

# チーグラール法ポリエチレンの電線への応用

## Application of "Ziegler" Polyethylene to Wire and Cables

川和田七郎\* 吉川充雄\* 鎌田長生\*  
 Shichiro Kawawata Michio Kikkawa Chyosei Kamata

### 内容梗概

近年各種の低圧重合法によるポリエチレンの製造法が発明され、工業化され始めたが、ここではチーグラール法ポリエチレンの性質を従来の高圧法のものと比較し電線への応用を検討した。

- (1) チーグラール法ポリエチレンは軟化温度、捩りの剛性—温度、引張特性—温度の関係などから従来のものより少なくとも約20°C高い耐熱軟化性をもっている。
  - (2) 熱空気老化においては結晶化の進行のため初期にやや大きな伸びの低下のあることもあるが、適当な安定剤を用いると著しく耐老化性となる。
  - (3) 機械的強度が大であり、剛性率は約4倍、引張強さは1.5~2倍ある。
  - (4) 耐応力亀裂性も良好である。
  - (5) 電氣的性質ならびにそのほかの特性は従来の高圧法のものとはほぼ同様である。
- このため各種電線の被覆用に適し、特に薄肉絶縁には好適である。

### 〔I〕 緒 言

ポリエチレンは絶縁材料として電氣的性質にすぐれている上に機械的強度が高く、耐水、耐湿、耐老化、耐薬品性などがよく、しかもごく低温に至るまで柔軟性を保っているなど、二、三の欠点を除いて比較的多能なプラスチックである。このため電線工業においても重要な位置を占めているが、従来用いられてきたポリエチレンは超高圧(1,000~2,000気圧)下にエチレンを反応させて作った、いわゆる高圧法によるものである。この高圧法ポリエチレンは約100°Cで軟化溶解するために電線に用いたとき耐熱性の点でやや応用範囲がせいじられていたのが欠点である。

近年 K. Ziegler 氏によつて有機金属化合物を触媒とする、いわゆるチーグラール法が発見され<sup>(1)</sup>、さらにフィリップス法<sup>(2)</sup>あるいはスタンダードオイル法<sup>(3)</sup>などの常圧あるいはそれに近い低圧でポリエチレンを合成するいろいろの方法が開拓されたが、これらの低圧法は製造に高圧を要しないばかりでなく、ポリエチレンの性質にも特長があり、特に強度と軟化温度の高いために各種電線に使用が期待されるものである。

これらの低圧法ポリエチレンは現在国内においても製造が計画され、その一部試製品は市販されており、近い将来多量の入手が容易になるものと考えられる。

われわれはこの種の材料の特性、加工法、応用などについて検討を続けているが、ここではそのうちチーグラール法によるポリエチレンの特性と電線に応用した例を紹介する。

### 〔II〕 チーグラール法ポリエチレンの製法<sup>(4)</sup>

エチレンを常温常圧近くで重合させるチーグラール法の

\*日立電線株式会社電線工場

第1表 ポリエチレンの物理的性質に及ぼす分子量と分岐の影響<sup>(6)</sup>

項	目	分子量	短い分岐	長い分岐
物理的性質	融 融 粘 度	+++	○	○
	結 晶 化 度 (密度)	○	---	○
	融 点	○	---	○
機 械 的 性 質	剛 性	○	---	○
	降 伏 値	○	---	○
	引 張 強 さ	+++	○	-
	伸 び	+	+	-
熱 的 性 質	曇 点	○	--	○
	軟 化 温 度	+	--	○
そ の 他	薬 品 吸 収 性	○	+++	○
	融 融 物 の 伸 張 性	---	○	---

記号 +分子量あるいは分岐が多くなつたとき増加するもの  
 -減少するもの  
 ○変化しないもの  
 数は影響の度合を示す

発見は1953年のごく近年である。

この方法は一般式が  $R_2AlX$  (Rは水素、アルキル基; Xは水素、ハロゲン、アルキルオキシ基その他) で示されるアルミニウム化合物とチタン、ジルコン、トリウム、ウラン、クロムなどの塩とを混合して作った触媒を炭化水素溶剤に加え、それにエチレンガスを導入して重合反応を進めポリエチレンを作るものである。

このポリエチレンの分子量や性質はアルミニウムアルキルの種類と助触媒との組合せにより異なつたものを作ることができる。

### 〔III〕 性 質

#### (1) 一般的性質

ポリエチレンの性質は第1表にみられるように分子量と分岐度(枝分れ)などの分子構造によつて大体決定される<sup>(5)(6)</sup>。よく知られているように通常のポリエチレンは分子の所々に分岐のある巨大なイソパラフィンであつて、結晶部分と非晶部分の両方を含んだ構造のものである。分岐が少なくなると分子の対称性がよくなるため結晶部分が多くなる。低圧法のポリエチレンは高圧法のものに比し分岐が少なく、したがつて結晶化度が大きい。

この結晶化度はおおむね密度を測定することによつて知ることができる。第2表は数種のチーグラ法ポリエチレンと高圧法のものとの測定結果で、密度 $D$ はエチルアルコール-水系を用いて浮沈法により20°Cで測定し、また結晶化度 $C$ は次の C. A. Sperati 氏<sup>(7)</sup>の式により求めた値である。

$$D = 2.0 \times 10^{-3} C + 0.803$$

この結果からもチーグラ法ポリエチレンの結晶化度は高圧法のものよりかなり高いことが知られる。チーグラ法ポリエチレンのいろいろの性質も多くはこの結晶化度の高いことに基因している。

粘度平均分子量  $M_v$  はキシレン溶液の粘度測定により、チーグラ法ポリエチレンは95°C、高圧法のものでは75°Cにおいて実施し、還元粘度-濃度(0.1~1.0 g/100 cc)の関係より固有粘度 $[\eta]$ を外挿し、さらに次式により算出した。

$$\text{高圧法}^{(8)}(75^\circ\text{C}) \quad [\eta] = 1.35 \times 10^{-3} M_v^{0.63}$$

$$\text{チーグラ法}^{(9)}(95^\circ\text{C}) \quad [\eta] = 8 \times 10^{-4} M_v^{0.63}$$

チーグラ法では著しく高い分子量のものも容易に作る事ができるようで<sup>(1)(4)</sup>、市販のものでも高圧法のものよりはるかに大きい。

溶融粘度指数(メルト, インデックス)は A.S.T.M. 法<sup>(10)</sup>にしたがつて行つたが、これは量平均分子量を示す指数と考えられ、加工性やそのほかの特性とも関連のある値である。

なお灰分量を示しておいたがチーグラ法のものはやや多い。これはその成分を調べてみると触媒の残存と判断されるものであり、精製法の改善により将来もつと少なくなることが予想される。ここには示さなかつたが揮発成分のかなり多い樹脂もあるが、これも最近は著しく改善されてきたようである。

## (2) 耐熱性

各ポリエチレンの軟化温度、融点、脆化温度を第3表に示した。

軟化温度は1 mm 角の針に1 kg の荷重を加え3°C/min の速さで温度上昇させたとき1 mm 進入する温度をもつ

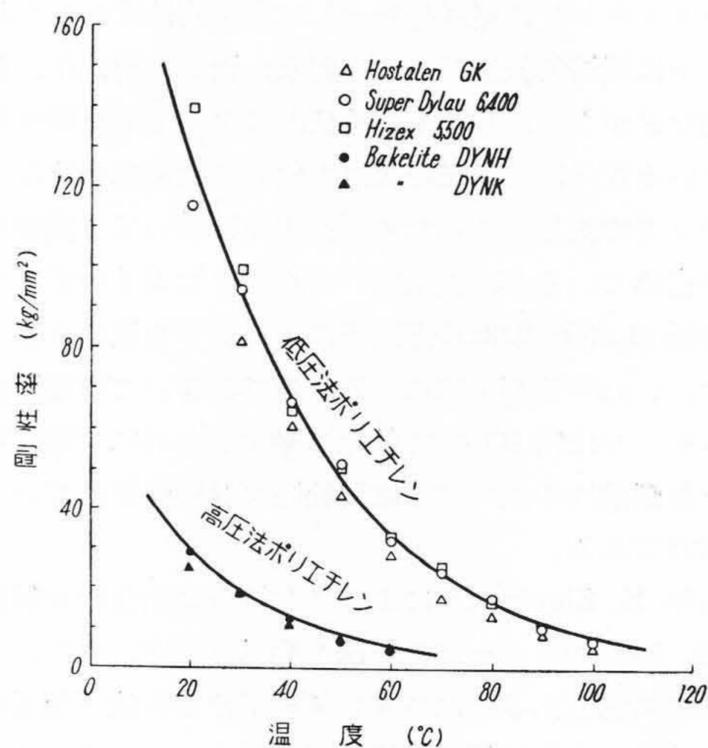
第2表 物理的特性

種類 項目	Hostalen GK	Super Dylan 6,400	Hizex 5,500	Bakelite	
				DYNH	DYNK
密度(20°C)*	0.959	0.969	0.954	0.929	0.922
結晶化度(%)	78	83	76	63	60
$[\eta]$	1.79	1.56	1.72	0.81	0.98
分子量	208,000	167,000	195,000	26,000	35,000
熔融粘度指数 (メルトインデックス)	0.094	0.52	0.37	1.55	0.31
灰分(%)	0.36	0.58	0.10	0.01	0.01

\* 80°C 16h 真空中コンディショニング復測定

第3表 軟化温度、融点および脆化温度

項目	Hostalen GK	Super Dylan 6,400	Hizex 5,500	Bakelite	
				DYNH	DYNK
軟化温度(°C)	123	121	121	96	98
融点(°C)	126	127	124	106	107
脆化温度(°C)	-60>	-60>	-60>	-60>	-60>



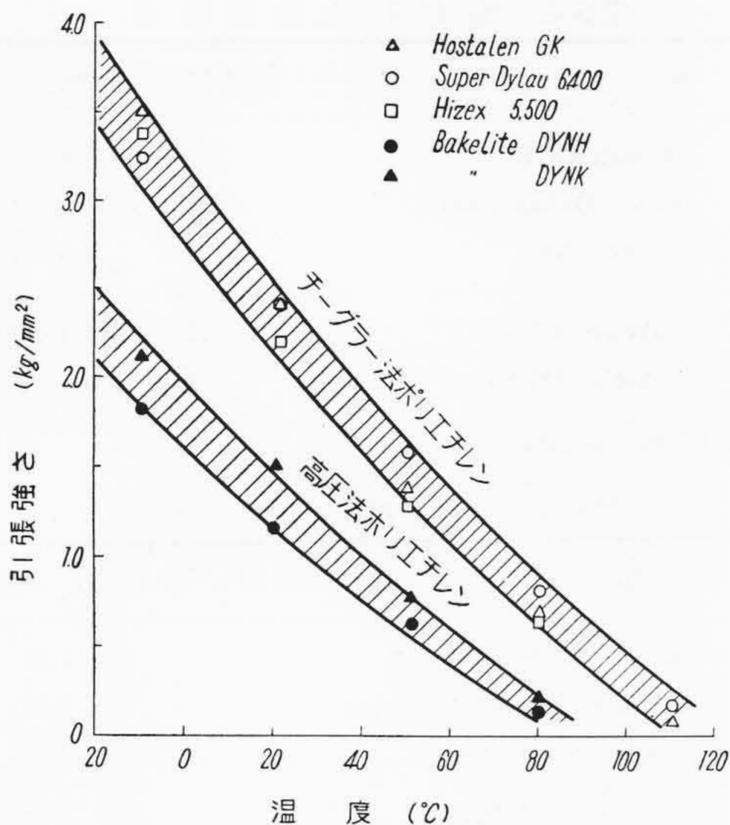
第1図 剛性率の温度特性

て表わし、融点は薄片状に切つた試片を毛管法で測定した値である。軟化温度、融点とも従来の高圧法のものに比べ約25°C高い。

また Clash-Berg 振り試験機を用い Bakelite 法<sup>(11)</sup>により振れの剛性率の温度特性を求めた結果を第1図に示したが、高圧法と同じ剛性を示すチーグラ法ポリエチレンの温度は約40°C高くなつている。

さらに引張強さの温度特性を第2図に示したが、この場合も約25°C耐熱性がよい。なおこの引張試験は恒温槽付の試験機を用い、引張速さ50 mm/minで行つた結果である。

従来のポリエチレンを電線絶縁材料として用いるとき最高許容温度を熱軟化のため70~75°C、短時間においても90~95°C程度におさえていた<sup>(12)</sup>が、チーグラ法ポ



第2図 引張強さの温度特性

リエチレンでは上述のようにならかなり高くまで耐える。

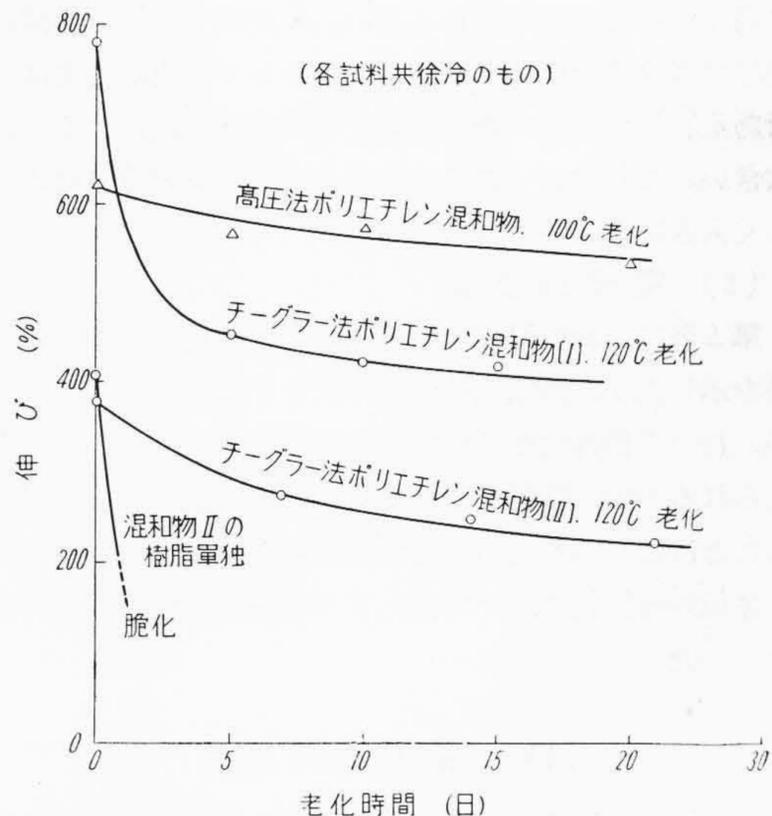
ただし高温の連続加熱を受けると酸化あるいは結晶化の進行などによつて機械的強度の劣化がおこるのでこの点は十分な考慮が必要である。

酸化防止については高圧法ポリエチレンと同様適当な酸化防止剤、カーボンブラックなどの使用により十分劣化を防止できるが、結晶化の進行を確実に防ぐことはなかなかむずかしいことである。第3図は熱空气中で老化させた結果を示したものである。引張試験は20°Cにおいて200 mm/minで行つたが、劣化防止をした混和物は初期にやや大きな伸びの低下の見られることもあるが著しく耐老化性である。この初期の変化を密度などにより追及してみると、ある限界まで結晶化の進行がある。しかし以後は変らなくなり、伸びの値も安定してくるので、実用上は問題ないものと思われる。この結晶化の進行は高圧法のものでも認められる<sup>(13)</sup>ことで、特別低圧法のものに限つた現象ではないが、低圧法ポリエチレンではややそれが大きく現われることが多い。

耐寒性については第3表の JIS 法<sup>(14)</sup>による脆化温度の結果にみられるように高圧法のものと同様きわめて良好である。

### (3) 機械的強度

すでに第1～2図に剛性率、引張強さなどを示したが、同一温度で高圧法のものと比較すると、剛性率は約4倍、引張強さは1.5～2倍に達しており著しく強靱である。伸びについては結晶化度が高いため引張速さが速いとき十分配向延伸しないで破壊するため100～200%くらいの小さい値を示すこともある。このためあまり小径に鋭く急速に曲げることは避けた方がよいと思われる。耐磨耗性



第3図 熱空気老化における伸びの変化

### 第4表 耐ストレスクラッキング性の比較

(試薬: エマルゲン910 (高濃度ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル))

種	類	F <sub>0</sub> <sup>(1)</sup> (h)	F <sub>50</sub> <sup>(2)</sup> (h)
低圧法	Hostalen GK	230	300<
	Super Dylan 6,400	20	21
	Hizex 5,500	65	110
高圧法	Bakelite DYNH	0.13	1
	Bakelite DYNK	0.18	150

注 (1) 試片に亀裂を生じない最大時間  
(2) 試片の50%に亀裂を生じるまでの時間

については高圧法のものよりすぐれているようである。

### (4) 耐応力亀裂性

ポリエチレン線を地下埋設したり、特殊な環境下で使用すると亀裂を生じて機械的に破壊することがある。この現象を *Environmental Stress Cracking* と呼んでいるが、これはポリエチレンに多軸性の応力が加わつているとき石鹸、表面活性剤、油、アルコール、アルカリ、有機酸そのほか触れて発生するものである<sup>(15)</sup>。

高圧法ポリエチレンではこれに対する抵抗性を改善するのに分子量のなるべく高いものを用い、さらにブチルゴムやポリイソブチレンを5～10%混合しているが、チーグラール法ポリエチレンはそのままで著しく強い。

第4表は亀裂剤としてポリオキシエチレン、アルキル・フェノール・エーテル (エマルゲン910) を用い Bell 法<sup>(14)</sup> に準じて50°Cで行つた結果である。試験個数は40個で破壊数(%)と時間の対数の関係を図示して、亀裂を生じない最大時間 F<sub>0</sub> および試験片の50%に亀裂を生ずるまでの時間 F<sub>50</sub> を求めて示した。

前にも述べたようにチーグラール法ポリエチレンの剛性

は高圧法のものより著しく高い。したがって同じ半径に曲げた場合はチーグラ法ポリエチレンの方が応力は大である。しかし応力亀裂に対する抵抗性は逆にはるかに大きい。これはチーグラ法ポリエチレンの分子量の著しく大きいことが主因であろう。

(5) 電気的性質

第5表に 4,000 Mc, 室温における誘電特性の測定結果を示したが、誘電正接のやや大きいものもみられるが、むしろ結晶化度の大である方が低くなるようにも考えられるので、精製が十分であれば高圧法のものより劣ることはなからう。誘電率は密度が高いためやや大きい。

体積固有抵抗についてはあまり高抵抗のため測定できなかった。

[IV] 電線への応用

以上に述べてきたようにチーグラ法ポリエチレンの性質には従来のものよりすぐれた点が多く、種々の形式の電線被覆に適している。特に絶縁厚さの薄い線、たとえば通信ケーブル心線の絶縁などには硬質強靱で外傷を受けにくいので適当である。また電力ケーブルなどの厚肉の場合にはやや可撓性を欠くため制限を受けるが、軟化温度の高い点ではきわめて有利である。そのほか低圧配電線や電話線にも耐候性混和物として用いれば従来の線よりもすぐれた性能が期待できそうである。

第6表はチーグラ法ポリエチレンの耐熱性や機械的強度を特殊用途に応用するため試作した電線の結果である。

さらに第4図は 0.9 mm 径導体上に 0.4 mm 厚さに絶縁被覆を施した線について耐熱軟化性を比較した結果である。試験方法は長さ70mmの供試線を平行板間にはさみ、導体および平行板間に 100 V を荷電し負荷後短絡するまでの時間を測定した。測定温度は低圧法 130°C, 高圧法 100°C である。この値は量平均分子量の違う樹脂ではかなり変ってくるが、いずれの場合でも低圧法のものは約 20°C 高い。

チーグラ法ポリエチレンの押出法の詳細は記述しないが直交配列実験計画法に基づく解析の結果、押出法によつてその機械的強度特に伸びが著しく変ることがわかった(最高700%, 最低80%)。さらにその加熱老化による伸びの変化も特異な経過をたどることがわかったがここには省略する。

[V] 結 言

チーグラ法ポリエチレンの特長は従来の高圧法のものに比べ耐熱軟化温度が約20°C高く、機械的強度がはるかによい。さらに応力亀裂についても著しくすぐれているので広く各種電線に使用できるようである。特に薄肉

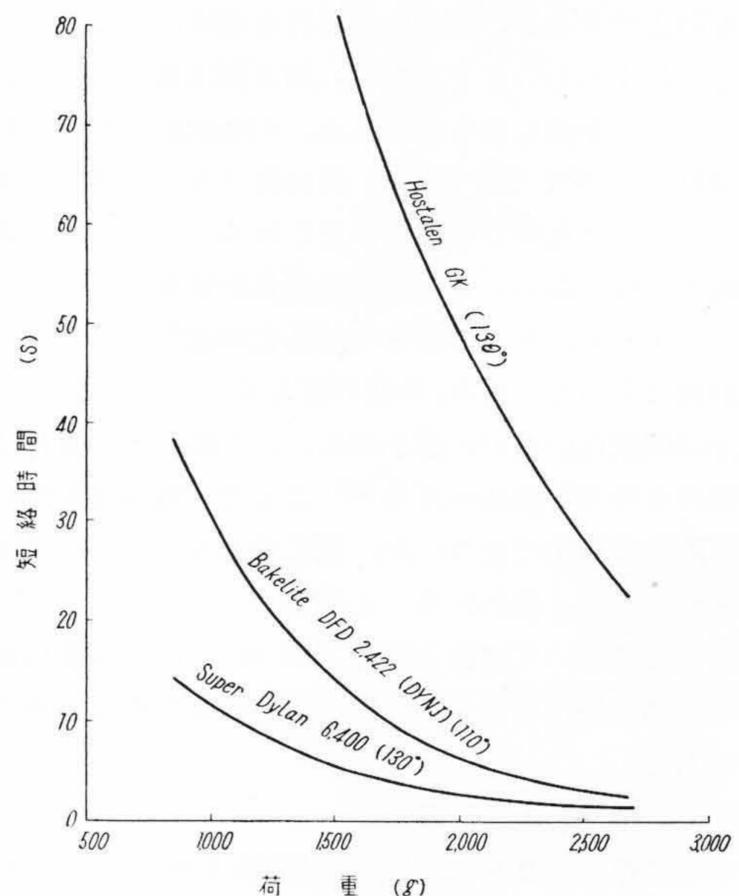
第5表 誘電特性測定結果

種	類	誘電率	誘電正接
低 圧 法	Hostalen GK	2.35	$16.5 \times 10^{-4}$
	Super Dylan 6,400	2.35	$4.4 \times 10^{-4}$
	Hizex 5,500	2.34	$2.9 \times 10^{-4}$
高 圧 法	Bakelite DYNH	2.27	$4.4 \times 10^{-4}$
	Bakelite DYNK	2.29	$4.3 \times 10^{-4}$

(4000 Mc 室温測定)

第6表 特殊絶縁線の構造と特性

項	目	数 値	
構 造	導 体 (mm)	0.50	
	ポリエチレン絶縁厚さ (mm)	0.21	
	ナイロンシース (mm)	0.10	
	仕上外径 (mm)	1.12	
ポ リ エ チ レ ン の 特 性	引 張 強 さ (kg/mm <sup>2</sup> )	3.45	
	伸 び (%)	700	
	加 熱 卷 付 (自己径6回 100°C 1h)	良好	
	低 温 卷 付 (自己径6回 -20°C 1h)	良好	
	加 熱 変 形 率 (%)	70°C 2h 300g	0.9
		120°C 2h 300g	66
破 壊 電 圧 (V)	26,000		



第4図 耐熱軟化性の比較

電線の絶縁には好適である。しかし熱空気老化時の伸び変化などは特異な経過をたどることがあるので十分な考慮が必要なようである。

初めに述べたようにポリエチレンにはこのほかフィリ

ップス法, スタンダード, オイル法などの高密度, 高結晶化度のものがあり, さらに最近アイソタクチック重合物として注目されているポリプロピレン<sup>(16)</sup>が登場してきた。これらはかなり類似の性質もあるが, それぞれ特長があり, 各々の応用分野を開拓するものと思うが, 恐らく従来の高圧法ポリエチレンの分野が一部置き換わる程度と思う。

終りに本研究を行うにあたり日立電線株式会社久本, 間瀬両博士より御指導御鞭撻をいただいた。また実験, 測定には梅井氏そのほか関係者の御協力を得た。深謝申し上げます。

参 考 文 献

- (1) K. Ziegler; *Angew. Chem.*, **67** 541 (1955)
- (2) A. Clark, J. P. Hogen, R.L. Banks, W.C. Lanning; *Ind. Eng. Chem.*, **48** 1152 (1956)
- (3) *Chem. Eng.*, **62** (7) 104 (1955)
- (4) 特許公告 昭 32-2045
- (5) M. J. Roedel; *J. Am. Chem. Soc.*, **75** 6110 (1953)
- (6) E. J. Burrough, E. E. Lewis; *Wire & Wire Products*. **30** 557 (1955)
- (7) C. A. Sperati, W. A. Franta, H. W. Starkweather Jr; *J. Am. Chem Soc.*, **75** 6127 (1953)
- (8) I.Harris; *J. Polymer Sci.*, **8** 353 (1952)
- (9) F. W. Billinger Jr.; *J. Am. Chem Soc.*, **75** 6118 (1953)
- (10) ASTM D 1238-52 T
- (11) Bakelite Corp., Standard Method WC-72-B-1/1
- (12) 橋本, 川和田, 日立評論 **36** 1281 (昭29)
- (13) S. P. Foster, W.W. Spohn; *Wire. Products*. **30** 1487 (1955)
- (14) JIS K 6723 (1955)
- (15) J. B. DeCoste, F. S. Maln, V. T. Wallder; *Ind Eng. Chem.*, **43** 117 (1951)
- (16) "Moplen" polypropylene (Montecatini Catalogue)

日立電線関係の論文紹介 (その4)

(第41頁より続く)

- (24) 533. 5: 531. 733  
内藤正之, 佐藤春枝, 島 史朗: 高電圧ケーブル用油浸紙の含有水分量と電気的性能, 日立評論 **35** (12) 1753 (昭 28-12)
  - (25) 621. 315. 614. 6. 011. 5: 621. 315. 2  
内藤正之, 島 史朗, 佐藤春枝: 高電圧ケーブル用絶縁紙および油浸紙の微量水分と誘電体力率, 電学誌 **74** (784) 26 (昭 29-1)
  - (26) 621. 315. 614. 6: 621. 315. 2  
S. Naito, S. Shima, H. Sato: Moisture Content and Dielectric Characteristic of Insulating Paper for High Voltage Cable, *Hitachi Rev.* No. 5. 45 (Feb. 1954)
  - (27) 621. 315. 614. 6: 621. 315. 2. 063  
下山田富保, 常松甲子郎: 電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性, 日立評論 **36** (12) 1823 (昭 29-12)
  - (28) 621. 315. 615. 2: 621. 315. 211. 3  
高橋治男: OFケーブル油について, 日立評論別冊9号 **33** (昭 30-3)
  - (29) 621. 315. 615. 2. 011. 5: 621. 315. 2. 027. 3  
依田文吉: 高電圧ケーブル油の誘電現象, 日立評論 **38** (9) 1325 (昭 30-9)
  - (30) 621. 315. 05: 621. 315. 614. 6  
下山田富保, 常松甲子郎: 電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性 (続報) 絶縁紙中の金属イオンの熱化学的作用, 日立評論 **37** (11) 1567 (昭 30-11)
  - (31) 621. 315. 614. 6: 621. 315. 2. 027. 3  
下山田富保, 常松甲子郎: 電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性 水蒸気雰囲気中における金属イオンの熱化学作用, 日立評論 別冊13号 **45** (昭 31-3)
  - (32) 621. 315. 615. 2  
下山田富保, 橋本博治, 庄司民良: OFケーブル用絶縁油の選択と不純物処理効果, 日立評論 **38** (5) 729 (昭 31-5)
  - (33) 537. 226. 1  
依田文吉: 混合体の誘電率に関する準均質模型, 電学誌, **76** (816) 1043 (昭 31-9)
  - (34) 621. 315. 615. 2: 621. 315. 2  
加子泰彦, 下山田富保: ケーブル油の放電による劣化, 日立評論 別冊15号 **32** (昭 31-10)
  - (35) 621. 315. 614. 6: 621. 315. 2  
下山田富保, 常松甲子郎: 電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性 乾燥工程における繊維素重合度管理と微細構造の変化, 日立評論 **39** (4) 483 (昭 32-4)
- 注: 鉛被関係論文は [VII] 金属関係の項参照されたい。
- [III] 通信ケーブル関係
- (1) 621. 315. 212  
堀口二三男, 山本三郎, 庄司一男: ポリエチレン充実型同軸ケーブルに関する研究, 日立評論 **34** (8) 983 (昭 27-8)
  - (2) 621. 315. 212  
本多誠一 (茨大), 堀口二三男, 瀬成田一男: 真空管式電橋による同軸ケーブル伝送特性の測定, 日立評論 **35** (11) 1617 (昭 28-11)
  - (3) 621. 315. 221. 8  
川和田七郎, 庄司一男: プラスチック制御ケーブルの特性に関する二, 三の考察, 日立評論 別冊7号 **151** (昭 29-7)

(第65頁へ続く)