

架橋ポリエチレンの二酸化窒素を用いた脱架橋

(宇都宮大院工) ○(正) 葭田真昭*, 船山泰弘、(日立電線) 後藤敏晴、山崎孝則

1. 緒言

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。これらの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。そのため回収されている年間1万トンの大部分が燃料化されている。これらのポリオレフィンと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、これらの有効なリサイクル技術を開発することは急務である。

我々は、架橋ポリエチレン(XLPE)を超臨界二酸化炭素中、二酸化窒素(NO_2)を用いて酸化すると、アジピン酸をはじめとするジカルボン酸へと変換できることを明らかにした。 NO_2 を用いることで、アジピン酸合成などの硝酸酸化反応に見られる様な温暖化係数の大きい亜酸化窒素(N_2O)を副生することなく、 NO_2 は反応後無害な窒素となることを明らかにしている。また、これらの反応は超臨界二酸化炭素の高拡散性、高浸透性、溶解性という機能が、反応の制御・効率化を実現しているものと考えられる。本研究では、二酸化窒素を用いた酸化反応によって、架橋ポリエチレンを再度溶解加工可能な新たな高分子材料へと変換することを検討した。

2. 実験、結果

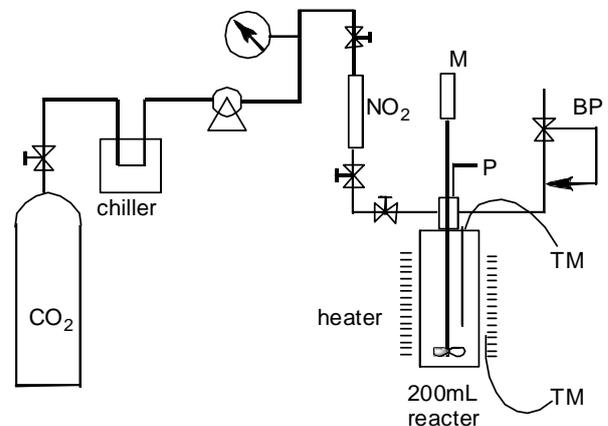
<可塑化反応>

反応は200ml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6g(架橋度82%)、および液化 CO_2 を加え室温、5MPaとしておく。質量概知の10mlオートクレーブに NO_2 を2.3g封入したのち、装置に取り付け、 CO_2 液送ポンプを用い装置内に NO_2 を導入する。

あらかじめ温度-圧力図を作成しておき、

50℃の圧力を設定することで昇温後、反応温度の圧力を設定した。反応後の生成物は、JIS C3005に準拠して架橋度を測定した。

結果はTable 1に示した。Run 1のような高温低圧反応では、ポリマー表面で反応が進行してしまい、ポリマー内部の架橋度を下げることができなかった。架橋度を1桁台にまで下げするために、 NO_2 量を増やすと、表面が脆く、粘り気のある生成物が得られた(Run2)。表面から反応していると考えられる。一方、反応温度を下げ、圧力を高くすると(Run3)、ポリマー内部から反応し、架橋度が低下することがわかった。そこでRun5のように低温、高圧、長時間の反応を試みた結果、少ない NO_2 量でポリマー全体を均一に酸化することが



できた。この生成物の架橋度は0%で、しかも脆くない伸びのある材料であった。IR 測定の結果、 1710cm^{-1} にカルボキシル基由来の吸収が現れた。生成物の平均分子量を調べた結果、本反応はベースポリマーに比べて分子量は低下するものの、高温短時間反応 (Run2) に比べて低温長時間 (Run5) の反応の方がより選択的に架橋を切断していることがわかった。

次に同様の可塑化反応を短時間で行うことを検討した。 NO_2 をポリマー全体に拡散させるのに長時間は必要としないので、まず NO_2 を XLPE に収着させ、それを加熱することで、均一かつ短時間での反応を試みた。実験は 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 0.2g、二酸化窒素 1.76g および液化 CO_2 を加え、 60°C に加熱すると、8.6MPa となる。

混合物を 60°C で 1 時間処理したのち、反応容器を冷却し常圧に戻し過剰の二酸化窒素を除去した。この得られた試料にあらためて液化 CO_2 を加え、 140°C 、13MPa で 1 時間処理し、冷却後常圧に戻してから板状の試料を取り出した。この生成物は先の Run5 の結果と同様、架橋度は 0% となり平均分子量も低温長時間反応の生成物と同様な結果になった。

<材料評価>

得られた架橋度は 0% の試料をプレス成形してシート状にして、引張試験を行ってリサイクルポリマーの材料特性を調べた。プレス成形後のシートの外観を写真に示す。表面のなめらかなシートが作成できた。また、シート周辺に薄いバリができていることから、リサイクルポリマーは高い流動性を持っていることがわかる。一般に架橋ポリエチレンの熱分解や押出機によるせん断力で熱可塑化した場合、架橋以外の部分も切断されるので、伸びは 0% に近い。一方、本リサイクルポリマーの伸びは 200% であった。この結果は、架橋ポリエチレンをポリマーとしてマテリアルリサイクルできる可能性を示している。



Table 1. 架橋 PE の酸化による熱可塑化

Run	反応条件				結果		
	NO_2 g	時間 h	温度 $^\circ\text{C}$	圧力 MPa	収量 g	架橋 度 %	反応性 形状
1	1.03	1	140	12.8	6.50	23	表面反応
2	2.30	1	140	10.2	7.13	3	表面脆い
3	1.04	1	120	19.1	6.55	16	表面反応緩和
4	0.97	4	85	19.1	6.20	58	反応途中
5	1.00	18	85	19.0	6.49	0	均一反応

