

架橋ポリエチレンの 過酸化水素水を用いた脱架橋

(宇都宮大院工) ○小林亮介、(正) 葭田真昭*、(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には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、パーオキサイド架橋ポリエチレン (XLPE) を超臨界二酸化炭素中、二酸化窒素 (NO_2) を用いて架橋部を選択的に酸化すると脱架橋され、開裂部はカルボキシル基となった変性ポリエチレンとして得られた。この試料の機械的特性を測定した結果、ポリマーとしてマテリアルリサイクルに供せる可能性を見出した。しかし、この試料を 200°C で加熱すると発泡するため、成形加工条件の適用範囲が限られることがわかった。発泡の際に生ずるガスは分析の結果、窒素化合物であることがわかった。本研究では窒素化合物が残らない生成物を得るため、過酸化水素水を用いて XLPE の脱架橋の検討をおこなった。

2. 実験、結果

<過酸化水素水のみでの処理> サンプルにはパーオキサイド架橋ポリエチレン (約 $4 \times 6 \times 1\text{mm}$ 、架橋度 85%)、過酸化水素水は 35% のものを使用した。反応は 50ml のステンレス製オートクレーブ (加圧容器) に XLPE 試料 1.0 g、過酸化水素水 1.1g 加えたのち、室温で液化 CO_2 を加えオイルバスで加熱攪拌した。反応後、オートクレーブを氷水で急冷し、生成物を回収し乾燥した。生成した固形物は、JIS C3005 に準拠して架橋度を測定した。

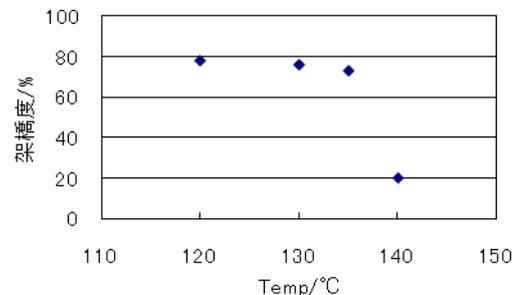


Fig. 1. XLPE の H_2O_2 処理温度検討

処理温度の検討結果を Fig. 1 に示す。 140°C 以下では 18 時間処理してもほとんど反応しないが、 140°C 以上では架橋が切断されることがわかった。生成した固形物は 200°C に加熱すると発泡せずに溶解した。一方、室温で引っ張るともろいので生成物は主鎖まで切断されていると考えられる。

< NO_2 付加後、過酸化水素水処理> 実験はオートクレーブの中にパーオキサイド架橋ポリエチレンを 0.5g 入れ、二酸化窒素 (NO_2) と CO_2 を加え、3MPa、 60°C 、1 時間 NO_2 の付加反応を行った。その後、一度オートクレーブを開け過剰な NO_2 を除去した後、先の実験同様、過酸化水素水 1.1g と液化二酸化炭素を加え、昇温したオイルバスで 3 時間加熱し反応を行った。

我々は超臨界二酸化炭素中、 NO_2 を用いた XLPE の可塑化の検討の過程で、反応初期に NO_2 が XLPE に付加することを見出した。 NO_2 はラジカルの性質を有することから 2 級の炭素より架橋部の 3 級、4 級炭素をより選択的に攻撃すると考えられ、また、 NO_2 が付加した周囲はその電子求引性により反応性が向上するので、この付加体を過酸化水素水で酸化すれば、架橋部が優先的に切断できるのではないかと考え検討した。

その結果、過酸化水素水の処理温度が 120°C でも架橋度を 0% にすることができ、 NO_2 付加による架橋部の活性化効果が確認できた。 NO_2 付加反応を施した試料には付加された NO_2 と収着されただけの NO_2 が存在し、この過剰な収着 NO_2 が H_2O_2 酸化反応に関与している可能性を考え、付加反応と酸化反応の間に過剰の NO_2 を除去するための放置時間の検討を行った (Fig. 2)。黒いドットの方は、放置時間が増えると架橋度は下がりにくくなる結果となった。これにより、過剰な収着 NO_2 が酸化反応に関与していることがわかった。よって、この NO_2 を除去するために放置時間を 30 分～1 時間に設定した。

次に、 H_2O_2 の量を検討した。今までは 50ml のオートクレーブに H_2O_2 を 1.1 g 用いて酸化を行っていた。 H_2O_2 の量を減らす方向で検討を行った結果、少ないほうが良い結果を与えた。 H_2O_2 の量を 0.2 g にして再度放置時間の検討を行ったところ、Fig. 2 のようになった。白抜きのドットは H_2O_2 の量が 1.1 g のときと比べ、全ての条件で架橋度が小さくなっている。これは 120°C 、10MPa の条件の超臨界二酸化炭素に 0.2 g の過酸化水素水が溶解して、超臨界の機能である拡散効果のために H_2O_2 が XLPE の奥深く浸透し効率よく反応したためと考えられる。今までの 1.1 g では全て超臨界二酸化炭素中に溶け切ることが出来なかったため、液体の H_2O_2 ではポリマー内に浸透できず、表面のみの酸化でとどまっていたと考えられる。

H_2O_2 を 0.2 g で放置時間 1 時間のときの生成物は架橋度 6% であった。この物の分子量を測定したところ (Fig. 3)、 NO_2 酸化で得られたポリエチレンと比べより高分子量帯を残し、ベースポリマーに近い結果が得られた。これは NO_2 酸化よりも本研究のように NO_2 で架橋部を活性化し、 H_2O_2 酸化の方がより選択的に架橋結合を切断できることが明らかになった。

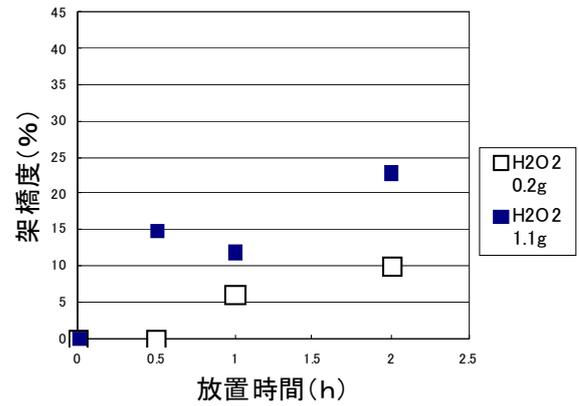


Fig. 2. 付加と酸化の間の放置時間の検討

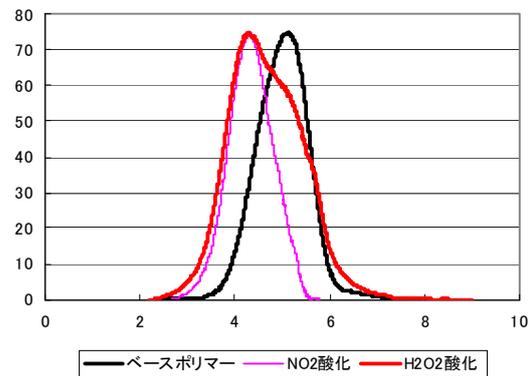


Fig. 3. 生成物の分子量分布曲線