U.D.C. 678.742.2: 539.172.3

# ポリエチレンの照射と電線への応用

## High Energy Irradiation of Polyethylene and Its Application for Wire & Cables

川和田七郎\* 常松甲子郎\* Shichirō Kawawata 插井 純\* 吉川 充 雄\*\* Jun Umei

#### 内 容 梗 概

10,000 キュリー <sup>60</sup>Co を用いて数種のポリエチレンを照射したときの架橋効率, 被照射ポリエチレンの特性などを検討し, 次の結果を得た。

(1) 低密度ポリエチレンが最も架橋効率がよく、ブチレンとの共重合ポリエチレンは効率が低下した。

(2) ゲル分率と架橋間分子量との間にポリエチレンの種類に関係なく一定の相関がある。

(3) Vicat 法による熱軟化温度は低,中密度ポリエチレンの場合10°C内外改善されるが,高密度の ものでは変らない。

(4) しかし140°Cにおける負荷変形試験では明瞭に照射効果が認められ、また負荷変形率、永久変 形率、クリープ変形率などにおいて、架橋間分子量との間に相関がみられた。

(5) 引張特性においては降伏値の強さを増し、伸びの低下を示した。

(6) これらの結果から電線に対する応用は有用であることを示した。

言

		第	1表	供		試	料	Name and Stat
試	料	重	合	法	密	度	平均分子量	メルトイン デックス

放射線の利用研究はかなり広範な分野において行われ ており,特に高分子物の架橋化,単量体の重合,グラフ ト重合などの応用において注目する成果が得られつつあ る。

1. 緒

高分子物に高エネルギー放射線をあてると分子鎖の切 断あるいは架橋がおこる。主として切断の生ずるものを 切断形,後者を架橋形のポリマーと呼んでいる。架橋形 の場合にはゴムの加硫と類似して特性改善を示すことが 多い。ポリエチレンはその代表的なものである。すでに ポリエチレンの照射に関しては A. Charlesby 氏の発表 を始め多数の文献があり,工業的にも Irrathene (G. E (米))<sup>(1)</sup>, Agilene(Am. Angile Co. (米))<sup>(2)</sup>, Hyrad (Sequoia Processing Co. (米))<sup>(3)</sup>, Merad (Mersey Cable Co. (英))<sup>(4)</sup> のような製品が出されている。しかし放射 線処理のポリエチレン製品は数量的にはまだ僅少であ り,特にわが国では皆無にひとしい。

これは照射による方法の経済性に問題があり,さらに 化学処理法の進歩も期待できるようになっているなどの 種々の理由によると考えられる。しかし最も大きな理由 はその独自の応用分野がまだ確定されないことにあろ **う**。

しかしこれらの処理は将来にわたり大きな期待をもっ ていることに間違いない。

\* 日立電線株式会社電線工場\*\* 日立電線株式会社電線工場 理博

А	高压法	0.923	*1) 3.4×104	0.50
В	Phillips 法	0.935	*2) 7.2×104	0.93
С	(共重合)	0.945	*2) 9.4×104	0.30
D	Ziegler 法	0.947	*2) 14.3×104	0.01
注: *1 *2	Xylene 75°C Tetralin 130°C	Harr Tung	is 法 <sup>9</sup> ) g 法10)	

日立製作所中央研究所においてはかなり以前から照射 ポリエチレンに注目し基礎的研究を続けており, 7線照射 の場合についてはその一部をすでに発表している<sup>(5)~(7)</sup>。 7線の照射設備は従来国内に小容量のものしかなかっ たが,昭和33年原子力研究所に 10,000 キュリー <sup>60</sup>Co の 設備がもうけられ,公開使用されるようになった<sup>(8)</sup>。 われわれはこれを利用して二,三のポリエチレンにつ いて検討し,照射効率,特性変化などの知見を得た。 ここではそれらの結果と電線への応用について述べる ことにする。

## 2. 試料と10,000 キュリー <sup>60</sup>Co による照射

実験に使用したポリエチレンは第1表に示したもので ある。照射試片は約1mm 厚さに成形(条件: 低密度 160℃,中高密度180℃5min加圧プレス,20℃水冷)し, 幅約15mm長さ150mmの短冊形に切断したものを用 いた。これを直径18mm,長さ200mmの試験管に

--- 81 ----

	-		

1646 昭和34年12月

H

立 評

論

第 41 巻 第 12 号

第2表 照射ポリエチレンのゲル分率, 膨潤比および架橋間分子量

試 料	照射量	ゲル分率	容 積 膨潤比	高分子の 容積分率	架橋間分子量
	(Mr)	(%)	$(Q_v)$	(v2)	(Mc×10-4)
	0.6	0.0	-		
	4.2	0.0			
	7.8	21.2	53.8	0.0186	44.6
Α	15.6	48.2	21.0	0.048	9.6
	34.4	70.7	8.8	0.113	2.0
	62.4	81.2	5.7	0.176	0.92
	88.4	84.8	4.9	0.200	0.73
	4.2	0.0			
	7.8	0.0			
В	15.6	32.1	40.0	0.025	28.0
	34.4	62.8	10.6	0.094	2.5
	62.4	74.2	7.0	$0.14_{2}$	1.4
	4.2	0.0		_	
	7.8	40.4	28.7	0.035	16.9
C	15.6	54.6	16.2	0.062	6.3
	34.4	74.2	6.0	0.166	$1.1_{2}$
	62.4	80.5	4.4	0.226	0.64
	0.6	0.0			
D	8.8	71.5	12.2	$0.08_{2}$	3.9
	88.4	89.3	3.6	0.281	0.44

10<sup>-2</sup>mmHg の真空下で封入して照射した。

照射設備の詳細は"化学と工業"に述べられている(8)



の密度で、  $\rho_0$ : 0.84、  $\rho_1$ : A 0.81、B 0.84、C および D 0.89 とした。

また  $v_2$  は膨潤試片中のポリマーの容積分率である。 P. J. Flory氏<sup>(11)</sup>によれば分子量補正項を無視すると架 橋間分子量  $\overline{M}_c$  と  $v_2$  の間に(2)式の関係がある。

$$\overline{M}_{C} = \rho_{1} V_{0} \left( v_{2}^{\frac{1}{3}} - \frac{v_{2}}{2} \right) / \left( \frac{1}{2} - \mu \right) v_{2}^{2} \dots (2)$$

V<sub>0</sub>は溶媒の分子容, µはポリマーと溶媒の相互作用 係数でポリエチレンーキシレンの場合 0.33 である。

ので省略する。照射は照射線源の中心より150mmの位置で行ったが、この位置の線量強度は 5.2×10<sup>5</sup> r/h である。

照射後の試料は照射量の多いものがわずかに黄褐色を 呈した程度で,外観上大きな変化をみとめなかった。

## 3. 照射效率

3.1 ゲル分率と容積膨潤比

照射試料の架橋度をしらべるため次の方法でゲル分 率(キシレン不溶分)と容積膨潤比を求めた。

照射試料から約15×20mmの試片(重量約0.3g)を きりとり正確に重量を測定する。これを真鍮金網にゆ るく包み,110°Cのキシレン中に浸漬して8時間抽出し た。キシレン量は試料の約100倍以上にした。8時間 抽出後キシレンを新しいものと取り換え,さらに8時 間浸漬,同様の操作を計3回繰り返し抽出を完全にし た。抽出を終った後キシレン中から試片をとり出し, 沪紙でかるくすばやくふいて過剰キシレンを除き秤量 瓶中におさめて膨潤ゲルの重量 Wsを測定した。

またこのゲルを 70℃ 5時間真空乾燥後秤量してゲ ル分率(キシレン不溶分)W<sub>1</sub>を測定した。

容積膨潤比  $Q_{o}$ は(1)式より求めた。

$\rho_1$	$(W_{S-1})$	) 1	(1)
$Q_v = 1 + \frac{\rho_0}{\rho_0}$	$\left(\frac{W_1}{W_1}\right)^{-1}$	$\int = \frac{1}{v_2} \dots$	(1)

ここで ρ<sub>0</sub>, ρ<sub>1</sub>は 110°Cにおけるキシレンおよびゲル

各試料について得られた測定結果をまとめて**第2表** に示す。

#### 3.2 架橋効率

ゲル分率と照射量との関係を示すと第1図のように なる。

A. Charlesby氏<sup>(12)(13)</sup>は理論的にポアソン分布形の 分子量分布をしている場合ゾル分率Sと架橋指数すな わち数平均分子量あたりの架橋単位の数 $\gamma$ との間に (3)式,また切断が起っているときの真の架橋指数 $\gamma$ は架橋単位に対する切断の割合をfとすると(4)式の 成立することを示している。

f を種々変えた場合の $r' \sim S$ の関係と実験的に求めた  $S \sim$  照射量の関係を図示しておき,曲線がよく一致する場合のfを求めて,それぞれの試料について図示した結果が第1図である。ただしゾル分率は100からゲル分率減じた値をである。

図でわかるようにfは 0.3~0.5 の曲線によくまとま る。これは A. Charlesby 氏が原子炉照射のポリエチ レンで得た結果<sup>(14)</sup>と一致しており,かなり切断のひん 度は小さい。小容量の <sup>60</sup>Co で行った場合には 0.7付近 の値が得られている<sup>(5)(6)</sup>。

ここで主鎖の切断を無視できるとすると、ポアソン 分布の場合  $M_n/M_W = \gamma = 0.5$  であるから、これに対応



第2図 照射量と架橋間分子量との関係

する照射量すなわちゲル点における照射量を知ると重 量平均分子量既知の本実験試料における架橋効率 GcL (100 eV あたりの架橋数)を求めることができる<sup>(15)</sup>。

ただしNはアボガドロ数, rは照射量(r)である。



第3図 ゲル分率と架橋間分子量の関係

橋間分子量はゲル点を過ぎると急速に小さくなり,照 射量 10<sup>8</sup> r 付近でいずれも 10<sup>4</sup> 程度になる。これはゲ ルを構成する初めの数平均分子量に影響されるが B>A>C>Dの順に小さくなり,メルトインデック スからさほど数平均分子量の低くないと考えられる共 重合ポリエチレンの架橋間分子量が相当大きい。

第1図からゲル点の照射量を,さらに(5)式から架橋 効率を求めて示すと第3表のようになる。

ポリエチレンの分子量分布はたとえば L.H. Tung 氏の報告<sup>(10)</sup> に見られるように低分子量のほうに片寄 った分布をしており,厳密には A. Charlesby 氏の理 論は適用できない<sup>(15)</sup> が一応の目安を与えるものと考 える。

E.J. Lawton 氏ら<sup>(16)</sup> は架橋反応が大部分無定形領 域で起るため密度の高いポリエチレンほど架橋効率が 低下することを述べているが,ここで得られた結果も ほぼ同様である。すなわち低密度の A はチーグラー 法によるポリエチレン D よりはるかに高い架橋効率 を示している。

また共重合ポリエチレンでは B のほうが C より ブチレン量が多いのであるが,この二つを比べるとブ チレン量の多いものが効率は低下しており,またほか の単一ポリマーより密度を考慮に入れるとかなり低い 効率で,Bでは8Mr 程度の照射を行わないとゲルを 発生しない。

ブチレン共重合物では第1図からも主鎖の切断ひん 度が増加するということはないので,むしろこの場合 はこのポリエチレンの不飽和度の僅少なために架橋し にくくなったものと判断される。

3.3 架橋間分子量と照射量およびゲル分率

照射量と架橋間分子量との関係を第2図に示す。架

また架橋間分子量から架橋数を求めることができる が,本実験で用いた試料の確実な数平均分子量を測定 していないので省略する。

上に述べてきたように照射量と架橋間分子量,照射 量とゲル分率の間に一定の相関がみられるが,これら はポリエチレンによって異なってくる。しかしゲル分 率gと架橋間分子量の関係を求めてみると第3図のよ うになり,ほとんどポリエチレンの種類にかかわらず (6)式が成立する。

したがってゲル分率さえ求めれば架橋間分子量も知 ることができる。このような簡単な関係の存在するこ とはこの架橋反応を考察する上にも興味あることでさ らに検討したいと考えている。

### 4. 照射ポリエチレンの特性

#### 4.1 熱的性質

照射により最も改善される性質はその耐熱性にある とされている。そこでまず融点・軟化温度,加熱下に おける負荷変形および荷重を除いたあとの永久変形の 測定を行った。

融点:約0.1×2×5 mm 程度のうすい切片をとり通常の毛管法により測定した。融点においてわずかに 透明度が変化するので注意深くその温度を読みと る。

--- 83 ----



1648 昭和34年12月

日 立 評

論

第 41 巻 第 12 号

試 料	ゲルを生成しはじめ る照射量 (Mr 10 <sup>6</sup> )	架橋 効 率
А	5.5	2.77
В	8.6	0.84
С	5.5	1.00
D	2.4	1.51

第3表 ゲル点から求めた架橋効率

正 4 天 品町 白 と 死 由 イビ ソ旦 日	

$\sim$	試料				
特性照	《射量 (Mr)	A	В	С	D
	0	107	118	120	127
	0.6	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
<b>뤔</b> 虫	4.2	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
	7.8	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
占	8.8	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
	15.6	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
°C	34.4	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
<u> </u>	62.4	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
	88.4	不明瞭	不明瞭	不明瞭	不明瞭
	0	84	96	125	125
	0.6	83			124
軟	4.2	91	95	126	27 <del>-11-11</del>
化	7.8	91	99	125	
温	8.8	89	-	-	127
皮	15.6	93	102	126	
°C	34.4	94	112	126	_
	62.4	98	114	127	
	88.4	97			127



第4図 熱 変 形 試 験 法



軟化温度: 厚さ1mm 幅5mm の試験片を3枚重ね 合せ、シリコーン油中において1mm 平方の底面を もつ角針に1kgの荷重をかけ、3°C/min の温度上昇 をしたとき、1mm 進入する温度をもつて軟化温度 とした。

これらの測定結果を第4表に示す。融点は少量の照 射によって不めいりょうになり測定できなくなった。 しかし M. Dole 氏ら<sup>(18)</sup>の精密なカロリメータを用い た結果では結晶の融点は多量の照射を行ったときでも わずかに減少するに過ぎないようである。

軟化温度は低中密度ポリエチレンの場合照射量とと もに徐々に上昇するが最大でも10℃内外であり,高密 度ポリエチレンではほとんど変らない。この測定は 1 kg/mm<sup>2</sup> のかなり高負荷変形であるが,これからも 実用上あまり高負荷を受ける場合には照射の効果を期 待するのは無理のようである。

しかしもっと低荷重では次のように照射の効果がめ いりょうにあらわれる。すなわち140℃における負荷 変形を次のように測定した。

加熱負荷:測定機は第4図に示した平行板プラスト メータを用いた。温度は140°Cに保った。厚さ 1mm, 幅 5mmの試験片を2枚重ね,その上に直径 5mmの

(数字は照射量 Mr)第5図 照射ポリエチレンの熱変形

ガラス棒をおき 30 分同温度で予熱してから 1 kg の荷 重をかける。120 分の間細かく変形量をダイヤルゲー ジで読みとる。次に荷重を除いて60分の間の変形回復 を求める。

測定結果を第5図に示す。

ゲル発生点以下の照射量では当然網目が構成されて いないので可塑性変形をしてしまう。しかし分子量が 大きくなり熔融粘性が増してくるため負荷の初期にク リープの特性が認められるようになっている。

---- 84 -----

ポリエチレンの照射と電線への応用



圧変形率との関係



第8図 架橋間分子量と負荷2時間に おけるクリープ変形率





#### 架橋間分子量

## 第7図 架橋間分子量と負荷を除いて 1時間後の永久変形率との関係

ゲル点以上では照射量とともに変形が減少する。こ の測定はポリエチレンの結晶の融点以上で行っている ので完全な無定形状態にあり,架橋化が進むとゴム状 となる。

このような場合変形は架橋間分子量に支配されるこ とはよく知られたところであり,第5図の2時間後の 変形率を架橋間分子量に対し図示すると第6図のよう になる。大体ポリエチレンによる差はなく架橋間分子 量でまとまる曲線が得られる。

また同様にして負荷を除いてから1時間後の永久変 形率を架橋間分子量に対して示すと第7図のとおりと なり、この場合も両者のかなりよい相関性が認められ る。

この二つの図から大体 10<sup>5</sup> 以下の架橋間分子量にさ せないと大した熱変形の改善がなく,特に 10<sup>4</sup> 程度の 架橋間分子量にすると永久変形を僅少にできることが わかる。

第5図で照射量の少ない場合クリープ特性が大きく 現われているのが見られる。負荷2時間におけるクリ ープ変形量,すなわち2時間後の変形率からフック弾 性に基く変形率を減じた値と架橋間分子量の関係を求 めてみると第8図のようになり、10<sup>5</sup>付近以下の範囲 では架橋間分子量の減少とともに急激にクリープを減 じる。

このようなクリープの減少はいわゆる cold flow を 問題とする電線被覆の場合きわめて望ましい特性であ る。

#### 4.2 引張特性

ダンベル形の試片を用いて 50mm/min の引張速さ で引張った時の結果を第9~12 図に示す。測定温度は 20℃である。測定はおのおの2 個行った結果の平均値 で示してある。

照射によって著しく変化するのは切断時の伸びで, 照射量に対して図示すると 第13 図 のようになり,ほ とんど直線的に低下する<sup>(19)</sup>。しかし実用上問題とな る降伏値における伸びはほとんど変化しない。

また切断時の引張強さも高密度の場合わずかに大き くなる程度で大した変化を示していない。

ただしいずれの場合においてもゲル点以上の照射量では降伏値の強さがやや大きくなり、伸ばした時も一

---- 85 -----



昭和34年12月

立 評 論 日



様に伸びて,いわゆるくびれを生じにくくなる。また 降伏値を過ぎたのちの応力の低下も減少してくる。こ れは網目の形成により引張りによる配向が阻害される ことから当然であり, 切断後の試片の急速な収縮にも みられる。

### 5. 電線への応用

照射ポリエチレンの応用において最も興味をもたれて いるのは電線である(3)(4)(19)。

適当な照射をしたポリエチレンはすでに述べたように かなり高い温度においても変形が減少し、多くのプラス チックス材料に見られるような熱軟化変形による制限が 著しく改善される。さらに地下あるいは海底ケーブルの 場合問題となる応力き裂は網状化によって分子量がほ とんど無限大化されるためまったく心配なくなる (20)。 強度においても実用上必要な降伏値の強さが改善され る。

照射による伸びの低下 第 13 図

これらの特性上の利点から電線に対する応用は少なく ない。特に機器配線用電線,電力ケーブルなどには非常 に有用であろう。

このような架橋ポリエチレンは過酸化物のような架橋 剤を用いても作ることができるが (20), 架橋剤を使用し た場合,反応残渣がポリエチレン中に残ってしまうので, あまり電気的性質のすぐれたものは作れない。

こういう点で照射ポリエチレン電線はまったく独自の 分野を開拓していくものと考えられる。

#### 6. 結 言

以上 10,000 キュリー 60Co による数種のポリエチレン についての照射結果を述べてきたが、その結果をまとめ ると次のようである。

(1) 低密度ポリエチレンが最も架橋効率がよく,ブ チレンとの共重合ポリエチレンはかなり効率が低下し た。



---- 86 -----

ポリエチレンの照射と電線への応用

(2) ゲル分率と架橋間分子量との間にポリエチレンの種類に関係なく一定の相関がある。

(3) また Vicat 法による熱軟化温度は低中密度ポリ エチレンの場合10℃内外改善されるが, 高密度のもの ではほとんど変らない。

(4) しかし140℃における負荷変形試験では明りょうに照射の効果が認められ、また負荷変形率、永久変形率、クリープ変形率などにおいて、架橋間分子量との間によい相関がみられた。

(5) 引張特性においては降伏値の強さを増し、伸びの低下を示した。

(6) これらの結果から電線に対する応用は有用であることを示した。

本研究を行うに当り日立製作所下館分工場河合部 長,前田氏,中央研究所川松氏,日立電線電線工場久 本部長,間瀬副部長はじめ関係者のご指導をいただい た。深謝申しあげる。

## 参考文献

- (1) P. A. Goodwin: Mod. Plastics, 32(7)102(1955)
- (2) F. J. Bockhoff, J. A. Newman: Ibid, 32 (7) 103 (1955)
- (3) J. B. Meikle, B. Graham: Electronics, 29 146

(1956)

- (4) Rub. Journal, Sept. 7 304 (1957)
- (5) 河合,川松,前田,原田,茂木,上山: 工化誌,60
  844(1957)
- (6) 河合,川松,前田,原田,上山,平井: 高分子化学
  15 161 (1958)
- (7) 川松,前田,中田,三浦: 日立評論 別冊 No. 31,3 (1959)
- (8) 永井: 化学と工業, 11 822 (1958)
- (9) I. Harris: J. Polym. Sci., 8 353 (1952)
- (10) L. H. Tung: Ibid. 24 333 (1957)
- (11) P. J. Flory: J. Chem. Phys., 18 108(1950)
- (12) A. Charlesby: J. Polym. Sci., 11 513 (1953)
- (13) Ibid., 14 547 (1954)
- (14) Ibid., Proc. Roy. Soc., A222 60 (1954)
- (15) 前田,中田: 応用物理 27 304 (1958)
- (16) E. J. Lawton, J. S. Balwit, R.S. Poaell: J, Polym, sci., 31 221
- (17) D.C. Smith; Ind. Eng. Chem., 48 1161 (1956)
- (18) M. Dole, W. H. Horwad : J. Phys Chem., 61 (2) 137(1957)
- (19) V. L. Lanza : Mod. Plastics, **34** No. 11 129 (1957)
- (20) A. Charlesby, D. Sc, T. Bain : Brit, Plastics 30 146 (1957)
- (21) E. M. Dennenberg, M. E. Jordan, H. M. Cole:J. Polym. Sci., 31 127 (1958)



日立製作所社員社外講演一覧

(その2)

(第80頁より続く)

¥

講演月日	主 催	演	題	所属	講 演	者
11. $3 \sim 5$ 6. 27 6. 18	日本鉄鋼協会 化学工学協会 F.R.P 協会	真空鋳造法の研 空気作動式 電気機器と	开究(第一報)    調節計    F. R. P.	水 戸 工 場 多 賀 工 場 絶縁物工場	門 瀬 益 小野寺 古 賀	在 進 弥
6.12	日本鋼索交通協会	ケーブルカーの新しい	、設計について	笠戸工場	山本道	宜 郎
6.22	日本機械工業連合 会および日本租税 研究協会	設備機械の陳都	す化の測定	本 社	村川	、 雄
5.20	全日本産業安全研 究所講堂	工具	管理	亀 戸 工 場	小川善	
7.21	全日本産業安全研 究所講堂	工具	管理	亀戸工場	小川	Ξ
6.18	第3回国際非破壊 試験会議準備委員 会	解像力的焦点寸法測定法において	いける測定精度につ	亀 戸 工 場	草谷晴	青 之
6.23~24	中国地方電力合理 化委員会	電 気 集 塵 装 置	にっいて	日立工場	大野長	長太郎
6.20,22~25	九州地方電力利用 合理化協議会	空気圧縮機の合利的利	用法と保守管理	本 社	横田身	2 -
6.10	日本電子計算センター	わが社の電子計算権	幾の現況と性能	本 社	三木正	E
6.19	日本工業新聞社	集 塵 プ ラ ン	トの計画	川崎工場	西岡富	富士夫
6.18	日本工業新聞社	電気集	塵 装 置	日立工場	大野县	長太郎
33. 6. 8	日刊工業新聞社	絶縁油類に	っいて	日立研究所	高橋沿	台 男