

架橋ポリエチレンの熱可塑化リサイクル技術

Material Recycling Technology of Crosslinked Polyethylene

徳田 繁*
Shigeru Tokuda

堀川佐奈栄*
Sanae Horikawa

根岸邦夫*
Kunio Negishi

植杉賢司*2
Kenji Uesugi

蛭川 寛*3
Hiroshi Hirukawa

概要 架橋ポリエチレンは優れた電気特性と耐熱性を有していることから、電線・ケーブル被覆材を中心に幅広く使用されている材料である。しかし、架橋による三次元網目構造をとっているために再度溶融させて成形加工することができず、廃材として排出されたXLPEのほとんどが焼却（燃料）や埋立処分されているのが現状である。今回、XLPEに適切な熱とせん断を加えることで分子量を低下させ、再成形が可能なレベルにまで熱可塑化した再生材を得る技術を開発し、得られた再生材の物性と特性評価を行った。再生材に残存する架橋部分は1～40％程度、メルトフローレートは0.1～30 g/10 minの範囲であり、化学的な構造は元材料とほぼ同一であるため、通常の成形加工機によって各種用途へリサイクル利用が可能である。

1. はじめに

当社では幅広い環境保全活動の一環として、産業廃棄物の削減と廃棄物の再資源化“マテリアルリサイクル”に積極的に取り組んでおり、総合的なリサイクル技術とシステムにより循環型社会の実現を目指している。各種製品群の中で、電線・ケーブルはリサイクルのシステムが比較的確立されている分野であるが、導体中使用されている銅やアルミのリサイクル率が約99％と非常に高いのに対し、被覆材に関してはいまだリサイクル率が低いのが現状である。

被覆材の中でも、電力ケーブルのシースや通信ケーブルに広く使用されている塩化ビニルや、通信ケーブルに使用されているポリエチレンはかなりの割合でペレット化されて再利用されているものの、その他の被覆材、特に架橋ポリエチレンは一部が補助燃料としてサーマルリサイクルされているのを除くと大半が産業廃棄物として埋立処理されており、その量は年間約1万トン程度と推定されている。これは、架橋ポリエチレンの有効なマテリアルリサイクル技術が存在しないためであり、工業的に有効なリサイクル技術の開発が望まれていた。本研究では、電線・ケーブルの絶縁体として多く使用されている化学架橋（過酸化合物架橋）ポリエチレンと、シラン架橋ポリエチレンを対象とし、熱可塑化リサイクル技術による再生材の作成を試みるとともに、得られた再生材の諸特性及び分析を行った結果について報告する。

2. 架橋ポリエチレンのリサイクル

電線・ケーブル被覆材を中心に幅広く使用されている架橋ポリエチレンは、有機過酸化合物や電離性放射線、シラン化合物などによってポリエチレン分子鎖を架橋した材料である。巨大な三次元網目構造をとるため、融点以上に加熱しても形状を保持する耐熱性があり、優れた電気特性と相まって非常に有用な材料であるが、リサイクルの観点からすると通常の熱可塑性樹脂のような加熱による溶融成形ができなくなるという欠点を内包している。したがって、マテリアルリサイクルの面から見るとゴムや熱硬化性樹脂と同様に、同一用途への再利用が非常に困難な材料であると言える。

これまでに架橋ポリエチレンのリサイクル手法として、熱分解して油化やワックス化する技術や、微粉化して燃料や充填材的な用途に使用するリサイクル技術などが開発されてきている¹⁾。最近では超臨界流体を利用したリサイクル技術の開発が盛んに進められており、架橋構造を選択的に分解したり熱可塑化することで高品位な再生品が得られることが報告されているが²⁾³⁾、設備コストや連続処理といった課題が残っているようである。また、架橋ポリエチレン廃材に熱可塑性樹脂を配合して混練装置で溶融混練し、熱可塑性の再生材を得る技術なども報告されている⁴⁾⁵⁾。

今回報告する熱可塑化リサイクル技術は、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）の「産業技術実用化開発費助成事業」の補助を受けて実施したものであり、架橋ポリエチレンに適切な熱とせん断を与えることで架橋構造を破壊し、低分子量化することで熱可塑性となった再生材を得る技術である。再生材は通常の熱可塑性樹脂と同様に溶融成形加工ができるため、単独でマテリアルリサイクル利用が可能であるという特徴を有している。

* 環境・エネルギー研究所

*2 研究開発本部

*3 材工株式会社

3. 熱可塑性リサイクル工程

架橋ポリエチレンの架橋構造を破壊し、低分子量化することで熱可塑性した再生材を得る工程を熱可塑性処理と称している。熱可塑性の模式図を図1に示す。

得られる再生材は、架橋ポリエチレンの三次元網目構造を有していないため、架橋前のポリエチレンと同様に融点以上に加熱することで熔融する熱可塑性の材料に変化している。

電線・ケーブル被覆廃材などの架橋ポリエチレンを原材料として再生材を得る熱可塑性リサイクル工程を図2に示す。架橋ポリエチレン廃材は、電線・ケーブルを皮剥加工やナゲット処理した状態で排出される。必要に応じて、分離・分別処理や異物除去・洗浄処理をした後、装置に供給可能な大きさに粉碎加工する。粉碎した架橋ポリエチレン材料を材料供給装置に投入し、所定量を計量しながら連続的に熱可塑性処理装置に供給する。熱可塑性処理装置本体では装置構成や処理条件を適切に設定することにより、架橋ポリエチレンを低分子量化することができる。装置本体から排出される熱可塑性した再生材は冷却後に造粒し、架橋ポリエチレン再生材ペレットが得られる。

4. 実験

4.1 原材料

実際に使用された電線・ケーブルから回収した架橋ポリエチレン廃材を使用するのが望ましいのであるが、使用環境の違いによる履歴を個々に把握することが困難なため、電線・ケーブル

ルに使用されているものと同等の架橋ポリエチレンを作成し、原材料として使用した。

XLPE-a (過酸化物質架橋ポリエチレン)

低密度ポリエチレンを有機過酸化物質で架橋して作成
架橋度(ゲル分率)約80%

XLPE-b (シラン架橋ポリエチレン)

直鎖状低密度ポリエチレンをシラン架橋して作成
架橋度(ゲル分率)約60%

4.2 前処理、熱可塑性

架橋ポリエチレン原材料を一軸回転刃式の粉碎機で粉碎加工し、約5～10 mm角程度に粉碎した。粉碎前後の架橋ポリエチレン材料を写真1に示す。なお、水洗などの洗浄工程や分級、異物除去などは実施していない。

粉碎後の架橋ポリエチレン材料を熱可塑性処理装置に供給し、処理条件の異なる2～3 mmφ×3 mm程度の再生材ペレットをおのおの数種類作製した。

4.3 再生材の特性評価

4.3.1 試料

2種類のXLPE材料を熱可塑性した再生材(XLPE-a再生材, XLPE-b再生材)、及び比較対照として低密度ポリエチレン(以下LDPE: 密度0.92 g/cm³, メルトフローレート1.0 g/10 min)を使用した。

4.3.2 外観

目視により、表面状態や着色、透明性等を観察した。

4.3.3 メルトフローレート(MFR)

JIS K7210に準拠し、試験温度190℃, 試験荷重21.18 Nで測定した。

4.3.4 架橋度(ゲル分率)

サンプル約0.1 g (w_1) をあらかじめ質量を測定した400メッシュのステンレス金網 (w_2) で包み、キシレン100 ml 中で120℃24時間抽出する。その後ステンレス金網を取り出し、80℃16時間真空乾燥して質量 (w_3) を測定し、以下の計算式で架橋度を算出した。

$$\text{ゲル分率}(\%) = \{(w_3 - w_2) / w_1\} \times 100$$

4.3.5 融点

示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度10℃/minで融点及び融解熱量を測定し、吸熱ピークのピークトップ温度を融点とした。

熱可塑性の模式図

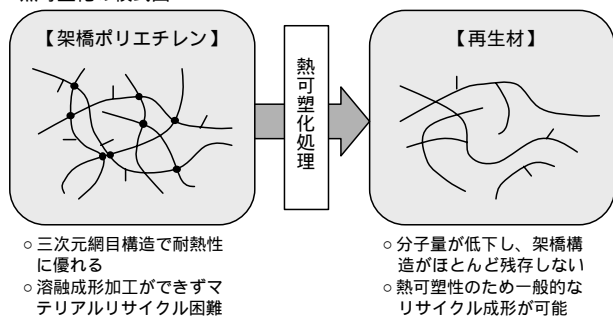


図1 架橋ポリエチレン熱可塑性の模式図
Outline of crosslinked-polyethylene thermoplasticizing

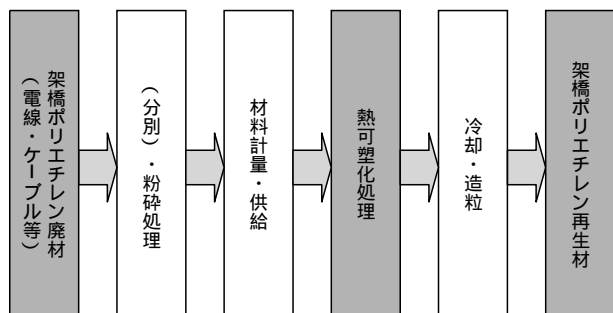


図2 熱可塑性リサイクル工程
Material recycling process for XLPE wastes from electric wires and cables



写真1 架橋ポリエチレン及び粉碎品
XLPE and granulated chips

4.4 成形加工性評価

4.4.1 プレス成形

再生材をオープンロールで混練した後、熱プレスにより1 mm厚のシートを作成し、流動性やシート表面状態を確認した。

4.4.2 押出成形

40 mmφ単軸押出機を使用し、シリンダー温度160℃、ダイス温度180℃でシート押出を行った。押出シートは冷却ロールで引き取り、厚さ約2.0 mmのシートを得た。

4.5 分析

4.5.1 試料

代表的な再生材及び比較用LDPEを使用した。

4.5.2 赤外吸収スペクトル

FT-IRを使用し、熱プレスフィルム法で作成した試料の赤外吸収スペクトルを測定した。

4.5.3 分子量分布

ゲル浸透クロマトグラフ法（GPC）により、試料の分子量分布を測定した。溶媒はオルトジクロロベンゼン、カラムはShodex GPC AD-806MS、測定温度140℃で検出器は赤外分光光度計を使用した。分子量計算は標準PSを用いたユニバーサルキャリブレーションで行った。

4.5.4 短鎖分岐構造

¹³C-NMRスペクトルを測定して短鎖分岐構造を解析した。粉碎した試料をアセトンによるソックスレー抽出の後、*o*-ジクロロベンゼンと重水素化ベンゼンの混合溶媒中に120℃に加熱して溶解させてスペクトルを測定した。

5. 実験結果と考察

5.1 特性評価結果

再生材ペレット（XLPE-a再生材）を写真2に、評価結果を表1に示す。

再生材ペレットは薄褐色～薄灰色であり、いずれの再生材も比較用LDPEより着色しており、透明性もやや低下している。表面性は、XLPE-a再生材が滑らかであるのに対し、XLPE-b再生材は若干荒れた状態となっていた。

各種条件で製造した再生材のMFRは0.1～40 g/minと幅広い。また、架橋度を示すゲル分率では、XLPE-a再生材の大半が1%前後にまで低下し、ほとんどゲル分が残っていない状態にまで低分子量化されているのに対し、XLPE-b再生材は約30%程度のゲル分が残っている。ただし、XLPE-b再生材の未溶融ゲル分は1 mm以下の微粒状態が大半であり、試料形状を保つようなゲル分の状態ではなかった。XLPE-b再生材もMFR測定で十分な流動性を示していることから、マクロ的な架橋構造の大部分が破壊されているものの、完全に低分子量化するには至っていない状態であると思われる。

DSCチャートを図3に示す。融点測定の結果からは、いずれの再生材も明確な融点を示し、吸収熱量も通常の低密度ポリエチレンと大差がないことが確認できた。

5.2 成形加工性

プレス成形、押出成形ともに再生材は比較用LDPEと全く同等の成形加工が可能であった。押出成形ではMFRの違いにより流動性に若干の違いが見られたが、押出トルク等の上昇や変

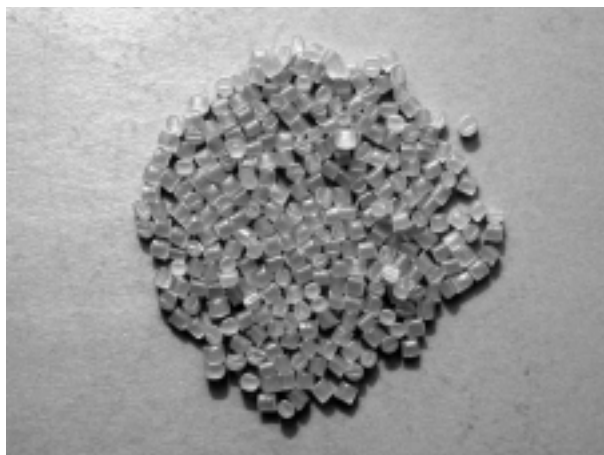


写真2 再生材ペレット
Recycled material pellets

表1 再生材の特性
Typical properties of recycled materials

	XLPE-a 再生材	XLPE-b 再生材	比較用 LDPE
外観 表面性 着色	良好 薄褐色	やや荒れ 薄灰色	良好 ナチュラル
MFR (g/10 min)	0.1 ~ 30	0.1 ~ 30	1.0
ゲル分率 (%)	< 1 ~ 10	20 ~ 40	0
融点 (°C)	108	114	112
融解熱量 (mJ/mg)	121	103	126

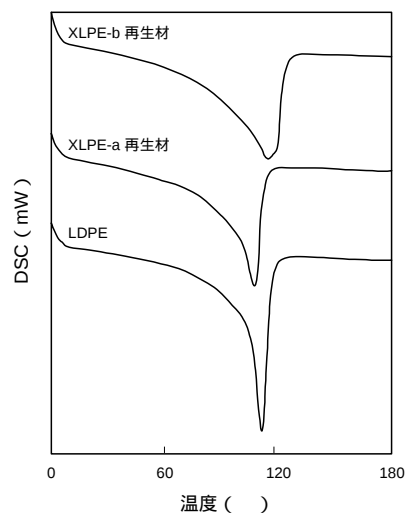


図3 再生材のDSCチャート
DSC results of recycled materials

動も無く、成形シートの表面性はいずれも良好であった。この結果より、再生材は十分な成形加工性を有していることが確認できた。

5.3 分析結果

再生材と比較用LDPEの赤外吸収スペクトルを図4に示す。XLPE-a再生材は比較用LDPEとほぼ同一であるが、XLPE-b再生材はシラン架橋に起因する吸収が現れている。これらは、架橋ポリエチレン原材料の吸収スペクトルともほぼ同一であり、

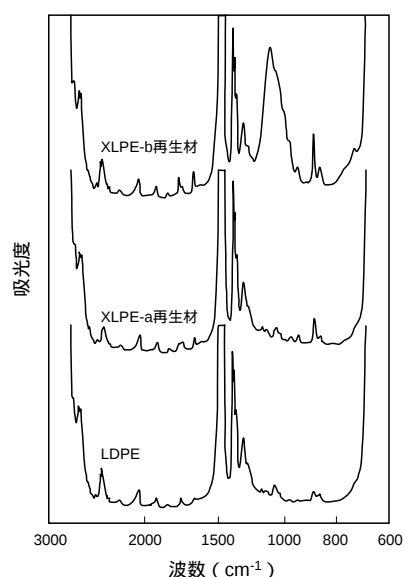


図4 再生材のFT-IRチャート
FT-IR spectra of recycled materials

熱可塑性工程による低分子量化以外には化学的な変化はほとんど無いことがわかった。若干異なる点としては、再生材はビニル基やビニリデン基由来の 900 cm^{-1} 前後の吸収が若干増加しており、熱可塑性工程によって $\text{C}=\text{C}$ 二重結合がやや増加していると考えられる。

代表的な再生材の分子量分布の測定結果を表2及び図5に示す。比較用LDPEが3万程度の重量平均分子量であるのに対し、XLPE-a再生材は10万程度の重量平均分子量となっているが、ピークトップの分子量は再生材のほうが逆に低くなっている。これは、再生材では分子量10万以上の領域の成分が比較的多く残存していることに起因するものである。

一方、XLPE-a再生材とXLPE-b再生材では分子量分布状態に大きな違いがある。XLPE-a再生材が比較的にブロードな分布を取るのに対して、XLPE-b再生材は低分子両側で比較的にシャープな分布となっている。ほぼ同一のMFRを有する再生材でもこの分布の違いが現れており、架橋方法の違いによって熱可塑性処理時の低分子量化に違いが現れていることがわかる。ただし、XLPE-b再生材に関しては約30%程度残留しているゲル分の分子量が測定結果に含まれていない点に注意が必要である。

^{13}C -NMRで短鎖分岐構造を分析した結果、比較用LDPEとXLPE-a再生材はほとんど同一の短鎖分岐構造をとっているのに対し、XLPE-b再生材は相対的にエチル分岐が多い構造になった。これは主に架橋前のポリエチレン材料に起因するものであり、熱可塑性処理によって短鎖分岐構造はほとんど変化していないことが確認できた。また再生材から微小ではあるが $\text{C}=\text{C}$ 二重結合のピークが検出されており、赤外吸収スペクトルと整合性の取れた結果となっている。

5.4 熱可塑性工程とそのメカニズム

各種評価と分析の結果から、架橋ポリエチレンを熱可塑性処理した再生材は、若干の微小架橋部分や比較的高分子量の成分が残留している点や、低分子量化反応に伴って生成した二重結合、及びこれに起因すると思われる着色などがバージンのポリエチレンと異なる点であるが、化学的な見地からポリエチレン

表2 再生材の分子量分布
Molecular weight distribution of recycled materials

	XLPE-a 再生材	XLPE-b 再生材	比較用 LDPE
数平均分子量 (M_n)	1.34×10^4	6.72×10^3	1.05×10^4
重量平均分子量 (M_w)	1.1×10^5	2.26×10^4	3.37×10^4
多分散度 (M_n/M_w)	8.19	3.36	3.21
ピークトップ分子量	24900	10900	29400

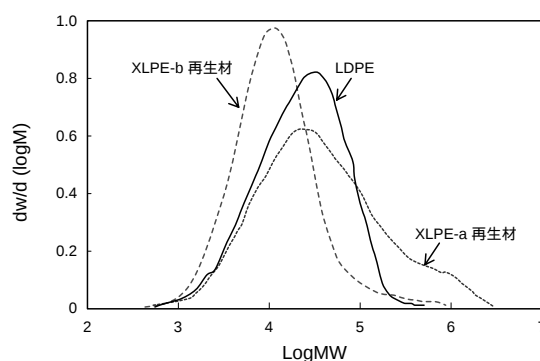


図5 再生材の分子量分布カーブ
Molecular weight distribution of recycled materials

であると言える。

本技術では、各種の装置構成や条件を最適化することで架橋ポリエチレンの低分子量化のレベルを架橋前のポリエチレンに近いレベルに制御する点に特徴がある。熱可塑性処理において、装置内部では架橋ポリエチレン原材料が適切な加熱とせん断を受けて分子量が低下する反応が進行しており、その反応機構は一般的なポリエチレンの熱分解によるランダム分解に近いと推定される。

また、有機過酸化物で架橋した架橋ポリエチレンからは、外観が良好で残留ゲル分の少ない良好な再生材が得られたのに対し、シラン架橋した架橋ポリエチレンを原材料とした場合は、再生材の表面が若干荒れるとともに、比較的にMFRが高い場合でも架橋分が残存していることが明らかになった。これは、シラン架橋ポリエチレンが低分子量化する際に架橋点のシロキサン結合が切断されず、ポリエチレン主鎖が優先的に切断しているためと考えられる。

5.5 マテリアルリサイクルへの適応性

架橋ポリエチレンを熱可塑性処理することで、ポリエチレンとほぼ同等の成形加工性と分子構造を有する再生材を得ることができた。この処理は原材料の前処理・粉碎工程を除くと基本的に単一工程の連続処理であり、収率もほぼ100%に近い。設備の規模にもよるが、装置一台で数トン/日の再生材が製造できる可能性があり、生産性は比較的高いと思われる。

今回は、未使用の架橋ポリエチレンを使用した検討結果であるが、再生材はそのまま単独で成形加工することができるため広範囲な用途へマテリアルリサイクルすることができ、電線・ケーブル被覆材としても再利用できる可能性がある。

ただし、実際の使用済み電線・ケーブルから回収された架橋ポリエチレン廃材をリサイクル利用する場合は、使用環境によ

る材料劣化や汚れ物質の付着，解体処理時における架橋ポリエチレン以外の材料混入などを考慮する必要がある。電線・ケーブル被覆材は，外観や機械特性，電気特性，耐久性などに高い性能を要求されるため，クローズドループのマテリアルリサイクルを実施するには，回収システムや再利用技術も含めた検討が更に必要と思われる。

6. おわりに

今回開発した熱可塑化リサイクル技術により，架橋ポリエチレンを単独で十分再利用可能なレベルにまで低分子量化した再生材を得られることが確認でき，以下の知見が得られた。

- (1) 過酸化物質架橋ポリエチレン，シラン架橋ポリエチレンともに熱可塑化処理が可能であり，再生材のゲル分率は1～30％程度，MFRは0.1～30 g/10 minの範囲である。過酸化物質架橋ポリエチレンのほうがシラン架橋ポリエチレンよりも再生材の外観が良く，残存ゲル分が少ない。
- (2) 再生材は単独でプレス成形，押出成形が可能である。
- (3) 再生材の化学的構造はポリエチレンとほぼ同一であり，二重結合成分が若干増加する。分子量は10万以上の高分子量成分も残存している。

これらの結果から，熱可塑化リサイクル技術により架橋ポリエチレンをマテリアルリサイクルできる可能性が確認できた。本技術は生産性やコストの面からも実現可能性の高い手法であり，従来は燃料や産業廃棄物として処理されていた架橋ポリエチレン廃材を再利用することにより，環境負荷を低減できる有効な手法の一つと考えている。

参考文献

- 1) 植松忠之，荻原壽夫:電力ケーブルのリサイクル革命（後編），新電気，Jun.（2000），27.
- 2) 古村清司他:架橋ポリエチレンのリサイクル技術の開発 - 超臨界水応用技術の検討 - ，平成13年電気学会全国大会，（2001），630.
- 3) 後藤敏晴他:超臨界アルコールによる架橋ポリエチレンのリサイクル，高分子論文集，Vol.58，No.12（2001），703.
- 4) 中喜代巳他:架橋ポリエチレンの架橋切断技術 - 架橋ポリエチレンの熱可塑化 - ，マテリアルライフ学会研究発表会，Vol.11th（2000），76.
- 5) 井上一樹他:架橋ポリエチレンの熱可塑化によるマテリアルリサイクル，工業材料，Vol.48，No.3（2000），25.