On the Sorption of Gases in "Silicone-Grease and Silicone-oil.

Noboru Yoneda

Hiroshi Kitagawa

Hitachi, Central Research Laboratory

Synopsis: The sorption of gases in "Silicone-grease" and "Silicone-oil" (D.C.) (which was for vacuum technique use) was studied experimentally.

The result indicated that so much water vapor was absorbed into "Silicone-grease", while little into "Silicone-oil". However, H_2 , N_2 , CO , CO_2 and etc. were not entirely absorbed into both Silicone-grease and oil.

These were, at the same time, recognized by means of electron microscope, spectrophotometer, and thermo balance. Considering from these results, we made, for trial, the "Silicone-oil rotary manometer", which had a very good efficiency.

シリコングリース及びシリコンオイル のガス収着について

日立中央研究所 米 田 登

“ 北 川 公

〔 I 〕 緒 言

真空技術上、その蒸気圧、凝固点が低く、沸点が高く且つ粘度の温度係数の小さい等々の性質を有する物質が永年望まれて来たが、これらは珪素樹脂工業の発達によつて満たされるに至つた。

即ちアメリカのDow Corning, G.E.等で製作されているシリコンオイル、シリコングリース等（日本に於ても東芝、信越化学でシリコンオイルが製作されている）がこの様な特性を有している。然しながら真空装置に使用する場合にこれ等のオイル、グリース等が各種のガスを収着することがあると、これを用いて行つた実験結果は非常に不正確なものになるのであ

るが、実際にこれは大丈夫と思つた水分を幾分か収着するようであるので、¹⁾ここにこれらのもののガス収着について簡単な実験を行つてみた。

〔Ⅱ〕 試 料

今回使用した試料はDow Corning 会社製のもので、その特性を示すと次の通りである。

1) シリコンオイル(D. C. -703)

比 重(25℃)	1.07
分子量	570
粘 度(センチストークス)	
0° c	470
25° c	58
100° c	6.5
300° c	0.9
沸 点(°c)	
760 ^{mm} Hg	450
10 ^{-2mm} Hg	190
引火点(°c)	255
発火点(°c)	300
比 熱cal/g	
40° c	0.387
80° c	0.419
100° c	0.433
蒸発熱cal/g	25.9
膨張係数25°~100°c	0.00080

2) シリコングリース(高真空用)

比 重	0.98~1.05
稠 度(ASTM D217-48)	180~210
使用可能温度	-40°c~200°c
減 量(最大)	0.5%
(200°c 24時間后)	
蒸発量(AN-C-128a)	2%

ドロップポイント

3 / 5 °c 以上

(ASTM. D 566-42T)

上記の様なもので、このグリースを真空装置の硝子栓、金属栓に使用すると、 10^{-6} mmHg 以下の真空に耐え得る事が出来、又シリコンオイルを油拡散ポンプに使用する時は 10^{-7} mmHg ~ 10^{-8} mmHg の高真空が得られる。

尚実験に際しては、シリコンオイル、グリース共に予め真空中に於てこれを約 120° ~ 140° に加熱し収着していると思はれる各種ガス及び水分を放出させた後使用した。

〔 III 〕 測定方法

第1図 実験装置略図

装置の概略は才一図の通りで、試料を恒温槽につけてある容積一定の容器に入れ、ここに各種ガスを導入して時間の経過と共にガス圧力の変化を測定して収着量を測定した。

尚グリースを容器に入れる場合は容器の壁に極く薄く(約 $1/100$ mm)塗布して測定し、又シリコンオイルの場合は磁気攪拌器で試料をよく攪拌しながら測定を行つた。

又収着用ガスとして、 H_2 , CO , N_2 ,

O_2 , CO_2 , H_2O 等を使用した。これら各種ガスは次に述べる様な方法で作製、精製したものである。

H_2 : Pd管を水素にて赤熱 → 液体空気トラップ

CO : 蟻酸ソーダ + H_2SO_4 → $CaCl_2$ → P_2O_5 → 液体空気トラップ

N_2 : ナトリウムアザイド $\xrightarrow{加熱}$ P_2O_5 → 液体空気トラップ

O_2 : 過マンガン酸加理 $\xrightarrow[200^{\circ}C]{加熱}$ $CaCl_2$ → 液体空気トラップ

CO_2 : 重炭酸ソーダ $\xrightarrow[80^{\circ}C]{加熱}$ P_2O_5 → (固型炭酸 + アセトン) トラップ

H_2O : 再蒸溜水を(固型炭酸 + アセトン)で真空中にて再蒸溜

以上の様にして得られたガスは、何れも 99% 以上の純度を示している。尚 H_2O の場合は常に測定温度の水蒸気圧以下で測定した。

〔 Ⅲ 〕 測定結果

1) N_2 , CO , H_2 , O_2 , CO_2 の場合

上記ガスの中、 O_2 は極く微量収着するが、他のガスについてはグリース、オイル共に収着は全然認められない。

2) H_2O の場合

他のガスに比して著しく収着することがわかり、その収着の平衡水蒸気圧と1g当りの収着量との関係を20℃で測定した結果を図示すると図2図の通りになる。尚図中に比較の為、容

器に入つたままの未処理のシリコングリース及び通常の真空用鉱油グリース（日本電子工業製）

についても測定を行いその結果を図示してある。

図2図からも明らかな様に、シリコングリースは多量の水分を収着し、特にはじめに加熱してよく脱水したものはその収着量が多い。これに対してエレクトロングリースはシリコングリースに比してその収着量が1/10以下である。又シリコンオイルも僅かであるが水を収着することがわかつた。尚本実験のうち、

水蒸気圧が $1 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$

第2図 シリコングリース、オイルの水蒸気収着曲線

- 〔I〕 シリコングリース (D. C製) 真空加熱したもの
- 〔II〕 " " " 容器に入つたままのもの
- 〔III〕 シリコンオイル (D. C-703)
- 〔IV〕 ニレクトロングリース (日本電子工業製)

以下の測定は行つていないので、これについては今後研究をつづけたい。

〔 V 〕 収着測定結果の検討

シリコングリース（D・C製）が上記の様に多量の水を収着することは、珪素樹脂の撥水性の性質に反すると思はれるのでこれを検討する為に、分光分析及び電子顕微鏡写真を撮ってみた。（珪素樹脂は当然透明でなければならないのに製品は不透明である。）

分光分析の結果を示すと次の通りである。

次の表 Si グリースの分光分析結果

成分	分 析	濃 度
S i	2 8 8 1	+++++
	2 5 1 6	+++++
C a	3 7 6 8	+++
	3 7 3 3	++++
A l	3 7 6 1	++++
	3 7 4 4	+++
T i	3 3 7 2	+
	3 2 3 4	+
C u	3 2 4 7	++
	3 2 7 4	+
M g	2 7 9 5	+++
	2 8 0 2	++
F e	2 5 9 9	++
	2 3 8 2	++
N a	3 3 0 2	+

次の表から明らかな様に、想像以上に、多種多量の不純物が含有されていることがわかる。又電子顕微鏡写真の結果は次の通りで、a) はコロチオン膜上にシリコングリースを電子線の透過出来る程度に極く薄く塗布し、直接検鏡したものであり、又b) はプリント法で試料を作成して検鏡したものである。尚比較の為エレクトロングリースの電子顕微鏡写真をあげると、c) (プリント法) の通りである。

a) シリコングリース×5000
(直接撮影)

b) シリコングリース×10000
(プリント法)

c) エレクトロングリース×5000
(プリント法)

これ等検鏡試験の結果からもわかる様に、明らかに今回のシリコングリース中にはエレクトロングリース比較してはるかに多量の添加物が含有されており、これ等が水分を収着するものと思はれる。この事実を更に確める為次に次の様な実験を行つた。

〔VI〕 充填物の分離及びその性質

シリコングリースを約20倍のトルエンに溶解し、これを超遠心分離器を用い、回転数20000r.p.m.で約15分間分離操作を行つた。こゝで分離された固型物を110°Cで長時間乾燥したところ、白色粉末が得られた。又溶液部はトルエンを蒸発乾固し、シリコンオイルを抽出した。

この兩者について、前述のガス収着の実験を行つた結果、 N_2 、 CO 、 H_2 、 O_2 、 CO_2 、等については O_2 の極く微量を収着するのを除いては、いずれも全然収着が認められない。 H_2O の場合、溶液部から抽出されたオイルは極く僅かな収着しか示さないが、白色粉末は多量の水蒸気を収着することがわかつた20°Cに於ける水蒸気収着曲線を図示すると第3図の通りである。

第3図からも明らかな様に、シリコングリース中のオイルは前述の第2図に示したシリコンオイル(D.C.703)と殆んど同程度の水蒸気収着しか示さないが、白色粉末の方はシリコングリースそのものの収着に比して約10倍の水蒸気を収着することを知つた。

第3図 分離したオイル、粉末の水蒸気収着曲線

次にこの白色粉末を空气中に於て熱天秤にかけ熱分解特性を測定したところ、その結果は第4図の通りであつて、 100°C 附近より水及び溶媒のトルエンを蒸発し、次に 400°C 附近で分解し、更に空气中の酸素によつて僅かづつ酸化されて行き約 800°C で一定になることがわかつた。約 400°C で分解されることから、これは一種の有機物ではないかと思はれるので、粉末試料を濃硫酸と共に加熱してみたところ、不溶解性のものが相当量ある上、溶解したものは僅かに異変することがわかつた。

第4図 充填物の熱分解特性 (空气中)

又 800°C に加熱したものを調べると殆んど SiO_2 であつた。以上の事実から粉末中に未だシリコンオイルが微量混入していたのではないかと思はれたので、試料を再びトルエン中に分散させよく攪拌した後、今度は普通の遠心分離器で回転数 2000 r.p.m. で約10分間分離を行つた結果、上澄液からは再び微量のオイルを抽出することが出来た。又分離した白色粉末を 110°C で乾燥后熱分解を測定すると第5図の様な結果が得られた。明らかに 400°C 附近での減量が減少し、最初の試料(第4図)に比較して、約 $1/2$ 減量である。更にこの試料を上述と全く同様の操作でトルエン中に分散し、分離器で分離して第2回、第3回の試料を作製しこれの熱分解特性を測定した結果は第5図の通りで第3回抽出後の試料は 100°C で少量の水、トルエンを蒸発する以外は殆ど変化がなかつた。これらのことを勘案するとグリーンズから分離された粉末はその大部分が SiO_2 であるものと思はれる。これを確かめるためにX線解析を行つた結果、この粉末は無定型の SiO_2 であることを見出した。

第5図 充填物中のオイルの抽出回数と熱分解特性の関係

次に粉末を分離したオイルともとのシリコングリースとの真空グリースとしての特性を比較したところ、常温に於ては左程差異が認められないが $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 附近になるとオイルのみのは粘度がさがつて真空グリースとしての役をなさない様である。今両者の磨擦係数を振子式磨擦試験機を使用して測定した結果は次の通りである。但しこの場合磨擦面を実際の場合に近ずけるため、砂目のある硝子球と硝子棒を用いた。

	20°C	100°C
シリコングリース	2.0	2.4
粉末を除いたもの	2.3	2.3

上述の様に磨擦係数の点では殆ど両者の差は認められない。然し両者の粘度を比較するため Healey 法²⁾で 20°C に於て測定した結果は

シリコングリース:	$6\sim 8 \times 10^2$	Poise
粉末を除いたもの:	$2\sim 3 \times 10^2$	Poise

で相当の差が認められた。

〔VII〕 シリコンオイル閉管マンノメーター

シリコンオイルは水分の測定以外には充分使えることを知つたので、才6図の様な廻転式閉管マンノメーターを考案して使用を試みた。これによると、シリコンオイル、真空油等を極めて容易にマンノメーター(一端閉管型)用として使用しうる上に、副尺を利用して $4 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 程度迄簡便に測定し得る。更にこれに読取顕微鏡を併用する時は $8 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ 程度の誤

差で数 mmHg 以上の圧力まで測定が出来る。

又使用途中、水分等が収着したと思はれるときは摺合部分を廻転して、オイルを上部の溜に移し、真空中で少しく加熱すれば簡単に再製が可能である。尚本マンノメーターは副尺を利用して測定する際、丁度シリコンオイル部がレンズの役目をして目盛を明瞭に読みとることが出来る。又後側の下部には水準器が附してあり、常に水平の位置を保てる様にしてある。

(普通の水銀を使用した一端閉管マンノメーターは実験室で作るのも容易でない上に、その測定は誤差が比較的大きく、読取顕微鏡を使用しても $1/100\text{mmHg}$ 程度の誤差は免れ難い。又長期にわたり使用しているときは水銀がよれその上ガスが水銀中を拡散して閉管の部分に入つ

て来てますます誤差が大きくなって来るが、
乃6図の装置によるときはこれを避けることが出来る。)

〔VIII〕 結 言

市販のDow Corning 製真空用シリコングリース及びシリコンオイルの各種ガスの収着を測定した結果、グリースは水分を多量に収着することを見出したが、これは充填物として添加してある無定型 SiO_2 の影響であることがわかった。又オイルについては極く微量の水分の他に殆んど他のガスを収着しないことを知った。そこでシリコンオイルを使用して非常に精度が良く、且つ簡便なマンノメーターを設計試作した。

終りにのぞみ本研究遂行に当り、種々御助

言を賜つた菊田所長及び主任研究員湯本博士に謝意を表します。

〔IX〕 文 献

- 1) 学振 17委 昭27.4 不破(東北大)発言
- 2) Healey: Trans. Inst. Rub. Ind. 1 (1926) 334

側面図 正面図

第6図 回転式マンノメーター