CV ケーブル用 PE のキャラクターゼーション

正員 丹羽 利夫 (フジクラ) 非会員 中 司 徹 (フジクラ)
 正員 中山 四郎 (フジクラ) 正員 高橋 亨 (フジクラ)
 非会員 小林 一治 (フジクラ)

Characterization of Polyethylene for Power Cable Insulation

Toshio Niwa, Member, Shiro Nakayama, Member, Kazuharu Kobayashi, Non-member, Tohru Nakatsuka, Non-member, Tohru Takahashi, Member (Fujikura Ltd.)

The various properties of polyethylenes used for XLPE cable insulations were evaluated, and followings were cleared out. At first, as for the rheological characteristics, the molecular weight distribution is different among the polyethylenes which show the same MFR values. Secondly, as for the crosslinking characteristics, the number of several chemical functional groups in polyethylene molecules are different between that of before and after the crosslinking. And relations are observed between the crosslinking reactivity and the number of some specific double bond. Melting temperature decreases in contrast with the increase of the degree of crosslinking, which is due to the decrease of crystallinity of polyethylene. Thirdly, in terms of breakdown strengthes, they are also affected with the degree of crosslinking, especially in the high temperature regions. This is due to the increase of elastic modulus brought by the network formation with crosslinking reaction.

キーワード：ポリエチレン，架橋ポリエチレン，MFR，分岐，密度，融点，絶縁破壊強度

1. ま え が き

ポリエチレン（以下，PE と略記）を有機過酸化物で架橋した架橋ポリエチレン（以下，XLPE と略記）が電力ケーブル用絶縁体として採用されて既に 30 年が経過した。その間，材料自身の改良に加え，ケーブル製造技術の向上もあいまって，現在，XLPE 絶縁電力ケーブルは 500 kV までの超高压 CV ケーブルとして使用されるに至っている。

一方，電気絶縁材料としての PE および XLPE については，結晶構造と電気特性の関係についての研究例，あるいは水トリー現象解明に関連しての研究の報告は多数なされており，微細構造の絶縁破壊特性に与える影響，添加剤や共重合などによる改質などについての成果が報告されている^{(1)~(6)}。しかし，PE および XLPE の広範な物性相互の関係についての研究報告はほとんど見あたらず，部分的な内容のものが散見さ

れるのみである⁽⁷⁾⁽⁸⁾。超高压ケーブル用材料の開発を行っていくうえでの基礎的検討として，PE および XLPE の種々の物性相互の関係を詳しく把握し，物性の生じる機構を明らかにすることは重要であると考えられる。著者らはこうした観点に立ち，PE および XLPE の物性相互の関係，なかでも PE の溶融物性，架橋反応と PE の化学構造との関係，および架橋による絶縁破壊特性向上について検討した。その結果，電気絶縁用 PE の化学構造が明らかになるとともに，化学構造および分子量分布の溶融物性に与える影響および化学構造と架橋反応の関係についても一定の関係が判明し，新しい知見が得られた。更に，絶縁破壊特性に与える架橋の影響を検討した結果，架橋による高温での絶縁破壊強度の向上が確認され，その主たる破壊機構の推論がなされた。本研究で得られた成果は今後の高電圧電力ケーブル用材料開発を進めていくうえで興味深いものであると考える。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料 高電圧 XLPE ケーブル絶縁体用ベース PE として、市販されている製造条件の異なる低密度 PE (以下、LDPE と略記) のなかから、チューブラ法により重合した 3 試料を抽出した。また参考試料として、同一装置により重合した架橋用ベース PE 6 種を選定した。それらの MFR および密度を表 1 に示す。

以上 9 種の試料を架橋して XLPE とするには、架橋剤として DCP (Dicumyl Peroxide) を配合し、老化防止剤として 4,4'-Thio-bis(3-methyl-6-t-butyl-phenol) を配合した混合物を 110°C にて混練して得、更に 160°C で 40 分加圧加熱して架橋させた。架橋後、水冷プレスにて室温まで加圧冷却した。また、架橋させないベース PE についても XLPE と同様の熱履歴を与えたものを試験に供した。

〈2・2〉 物性評価方法

(1) 分子量分布 PE の分子量分布は GPC 法 (Gel Permeation Chromatography) により 135°C で測定した。

(2) 架橋度 JIS C 3005 に定める溶剤抽出法により測定し、ゲル分率で表示した。

(3) 赤外吸光分析 FT-IR (フーリエ変換赤外吸光度計) を用い、フィルム法により PE, XLPE の両者について赤外吸光スペクトルを測定した。スペクトル解析に対しては吸収スペクトル強度に応じて 0.2 mm または 1 mm 厚さの試料を用いた。赤外ビームは 3 mmφ、分解能は 2 cm⁻¹ である。試料が XLPE の場合、架橋剤分解物がスペクトルに影響するため、あらかじめ 50°C にて、24 時間、5 mmHg の減圧下で処理して分解物を取り除いて試験に供した。

よく知られているように、赤外吸収スペクトルは分子の化学構造に特有の吸収 (特性吸収) をもつ。主要

な特性吸収の帰属および試料中の化学構造の濃度を求めるための換算係数 ϵ は多くの文献値を参考に定めた^{(9)~(18)}。試料中の化学構造の濃度は下式により求めた。

$$n_i = \epsilon_i A_i / \rho t \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 n_i : 化学基 i の濃度 (個/1,000C),
 ϵ_i : 化学基 i の換算係数, A_i : 化学基 i の特性吸収の吸光度, ρ : 試料の密度 (g/cm³),
 t : 試料の厚さ (mm)

PE および XLPE 赤外スペクトルの一例を図 1 に、赤外吸収の帰属と換算係数を表 2 に示す。表中の No と図 1 のスペクトルに付した No は同一の特性吸収であることを示す。

図 1 PE および XLPE の IR スペクトル
Fig. 1. IR spectra of PE and XLPE.

表 2 IR 吸収の帰属と換算係数
Table 2. Band characterization and concentration factor of IR spectrum.

No.	波数 (cm ⁻¹)	帰 属	換算係数 ϵ_i
1	3,604	第 3 アルコール基の OH の伸縮	0.64
2	1,897	結晶バンド	2.1
3	1,378	メチル基 CH ₃ -C-H の対称変角	5.3
4	1,303	非晶バンド	0.41
5	1,200	ジメチル分岐-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -の骨格振動	20. (XLPE のみ)
6	1,178	イソプロピル基-CH(CH ₃) ₂ -CH ₂ -の骨格振動	15.
7	1,155	メチル分岐-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -の骨格振動	58.
8	966	トビニレン基 trans-CH=CH- の CH 変角振動	0.83
9	908	ビニル基 CH ₂ =CH- の CH ₂ 変角振動	1.14
10	890	ビニリデン基 CH ₂ =C< の CH ₂ 変角振動	1.09

表 1 評価試料

Table 1. Test samples.

区 分	記号	MFR (g/10 min)	密度 (g/cm ³)
比較試料	A	1.0	0.9176
	B	1.2	0.9225
	C	1.2	0.9210
参考試料	a	0.85	0.9228
	b	1.0	0.9185
	c	1.9	0.9220
	d	2.2	0.9220
	e	2.4	0.9220
	f	3.2	0.9220

図 2 絶縁破壊強さ試験の概要
Fig. 2. Outline of dielectric strength test.

(4) MFR MFR (Melt Flow Rate) は樹脂の溶融流動特性を示す一つの指標である。本実験では ASTM D 1238-86 に従い荷重 2.16 kg, 温度 190°C で測定した。

(5) 密度 ASTM D 1505-85 に規定されている密度勾配管法により測定した。PE, XLPE の密度は密度測定までの熱履歴により変化するので、〈2・1〉節で述べたように架橋の有無にかかわらず、同一の熱履歴を与えた試料を作成し測定した。

(6) 引張り特性 JIS K 7113-1981 に準拠して引張り破断強さ、破断伸びを測定した。また、10% 伸長モジュラスからヤング率も求めた。測定は恒温槽付き引張り試験機により、室温 90°C, 120°C で行った。

(7) 転移温度測定 JIS K 7121-1987 に準拠し、示差走査熱量計を用い相転移温度を測定した。本実験で測定した相転移温度は、昇温時に認められる結晶融解温度 (T_{pm}) と、高温からの冷却時に生じる再結晶温度 (T_{pc}) である。

(8) 絶縁破壊強度 絶縁破壊強度の測定は図 2 に示すリセス状シートサンプルにより行った。リセス部有効直径は 10 mm, 厚さは 200~300 μm である。XLPE の場合、架橋剤分解物の影響を避けるため、50°C にて残留分解物を減圧除去したものを試験に用いた。試料リセス部の上下面に銀ペイントを塗布し電極を形成した。破壊試験はシリコン油中で 90°C および 120°C で行い、AC (昇圧速度: 1 kV/分) および Impulse (1 $\times$ 40 μs , 5 kV ステップ, 各ステップ 3 回印加) の両特性を評価した。

3. 結果と考察

〈3・1〉 ベース PE の諸物性 各種ベース PE の物性評価結果を表 3 に示す。また、分子量分布測定結果を図 3 に掲げる。電気絶縁用 PE は試料による多少の違いはあるが、分子量 1,000 程度から数百万程度ま

での幅広い分子量分布を示すことがわかる。分子量分布を考慮した表現方法として数平均分子量 (M_n), 質量平均分子量 (M_w), 分散度がよく使用されており、下式で定義される。

$$M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i \dots\dots\dots (2)$$

$$M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{分散度} = M_w / M_n \dots\dots\dots (4)$$

表 3 もこの方法により分子量を表してある。表中、 M_n は 3 試料間に大きな相違はないが、 M_w および分散度 (M_w/M_n) にかなり大きな違いがみられる。すなわち、試料 A は M_w および分散度が 3 者中最も大きく、試料 B は M_w および分散度が最小、試料 C が中間になる。これらの銘柄による分子量の違いは PE 重合装置の違いや材料設計の違いによるものと考えられる。

相転移温度の測定結果では、密度の大きい PE ほど結晶融解ピーク温度 T_{pm} が高い傾向が見られた。再結晶化ピーク温度 T_{pc} は試料間での差が小さいので明確ではないものの、密度との間に同様の傾向があるようである。文献(16)によると、PE 結晶の融点は結晶厚さの関数で、次式で与えられる。

$$T_m = T_{m0}(1 - 2\sigma/L\Delta H) \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 T_m : 結晶厚さ L の PE の融点、 T_{m0} : 平衡状態における融点、 σ : 結晶折りたたみ鎖の表面自由エネルギー、 ΔH : 融解熱

結晶厚さ L は結晶化度の上昇に伴い増大するので、結晶化度の増大に伴い融点、すなわち、結晶融解温度は上昇することになる。密度は結晶性の程度を示すものであることから本測定結果は妥当なものであると結論される。この結果は表 3 中、赤外吸光度法で求めた結晶化度の順序にもよく対応している。結晶化度の値は通常の X 線回折法などで求められる値に比較し約 20% 高い値を示しているが、赤外法による結晶化度は一般に高い値を与えるとの報告⁽¹⁷⁾があり、本測定も同様の結果である。

表 3 には赤外吸収スペクトルから求めた PE 試料中に存在する化学構造も示してある。3 種の PE に認められる化学構造は量の多少はあるが共通している。一般に LDPE は多くの分岐を有するが、本測定でも分岐末端の化学構造として、メチル基 (CH_3 -), イソプロピル基 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -), ビニル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -), ビニリデン基 ($\text{CH}_2=\text{C}$ -), 第 3 アルコール基 ($\text{HO}(\text{R})\text{C}(\text{R}')$ -), メチル分岐 ($-(\text{CH}_2)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$) などが認められた。このほかに PE 分子鎖中の

表 3 ベース PE の評価結果
Table 3. Characterization results of PE.

種類	分子量($\times 10^3$)			MFR (μ /10min)	密度 (g/cm^3)	転移温度 ($^{\circ}\text{C}$ *)	
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$			$T_{\mu m}$	T_{pc}
A	15.0	97.0	6.49	1.02	0.9176	108	97
B	17.3	67.1	3.87	1.17	0.9225	111	98
C	14.7	87.0	5.90	1.22	0.9210	110	98

種類	各種化学構造の濃度 (個/1000C の PE 当り)							全分岐 * 1	結晶化度 (IR 吸光度法) (vol. %)
	アルコール 性OH	全CH ₃ 基	CH ₃ -CH- 分岐	CH ₃ -CH- CH ₃ 基	CH ₂ =CH- 基	CH ₂ =C< 基	-CH=CH- 基		
A	0.46	24.6	3.8	1.3	0.19	0.53	0.11	23.7	61
B	0.46	22.0	5.1	1.6	0.36	0.27	0.08	20.7	66
C	0.47	22.2	2.8	1.5	0.20	0.41	0.08	20.9	64

* 1: 全分岐 = (全メチル基) - (ジメチル基) - (アルコール基) + (ビニル基) + (ビニリデン基) + (トランスビニレン基)

図 3 ベース PE の分子量分布

Fig. 3. Molecular weight distribution of PE.

図 4 MFR と全分岐数の関係

Fig. 4. Relation between MFR and n -branch of PE.

構造としてトランスビニレン基 [trans-CH=CH-] が認められた。表中の全分岐として示した値は、全メチル基数からメチル基を有する末端化学基、アルコール基 (メチル基を含有する) を差し引いて各種末端基数を総計したものである。表中の値は炭素(C)1,000 個当たりの値であるが、一方、1,000 C の PE の式量は 14,000 であり、この値は試料 PE の数平均分子量 $\bar{M}_n$ にほぼ等しい値である。従って、表中の各化学構造の数値は PE 1 分子あたりの平均個数とみなすことができる。3 試料中の化学構造成分に大きな差異はないが、試料 A, C に比較し、試料 B がイソプロピル基およびビニリデン基の濃度がやや多いといえよう。こうした微量な構造成分の違いが物性値にどのように影響す

るかについては後項で詳述する。

〈3・2〉 ベース PE における物性相互の関係

表 3 に示す 3 試料および参考試料 6 点の赤外分析結果と物性値との関係を比較検討した。図 4 は MFR と全分岐数の関係をプロットしたものである。図から相関関係のあるグループとこれからはずれる他のグループに大別される。相関関係があるとみなせるグループは $\bar{M}_w$ が 60,000~70,000 の PE であり、これからはずれる右下の 2 点は $\bar{M}_w$ が 100,000~110,000 程度の PE である。この結果は $\bar{M}_w$ が同等の場合、分岐数が多いほど MFR も大きくなる傾向のあることを示している。試料 A, B, C を比較すると、3 者とも MFR は約 1 の同程度の大きさであるが、重合条件により

図 5 結晶バンド吸光度と密度の関係
Fig. 5. Relation between absorbancy of crystal band and density.

Aのように分岐数を多く、あるいはB、Cのように分岐数を制限することによりMFR特性を設計できることが示された。

以上の結果から、PEのMFR特性は分子量のみでなく分岐数によっても調整可能であることが示された。

図5にPEおよびXLPEの赤外吸収スペクトル中の結晶バンド(1897 cm^{-1})の吸光度と密度の関係を示す。密度と結晶バンドの吸光度に密接な相関が認められた。この結果は、密度が結晶化度の一次の関数であることから予測される結果であり、架橋によってもその関係が保たれていることを示している。

(3・3) 架橋による構造変化 有機過酸化化物によるPEの架橋は加熱により過酸化物がラジカルを発生し、このラジカルがPEから水素を引き抜きPEをラジカル化し、生じたPEラジカルどうしの結合により架橋が生じると理解されているが、架橋反応でどのような化学変化が起き、ベースPEの化学構造にどのような変化が生じているのかを詳しく把握することが、PEおよびXLPEを正しく理解するうえで重要であると考えられる。

比較試料3種および参考試料6種のPEをDCPで架橋したXLPEにつき赤外吸収スペクトルを測定し、化学構造基の種類、濃度を調べた結果、図6に示すように、XLPEではベースPEで認められたすべての化学構造基が認められ、図1に示すように、新たにジメチル分岐の生成が認められた。化学構造基の種類により架橋前後で増減が観察され、表4に示す3グループに大別される。また、架橋剤であるDCP量を増加さ

図 6 化学構造濃度の PE と XLPE 相関プロット

Fig. 6. Corelation plot between chemical component numbers in PE and those number in XLPE.

表 4 架橋による化学構造基の変化
Table 4. Changes of chemical component by crosslinking.

変 化	化学構造基の種類
増 加	イソプロピル トランスビニレン
変化しない	メチル基 アルコール性 OH 基 全分岐
減 少	メチル分岐 ビニル基 ビニリデン基 結晶バンド

せて架橋した場合の挙動は、トランスビニレン基のいっそうの増加とビニリデン基のいっそうの減少であった。XLPEに新たに発生したジメチル分岐、架橋により増加しているイソプロピルは目立った変化を示さなかった。

架橋度(ゲル分率)と化学構造基の変化との相関を調査した結果、最も強い相関を示したのは、ビニル基およびビニリデン基とゲル分率の関係であった。その結果を図7に示す。架橋度の上昇に伴うビニリデン基の減少理由は明確ではないが、何らかの形で架橋に関与しているものと推定される。図7はDCP量が1.8%の場合の結果であるが、比較試料3種につきDCP量を変量した場合のゲル分率の変化は図8のとおりであった。試料A、Cに比較し試料Bは架橋しやすいPEであるといえる。試料BはA、Cに比較

し、ビニル基濃度が高い PE であり、ビニル基が架橋開始点になっていると考えられるが、ビニル基濃度を 0 に外挿した点におけるゲル分率は 0 よりも大きく、ビニル基以外に架橋開始点のあることを示唆している。一方、PE 分子すべてが架橋し、全体が一つの

図 7 ゲル分率と $n_{CH_2=CH-}$ と $n_{CH_2=C<}$ の関係
Fig. 7. Relation between gel content and $n_{CH_2=CH-}$ OR $n_{CH_2=C<}$.

図 8 DCP 変量によるゲル分率の変化
Fig. 8. Changes of gel content by DCP concentration.

XLPE 分子となるために必要な分子間架橋点数は、もとの PE 1 分子中に最低 2 個あればよいと考えられる。実際、XLPE の架橋点間平均分子量は、ゲル分率 80% 程度の場合、 M_n にほぼ匹敵するとの報告⁽¹⁸⁾があり、今回の測定でわかるように、ビニル基は PE 1 分子中に 1 個未満しか含まれておらず、ビニル基がすべての架橋点を形成しているのではなく、ビニル基のような二重結合からの架橋反応と、 $-CH_2-$ 、あるいは $-C(R)H-$ からの水素引き抜き反応の両者により架橋が生じていると推定される。

〈3・4〉 XLPE の諸物性 PE は半結晶性高分子であり、雰囲気温度により結晶化度が変化する。このことが PE の機械的特性に大きく影響していることはよく知られているが、XLPE においては融点以上の雰囲気においても、架橋網目構造をもつ弾性体としての特性をもつため、未架橋 PE と異なった種々の特性を示す。

図 9 に種々の架橋度をもつ XLPE の引張り特性を室温、融点近傍 ($90^{\circ}C$)、融点以上 ($120^{\circ}C$) で測定した

図 9 ゲル分率と引張り特性の関係
Fig. 9. Relations between tensile properties and gel content.

結果を示す。ヤング率は室温では架橋度によらず、ほぼ一定値を示し、高ゲル域でわずかに低下の傾向を示す。120°Cでの値は架橋度が高くなるにつれ増加の傾向を示す。90°Cでは両者の中間の特性を示しているとみなせる。120°Cでヤング率が架橋度とともに上昇するのは、結晶が融解して存在しない融点以上の温度領域における弾性はXLPE架橋網目構造体に基づくエントロピー弾性であることを考えれば、架橋度の上昇は架橋密度を高め、弾性率を上昇させることから理解できる。室温において高架橋領域でわずかなヤング率の低下を示す理由は、架橋による結晶化度の減少によると考えられる。90°Cは両者の中間の特性を示していると考えられる。引張り特性もヤング率と類似の挙動を示している。この場合、120°Cにおける引張り強さの架橋度依存性はヤング率の場合ほど顕著でない。破壊伸びはゲル分率60~80%で最大値を示し、架橋度が極端に高い領域で、かつ温度の高いほど伸びの低下が著しい。120°Cにおける破壊伸びがゲル分率の増大とともに急激に低下する現象は架橋網目密度が高くなった影響として理解できる。

次に、架橋度と密度、融点の関係を調べた結果を図10に示す。架橋により密度、融点が増加することは知られている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾が、詳細に調べると密度と融点の

図10 ゲル分率による密度と T_{pm} の変化
Fig. 10. Changes of density and T_{pm} by gel content.

ゲル分率に対する変化は異なっていることが明らかとなった。密度はゲル分率に対しほぼ直線的に変化するが、融点の変化は直線的でなく非架橋PEの融点に漸近する傾向を示した。ゲル分率を $\log(1-\text{ゲル分率})$ のパラメータに変換すると T_{pm} と直接的な関係になるとの報告⁽¹⁹⁾があり、著者らの実験結果とは異なった傾向を示している。しかし、PE結晶の融点は結晶厚さの関数であって、かつ結晶化度は結晶厚さ L の一次関数であることから、前掲の(5)式に示すとおり、 T_m が結晶化度の増加に対し直接的变化を示さず、 T_{m0} に漸近する傾向を示すほうが妥当であると考えられる。この結果は、XLPEにおいてもPEと同様の結晶学的取扱いが成立することを示すものである。また、XLPE絶縁ケーブルを考えた場合、上述の機械的特性とのバランスとも関連するが、ゲル分率が90%を超えると融点は100°C以下となり、ケーブル使用温度から考えて適切な架橋度の選定が必要であることも示された。

〈3・5〉 XLPEの絶縁破壊特性 架橋によりPEの高温での絶縁破壊特性低下が抑制されることは知られている⁽²¹⁾が、著者らは架橋の程度により、特性がどのように変化するかについて詳しく測定した。結果は図11に示すとおりである。90°Cでは、AC、

図11 ゲル分率と絶縁破壊強度の関係
Fig. 11. Relations between dielectric strength and gel content.

Imp.ともにゲル分率 80% 近傍に極大が見られる。通常、CV ケーブルのゲル分率は 80 数%であるが、絶縁破壊特性からも最適の値であることが示された。120°C においてはゲル分率の増大とともに絶縁破壊強度は向上する。高分子材料の絶縁破壊機構は複雑であり、単一の機構で破壊現象が生じているとは考えられない。著者らはこうした事実を考慮したうえで、本実験結果を最も満足する絶縁破壊機構の考察を試みた。室温を含む高温域での高分子材料の絶縁破壊は Frorich の非晶質破壊や、自由体積破壊などによるとの考え方があがるが、著者らが以前検討した結果では、結晶性高分子材料においても融点あるいは軟化点近傍以上の温度領域における絶縁破壊強度 E_{BD} は、材料のヤング率 (Y) に依存する電気機械的破壊が支配的であるとの結論を得た⁽²²⁾。そこで、今実験で得られた結果についての支配的な破壊機構を推定する目的で、図 11 において、融点以上の領域 (120°C) のデータにつき電気機械的破壊成立の可否を確認した。結果は図 12 のとおりで、AC, Imp. ともにほぼ勾配 1/2 の直線に従った特性を示した。従って、本実験における XLPE の融点以上の高温域での絶縁破壊はヤング率の 1/2 乗に比例する電気機械的破壊が支配的であると結論される。一方、90°C において、絶縁破壊強度がゲル分率が 80% 近傍で最大値を示す理由ははっきりしないが、この温度域では架橋度が高くなるにつれ架橋網目による非晶部の分子鎖補強が破壊特性向上に寄与し、あまりに架橋度が高くなると結晶化度の低下をまねきゴムの

図 12 絶縁破壊強度とヤング率の関係
Fig. 12. Relation between dielectric strength and Young's Modulus.

になるため、破壊値が低下していくものと推定される。しかし、本実験における AC 破壊は破壊までの時間が数分間という短時間破壊であり、部分放電劣化などを伴う長時間破壊とは破壊機構が異なることはもちろんであり、架橋網目構造が長時間放電劣化などに与える影響については今後の検討課題であろう。また、ケーブルのような厚肉絶縁体については、更に複雑な要因が関係することも考えられる。

4. む す び

XLPE 絶縁電力ケーブル用ベース PE および XLPE の諸物性を評価し、次のことが明らかとなった。ベース PE の MFR は同一の値であってもその分子量分布は同一ではない。PE の質量平均分子量が大きくなると MFR は小さな値を示すが、質量平均分子量が同一の場合、分岐数が多いほど MFR は大きくなる傾向を示す。

ベース PE には炭素 1,000 個当たり約 20 個程度の分岐があり、メチル分岐がビニリデン基などの短鎖分岐および分岐末端の化学構造基としてメチル基、イソプロピル基、第 3 アルコール基およびビニル基、不飽和化学構造であるビニレン基の存在が認められた。これらの化学構造基の濃度は銘柄間でかなり相違している。

DCP による架橋反応においては、様々な反応が生じており、架橋により発生、増加、減少、あまり変化しない化学構造基のあることが明らかとなった。ビニル基およびビニリデン基が架橋反応と密接に関係し、ビニル基の増加は架橋度を向上させるが、一重結合からの水素引き抜き反応も架橋に関与していると推定された。

XLPE の機械的特性と架橋度との関係を測定した結果、架橋による結晶性の低下および架橋網目形成が XLPE の物性を支配していることを示した。密度、結晶融解挙動についての検討結果から、結晶厚さに依存する結晶融解温度 (T_{pm}) は架橋度とともに低下することが示された。

XLPE の絶縁破壊特性は架橋度により異なり、ケーブル使用上限温度である 90°C ではゲル分率 80% 近傍で絶縁破壊特性が最も優れていることが示された。また、融点以上の特性は架橋度の増加に伴い上昇することが示され、この温度領域における破壊は主としてヤング率に支配される電気機械的破壊によることも推定された。

以上の結果は今後の絶縁材料開発に有益な情報を提供するものと考えられる。

(平成 4 年 10 月 20 日受付, 同 5 年 5 月 10 日再受付)

文 献

- (1) 神永, 他: 「ポリエチレンの結晶構造と電気特性(その3)」, 第19回電気絶縁材料シンポジウム, VII-2 (昭61)
- (2) 長尾, 他: 「高温領域におけるポリエチレンフィルムの交流絶縁破壊」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-90-67 (平2)
- (3) 山北: 「ブレンドポリマーの高次構造と絶縁破壊について」, 同上, EIM-90-77 (平2)
- (4) 穂積, 他: 「ポリエチレンの高次構造と電気トリー発生現象」, 電学論A, 108, 535 (昭63-12)
- (5) T. Niwa, et al.: "Morphological Studies of Water Tree in Polyolefin", IEEE International Symposium on Electrical Insulation p. 321 (1988)
- (6) R. Ross, et al.: "The Hydrophilic Nature of Watertrees", *ibid.*, p. 169 (1990)
- (7) 宮下・加藤: 「XLPEの架橋メカニズムとDCP分解残渣の挙動」, 三菱電線時報, No. 77, 39 (平元)
- (8) 辻本, 他: 「架橋ポリエチレンのキャラクタリゼーションについて」, 同上, No. 80, 49 (平2)
- (9) L. J. Bellamy (稲本・竹内訳): 有機基の赤外吸収 (昭46) 広川書店
- (10) 堀口: 赤外分光図説総覧 (昭48) 三共出版
- (11) The Sadtler Handbook of Infrared Spectra (1978) Sadtler Res. Lab.
- (12) T. Usami & S. Takayama: "Identification of Branches in Low Density Polyethylenes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", *Polymer J.*, 16, 731 (1984)
- (13) 白山: 「高分子のCharacterizationと物性」, 化学増刊, 43, 131 (昭45)
- (14) M. A. McRae & W. F. Madama: "Infrared Spectroscopic Studies on Polyethylene, 3", *Macromol. Chem.*, 177, 461 (1976)
- (15) 寺西・菅原: 「赤外線吸収におけるポリエチレンの分析と結晶性に関する検討」, 高分子化学, 23, 512 (昭41)
- (16) 平井, 他: 「ポリエチレン単結晶の熱処理による厚化」, 第1報, 高分子化学, 18, No. 189, 33 (昭36)
- (17) 岡・山形: ポリエチレン樹脂 (昭46) 日刊工業新聞社
- (18) 島居・一色, 他: 「架橋ポリエチレンの特性と耐熱性ポリエチレン電線への応用に関する研究」, 藤倉電線技報, No. 20, 55 (昭36)
- (19) M. Duval & H. St-Onge: "HPLC and DSC Analysis of Crosslinked PE from HV Cables", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, 14, No. 5, 264 (1979)
- (20) 新田・東村: 「融点近傍におけるPE, XLPEのトリー発生と高次構造の関係」, 第12回電気絶縁材料シンポジウム, I-6 (昭54)
- (21) 犬石・家田, 他: 誘電現象論, p. 266, 電気学会
- (22) 高橋・丹羽, 他: 「結晶性ポリオレフィンの固体構造と絶縁破壊特性」, 藤倉電線技報, No. 69, 59 (昭60)

丹羽 利夫 (正員)

昭和18年12月21日生。43年3月広島大学大学院理学研究科修士課程修了。同年4月藤倉電線(株)(現, フジクラ)入社。現在, 同社基盤材料研究所次長。

主として, 超高压電力ケーブル絶縁材料の開発に従事。高分子学会会員。

中山 四郎 (正員)

昭和10年6月11日生。29年4月藤倉電線(株)(現, フジクラ)入社。35年3月東京理科大学II部化学科卒業。現在, (株)フジクラ基盤材料研究所主管研究員。主として, 絶縁材料, 機能性材料の開発に従事。応用物理学会会員。

小林 一治 (非会員)

昭和38年2月24日生。57年3月新潟大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月藤倉電線(株)(現, フジクラ)入社。絶縁材料の分析に従事。日本分析化学会会員。

中 司 徹 (非会員)

昭和33年4月8日生。平成元年3月広島大学大学院理学研究科博士課程修了。同年4月藤倉電線(株)(現, フジクラ)入社。主として, 超高压電力ケーブル絶縁材料の開発に従事。理学博士。

高 橋 享 (正員)

昭和23年8月12日生。49年3月北海道大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月藤倉電線(株)(現, フジクラ)入社。現在, 同社基盤材料研究所主管研究員。主として, 超高压電力ケーブル絶縁材料の開発に従事。