

ポリ乳酸被覆電線

材料技術研究所 中 司 徹¹

Polylactic Acid Coated Cable

T . Nakatsuka

植物由来ポリマであるポリ乳酸は、生分解特性だけでなく、化石資源の節約やCO₂発生量低減の観点から、対環境性の良いプラスチックといわれている。既にいくつかの商品で実用化されているが、電線での実用化はされていない。そこで、当社では、ポリ乳酸と柔軟化処方を施したポリ乳酸で絶縁電線を試作・評価し、ポリ乳酸の電線への適用の可能性と課題を検討した。

Polylactic acid, which is a polymer of plant origin, is an environment-friendly polymer because it not only has biodegradable property but also saves fossil resources and reduces the quantity of carbon dioxide emission. The polylactic acid has already been applied to some products, but not yet to cables and wires. Thus, we manufactured and tested the cables using normal and flexible polylactic acids, so as to clarify the possibility and problem of applying polylactic acid when insulating cables and wires.

1. ま え が き

植物由来ポリマであるポリ乳酸は、以前は生分解性が強調されてきたが、現在では化石資源の節約や「カーボンニュートラル」の考えに基づくCO₂発生量低減の観点からも、環境にやさしいプラスチックといわれている。しかしながら、いくつかの製品で実用化されているが、汎用プラスチックであるポリエチレンやポリ塩化ビニル等とくらべて、硬くて伸びがなく、もろく曲がり難いという機械特性や、耐熱温度が高くないという特性のため、製品への適用範囲が限られ、いまだ十分には普及しない状況にある。電線への検討も始まったばかりである¹⁾²⁾。

このような中で、当社では、電線への適用の可能性を検討するため、ポリ乳酸、および柔軟化処方を施したポリ乳酸で絶縁電線を試作して、機械強度、耐熱特性、電気特性、絶縁破壊特性、および水分が電気特性に与える影響について評価してきたので報告する³⁾⁴⁾。

2. 植物由来ポリマとポリ乳酸

2.1 植物由来ポリマ

化石燃料由来ポリマは、石油資源の枯渇問題や温室効果ガスである二酸化炭素の排出などの環境面から大きな課題を持っている。それに対して、植物由来ポリマの利

用が有用であると考えられている。

植物由来ポリマであるポリ乳酸は、工業用材料として量産プラントが立ち上がっており、今後、十分な供給量を確保できる可能性がある樹脂である。

2.2 ポリ乳酸の製品への適用

ポリ乳酸は、その生分解性を生かして繊維化・フィルム化した農業用品として、また、成型品としてトレーなどで実用化されている。

現在、ポリ乳酸の柔軟性付与、もろさ改善、耐熱性向上などのための技術として、ポリマーアロイやナノコンポジット、改質剤の検討、放射線による架橋などが報告されており、一部ではパソコンや携帯電話の筐体に実用化され、繊維製品、光ディスク、包装用フィルム、レジ袋などへの応用研究が進められている。

2.3 ポリ乳酸の特性

ポリ乳酸の一般的な特性⁵⁾⁶⁾を他の樹脂と比較した(表1)。

ポリ乳酸(PLA)の熱特性は、ガラス転移温度T_gがポリエチレン(LDPE, HDPE)などと比べ高く、ここに示した特性からするとポリ塩化ビニルに近いといえる。T_gである60前後に熱変形温度があるため、耐熱性が課題とされているが、電線としては使用温度によっては適用できる可能性がある。また、ポリエチレンの様に耐熱性向上のため有機過酸化物で架橋することは、ポリ乳酸では崩壊する反応が優先するため適用が難しく、電子線架橋などが主に試みられている。

力学的(機械)特性をみると、一般の電線材料樹脂と

¹ 材料評価センター主管部員(理学博士)

表1 ポリ乳酸と他樹脂の特性
Table 1. Characteristic of polylactic acid and other polymers.

樹脂	熱特性			機械特性		電気特性			備考
	密度 (g/cm ³)	ガラス転移温度Tg ()	融点 ()	破断伸び (%)	破断強度 (MPa)	誘電正接tan (%)	比誘電率	体積抵抗率 (cm)	
PLA	1.3	60	170	4	59	0.01	3.1	4.3 × 10 ¹⁷	
LDPE	0.92	- 120	110	600-700	15-20	0.01	2.3	> 10 ¹⁶	電線材料
HDPE	0.95	- 120	130	650	12	0.01	2.3	> 10 ¹⁶	
PP	0.91	5	165	800	38	0.05	2.2	> 10 ¹⁶	
PVC	1.4	70 - 100 *	-	300 *	20 *	0.10 *	4 - 5 *	10 ¹¹ ~ 10 ¹⁴ *	
PET	1.4	80	260	4	88	0.02	3.2	1 × 10 ¹⁶	比較品

平成16年電気学会全国大会 2-S7-4 「生分解性・リサイクル材料の電力機器用絶縁材料としての評価」および高分子データ・ハンドブック(応用編)高分子学会編より

表2 PLA-AとPLA-Bの諸特性
Table 2. Characteristic of PLA-A and PLA-B.

項目	PLA-A	PLA-B	備考	
引張強度	MPa	76	39	JIS K7161
破断伸び	%	5	220	JIS K7161
熱変形温度		53	57	JIS K7191

表3 試作した電線の評価項目と試験方法
Table 3. Test items and methods for PLA insulating cables.

試験項目	試験法・評価法	
機械試験	引張特性	JIS C3005 準拠
	曲げ特性	自己径倍率に曲げ目視観察
耐熱特性	加熱変形	JIS C3005 準拠
電気特性	比誘電率()	JIS C3005 準拠
	誘電正接(tan)	JIS C3005 準拠
	体積抵抗率()	JIS C3005 準拠
	交流破壊特性	5%塩水中、導体-絶縁間、1kV/s連続昇圧
	曲げ交流破壊特性	自己径倍率に曲げ交流破壊試験
長期浸水試験	比誘電率()	浸漬後取出し測定, JIS C3005 準拠
	誘電正接(tan)	浸漬後取出し測定, JIS C3005 準拠
	体積抵抗率()	浸漬後取出し測定, JIS C3005 準拠
	水分量	浸漬後取出し測定, カールフィッシャー装置

比較して、伸びが無く、硬めであるため、可とう性が問題となる。

電気特性では、比誘電率がポリオレフィンなどと比較して若干大きい程度で、誘電正接tan、体積抵抗率は十分な電気特性を有し、電線への適用が十分期待できる。

なお、生分解ポリマであるポリ乳酸はすぐ分解する印象があるが、加水分解の後、微生物による分解過程を必要とするため、コンポスト処理で堆肥にするなど、分解するための環境が必要となる。電線の使用環境によっては容易に分解しないと考えられる。

3. 電線試作と試験

3.1 電線試作

電線の種類は多様で電力用電線、通信用電線、巻線、機器用、輸送用などがあり、また、絶縁・半導電・シーラなど用途によって、絶縁性、導電性、柔軟性、難燃性

などの要求特性が異なる。今回は600V絶縁電線をターゲットとして導体と絶縁層からなる簡単な形状を選んだ。

試作した電線は、7本撚り導体(径1.8mm)外径3.2mm(平均絶縁厚0.7mm)の構造を持ち、25mmの実験用押出機で製造した。押出温度は180~200で、押出後、水槽で急冷を行った。

使用した材料はポリ乳酸(以下、PLA-Aとする)と柔軟化処方を施したポリ乳酸(PLA-B)の二つである。一つはベースポリマとしての特性を得るため、もう一つは柔軟化処方の影響を調べるためである。表2に特性を記す。

3.2 電線試作の試験項目

試作した電線の評価項目と試験方法を表3に記す。多くはJIS C3005に従い試験を実施した。

曲げ特性は直径の異なる金属棒に巻付けた後、外観観察を行った。なお、曲げ倍率は自己径に対する倍率で示した。

交流破壊特性、および曲げ交流破壊特性は、5%食塩水

を接地電極として導体に電圧を印加，試験温度は 22℃，昇圧速度 1 kV/s で実施した．装置の関係で約 80 倍程度の曲げの結果を初期値とし，さらに曲げ特性と同様に準備し破壊試験を実施した．

吸水特性は，電気測定用と水分測定用の試料を用意し，水道水に室温 23℃ で浸漬し，経時的に水分量を測定した．水分量測定にはカールフィッシャー法を用いた．同時に誘電正接 $\tan \delta$ ，誘電率 ϵ' ，および体積抵抗率 ρ_v を電線で評価した．

4. 結果と考察

4.1 試作結果

図 1 に記すように，試作品はいずれも表面は平滑で外観はきれいであった．しかし，200℃ 押出で PLA-A は，外部から急冷したためと思われる連続気泡が導体上に発生している部分が見られた．そのため，調査対象として気泡の見られなかった 180℃ 押出品を用いた．なお，PLA-B は白色で内部が観察できなかったので，PLA-A と同様に 180℃ 押出品で評価した．

4.2 機械特性

引張試験の結果を図 2 に示す．PLA-A がメーカー値より伸びがあったが，PLA-B は逆にメーカー値で期待されたほどの伸びは得られなかった．いずれにしても，伸びが 25% 程度なので電線としては改善が要求される．なお，カタログ値と数値が異なるのは形状（フィルムと管状）

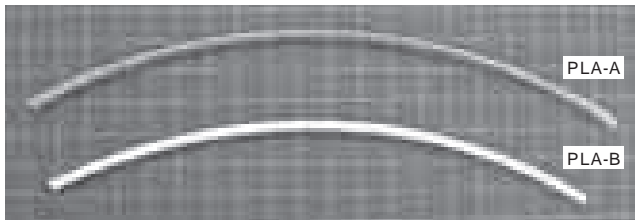


図 1 試作ケーブルの外観
Fig. 1. Appearance of PLA insulating cables.

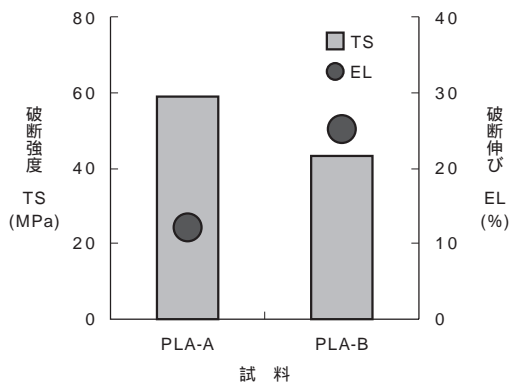


図 2 引張試験結果
Fig. 2. Tensile strength and elongation of PLA insulating cables.

と試験方法の違い（JIS K7161 と JIS C3005）と思われる．

曲げ特性の結果を図 3 に示す．PLA-A では 10 倍径巻付けで白化がみられ，2 倍径巻付けで割れが観察された．しかし，PLA-B では自己径曲げで若干の白化が見られたものの，ひび割れは見られなかった．

4.3 加熱変形試験

図 4 に示すように 90℃ においても PLA-A，PLA-B 共に変形量が少なく，120℃ でも PLA-A は予想に反して 90℃ と同じ程度であり，電線としてある程度の耐熱性は持っているといえる．一方，PLA-B の方が非常に大きくなっており，これは柔軟化処方の影響と考えられ，120℃ の耐熱性はないといえる．

4.4 電気特性

試作した電線の $\tan \delta$ ， ϵ' ， ρ_v を表 4 に記す．PLA-A の電気特性がよいことは，過去の報告からも予想されたことであった．一方，PLA-B の電気特性に柔軟化処方による影響と思われる低下が見られた．今後，PLA-A の電気特性を維持しながらの柔軟性改善が必要とされる．

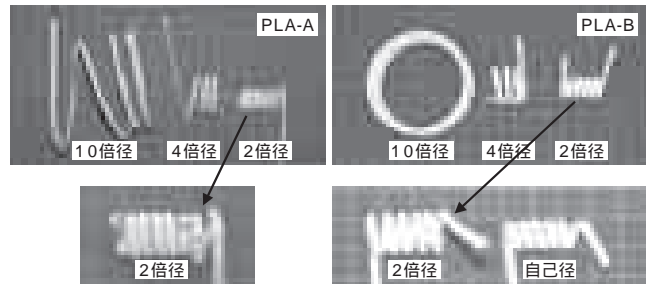


図 3 曲げ試験の結果
Fig. 3. Vending test of PLA insulating cables.

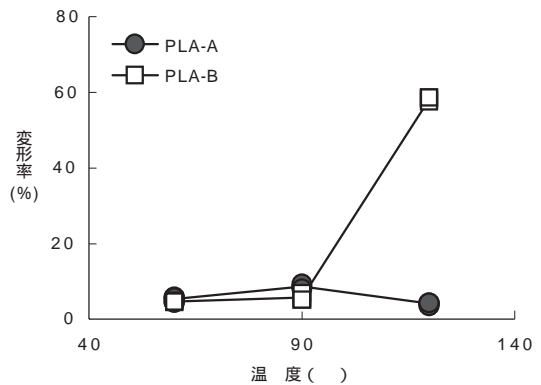


図 4 加熱変形率の温度依存性
Fig. 4. Thermal dependence on deformation of PLA insulating cables.

表 4 試作した電線の電気特性
Table 4. Electrical properties of PLA insulating cables.

樹脂	$\tan \delta$ (%)	ϵ'	ρ_v (cm)
PLA-A	0.35	3.2	2.4×10^{16}
PLA-B	2.31	4.1	4.2×10^{12}
PE	0.01	2.3	1×10^{16}

交流破壊試験はPLA-AとPLA-Bの間に差はほとんど見られなかった。しかし、曲げに対しては、柔軟化処方の良い効果が顕著に現れた。曲げ破壊試験の結果を曲げ半径に対してプロットした(図5)。PLA-Aの破壊電圧は10倍径曲げで曲げ前の約1/4となり、4倍径曲げまでになると小さなクラックが発生したと思われ電圧がかからなかった。一方、PLA-Bは自己径曲げの状態でも曲げ前の1/2の破壊電圧を維持した。このように柔軟化処方は絶縁破壊電圧には影響せず、曲げに対して破壊電圧を向上させることがわかった。なお、交流破壊電圧はポリエチレン(80kV/mm)には及ばないものの、EPゴム(30kV/mm)と比べて十分大きな耐電圧を持つといえる⁷⁾。

4.5 長期浸水特性

吸水特性を図6に記す。PLA-A, PLA-Bとも初期水分は4,000ppm程度で、浸漬時間につれて水分は増加し、200~300時間で10,000ppm付近から飽和傾向を示した。水分量は架橋ポリエチレンやポリエチレンの飽和吸水量が約50~100ppm程度であることを考えると非常に大きいことがわかる。これはポリ乳酸が主鎖に酸素やカルボニルを含むため、ポリエチレンなどと比べ親水的であるためである。また、PLA-Bの方が若干多めなのは柔軟化処方の影響と思われる。

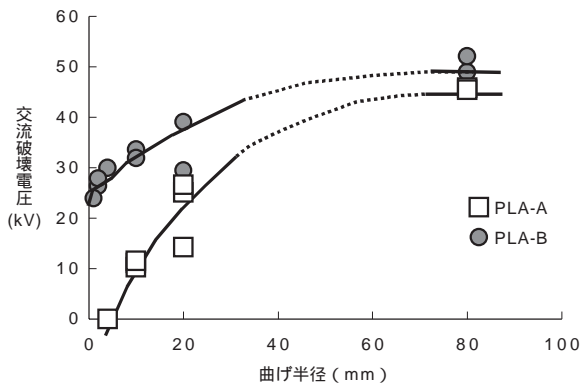


図5 交流破壊電圧 (ACBDV) 曲げ依存性
Fig. 5. Bending diameter dependence of ACBDV.

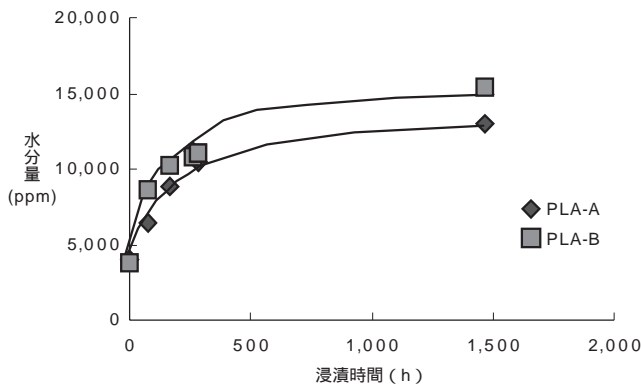


図6 吸水特性
Fig. 6. Quantity of water in PLA insulating cables.

浸漬した電線の電気特性を測定した結果を図7に示す。浸漬時間に対してPLA-Aではあまり変わらなかった。一方、PLA-Bでは長期になるほど体積抵抗率が低下し、tan & が増加した。なお、図7にも示したが、PLA-Bを乾燥させると電気特性が初期値まで回復した。測定結果を水分量に対してプロットしたものが図8である。PLA-Aでは13,000ppmまで変化は小さく、PLA-Bでは15,000ppmで大きく低下している。

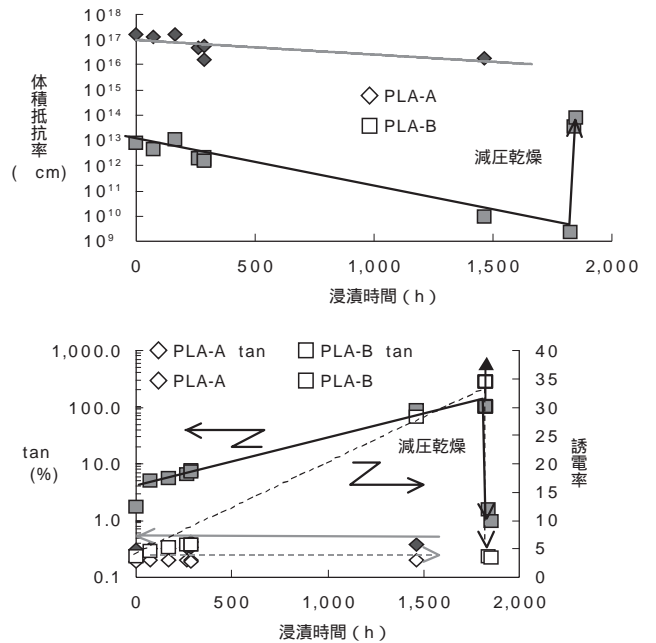


図7 電気特性と浸漬時間
Fig. 7. Change in electric properties of PLA insulating cables.

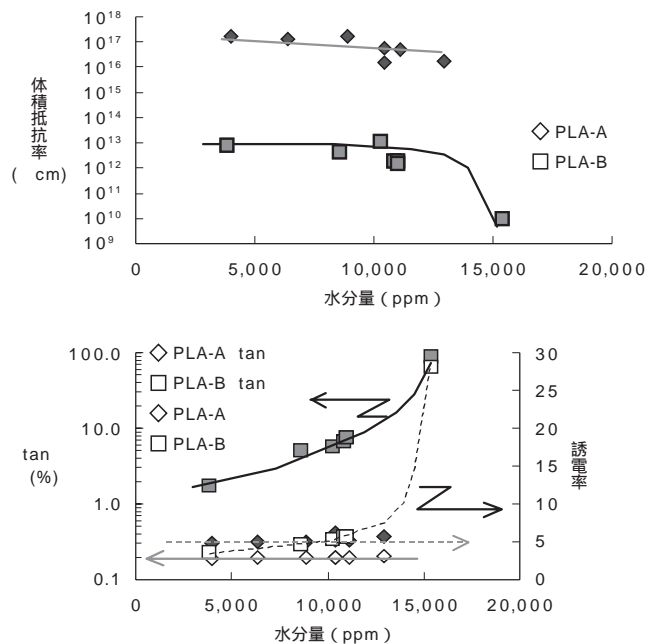


図8 電気特性と水分量
Fig. 8. Relations between electric properties and quantity of water in PLA insulating cables.

表5 ポリ乳酸電線とポリ塩化ビニル絶縁電線との比較
Table 5. Comparison of PLA insulating cables with IV.

調査項目 / 材料	ポリ乳酸 (PLA-A)	柔軟化処方品 (PLA-B)	600 V ビニル絶縁電線 (IV) JIS C3307
押出特性	: 外観良 : 導体・樹脂接触部にポイド発生	: 外観良 : 白色のため内部は見えず	-
曲げ特性	x : 10倍径曲げで白化, 4倍でクラック発生	: 2倍径曲げから白化	-
引張特性	: TS = 59 MPa	: TS = 43 MPa	TS 10 MPa, EL 100 %
	x : EL = 12 %	x : EL = 25 %	
加熱変形特性	: 60 - 120 で減少率 10 % 以下	: 60 - 90 で減少率 10 % 以下 x : 120 で減少率 58 % と増加	厚さの減少率 50 % 以下
電気特性	: tan δ = 0.35 %, ϵ = 3.2 : ρ = 2.7×10^{16} cm	: tan δ = 2.31 %, ϵ = 4.1 : ρ = 4.6×10^{12} cm	: 50 M \cdot km (= 5×10^{12} cm)
絶縁破壊特性	: 35 ~ 45 kV (絶縁厚 0.7 mm)	: 45 ~ 50 kV (絶縁厚 0.7 mm)	耐電圧 1.5 kV \times 1 分
曲げ絶縁破壊特性	x : 4倍径曲げでクラック・電圧印加できず	: 自己径曲げで 25 kV 程度維持	-
価格*	500 円 / kg	500 + 円 / kg	100 円 / kg 前後

記号はIV電線との比較: 優れている, 同等, 若干劣っている, x使用できるレベルにない。
JIS C3307「600 V ビニル絶縁電線 (IV)」, 価格*は06年当初, 新聞などからの推定値。

今回の結果から, 水分だけで電気特性が低下するわけではないことが推測される。図7にあるように乾燥でPLA-Bの電気特性が大きく回復することから, 水分が電気特性に影響することは確かである。しかし, PLA-Aは水分の増加に対して電気特性はあまり変化しないことから, 電気特性の低下は水分と柔軟化処方との相互作用で起こったと考えられる。

なお, 高温になれば加水分解の影響が出てくるため⁸⁾, 吸水はできるだけ防ぐ方が望ましい。

5. 電線適用への可能性と課題

以上の検討を行った結果を元に, ポリ乳酸の電線への適用可能性をポリ塩化ビニル絶縁電線と比較検討した(表5)。ポリ塩化ビニル絶縁電線を比較対象としたのは, 柔軟化処方を施したポリ乳酸の電気特性が近いためである。やはり電気特性を確保しながら柔軟性を付与することが, 電線への適用の最低条件となる。

課題である柔軟化については, 合成時にポリ乳酸そのものを改質する方法, 他樹脂や添加剤をポリマアロイやナノコンポジットの技術で混練する方法, 可塑剤の適用, 他樹脂との多層構造などが考えられ, これらは現在検討されている。

ポリ乳酸の電線への適用には他に, 難燃性, 耐熱性, 耐衝撃性, 耐水性, 耐光性, 対ストレスクラック性など電線に必要な特性が求められ, それらの評価, 改善が今後の課題である。

また, ポリ乳酸の供給において, 供給量の確保や価格の低下が必要である。

6. むすび

ポリ乳酸を用いた絶縁電線の特性を評価した。その結果, ある程度の特性が得られ, ポリ塩化ビニル絶縁電線の代替として, 柔軟化処方で柔軟性を確保したポリ乳酸を適用することが, 最も可能性があることがわかった。今後, 電気特性を確保しながら柔軟性を確保すると同時に, 耐水対策をはじめ, 長期的な安定性を確保する必要があると思われる。

本研究で材料をご提供頂きました三井化学(株)殿に謝意を表します。

参考文献

- 1) 名切ほか: 生分解性高分子絶縁電線の開発, 平成 17 年電気学会全国大会, 7-116
- 2) 名切ほか: ポリ(L-乳酸)の高分子絶縁電線への適用に関する検討, 平成 18 年電気学会全国大会, 2-006
- 3) 中司: ポリ乳酸を用いた電線の絶縁破壊特性, 平成 18 年電気学会全国大会, 2-009
- 4) 中司: ポリ乳酸を用いた絶縁電線, 平成 18 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XIV-5
- 5) 田實ほか: 生分解性・リサイクル材料の電力機器用絶縁材料としての評価, 平成 16 年電気学会全国大会 2-S7-4
- 6) 高分子データ・ハンドブック(応用編)高分子学会編
- 7) 放電ハンドブック 第4編, 表8より
- 8) 水谷ほか: 生分解性プラスチックの温水劣化特性, 平成 16 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, X-8