

示差走査熱量計によるポリエチレンの熱履歴推定

Thermal History Estimation on Polyethylene by DSC (Differential Scanning Calorimetry)

山口 和平
Kazuhira YAMAGUCHI

東村 力哉
Rikiya TOUMURA

西岡 淳一
Jun-ichi NISHIOKA

電線の絶縁材として広く使われているポリエチレンは、融点以下の温度に加熱されるとその温度に応じて結晶の再配列あるいは成長が起きる。この試料をDSCで測定を行うと加熱温度に応じたピークが生じることから、試料の熱履歴を調べることができる。性状の異なる複数のポリエチレンを用いて、加熱温度、加熱時間の条件を変えてDSC測定による熱履歴推定を行った。調査した3種のポリエチレンにおいては加熱温度と熱履歴温度はほぼ同様な直線関係を示し、材料が変わっても同様な熱履歴推定が可能であることが分かった。

We have investigated the thermal history of various polyethylene used for the electric cables by the differential scanning calorimetry (DSC). Therefore DSC profiles were affected by the heat treatment temperature and time. From this relationship, the thermal history can be estimated. In this paper, thermal history of same PE used for the actual electric cables were investigated for various heat treatment conditions.

1. はじめに

ポリエチレンは優れた電気特性を有することから、電線の絶縁材として広く使用されている。これらの電線は製造工程や布設工事、実使用時に加工のための加熱、導体通電による発熱あるいは事故などによる外部からの加熱などさまざまな熱を受ける。ポリエチレンは熱により劣化あるいは絶縁性能の低下を起こすことが知られており、これらの熱履歴を推定することは電線の製造工程、布設工事を通じた品質維持、実使用時の保守管理に大変重要である。

ポリエチレンなどの結晶性高分子に融点以下の温度の加熱を受けると一部結晶の消失や成長が生じ、冷却されて室温に戻ったときでもその変化は保存される。この変化が残っている試料を示差走査熱量計(DSC: Differential Scanning Calorimetry)で測定を行うと過去の熱履歴に応じて結晶の溶融挙動が異なるのでDSC曲線に変化が現われる。加熱とDSC曲線の変化の関係をあらかじめ求めておくことにより、試料のDSC曲線から過去の熱履歴を推定することができる。またポリエチレンの熱履歴は高電圧の影響を受けないことが分かっており¹⁾、実使用された電線ケーブルから採取したサンプルにおいても、熱の影響だけを調べることが可能である。

ポリエチレンの熱履歴を推定する方法については既に報告している^{2)~4)}が、性状の異なる複数の材料を用いて熱履歴推定への影響について改めて調査した。

また最近、高密度ポリエチレンを使用したケーブルが増えていることから、高密度ポリエチレンについても熱履歴の推定が可能かどうか検討を行った。

2. 熱履歴推定の原理

絶縁材料として使用されるポリエチレンは結晶化度が約50%程度の結晶性高分子であり、図1に示すようなラメラ構造の結晶を形成すると言われている。

ポリエチレンを加熱していくと、結晶部分はその結晶の大きさに応じた温度で融解し非晶部分になる。この融解現象は吸熱反応であり、DSC測定において融解ピークとして検出される。

DSC曲線に現われる融解ピークの温度幅はポリエチレンの場合かなり広く、これはさまざまな大きさの結晶粒が存在し広い温度範囲に融解ピークが存在することを示している。

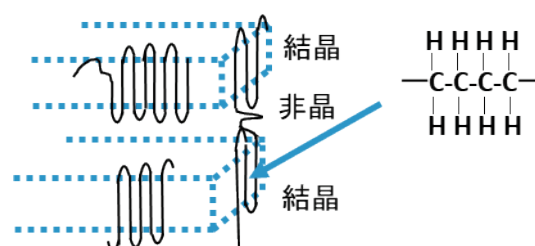


図1 ポリエチレンの結晶構造

図2の様に融点以下のある温度域の熱がかかるとその温度に応じて分子の再配列と結晶成長が起きる。そのため実際にかかった温度以下のピークが消失し、それより高い温度にピークがシフトする。最終的にDSC曲線には融点を示すピークと最後にかかった熱履歴に応じたピークが残ることになる。図3に熱履歴測定の代表例を示す通り、例えば70℃で加熱すると熱履歴ピークは78℃に現れる。

この加熱温度と熱履歴ピークの出現温度を事前に調べておくことで、DSC測定から試料の熱履歴を調べることができる。

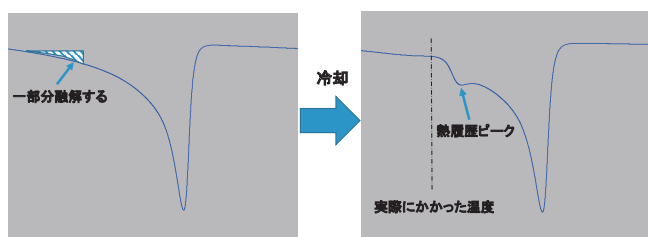


図2 DSCで見られる熱履歴ピーク

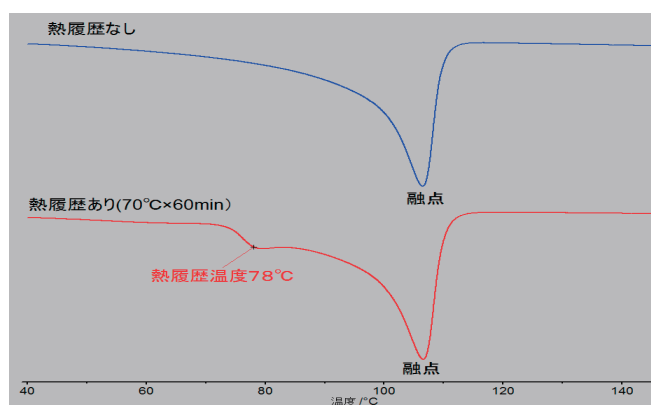


図3 加熱前後のポリエチレンのDSC測定例

3. 試料および実験方法

性状の異なる低密度ポリエチレン3種類(A, B, C)と高密度ポリエチレン1種類のペレットを測定試料として用いた。

表1 低密度ポリエチレンの試料情報

試料	A	B	C	試験方法
成分	LDPE	LDPE	LDPE	-
架橋剤	DCP	DCP	DCP	-
融点	106℃	105℃	110℃	DSC
密度	0.918 g/cm ³	0.918 g/cm ³	0.920 g/cm ³	JIS K 7112

測定は、ネッチジャパン製の示差熱熱量計(DSC3500)で行った。測定条件は昇温速度10℃/min、試料重量は5～6mg、測定温度範囲は室温～150℃までとした。

試料の加熱はDSC装置内で行い図4に例を示す温度プログラムにて実施した。測定前に試料に残っている熱履歴を除去するために一度150℃まで加熱してから室温まで冷却し、その後所定の温度及び時間で加熱して熱履歴を与えてから、再び室温まで冷却した後に測定を行った。

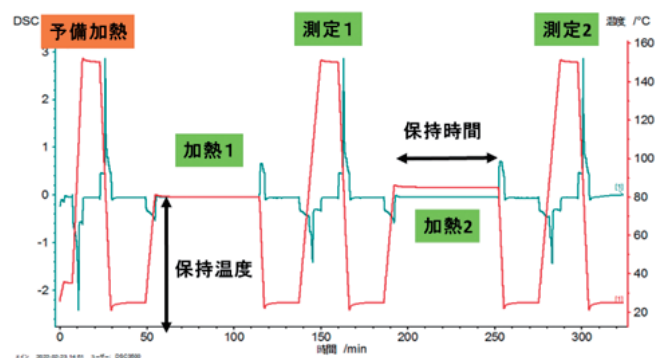


図4 温度プログラムの例(80℃)

測定に用いた低密度ポリエチレンの物性値を表1に示す。引張り強度と伸びは厚さ1mmのシートサンプルに成型し架橋したものを使用した。

4. 結果と考察

4.1 架橋度による熱履歴温度の変化

図5～7に低密度ポリエチレンAのペレット、シートサンプル、ケーブルから切り出したサンプルに70℃、95℃、110℃でそれぞれ60min加熱した後に測定したDSC曲線を示す。

70℃加熱では78℃、95℃加熱では101℃、にそれぞれ熱履歴ピークを示し、110℃加熱の場合は融点以外のピークは生じなかった。このように融点以下の熱履歴を与えるとその熱履歴温度より少し高い温度にピークが現れることが分かる。また試料形態がペレット(非架橋)あるいはシート及びケーブル(架橋後)であってもピーク温度に差はなく、同じ熱履歴温度であればピーク温度は同じであることが分かる。

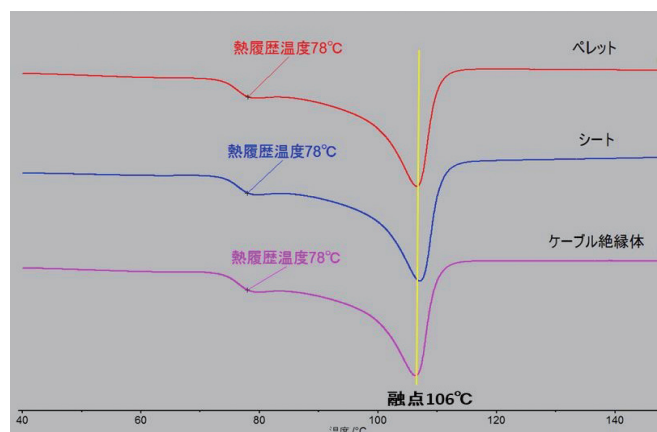


図5 サンプルAの形状別の保持温度70℃の熱履歴温度

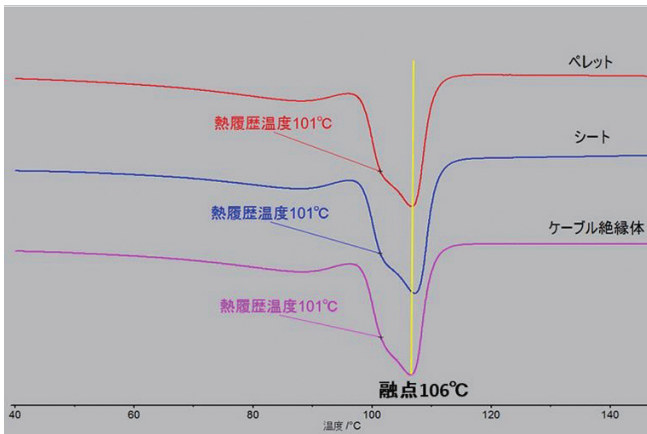


図 6 サンプル A の形状別の保持温度 95°C の熱履歴温度

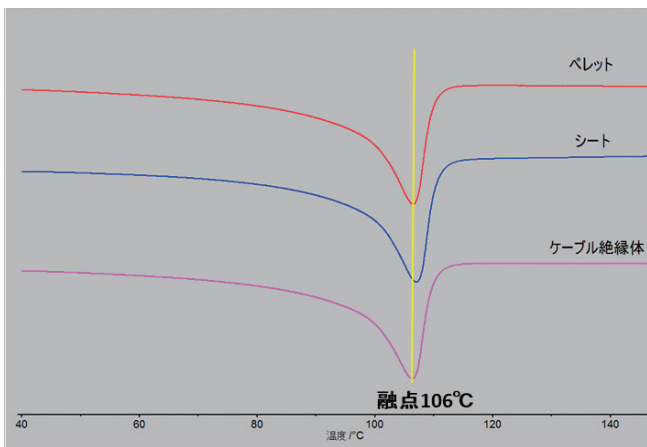


図 7 サンプル A の形状別の保持温度 110°C の熱履歴温度

4.2 保持温度による熱履歴の変化測定

電線の絶縁材料で使用される低密度ポリエチレンの 3 種 (A ~ C) のペレットサンプルを用い、測定温度範囲は 50 ~ 110°C までの 9 点で DSC による熱履歴を測定した。保持時間は 60 min で固定し、結果をそれぞれ図 8 ~ 10 に示す。

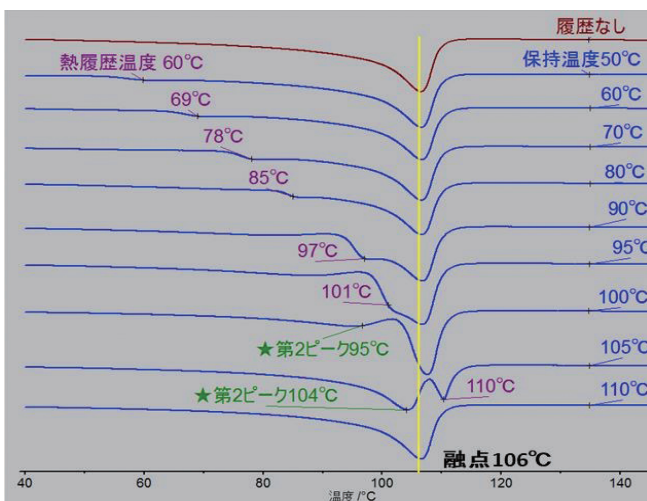


図 8 低密度ポリエチレン試料 A (保持時間: 60 min 保持温度: 50°C ~ 110°C)

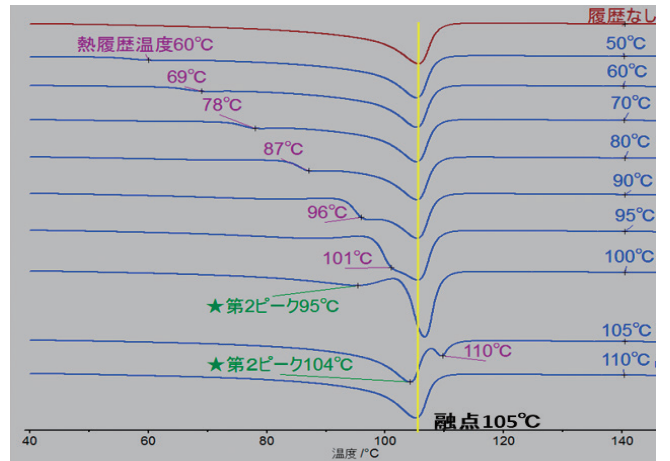


図 9 低密度ポリエチレン試料 B (保持時間: 60 min 保持温度: 50°C ~ 110°C)

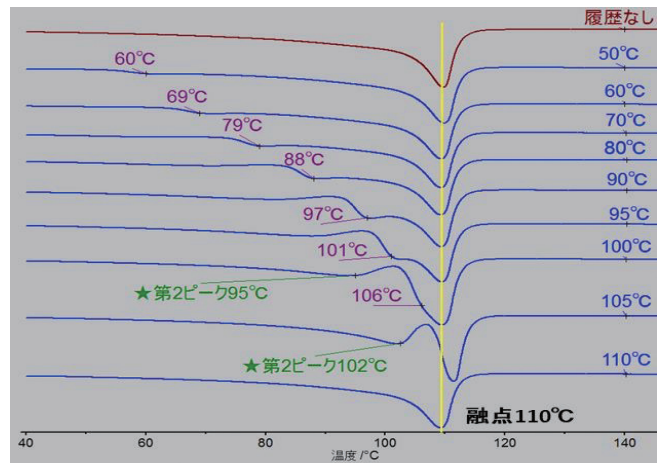


図 10 低密度ポリエチレン試料 C (保持時間: 60 min 保持温度: 50°C ~ 110°C)

熱履歴ピークは保持温度 50°C から見られ、保持温度が上がるほど高温側にシフトしていく。保持温度が 90 ~ 105°C の場合は低温側に生じる第 2 ピークが顕著にみられる。図中に明示はしていないが、この第 2 ピークは保持温度 80°C 以上で生じている。融解した結晶が高い融解温度の結晶に取り込まれるあるいは結晶成長することで保持温度より高い温度に熱履歴ピークを生ずるが、この結晶再配列に取り込まれなかった結晶が残存して第 2 ピークを生じていると考えられる。保持温度が 110°C の場合は融点以外のピークは見られなくなる。ポリエチレンに融点以上の熱処理を加えた場合には試料中の全ての結晶、非晶が溶融するため熱履歴ピークは残らないためである。

図 8 ~ 10 に示す通り、試料 A ~ C の 3 種のポリエチレンにさまざまな温度で 60 min の熱処理を加えると、加熱温度 (保持温度) に応じて熱履歴ピークが現れる。今回調査した試料 A ~ C の熱履歴ピーク温度と保持温度の差を図 11 に示す。調査した 3 つの材料で保持温度と熱履歴温度の差もほぼ同様になっていることが分かる。また保持温度と熱履歴温度は広い範囲で直線関係があり、熱履歴温度から加

熱温度を推定できることを示している。ただし100℃から融点付近の挙動はそれ以下の温度と異なり、この領域の熱履歴推定は慎重に行う必要がある。

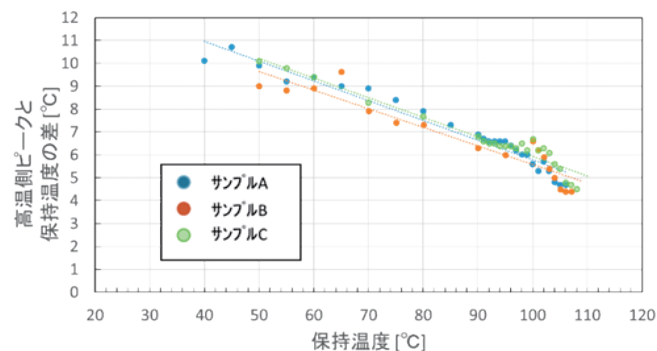


図11 試料A～Cの熱履歴ピーク温度と保持温度の差

4.3 保持時間による熱履歴の変化測定

保持時間と熱履歴の関係調べるため、試料Cを用いて保持温度は70℃固定とし、保持時間を1min～5000min(1min, 5min, 50min, 100min, 500min, 1000min, 5000min)に変えた8測定を実施して熱履歴温度の変化を調べた結果を図12に示す。

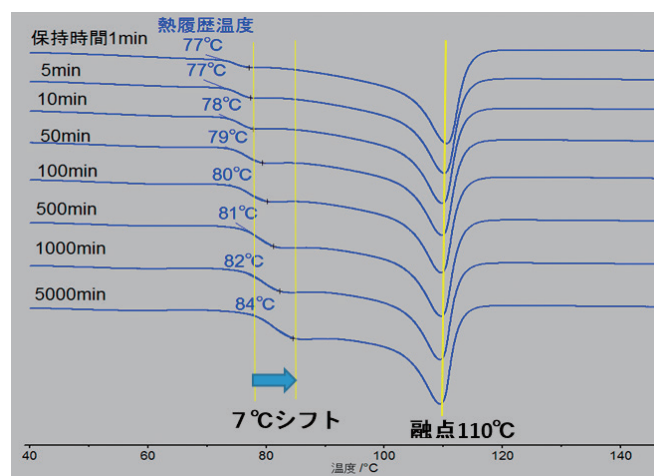


図12 保持時間と熱履歴温度変化(保持温度70℃)

保持時間を長くすると熱履歴温度は高温側へシフトすることが確認される。この理由としてはポリエチレンの結晶融解及び結晶成長と関係すると考えられている。ある温度で熱処理するとその温度以下の融解温度を持つ結晶は融解し、それらの結晶に由来するピークは消失するが、それより少し高い融解温度を持つ結晶は粒成長し、熱処理時間が長くなるとさらに結晶成長が進行するため結晶の融解温度がより高くなるためと考えられる。すなわち、DSC測定による熱履歴ピークは熱処理時間によりシフトするため、熱履歴推定には熱処理時間も考慮する必要がある。

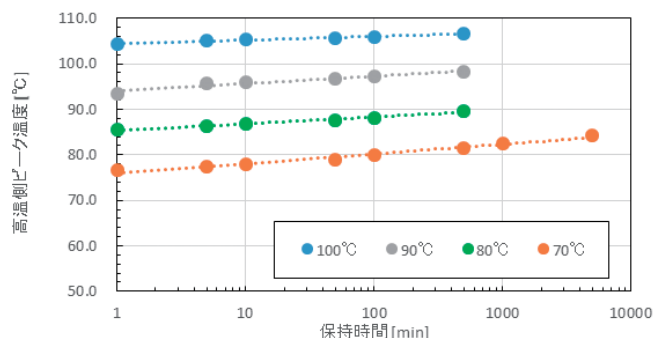


図13 保持時間と熱履歴温度変化のまとめ

保持温度を80℃, 90℃, 100℃として先ほどと同様に保持時間を変えた試料の測定結果を図13に示す。このように熱履歴ピーク位置を保持時間の対数でプロットすると直線の関係を示しており、事故時等の比較的短時間の領域であれば熱履歴温度から加熱温度と時間の推定ができる可能性があると思われる。

これらの結果から保持時間によって熱履歴温度が変化するため、詳しい熱履歴温度の推定は熱処理時間についても考慮する必要があることが分かる。

また概略な熱履歴温度を推定する場合は、時間を考慮しないで推定することもできるが、その場合は温度推定に用いた保持時間を明記することが望ましい。

4.4 高密度ポリエチレンに対する熱履歴

高密度ポリエチレンに関しても熱履歴推定可能か調査した。使用した高密度ポリエチレンは表2に示すもので、低密度ポリエチレンと同様にペレットサンプルを用いて熱履歴を測定した。温度範囲は50～130℃までの9点、保持時間は60minとしてDSCによる熱履歴を測定した結果を図14に示す。

表2 高密度ポリエチレンの試料情報

試料	高密度ポリエチレン	試験方法
成分	HDPE	-
融点	128℃	DSC
密度	0.945 g/cm ³	JIS K 7112

図14に示す通り低密度ポリエチレンと比べるとピークは非常に小さいが、高密度ポリエチレンでも加熱温度に応じた熱履歴ピークが見られる。保持温度115℃以上では融点以外に2つの吸熱ピークが見られる。低温側のピークは第2ピークであり、高温側の吸熱ピークが熱履歴ピークとなる。

謝 辞

豊橋技術科学大学 村上義信准教授と牧野航也様には、本研究の実験を進めることに対して、多大なるご協力をいただき心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 新田, 板倉, 高島: 電気学会論文誌, Vol. 94-a, No. 6, (1974)
- 2) 森田, 並木, 佐伯: 昭和電線電纜レビュー, Vol. 24, No. 3, 101, (1974)
- 3) 関口, 並木: 昭和電線電纜レビュー, Vol. 35, No. 1, 89, (1985)
- 4) 関口, 鈴木: 昭和電線電纜レビュー, Vol. 41, No. 1, (1991)

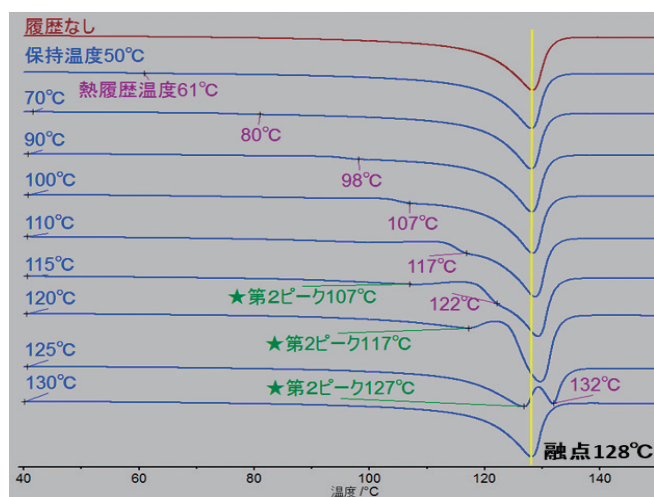


図 14 高密度ポリエチレンの熱履歴
(保持時間: 60 min 保持温度: 50 ~ 130°C)

高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの熱履歴温度と保持温度の差を比較するため、図 11 に高密度ポリエチレンのデータを追記して図 15 に示す。高密度ポリエチレンの方が熱履歴温度と保持温度の差は少し大きいですが、保持温度と熱履歴ピーク温度は直線関係を示しており、高密度ポリエチレンでも熱履歴温度の推定が可能であることが分かる。

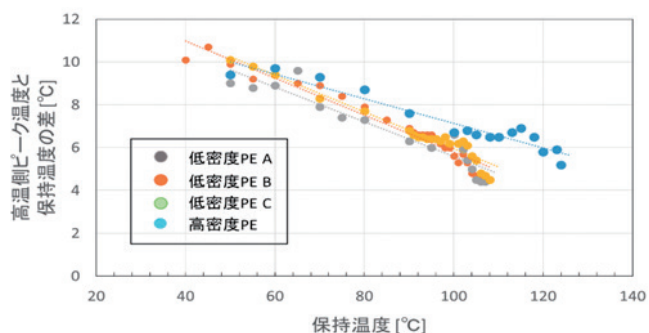


図 15 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの比較
(熱履歴ピーク温度と保持温度の差)

5. ま と め

性状の異なる3種類の低密度ポリエチレンのDSCによる熱履歴測定を行った。3種類とも加熱温度と熱履歴温度はほぼ同様な直線関係を示し、材料が変わっても同様な熱履歴推定となることが分かった。また、DSC装置の感度が向上したことから、前報では検出が困難であった低温側の熱履歴推定が50°Cから可能になった。

さらに、今回は高密度ポリエチレンについても実施し、熱履歴ピークは小さいものの、装置の感度及び解析能力が向上したことにより、熱履歴ピークの検出ができるようになった。

今後は異なった温度や加熱時間で複数回の熱履歴が掛かった場合の推定方法なども検討し、実フィールドで起こった事象の推定に役立てていきたいと考える。

昭和電線ケーブルシステム(株)
山口 和平 (やまぐち かずひら)
技術開発センター 分析・評価課
製品／開発品および材料の評価業務に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
東村 力哉 (とうむら りきや)
技術開発センター 分析・評価課
製品／開発品および材料の評価業務に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
西岡 淳一 (にしおか じゅんいち)
技術開発センター 分析・評価課 課長
製品／開発品および材料の評価業務に従事