

バイオマスプラスチックの電線への適用評価

Evaluation of Biomass Plastics for Electric Wire Application

福嶋 将行*
Masayuki Fukushima

秋月 一能*
Kazuyoshi Akiduki

水野 晃一*
Koichi Mizuno

西口 雅巳*
Masaki Nishiguchi

概要 電線に使用されるプラスチックは石油を原料として製造されているが、原油価格の高騰・変動及び化石資源の枯渇問題といった背景から石油代替原料由来のプラスチック製品の開発は急務である。当研究では中でも特に注目されている植物由来プラスチックを電線材料へと適用することを目的とした。植物由来プラスチックとしてはポリ乳酸及びポリブチレンサクシネートを選択し、課題の抽出を行った。その結果、ともに耐久性と柔軟性が不足していることが分かった。耐久性(加水分解性)はポリカルボジイミドを用いることで向上し、柔軟性はアルキルアクリレート系ブロックコポリマーとアロイ化させることで改善することが分かった。

1. はじめに

環境対応型の材料として植物を原料とするバイオマスプラスチックは非常に注目されており、例えば生分解性プラスチックとして使用されていたポリ乳酸についても改めてその植物由来性が評価されている。電子ワイヤーの被覆材に使用されるプラスチックは現状ではそのすべてが石油由来のポリオレフィンなどから製造されており、石油の枯渇あるいは価格高騰や変動といった背景からその代替材の開発が求められている。

そこで本研究では既に市場に出回っているバイオマスプラスチックを電線被覆材として評価し、更にその不足特性について改質することを目的とした。

2. 実験結果及び考察

2.1 電線被覆材としての特性の評価

バイオマスプラスチックとしてはポリ乳酸(PLA)及びポリブチレンサクシネート(PBS)を選択した。

まずそれらを用いて電線(導体:7本/0.16 mm 絶縁厚 0.4 mm)を作成しその諸物性を測定した。その測定結果を高密度ポリエチレン(HDPE)の特性とともに表1, 2に示す。押出加工性は○, △, ×の3段階で評価した。

得られた結果からPLAは剛直で伸びが小さく耐加水分解性に劣っている。しかし電気特性は良好である。PBSは剛直だが伸びに優れている。一方耐加水分解性及び電気特性には劣っていることが分かった。結果としてPLA及びPBSは、ともに電線被覆材として加工するには安定性に乏しく、柔軟性及び耐加水分解性の改善は必須であると考え改質することとした。

表1 電線被覆材としての特性

Properties as an electric wire sheathing material.

	原品		湿熱後(1週間)		体積固有抵抗 ($\Omega \cdot m$)
	引張り強さ (Mpa)	引張り伸び (%)	引張り強さ (Mpa)	引張り伸び (%)	
PLA	55	10	測定不可	測定不可	10^{13}
PBS	48	538	測定不可	測定不可	10^9
HDPE	23	600以上	25	600以上	10^{14}

PLA:ポリ乳酸(三井化学社製), PBS:ポリブチレンサクシネート(三菱化学社製), HDPE:高密度ポリエチレン(出光ポリエチレン社製)

湿熱条件 65℃, 95%Rh

体積固有抵抗は23℃水中1時間後に測定

表2 押出加工性

Extruding properties.

	外観	外形変動	ダイカス
PLA	△	×	○
PBS	×	△	×
HDPE	○	○	○

○:従来電線並 △:成形可 ×:成形困難

2.2 柔軟性の改質

2.2.1 PLAの柔軟性の改質

一般にプラスチックの柔軟性の改質方法には可塑剤の添加や他の樹脂とのアロイが知られている。本研究においても可塑剤と樹脂アロイを検討した。可塑剤の添加については良好な結果が得られなかったため本稿では樹脂アロイの結果を中心に述べる。

樹脂アロイに使用する樹脂として、まず電線被覆材として使用されており柔軟な材料であるポリエチレン(PE), ポリプロ

* 研究開発本部 ファイテルフォトリクス研究所

ピレン (PP), エチレン-ビニルアセテート共重合体 (EVA) 及びエチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA) を選択した。樹脂アロイの方法としてはPLAと1:1でドライブレンドし、バンバリーミキサーにて溶融混練、ペレタイザーにてペレット化後、7本/0.16 mmの導体に肉厚0.4 mmで押出成形し電線とした。得られた電線から導体を引き抜き被覆材の物性を評価した結果を表3に、また押出加工性を表4に示す。表中の樹脂の比率は重量比である。

表3 PLA と他の樹脂とのアロイ
Alloys of PLA with other resins.

組成番号	F1	F2	F3	F4	F5
PLA	100	50	50	50	50
PE		50			
PP			50		
EVA				50	
EEA					50
引張り強さ (Mpa)	55	36	40	25	19
引張り伸び (%)	10	2	3	2	34
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot m$)	10^{13}	10^{13}	10^{13}	10^{10}	10^{13}

PE：高密度ポリエチレン (日本ポリエチレン社製), PP：ポリプロピレン (日本ポリプロピレン社製), EVA：エチレン-ビニルアセテート共重合体 (三井・デュポンポリケミカル社製), EEA：エチレン-エチルアクリレート共重合体 (三井・デュポンポリケミカル社製)

体積固有抵抗の測定条件は表1と同じ

表4 PLA アロイの押出加工性
Forming properties of PLA alloys.

組成番号	外観	外形変動	ダイカス
F1	△	×	○
F2	×	×	×
F3	×	△	×
F4	△	○	○
F5	○	○	△

表3及び表4のようにF2～F4のPE, PP及びEVAは全く相容性を示さず, F5のEEAはよく混ざりその結果柔軟性の向上が認められた。またEEAとのアロイ材は成形性も向上した。そこでアクリレート系樹脂を中心に更に樹脂アロイを行った結果を表5及び表6に示す。表中の樹脂の比率は重量比である。

表5及び表6の結果よりEGMA-MA (F8), EGMA (F7), AA-MAb (F6) の順に柔軟性の向上がみられた。これらはこの順で電線としての外観及び成形性も良好であることより, よりPLAと相容性の高い樹脂とのアロイがより柔軟性を示したものと考えられる。EGMAとのアロイはEGMAの有するグリシジル基がPLAの末端カルボン酸と反応し親和性を高めたと考えられる。またAA-MAbとのアロイはアルキルアクリレートとアルキルメタクリレートのブロック共重合体の親水性部分構造と親水性の高いPLAの部分構造がうまく親和性を発現した

表5 アクリレート系樹脂とのアロイ
Alloys of PLA with acrylate resins.

組成番号	F1	F6	F7	F8
PLA	100	50	50	50
AA-MAb		50		
EGMA			50	
EGMA-MA				50
引張り強さ (Mpa)	55	20	26	22
引張り伸び (%)	10	119	57	228
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot m$)	10^{13}	10^{11}	10^{13}	10^{12}

AA-MAb：アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートのブロック共重合体 (クラレ社製), EGMA：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (住友化学社製), EGMA-MA：エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート三元共重合体 (住友化学社製)

体積固有抵抗の測定条件は表1と同じ

表6 アルキルアクリレート系樹脂アロイの押出加工性
Extruding properties of alkyl acrylate resin alloys.

組成番号	外観	外形変動	ダイカス
F6	○	○	○
F7	○	○	△
F8	△	○	△

ためと考えられる。しかしながら, 耐加水分解性についてはどのアロイ材も顕著な改善は見られなかった。

2.2.2 PBSの柔軟性の改質

PBSについてもPLA同様樹脂アロイを行うことで柔軟性の向上を図った。またPBSはPLAと同じポリエステルであり, その化学構造も非常に似ているためPLAで良好な結果が得られたアクリレート系樹脂を中心に樹脂アロイを作成し評価した。樹脂アロイの作成はPLA同様の方法で電線とし, 評価した結果を表7に示す。表中の樹脂の比率は重量比である。

表7 PBSのアロイ
Alloys of PBS.

組成番号	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
PBS	100	50	50	50	100	50	50
PP		50					
EVA			50				
EEA				50			
AA-MAb					50		
EGMA						50	
EGMA-MA							50
原品引張り強さ (Mpa)	48	4	12	16	9	16	18
原品引張り伸び (%)	538	21	2	356	421	412	335
湿熱引張り強さ (Mpa)	13	4	1	12	7	2	3
湿熱引張り伸び (%)	3	1	0	5	52	0	3
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot m$)	10^9	-	-	10^9	10^9	10^8	10^8

湿熱条件, 体積固有抵抗の測定条件は表1と同じ

表7のようにPLAと同様にEEA (F12), EGMA-MA (F15), EGMA (F14) 及びAA-MAb (F13) の順に柔軟性の向上がみられた。中でもAA-MAbとの樹脂アロイは外観, 成形性ともに現在使用している電線被覆材と比較しても遜色のないものであった。しかしながらPBSとの樹脂アロイも耐加水分解性については改善は見られなかった。

2.3 耐加水分解性の改質

ここまでの評価により柔軟性及び成形加工性についてはアクリレート系樹脂とのアロイで向上することが分かった。特にF14の機械特性は電線被覆材としても使用可能なレベルまで改質された。しかしながら電線被覆材として使用するには耐久性, すなわち耐加水分解性の改善は必須である。

ポリエステル材料の耐加水分解性の改質には一般的にエポキシ化合物やカルボジイミド化合物が使用される。PBSについてもこれらを使用すれば改質できると考え, PBSに添加し試作を行った。しかしこれらの化合物を添加すると電線の成形が困難でかつ安定性が低く熔融混練中にガスが大量に発生する, 更には外観が悪化してしまい, またブリードアウトも生じてしまったため詳細な物性の測定は行わなかった。そこで更に耐加水分解性改質剤の探索を行い, ポリカルボジイミド(商品名 カルボジライト, 日清紡社製)は高分子量であるためガスの発生がないと期待される。試作の結果予想どおり熔融混練中にガスの発生はなかった。そこでポリカルボジイミドの効果を測定するためポリカルボジイミドを3%～10%添加し, 電線被覆加工し, その被覆材の引張試験を行った。更に湿熱処理(65℃, 95%Rh)で経時変化を測定し伸びの保持率を図1に示した。

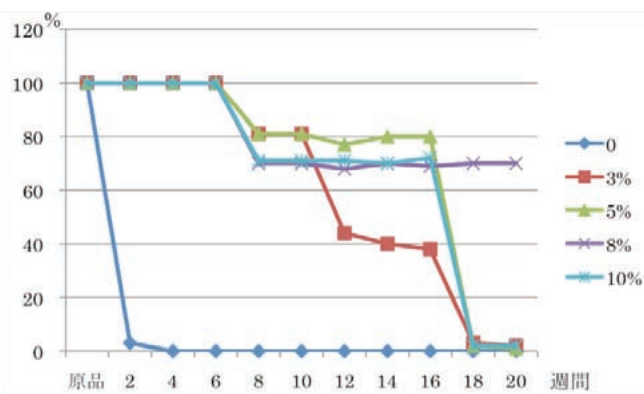


図1 ポリカルボジイミドを添加したPBSの伸びの保持率
Elongation retention of PBS with addition of carbodiimide.

ポリカルボジイミドを添加しないと2週間も物性を保持できないのに対して, ポリカルボジイミドを添加すると2週間後でも伸びがほぼ100%保持された。カルボジイミド基がPBSのカルボキシル基と反応し, PBSの加水分解による低分子化を防いだためと考えられる。その後の変化を添加量でみると3～10%全て6週間まで100%保持され, 8週間後から徐々に低下し, 3%は14週間でおおよそ40%まで低下した。そして3, 5, 10%は18週間で完全に加水分解が進行してぼろぼろになってしまった。3, 5%はポリカルボジイミドの持つカルボジイミド基を全て消費したためと推測される。また10%はポリカルボジイミドによる架橋が加工の段階で進行しすぎてしまい剛直性が増しその分早く劣化してしまっただと考えられる。最も伸びを保持したのは8%であった。8%は架橋しすぎることなく, 十分なカルボジイミド基を有していたためより伸びが保持されたと考えられる。

3. おわりに

以上, 本研究ではPLA及びPBSの電線被覆材としての特性の評価を行い, その結果電線被覆材として不足している柔軟性, 成形加工性及び耐加水分解性の改質を行った。

柔軟性及び成形加工性についてはアクリレート系樹脂とのアロイで電線被覆材として十分使用できる程度まで改質できることが分かった。

一方ポリカルボジイミドを使用した耐加水分解性の改質については, 改質前は2週間も保持できなかった特性を20週間程度保持できるまでに改質できた。しかしながら従来電線被覆材として使用されている, 例えばポリオレフィンなどの材料と比較すると長期的信頼性としては劣っている。すなわち電線で最も重要視される長期的耐久性はこのポリカルボジイミドを使用した改質材でも得られないということが分かった。