The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超臨界アルコールを利用したシラン架橋ポリエチレンケーブルのリサイクル技術の開発
Author(s)	山崎, 孝則; 後藤, 敏晴
Citation	電気材料技術雑誌. 2005, 14(1), p. 69-75
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76788
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

超臨界アルコールを利用したシラン架橋ポリエチレンケーブルのリサイクル技術の開発

山崎　孝則、後藤　敏晴

日立電線株式会社　開発統括部
〒319-1414 茨城県日立市日高町5-1-1

Recycling of Silane Cross-linked Polyethylene Insulated Cables by Supercritical Alcohol using Extruder

Takanori Yamazaki、Toshiharu. Goto

Research & Development Division, Hitachi-Cable, Ltd.
5-1-1Hitaka-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken, 319-1414JAPAN

Silane cross-linked polyethylene is widely used for insulation of wires and cables, which are required to be recycled. We successfully obtained thermoplastic polyethylene from silane cross-linked polyethylene via a chemical reaction in supercritical alcohol. Mechanical and electrical properties of recycled polyethylene were adequate as insulating materials for wires and cables.

Furthermore, we indicate the investigation of the continuous process for chemical reaction in supercritical alcohol. We conclude that the extruder was a useful instrument for injecting cross-linked polyethylene and reactor itself for supercritical fluid. This technique will be useful for recycling wire and cable insulation materials.

Key Words : recycle, XLPE cable, cross-linked polyethylene, silane cross-linked, supercritical fluid, extruder
キーワード：リサイクル，CV ケーブル，架橋ポリエチレン，シラン架橋，超臨界流体，押出機

1．はじめに

架橋ポリエチレン（架橋 PE）は電力ケーブルの絶縁材料として多く利用されている[(1)(2)]。現在、これらのほとんどが燃料化や埋立処理されているのが現状である[(3)]。ところが、環境問題への関心が高まる中で、マテリアルリサイクルが重要な課題となっている。

架橋 PE は PE を架橋しているために、溶融成形性が悪くマテリアルリサイクルが難しい。逆に架橋点のみを選択的に分解すれば成形性の良い元の PE に戻すことができると考えられる。

電力ケーブルに使われている架橋 PE には主に表１に示すようにパーオキサイドで架橋した PE とシラン架橋 PE がある。

表1 架橋 PE の構造
Table 1. Chemical structure of cross-linked PE

材料	パーオキサイド架橋 PE	シラン架橋 PE	PE (参考)
構造	$-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$ $-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$	$-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$ CH_2 CH_2 $-Si-O-Si-O-Si-$ CH_2 CH_2 $-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$	$-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$ $-CH_2-CH_2-CH-CH_2-$
溶融成形性	×	×	○

本研究では、架橋構造が PE の主鎖の構造と異なり、選択的に分解できる可能性があるシラン架橋 PE を研究対象とした。本シラン架橋ポリエチレンは低圧電力ケーブルとして需要が拡大している。

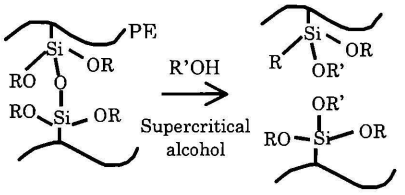

図1 シラン架橋 PE の超臨界アルコール中での化学反応
Fig 1. Chemical reaction of cross-linking bond in supercritical alcohol

シラン架橋 PE は PE をシロキサン結合（-Si-O-Si-）で架橋したものである。これまでの研究の結果、320℃、10MPaの超臨界アルコール中での化学反応を用いれば、図１に示すようにシラン架橋 PE のシロキサン結合が選択的に切断されてアルコキシシランとなり、熱可塑性の再生 PE になることが分かっている[4]。

表２は各物質の臨界点を示したものである。温度と圧力が臨界点を越えたいわゆる超臨界状態では、溶媒としての性質(溶解性、分子の運動性)が常温とは大きく異なっている。

表2 各物質の臨界点[5]
Table 2. Critical point of alcohol and water

物 質 名	臨界温度(℃)	臨界圧力(MPa)
メタノール	239.6	8.0
n-プロパノール	263.7	5.1
水	374.3	21.8

ところが、超臨界アルコールを用いた技術を実用化するためには、超臨界流体利用技術における共通課題である経済的に優れた連続処理プロセスを開発しなければならない。ここでは、超臨界アルコール用の連続処理プロセスの開発と、連続的に得られた再生 PE の電力用絶縁材料としての可能性について検討した結果を述べる。

２．実験方法

２．１．シラン架橋 PE の作製

直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE：密度=0.912g/cm³、メルトフローレート=2.0g/10min）をベース PE として用いた。LLDPE に対する各添加剤の配合量は表３の通りである。配合剤の混練及びシランのグラフトは押出機を用いて行った。得られたシラン架橋 PE のゲル分率は約60%である。

表3 シラン架橋 PE 中の添加剤の量
Table 3. Concentration of additives in Silane-XLPE

Additives	Concentration (wt%)
Vinyl trimethoxy silane	9.9×10^{-1}
DCP (di-Cumylperoxide)	9.9×10^{-2}
di-Butyltin dilaurate	4.9×10^{-2}

２．２．架橋 PE への超臨界流体の溶解性と反応の解析

(1) 架橋 PE の溶解性

覗窓の付いた高圧容器を用い、容器内に入れたシラン架橋 PE のペレットの形状変化から、アルコールの溶解性を確認した。

実験は、シラン架橋 PE のペレットとアルコールを容器内に入れ、温度と圧力を上昇させて超臨界状態にし、その後冷却、減圧して行った。この時の PE ペレットの外観変化を CCD カメラを用いて観察した。

(2) 反応の解析

シラン架橋 PE の分解は、試料を小型(20ml)の高圧容器に入れ、30分間ソルトバスで加熱後、水冷することにより行った。

生成した PE のゲル分率と分子量からシラン架橋 PE の分解性を、FT-IR（フーリエ変換赤外分光分析計）から構造解析を行った。

(3) ゲル分率の測定

試料を110℃のキシレンで24時間抽出し、その後、80℃で４時間真空乾燥を行った。ゲル分率は式(i)により乾燥後の重量（aw）と抽出前の重量（bw）の比から求めた。

$$F(\%) = aw / bw \times 100 \qquad \text{(i)}$$

(4) 分子量の測定

PE の主鎖が分解されていないかどうかを評価するために GPC（gel permeation chromatography）を用いて分子量、及び分子量分布を測定した。溶媒として o-ジクロロベンゼン、分子量の基準物質としてポリスチレンを用いた。

(5) 構造解析

プレス成形にて0.5㎜厚さのシートを作製し、FT-IR（日本分光㈱製 MFT2000）を用いて測定した赤外線吸収スペクトルから架橋構造の解析を行った。

2．3．再生 PE の特性

再生 PE の用途として、600V CV ケーブルの絶縁材料を想定して特性を評価した。

(1) 物理的特性

引張強さ、伸びは JIS C3005に準じて行った。180℃で１㎜厚シートにプレス成形したものを試料として用いた。引張試験の際は JIS K6251に記載されているダンベル３号で打抜いた。引張速度は200㎜/min である。

電気特性は0.5㎜厚のシートを用いて測定した。誘電正接はシェーリングブリッジで、体積抵抗率は JIS K6271に基づいて、ともに１kV/㎜の電界で測定した。

(2) 加 工 性

φ60㎜の押出機で200℃で導体上に再生 PE を押し出すことにより、加工性を評価した。

2．4．再生架橋 PE の特性

再生 PE を再び架橋して、ケーブル絶縁材料として再利用できるかどうかを評価した。架橋処理を行う際に加えた添加剤の濃度を表３に示す。添加剤を加えて混練した後、180℃でプレス成形し、その後、80℃の飽和蒸気圧中で架橋処理した。

表3 再生 PE に加えた添加剤の量
Table 3. Concentration of additives for PE recycled to remake the XLPE

Additives	Concentration (wt%)		
	(a)	(b)	(c)
di-butyltin dilaurate	0	4.9×10^{-2}	4.9×10^{-2}
Antioxidant	0	0	1.5×10^{-1}

(1) 架橋特性

表３に示した配合(a)(b)が架橋する速度をシラングラフト PE と比較することにより、再生 PE の架橋特性を評価した。試料を80℃の飽和蒸気圧中に一定時間保管した後に取り出して、ゲル分率を測定し、架橋速度を評価した。

(2) 熱老化試験

表３中の試料(b)と(c)を用いて試験した。(c)は(b)に酸化防止剤を加えたものである。試験に用いた加熱プレスシートは飽和蒸気圧下で80℃24時間架橋処理を行ったものである。熱老化試験に用いたサンプルの形状は機械特性評価に用いたものと同じ形状とした。熱老化試験は、電力ケーブルの規格である JIS C3605および IEC（International Electro- mechanical Commis- sion）60811-1-2に基づいて、それぞれ120℃、96h、135℃、168h 加熱した。取り出した後に引張試験を行い、引張強さと伸びを測定して初期値に対する残率を求めた。

(3) 加熱変形

サンプル(b)を用いて再生シラン架橋 PE の加熱変形率を評価した。測定は JISC3005に基づいて行った。試料は一辺の長さが30㎜の正方形で厚さ２㎜のシートを用い、120℃で行った。

2．5．押出機を用いた超臨界流体連続処理

図２に連続処理プロセスのフローを示す。押出機には、反応用押出機として㈱日本製鋼所製二軸押出機 TEX65αⅡを用い、脱気用押出機として同二軸押出機 TEX30α を用いた。反応用押出機にアルコールを注入するために逆止弁をシリンダーに取り付け、ここから加熱したアルコールを注入した。

アルコールとしては、n-プロパノールを用いた。ホッパーからの樹脂の供給量を調整するこ

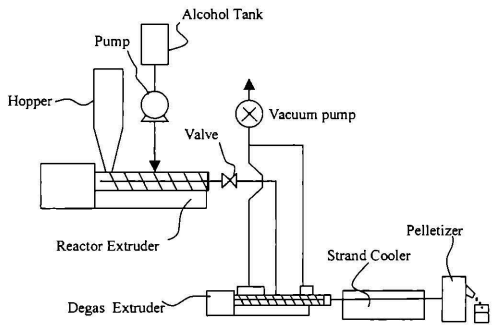

図2 超臨界アルコールを用いたシラン架橋 PE の連続再生処理装置
Fig 2. Schematic diagram of continuous process for silane-XLPE using supercritical alcohol

とで、押出機中で超臨界状態となる時間を30分に調整した。

反応用押出機の吐出口にはバルブを取り付け、シリンダ内を臨界点以上の圧力にコントロールした。脱気用押出機のバックベントを用いて再生ポリエチレンからn-プロパノールを脱気した後、ストランド状に押出した再生ポリエチレンをペレタイザーで切断して再生 PE ペレットを得た。

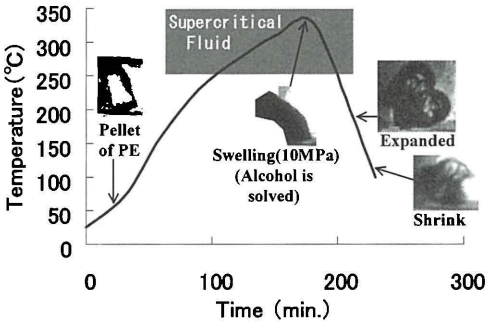

図3 超臨界メタノール中での PE ペレットの外観の変化
Fig 3. Change of PE pellet in supercritical methanol

２．６．再生 PE 電線の特性

(1) 再生 PE 電線の作製

表２に示す配合(c)を60㎜の押出機で断面積２㎟の導体上に絶縁体厚さ0.8㎜で押出した。この時の線速とヘッドの温度は、それぞれ100m/min、190℃である。

(2) 引張試験

導体を引き抜いた後に、絶縁体を200㎜/minで引張り、引張強さと伸びを求めた。

(3) 耐電圧試験

JIS C3005に準拠し、1500V で１分間課電し、絶縁破壊が起きるかどうかを確認した。

(4) 絶縁抵抗

JIS C3005に準拠し、電線を水中に浸し、超絶縁計によって500V で１分後の絶縁抵抗を測定した。

３．結果と考察

３．１．架橋 PE への超臨界流体の溶解性

図３は、超臨界メタノール中での PE ペレットの外観の変化を示したものである。

常温のメタノール中のペレットと比較して、330℃、10㎫の超臨界メタノール中のペレットは膨潤し、大きくなっている。また、その後の冷却で発泡し、さらに大きくなった。超臨界状態において、メタノールの溶解によって PE が膨潤し、冷却過程で圧力が下がって過飽和状態になり、発泡したものと解釈できる。すなわち、超臨界状態でメタノールは架橋 PE に溶解することが分かった。

３．２．超臨界アルコール中での架橋 PE の反応性

図４に超臨界流体処理温度とゲル分率、数平均分子量の関係を示す。メタノールを用いた場合、300℃以上の温度でゲル分率は０％になった。一方、水を用いた場合は370℃以上でゲル分率０％になった。

一方、メタノール、水いずれの場合も340℃以上で分子量が低下した。すなわち、340℃以上で PE の主鎖が分解したと考えられる。

水の場合、分子量低下を起こさずにゲル分率０％の再生 PE を得ることはできない。一方、メタノールの場合、300～340℃の間で分子量を低下させずにゲル分率０％の再生 PE を得ることができる。

図５に FT-IR の測定結果を示す。超臨界メタノール処理したシラン架橋 PE とシラングラフトＰＥは、シラン架橋 PE よりも1090cm^{-1}の架橋結合を示す吸収ピークが小さい。反対に、架橋結合の分解を示す800cm^{-1}の吸収ピークが大きい。このことは、シラン架橋 PE 中のシロキサン結

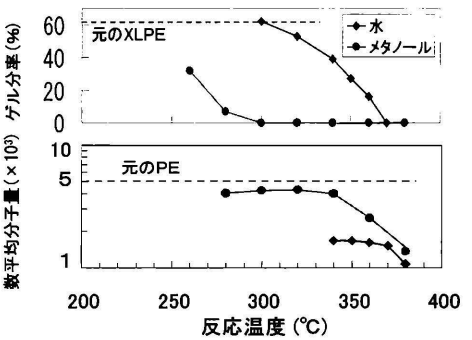

図4 超臨界流体処理後のゲル分率と数平均分子量
Fig 4. Gel fraction and number average molecular weight of silane-XLPE after decomposition in supercritical methanol

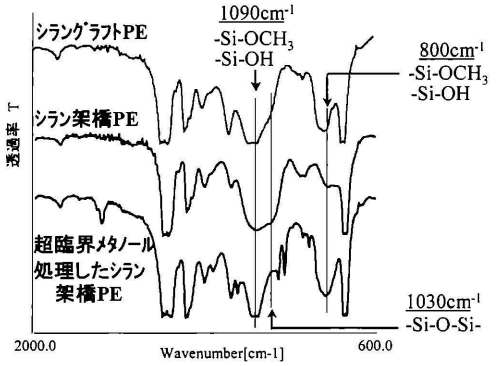

図5 各種 PE の FT-IR スペクトル
Fig 5. FT-IR spectra of silane-grafted PE, silane- XLPE and PE recycled

合（-Si-O-Si-）の構造が、超臨界メタノール処理後には-Si-O-CH_3になり、シラングラフト PE に近い構造に変化したことを示している。

以上のことから、超臨界アルコールによる架橋結合の選択的な分解の可能性が示された。

３．３．再生 PE の特性

得られた再生 PE の機械特性と電気特性を表４に示す。引張強さ（Tb）、伸び（Eb）とも元の PE とほぼ同等であった。また、電気特性である誘電正接（tan δ）と体積抵抗率（ρ）も電線として利用可能なレベルと言える。

再生 PE の加工性を確認するために、押出機によって再生 PE をストランド状に押し出し、加工性を評価した。図６にシラン架橋 PE と再生 PE の押出外観を示す。シラン架橋 PE は粉体状になりストランドに成形できなかった。一方、再生 PE はストランド状に押し出すことができた。すなわち、架橋の切断によって成形性が改善されている。

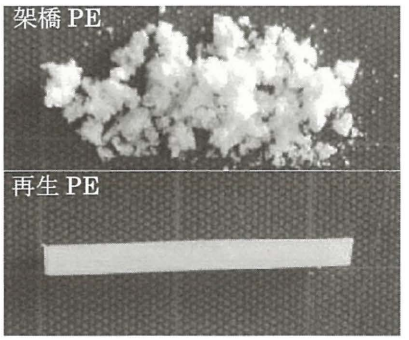

図6 再生 PE とシラン架橋 PE の加工性の比較
Fig 6. Comparison of processability between PE recycled and silane-XLPE

表4 超臨界メタノールで処理したシラン架橋 PE (再生 PE)の材料特性
Table 4. Properties of PE recycled

Items	PE Recycled	Raw PE
Tb (MPa)	16.7	15.3
Eb (%)	540	580
tanδ	0.00018	0.00022
ρ (Ω・cm)	1.2×10^{17}	2.7×10^{18}

３．４．再生架橋 PE の特性

再生 PE が再び架橋するかどうかを評価した。試料(a),(b)のゲル分率の変化を図７に示す。80℃で１日キュアすると、シラングラフト PE とほぼ同程度までゲル分率が増加する。ただし、触媒を新たに加えていない(a)はゲル分率の増加速度が遅く、架橋速度は遅いと考えられる。一方、触媒を加えた(b)は元のシラングラフト PE とほぼ同等の架橋速度であった。

また、常温に近い40℃でキュアした場合、35 日以上経過してもゲル分率はほぼ０％であった。

すなわち、再生 PE は保存性も良好で、使用する際に触媒を添加すればバージン材料とほぼ同程度架橋することが分かった。すなわち、再生 PE はバージン材料と同じ方法で利用可能であると言える。

熱老化試験の結果を表５に示す。

酸化防止剤を添加しないと、いずれの熱老化試験でも機械特性が低下する。一方、酸化防止剤を添加したものは特性の低下が少なく、規格を満足しており、ケーブル絶縁体として利用可能であることが分かった。

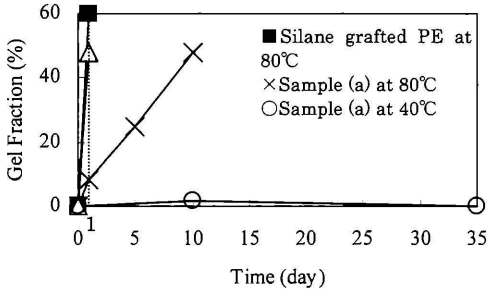

図7 飽和水蒸気中での再生 PE のゲル分率の変化
Fig 7. Variation in gel fraction of PE recycled in saturated water vapor

表5 熱老化試験結果
Table 5. Properties of XLPE recycled after aging

Items		Standard	Sample (b) With antioxidant	Sample (c) Without antioxidant
120℃ 96h	Tb retained(%)	80≦	115	—*
	Eb retained(%)	80≦	102	0
135℃ 168h	Tb retained(%)	75～125	95	23
	Eb retained(%)	75～125	87	11

*Specimens are too brittle to measure.

再生 XLPE の加熱変形試験結果を表６に示す。加熱変形特性もケーブル絶縁材料として問題無いレベルと言える。

表6 加熱変形試験の結果
Table 6. Thermal deformation of XLPE recycled

Item	Standard	XLPE recycled	Raw XLPE
Thermal deformation(%)	40＞	12	6

At120℃ under the force of20N.

３．４．押出機を用いた連続処理

次に実用化に不可欠な経済的プロセスの検討結果について示す。押出機を用いた連続超臨界アルコール処理装置を検討した。押出機のシリンダー内は、バッチ処理の最適条件に準じて320℃、10MPaとした。結果として、図８に示すように連続的に再生 PE を得ることができた。吐出量は８kg/h で、再生 PE のゲル分率は０％であった。

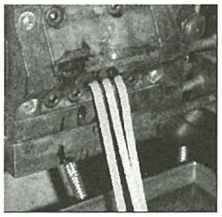

図8 連続超臨界アルコール処理装置から吐出される再生 PE ストランド
Fig 8. Appearance of recycled PE extruded from extruder with injection of supercritical alcohol

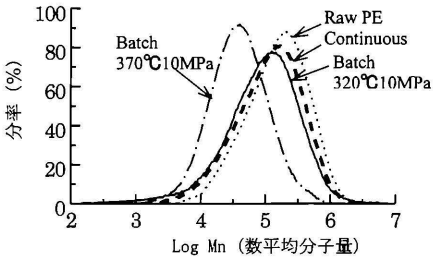

図9 分子量分布の比較
Fig 9. Comparison of molecular weight distribution

連続処理で得られた再生 PE の分子量分布をベースポリエチレン、及び320℃、370℃でバッチ処理した再生 PE と比較した。その結果を図９に示す。

この結果、320℃、10MPaで連続処理した再生 PE は同じ条件でバッチ処理した再生 PE やベース PE とほぼ同等の分子量を持っていることが分かった。

この再生 PE を銅線上に押し出して電線を作製した。その結果、図10に示すように外観は良好であった。また、表７に示すように、機械特性、電気特性も絶縁材料として問題の無いものであった。

すなわち、押出機を用いて超臨界アルコールによる処理を行えば、連続的にシラン架橋 PE をリサイクルできる可能性がある。これはポリマーなどの高粘度物質や固体状物質を多量に処理することが難しかった超臨界流体技術を様々な分野に応用するためのプロセスとしても期待できる。

今後は、このプロセスを完成させ、その経済性や環境負荷を明らかにするとともに、シラン架橋 PE のクローズドリサイクル技術の実用化を目指す。

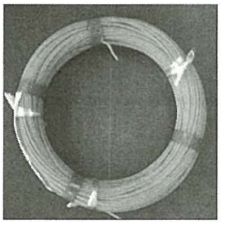

図10 再生 PE 電線
(導体断面積２㎟,絶縁体厚さ0.8㎜)の外観
Fig 10. Insulated wire made from PE recycled

表7 再生 PE 電線
(導体断面積２㎟,絶縁体厚さ0.8㎜)の特性
Table 7. Properties of recycled PE wire
(Cross section: 2 ㎟,Thickness of insulation:0.8㎜)

Items		Results
Mechanical Properties	Tb(MPa)	18.3
	Eb(%)	660
Electrical properties	AC1500V/ 1 min Break Down Strength	Good
	Volume Resistance (MΩ・km)	78,000

4．結　言

これまでマテリアルリサイクルが難しいと考えられていたケーブル絶縁材料であるシラン架橋 PE のマテリアルリサイクルを検討した。ここでは、最も理想的な用途と考えられるケーブル絶縁材料へのリサイクルを検討した。この結果、超臨界アルコールでシラン架橋 PE を処理したものは、架橋が選択的に切断されていることが分かった。このことは、ベース PE と同様の用途に利用可能であることを示している。

次に、再生 PE、および再生 PE から作製した架橋 PE の成形性と機械電気特性を評価した。この結果、再生 PE はケーブルの絶縁材料として利用可能であることが分かった。

さらに、超臨界アルコールによる処理を工業的に実現するためのプロセス技術に関して基礎検討を行った。この結果、押出機に超臨界アルコールを注入する方法を用いれば、シラン架橋 PE を連続的に超臨界アルコールで処理できることが分かった。

今後、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究として超臨界アルコール処理プロセスの実用性を確認し、実用化を目指す。

参　考　文　献

(1) 電気学会：電気工学ハンドブック第６版

(2) 電気学会技術報告　第674号(1998年４月)

(3) 電線総合技術センター：JECTEC NEWS, 39,2003.7

(4) T. Goto, T. Yamazaki, I. Okajima, T. Sugeta, T, Miyoshi, H, Shigenobu, K, Ohtake, T, Sako "Decomposition of Silane Cross-linked Polyethylene for Material Recycling by Using Supercritical Methanol", Kobunsi Ronbunsyu pp.70358122001.

(5) 斎藤正三郎：超臨界流体の科学と技術，三共ビジネス(1996)

(2005年3月8日受理)

山　崎　孝　則（会員）

1961年7月20日生まれ。1985年3月早稲田大学理工学部応用化学科卒業。同年4月日立電線株式会社入社。主として、電気絶縁材料の研究・開発に従事。2001年7月博士（工学）号を早稲田大学より取得。現在、日立電線株式会社開発統括部高分子材料研究部に勤務。電気学会、高分子学会、日本ゴム協会各会員。

後　藤　敏　晴（会員）

1972年10月9日生まれ。1997年3月北海道大学理学部生物科学科博士前期課程修了。同年4月日立電線株式会社入社。主として、プラスチックの成形加工技術の研究・開発に従事。現在、開発統括部高分子材料研究部に勤務。電気学会、高分子学会、プラスチック成形加工学会各会員。

（本論文は平成16年度電気材料技術優秀論文賞の受賞内容をまとめたものである）