

## 論 文

# 生分解性高分子材料ポリ乳酸の 電線絶縁への適用に関する基礎的検討

名切卓男<sup>\*,1</sup>, 川地勇貴\*, 本田雅大\*, 井元健二\*\*, 山北隆征\*, 田實佳郎\*

(2005年8月1日受付; 2006年3月7日受理)

## Basic Studies of Applications of Biodegradable Polymer PLLA to Insulation of Electric Wires

Takuo NAKIRI<sup>\*,1</sup>, Yuuki KAWACHI\*, Masahiro HONDA\*, Kenji IMOTO\*\*

Takayuki YAMAKITA\* and Yoshiro TAJITSU\*

(Received August 1, 2005; Accepted March 7, 2006)

We developed equipment for manufacturing a biodegradable-polymer-insulated cable with various functional properties. Using this equipment, we manufactured a poly-L-lactic acid (PLLA)-insulated electric cable and evaluated its basic electrical insulation characteristics. The mean dielectric breakdown strength of the PLLA-insulated electric cable was approximately 3.5 times that of a polyvinyl chloride-insulated electric cable (VV electric cable). The result of bending and weathering tests using the developed PLLA-insulated electric cable showed that we obtained excellent characteristics at room temperature.

### 1. はじめに

プラスチック製品が多量に使用されている今日、企業にも消費者にも、使用済みプラスチックの廃棄処理が大きな課題となっている<sup>1,2)</sup>。また限りある資源・エネルギーを継続して使い続けるために、資源循環型の社会形成が必要になってきている。現在の地球環境問題を考えるとき、生物由来の生分解性高分子は、土壤や水中の微生物により分解されて環境負荷が少ないという理由ばかりでなく、京都の議定書に基づく二酸化炭素排出量の削減義務を達成する切り札として、期待が強まっている。いま樹脂メーカーが生産体制を整えて安定した供給を図ろうとしている生分解性高分子に、ポリ乳酸 (PLLA: L型ポリ乳酸) がある。PLLA はアクリル樹脂のように硬く、可撓性を要求される用途には不向きと、今までを考えられてきた。また、ガラス転移点温度が日常的製品の使

用温度域にあるため、製品を安定化するためには、注意すべき点も多い。一方、現在までに、PLLA を薄膜フィルムにした場合、従来の絶縁材料としてよく知られているポリエチレン(PE)、架橋ポリエチレン(XLPE)、塩化ビニル(PVC)などと比較して、はるかに優れた絶縁性能を有していることが示されている<sup>3,4)</sup>。また、耐湿度や耐温度に対する安定性も、従来の予測より優れた性質が報告されている<sup>4)</sup>。

我々は、PLLA の上記の電気絶縁性能や耐候性の良好な報告<sup>1-4)</sup>に基づき、実用化を進めるため、本研究をおこなった。

しかしながら、大量生産されていない高分子を、既存の工業的な設備を使い、長い電線を試作して評価することは容易ではない。そこで、少量の高分子で簡単に電線が試作できる装置を開発し、電線としての実用的な特性試験を行えるシステムを構築することを目標に研究を進めた。これを用い、PLLA を絶縁材料に適用したプロトタイプの電線 (PLLA 電線) を試作して、電気試験、機械試験を電線仕様でおこない<sup>5)</sup>、PLLA の電線絶縁材料としての可能性について検討した。その結果を報告する。

### 2. 電線の試作

#### 2.1 電線の絶縁材料

電線の絶縁材料として使用した PLLA ペレットの基本物理特性は表 1 のとおりである。

**キーワード:** 環境調和、生分解性高分子、ポリ乳酸、絶縁電線

\* 関西大学大学院工学研究科 (564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

Graduate School of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, Japan

<sup>1</sup>gc4d103@edu.kansai-u.ac.jp

\*\* 株式会社井元製作所 (602-8315 京都市上京区今出川通七本松東入上ル突抜町 501)

Imoto Mechanical Engineering Co., Ltd., 501 Tsukinuke, Imadegawa, Kamikyou, Kyoto 602-8315, Japan

表1 PLLAの基本物理特性

Table 1 Basic physical properties of PLLA.

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| melting point          | 166 °C                |
| glass transition point | 57 °C                 |
| mean molecular weight  | 20-22×10 <sup>4</sup> |
| rupture stress         | 76 MPa                |

## 2.2 試作装置

PLLAを銅線に連続被覆して電線を作る装置を開発した。本装置は数十グラムの高分子で3.5m前後の電線を作ることができる。これにより試料が少量でもプロトタイプの電線を作ることができるようになった。以下にその概要を示す。

図1は温度制御された縦型の電線被覆押し出し装置で、PLLAペレットを融解しながらスクリューで圧力を加えて電線表面に被覆する構造になっている。スクリュー部分に2カ所と押し出しダイおよび銅線供給口にヒーターを取り付けている。スクリュー上部のヒーターでPLLAペレットを軟化させ、下部のヒーターで流動性を高めて適度な押し出し粘度にする。ダイのヒーターは押し出しの温度を一定に保つ働きをしており、材料の垂れや切れを防いでいる。それぞれのヒーター温度は、±1°Cの精度で制御しており、PLLAがダイに到達するまでの温度分布を正確に構成することができる。ここではダイの温度を230°Cとした。さらにダイ出口には急速冷却するための水冷装置を取り付けて、材料の結晶化を制御している。

図2はPLLAを銅線に押し出すダイの部分を示す。このダイの出口部分は交換でき、取り替えることで任意の絶縁厚さに調整できる。銅線は常に一定のバックテンションを与えるテンションコントロールリールを経てダイに供給され、巻き取りモーターで巻き取られる。電線に被覆するPLLAの厚さを一定にするためには、銅線の移動速度を正確に維持する必要があるので、高精度のモーター速度制御機構を設けている。

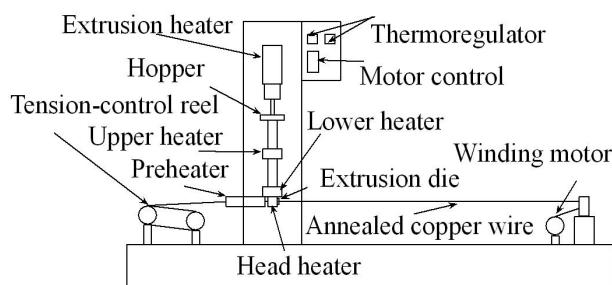


図1 電線試作装置

Fig. 1 Equipment for manufacturing biodegradable-polymer-insulated electric cable.

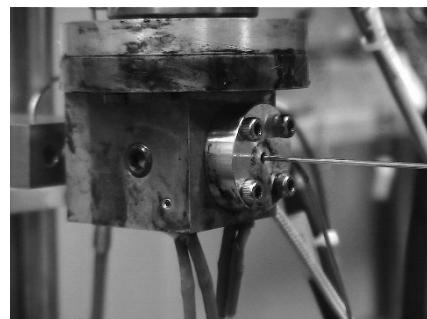


図2 押し出しダイ

Fig. 2 Extrusion die.

## 2.3 試作結果

試作したPLLA電線の構造は表2のとおりである。一般に広く使われている電線と比較するため、導体外径と絶縁厚を600Vビニル絶縁ビニルシースケーブル(VV: VV電線)の線心の規格を準用して、導体寸法が1.6mmの单心相当とした<sup>6)</sup>。

表2 PLLA電線の構造

Table 2 Structure of PLLA-insulated electric cable.

|                                  |                 |
|----------------------------------|-----------------|
| Wire material                    | Annealed copper |
| Outside diameter of wire         | 1.6 mm          |
| Insulation material              | PLLA            |
| Thickness of insulation material | 0.8 mm          |

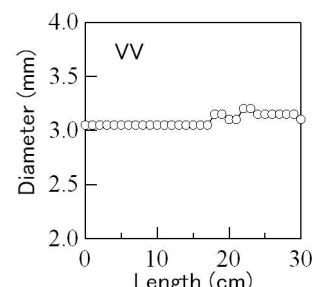
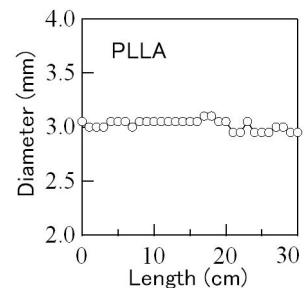


図3 電線外径の長さ方向の一様性

Fig. 3 Uniformity of external diameter of PLLA-insulated electric cable and VV electric cable in length direction.

電線の長さ方向における外径の変化は図3に示すとおりで、PLLA電線の仕上がり精度をVV電線と同程度にすることができた。

試作したPLLA電線の外観を図4に示す。この電線は絶縁体部分が透明であること以外はVV電線とほぼ同様の仕上がりで、導体である銅の周囲にPLLAを均等に被覆して長尺の電線にすることができた。このPLLA電線を内径50mmのコイル状に曲げる試験を行った結果を図5に示す。図5から分かるように、滑らかに曲げることができ、PLLAの割れや白

化は一切見られなかった。PLLAは固くて柔軟性がないと信じられてきたが、この結果は驚くべきもので、その柔軟性の発現は大きく応用の可能性を開くものと、ここで特に強調したい。

#### 2.4 電気試験結果

電線を被覆している状態でのPLLAの絶縁性能を検証するため、交流電圧破壊試験を行なった<sup>5,7)</sup>。

図6のようにPLLA電線とVV電線の絶縁体表面にエポキシでストレスコーンを作り、銀ペーストとアルミ箔で表面電極を構成して、図7の回路で導体との間に課電した<sup>5,7)</sup>。

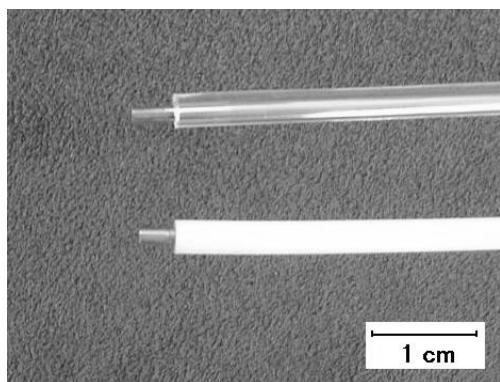


図4 PLLA電線(上)と比較用VV

Fig. 4 PLLA-insulated electric cable (top) and VV  
electric cable placed as reference (bottom).

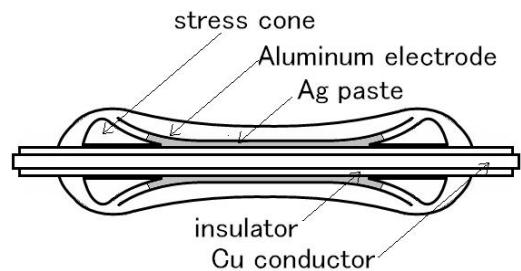


図6 試験電極

Fig. 6 Sample for ac dielectric breakdown test.



図5 PLLA電線の曲げ性

Fig. 5 Flexural property of PLLA-insulated electric cable.

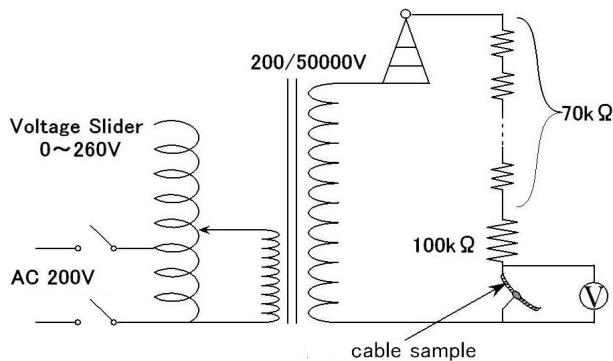


図 7 交流破壊試験回路

Fig. 7 Circuit for ac dielectric breakdown test.

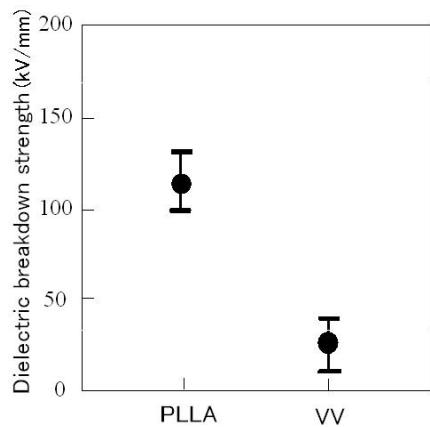
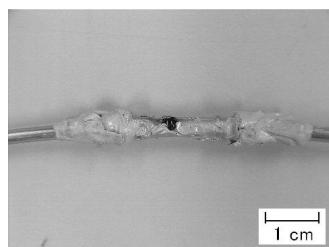
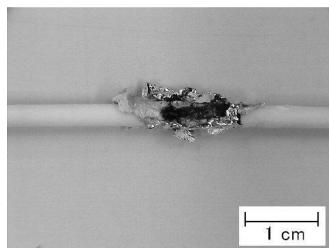


図 8 PLLA 電線と VV 電線の交流破壊電界

Fig. 8 AC breakdown strength.



(a)



(b)

図 9 交流電圧破壊試験による破壊点の様相

(a : PLLA 電線, b : VV 電線)

Fig. 9 State of breaking point of cable after ac

dielectric breakdown test.

(a) PLLA-insulated cable and (b) VV electric cable.

試料数はそれぞれ5点である。試験結果は図8のとおりで、PLLA電線の交流破壊強度の平均値は110kV/mm、比較に用いたVV電線は30kV/mmであり、PLLA電線は3.5倍もの絶縁強度を有していることがわかった<sup>2,6)</sup>。JIS C3342<sup>6)</sup>において、電線は1,500Vの5倍の試験電圧(スパークによる耐電圧方法)に耐えることが規定されており、これを満足するには約9.3kV/mm以上の絶縁強度が必要である。交流破壊の最低値はPLLA電線が100kV/mm、VV電線は13kV/mmであり、両方ともJISの規定を十分上回っていることが確認できた。以上より、従来のVV電線と同等の耐電圧性能を実現するには、絶縁厚が約3分の1ですむことになる。また従来の経験則で言えば、薄膜化を進めることで製造過程の不整の導入も減り、実際にはさらに絶縁厚の低減化が図れる。結果として電線の絶縁材料の使用量が著しく低減して省資源につながるといえる。交流電圧破壊試験による破壊点の様相は図9のとおりである。破壊点の大きさ、炭化の程度に大差はなく、破壊直後のアーカ放電による発火、自己消炎も同程度であったので、PLLA電線はVV電線並の安全性が期待できるものと考えられる。

## 2.5 機械試験結果

機械性能を検証するため、図10に示す曲げ試験装置<sup>8)</sup>を用いて繰り返し曲げ試験をおこなった。マンドレルの直径は30mmで、電線外径の約10倍である。

PLLA電線を図11のようにマンドレルに沿って90度屈曲させたあと直線状に戻し、次に反対側に90度屈曲させて元の直線状にする操作を5秒かけておこなう。これによって割れや白化などの変化を観察して曲げ性能を評価した。さらに被覆後の時間経過による変化を見るために、試作直後に1回、その後2時間おきに12時間までそれぞれ1回、そして12時間後に1回、さらにその後24時間おきに120時間までそれぞれ1回ずつ合計12回の繰り返し曲げを与えた。曲げを与える

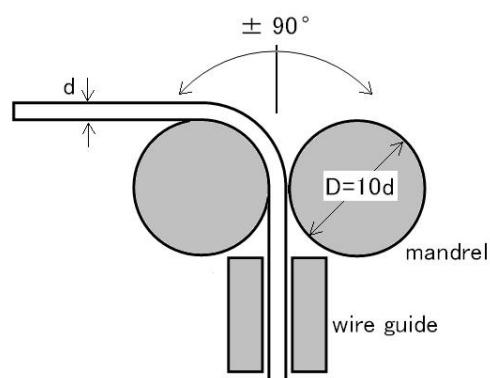


図 10 曲げ試験装置

Fig. 10 Equipment for bending test.

たびに、電線の表面を顕微鏡で観察した。この結果、試作直後 96 時間までは被覆した PLLA に変化が認められなかった。

試作後 120 時間経った PLLA 電線に、図 12 に示すようなわずかな白化が見られた。白化の様子を追究するために、PLLA 電線を 2 枚の偏光板で挟んで、PLLA 絶縁体に生じた偏光の変化を観察した。PLLA は加熱押し出ししたあと、時間の経過とともに結晶化が進んで電線の絶縁特性に大きな影響を与えるので、ここでは経過時間を重視した。図 13 は、下から試作直後、24 時間後、72 時間後、120 時間後の PLLA 電線の偏光を写真に撮ったものである。電線製作からの時間経過とともに偏光部分が長くなっていることを示唆する<sup>1,2)</sup>。

## 2.6 絶縁厚さの差による曲げ性能の比較

絶縁厚さを変えて前述と同様の方法で曲げ性能を検証した。結果は図 14 のとおり PLLA の絶縁厚を小さくすることで、白化または割れが生じにくくなっている。

つまり、電線の絶縁皮膜を薄くしていくことで極めて良好な曲げ特性を示すようになった。この結果、さらに絶縁厚を薄くできれば、柔軟性に優れた PLLA 電線を実用化できる可能性が高いことがわかった。PLLA 電線に極限

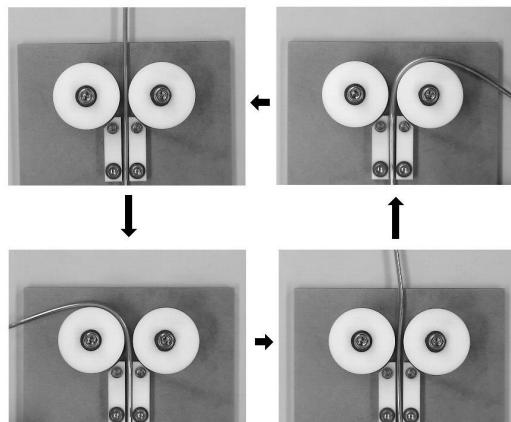


図 11 繰り返し曲げ試験サイクル

Fig. 11 One cycle of continuous bending test.

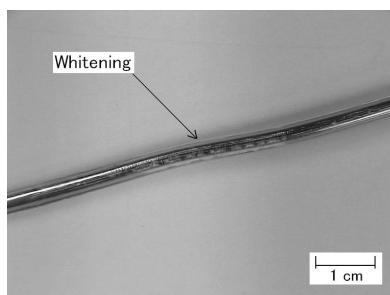


図 12 繰り返し曲げによる白化

Fig. 12 Whitening due to repeated bending.

までの繰り返し曲げを与えたことで白化が生じた様子を図 15 に示す。

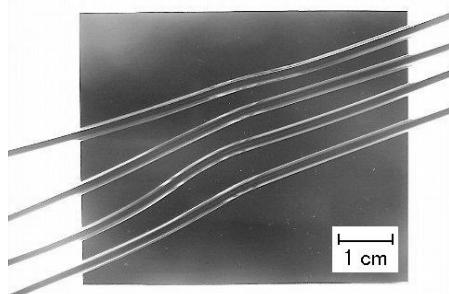


図 13 PLLA 電線絶縁体に生じた偏光の観測写真  
(下から試作直後、24,72,120 時間後)

Fig. 13 Observation photograph of polarized light generated on PLLA-insulated electric cable 0, 24, 72 and 120 hours after fabrication (from bottom to top).

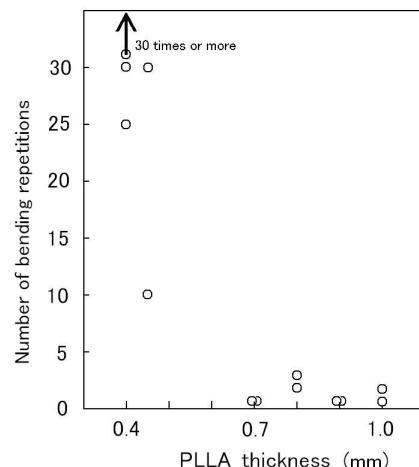


図 14 PLLA 絶縁厚さと白化に至る曲げ回数

Fig. 14 Relationship between PLLA thickness and number of bending repetitions before whitening.



図 15 30 回曲げ試験後の PLLA 電線

Fig. 15. Surface of PLLA-insulated electric cable after being bent 30 times.

## 2.7 高温高湿雰囲気試験結果

PLLA 電線を高温度、高湿度の雰囲気中に置き、その性状変化を観察した。参考として、VV 電線でもおこなった。この試験のために以下のように試料を準備した。PLLA 電線を長さ 400mm に切り取り、高湿度の雰囲気に置くので、電線端部をエポキシでシールして、導体と絶縁体の間に水分が入るのを防止した。

### 1) 湿度の影響

上記の試料を温度 20°C、湿度 90%に設定した恒温恒湿槽内に 96 時間置いた。その後、図 11 で示した折り曲げ試験を行なった。その結果、図 11 で示した結果とほぼ同じで、折れたり、白化した試料は殆どなかった。このことから、室温では湿度が PLLA 電線に殆ど影響を与えないことが分かった。これは大木らの報告<sup>4)</sup>、絶縁性についても室温では湿度の影響がないことと矛盾しない<sup>4)</sup>。

### 2) 高温、高湿度

上記の試料を、温度 70°C、湿度 90%に調整した恒温恒湿槽内に 96 時間置いた。結果は図 16 に示すとおり、恒温恒湿槽から取り出した PLLA 電線の全長にわたって白化が見られた。

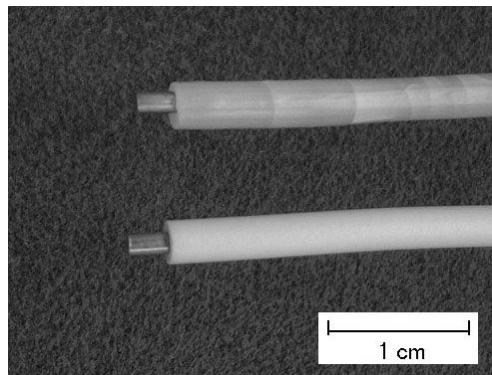


図 16 高温度高湿度雰囲気から取り出した PLLA 電線(上)と VV 電線

Fig. 16 PLLA-insulated (top) and VV (bottom) electric cables taken out of high-temperature and high-humidity environment.

-temperature and high-humidity environment.

また 6~7mm おきに、導体に達するひび割れが生じていた。これは、PLLA のガラス転移温度が 60°C、結晶化温度が 90°C 前後のため、結晶化などがミクロに促進された結果と思われる<sup>14)</sup>。一方、VV 電線は前述の曲げ試験装置による 20 回の繰り返し曲げをおこなったあとでも、変化が見られなかった。

## 3. まとめ

大量生産されていない高分子を、既存の工業的な設備を使い、長い電線を試作して評価することは容易ではない。そこで、少量の高分子で簡単に電線が試作できる装置を開発し、電線としての実用的な特性試験を行えるシステムを構築することを目標に研究を進めた。ここでは、実規模の PLLA 電線を製作して試験した結果、つぎのことが明らかになった。

(1) PLLA 電線試作装置(60 グラムで 3.5m の電線が製作可能)を開発し、少量の材料で導体周囲に一様な厚さの PLLA 被覆をすることを可能にした。

(2) PLLA は硬い素材と見られてきたが、PLLA 電線は絶縁厚を汎用の VV 電線の 2 分の 1 以下にすることで、曲げ性が著しく向上することを見出した。また PLLA 電線の耐電圧強度は VV 電線の 3.5 倍であることを確認したので、絶縁厚を小さくしても電気的な問題はないと考えられる。

(3) 高温、高湿度の雰囲気下では、PLLA 電線の全長にわたって劣化が見られた。長期安定面において、PLLA 電線には改善すべきところがあると思われる。

以上のように、PLLA は電線の絶縁材料としての可能性を持つことを実サイズで実証することができた。生分解性高分子は環境負荷が小さく、使用量を減らすことができるという観点からも、その実用化は望まれる。

### 謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金で行われた。

## 参考文献

- 1) G. Scott: *Biodegradable Plastics and Polymers*, Elsevier, London (1994)
- 2) C. Gebelein and C. Carraher: *Biotechnology and Bioactive Polymers*, Plenum Press, New York (1994).
- 3) T. Nakagawa, T. Nakiri, R. Hosoya and Y. Tajitsu: IEEE Trans. Ind. Appl., **40** (2004) 1020
- 4) 前野泰正, 山口雄也, 平井直志, 田中祀捷, 大木義路, 田實佳郎, 向當政典, 岡部成光: 電気学会論文誌 A, **125-3** (2005) 254
- 5) 速水敏幸: C Vケーブル, コロナ社 (1995)
- 6) JIS C3342 600V ビニル絶縁ビニルシースケーブル(VV) (1993)
- 7) A. Haddad and D. Warne: *Advances in High Voltage Engineering*, Institution of Electrical Engineers, London (2004)
- 8) JIS C3005 ゴム・プラスチック絶縁電線試験方法 (1993)