

外 20 - 50

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

電子スピン共鳴によるポリエチレンの

化学架橋反応の研究

Electron Spin Resonance Study on Chemical Crosslinking Reaction
Mechanisms of Polyethylene using a Chemical Agent

申 請 者

山 崎 孝 則

Takanori Yamazaki

2001 年 1 月

架橋ポリエチレン(XLPE)は、絶縁破壊強度が高く、誘電正接が低いという電気特性を有し、機械的性質、熱的性質に優れることから、電力ケーブル用絶縁材料として広く用いられている。この架橋ポリエチレン(XLPE)を絶縁体とするCVケーブル(架橋ポリエチレン絶縁ビニルシースケーブル)は、従来のOF(Oil Filled=油入り)ケーブルと異なり、絶縁油を使用しないため、油槽などの付帯設備が不要で保守が容易なことに加え、軽量で取り扱いも容易であることから、広く使用されている。また、高電圧化が推進され、最近では長距離線路用の500kV CVケーブルおよび接続部が開発されるに至っている。

このCVケーブルの信頼性向上、高性能化を目的として、これまで、絶縁性能に大きな影響を与えるボイド・異物・半導電層突起等製造工程で発生する欠陥の低減が図られてきている。一方、ヤケまたはアンバーとよばれるポリエチレン(PE)押出成形時のスコーチ(早期架橋)に起因する欠陥の低減も非常に重要な課題である。

ポリエチレン(PE)の架橋は、一般に有機過酸化物を用いた化学架橋により行われており、通常、ジクミルパーオキサイド(DCP)を用いて約150℃以上で加熱架橋されている。この時、DCPは熱分解してフリーラジカルを生成し、これがPEから水素を引き抜き、PEのフリーラジカル同士が反応して架橋が進行する。このような化学架橋反応過程のフリーラジカルの挙動を直接知ることができれば、ケーブル押出成形時の温度や架橋反応の制御、さらに、酸化防止剤等の添加剤の選定に非常に有効であると考えられる。このような観点から、電子スピン共鳴(ESR)によるフリーラジカルの挙動の解析を試みた。

その結果、従来、このような高温でのポリマラジカルの挙動は推測でしかなかったが、化学架橋反応時に生成するポリマラジカルをリアルタイムで観測できることを見出し、生成するラジカルの種類、および、その反応機構を明らかにすることができた。また、耐熱寿命を付与するために用いられる各種酸化防止剤の化学架橋反応に及ぼす影響について、フリーラジカルの挙動から明らかにした。さらに、PE以外のポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム等の有機絶縁材料についても化学架橋反応時のフリーラジカルの挙動を明確にすることができた。

第1章は緒論であり、従来の研究について概観したのち、本研究の目的、背景および概要を述べている。

第2章では、PEの化学架橋反応時に生成するフリーラジカルの挙動を高温でのESR測定により観測した結果について述べる。

PEにDCPを添加した試料を用い、常温からそれぞれ145℃、160℃、180℃に昇温し、その時のESRスペクトルの経時変化をリアルタイムで測定した。そして、高温下で進むPEの架橋反応中に生成するフリーラジカルの検出に成功した。DCPの分解で生じたフリーラジカルは、PEの第2級炭素から水素を引き抜き、まず、アルキルラジカルを生成することが分かった。PEの主な架橋は、

このアルキルラジカルの反応によって起こり、その副反応として、いくつかのアルキルラジカルは、二重結合を形成し、アリルラジカルを生成する。すなわち、PEの化学架橋反応過程で、最初にアルキルラジカルが生成し、続いてアリルラジカルが生成することを見出した。さらに、ラジカル反応の変化から、架橋反応の速度は温度に大きく依存し、180℃では、その反応は20分程度で終了することを認めた。

以上のことから、ESRの測定は、DCPを用いたPEの化学架橋反応の解析に有効な手段として適用できる。また、ESRを用いた解析は、架橋反応におけるプロセスをコントロールしたり、架橋ポリマの諸特性を調整するために応用できると考えた。

第3章はPEの化学架橋反応に及ぼすフェノール系酸化防止剤の影響を調べたもので、耐熱寿命を向上するために用いられるフェノール系酸化防止剤を添加したXLPEの化学架橋反応過程のフリーラジカルの挙動を解析した。

DCPの分解で生じたフリーラジカルは、PEの第2級炭素から水素を引き抜き、アルキルラジカルを生成するが、フェノール系酸化防止剤の存在下では、アルキルラジカルの生成が少なくなり、代わりに酸化防止剤が反応したフェノキシラジカルが生成する。この反応は初期の段階で起こり、アルキルラジカルの生成が少なくなることから、フェノール系酸化防止剤は、PEのアルキルラジカルと反応していると推察した。

従って、フェノール系酸化防止剤が添加されると、架橋を引き起こすPEのアルキルラジカルの生成が少なくなり、架橋反応の初期段階やPEを押出成形するような比較的低温でおこるPEの早期架橋(スコーチ)を遅延すると言える。

また、酸化防止剤の構造の違いにより、その反応性や安定性に差があることを明らかにした。

第4章はポリエチレンの化学架橋反応に及ぼすアミン系酸化防止剤の影響を調べたものである。

アミン系酸化防止剤を添加した場合、化学架橋反応時に観測されるフリーラジカルのほとんどは、PEのアルキルラジカルとアリルラジカル、酸化防止剤から生成したニトロキシラジカルである。DCPの熱分解によって生成したフリーラジカルは、アミン系酸化防止剤と優先的に反応し、ニトロキシラジカルを生成する。フェノール系酸化防止剤と同様に、反応の初期段階で生成するPEのアルキルラジカルの量を少なくすることが分かった。また、DCP近傍の酸化防止剤が使い尽くされるとアルキルラジカルの濃度が著しく増加する。そして、さらに、反応が進むとアリルラジカルが生成される。

アミン系酸化防止剤の中でも2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl基の構造を持つヒンダードアミンは加熱すると容易にニトロキシラジカルを生成する。このニトロキシラジカルは、DCPを加えていない場合でも、初期の段階で検出され

ることから、アミン系の酸化防止剤は加熱により容易に反応し、ニトロキシラジカルを生成するが明らかになった。

第5章はポリエチレンの化学架橋反応に及ぼす硫黄およびリン系酸化防止剤の影響を調べたものである。

硫黄系やリン系酸化防止剤が存在する場合、これらの酸化防止剤はDCPの分解生成物であるクミロキシラジカルと反応し、2-フェニルイソプロピルラジカルを生成する。また、これらの酸化防止剤はPEのアルキルラジカルと反応し、アルキルラジカルとアリルラジカルの濃度を著しく減少させる。

すなわち、PEのアルキルラジカルの生成が、いくつかの酸化防止剤によって大きく阻害されることが分かった。また、架橋阻害の程度は、加える酸化防止剤の種類によって異なる。

第6章はポリエチレンの化学架橋反応に及ぼす α -メチルスチレンダイマー(AMSD)の影響を調べたものである。

AMSDは一般に連鎖移動剤、分子量調整剤として使用されているもので、これをDCPと併用した場合の化学架橋反応を調べた。AMSDを加えると、PEのアルキルラジカルの生成が見られなくなり、AMSD中の二重結合部分がPEと反応し、AMSDのラジカルが生成することが分かった。また、架橋反応過程の初期や押出成形する時の温度ではAMSDの反応により早期架橋(スコーチ)が抑えられる。しかし、温度が上がると生成したフリーラジカルがPEの架橋点間に取り込まれ、反対に架橋度が上がるという作用があることを見出した。

第7章では、ポリプロピレン及びエチレン-プロピレン共重合体について、化学架橋反応時のラジカルの挙動をPEのラジカルの挙動と比較して述べる。

それぞれのポリマーの架橋する位置について考察した。炭素-水素間の結合エネルギーの大きさは、次のような関係がある。

第2級炭素-水素 > 第3級炭素-水素 > 二重結合の隣の炭素-水素

しかし、架橋剤として用いる有機過酸化物を添加した系において、PEでは、結合エネルギーの高い第2級炭素に結合した水素が引き抜かれ、アルキルラジカルが生成する。この理由としては、PEは第2級炭素がほとんどで、第3級とアリル基の割合が非常に少ないことによると推察した。

これに対し、ポリプロピレン(PP)とエチレンプロピレン共重合体(EPM)は、結合エネルギーの低い第3級炭素を多く含むため、第3級炭素から水素が引き抜かれたアルキルラジカルが生成する。また、二重結合を多く含むエチレンプロピレン-ジエン共重合体(EPDM)の場合、180℃に昇温する初期の過程では、第3級炭素から水素が引き抜かれて、アルキルラジカルが生成するが、その後、アリルラジカルの生成が著しく増加することが分かった。

第8章は結論であり、本研究で得られた知見をまとめて、さらに、本研究の将来展望について述べる。