

JAERI-M

6805

ジプロパルギルマレート含有橋かけ剤による
スキー滑走面用ポリエチレンシートおよび難
燃電線の放射線橋かけ耐熱化に関する研究

1976年11月

萩原 幸・曾原 正善*・鍵谷 司**
荒木 邦夫・鍵谷 勤***

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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.

ジプロパルギルマレート含有橋かけ剤による
スキー滑走面用ポリエチレンシートおよび難
燃電線の放射線橋かけ耐熱化に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

萩原 幸・曾原正善・鍵谷 司**
荒木邦夫・鍵谷 勲***

(1976年11月5日受理)

ジプロパルギルマレート(DPM)を必須成分とする新規橋かけ促進剤を開発し、それによるスキー滑走面用ポリエチレンシートおよび難燃電線の放射線橋かけ耐熱化法を検討した。橋かけ促進剤については、その効果のはかに合成法、物理および化学的性質、鼠に対する急性毒性、ポリエチレンへの充てん法、橋かけ物からの溶出試験等を行った。スキー シート(HIZEX 5000H)の橋かけ処理については橋かけ促進剤による所要線量の低減効果、橋かけ物の耐熱変形性およびスキー板への接着性等を検討した。ゲル分率で3.0~4.0%の橋かけにより良好な耐熱性が付与されること、橋かけ促進剤としてDPMとヘキサメチレンジアクリレート(HMA)との混合物($\frac{DPM}{HMA} = \frac{1}{2}$ (重量比))を用いると所要線量は0.5Mrad~2.5Mradでよいこと、さらに接着性の改善がみられること等が明らかとなった。

一方、難燃電線の耐熱化では材料の耐老化性、耐熱変形性、電線の難燃性およびカットスルーエンテナ耐電圧性を中心に、それらと照射線量および橋かけ度の影響を検討した。その結果難燃樹脂被覆部分を2層に分け、内層の橋かけ度を高くし、外層のそれを低くする不均一な橋かけ処理を行うと、電線の耐熱性および難燃性が著しく改善されることが明らかとなった。また、カットスルーエンテナ耐電圧性の改善には、ジアリルフタレート(DAP)の添加が有効であることが見いだされた。

*) 岸本産業 K. K

**) 日本アイソトープ照射協同組合

***) 京都大学

JAERI - M 6805

Heat Resistance of Polyethylene Ski Sliding Sheet
and Cable in Radiation-Induced Crosslinking with a
Promoter Containing Dipropargyl Maleate

Miyuki HAGIWARA, Masayoshi SOHARA*, Tukasa KAGIYA**, Kunio ARAKI
and Tsutomu KAGIYA***

Division of Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

(Received November 5, 1976)

A new developed method of radiation-induced crosslinking with the promoter(crosslinker) containing dipropargyl maleate as essential was used in producing a polyethylene ski sliding sheet and a cable with improved heat resistance. Promoting effect of the crosslinker was first studied, and then physical and chemical properties of the crosslinker, its acute toxicity upon mice and its mixing with polyethylene were investigated. The radiation dose for its complete fixation was determined by measuring its elution from the specimen into hot water.

Heat resistance necessary for ski sliding sheets is obtainable in the crosslinking gel fraction of 30 - 40%, which is attained by 0.5 Mrad(under nitrogen) or 2.5 Mrad(in air) irradiation in the presence of the crosslinker. Sliding sheet obtained exhibits extreme adhesion to a metal. Flame resistance of the cable is largely influenced by crosslink distribution. Its incombustibility can be remarkably improved by means of the two layers; the inner one having a higher degree of crosslinking than the outer. Addition of diallyl phthalate in small quantity to the crosslinker further raises heat resistance of the cable.

* Kishimoto Trading Company

** Japan Radioisotope Irradiation Corporation

*** Kyoto University

目 次

緒 言	1
1. 橋かけ促進剤の合成法、性質および充てん成形方法	2
1. 1 充てん成形用橋かけ促進剤の有用性	2
1. 2 橋かけ促進剤の合成方法および性質	3
1. 2. 1 橋かけ促進剤の開発	3
1. 2. 2 橋かけ促進剤の合成および性質	3
1. 2. 3 D P M および橋かけポリエチレンシートの毒性試験	4
1. 3 橋かけ促進剤の充てん方法	4
2. スキー滑走面用ポリエチレンシートの橋かけ耐熱化	5
2. 1 実験方法	5
2. 1. 1 橋かけ促進剤入りポリエチレンシートの製造	5
2. 1. 2 放射線橋かけ処理	6
2. 1. 3 橋かけスキー・シートの物性試験	6
2. 2 実験結果	6
2. 2. 1 照射線量とゲル分率の関係	6
2. 2. 2 ゲル分率と破断点強度および伸び率の関係	6
2. 2. 3 ゲル分率と熱収縮および熱変形率の関係	7
2. 2. 4 橋かけポリエチレンシートの接着性	7
2. 3 放射線橋かけポリエチレンスキーシートの経済性	8
3. 難燃電線の橋かけ耐熱化*	10
3. 1 実験方法	10
3. 1. 1 橋かけ促進剤入難燃電線の製造	10
3. 1. 2 放射線橋かけ処理	11
3. 1. 3 橋かけ難燃電線の物性試験	11
3. 2 実験結果	12
3. 2. 1 照射線量とゲル分率の関係	12
3. 2. 2 機械的強度および耐老化性におよぼす放射線橋かけの影響	12
3. 2. 3 ゲル分率と加熱変形残率および熱収縮率の関係	14
3. 2. 4 難燃性におよぼす橋かけ処理の影響	14
3. 2. 5 カットスルー耐電圧性におよぼす橋かけ処理の影響	16
3. 3 放射線橋かけ耐熱化難燃電線の経済性	17
3. 3. 1 難燃化 P V C 被覆電線の放射線橋かけ原価	17
3. 3. 2 難燃化 P E 被覆電線の放射線橋かけ原価	17
結 言	18
発 表	19
引用文献	20

* 荒木は難燃電線の橋かけ耐熱化のみの共同研究者である。

緒 言

ポリエチレンは、今日最も大量に製造かつ消費されている合成高分子であり、良好なる加工性、耐薬品性、耐水性、電気絶縁性をもち、安価であるため一般日用雑貨品はもとより多くの工業部品に広範な用途を獲得している。熱可塑性樹脂の特性として、ポリエチレンは加熱により溶融し、良好な流動性をもつようになるため成形加工性に優れている。しかし、この性質は逆に使用時において熱に弱いという欠点をもつ原因ともなっており、工業部品などで耐熱性を必要とする場合には、その用途が大巾に制限されてしまうのである。

現在、ポリエチレンに耐熱性を付与する具体的な方法としては、橋かけ法が最も普及している。一般に有機高分子材料に放射線を照射すると、橋かけ反応および分解反応が起こるが、ポリエチレンは典型的な橋かけ型ポリマーで、橋かけが優先して起こる。橋かけによって直鎖状ポリエチレンは三次元網目状ポリマーとなり、熱硬化性樹脂と同様に加熱しても流動変形しないという性質が付与されるのである。そのほか、抗張力、耐油性、耐薬品性、耐ストレスクラッキング性等が一段と向上することが知られている。

後述のように、ポリエチレンの橋かけ処理法としては、いわゆる化学法と放射線法の二つが実用化されている。長短それぞれの特徴をもっているのであるが、特に放射線法の普及にとって最大の問題は、大線量を必要とするために、処理コストが割高になることである。高崎研究所は、この課題を解決するために各種ポリマーの放射線橋かけ反応に関する基礎的研究を実施してきた。その途上、各種ポリマーの橋かけ促進に対してエチニル型三重結合化合物の添加がきわめて有効であることを見いだすとともに¹⁾、高沸点三重結合化合物を促進用充てん剤とするポリエチレンの新規橋かけ法の開発に成功した。²⁾

この報告は、上述の基礎研究成果の企業化を促進する目的から、具体的な二、三のポリエチレン製品について行なった実用化研究の結果をまとめた技術報告である。ジプロパルギルマレートを必須成分とするアクリル系モノマーとの混合物を橋かけ促進剤とし、まず、比較的肉厚のシートに関するものとして、スキー滑走面用ポリエチレンシートについて検討した。つぎに、円筒状物で、防災部品として注目されつつあるポリエチレン絶縁-難燃化ポリ塩化ビニルシース電線および難燃化ポリエチレン被覆電線について検討した。

この報告では、橋かけ促進剤の合成法、物理的および化学的性質、毒性、ポリエチレンへの充てん法、橋かけ処理物の毒性等について述べる。つぎに、製品の性能における橋かけの影響を明らかにするとともに、経済性の評価についても述べる。

1 橋かけ促進剤の合成法、性質および充てん成形方法

1.1 充てん成形用橋かけ促進剤の有用性

前述のように熱に弱いというポリエチレンの欠点を改善する方法として、化学橋かけ法および放射線橋かけ法の二つが実用的に採用されている。化学法はラジカル開始剤（ジクミルパーオキサイド等）を混入し、成形加工と同時に加熱処理して橋かけさせる方法である。現在、過熱水蒸気を熱媒体とする長さ 60~100m の加硫炉により橋かけが行なわれている。成形加工温度よりも充分に高くする必要から、橋かけ温度は 160~200°C とかなり高い。熱容量の小さな細物電線、シート、パイプ等は加硫炉内での熱変形率が大きく、均一な寸法の製品が得られにくい。

これに対して、放射線橋かけ法では、橋かけを特別に高温で行なう必要はなく、室温近傍の低い温度においても効果的に実施し得る。このため、成形後の寸法変化はほとんど起こらない。しかし、放射線法によると処理コストが割高となる場合が多く、これが実用化上の障害となっていた。この原因は大線量照射によらなければ橋かけが十分に行なわれないことにあるので、少線量で十分な橋かけを行なわせるための橋かけ促進剤の開発研究が数多く行なわれてきた。これまでの方法を大別すると、気体状橋かけ促進剤の雰囲気中で放射線を照射する方法、液体または固体状の促進剤をあらかじめ混入せしめた成形品に対して照射する方法に分けることができる。

気体状促進剤としては、ブタジエン、アセチレン³⁾、亜酸化窒素⁴⁾、テトラフルオルエチレン⁵⁾あるいはこれらの混合物等がよく知られている。この場合、照射空間の空気をこれら反応性気体で置換する必要から、気密性のある特別の照射容器を使用しなければならず、能率を考慮に入れたときの作業性が悪いという欠点がある。また、肉厚の製品に対しては橋かけ剤が中心部に拡散しにくい、電子線などの透過性の小さい放射線の場合には容器の遮へい効果による損失、安全性の確保など、いくつかの解決すべき照射技術上の問題が残されている。一方、橋かけ促進剤をあらかじめ混入して成形物とする方法においては、古くはジビニルベンゼン、ジメチレンジメタクリレート、トリアリルトリメリテート等で代表される多官能の重合性单量体を促進剤とする方法が知られている⁶⁾。この方法によれば、雰囲気を反応性気体に置換する必要がないばかりか、肉厚の対象物に対する問題も放射線の透過性を考慮することで解決することができる。しかし、促進剤の充てん工程が増えること、また促進剤は製品につねに含有されることになるから、その毒性などにも十分な配慮が必要となる。

以上、気体促進剤による場合と充てん用促進剤による場合についてそれぞれの特徴を述べたが、特に、照射時に特別の気密容器を必要としないということは、現に普及している電子線加速器や ⁶⁰Co-γ 線の照射装置を用いる場合に作業性、安全性の上から充てん用促進剤によるほうが有利な方法と言える。しかし、前述のような従来の充てん用促進剤では十分な効果を得るには大量の添加が必要であり、この場合、ポリエチレンの優れた電気的性質等の低下が避けられない。少量の添加でも優れた効果を有する充てん用橋かけ促進剤の開発が望まれる理由はここにある。

1.2 橋かけ促進剤の合成方法および性質

1.2.1 橋かけ促進剤の開発

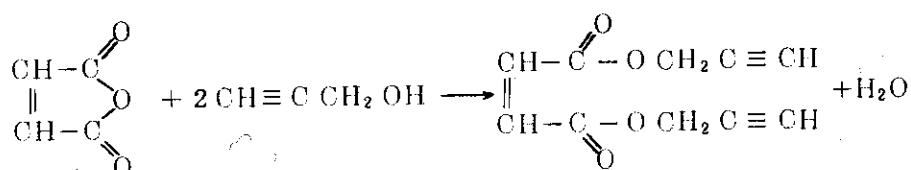
これまで高崎研究所では、エチレンの気相放射線重合反応に関する研究で、副成する微量のアセチレンのために生成ポリエチレンの放射線橋かけ反応が重合と並行して起こること^{1,7)}また、各種ビニル化合物の共重合反応に関する研究の途上、メタクリル酸メチルが微量のエチニル型三重結合化合物の存在により橋かけ重合体を与えること等を見いだし⁸⁾、各種三重結合型化合物の橋かけ促進作用に関する詳細な研究を行なってきた。その結果、エチニル型三重結合化合物が、他の多くのアクリル系单量体の橋かけ重合反応、および各種ビニル重合体の橋かけ反応に対して有効な橋かけ促進作用をもつことを見いだした。さらに、このエチニル型三重結合化合物とアクリル系单量体を混合して用いると、ポリエチレンの橋かけ反応が著しく促進されること等がわかった。

この研究においては、これらの基礎的な知見のもとに、合成法、物性、毒性、充てん作業性、橋かけ促進効果および経済性等を総合的に検討して、エチニル型三重結合化合物としてジプロパルギルマレート(DPM)を選び、これをアクリル系单量体としてヘキサメチレンジアクリレート(HMA)からなる混合型の橋かけ促進剤を開発し、著しい促進効果を持つことを見出したので報告する。このうち、HMAは僅かではあるが、すでに一般に市販されているものである。一方、DPMはこの研究の成功によりはじめて工業規模の生産が行なわれるものである。以下、これらの合成法、物性(含毒性)、充てん作業性について述べる。なお、橋かけ促進効果および経済性については別章において、各開発対象物の項において述べることにする。

1.2.2 橋かけ促進剤の合成および性質

1) DPMの合成および性質

無水マレイン酸に化学量論量よりも約10モル%過剰のプロパルギルアルコールをベンゼンに溶解し、少量のトルエンスルホン酸を触媒としてベンゼンの沸とう温度にてエステル化した。



反応後、水洗し、塩化カルシウムにて脱水後ベンゼンを留去し、減圧蒸留(110~115°C/1.8 mmHg)により精製した。なお、工業規模での合成は、現在、和光純薬工業(株)にて実施されている。

その性状は無色の結晶、融点40°Cである。なお自然重合性はないが常圧では220~240°Cにて沸とうと同時に分解する。このため取扱温度は200°C以下とする必要がある。発火温度450°C。

2) HMA

新中村化学(株)製、NK ESTER A-HD(HMA 99.9%以上)をそのまま用いた。なお、このものには重合禁止剤としてハイドロキノンが約50ppm含まれている。

その性状は無色の粘稠な液体(25°Cにて8cps)、融点8°C、沸点120°C/1mmHgである。

1.2.3 DPM および橋かけポリエチレンシートの毒性試験

1) DPMの急性毒性

体重18~20gの健康なdd系雄性マウス20匹を1群として、致死投与量LD₅₀を求めたところ、285mg/kgであった。マウスの中毐症状はLD₅₀の2倍量を投与すると投与後6~7時間から死亡し始め、24時間以内に大部分が死亡する。ほとんどが静かに死亡する。症状には見るべきものがなく活動性が低下し、抑制を主徴としている。致死の原因は明らかでないが、広範囲の中中枢抑制に基づくものと想像される。以上の測定および観察は、東京理科大学、久保田和彦教授によるものである。

2) 橋かけポリエチレンシートの溶出試験

厚生省告示、第434号(昭和41年10月4日)、合成樹脂製器具または容器包装の試験法に基づいて、DPMおよびHMAからなる促進剤を用いて放射線橋かけさせたポリエチレンシートの安全性を検討した。上記の告示には、フェノール、ホルムアルデヒド、重金属、蒸発残留物、過マンガン酸カリウム消費量の5項目についての試験法および規制値が定められているが、本研究では、最も問題となる恐れのある未反応橋かけ促進剤の溶出の有無を確かめるため、主として過マンガン酸カリウム消費量について検討した。

i) 試料

市販のポリエチレン(HIZEX × 5000H)100重量部にDPM1重量部、HMA2重量部、充てん促進剤として塩素化ポリエチレン-メタクリル酸メチルグラフト物(MMA-CPE、後述)2部を混入して厚さ0.5mmのシートに成形した。比較のため、橋かけ促進剤なしのシートをも作成し、試料とした。放射線は⁶⁰Co-γ線を用いた。

ii) 溶出試験

試料表面積1cm²あたり2.0mlの割合の精製水に上記試料を浸漬し、60~70°Cで30分間溶出物を抽出した。

iii) 試験結果

過マンガン酸カリウム消費量は表1のとおりであった。なお、過マンガン酸カリウム消費量は式(1)により算出した。式中、aは抽出試験液が消費した0.01KMnO₄水溶液の量(ml)であり、bは空試験での消費量である。なお、安全規格は10ppm以下とされている。

$$\text{KMnO}_4 \text{消費量 (ppm)} = \frac{(a - b)f \times 1000}{100} \times 0.316 \quad (1)$$

f : KMnO₄のファクター

表に示された試験結果から、放射線処理により促進剤の溶出量は急激に減少し、5Mrad以上の照射を行なえばほとんど無視し得る程度にまで低下することがわかる。

1.3 橋かけ促進剤の充てん方法

充てん成形用橋かけ促進剤を用いるうえで考慮すべきもう一つの課題は、ポリエチレンに対して促進剤を混入するときの連続化である。混練は主に溶融押出機などによって実施されるが、ポリエチレンに対する促進剤の溶解度が小さいために未溶解物が押出機のスクリュー表面を覆

う結果、溶融ポリエチレンがスリップして混入操作を連続的に実施し得ない状態となる。本研究では、橋かけ促進剤とポリエチレンの双方に相溶性のある重合体を添加することを考案し、メタクリル酸メチルをグラフトさせた塩素化ポリエチレン(MMA-CPE)を充てん促進剤とする方法を開発した(日特願 昭48-83627)。なお、この充てん促進用グラフト物は、現在、大阪曹達(株)において製造されている。

ところで、押出機により充てん作業を行なう場合、溶融粘度を低くして生産性を向上させる目的から、ポリエチレンは通常150~200℃に加熱される。この条件下では、押出機のベント部分およびダイス出口において橋かけ促進剤の蒸気発生が避けられない。作業環境の保全と安全性の面からこれを除去、回収することが望ましい。写真1~3は実用押出機に蒸気除去のためのドラフト装置を設置した状態を示したものである。写真1はダイス出口の、写真2はベント部分の様子を示したものである。集収された汚染空気は写真3の洗浄装置で清浄化され後、外気に放出される。

2 スキー滑走面用ポリエチレンシートの橋かけ耐熱化

スキー板は木材、金属、ガラス繊維強化プラスチック(FRP)および合成樹脂などの材料を積層して接着一体化することにより製造されている。従来、各材料は一つ一つ(工程ごとに)積層されるという複雑な工程がとられているが、最近は、年間の製産台数が100万台を超えるという状況になって、各材料を一度の操作で接着させるという同時一体成形法が開発され、製造の合理化が図られようとしている。^{*}この方法では接着剤の硬化を促進する目的から、5~10 kg/cm²の加圧下で130~135℃に加熱した条件で処理される。

一方、滑走性能を向上させるため、最近のスキー板の滑走面材としては多くの場合ポリエチレンシートが使用されている。このため、高温において同時一体成形法を採用しようとするには、これに必要な圧力、温度条件下で処理しても流動変形を起こさない耐熱性のよいポリエチレンシートの開発が要請されるようになった。これまでにも、放射線橋かけにより耐熱性を付与しようと試みられてきたが、10~20 Mradの大線量を必要とするためにコスト高となること、混入している着色用顔料によっては材料劣化が著しく、放射線照射後シートに割れが生じるなど品質の面でも実用化上大きな障害があった。ここでは、所要線量の低減と劣化のない強じんなシートを得ることを中心に接着作業性のよいポリエチレンシートの開発研究を行なった。

2.1 実験方法

2.1.1 橋かけ促進剤入ポリエチレンシートの製造

下記の(A)~(C)の配合のポリエチレンペレットを100mmの押出成形機により混練し、コンパウンドを得た。

(A) DPM 0.5重量%, HMA 1.0重量%

(B) DPM 1.0重量%

* この方法を同時一体成形法と呼ぶ。

う結果、溶融ポリエチレンがスリップして混入操作を連続的に実施し得ない状態となる。本研究では、橋かけ促進剤とポリエチレンの双方に相溶性のある重合体を添加することを考案し、メタクリル酸メチルをグラフトさせた塩素化ポリエチレン(MMA-CPE)を充てん促進剤とする方法を開発した(日特願 昭48-83627)。なお、この充てん促進用グラフト物は、現在、大阪曹達(株)において製造されている。

ところで、押出機により充てん作業を行なう場合、溶融粘度を低くして生産性を向上させる目的から、ポリエチレンは通常150~200°Cに加熱される。この条件下では、押出機のベント部分およびダイス出口において橋かけ促進剤の蒸気発生が避けられない。作業環境の保全と安全性の面からこれを除去、回収することが望ましい。写真1~3は実用押出機に蒸気除去のためのドラフト装置を設置した状態を示したものである。写真1はダイス出口の、写真2はベント部分の様子を示したものである。集収された汚染空気は写真3の洗浄装置で清浄化された後、外気に放出される。

2 スキー滑走面用ポリエチレンシートの橋かけ耐熱化

スキー板は木材、金属、ガラス繊維強化プラスチック(FRP)および合成樹脂などの材料を積層して接着一体化することにより製造されている。従来、各材料は一つ一つ(工程ごとに)積層されるという複雑な工程がとられているが、最近は、年間の製産台数が100万台を超えるという状況になって、各材料を一度の操作で接着させるという同時一体成形法が開発され、製造の合理化が図られようとしている。^{*}この方法では接着剤の硬化を促進する目的から、5~10 kg/cm²の加圧下で130~135°Cに加熱した条件で処理される。

一方、滑走性能を向上させるため、最近のスキー板の滑走面材としては多くの場合ポリエチレンシートが使用されている。このため、高温において同時一体成形法を採用しようとするには、これに必要な圧力、温度条件下で処理しても流動変形を起こさない耐熱性のよいポリエチレンシートの開発が要請されるようになった。これまでにも、放射線橋かけにより耐熱性を付与しようと試みられてきたが、10~20 Mradの大線量を必要とするためにコスト高となること、混入している着色用顔料によっては材料劣化が著しく、放射線照射後シートに割れが生じるなど品質の面でも実用化上大きな障害があった。ここでは、所要線量の低減と劣化のない強じんなシートを得ることを中心に接着作業性のよいポリエチレンシートの開発研究を行なった。

2.1 実験方法

2.1.1 橋かけ促進剤入ポリエチレンシートの製造

下記の(A)~(C)の配合のポリエチレンペレットを100mmの押出成形機により混練し、コンパウンドを得た。

(A) DPM 0.5重量%, HMA 1.0重量%

(B) DPM 1.0重量%

* この方法を同時一体成形法と呼ぶ。

(O) 橋かけ促進剤無添加

つぎに、90 mm T ダイ成形機にて厚さ 1.2 mm, 巾 92 mm, 長さ 200 mm のシートに成形した。なお、ここで使用したポリエチレンは三井石油化学(株)製 Hizex 5000H である。

2.1.2 放射線橋かけ処理

空気または窒素雰囲気中、室温にて $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線を 0.5~10 Mrad 照射した。窒素雰囲気下での照射はステンレス製容器を用い、内部の空気を窒素で置換した後、気密下で照射した。また、電子線照射法の検討では、コッククロフトワルトン型加速器による加速電圧 2.0 MeV、電流 2.0 mA の電子線を用いた。橋かけ量の尺度として、下式によるゲル分率を用いた。すなわち、精秤した試料(約 0.1 g)を 100 メッシュのステンレススチール製金網につつみ、沸とうキシレンに 20 時間浸漬して可溶部を抽出した後、キシレンをメタノールで置換して乾燥後の試料重量を精秤した。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{抽出後試料重量}}{\text{抽出前試料重量}} \times 100$$

2.1.3 橋かけスキーシートの物性試験

破断強度および伸び率はシートを JIS 規格 3 号ダンベルで打ち抜いた試料を使用、オートグラフ(島津製作所製 IS-2000)により、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、引張り速度 200 mm/min で測定した。加熱変形率は温度 135°C 、圧力 10 kg/cm^2 の加圧下に 30 分間放置し、長さ方向の変化量をもとの試料長さに対する百分率で求めた。熱収縮率は温度 135°C の恒温槽に無負荷の状態で 60 分間放置し、長さ方向の収縮量をもとの試料長さに対する百分率で示した。接着強度試験では、巾 70 cm のシートをニトリルゴム系接着剤によりジュラルミン板に固着させた後、シートを巾 1 in. に切って直角方向に立てて引張り、破壊強度を求めた。

2.2 実験結果

2.2.1 照射線量とゲル分率の関係

線量とゲル分率の関係を図 1 に示した。この図の(a)は γ 線を照射したときの結果で、実線は窒素中照射、破線は空気中照射の場合を示したものである。いずれの場合も橋かけ促進剤の添加により橋かけが著しく加速されていることがわかる。また、一定線量の照射で生成するゲル分率は、空気中よりも窒素中照射の方が高い。この傾向は低線量域で著しく、空気中の酸素による橋かけ阻害効果が原因していると考えられる。

図の(b)は電子線照射の結果を示したもので、空気中照射にもかかわらず、 γ 線の窒素中照射に近い結果が得られた。 γ 線照射の場合とことなり、特別の照射容器および雰囲気の置換を必要としないことは、充てん成形用橋かけ促進剤を用いるうえできわめて有利な方法といえる。

後述する熱変形試験の結果からスキーシートへの耐熱性付与にはゲル分率で 3.0~4.0 % 程度の橋かけが必要であるが、このための放射線量は橋かけ促進剤の使用により未使用の場合の $1/5 \sim 1/15$ 程度にまで低減させ得ることがわかる。

2.2.2 ゲル分率と破断点強度および伸び率の関係

ポリエチレンシートの引張り強度および伸び率は橋かけにより大きく変化する。図 2 の(a)は破断点強度とゲル分率の関係を示したものである。ゲルの生成とともに強度は著しく増大する。

また、図の結果は、同一ゲル分率のものについて比較すると橋かけ促進剤を使用すると強度はやや小さくなることを示している。しかし、破断強度の絶対値は原料シート（橋かけ剤未使用、未橋かけ）のそれよりも大きく、実際には強化されており、実用には十分な強度である。

図の(b)は、破断点における伸び率とゲル分率の関係を示したものである。ゲルの生成とともに伸び率は低下する。この傾向は橋かけ促進剤を用いない場合に特に著しく、僅かな橋かけにより伸び率は急激に減少する。この伸び率の低下が、クラックの発生、割れの原因となっているのである。これに対して、橋かけ促進剤を加えたものの伸び率は比較的よく保持されており、40%程度のゲルを生成させても原料シートのそれと同等あるいはそれよりもよい伸び率を示している。特に、DPMとHMAの混合物を橋かけ促進剤とした場合は、強度の増大が大きく、かつ伸び率の保持がよいことから、強じんなシートが得られることがわかる。

2.2.3 ゲル分率と熱収縮率および熱変形率の関係

前述のように、スキー・シートの耐熱性は接着加工時の温度および圧力下での変形を必要以上に大きくしないために要求される。シートはスキー板裏面の金属枠（通称エッヂ）よりもやや小さめに、またその窪みよりもやや厚めにできている。このため、変形が大きすぎるとポリエチレンはエッヂの外に流出してしまう。また、全く変形しない場合には、エッヂとシートの間にみぞが残ってしまう。このため、10～15%程度の若干の流動変形はむしろ好ましく、必要とされている。

図3はゲル分率と熱変形率の関係を示したものである。橋かけ剤の有無、照射雰囲気、放射線の種類に関係なく、熱変形率はゲル分率によって一義的に決まることがわかる。これから、熱変形率を10～15%の範囲とするには、ゲル分率を30～40%程度としなければならないことがわかる。図1の結果を参考すると、これに要する放射線量は橋かけ促進剤を用いた場合、 γ 線空气中照射で2.5 Mrad、さらに窒素中照射あるいは電子線照射の場合には0.5 Mradにまで低減させ得ることがわかる。

ところで、スキー・シートはその成形工程では延伸力が加わった状態で冷却槽を通り、巻き取られる。このため、加圧せずに加熱すると内部応力の解放とともに収縮する。橋かけはこの収縮を防止する効果をもつて、この効果を測ることにより耐熱性を評価することができる。

図4は、熱収縮率とゲル分率の関係を示したものである。熱変形率の場合と同様に、熱収縮率は橋かけ剤の有無、照射雰囲気、放射線の種類に関係なくゲル分率によって一義的に決まることがわかる。未橋かけ物は80%近い収縮を起こすが、30～40%のゲル分率を与えると15～10%程度にまで減少することがわかる。

2.2.4 橋かけポリエチレンシートの接着性

ポリエチレンは分子中に極性基をもたないために、他のものとの接着性は一般に悪い。このため、通常接着面に対し、空气中放電（コロナ）処理もしくは硫酸酸性クロム酸カリウムによる表面処理が行なわれている。橋かけ促進剤であるDPMやHMAは極性の比較的大きなエステル基を有しているため、これらを含有する橋かけポリエチレンは良好な接着性をもつものと期待される。表2は各種橋かけポリエチレンについて行なった接着試験の結果を整理したものである。DPMを単独に添加して窒素中で照射した試料では接着性の向上が見られないのに対

して、HMAを共存させたもの（配合(A)）は充分な強度を示すようになる。空気中照射物はいずれの場合も良好な接着性を示し、放射線による表面酸化が大きく寄与しているものと考えられる。

2.3 放射線橋かけポリエチレンスキーートの経済性

現在、 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線の照射が工業的に実施されているものとしては、医療器具、衛生用品などの滅菌を目的とするもの、馬鈴薯の発芽抑制を目的とするもの等がある。前者は1～2.5 Mrad、後者は7.5～15 Kradであり、各々の目的にあった専用の照射施設が建設されている。一方、ポリエチレン等のプラスチック製品の照射を専門とする設備は現時点においては、処理量がまとまりにくい初期においては、上記の設備を利用してスキーートの照射を実施することになる。ところでその利用方法であるが、馬鈴薯用の設備では通常使用線量が最大15 Kradであり、スキーートの橋かけに必要な線量の百分の1以下というきわめて少ないものである。このため、同一コンベヤ速度での処理ができないための煩わしさが生ずる。また、収穫期には馬鈴薯以外の照射は不可能となるであろうから、この施設の使用は適切なものとはいえない。これに対して、滅菌のための所要線量はスキーートのそれに近く、季節的要因も少ないと考えられるので現在では最も使い易い施設といえる。シートの処理形態、単位の処理量等を考慮すると必ずしも合理的なものではないが、ここでは滅菌用の照射施設を用いた場合の原価計算を行なってみた。

ディスポーザブル注射針等の滅菌処理は所定の大きさ（例えば、300(巾)×400(長)×400(高)mm）の照射箱によって行なわれているが、この箱には約200mのスキーートを入れることができる。このときの商業照射料金をもとにシート1m当たりの照射費を求める表3のようになる。窒素中照射の場合には、空気を窒素に置換する費用として一箱当たり2,000円が加算されている。

橋かけ促進剤の量産価格は、DPMが8,000円/kg、HMAは2,300円/kg、また、ポリエチレン(HIZEX 5000H)は210円/kgである。これらをもとに橋かけ剤充てんポリエチレンコンパウンド(配合A)の価格を求める表4のような積算根拠により388円/kgとなる。

つぎの表5は、スキーートの樹脂量100g/m、シート成形費50円/mを考慮して求めた耐熱化スキーートの価格である。橋かけ促進剤を用いない場合は、材料の脆化が起こるために実際には充分な強度の製品が得られない。ここでは、橋かけによる熱変形性能の向上にのみ注目した場合の価格を試算した。橋かけ促進剤の使用によって、これを用いない場合よりも約2～3割の価格低下を期待し得ることがわかる。

以上は $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線を用いた場合であるが、電子線照射について検討した結果を表6に示した。試算の基礎とした照射条件は、長さ500mのシートを連続的に処理するものとし、スキャニング巾600mm、6枚のシートを並列に処理するものとした。また、リードシート(照射入口から出口までの長さで、最後の部分は均一な照射線量が得られないために製品となし得ない部分)を40～50mとし、この部分(製品の約1割)の無駄を含めて照射費用とした。価格そのものは $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線を用いた場合とほぼ同じ値となるが、橋かけ促進剤の有無による差がみられ

ないところに特徴がある。橋かけ剤の使用による樹脂価格の上昇が、線量の低減による照射費用の低下を相殺しているためである。しかし、品質面での優位性を考慮すると、橋かけ促進剤の使用は不可欠のものといえよう。

ところで、橋かけ処理されていない市販のシート価格は、樹脂価格 21円/m、シート成形費 50円/m の和として 71円/m と求められる。これと比較すると耐熱シートは価格が約 30% 上昇することになる。しかし、現在のような数段階に分かれた接着作業、特に熱変形の問題から低温で行なうこととを余儀なくされているポリエチレンシートの接着には長時間をするという欠点がある。耐熱シートの使用により接着工程の一体化が可能となり生産性が著しく向上することを考えれば 30%，価格にして約 120 円（スキー 1 台当たりシート約 4 m が必要）程度の価格上昇は、スキー製造の合理化により充分に吸収できる範囲のものであると考えられる。同時一体成形法の普及が耐熱シートの需要増大に不可欠であるが、今後に期待するところは大きい。

3 難燃電線の橋かけ耐熱化

優れた電気絶縁特性をもつことから、今日、ポリエチレンは電線の絶縁用被覆材として広く一般に利用されている。また、電子線照射により橋かけして耐熱性を向上させたものも、細い配線用電線などを中心に実用化されている。しかし、ポリエチレンが可燃性樹脂であるために、火災時に着火した電線が延焼の原因となるばかりでなく、絶縁破壊が発生したときには、しばしば火災の発生源となる危険性を有しているのである。防災上の観点からその難燃化が要請されるようになり、だいに一般化しつつある。

現在、ポリエチレン被覆電線の難燃化方法としては、難燃性を向上させた難燃化ポリ塩化ビニル(PVC)でポリエチレン絶縁層を覆う方法、あらかじめ難燃剤を加えて難燃化処理したポリエチレン(難燃化ポリエチレン)を導体に被覆する方法がある。前者は内部に純粋なポリエチレンを使用しているために優れた電気絶縁性を有している。しかし、外側の難燃化PVCが耐薬品性に劣るため耐トラッキング性に難があり、また、電線が太くなることをまぬがれない。一方、難燃化ポリエチレンを被覆した場合は、ポリエチレンそのものよりも電気絶縁性は低下するが、優れた耐トラッキング性をもつものが得られる。用途はそれぞれの特徴と使用条件により分けられているが、いずれも弱電製品および工業用機器の高電圧部に接続する内部配線用として使用されている。そして、このような高電圧配線においては、負荷時に発熱をともなうことが多く、耐熱性の向上が強く要求されているのである。

ポリエチレンや塩化ビニルの難燃化樹脂には、後述のように多量の難燃化剤が添加されている。難燃化剤のなかには室温で液体の低分子量の化合物(主として有機ハロゲン化物)が含まれており、それらは可塑剤的性質も併有している。このため、得られる難燃化樹脂の熱軟化温度は、一般に著しく低いものとなる(常用60°C)。この低い耐熱性を向上させる方法として、従来からも放射線による橋かけ処理が試みられてきたのであるが、難燃剤の橋かけ阻害効果が大きいために規格に合う耐熱性(常用80~105°C)を付与するには大量の放射線照射が必要とされていた。さらに、この大線量処理は樹脂の劣化をまねくばかりでなく、難燃性の低下という問題をも派生していたのである。

ここでは、上述の二種類の難燃電線を対象にそれらの耐熱化条件を明らかにするために、所要線量低減のための橋かけ促進剤の添加効果、材料の機械強度における線量の影響、さらには難燃性および耐熱性における線量の影響、さらには難燃性および耐熱性における橋かけ度の影響について検討した。

3.1 実験方法

3.1.1 橋かけ促進剤入難燃電線の製造

難燃化PVC被覆電線：PVC樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフトさせた内部可塑化樹脂を用いた。これに難燃化剤、安定剤等を表7の割合で添加し混練した。次に、橋かけ促進剤を下記の(A)~(C)の割合で添加し、難燃化PVCコンパウンドとした。

橋かけ促進剤の配合：

DPMとHMAを1:2の重量比で混合したものを用いた。添加量はつきの通りである。

(A) 3.0重量% (B) 0.5重量% (C) 0

電線は、まず、ジクミルパーオキサイド(DCP)を混入した低密度ポリエチレン(MI=0.2)を外径2.1mm ϕ (導体銅, 0.8mm ϕ)に被覆し、カテナリー型加硫炉により橋かけした。なお、ポリエチレンのゲル分率は75%である。得られた橋かけポリエチレン電線の外側に上記の難燃化PVCコンパウンドを被覆し、外径3.3±0.1mm ϕ の電線とした。

難燃化ポリエチレン(P E)被覆電線：低密度ポリエチレンおよび塩素化ポリエチレンに難燃化剤、安定剤、充てん剤を表8に示す配合により混合した。つぎに、橋かけ促進剤およびジアリルフタレート(DAP, 耐熱増強剤(後述))を下記の(A)～(D)の割合(重量%)で添加し、混練して難燃化P Eコンパウンドとした。

	DPM	HMA	DAP
(A)	1.0	2.0	2.0
(B)	1.0	0.0	0.0
(C)	1.0	0.0	1.00
(D)	0	0	0

電線は、導体銅(0.8mm ϕ)に対して難燃化P Eコンパウンドを直接被覆し、外径4.0mm ϕ のものとした。

3.1.2 放射線橋かけ処理

^{60}Co -γ線による橋かけは、スキーートの場合と同様の方法により、空気中および窒素雰囲気中にて処理した。電子線照射法の検討では、コッククロフト・フルトン型および変圧器型加速器を用い、加速電圧0.27～2.0MeVの電子線を照射した。橋かけ量の尺度としてはゲル分率を求めた。難燃化PVCの抽出溶媒には沸とうテトラヒドロフランを用い、抽出時間は5時間とした。難燃化P Eについてはスキーートの場合と同様の方法で測定した。

3.1.3 橋かけ難燃電線の物性試験

機械的強度、老化試験、加熱変形試験および熱収縮率の詳細な測定条件は、材料の種類、目的とする耐熱規格にしたがって個々に定められている。表9はそれらを一括して示したものであり、各材料は各試験において規格値以上の性能をもつことが要求されている。以下、各試験の一般的測定操作について述べる。

1) 機械的強度：電線試験体から導体銅を取り除いた難燃化PVCおよび難燃化P E部分について、温度23±3°C、引張り速度500mm/minで測定した。

2) 老化試験：ギヤ式老化試験機により促進老化させたのち、破断点強度および伸び率を測定し、次式により各値の残存率を求めた。

$$\text{老化後残存率} = \frac{\text{老化後の強度又は伸び率}}{\text{老化前の強度又は伸び率}} \times 100$$

3) 加熱変形試験：加熱状態の電線に所定の荷重を所定時間負荷し、電線径の変化割合を次式により求めた。

$$\text{加熱変形残率} = 100 - \frac{\text{試験後電線の径}}{\text{試験前電線の径}} \times 100$$

4) 熱収縮量：長さ 10 in の電線を加熱状態に 18 時間放置した後の収縮長さを求めた。

つきのカットスルーエン電圧試験と難燃性試験の方法および規格はすべての試料に共通するものである。

5) カットスルーエン電圧試験：2 本の円柱状金属導体（直径 1/32 in）を 0.5/4 in の間隔で平行に並べ、この導体をまたぐように試料電線を渡してその両端に各 1 lb の重りを吊した。つきに目的とする耐熱規格値と同一の温度に加熱し、金属導体と電線導体との間に規格電圧の 1.5 倍の直流電圧を印加して絶縁破壊の有無を調べた。7 時間以上の課電で絶縁破壊を起こさないことが要求されている。

6) 難燃性試験：UL 規格 Subject 758, FR-1 の規定にしたがつた。電線および炎の寸法、それらの配置は図 5 に示した通りである。即ち、外炎長 5 in、内炎長 3/2 in のガスバーナ（内径 3/8 in）からの炎を、垂直に固定した電線試験体に 45° の角度をもって当てる。このとき電線には内炎の先端が接触するようとする。接触時間は 15 sec 間、各 15 sec 間隔で合計 5 回繰返し、炎を取り去った後の燃焼持続時間を各回ごとに測定する。なお、燃焼持続時間が 15 sec を越える場合は、燃焼炎が消えるのを待つてつきの炎を当てるようとする。規格では、各回いずれも燃焼持続時間が 60 sec を越えないことが要求されている。この研究では、測定誤差、製品の不均一性を考慮して 40 sec 以内に消炎することを実用規格とした。

3.2 実験結果

3.2.1 照射線量とゲル分率の関係

図 6 は難燃化ポリエチレンの場合の線量とゲル分率の関係を示したものである。橋かけ剤無添加の場合には約 3 Mrad 近い誘導期が存在するのに対して、橋かけ促進剤をえたものはこれに相当する線量すでに 6.0~8.0% 近いゲル分率をもつようになり、橋かけが著しく促進されていることがわかる。後述のように、充分な耐熱性を付与するには 7.0% 以上のゲル分率が必要であり、図から橋かけ剤が無い場合には 12 Mrad 以上の照射を要することがわかる。これに対して、例えば 3.0 wt% の促進剤をえたものは 1 Mrad の照射で良く、線量低減効果はきわめて良いことがわかる。一般に、PVC を含む重合体は放射線照射により脱塩酸反応を起こして不飽和化し易く、耐老化性を著しく悪くするが、この線量低減効果はそのような放射線劣化を防止するにもきわめて有効に作用する（詳細、後述）。

つきの図 7 は難燃化 PE についての結果を示したものである。難燃化 PE は促進剤を用いない場合でも比較的良好な橋かけ性を示す。しかし、ゲル分率をこの樹脂の耐熱化に必要な 85% 以上とするには 20 Mrad 近い照射が必要とされており、促進剤による 5~10 Mrad への低減効果はこの場合も副反応による劣化を防止するうえできわめて重要な意味をもつことになる。

3.2.2 機械的強度および耐老化性におよぼす放射線橋かけの影響

図 8 は難燃化 PVC の破断点強度および伸び率におよぼす橋かけの影響をゲル分率との関係で示したものである。図の(a)から明らかなように、強度は、橋かけ剤を添加した場合無添加のものより 5~10% 近く小さい値を与えるが、いずれの場合もゲル分率の増加とともに連続的に増大し、80% 近傍の橋かけ処理で未橋かけのものの約 1.5 倍程度にまで増大する。図の(b)は伸び率とゲル分率の関係を示したもので、スキー・シートの場合と同様に伸び率は橋かけによ

り低下するが、橋かけ促進剤はその低下を若干ながら抑制する効果をもつことがわかる。これは、橋かけ促進剤が可塑剤としての作用をも併有しているためと考えられる。以上の結果から、ゲル分率を 80% 以下とすれば、強度および伸び率はともに難燃化 PVC の規格に合格し得ることがわかる。

図 9 の(a)および(b)は、難燃化 PE についてそれぞれゲル分率と強度および伸び率との関係を示したものである。この場合は単独の DPM を橋かけ促進剤としているが、強度の増大傾向は DPM 無添加のものとほとんど変らない。ポリエチレンは難燃化処理によってその強度を著しく低下させてしまう。このため、このような方法で規格値以上の強度をもたせるにはゲル分率を 85% 以上としなければならない。若干の余裕をみて、強度を 2,000 psi とすると約 95% のゲル分率が必要となる。さらにこの場合には、図の(b)から明らかなように伸び率は 200% 近くにまで低下してしまい、きわめて可撓性のない材料となってしまう。この欠点を解決する目的から、この研究では DAP の添加効果を検討した。図の○印は DPM と DAP の共存効果を示したもので、この方法によるとゲル分率 80% で強度は 2,000 psi を越え、かつ 500% 程度の伸び率を保持する強じんな材料が得られることがわかる。特に、図の(b)から明らかなように、DAP の添加は伸び率とゲル分率の関係にほとんど影響しないという特徴のあることがわかる。

前述のように DPM との共存下では、DAP のゲル生成効果は無視し得る程度に小さく、ポリマー分子間の橋かけはもっぱら DPM によっていると考えられる。つまり、伸び率が DAP によってほとんど影響されないのは、ポリマーの橋かけ間分子量が DAP によってほとんど変化していないことによると考えられる。一方、DAP による材料強度の増大については、その詳細な機構は必ずしも明らかでない。しかし、重合して橋かけ密度の高い橋かけ重合体を生成するという DAP の性質を考慮すると、DPM との共重合を起こすことにより、橋かけ鎖の橋かけ密度を増大させ、その強度を増大させているものと思われる。

老化後の強度および伸び率の変化は、ゲル分率よりも橋かけに要した線量に大きく依存し、後述のように特に伸び率に対して著しい影響をおよぼす。まず、強度に対する影響を整理してみると、図 10 のようになる。難燃化 PVC、難燃化 PE とともに老化後の強度の保持率は照射線量により若干変化し、線量の増大とともに低下する傾向を示す。しかし、その低下の程度はきわめて小さく、20 Mrad 程度照射しても規格合格には全く問題はない。

つきの図 11 は老化後の伸び率の変化を示したものであるが、強度においてはみられなかつた著しい性質の劣化が観測された。難燃化 PVC、難燃化 PE のいずれの場合も橋かけ促進剤の添加には無関係に、伸び率は線量の増大とともに減少する。老化促進温度が高くなるにつれて劣化は急激に起こる。この傾向は難燃化 PVC の場合に顕著に認められ、例えば老化温度を 136°C (105°用規格) とすると 5 Mrad 以上照射したものは炭化が著しく黒化状態となる。このため、規格温度 105°C の電線としては 25 Mrad 以下、また 90°C の電線は 10 Mrad 以下の線量で橋かけ処理を完了しなければならないことになる。後述する耐熱性に関する要求度からゲル分率は 70% 以上としなければならないので、橋かけ処理の低線量化は製品の性能向上という点からも要求されており、橋かけ促進剤の添加が不可欠である。

難燃化 PE の場合、線量に対する劣化の傾向は比較的ゆるやかであり、15 Mrad 程度の照

射を行なっても規格値以上の伸び率が保持される。また、DAPの添加は伸び率の保持にも有効であることがわかる。

老化による伸び率の低下は、高温においてポリマーが分解し、これにより低分子量化するか、極端な橋かけ（例えば炭化）を起こして材料としての可撓性を失なうことが原因している。そして、老化が線量に大きく依存していることは、分解要因の多くが放射線の照射中に形成されることを示しており、活性種（主にラジカルと考えられる）の残留、副分解反応による二重結合の生成等が大きく寄与していると考えられる。特に、脱塩酸反応を起こし易い難燃化PVCの劣化がはげしいことから、二重結合の生成は重要な分解（老化促進）要因の一つになっているものと考えられる。

3.2.3 ゲル分率と加熱変形残率および熱収縮率の関係

図12は135°Cでの加熱変形残率をゲル分率との関係で点綴したものである。図から明らかなように、難燃化PVC、難燃化PEとともに、橋かけ促進剤の有無、およびその添加量に関係なく加熱変形残率はゲル分率とともに連続的に増加する。規格ではいずれも50%以上の残率を示すことが定められているが、このためには難燃化PVCで50%以上、難燃化PEで60%以上のゲル分率が必要であることがわかる。実用上、一般にはある程度の余裕をもたせ必要があるのでいずれの場合も少くとも70%程度のゲル分率が必要とされている。

図13は136°Cでの熱収縮量をゲル分率との関係で示したもので、そのうち黒丸は難燃化PVC被覆電線について得られた結果を点綴したものである。熱収縮量は、難燃化PVC部分のゲル分率とは無関係にほぼ一定のきわめて小さな値を与える。これは高度に橋かけされたポリエチレンが内側に被覆されているためである。これに対して单一の組生物を被覆した難燃化PE電線の場合には、熱収縮量はゲル分率によって著しく変化し、ゲル分率の増大とともに急激に小さくなる。規格では熱収縮量は0.125 in (12.5 mm)以下でなければならないとされているが、20%以上のゲル分率があれば規格合格については問題はなくなることがわかる。

3.2.4 難燃性におよぼす橋かけ処理の影響

1) 橋かけポリエチレン（内側）-難燃化PVC（外側）被覆電線の難燃性

図14は上記のような二重被覆構造をもつ電線の難燃性試験の結果を示したものである。たて軸の最大燃焼持続時間（F_{max}）は、一つの試料について5回の着火操作を繰り返えし、着火から自己消火するまでの時間を各回ごとに測定して最大の燃焼持続時間を求め、さらにそれを10個の試料について算術平均したものである。この図は⁶⁰Co-γ線により橋かけ処理した場合の結果である。F_{max}はゲル分率60%近くまでは単調に減少してここで最小となり、ゲル分率がこれよりも大きくなると急激に増大する。つまり、ゲル分率がある限界値よりも低い場合には、橋かけは難燃性を改善するが、それ以上では難燃性を著しく低下させるのである。

難燃性試験における電線の燃焼状態を詳細に観察してみると、ゲル分率が高いものは着火操作が2～3回目になると表面に多数の小さな亀裂を発生するようになる。そして、この亀裂発生とともに急激に燃焼持続時間が長くなり、多くの場合最大値を与えるようになる。

難燃性に対する橋かけ処理の効果について原因の詳細を明らかにしようとするには、熱移動や物質移動に対する橋かけの影響を知る必要がある。しかし、亀裂の発生と燃焼持続時間の増大等の観測結果を考慮すると、橋かけは材料の機械的性質への影響を通じて、熱および特に物

質移動に重大な影響をおよぼしていると考えられる。電線に炎が当ると外側の難燃化PVCおよび内側の橋かけポリエチレンの融解と分解が起こるが、高度に橋かけされている場合は融解による流動は防止されている。しかし、一方で可撓性が低下しているので、樹脂の熱膨張や分解ガスの圧力をうけて破断が生じ易く、ポリエチレンから発生する可燃性ガスはこの亀裂を通過することにより電線外部に容易に拡散し得るようになる。このため、難燃化PVC被覆層を通過する過程での難燃剤との反応あるいは難燃性ガスとの混合等が十分に行なわれず、結果として難燃性が低下したものと考えられる。

これに対して、適度な橋かけが難燃性を向上させるのは、難燃化PVCが十分な可撓性をもつために炎を当てても破断が生じにくい。また、橋かけによる適度な流動防止はガス成分が樹脂内に止まる時間を長くし、可燃性ガスと難燃剤との反応を起こり易くしているものと考えられる。

F_{max} が最小点をもち高ゲル分率側で急激に大きくなるという傾向は電子線照射の場合にも認められるが、図15に示したように、 F_{max} が最小となるゲル分率は電子線エネルギーによって異なるという特徴を示す。すなわち、加速電圧が270kVでは最小値はゲル分率30%付近にあり、500kVでは55%，2MeVではγ線の場合とほぼ一致する。しかし、ここでいうゲル分率は電子線の透過度や深部線量を考慮しない平均値である。

つぎの図16はエネルギーの異なる電子線について、透過度および深部線量を難燃化PVCについて推算した結果である。厚さ0.6mmの難燃化PVC層内だけをみても深さによって吸収線量に大きな相異のあることがわかる。270kVの電子線の透過度は0.6mmを僅かに越えるにすぎず、深部線量の形からエネルギーの大部分は0.3mmより表面に近い領域で吸収されていることがわかる（したがって、橋かけ部分の実質ゲル分率は平均値の2倍程度と思われる）。これに対して500kV、2MeVでは深いところでエネルギー吸収量が多くなる。特に、500kVの場合には表面と深部での最大値が30%近くに達しており、表層ではゲル分率が低く、内層ではゲル分率が高いという実質二層の構造をもつ不均一な橋かけ処理が行われたと考えることができる。

難燃性とゲル分率の関係が電子線のエネルギーによって変化するという前述の結果は、このような橋かけの分布状態の違いに原因していると考えられる。270kVで処理した電線は2～3回目の着火操作が終えた時点で表面に大きな亀裂を発生する。これは橋かけが表面にかたより、かつその部分が高度に橋かけされているために可撓性がなく、中側の橋かけ処理されていない部分が熱変形するときの力をうけて破壊すると思われる。難燃性の低下はこの亀裂発生が最も大きく原因していると考えられる。一方、500kVで処理したものは、前述のように表面よりも内部のほうが高いゲル分率を有すると予想されるが、この場合の特徴は F_{max} が最小値を越えた高ゲル分率領域においても難燃性は急激には低下せず、かなり良い難燃性を維持することである。また、難燃性測定時にも亀裂の生成は認められなかった。これは、ゲル分率の高い内層の熱変形が小さいこと、表層の可撓性が十分に大きいことによるためと思われる。また、2MeVの結果がγ線のそれにはほぼ一致することは、橋かけが実質上ほぼ均一であることを示すものと思われる。

ところで、前項のゲル分率と耐熱性の関係およびここで問題としている難燃性との関係を合

せ考慮すると、難燃電線を橋かけにより耐熱化する方法には技術的に解決しておくべき重要課題の存在していることがわかる。つまり、前項では充分な耐熱性を付与するには70%以上のゲル分率が必要であることを述べたが、この領域では難燃性の低下が著しく、 F_{max} は実用規格である40 secを越えるようになるという制約を打ち破る必要がある。先の電子線照射照物の橋かけ性と橋かけの分布に関する考察の結果は、この問題を解くうえできわめて有効な示唆を与えるものである。

図17は0.6 mmの難燃化PVC層をゲル分率の異なる2層に分けて被覆したときの F_{max} と平均ゲル分率の関係を示したものである。試料電線は、橋かけ促進剤含有量の異なる難燃化PVCを表10に示した厚みで2層に被覆し、 $^{60}Co-\gamma$ 線を照射して橋かけした。各被覆層のゲル分率および平均のゲル分率は表10に併記した通りである。試料A～Cでは外層のゲル分率は内層のそれよりも低く、試料DはAと全く逆の構造をもつようにしてある。前掲の図1.2から明らかなように、A～C、特にAはゲル分率が70%を越えた領域においても燃焼の持続が観測されず、きわめて良好な難燃性を有していることがわかる。A、B、Cについての難燃性の変化をみると、良好な難燃性を付与するには、外層の低ゲル分率層を薄くし過ぎないように留意すべきであることがわかる。なお、Dの難燃性試験中には亜裂の生成が認められ、270kVの電子線処理の場合と同様の原因により難燃性が低下したものと考えられる。

2) 難燃化PE被覆電線の難燃性

図18は F_{max} とゲル分率の関係を難燃化PE被覆電線について示したものである。前項の難燃化PVC被覆電線についての観測事実を参考にし、ここでは単純な一層被覆と、内層にのみ橋かけ促進剤を加えた二層被覆の場合について $^{60}Co-\gamma$ 線により橋かけして難燃性を検討した。いずれの場合もゲル分率が限界値（この場合は65～70%）より小さい領域では難燃性が向上し、それ以上では低下するという難燃化PVCの場合と同様の傾向が認められた。白丸は一層被覆の結果であるが、限界値以上での難燃性の低下が著しい。一方、内層に橋かけ促進剤を加えてゲル分率を外層よりも高くしたものは（黒丸）、平均ゲル分率が90%を越えても良好な難燃性を保持していることがわかった。なお、この不均一な橋かけ構造をもつ二層被覆電線については、各層の厚みおよびゲル分率についての組み合せを詳細に検討することにより、さらに優れた難燃性の改善ができるものと期待される。

3.2.5 カットスルー耐電圧性における橋かけ処理の影響

難燃化PVC被覆電線は、内部に高度に橋かけされたポリエチレン層をもっているため、表10から明らかなように難燃化PVC層のゲル分率には関係なく良好なカットスルー耐電圧性を示す。

一方、難燃化樹脂層そのものが絶縁体層である難燃化PE被覆電線では、図19に示した結果から明らかなように、耐電圧性はゲル分率に大きく依存する。図の試験は105°C規格にしたがったものであるが、黒丸で示した橋かけ促進剤のみ（DPM）の場合にはゲル分率を90%以上としなければ、絶縁保持時間は7時間を越え得ないことがわかった。この場合、前述の老化特性試験の結果から明らかなように、伸び率は規格値（最低許容値）にきわめて近いところまでに低下してしまう。製造上および測定の誤差を考慮すると、規格値以下のものが製品中に含まれる危険性が大きい。

カットスルーエンダーパーツは電気絶縁性能試験法の一つであるが、基本的には加熱状態で荷重をかけたときの材料の変形量を少なくすることが求められている。それにはまず、橋かけ物の機械的強度の増大をはかる必要があるが、3.2.1で述べたDAPの添加効果はこのような観点から検討したものである。前述のようにDAPの添加は機械的強度の増大に有効であるが、図19に示したようにカットスルーエンダーパーツもこの材料を用いることにより著しく改善される。つまり、所要ゲル分率は85%程度とすればよいことになり、400%以上の伸び率(図9)を保持させ得るようになる。さらに、所要線量は20Mradから10Mradにまで低減させることができる。

3.3 放射線橋かけ耐熱化難燃電線の経済性

3.3.1 難燃化PVC被覆電線の放射線橋かけ原価

表12は難燃化PVC 100kg当りの橋かけ促進剤費およびその充てん作業に必要な経費を概算した結果である。これから明らかのように難燃化PVCの価格は、橋かけ促進剤含有コンパウンドとすることにより1kg当り291円上昇する。1kgのコンパウンドから約100mの電線を製造することができるから、橋かけ促進剤を用いることによる電線の価格上昇は2.91円/mとなる。

一方、放射線の照射費用であるが、⁶⁰Co-γ線については、2.1.4に述べたと同様の照射容器を用いることにし、窒素雰囲気中で処理するものとする。ここで、照射容器には1個当たり約1,200mの電線を充てんすることができる。さらに、前記(2.1.4)と同様の照射単位を採用すると、電線1m当りの照射費用は表13のように求められる。表には電子線の場合も併記したが、γ線処理の方が経費は割り高となることがわかる。電子線の場合、線量によらず1.5円/mとなっているが、これは0.5~2.5Mrad程度の少線量では電力コストの占める割合が小さく、装置の償却および維持費、さらに人件費等が大部分を占めるためである。

現在は難燃化PVC層まで橋かけ耐熱化処理した電線は上市されていないが、未橋かけ物は60°C規格品としておよそ40円/m程度で市販されている。したがって、放射線橋かけ処理すると80~105°C規格の物性が付与されるうえ、難燃性が著しく向上する(実質二層の不均一橋かけ処理)等の高度の付加価値を考慮すると、この程度の価格上昇は市場性にほとんど影響しないと考えられる。

3.3.2 難燃化PE被覆電線の放射線橋かけ原価

難燃化PE(100kg)に、所要量の橋かけ促進剤およびDAPを充てんするに要する経費は表14に示した通りである。この結果、難燃化PEの価格は1kg当り369円上昇する。いま、外径4.0mm(導体銅0.8mm, 耐電圧規格40kV)の電線を製造するものと仮定すると、電線1m当り40gの難燃化PEが必要となる。これから、橋かけ促進剤等の充てん経費は電線1m当り14.76円となる。さらに、放射線の照射費用を加えて橋かけ処理に必要な経費を求めると表15のようになる。ここで、γ線照射の場合、照射容器1個当たりに充てんし得る電線は600mであるとした。

難燃化PE電線の場合、10Mradと比較的多量の線量を必要とするため、⁶⁰Co-γ線による処理は現状ではきわめて不利であり、照射費用は電子線法の5~6倍、橋かけ処理の経費総

額で比較しても2倍強となる。現在、この種の電線は、橋かけ処理されていない60°C規格のものが50円/m程度で市販されている。つまり、表14の推算値を用いると、電線の価格は電子線処理の場合で約40%上昇することになる。しかし、耐熱規格105°Cの難燃化PE被覆電線については潜在需要が多く、価格上昇が40%程度にとどまることは、むしろ有利な経済性をもつといえよう。

結 言

ジプロパルギルマレート(DPM)を必須成分とする新規橋かけ促進剤を開発し、これを用いたスキー滑走面用ポリエチレンシートおよび難燃電線の放射線橋かけ耐熱化法について検討した。

まず、橋かけ剤の開発においては、ポリエチレンに対するDPMの橋かけ促進効果、充てん方法、鼠に対するDPMの急性毒性および橋かけ物の溶出試験等を行って、その安全かつ有効な使用に関する知見を集積した。耐熱スキー滑走面用ポリエチレンシートの開発研究においては、主としてDPMとヘキサメチレンジアクリレート(HMA)からなる橋かけ促進剤

($DPM/HMA=1/2$ (重量比))の効果について橋かけ促進効果、耐熱変形性、さらにはスキー板への接着性等を中心に検討した。ゲル分率で30~40%の橋かけにより良好な耐熱性が付与されること、所要線量は0.5~2.5Mradでよいことが明らかとなった。この値は橋かけ促進剤を用いない場合の $1/15\sim1/5$ である。これにより、橋かけ処理における材料の放射線劣化が防止され、強靭で接着性のよい耐熱スキー・シートを開発することができた。

つぎの難燃電線の耐熱化においては、難燃化PVC(外側)-橋かけポリエチレン(内側)の構造を有するもの、および、難燃化PEのみの二種類の電線について、材料の耐老化性、耐熱変形性、電線の難燃性およびカットスルー耐電圧性を中心にそれらにおよぼす橋かけ処理の影響を詳細に検討した。特に、難燃性は橋かけの度合によっては未橋かけのものよりも改善されるが、高度の橋かけは難燃性を著しく悪くすることを見いだした。ついで、電線の燃焼経過の観察と燃焼に関する理論的考察の結果、難燃樹脂部分を橋かけ度の高い部分(内層)と低い部分(外層)に2分する全く新しい難燃性の改良法を開発した。さらに、難燃化PE電線のカットスルー耐電圧性を向上させる方法としてジアリルフタレート(DAP)の添加が有効であるを見いだした。以上により、良好なる難燃性と耐熱性(80~105°C規格合格)を具備する難燃電線を開発し得た。なお、各開発対象物については、放射線橋かけ処理の製品価格への影響を概算し、市場性についても検討した。

現在、この研究の方法による耐熱スキー・シートは製造、販売されるまでには至っていない。将来の需要喚起にとって同時一体成型法の普及が期待されるところである。一方、難燃電線は、難燃化PVC使用のものはすでに約150,000mが市場に供給されており、実用試験の段階は過ぎて本格的製造段階に移行しようとしているところである。また、難燃化PE電線も基礎的検討は本研究により完了したといえる。今後、本格的生産までには規格合格の公的認定、その後の実用試験が残されているが、製造関係者の引き続く研究により完遂されることが望まれる。

額で比較しても2倍強となる。現在、この種の電線は、橋かけ処理されていない60°C規格のものが50円/m程度で市販されている。つまり、表14の推算値を用いると、電線の価格は電子線処理の場合で約40%上昇することになる。しかし、耐熱規格105°Cの難燃化PE被覆電線については潜在需要が多く、価格上昇が40%程度にとどまることは、むしろ有利な経済性をもつといえよう。

結 言

ジプロパルギルマレート(DPM)を必須成分とする新規橋かけ促進剤を開発し、これを用いたスキー滑走面用ポリエチレンシートおよび難燃電線の放射線橋かけ耐熱化法について検討した。

まず、橋かけ剤の開発においては、ポリエチレンに対するDPMの橋かけ促進効果、充てん方法、鼠に対するDPMの急性毒性および橋かけ物の溶出試験等を行って、その安全かつ有効な使用に関する知見を集積した。耐熱スキー滑走面用ポリエチレンシートの開発研究においては、主としてDPMとヘキサメチレンジアクリレート(HMA)からなる橋かけ促進剤

($DPM/HMA=1/2$ (重量比))の効果について橋かけ促進効果、耐熱変形性、さらにはスキー板への接着性等を中心に検討した。ゲル分率で30~40%の橋かけにより良好な耐熱性が付与されること、所要線量は0.5~2.5Mradでよいことが明らかとなった。この値は橋かけ促進剤を用いない場合の $1/15\sim1/5$ である。これにより、橋かけ処理における材料の放射線劣化が防止され、強靭で接着性のよい耐熱スキー・シートを開発することができた。

つきの難燃電線の耐熱化においては、難燃化PVC(外側)-橋かけポリエチレン(内側)の構造を有するもの、および、難燃化PEのみの二種類の電線について、材料の耐老化性、耐熱変形性、電線の難燃性およびカットスルー耐電圧性を中心にそれらにおよぼす橋かけ処理の影響を詳細に検討した。特に、難燃性は橋かけの度合によっては未橋かけのものよりも改善されるが、高度の橋かけは難燃性を著しく悪くすることを見いだした。ついで、電線の燃焼経過の観察と燃焼に関する理論的考察の結果、難燃樹脂部分を橋かけ度の高い部分(内層)と低い部分(外層)に2分する全く新しい難燃性の改良法を開発した。さらに、難燃化PE電線のカットスルー耐電圧性を向上させる方法としてジアリルフタレート(DAP)の添加が有効であるを見いだした。以上により、良好なる難燃性と耐熱性(80~105°C規格合格)を具備する難燃電線を開発し得た。なお、各開発対象物については、放射線橋かけ処理の製品価格への影響を概算し、市場性についても検討した。

現在、この研究の方法による耐熱スキー・シートは製造、販売されるまでには至っていない。将来の需要喚起にとって同時一体成型法の普及が期待されるところである。一方、難燃電線は、難燃化PVC使用のものはすでに約15,000mが市場に供給されており、実用試験の段階は過ぎて本格的製造段階に移行しようとしているところである。また、難燃化PE電線も基礎的検討は本研究により完了したといえる。今後、本格的生産までには規格合格の公的認定、その後の実用試験が残されているが、製造関係者の引き続く研究により完遂されることが望まれる。

発 表

この研究結果の一部は、以下の学会、学術雑誌および特許により公表されている。

1. 学会口頭発表

萩原、曾原、鍵谷（司）、鍵谷（勤）「放射線橋かけポリエチレンおよびポリ塩化ビニルの機械的および熱的性質－多官能性橋かけ剤の添加効果」第23回高分子年次大会、東京、4th Jun. ('74)。

萩原、曾原、鍵谷（司）、荒木、鍵谷（勤）「放射線橋かけ難燃化ポリ塩化ビニル被覆電線の難燃性－ゲル分率と難燃性の関係」第24回高分子年次大会、東京。

2. 論文投稿

M. Hagiwara, M. Sohara, T. Kagiya, K. Araki and T. Kagiya. "The effects of Radiation Crosslinking on Cables Insulated by Flame Retardant Plastics" J. Appl. Polymer Sci. (in preparation)

3. 特許出願

鍵谷（勤）、萩原、曾原、「エチレン系重合体の架橋改質方法」日特出願、昭47-21589（昭47.3.3）。

鍵谷（勤）、萩原、鍵谷（司）、曾原、「エチレン系重合体の架橋改質方法」日特出願、昭47-42608（昭47.5.1），U.S.P. 3,894,928（権利所有者、岸本産業（株））。

鍵谷（勤）、萩原、曾原、「耐熱性及び接着性を向上させたスキー滑走面用ポリエチレンシートの製造方法」日特出願、昭47-113776（昭47.11.15）。

萩原、曾原、鍵谷（勤）「重合体の新規橋かけ改質方法」日特出願、昭48-21356（昭48.2.23）。

鍵谷（勤）、萩原、鍵谷（司）、曾原、「エチレン系重合体の架橋改質方法」日特出願、昭48-57699（昭48.5.25）。

萩原、曾原、中村、鍵谷（勤）「液体状アクリル系モノマーをポリエチレンに充てんする方法」日特出願 昭48-83627（昭48.7.26）。

萩原、曾原、鍵谷（勤）「塩化ビニル系樹脂の放射線橋かけ改質方法」日特出願、昭49-35226（昭49.3.29）。

萩原、曾原、荒木、鍵谷（勤）「橋かけ耐熱化難燃電線」日特出願 昭50-44445（昭50.4.12）。

萩原、曾原、荒木、鍵谷（勤）「耐熱性難燃化ポリエチレン樹脂用組成物」日特出願 昭50-101570（昭50.8.21）。

萩原、曾原、荒木、鍵谷（勤）「橋かけ耐熱化難燃電線」日特出願、昭50-123087（昭50.10.13）

以 上

引 用 文 献

1. 鍵谷 勲, 三井 光, 萩原 幸, 細井文雄, 山道克啓 JAERI-memo 4147 (公開)
(1970)
2. 岡本秀正, 萩原 幸, 酒井正二, 鍵谷 勲, 日特公, 昭 49-44577 Nov. 29,
(1974)
3. 篠原康夫, 山口健二, 日特公, 昭 40-23342 Oct. 14, (1965)
4. Y. Okada, J. Appl. Polymer Sci., 7, 695, 703, 1791 (1963); ibid. 8,
467 (1964)
5. R. A. Hines and W. F. Busse, U. S. Patent 2,961,389, Nov. 22, (1960)。
6. 例えば, 日特公, 昭 35-13138 Sep. 10, (1960)
7. H. Mitsui, F. Hosoi, M. Hagiwara and T. Kagiya, J. Polymer Sci., A-1 6,
2881 (1968)
8. M. Hagiwara, K. Yamaji, H. Mitsui and T. Kagiya, Polymer Letters, 8,
155 (1970)

表 1 橋かけポリエチレンシートの橋かけ促進剤溶出試験結果

シートの種類	照射線量*	過マンガン酸カリウム 消費量 (ppm)
	(Mrad)	
橋かけ促進剤入	0	65.0
	2.5	4.4
	5.0	0.6
橋かけ促進剤無 添加	0	0.2

* 放射線, $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線, 空気中, 室温照射

表 2 接着強度におよぼす橋かけ促進剤の添加効果

照 射 線 量*	橋かけ促進剤 の 添加	表面の化 学 处 理	接 着 強 度 (kg/in.)	接 着 試 料 の 破 壊 状 態
雰 囲 気 (Mrad)				
- 0	左 し	あり**	25.0	接着面破壊
N_2 0.5	DPM	なし	2.2	"
N_2 0.5	DPM+HMA	なし	24.8	"
空 気 2.5	DPM	なし	24.0	"
空 気 2.5	DPM+HMA	なし	25.0	材 料 破 壊

* $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線

** 硫酸酸性クロム酸カリウムにより表面処理。

測定条件、下図の状態で接着後、その強度を求めた。

接着条件; NBR(ニトリルゴム)系フィルム接着剤使用。

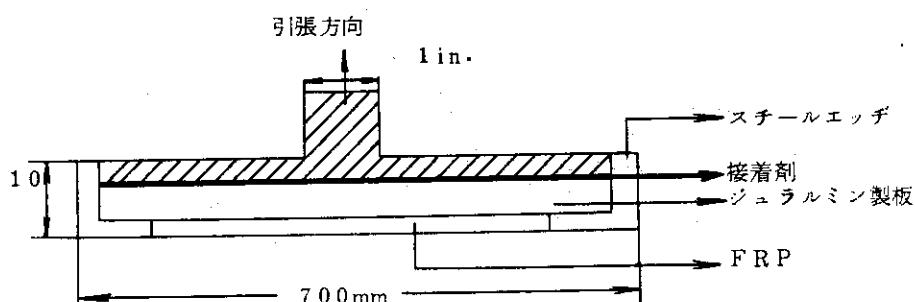
圧力 10 kg/cm^2 , 温度 130°C , 15分, 後冷却15分

表3 ポリエチレンシートの照射に係る費用

照射線量*	1ケース当り** の費用(円/ケース)	シート1m当り** の費用(円/m)	窒素霧囲気中照射でシート 1m当りの費用(円/m)
0.5	960	4.90	14.90
2.5	3,000	15.00	25.00
5.0	6,000	30.00	40.00
7.5	7,500	37.50	47.50
10.0	12,000	60.00	70.00

* $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線

** 空気中の通常照射費(昭和50年10月現在の商業照射料による)。

表4 橋かけ促進剤を混入したポリエチレンコンパウンドの価格試算

原料・その他	単 価 (円/kg)	数 量 (kg)	総 額 (円)
ポリエチレン (Hizex 5000H)	210	100	21,000
DPM	8,000	0.5	4,000
HMA	2,300	1.0	2,300
充てん費用	100	100	10,000
運送費、その他	—	—	2,100
	101.5	39,400*	

* ポリエチレンコンパウンド単価=388円/kg

表5 耐熱化スキーートの価格試算
($^{60}\text{Co}-\gamma$ 線照射による)

照 射 方 法	所要線量 (Mrad)	照 射 費 用 (円/m)	成 形 費 用* (円/m)	総 計 (円/m)
橋かけ促進剤を添加した場合				
γ 線(空気中)	2.5	15.00	88.80	103.80
γ 線(窒素中)	0.5	14.90	88.80	103.70
線かけ促進剤を添加しない場合				
γ 線(空気中)	10.0	60.00	71.00	131.00
γ 線(窒素中)	7.5	47.50	71.00	118.50

* 成形費用はポリエチレンコンパウンドの価格を含む。

表 6 耐熱化スキーシートの価格試算
(電子加速器からの電子線照射による)

橋かけ促進剤 添加の有無	所要線量 (Mrad)	照射費用* (円/m)	成形費用 (円/m)	総計 (円/m)
有	0.5	1 2 0 0	8 8.8 0	1 0 0.8 0
無	7.5	3 2 0 0	7 1.0 0	1 0 3.0 0
未架橋の場合	—	—	7 1.0 0	7 1.0 0

* 照射費用として(シート1m当たりの価格)

線量	電力・人件費 (円/m)	固定費・他 (円/m)	ロス費用 (円/m)	総計 (円/m)
0.5Mrad	1.0 0	2.1 0	8.9 0	1 2.0 0
7.5Mrad	1 2.0 0	1 2.9 0	7.1 0	3 2.0 0

表 7 難燃化PVCコンパウンド配合

原 料	配合部数 (PHR)
PVC(エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル樹脂)*	1 0 0
有機塩素系難燃剤	2 0
三酸化アンチモン	2 0
安定剤(三塩基性硫酸鉛)	2
(ステアリン酸鉛)	1
老化防止剤	0.5
カーボンマスター パッチ	1

* エチレン含有量 3 0. wt %

酢酸ビニル含有量 2 0. wt %

塩化ビニル含有量 5 0. wt %

表 8 難燃化PEコンパウンド配合

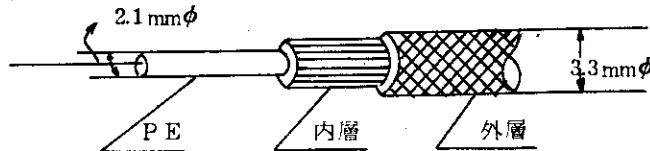
原 料	配合部数 (PHR)
ポリエチレン(低密度)	2 0
塩素化ポリエチレン(Cl含量40%)	8 0
三酸化アンチモン	4 0
安定剤(三塩基性硫酸鉛)	5
(ステアリン酸鉛)	2
炭酸カルシウム	1 0
老化防止剤	0.5

表 9 電線材料試験方法および規格値

材 料	使 用 温 度 (℃)			老化促進条件および規格値				加熱変形条件 および規格値			熱 収 縮 条 件 お よ び 規 格 値	
		抗 張 力 PSI (kg/cm ²)	伸 び 率 (%)	老 化 温 度 (℃)	老 化 時 间	抗 張 力 残 率 (%)	伸 び 残 率 (%)	加 热 温 度 時 間	荷 重 (g)	残 率 (%)	加 热 温 度 時 间	規 格 値
難燃化 P E	105	1500 PSI (105.5 kg/cm ²) 以上	150 以上	113	60 日間	70 以上	50 以上	136℃ 1 時間	500	50 以上	136℃ 18 時間	0.125 インチ 以下
難燃化 P V C	90	同 上	同 上	121	7 日間	同 上	65 以上	121℃ 1 時間	2,000	同 上	121℃ 18 時間	同上
	105	同 上	同 上	136	同 上	同 上	同 上	136℃ 1 時間	同 上	同 上	136℃ 18 時間	同上

表 10 難燃化 P V C 二層被覆の構造とゲル分率

(1) 二層被覆の構造



No.	内 层		外 层	
	肉厚 (mm)	橋かけ剤 (wt %)	肉厚 (mm)	橋かけ剤 (wt %)
A	0.4	0.5	0.2	3.0
B	0.3	0.5	0.3	3.0
C	0.2	0.5	0.4	3.0
D	0.4	3.0	0.2	0.5

(2) ゲル分率 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 線素中にて 5Mrad 照射

No.	内層ゲル分率 (%)	外層ゲル分率 (%)	平均ゲル分率 (%)
A	84.0	63.5	70.5
B	83.5	62.5	73.0
C	83.5	62.0	76.3
D	62.5	82.5	75.9

表1 1 難燃化PVC被覆電線のカットスルーエン電圧性

難燃化PVCゲル分率(%)	0.0 (%)	5.2.0 (%)	7.0.5 (%)
カットスルーエン電圧性	N. B.*	N. B.	N. B.
N. B. 絶縁破壊無し			

表1 2 難燃化PVCの橋かけ剤添加による価格上昇の概算

難燃化PVC 100kg 当りの価格			
原 料	単 価 (円/kg)	数 量 (kg)	総 額 (円)
橋かけ剤 DPM	8,000	1.0	8,000
HMA	2,300	2.0	4,600
充てん成形費用	150	100	15,000
運送費、その他	—	—	2,400
	103		30,000*

* 難燃化PVCコンパウンド価格 = 291円/kg

表1 3 耐熱難燃化PVC被覆電線の価格上昇概算

照射方法	所要線量 (Mrad)	照射費用 (円/m)	橋かけ剤費用 (円/m)	総 計 (円/m)
γ線(窒素中)	0.5	2.50	2.91	5.41
γ線(窒素中)	2.5	4.17	2.91	7.08
電子線*	0.5	1.50	2.91	4.41
電子線	2.5	1.50	2.91	4.41

* 電子線照射費の内訳(電線1m当たりの価格)

固定費(償却) 1.20

人件費、電力費 0.30

総 計 1.50

表 15 耐熱難燃化 P E 被覆電線の価格上昇概算

照射方法	照射費用(10Mrad)	添加剤費用	総計
	(円/m)	(円/m)	(円)
γ線(窒素中)	2 3 3 3	1 4.7 6	3 8.0 9
電子線	4.0 0	1 4.7 6	1 8.7 6

表 14 難燃化 P E の橋かけ剤、および DAP 添加による価格上昇の概算

難燃化 P E 100kg 当りの価格				
原 料	単 価 (円/kg)	数 量 (kg)	総 額 (円)	
橋かけ剤 DPM	8,000	1.0	8,000	
HMA	2,300	2.0	4,600	
ジアリルフタレート(DAP)	650	1.0	650	
充てん成形費用	200	100	20,000	
運送費・その他	—	—	2,600	
	113		41,700	

* DAPが10wt %混入されているため、単位重量(kg)当たりの価格上昇は369円/kgとなる。

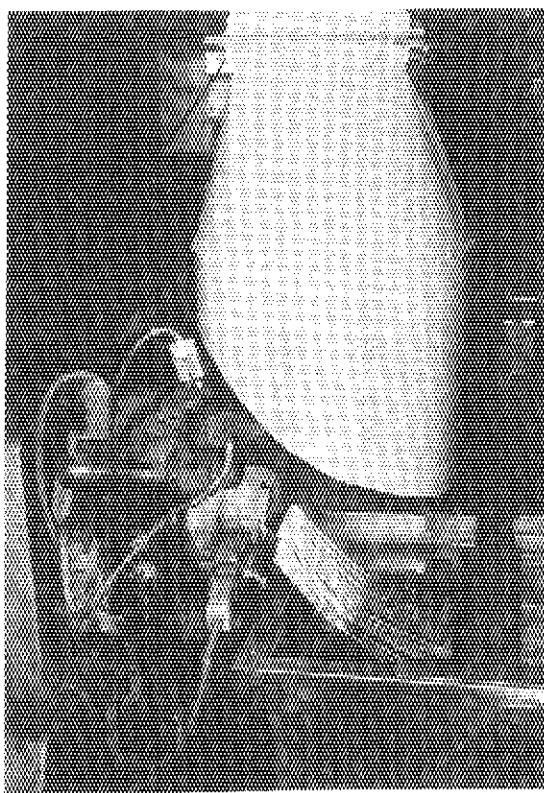


写真1. 橋かけ促進剤充てん装置：
ダイス出口部分

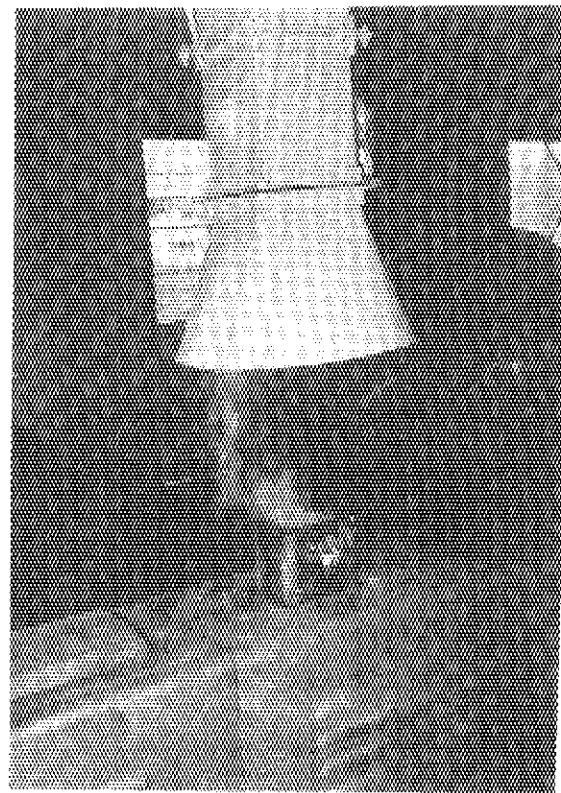


写真2. 橋かけ促進剤充てん装置：
ベルト部分

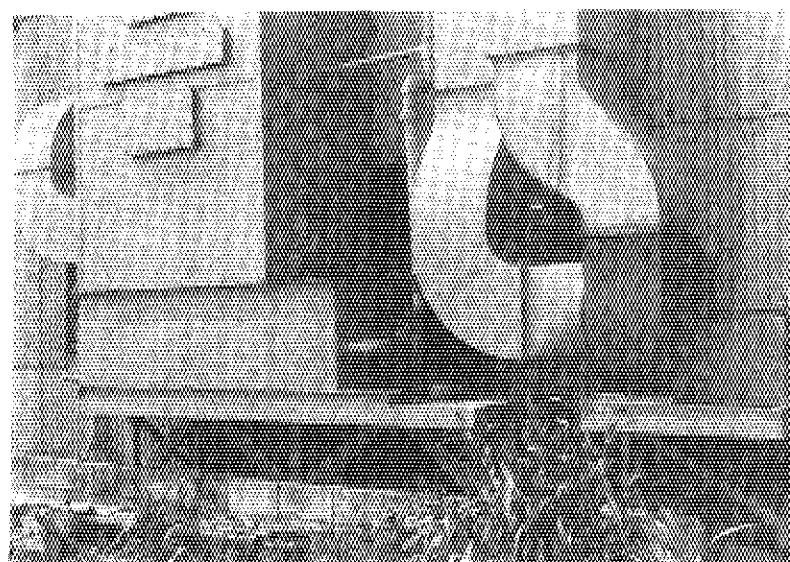


写真3. 橋かけ促進剤充てん装置：
集ガス洗浄装置

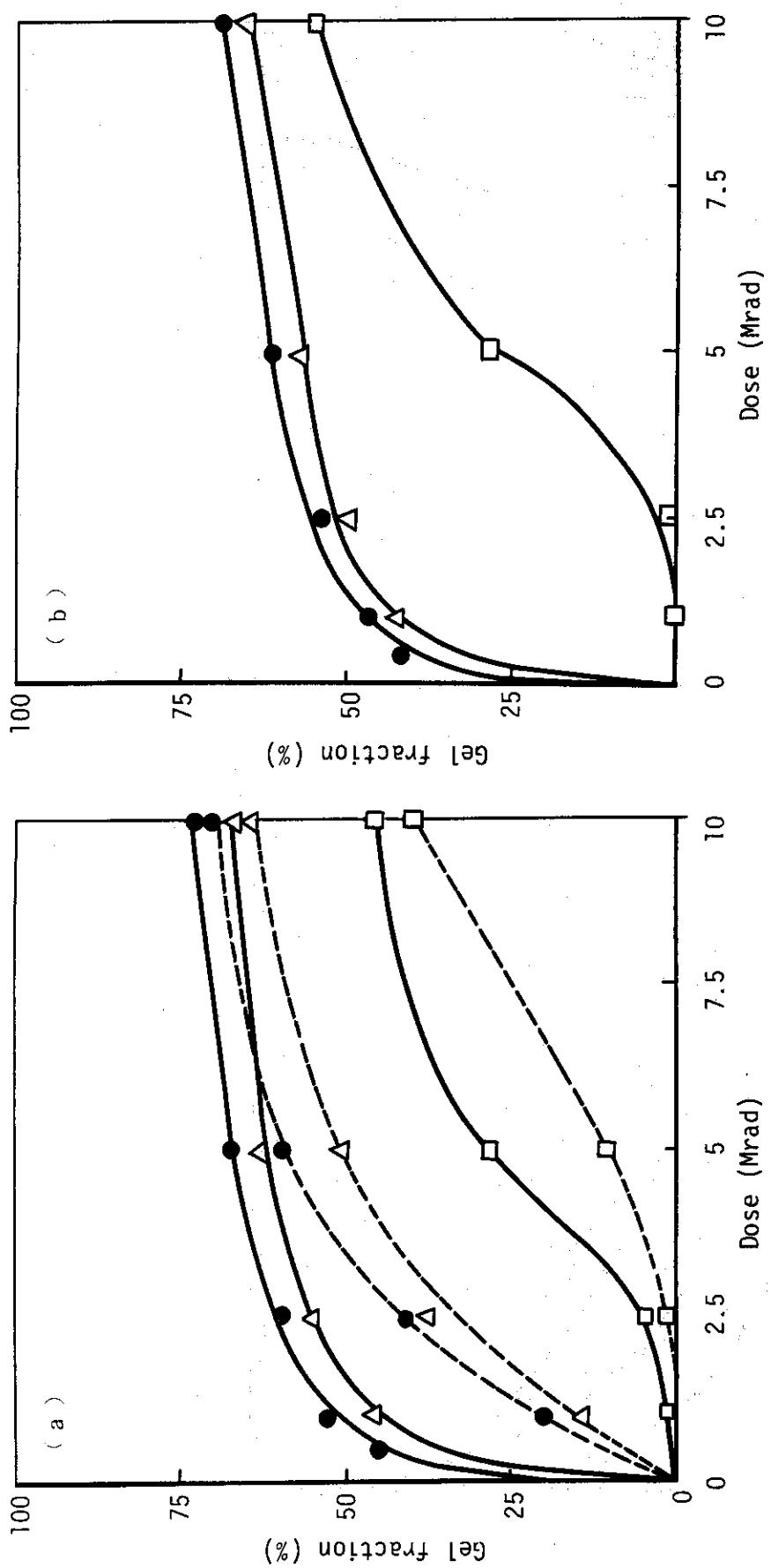


図 1 ポリエチレン (Hizex×5000 H) の橋かけにおける線量とゲル分率の関係
(a) ^{60}Co - γ 線照射, (実線) 窒素中照射, (点線) 空気中照射
(b) 電子線空気中照射 (2 MeV, 2 mA)
(●) DPM 0.5wt %, HMA 1.0wt %
(△) DPM 1.0 wt %
(□) 橋かけ促進剤無添加

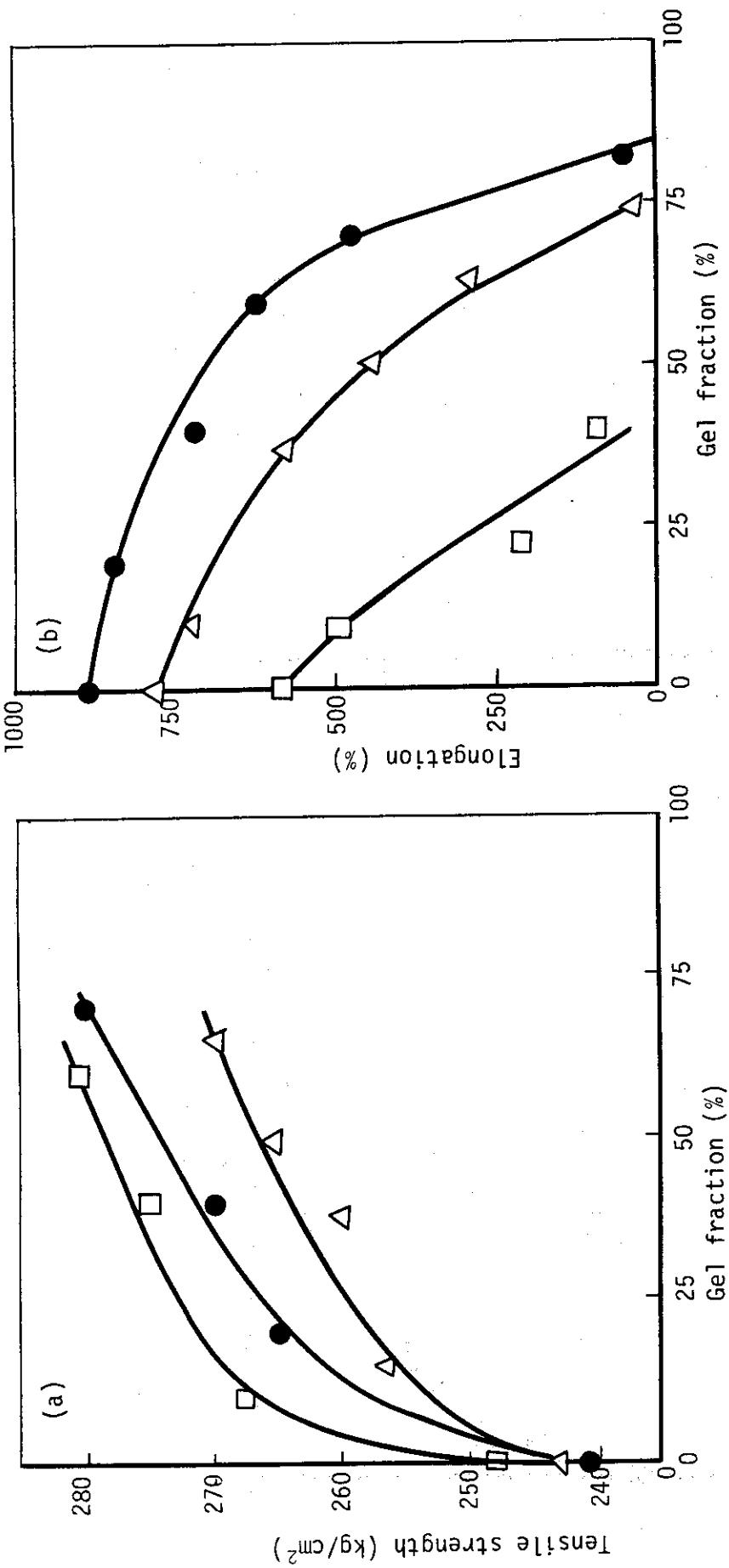


図2 ゲル分率と破断点強度および伸び率の関係 (Hizex×5000H)

(a) 破断点強度, (b) 伸び率
符号は図1に同じ。

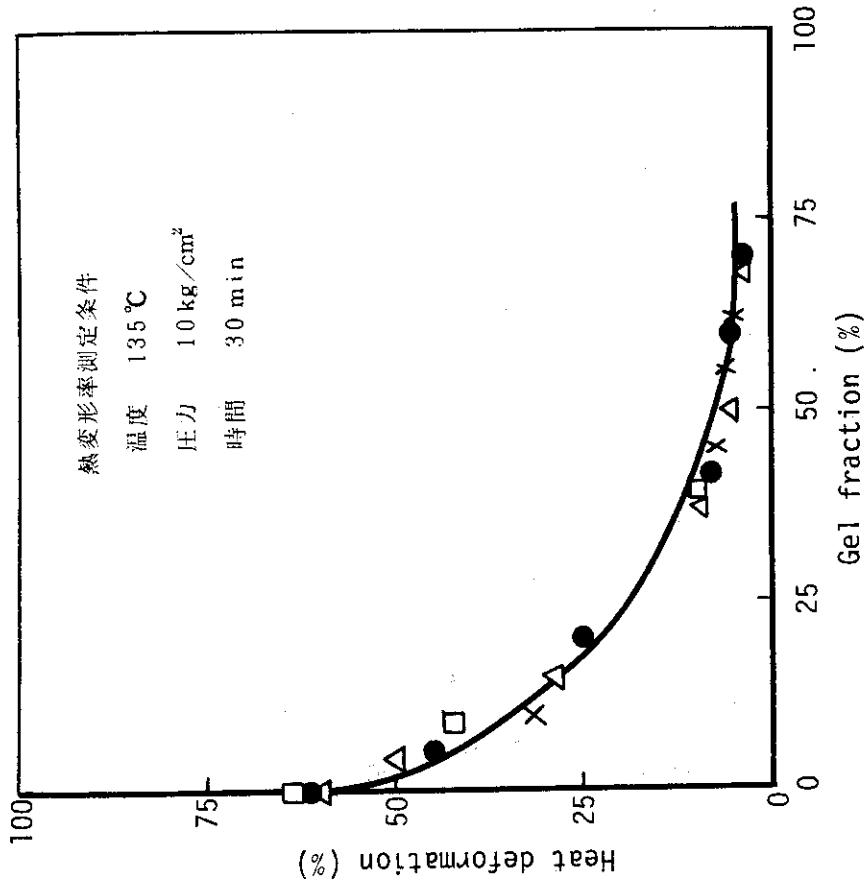


図 3 ゲル分率と熱変形率の関係
γ線空気中照射、符号は図 1(a)と同じ。
電子線空気中照射 (×) DPM 0.5 wt%
HMA 1.0 wt%

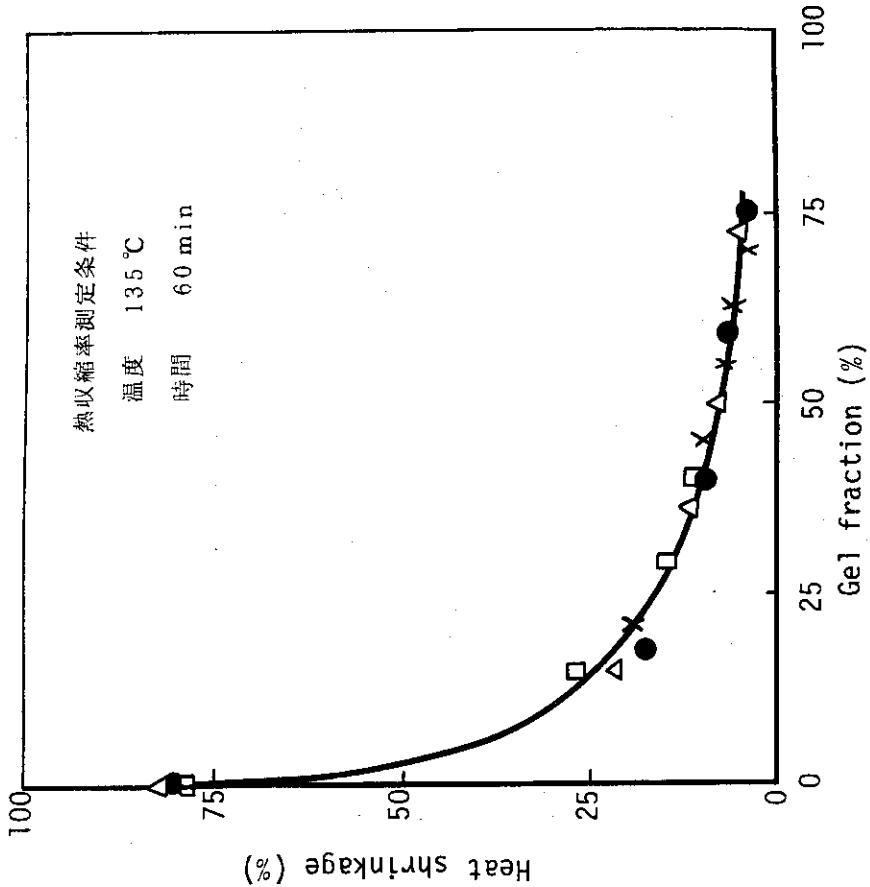


図 4 ゲル分率と熱収縮率の関係
符号は図 1 に同じ。

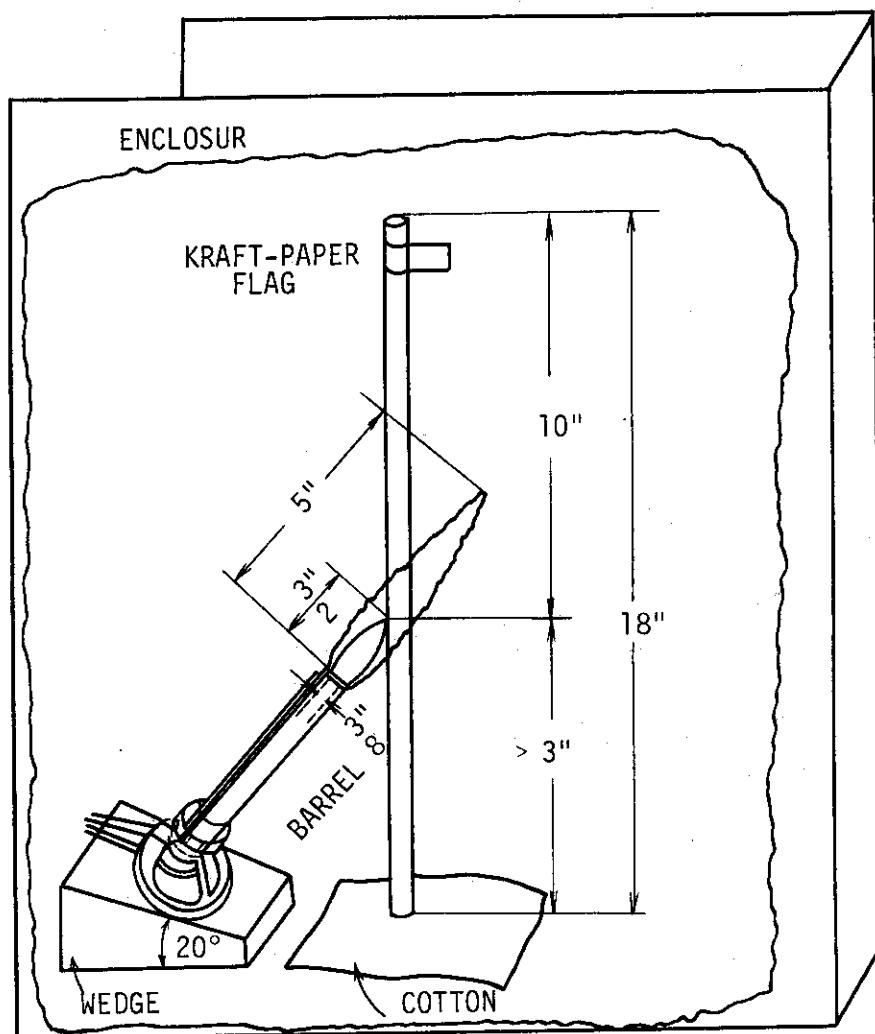


図 5 難燃性試験装置図

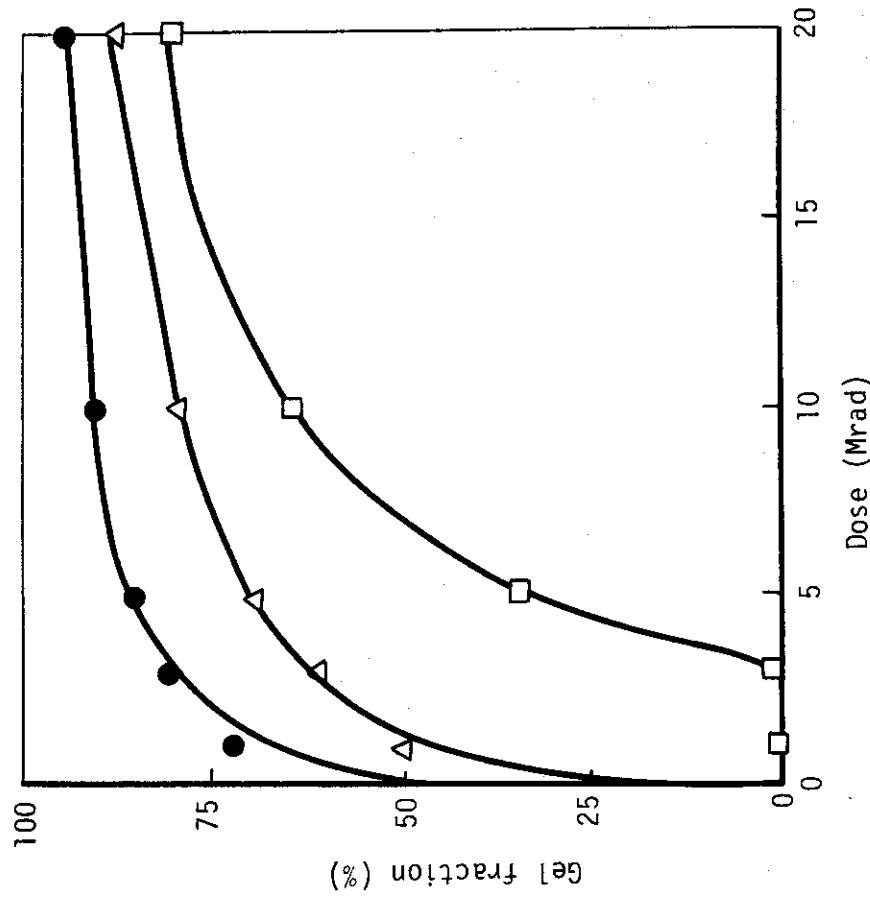


図 6 難燃化 PVC における線量とゲル分率の関係
 (●) DPM-HMA (1:2) 混合物 3.0 wt %
 (△) DPM-HMA (1:2) 混合物 0.5 wt %
 (□) 橋かけ促進剤無添加
 $^{60}\text{Co} \gamma$ 線, 窒素中照射 (室温)

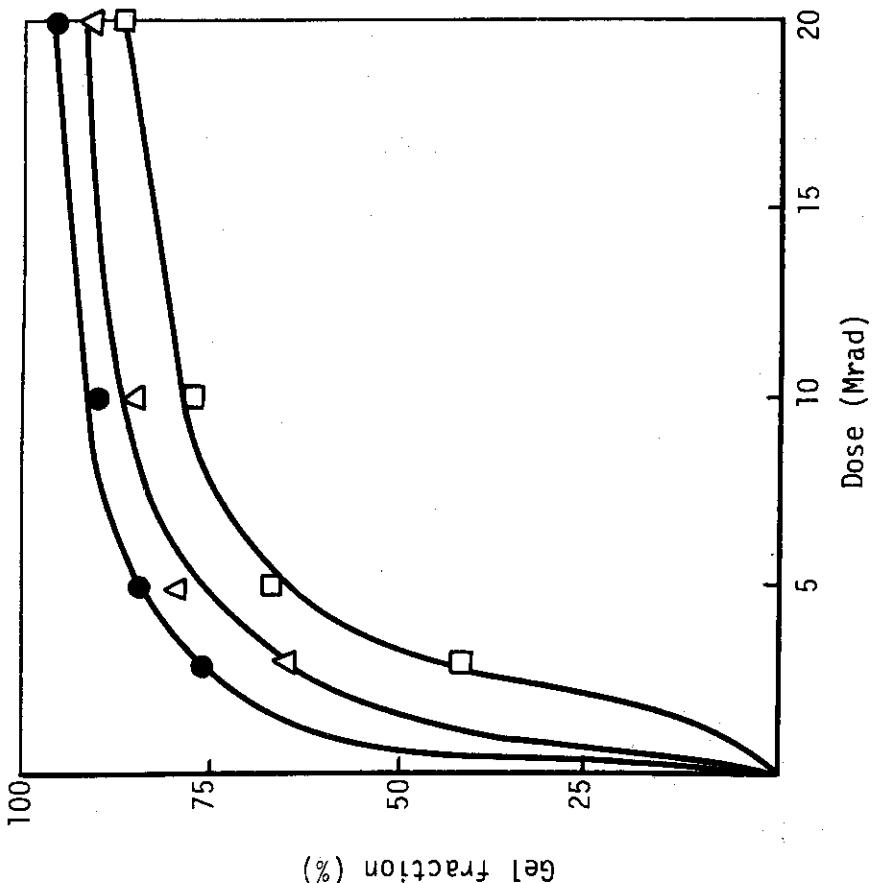


図 7 難燃化ポリエチレンにおける線量とゲル分率の関係
 (●) DPM-HMA (1:2) 混合物 3 wt %, DAP 2.0 wt %
 (△) DPM - 1 wt %
 (□) 橋かけ促進剤無添加
 $^{60}\text{Co} \gamma$ 線, 窒素中照射 (室温)

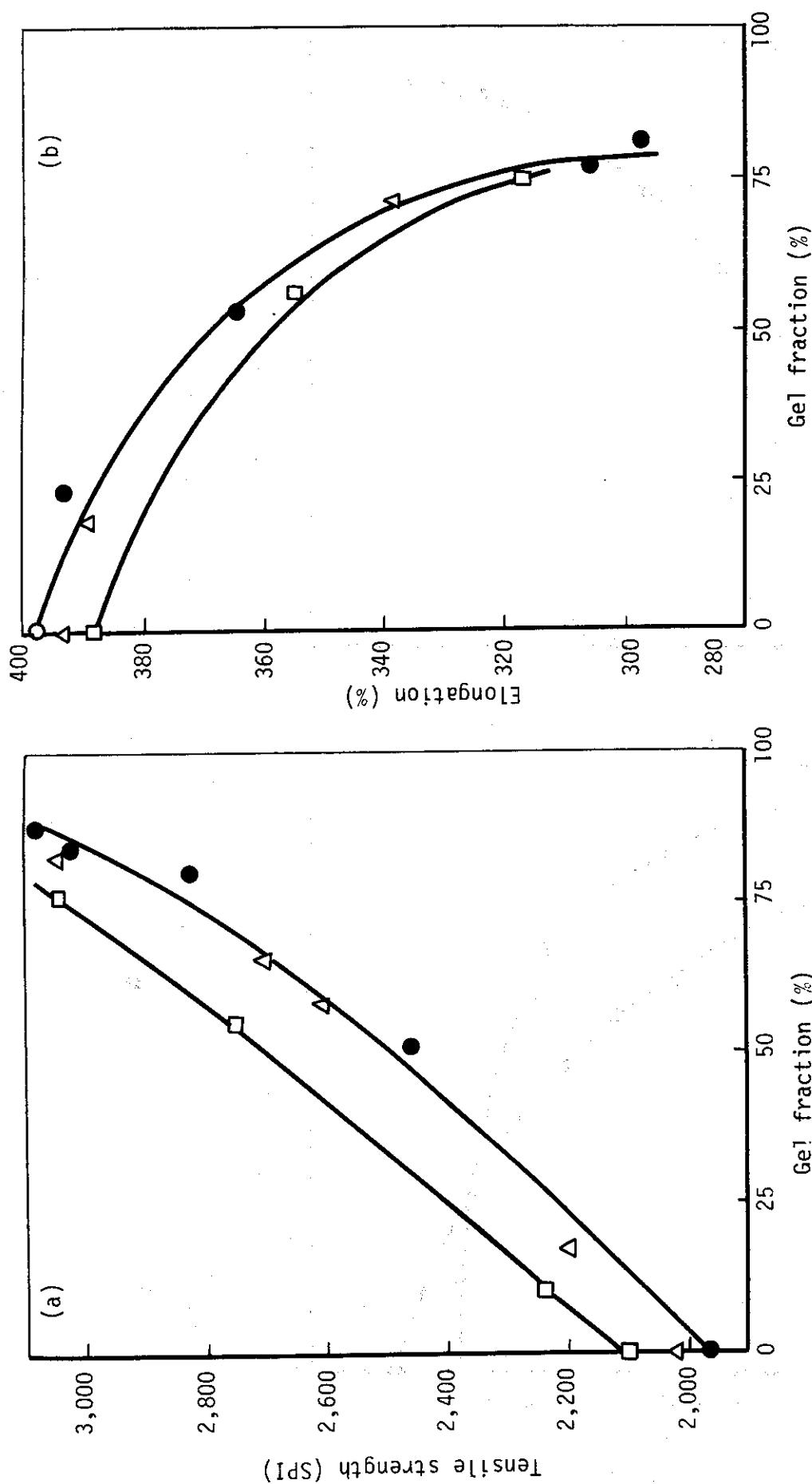


図 8 ゲル分率と破断点強度および伸び率の関係（難燃化PVC）

符号は図 6 に同じ。

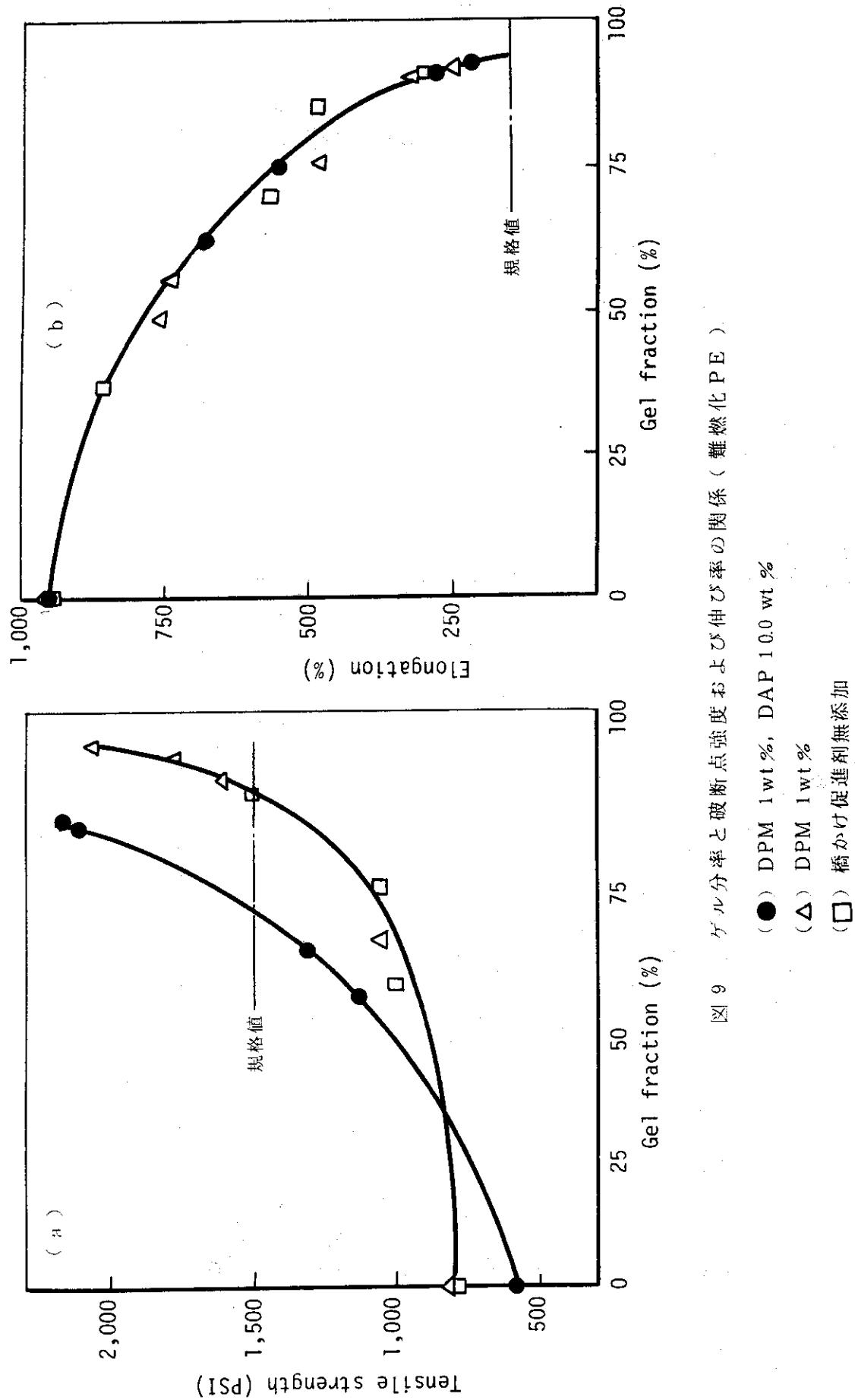


図 9 ゲル分率と破断点強度および伸び率の関係（難燃化PE）

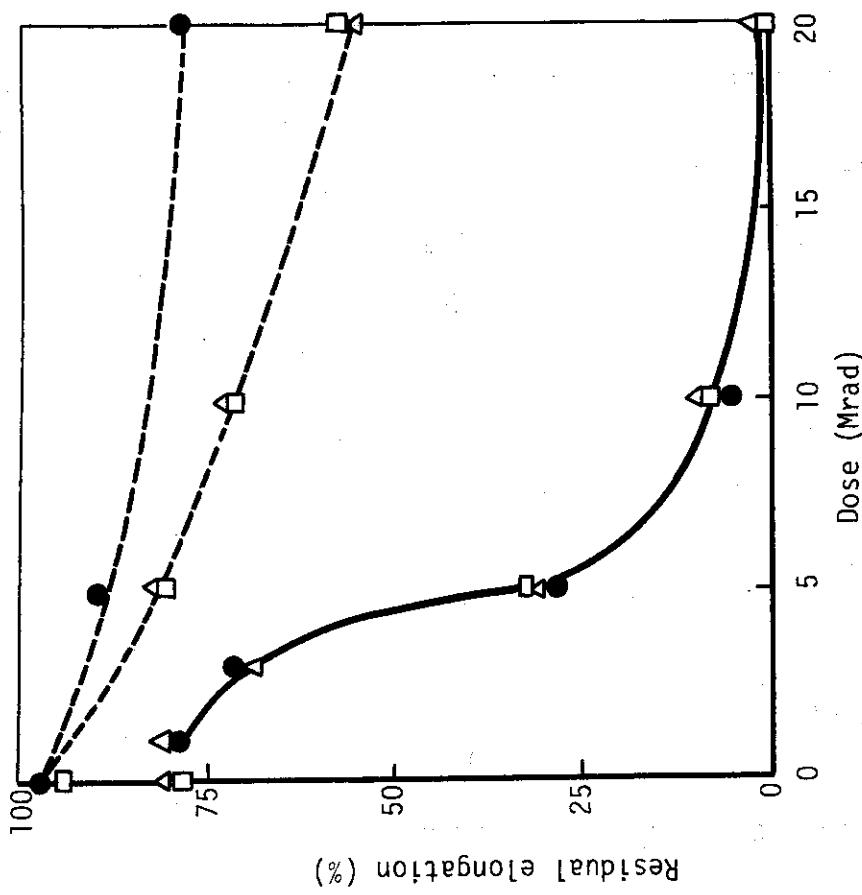


図 11 老化試験における線量と伸び残率の関係

— 難燃化 PVC (136°C, 7 日間)
符号は図 6 に同じ。

--- 難燃化 PE (113°C, 60 日間)
符号は図 9 に同じ。

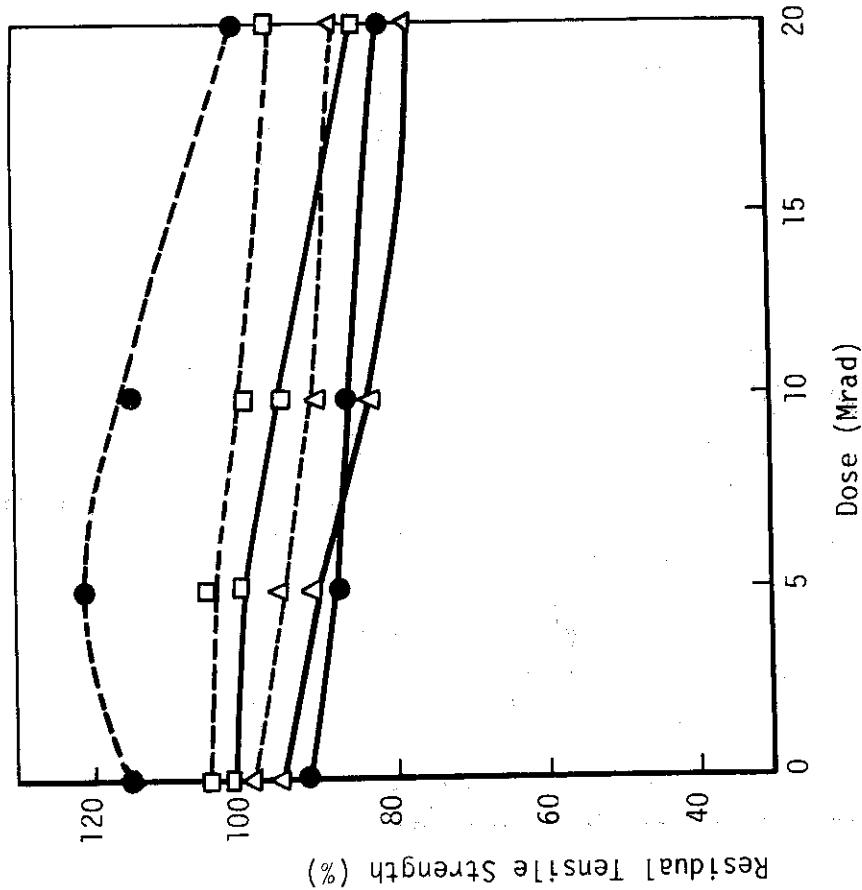


図 10 老化試験における線量と抗張力残率の関係

— 難燃化 PVC (136°C, 7 日間)
符号は図 6 に同じ。

--- 難燃化 PE (113°C, 60 日間)
符号は図 9 に同じ。

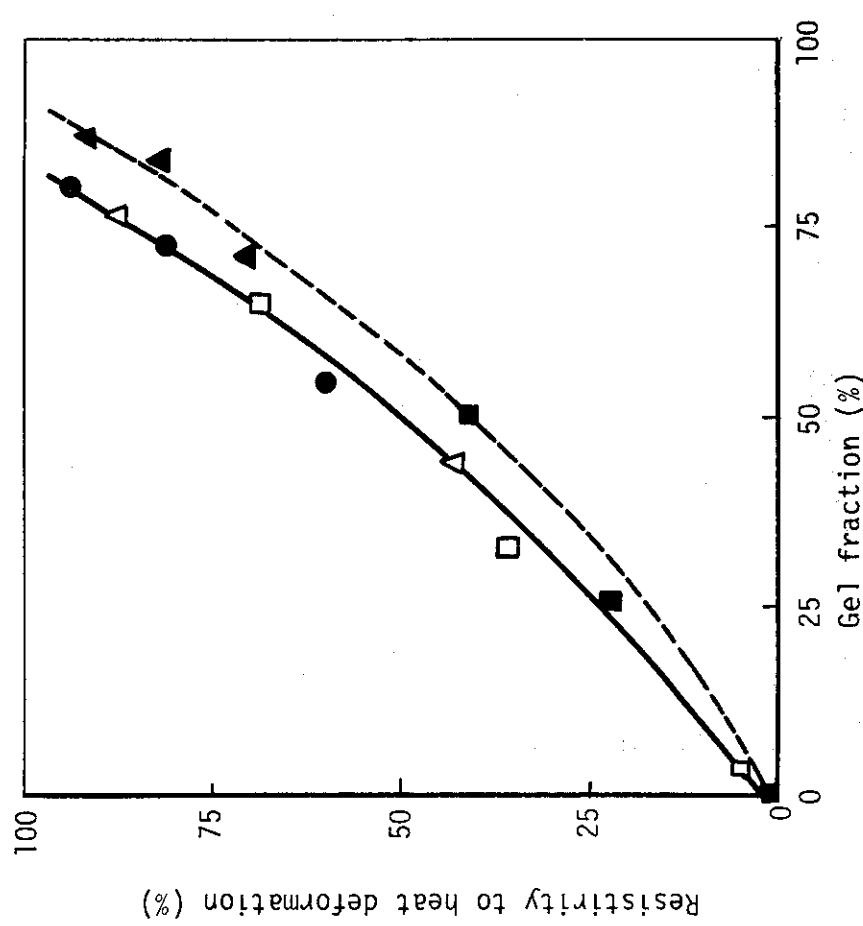


図 12 ゲル分率と加熱変形残率の関係

—— 難燃化 PVC
符号は図 6 に同じ

—— 難燃化 PE
(▲) DPM 1.0 wt %,
(●) DPM-HMA (1 : 2) 混合物 3 wt %

(■) 橋かけ促進剤無添加

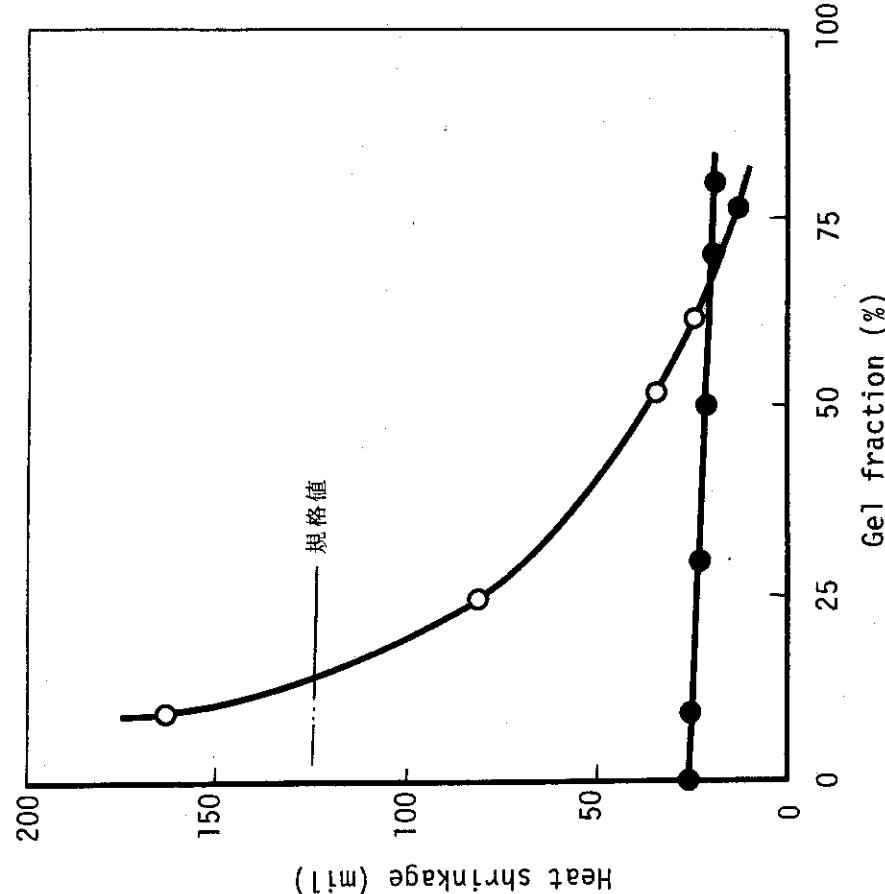


図 13 難燃化 PE, PVC 電線の線量と熱収縮の関係 (136 °C)

(○) 難燃化 PE, DPM 1 wt %
(●) 難燃化 PVC, DPM-HMA (1 : 2) 混合物 3 wt %

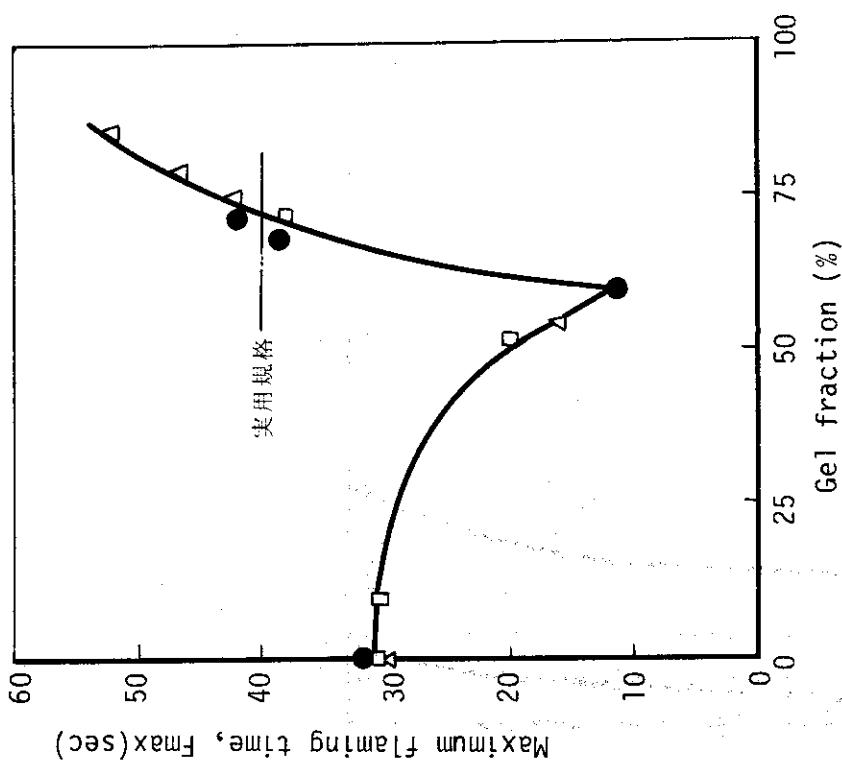


図 1-4 難燃化 PVC 被覆電線におけるゲル分率と
最大燃焼持続時間の関係 ($^{60}\text{Co} - \gamma$ 線照射)
符号は図 6 に同じ。

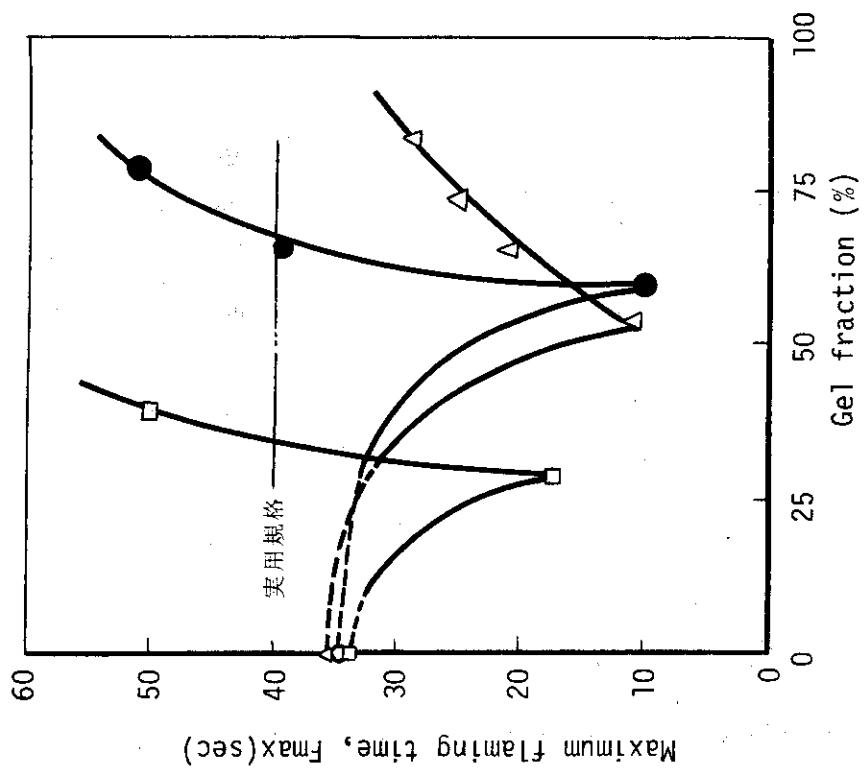


図 1-5 難燃化 PVC 被覆電線におけるゲル分率と
最大燃焼持続時間の関係 (電子線照射)
加速電圧:
(●) 2.000 kV
(△) 5.000 "
(□) 27.0 "

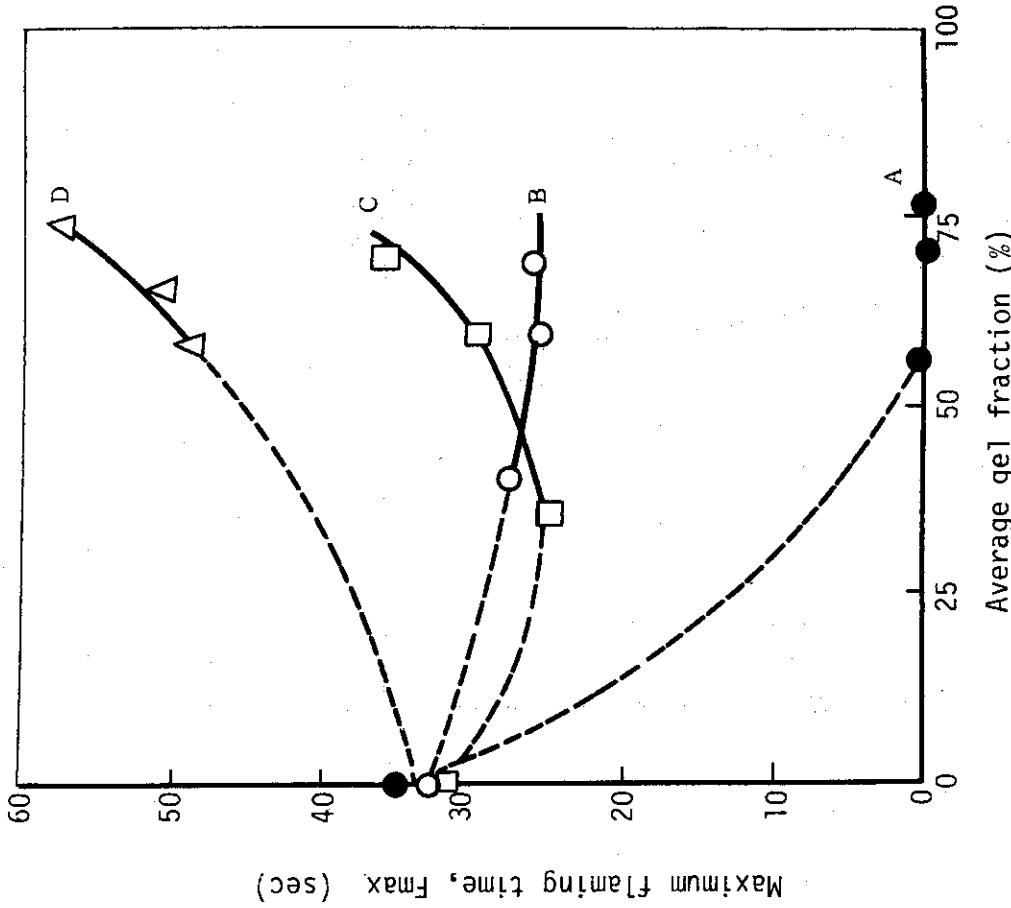


図 16 難燃化 PVC (密度 1.402) における
加速電圧による深部線量の関係

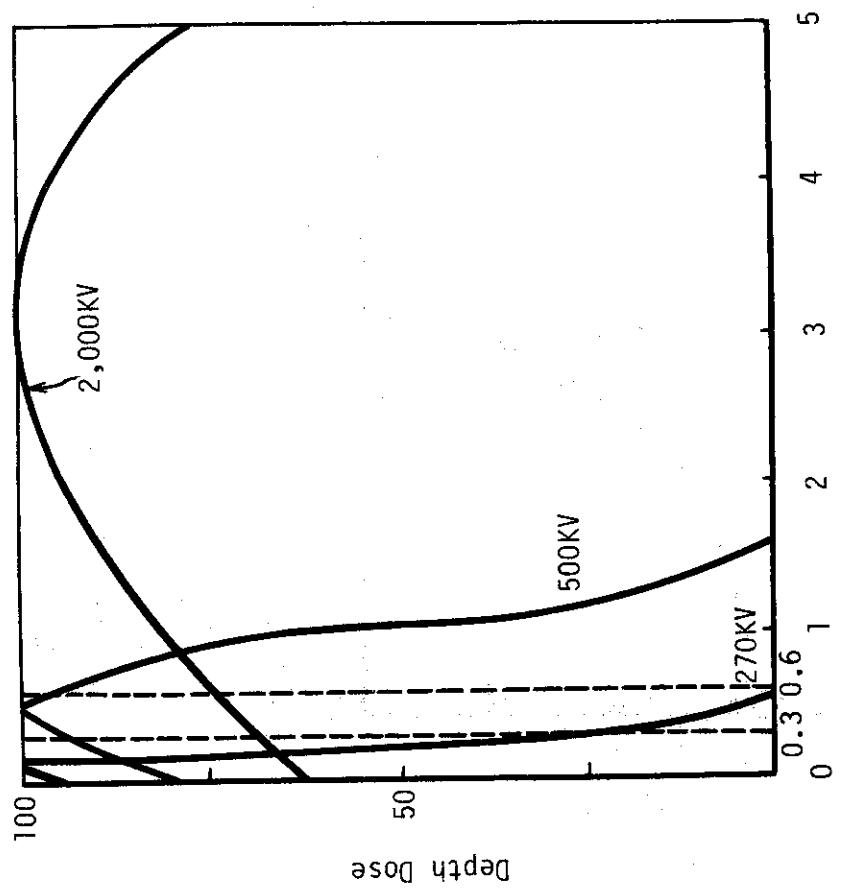


図 17 2 層難燃化 PVC 被覆電線における平均ゲル分率と最大
燃焼持続時間の関係 ($^{60}\text{Co} - \gamma$ 線照射)
試料 A, B, C, D の構成及び組成は表 10 に同じ。

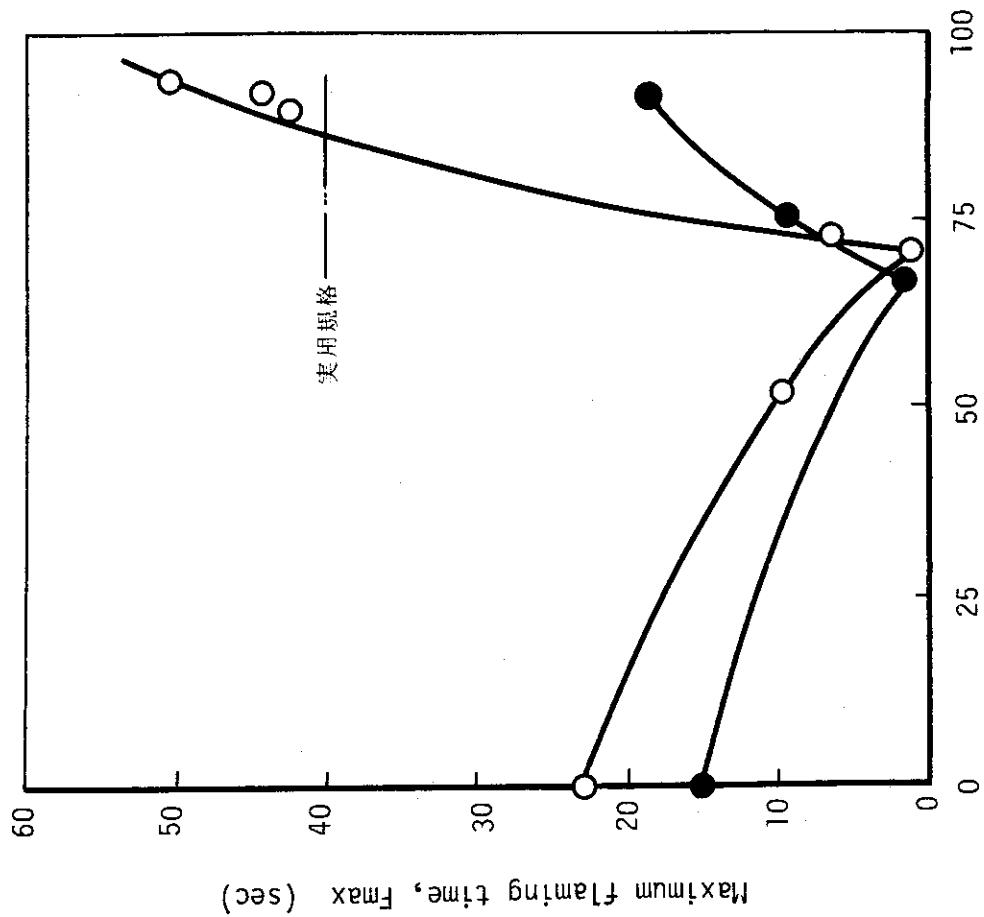


図 18 難燃化 PE 被覆電線におけるゲル分率と
最大燃焼持続時間の関係 ($^{60}\text{Co}-\gamma$ 線)

(○) 一層橋かけ (●) 二層橋かけ

内層 DPM-HMA (1:2) 混合物 3 wt %
外層 橋かけ促進剤無添加

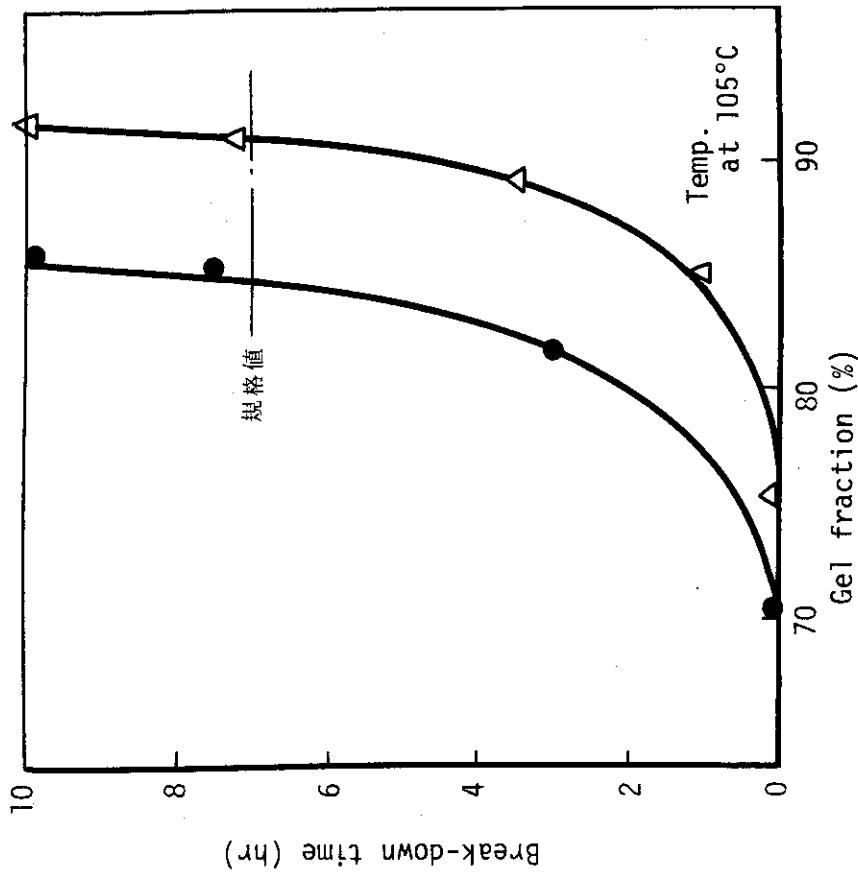


図 19 難燃化 PE 被覆電線におけるゲル分率と
カットスル - 耐電圧性の関係

(●) DPM 1wt %, DAP 10 wt %

(△) DPM 1wt %