架橋ポリエチレンの架橋プロセス研究 における最近の進歩

大 谷 寛 治

1. 成形加工と架橋

架橋(橋かけ, crosslinking)と呼ばれる反応は、広義の架橋について考えれば、化学結合と同様に共有結合(スチレン、ジビニルベンゼンの共重合など)、イオン結合(エチレン、アクリル酸の共重合など)、水素結合(PVA、ポリアミド、ポリウレタンなど)、双極子力によるもの、ファンデルワールス力によるもの(一般に熱可塑性樹脂など)に分類されるが、ここではプラスチックの改質技術の1つの課題としてのポリエチレンの架橋プロセスについて考察する¹⁾。

最近、プラスチック成形加工の技術は、省資源や環境問題の考え方から、従来の大量生産、使い捨ての傾向を反省し、プラスチックの特質を充分に生かした用途を慎重に考える立場に立ち、量から質への見直しが行なわれている。そのような技術においては、加熱・熔融→流動・成形→冷却といった通常の成形加工プロセスが、加熱・熔融→流動・反応・成形→冷却あるいは加熱・熔融→流動・成形・反応→冷却という反応を伴うプロセスに移行する分野も多い。ポリエチレンの架橋や発泡を伴うプロセスもその例である。

熱可塑性のものを熱硬化性にするポリエチレンの架橋プロセスにおいては、一度架橋反応が起こると変形流動が困難になる。しかし高分子成形加工の1つの重要な条件は、加熱などの手段によって容易に変形流動することを含めて、加工性のよいことである。この相反する両者の特性によって通常は成形プロセスが完了してから架橋反応を起こさせるという連続ではあるがそれぞれ独立の工程を形成させていた。しかし架橋プロセスと成形プロセスを複合させる研究は熱効率や設備効率の上からばかりでなく、ある特定の品質上の目的からも要請され、最近新しい発展を見せている²⁾。

2. ポリエチレンの架橋方法

架橋反応は光、つまりγ線、X線、紫外線、赤外線、熱線、マイクロ波など広義の光エネルギーや中性子線、電子線などの放射線によってエネルギーが与えられ反応が進行するが、最も一般的な架橋方法は幾つかの種類の化学架橋剤を媒体とした加熱による化学架橋法と電子線加速器を用いた放射線架橋法である。

2.1 放射線架橋法による架橋プロセス

ポリエチレンの放射線による架橋は主として電子線加速器を用いて、機器配線用電線、熱収縮フィルム、発泡成形品などに実用化されており、最近は肉厚のポリエチレン電力ケーブルへの応用についても国内外で熱心に研究が進められている。

熱収縮フィルムや機器配線用電線への実用化の歴史は古く、かつて原子力応用の課題が国際的に討議されていた頃にも経済的に成立する1つの事例として報告されたものである。アメリカCaliforniaのRaychem社は機器配線用電線や熱収縮フィルムの製造に15年の実績をもち、W. R. Grace社のCryovac事業部は15年以上も熱収縮フィルムの製造に広い実績を挙げている。またJohnson & Johnson社やFord Motor社も特殊なポリエチレン成形部品に電子線照射を応用している。特に電子機器に用いられているエレクトロニクス細物電線への応用は近年著しい増加を示しているが、アメリカにおいてはWestern Electric社のBuffalo工場が1971年2月に稼働に入り、General Cable社のSouth Carolina工場が1971年6月から操業し、1950年代の後半からはじまったこの分野への応用は1970年代に入って急速に発展している。25基以上の電子線加速器が既にWestern Electric, ITT, General Cable, Brand Rex, Raychemの各社で稼働しており、さらに20基以上が製作中といわれている。これらの電子線加速器はRadiation Dynamics社(N.Y.)やHigh Voltage Engineering社(Mass.)などで製作されているが、新鋭機は40から50kWの出力をもち、初期のものの10倍以上の性能をもっている。さらに最近では100kW、150

KANJI OTANI

Sumitomo Electric Industries, Ltd.

住友電気工業株式会社 設計課長

kW級のものも試作され、またこの2倍以上のものも計画されている。国内では住友電工が1960年頃から生産を開始しており、その他数社がこれに続いている。近年はこの種のエレクトロニクス用電線の伸びに伴ってプラントの数も国内外で急速に伸びているが、さらに耐熱、耐食性パイプの用途にも拡大の傾向にある。照射装置製作の技術が進歩したとはいえ、まだかなりの大規模な初期投資を要するこの放射線架橋プロセスは需要増加によるバランスの上に立った経済性の好転によって応用拡大ははじめたのであるが、このプロセスには次のような特長がある。

- ① 常温で架橋が可能である。
- ② 短時間の反応であり、製造速度を上げることができる。
- ③ 化学架橋のようにかなりの量の架橋剤を使用するものと異なるので、配合剤やその分解による不純物の作用がない。

などである。

しかし肉厚(たとえば5~6mm程度)のポリエチレン電線にこれを応用する技術は活発に研究されているにもかかわらず工業的に大規模な展開を未だ見せないのは、

- ① 残留電荷の問題、リヒテンベルグ放電現象
- ② 融点付近での大線量、短時間照射に伴うポリエチレンの発泡の問題
- ③ 電子線加速器から被照射体(円柱形)に360°の方向から均一に照射するための設備の考案やその精度と安定性の問題
- ④ 加速器を中心とする全設備の価格

などの技術的、経済的問題がまだ残っているからである。

円柱状体への電子線照射については図1に示すようなHigh Voltage Engineering社の特許があり、偏向磁石によって被照射体の全周から照射できる構造になっている。アメリカの電線メーカーで通常の化学架橋装置と電子線照射装置とを組み合わせ600V級のポリエチレン電線の架橋実験を5mm程度の肉厚まで行なった例があるが幾つかの技術的問題が未解決で発表していない。東ドイツの電線メーカーKabel Werke Oberspree社は先にHigh Voltage Engineering社から輸入した3.0MeV級の電子線加速器を用いて1972年から600V級以上の肉厚のポリエチレン電力ケーブルの試作や生産を続けているが、これが現在のところ最も進歩している例と考えられる。またスイスの電線メーカーBrugg社も600Vの電力ケーブルへの応用実験を続けている。国内では住友電工、古河電工、日立電線、藤倉電線、矢崎電線その他が600V級電線への応用に地道な実験を重ねているといわれる。

図1 円柱状体への電子線照射

放射線架橋法によるポリエチレン架橋はフィルムや細物電線への応用が広く行なわれてきたが、以上に述べたように放射線照射設備の技術的進歩や製品製造技術の研究が進んできており、たとえば高エネルギーの経済的設備や電子線反射設備の研究、照射雰囲気(温度、圧力、媒体など)改良、架橋助剤の研究などによって、肉厚(5~6mm程度)の架橋ポリエチレンケーブルや架橋ポリエチレンパイプの製造に応用展開が期待されているものである。特に最近、架橋ポリエチレンパイプについては、電気機器用、化学薬品用、暖房用など多くの用途が考えられている。

2.2 化学架橋法による架橋プロセス⁹⁾

化学架橋法による架橋ポリエチレンの成形製品としては、フィルム・シート、電線・ケーブル、パイプその他異形品などがあるが、ここでは最も大規模に工業化されている電線・ケーブルを中心に取り上げる。

電線工業においては、ゴム電線の加硫技術がそのままポリエチレンの化学架橋技術に継承され、1959年頃から生産規模が拡大し1969年頃に1つのピークの時代を画した。

架橋ポリエチレンケーブルの成形は一般に単軸スクリュ押出成形機で行なわれ、その成形ヘッドに直結した加硫管と呼ぶ高圧鋼管を主体とする架橋管で架橋反応を行なわせる。この装置は加硫管の形状によってそれぞれ水平型連続加硫装置HCV(Horizontal Continuous Vulcanizer)、カテナリ型連続加硫装置CCV(Catenary

Continuous Vulcanizer), 堅型連続加硫装置 VCV (Vertical Continuous Vulcanizer) などと呼ばれている(図2~4)。

化学架橋剤, たとえば有機過酸化化物である DCP (Dicumyl Peroxide) の分解温度以下で押出成形されたケーブルは約 125~128℃ 程度で架橋装置に入り, 加硫管内で化学架橋剤の分解温度以上, たとえば 200~400℃ 程度に加熱されて架橋反応を起こす。架橋反応が完了したケーブルは冷却のプロセスを経て捲取られ製品となる。

HCV では重力の影響が大きく, ケーブルの架橋反応が完了して硬化しない前の未だ表面が軟化しているゼリー状の状態に加硫管内壁とケーブル表面の接触が起こることにより製品の変形や外傷が生ずるために製品寸法が制限されるが, この解決のために考案された CCV では, 管内のケーブル位置を検出し, 繰出しの線速と引取りの線速に, 必要な微小差異をもたせるように変化調整することによってカタナリ形状を維持して管壁とケーブル表面の接触を防いでいる。しかしこの CCV でもケーブル寸法がさらに大きくなり, たとえば外径が約 70mmφ を超えたり肉厚が 20mm 程度以上になると架橋管内での加熱時に, ポリエチレンの層は架橋反応が起こる前に主として重力の作用で変形して偏肉が生じたり, またケーブル重量が大きくなると張力制御に伴う設備が大型化するために, 通常は約 50mmφ 以上の外径をもつ架橋ポリエチレンケーブルの製造には堅型の架橋管をもった VCV が用いられている。

これらの架橋装置における架橋反応のための加熱の熱源としては最も広く用いられているのがゴムの加硫に長い実績をもつ高圧蒸気である。高圧蒸気法は 20~30 kg/cm² 程度の高圧蒸気をボイラから架橋管内に導入し, この高温の高圧蒸気によって加熱し架橋反応を行わせるものであり, またその高圧によって反応時の発泡を抑えることができる。この高圧蒸気法の短所は主として次の2つの点にある。1つは製造線速と蒸気圧の問題である。通常 20 kg/cm² 前後の高圧蒸気を用いられているが, 飽和蒸気を用いて架橋させる場合, 製造線速を上げるためにさらに高温にしようするとと蒸気圧を高める必要があり, たとえば 243℃ の温度を得るには 35 kg/cm² の飽和蒸気が必要とする。高圧化は設備コストを増大させ作業の上からも問題が多い。高圧蒸気法のもう 1 つの問題

図2 HCV の例

図3 CCV の例

図4 VCV の例

点はポリエチレンの絶縁層に高圧下で入り込む水分子を除去するために後工程としてかなり長時間の乾燥工程を必要とすること, この水分子が去ったあとのボイド (空隙, 気泡) に起因する品質劣化の問題である。架橋ポリエチレンの電力ケーブルとしては 154kV 級が実用ラインに入っている最高使用電力のものであるが, 66

kV程度以上においては使用電位傾度が数kV/mmたとえば6~10kV/mm以上と高いので、従来問題とならなかった架橋ポリエチレン絶縁体中の小さなボイド(図5)や異物が品質上の欠点となってくる。電位傾度の高い位置に存在するボイドはその空隙に内部放電が発生し、そのエネルギーで絶縁体が部分破壊するものである。また異物によっても周辺の電位傾度が高くなり部分破壊の原因となる。この部分破壊したところから樹枝状に劣化が進み絶縁破壊に到るこのボイド放電などによる現象をトリー(tree)現象と呼称しているが、この絶縁における現象の研究は最近の4、5年間に著しい展開を見せ、ある

程度以上の高電圧下における架橋ポリエチレンの使用の限界が論じられるなどが絶縁材料の新しい研究を刺激している。

このようなボイドとケーブル寿命に関する研究は1967年頃から盛んとなり1973年頃をピークとして100編以上の論文が発表されている。トリー現象のスタートするのはボイド周辺の小さい破壊劣化であるボウタイトリー(bow tie tree 形状が蝶ネクタイに似ているのでこのように呼ばれる)であり(図6)、このボウタイトリーを顕微鏡観察するのに特殊な試料染色法が開発されている。図7に常温の水中で420hrs、4kV/mmに課電された試料のボイドに見られるボウタイトリーの観察法による差を示す⁴⁾。トリー現象やボイドの発生原因などについてはまだ解明されていない課題が多いが、いずれにしろボイドの数(分布)と大きさがケーブルのV-t特性に強い関連があることは間違いないようである。そこでこのボイドの分布を少なくしボイドの大きさを小さくすることが好ましい。ボイドは架橋ポリエチレンの材料自身の問題ばかりでなく、この材料を熔融、成形し、架橋反応を起こさせ、また冷却するプロセスにも関係することは容易に推定される。まだデータは少ないが、架橋プロセスの差によってボイドの数や大きさばかりでなくボイドの形状にも多少の差のあることが報告されている。

架橋プロセスとしての高圧蒸気法からの1つの発展は、1966年頃からW.R.Grace社で架橋ポリエチレンパイプの製造に用いられ、また1967年頃から住友電工で架橋ポリエチレンケーブルの製造に应用されている電熱ヒータ法である。

電熱ヒータ法は先ず製造速度を上げる目的で試みられた。高圧蒸気法では製造速度を上げるために高温を得ようとするので蒸気圧を高める必要があり、高圧化は経済性や作業性の上で不利なので、加熱手段として、熱源で

図5 走査型電子顕微鏡による微小ボイドの観察(高圧蒸気法)

図6 微小ボイド周辺のボウタイトリー

(1) 処理をしないもの

(2) 染色処理をしたもの

図7 顕微鏡観察における試料染色処理の効果(同一試料比較)

600℃, ケーブル表面で400℃程度は十分得ることのできる電熱ヒータによる輻射加熱を用いる方法が求められたものである。架橋装置である高圧鋼管の内面に電熱ヒータを装着し管内には10~20kg/cm²の不活性ガスたとえば主としてN₂ガスが圧入されている。

これに続いて高温ガス法とでもいうべきプロセスも開発されてきた。電熱ヒータ法が加熱源としての電熱ヒータを架橋管内面に取り付けさらに管内部に高圧N₂ガスを圧入微量循環する輻射加熱架橋プロセスであるのに対し、この方法は電熱ヒータを用いずに別プロセスで熱交換器によって加熱したN₂ガスなどの高温ガスを10~20kg/cm²で架橋管に圧入するものである。また加硫管の保温方式についてはジャケットを用いて高温ガスを通ずるものと、単に保温材のみで断熱したものがある。このような高温ガス法は先ずAnaconda Wire and Cable社のJ.D. Staufferらによって1964年に提案され(U.S. Patent 3645656), 国内では理研電線が類似の方法をCCVに応用し(日本特許昭49-21860), 日立電線もその後VCVに応用している(実開昭49-123380)。

水分子の侵入の機会の多い高圧蒸気法よりもこのような不活性ガス雰囲気中で架橋反応を行なわせるプロセスがボイド問題を中心とした品質上の見地から最近注目されている。

その他、高圧蒸気法に超音波やマイクロ波による加熱方式が併用される研究も国内外で実験されているが、まだ工業的に発展していない。

3. 化学架橋プロセス研究における最近の進歩⁹⁾

以上に述べてきた連続架橋装置たとえばCCV, VCVのように成形加工プロセスに架橋プロセスが連続し、化学架橋剤の分解温度よりも低い温度で混練成形して、こ

れを次にこの化学架橋剤の分解温度以上の雰囲気をもつ架橋装置に入れるというプロセスにおいては、架橋装置に供給された架橋ポリエチレンケーブルを架橋装置である架橋管内で先ず押出成形温度から所定の架橋反応温度まで加熱する必要がある。つまり架橋ポリエチレンケーブルは125~128℃程度で押出成形され、高圧蒸気法の場合は200~220℃程度、電熱ヒータ法では300~400℃程度の温度で加熱される雰囲気中に導入される。

この加熱プロセスにおいてプラスチック材料は基本的な欠点をもっている。すなわちポリエチレンは熱の不良導体であり、所定の架橋温度までケーブルの表面から肉厚を通して均一に加熱するには、品質上の制限温度内で、肉厚の大きいものではかなりの長時間を要する。たとえ高温利用のできる電熱ヒータ法でもケーブル表面温度を上げ過ぎると内部が架橋反応に十分な温度に達するまでに表面の部分が過熱変質してしまうのでそこに自ら限界がある。そこで、

- ① 加熱温度を一定以上に上げ表面を分解劣化させない程度にして製造線速を上げてでもそこには伝熱律速によって限界があるので、肉厚の架橋ポリエチレンの層全体に亘って均一に加熱するようにしたい。
- ② 製造線速を上げるために加硫管の長さを長くすることは建屋、設備ともに初期投資が大きくなる。設備の所要スペースや高さをできるだけ小さくしたい。
- ③ 架橋装置の雰囲気として高圧蒸気などの気体は架橋ポリエチレンの絶縁層とボイドの問題でかかわり合うので、揮発分や分解生成ガスが十分に排出されるが気体などが絶縁層中に侵入しない条件下で架橋プロセスを進めたい。

などの要求が開発テーマとして熱心に取り上げられはじめた。このような要求をすべて完全に満足させるプロセスはまだ実現していないが、これらの方向に幾つかの新

しいプロセスが国内外で発展しているものでその主なものについて展望する⁹⁾。

3.1 ANACONDA プロセス (図8)

Anaconda Wire and Cable社のR.F.HindererはJ.A.Mullenと協力してU.S. Patent 3054142(1959年10月6日出願, 1962年9月18日公告)発表されたような長い成形ダイ壁面に潤滑剤を圧入し架橋ポリエチレンケーブルをこのダイ内壁面を摺動させてここで加熱架橋させる方法を完成した。プラスチック成形加工の技術において、潤滑剤あるいは離型剤を成形ダイ内壁面に供給することはかなり以前から知られている技術である。たとえば国内にも特公昭39-10745, 特公昭45-6879などの考案がある。しかし潤滑剤を成形ダイ直後の壁面に導入し、長ランドダイともいえる金属管壁面を摺動させこの間で加熱架橋させる成形架橋同時のプロセスはこのHindererによって開発された技術である。その後1969年にこの方法と全く同様な特許が古河電工から出願され(特公昭49-44233, 1969年5月26日出願, 1974年11月27日公告), また1971年に大日本電

線および三菱油化のMDCVプロセスと称する方法が出願され(特開昭48-13473など)(図9)ているが、これらはいずれもANACONDAプロセスである。

この金属管潤滑架橋プロセスともいべきANACONDAプロセスは溶融高分子流動のレオロジーの分野でも新しい課題を提供している。未架橋状態のときは押出成形ダイにおいて円滑な流動をする架橋ポリエチレンの溶融材料も、架橋反応が起こると通常の成形加工法では表面状態が粗く変化したりまた円滑な流動を示さなくなる。この流れの観察を徹微的に行なったのが図10である。未架橋の溶融材料は層流状態で流動するが、架橋が起こりはじめるとブロック状の流れになり、ついには通常的手段では流動しなくなる。これを走査型電子顕微鏡で観察すると明らかに組織構造上の変化が起こっているのがわかる(図11)。このような架橋と流動の問題を考察してみると、架橋反応を開始する温度に達しても流動に影響する程度に架橋が進行するまではその材料や配合状態によって短かいがある一定の時間があることが実験的に確かめられている。したがって架橋反応が起こりはじめ

図8 ANACONDA プロセス

図9 MDCV プロセス

(1) 未架橋状態

(2) 架橋進行状態

図10 架橋ポリエチレンの流動

(1) 未架橋状態 (2) 架橋進行状態

図11 架橋ポリエチレンの流動（走査型電子顕微鏡写真）

ているものを流動させるには2つの方法がある。1つはここに述べたANACONDA プロセスのように流動体の壁面に潤滑剤を圧入して摺動流動させる方法であり、もう1つはある程度の架橋が起きはじめていても高圧押出成形の手段によって流動させる次のENGELプロセスのような方法である。ANACONDA プロセスにおける熔融材料の流動は、層流状態の速度分布から、架橋反応が伝熱によって進むにつれて速度分布が放物線状からプラット状に変化してくる特殊なレオロジーの問題であり、その解析結果も報告されている⁶⁾。

ANACONDA プロセスは、押出成形機の成形ヘッドで形成されてから長いダイ内を潤滑剤の助けを借りて流動するときにダイの加熱によって架橋反応が行なわれるものであり、従来のプロセスのようにやはり外部からの伝熱律速が加熱の基本なので長いダイである架橋反応管を必要とする。このためにCCV、VCVなどと同様に設備規模がかなり大きくなり、またケーブル寸法によって長いダイに相当する架橋反応管を取り替えねばならぬという短所もある。

潤滑剤は多孔体や全周スリットなどから摺動壁面に圧入されるが、この圧力や温度が適切でなかったり流路の形状が正確に設計されないと摺動壁面に均一に適量の潤滑剤の供給を行なうことができない。潤滑剤の選定や潤滑剤圧入装置の設計が十分に検討されないと多孔体での潤滑剤流路の閉塞が起こったり、潤滑剤供給量の不適によるケーブル表面の凹凸やリップルマークなどが発生することがある。

3.2 ENGEL プロセス（図12）

ENGEL プロセスはANACONDA プロセスと異なった方向のやはり画期的な開発である。このプロセスが公表されたのは発明者Thomas Engelにより1967年9月Modern Plasticsに発表された論文によってである。

図12 ENGEL プロセス標準機

図13 ENGEL プロセス

金属加工に用いる鍛造のような加工法で顆粒状のポリエチレン（化学架橋剤を0.4%程度加えたもの）に200～250cpsのピストン往復運動で衝撃を加え円筒状オリフ

イスを通過するときの剪断も加わった内部発熱で熔融架橋させるという方式を工業的に実用化したものであり、欧米で架橋ポリエチレンパイプの製造に広く応用されつつある。この特許は西ドイツ特許 1974254 であり、イギリス特許 11128-66 で 1966 年 3 月 14 日の優先権主張がある（日本特許昭 45-35658, 図 13）。

3.3 HEB プロセス

1972 年の Hanover 見本市に公開されたプロセスであるが、その後大幅な設計変更を行ない現在フランスの Thomson-Brandt 社と西ドイツ KRUPP 社機械中央研究所で生産試運転が続けられている Fried KRUPP 社のすぐれた新開発設備である。Hanover で発表された試作機によるプロセスは成形ヘッドで加熱昇温させる方法であったが、1973 年 3 月の住友電工の提案を受け入れて再検討し成形ヘッド内に流動剪断を行なう部分を設け、この剪断によって所要の温度上昇を精度よく与えて架橋反応温度に近づけるという方法に改めたものである（図 14）。今後のゴムや架橋ポリエチレンケーブルの製造設備に大きい影響を与える新技術といえることができる。

3.4 RX プロセス

池見鉄工は 1968 年より高圧下の高分子熔融体の流動特性について研究を行ってきたが、その後プランジャー押出機 2 台と射出成形機 1 台を組み合わせ、これに ANACONDA プロセスを直結して成形と同時に架橋を完了させるプロセスの実験設備を製作し、1974 年 11 月に公開した。その特長は高分子熔融体を高圧で特殊なオリフィス式圧力剪断機構を通過させることによって短時間で架橋反応が完了するように温度上昇させる点にある。また 2, 3 の技術的問題が残っているが、架橋ポリエチレンパイプ、プロファイル、超高分子重量ポリエチレン成形品などへの応用において du Pont 社や Union Carbide 社から注目されるなど、プラスチック成形加工の 1 つの新しい可能性を示す開発といえることができる（図 15）。

3.5 ROX プロセス

最初 1966 年に提案されその後 1974 年に具体的な設計に入った住友電工の概念であって 1975 年 3 月に実験に成功したものである。単軸スクリュ押出成形機または組合せ型異径 2 段スクリュ押出成形機の成形ヘッドに特長がある。架橋ポリエチレンは架橋剤の分解温度以下の温

Scherspritzkopf 28
Shear head 28
Tête d'extrusion 28

図 14 HEB プロセス

図 15 RX プロセスの一例

図 16 ROX プロセス

度で熔融流動しながらヘッドに入り、HEB プロセスとは異なる特殊流動剪断装置(特許出願中)によって内部にわたり均一に温度上昇をして、短時間に架橋反応が完了するような状態をつくり出し、その後直ちに成形ダイに入って架橋反応を開始するものである。このプロセスの一例を図 16 に示す。

4. 結 言

架橋プロセスは成形プロセスの一部ではなく、連続してはいるが独立のプロセスと考えられる場合が多かった。その場合でもここで論じてきたように架橋プロセスはその前工程である成形プロセスに密接な関連をもっている。さらにこの 5 年間に、この 2 つのプロセスの関連が発展し、発泡成形品の成形時の物理的現象の制御に架橋反応が応用されたり、ANACONDA (MDCV), ENGEL, HEB, RX, ROX プロセスに見られるように架橋装置が成形加工機の 1 部を形成するようになってくると、この成形と架橋のプロセスは同一のプロセス制御によって支配されることになり、これは成形加工における 1 つの重要な技術的進歩と考えられる。

とりわけ架橋ポリエチレン電力ケーブルの製造プロセスについて、従来高圧蒸気や高温高圧不活性ガスの雰囲気中で、成形時の熔融体温度をもつ成形品に、この気体媒体から伝熱律速で加熱を行なったり、ANACONDA プロセスのように成形ヘッドに直結した金属管内で潤滑剤を媒体として伝熱律速で加熱を行なうものと比較して、HEB プロセスや RX プロセスあるいは ROX プロセスのように成形ヘッドで特殊機構による剪断を与えて熔融体内部にわたり一定の温度まで均一に温度上昇させ架橋反応を促進するプロセスは、試作開発に成功したばかりのも

のであって、大規模な応用展開までにはまだ幾つかの課題が残っているが、従来の方法と比べて設備が小さく経済的でかつエネルギー効率の向上した省エネルギー型のプロセスでもある。

またこのような短時間に高い剪断を与えて架橋反応を促進させるプロセスの開発は、剪断の機構と量に関する高分子材料の温度上昇や流動の特性など高分子構造やレオロジーの問題の研究をも刺激している⁶⁾。

さらに架橋ポリエチレンの架橋プロセス研究の分野では、設備効率や品質精度の向上への要求が高まってくるにつれて、このようなプロセスの面ばかりでなく、ポリエチレンの種類、架橋剤、配合剤(架橋剤など)の種類や量の問題など材料面の研究も活発に行なわれ、これに伴ってプロセスの設計や制御も多岐に展開しはじめている。

文 献

- 1) 大谷寛治: レオロジー, Vol. 1, No. 3 (1972)
- 2) 大谷寛治: プラスチックス, Vol. 25, No. 5 (1974)
- 3) 大谷寛治: 日本レオロジー学会招待講演(1973-10-24, 京都)
大谷寛治: 日本ゴム協会ゴム科学シンポジウム講演(1974-3-6, 東京)
大谷寛治: 高分子学会成形材料委員会講演(1974-5-24, 東京)
大谷寛治: 日本工業技術連盟講演(1975-1-28, 東京)
- 4) H. Matsubara & S. Yamanouchi: NAS Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (1974-10)
- 5) 大谷寛治: 表面, Vol. 12, No. 5 (1974)
- 6) K. Otani: Two Phase Flow Colloquium at California Institutes of Technology, Pasadena (1973-12)
(昭和 50 年 4 月 24 日受理)