

電線被覆材料としてのポリプロピレンの特性

Properties of Polypropylene for Wire and Cable Coating

川和田七郎* 梅井純* 吉川充雄**
Shichirō Kawawada Jun Umei Michio Kikkawa

内 容 梗 概

最近、空間配位の非常に規則的な立体特異性重合物が作られはじめた。ポリプロピレンもその一つで、本文ではかなり構造上類似する諸種のポリエチレンを対象にしてその特性を検討した。

その結果、すぐれた機械的強度と電気的特性をあわせもち、120°C付近までの高温の使用に耐えるようであり、応力き裂に対する抵抗性も高い。しかし、耐寒性に乏しく、屈曲を受ける用途ではかなりその応用範囲に制限がある。ポリプロピレンの諸種の温度特性はポリエチレンの性質が高温側に移行しただけと考えてよい傾向にある。

1. 緒 言

熱可塑性合成樹脂は目ざましい発達を遂げ、あらゆる応用分野に進出している。すでに塩化ビニル樹脂、ポリエチレンなどは電気絶縁用特に電線被覆材料として重要な地位を確立している。しかし、既存の材料がすべての用途の要求条件を満足するわけではなく、特に熱軟化のため70~80°Cに最高使用温度を限定される場合が多い。

最近開発されている新材料にはこれらの要求条件を補い新しい応用範囲を開拓できると思われるものが少なくない。

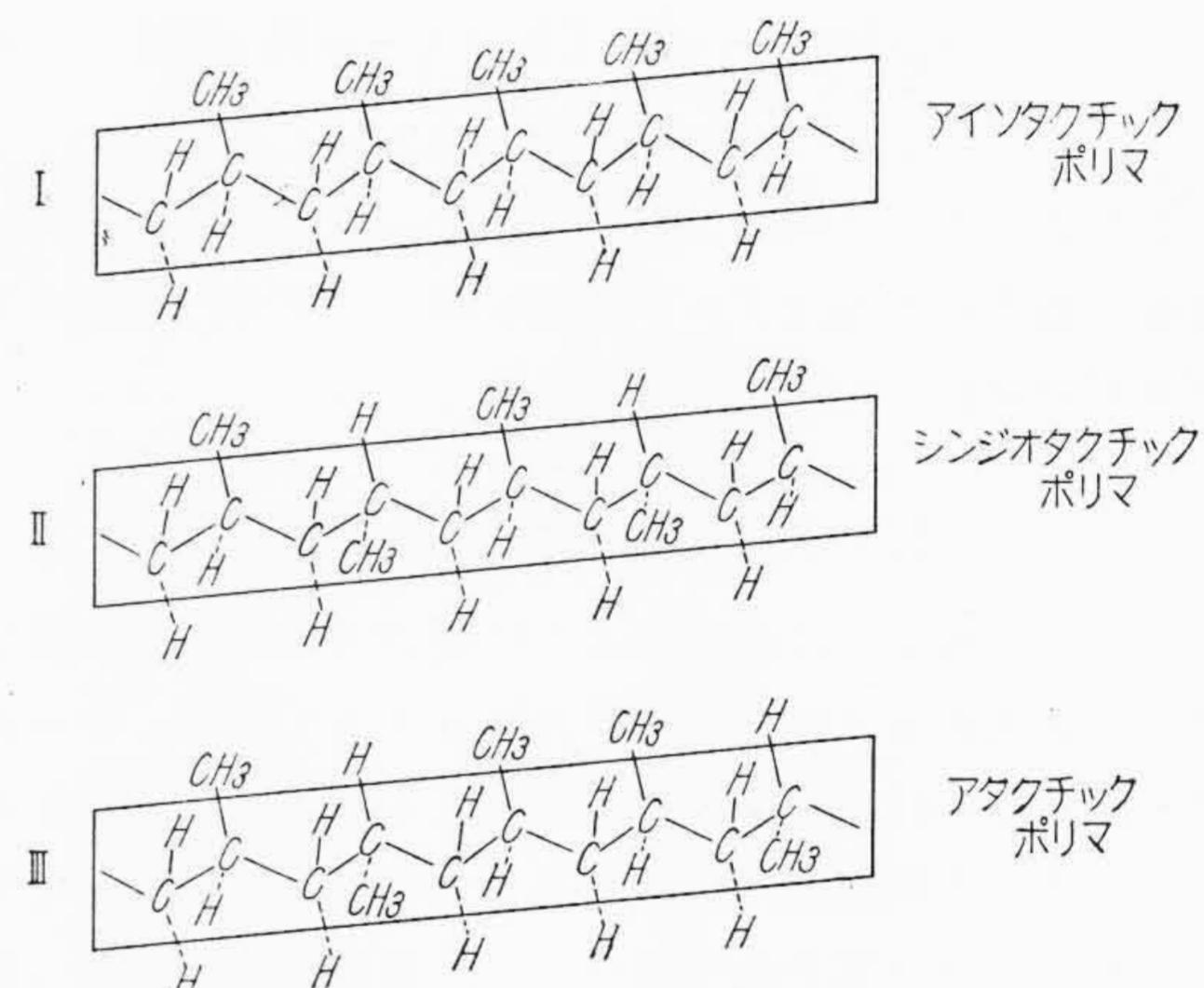
ポリプロピレンもその一つで非常に規則的空間配位の構造をもち、高度の結晶性重合物であり、すぐれた特長がある。

ポリプロピレンはG. Natta氏により開発され⁽¹⁾⁽²⁾、現在モンテカチーニ社(伊)およびハーキュレス社(米)の2社で工業的生産が行われており、国内においても生産計画があるようで、近い将来大量に利用できるようになるものと考えられる。

ここでは主として電気絶縁材料としての特性をポリエチレンを対象にして検討した結果を述べる。

2. ポリプロピレンの構造と製造法

ポリプロピレンの特異な性質はその構造に由来している。置換基を持つビニル単量体を重合すると、頭一尾結合の場合重合物中には不斉炭素原子が一つおきに現われる。一般にこの炭素原子の配列は不規則であり、このような重合物をアタクチック重合物(Atactic Polymer)と呼ぶ。これに対し規則正しく一方の配位のみで-l-l-l-または-d-d-d-の結合をしている重合物をアイソタクチック重合物(Isotactic Polymer)、また交互に-d-l-d-l-の結合をしているものをシンジオ



第1図 ポリプロピレンの立体構造

タクチック重合物(Syndiotactic Polymer)と名づけられている。ポリプロピレンは-l-l-l-または-d-d-d-結合をしたアイソタクチック重合物の混合体(ラセミ体)である⁽¹⁾⁽²⁾。

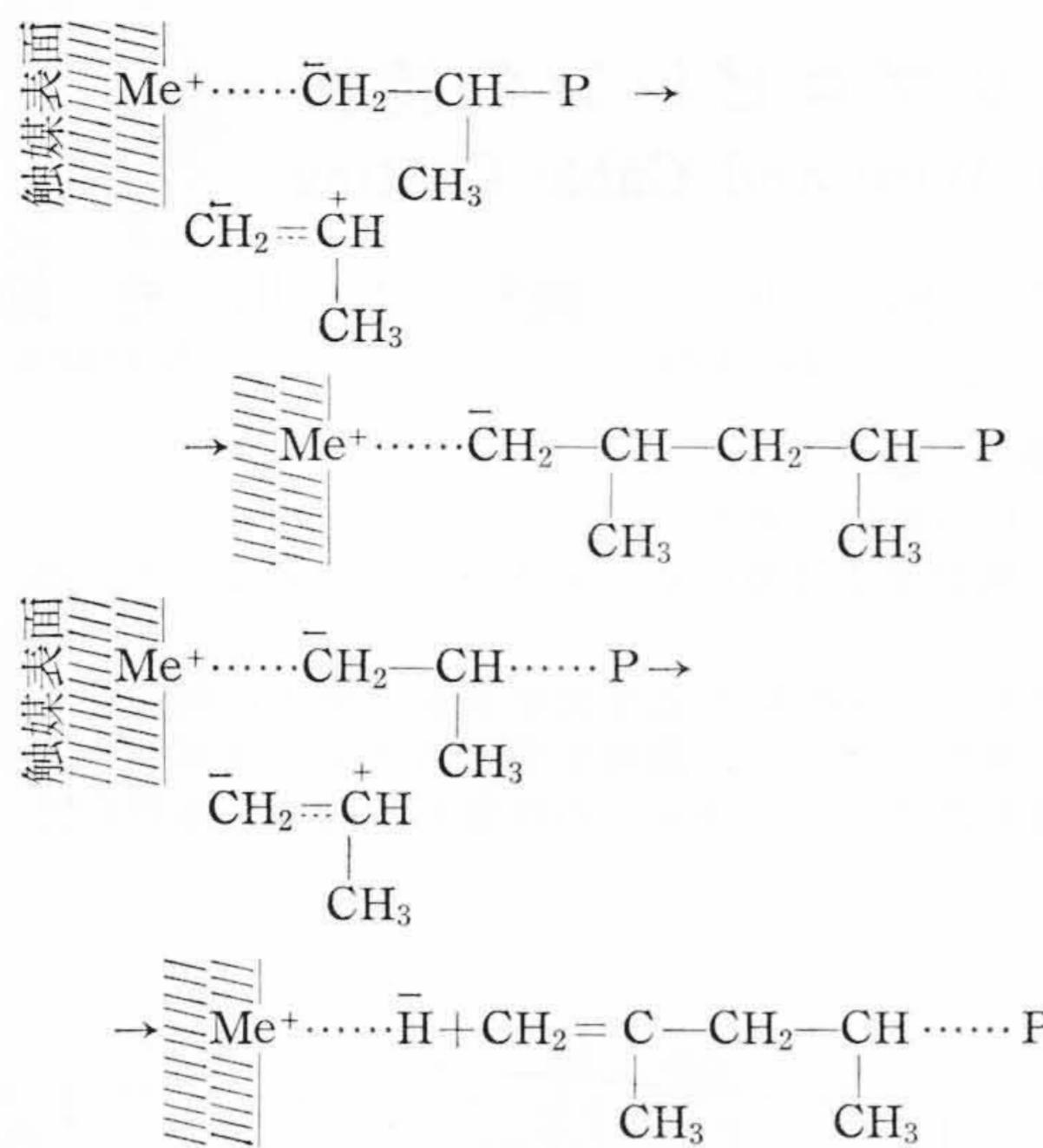
ポリプロピレンがこのような規則的立体配列をもって重合されているのは特異な重合触媒を使用しているためである。重合法の詳細は発表されていないが、アニオン性の不均一系固体触媒であるチーグラー触媒を用い、反応は常圧あるいはそれに近い圧力、100°C内外の温度下で行われているようである⁽³⁾。

反応はアニオン性触媒の場合、次のような過程で行われると考えられている⁽³⁾⁽⁴⁾。

アルキルアルミニュームとチタンクロライドとの反応により付加体を形成し、付加体中に生ずる金属-アルキル基結合がカルボアニオンを生成する方向に分極する。この正負イオン間に単量体が一定の立体配位を保ちつつ入りこんで固定する。次に連続的に単量体が触媒表面へ化学的に吸着され、金属一生長鎖間に前と同様一定の空間を保ちながら加成して生長反応を進行する。停止反応はH⁺の転移によっておこる。

* 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



このようにして生成した重合物は一方にビニリデン結合を、他方の末端はアルキル基を持つはずで、事実ポリプロピレンにこの存在が確認されている。

3. ポリプロピレンの特性

ポリプロピレンは前述のように規則的立体構造を持つアイソタクチック結晶性プラスチックスである。チーグラー法あるいはフィリップス法によって得られるポリエチレンは不齊炭素原子をほとんど含まず、したがってアイソタクチック重合物ではないが、規則的配列を保った結晶性重合物でかなり類似した点がある。これらに対し高压法による低密度ポリエチレンはかなり不規則な分岐があり、その立体構造はアイソタクチック重合物とアタクチック重合物の中位のものと考えられる。

ここでは上記のかなり類似する化学組成を持つ種々のポリエチレンとポリプロピレン間の特性の相違点などを検討するため、第1表の材料を用いて実験を行った。試験片の調整はアルミ板間に材料をはさみポリプロピレン200°C、高密度ポリエチレン180°C、低密度ポリエチレン160°Cにおいておのの5分間加圧成型したのち、30°C水中に投入冷却し、さらに80°C真空中で16時間コンディショニング後徐冷したものである。測定は室温に24時間以上おいてから行った。

第1表 供 試 料

試 料		固有粘度 (η)	密 度 d
ポリプロピレン	Moplen M-2	2.56 *	0.912
低密度ポリエチレン	Bakelite および Alkathene	0.83 ** ~1.20	0.922 ~0.923
高密度 ポリエチレン	チーグラー法	1.33 * ~2.11	0.947 ~0.956
	フィリップス法	Marlex 50	1.84 * 0.958

* テトラリン 130°C

** キシレン 75°C

(1) 機械的性質

材料の剛さはそのヤング率を測定することにより比較できる。ここでは Clash-Berg 摆り試験器によりベーグライト法⁽⁵⁾に従って測定した。ヤング率 E (kg/mm²) は次式から求めた。

$$E = \frac{2751 TL}{wd^3 \mu \theta}$$

ただし T : 偶力 (kg·mm)

$w = 2a$: 試験片の幅 (mm)

$d = 2b$: 試験片の厚さ (mm)

L : 試験片の長さ (mm)

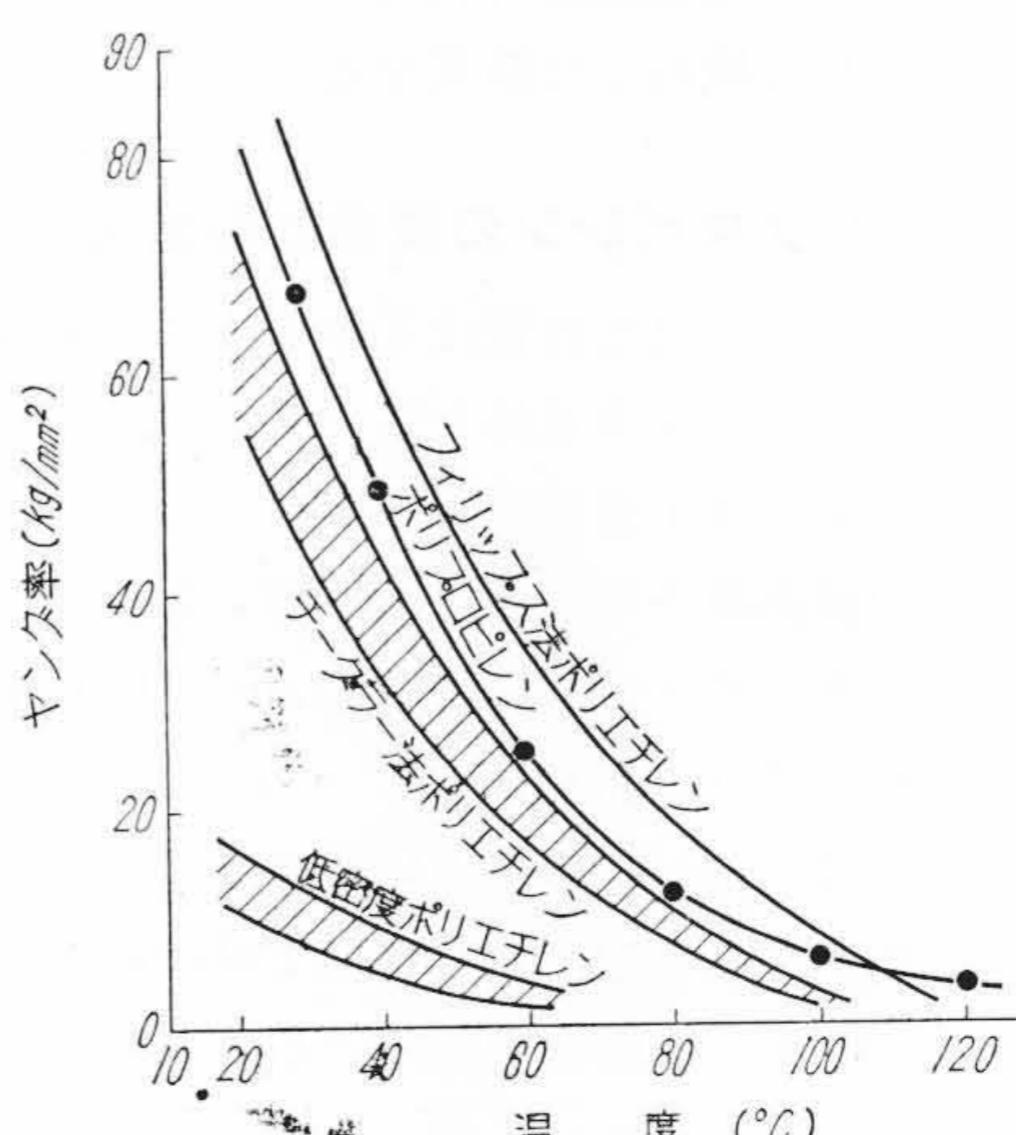
θ : 摆れ角度 (°)

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

この測定結果を第2図に示した。チーグラー法あるいは低密度ポリエチレンは範囲をもって示してあるが、かなり分子量の異なるものでもこの範囲にはいる。一般に結晶性プラスチックスは結晶性の増すほど剛直になりヤング率が高い⁽⁶⁾。ポリプロピレンはフィリップス法とチーグラー法ポリエチレンの中位のヤング率にあり、これからみるとかなり非晶領域を含んでいるように考えられる。この温度特性はほぼポリエチレンに近似した傾向を示しているが、80°C以上でははるかに変化が少なくなる。

ポリプロピレンの引張強度～引張速さは20°Cにおいて測定したとき第2表の結果を示した。引張速さの増加とともに引張強さを増し、伸びを減少する。これはポリエチレンの場合と同程度である。

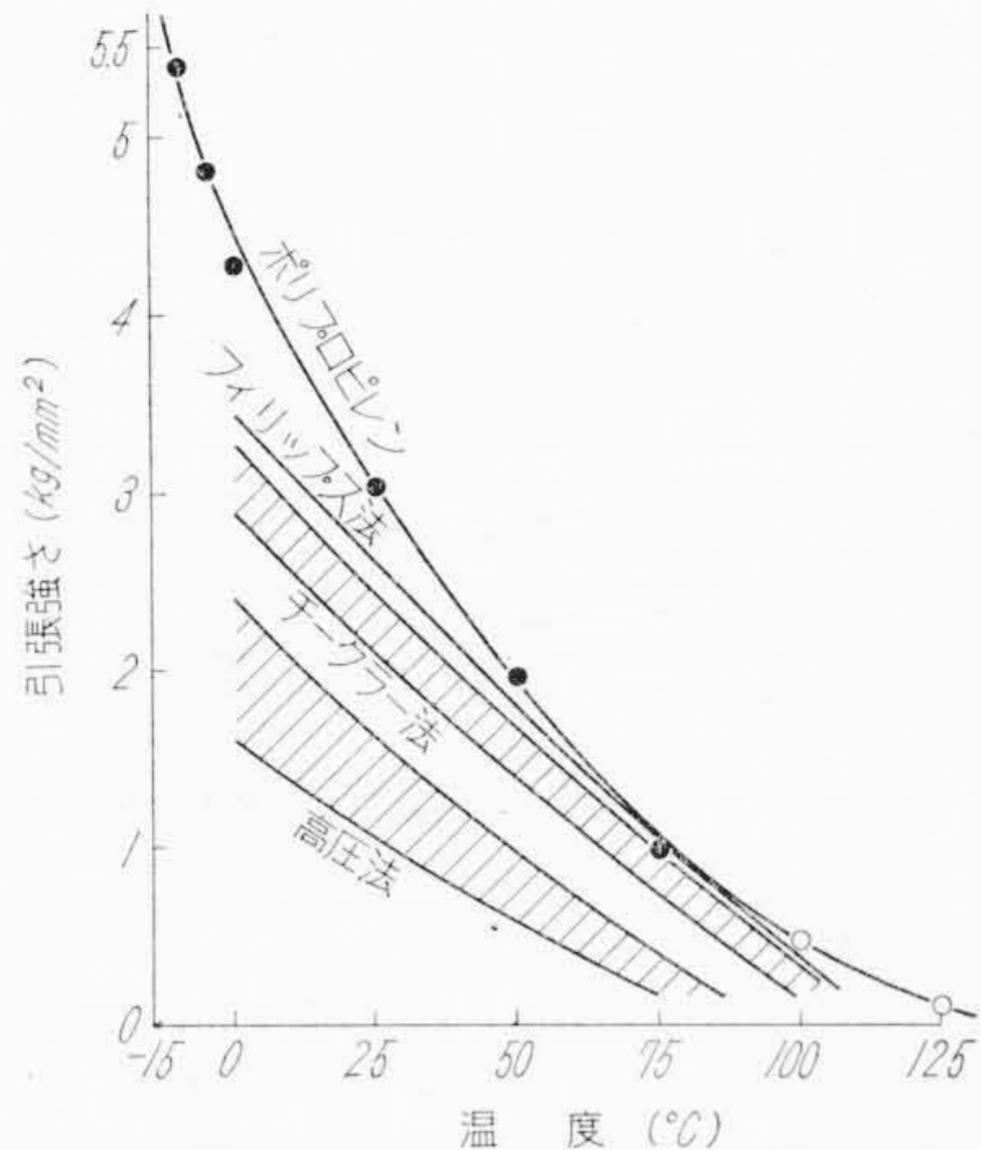
引張特性の温度変化は-10°C～125°Cの範囲において引張速さ 50 mm/minで測定した。引張強さを第3図に、伸びを第4図に示した。この結果を見ると引張強さにつ



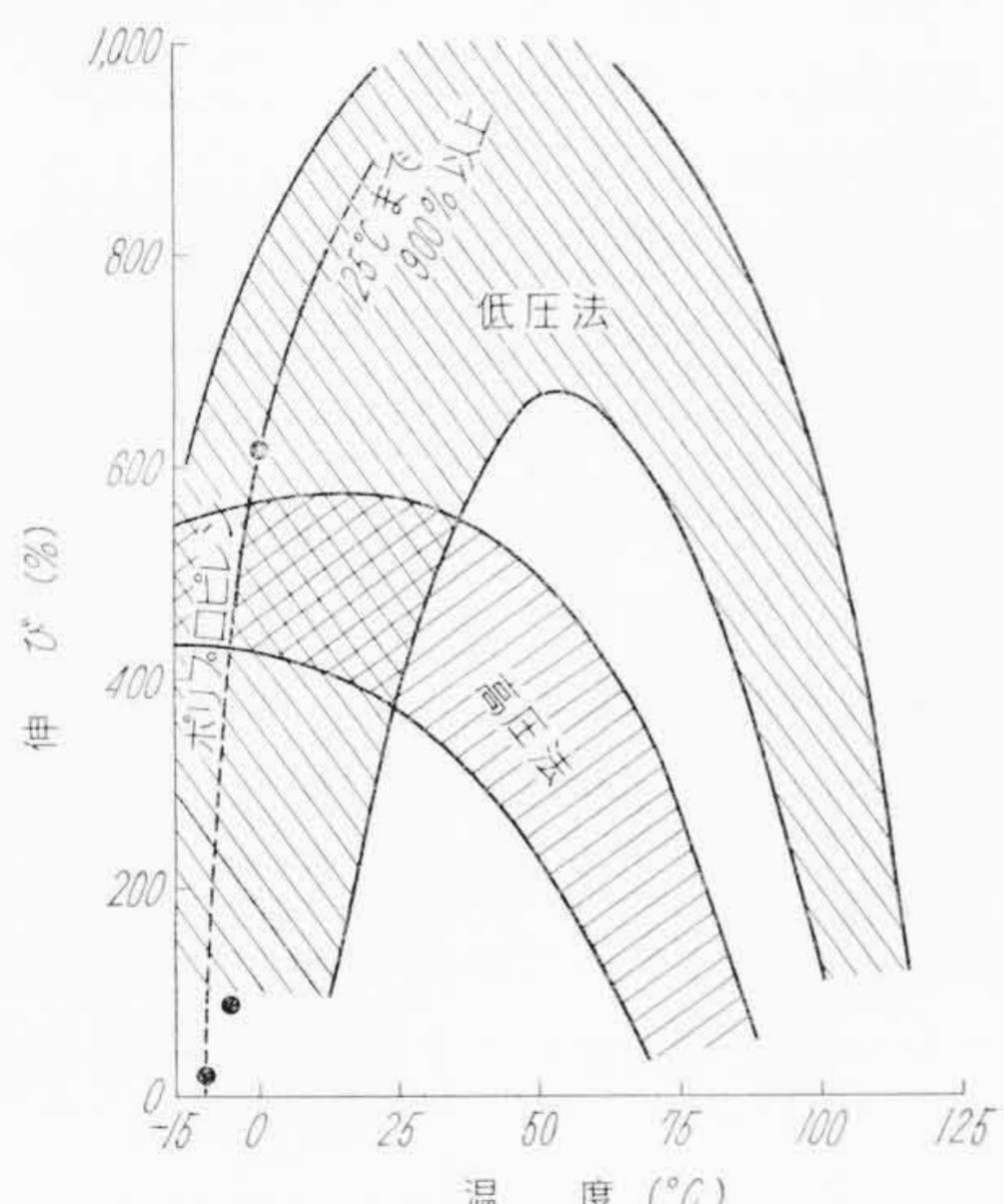
第2図 ヤング率の温度特性

第2表 ポリプロピレンの引張速さと引張強度との関係 (20°C)

引張速さ (mm/min)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)
50	3.22	1,000以上
105	3.26	817
180	3.43	1,000
250	3.40	743



第3図 引張強さの温度特性



第4図 伸びの温度特性

いてはヤング率の場合と同一傾向で、温度上昇とともに急激に低下した値を示すようになる。しかし高密度ポリエチレンでは Zero Strength となる 120°C 付近でもかなりの強度を保っており、この点では低密度ポリエチレンより約 50°C 高くまで耐える。ただ引張特性は分子量依存性も大きく分子量の異なるものではいくらかこの結果よりずれることも予想されるが、いずれにしても強度の点では従来の低密度ポリエチレンより格段にすぐれたも

第3表 溶融および軟化温度と脆化温度

特性	ポリプロピレン	低密度ポリエチレン (DYNH)	高密度ポリエチレン	
			チーグラー法 (Hizex 7,000)	フィリップス法 (Marlex 50)
溶融温度 (°C)	162	106	126	134
軟化温度 (°C)	143	96	123	127
脆化温度 (°C)	-4	-60>	-60>	-60>

第4表 耐応力き裂性

特性	ポリプロピレン	低密度ポリエチレン (DYNH)	高密度ポリエチレン	
			チーグラー法 (Hostalen GK)	フィリップス法 (Marlex 50)
接触応力き裂 (h) F ₅₀	1,000<	0.13	180	5.1
熱応力き裂 (h) F ₅₀	1,000<	36	40	16

のといえる。

伸びにおいてはポリエチレンの場合、ある温度に最大値を持ち、その温度以上あるいは以下で減少する。しかしポリプロピレンは低温側で著しい伸びの低下を示すだけで、高温側では 125°C まで低下がない。これは結晶構造などの微細構造の差によるためらしいが詳細は今後の研究にまたねばならない。

(2) 热的性質

機械的性質の温度変化はすでに述べたとおりであるが、溶融温度あるいは軟化温度も低密度ポリエチレンより 50~60°C 高い。これはアイソタクチック重合物の特長であり、その最高連続使用温度は機械的強度などをあわせ考えてほぼ 120°C 程度までよいように思われる。ただし、このような高温では激しい酸化劣化の起ることが予想されるので強力な安定化が必要である。なお前記溶融温度は毛管法、軟化温度は Vicat 法によって行った値である。

一方、低温側の特性についてみるとポリプロピレンの二次転移点は比容変化から求めた場合 -30°C 付近にあるが、脆化温度 (JIS 法⁽⁷⁾) はそれよりはるかに高く -5°C 付近にある。ポリエチレンはほとんど -50°C 以下である。このように耐寒性の乏しいことは普通の構造用成型品ではさほど問題ないと考えられるが、電線被覆などのように屈曲を受ける用途ではかなり応用分野を制限されよう。共重合の研究などにより、耐寒性の改善を図ることは今後残された重要な研究問題と思われる。

(3) 耐応力き裂性

ポリエチレンは多軸性の応力を与え活性成分に接触するとか、熱を受けるときき裂を発生することがある⁽⁸⁾。しかしポリプロピレンは特別な処理を施さなくともまったくそのような現象がない。第4表は ASTM 法⁽⁹⁾に準じて行った結果を示す。熱応力き裂はすでに述べた伸び

第5表 体積固有抵抗の温度特性

試 料	体積固有抵抗 (Ωcm) ($\times 10^{17}$)				導電の活性化熱 (kcal/mol)
	20°C	40°C	60°C	80°C	
ポリプロピレン	10	7.8	5.2	4.0	3.1
低密度ポリエチレン	12	7.5	4.0	3.0	3.2
高密度 ポリエチレン	チーグラー法 (Hizex 7,000)	9.2	5.2	4.1	5.2
	フィリップス法 (Marlex 50)	19	11	6.4	3.6

第6表 破壊電圧の厚さ依存性

試 料	厚さの係数 m	恒数 $K(\text{kV/mm})$
ポリプロピレン	28	48
低密度ポリエチレン	33	43
高密度 ポリエチレン	チーグラー法 (Hizex 7,000)	30
	フィリップス法 (Marlex 50)	33

の温度特性から高温でも伸びの減少がなく、したがって、脆性破壊⁽¹⁰⁾の起りにくいことも推定できるわけである。

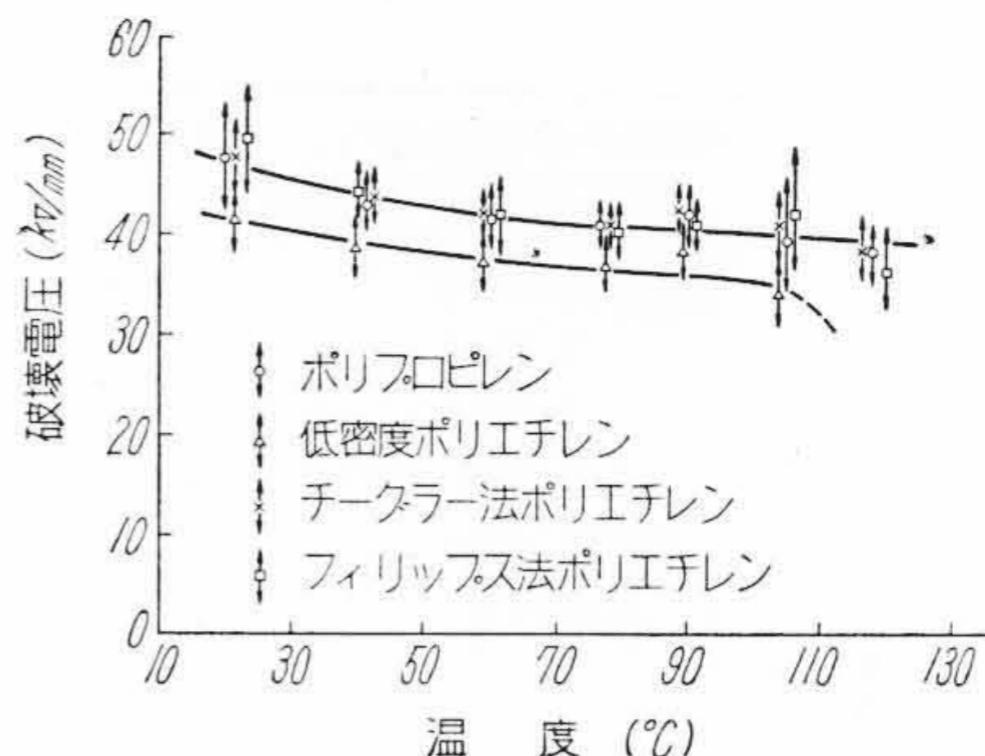
(4) 電気的性質

体積固有抵抗は電子管式絶縁計によって測定したが、その結果を第5表に示す。抵抗値およびその温度依存性はほぼポリエチレンと同一とみなせる。

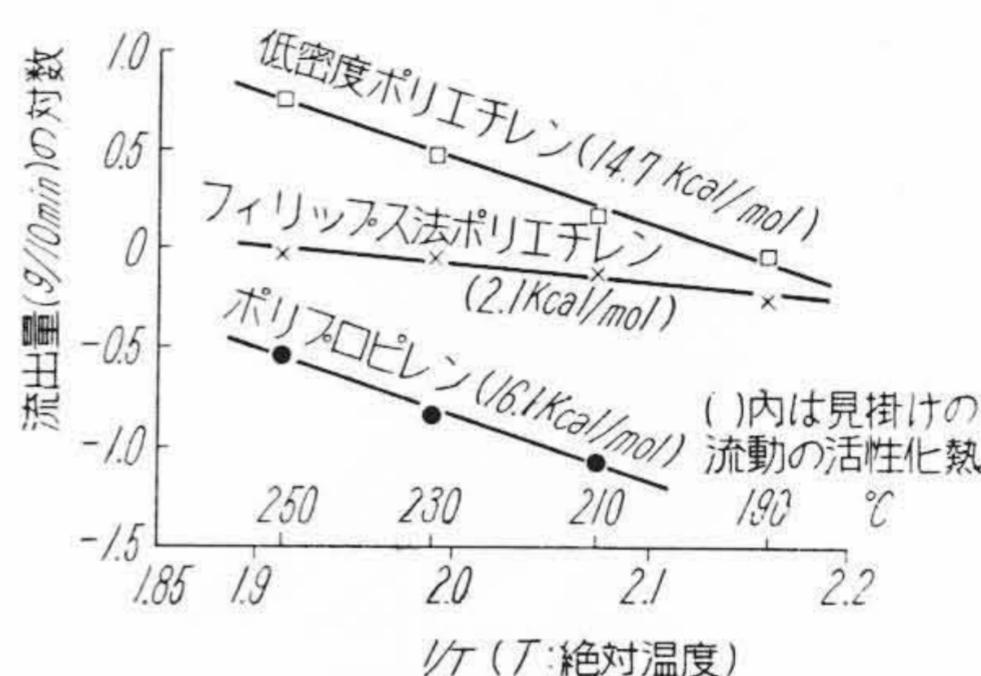
破壊電圧 E の厚さ依存性はポリプロピレンおよびポリエチレンとも厚さ t の対数関係 $E = m \log_{10} t + K$ として表わすことができ、0.1~1.0 mm の試験片についてシリコーン油中において平円板電極により測定した結果、厚さの係数 m および1 mm 厚さにおける破壊電圧 K は第6表のようになる。 K はほぼ材料の硬さに比例して増加し、フィリップス法ポリエチレン>ポリプロピレン>チーグラー法ポリエチレン>低密度ポリエチレンの順となる。

また破壊電圧の温度特性を第5図に示したが、120°C付近までの低下は僅少で、その傾向はポリエチレンと同じである。ただ低密度ポリエチレンは軟化温度の100°C付近で変形により急激に低下する。このような変形に伴う低下は第3表の溶融温度から推定してポリプロピレン160°C、フィリップス法あるいはチーグラー法ポリエチレン130°C付近にあるものと考えられる。これらの結果からポリプロピレンは破壊電圧の点ではかなり高温まで安定といえる。

誘電特性は乾燥状態で測定した場合、ポリエチレンと同様周波数に関係なく誘電正接が 10^{-4} 、誘電率2.3の付近にある。しかし吸湿下においては吸湿量が僅少にもかかわらず誘電正接が $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ に増加する。これはポ



第5図 破壊電圧の温度特性



第6図 流出量の温度特性

リエチレンと著しく相違する。この原因は重合触媒などの残存によるらしいが不明である。

(5) 流動特性

以上に述べたことはすべて溶融温度以下の性質であるが、加工時には流動特性が問題になる。第6図は押出形可塑度計によって流出量～温度の関係を示したが、この結果から見かけの流動の活性化熱を求めるとき、同図中に示した値となり、低密度ポリエチレンに近い値になる。この流出量は材料の溶融粘度以外にも種々の要素に影響されるが、分子量に依存する部分が多い。したがって、流出量自身についてはここで論議できない。ただポリプロピレンは溶融状態においてかなり高温でも弾性的要素がポリエチレンに比べ大きいことは考慮する必要がある。

4. 結 言

ポリプロピレンのおもな特性について二、三のポリエチレンを対象にして検討した結果を述べたが、かなりすぐれた特長もある反面、欠点も少なくない。

長所は高度の機械的性質と電気的性質をあわせ持つておる、これが従来の熱可塑性材料よりかなり高温度まで保たれている点で、注目できる。またポリエチレンで問題になる応力き裂も著しくすぐれており、これは絶縁材料としてののみでなく、多くの構造用材料にも有用な特性である。欠点としては耐寒性に乏しいことが第一にあげ

られる。この改善が十分なされないと可撓性を必要とする用途、たとえば電線被覆などにはかなり制限されよう。また吸湿による誘電特性の劣化も好ましくない。

ポリプロピレンの諸種の温度特性は50~60°Cポリエチレンの性質が高温側に移行したと考えてよいくらいの類似した傾向にある。

溶融状態における性質はポリエチレンに似た点も多いが、弾性的要素がはるかに大きい。

ポリプロピレン被覆電線についても並行して検討してきたが、これらの結果は別に報告の予定である。

ポリプロピレンを含めた立体特異性重合物 (Stereospecific Polymer) の発達は今後によつところが多く、品質の改善、各種重合物の開発が急速に行われるものと期待される。したがってこの多量利用はなお時日を要するものと考えられるが大いに注目すべきであろう。

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。また測定は依田、

佐藤氏および実習生立花、小島氏の御協力を得た。深謝申し上げる。

参考文献

- (1) G. Natta: J. Polym. Sci., 16, 143 (1955)
- (2) G. Natta, P. Pini, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica; J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955)
- (3) 岩倉: 化学の領域増刊 27 号 (昭 32)
- (4) G. Natta: Makromol. Chem., 16, 213 (1955)
- (5) Bakelite Co.: Standard Testing Method WC 72-B-1/1
- (6) C. A. Sperati, W. A. Franta, H. W. Starkweather; J. Am. Chem. Soc., 75, 6127 (1953)
- (7) JISK 6723
- (8) 川和田、梅井、吉川: 日立評論 別冊 No. 28, 74 (昭 33)
- (9) ASTM Bulletin p. 25; Mod. Plastics, 32, 146 (1957)
- (10) R. H. Carey, J. A. Snyder, H. C. Wakos; Wire & Wire Products, 32, 998 (1957)



日立マイラースロット

ライナー

マイラー (ポリエチレンテレフタレートフィルム) と良質のクラフト紙を特殊接着剤により貼合わせたものである。ワニスクロスとクラフト紙を貼合わせた従来のスロットライナーに比べて、さらに電気的特性にすぐれ、とくに吸湿による絶縁破壊電圧の低下が少ない。またスロット

ライナーの特性上もっとも重要な引裂力が著しくすぐれ、電工作業を容易にし、絶縁の信頼度を高めうる。

紹介

マイラースロットライナー

第1表 マイラースロットライナーの特性

記号	組合わせ		厚さ (mm)		絶縁破壊電圧			引張強さ kg/15幅 タテ ヨコ	引裂力 日立式
	マイラー (mm)	クラフト (mm)	公称	許容差	平均	最低			
SL-YK 1005	0.025	0.13	0.17	±0.02	>6	>4	>14	>6	>10
SL-YK 1007	0.025	0.18	0.22	±0.02	>6	>4	>18	>8	>11
SL-YK 1010	0.025	0.25	0.29	±0.03	>6.5	>4.5	>22	>10	>12
SL-YK 1505	0.038	0.13	0.18	±0.02	>7.5	>5.5	>16	>8	>15
SL-YK 1507	0.038	0.18	0.23	±0.02	>7.5	>5.5	>20	>10	>16
SL-YK 1510	0.038	0.25	0.30	±0.03	>8	>6	>24	>12	>17
SL-YK 2005	0.050	0.13	0.19	±0.02	>9	>7	>18	>10	>20
SL-YK 2007	0.050	0.18	0.24	±0.02	>9	>7	>22	>12	>21
SL-YK 2010	0.050	0.25	0.31	±0.03	>9.5	>7.5	>26	>14	>22

幅 900 mm 長 1 m または 10 m

特性を第1表に示した。

日立評論別冊 No. 30

「運搬荷役機械特集号」

昭和34年7月20日発行予定

目次

- ◎港湾における雑貨荷役について
- ◎陸揚げおよび積み込み設備について
- ◎鉱石専用船を対象とする大形アンローダについて
- ◎貯炭貯鉱場におけるばら物荷役設備
- ◎炭礦における運搬設備
- ◎ケーブルクレーンによる荷役
- ◎パワークレーン
- ◎水力による固体物の輸送について

- ◎天井クレーンの選定について
- ◎クレーンの鉄構部と機械部分の最近の傾向
- ◎クレーンの保守と保安について
- ◎ハイスト荷役の自動化
- ◎空気輸送機の応用面の展望
- ◎クレーンの速度制御
- ◎八幡製鉄株式会社八幡製鉄所戸畠岸壁 1,000t/h アンローダ用電気設備

発行所 日立評論社 東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地 振替口座東京 71824番
取次店 株式会社オーム社書店 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地 振替口座東京 20018番