

# 1-4 超臨界アルコールによる架橋ポリエチレンの マテリアルリサイクル

(静岡大)○岡島いづみ\*、(日立電線)後藤敏晴、山崎孝則、

(産総研)菅田 孟、(静岡大)佐古 猛

架橋ポリエチレンは電力ケーブル用絶縁材料として大量に用いられているが、加熱しても流動性が低いために、マテリアルリサイクルはほとんど行われていない。本研究では超臨界アルコールと亜～超臨界水によるシラン架橋ポリエチレンの架橋点の選択的切断および熱可塑化を検討した。この結果、300～340℃の超臨界メタノールを用いると、架橋の度合いを表わすゲル分率が0%、平均分子量が架橋前のポリエチレンとほぼ同じ非架橋の再生ポリエチレンを得ることが出来た。一方、亜～超臨界水では、温度上昇とともに架橋点とポリエチレン主鎖の開裂が同時に進行し、元の用途に再利用可能な非架橋ポリエチレンが得られなかった。

## 1. はじめに

電線被覆材用の樹脂としてポリ塩化ビニル、ポリエチレン、架橋ポリエチレンなどが用いられている。その中で、電力ケーブルの絶縁材料として大量に使用されている架橋ポリエチレンは加熱しても流動性が低く、そのままでは熔融再成形ができないためにマテリアルリサイクルはほとんど行われていない。現在は47%が固形燃料としてサーマルリサイクルされているが、残りは埋め立て処理されている。

最近、環境保全や資源・エネルギー使用量の削減の観点から、廃棄物の適正処理と再資源化に対する社会的関心が高まっている。架橋ポリエチレンについても幾つかのリサイクル技術の検討が行われているが、未だに環境負荷が少なく経済的な方法は見出されていない<sup>1)</sup>。本研究では、シラン架橋ポリエチレンを超臨界アルコールあるいは亜～超臨界水中で加溶媒分解し、架橋点のシロキサン結合(-Si-O-Si-)のみを選択的に切断することで、主鎖のポリエチレン部分の分子量を低下させることなく架橋ポリエチレンを可塑化し、架橋前の熱成形可能なポリエチレンに戻す方法を検討した。この技術は、架橋ポリエチレン⇄熱可塑性ポリエチレンの間の化学+マテリアルリサイクル複合技術であり、工程がシンプルで省エネルギー性に優れたリサイクル技術になると期待される。

## 2. 実験方法

サンプルにはシラン架橋ポリエチレン(ペレット状、約3mm角)、分解用溶媒には純水および特級メタノールを使用した。

実験方法として、まずはじめに内容積約20cm<sup>3</sup>のステンレス製反応管にサンプル0.5gと所定量の分解用溶媒を仕込んで密閉し、管内をアルゴンガスで置換した後、あらかじめ反応温度に加温しておいたソルトバスに浸けた。一定時間経過後、反応管をソルトバスから取り出して水につけて急冷し、反応を止めた。冷却後、管内の生成物を回収し、乾燥させた後に物性を測定した。生成物のゲル分率測定はJIS C3005に従って行い、分子量分布測定には高温GPC(カラム:TSKgel GMHr-H(S)HT、溶離液:ODCB)を使用した。

### 3. 結果と考察

図 1 にシラン架橋ポリエチレン分解生成物のゲル分率に対する反応温度の影響を示す。ここでゲル分率とは架橋の程度を表す指標であり、零の時、架橋点は存在しない。反応溶媒として亜～超臨界水を用いた場合、ゲル分率は 320°C から低下し始め、370°C 以上で 0%、すなわち架橋点はほぼ完全に切断された。一方、超臨界メタノールを用いた場合、300°C 以上でゲル分率は 0% となった。

図 2 に分解生成物の数平均分子量に対する反応温度の影響を示す。ここで基準となる架橋前のポリエチレンの平均分子量は約 45,000 である。亜～超臨界水について、架橋点がなくなった 370°C 以上での分解生成物の平均分子量をみると、架橋前の基準ポリエチレンの平均分子量の 1/3 以下だった。この結果、架橋点だけでなくポリエチレンの主鎖も同時に分解していることがわかった。一方、超臨界メタノールの場合、架橋点がなくなった 300~340°C の時の生成物の平均分子量は架橋前の基準ポリエチレンとほぼ同じであり、GPC で測定した分子量分布も基準ポリエチレンとほとんど変わらなかった。このことから、亜～超臨界水でシラン架橋ポリエチレンを加水分解すると架橋点のみの選択的な切断は難しいが、300~340°C の超臨界メタノールでは主鎖を分解することなく架橋点のみを選択的に切断できることがわかった。

超臨界メタノールによる加溶媒分解後のポリエチレンの物性を測定したところ、引っ張り特性や粘度といった機械的特性は基準となる架橋前ポリエチレンとほぼ同じで、電力ケーブルの絶縁材料として再利用可能なことが確認された。以上の結果、超臨界メタノールを用いてシラン架橋ポリエチレンを可塑化した後、再成形し、再び架橋して同じ用途に用いるといった完全なマテリアルリサイクルが可能である。

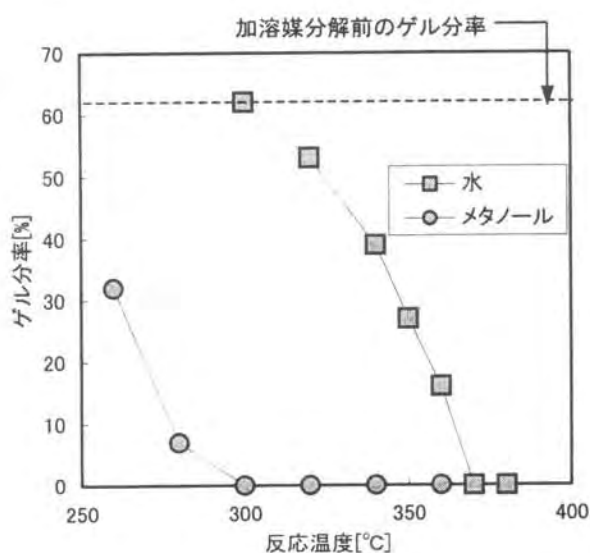


図 1 シラン架橋ポリエチレン分解生成物のゲル分率に対する反応温度の影響(反応時間: 30 分)

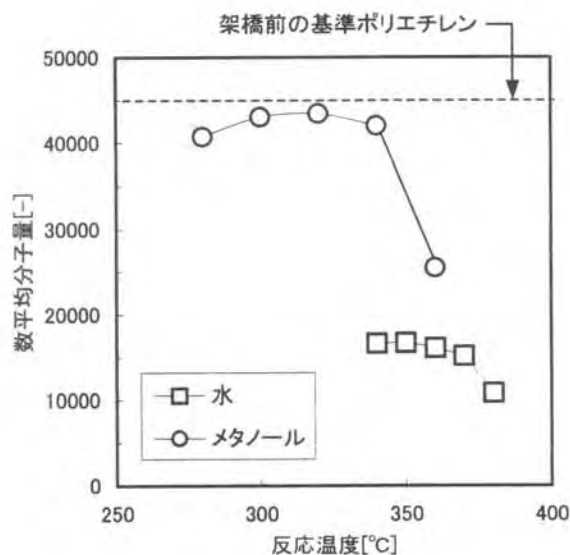


図 2 シラン架橋ポリエチレン分解生成物の数平均分子量に対する反応温度の影響(反応時間: 30 分)

#### 参考文献

- 1) 井上ら、工業材料、Vol.48、No.3、pp.25-28 (2000)