

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月17日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00620

研究課題名(和文) ネットワークポリマーの可溶化反応の動力学検討

研究課題名(英文) Kinetic investigation for solubilization reaction of network polymer

研究代表者

加茂 徹 (Kamo, Tohru)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・上級主任研究員

研究者番号：10186017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：架橋化EVAを1-ヘキサノールや2-エチル-1-ヘキサノール中で加熱すると、可溶化率は水酸化カリウムの濃度に比例して増加し、可溶化率は2-エチル-1-ヘキサノール中184℃では15分で90%以上に達した。初期可溶化速度(v)は $v = k [\text{EVA}] [\text{KOH}]$ (可溶化速度定数(k), 架橋化EVA濃度[EVA], 水酸化カリウム濃度[KOH])で表すことができた。可溶化反応の活性化エネルギーから、架橋化EVAの可溶化は1-ヘキサノール中ではエステル交換反応および引き続き水酸化カリウムによる鹸化で、2-エチル-1-ヘキサノール中では主に鹸化で進行すると思われる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽電池は再生可能エネルギーの旗手として世界的に広く普及しているが、20-30年後に大量の使用済み太陽電池は廃棄されると予想されている。太陽電池のシリコン半導体は耐候性や漏水性に優れた架橋化EVAで封止されており、通常は架橋化EVAを焼却して内部の有用金属を回収してきた。しかし太陽電池モジュールを焼却するとシリコンが汚染されるので、本研究では太陽電池の製造エネルギーの60～70%を占めるシリコンを清浄な状態で速やかに回収するために架橋化EVAを温和な条件下で可溶化する技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：Liquefaction of cured EVA was carried out in 1-hexanol or 2-ethyl-1-hexanol, the solubilization rate increased in proportion to the concentration of potassium hydroxide, and the solubilization rate reached over 90 percent in 2-ethyl-1-hexanol at 184 °C. The solubilization rate (v) in the initial step could be expressed as $v = k [\text{EVA}] [\text{KOH}]$ (solubilization rate constant (k), cured EVA concentration [EVA], potassium hydroxide concentration [KOH]). Observed the activation energy of the solubilization reaction imply that the solubilization of the cured EVA proceeds by transesterification and subsequent saponification in 1-hexanol or by saponification mainly in 2-ethyl-1-hexanol.

研究分野：資源回収

キーワード：可溶化 リサイクル 資源回収 エステル交換 鹸化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電やバイオマス等の再生可能エネルギーの普及が世界的に促進され、特に日本では固定価格買取取り制度等の優遇体制によって太陽光発電の市場が急速に拡大している。太陽電池モジュールの寿命はおおよそ 20~30 年と見込まれており、近い将来、大量の使用済み太陽電池モジュールが排出されると考えられている。太陽電池のリサイクルではこれまでは主に焼却して銀等の金属類が回収されてきたが、太陽電池を製造する際に投入したエネルギーの 70%以上を要したシリコンは焼却すると汚染され再利用することは困難であった。

2. 研究の目的

プラスチックを温和な条件下で可溶化する手法はこれまでも多く研究されており [1],[2]、太陽電池モジュール用の架橋化 EVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）をトリクロロエチレン中 80°C で 7~10 日間、*o*-ジクロロベンゼン中 120°C で 1 週間浸漬させると溶解することは既に報告されている [3]。また超音波を用いると可溶化反応は加速され、架橋化 EVA は *o*-ジクロロベンゼン中 70°C、30 分で可溶化された [4]。有機塩素系溶剤はプラスチックのような高分子化合物を溶解する溶媒として優れているが、有毒物であり工業用溶媒として今後利用することは困難である。

本研究では太陽電池モジュールの架橋化 EVA を 200°C 程度の温和な条件下でしかも毒性の低い有機溶媒を用いて可溶化する技術を開発すると共に、可溶化速度に対する温度、添加物、溶媒の影響を明らかにし、活性化エネルギーを測定して架橋化 EVA の可溶化反応機構を明らかにする。

3. 研究の方法

未架橋化 EVA（EVASKY S11、ブリジストン社製）を 150~160°C で 30 分間加熱し、架橋化率 83~92% の架橋化 EVA を作成した。この架橋化 EVA を 10°C/min で加熱すると、300~350°C 付近で酢酸ビニルの分解による重量減少が観測され、酢酸ビニルとエチレンのモル比はおおよそ 1:7.7 と算出された。本報では、酢酸ビニル 1 mol に対してエチレン 7.7 mol からなる構造を架橋化 EVA の構造単位と見なし、分子量を 300.5 とした。

可溶化実験では、初めに容積 500 ml のセパラルフラスコに各種溶媒 (200 g) を入れ所定の温度に加熱した。次に 5 ミリ角に切断した板状の架橋化 EVA (10 g) を 40 メッシュのステンレス製のカゴに入れ、加熱した溶媒に挿入して可溶化反応を開始した。溶液温度は、水冷間を通して挿入した熱電対で直接測定した。一定時間経過後にカゴを引き上げて反応を停止させた (図 1)。カゴに残った未反応の試料を 70°C で 12 時間減圧乾燥させ、溶媒を十分除去した後に試料重量から可溶化率を算出した。

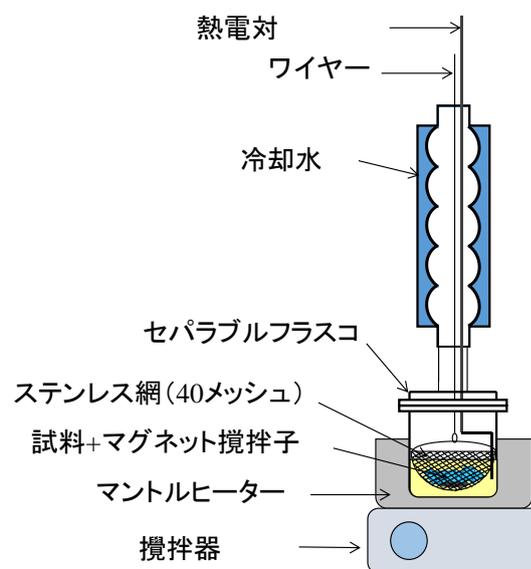
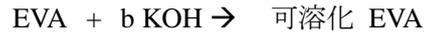


図 1 引揚げ式可溶化装置

4. 研究成果

架橋化 EVA に水酸化カリウムを 3.3 g を添加し、1-ヘキサノール (157°C)、2-エチル-1-ヘキサノール (157°C、184°C) で可溶化した場合の可溶化率(x)と時間との関係を図 2 に示す。1-ヘキサノールを用いた場合、可溶化率は反応時間とともに増加し、60 min で架橋化 EVA をほぼ完全に可溶化することができた。2-エチル-1-ヘキサノールを用いて 157°C で可溶化した場合、架橋化 EVA の可溶化率は 1-ヘキサノールに比べて高く、溶媒によって可溶化速度が加速されることが分かった。2-エチル-1-ヘキサノールの沸点に相当する 184°C で架橋化 EVA を可溶化する、可溶化率は 15 min で 90% 以上に達した。

これまでの実験結果から、架橋化 EVA の可溶化は、(1)式に示すように EVA と水酸化カリウムの 2 次反応となり、 $\ln(1-x)$ は (2) 式で示すことができる。



$$\frac{d[\text{EVA}]}{dt} = -k[\text{EVA}][\text{KOH}] \quad (1)$$

$$\ln(1-x) = -[\text{KOH}]_0 kt + (b[\text{EVA}]_0 kt + \ln \frac{[\text{KOH}]}{[\text{KOH}]_0}) \quad (2)$$

$$\ln(1-x) = -\alpha t \quad (3)$$

$$\alpha = [\text{KOH}]_0 k$$

$$x = 1 - \frac{[\text{EVA}]}{[\text{EVA}]_0} : \text{可溶化率}$$

b: EVA に消費された KOH [mol/mol]

α : 可溶化速度

k: 可溶化速度定数

架橋化 EVA を 1-ヘキサノール中で可溶化した場合の $\ln(1-x)$ と可溶化時間との関係を図 3 に示す。架橋化 EVA に対して水酸化カリウムの添加量が十分大きく反応初期の場合

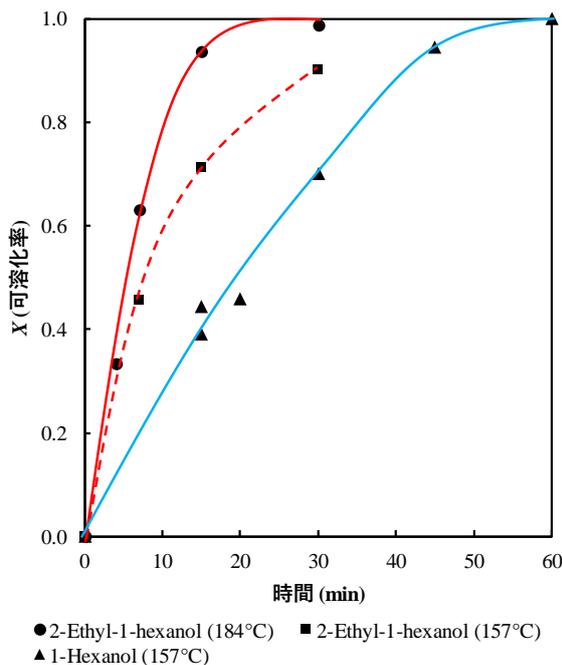


図 2 架橋化 EVA の可溶化率 x に対する溶媒および温度の影響, $[\text{KOH}]/[\text{EVA}] = 1.5 \text{ mol/mol}$

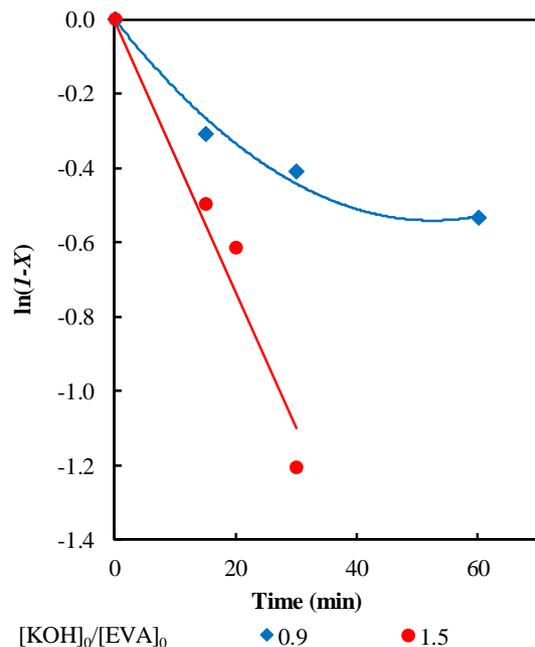


図 3 架橋化 EVA の可溶化率 $\ln(1-x)$ に対する水酸化カリウム濃度の影響

(KOH/EVA=1.5, $t < 20$ min)、 $\ln(1-x)$ は可溶化時間に対して直線的に減少し、可溶化が擬一次反応と見なすことができ、直線の傾きから可溶化速度(α)が得られた。一方、水酸化カリウムの添加量が少なく可溶化時間が長い場合 (KOH/EVA=0.9, $t > 20$ min)、可溶化によって水酸化カリウムが消費され可溶化速度は時間と共に低下した。

可溶化速度(α)に対する水酸化カリウムの添加量の影響を図4に示す。可溶化速度は水酸化カリウムの初期濃度 $[\text{KOH}]_0$ に比例して直線的に増加し、その傾きから可溶化速度定数(k)を算出した。

エステル結合の交換反応や鹸化反応の活性化エネルギーは、それぞれ 83 kJ/mol [5]や 49-58 kJ/mol [6]と報告されている。本研究で架橋化EVAを1-ヘキサノール中および2-エチル-1-ヘキサノール中で可溶化した場合、測定された活性化エネルギーはそれぞれ 74 kJ/mol, 52 kJ/molで、1-ヘキサノール中ではエステル交換反応、2-エチル-1-ヘキサノール中では鹸化によって主に可溶化が進行したと推定される。

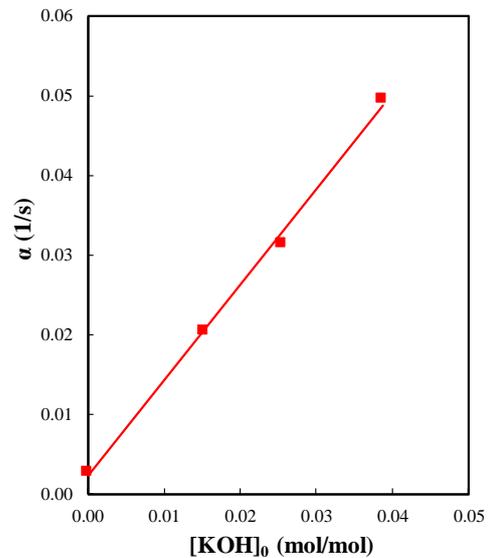


図4 可溶化速度に対する水酸化カリウム濃度の初期濃度の影響

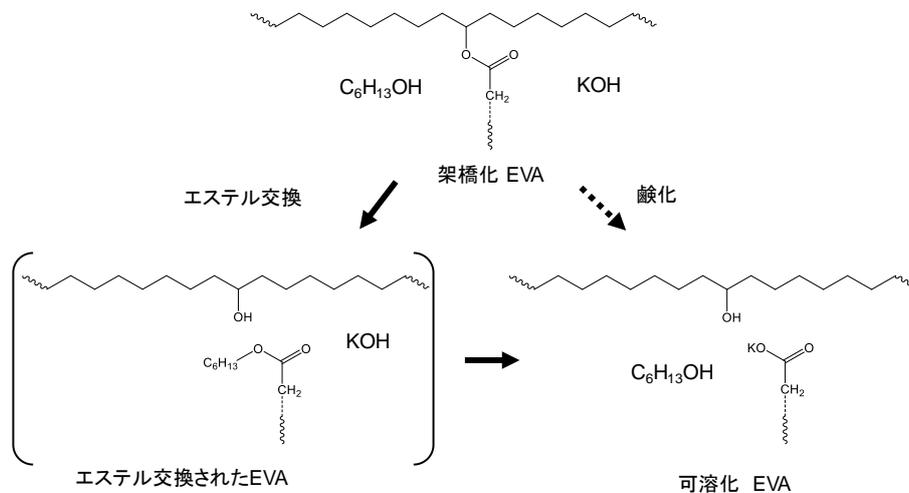


図5 架橋化EVAの可溶化機構

<引用文献>

- 1) Horiuchi T, Shimizu H, Shibata K. Epoxy MCL Recycling. Hitachi Chemical Technical Report 2001;36:33-36.
- 2) Kamo T. Recovery of Resources from End-of-life Industrial Products by Using Liquefaction or Gasification. J Jpn Pet Inst 2017;60(2):63-71.
- 3) T. Doi, I. Tsuda, H. Unagida, A. Murata, K. Sakuta, K. Kurokawa, Experimental study on PV module recycling with organic solvent method, Sol Energy Mater Sol Cells 67 (2001) 397-403.
- 4) Y. Kim, J. Lee, Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent, Sol Energy Mater Sol Cells 98 (2012) 317-322.
- 5) F. Marguerat, P. J. Carreau, A. Michel, Morphology and Rheological Properties of

Polypropylene/ Reactive Elastomer Blends, Polym Eng Sci, 42(10), (2001) 1941-1955.
6) I. Reyero, G. Arzamendi, S. Zabala, L. M. Gandía, Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel, Fuel Process Technol 129 (2015) 147-155.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- 1) 加茂徹, 「SDGs が目指す世界におけるプラスチックの使い方」、環境浄化技術 18(1), 67-73 (2019).
- 2) 加茂徹, 「SDGs の実現を目指す社会におけるプラスチックの使い方」、粉体技術 10(6), 487-494 (2018).
- 3) 加茂徹, 「プラスチックのマテリアルリサイクルに関する最新技術動向 —持続可能な社会におけるプラスチックの使い方—」、プラスチックスエージ、63(12), 32-37 (2017).

〔学会発表〕（計 0 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

6. 研究組織

- (1) 研究分担者 なし
- (2) 研究協力者 なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。