

P-13 超臨界アルコールによるシラン架橋ポリエチレンのケミカル+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
(静岡大) 佐古 猛

超臨界アルコールを用いて、シラン架橋ポリエチレンのポリエチレン主鎖は分解せずに架橋点であるシロキサン結合のみを選択的に切断することで、熱可塑化させるための検討を行った。その結果、2級アルコールよりも1級アルコールの方が架橋点切断には適していること、その中でもメタノールが最も効果があること、この時 300~340°C、10MPa の超臨界メタノールで処理することでシラン架橋ポリエチレンは非架橋の熱可塑性ポリエチレンとして回収できることが示された。

1. はじめに

電力ケーブルの絶縁材料として使用されているシラン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出来ないことからマテリアルリサイクルはほとんど行われていない。現在は廃棄量の半分近くは固形燃料としてサーマルリサイクルされているが、残りは埋立て処理されている。最近の環境保全や資源・エネルギー使用量の削減の観点から、私たちは超臨界流体を用いてシラン架橋ポリエチレンを熱可塑化することによりマテリアルリサイクルする技術の研究開発を行ってきた。その結果、超臨界水では架橋点のみならずポリエチレン主鎖まで分解してしまうこと、一方超臨界メタノールを用いると主鎖は分解せずに架橋点のみを切断できることを見出した¹⁾。

本研究では、超臨界アルコールを用いたシラン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技術の開発を目的とし、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、架橋前の加熱成形が可能な熱可塑性ポリエチレンに戻すための温度、圧力、反応時間、アルコールの種類の影響などについて検討した。本技術が確立すると、架橋ポリエチレン⇄熱可塑性ポリエチレンのケミカル+マテリアルリサイクルとして、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 (約 3mm 角、ゲル分率約 70%)、分解用溶媒には特級メタノール、n-プロパノール、iso-プロパノールを使用した。

実験装置はバッチ式で内容積 20cm³のステンレス製反応管を使用した。実験方法として、まず始めに反応管に所定量のシラン架橋ポリエチレンとアルコールを仕込み、管内の空気をアルゴンガスで置換した後に密閉し、あらかじめ反応温度に加熱しておいたサンドバスに浸けた。この時刻を反応開始時刻とした。一定時間経過後、反応管をサンドバスから取り出して水に浸けて急冷し、反応を止めた。冷却後、反応管内の生成物を回収し、固形物は真空乾燥後に物性を測定した。固形物のゲル分率測定はJIS C3005 に従って行い、分子量分布の測定には高温GPC (溶離液: ODCB) を使用した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に種々の超臨界アルコールにより処理したシラン架橋ポリエチレンのゲル分率の温度依存

を示す。ここでゲル分率はシラン架橋ポリエチレン中の架橋の度合いを示す指標であり、その値が零になった時、架橋点は完全に切断されて存在しない。直鎖アルコールを比較すると、ゲル分率がほぼゼロとなるのはメタノールでは320℃、*n*-プロパノールでは360℃と、アルキル基の小さなメタノールの方が大きな切断力を持っていることがわかった。また1級と2級アルコールで比較すると、1級アルコールの*n*-プロパノールは温度上昇と共にゲル分率は急激に低下したが、2級アルコールの*iso*-プロパノールは温度が上昇してもゲル分率はほとんど低下しなかったことから、シロキサン結合型の架橋点切断には1級アルコール、中でもメタノールが適していることが示された。

Fig. 2 に超臨界メタノールを用いた場合の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と時間の影響を示す。ゲル分率がゼロになるには、反応時間30分では300℃、20分では320℃、15分では340℃だった。一方でポリエチレン主鎖の開裂が360℃以上で始まることから、出来るだけ短時間に、ポリエチレン主鎖の分子量を低下させずに架橋点のみを切断するためには340℃、15分の処理条件が適当である。

Fig. 3 に超臨界メタノールを用いた場合の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圧力の影響を示す。340℃の条件ではゲル分率に対する圧力の影響はあまり見られず、7.4MPaでの2%が10MPaでは0.3%まで減少する程度だった。

4. まとめ

架橋点切断には超臨界メタノールが最も適しており、この時の最適条件は340℃、10MPa、15分だった。この時、ポリエチレンの分子量を低下することなく架橋点を選択的に切断することが可能である。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの助成を得て行った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

1) 後藤敏晴、山崎孝則、岡島いづみ、菅田 孟、三好利一、林 繁信、佐古 猛、高分子論文集、58、pp. 703-709 (2001)

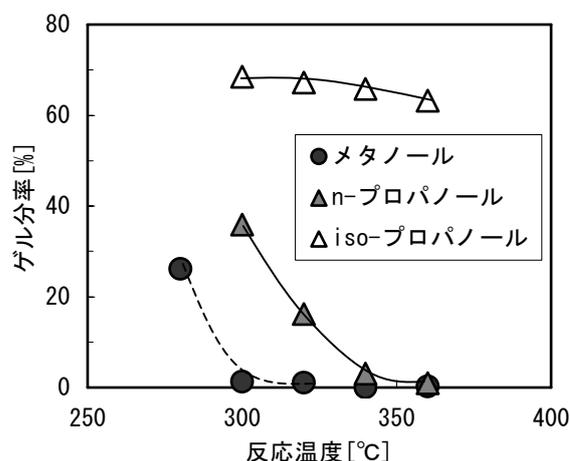


Fig. 1 種々の超臨界アルコールにより処理したシラン架橋 PE のゲル分率 (10MPa、20min)

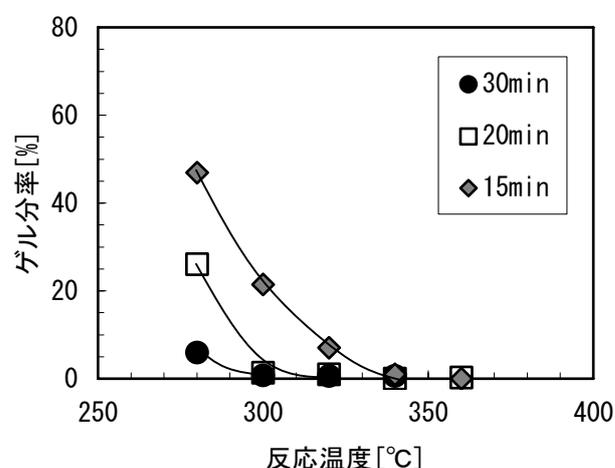


Fig. 2 超臨界メタノールにより処理したシラン架橋 PE のゲル分率の温度及び時間依存 (10MPa)

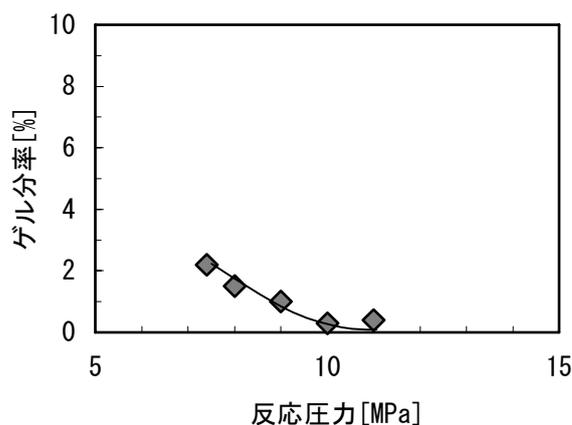


Fig. 3 超臨界メタノールにより処理したシラン架橋 PE のゲル分率の圧力依存性 (340℃、15分)