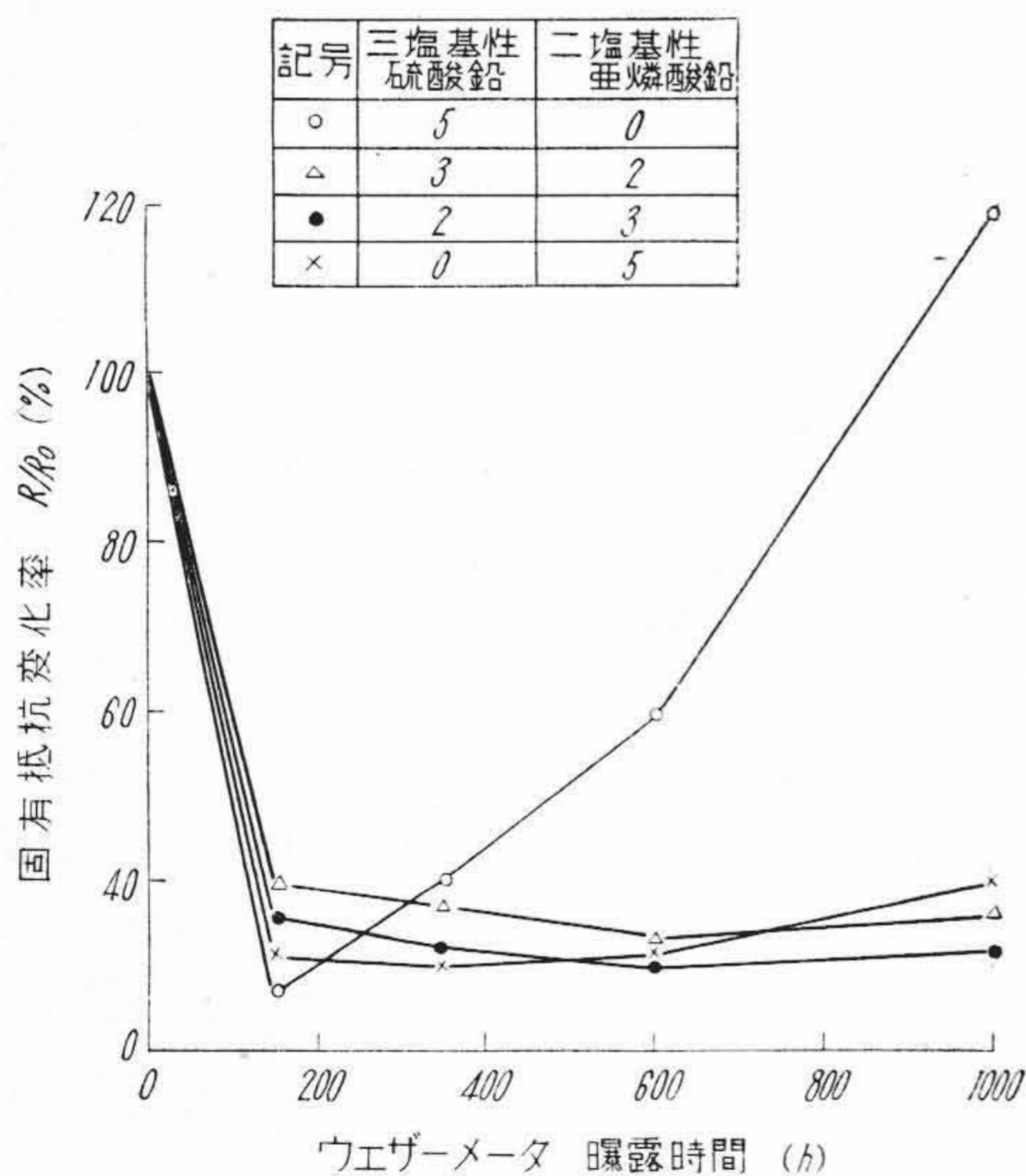
第4表の外観変化からみると亜磷酸鉛を少量組合せ使用しても斑点の発生、変色をおさえその効果が顕著である。体積固有抵抗については第4図のようにどの混和物も老化の初期にはげしい低下がある。つぎに劣化の進むにつれ最低値を経て抵抗を増し始める。この傾向は他の

混和物にも認められるのでビニル混和物の劣化の特長ではないかと思う。ただし二塩基性亜磷酸鉛を併用したものでは低下後の抵抗増加が少い。ビニル混和物の初期劣化時の抵抗の低下は分解による遊離 HCl の放出のためイオン量を増加するためであり、劣化後期における増加は分子架橋化などによるイオン易動性の減少によるためと考えられるが亜磷酸鉛の入った場合どうして劣化後期の抵抗増加が僅少なのか不明である。第5図には引張試験の結果を示したが、硫酸鉛のみの混和物では伸びの低下が初期に特に急速である。亜磷酸鉛を組合せ使用するとかなり劣化を遅らせる。ただし外観上の劣化がほとんどないにかゝわらず強度はなお直線的に低下する。この

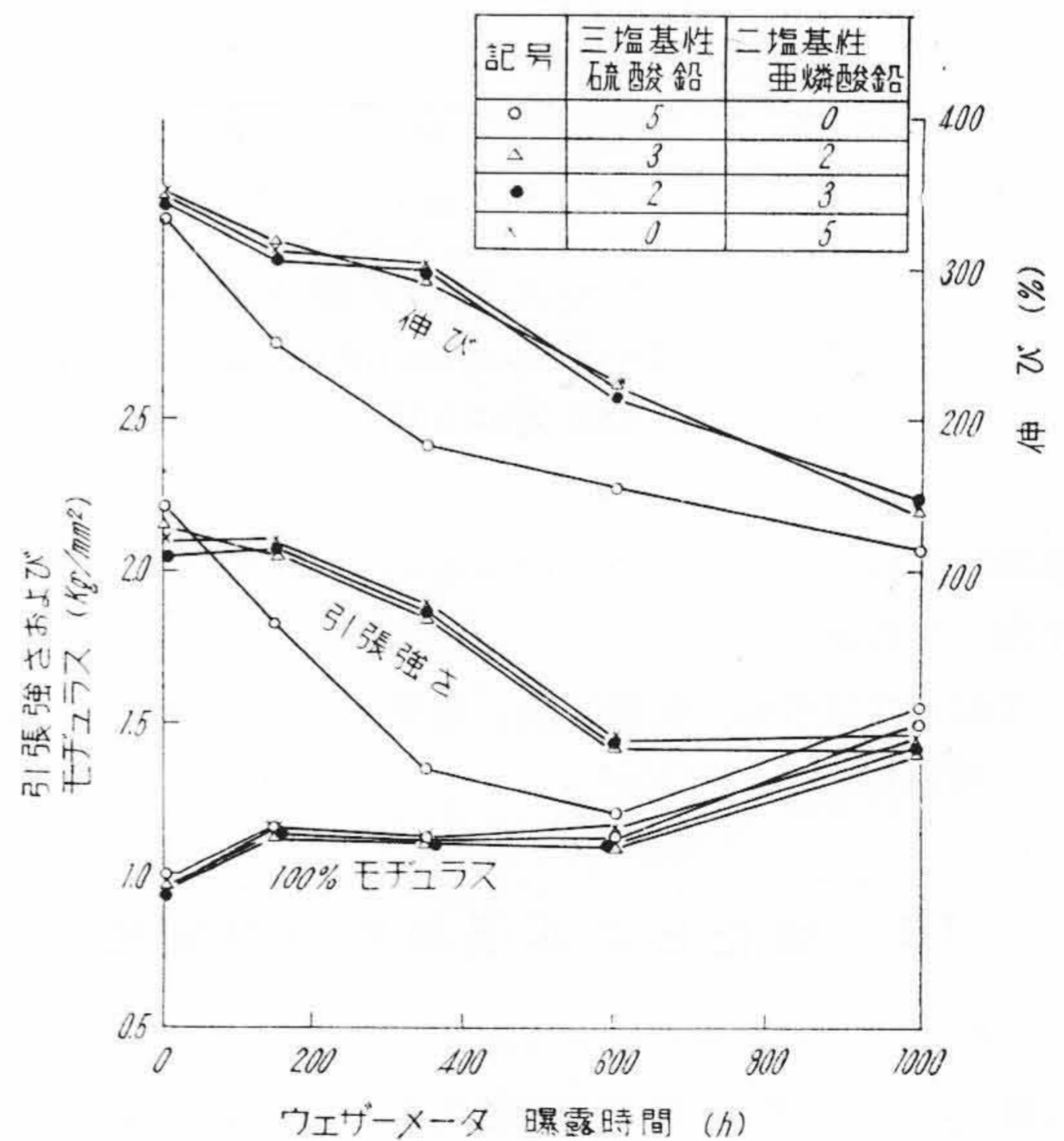
第4表 安定剤の併用効果—外観の変化
Table 4. Effect of Stabilizer Combinations—Apparent Changes

安定剤		ウェザーメータ暴露時間 (h)				
三塩基性硫酸鉛	二塩基性亜磷酸鉛	0	150	350	600	1,000
5	0					
3	2					
2	3					
0	5					

基礎配合: ビニル樹脂 100, D.O.P. 50; ロール練: 150°C 10分, プレス: 170°C 5分; 1mm シート 曝露条件: 第1表の通り



第4図 安定剤併用の効果—固有抵抗の変化
Fig. 4. Effect of Stabilizer Combinations—Resistivity Changes



第5図 安定剤併用の効果—機械的強さの変化
Fig. 5. Effect of Stabilizer Combinations—Mechanical Property Changes

点は注目を要する現象である。なお硫酸鉛を含む混和物の後期劣化の少いのは表面が変質して紫外線の吸収を増し内部に作用するのを防ぐためと思う。引張り強さの低下は大体伸びと同じ傾向である。モジュラスは劣化とともに増加する。

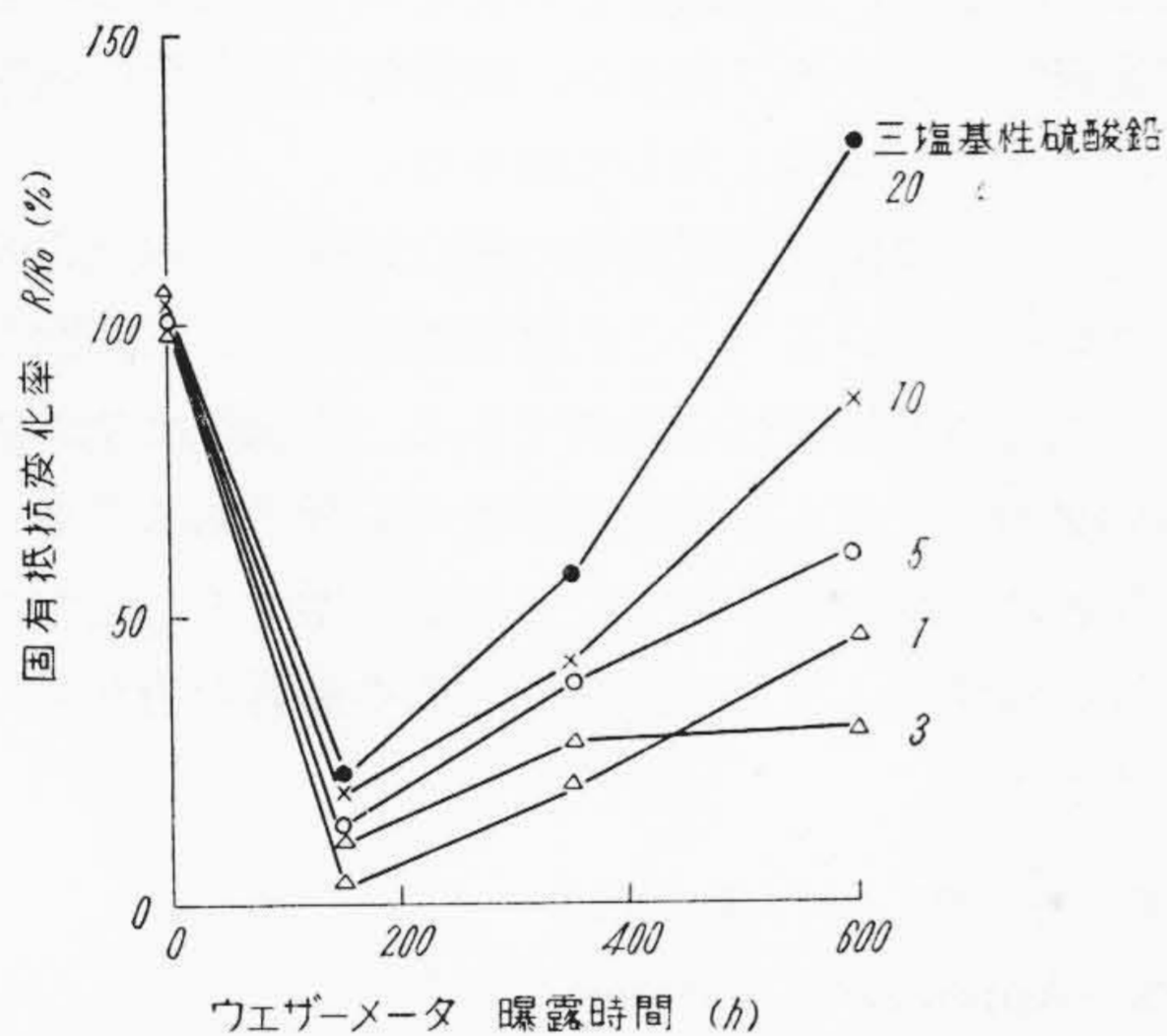
一般に安定剤を組合使用することは耐候性だけでなく種々の点で有利であつて、以上の併用でも二塩基性亜磷酸鉛の一部併用は効果的であることが認められる。

(C) 安定剤量の効果

また安定剤を増すことも当然耐候性に有益であることが期待される。検討した結果はつぎのようである。

安定剤としては三塩基性硫酸鉛を選んだ。斑点、変色など外観変化を第5表、固有抵抗の変化を第6図、引張り試験結果を第7図に示した。

それぞれの結果にあきらかなように安定剤を多量使

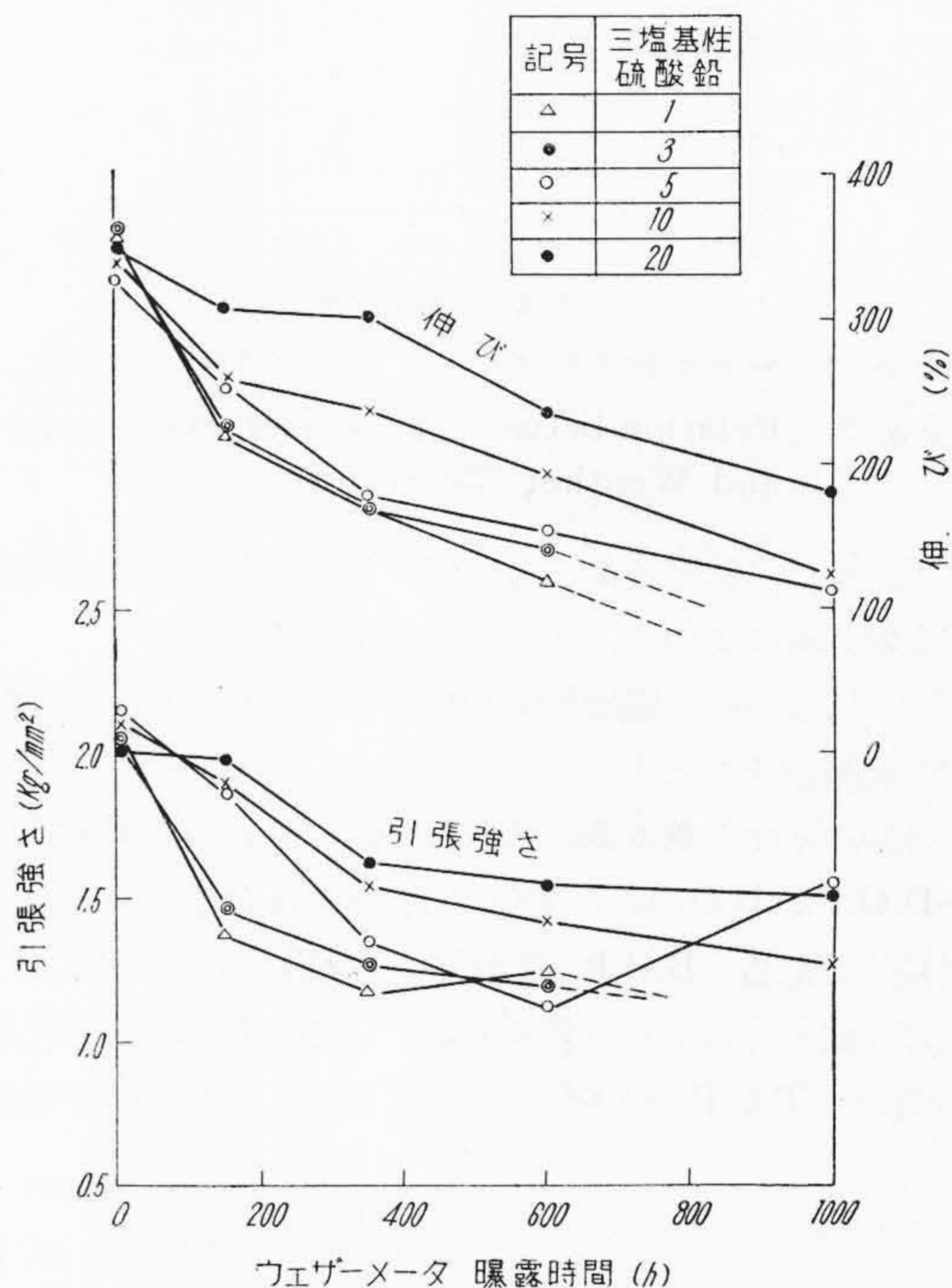


第6図 安定剤量の効果—固有抵抗の変化
Fig.6. Effect of Stabilizer Percentage—Resistivity Changes

用⁽⁶⁾することは耐候性の点できわめて有効で、たとえば伸びが200%に低下するまでのウェザーメータ寿命を安定剤量に対し図示すると第8図(次頁参照)のようになり大体直線的に耐候性を増す。

(2) 可塑剤の影響

耐候性は可塑剤の型によつても異り不飽和結合あるいはエーテル結合を有するものははなはだしい劣化をす

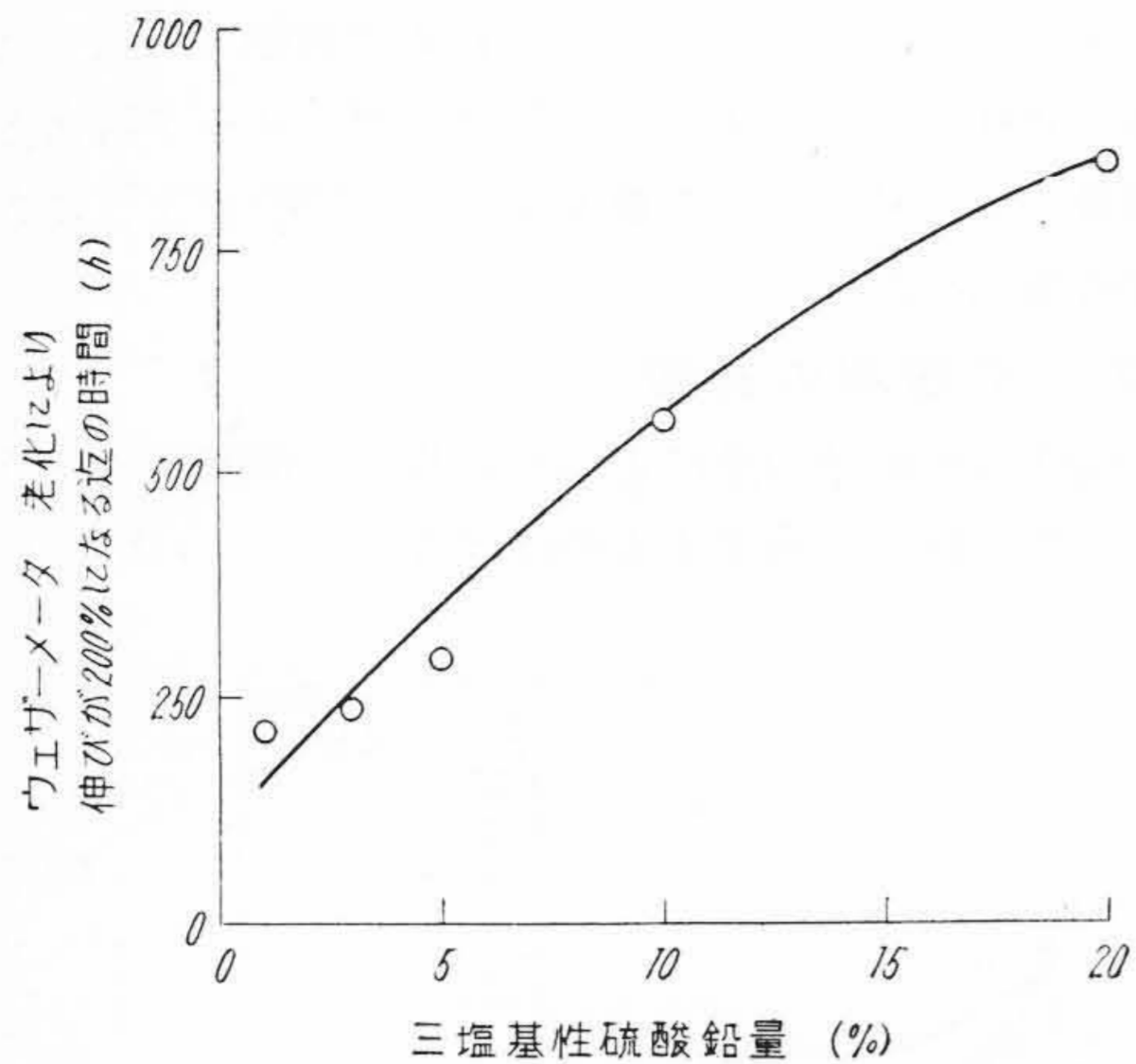


第7図 安定剤量の効果—機械的強さの劣化
Fig.7. Effect of Stabilizer Percentage—Mechanical Property Changes

第5表 安定剤量の効果—外観の変化
Table 5. Effect of Stabilizer Percentage—Apparent Changes

安定剤量 (三塩基性硫酸鉛)	ウェザーメータ 曝露時間 (h)				
	0	150	350	600	1,000
1					
3					
5					
10					
20					

基礎配合：ビニル樹脂 100，可塑剤 50； ロール練：150°C 10分， プレス：170°C 5分； 試料厚さ：1mm 曝露条件：第1表の通り



第8図 安定剤量とウェザーメータ老化による寿命
Fig. 8. Relation between Stabilizer Percentage and Weather Meter Life

る⁽⁴⁾。また二次可塑剤として用いる石油炭化水素系可塑剤も紫外線によつてはげしい変色をする。

こゝには一般に電線用混和物に使用される6種の可塑剤の比較結果を示す。

外観の変化を第6表に示したが、これらの中D.O.P., n-D.O.P., D.O.A. は変色, 斑点発生などの点から最も耐候性である。B.B.P. は案外早い劣化を示し, T.C.P. とほぼ同じくらいに変色を始めている。D.N.P. も比較的弱い。T.C.P. の劣化は他の可塑剤と異り斑点の発生

が全然なく, 黄変する。しかもこの色は劣化が進んでもあまり濃くならない。

以上は安定剤として三塩基性硫酸鉛を用いた場合であるが, ステアリン酸鉛を用いたときも, 劣化の初期にn-D.O.P. と D.O.P. が粘着化した以外, 類似の傾向がえられた。

可塑剤によつて耐候性がこのように違つてくるのは主として分子構造上の差違によるものと思うが, 不純分の影響なども無視できないであろう。

(3) 滑剤, 充填剤などの影響

滑剤として一般に脂肪酸あるいはその金属塩またはパラフィンワックス類が用いられ, 加工性を増すのに役立つている。

第7表にはステアリン酸およびその鉛, バリウム, カドミウム塩を用いた結果を示した。これらの金属塩はたとえば鉛白, 硫酸鉛などの安定剤と併用すると著しく熱安定性を増すのであるが, 耐候性には左程の効果はなく, ステアリン酸と大して差がない。

また充填剤は電気用混和物の場合絶縁性を向上させるためクレールを用いる⁽⁷⁾。これは使用量が少いと問題ないが, 多くなると耐候性に有害である。充填剤は紫外線の遮蔽効果の大きなものでは耐候性に有効である⁽⁸⁾が, クレールなどは遮蔽作用が少く, 使用量を増すとかえつて光安定性を害するような不純分の混入の影響の方が多くなるためと思う。

第6表 可塑剤の影響—外観の変化
Table 6. Effects of Plasticizers—Apparent Changes

可塑剤	ウェザーメータ曝露時間 (h)			
	0	150	300	500
ジ・オクチル・フタレート (D.O.P)				
ノルマルジ・オクチル・フタレート (n-D.O.P.)				
ジ・“ノナノール”フタレート (D.N.P.)				
ブチル・ベンジル・フタレート (B.B.P)				
ジ・オクチル・アデパート (D.O.A.)				
トリ・クレデル・ホスヘート (T.C.P.)				

基礎配合: ビニル樹脂 100, 三塩基性硫酸鉛 5, 可塑剤 50: ロール練: 150°C 10分, プレス: 170°C 5分
厚さ: 1mm 曝露条件: 第1表の通り

第7表 滑剤の影響—外観の変化

Table 7. Effects of Lubricants—Apparent Changes

滑 剤	ウ エ ザ ー メ ー タ 曝 露 時 間 (h)				
	0	150	350	600	1,000
なし					
ステアリン酸					
ステアリン酸鉛					
ステアリン酸バリウム					
ステアリン酸カドミウム					

基礎配合： ビニル樹脂 100, D.O.P. 50, 三塩基性硫酸鉛 5, 滑剤(試料) 0.5

ロール練： 150°C 10分, プレス： 170°C 5分, 試料厚さ： 1mm 曝露条件： 第1表の通り

(4) 混和物の着色の影響

(A) 色の堅牢度

ビニル電線の鮮明な着色はその特長の一つである。しかし日光に暴露されたとき褪色の生ずるのは当然考えられることで、その堅牢度は色相、色の濃さ、着色剤の種類などによつて変ること勿論で、さらに安定剤、可塑剤などによつても変る⁽⁹⁾。われわれが学術振興会制定“着色樹脂耐光性試験方法”(昭29)によつて検討したところでも、同一着色剤を用いた場合、安定剤が違うだけで4,5級の差を生ずることを経験している。これからもわかるようにビニル混和物の色の堅牢度は配合剤を吟味し、適切な配合をとることが大切で、十分考慮すれば5,6級以上の堅牢度を付与することも容易である。なお着色ビニル混和物の変色は色がうすれて行くいわゆる褪色よりもたとえば他の色相に移つて行くというような例が多い。

(B) 色による耐候性の差違

色の堅牢度は上に述べた通りであるが、屋外用電線ではこれらの色の堅牢度のよいことも大切であるが、若干の褪、変色よりも色による混和物自身の耐候性がどう変わるかはさらに重要であろう。

第8表および第9図(次頁参照)は最も多く使用される色8色について比較した結果である。白、赤、灰を除く各色とも未着色の場合よりも耐候性を増し、特に黒色の劣化は著しく少い。これは着色により紫外線の劣化作用を遮蔽することから理解できることであつて、暗色のものが耐候性であるということは文献上にも見られる⁽¹⁰⁾。ルチル型酸化チタンはカーボンブラックとともに耐候性を改善するといわれている⁽¹¹⁾が、一般に使用されるチタン白は結晶がアナターゼ型酸化チタンであるばかりでな

く、種々の不純物をかなり含むものでこのようなチタン白を用いたとめ白色、灰色のものゝ耐候性が劣つてきたものと考えられる。これらの色の問題についてはさらに検討中である。

(5) 劣化の一般的傾向

以上ビニル混和物の配合剤、着色の影響などを述べてきたが、劣化の一般的傾向をまとめてみるとつぎのようである。

すなわちビニル混和物の耐候性は配合剤によつて著しく変つてくる。配合剤を選択し、適切な配合加工をすればすぐれた耐候性を付与できる。しかし劣化を完全に防ぐことはできず単に劣化速度を緩和するに過ぎない。劣化を外観上からみると、まず表面の粘着化、斑点の発生、変色などをおこし、さらに劣化が進むと斑点は拡大し一面鮫膚状になる。耐候性の混和物ではほとんど粘着化は起らず斑点の発生、変色も少い。しかし表面の撥水性などは著しく減つてくるので、湿潤時の表面漏洩抵抗などはかなり低下するものと思う。体積固有抵抗は機械的強度が、あまり低下しない劣化の初期にかなりの低下を示す。この低下はさらに劣化が進むと反転して増加し始める。最低値は元の値の数分の一にもおよぶことが多いので注意を要することである。機械的強度のうちでは伸びの低下がはげしい。混和物は一般に劣化とともに硬化するのでモジュラスは増大するが、引張強さは伸びと同様に低下する。

またビニル混和物の色は黒が最も耐候性であつて、単に色を黒色にするだけで数倍の寿命を与えることができるので、さしつかえない限り電線にはこの色を採用すべきであろう。屋外用で色別を要するときは十分耐候性の

第8表 色による耐候性の差違—外観の変化
Table 8. Difference of Weathering Resistance by Colours—Apparent Changes

色	ウエザーメータ曝露時間 (h)		
	0	500	1,000
白			
黒			
赤			
青			
黄			
緑			
茶			
灰			

可塑剤: D.O.P. 安定剤: 三塩基性硫酸鉛
試料厚さ: 1mm 曝露条件: 第1表の通り

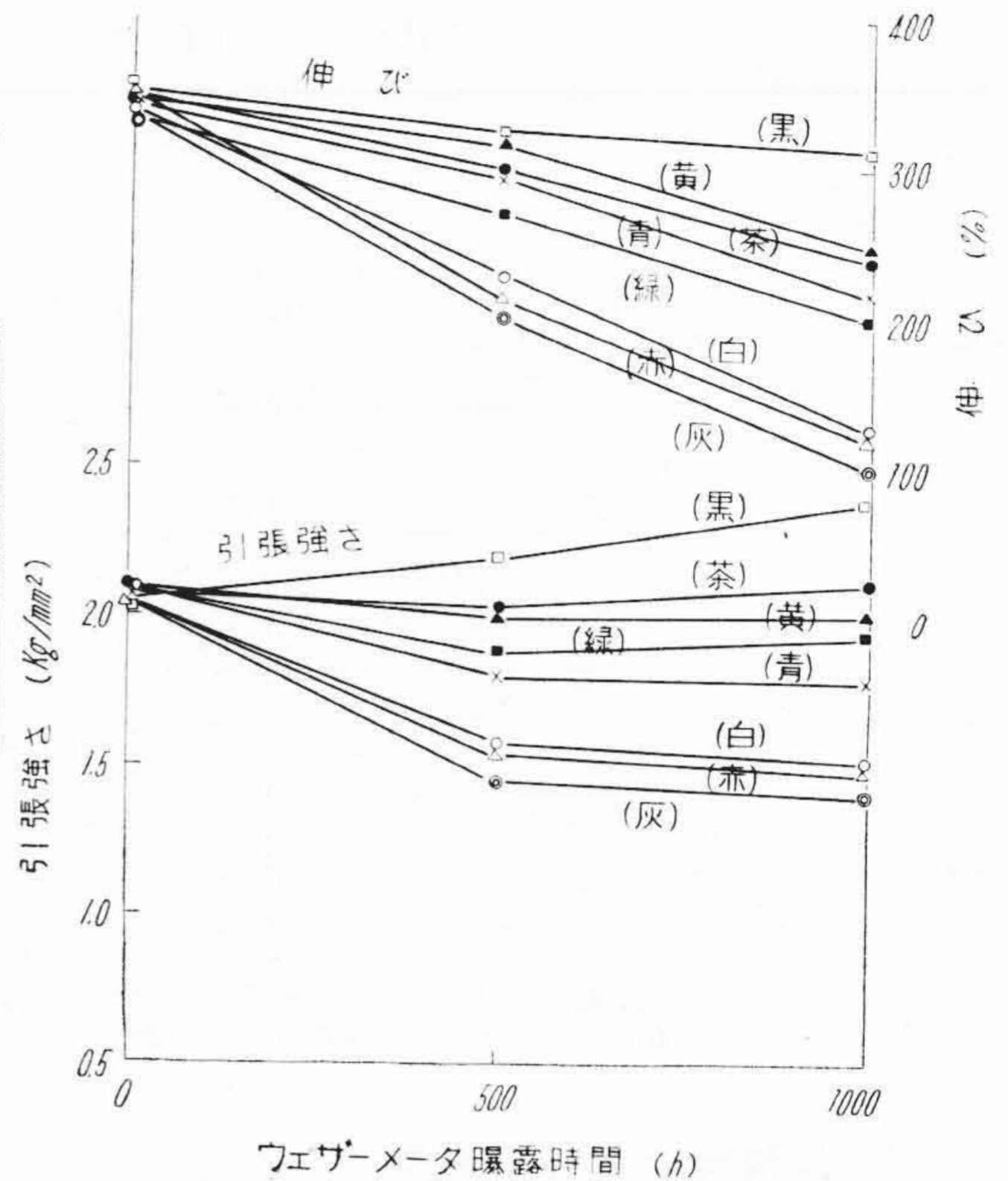
着色剤を使用することが大切である。たとえば本報告中の青色、黄色などはきわめて耐候性である。

〔IV〕 ナイロンの耐候性

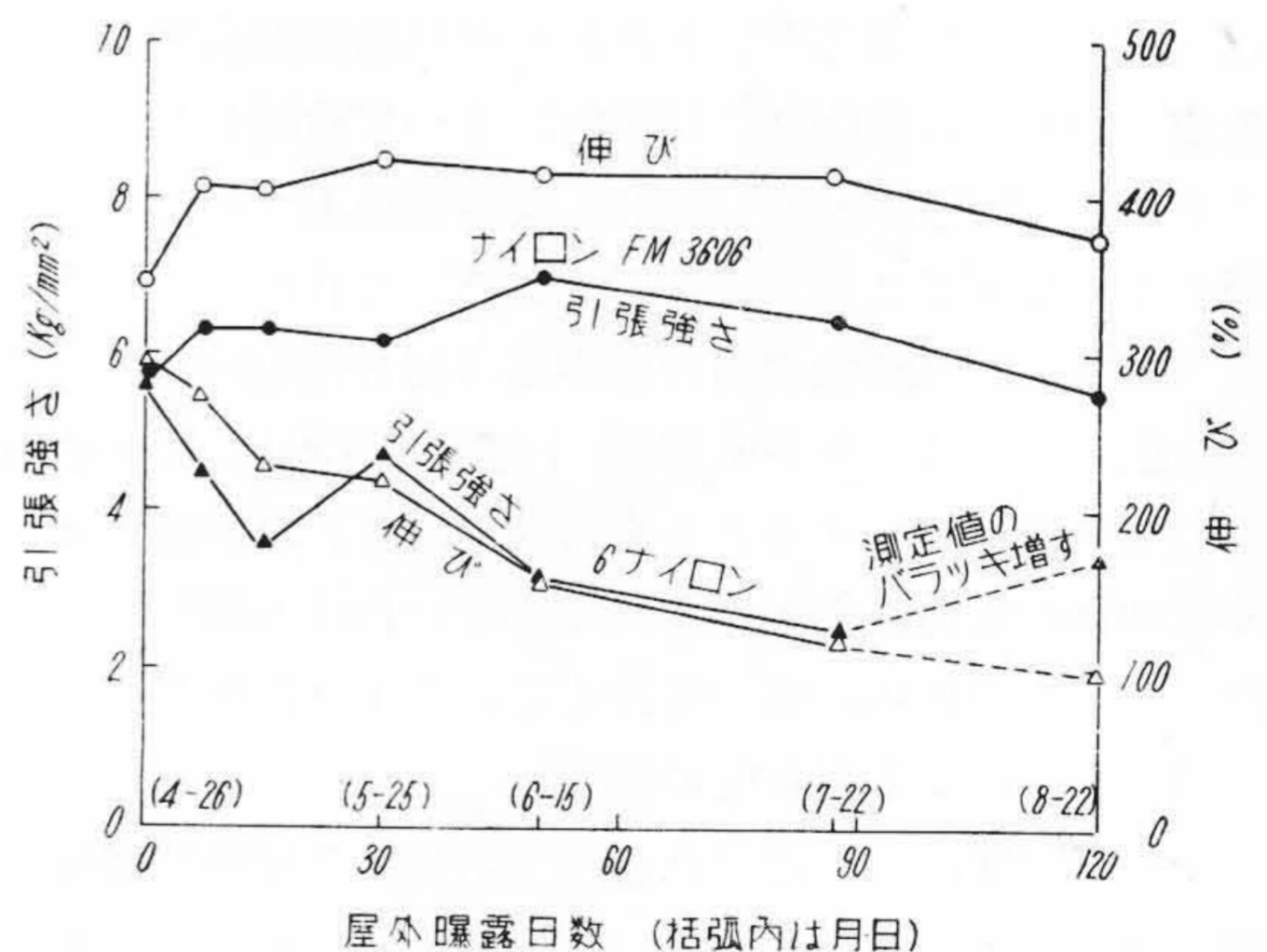
ナイロンはきわめて強靱であつて苛酷な取扱いを受ける電線などのポリエチレンあるいは塩化ビニル絶縁上に保護被覆として使用することが少ない。

一般のナイロンを日光曝露するとかなり劣化するということは以前から指摘されておる⁽¹²⁾が、繊維としては絹などよりも耐久性といわれている⁽¹³⁾。しかし通常のナイロンを電線被覆として用いた場合は意外にはげしい劣化をおこし短期間に使用に耐えなくなる。

第10図に市販のナイロンの2種について屋外曝露した結果を示す。6ナイロンはε-カプロラクタムの重合体であり、ナイロン FM 3606 は Du'Pont 社より市販されている耐候性ナイロンである。この試験片は外径 1.6mm のポリエチレン被覆線の上に 0.15~0.20mm 厚さのナイロンジャケットを押し出したものから、ナイロンシースを抜き取つたもので、家屋上に南面させ曝露したものである。引張り試験は室温 80% の恒湿中で 48 時間以上コンディショニングしてから行つたものである。この結果であきらかなように6ナイロンでは引張り強さ、伸びとも急速な劣化を示し、3箇月後には測定値のバラツキが



第9図 色による耐候性の差違—機械的強さの劣化
Fig. 9. Difference of Weathering Resistance by Colours—Degradation of Mechanical Properties



第10図 屋外曝露による引張強さおよび伸びの変化 (80% 湿度で48時間以上コンディショニング後測定)
Fig. 10. Changes of Tensile Strength and Elongation by Outdoor Weather Ageing (80% R.H. Conditioned)

大きく伸びの著しく少いところで切断するものがある。この試験は 80% のかなり高湿度でコンディショニングしてから行つているが、低湿度でコンディショニングすると、これよりはるかにはげしく劣化の傾向がでる。しかし特に耐候性の改良された FM 3606 はこの程度の

曝露期間ではほとんど劣化の傾向がみられない。耐候性ナイロン FM 3606 が屋外でどのくらいの寿命を有するかなお実験を続けないと不明であるが、比較的弱い -C-N- 結合を含み、しかも紫外線を吸収するカーボニル基を有する限り、おそらく長年月屋外に架設し日光曝露を受ける電線には適さないであろう。

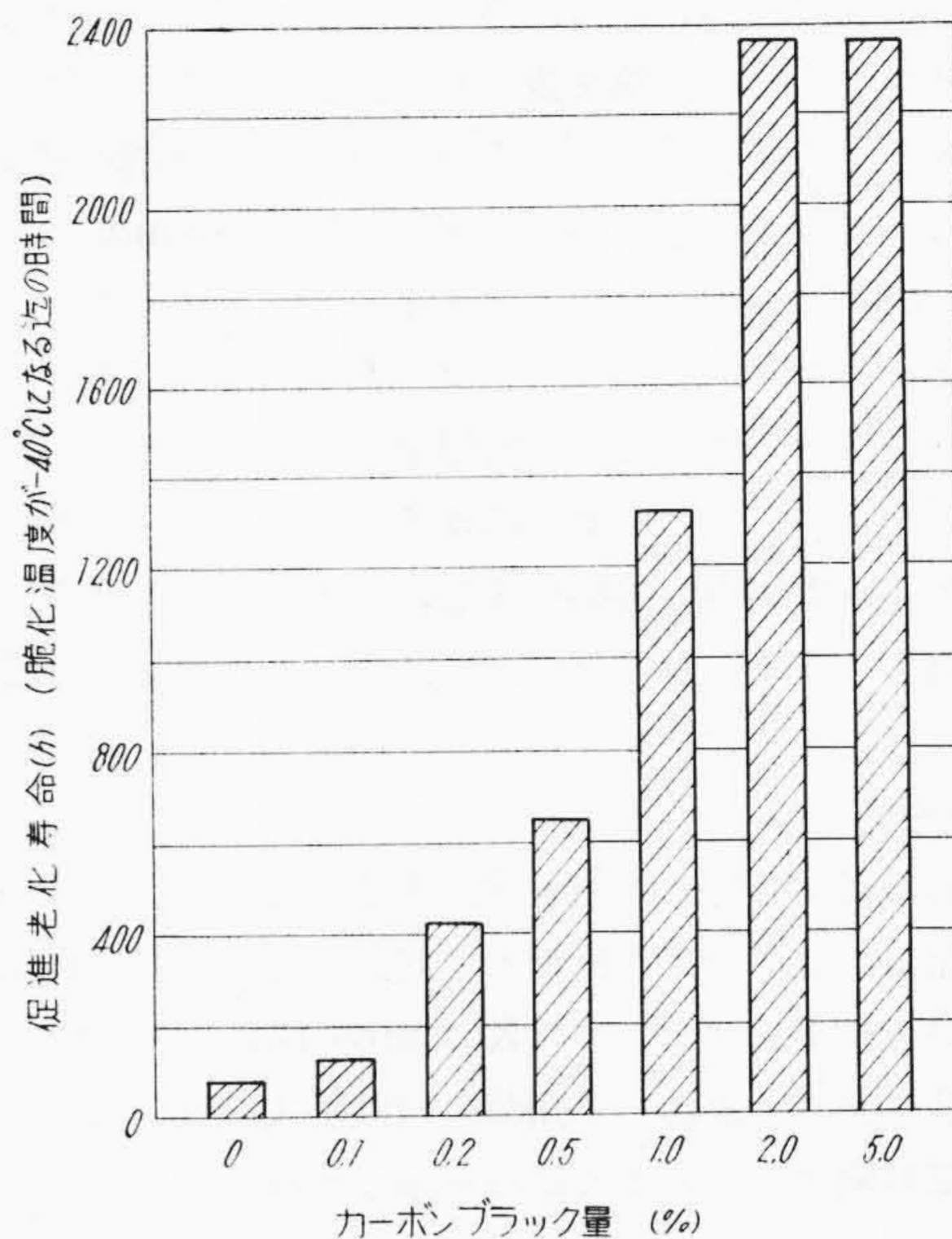
ナイロンの日光曝露による劣化はまだ明確にはなっていないようであるが、ペプチド基の -C-N- 結合の切断などの化学構造変化の外に分子配列とか、水のごとき可塑効果を有する会合性物質の含量の変化などの物理的構造変化が主要因子をなしているようである⁽¹⁴⁾。

なお国内においても最近東洋レーヨンによつて FM 3606 に匹敵する優秀な耐候性ナイロンの製造計画が進められているので、今後さらにこのようなナイロン被覆線の応用分野は広がるであろう。

[V] ポリエチレンの耐候性

ポリエチレンは優秀な電氣的性質をもち、高周波ケーブルを始め、通信ケーブル、電力ケーブルなどに広く用いられていることは周知の通りである。

ポリエチレンに 0.1~0.2% の酸化防止剤を添加したものは酸素気中で促進劣化しても他の多くの有機材料に比し著しく抵抗性がある⁽¹⁵⁾。



第 11 図 ポリエチレンの促進老化におよぼすカーボンブラック量の効果 (V.T. Wallder のデータによる⁽¹⁷⁾)

Fig. 11. Effect of Carbon Black Concentration on Accelerated Ageing of Polyethylene

第 9 表 ポリエチレンの耐候性比較
Table 9. Comparison of Weathering Resistance on Polyethylene

品名	Bakelite DE 3401	再生品	Du'Pont アラソン I	ICI アルカセン A7	Bakelite DE 6401 黒		
酸化防止剤	あり	なし	なし	あり	耐候性ポリエチレン		
亀裂の状態 (半径6~8mmの 弧に曲げて曝露)							
(曝露月数)	(18)	(12)	(12)	(18)	(18)		
屋 外 曝 露 (月)	0	ε	2.31	2.30	2.31	2.34	2.42
		tan δ	4.1×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁴	4.1×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴
		T.S.	1.39	1.25	1.28	1.24	1.34
	6	ε	2.35	2.43	2.35	2.31	—
		tan δ	6.2×10 ⁻⁴	28×10 ⁻⁴	18×10 ⁻⁴	8.5×10 ⁻⁴	—
		T.S.	1.44	1.01	1.18	1.41	1.39
	12	ε	2.36	—	2.47	2.35	—
		tan δ	9.5×10 ⁻⁴	—	39×10 ⁻⁴	16×10 ⁻⁴	—
		T.S.	1.36	0.92	1.04	1.28	1.38
		E	700	690	655	580	630
		E	590	380	460	490	640
		E	410	180	240	320	640

T.S.: 引張強さ (kg/mm²) E: 伸び (%)

しかし紫外線たとえば屋外で日光曝露すると意外な程早い劣化をする⁽¹⁶⁾。第9表の写真は数種のポリエチレンに歪を与えて屋外曝露したものゝ亀裂発生状態を示す。試料は2mmの板状のものを用い半径6~8mmの弧に180°曲げて、弧の部分が南面するようにし曝露したものである。また同表の機械的強度と電気的性質は板状試料をその後曝露したものゝ測定結果である。

この結果からわかるようにポリエチレンに歪を与えると約半年~1年半で亀裂を生じ、酸化防止剤を含んでいても効果は少い。歪のないときはそれ程はげしくはないがやはり劣化は大きい。

この紫外線による劣化を防ぐ方法としてカーボンブラックを加え紫外線の作用を遮蔽することがV.T. Wallderなどにより研究された⁽¹⁷⁾。同氏などによれば粒子の小さいカーボンブラック(Kossmos B.B.)を加えてよく分散させるときわめて耐紫外線性がよくなることを認め、第11図に示したようにカーボンブラック量は2%が適当であることを見出している。この促進老化は裸のカーボンアーク(サンシャイン)によるもので、その100時間曝露はおよそ1箇年の屋外曝露に等しいことから、2%カーボン入りポリエチレンは最小20年以上の寿命を保証できると述べている。現在市販の耐候性ポリエチレンはほとんどこれに近い組成のものである。筆者の行つた第9表の屋外曝露の結果は期間が短いこともあるが、耐候性ポリエチレンはほとんど劣化をしていない。

[VI] 結 言

以上電線被覆材料として使用する塩化ビニル、ナイロンおよびポリエチレンについて、カーボンアークを光源とするウェザーメータあるいは屋外曝露により検討した結果を述べてきたが、総括するとつぎのようである。

- (1) ビニル混和物の耐候性は配合剤により著しく変わり、適切な配合、加工をするとすぐれた耐候性を附与できる。しかし厳密に言えば劣化は完全に防ぐことができず、単に劣化を緩和するに過ぎない。劣化は外観上、斑点の発生、変色などにみられるが、外観変化がほとんどなく共機械的強さを低下する。特に伸びの低下が大きい。固有抵抗は劣化の初期はげしいが、さらに劣化が進むと最低値を経て増加し始める。混和物の色は黒色が最も耐候性であつて、なるべく屋外用にはこれを採用するのが得策であろう。
- (2) ナイロンは特に耐候性のものを用いないと屋外に曝露する場合はげしく劣化し、数箇月以内に使用に耐えなくなる。ナイロン FM 3606 は著しく耐候性が改善されている。

- (3) ポリエチレンも屋外曝露すると歪の存在下では著しく急速な劣化をおこし亀裂を発生する。酸化防止剤を含んでいるものでも僅かの効果しかない。しかしカーボンブラックを含むポリエチレンは十分耐候性である。

本研究を行うにあたり御指導戴いた日立製作所日立電線工場内藤、山野井両部長、久本博士および実験に御協力戴いた金沢、大沢両氏に御礼申し上げる。

参 考 文 献

- (1) S.E. Yustein, R.R. Winance and H.T. Stark: **196 29** (1954)
- (2) 東洋理化: スタンダード・ウェザー・メータ(説明書) Atlas El. Co.; Atlas Weather Ometer
- (3) F.C. Clark: *Ind. Eng. Chem.*, **44** 2697 (1952)
- (4) J.G. Hendricks and E.L. White: *Ind. Eng. Chem.*, **43** 2335 (1951); *Wire and Wire Products* **27** 1053 (1952)
- (5) 谷岡, 森田, 白土: 昭和電線技報 **2** 27 (1952)
- (6) 吉川, 川和田: 日立評論 **35** 1481 (1953)
- (7) 中戸川, 人見, 吉川, 川和田: 日立評論 **36** 797 (1954)
- (8) 松田, 峰松, 木本: ゴム協誌 **25** No. 4 101 (1952); **26** 675 (1953)
- (9) W.K. Clark: *Mod. Plastics* **26** 97 (1949)
- (10) 例えば Bakelite Co.: "Kabelitem" No. 21 (1947)
- (11) J. Breckly: *Rub. Age*. **70** 597 (1952)
- (12) 例えば G.S. Egerton: *J. Textile Inst.* **39** T 293 (1948); *Chem. Abstr.* **43** 412 C (1949); *Textile Recorder* **18** 659 (1948); *Chem. Abst.* **43** 1192b (1949)
- (13) 渡辺: ナイロン p. 113 (1952)
- (14) B.G. Achhammer, F.W. Reinhart and G.M. Cline: *J. Res. Nat. Bur. St.* **46** No. 5 391 (1951)
- (15) 橋本, 川和田: 日立評論 **36** 1281 (1954)
- (16) A.E. Maibauer, and C.S. Myers: *Trans. Electrochem. Soc.*, **90** 341 (1946); H.F. Robertson: *Ind. Rub. World* **127** 80 (1952)
- (17) V.T. Wallder, J.B. DeCoste and J.B. Howard: *Ind. Eng. Chem.* **42** 2320 (1950); V.T. Wallder: *Symposium on Polyethylene A.I.E.E.* p. 16 (1951)