

## 酸素酸化による架橋ポリエチレンの熱可塑性

Plasticity recovery of cross-linked polyethylene by oxidation with oxygen in supercritical CO<sub>2</sub>

○正 葭田 真昭 (宇都宮大学) 小林 亮介 (宇都宮大学) 後藤 敏晴 (日立電線)  
Masaaki Yoshida and Ryosuke Kobayashi, Utsunomiya University; Toshiharu Goto, Hitachi Cable Ltd.

Plasticity recovery of peroxide cross-linked polyethylene(XLPE) was investigated by means of oxidation method with molecular oxygen. IR absorption of the product was observed at 1710 cm<sup>-1</sup>, which shows that the terminal bond of the oxidized is attached carboxyl group. Selective oxidation was conducted with molecular oxygen and carbon dioxide at 120°C, 9 MPa for 1 h, after absorption of aldehyde such as butylaldehyde. The gel fraction of the product turned to 9% and their average molecular weight by GPC showed that higher part of molecular weight of the base polyethylene remained.

*Key Words:* cross linked polyethylene, plasticity recovering, supercritical CO<sub>2</sub>, selective oxidation

## 1. はじめに

電力ケーブルは、経年使用後に銅を再利用するために回収されている。その被覆材である絶縁材料は、絶縁性と加工性が良好なために低密度ポリエチレンが用いられている。この低密度ポリエチレンは送電時の発熱で融けて変形しないように化学的な架橋処理がされており、そのために加熱溶解してマテリアルリサイクルすることが難しい。その結果、使用後ほとんどが燃料化、埋め立て処理されている。これらのポリオレフィン石油と同等の資源価値があり、資源の次世代への継承という意義から、これらの有効なりサイクル技術を開発することは急務である。

我々は、臨界温度 31°C、臨界圧力 7.3 MPa と比較的扱いやすい超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を媒体とし、その高浸透性、高拡散性、溶解性などの機能を利用し、二酸化窒素や過酸化水素水を用いた酸化反応を過酸化架橋ポリエチレン(XLPE)に対して行って選択的に架橋部を酸化し熱可塑性できることを見出した。しかし、二酸化窒素は硝酸製造ラインから容易に得られるものの、一般にはほとんど流通しておらず入手に難がある。また腐食性を持つ。本研究では、より入手性が良好で腐食性が低い分子状酸素により反応を検討した。その結果、XLPE の架橋部を選択的に酸化開裂することで熱可塑性の回復ができ、XLPE の実用的なりサイクルの可能性を見出した。

## 2. 分子状酸素酸化

反応は 50ml のステンレス製オートクレーブ(加圧容器)に板状の XLPE 試料(0.5 g, 4×6×1 mm, ゲル分率 82%)を加え、酸素ボンベから酸素を加え 1 時間加熱した。生成物は還流キシレンに 24 時間浸漬し不溶分をゲル分率(%)として測定した。

酸素量と反応温度を検討したところ、XLPE を 0.5 g に対して分子状酸素を 6.0 g 加え約 9 MPa で 1 時間反応すると 150°C まではほとんど酸化が進行しなかった。反応温度を

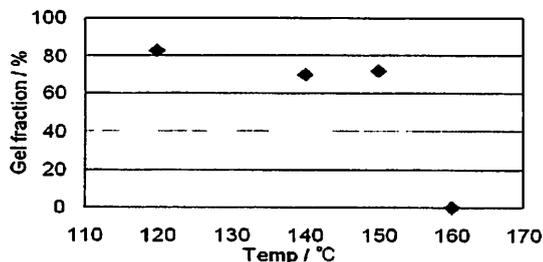
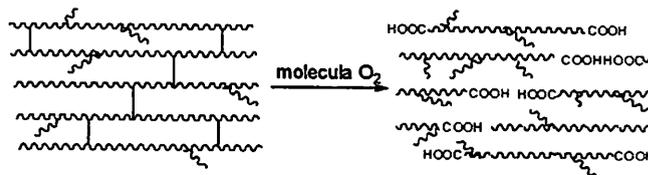


Fig. 1. Oxidation of XLPE with molecular O<sub>2</sub>.



Scheme 1. Plasticity recovery of XLPE by oxidation with O<sub>2</sub>.

160°Cにするとゲル分率が 0%に低下した(Fig.1)。

得られたものは白色の固体でその IR は 1710 cm<sup>-1</sup> に吸収があり、切断末端はカルボキシル基となっていることが示唆された(Scheme 1)。ポリエチレンに対して分子状酸素を高温で処理すると触媒を加えることなく酸化反応が進行することがわかった。しかし、得られたものを引っ張ると脆く分子量は低化しており、選択的な酸化反応にならなかった。高温での酸素酸化はラジカル酸素によるものと考えられるが、ラジカル反応は主鎖の 2 級炭素より架橋部の 3 級、4 級炭素の方が選択的に反応しやすいはずである。選択性が低かったのは酸素が過剰に導入されていたことによることと見え、酸素を希釈して用いることを検討した。

## 3. 希釈酸素による酸化

酸素のみによる酸化反応をより選択的に行う目的で窒素又は二酸化炭素で希釈して検討した。

## 3.1 空気による酸化(窒素による希釈)

反応は上記と同様に XLPE 試料(0.5 g)が入ったオートクレーブに乾燥空気をボンベから圧入し加熱反応した。空気量と反応温度を検討したところ、空気を 6.0 g 加え約 10 MPa で 1 時間の反応では、170°C まではほとんど反応しなかったが 180°C では褐色で粘稠な液体となり、小分子まで酸化が進行したことが示唆された。空気量を 10.7 g にすると 170°C でもゲル分率は 6%まで低下したが、反応圧力は 18 MPa になり、また白色固体の生成物は引っ張ると脆く分子量はかなり低化していた。

## 3.2 酸素/二酸化炭素による酸化

反応は上記と同様に XLPE を 0.5 g に対して分子状酸素 2 または 3 g 加え、室温で液化二酸化炭素を送液ポンプで所定量加え反応圧力を検討したところ、Fig.2 のように 160°C、1 時間の反応では、反応圧力が高くなるに従いゲル分率は低下した。二酸化炭素で圧力を調整することにより反応が制御できることがわかった。しかし、酸素量が 3 g のときには 10 MPa 以上でゲル分率がかなり低下したが、いずれの圧力の場合の生成物も引っ張ると脆くちぎれ、分

分子量低下が示唆された。酸素量を減量すると反応温度を上げなければゲル分率は低下せず、高温の条件になるほど生成物は変色し分子量低下が著しくなることから、架橋部を選択的に酸化するには 160°C 以下での処理が必要と思われた。

#### 4. アルデヒド共存化の酸素酸化

一般的に分子状酸素はラジカル酸素を効率よく発生させるために高温を必要とするが、低温での酸素酸化反応には、金属触媒の共存化で行われる。Leitner らは超臨界二酸化炭素中でシクロオクタンを酸素酸化する際に、金属触媒を添加しなくてもアセトアルデヒドを添加すると圧力容器のステンレスが触媒となって、アセトアルデヒドから過酸化アシルラジカルを生じて酸化反応が促進されることを報告している<sup>1)</sup>。小分子と異なり高分子化合物は分子運動が制限されるため結合にひずみが存在することから、小分子に比べて反応効率の向上が見込まれる。そこで、架橋ポリエチレンの酸化の際にアルデヒドの添加を試みた。

反応は上記と同様 50mL の反応容器に XLPE を 0.5 g とブチルアルデヒドを 0.24 g 加え、更に室温で二酸化炭素を 5.0 g 加えた。10mL の圧力容器に酸素を 0.2 g はかりとり、これに反応容器と CO<sub>2</sub> 送液ポンプを接続し、酸素を二酸化炭素 13.6 g で希釈したうえで反応容器に導入し 1 時間加熱攪拌した(Scheme 2)。

反応温度を検討すると、140°C 以下の反応温度で上と同様な酸化反応が起こることがわかった(Fig. 3)。アセトアルデヒド以外にベンズアルデヒドや t-ブチルアルコールも添加効果が認められ、中でもブチルアルデヒドやイソブチルアルデヒドが特に有効で、120°C でもゲル分率を 10% 程度に下げることができた。また、生成物は以前より平均分子量は低下せず  $M_n=6.4 \times 10^3$  程度で、反応温度の低下が酸化反応の選択性に寄与することが明らかとなった。

反応容器はそのまま反応処理スケールをこれまでの 4 倍にして、XLPE を 2.0 g 用いて反応温度やブチルアルデヒド量の検討を行ったところ、均一性に欠ける生成物となった。ブチルアルデヒドの XLPE への収着段階の不均一性が原因と考え、室温 30 分間の収着過程後に分子状酸素(1.0 g)と二酸化炭素を加えて 120°C に加熱し 9 MPa で 1 時間反応した(Fig. 4)。その結果、ブチルアルデヒド量に依存してゲル分率が徐々に低下し、反応を自在にコントロール可能であることが明らかとなった。

ブチルアルデヒドを 0.6 g 使用したときにはゲル分率が 9% となり、生成物の平均分子量を測定したところ  $M_n=1.8 \times 10^4$  で  $M_w/M_n=14.4$  と大きく、ベースポリマー ( $M_n=4.3 \times 10^4$ ) と同等の高分子量体を最も多く残していることがわかった。このことから、アルデヒドを用いない酸素酸化反応に比べ架橋部をより選択的に酸化し、XLPE の熱可塑性を回復することができた。

シラン架橋ポリエチレンに対しても、超臨界二酸化炭素中、分子状酸素とブチルアルデヒドを用いて同様な条件で処理したところ、同様に熱可塑性化することができた。

1) N. Theyssen, Z. Hou, W. Leitner, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3401 (2006).

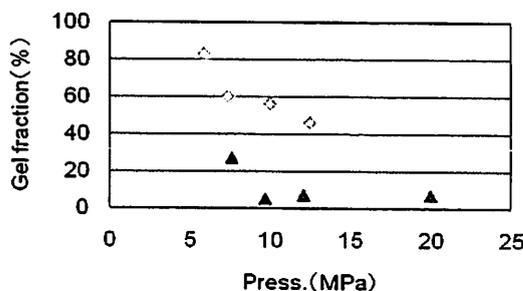
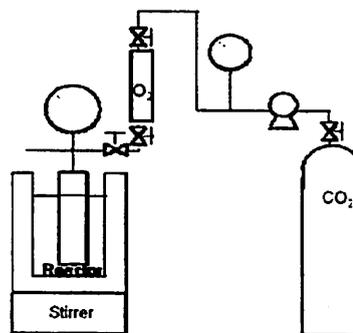


Fig. 2. Oxidation of XLPE(0.5 g, GF82%) with O<sub>2</sub>( 2 g; ▲ 3 g) and carbon dioxide at 160°C for 1h.



Scheme 2. Apparatus of XLPE oxidation with O<sub>2</sub> and aldehyde in scCO<sub>2</sub>.

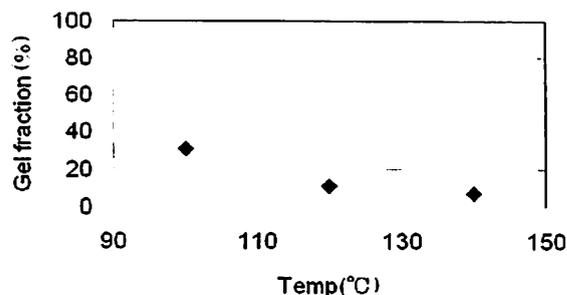


Fig. 3. Oxidation of XLPE(0.5 g, GF82%) with O<sub>2</sub>(0.2 g) and butylaldehyde(0.24 g) in scCO<sub>2</sub> 9.5 MPa, 1 h.

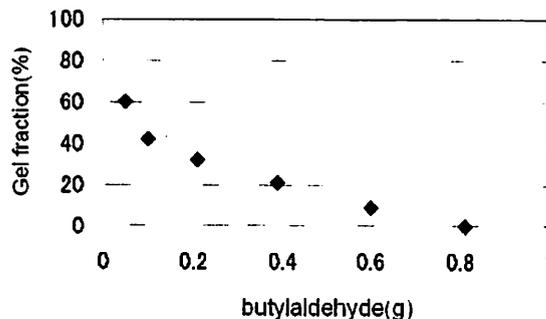


Fig. 4. Oxidation of XLPE(2.0 g, GF82%) with O<sub>2</sub>(1.0 g) and butylaldehyde in scCO<sub>2</sub> 9.5 MPa, 1 h.