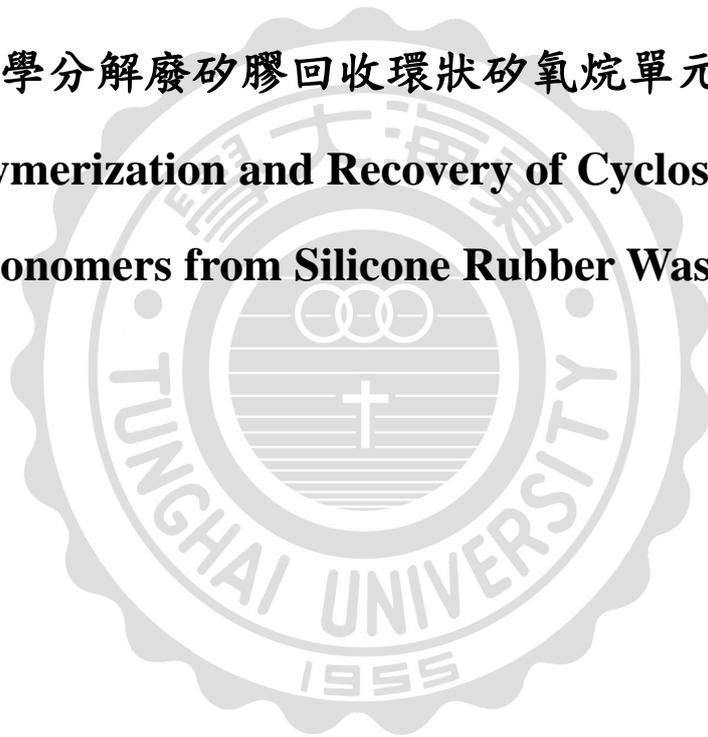


東海大學環境科學與工程研究所碩士論文

化學分解廢矽膠回收環狀矽氧烷單元體

**Depolymerization and Recovery of Cyclosiloxane**

**Monomers from Silicone Rubber Wastes**



研究生：尹彥智

指導教授：魏玉麟 博士

中華民國 一〇五年

東海大學碩士班研究生  
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系尹彥智君所提之論文

題目：化學分解廢矽膠回收環狀矽氧烷單元體

Depolymerization and Recovery of Cyclosiloxane Monomers  
from Silicone Rubber Wastes

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 魏玉麟 (簽章)

2016年06月05日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班尹彥智君所提之論文

題目：化學分解廢矽膠回收環狀矽氧烷單元體

Depolymerization and Recovery of Cyclosiloxane Monomers  
from Silicone Rubber Wastes

---

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 王鴻博 (簽章)

委員 楊怡寬  
喻家駿  
康佩群  
魏玉麟

中華民國 105年 06月 05日

## 謝誌

在東海大學環工研究所就讀的這段時間，我首先要特別感謝此論文的指導教授魏玉麟博士，老師不管對於論文研究的悉心指導或者在研究方向上的適時建議，讓我切身感受到老師對於研究生的重視。學業上是我的指導老師，在生活上也培養學生獨立思考、謹慎、實事求是和積極進取的人生態度，在研究上的收穫是其次，重點是學習到更多待人處事的態度，感謝老師在這學期期間的指導與教學，學生覺得獲益匪淺終身受用，謝謝老師！

感謝王鴻博教授、康沛群教授、喻家駿教授百忙抽空擔任此論文之口試委員，對於委員們口試期間不吝提供寶貴意見，使此論文更加完整，在此至上由衷之感謝。

論文研究期間，感謝鄭淑燕學姊、彭彥勳學長、柯冠瑋學長、王禹舜學長與歐坤典學長，學長姊在論文期間給予知識的傳承與解惑，對於完成此論文有相當的幫助，感謝學長姊的幫忙，同屆劉佳宏與許文志同學，當我感到無助的時候給予我適時的幫助與打氣，一起度過在研究所學習的時間，感謝學弟黃耀霆、翁少笛、陳柏君、郭博然、鍾岱亨等人對於實驗上的幫忙輔助，特別感謝在研究室裡的助理李淑瓊小姐，對於平日生活大小事之照顧以及在口試期間所有事項的幫忙，生活上若是遇到了瓶頸，李姊總是第一位盡力想辦法幫忙解決，感謝在這一求學期間各位的幫忙得以完成此論文之研究，由衷感謝各位的幫忙，謝謝。

最後，感謝父母親對於我的照顧與栽培，在家庭困難之時仍鼓勵我完成學業並警惕我不可輕易放棄，對於家人的關愛與支持是我在求學期間最大的動力，所以在這邊特別感謝家人，文末也將告一段落往人生中的下一個目標繼續前進，感謝在此時此刻陪伴在我身邊，時時刻刻互相鼓勵與扶持，謝謝，感恩。

## 中文摘要

在目前全球科技的進步中，對於聚合物廢棄物的處理已經成為環境保護、及資源再利用的最重要議題之一。目前相關的處理辦法大多為掩埋或者是焚化；也有業界利用鹼劑催化，回收聚合物廢棄物中的各個成分，但卻會造成中間產物二次污染的生成，例如鹼性化合物。本研究最主要是探討利用裂解的方式，在添加酸劑或者鹼劑當作催化劑於常壓低溫的條件下裂解，以回收廢棄物中的各形式的環狀單體和添加於矽橡膠中的填充料，再由此比較鹼劑和酸劑回收單體的產量和後續衍生的二次污染物。

關鍵字：矽膠廢棄物、裂解、環狀單體



## Abstract

Along with the advancing of modern technologies, processing of polymer wastes has become one of the most important environmental protection and resource recycling issues.

Currently, for disposing polymer wastes, practitioners usually rely on landfill and incineration, while some use base-catalyst to recycle the compositions present in polymer wastes, causing secondary pollution resulting from reaction intermediate products, such as waste containing basic chemicals.

This study uses acid and base as cracking catalysts for degrading waste silicone at room temperature and atmospheric pressure, then recovers the monomers and fillers from the waste silicones, and finally compares the yield of base-catalyzed and acid-catalyzed cracking products, as well as the secondary pollution.

**Keywords:** silicone waste, pyrolysis, cyclic monomer

# 目錄

第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 矽氧烷高分子之簡介.....	4
2.2 矽氧烷高分子裂解方法.....	10
2.2.1 熱裂解.....	10
2.2.2 加鹼熱裂解.....	11
2.2.3 酸裂解.....	12
2.2.4 有機金屬化合物裂解.....	14
2.2.5 醇解反應.....	15
2.2.6 胺解反應.....	17
第三章 研究方法與設備.....	25
3.1 實驗材料與設備.....	25
3.1.1 實驗材料.....	25
3.1.2 實驗藥品.....	26
3.1.3 分析用標準品.....	28
3.1.4 實驗設備.....	28
3.1.5 分析儀器.....	29
3.1.6 分析方法.....	30
3.1.6.1 火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS).....	30
3.1.6.2 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES).....	30
3.1.6.3 核磁共振儀 (NMR).....	30
3.1.6.4 傅式紅外線光譜儀 (FTIR).....	31
3.1.6.5 熱重-卡量計雙重分析儀 (TG/DTA).....	31
3.2 實驗流程.....	32
3.2.1 實驗步驟.....	32
3.2.2 實驗流程圖.....	33
4.1 廢矽膠基本性質分析.....	34
4.1.1 廢矽膠元素分析(元素分析儀).....	34
4.1.2 廢矽膠熱重分析.....	35
4.1.3 廢矽膠傅立葉紅外線光譜分析.....	38
4.1.5 熱裂解分析廢棄矽橡膠結構.....	41
4.2 矽橡膠 RTV 醇解之反應機制.....	46
4.2.1 醇類溶解時間.....	48

4.2.1.1 觸媒濃度的影響 .....	48
4.2.1.2 裂解劑濃度的影響 .....	51
4.2.1.3 不同醇類裂解劑的影響 .....	54
4.2.2 酸性觸媒的影響 .....	57
4.2.2.1 酸性觸媒在不同醇類的影響 .....	60
4.4 產物分析與鑑定 .....	62
第五章 結論與建議 .....	67
5.1 結論.....	67
5.2 建議.....	67
參考文獻.....	68



# 表目錄

表 1 聚矽氧烷高分子化合物特性及其工業應用 .....	1
表 2 供應各輸入國的主要供應商 .....	2
表 3 國內 2010 ~ 2015 年矽化物進出口統計(公斤) .....	3
表 4 有機聚矽氧烷分子的矽氧烷基本單元 .....	5
表 5 PDMS 之物理性質數據 .....	8
表 6 常用填料之種類與矽氧烷橡膠之物理特性 .....	9
表 7 2010~2014 年度行政院環保署事業廢棄物申報流向統計 .....	10
表 8 氫氧化鉀濃度對於裂解時間與產物分佈影響 .....	14
表 9 混合碳酸二甲酯與甲醇進行裂解後產物產率分佈 .....	17
表 10 不同鹵化鹼金屬對產物產率分佈影響 .....	17
表 11 添加與未添加極性溶劑 (THF)，以 DEA 為裂解劑裂解 PDMS 所得之環狀矽氧烷產物分佈表 (wt%).....	21
表 12 不同醇類對於氫氧化鉀溶解的時間 .....	22
表 13 聚矽氧烷高分子國內外熱裂解相關研究 .....	23
表 14 聚矽氧烷高分子國內外加鹼裂解相關文獻 .....	23
表 15 聚矽氧烷高分子國內外醇解相關文獻 .....	23
表 16 聚矽氧烷高分子國內外胺解相關文獻 .....	24
表 17 廢矽膠元素分析(元素分析儀，wt%) .....	34
表 18 各種醇類極性的參考值 .....	54
表 19 在正己烷溶劑劑反應系統中，各環狀單體占總產物百分比 .....	62
表 20 四氫呋喃溶劑反應系統中，各環狀單體占總產物百分比 .....	62

# 圖目錄

圖 1 環狀矽氧烷單體結構圖 .....	6
圖 2 氯甲烷與矽原子形成氯矽烷類反應式 .....	6
圖 3 氯矽烷類水解生成矽醇類反應式 .....	7
圖 4 二甲基矽氧烷聚合物 PDMS 反應通式 .....	7
圖 5 Benzoy Fluoride 加入 FeCl <sub>3</sub> 裂解聚矽氧烷反應式 .....	12
圖 6 Benzoy Fluoride 加入 Zn(OTf) <sub>2</sub> 裂解聚矽氧烷反應式 .....	12
圖 7 利用硫酸裂解矽氧烷反應式 .....	13
圖 8 利用氫氟酸裂解聚矽氧烷反應式 .....	13
圖 9 利用有機金屬化合物裂解聚矽氧烷反應式 .....	15
圖 10 利用氫氧化鉀/乙醇裂解矽氧烷反應式 .....	15
圖 11 加入吡啶觸媒的胺裂解反應式 .....	18
圖 12 胺類/KOH 重量比對於溶解 PDMS 時間的影響 .....	20
圖 13 TMAH 與胺類分解聚矽氧烷化合物反應式 .....	20
圖 14 利用醇類裂解 RTV 流程圖 .....	33
圖 15 SR-R 矽橡膠 TGA 分析圖 .....	36
圖 16 SR-W 矽橡膠 TGA 分析圖 .....	37
圖 17 SR-R 傅立葉紅外線光譜(FT-IR)之分析圖 .....	39
圖 18 SR-W 傅立葉紅外線光譜(FT-IR)之分析 .....	40
圖 19 SR-R 由廢矽膠熱脫附的有機物之 GC/MS 圖譜 .....	42
圖 20 SR-W 廢棄矽橡膠經由熱脫附後之 GCMS 分析圖 .....	43
圖 21 SR-R 廢棄矽橡膠經由熱裂解後之 GCMS 分析圖 .....	44
圖 22 SR-W 廢棄矽橡膠經由熱裂解後之 GCMS 分析圖 .....	45
圖 23 不同濃度之 KOH 對於矽膠溶解時間的影響(未膨潤) .....	49
圖 24 不同濃度之 KOH 對於矽膠溶解時間的影響(膨潤後) .....	50
圖 25 不同濃度之 EtOH 對於廢棄矽膠模組溶解時間的影響(未膨潤) .....	52
圖 26 不同濃度之 EtOH 對於廢棄矽膠模組溶解時間的影響(膨潤後) .....	53
圖 27 不同醇類 (4M) 溶解廢矽膠所需的時間 .....	55
圖 28 固定 KOH 濃度(0.4M)，不同醇類溶解廢矽膠所需的時間 .....	56
圖 29 不同濃度乙醇(EtOH)對於溶解時間的影響(未膨潤) .....	58
圖 30 不同濃度乙醇(EtOH)對於溶解時間的影響(膨潤後) .....	59
圖 31 不同醇類裂解劑對完全溶解的時間影響 (醇類濃度 6M) .....	61
圖 32 八甲基環四矽氧烷(D <sub>4</sub> ) Standard 標準品層析圖 .....	63
圖 33 十甲基環五矽氧烷(D <sub>5</sub> ) Standard 標準品層析圖 .....	64
圖 34 正己烷溶劑系統中，GC 層析圖譜 .....	65
圖 35 四氫呋喃溶劑系統中，GC 層析圖 .....	66

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

由於聚矽氧烷化合物有許多特殊的性質，在工業上廣泛的被應用到不同的領域，包括紡織業、食品工業、橡膠工業、汽車工業、生醫材料、美妝材料、電子業等，也已成爲大眾日常生活中不可缺少的物質，每年都有大量的廢棄矽氧烷聚合物產生【Newborough *et al.*, 2002; Barnes *et al.*, 2009; Kaminsky *et al.*, 2000】，以常見的聚二甲基矽氧烷高分子(polydimethylsiloxane 簡稱 PDMS)爲例，應用廣泛包含了防水劑、脫模劑、消泡劑、潤滑劑等，假使再利用接連劑或者硬化劑使其結構交聯，即可加工製成在應用性及安定性及爲優良的矽橡膠 (Silicone Rubber)。其將聚矽氧烷高分子化合物特性應用於工業上整理於表 1【Burkhardt, 1991;】。

表 1 聚矽氧烷高分子化合物特性及其工業應用

特性	工業應用
低表面張力	紙業、紡織、塗料、化妝品與建築等等
低毒性	生醫材料、製藥業
柔軟性	化工、特用化學品業
抗紫外線	太空工業、材料工業
高抗熱性	材料工業
高介電常數	電子業
非線性光學性質	國防工業、電子業
對氣體滲透具有選擇性	氣膠薄膜

目前先進國家處理這類矽氧烷高分子廢棄物，主要是以掩埋處置和熱裂解回收單元體，降低高分子生產時的原料成本。相反的對於有價值合成的合成物，只有一小部分是利用選擇性的化學降解廢棄物而來的。

但又因為目前台灣國內並未生產此高分子聚合物的原料工廠，所有上述相關產品大部分都是由國外進口原料再加工製成，由於國外工業廠商對於原料生產的技術極度保護，並不願出售屬於高附加價值的工業原料，這方面也限制了台灣對於矽氧烷高分子的產業發展，這方面的競爭力相對地減弱。全球矽橡膠使用市場佔有率為美國 40%、歐洲 30%、日本 20%與其他 10%，其各國主要供應商如下表 2【Tsai，2001】：

表 2 供應各輸入國的主要供應商

輸入國家	供應廠商
美國	Dow Corning, Union Carbide, Wacker, General Electric.
英國	Dow Corning, Imperial Chemical Industries Ltd (ICI)
法國	Imperial Chemical Industries Ltd (ICI)
德國	Goldschmidt, Bayer, Wacker, Nunchritz
日本	Shin-Etsu, Toray, Toshiba

表 3 整理出台灣近年的矽橡膠原料進口大約為兩萬五千噸【財政部關務署，2015】，主要為加工品的來源，相對的所產生的廢棄物亦是以噸計算，若能將這些廢棄物回收在利用，除了可以提高台灣目前在矽橡膠產業上的競爭力，最主要對於環境的保護方面也是一大幫助，是值得嘗試的課題。

表 3 國內 2010 ~ 2015 年矽化物進出口統計(公斤)

項目 \ 年份	2010	2011	2012	2013	2014	2015
矽橡膠	12,063,966	11,062,120	11,012,365	12,692,150	12,948,731	11,338,867
矽樹脂	2,910,603	2,833,972	2,517,347	2,695,899	2,774,215	2,910,479
矽油	11,758,153	11,536,977	10,027,123	10,606,123	10,541,978	10,979,168
合計	<b>26,732,722</b>	<b>25,433,069</b>	<b>23,556,835</b>	<b>25,994,172</b>	<b>26,264,924</b>	<b>25,228,514</b>

## 1.2 研究目的

本研究利用醇類及胺類有機溶劑，將業界使用過後的廢矽橡膠，進行觸媒裂解，而形成低分子量的矽氧寡聚合物，並探討觸媒種類、濃度及實驗的操作條件對於產物的種類和產率的影響。期望研究成果能作為國內發展廢矽橡膠回收技術的參考。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 矽氧烷高分子之簡介

矽在目前自然界中是第二豐富的元素，僅次於氧。自然界中所含有的矽元素，大部分皆為無機化合物例如：矽石 (silica)、矽酸鹽 (silicate)等，若將矽原子上的官能基取代為有機官能基，則可形成 Si-C 鍵，此類化合物稱為有機矽化合物 (organosilicon compound)；而主鏈結構重複 Si-O 的高分子，則被稱為有機矽高分子聚合物 (organosilicon polymer)，應用性極廣，被稱做有機聚矽氧 (polyorganosiloxane 或 silicone)，國內則常稱做矽酮或指矽利光。矽氧烷高分子之通式如下【W. J. Noll, 1968】：

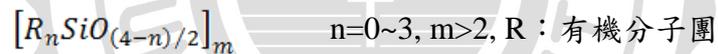


表 4 為針對 n=1~3 的分子通式，列出四種可用於構成有機聚矽氧烷分子的單元。若將不同的單元做不同的排列組合時，則可以形成不同分子結構的聚矽氧高分子【沙氏, 1997】。

表 4 有機聚矽氧烷分子的矽氧烷基本單元

n 值	3	2	1	0
分子式	$R_3SiO_{1/2}$	$R_2SiO_{2/2}$	$RSiO_{3/2}$	$SiO_{4/2}$
結構	$\begin{array}{c} R \\   \\ R-Si-O- \\   \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\   \\ -O-Si-O- \\   \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\   \\ -O-Si-O- \\   \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\   \\ -O-Si-O- \\   \\ O \end{array}$
單元名稱	單矽氧	雙矽氧	三矽氧	四矽氧
用途	終止劑	鏈延長	架橋劑	架橋劑
代表符號	M	D	T	Q

聚矽氧烷的分子排列分成：直鏈 (linear chain)、環狀 (cyclics) 與網狀交聯 (network) 等結構。以表 4 為例，M 結構通常出現在分子的末端。而 D 結構則通常出現在分子直鏈的重複單元中，環狀結構就是由數個 D 結構結合再一起，例如 D4(Octamethylcyclotetrasiloxane) 就是由四個 D 結構所結合成。T 結構和 Q 結構在被當作交聯劑使用，含有此兩種結構之聚矽氧烷高分子即具有網狀 (network) 或者側鏈 (branch) 的構造【沙氏, 1997】。

本研究主要產物為四種環狀矽氧烷單體。如圖 1 簡述如下【黃氏, 1997】：

- I. 單環類：由“雙官能基聚矽氧單元(D)”所組成，常以  $D_n$  表示，本研究以此  $D_n$  類為再生目標，其結構式如下圖。

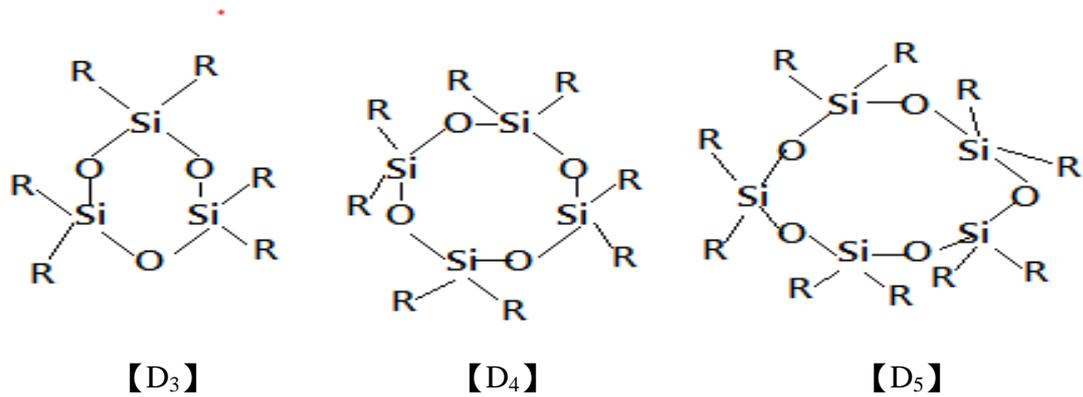


圖 1 環狀矽氧烷單體結構圖

- II. 聚環類：此類分子是指含有上述 I 結構兩個單元以上所構成的環狀聚合物，此結構單環與單環之間以三矽氧單元(T)交聯。
- III. 螺環類：此類之聚合物是以矽原子鍵結四個氧原子的四矽氧單元(Q)所組成，而環與環之間鍵結角度為 90°。
- IV. 球環類：這類環狀矽氧聚合物並不多見，且不完全為球形，由於此類分子結構只由三矽氧單元(T)組成，以 T<sub>n</sub> 表示之。

聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, 簡稱 PDMS)為最常見之聚矽氧烷化合物，主要是在電弧爐內將矽土(SiO<sub>2</sub>)還原成矽如圖 2，再以不同觸媒，使氯甲烷與矽反應生成不同的矽烷類。例如：以氯化銅為觸媒，使矽與氯甲烷 (methyl chloride)反應形成甲基氯矽烷類(methyl chlorosilanes)。

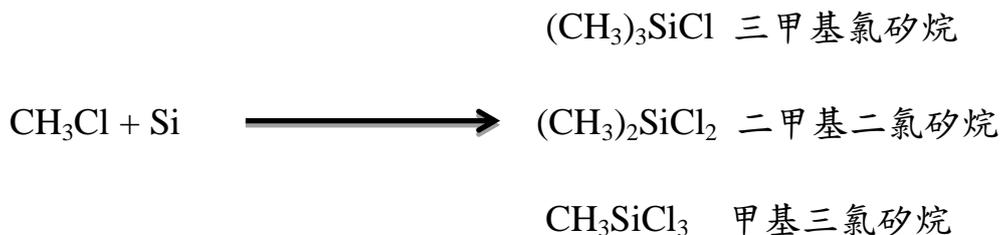


圖 2 氯甲烷與矽原子形成氯矽烷類反應式

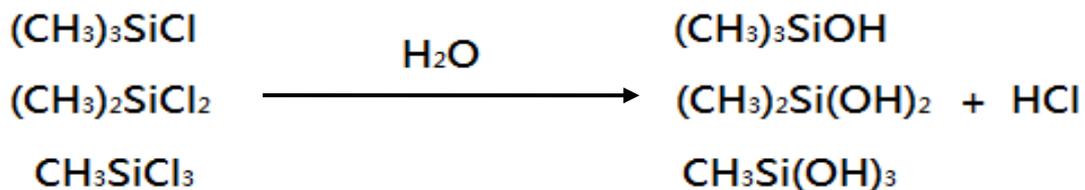


圖 3 氯矽烷類水解生成矽醇類反應式

氯矽烷類水解成不穩定之矽醇類 (Silanol) 如圖 3，然後此矽醇類經由自身縮合反應，形成各種不同用途之物品。其反應通式如圖 4：

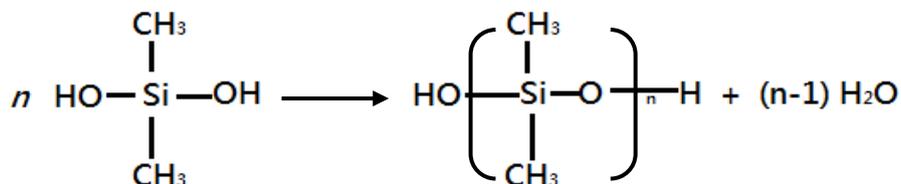


圖 4 二甲基矽氧烷聚合物 PDMS 反應通式

若上式產物之 n 值愈大，表示分子量愈大。當二甲基聚矽氧烷(PDMS)分子量較高時，呈現膠體狀態，較低時則為液態狀態。

Clarson 等人曾經對 PDMS 的物理性質加以探討，聚矽氧烷高分子擁有較低的表面張力、低結晶溫度、良好的熱穩定度、與對穿透之氣體具有選擇性。在大範圍之溫度變化下，PDMS 仍維持其優秀之物性，其主要物理性質數據歸納於下表 5【Clarson *et al.*, 1978】。

表 5 PDMS 之物理性質數據

物 理 性 質	數 值
矽碳鍵能	282 kJ/mol
矽碳鍵長	186 pm
矽氧鍵能	447 kJ/mol
矽氧鍵長	166 pm
矽氧矽鍵角	120 ~ 145°
密度	0.977 kg/m <sup>3</sup>
表面張力	21 mN/m
可流動溫度 (Pour Point)	-40°C ~ -50°C
折射率	1.4035
介電常數 (1000Hz)	2.76
溶解度參數 ( $\delta$ )	7.4

目前工業上為了使聚矽氧烷高分子化合物之特性可以更符合廣泛之應用，所以常會加入硬化劑使其聚合物產生交聯結構，而一般交聯反應分為室溫硬化 (room temperature vulcanization, 稱為 RTV) 與高溫硬化 (high temperature vulcanization, 稱為 HTV)。

常見的室溫熟化矽氧烷 (RTV) 是以末端具有 OH 基之聚矽氧烷為原料，加入硬化劑四乙基矽烷 (tetraethoxysilane，稱為 TEOS)，再利用錫觸媒(Sn catalyst) 在室溫環境下交聯硬化，此類型之室溫熟化矽橡膠常作為填縫材料或接著劑之材料。而高溫熟化之矽橡膠 (HTV) 則是在硬化時，加熱促使添加的過氧化物先行反應成為自由基 (free radical) 狀態，在與矽氧烷高分子產生自由基反應最後形成交聯。

市面上有另一種矽橡膠，稱為二液型 (two package) 低溫硬化型矽橡膠 (Low temperature vulcanization，簡稱 LTV)。此 LTV 是用兩端分別接有乙烯基 (vinyl) 及氫氧基 (hydroxide) 之聚矽氧烷材料，加入六氯鉑酸 (hexachloroplatinic acid) 催化劑，其反應溫度介於 RTV 與 HTV 之間，大約在 50~80°C 【Cheng *et al.*, 2000】。

硬化後之膠體稱為硬化矽橡膠，其交聯密度約為每 200 到 500 個矽氧重複單元帶有一處交聯點，為了加強矽氧烷橡膠的物理特性或為了因應不同的特殊性能，常常會加入各種填料 (filler)，目前市面上常用於矽橡膠之填料，如表 6 所示 【Wang *et al.*, 2015; Mei *et al.*, 2015】。

**表 6 常用填料之種類與矽氧烷橡膠之物理特性**

填 料 種 類	特 性
顏料	使其矽橡膠具有顏色
鈦白粉 (TiO <sub>2</sub> )	增加介電常數 (dielectric constant)
矽石 (Silica Powder)	增加硬度，降低流動性
碳黑 (Carbon Black)	增加導電度，增加抗氧化能力
重金屬	遮蔽輻射，用於國防隱形外部塗裝
氧化亞鐵 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	增加熱阻抗
氧化鋅 (ZnO)	提高熱傳導度

在表 7 敘述，市場上二液型 RTV 矽橡膠，在物性方面，能適合各種不同功能之需求，因此在工業的使用量相當可觀(量)。但由於 RTV 室溫硬化矽橡膠屬於熱固性，其廢棄後非常難處理、且不適合直接焚化，故目前處理方式大多是直接掩埋、或是將其破碎後，當作其他工業製程的填充料使用。本研究以化學方式溶解廢矽膠回收其單元體。

表 7 2010~2014 年度行政院環保署事業廢棄物申報流向統計

廢棄物代碼、名稱	年份				
	2014	2013	2012	2011	2010
D-0399 廢橡膠混合物	21,645	18,358	17,806	21,747	20,826
R-0210 廢壓模組	222	175	170	320	178
R-0301 廢橡膠	31,299	16,606	8,122	8,053	7,455
合計	53,166	35,139	26,098	30,120	28,459

## 2.2 矽氧烷高分子裂解方法

文獻對於聚矽氧烷的矽氧鍵 (Si-O-Si) 裂解方法，已經有相當程度的報導，裂解方式包含熱裂解、鹼裂解、酸裂解、有機金屬化合物裂解、加醇裂解、及加胺裂解。其中，加醇裂解、加胺裂解為文獻主要探討方向。上述各裂解方式簡述如下。

### 2.2.1 熱裂解

由於矽氧鍵擁有較高的鍵結能(Si-O: 477 kJ/mol) 及良好的熱穩定性，所以利用加熱裂解的方式，其溫度通常都很高，約在 325-1000°C 【Grassie et al., 1978;

Camino et al., 2001; 2002; Kolář et al., 2004; Zhou et al., 2006】。以 Claron 等人之研究為例，PDMS 在 450°C 下裂解，會產生直鏈與環狀產物【Claron et al., 1986】。

將 PDMS 置於石英管【Zhou et al., 2006; Kolář et al., 2004】中，加熱至 450°C (10 °C/min)，PDMS 會發生裂解，而裂解之產物在此實驗條件下，也會同時發生縮合反應，其最終產物為直鏈高分子單體與揮發性環狀矽氧烷(D<sub>4</sub>-D<sub>6</sub>)。

Camino, Rezac, 與 Kolár 等人添加惰性氣體，直接將聚二甲基矽氧烷 (PDMS)、聚二苯基二甲基矽氧烷 (PDMDPS) 進行熱裂解，其獲得產物多以環狀矽氧烷為主。Camino, Rezac, 與 Kolár 皆以 TGA 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis) 研究無觸媒裂解聚矽氧烷，環狀矽氧烷為主要產物，其產量多寡排列如下【Camino et al., 2001; Rezac et al., 2002; Kolár et al., 2004】：

$$D_3 > D_4 > D_5 > D_6 > \text{其他高分子產物}$$

## 2.2.2 加鹼熱裂解

此裂解模式類似於熱聚合與熱裂解的平衡反應，在高溫 250°C 條件下加入鹼土族金屬氫氧化物，可以促使矽氧烷高分子的聚合反應，例如：KOH 裂解矽氧烷高分子，以 OH 攻擊矽氧烷主鏈上的矽原子，由於 Si-O 鍵結會造成矽原子帶有部分正電，較容易受陰離子攻擊。但在高溫操作環境下此反應也會進行裂解反應，利用此反應特性，調整反應條件即可達到矽氧烷高分子之裂解目的【Deshpande et al., 2002】。

裂解過程中所產生的副產物為各種類型之有機矽醇，視鍵結在矽氧烷分子主鏈之官能基不同，而造成不同類型的產物。不同型態的產物，在溶劑中的溶解度

亦不同，例如：中低分子量的有機矽醇產物可溶於水；高分子量的產物只溶於有機溶劑中。基於此特性，可藉由溶劑的不同，達到最終產物的分離、純化等目的【林氏, 2000】。

Döhlert 等人利用  $\text{FeCl}_3$  作為觸媒、Benzoyl Fluoride 作為裂解劑，裂解聚矽氧烷 (HO-PDMS-OH)，將此混合物攪拌加熱至  $130^\circ\text{C}$ ，聚矽氧烷可被裂解，其產物為二氟二甲基矽烷(62%)、1,3-二氟-1,1,3,3-四甲基二矽烷(28%)【Döhlert *et al.*, 2015】。

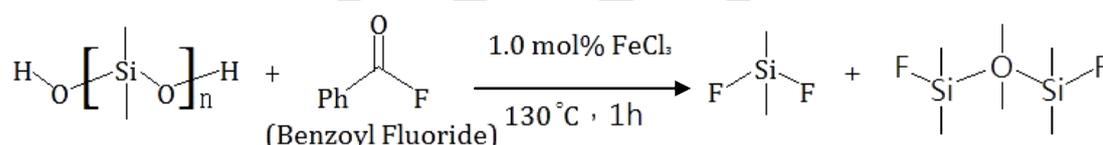


圖 5 Benzoyl Fluoride 加入  $\text{FeCl}_3$  裂解聚矽氧烷反應式

Enthaler 利用  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  三氟甲磺酸鋅作為觸媒、Benzoyl Fluoride 作為裂解劑，裂解聚矽氧烷 (HO-PDMS-OH)，將此混合物攪拌加熱至  $150^\circ\text{C}$ ，聚矽氧烷可被裂解，其產物為二氟二甲基矽烷(91%)、1,3-二氟-1,1,3,3-四甲基二矽烷(9%)【Enthaler, 2014】。

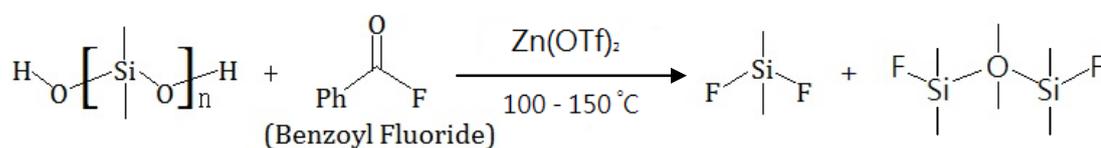


圖 6 Benzoyl Fluoride 加入  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  裂解聚矽氧烷反應式

### 2.2.3 酸裂解

Newman 與 Price 指出利用硫酸作為裂解劑，可使聚矽氧烷裂解成低分子量的產物。將硫酸與六甲基二矽氧烷反應，其產物為三甲基硫酸矽鹽 (trimethylsilyl

sulfate )，反應式如下【Newman *et al.*, 1949; Price *et al.*, 1948; Tatlock *et al.*, 1950】:

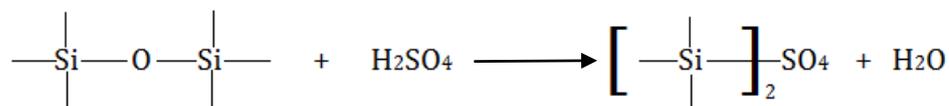


圖 7 利用硫酸裂解矽氧烷反應式

在 Voronkov 等人的研究發現，硫酸的濃度對於聚矽氧烷的裂解，有非常大的關聯。以 75% 硫酸裂解聚 PDMS，其裂解速率比硫酸濃度為 96% 較為慢約 200 倍【Voronkov *et al.*, 1978】。

聚矽氧烷也可以利用鹽酸 (Hydrochloric acid) 作為裂解劑【Shaw *et al.*, 1967; Thomas *et al.*, 1959】，亦可利用氫氟酸 (Hydrofluoric acid) 打斷矽氧鍵結【Hyde *et al.*, 1953】。

Voronkov 利用氫氟酸裂解矽氧鍵結，獲得產物氟矽烷，其反應是如下【Voronkov *et al.*, 1978】：

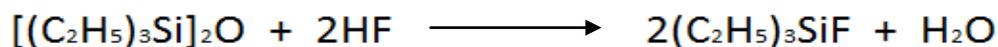


圖 8 利用氫氟酸裂解聚矽氧烷反應式

Sauer 提到利用磷酸在室溫無觸媒的條件下，很難裂解矽氧鍵結，但是在高溫或添加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  觸媒反應下，可有效打斷矽氧鍵結【R.O.Sauer, 1944】。如表 6，日本學者 Oku 提到，利用甲苯當作裂解反應之溶劑，添加 KOH 觸媒和磷酸二氫鉀對硬化後之矽氧烷 (PDMS) 進行裂解時，若添加太多的 KOH，會導致產率先增後減，由於此裂解反應屬於可逆反應，所以會造成逆反應的形成，交聯結構

的矽橡膠其 Si-C 與 C-C 鍵結不易被破壞，KOH 觸媒主要攻擊 Si-O 鍵結，而生成矽烷醇鉀 (potassium silanulates)。相反地，如果以 Tetrahydrofuran 溶劑取代甲苯，可以提升其環狀矽氧烷產物的產率至 80%【Oku *et al.*, 2002】。產率之定義如下：

表 8 氫氧化鉀濃度對於裂解時間與產物分佈影響

KOH/(Si-O unit)	Time for dissolution (min)	Yield of monomers (%)	Product composition (%)				
			D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	Others
0.028	60	54	13.5	72.3	10.6	0.8	2.8
0.054	30	60	13.6	72.4	9.8	1.3	2.9
0.072	15	67	13.8	71.5	10.4	1.3	3.0
0.109	8	64	13.1	71.5	11.3	1.1	3.0

Okamoto 等人利用碳酸二甲酯 (常溫為液態) 與各種固體鹼性觸媒(KF, KOH, KNO<sub>3</sub>)，裂解聚六甲基二矽氧烷，可得到三種產物 (甲氧基三甲基矽烷、二氧基二甲基矽烷、氧基三甲基矽烷)。使用 KF 觸媒可得到較高產率的甲氧基三甲基矽烷(產率 85%)及二氧基二甲基矽烷(產率 94%)，他們也發現在反應的過程加入少量甲醇，可使氧基三甲基矽烷產率提高至 98%【Okamoto *et al.*, 2001】。

#### 2.2.4 有機金屬化合物裂解

Amer 研究指出，有機金屬化合物可以有效攻擊矽氧鍵結，例如格林鈉試劑。添加 CH<sub>3</sub>MgI 進行聚矽氧烷的裂解，其所產生之中間產物，經水解反應後會形成矽醇，其反應如下【J. Amer, 1944】：

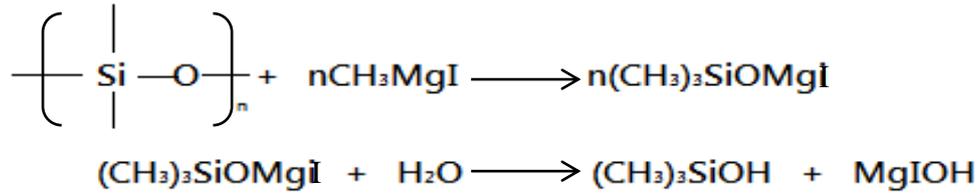


圖 9 利用有機金屬化合物裂解聚矽氧烷反應式

### 2.2.5 醇解反應

文獻指出，高分子經由交聯反應硬化後形成網狀結構時，即難以利用裂解劑將其直接裂解，所以大多會在裂解矽氧鍵結時，加入酸或鹼性觸媒，加速裂解的速率。相關的文獻整理如下：

黃氏等人以醇類為裂解劑、KOH 為觸媒，將室溫硬化型矽橡膠廢料，裂解成低分子量的矽氧烷低聚合物【黃氏, 1999】。其研究探討 KOH 觸媒濃度、乙醇 (EtOH) 裂解劑濃度、及溫度，對於裂解所需的時間與裂解後產物分子量及組成的影響。其結果發現，觸媒濃度越高，則裂解反應速率越快，當 KOH 濃度大於 0.25M 以後，裂解速率並沒有太大的變化。矽橡膠完全裂解的時間隨著乙醇 (EtOH) 濃度的增加，並在濃度 3.5M 時，達到最快裂解速率。醇的種類也會影響裂解速率，其快慢順序如下【黃氏, 1999】：

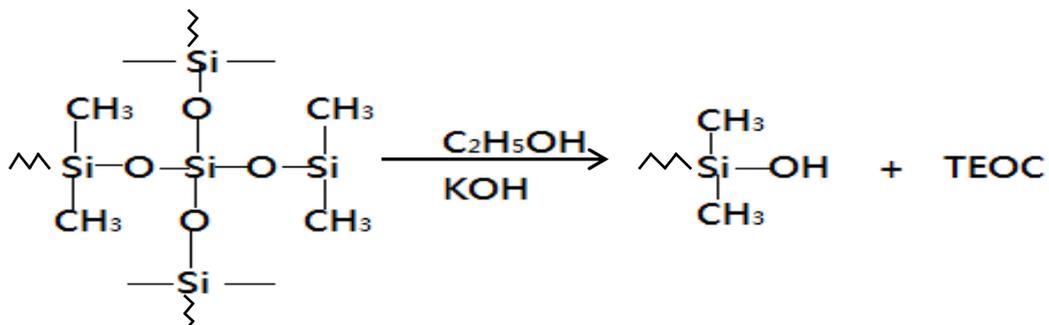


圖 10 利用氫氧化鉀/乙醇裂解矽氧烷反應式

林氏在乙醇及酸性觸媒溶液中，對聚矽氧烷 $[R_{12}Si_5O_4]_n$ 進行裂解，結果顯示，裂解劑與酸性觸媒的濃度越高，則裂解速率越快；當提高裂解反應的溫度，也會提升反應速率。其裂解速率為：硫酸 > 二氯乙酸 > 氯乙酸【林氏, 2000】。由裂解速率計算醇解反應之活化能如下【林氏, 2000】：

活化能（單位 kJ/mole）：12.5 (硫酸) < 31.1 (二氯乙酸) < 47.2 (氯乙酸)

黃氏等人發現在醇解反應中，溶劑的極性對於高溫硬化矽橡膠之裂解速率及產物的分子量有極大的影響，利用四氫呋喃（Tetrahydrofuran, THF）作為溶劑，由於其極性較大，故在裂解環境下，使得中間產物之咬尾效應（back-biting reaction）大幅增加。其主要產物為環狀物（ $D_n$ ），而其中又以十甲基環五矽氧烷（ $D_5$ ）含量最高，其重量佔總產物的 65 %。反之，當使用甲苯（Toluene）非極性溶劑，由於咬尾效應不明顯，故主要產物為直鏈高分子產物，最終測得高分子產物的平均分子量為一萬一千，佔了總產物重量的 59 %【黃氏, 1997】。

Okamoto 等人利用碳酸二甲酯（DMC）混合甲醇（Methanol）進行末端為甲基之聚二甲基矽氧烷(PDMS)的裂解反應，並以鹵化鹼金屬作為觸媒，得到裂解產物為二甲氧基二甲基矽烷（DMDMS）與甲氧基三甲基矽烷(MTMS)單體，他們發現裂解的速率隨著醇的種類而異【Okamoto *et al.*, 2004】。表 7 顯示，Okamoto 等人利用甲醇混合碳酸二甲酯為裂解劑，並以 KF 為觸媒，於 180°C 進行裂解反應，得到 DMDMS 佔總產物的 90 %，而 MTMS 僅佔 7 %【Okamoto *et al.*, 2003】。

表 9 混合碳酸二甲酯與甲醇進行裂解後產物產率分佈

Catalyst (g)	Methanol (M)	Product composition (%)		
		(MeO) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	(MeO) <sub>3</sub> SiMe	Total
DMC (2.7)	6	90	7	97

表 9 可以明顯看出對於不同鹵化鹼金屬在作為裂解反應之觸媒條件下，對於產物的分佈並沒有比較明顯的變化，(MeO)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> 產率大約佔 66% 而 (MeO)<sub>3</sub>SiMe 則佔 5%，由此結果可以得知單體的產率並非由觸媒影響，但會加速反應的進行。

表 10 不同鹵化鹼金屬對產物產率分佈影響

Catalyst (g)	Methanol (ml)	Product composition (%)		
		(MeO) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	(MeO) <sub>3</sub> SiMe	Total
KF (0.02)	150	65	5	70
NaF (0.02)	150	66	5	71
NaCl (0.02)	150	65	6	71
KCl (0.02)	150	67	5	73
KOH (0.02)	150	66	5	71

## 2.2.6 胺解反應

關於聚矽氧烷胺解反應的相關文獻，探討其裂解速率是否受溶劑極性與裂解系統中是否加入觸媒之影響，以及對於不同溶劑極性對裂解後產物的分佈是否影響之探討，其相關文獻概述如下：

Hsiao 等人利用一、二級胺類在室溫下數個小時之內，完全溶解交聯結構的矽橡膠，並觀察到胺類具有選擇性的裂解矽橡膠交聯結構的現象。他們提到此現象是由於矽橡膠交聯結構中，用於交聯點上的三矽氧 (T) 單元三個氧原子增強了矽原子的親電性 (electrophilicity)，因此氮原子能與矽原子進行有效的親核反應 (nucleophilic reaction)，而使其硬化矽橡膠溶解【Hsiao *et al.*, 1975】。

Pappas 等人以各種胺類裂解矽橡膠，發現四級胺與芳香族胺無法裂解矽橡膠，這是由於胺類裂解劑的立體效應 (steric effect) 延長矽橡膠完全裂解所需的時間。當胺類之脂肪鏈愈短，其立體結構愈小，則裂解所需的時間就愈短。Pappas 並在胺類裂解矽橡膠反應中，加入 2-pyridone 觸媒，發現裂解反應所產生的中間產物會因為 2-pyridone 之添加，而加速分解為矽胺【Pappas *et al.*, 1980】，加入 2-pyridone 胺類之裂解反應如下所示：

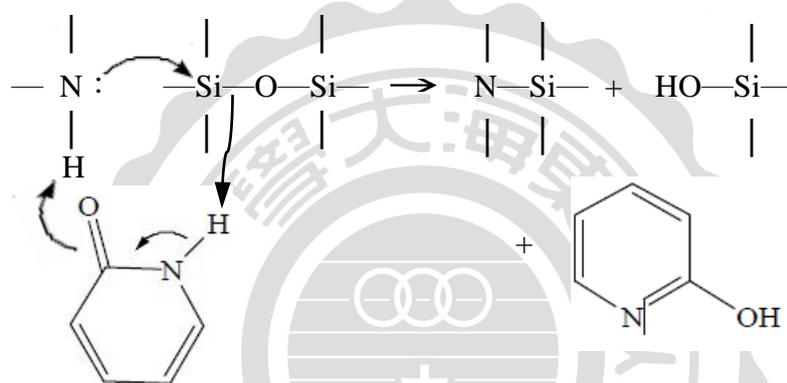


圖 11 加入吡啶觸媒的胺裂解反應式

Schoimmel 等人研究發現，以二級胺作為裂解劑對聚矽氧烷進行裂解，並加入 KOH 作為觸媒，結果發現加入觸媒之裂解反應，其獲得之產物分子量較未加入觸媒之產物小，且加入觸媒可縮短裂解反應的時間【Schoimmel *et al.*, 1987】。

胺類可以有效地裂解聚矽氧烷，Schoimmel 等人利用胺類裂解直鏈型聚矽氧烷，發現裂解速率為：一級胺 > 二級胺，而同級胺類則以立體結構愈小者，裂解速率就愈快，此結果符合 Pappas 所提出之結論。此種化學鍵之斷裂只發生在矽氧鍵結，產物的分佈與其分子量大小與反應時間有關【Schoimmel *et al.*, 1988】。

陳氏利用胺類裂解具有交聯結構的矽橡膠，在裂解反應中加入溶於乙醇醇液的 KOH 作為觸媒，此一作法是由於原本兩固體一液體的裂解系統，變成一固體一液體裂解系統。因為乙醇可以增加 KOH 的溶解度(550 克 KOH 可溶於 1000 克甲醇)，藉由此方法可以加速裂解反應的進行，可由原本的八小時裂解時間減少為二十五分鐘。此研究是使用非極性溶劑甲苯 (toluene)，裂解後的聚矽氧高分子主鏈，由於其末端極性官能基在使用非極性溶劑的環境下，活性衰退，故主鏈較不易發生咬尾效應，最後獲得的產物末端官能基為烴基 (-OH) 與乙氧基 (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)，其分子量為一萬七千。胺類的結構會影響類解速率，其速率大小如下：

一級胺 > 二級胺 > 三級胺

此外，該研究之裂解反應，到底是由胺類裂解或者是由醇類裂解所主導，仍無法釐清【陳氏, 1996】。

林氏在鹼性觸媒條件下，探討模式物 M<sub>4</sub>Q 矽橡膠醇解與胺解的競爭反應，其結果顯示，高操作溫度、高濃度的裂解劑及觸媒，可提升反應速率。該研究亦探討醇解與胺解的競爭反應，由實驗結果及反應模擬得知，裂解反應的初期是以胺解為主，後期以醇解為主反應【林氏, 2001】。

Chang *et al* 在室溫下將 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH/ KOH (in EtOH) 作為裂解劑及觸媒，可以大幅提升聚二甲基矽氧烷(PDMS)交聯結構裂解的速率，此結果與陳氏【陳氏, 1996】的研究相同。其原因為加入乙醇會導致氫氧化鉀完全溶解，消除了系統中非均相介面的阻力，形成一固體一液體系統，其 D<sub>3</sub> 與 D<sub>4</sub> 產物為占總環狀產物之 85%。為了探討胺類之立體效應，該研究使用正丙胺、正丁胺、二乙基胺與三乙基胺，結果發現其裂解反應速率大小為：一級胺 > 二級胺 > 三級胺【Chang *et al.*, 1998】，圖 12 是不同胺類與 KOH 觸媒完全溶解矽橡膠所需的時間。

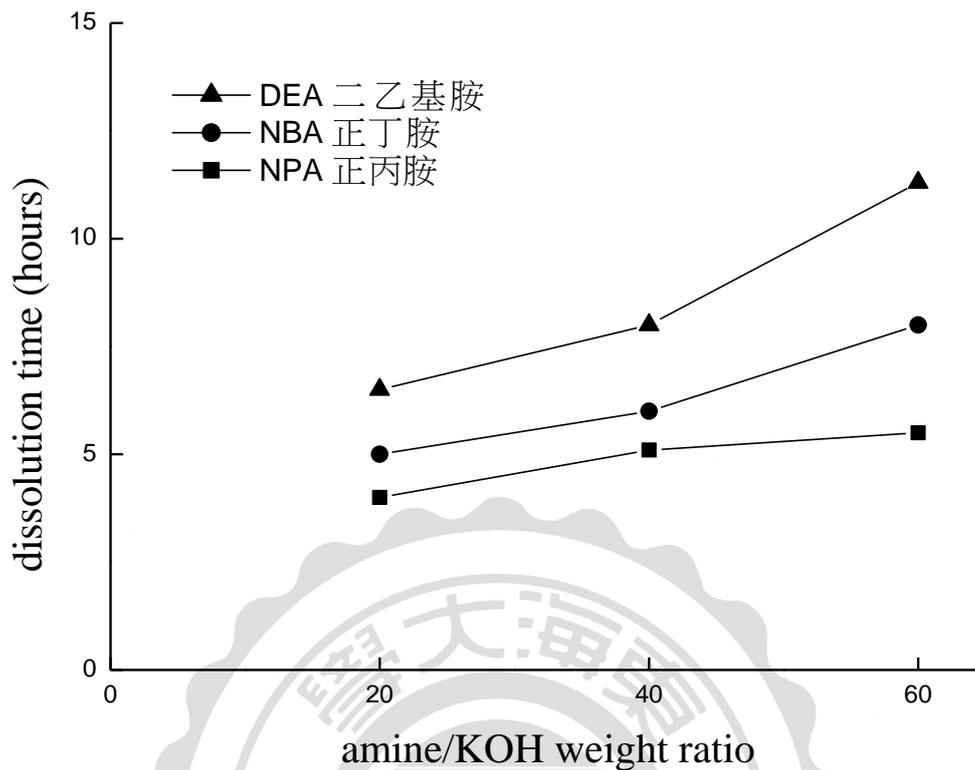


圖 12 胺類/KOH 重量比對於溶解 PDMS 時間的影響

Ikeda 等人使用二乙基胺作為裂解劑、並使用四甲基氫氧化銨((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH, TMAH) 作為觸媒裂解聚矽氧烷，在 170°C/30 mm Hg 反應條件下使用溶劑正己烷回流裂解高溫硬化矽橡膠，正己烷用於將裂解過後的矽橡膠填料分離，並將過濾後的裂解液體經過減壓蒸餾去除大部分之溶劑，可得到高產率(78%)之環狀矽氧烷單體【Ikeda *et al.*, 2003】。但是(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH 觸媒會在高溫下會經由下兩個化學反應式，而產生質變，分解成(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N，導致觸媒耗損。

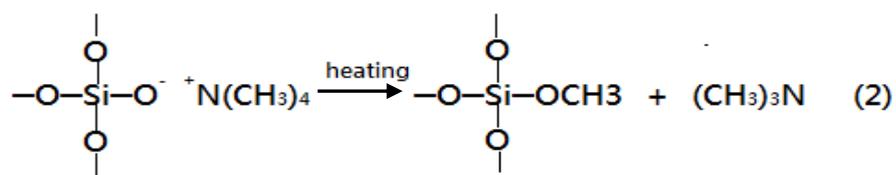
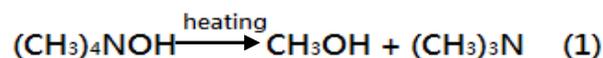


圖 13 TMAH 與胺類分解聚矽氧烷化合物反應式

Huang 等人利用胺類對含有二氧化矽和氧化鋁為填料的高溫硬化矽橡膠進行裂解，利用二乙基胺作為裂解劑、正己烷作為反應溶劑由於使用正己烷可以在裂解的過程，利用過濾的方式完全的分離填料，濾液再經由減壓濃縮器去除溶劑後可以得到 76-84%之環狀矽氧烷單體【Huang *et al.*, 2002】。

Chang 等人將含有 40%填料的羥基與三甲基甲矽烷封端的 PDMS 為反應物，二乙基胺作為裂解劑，氫氧化鉀溶於乙醇作為觸媒使用，形成一固體一液體的裂解反應系統，將矽橡膠至於極性溶劑環境下膨潤 24 小時，裂解過後的產物利用乙醚與去離子水沖洗數次使其純化。在極性溶劑條件下，裂解後的產物以環狀矽氧烷單體為主，由表 11 可以發現將四氫呋喃作為溶劑可以提高環狀產物之產率，其中又以八甲基環四矽氧烷為主要產物佔 50%以上，然而在產物分佈上也測得微量線性矽烷產物，例如：六甲基二矽氧烷（hexamethylsiloxane, M<sub>2</sub>）與八甲基三矽氧烷（octamethyltrisiloxane, MDM）【Chang *et al.*, 2005】。

表 11 添加與未添加極性溶劑 (THF)，以 DEA 為裂解劑裂解 PDMS 所得之環狀矽氧烷產物分佈表 (wt%)

Solvent	D4	D5	D6	Linear oligomers
-	41.89	36.43	13.20	8.48
THF	58.94	29.63	6.90	4.53

-:未添加 THF 溶劑。

Chang 等人研究室溫硬化矽橡膠胺裂解系統在不同溶劑環境下，溶劑對裂解產物的影響。將其氫氧化鉀溶於乙醇中作為液相觸媒，在不同的醇類下造成氫氧化鉀不同的溶解度，表 12 指出不同醇類溶解的時間其溶解順序如下：甘油 (glycerol) > 乙二醇(ethylene glycol) > 1,4-丁二醇(1,4-butanediol) > 乙醇 (ethanol)，親核裂解劑為二乙基胺。以極性較小的甲苯 (toluene) 溶劑環境下胺解室溫硬化矽橡膠，其得到的主要產物為末端為羥基和乙氧基結構的線性聚二甲基矽氧烷 (EtOePDMS<sub>n</sub>OH)，此產物平均分子量為 15000，另一方面使用極性

溶劑四氫呋喃 (THF) 的裂解環境下,除了提高了裂解率之外其主要胺解產物為環狀矽氧烷以及少量的線性 PDMS 產物【Chang *et al.*, 2003】。

表 12 不同醇類對於氫氧化鉀溶解的時間

Solvent	Dissolution time(hr)
甘油( glycerol )	25.5
乙二醇( ethylene glycol )	4.0
1,4-丁二醇( 1,4-butanediol )	0.5
乙醇( ethanol )	0.4

本研究探討的相關文獻中對於矽氧鍵結的裂解,大部分都以小分子量的矽氧烷 (Silane) 為主要研究對象,其原因為 RTV 矽橡膠交聯結構不盡相同解相當複雜。對於矽氧烷化合物而言,不管其分子量大小在裂解反應方面,裂解劑濃度、裂解時間、反應溫度、裂解添加物與裂解反應配比都會影響其反應時間與產物之分子量大小和分佈,因此在本研究所探討為實際由工廠取得之廢棄物,做不同裂解系統的初步探討,對於往後作為本研究團隊可研究的方向。

表 13 聚矽氧烷高分子國內外熱裂解相關研究

文獻	裂解方式			產物
	溫度(°C)	時間(min)	氣體	
Grassie et al., 1978	400~450	60	-	直鏈高分子與揮發性環狀單體
Camino et al., 2001	400	120	氮氣	六甲基環三矽氧烷
Deshpand et al., 2002	325~400	300	惰性氣體	游離苯基與揮發性環狀矽氧烷
Kolář et al., 2004	1000	60	空氣、氮氣	揮發性環狀矽氧烷
Zhou et al., 2006	800	60	空氣、氮氣	環狀矽氧烷

表 14 聚矽氧烷高分子國內外加鹼裂解相關文獻

文獻	觸媒	裂解方式			產物
		溶劑	裂解劑	溫度(°C)	
Kupareva et al., 2015	氫氧化鉀	十二烷	-	110	D3、D4、D5、D6
Döhlert et al., 2015	氯化鐵	-	苯甲酰氯	25	二氯二甲基矽烷、1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷

表 15 聚矽氧烷高分子國內外醇解相關文獻

文獻	觸媒	裂解方式			產物
		膨潤劑	裂解劑	溫度(°C)	
黃氏, 1999	氫氧化鉀	THF	EtOH	27、40、60	環狀矽氧烷
王氏, 1999	氫氧化鉀	Toluene	EtOH	27、40、60	線性矽氧烷
林氏, 2000	硫酸	THF	EtOH	25、60	M <sub>3</sub> QOEt
周氏, 2002	硫酸	THF	MeOH	室溫	環狀矽氧烷
Okamoto et al., 2003	氟化鉀	-	DMC	400	DMDMDS
Okamoto et al., 2004	鹵化鹼金屬	-	DMC	180	DMDMDS

表 16 聚矽氧烷高分子國內外胺解相關文獻

文獻	觸媒	裂解方式			產物
		溶劑	裂解劑	溫度(°C)	
沙氏, 1997	氫氧化鉀	Toluene	DEA	60	EtO-PDMS-OH
陳氏, 1996	氫氧化鉀	THF	DEA	25	環狀矽氧烷
Chang <i>et al.</i> , 1998	氫氧化鉀	THF	DEA	25	D <sub>4</sub>
Chang <i>et al.</i> , 1999	氫氧化鉀	THF	DEA	25	D <sub>4</sub>
林氏, 2001	氫氧化鉀	<i>p</i> -Xylene	Ethylamine	30	D <sub>3</sub> 、D <sub>4</sub> 、D <sub>5</sub>
Huang <i>et al.</i> , 2002	四甲基氫氧化銨	Hexane	DEA	170	D <sub>3</sub> 、D <sub>4</sub> 、D <sub>5</sub>
Oku <i>et al.</i> , 2002	磷酸二氫鉀	Toluene	DEA	170	D <sub>3</sub> 、D <sub>4</sub> 、D <sub>5</sub> 、D <sub>6</sub>
Ikeda <i>et al.</i> , 2003	四甲基氫氧化銨	Hexane	DEA	170	D <sub>3</sub> 、D <sub>4</sub> 、D <sub>5</sub>
Chang <i>et al.</i> , 2004	氫氧化鉀	Toluene	DEA	25	D <sub>3</sub> 、D <sub>4</sub> 、D <sub>5</sub>
Chang <i>et al.</i> , 2005	氫氧化鉀	THF	DEA	25	D <sub>4</sub> 、D <sub>5</sub> 、D <sub>6</sub>

# 第三章 研究方法與設備

## 3.1 實驗材料與設備

### 3.1.1 實驗材料

#### 1. 工業用廢矽膠(Silicone Rubber)

本研究所使用之廢矽膠，為取自台灣彰化某工廠之紅色、白色兩種工業用廢棄矽膠模組。該模組採樣後，經過水洗將外表殘留非矽膠物體去除，再利用攝氏 105°C 烘箱烘乾，將烘乾後的矽橡膠裁切為  $1\text{cm}^3(1\text{cm} * 1\text{cm} * 1\text{cm})$  大小之方塊，置於 PE 瓶並於防潮箱中保存，作為本實驗的材料，代號為 SR-R 與 SR-W。



### 3.1.2 實驗藥品

1. 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)  
來源：Merck，Germany (試藥級)  
性質：分子量=78.11g/mol，密度=0.888 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=66 °C
2. 正己烷 (n-Hexane)  
來源：Merck，Germany (試藥級)  
性質：分子量=86.18g/mol，密度=0.789 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=69 °C
3. 甲醇 (Methanol)  
來源：Merck，Germany，> 98 % (試藥級)  
性質：分子量=32.04g/mol，密度=0.79 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=64 °C
4. 乙醇 (Ethanol Absolute)  
來源：Merck，Germany，> 99.5 % (試藥級)  
性質：分子量=46.07g/mol，密度=0.789 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=78 °C
5. 正丙醇 (n-Propyl Alcohol)  
來源：Merck，Germany，> 99.5 % (試藥級)  
性質：分子量=60.10g/mol，密度=0.804 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=97 °C
6. 異丙醇 (iso-Propyl Alcohol)  
來源：Merck，Germany，> 99.5 % (試藥級)  
性質：分子量=60.10g/mol，密度=0.785 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=82 °C
7. 正丁醇 (n-Butyl Alcohol)  
來源：Merck，Germany，> 99.5 % (試藥級)  
性質：分子量=74.12g/mol，密度=0.810 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=116 °C
8. 二乙胺 (Diethylamine)  
來源：ACROS，Belgium，>99%  
性質：分子量=73.14g/mol，密度=0.71 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=55.5 °C
9. 丙胺 (Propanamine)  
來源：ACROS，Belgium，>99%  
性質：分子量=59.11g/mol，密度=0.71 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=47.8 °C

10. 丁胺 (Butanamine)  
來源：ACROS，Belgium，>99%  
性質：分子量=73.14g/mol，密度=0.74 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=77 °C
11. 氫氧化鉀 (Potassium Hydroxide Pellets)  
來源：Sigma-Aldrich，USA，>98% (試藥級)  
性質：分子量=56.10 g/mol，密度=2.044 g/cm<sup>-3</sup>，沸點= °C
12. 四甲基氫氧化銨 (Tetramethylazanium Hydroxide)  
來源：Merck，Germany (試藥級)  
性質：分子量=72.11g/mol，密度=0.888 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=66 °C
13. 乙醚 (Diethyl Ether)  
來源：Merck，Germany (試藥級)  
性質：分子量=74.12g/mol，密度=0.713 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=34.6 °C
14. 硝酸 (Nitric acid)  
來源：Merck，Germany，65% (G.R.級)  
性質：分子量=63.012g/mol，密度=1.51 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=83 °C
15. 硫酸 (Sulfuric acid)  
來源：Merck，Germany (試藥級)  
性質：分子量=98.079g/mol，密度=1.84 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=337 °C
16. 氫氟酸 (Hydrofluoric acid)  
來源：Merck，Germany，48% (G.R.級)  
性質：分子量=20.01g/mol，密度=1.15 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=105 °C
17. 鹽酸 (Hydrochloric acid)  
來源：Merck，Germany，37% (G.R.級)  
性質：分子量=36.47g/mol，密度=1.179 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=48 °C
18. 過氧化氫 (Hydrogen peroxide)  
來源：Merck，Germany，30% (G.R.級)  
性質：分子量=34.0147g/mol，密度=1.463 g/cm<sup>-3</sup>，沸點=150.2 °C

### 3.1.3 分析用標準品

1. 六甲基環三矽氧烷 (Hexamethylcyclotrisiloxane, D<sub>3</sub>)  
來源：TCI, Japan (Analytical Standard)  
性質：分子量=222.46g/mol, 密度=1.02 g/cm<sup>-3</sup>, 沸點=134 °C
2. 八甲基環四矽氧烷 (Octamethylcyclotetrasiloxane, D<sub>4</sub>)  
來源：TCI, Japan (Analytical Standard)  
性質：分子量=296.62g/mol, 密度=0.96 g/cm<sup>-3</sup>, 沸點=175 °C
3. 十甲基環五矽氧烷 (Decamethylcyclopentasiloxane, D<sub>5</sub>)  
來源：TCI, Japan (Analytical Standard)  
性質：分子量=370.77g/mol, 密度=0.96 g/cm<sup>-3</sup>, 沸點=275.6 °C (10-mmHg)
4. 十二甲基環六矽氧烷 (Dodecamethylcyclohexasiloxane, D<sub>6</sub>)  
來源：TCI, Japan (Analytical Standard)  
性質：分子量=444.92g/mol, 密度=0.95 g/cm<sup>-3</sup>, 沸點=245 °C

### 3.1.4 實驗設備

1. 天平 (Balance) : 可精秤至 10<sup>-4</sup> 克, LIBROR AEX-200B, SHIMADZU Corp., Japan。
2. 恆溫烘箱 (Hot Air Rapid Drying Oven) : CON-545, max. temperature 220±5 °C, Young Chenn, Taiwan。
3. 微波消化器 (Microwave Oven) : MWS-4, Berghof Laborprodukte GmbH, Germany。
4. 濾紙 (Filter paper) : 定性濾紙 Grade NO.41, 90 mm $\psi$ , Whatman Co., England。

### 3.1.5 分析儀器

1. 火焰式原子吸收光譜儀 (Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, 簡稱 FAAS) : Z-6100 Hitachi, Japan。
2. 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES) : Optima 3000DV, Perkin Elmer, USA。
3. 固態核磁共振光譜儀 (Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, 簡稱 NMR) : AVANCE III 400, BRUKER, Germany。
4. 傅式紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared spectrometer, 簡稱 FTIR) : JAS.CO 460plus, Japan。
5. 高解析氣體層析質譜儀 (High Resolution Gas Chromatography-Mass spectrometer, 簡稱 HR GC-MS) : JEOL, AccTOE GCX, USA。
6. 熱重-卡量計雙重分析儀 (Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis, 簡稱 TG/DTA) : Prys Diamond TG/DTA PerkinElmer, USA。
7. 離子層析儀 (Ion Chromatography, 簡稱 IC) : DX-100, Dionex, USA。

### 3.1.6 分析方法

#### 3.1.6.1 火焰式原子吸收光譜儀 (FAAS)

樣品經微波消化後，通以氬氣後進行燃燒，透過適當之條件將特定元素原子化，其自由之原子吸收由中空陰極管所發射出之特定波長光源，並透過測量其吸收度來得知其所含特定元素之濃度，其所適用之範圍為測定水溶液或是樣品經特定程序處理後所檢測，本次研究所使用之重複性為三次。

#### 3.1.6.2 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)

微波消化過後之樣品(溶液)，由氬氣帶入三個同心圓管的石英管，經 Tesla coil 將 Ar 激發為  $\text{Ar}^+$  和  $e^-$ 。在冷水管的 induction coil 經 27 MHz 交流電 (radio frequency generator) 的振動，產生一個磁場，可產生高溫 (約 6000—8000°C) 之電漿，當化合物被分解為元素態後，此電漿可將週期表上約 90% 的元素激發，當各元素由激發態回到基態時，放出不同之能量與波長，藉由發射之強度可作為定量用，而不同的發射波長可作為定性及區別用。

#### 3.1.6.3 核磁共振儀 (NMR)

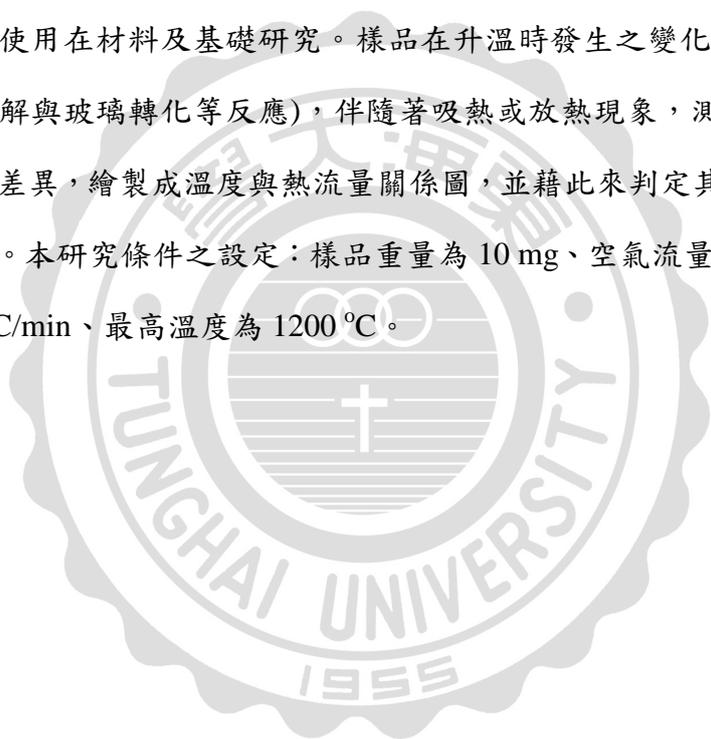
是利用具有自旋角動量的原子核在磁場下能階分裂的一基本現象，透過一些基數個質子或是中子的原子核，會具有核自旋 (Nuclear Spin)，以及相對應的自旋角動量 (Nuclear Spin Angular Momentum)。而由於原子核帶有電荷，因此其自旋時便會產生磁矩。在不同化學環境下原子核由於遮蔽效應 (Shielding Effect)，而在磁中有不同的共振頻率，此差異稱為化學位移 (Chemical Shift)，藉由此化學位移量來判定化合物之結構。

#### 3.1.6.4 傅式紅外線光譜儀 (FTIR)

本儀器為使用干涉儀所產生之圖譜經過傅利葉轉換後，形成 IR 之光譜，由此可得知不同有機物之官能基的振動光譜，並進行各種定量分析抑或是定性之比較，本研究使用在矽橡膠多種官能基之判定。

#### 3.1.6.5 熱重-卡量計雙重分析儀 (TG/DTA)

此儀器可用於量測樣品在不同溫度條件下所產生之重量變化以及吸/放熱之現象，廣泛地使用在材料及基礎研究。樣品在升溫時發生之變化(包括結晶、氧化、熔化、分解與玻璃轉化等反應)，伴隨著吸熱或放熱現象，測定樣品在不同溫度時之熱量差異，繪製成溫度與熱流量關係圖，並藉此來判定其加熱過程中發生的反應種類。本研究條件之設定：樣品重量為 10 mg、空氣流量 100 mL/min、升溫速率 10 °C/min、最高溫度為 1200 °C。



## 3.2 實驗流程

### 3.2.1 實驗步驟

本實驗利用胺類、醇類對廢棄矽橡膠進行裂解實驗，利用不同的醇類與胺類加入四甲基氫氧化銨、氫氧化鉀或硫酸、硝酸等不同類型觸媒，最後利用 GC/MS 分析裂解過後的產物，裂解實驗步驟如下。

1. 將廢棄模組先清洗去除表面附著物。
2. 切割廢矽膠  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$  的方塊。
3. 取 10g 加入圓底燒瓶中，並加入 100 毫升四氫呋喃或正己烷，膨潤 2-24 小時。
4. 以不同克數之 KOH 先溶於乙醇。
5. 將 KOH 混和液與裂解劑加入圓底燒瓶中。
6. 圓底燒瓶至於加熱回流裝置上，設定溫度室溫、50、80 至沸騰。
7. 將溶解後的矽氧烷聚合物經由抽氣過濾裝置過濾溶液與殘渣。
8. 過濾後的液體再利用減壓蒸餾使其去除大部分溶劑。
9. 殘渣部分利用高溫  $105 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  烘乾 24 小時，分析其結構與其成分。
10. 減壓濃縮過後的濾液進行 GC/MS 之分析，可以確定為低分子量的環狀矽氧烷單體。

### 3.2.2 實驗流程圖

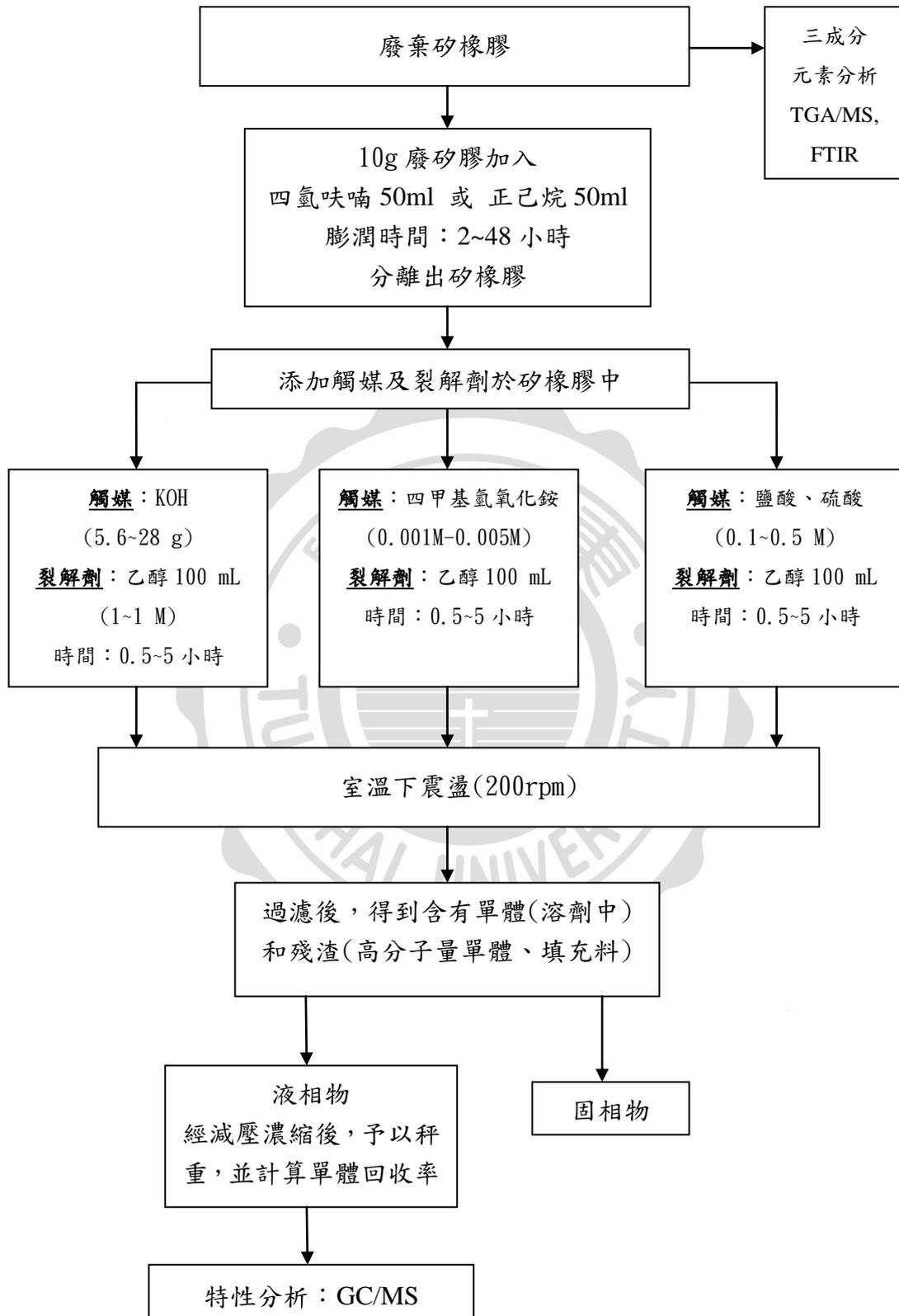


圖 14 利用醇類裂解 RTV 流程圖

## 第四章 結果與討論

本研究首先分析廢膠的基本組成三成分分析、熱重行為、矽定量、FTIR、GC/MS、NMR 等基本分析之外，其次探討廢棄矽膠在化學裂解過程中，所回收的各種環狀單體的產量及分佈。

### 4.1 廢矽膠基本性質分析

#### 4.1.1 廢矽膠元素分析(元素分析儀)

以環檢所公告廢棄物中碳、氫、硫、氧和氮元素含量測定方法(NIEA R409.21C)，測定廢矽膠 C、H、S、O 和 N。由表 17 得知，廢矽膠中 C 含量 W： $(19.237\pm 0.5)\%$  R： $(17.027\pm 0.7)\%$ ，H 含量為 W： $(5.342\pm 0.13)\%$  R： $(4.331\pm 0.17)\%$ ，S 含量為 W： $(0.666\pm 0.27)\%$  R： $(0.790\pm 0.43)\%$ ，N 含量為 W： $(0.408\pm 0.02)\%$  R： $(0.347\pm 0.03)\%$ ，O 含量為 W： $(0.272\pm 0.05)\%$  R： $(0.701\pm 0.03)\%$ 。

表 17 廢矽膠元素分析(元素分析儀，wt%)

廢矽膠	SR-W	SR-R
元素		
C	$(19.237\pm 0.5)\%$	$(17.027\pm 0.7)\%$
H	$(5.342\pm 0.13)\%$	$(4.331\pm 0.17)\%$
S	$(0.666\pm 0.27)\%$	$(0.790\pm 0.43)\%$
N	$(0.408\pm 0.02)\%$	$(0.347\pm 0.03)\%$
O	$(0.272\pm 0.05)\%$	$(0.701\pm 0.03)\%$

#### 4.1.2 廢矽膠熱重分析

圖 15-16 為廢矽膠熱重分析圖，根據廢矽膠三成份分析(表 17)，SR-W 和 SR-R 水份分別為 0.55%與 0.56%，當溫度到達 100-200°C 時，廢矽膠中的水份被去除。廢矽膠由室溫加熱至 1200°C，SR-W 和 SR-R 重量損失分別大約為 44%與 40%。



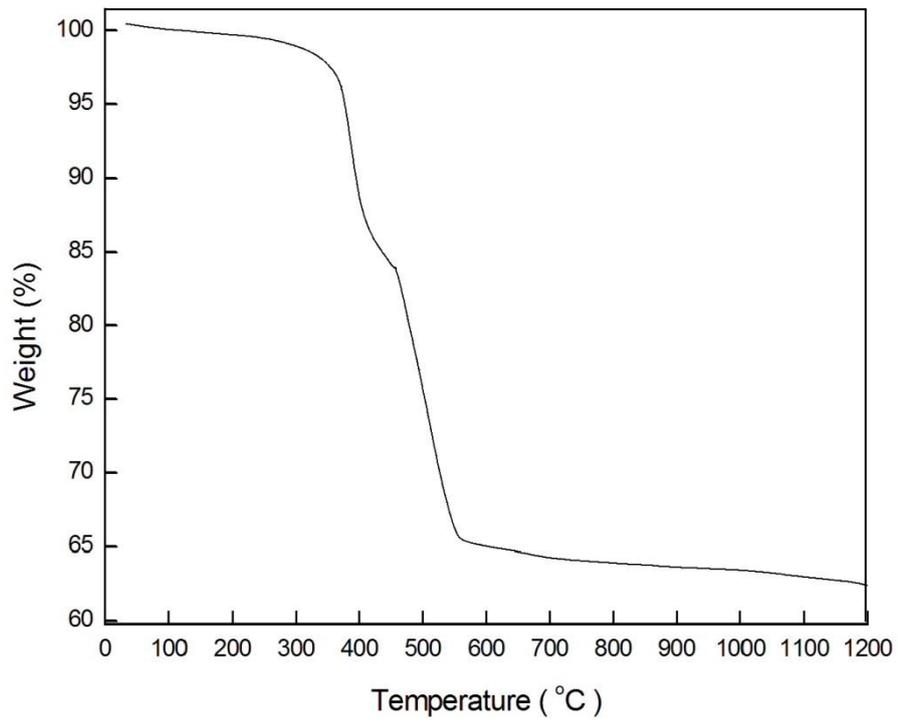
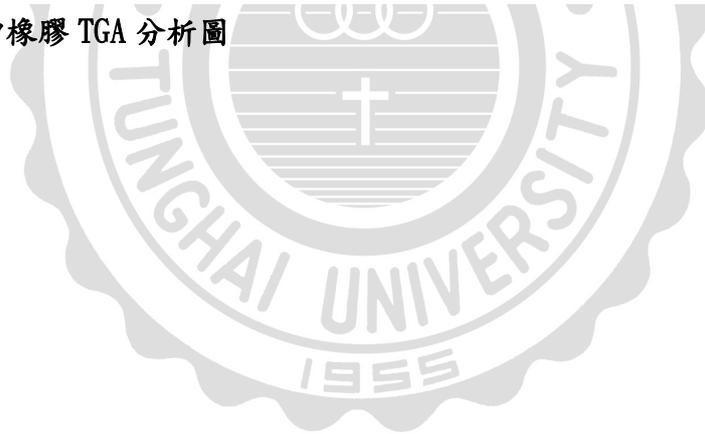


圖 15 SR-R 矽橡膠 TGA 分析圖



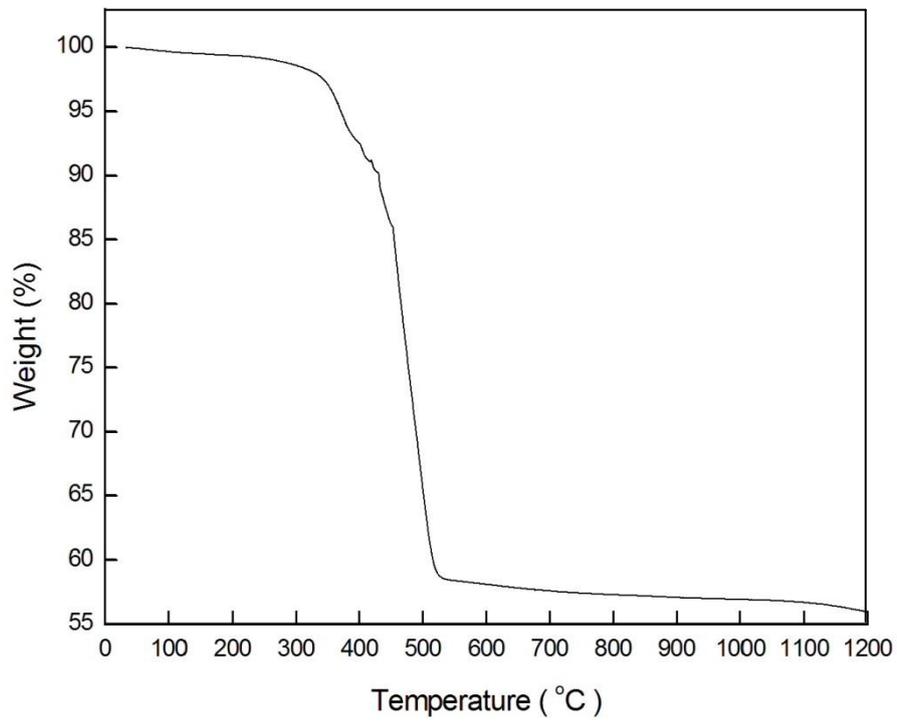


圖 16 SR-W 矽橡膠 TGA 分析圖



### 4.1.3 廢矽膠傅立葉紅外線光譜分析

圖 17-18 為廢棄矽橡膠(RTV)模組 SR-R 與 SR-W 之傅立葉紅外線光譜(FT-IR)之分析圖。在  $800\text{cm}^{-1}$  與  $1250\text{cm}^{-1}$  左右為 Si-C 之訊號、在  $1000\text{cm}^{-1} \sim 1100\text{cm}^{-1}$  左右為 Si-O 之訊號、在  $1400\text{cm}^{-1}$  左右為  $\text{CH}_2$  之訊號、在  $1600\text{cm}^{-1}$  左右為 C=C 雙鍵之訊號、在  $2800\text{cm}^{-1} \sim 3000\text{cm}^{-1}$  左右為 C-H 之訊號，此外此廢棄矽膠模組在  $3500\text{cm}^{-1}$  處應該有一 OH 之訊號，但由於 OH 為末端之官能基封端，可能是因為含量太少，所以在 FT-IR 分析中訊號過於微小，導致無法觀察到，在初步觀察此兩廢矽膠在官能基區別上並無明顯之差異，主要波峰 Si-C、Si-O 鍵結較為明顯。



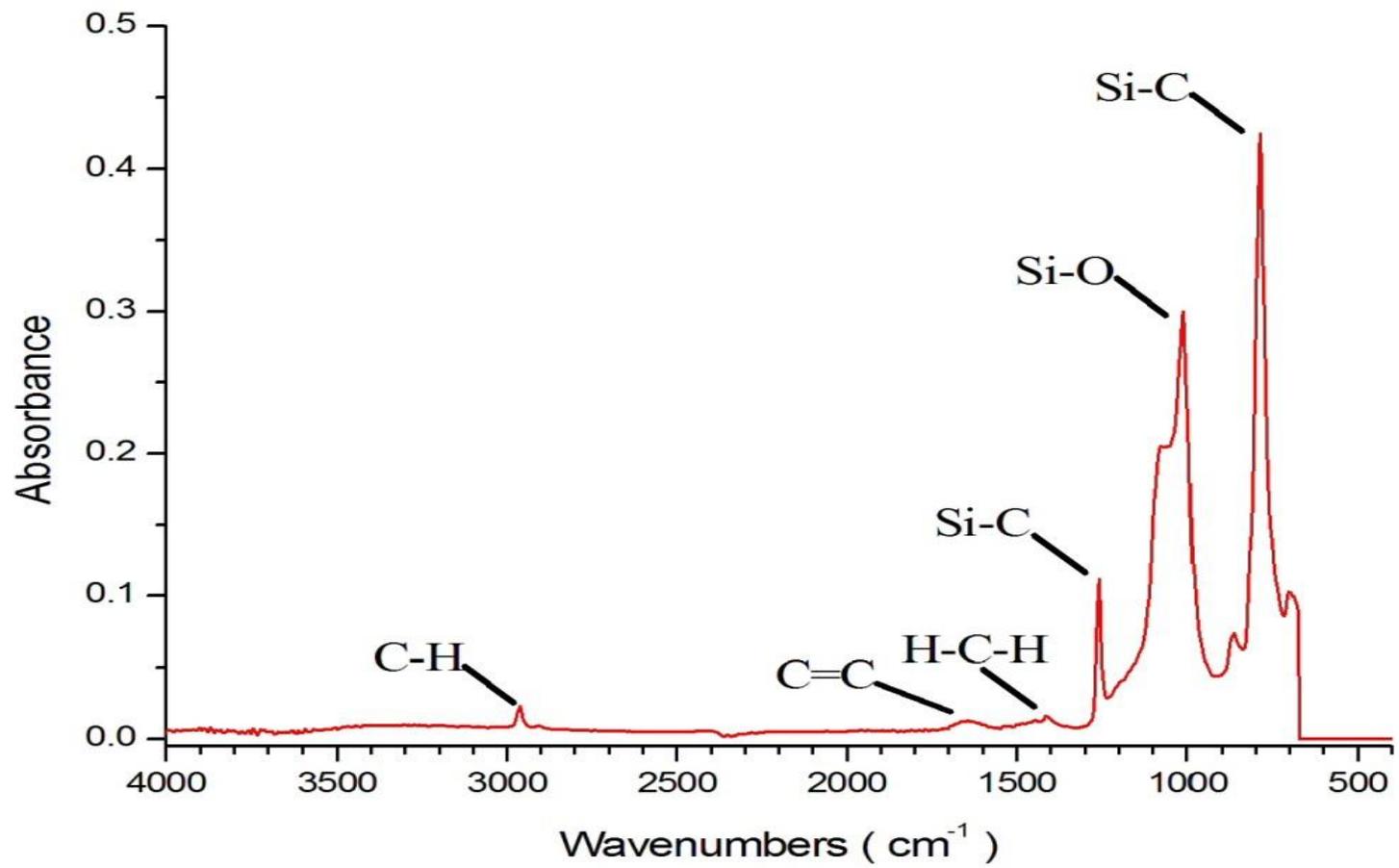


圖 17 SR-R 傅立葉紅外線光譜(FT-IR)之分析圖

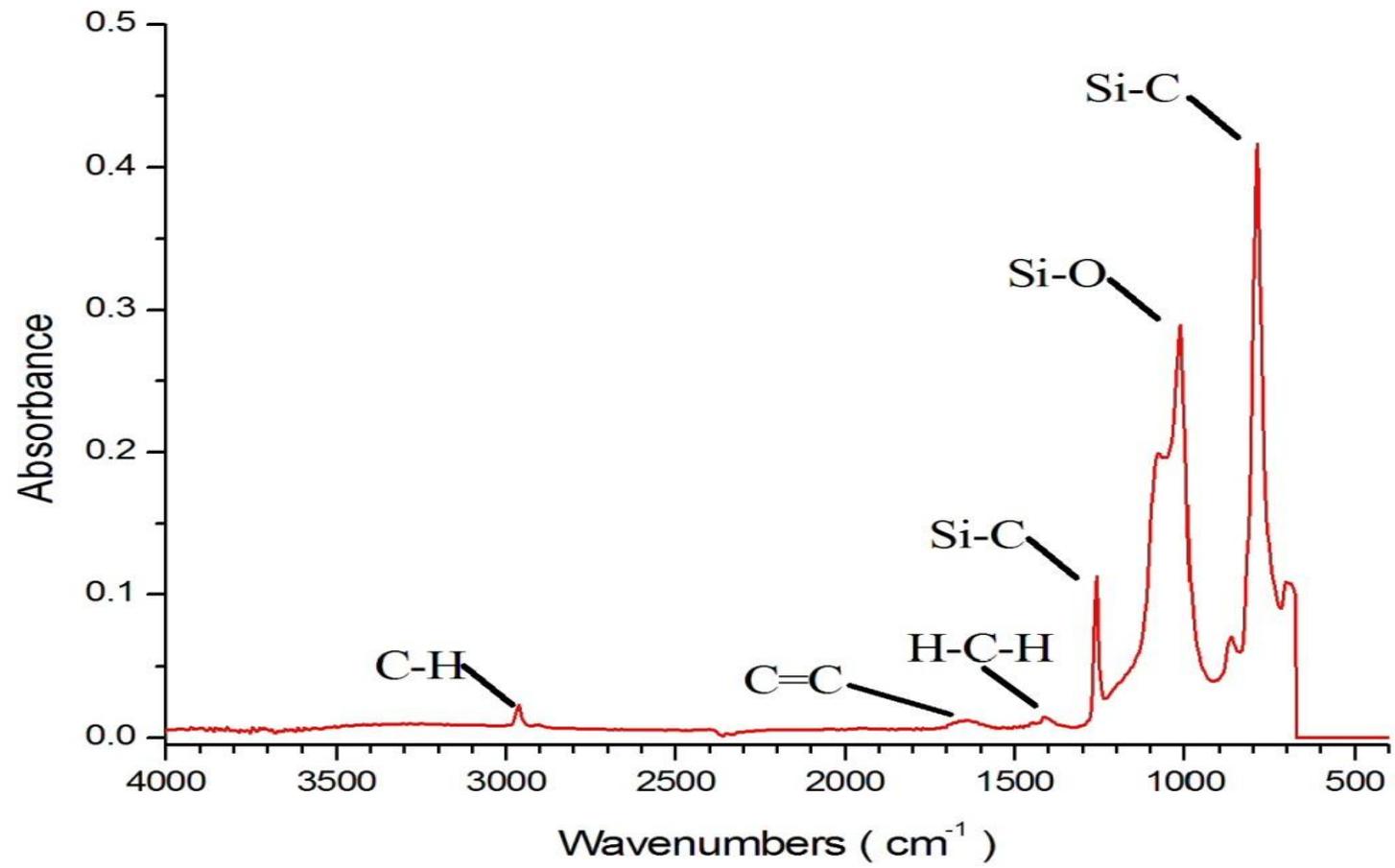


圖 18 SR-W 傅立葉紅外線光譜(FT-IR)之分析

#### 4.1.5 熱裂解分析廢棄矽橡膠結構

廢矽橡膠經由水洗去除表面黏著髒汙、瀝乾表面水分裁切破碎後，以熱裂解儀在通氮氣的條件下，將廢矽橡膠首先經由 100 ~ 300 °C 熱脫附，然後在 600 °C 進行熱裂解兩步驟，轉換成小分子結構，再藉由 GC/MS 分析其結構。

矽橡膠屬於高分子交聯之結構，其包含許多複雜之小結構單元體組成，在文獻指出【Deshpand *et al.*, 2002; Kolář *et al.*, 2004】，在 150 ~ 300 °C 時，廢矽橡膠的有機填充物會因為受熱而脫附，隨後可藉由 GC/MS 偵測到其訊號；而在 600 °C 時所進行的反應為熱裂解，經由分析熱裂解產物之 GC/MS 圖譜，可得知廢矽橡膠裂解斷鍵後所得的產物。由圖 19 與圖 20 可以觀察到，在熱脫附的階段，其產物物種雖多而且複雜，但以 D<sub>3</sub> ~ D<sub>6</sub> 環狀矽氧烷為主，D<sub>7</sub> 以上的環狀矽氧烷少於 10%。在吸附與裂解的過程中，裂解儀本身會通入氮氣，作為裂解時所需之氣體環境。在高溫 600 °C 時裂解廢矽橡膠所得之產物經由 GC/MS 分析，主要以六甲基環三矽氧烷(D<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>)與八甲基環四矽氧烷為主要產物 (D<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>)，這跟參考文獻中所提到的經由通入氮氣高溫裂解下的產物相似度很高【Grassie *et al.*, 1978; Camino *et al.*, 2001; Deshpand *et al.*, 2002; Kolář *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2006】，在此裂解階段下所得到的環狀矽氧烷應為化學裂解後的產物。

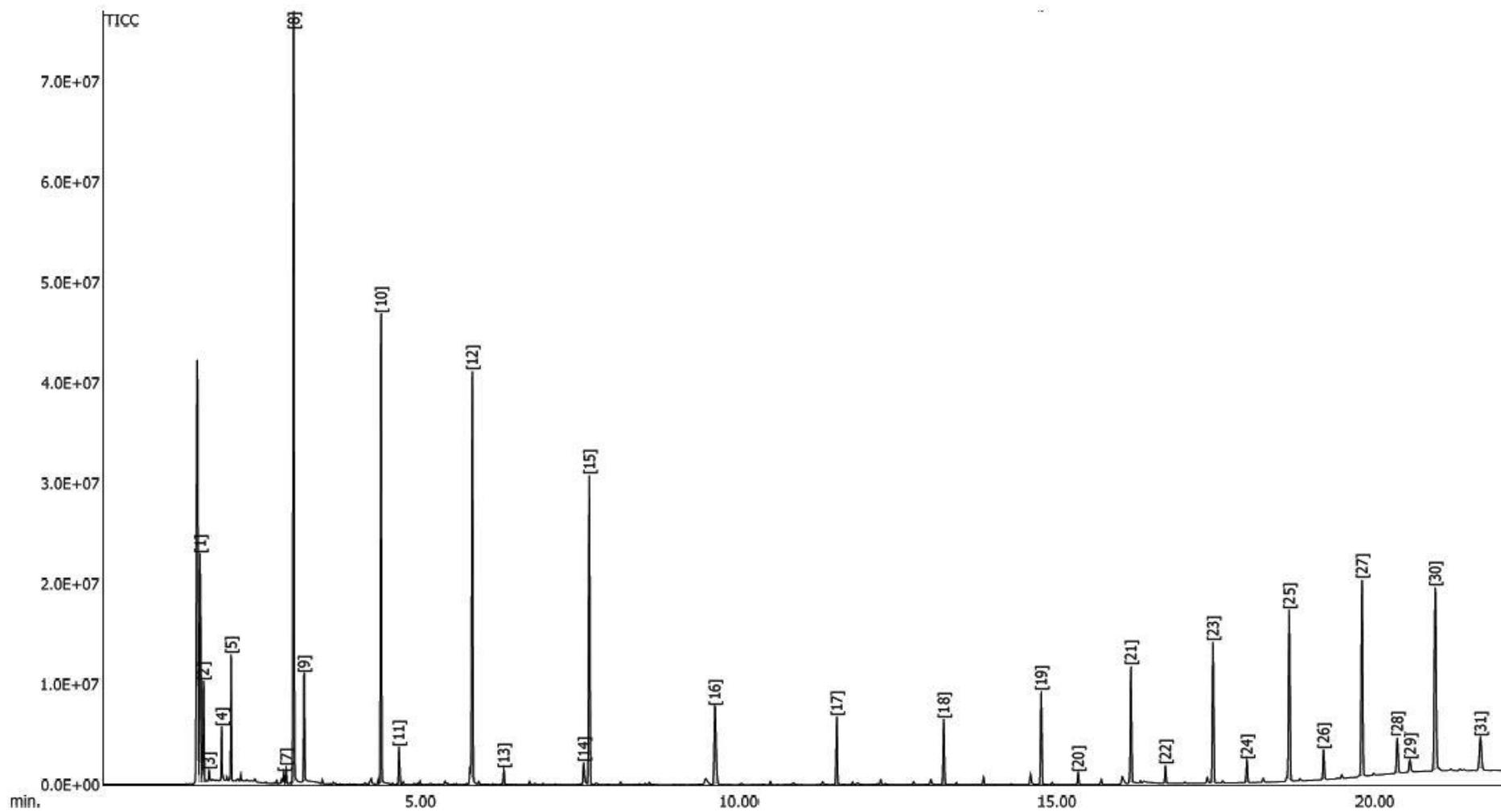


圖 19 SR-R 由廢矽膠熱脫附的有機物之 GC/MS 圖譜

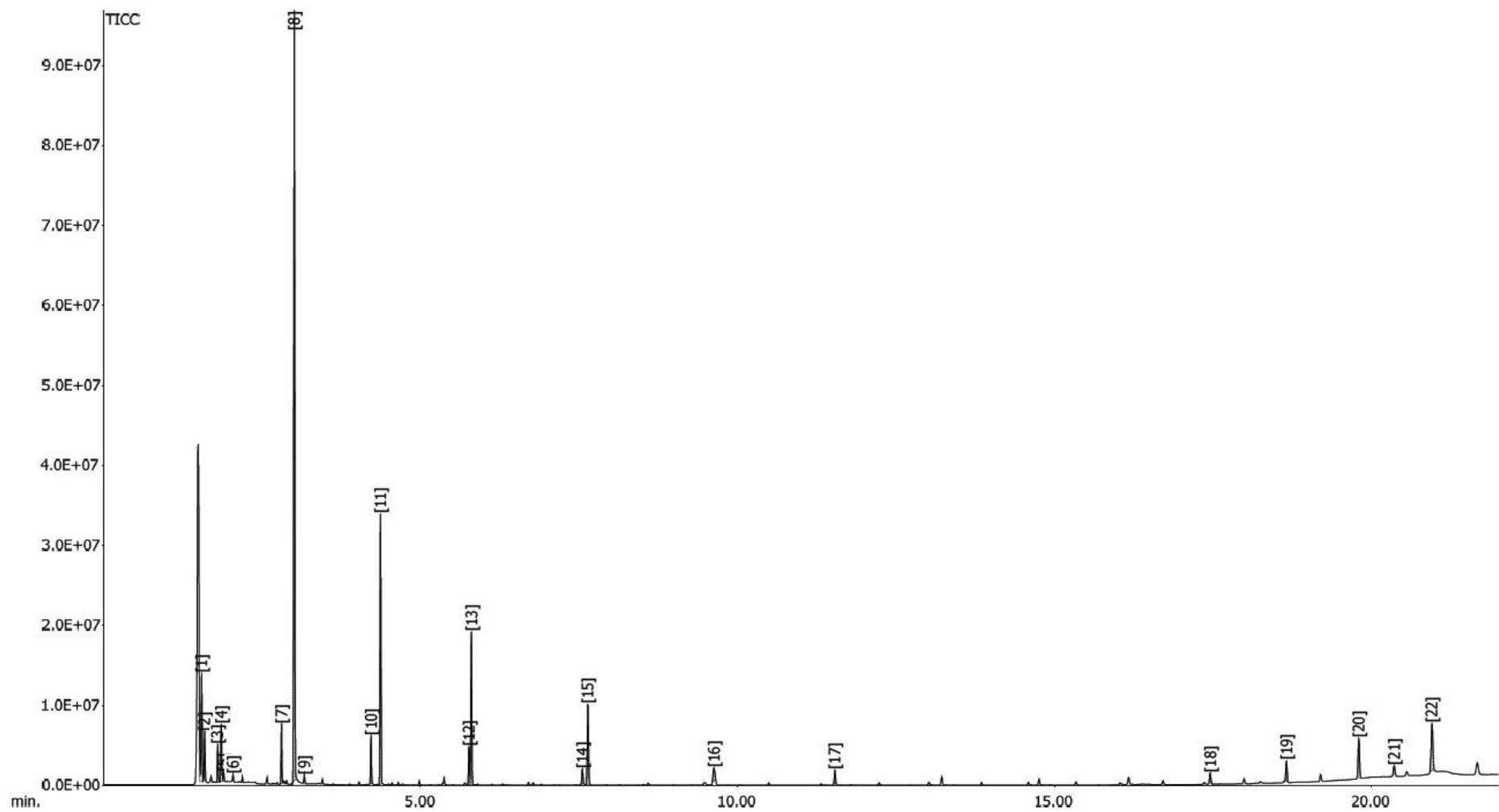


圖 20 SR-W 廢棄矽橡膠經由熱脫附後之 GCMS 分析圖

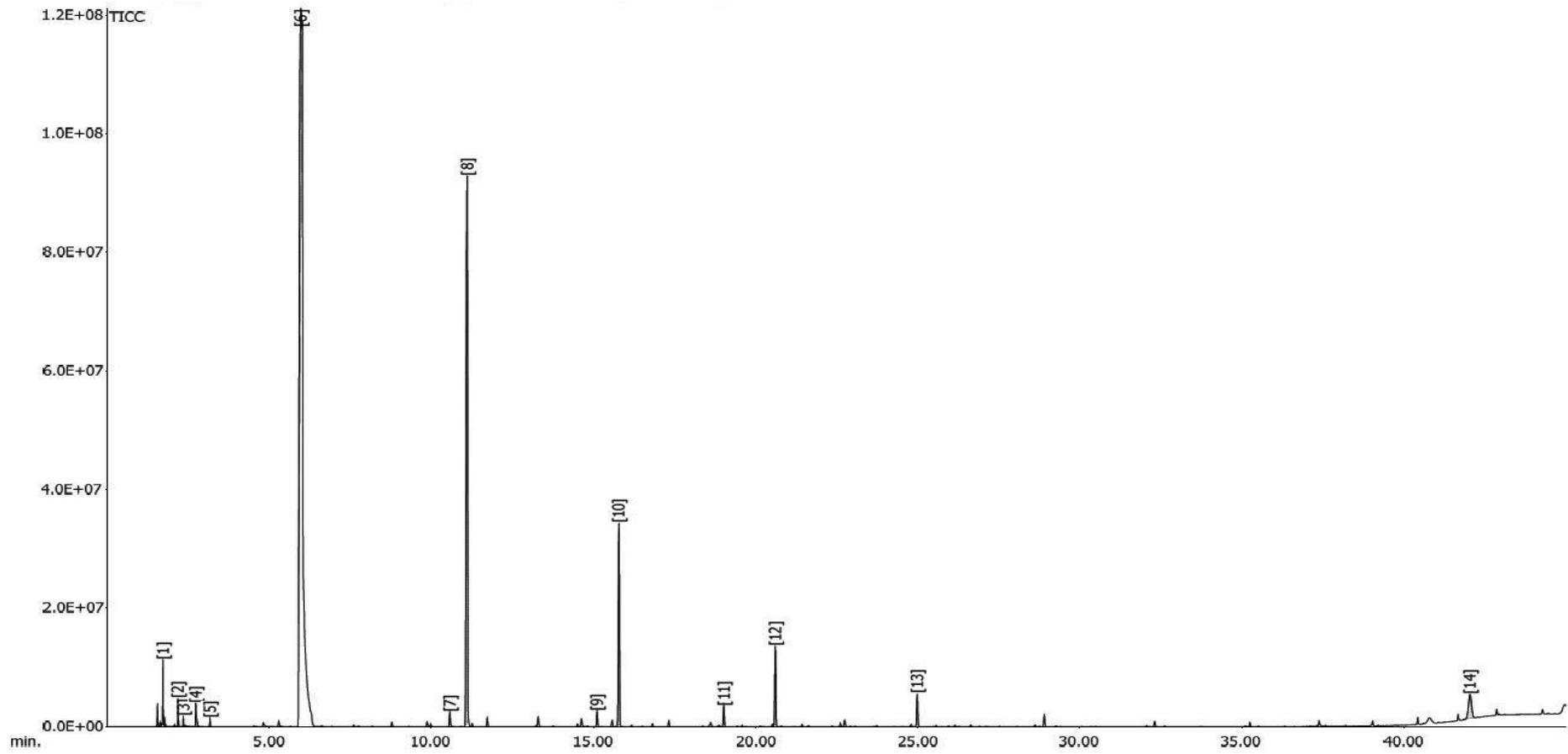


圖 21 SR-R 廢棄矽橡膠經由熱裂解後之 GCMS 分析圖

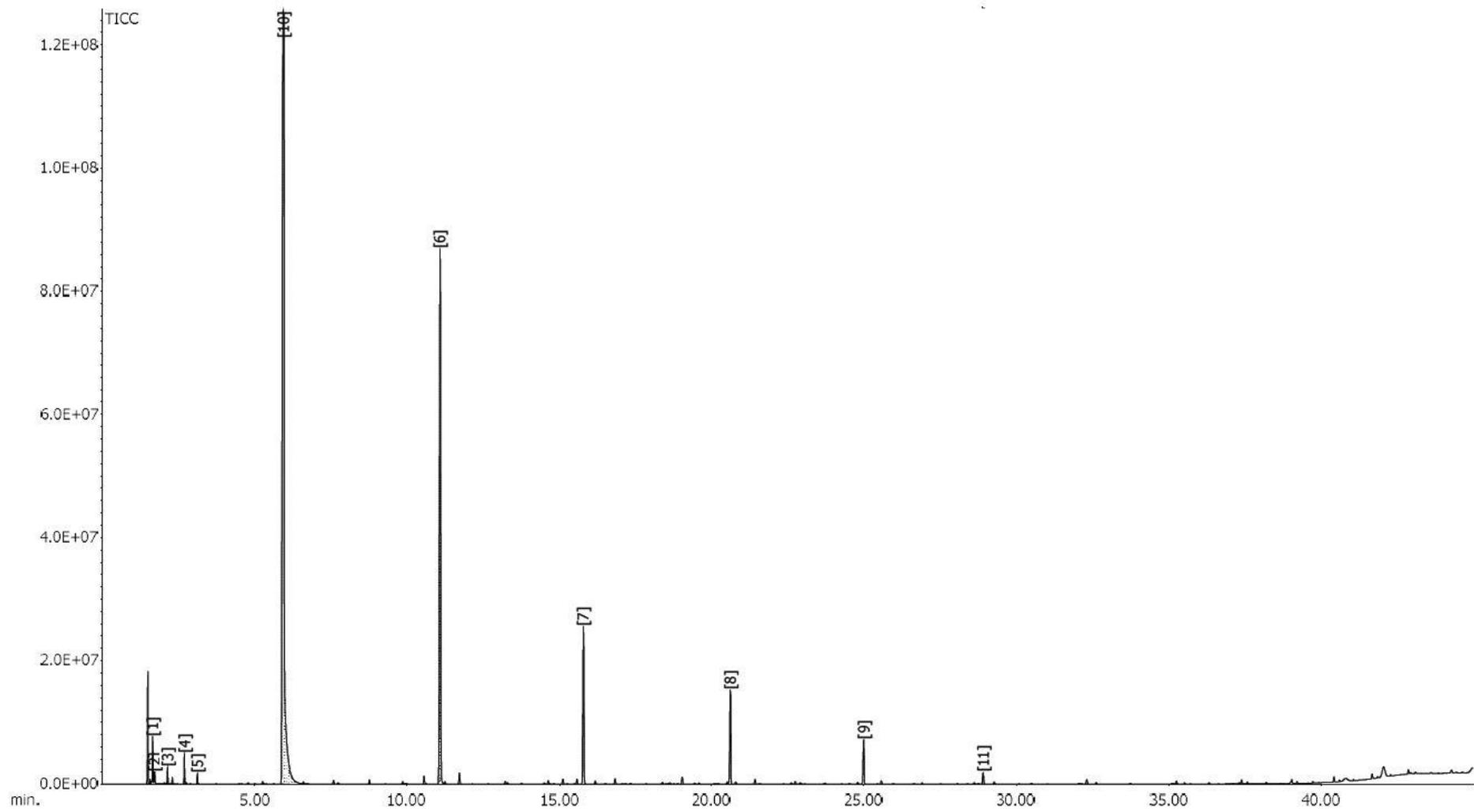
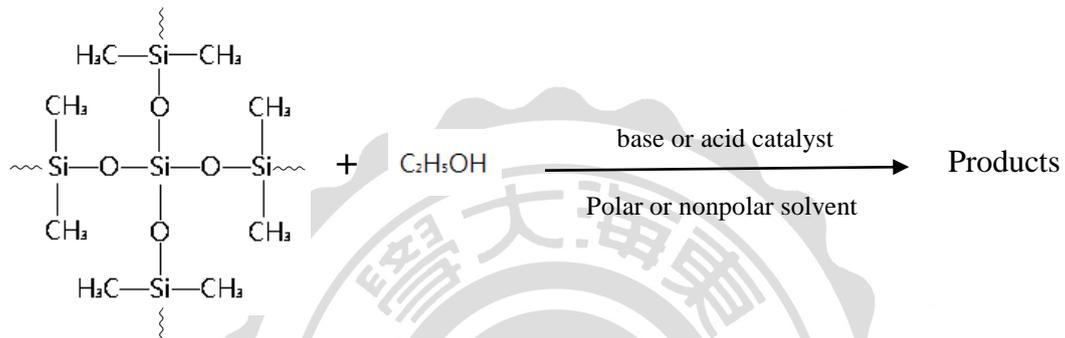


圖 22 SR-W 廢棄矽橡膠經由熱裂解後之 GCMS 分析圖

## 4.2 矽橡膠 RTV 醇解之反應機制

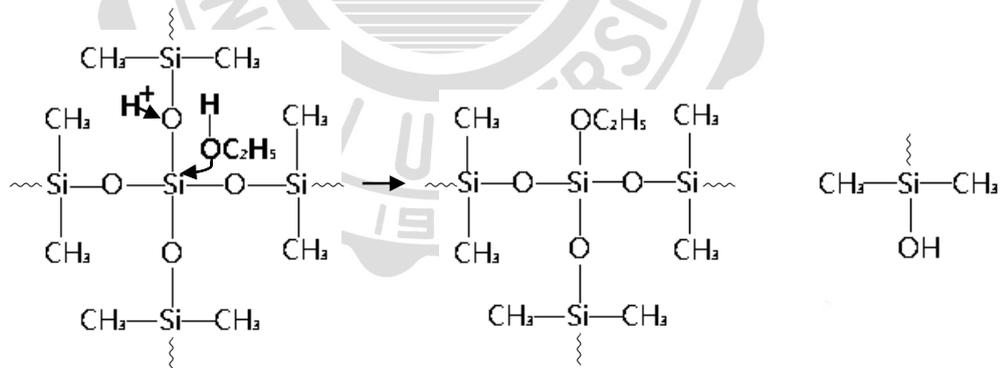
林氏的研究使用乙醇為裂解劑、KOH 為觸媒，探討 M<sub>4</sub>Q 裂解之反應機制，由於 M<sub>4</sub>Q 結構及交聯點與矽膠相似，故推測由乙醇裂解劑對室溫硬化矽橡膠 (RTV) 之裂解反應機制如下圖所示【林氏，2002】：

總反應式：

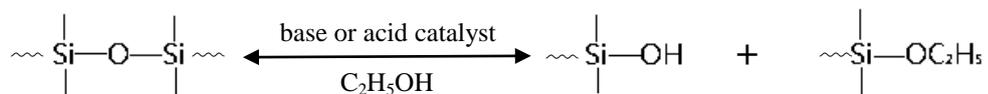


反應機制：

### 1. 交聯點的斷鍵裂解



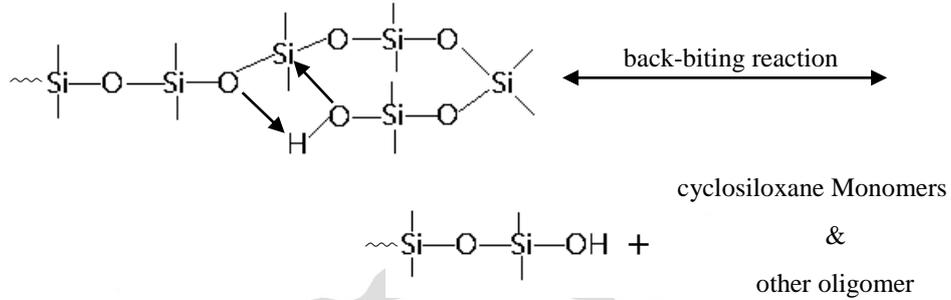
### 2. 直鏈分子的斷鍵裂解



### 3. 直鏈末端官能基置換



### 4. 咬尾效應 (back-biting reaction) (以 D<sub>4</sub> 之生成為例)



由於利用醇類作為裂解劑的反應，裂解與縮合會同時發生，而且各個反應是可逆的；但可藉由反應條件的設定，使反應方向趨向最大亂度，使醇解反應朝向裂解方向進行。其裂解過後之產物可能為環狀矽氧烷單體 (D<sub>3</sub>、D<sub>4</sub>、D<sub>5</sub> 等) 及直鏈矽氧烷 (M<sub>2</sub>、MDM、MD<sub>2</sub> 等)【林氏，2002】。

## 4.2.1 醇類溶解時間

本研究探討廢矽膠在室溫下裂解，其完全溶解（裂解）所需之時間。本研究主要探討四個參數對於裂解的影響，參數為：觸媒濃度、觸媒種類、裂解劑濃度與裂解劑種類，藉此找出最佳的溶解（裂解）參數。

### 4.2.1.1 觸媒濃度的影響

在大部分文獻探討裂解系統中，所用到的觸媒以氫氧化鉀較為常見，所以將氫氧化鉀作為此研究的主要觸媒，其實驗結果列於圖 23 至圖 26。實驗裂解溫度為室溫 25°C，震盪機轉速為 200 rpm，分為膨潤與未膨潤兩組，膨潤劑為四氫呋喃 (THF)。

圖 23 及圖 24 在固定乙醇(EtOH)濃度條件下，改變 KOH 濃度而得到的結果繪製成曲線圖，對於經過膨潤過後的矽膠而言，在圖中可以看出當 KOH 在低濃度時，因觸媒的含量較少，而使其反應速率變慢而增加了裂解的時間。反而當 KOH 濃度慢慢增加時，其矽膠裂解的時間也慢慢縮短，由圖中可看到最後趨向平衡，由圖 24 中可以觀察到大約在  $\text{KOH} = 0.3\text{M}$  以後裂解的趨勢會有一平衡的現象。

由圖 23 及圖 24 可明顯看出矽膠不管是否經過膨潤步驟其裂解趨勢大致上相同，然而經由膨潤過後的矽膠裂解時間較沒有膨潤過的矽膠裂解時間要來的少，其原因是因為膨潤劑四氫呋喃 (THF) 進入矽膠的內部，將矽膠內部的交聯結構撐開使其結構變得較為鬆散，因此有助於裂解劑進入矽膠結構內部，而有效地進行矽膠裂解。

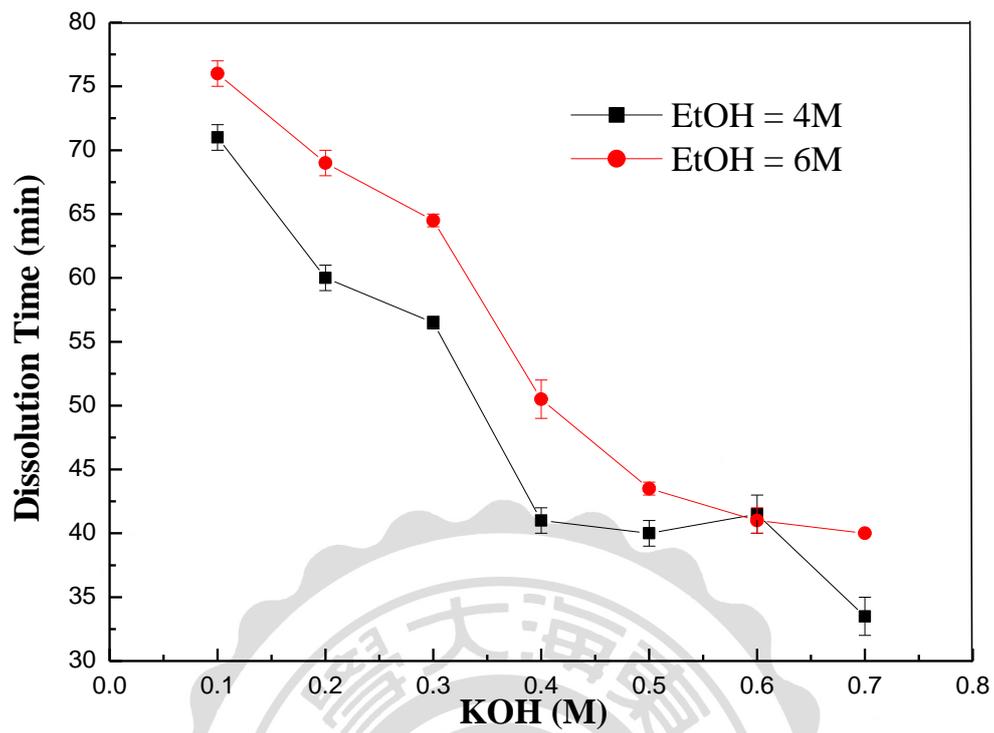


圖 23 不同濃度之 KOH 對於矽膠溶解時間的影響(未膨潤)

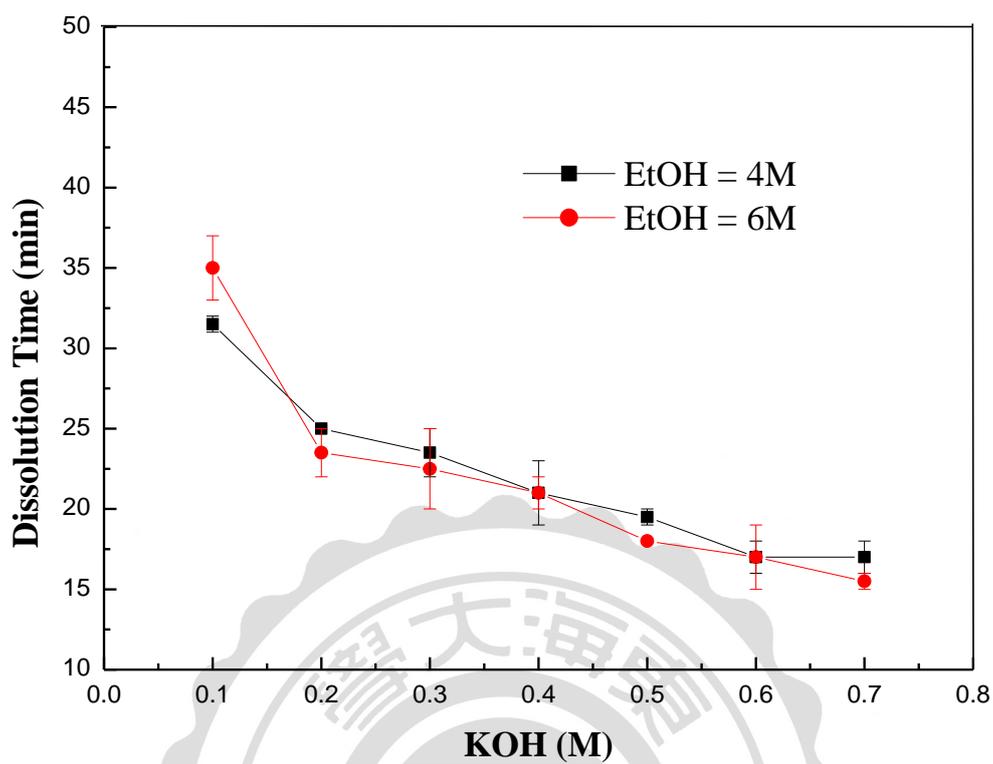


圖 24 不同濃度之 KOH 對於矽膠溶解時間的影響(膨潤後)

#### 4.2.1.2 裂解劑濃度的影響

圖 25 與圖 26 為 KOH 濃度固定下，進而改變裂解劑乙醇 (EtOH) 的濃度所得到的結果，由圖 24 可觀察到膨潤過後的矽橡膠，在較低乙醇 (EtOH) 濃度時，因為裂解溶劑的含量較少，進而使得反應速率變慢；而在乙醇 (EtOH) 含量較高的時候，因為含有高濃度的乙醇 (EtOH) 使其溶液的極性增大，而受到擴散作用 (Diffusion function) 的影響【林氏, 2000; 周氏, 2002】，會造成反應速率變慢。由圖 25 及 26 可以觀察到當乙醇 (EtOH) 濃度在 3-4M 時，其矽橡膠溶解的時間 (Dissolution time) 為最短，所以推測在乙醇 (EtOH) 濃度為 3-4M 時有最適合的裂解劑濃度的條件。



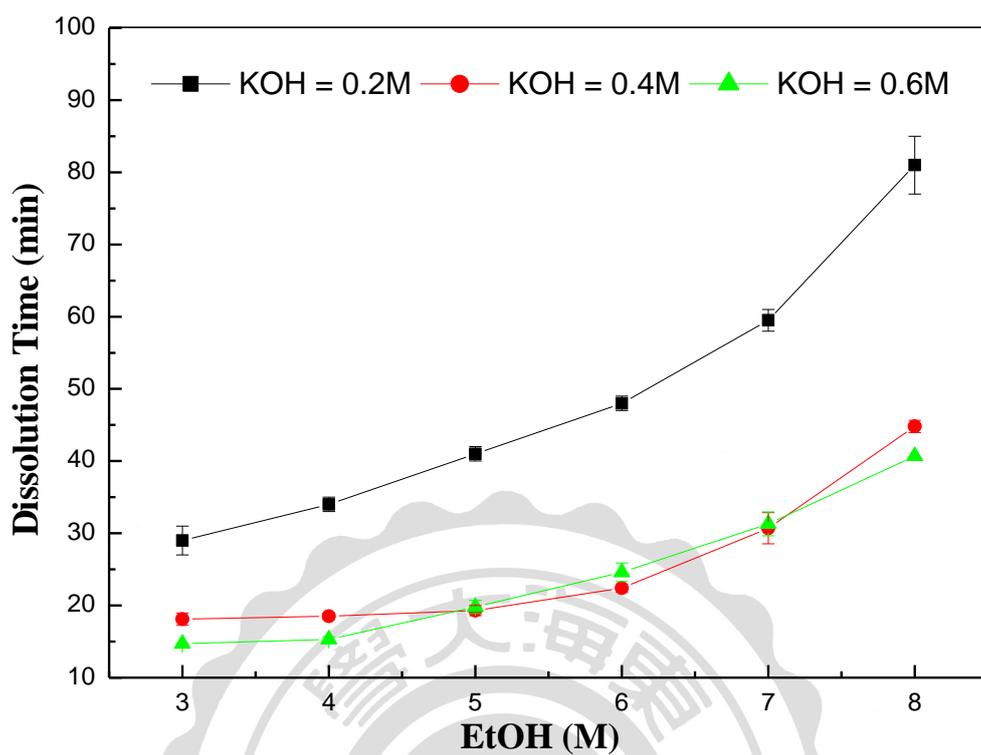


圖 25 不同濃度之 EtOH 對於廢棄矽膠模組溶解時間的影響(未膨潤)

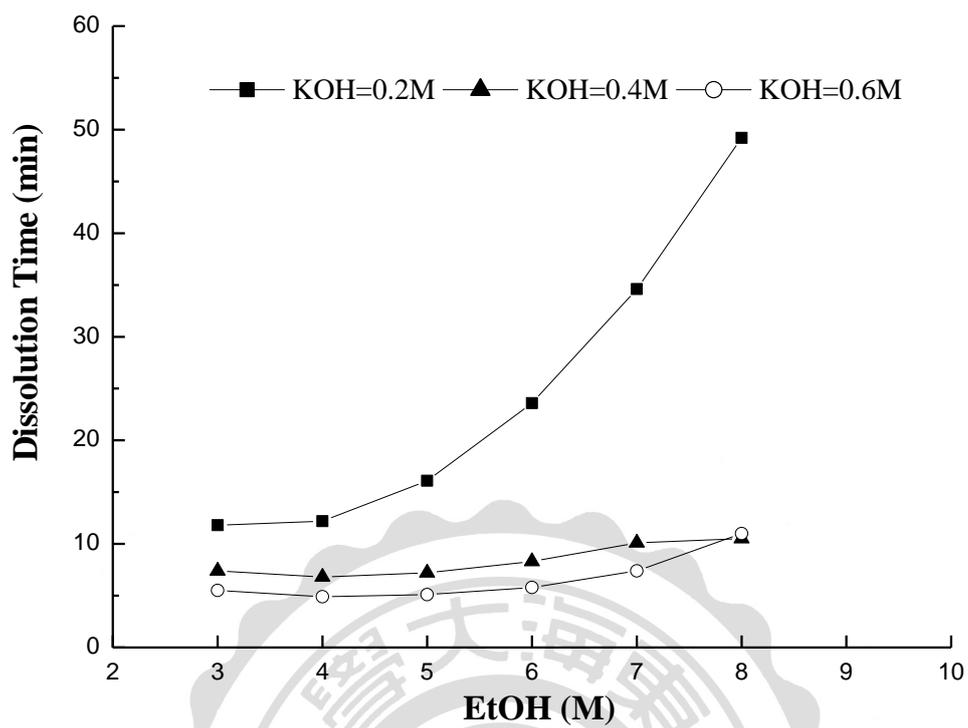


圖 26 不同濃度之 EtOH 對於廢棄矽膠模組溶解時間的影響(膨潤後)

### 4.2.1.3 不同醇類裂解劑的影響

在室溫條件下的裂解系統，以不同種類的醇類作為裂解劑，測試完全裂解交聯結構的矽橡膠所需之時間，實驗前先將觸媒 KOH 固體完全溶解於醇類中才可以進行實驗，實驗過程所使用的溶劑為四氫呋喃 (THF)，其實驗結果為圖 27 與圖 28。在使用不同醇類作為裂解系統的裂解劑時，再圖 27 中可以看到 KOH 在較低濃度時，需要較長的裂解時間才能達到完全裂解矽橡膠的效果，而在較高濃度的 KOH 裂解條件下，相對可以在較短的時間內完全裂解矽橡膠。而在圖 28 中可以觀察到醇類在低濃度時，因為裂解系統內加入的裂解劑較為少量故裂解時間較為增加一點，然後在濃度 3 至 4M 有一最適化的濃度，過了此適化濃度後完全裂解所需的時間，會隨的裂解劑的濃度增加而增加了完全裂解的時間，是由於溶液中的極性會隨著加入裂解劑濃度的增加而提高，減緩了裂解的速率。

在此實驗值得注意的是，在圖 27 與圖 28 中可以觀察到不同醇類的裂解速率快慢順序為：異丙醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇【Okamoto *et al.*, 2003; Okamoto *et al.*, 2004; 周氏, 2002】。其造成這結果的原因為醇類的分子結構，若分子結構的碳數增加其分子鏈增長會影響裂解的速率，因此乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇，而醇類本身的分子結構所構成的立體障礙也會影響到矽橡膠完全溶解的時間，由實驗結果可以得知裂解速率：異丙醇 > 乙醇，其原因是異丙醇的極性較乙醇小，故極性的作用大過於立體障礙的效應。表 18 為本實驗所使用之醇類極性的參考值【黃氏, 1999】。

表 18 各種醇類極性的參考值

醇類	極性
乙醇 (Ethyl Alcohol)	5.11
正丙醇 (N-Propyl Alcohol)	6.74
異丙醇 (Iso-Propyl Alcohol)	7.61
正丁醇 (N-Butyl Alcohol)	8.88

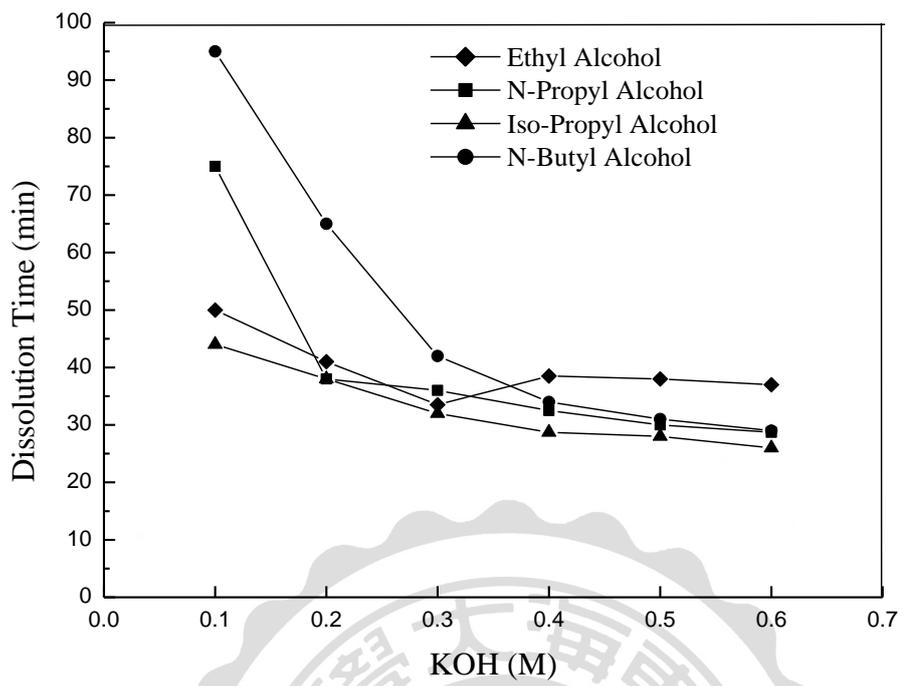
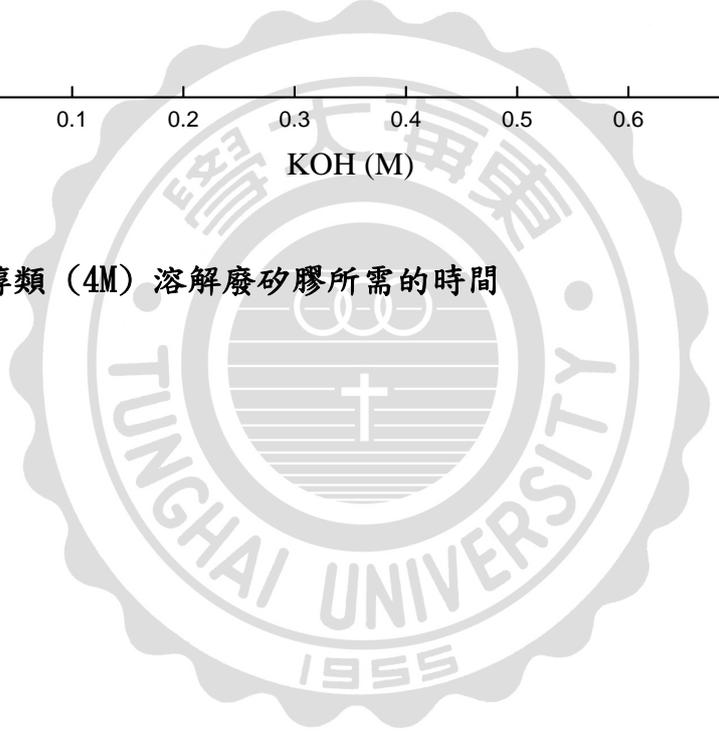


圖 27 不同醇類 (4M) 溶解廢矽膠所需的時間



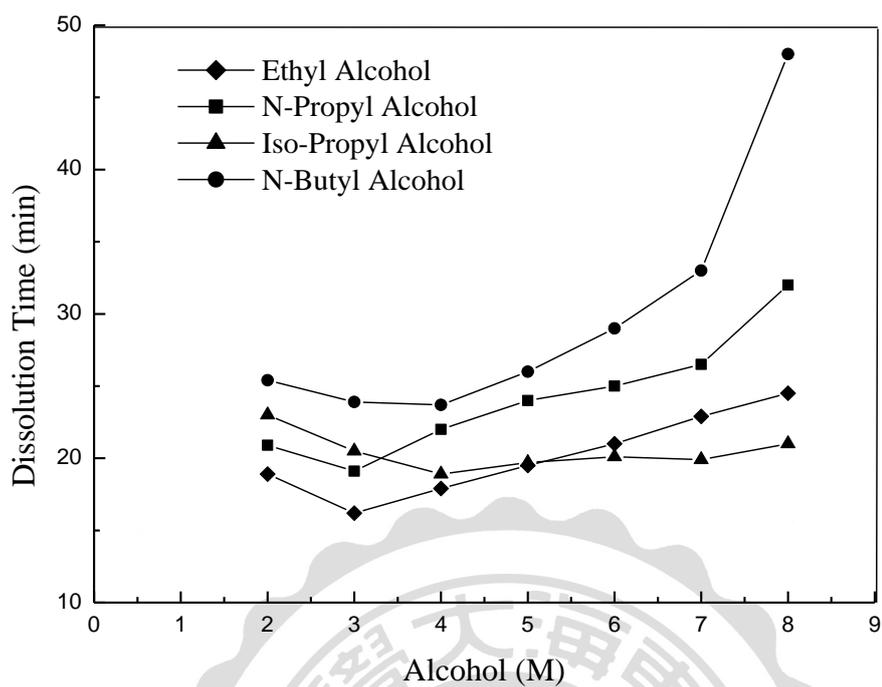


圖 28 固定 KOH 濃度(0.4M)，不同醇類溶解廢矽膠所需的時間

## 4.2.2 酸性觸媒的影響

本研究探討的大部分屬於鹼性觸媒的裂解系統，在工業上常使用酸性溶劑做為不同製程之溶劑，所以本實驗將探討使用不同於氫氧化鉀 (KOH) 鹼性觸媒的酸性觸媒，實驗中酸性觸媒設定為硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。

在室溫條件下的醇解裂解系統中，大部分文獻使用的觸媒為氫氧化鉀鹼性固體，在研究中為了區別不同的裂解觸媒，本實驗採用酸性觸媒硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )，實驗條件在室溫下操作，溶劑為四氫呋喃 (THF)，分別設定觸媒濃度為 0.1M、0.2M 與 0.3M，在不同觸媒濃度下改變裂解劑乙醇濃度，觀察其完全裂解廢矽膠所需要的時間，並以對照組膨潤後與未膨潤不同狀況下所需要的裂解時間，圖 29 與圖 30 為硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )濃度 0.1M、0.2M 與 0.3M 在不同乙醇裂解劑濃度下，所得到的結果。

由圖 29 與圖 30 中可觀察到經膨潤處理過後的廢棄矽橡膠在裂解的過程，所需的時間較少於未經過膨潤處理的廢棄矽橡膠，其原因是溶劑四氫呋喃 (THF) 進入廢棄矽橡膠內部使其網狀結構被撐開，使其體積膨脹降低了裂解劑在裂解時的擴散阻力，進而使其裂解劑較容易進入廢棄矽橡膠結構內部進行親核裂解反應，這也造成廢棄矽橡膠完全溶解的時間大幅的縮短主因【黃氏, 1999; Okamoto *et al.*, 2004; Ikeda *et al.*, 2003】。

依照實驗的反應定律，反應物的濃度越高其反應速率應該會愈快，但是在圖中結果也觀察到，不管是有沒有經過膨潤過後的廢棄矽橡膠，在裂解的過程中若是提高裂解劑的濃度其裂解所需的反應時間則會增加，造成原因應該是裂解劑乙醇之物理性質造成整體系統溶劑的極性增加，而使得裂解劑乙醇不容易由液相進入固相的矽橡膠固體中，質傳阻力的增加造成了裂解時間的延長。

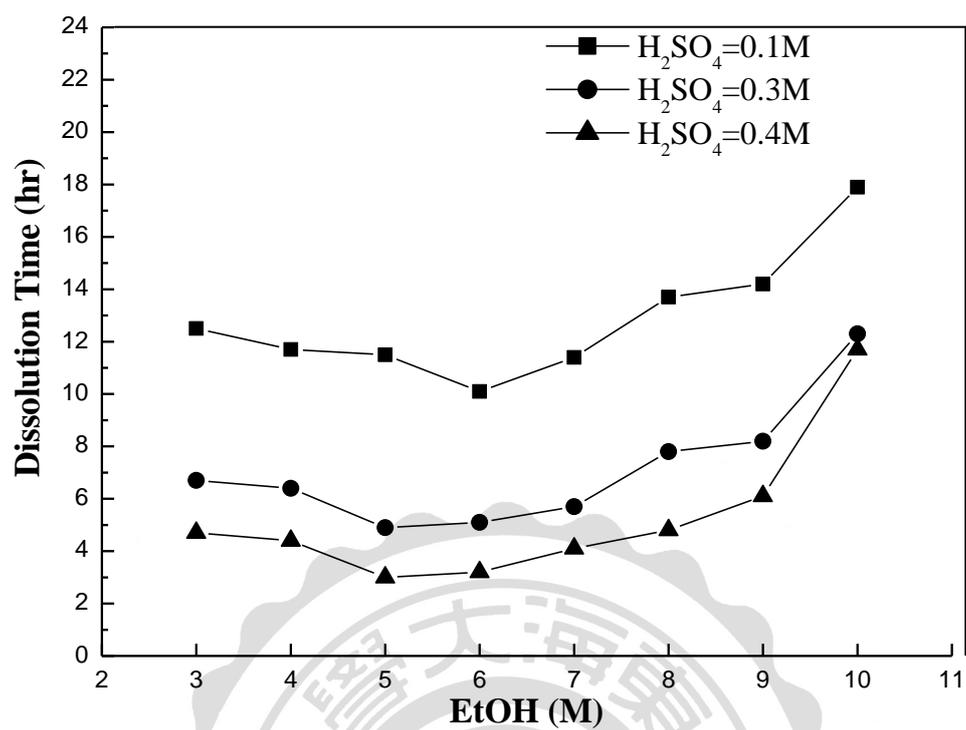


圖 29 不同濃度乙醇(EtOH)對於溶解時間的影響(未膨潤)

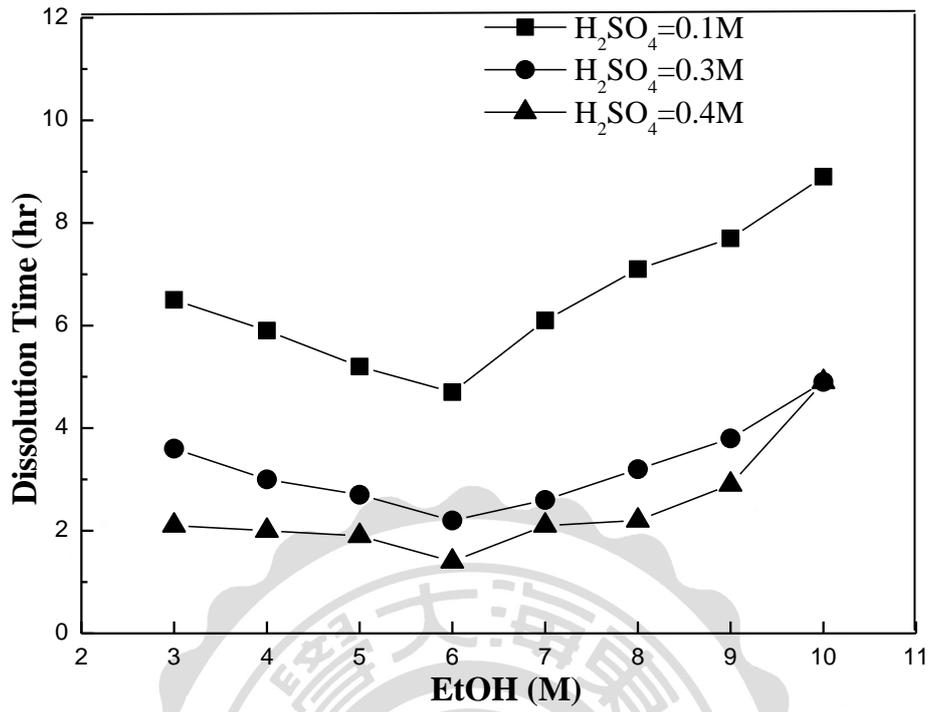


圖 30 不同濃度乙醇(EtOH)對於溶解時間的影響(膨潤後)

#### 4.2.2.1 酸性觸媒在不同醇類的影響

本研究對於不同醇類在室溫條件下，將溶劑四氫呋喃 (THF) 裂解系統中的裂解劑乙醇以不同種類之醇類作為替換例如：正丙醇 (N-Propyl Alcohol)、異丙醇 (Iso-Propyl Alcohol) 與正丁醇 (N-Butyl Alcohol)。測試其完全溶解廢棄矽橡膠之結構所需要的時間，在前面小節的實驗結果可以得知，若將矽橡膠浸泡於極性溶劑四氫呋喃 (THF) 24 小時，可以使其內部結構被撐開，有利於減少裂解反應之時間，故此實驗先將矽橡膠經過膨潤後再進行不同醇類的裂解，結果如圖 31 所示。

在前面不同乙醇濃度的實驗觀察到當濃度設定在 6M，裂解所需的時間較短，所以在不同醇類裂解劑對裂解時間的影響設定醇類濃度為 6M。圖 27 為不同醇類改變酸性觸媒對完全裂解所需之時間作圖，可以由圖中觀察到其裂解趨勢大致上相同，在較低觸媒濃度時完全裂解所需的時間較高觸媒濃度完全裂解所需的時間多，此趨勢也大致符合前面章節的結論。

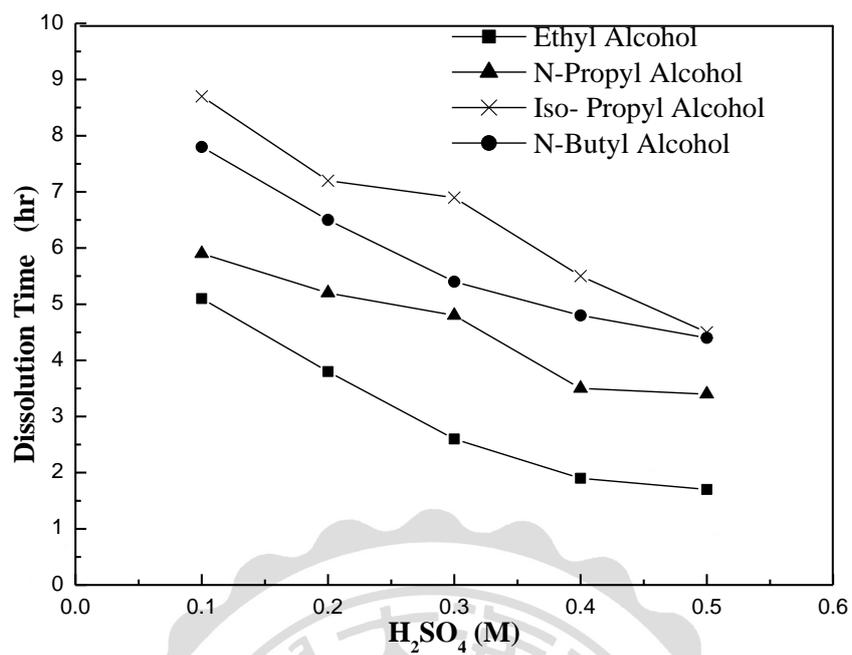
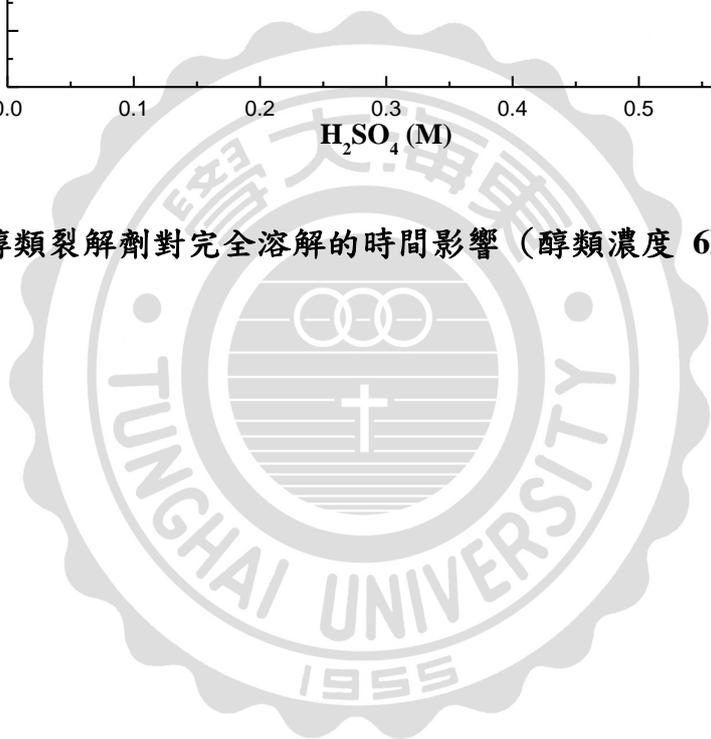


圖 31 不同醇類裂解劑對完全溶解的時間影響 (醇類濃度 6M)



#### 4.4 產物分析與鑑定

本研究主要利用 GC/MS 分析經由醇類溶解過後回收的單元體產物，在不同溶劑溶解系統下，可以發現主要合成之產物均已環狀單體或直鏈單體為主。上述章節中，找出最佳溶解矽膠參數為：乙醇 (3M)。圖 32-33 為 GC 的 Standard 標準品層析圖，與醇解產物 GC 分析圖圖 34-35 之比較，表 19-20 可以發現在極性溶劑 THF 之系統下主要以低分子量的環狀單體產物為主，在正己烷溶劑系統下環狀產物的產量相對下較為減少。

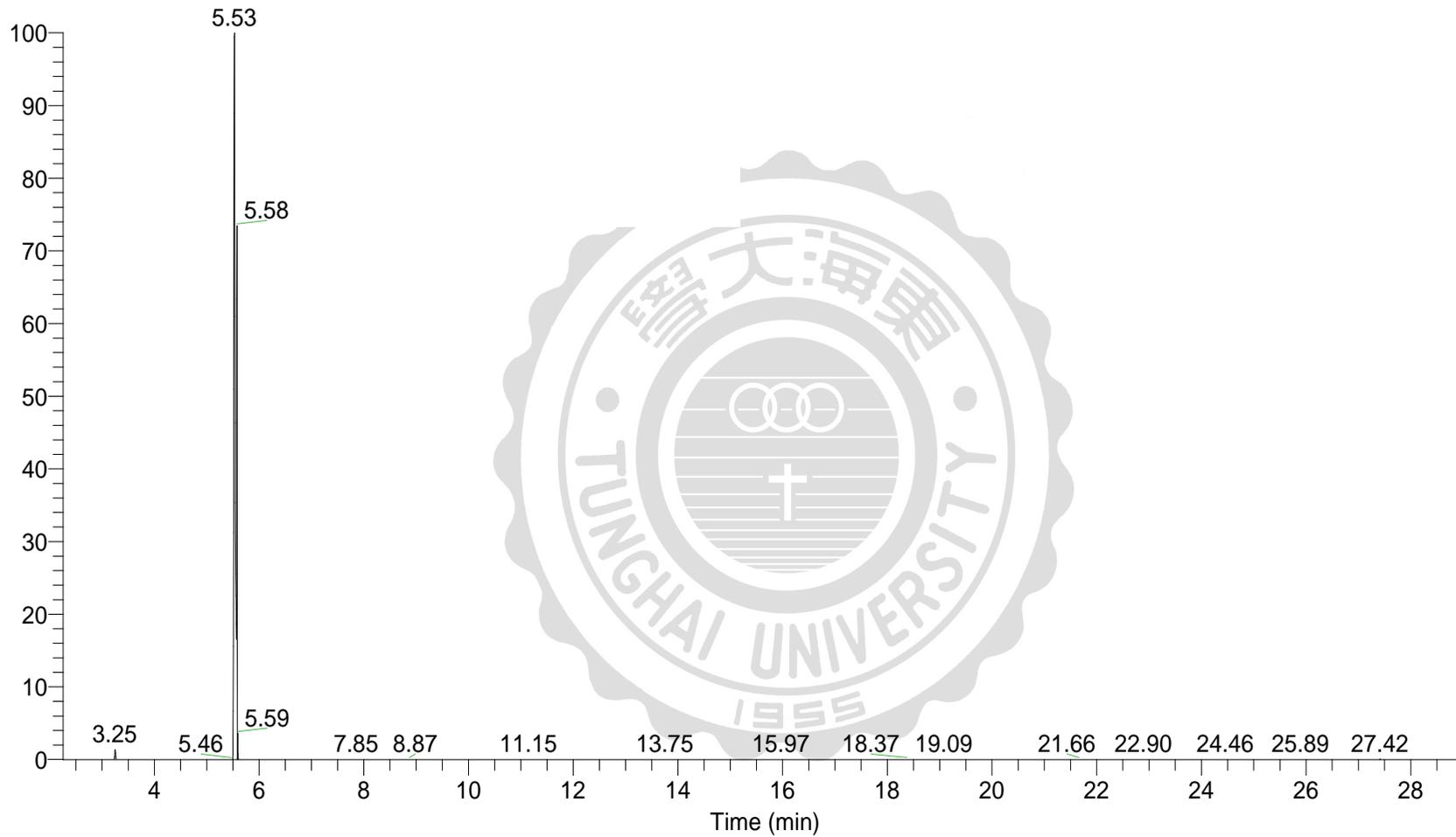
表 19 在正己烷溶劑劑反應系統中，各環狀單體占總產物百分比

產物	百分比 (%)
D <sub>3</sub>	2.02
D <sub>4</sub>	23.72
D <sub>5</sub>	6.01
D <sub>6</sub>	0.35

表 20 四氫呋喃溶劑反應系統中，各環狀單體占總產物百分比

產物	百分比 (%)
D <sub>3</sub>	2.84
D <sub>4</sub>	43.09
D <sub>5</sub>	26.49
D <sub>6</sub>	9.63

RT: 2.25 - 29.09



NL:  
5.99E9  
TIC MS  
BG\_201508  
05\_STD-D4

圖 32 八甲基環四矽氧烷(D<sub>4</sub>) Standard 標準品層析圖

RT: 2.40 - 26.08

NL:  
6.59E9  
TIC MS  
bg\_201508  
05\_std5-d5

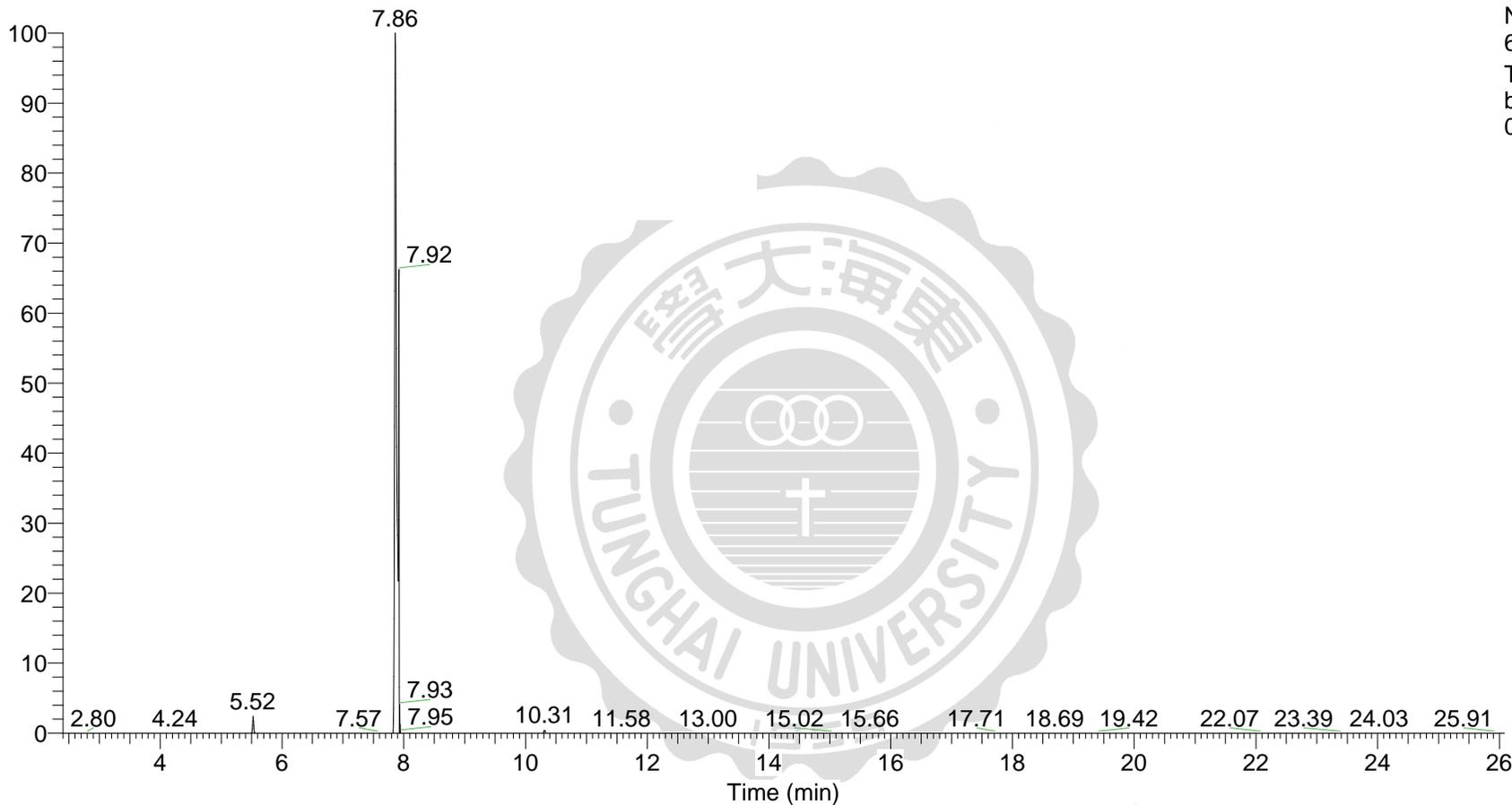


圖 33 十甲基環五矽氧烷(D<sub>5</sub>) Standard 標準品層析圖

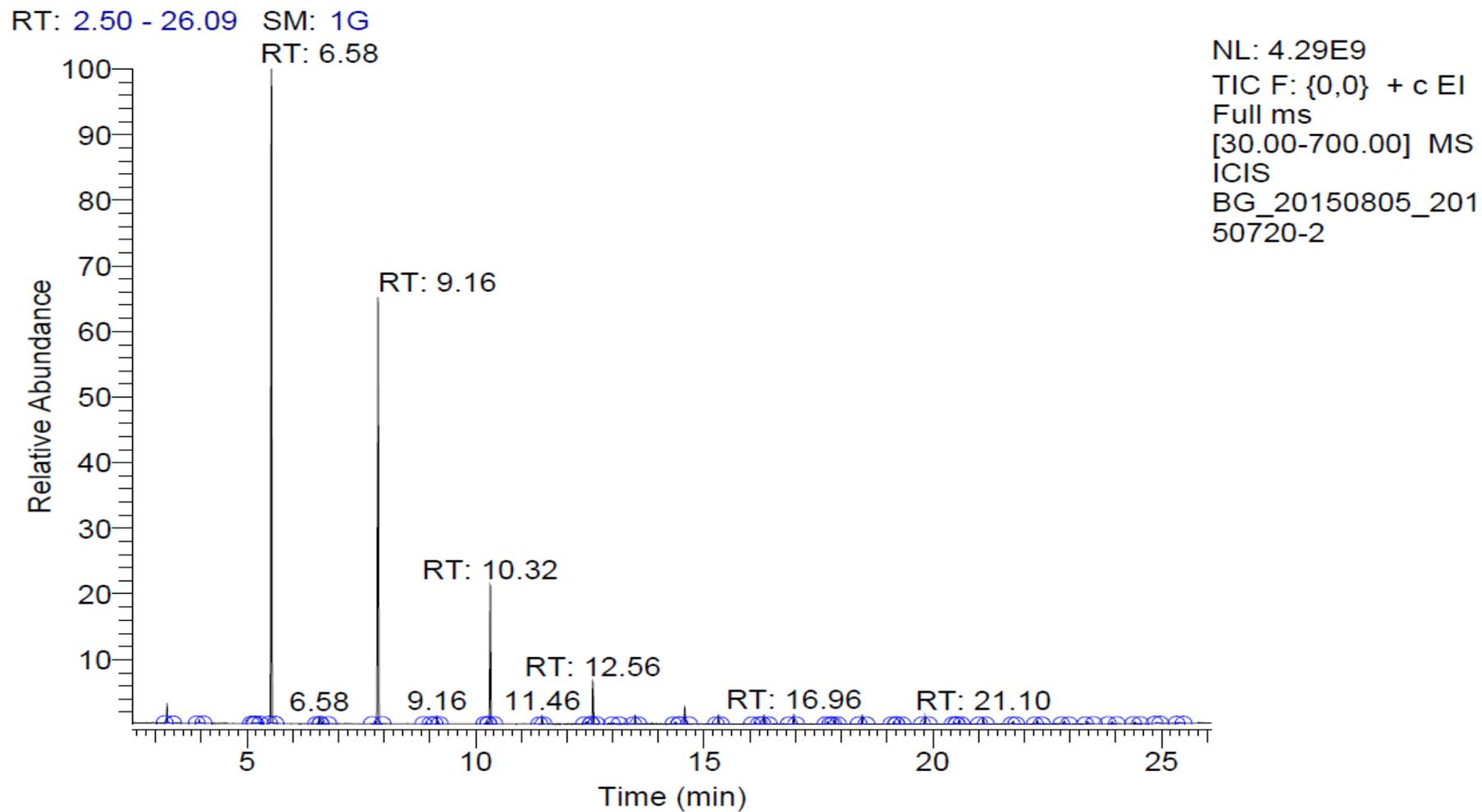


圖 34 正己烷溶劑系統中，GC 層析圖譜

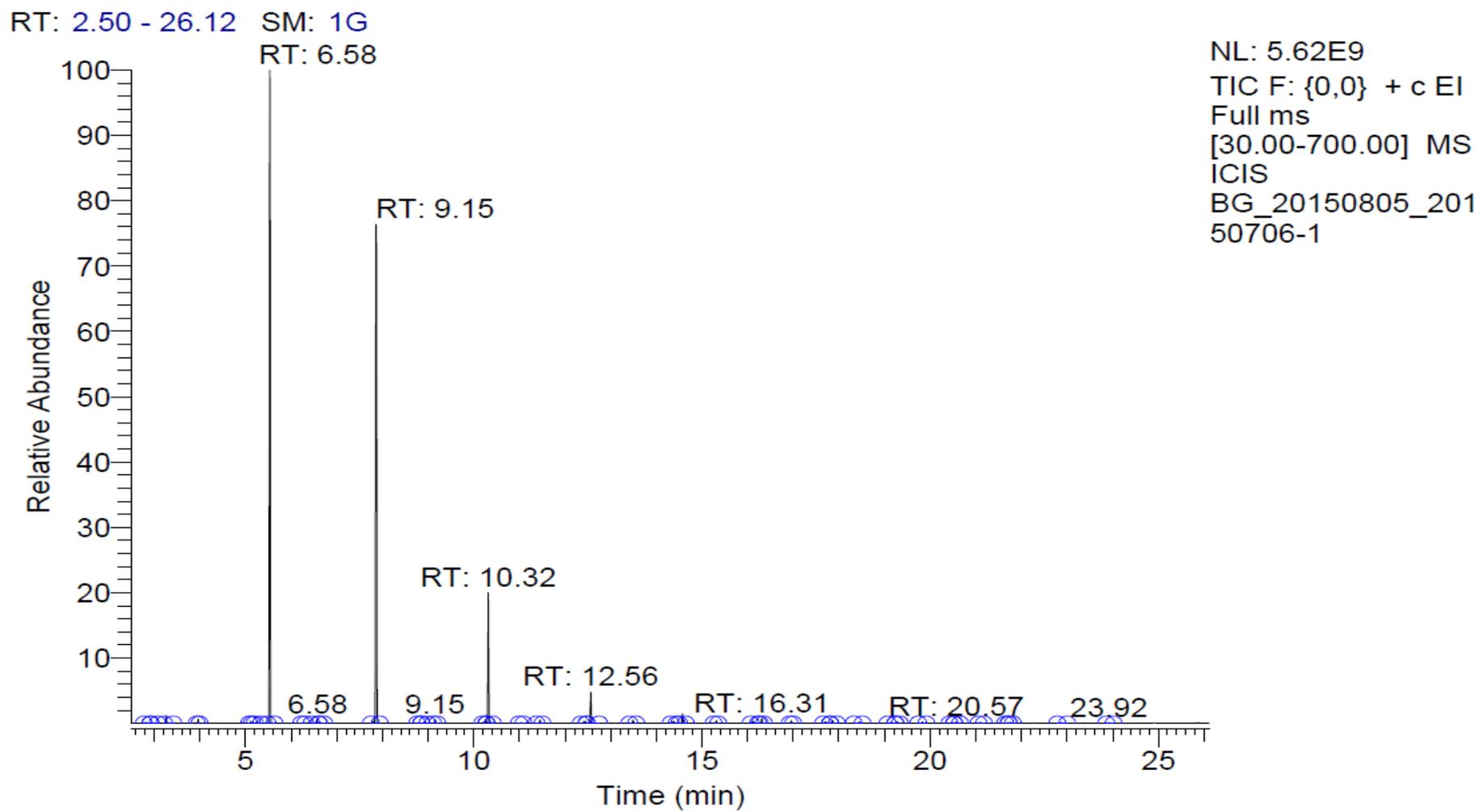


圖 35 四氫呋喃溶劑系統中，GC 層析圖

# 第五章 結論與建議

## 5.1 結論

本研究著重於探討醇類與胺類溶解廢矽膠的反應參數。在醇類和胺類溶解反應系統中，測試各種不同醇類、胺類裂解劑與觸媒及不同溶劑環境下，對裂解反應的影響。反應後產物以 GC/MS、NMR、FTIR 分析，獲得下列結論：

1. 醇類裂解系統中，裂解劑乙醇濃度對於溶解時間的影響發現，當裂解劑濃度較低時，所需之裂解時間較為拉長，當裂解劑乙醇濃度約為 4M 時裂解時間最短。但由於乙醇裂解劑濃度越高時，其反應系統的極性也相對增加，造成在高濃度裂解劑條件下延長了裂解的時間。
2. 各種不同醇類裂解劑裂解廢矽膠的溶解時間，由快到慢順序為：異丙醇 > 乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇；其原因可能為醇類隨著碳數的增加，其分子鏈隨之增長之緣故，所以裂解快慢順序為：乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇；而在實驗過程中，也探討同分異構物對裂解速率之影響，實驗結果證實分子結構所形成的立體障礙也會對裂解的速率造成影響，其裂解速率為：異丙醇 > 正丙醇。

## 5.2 建議

1. 可嘗試將裂解過後的有機環狀產物回收後，經由分離之程序加以分離再利用，或者將其環狀單體開環後，與其他高分子形成共聚反應，達到改質之目的。
2. 本研究裂解過後之產物，僅止於分析成分，對於其再利用並未加以深入探討。若能進一步將產物加以分離、純化，將大幅度提高裂解產物的應用價值。
3. 於實驗流程中，使用大量有機溶劑，若能有效回收再利用於裂解流程，將可減少製程之成本，故宜加以深入探討有機溶劑之有效回收再利用。

## 參考文獻

- Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M., “Polydimethylsiloxane thermal Degradation Part 1. Kinetic aspects,” *Polymer*, 42, 2395-2402, 2001.
- Chang, C. L.; Don, T. M.; Lee, S. J.; Sha, Y. O., “Studies on the aminolysis of RTV silicone rubber and modification of degradation products,” *Polymer Degradation and Stability*, 85, 769-777, 2004
- Chang, C. L.; Lee, H. S.; Chen, C. K., “Aminolysis of cured siloxane polymers,” *Polymer Degradation and Stability*, 65, 1-4, 1999.
- Chang, C. L.; Lee, S. J.; Chen, C. K., “Nucleophilic Cleavage of Crosslinked Polysiloxanes to Cyclis Siloxane Monomers: Mild Catalysis by a Designed Polar Solvent System,” *Journal of Polymer Research*, 12, 433-438, 2005.
- Chang, C. L.; Lin, Y. K., “Competition of aminolysis and alcoholysis in nucleophilic cleavage of a model compound for polysiloxane networks,” *Polymer Degradation and Stability*, 87, 207-211, 2005.
- Deshpande, Girish.; Rezac, Mary E., “Kinetic aspects of the thermal degradation of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethyldiphenyl siloxane),” *Polymer Degradation and Stability*, 76, 17-24, 2002.
- Döhlert, P.; Weidauer, M.; Peifer, R.; Kohl, S.; Enthaler, S., “Introducing Students to Feedstock Recycling of End-of-Life Silicones via a Low-Temperature, Iron-Catalyzed Depolymerization Process,” *Journal of Chemical Education*, 92, 703-707, 2015.
- Enthaler, S., “Zinc-Catalyzed Depolymerization of End-of-Life Polysiloxanes,” *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 2716-2721, 2014.
- Hsiao, Y. C.; Hill, L. W.; Pappas, S. P., “Reversible amine solubilization of cured siloxane polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, 19,10, 2817-2820, 1975.
- Huang, W.; Ikeda, Y.; Oku, A., “Recovery of monomer and filler from high-temperature-vulcanized silicone rubbers—combined effects of solvent, base and fillers,” *Polymer*, 43, 7295-7300, 2002.

- Ikeda, Y.; Huang, W.; Oku, A., "Recycling of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubber using tetramethylammonium hydroxide," *Green Chemistry*, 5, 5, 508-511, 2003.
- Kolář, František.; Sváčilová, Jaroslava.; Machovič, Vladimír., "Kinetics of combustion and pyrolysis of polysiloxanes," *Materials Chemistry and Physics*, 85, 458-461, 2004.
- Kupareva, A.; Päivi, M. A.; Grénman, H.; Eränen, K.; Murzin, D. Y., "Base-Catalyzed Transformations of Tetramethyldisiloxane," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 10080-10088, 2013.
- Kupareva, Antonina.; Mäki-Arvela, Päivi.; Grénman, Henrik.; Eränen, Kari.; Murzin, Dmitry Yu., "The base-catalyzed transformation of tetrametyldisiloxane: influence of reaction media," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 90, 34-43, 2015.
- Lewicki, J. P.; Ligat, J. J.; Patel, M., "The thermal degradation behavior of polydimethylsiloxane/ montmorillonite nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1548-1557, 2009.
- Mei, H.; Zhang, C.; Wang, R.; Feng, J.; Zhang, T., "Impedance characteristics of surface pressure-sensitive carbon black/silicone rubber composites," *Sensors and Actuators*, A233, 118-124, 2015.
- Newborough, M.; Highgate, D.; Vaughan, P., "Thermal depolymerisation of scrap polymers," *Applied Thermal Engineering*, 22, 17, 1875-1883, 2002.
- Okamoto, Madaki.; Miyazaki, Kuon.; Kado, Akihiro.; Suzuki, Eiichi., "Deoligomerization of siloxanes with dimethyl carbonate over solid-base catalysts," *Chemical Communications*, 18, 1838-1839, 2001.
- Okamoto, Madaki.; Suzuki, Sumiko.; Suzuki, Eiichi., "Polysiloxane depolymerization with dimethyl carbonate using alkali metal halide catalysts," *Applied Catalysis A: General*, 261, 239-245, 2004.
- Okamoto, M.; Miyazaki, K.; Kado, A.; Suzuki, S.; Suzuki, E., "Deoligomerization of Cyclooligosiloxanes with Dimethyl Carbonate over Solid-Base Catalysts," *Catalysis Letters*, 88, 3-4, 2003.
- Oku, A.; Huang, W.; Ikeda, Y., "Monomer recycling for vulcanized silicone rubber in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers," *Polymer*, 43, 7289-7293, 2002.

- Pappas, S. P.; Just, R. L., "Aminolysis of crosslinked polysiloxanes: Tautomeric catalysis by 2-pyridone," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 18,2, 527-531, 1980.
- Schimmel, K. H.; Schulz, J., "Polysiloxane. 4. Zum Verhalten linearer Poly(dimethylsiloxane) in Diethylamin," *Acta Polymerica*, 38, 9, 536-538, 1987.
- Schimmel, K. H.; Schröder, E.; Schulz, J., "Polysiloxane. 5. Netzwerkspaltung durch Amine," *Acta Polymerica*, 39, 6, 310-314, 1988.
- Wang, J.; Ji, C.; Yan, Y.; Zhao, D.; Shi, L., "Mechanical and Ceramifiable Properties of Silicone Rubber Filled with Different Inorganic Fillers," *Polymer Degradation and Stability*, 121, 149-156, 2015.
- Weidauer, M.; Heyder, B.; Woelki, D.; Tschiersch, M.; Angela, K. K.; Enthaler S., "Iron-catalyzed depolymerizations of end-of-life silicones with fatty alcohols," *Resorce-Efficient Technologies*, 1, 73-79, 2015.
- Zhou, W.; Yang, H.; Guo, X.; Lu J., "Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes," *Polymer degradation and Stability*. 91, 1471-1475, 2006.
- 仇家琪,「酸催化醇解室溫硬化型矽橡膠之研究」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,2002。
- 王勝輝,「高溫硬化型矽橡膠醇解之研究」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,1999。
- 沙益安,「室溫熟化型矽橡膠胺解反應及產物改質之研究」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,1997。
- 周公度,「碳與矽結構化學的比較」,大學化學,20,1-7,2005。
- 林裕凱,「鹼催化下四-(三甲基矽烷氧基)矽烷醇解及胺解反應的動力模式」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,2001。
- 林儀旻,「酸催化醇解室溫硬化型矽橡膠反應機構之研究」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,2000。
- 陳正國,「常溫胺解室溫熟化矽橡膠之研究」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,1996。
- 莊文龍,「鹼催化裂解室溫熟化矽橡膠之研究」,淡江大學化學工程研究所碩士學位論文,1996。

黃信友，「室溫硬化型矽橡膠醇解之研究」，淡江大學化學工程研究所碩士學位論文，1999。

黃國徵，「高溫熟化型矽橡膠室溫醇解反應機構之研究」，淡江大學化學工程研究所碩士學位論文，1997。

詹智勳，「室溫硬化型矽橡膠胺解產物改質及運用於聚胺酯合成之研究」，淡江大學化學工程研究所碩士學位論文，2002。

蔡松芳，「酸催化下不同醇類醇解四-(三甲基矽烷氧基)矽烷之動力分析」，淡江大學化學工程研究所碩士學位論文，2001。

<https://portal.sw.nat.gov.tw/APGA/GA01>

財政部關務署統計資料庫查詢系統

<https://baike.baidu.com/view/135371.htm>

Baidu 百科-化學鍵長



