

ポリ乳酸の被覆電線(2)

環境・エネルギー研究所 中 司 徹¹

Polylactic Acid Coated Cable(2)

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おり、その利用範囲も確実に増えている。当社では、前報¹でポリ乳酸絶縁電線を試作し、評価した結果、柔軟性を持つポリ乳酸絶縁電線の可能性を示した。今回熱の影響に関する新たな知見が得られたので報告する

Polylactic acid, which is a polymer of plant origin, is environmentally friendly because it is not only biodegradable but also saves fossil resources and reduces the quantity of carbon dioxide emission. Polylactic acid has already been applied to many products. Our previous study reports the manufacture and properties of polylactic acid-insulated cables and shows the possibility of applying wires. In the present paper, we report new information on the thermal properties of the wires.

1. ま え が き

植物由来ポリマであるポリ乳酸(PLA)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きた。加えて、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注目され、電子機器の内部に使う部品や筐体への利用、あるいは自動車部品への適用が広がっている。PLAの生分解は、まず加水分解による低分子化がおこり、そこで始めてバクテリアなどによる生分解が起こる。そのため、条件がそろわないと実際のところなかなか生分解は起こさない

PLAの材料特性として、電気特性について多くの報告があり、その特性は電線への適用を検討するに十分な樹脂と考えられる。一方で、機械特性は汎用プラスチックであるポリエチレン等とくらべて、硬くて伸びがなくまた、もろく曲がりにくく、さらに、耐熱温度が低いことが指摘されている。その対策として、ポリ塩化ビニルのように可塑剤や添加剤を加えたり、他樹脂などとのアロイ化を行い柔軟性・耐熱性を向上させる検討が行われてきている。その中で当社では、前報でPLAの電線への適用性を評価し報告した

今回、耐熱性に対する評価として、電気特性の温度依存性と熱劣化特性を評価すると共に、PLA電線の特性と現状の課題をここに報告する

2. 試 験

2.1 試 料

当社では前報で、未処理のPLA(PLA-A)と柔軟化処方を施したPLA(PLA-B)の2材料で電線(7本撚り導体2sq, 1.8mm)、外径3.2mm(平均絶縁厚0.7mm)を試作し、電線としての特性を報告した。これはベースポリマとしての特性を得るためと、柔軟化処方の効果を調べるためである。この段階で、PLA-B電線が、ポリ塩化ビニル絶縁電線の代替として最も可能性があることを示すことができた

しかし、残念ながら、柔軟化処理を施したPLA-B電線は室温保管していたところ、製造2年半程度で柔軟性を失い、わずかに曲げただけでクラックが入る状態となった。可塑剤の効果が失われたためである。一方、同様な状態で保管した未処理のPLAは、製造後4年半以上経過したが劣化の兆候は見られておらず、生分解も起きていない

今回、電気特性の温度依存性については前回試作した2種類の電線について、また、熱劣化特性についてはPLA-A電線について評価を行った

2.2 試 験

試験は前報と同様に行った。電気特性の測定では、電線の両端を結線し、絶縁体上に導電塗料で主電極(300mm長)とその両側にガード電極(20mm長)を形成した。試料はオープン中で温度を調節し、室温からほぼ10刻みで90までの各温度で測定を実施した。誘

¹ ケーブル技術研究部主席研究員(理学博士)

略語・専門用語リスト		
略語・専門用語	正式表記	説明
PLA	Polylactic Acid	ポリ乳酸
DSC	Differential Scanning Calorimetry	示差走査熱量測定（しさそうさねつりょうそくてい）は、測定試料と基準物質との間の熱量の差を計測することで、融点やガラス転移点などを測定する熱分析の手法である
tan	Dissipation Factor	誘電正接．コンデンサ内での電気エネルギー損失の度合いを表す数値である．絶縁材料内のエネルギーロスを表す
Tg	Glass Transition Point	ガラス転移点．非晶質で、低温側のガラス状態と高温側のゴム状態に、相転移する温度

電正接 \tan 、静電容量をオートシェーリングブリッジ（500 V）で、絶縁抵抗を超絶縁計（500 V, 1 分値）で測定し、 \tan 、比誘電率、体積抵抗率の温度依存性を求めた．PLA-B 電線は柔軟性を失う前のもので実施した

熱劣化特性では、試料を約 50 cm の長さに切断し JIS オープン中で加熱、経時的にサンプリング・観察を行った（温度：90, 120, 150 ）。また、加熱後、電気特性を評価した．劣化によりクラックが発生したものはクラックの無いところで測定した．さらに、PLA-A の熱特性を評価するため、熱分析として示差走査熱量測定（DSC）を行った

3. 結果と考察

3.1 ポリ乳酸被覆電線の電気特性の温度依存性²⁾

シート試料による PLA の電気特性の温度依存性については、ガラス転移温度付近で電気特性に変化が起こることが報告されている

今回評価した試作電線の \tan 、 ϵ' の温度依存性を図 1、図 2 に示す．図 1 より体積抵抗率は、PLA-A 電線では温度上昇につれて Tg（60 度）付近で大きく低下するが、それ以上高温にしても低下はみられなかった．一方、PLA-B 電線では Tg（40 度）付近より大きく低下し、昇温につれて絶縁抵抗は低下を続けた

また、図 2 に示すように、PLA-A 電線の \tan は Tg（60 度）付近に大きなピークを持ち、それ以上の高温では小さくなっている．一方、PLA-B 電線では温度上昇につれて \tan の上昇がみられた

一般に絶縁性高分子では温度が上昇すると絶縁抵抗が低下する．これは、電流に寄与する導電成分の密度の上昇、移動度の上昇が起こるためである．また、ガラス転移温度付近では相転移に伴う配向分極による吸収電流の増加と誘電損失率の上昇がみられる

PLA-A 電線においてガラス転移点近傍で \tan が低下し ϵ' が増大したのは、ガラス転移により生じる双極子

の配向分極によると考えられる．また、Tg（60 度）以上で ϵ' の変化が無いこと、 \tan が再び低下していることから、今回の温度範囲では導電成分の影響は非常に小さいものといえる

一方、PLA-B 電線では、昇温につれて \tan が低下し ϵ' が増加している．これは導電成分が大きく影響していることが示唆される

前報で報告した電気特性への吸湿の影響は、PLA-A

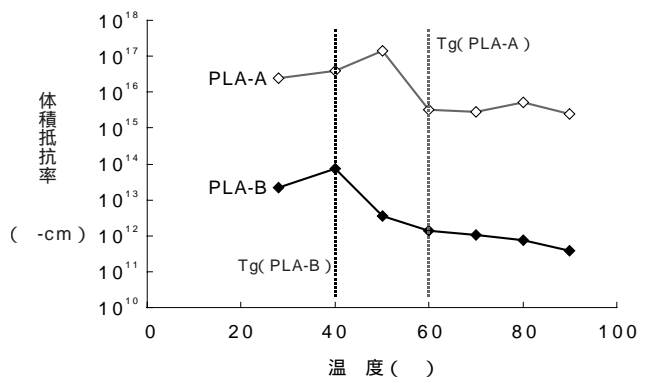


図 1 体積抵抗率の温度依存性
Fig. 1. Temperature dependence of resistivity.

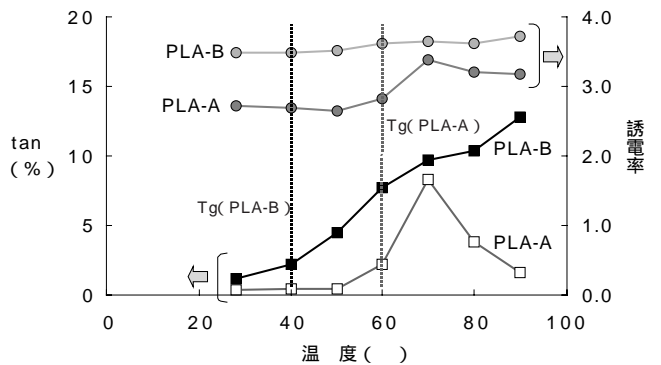


図 2 誘電損失と誘電率の温度依存性
Fig. 2. Temperature dependence of dielectric loss and permittivity.

ではわずかであったが、PLA-Bでは大変大きいものであった。この現象もPLA-Aでは導電成分が少なくPLA-Bでは導電成分が多いことを意味する

以上より、PLAの電気特性の温度依存性は、Tg付近での誘電損失増はあるもののより高温においても優れているが、PLA-B電線のように柔軟化処理のために添加剤を加えることにより導電成分が増え、特に高温で電気特性が大きく低下することがある。そのため、PLAを電気絶縁材料として使用するためには、当然ながら添加剤の選択に注意を払う必要がある

3.2 ポリ乳酸被覆電線の熱老化特性³⁾

3.2.1 熱劣化機構

PLAはポリエチレン(110~130)と比較し高融点(170)のため、150で変形、溶融することは無かった。しかし、150, 120では数日間でクラックが発生した(図3)。クラックの発生は高温になるほど発生までの時間(寿命)が短くなっている。しかし、先の温度に比べ90では短期間ではクラックは発生せず最終的にクラックが発生したのは2800時間程度経過した後であった

クラック発生原因として、PLA-Aの分子鎖切断による低分子化が考えられるが、熱分析から低分子鎖切断による融点の低下は確認できなかったことから、低分子化が原因とは言えない。また、熱ストレスクラックも試料に大きな変形を加えていないことから考えにくい

一般に、結晶性高分子では結晶化により体積収縮が起こる。当社では、今回のクラックがこの結晶化に起因するものと考え、熱分析により条件による結晶生成の状況进行评估した

未加熱のPLA-A電線では、熱分析において昇温時に110付近に発熱ピークがみられた(図4)。この発熱ピークは未結晶部分の昇温による結晶生成によるものである。PLAは元々結晶化速度が遅い上、電線製造時は押し出し直後に水による急冷を行っているため、PLA-A電線では結晶は成長せず、この電線が透明なのはこのた

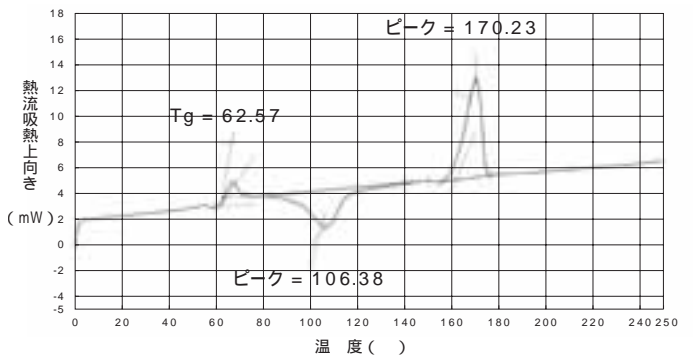


図4 非加熱PLA-A電線のDSC曲線
Fig. 4. DSC curve of non-heating PLA-A cable.

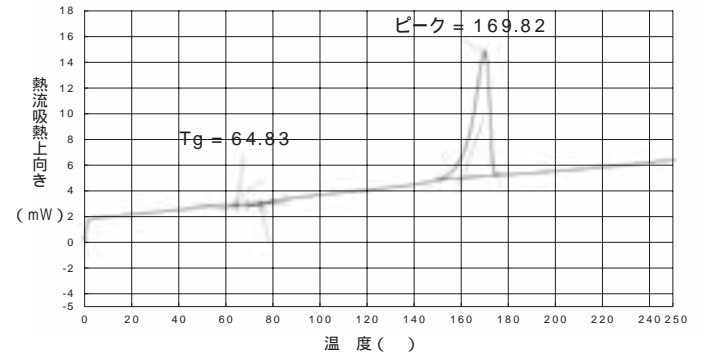


図5 加熱PLA-A電線のDSC曲線(150°C, 1日)
Fig. 5. DSC curve of heated PLA-A cable(150°C, 1day)


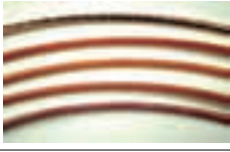

温度	外観	劣化状況
150	 未加熱 24h 72h 168h	1日で亀裂数か所、 2日で亀裂多数 寿命: < 24h
120	 未加熱 24h 48h 72h 168h	3日で亀裂数か所、 5日で亀裂多数 寿命: < 72h
90	 未加熱 24h 72h 240h	78日で亀裂無し 寿命: 2800h <

図3 加熱試験結果
Fig. 3. Results of ageing test.

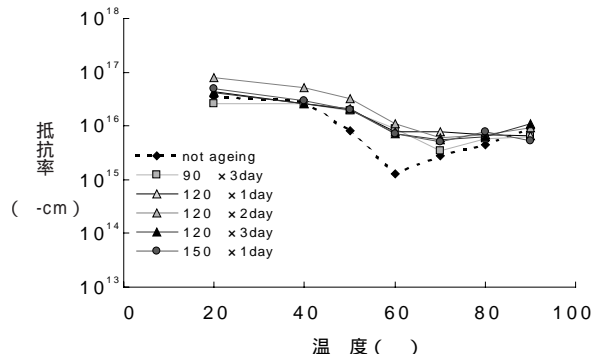
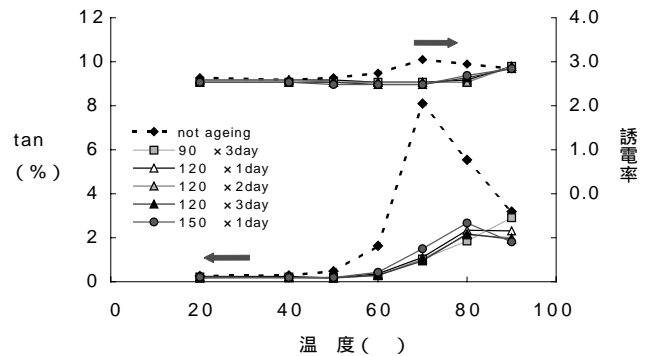


図6 加熱電線の電気特性の温度依存性
Fig. 6. Temperature dependence of electrical properties of heated cables.

めである

一方、クラックが発生した加熱した電線では、図5に示すように発熱ピークはみられなかった。つまり、加熱により結晶生成が起こり、このことはPLA-A電線の透明度低下からも確認できる

今回のクラックはこの結晶化が原因と考えた。つまり結晶の成長していないPLA-A電線を加熱することでその結晶化が促進され、体積収縮が起こってクラックが発生したのである

この結晶化は、90℃ 加熱の電線や90℃ までの電気特性測定後でも起こっており、図5と同様に発熱ピークはみられなかった。しかし、90℃ と120℃、150℃の間でクラック発生時間が大きく異なっている。図4にあるように、PLAは110℃付近で結晶化のピークが見られる。この結晶生成温度を境に、150℃、120℃では大きな体積変化を伴う結晶化が、90℃では小さな体積変化を伴う結晶化が起こったのではないかと推定する

以上より、結晶化を防止する処方を実施することで、加熱によるPLA-A電線のクラック発生を防止することができると考えられる

3.2.2 加熱による電気特性への影響

図6に示すように、非加熱品で見られたガラス転移温度 T_g (60℃) 付近で極大・極小を示した電気特性の大きな変化が、加熱した電線では見られなくなった。これは加熱による結晶化で非晶質部分が減少したため、ガラス転移による影響が小さくなったためである。また、加熱条件によらずほぼ電気特性が一定であることから、クラックが発生するような熱劣化が起こっても電気特性にはほとんど影響しないことがわかる

4. 結 論

PLA-A電線は、 T_g 付近で相転移に伴う大きな電気特性の変化がみられたが、加熱により結晶化が進むと、その大きな変化が無くなることが分かった。また、PLA-A電線は加熱後も十分な電気特性を有することを確認した。一方、加熱によるクラック発生までの時間(電線の熱寿命)が110℃付近を境に大きく変わることが分かりそれがPLAの結晶化と関係があることを示した

5. 電線適用への可能性と課題

前報でも示した様に、PLAは絶縁体として十分な電気特性を保持しており、柔軟化処方を施しても電気特性は、使用条件に対して余裕があると言える。また、加熱による劣化対策は主にクラック対策と考えられ、これは使用温度の設定で対応できる。前報にあるように水に浸漬した後も水分量は増加するものの、電気的な劣化はわずかであり、クラックも確認されていないことから耐水性も充分あるといえる。しかし、温度と湿度の両方が作用する環境では、PLAの加水分解が進行し、生分解性を示すと思われる

以上のことから、PLA電線の実用化には、まず柔軟性を確保した後、耐水性をあげるためスキン層を設けるなど防水処理を施すことが必要と考える。また、使用する場所や温度を制限すれば十分使用可能といえる。一方カーボンニュートラルの考えに立って行われている数多くのPLAの適用検討と同じように、生分解性にこだわらず石油由来の樹脂と混ぜ合わせて使用することも考える必要がある

6. む す び

PLA絶縁電線の電気特性の温度依存性、熱劣化特性を評価した。その結果、PLA電線が90℃付近でも高い電気絶縁性をもつことを確認した。また、110℃付近を境にクラック発生時間に大きな差があることが分かりこれが結晶化の影響と推定した

またPLA単体でも従来から言われているように、電線への適用においても柔軟性、耐湿熱劣化特性の課題が残されている

一方で、現在、植物由来ポリエチレンの登場もありPLAの電線被覆への適用もカーボンニュートラルの立場から再度確認する必要がある

参 考 文 献

- 1) 中司：「ポリ乳酸を用いた電線」、フジクラ技報 第113号
- 2) 中司：「ポリ乳酸被覆電線の電気特性の温度依存性」、平成20年電気学会全国大会、2-029
- 3) 中司、宮田：「ポリ乳酸被覆電線の熱老化特性」、平成21年電気学会全国大会、2-033