

高分子材料の電気技術への応用

川 井 栄 一

日進月歩の高分子材料を展望して、最近の話題を中心に述べ、特に電気技術への利用を主体とし、あわせて比較的大量に用いられる方面への利用の概況を紹介した。またかかる用途をもたらす特性についても述べた。高分子材料の中には将来を期待されつつ、目下研究中的のものもあるので、その旨を銘記した。他方放射線による高分子材料の変化は未知の問題で今さらあたっては、試験的使用ないしは研究中的のもので、すぐには使用の段階ではないが、将来幾多の高分子材料の改良に役立つものと考えて述べた。

1. まえがき

高分子材料は、一般にすぐれた絶縁材料であるばかりでなく、その特長に応じて各種の機械および部品、建築日用品などに広く使用されており、最近われわれはまさに高分子材料にとりまかれている感がある。

高分子材料は特殊なものを除き価格が安く、なお比重はポリエチレンの0.9からふっ素樹脂の2.1の範囲にわたり一般に低い。一方圧縮加工、押出成形、射出成形、真空成形などによる加工が容易で、大量生産に適し、加工費が僅少で製品コストが低い。

このため、高分子材料は各方面に広く使用されるわけであるが、最も大切なことはその特長を十分に把握するとともに、欠点をよく知り、製造、使用の間に支障のないよう心がけねばならぬ。

このような状況において、代表的な高分子材料の特長と用途を主体として述べる。最近弾性材料として従来から使用されてきた天然ゴム、合成ゴムも急激な進歩を示し新しい弾性体の研究が各方面でなされているが、高分子材料をいわゆるプラスチックと限定し、この報告では省略する。

2. 塩化ビニル $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$

塩化ビニルは、すでにわれわれになじみの深いものでこれの特性についていまさら述べるまでもないほどである。軟質ビニルコンパウンドの電気特性は、絶縁材料として使用しうるが耐熱性に問題があり、下記のように限られた温度内で用途に応じて種々の可塑剤、安定剤、充填剤などを混和して広く使用されている。電気材料としての用途も広い。特に電線方面への使用量は多く、 $-10^{\circ}\text{C} \sim +60^{\circ}\text{C}$ の間を使用温度とする混和物を筆頭に、 -30°C での連続使用に耐える耐寒性のもの、 $+105^{\circ}\text{C}$ でも使用可能な配合などが検討されている。600V ビニル電線、器具用コードなど各種電線に使用されている。他方3~6kV級の電力ケーブルへ使おうとの研究もあるが、わが国ではまだ実用化されていない。加工が容易なため、日用品はもとより一般電気絶縁材料部品に広く

使用されている。

硬質ビニル混和物は、軟質ビニル混和物の電気特性、耐熱性を若干改良しているが、可撓性がなくなるので電線への使用はなく、絶縁板、絶縁棒、ビニルパイプなどに用いられている。

塩ビ-酢ビ共重合物、塩ビ-ステアリン酸ビニル共重合物などの共重合物樹脂、塩ビ-ニトリルゴムブレンド、塩ビ-塩素化ポリエチレンブレンドなどについての研究があるが、まだ特殊用途あるいは試用の域を脱しない。

塩ビ被覆鋼材も新しい材料として建築関係、車両関係、家庭電気器具への用途が多い。

ビニル系絶縁材料として、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどが知られている。特にポリビニルホルマールはマグネットワイヤの絶縁材料をはじめ電気絶縁物として使用されている。

3. ポリエチレン $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$

ポリエチレンは、電気特性の極めてすぐれた絶縁材料であることは周知のとおりである。このため各方面への絶縁材料としての使用は当然のことながら、電線への用途は格別である。通信ケーブルでは高周波同軸ケーブルの絶縁材料に使用されて以来急激に使用範囲が拡大し、市内、市外、搬送などの通信ケーブルに広く使用されている。ベル研究所の開発にかかる発泡ポリエチレン¹⁾は発泡剤を含む配合物を導体上に押し出し被覆し、その際行なわれる膨張により独立気泡を発生させたもので、ケーブルとしての誘電特性を改善し、市外ケーブルに使用される。発泡剤分解物がわずかに吸湿性であるため、湿気の侵入によりマイクロウエーブ用には適当でないが²⁾、それより低周波では充実ポリエチレンより有利³⁾で、紙ケーブルに比し減衰量、漏話特性などがすぐれ、ケーブルシースに損傷を生じて湿気の侵入により直ちに障害を起こすことがない。現在発泡ポリエチレンには主として低密度ポリエチレンが用いられているが、米国ではそれとともに中密度ポリエチレンも用いられている⁴⁾。変

形しにくく、熱的、機械的に安定な通信ケーブルを得るために高密度ポリエチレンを用いる提案⁵⁾もあるが、まだ試験段階にある。シース材料としてカーボンブラックを混入したポリエチレンを使用したアルベス、スタルベス型通信ケーブルもある。海底ケーブル用としては、大西洋横断ケーブルに始まり、次第にポリエチレンケーブルにおきかわりつつあり、最近太平洋横断ケーブルの計画も進められている。海底ケーブルでは電氣的にも機械的にも均質度と良好な性能を要求されるので、材料および加工法の点で特別な注意が払われていることは当然である。敷設または引上げ時導体が被覆層を突き破ろうとする傾向および環境きれつ性を補うために、ポリイソブチレンまたはブチルゴムを配合するが、現在最も定評ある海底線用混和物は、高分子量低密度樹脂にブチルゴム 5%を配合したものである。

電力ケーブルの面では、20 kV 以下に低密度樹脂が用いられている。紙ケーブルに比し安価、軽量、敷設容易などの利点を有するが、押出し被覆の際およびヒートサイクルによる膨張、収縮の繰返しをうける際、被覆内あるいは導体と被覆との間に空隙を生じ、コロナ放電を起しやすく、しかもポリエチレンの不満足な耐コロナ性によりケーブルが破壊する原因となるので、電力ケーブルにポリエチレンを使用する際の最大の問題となっている。これに対処し種々の方法が講ぜられている。また電力ケーブルでは通電時導体の温度上昇に関連し、耐熱性が比較的劣る点に対する不安がある。特にケーブル短絡時に問題がある。

ポリエチレンは加工条件、加工後の取扱い条件によりきれつを生ずることがあり、電線被覆用として重大な問題となっている。きれつは発生状況から次のように分けられる。(1)環境きれつ、(2)熱ひずみきれつ、(3)酸化にもとづくきれつ、(4)コロナきれつ。

最初開発されたポリエチレンは、ICI 社の高圧重合による低密度のものであるが、その後の研究により、製造法からは高圧法と中低圧法とに二大別され、密度からは

第 1 表 ポリエチレンの類別

製造法	高圧法	中 低 圧 法		
	低密度	高 密 度		
分 類	ICI 法	チーグラウ法	フィリップス法	スタンダード法
触 媒	酸 素	トリエチルアルミニウム四塩化エタン	6 価酸化クロム	6 価酸化モリブデン
助 触 媒	—	—	—	金属または金属酸化物
重合圧力	高 圧	常 圧	低 圧	中-低 圧
重合温度	高 温	低 温	やや高温	高 温
比 重	0.91~0.92	0.94~0.97	0.96	0.96
メルトインデックス	0.2~2.0	1.0~3.0	0.6~0.8	0.3~5.0

高密度と低密度とに大別される。しかして高圧法により製造されたものは低密度を有し、中低圧法によるものは高密度ポリエチレンにして、チーグラウ法、フィリップス法、スタンダード法を含む。これらの関係を第 1 表に示す。次に高密度、低密度ポリエチレンの特性を比較する。

○高密度ポリエチレンは、低密度ポリエチレンに比し次の利点を有する。

- (1) 耐摩耗性がよい。
- (2) 耐薬品性がよい。
- (3) 透湿性、透ガス性が小さい。

(4) 連続使用温度は 85°C であるが、100°C でも使用できる。

- (5) 膨張係数が小さい。

○高密度ポリエチレンは低密度ポリエチレンに比し、次の欠点を有する。

(1) Stiffness が大きく、そのために flex life が小さい。

(2) 軟化点以下で応力を負荷すると、きれつを生ずる傾向がある。

(3) 耐熱性は高いが、劣化するので余り高温までは使用できない。

(4) 触媒残渣のあるものは、電氣的に有害で劣化を促進する傾向がある。

(5) 加工は従来から用いられている装置ではうまくゆかない場合があり、ことに厚い被覆の場合はよほど徐冷しないと内部にポイドを残す。

(6) 融点以下に加熱すると硬化し脆くなる。歪のある状態で加熱するか、または特殊薬品に接触するときれつを生ずることがあり、その程度は樹脂の分子量にもよるが、概して低密度よりも著しい。

上記のような高密度ポリエチレンの特性を把握して、その用途も次第に広まるものと考えられる。最近かかる試験的検討は多い。

ポリエチレンは、種々のすぐれた特性を有しているため、この良好な性質を失わずにその欠点を改良しようとの幾多の試みがある。ポリエチレンを改良する方法の一つは化学反応による改質であり、クロロスルホン化ポリエチレン(デュポン社のハイパロン)、塩素化ポリエチレン(デュポン社のルーラン)は周知のものであるが、価格および性質上から普及が遅れている。

他方、ポリエチレン分子間に架橋を生ぜしめれば、耐熱性、耐きれつ性、耐摩耗性、耐クリープ性などの諸性質が改良され、耐老化性も良好である。このため、特に電線への使用はすでに有望視されており、カーボンブラック配合架橋物はすぐれた強度的性質を示し、電線保護被覆として適すると考えられている。

ポリエチレンに分子間架橋を生ぜしめるには次のよう

な方法がある。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{高エネルギー放射線によるポリエチレンの架橋} \\ \text{薬品による架橋} \left\{ \begin{array}{l} \text{有機過酸化物による架橋} \\ \text{他の薬品による架橋} \end{array} \right. \end{array} \right.$

○高エネルギー放射線によるポリエチレンの架橋

ポリエチレンにγ線，電子線のような高エネルギー放射線を照射すると分子間架橋を生ずる。

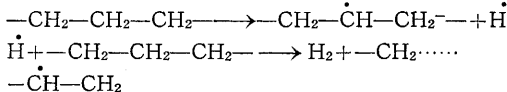
ポリエチレンが放射線の照射を受けた際次のような変化を示す。

- (1) 色の变化 照射線が少ない時は淡い黄色。線量が多くなるとだんだん濃くなり，黄褐色に変わる。
- (2) 照射中にガス発生 電子線照射の場合約 85% まで水素，残りはCの数が2~5の炭化水素である。
- (3) 流動点上昇 ついに不溶となる。
- (4) 構造変化 主として二重結合の生成消長。

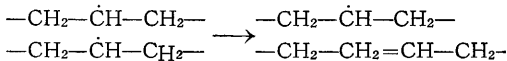
ポリエチレン自身では，水素のとれた後，隣り合った分子間にC—Cの間で橋わたしができ，数が増すと強固な三次元の立体構造となり，照射前のポリエチレンの融点以上ではゴム弾性を示す。

この間の反応の機構について Pearson⁶⁾ は，次のように説明している。

水素の発生



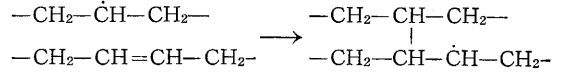
トランスビニレンの生成



第2表 照射ポリエチレンの主要特性

	Irrathene 101	Agilene HT
抗張力	1800~2200 psi	1800~2100 psi
ヤング率	18000~20000	
伸び	500~600%	600%
硬度	R-11(Rockwell)	48(Shore 硬度)
比重	0.92	0.92
吸水率	無視できる	
耐溶剤性	60°C以下では良好 60~100°Cでは炭化水素， 塩化水素，芳香族系溶剤に 膨潤	
耐薬品性	酸，アルカリに良好	
絶縁耐力	25°C 2500 volt/mil	
(0.005 in フィルム)	50 2300	
	100 1800	
	150 1400	
	200 1100	
体積固有抵抗	10 ¹⁶ Ω-cm 以上	
誘電正接	60 c/s 0.0005 以下	
	1 MC 0.0005 以下	0.0005 以下
	10000 MC 0.0005 以下	
誘電率	60 c/s 2.3	
	1 MC 2.3	2.3
	10000 MC 2.3	

架 橋



この際，主鎖の切断が起こっていることは無視するわけにはゆかない。Lawton⁷⁾によれば，低密度ポリエチレンの方が高密度ポリエチレンより常温付近で架橋効率著しく大きい。

市販の照射ポリエチレンには，GE社の Irrathene 101, 201, 202, 110, 212⁸⁾; American Agile Corp. の Agilene HT⁹⁾; Sequoia 社の Hyrad などがある。第2表に前二者の主要特性を示す。

放射線によりポリエチレンのグラフト重合が生ずるが，これについては後に他の高分子材料とともに述べる。

○薬品による架橋—有機過酸化物による架橋

過酸化物の熱分解によって発生する遊離ラジカルがポリエチレン分子鎖中の水素を引き抜き，その際生成する遊離ラジカルが相互に結合して架橋が行なわれる。ポリエチレンにカーボンブラックとジキュミルパーオキシドを加えて架橋化を行ない，耐熱性，耐摩耗性，耐衝撃性，耐油性を改善する試みがなされ，GE社では“Vul-kene”として発表し，これは将来ケーブル被覆材としてネオプレン，天然ゴム，塩化ビニルなどの競争相手となるであろう。また Hercules 社と Cabot 社の共同になる“Cab×L”は類似パーオキシドを使用したものであり，さらにポリエチレンと天然または合成ゴムとの混和物の共加硫することを発表し，またこれらを用いてポリエチレンとゴムとの接着についても研究を行なっている。架橋ポリエチレンは前述のように高エネルギー放射線の照射によっても得られるが，現在は高価である。これに比し薬品による架橋物は低価格であることにも注目すべきである。

○薬品による架橋—他の薬品による架橋

有機過酸化物による架橋の場合と同様に，他の遊離ラジカル発生剤によっても類似の反応が起こる。このため加熱によりラジカルを発生すると思われる薬品のポリエチレンに対する架橋効果が最近検討されているが，現在のところ顕著な薬品は見出されていない。

そのほかにポリエチレンで最近注目されている問題として，パウダーポリエチレンがある。再びこの問題が登場したのは，押出機，射出成形機などの高価な成形機を使用せずすむ法が確立されたからである。従来よりパウダーポリエチレンは知られているが，最近米国 USI (マイクロセン)，西独グリスハイム(グリミックス，グリソレン)などが急激に量産化が計画され，さらに高圧と低圧ポリエチレンとのポリブレンドや，他物質とのブレン

ドのものもあらわれている。主な用途としては、まず金属のコーティング、電気器具、電線被覆その他繊維のコーティング、未繊維同志のバインダーなどが考えられている。

その他、エチレン-プロピレン共重合物“C-23”，ポリエチレンとポリイソブチレン，ゴム，ポリスチレン，最近ではポリプロピレンとのポリブレンドの研究がある。

4. 放射線と高分子材料^{10), 11)}

前項にポリエチレンの放射線による特性改善について述べたが、他のプラスチックに対してはどうであるか、また強い放射線下で使用できる高分子材料が得られないものであるかは、重要にして未知の問題を多く含む。

放射線の高分子材料への作用は、

- (1) 架橋反応 (crosslinking, polymerisation)
- (2) 主鎖切断 (scission, cleavage, degradation)

の二つの現象が起こり、そのいずれが起こるかによって生成物の性能が決まる。高分子材料の照射による特性変化を概括的に示せば第3表のとおりである。

第3表 高分子材料の照射による特性変化

架橋切	断	抗張力	硬 度	弾性率
		増減	増減	増減

一般に芳香族を有する化合物は放射線の照射に対し安定であり、芳香族を持たない化合物は放射線の影響を受けやすい。たとえばポリエチレン分子の半数を架橋せしめるのに $5 \cdot 10^7$ rad でよく、ポリスチレンの場合は $5 \cdot 10^9$ rad を必要とする。しかしてかかる変化は放射線量によって放射線の影響が決定できると考えられ、 n, β, γ による効果は放射線量が同一ならば同一である。すなわち Charlesby らによる equal energy equal damage と考え

$$R'$$

られる。Miller ら¹²⁾は $\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{C}}- \right)_n$ のような構造の

高分子、すなわち側鎖をになっている炭素原子に水素原子がないようなものが大体において崩壊することを指摘した。高分子の照射効果を“架橋型”と“崩壊型(分子切断)”に大別することが一つの常識となっている。第4表はこのように高分子を分類した時、主な高分子に関する照射効果の分類一覧表である¹³⁾。しかしながら、たとえばポリエチレンとポリスチレンとは同じ架橋型でも、一つの橋かけに要するエネルギーが異なり、架橋、崩壊の起こりやすさは異なる。また試料の状況により異なり、塩化ビニル-ディオクチルフタレート混和物は放射線損傷をうけやすい(これはプラスチックに芳香族化合物を混合するとき、放射線損傷が防止できる場合が多い一般的な結果に反する)が、塩ビ単体では $2 \cdot 10^7$ rad でポリエチレングリコールディメタクリレート可塑剤として混じたものは、 10^6 rad で架橋する。架橋型、崩壊型

第4表 高分子の電子照射効果

架 橋 型	崩 壊 型
ポリアクリル酸エステル	ポリメチルメタクリレート
ポリアクリル酸	ポリメタクリル酸
ポリアクリルアミド	ポリメタクリルアミド
ポリビニルアルキルエーテル	塩化ビニル
ポリビニルメチルケトン	塩化ビニリデン
ポリスチレン	テフロン
ポリエステル	ケルF
ナイロン	セルロース
ポリエチレン	ポリイソブチレン
ポリプロピレン	ポリ α メチルスチレン
ポリメチレン	
塩素化ポリエチレン	
クロロスルホン化ポリエチレン	
天然ゴム	
GR-S	
ブタジエン・アクリロニトリル共重合物	
スチレン・アクリロニトリル共重合物	
ネオプレンW	
ネオプレンGN	
ポリジメチルシロキサン	

の分類に関しては、重合熱の方面からも考察がすすめられている。なお注意すべきことは高分子材料中に生成した $\text{C}=\text{C}$ は長日月の間に変化するものと考えられることである。

照射によるグラフト重合は、次の二つの方法で行なわれる。

- (1) ポリマーをモノマーに浸して照射。
- (2) 真空中でポリマーを照射し、次にモノマーと接触さす。この場合モノマーは液体の場合と気体の場合とがある。

テフロンは放射線グラフト重合により表面処理を行ない、アラルダイトなどで金属面へ接着することが可能になった。この方法に立脚してテフロンを溶融ソーダで処理して接着剤につけることが実用化している。またポリエチレンは塩素ガスの表面処理を行なってから印刷することも実用化している。不飽和ポリエステルにビニル単量体を共重合させ、放射線によって共重合させたものは触媒によって硬化させたものより機械的強度が著しく大きくなる。ポリエステル樹脂をガラス繊維に浸して丈夫な構造材をつくることは一つの有用な応用と知られている。これに放射線を照射するとヤング率を向上できるとの例がある。また木材をスチレンモノマーに浸けて照射すると、スチレンがグラフトされて、耐薬品性、耐火性、耐水性、強度などが処理前に比しまさっている。いわゆる Polymer Wood は興味ある応用と考える。

第 5 表 ふ っ 素 樹 脂 の 性 質

性 質		単 位	ASTM 試 験 法	四ふっ化エチ レン樹脂	三ふっ化エチ レン樹脂
物 理 的 性 質	比 重		D 792	2.1~2.2	2.1
	比 熱	cal/g. °C		0.25	0.22
	線膨張係数	10 ⁻⁵ /°C	D 696	10	4.5~7.0
	熱伝導率	10 ⁻⁴ cal/cm ² . sec. °C. cm	C 177	6	3.16
	屈折率	ND	D 542	1.36	1.43
	吸水率 耐熱温度(連続)	(24 hrs 1/8") thick % °C	D 570 D 651	0.05 260	0.00 180
機 械 的 性 質	抗 張 力	kg/cm ²	D 638	105~210	400
	伸 び	%	D 638	100~200	35~100
	弾性率(引張り)	kg/cm ²	D 638	4000	14000~21000
	圧縮強度	"	D 695	120	2240~5600
	まげ強度	"	D 790	—	580
	衝 撃 値	ft-lb/in	D 256	3.0	3.6
	ロックウエル硬度		D 785	D50~65(ジョアー)	R 110~115
	デュロメータ硬度 摩擦係数*	(耐摩鋼)	D 676 —	55~70 0.10~0.040	80 0.40~0.30
電 気 的 性 質	体積固有抵抗	Ω cm	D 257	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸
	絶縁破壊の強さ	1/8" thick			
	短時間法	V/mil		480	530
	階段上昇法	"		"	390
	誘電率	60~10 ⁶ c/s	D 150	2.0	2.3~2.8
	誘電正接 耐アーク性	" sec	" D 495	<0.0005 >200	0.01~0.024 >360
化 学 的 性 質	燃 焼 速 度		D 635	不 燃	不 燃
	日光の影響		—	無	無
	耐 酸 性		D 543	優 秀	優 秀
	耐アルカリ性		"	"	"
	耐 溶 剤 性 機 械 加 工 性		— —	不 溶 優 秀	高 温 で 特 殊 の ハ ロ ゲ ン 化 物 に 溶 解 優 秀

* 摩擦係数は大きい方の値は静摩擦係数, 小さい方の値は動摩擦係数の値を示す。

市販されている代表的なエポキシ樹脂には Araldite (Ciba), Epon[Epikote](Shell), ERL (Bakelite) などがある。また前述のように種々の硬化剤, 充てん剤を組み合わせてそれぞれの特質を発揮するものであるが, ここには省略する。

6. 最近問題となっている他の高分子材料

(1) ふっ素樹脂

市販されているものには, 三ふっ化エチレン樹脂と四ふっ化エチレン樹脂とがある。

三ふっ化樹脂 $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ | & | \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$ (ケルF)は電気特性, 耐熱性が四ふっ化樹脂にくらべてかなり劣るにもかかわらず, 価格がほとんど等しいため, 加工性が多少良い利点はあるが, あまり利用されていない。

四ふっ化樹脂 $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ | & | \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$ (テフロン)は現用樹脂中耐熱特性, 化学的特性が最もすぐれ, ポリエチレンに比肩すべき電気特性を示すため高価(9000円/kg前後)であるにもかかわらず, かなり広く用いられる。第5表にふ

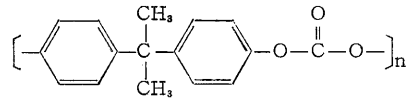
っ素樹脂の性質を比較表示する。

加工性がきわめてゆるく, 従来の樹脂にくらべ溶融物の粘度がきわめて高いため, 粉末冶金に類似した成形法がとられる。すなわち予備成形, 焼成, 冷却の三段階の基本的操作により成形されるが, 一般に成形方法としては金型成形, 押出成形, カレンダー成形および焼付, 含浸がある。電線の場合特殊なペースト押出方式かテー巻方式で絶縁被覆をつくる。高周波同軸ケーブル, 高温で使用する機器の内外の配線, 口出線, 制御用ケーブルの絶縁材料また最近では航空機用電線に用いられる。円筒形成品から切削によって作られた電気絶縁テープ, フィルムがある。

四ふっ化エチレン-六ふっ化プロピレン共重合樹脂は耐熱性がやや劣る

が, その他の特性はほとんど変わらないため, 大いに期待されている。

(2) ポリカーボネート



ポリカーボネート樹脂は一般式 $\left[-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]_n$

から推測できるように, 無数に近い構造式が考えられるが, 一般用プラスチックとしてすぐれた特性を生かすためには, ビスフェノールAを主原料とするタイプが主体であると考えられている。メーカーにより改良のため共重合タイプや少量の添加剤などが加えられている。平均分子量によりそれぞれ需要分野に応じた製品も製造され, フィルムについては結晶度のいろいろ異なるものが生産されると思われる。

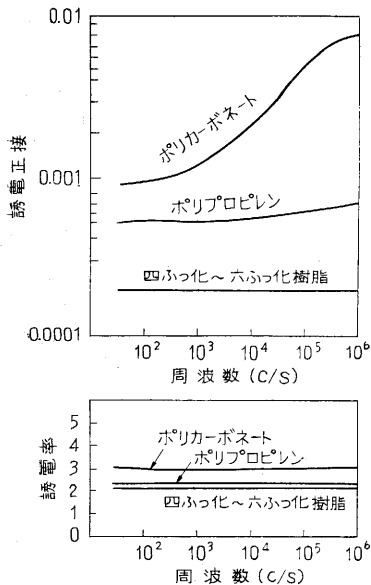
フィルム用: 平均分子量 40,000 以上。例バイエル社マクロホール。

成形品用: 平均分子量 20,000 前後, インジェクション

第6表 各種ナイロンの一般的性質

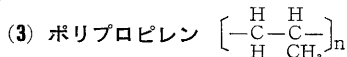
性質	単位	ASTM 測定法	ナイロン 66	ナイロン 6	ナイロン 610	共重合ナイロン
性質の概説			一般成形用、押出用、ナイロン6より硬く、耐熱性が良い。	一般成形用、押出用、ナイロン66より屈撓性にとみ、衝撃強さ大。	透明。耐酸性にのみ吸水水による寸法変化小。	低融点、アルコール可溶性に富む。配合比を適当にえらぶと、ブロー成形に適するものを得る。
引張強さ 23°C	kg/cm ²	D638—46T	735	785	500	518
弾性率 "	"	D638—46T	28000	27000	18000	27000
剛性率 "	"	D747—48T	17500	14000	10500	4900
比重		D792—48T	1.14	1.14	1.09	1.13
体積固有抵抗	Ω-cm	D257—46	4.5×10 ¹³	7×10 ¹⁴	4×10 ¹⁴	5×10 ¹⁴
絶縁耐力(短時間)	kV/mm	D149—44	15.2	31.0	28.5	16.5
誘電率 60 c/s		D150—47T	4.1	4.1	4.6	60.7
誘電正接 60c/s		D150—47T	0.014	0.016	0.04	0.19
" 10 ⁶ c/s			0.04	0.065	0.03	0.14
炭化水素類			おかさされない	おかさされない	おかさされない	おかさされない
酸			分解	分解	やや耐酸性にとむ	おかさされない
アルカリ			おかさされない	おかさされない	おかさされない	おかさされない

ン用とエクストルダ用とは若干異なる。たとえばバイエル社マクロロン。



第1図 新しい材料の誘電正接，誘電率，周波数特性

では塩素化脂肪酸や芳香炭化水素にはよく溶ける。体積固有抵抗良好である。誘電正接，誘電率を第1図に示す。特長を生かして将来広く利用されようとしている材料である。



ポリプロピレンは、最近イタリーのナッタ教授により開発され、モンテカチーニ社(伊)、アピサン社(米)にて生産されているが、将来の材料として注目されている。その構造も極めて興味ある立体構造で、物性論的検討も

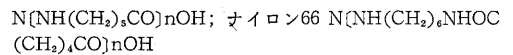
高い耐衝撃性を示し、ナイロン樹脂、アセタール樹脂と同程度で、温度による伸びの変化少なく、フィルムとして安定である。コールドフローによく耐える。加熱変形温度は、138°C~143°C。耐汚損性が非常によく食品容器として適している。一般に酸類に強くアルカリに弱い。溶剤に対し

多い。降伏強度 250~380 kg/cm²；引張強度 250~380 kg/cm²；圧縮強度 600~760 kg/cm²；硬度，ロックウェル 85~110；剛性度 7,500~13,000 kg/cm²；融点 164~170°C；誘電特性良好(第1図参照)；化学的に高い抵抗性を持ち、結晶性の増加とともに増大する—高濃度硫酸，硝酸を除いて安定。

用途

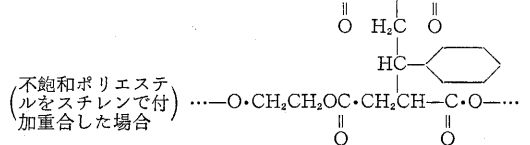
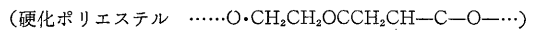
射出成形としては、電気器具として電気器具ケースおよび部品、バッテリーケース、プラグ、絶縁材料；工業用としてはコック、フランジ、歯車、継手など；家庭用品などがある。押出成形としては耐薬品性、耐熱性の良いパイプ、引張り強度が高いため、きわめて薄いフィルム(これは将来かなり増えるものと考える)、電線被覆などがある。

(4) ポリアミドナイロン 6



ナイロンの特性の概況を第6表に示す。ポリアミドは耐摩耗性、強靱性、耐薬品性、比重の小さいことなどを生かして、電気器具、自動車用部品、機械類部品、釣糸用、日用品などに、押出成形、射出成形、鑄造成形により使用されている。電気関係には電線、電話度数計用の数字車、テレタイプ用活字、交換機用のプラグのきやなど、また機械類の歯車などの用途がある。

(5) ポリエステル



ポリエステルの名で市販されているものは、無水マレイン酸、無水フタル酸とグリコール類の反応でできる不飽和アルキッドをスチレンモノマーに溶かした高粘度の液状樹脂で、触媒を加えて加熱したり、触媒と促進剤を併用すれば常温でも容易に硬化させることができる。ポリエステルは無水フタル酸と無水マレイン酸の比率により、反応性の異なるものが作られる。用途に応じてそれぞれの場合に適合する特殊な性質を与えるために、次のようないろいろな変性が行なわれている。すなわち軟質樹脂、白色消火性樹脂、耐光性樹脂、空気硬化性樹脂、揺変性樹脂である。

ポリエステルの新しい成形技術として連続波板成形法がある。塩化ビニル波板のめざましい進出に対抗して、ガラス繊維のチョップドストランドをセロファンの上にひろげた樹脂層にふりかけ、合成繊維の糸または布をその上に重ね、さらにセロファンでおおって連続的に縦波の波板を製造する方法がある。チョップドストランドの使用と連続的な操作でコストダウンを計り、合成繊維の補強と美観とで話題を投げかけている。ポリエステルボタンは貝ボタン、アクリル樹脂、尿素樹脂などを押えている。またポリエステルは塗料として高級木製家具の塗装に使われており、近年塗料の輸入制限によりポリエステル塗料の進出はめざましい。

ガラス繊維で補強して、強化プラスチック (FRP—Fiberglass Reinforced Plastic) としていろいろな成形品が作られる。これは強度強く電気特性も良いので、絶縁板、絶縁棒その他種々の電気成形品をはじめ、最近自動車、ボートなどへの活発な進展があり、また建築用材料にも有望である。むしろ今後の発展が期待されている。

7. むすび

高分子材料の研究のはじまりは極めて古いが、われわれは第二次世界大戦直後、欧米にて著しい進歩をした高分子材料に驚嘆したものであった。塩化ビニルに感嘆しているのも束の間、ポリエチレン、シリコンを知るにおよんでは、高分子化学の偉大さにただ驚くばかりで

あった。しかるにその後つぎつぎと新しい高分子材料の発表があり、ポリエチレンのように古いものではその特性を維持したまま特性を改良すべく、またポリプロピレンのように前途有望な新しい高分子材料の開発研究が後をたたない。

これらの材料の適切な使用法は極めて大切であり、また高分子物質は一般に絶縁材料としてすぐれたものであるため、電気技術への応用を中心にまとめた。このためには高分子材料の製法、特性などを十分に把握して可能な用途を紹介すると共に、最近の問題にできるだけ多く触れたいと考えつつ、できるだけ早く仕上げるよう努力した。不十分な部分も散見するが、高分子材料の最近の状況の認識と、その利用とへなんらかの役に立てば幸と考える。

(1961. 1. 12)

文 献

- (1) A. S. Windeler: Bell System Tech. J., **32**, 1245 (1953)
- (2) I. T. Stoneback and J. P. Agrios: Wire & Wire Products, **33**, 412 (1958)
- (3) C. C. Camillo and G. R. Karlson: Wire & wire Products **33**, 649 (1958)
- (4) Mod Plast., **36**, 105 (Feb., 1959)
- (5) 鎌田長生, 宮沢定雄, 内藤達郎: 日立評論, **40**, No.5, 71 (昭 33)
- (6) P. W. Pearson: J. Polymer Sci., **25**, 189 (1957)
- (7) E. J. Lawton, J. S. Balwit, and R. S. Powell: J. Polymer Sci., **32**, 257 (1958)
- (8) P. A. Goodwin, mod. Plastics: **32** (7), 102 (1955)
- (9) F. J. Bockhoff and J. A. Newman: Mod. Plastics: **32** (7), 103 (1955)
- (10) A. Charlesby: Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press (1960)
- (11) Nucleonics, Sept (1960). Radiation Effects 特集号
- (12) A. A. Miller, et. al.: J. Polymer Sci., **14**, 503 (1954)
- (13) F. A. Bovey: Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers, Chap. III. (Interscience 1958)
- (14) 谷口利雄: 工業材料, Vol. 7, No. 9, p. 11 (1959)
- (15) 橋本邦之: 工業材料, Vol. 8, No. 12, p. 94 (1960)

(50ページよりつづく)

- 76) M. Matsumoto, K. Imai, Y. Kazusa: J. Polymer Sci., **28**, 426 (1958).
- 77) A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, K. F. O'Dviscoll: Anal. Chem., **31**, 203 (1959).
- 78) C. L. Hilton, J. E. Newell, J. Tolsma: Anal. Chem., **31**, 915 (1959).
- 79) W. Skoda, J. Schulz: Makromol. Chem., **29**, 157 (1959).
- 80) 荒木 峻, 高山雄二: 工化, **57**, 775 (1954).
- 81) 同 上 : 工化, **57**, 777 (1954).
- 82) 同 上 : 工化, **58**, 15 (1955).
- 83) 三原秀夫, 田中秀次郎, 陳内治六: 高分子化学, **14**, 528 (1957).
- 84) 荒木 峻, 高山雄二: 工化, **60**, 641 (1957).

- 85) 高山雄二: 工化, **61**, 1018 (1958).
- 86) 千徳一夫, 馬場宏明: 工化, **61**, 865 (1958).
- 87) 高山雄二, 荒木 峻: 工化, **61**, 431 (1958).
- 88) 高山雄二: 工化, **61**, 1021 (1958).
- 89) E. Bua, P. Manaresi: Anal. Chem., **31**, 2022 (1959).
- 90) 中川喜策: 高分子不純物分析研究懇談会講演 (1960).
- 91) 温品恭彦: 高分子実験講座, **2**, 31~80 (1957).
- 92) 藤原鎮男, 西岡篤夫: 高分子実験講座, **2**, 253~294 (1957).
- 93) F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich: J. Polymer Sci., **38**, 73 (1959).
- 94) 田所宏行: 高分子実験講座, **2**, 157~160 (1957).
- 95) L. R. McNall, L. T. Eby: Anal. Chem., **29**, 951 (1957).