

## 【グループ・テーマ1 シーケンシャル・ユース・プロセス技術の開発】

サブテーマ名：1-2 超臨界流体加工による高分子固体のシーケンシャル・ユース  
 小テーマ名：1-2-2 超臨界流体による架橋ポリエチレン・PTFEのゲル化・分解による再生

## サブテマリーダー(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 教授 大嶋 正裕

## 研究従事者(所属、役職、氏名)

京都大学大学院工学研究科 助手 瀧 健太郎

スターライト工業(株)トライボシステム研究所 堀内 徹

## 研究の概要、新規性及び目標

## ①研究の概要

付加価値の高い特定ポリマーのリサイクルを促進するための技術を開発する。

- 1) シラン架橋ポリエチレンに超臨界CO<sub>2</sub>とアルコールを拡散させ、シロキ酸結合部をアルコールのOHで分解し、架橋結合を切り、利用可能なポリエチレンとして再生する。もっとも適切なアルコール種および操作条件の選択を行い、可能な限り低温・低圧で分解反応を促進する技術を確認することを旨とする。
- 2) バージン材に混ぜ込むという従来型のリサイクル手法が適用できずに産業廃棄物として捨てられていた四フッ化エチレン樹脂に対して、再生可能技術を確認する。

## ②研究の独自性・新規性

シラン架橋ポリエチレン再生利用技術として、日立電線が超臨界メタノール320℃、20MPaで処理する技術を発表している。このプロジェクトでは、その技術をさらに進め、安全性を追求し、アルコール種をエタノール・プロパノールにし、より安全な再生プロセス技術を目指す。

また、PTFEリサイクル技術に関しては、従来、ほぼ完全に再利用をあきらめていたポリマーであり、当該技術を確認できれば、大きな廃棄物削減効果が見込まれ、事業化の可能性も高い。

## ③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)

## フェーズⅠ 基礎研究

シラン架橋ポリエチレンの超臨界CO<sub>2</sub>とアルコールによる再生処理の研究は、ゲル化のメカニズムとポリマー中へのアルコール含浸メカニズムを明確にし、適切なアルコールと操作温度を探索する。

PTFEの再生の研究では、PTFEを粉砕・微細粒子化し、その粒子にCO<sub>2</sub>を溶解させ、発泡により粒子表面をフィブリル化させることにより、粒子間の融着性を向上させ、バージンと混合し再利用した場合の力学的強度の低下を防ぐという基本的アイデアの有効性の検討を行う。

## フェーズⅡ 応用・試作研究

両テーマにおいて、できる限り低圧・低温で処理可能なプロセス技術に改良していく。

## フェーズⅢ 産業の創出・技術移転

生産現場での実証、部材の製品の最終開発ならびに市場開発を行う。PTFEについては、共同研究参加機関のスターライト工業において、事業化の検討を行う。

## 研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)

シラン架橋ポリエチレンの超臨界CO<sub>2</sub>とアルコールによる再生処理の研究では、アルコールとして安全なプロパノールを選択し、各種温度圧力条件で架橋ポリエチレンを処理したのち、重量変化とゲル分率を測定した。再生後の加工性に変化があることが認められている。さらなる高温での検討および含浸と熱処理の2段階処理法の検討が必要である。

PTFEの再利用は、マイクロ粒子化し、さらに少量のフィブリル化しやすいグレードのPTFEと共に、バージン材に混ぜることにより、バージン材のみの成形品と遜色のないものができることが確認され、実用化に向けての最終課題に取り進んでいる。

## 主な成果

具体的な成果内容：

プロパノールとCO<sub>2</sub>の相図を利用して、15-20MPa、160~280℃で、架橋ポリエチレンを処理し、処理品の成形特性が改善できた。

焼結PTFEを粉砕・微細粒子化し、フィブリル化しやすいグレードのPTFEを少量加えて、バージン材と

混練することにより、超臨界CO<sub>2</sub>を使わずとも、機械的強度を損なわず、再生利用できることが明らかとなり、特許出願した。

特許件数：1

論文数：0

口頭発表件数：0

### 研究成果に関する評価

#### 1 国内外における水準との対比

本プロジェクトの推進者は、超臨界CO<sub>2</sub>とポリマー系の研究を世界に先駆けて行い世界屈指の成果を上げてきている。架橋ポリエチレンのCO<sub>2</sub>とアルコールの混合系による処理も世界に先駆けて行い、本プロジェクト開始前に特許を共願するなど、先駆的で、他に類のない独自の超臨界CO<sub>2</sub>を利用したプラスチックのリサイクル技術である。

また、四フッ化エチレン(PTFE)のリサイクルの研究は、廃プラスチックPTFEを粉末化し、添加剤にする程度のリサイクル利用が、日本で数社、あとアメリカ・イタリア・ドイツ・オランダで行なわれている。しかし、フィブリル化しやすいバージン樹脂に単純に戻すことができないため、まだ、かなりの割合でPTFEが廃棄されているのが現状である。従って、本研究の目的が達成できれば、これも他に類のない独自のフッ素樹脂再生利用の研究となる。

#### 2 実用化に向けた波及効果

シラン架橋ポリエチレンの超臨界アルコールによる分解は、先にも述べたように日立電線が世界中で唯一であり、先行している。CO<sub>2</sub>を使って、より安全にできれば、実用化や普及効果に大きく進める一歩となる。

四フッ化エチレン(PTFE)のリサイクルの研究に関しては、廃PTFEの微粒子化がどこまでできるか等の細部の検討や粉末サイズとリサイクルプロダクトの物性の検討を行い、バージンに混ぜうる最適な廃PTFEの量を求めた。さらに現実に製造されているフィルター入廃PTFEを、様々な手法でリサイクルした際の再生品の物性を検証した。

### 残された課題と対応方針について

四フッ化エチレン(PTFE)のリサイクルの研究に関しては、スターライト工業が中心に研究がほぼ完了し、商品化できる段階にある。ユーザーへの環境配慮製品という説明とコストとの整合性に理解が得られるかどうかである。

	J S T負担分(千円)							地域負担分(千円)							合 計
	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	H14年	H15年	H16年	H17年	H18年	H19年	小計	
人件費	175	603	494	731	676	606	3,284	660	5,840	47,300	7,060	19,100	11,400	91,360	94,645
設備費	11,072	9,434	0	317	0	6	20,830	0	0	0	0	0	0	0	20,830
その他研究費*	282	2,295	2,757	3,777	1,652	39	10,802	640	1,280	1,155	23,600	1,300	1,050	29,025	39,827
旅費	5	65	58	114	81	84	407	25	246	240	40	154	2	707	1,114
その他	19	343	544	1,610	1,667	1,399	5,582	50	0	90	70	860	30	1,100	6,682
小計	11,553	12,740	3,853	6,549	4,076	2,134	40,906	1,375	7,366	48,785	30,770	21,414	12,482	122,192	163,098

### 代表的な設備名と仕様 [既存(事業開始前)の設備含む]

J S T負担による設備：超臨界二酸化炭素反応・発泡システム、磁気浮遊式天秤、  
超臨界表面改質反応システム一式、

地域負担による設備：

※複数の研究課題に共通した経費については按分する