

シラン架橋技術を用いた高機能電線被覆材料の開発

Highly Functional Covering Materials for Cables Using Silane Crosslinking Technique

芦原 新吾*
Shingo Ashihara

青山 貴*
Takashi Aoyama

港湾用クレーンなどの移動用ケーブルの被覆材料には柔軟性を有するゴム材料が使用されており、復元性や耐熱性が向上するゴム弾性を付与するためには、分子間を化学的に結合する架橋という方法が用いられる。シラン架橋は、架橋処理時のエネルギーが少なく大規模な設備も不要であることから、他の架橋方式に比べて環境性・経済性に優れている。しかしながら、ポリエチレン (PE) へは広く実用されているものの、さまざまな官能基を有する機能性ポリマーへの適用例は少ない。そこで、難燃性や耐油性に優れた塩素化ポリエチレン (CPE) のシラン架橋技術の検討を行った。CPE の加熱時に発生する塩化水素を効果的に捕捉できる安定剤としてエポキシ化合物を見出した。さらに、CPE との相溶性が良好なシランカップリング剤を用いて、成形不良の原因となるシラングラフト時の副反応の抑制と高い架橋特性を両立した。この材料を用いたケーブルを作製したところ、良好な外観であり被覆材料としての特性を満足することを確認した。

Because of its flexibility, rubber is often used as a cover layer for cables such as those used in harbor cranes. The chemical cross-links that exist between rubber molecules improve its elasticity, resilience and heat resistance. From economic and environmental viewpoints, the silane cross-linking method offers advantages because it uses less energy, and large-scale equipment is not required. However, although this method has been widely used with polyethylene, it has only rarely been applied to polymers with different functional groups. The present study investigated silane cross-linked chlorinated polyethylene (CPE), which offers excellent flame retardance and oil resistance. It was found that the use of an epoxy compound as a stabilizer can effectively capture the hydrogen chloride generated when CPE is heated. Furthermore, by using a silane coupling agent that has good compatibility with CPE, side reaction that cause molding defects were suppressed, and a high degree of cross-linking was achieved. Cables were fabricated using this material, and it was confirmed that they had a good appearance and mechanical properties.

● Key Word : シラン架橋, CPE, ケーブル
● Production Code : なし

● R&D Stage : Development

1. 緒言

キャブタイヤケーブルは港湾用クレーンやエレベーターなどに使用される移動用ケーブルであり、被覆材料には柔軟性を有するゴム材料が用いられる。ゴム分子間を化学的に結合する架橋はゴム弾性を発現させる手段であり、復元性や耐熱性などの諸物性をゴム材料に付与するために必要な処理である。

電線・ケーブル分野における架橋方法としては、過酸化物の熱分解により生じる高活性なラジカルを利用する過酸化物架橋法や電子線を照射する電子線架橋法などによりポリマー分子同士を結合する方法が広く実用されている¹⁾。これらの方法は被覆材の配合や混練を比較的簡素なものに

することができるが、ケーブル被覆後の架橋処理に際して多くの熱エネルギーや大規模な設備を必要とするなどのデメリットも有する。

一方、被覆材の混練段階でシランカップリング剤をポリマー分子に結合 (シラングラフト反応) させることで、ケーブル被覆後に水分の作用によりシランカップリング剤を介してポリマー同士を結合するシラン架橋法が知られている。この方法はケーブル被覆後の架橋処理時に高温加熱や特段の設備を必要としないことから、環境性 (低エネルギー) や経済性、製造拠点の展開性などにおいてメリットがある。

シラン架橋法は汎用ポリマーであり化学構造が比較的単純であるポリエチレン (PE: Polyethylene, 以下、PE と

* 日立金属株式会社 電線材料カンパニー

* Cable Materials Company, Hitachi Metals, Ltd.

示す)へは広く適用されているものの、種々の機能性ポリマーへの展開は十分には行われていない。この理由として、機能性を発現する官能基の影響などにより、シラングラフト反応の制御が難しくなることが一因と考えられる。今回、著者らは難燃性や耐油性などに優れ、被覆材として多く適用されている塩素系ポリマーのひとつである塩素化ポリエチレン(CPE: Chlorinated Polyethylene, 以下、CPEと示す)²⁾のシラングラフト反応制御技術を検討し、シラン架橋法を用いたケーブル被覆材への適用を試みた。

2. シラン架橋技術

2.1 化学反応機構

図1にPEを例とした場合のシラン架橋の化学反応機構を示す³⁾。反応機構はシランカップリング剤をPEに結合するシラングラフト反応とシランカップリング剤同士が縮合する架橋反応に大別される。シラングラフト反応においては、はじめに過酸化物の熱分解により生じたラジカルが

PE分子鎖の水素を引き抜くことでPE分子に転移する。次いで不飽和結合を有するシランカップリング剤へラジカルが付加することでシラングラフトPE (a) が生成する。このシラングラフト反応においては、PE分子に転移したラジカル同士が結合したPE架橋体(b)が生成する副反応がある。副反応の比率が高まるとPEの流動性が低下し、後工程での成形不良が生じやすくなる。シラングラフトPE (a) は水分および架橋触媒的作用によりメトキシ基(-O-Me)が縮合することで、シロキサン結合(-Si-O-Si-)を架橋部位としたシラン架橋PE (c) となる。

シラン架橋の化学反応では、グラフト反応時において成形不良(ケーブル表面の荒れ、凹凸)の原因となる副反応をいかにして制御するかが非常に重要となる。

2.2 ケーブル製造プロセス

図2にシラン架橋材料をケーブル被覆材として適用する際の製造方法を示す。ベースポリマーに対してシランカップリング剤、過酸化物に加えて、被覆材に要求される諸特性を満足するための各種添加剤(軟化剤、カーボン

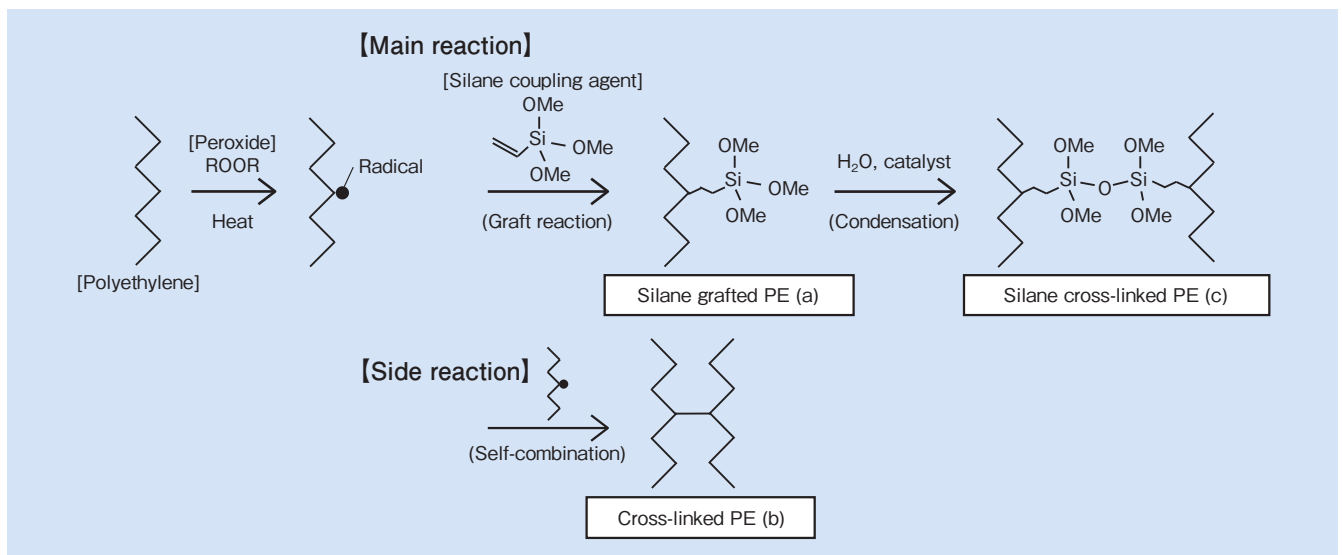


図1 シラン架橋の化学反応機構(PEの場合)

Fig. 1 Chemical reaction scheme for silane cross-linking of PE

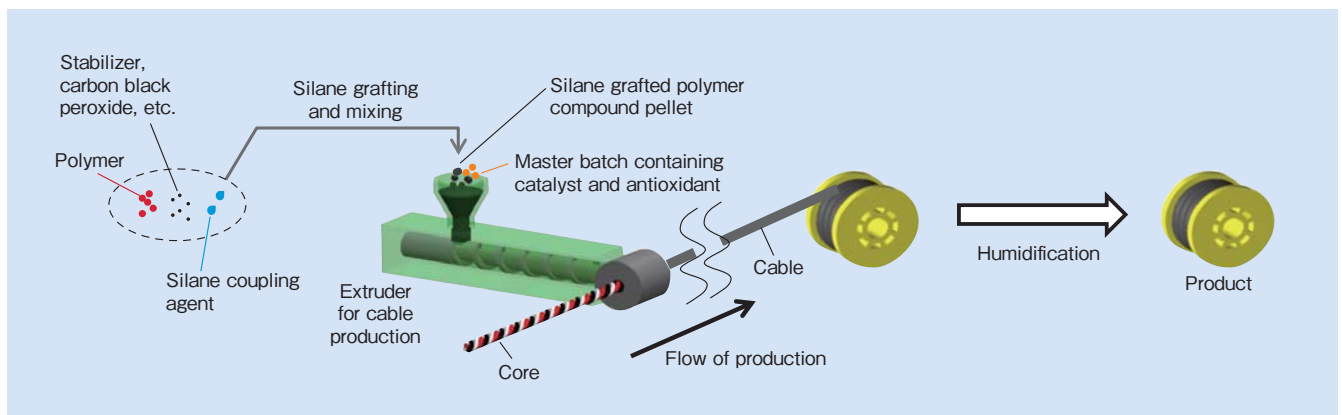


図2 シラン架橋材料を用いたケーブルの製造方法

Fig. 2 Cable production process using silane cross-linked polymer

ラック、滑剤など)を混練したシラングラフト化合物を作製する。シラングラフト反応や添加剤の混練には、押出機やニーダ混練機などが用いられる。シラングラフト化合物とマスターバッチ(触媒と酸化防止剤を高濃度に含有した化合物)をケーブル製造用押出機へ供給し、コア(導体に絶縁層が被覆された電線)に被覆することでケーブルを作製する。その後、製造工場内や屋外での自然保管もしくは100℃以下の蒸気室に入れて被覆材に水分を供給することでシラン架橋反応を進行させ製品を得る。

2.3 CPEのケーブル被覆材料への適用における課題

塩素系ポリマーであるCPEは熱や光のエネルギーにより塩化水素が脱離し、これが連鎖的に進行することで劣化(低分子量化)を引き起こすことから、特にシラングラフト反応時の加熱域(170~200℃)において、高い塩化水素捕捉能を示す安定剤を配合する必要がある。

また、分子中に塩素を含有するためPEと比べて分子全体の極性が大きくなることから、使用するシランカップリング剤との相溶性を考慮し、副反応の抑制と高い架橋度を両立する条件を見出す必要がある。

そこで、図2中でのシラングラフト反応および混練工程における安定剤、シランカップリング剤の配合材料検討を行うこととした。

3. 実験方法

3.1 安定剤の検討

表1に示すように安定剤として広く使用されている金属酸化物、有機錫化合物、エポキシ化合物を候補剤として選定した。ここで、金属酸化物は粉末状であり、有機錫化合物とエポキシ化合物は室温(約20℃)にて粘稠な液体である。有機錫化合物は捕捉点である錫原子が分子構造の中心に、エポキシ化合物は捕捉点であるエポキシ基が分子末端に存在している。

図3に示すJISK 6723に準拠した熱安定性試験(温度は170℃に設定)により、CPEから脱離した塩化水素の捕捉能を比較した。実験はCPE(塩素含有量36(質量%,以下wt%))を100質量部として、そこに過酸化剤としてジクミルペルオキシド(DCP:Dicmyl Peroxide)を5質量部、各種安定剤を5質量部練り込んだ試料をオイルバス中で加熱し、コンゴレッド紙が塩化水素により変色するまでの熱安定時間を測定した。

表1 実験に使用した安定剤

Table 1 Stabilizers used in the experiments

Stabilizer	Characteristic*
Metal oxide	Powder
Organic tin compound	Liquid
Epoxy compound	Liquid

*at 20℃

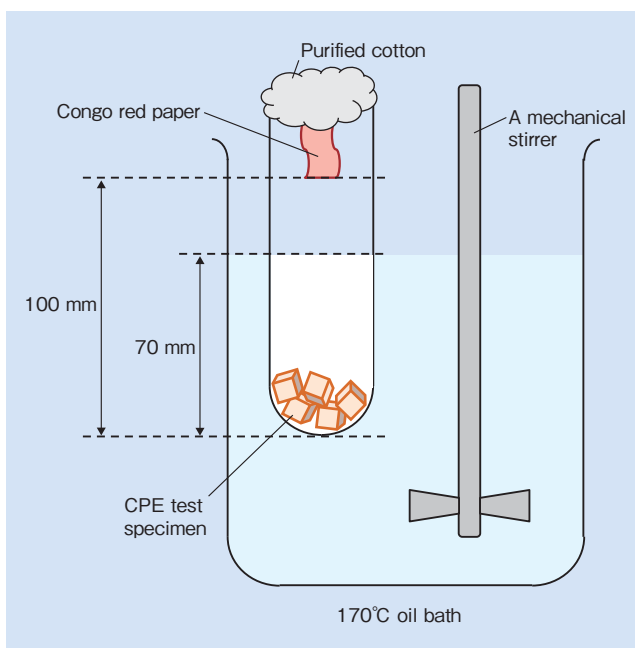


図3 熱安定性試験方法

Fig.3 Test method for thermal stability

3.2 CPEへのシラングラフト検討

図4に示す設備を用いてシラングラフト実験を行った。CPE100質量部に3.1にて最も効果の高い安定剤を6質量部練り込んだ試料を作製し、過酸化剤を溶解したシランカップリング剤(過酸化剤およびシランカップリング剤は変量)とあわせて押出機に供給した。表2に示すように、PEにて適用実績があるシランカップリング剤(No.1)とCPEとの相溶性を考慮して分子構造より計算される溶解度パラメータ(SP値:Solubility Parameter)⁴⁾がCPEと近いシランカップリング剤(No.2)を用いた。SP値は化合物の極性を示す指標であり、両者の値が近いほど(概ね1.0以内)相溶しやすいことが経験的に知られている。

押出機シリンダは190℃に設定し、滞留時間は約3分となるように調整することでシラングラフトCPEを得た(Stage I)。その後、架橋触媒を練り込み60℃、24時間、相対湿度95%の条件にて水分を供給することでシラン架橋CPEを作製した(Stage II)。

上記の方法で作製した試料について、副反応の発生状況を評価するために、ポリマーの架橋形成の度合いを示すゲル分率測定と原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscope)を用いた表面の形状および位相マッピング像観察を行った。

ここで、ゲル分率は試料を1mmの厚さにシート成形し、約0.5gを真鍮金網袋(目開き0.45mm)に封入し110℃熱キシレンにて24時間抽出した後、抽出前の試料質量に対する抽出後の試料質量の残率(百分率)から算出した。

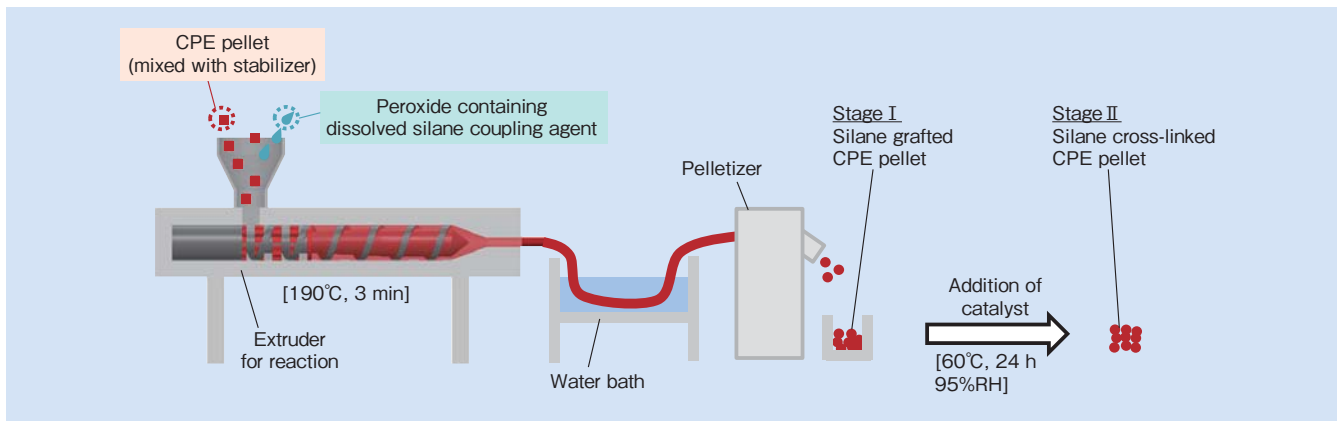


図4 シラングラフト実験のプロセスフロー（模式図）

Fig. 4 Schematic diagram of process in silane grafting experiment

表2 実験に使用したシランカップリング剤

Table 2 Silane coupling agent used in experiment

Silane coupling agent	Solubility parameter**	Compatibility with CPE
No.1*	7.5	△ (Insufficient)
No.2	8.7	○ (Sufficient)

* Used with PE

** Value for CPE is 9.0

4. 実験結果

4.1 安定剤の検討結果

表3に各種安定剤を用いた際の熱安定性試験結果を示す。安定剤としてエポキシ化合物を混合したCPEは他と比べて熱安定時間が長く、30分間加熱してもコンゴレド紙に変色は見られなかった。これにより、エポキシ化合物はCPEから脱離した塩化水素を他の安定剤と比べて効果的に捕捉することで、脱離の連鎖を抑制していることが示唆される。

表3 熱安定性試験結果

Table 3 Thermal stability test results

Stabilizer	Thermal stability (min)
Metal oxide	6.8
Organic tin compound	9.8
Epoxy compound	>30

エポキシ化合物の塩化水素捕捉能が高い理由としては、液状でありCPE分子中での流動性が高いことに加えて、捕捉点であるエポキシ基が分子末端に存在するために立体障害が小さく塩化水素を効率良く捕捉できるためと考える。

本結果より、CPEのシラングラフト検討においては安定剤としてエポキシ化合物を用いることとした。

4.2 シラングラフト検討結果

図5にシラン架橋CPEの架橋度とシラングラフト反応後の副反応の進行度合いの関係を示す。横軸は図4におけるStage IIでのゲル分率であり最終的なCPEの架橋度

に対応し、縦軸はStage Iでのゲル分率でありシラングラフト反応後の副反応の進行度合いに対応している。図中の点線枠内の目標範囲はケーブル被覆材として適用する際の成形性と架橋特性を考慮して設定したものである。

PEにて適用実績のあるシランカップリング剤(No.1)では、シランカップリング剤や過酸化物を増量すると、シラン架橋CPEの架橋度の増加に伴い、シラングラフト反応後の副反応が過度に進行してしまい目標を満足することができなかった。それに対して、CPEとの相溶性が高いシランカップリング剤(No.2)では、シラン架橋CPEの架橋度が増加してもシラングラフト反応後の副反応の進行が抑制され、目標を満足する条件を見出すことができた。

図6にAFMを用いたシラングラフトCPE表面のマッピング像を示す。(a)の形状像は試料表面の凹凸を示しており、明るい部分は高い領域(凸部)、暗い部分は低い領域(凹部)を表している。No.1およびNo.2のシランカップリング剤をグラフトしたCPEともに鮮明な像を得ることができなかった。これに対して、(b)の位相像は試料表面の硬さを示したものであり、明るい部分は表面をタッピングしたカンチレバーの位相差が大きい(軟らかい)領域、暗い部分は位相差が小さい(硬い)領域を表している。形状像と比べて位相像では鮮明な像が得られた。No.1のシ

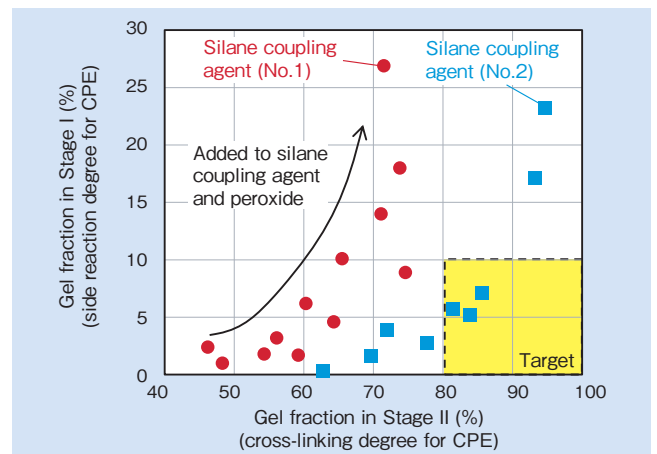


図5 シラン架橋CPEの架橋度とグラフト反応後の副反応の関係

Fig. 5 Relationship between degree of cross-linking of CPE after humidification (60°C, 24 h, 95%RH) and degree of side reaction after silane grafting treatment

ランカップリング剤をグラフトしたCPEでは、硬い領域が局在化しており、これらの部分が副反応により生成したCPE架橋体であるものと推測する。一方、No.2のシランカップリング剤をグラフトしたCPEでは、比較的均質な硬さ分布であり、副反応が抑制されているものと考えられる。

以上より、AFMを用いた位相像マッピングによりシラングラフトCPE表面の副反応発生状態を可視化することができ、この観察からNo.1のシランカップリング剤はCPEとの相溶性が低く、CPE分子に発現したラジカル同士が直接結合しやすくなっていることが推測される。No.2のシランカップリング剤は、CPEとの相溶性が高くCPE分子中に高度に分散することから、CPE分子に発現したラジカルとシランカップリング剤が効率良くグラフト反応するとともに、CPE分子同士の直接結合を阻害することで、高い架橋度と副反応の進行抑制を両立できるものと考えられる。

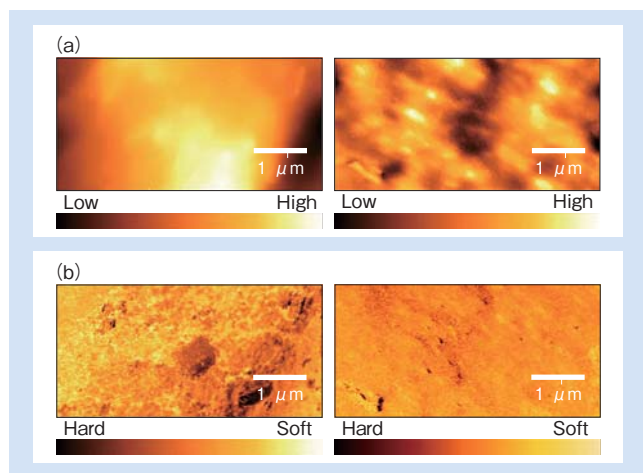


図6 シラングラフトCPE表面のAFMマッピング像(50°C)
 (左)シランカップリング剤(No.1)[ゲル分率(Stage I):18%]
 (右)シランカップリング剤(No.2)[ゲル分率(Stage I):5%]
 (a)形状像(b)位相像

Fig.6 Atomic force microscopy images of surfaces of silane grafted CPE (50°C)
 (Left) silane coupling agent (No.1) [gel fraction in Stage I: 18%]
 (Right) silane coupling agent (No.2) [gel fraction in Stage I: 5%]
 (a) shape mapping image (b) phase mapping image

表4 ケーブルシースの特性結果

Table 4 Properties of cable sheath

Item	Test condition	Requirement*		Result
Tensile properties	20°C	Tensile strength (MPa)	≥10	12.0
		Elongation at break (%)	≥300	447.0
Thermal aging	70°C, 240 h	Retention of tensile strength (%)	≥85	101.0
		Elongation at break (%)	≥250	430.0
		Retention of elongation at break (%)	≥75	96.2
		Variation of tensile strength (%)	≤ 40	-16.2
Immersion in mineral oil	100°C, 24 h	Variation of elongation at break (%)	≤ 40	-24.6
		Elongation under load (%)	≤175	23.7
Hot set test	200°C, 15 min 0.2 N/mm ²	Elongation after unloading (%)	≤25	-3.1

* IEC60245-1 (Type of compound : SE 4)

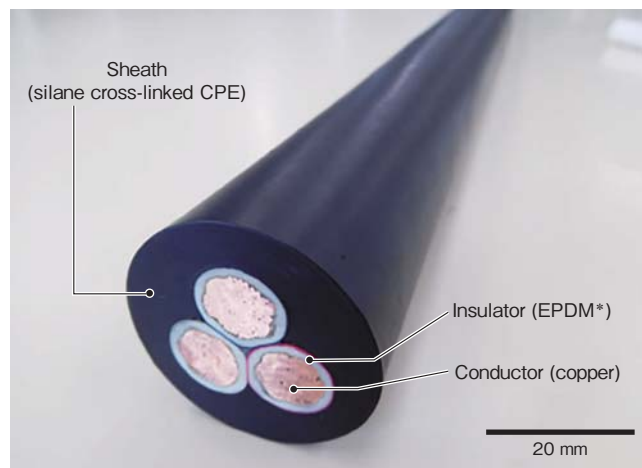
5. ケーブル被覆材への適用

ケーブルシース(最外保護層)へのシラン架橋CPEの適用を検討した。4章での検討配合をもとにして、ケーブルシース材として要求される特性を満足するために軟化剤、カーボンブラック、滑剤などを添加したシラングラフトCPEコンパウンドを作製した。架橋触媒と酸化防止剤をCPEに練り込んだマスターバッチとともにケーブル製造用押出機に供給し、コア(銅導体にEPDM(エチレン-プロピレン-ジエンゴム)絶縁体を被覆した電線)へ被覆したケーブルを作製した。得られたケーブルシースの特性は、IEC 60245-1(材料カテゴリ:SE 4)に準拠して評価を行った。

図7に作製したケーブルの外観を示す。シース表面は平滑であり、ケーブルの外観として十分に良好であることを確認した。

表4にケーブルシースの特性結果を示す。評価したすべての項目において、目標を十分に満足することを確認した。

以上により、ケーブルシース材としてシラン架橋CPEは十分に実用が可能であることが示された。



* Ethylene-propylene-diene terpolymer

図7 シラン架橋CPEを用いたケーブルの外観
 Fig.7 Appearance of cable using silane cross-linked CPE

6. 結 言

塩素系ポリマーである CPE のシラン架橋技術を検討し、以下の知見を得た。

- (1) CPE の加熱により発生する塩化水素を効果的に捕捉する安定剤としてエポキシ化合物を見出した。
- (2) CPE との相溶性に優れるシランカップリング剤を用いることで、成形不良の原因となるグラフト反応時の副反応の抑制と高い架橋度を両立する条件を見出した。
- (3) シラン架橋 CPE をシース材として被覆したケーブルを作製し、良好なケーブル外観と IEC60245-1 にて規定されたシース材料としての特性を十分に満足することを確認した。

高効率な塩化水素捕捉剤と相溶性の良いシランカップリング剤を用いることにより、難燃性や耐油性に優れる塩素系ポリマーである CPE のシラン架橋技術を開発し、ケーブルシース材として良好な特性を得た。本技術の適用によりケーブルの架橋工程において、より環境性や経済性に優れた製造方法を提供できるものと考えられる。今後、港湾クレーン用のキャブタイヤケーブルとして高い成長が見込まれている東南アジア市場への拡販や今回得られた知見を基に他の機能性ポリマーへシラン架橋技術の展開を図っていく。

7. 謝 辞

本研究の推進にあたり、村木孝仁氏、本棒享子氏（いずれも日立製作所）には貴重なご助言や分析へのご協力を賜った。ここに感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 大谷：繊維学会誌，vol. 31 (1975)，No. 7，p.187.
- 2) 増川：日本ゴム協会誌，vol. 57 (1984)，No. 11，p.743.
- 3) 中村，外：シランカップリング剤の効果と使用法，サイエンス&テクノロジー，(2006)，p.170.
- 4) R.F.Fedors: A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids, Polym. Eng. Sci., 14 (1974), p.147.



芦原 新吾
Shingo Ashihara
日立金属株式会社
電線材料カンパニー
電線材料研究所



青山 貴
Takashi Aoyama
日立金属株式会社
電線材料カンパニー
電線材料研究所