

# 非架橋型耐熱ポリエチレン電線

材料技術研究所 中 司 徹\*1・鈴木 淳\*2・近 藤 奈穂子\*3  
産業電線事業部 和 田 行 弘\*4・古 郡 永 喜\*5

## Recyclable Cable Insulating by Heat-resistant Polyethylene

Dr. T. Nakatsuka, J. Suzuki, N. Kondo, Y. Wada & H. Furukohri

現代の循環型社会においてわれわれは電線材料をリサイクルすることで環境への負荷低減に貢献することができると考える。そこで溶融再利用が困難な架橋ポリエチレン絶縁ビニルシースケーブル（CVケーブル）絶縁体の代替として非架橋耐熱絶縁材料を開発し、CVケーブルと同等の耐熱特性を持つ非架橋型耐熱ポリエチレン電線を製作した。また、加熱による伸びの劣化試験よりアレニウスプロットを行い、90℃、30年の耐熱寿命特性を満足することを確認した。詳細を以下に報告する。

Nowadays, in a recycling society, we expect that recycling of cable materials contributes to reduce the load to environment. The crosslinked polyethylene has good heat-resistant properties, but is unsuited for recycle use by melting. For this reason, we have developed heat-resistant and uncrosslinked polyethylenes. In addition, using these polyethylenes, we have manufactured heat-resistant cables, and obtained good heat-resistant properties as same as XLPE cable. Furthermore, we have confirmed that the heat-resistant polyethylenes have enough life-times to use during 30 years at 90℃ by Arrhenius plots of heat-aging test.

### 1. ま え が き

現代の循環型社会において電線材料のリサイクルは環境への負荷低減に貢献することになる。電線・ケーブルのリサイクルの状況は、銅やアルミよりなる導体については従来から撤去・回収・再利用のサイクルが確立している。一方、絶縁材料についてもリサイクルを考えたエコ電線の開発<sup>1) 2)</sup>、ポリ塩化ビニル樹脂（PVC）絶縁電線やポリエチレン（PE）電線における樹脂の再生再利用<sup>3) 4)</sup>など実用化が進められている。

このような状況の中で、電力輸送を担う高電圧電力ケーブルである架橋ポリエチレン絶縁ビニルシースケーブル（CVケーブル）絶縁体のリサイクルは進んでいない。架橋ポリエチレン（XLPE）は架橋させることでポリエチレン分子間の結合数を増やし、融点以上になっても溶融しないようにして耐熱性を向上させている。このため、XLPEは通常では再溶融処理ができず産廃として埋め立て・焼却処理されており、一部が熱として再利用されている状況である。現在、XLPEの再利用方法として油化や微粉化による燃料化が検討されているものの、実用化に

は至っていない。また、超臨界液を用いて溶融させる研究が始まったばかりである。

絶縁体を再溶融できるようにXLPEを非架橋で使用する事が考えられるが、ベースとなっているポリエチレンの融点が110℃付近であるためCVケーブルの絶縁代替とは成り得なかった。

そこで、再溶融再利用を目的として、XLPEよりも高い融点をもつポリオレフィン系を絶縁体に適用したCV代替ケーブルの検討が行われている。現在まで、溶融可能な耐熱絶縁材料としてポリプロピレン樹脂などの高融点のものが提案されている<sup>5) 6)</sup>。われわれは各種樹脂と酸化劣化防止剤を組合せることにより加熱変形特性、熱老化特性およびストレスクラック特性において開発目標を満足する絶縁材料を開発し、ケーブルとして特性評価を行い良好な結果を得た<sup>7)</sup>。今回、開発した再利用可能な絶縁体を持つ耐熱電線の開発・検討結果を報告する。

### 2. 耐熱絶縁材料

#### 2.1 開発目標

耐熱絶縁材料の開発目標は非架橋でXLPEと同等かそれ以上の特性を持つこととした。耐熱特性を指標に各種絶縁材料を検討し、開発目標を満足する樹脂を得ることができた。

\*1 化学材料開発部(理博)  
\*2 化学材料開発部グループ長  
\*3 材料評価センター  
\*4 鈴鹿製造部  
\*5 技術部

2.2 樹脂の特性

開発した2つの樹脂の特性を表1に示す。

融点は非架橋で120℃耐熱を持つことを考え、それより高いものとした。

押出特性の指標であるMFRはXLPEより若干小さいが、非架橋であるためXLPEより高温で押し出すことができ製造上問題はなかった。

加熱変形特性は耐熱PE1では1%と微小で、耐熱PE2でも9%程度と小さなものであった。

引張特性では破断強度がXLPEと比べて同等か若干大きく、伸びは若干小さくなっているが、CVケーブル規格内である。

加熱老化試験の結果は、破断強度残率、伸び残率とも80%以上であり良好であった。

硬度はXLPEより若干大きい、ケーブルとしての可とう性はCVケーブルと同等であった。

XLPEは架橋されているので問題ないが、耐熱PEは非架橋であるため耐環境ストレスクラック特性が重要である。実際、いくつかの耐熱絶縁材料候補ではクラック発生までの時間が数時間であった。いくつかの処方によりクラックが発生せず優れた耐ストレスクラック性をもつ耐熱PEを得ることができた。

また、耐寒性を示す脆化温度は-70℃以下であり十分に実用的である。

これらを絶縁材料として用いた非架橋型ポリエチレン電線の試作評価を行った。

3. 耐熱絶縁電線

3.1 ケーブル試作

試作したのは600V電線 (EV 3c×38mm<sup>2</sup>) で、絶縁材料として耐熱PE1, 耐熱PE2を用いた。また、ここではシースにPVCを用いた。

実機において試作したが、押出温度をXLPEより高くして問題なく製造することができた。また、押出特性、押出外観とも良好であることを確認した。

3.2 ケーブル評価

試作したケーブルについて規格試験、参考試験を行った。評価項目と試験結果を表2に示す。

耐熱PE1では加熱老化特性が伸び残率の規格値に対して余裕のない結果となった。また、ケーブルとしては若干硬いという結果であった。他の特性はXLPEと同等か優れていることがわかった。

表1 樹脂の特性

Characteristics of heat-resistant polyethylenes

項目	評価基準	耐熱PE1	耐熱PE2
融点	XLPEと比較	高い	高い
MFR (at 190℃)	XLPEと比較	若干小さい	若干小さい
加熱変形特性 (120℃, 荷重20N)	-	1.0%	9.0%
引張特性	引張強さ	大きい	同等
	伸び	小さい	若干小さい
加熱老化試験 (120℃×96h)	引張強さ残率	102%	96%
	伸び残率	93%	82%
硬度	XLPEと比較	若干硬い	若干硬い
耐環境ストレスクラック特性	48hで亀裂発生がないこと*	合格 1,000h以上	合格 1,000h以上
脆化特性	-50℃で割れないこと**	<-70℃	<-70℃

\* JISC 3660-4「電気ケーブルの絶縁体及びシース材料の共通試験方法—第4部:ポリエチレン及びポリプロピレンコンパウンドの試験方法—第1節:耐環境応力き裂性—熱老化後の巻付試験—溶融指数の測定—PE中のカーボンブラック及び無機充てん剤の含有量測定」による。

\*\* JIS C3605「600Vポリエチレンケーブル」による。

表2 ケーブル試験結果一覧

Characteristics of heat-resistant polyethylene insulated cables

評価項目	単位	試験条件	試験結果		規格値
			耐熱PE1	耐熱PE2	
規格試験					
耐電圧	-	AC2,500V×1分	破壊せず	破壊せず	破壊しないこと
絶縁抵抗	MΩ·km	1,500MΩ·km以上	6,500	5,600	1,500↑
絶縁引張	引張強さ	管状	19	15	10↑
	伸び		620	460	200↑
加熱老化試験	引張強さ残率	120℃×96h後管状	117	108	80↑
	伸び残率		81	108	80↑
加熱変形率	%	120℃, 荷重15N	2.0	14.1	40↓
参考試験					
可とう性(曲げ剛性)	g/mm	*:参照	53	37	29
短絡電流試験後の絶縁引張特性	引張強さ	3,500A/2秒	19	15	10↑
	伸び		620	440	200↑
ヒートサイクル試験後の絶縁引張特性	引張強さ	導体温度90℃8h ON-16h OFF: 30サイクル	17	14	10↑
	伸び	導体温度105℃8h ON-16h OFF: 30サイクル	520	420	200↑

\*:電気共同研究第47巻 EI荷重法より荷重W (g)-たわみ量δ (mm) 曲線の傾きW/δで代用

一方、耐熱PE2は耐熱PE1に若干劣る特性があるもののXLPEと比較して同等、またはそれ以上の特性を示した。また、参考試験での曲げ剛性が若干大きくなっているが、

電気試験時に行ったケーブル取扱い・布設等の状況より良好な作業性を確認した。本ケーブルは非架橋であるため、耐熱性を確認することが重要である。短絡電流試験は3,500A×2秒の大電流による熱で絶縁体に変形・劣化しないか試験するものである。通電後、導体直上の絶縁体を観察したが、熔融した様子は見られなかった。また、機械強度残率もほとんど変化が無かった。同様に導体温度90℃および105℃のヒートサイクル試験30サイクルでも、ケーブル外観、内部に変形は見られなかった。機械特性残率もほとんど変わらなかった。

本検討より両材料を用いた耐熱ポリエチレン電線が十分CVケーブル代替として適用できる可能性を持つことがわかった。現時点では耐熱PE2の方が全体的なバランスが良いと考える。

### 4. 寿命特性

CVケーブルには30年使用の耐熱寿命特性が要求される。そこで、耐熱材料の寿命特性評価を行った。

#### 4.1 試験

耐熱PEは非架橋ではあるが、120℃程度の熱老化試験はXLPEと同様にオープン中に吊るし加熱して行うことができる。しかし短時間に寿命特性を求める加速試験では融点より高温での試験が必要であるが、非架橋であるため高温では試料が熔融し加熱老化試験ができない。そこで樹脂が溶けても形状が変形しないように、皿状の金属容器に作製した樹脂シートを入れ加熱することとした。

試験は1mm厚シートに成型した耐熱PE1、耐熱PE2とXLPEを金属容器に入れてオープン中に置き、経過時間に合わせて試料を取出した。シートが冷めた後、JIS3号ダンベルで打ち抜き、厚さを計測し引張試験を実施した。加熱温度を180、190、200℃としてアレニウスプロットより耐熱寿命を評価した<sup>8)</sup>。また、酸化劣化の度合いと伸びの関係を探るため、示差走査熱量計により酸化誘導期間(OIT)を測定した。

#### 4.2 結果

加熱前の伸びに対する残率の経時変化を求め劣化曲線を得た。その結果を図1~3に示す。なお、図中の矢印は残率50%の時点である。

図よりXLPE、耐熱PE2、耐熱PE1の順に伸びが低下し、耐熱PE1が最も長い耐熱寿命を持つことが分かった。

#### 4.3 寿命評価

横軸を絶対温度の逆数(1/T)とし、縦軸を伸び残率50%となる時間(t50%)の対数としてアレニウスプロットより樹脂の耐熱寿命特性を得た。劣化機構が一樣なものとして直線の傾きが活性化エネルギーを表し、この直線を使用温度まで外挿することでその温度での寿命が推定できる。

アレニウスプロットの結果を図4に示す。その結果、耐熱PE2、XLPEはほぼ同じ傾きを持ち、耐熱PE1は加熱試験温度では長い寿命を持つがアレニウスプロットの傾きは小さく、外挿して分かる様に90℃での寿命が他の2種よ

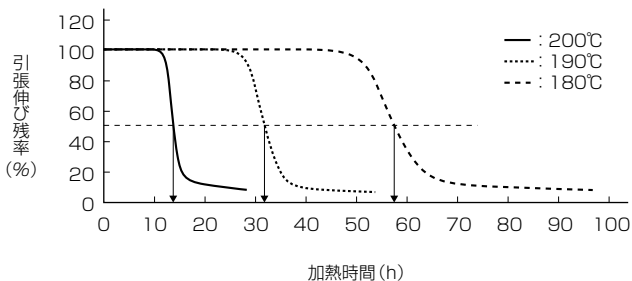


図1 耐熱PE1の伸び残率  
Aging profiles of elongation (Heat-resistant PE1)

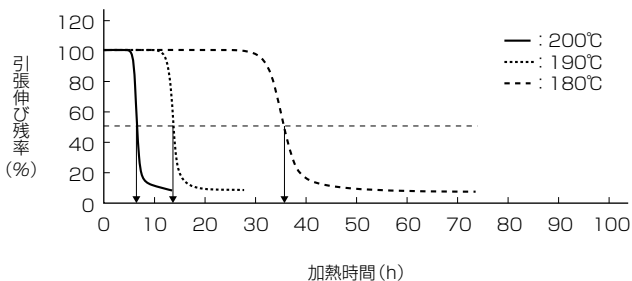


図2 耐熱PE2の伸び残率  
Aging profiles of elongation (Heat-resistant PE2)

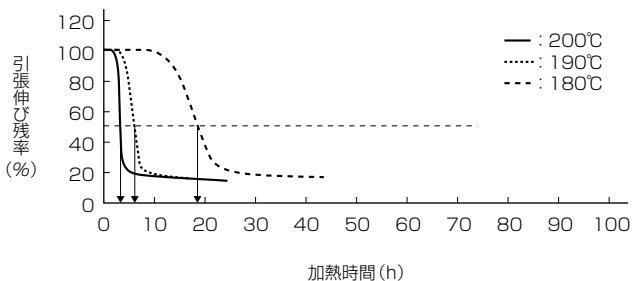


図3 XLPEの伸び残率  
Aging profiles of elongation (XLPE)

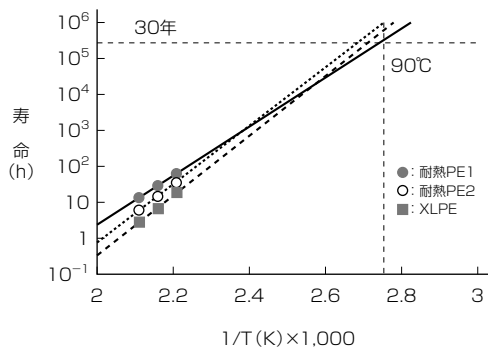


図4 アレニウスプロット  
Arrhenius plot of insulating materials

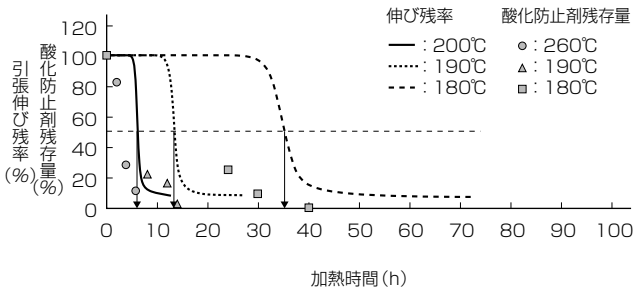


図5 耐熱PE2の伸び残率と酸化防止剤残存量  
Aging profiles of elongation and amount of anti-oxidant for heat-resistant PE2

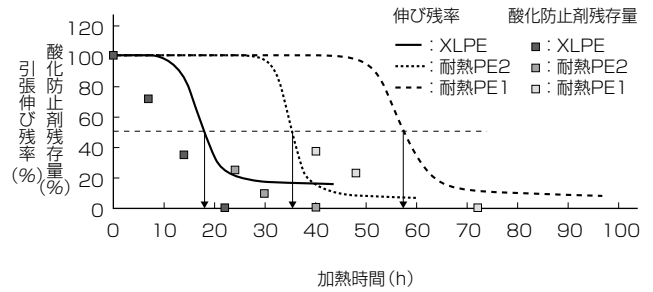


図6 180°Cでの伸び残率と酸化防止剤残存量  
Aging profiles of elongation and amount of anti-oxidant at 180°C

り短くなるのが分かる。

ケーブル絶縁材料では一般に絶縁破壊特性の劣化より先に機械特性の劣化が発生することがわかっており<sup>9)</sup>、機械特性の評価により絶縁破壊等の事故発生の危険性が低い段階でケーブルの寿命を評価することができる。

#### 4.4 考察

絶縁体の熱劣化では高分子の主鎖が切れる分解と酸化による分解が起こる。一般に酸化は高分子の融点以下から始まり熱劣化の主原因である。そのため必要な耐熱寿命を得るために酸化防止剤が添加されている。

この酸化防止剤が伸びの劣化にどのように効いているかOIT測定より検討した。OITと酸化劣化に関して、EPRゴムの劣化について報告がある<sup>10)</sup>。文献では、OITがある時間まで短くなると劣化が始まること、また、酸化反応で酸化防止剤が消費されるとOITが短くなることが示されている。

OITの測定は205°Cで行い、耐熱PE2について180, 190, 200°Cの各温度で、耐熱PE1とXLPEについては180°C加熱試料について求めた。今回、便宜的に非加熱試料のOITに対する加熱劣化試料のOITの比率を酸化防止剤残存量と推定し検討した。

耐熱PE2について、伸び劣化曲線と酸化防止剤残存量との関係を図5に示す。これより酸化防止剤残存量は加熱初期から低下するのに対して、伸びの劣化は残存量が約20%程度の時点より始まり、そこから短時間に進行することが分かる。また、t50%での酸化防止剤残存量は10%以下であった。これは加熱温度を変えても同様であった。

図6は180°Cで各樹脂について比べたものである。酸化防止剤残存量と伸びの劣化の関係に若干の差が見られる。

XLPEでは酸化防止剤残存量50%程度から劣化が始まり、t50%での残存量は20%以下であった。この量の違いの原因は不明であるが、酸化防止剤残存量が少なくなると伸びの劣化が急に進む傾向は同じであった。

耐熱PE1、耐熱PE2では酸化防止剤が20%程度まで消費されても酸化劣化は起こらず、それ以下になると伸び特性の低下が起こった。酸化防止剤残存量が少なくなると、つまり、酸化防止剤の効果が少なくなってきた頃から伸

びの劣化が始まることから、酸化が主な劣化要因であると考えられる。このことは、EPRの熱劣化<sup>10)</sup>と同様の傾向を示している。

今回の耐熱PEについて酸化防止剤の量はOITをもとに決められているが、それらの妥当性が機械特性の寿命特性より確認された。また、今回のように溶融材料であっても容器内で熱劣化させることで寿命特性を得ることができた。

#### 5. むすび

本報告にあるように耐熱PE1、耐熱PE2とも、物理特性、耐熱特性、寿命特性からCVケーブル用代替絶縁体として適用できることがわかり、試作したケーブルがCVケーブル代替として使用できる可能性を示すことができた。

今後、CVケーブル以外の耐熱電線への適用などが考えられる。

#### 参考文献

- 1) 吉野ほか：分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブル，フジクラ技報，第96号，pp.43-48，1999
- 2) 毛涯ほか：分別リサイクルを考慮したエコ電線・ケーブル（第2報），フジクラ技報，第97号，pp.69-74，1999
- 3) リサイクルPVC電線，ケーブルを開発，フジクラニュース，No. 259，2003
- 4) リサイクルポリエチレンを使用したアルミ配電線，フジクラニュース，No. 259，2003
- 5) 吉野ほか：ポリプロピレン系新規絶縁材料の電力ケーブルへの適用，T.IEE Japan，Vol. 122-A，No.9，2002
- 6) 山崎ほか：リサイクル可能な非架橋耐熱ポリエチレンケーブルの開発，平成14年電気学会全国大会，No.2-108
- 7) 中司ほか：非架橋型耐熱ポリエチレン電線の開発，平成16年電気学会全国大会，No.2-008
- 8) 中司ほか：高耐熱ポリエチレンの寿命評価，平成16年電気学会基礎・材料・共通部門大会，XI-5
- 9) 電気協同研究，第40巻，1号，pp.100-101
- 10) 田中ほか：テープ巻き絶縁形接続部の寿命評価，電学論B，121巻，11号，pp.1532-1537