

JAERI-M

5500

2. 2. 4-トリメチルペンタン中での  
エチレンの放射線重合による低誘電体損  
失ポリエチレンの合成

1973年12月

和田 武・渡辺 光崇・武久 正昭・町 末男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

2.2.4 トリメチルペンタン中でのエチレンの  
放射線重合による低誘電体損失ポリエチレンの  
合成

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

和田 武・渡辺光崇・武久正昭\*

町 末男

(1973年12月7日受理)

塊状析出系放射線重合で生成したポリエチレンが著しく低い誘電体損失を示すことはすでに知られている。しかし、固体のポリマーを溶媒なしに輸送することは困難であるので、塊状重合のプロセスを連続化することはできない。

すでに報告したように、炭化水素系溶媒の中で2.2.4-トリメチルペンタンは比較的高収量で高分子量ポリマーを合成するには最適の溶媒である。そこで、誘電体損失測定用のポリエチレンを2.2.4-トリメチルペンタン中での重合によって合成した。

生成ポリマーの分子量は4万であった。ポリエチレンのIRスペクトルより1,000炭素当りのメチル基は11~12個で、C=O, C=CおよびO-Hの吸収は全くみられなかった。10MHz, 20°Cのこのポリエチレンの $\tan \delta$ は $9.2 \times 10^{-5}$ であり、この値から1MHzでは約 $6 \times 10^{-5}$ 程度と推定される。これは市販低密度ポリエチレンの最も低い誘電体損失のものと同程度である。また塊状放射線重合ポリエチレンよりは高いが、第三ブタノール中で生成したポリエチレンより低かった。

---

\* 日本原子力研究所高崎研究所研究部

Production of Low Dielectric-Loss Polyethylene by  
Radiation Polymerization of Ethylene in 2,2,4-trimethyl Pentane

Takeshi WADA, Terutake WATANABE,  
Masaaki TAKEHISA\* and Sueo MACHI

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI  
( Received December 7, 1973 )

Polyethylene, produced by radiation-induced heterogeneous polymerization in bulk, is known to have very low dielectric loss. Continuous process of the bulk polymerization is impossible, however, because the transport of a solid polymer is difficult without a solvent.

Among hydrocarbons, 2,2,4-trimethyl pentane is the best solvent to produce of large molecular weight at high rate. Polyethylene has been produced with 2,2,4-trimethyl pentane for its dielectric loss examination.

The molecular weight of polyethylene obtained is  $4 \times 10^4$ . Its IR spectrum shows the methyl content of 11 by 1000 carbons and no adsorption of C=O, C=C, and O-H.  $\tan-\delta$  of the polyethylene is  $9.2 \times 10^{-5}$  for 10 MHz at 20 °C. The  $\tan-\delta$  for 1 MHz is thus estimated to be about  $6 \times 10^{-5}$ . The value is similar to the lowest dielectric-loss among them of every commercial low-density polyethylene. It is then higher than that of radiation bulk polymerized polyethylene, but lower than that of the polyethylene produced by radiation polymerization in tert-butyl alcohol.

---

\* Division of Research, Takasaki, JAERI

# 目次なし

## 1. 緒 言

近年、通信における海底ケーブル方式に対する重要性が認識され、これに使用される海底同軸ケーブルが大口径化する傾向に伴ない、その被覆材料としての低誘電体損失を有するポリエチレンに関する研究が推進されている。

同軸ケーブルの減衰特性は、周波数の平方根に比例する抵抗減衰項と周波数に比例する漏洩減衰項の和として与えられるが、前者は導体の径に依存するため高周波になる程後者の全減衰量に占める割合が増加する。

ケーブルの伝送損失を少なくするには 1) ケーブル径を大きくする、2) 絶縁体の誘電率  $\epsilon$  と  $\tan \delta$  を小さくする、のいずれかの方法が考えられる。1) は通常、絶縁体中に気泡や空隙部を作ることによって行なうが水圧のかかる海底ではこの方法は利用できない。そこで漏洩減衰項に含まれる絶縁体の  $\tan \delta$  を小さくすることが望まれる。

ポリエチレン自体は本来、構造的に非常に小さい  $\tan \delta$  を有するはずであるが、市販ポリエチレンは重合に使用された開始剤や触媒の分解物等の不純物が混入する可能性が大きく、1MHzでの  $\tan \delta$  の値は通常  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  のオーダーである。<sup>1)</sup> 一方、放射線重合では高純度のポリマーが得られ、しかも低温での析出系重合では、生成したポリエチレンは分岐も二重結合も比較的少ないので小さい  $\tan \delta$  が期待される。実際に塊状重合ポリエチレンは  $1 \sim 2 \times 10^{-5}$  という従来にない低い  $\tan \delta$  を示した。<sup>2)</sup> しかしオクタノール-水系溶媒中で生成したポリエチレンは  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  で<sup>2)</sup> 市販品と同程度であった。これはオクタノールからの -OH 基がポリマー末端に存在することが主たる原因と考えられる。

塊状析出系重合ではプロセスの連続化が困難であるため、連続化が必要な工業規模のプラントでは溶媒の存在が必要である。この場合低誘電体損失ポリエチレンを得るためには極性基を有しない炭化水素系溶媒を使用することが望ましい。そこで種々の炭化水素について検討した結果、2,2,4-トリメチルペンタン中での重合はポリマー収量も比較的高く、高分子量のポリマーを生成することが明らかとなった。<sup>3)</sup>

本報告では 2,2,4-トリメチルペンタン中でのポリエチレンの合成とその  $\tan \delta$  の測定結果について述べる。

## 2. 実験方法

重合反応は Fig. 1 に示すような、Sus-32 製 500 ml オートクレーブ中に、ポリエチレン中への金属等の混入を少なくするためにガラスアンプルを入れたものを用いて行った。重合反応方法はすでにオクタノール中での重合の際に報告したのと同様である。<sup>4)</sup>

重合反応条件は、2,2,4-トリメチルペンタン、200 ml；エチレン 400 Kg/cm<sup>2</sup>；反応温度 24℃；線量率  $2.0 \times 10^5$  rad/hr である。

重合反応終了後、オートクレーブ中の未反応エチレンを放出して、できるだけ試料が空気に触れないようにオートクレーブ内のガラスアンプルを取り出すと直ちに蓋をして、真空ライ

ンでエチレンと溶媒を除去した。

溶媒除去は、アンプルを80℃の恒温槽中に入れ、ドライアイス-エタノールで冷却したトラップを通して、真空ラインに接続し14時間真空ポンプで引いたのちアンプルを熔封した。

誘電体損失の測定は日本電信電話公社茨城電気通信研究所に依頼して行なった。測定条件は周波数10MHz、温度20℃であった。測定試料には160℃、150Kg/cm<sup>2</sup>で成型された厚さ800μの円板状シートが使用された。

ポリエチレンの赤外スペクトルを日本分光工業株(製)光研DS-301型赤外分光光度計を使用して測定した。試料は140℃で3分間溶融プレスしたのち、20℃の冷プレスで冷却してフィルムを作製した。メチル基濃度は、1378cm<sup>-1</sup>の吸収からBryant-Voter<sup>5)</sup>の方法に従って定量した。

### 3. 結果と考察

重合は2回行った。才1回目の重合(TAN-1)は反応時間2時間で生成したポリマーはアンプル内に7.2g、アンプル外側に5.3g、才2回目(TAN-2)は反応時間4時間で、アンプル内15.2g、アンプルの外側10.1gであった。アンプルの外側に生成したポリエチレン試料の極限粘度の測定値からTungの粘度式<sup>2)</sup>に従って得られる数平均分子量は(TAN-1)が $4.1 \times 10^4$ 、TAN-2が $4.4 \times 10^4$ であった。

tan δの測定結果はTable 1の通りであった。測定試料はTAN-1とTAN-2の混合物を使用した。1MHzでは測定は行なっていないが $6 \times 10^{-5}$ 程度と推定されるので、放射線塊状重合ポリエチレンには及ばないが、市販のもっとも低損失の低密度ポリエチレンに相当するものと考えられる。なお塊状重合ポリエチレンは1MHzで $2 \sim 5 \times 10^{-5}$ 、10MHzでは $4 \sim 7 \times 10^{-5}$ 第三ブタノール-水中重合ポリエチレンは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 程度である。

tan δの測定に用いたポリエチレンの赤外スペクトルをFig. 2に示す。このスペクトルから分るようにC=O、C=C-OHに基づく吸収は全く認められずメチル基濃度は1000個の炭素当たり11~12個であった。

ポリエチレンの誘電体損失は極性基濃度の影響を受けカルボニル基、炭素-炭素二重結合、水酸基によって高くなるが<sup>1)</sup>メチル基はtan δが $1 \times 10^{-5}$ 以下になった場合に影響をおよぼすと考えられている。したがってIRスペクトルから考えられる構造を有する場合は本来、今回得られたポリエチレンはさらに低いtan δを示してよいはずである。試料合成の過程での微量の水の混入や高圧配管や反応容器からの微量の金属の混入等の可能性は否定できず、これらの点を配慮した反応装置を用いればより低い誘電体損失のポリマーを得ることができると考えられる。

### 4. 結 言

低誘電体損失のポリエチレンを得るために、2,2,4-トリメチルペンタン中での重合を行なった。2,2,4-トリメチルペンタンを重合媒体に用いた場合他の炭化水素系溶媒に比べて高分子

量のポリマーを比較的高収量で得ることができた。

生成ポリマーの  $\tan \delta$  は 10 MHz の波長で  $9.2 \times 10^{-5}$  であった。これは塊状放射線重合で生成したポリマーより高いが、第三ブタノール中での放射線重合で生成したポリマーよりかなり低い値であり、市販の低密度ポリエチレンの中で最も低い誘電体損失のものに相当する。

このポリエチレンの IR スペクトルによれば  $C=O$ ,  $C=C$ ,  $-OH$  の吸収は全くみられず、 $-CH_2$  は 1000 個の炭素当り約 11 個であった。

謝辞  $\tan \delta$  の測定をして頂いた日本電信電話公社茨城電気通信研究所加藤嘉則氏に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) A. Renfrew and Morgan, "Polythene", Iliffe & Sons Ltd., London, 1957
- 2) 加藤, 通研成果報告才 6210号 (1971)
- 3) T. Wada, T. Watanabe, M. Takehisa, and S. Machi., Submitted for Publication in J. Polym. Sci., Polymer Chemistry Ed.,
- 4) T. Wada, T. Watanabe, and M. Takehisa, J. Polym. Sci., A-1, 9, 2659 (1971)
- 5) W. M. D. Bryant and R. C. Voter, J. Am. Chem. Soc., 75, 6113 (1953)
- 6) L. H. Tung, J. Polym. Sci., 24, 33 (1957)



Table 1.  $\tan\delta$  of polyethylene produced in 2,2,4-trimethyl pentane.  
(for 10 MHz at 20°C)

Exp. No.	$(\tan\delta) \times 10^5$
1	9.33
2	9.09
3	9.17
mean value	9.20

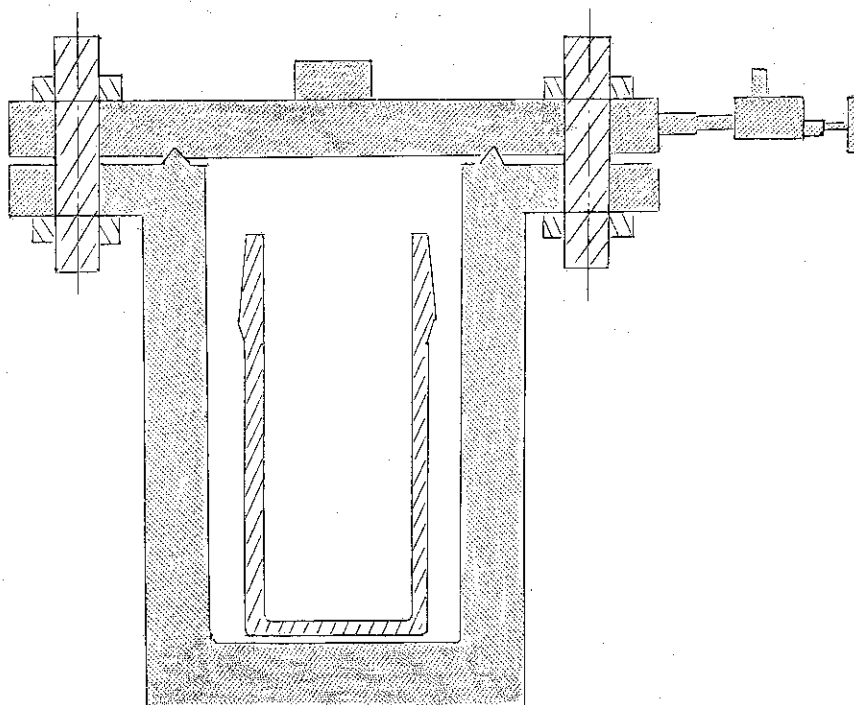


Fig. 1. Schematic diagram of reaction vessel

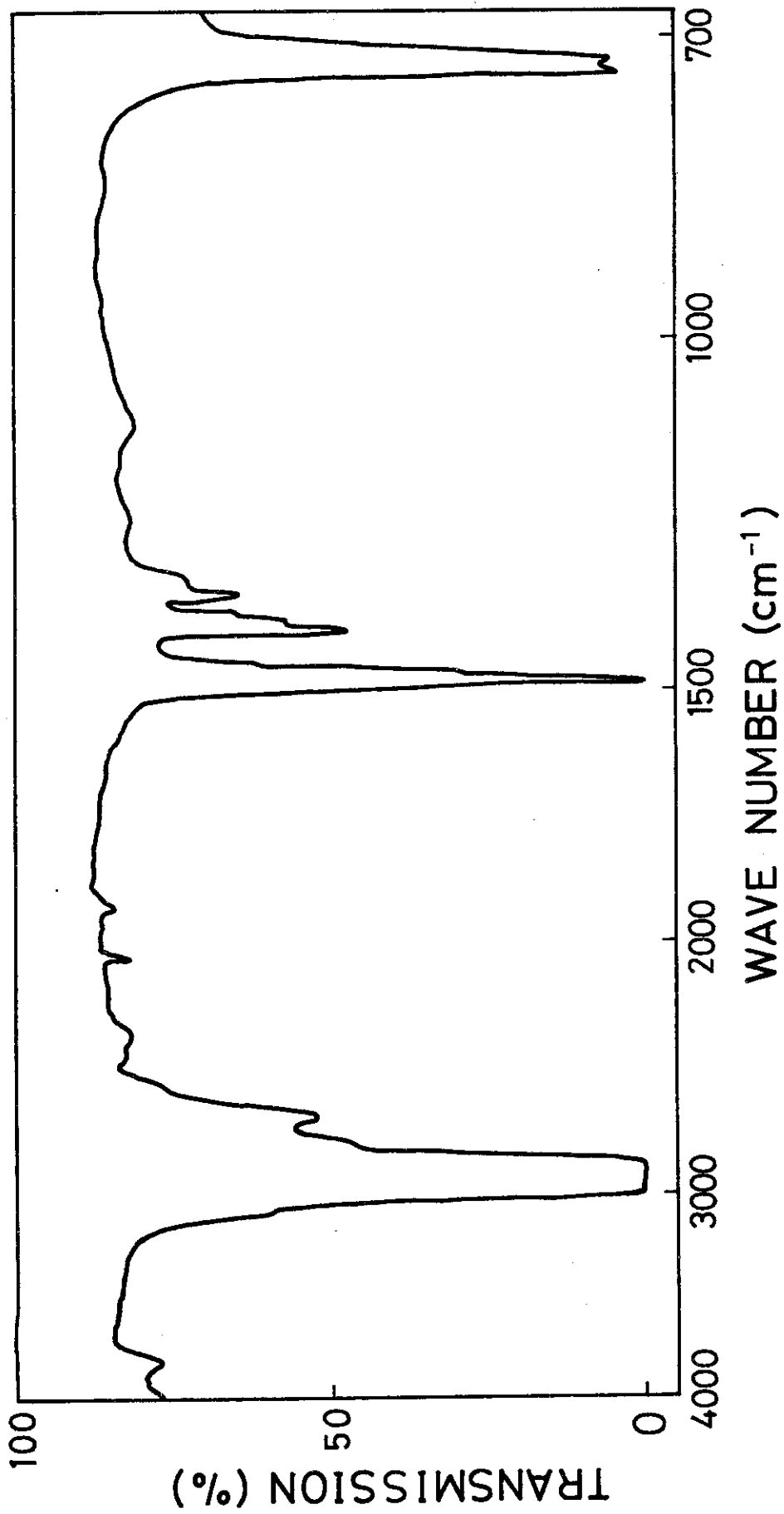


Fig. 2. IR spectra of polyethylene produced by radiation-induced polymerization in 2,2,4-trimethyl pentane