二軸押出機を利用した超臨界アルコールによる ポリマーの架橋切断連続プロセス

後 藤 敏 晴*・山 崎 孝 則*

1. はじめに

近年、環境問題への関心が高まり、産業廃棄物処理に対する関心が高まっている。このような状況の中、超臨界流体を用いて廃プラスチックをリサイクルする研究が多く行われてきた^{1),2)}。我々も超臨界流体を用いて架橋ポリエチレンをリサイクルする方法を検討してきた。その中で、超臨界アルコールを用いれば、低圧電力ケーブルや給湯用のパイプに多く用いられているシラン架橋ポリエチレン（シラン架橋 PE）の架橋結合を選択的に切断して熱可塑性の再生 PE を得られることがわかった³⁾。

しかし、一般的に超臨界流体によるポリマーの処理は安価に行えないため、超臨界流体による廃プラスチックリサイクルは実用化が進んでいない。我々は安価な処理を目的として、押出機を用いたシラン架橋 PE の連続処理方法の開発を行っている⁴⁾。ここでは、このプロセスの概要と将来の可能性について述べる。

2. 超臨界流体によるシラン架橋 PE の熱可塑化反応

シラン架橋 PE の架橋結合はシロキサン結合によって形成されている。これまでの研究で、臨界圧力以上で 300℃～340℃ の超臨界アルコールを用いれば、ポリエチレン（PE）の主鎖を切らずにシロキサン結合のみを選択的に切断できることがわかった。図 1 にその化学反応を示す。得られた再生 PE はシランが PE にグラフトされた構造を持つ。

架橋ポリエチレン製品を成形する際には、シラングラフ

図 1 シラン架橋 PE の架橋切断反応

ト PE を加熱成形した後に水蒸気によって架橋する³⁾。したがって、再生 PE は再び架橋 PE 製品に利用することが可能である。

3. 超臨界流体による廃棄物処理プロセスとしての押出機

2 章で示したような超臨界流体中で起きるポリマーの化学反応を利用するためのプロセスとして、従来は主にポリマーをスラリー化する方法が検討されてきた。しかし、この方法はポリマーを微粉碎する工程が必要な上に、ポリマーに対して多量の溶剤が必要であるなど、コスト面の問題が大きい。

これに対し、我々が提案している押出機を利用したプロセスは、反応容器にペレット状の樹脂を供給することが可能なので微粉碎が不要である。また、ポリマーに超臨界流体を注入する方法なので少ない溶剤の量で超臨界流体を利用できる。そのため、スラリー化する場合よりもコストを大幅に低減できると考えられる。

4. 押出機を用いた超臨界アルコールによる架橋切断プロセス

現在、NEDO（独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託研究事業として開発している装置のフロー図を図 2 に示す。化学反应用および脱気用として 2 台の押出機を用いた。化学反应用押出機には、アルコールを注入するために逆止弁をシリンダーに取り付け、ここに高圧送液ポンプを接続した。また、30 分以上の反応時間を確保するために、化学反应用押出機には反応容器を取り付けた。さらに、シリンダー内の圧力を任意にコントロールするために反応容器にはバルブを取り付けた。下流には脱気用押出機を接続し、アルコールと再生 PE を分離可能な装置とした。

リサイクル処理の際は、ホッパーからシラン架橋 PE ペレットを投入して押出しながら、シラン架橋 PE 中の超臨界アルコールの濃度が約 10 wt% になるように超臨界アルコールを注入した。化学反应用押出機と反応容器内は、温度、圧力をそれぞれ 300～340℃、8 MPa 以上に保って超臨界状態とした。脱気用押出機は一般的な PE の成形温度である 200℃ とした。この条件でシラン架橋 PE を処理した結果、図 3 に示すように脱気用押出機でアルコールと再生 PE を分離し、再生 PE をストランド状に押出すことが

* Goto, Toshiharu/Yamazaki, Takanori
日立電線株式会社 高分子材料研究部
日立市日高町 5-1-1 (〒319-1414)
2005. 2. 18 受理

図2 超臨界アルコールを用いたシラン架橋 PE の連続再生処理装置

図3 連続再生処理装置から連続的に吐出される再生 PE ストランド

できた。すなわち、シラン架橋 PE から連続的に再生 PE ペレットを作製することができた。

5. 再生 PE の特性

得られた再生 PE のゲル分率は約 10% で、処理前のゲル分率 60% よりも下がっていた。このことから架橋が切断されたことがわかる。また、キャピラリーレオメータによって再生 PE の粘度を測定した結果、図 4 に示すように再生 PE の粘度は LLDPE と同等であった。すなわち、押出機を利用して、熱可塑化された再生 PE を連続的に得ることが可能であることがわかった。

図4 再生 PE の流動特性

6. 超臨界流体用リアクターとしての押出機の可能性

ここで示したシラン架橋 PE の例のように、押出機を利用すれば、ポリマーをスラリー化せずに超臨界流体を利用することが可能である。また、スラリー化する方法よりも大幅に少ない溶媒量で超臨界流体が利用できると考えられる。この結果は、超臨界流体を安価に利用できる可能性を示唆している。

すなわち、従来まで経済性の面で難しかった廃プラスチックの超臨界流体による処理を実用化するプロセスとして利用できる可能性がある。さらに、このようなプロセスは汚泥やその他の固形物の処理にも応用できる可能性があり、超臨界流体用の新しいプロセス技術として広い応用展開が期待できる。

今後は、このプロセス技術をシラン架橋 PE のみならず、各種ポリマーの変性、分解、合成等への応用も検討しながら、その可能性を追及していきたい。

参考文献

- 1) 長瀬佳之：高圧力の化学と技術，**12**，217 (2002)
- 2) 阿尻雅文：北海道石炭研究会講演会，**58**，11 (1995)
- 3) 後藤敏晴，山崎孝則，菅田 孟，三好利一，林 繁信，岡島いづみ，佐古 猛：高分子論文集，**58**，12 (2001)
- 4) 後藤敏晴：成形加工シンポジウム'04，183 (2004)