

第 1 章

教養としての基礎情報

5. 主な有機ケイ素化合物 解説

有機ケイ素化合物は工業先進国と呼ばれている国々を中心として、多くの研究機関や大学において新規合成が試みられている。方向性として「既存の有機化合物における炭素原子を、ケイ素原子に置換することによって、その新規化合物の性質を探る」という考え方が中心を成している。このために、さまざまな有機ケイ素化合物が提案されている。

炭素原子を中心とする新規有機化合物の命名であれば、既に国際的な基準(たとえばIUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)の命名法など)が確立されている。誰が命名しても、ほぼ同じように処理される。これに対して有機ケイ素化合物は、明確な命名基準が学会レベルにおいても、国際標準機関レベルにおいても存在していない。帰結として、業界名や慣用語、通称などが混じり合い、脈絡の取れていない名前が横行しやすく、第三者の理解を妨げている側面が否めない。

また、これまでに新規合成に成功した有機ケイ素化合物を見ると、多くは工業材料や研究試薬としての利用価値の少ない、あるいは全く見込めない類の化合物が少なくない。このため、有機ケイ素化学の初心者にとって多数提示されている化合物の中で、どの物質がキーとなるものなのか、どれを基準物質として覚えておく必要があるのかという線引きが困難になっている。このように有機ケイ素化合物は名称だけを取り上げても、初心者の理解を妨げるのに足る障壁がある。

ケイ素と他の元素が結合する呼称

有機ケイ素化合物の開発創製の特徴として、分子末端の官能基に反応性の高い有機基を結合させ、多様な化学反応を起こさせることが行われている。図1-4には、代表的な四つの官能基を示した。これらを起点として、さまざまな架橋反応や付加反応が展開されるのが有機ケイ素化合物の共通項である。ケイ素の左側の3本の結合枝には、通常メチル基や酸素原子が結合する。



第 6 章

シリコーン系接着剤の活用技術

「シリコーンは、そもそも接着しやすい物質なのか」という問いは、接着関係の技術者にとっても意外に難題となる。日常生活に馴染みのない物質であることも、答えに窮する一因と思う。

シリコーン以外のポリマーに関しては、接着の適性に関する技術情報は豊富であり、既に常識化している。関連分野の技術者であれば、たとえばクロロプレンやウレタンは接着しやすく、ポリエチレンやEPDMは接着しにくいと即断できる。ただ、シリコーンに関してはどうなのかと問われると、シリコーンの全容を把握していないことを自覚している技術者ほど、答えに逡巡する。

工業用途の接着剤として、さまざまな産業分野でシリコーン接着剤が活躍している事実がある。一方“接着させない能力”が発揮されている製品として離型剤が挙げられる。高機能離型剤に用いられているポリマーは、シリコーンとフッ素が双頭である。単一種のポリマーにおいて、その製品形態に接着剤と離型剤が同居しているのはシリコーン以外に探すことができない。俯瞰すれば、接着させる機能材料としても、接着させないポリマーとしても、シリコーンは一目置かれる存在となっている。

シリコーンの主鎖そのものは、接着されることも、接着することも拒否するような性質を有している。結論から述べれば「シリコーンは、接着しにくい物質」なのである。それではなぜ、工業用接着剤としてシリコーンが活躍しているのかという疑問が残る。それは、配合設計という手段を用いれば、接着剤として加工することが容易なためである。

シリコーンと同居しつつ高い接着性を引き出す物質として、シランカップリング剤がある。さらに、シリコーンメーカーの研究成果として多様な接着性能付与の化合物類が誕生している。これらがシリコーン接着剤の見えない主役となっている。その意味では、「現在においてシリコーンに接着性を付与させることは、さして難しくもない技術水準にある」といい切れる。その素地の上に、多様なシリコーン接着剤が開発されつつある。

本章では「シリコーン接着剤」として商用流通している製品を対象として、その構成と利用上の留意点を中心に解説する。シリコーン接着剤の主用途分野は、一般工作用ではなくて工業用途となる。

第 7 章

高付加価値型シリコンゴムの基本的な設計

7. 耐スチーム性シリコーンゴム

高温の水蒸気に晒される用途では、シリコーンゴムの劣化が著しいとの説明は多い。水蒸気圧として5[kgf/cm²]以上の環境では、さらに劣化が早くなるためシリコーンゴムの使用は避けるべきであるなどの文献もある。このような情報から、シリコーンゴムは水蒸気や水分に弱いと勘違いされる方は少なくない。

炊飯器や電気ポットのフタに付いているパッキンや、スチーム式電子レンジや沸騰式加湿器のシール部品は、シリコーンゴム製品の独壇場となっている。この用途に、他の有機系ポリマー製部品を使用すると、シリコーンよりも劣化は著しい。また、配合成分の溶出も防ぐことが難しく、安全性の面からも有機系ポリマーは使いにくい。

シリコーンポリマーが有する加水分解性への脆弱さは、シリコーンポリマーだけに着目した留意項目であり、すべてのポリマーとの比較においての耐力は、むしろ良好である。シリコーンメーカーからは「耐スチーム性シリコーン」との名称で、いくつかの製品が紹介されている。それらの設計の基本は、充填材として配合されているシリカが有するシラノール基の親水性を、極力少なくすることにある。一般にシリカのシラノール基数は、グラムあたり湿式法で10²⁰個、乾式法で10^{6~8}個ほど、存在することが明らかにされている。

シリカを物性向上の基本材料としているシリコーンゴム配合では、その製品の表面近傍に、無数のシラノール基が存在している。さらにシリコーンゴムはガス透過性が高く、水蒸気とシラノール基の会合確率は高くなる。

耐スチーム性の配合設計の要点は、配合されたシリカ表面の高度疎水化の達成にある。市販品に「疎水性シリカ」が提案されているが、表面のシラノール基のすべてが疎水化されている訳ではなくて、グレードにもよるが疎水化が達成されたシラノール基は表面層全体の1/3程度である。その証左に、疎水性シリカ配合を用いたシリコーンゴムでも水蒸気による加水分解は普通に生じている。つまり、市販の疎水化シリカの配合だけでは、市場が期待する水準の耐スチーム性を与えることは不可能となる。

本特性の付与に効果的な配合手法は、前項「透明性シリコーンゴム」で解説したシラザン化合物を用いるシリカの疎水化である。コンパウンドのあらゆる部分を、水分との相互作用を起こさないような環境に作り変えることが対応技術の基本となる。

第 8 章

シリコーンゴムの配合設計と製造技術

2. 配合設計の基本技術

初めてシリコンゴムの配合設計を行う技術者を対象にして、本項を記す。ただし、ゴムの配合設計の初心者がシリコンゴムを扱うことには無理がある。あくまで「有機系ポリマーに関して、独力で通常のゴム配合が可能な技術力のある方」を前提としている。

研究室レベルに設置されている3リッター程度の小型ニーダーなどで実験すれば分かるが、シリコンポリマーをニーダーに投入して攪拌翼を回転させつつ、乾式法シリカを少しずつ添加しても、ほとんどのシリカはポリマー相と交わろうとしない。特に、ニーダーの回転数を25 rpm以上の高速にセットすると、この現象はより明確になる。

多くのシリカはニーダー側壁に突き刺さるように舞い飛び、堆積しようとする。シリコンゴム混練の異質を知る、最初の機会となる。これは互いの静電反発力が原因となっている。

シリコンポリマーは、混練時にマイナスの静電気を発生させる。有機系ポリマーも同様な傾向にあるが、シリコンは発生する電圧が高い。ニーダー回転数が25 rpm程度であれば、発生する静電気電圧は-30から-10[kV]の範囲にあることが多い。

一方の乾式シリカにおいても、空気との摩擦によるマイナス側の静電気発生量は大きく、数kV程度が普通となる。シリカの種別としては、乾式法シリカが湿式法シリカより帯電傾向が強いが、比表面積が高いグレードほど帯電傾向は増す。鉱物粉碎型のシリカ粉は、静電気の影響が無視できる程度に少ない。

この大きな静電反発力が作用して、シリコンポリマーとシリカのコンパウンド作成は互いにマイナス帯電物質同士の混合となり、静電反発力が強く起こり均一混合を妨げる。

配合設計段階で既に求められることのひとつに、静電気対策がある。この肝心なことは、ほとんど文献情報として取り上げられていない。昭和初期のゴム工業の様子を記した文献には「ロール練で天然ゴムに粉が入りにくくなったら、作業者は口に焼酎を含みゴムに向かって吹き掛けた。そうすると粉はゴムのなかに交じっていった」などの記述がある。この場合は焼酎が帯電防止剤として機能した結果、コンパウンド作成妨害因子である静電反発力がなくなったと解釈できる。