架橋ポリエチレンの架橋反応に及ぼす酸化防止剤の影響の検討

学生員 浅川 清貴* 正員 福山 達也 正員 関井 康雄 (千葉工業大学)

A study on the effect of antioxidant on crosslinking reaction on XLPE
Kiyotaka Asakawa, Tatsuya Fukuyama, Yasuo Sekii
(Chiba Institute of Technology)

To study the influence of anti-oxidant on the cross-linking reaction of LDPE, FTIR spectra of DCP decomposition products in XLPE specimens containing different phenolic anti-oxidant, and being cured under different temperatures, were measured using FTIR spectrometer. It was discovered that the decomposition of cumyl alcohol producing alpha methyl styrene is greatly influenced by the antioxidant 4,4' thio bis (3-methyl-6-ter-butylphenol) in XLPE, especially at the cross-linking temperature above 180 °C. The production of moisture during the decomposition of cumyl alcohol was also confirmed by the measurement of moisture in XLPE specimens cured at 210°C.

キーワード：FT-IR、架橋ポリエチレン、架橋反応、架橋分解残渣、酸化防止剤

1. まえがき

架橋ポリエチレン（以下、XLPE と略記）中に添加される酸化防止剤(A.O.)は空間電荷分布や電気トリー現象にさまざまな影響を及ぼすことが明らかにされている(1)～(3)。今回筆者らは、ポリエチレンの架橋反応(4)に及ぼす酸化防止剤の影響について検討するため、2種類のフェノール系酸化防止剤を添加した架橋ポリエチレンを用い架橋反応に及ぼす酸化防止剤の影響について調べた。

2. 試料およびFT-IR スペクトルの測定方法

表1が試料の内訳である。試料は電線グレードの低密度ポリエチレンをベースポリマーとするXLPEを用い、酸化防止剤無添加のものと、表1に示した2種類のフェノール系酸化防止剤各0.2%を添加したものを用意した。測定用サンプルはDCP(Dicumyl Peroxide)2.0%を含む試料をテストロール機(120℃)で混練した後加熱プレス機で予備成形し、8等分に切り分け温度を120～225℃の8段階に変化させて架橋させた。プレス架橋サンプルの試料厚は0.3～0.4mmで、プレス架橋時間は20分間とした。作成した各XLPEシートから大きさ約2×5cmに切り出したものを測定サンプルとした。DCPおよび架橋分解残渣量の測定はFT-IRを用い透過法(分解能4cm⁻¹、積算回数10回)で行った。すなわち、試料のFT-IRスペクトルよりDCPおよび各残渣成分の吸光度を読み取り、あらかじめ作成しておいた検量線をもとに各成分のWt%を求めた。なおDCPおよび架橋分解残渣の吸収スペクトルの波数は解析支援ソフト「IR Mentor

表1 試料の内訳

Table1. Details of Specimens

サンプル No.	酸化防止剤	添加量 [%]
1	無添加	—
2	A	0.2
3	B	0.2

図1 アセトフェノンのFT-IRスペクトル
Fig1. FT-IR Spectrum of Acetophenone

Pro」を参照して決定した。図1に残渣成分のFT-IRスペクトルの例として架橋温度120℃～210℃で作成した試料のアセトフェノンのスペクトル(1690cm⁻¹)を示す。

3. FT-IR スペクトルの測定結果と検討

図2は、DCPの消耗量と三種類の架橋分解残渣成分、アセトフェノン、クミルアルコール、αメチルスチレンの生成量の温度変化を示した図である。図より酸化防止剤Aを添加した試料は、180℃～210℃においてクミル

図2 DCP量および架橋分解残渣生成量の変化
Fig2. Contents of DCP and PDP in XLPE
vs. Crosslinking Temperature

アルコール生成量が急激に減少し、 α メチルスチレンの生成量が増加することが確認できる。 α メチルスチレンはクミルアルコールの二次分解反応により生成される⁽⁴⁾が、図2より明らかなように、この二次分解反応に酸化防止剤Aが大きな影響を及ぼしており、180℃以上の高温域において反応を加速していることがわかる。

クミルアルコールの二次分解反応では、 α メチルスチレンとともに水が生成される⁽⁴⁾が、この水分生成量が酸化防止剤の種類によってどのように変わるかを調べた。水分量の測定は、カールフィッシャー法によって行った。測定は表1に示した3種類の試料を予備整形した後に、カールフィッシャー測定器に付随している水分気化器に入れ、試料(約0.62g)を210℃で架橋(架橋時間25分)させながら行った。測定結果を表2に示す。表より明らかなように、サンプルNo.1、No.3の生成水分量は140ppm前後であるのに対し、サンプルNo.2の水分生成量はそのほぼ3.7倍(約520ppm)であり、明らかに酸化防止剤Aが

表2 水分生成量の測定結果

Table2. Result of Moisture Measurement

Sample No.	Moisture Quantity [ppm]
1	137
2	519
3	146

クミルアルコールの二次分解反応を促進していることが確かめられた。

4. むすび

ポリエチレンの架橋反応に伴って生じる架橋分解残渣の生成過程に及ぼす酸化防止剤の影響について検討した。その結果、フェノール系酸化防止剤A〔4,4'-thio bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)〕がクミルアルコールの二次分解反応を促進していることが確かめられた。

(平成11年12月1日受付, 平成12年1月11日再受付)

参考文献

- (1) 李, 保田, 高田:「XLPE中の架橋残渣が空間電荷分布形成に及ぼす影響」電学論A, 112, 209-214(1992)
- (2) 高橋, 宮田, 中司, 横山:「ポリエチレンの空間電荷形成に及ぼす因子」電学論A, 115, 430-435(1995)
- (3) 廣田, 岡田, 丸田, 関井:「架橋ポリエチレンの電気トリリーに及ぼす架橋分解残渣と酸化防止剤の効果に関する実験」電学論A, 119-A(6), 848-853(1999)
- (4) 速水 著「CVケーブル」p12, コロナ社(1986)

浅川 清貴

(学生員) 1975年5月29日生まれ。

1998年3月千葉工業大学工学部電気工学科卒業。同年4月同大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻入学、現在に至る。

福山 達也

(正員) 1967年12月9日生まれ。

1999年3月千葉工業大学大学院電気電子工学専攻博士課程終了。現在千葉工業大学電気工学科助手、博士(工学)。放電現象、固体絶縁材料の研究に従事。

関井 康雄

(正員) 電学論 Vol.120-A No.2 参照