

架橋シリコーンゴムの再生： モノマーと充填材のリサイクル

○奥 彬^{1,*}・池田裕子²・黄 偉²

¹ (財) 生産開発科学研究所、² 京工織大・工芸・物質工学科

概要： 直鎖構造の逐次重合型熱可塑性樹脂（重縮合系高分子）をモノマーリサイクルさせる解重合反応技術に比べて、架橋三次元構造を有する熱硬化性樹脂のモノマーリサイクルは一般に困難と考えられている。その1種のシリコーンゴムは多エネルギー消費原料の金属ケイ素から製造されるから、このエネルギーを無駄にしないためにも重合原料の環状シロキサンモノマーの段階で折り返して、繰り返しシリコーンゴムを再生させるリサイクル技術の開発が必要である。同時にゴム材料に必須の充填材（ここでは微粒子シリカ、アルミナ材料）を効率よく分離回収して、これもリサイクルする必要がある。本発表ではその技術研究で得られた効果的かつ簡便な解重合リサイクル技術について述べる。

目的： 廃プラスチックを必要以上に高炉還元材や燃料として扱う状態が定着すると、循環型持続社会の根幹問題である資源枯渇がますます加速される。この重要課題への高分子産業ならびに研究者の取り組み姿勢は未だに及び腰であり、現状のままなら資源問題意識は廃棄物対策にすりかえられて未来世代から先借した資源の不良債権は増大するばかりである。化石資源ばかりか植物資源さえも物理的有限量である事実を認識しよう。その上に立って、プラスチックの生産と消費総量の削減を目標として、使用後は元の材料へ低エネルギー工程で資源循環させる基本コンセプトの確

立を計ろう（図1）。この根本からの再設計には一刻

の猶予も許されない。¹ 本研究では高エネルギー材料であり、現在増産傾向にあるシリコーンゴム類エラストマーのモノマー回帰反応の研究を行った。

シリコーン系有機絶縁碍子は外被材シリコーンゴム、充填材、FRP、金属から構成される複合材料であり、ゴム部分は架橋ポリシロキサンとシリカ、アルミ等の充填材から構成される。この複雑な組成を有する有機材料から有価な充填材を分離精製し、それと同時にゴムの解重合を進めて環状シロキサンモノマー（Scheme 1）を高効率で得る解重合技術の開発を目指して研究を行った。この技術は使用済みシリコーンゴムを新品のゴム材料へ再生するものであり、大量のエネルギーを注

入して製造されるシリコーン樹脂を省エネルギー型樹脂へと転換し、同時に資源再生を実現するものである。

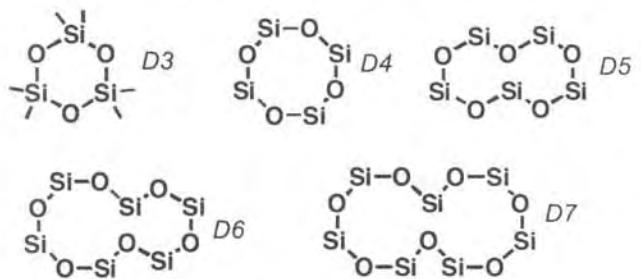
研究の手法： 本研究では次の三つの異なる手法（Scheme 2）を設計して解重合を行った。^{2,3,4} 1) 溶媒系プロセス：シリコーンゴムを膨潤させる効果を有する有機溶媒（トルエンなど）を使用する無機系塩基触媒解重合法(Method 1)。2) 無溶媒プロセス：無機系塩基触媒をやや多めに加えて含充填材ゴムを部分的



図 1

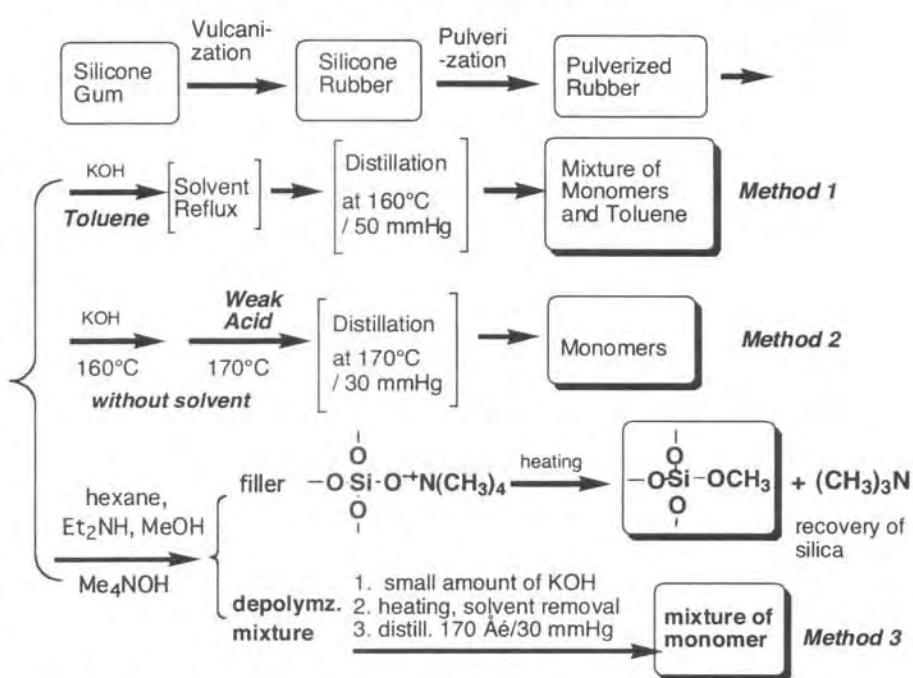
Scheme 1. Structures of Monomers

(methyl substituents on Si are not shown for D4-D7)



に解重合し、そのあと弱酸を加えて塩基濃度を調整しながら解重合を継続しモノマー生成を促進する(Method 2)。充填材は解重合残さを酸で中和し、水洗乾燥して回収する。3) 三元溶媒系有機塩基触媒プロセス：ゴム膨潤と部分的解重合さらに充填材分離機能を有する三元系有機溶媒系(例：ジエチルアミン+メタノール+ヘキサン)を使用し、さらに有機系塩基触媒を使用して部分的解重合を行ったあと、充填材を濾別分離し、濾過残液にさらに塩基触媒を少量加えて解重合を継続しモノマーを分別蒸留する。

Scheme 2. Depolymerization Methods for Silicone Rubber



結果と考察： 研究結果のうちから、方法3) で得られたものを表1に示す。

Table 1. Depolymerization of Silicone Rubbers Containing Fillers (Method 3)

run	monomer yield (%)	recovery of fillers (%)	composition of monomers (ratio, %)				
			D3	D4	D5	D6	D7
1	60	95	2.3	68.7	27.1	2.0	0
2	68	95	10.5	78.1	9.6	1.5	0.3
3	73	95	2.0	73.2	21.4	3.1	0.4
4	75	93	6.6	64.5	25.9	2.6	0.4
5	78	83	6.8	71.0	20.1	2.0	0.2
6	76	93	4.2	71.4	21.9	2.2	0.2

[発表引用文献] 1) 奥 彬「グリーンケミストリー」講談社サイエンティフィック, 3章「グリーン化学製品。循環型炭素資源としてのプラスチック」pp 34-51 (2001). 2) Oku, A.; Huang, W.; Ikeda, Y. "Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers", *Polymer* **43**, 7289-7293 (2002). 3) Huang, W.; Ikeda, Y.; Oku, A. "Recovery of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubbers, combined effects of solvent, base and fillers", *Polymer* **43**, 7295-7300 (2002). 4) Ikeda, Y.; Huang, W.; Oku, A. "Recycling of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubber using tetramethylammonium hydroxide", *Green Chemistry*, **5** (2003), in press.

Study on the Monomer- and Filler-Recycling of Used Silicone Rubbers. Akira OKU,¹ Yuko IKEDA,² and Wei HUANG.² (¹Research Institute for Production Development, Tel & Fax 075-781-1168, e-mail: oku@ipc.kit.ac.jp. ²Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology.