テーマ資料

(色材, 61 [11] 622-630. 1988)

シリコーン樹脂微粒子とその応用

木 村 博*

1. シリコーンとは

シリコーン (Silicone) は、有機基をもつケイ素がシロキサン結合 (Si-O-Si) によって連なってきたポリマーを指す。天然には存在せず、まったく人工的に合成されたものである。

1941 年に E. G. Rochow (General Electric) がメチル及びフェニルクロシランの合成で、グリニャール法に対して、いわゆる『直接法』¹⁾という革新的な方法を発明したことによって、シリコーンの工業化への道が急速に開け現在に至っている。直接法とは、炭化水素の塩化物 (RCl) と金属ケイ素とを高温で直接反応させ、対応するオルガノクロシランに変える反応で、メチルクロシランの場合は次式に示すように塩化メチル (CH_3Cl) とケイ素から合成できる。

シリコーン (有機ケイ素化合物) は、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐水性、電気特性等が優れていることからオイル、ワニス、ゴム、モノマー (有機ケイ素モノマー) などとして、あらゆる工業分野において利用されている。図-1 にシリコーン製品の形態分類を示す。これらのシリコーン製品は図-2 に示すような4種類の基本構成単位からなり、これらの単位の組み合わせから各種製品が作られる。例えば図-3、図-4 に示すように二官能性単

位を主体とした長鎖状構造を持つシリコーンオイルやシリコーンゴム、あるいは図-5 に示すような二官能性単位と三官能性単位で網目構造を持つシリコーンレジンがある。

ここで紹介するシリコーン樹脂微粒子は三官能性単位からなるシリコーンレジンの微粒子であり、通常のシリコーンレジンが有機溶剤に可溶で、熱溶解するのに対して、シリコーン樹脂微粒子は緻密なシロキサン結合を形成しすでに硬化した溶剤不溶、熱不融の高分子微粒子である。以下シリコーン樹脂微粒子の特長、製法、性質および応用について述べてみたい。

2. シリコーン樹脂微粒子の特長

すでに述べたように、シリコーンの分子骨格はケイ素 Si と酸素 O とからできており、この点が炭素 C を主体とした骨格をもつ一般の合成高分子と本質的に異なっている。それらの性質の違いを簡単にまとめると次のようになる。

原子の性質

- C の共有結合半径が $0.77 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) であるのに対し、Si の共有結合半径は $1.17 \text{ \AA}$ でおおよそ 1.5 倍である。
- Si の電気陰性度は 1.8 で C (2.5) より小さい。

化学的性質

- Si-O の結合エネルギーは 101 kcal/mol で C-C の結合エネルギー (83.2 kcal/mol) より大きい。
- Si-O の結合は共有結合とイオン結合の中間にある。

〔氏名〕 きむら ひろし
〔現職〕 東芝シリコーン(株)技術開発研究所
〔趣味〕 ランニング、早起き
〔経歴〕 昭和45年明治大学工学部工業化学科卒、昭和48年東芝シリコーン(株)入社、シリコーンワニスの開発に従事、現在に至る。

昭和 63.8.25 受理
Silicone Micro Resin and Its Applications
Hiroshi KIMURA

* 東芝シリコーン(株)
太田市西新町 133 (〒373)

図-1 シリコン製品の形態別分類

R は主にCH₃、C₆H₅、C_nH_{2n+1}、CF₃CH₂CH₂など安定な有機基であるが、ときにCH₂=CH、Hなど反応性の基も用いられる

図-2 シリコン分子の基本構成単位

物理的性質

シリコン樹脂微粒子は、上記性質から由来するシリコン本質の特長とともに、粉体特性として真球状でしかも個々の粒子径が非常によくそろった、球状単分散微粒子という大きな特長がある。更に数μmからサブミクロンまでの粒子径に制御することができ、特に2~5μmの球状単分散微粒子が工業的に生産されたのは、無機お

Rは主にメチル基(CH₃)で、他にフェニル基(C₆H₅)、長鎖アルキル基(C_nH_{2n+1})、トリフルオロプロピル基(CF₃CH₂CH₂)など

図-3 シリコンオイルの分子構造

よび有機を素材とした各種微粒子が作られている中でシリコンを素材にしたものが初めてである²⁾。以下球状シリコン微粒子の特長を列挙する。

図-4 シリコーンゴムの分子構造

Rは主にCH₃またはC₆H₅

図-5 シリコーンレジンの分子構造

- ・真球状で、数 μm からサブミクロンまでの粒子径に制御されている
- ・粒子径が非常によくそろっている
- ・凝集しにくい
- ・撥水性が優れている
- ・潤滑性が優れている（軽潤滑）
- ・無機粒子に比べて比重が小さい
- ・有機微粒子に比べて耐熱性が優れている
- ・有機溶剤に不溶である
- ・900°C まで加熱しても溶融しない
- ・焼成して真球微粒子がえられる

図-6 シリコーンの反応例

- ・負に帯電し、その帯電量は大きい
- ・帯電量を容易に制御することができる

3. シリコーン樹脂微粒子の製法

3.1 シリコーンの反応形態

シリコーンの反応形態を大きく分けると、縮合反応、ビニル基とメチル基あるいはメチル基とメチル基を過酸化化物で反応させるパーオキサイド反応、ビニル基とケイ素に直結した水素を白金触媒の存在下で反応させる付加反応であり、これらの反応によりレジンあるいはゴムの硬化物を得る。製品の形態及び用途により各種反応形態が選ばれる。図-6 にそれらの反応例を示した。シリコーン樹脂微粒子の場合は縮合反応を用いてモノマーから微粒子に成長させている。

3.2 シリコーン樹脂微粒子の製法

一般に粉体の製造方法には、粗粒子を機械的粉碎で微

表-2 シリコン樹脂微粒子の種類

品 名	トスパール 120	トスパール 130	トスパール 145	トスパール 240
項 目				
外 観	真 球 状 白色微粉末	真 球 状 白色微粉末	真 球 状 白色微粉末	不 定 形 白色微粉末
平 均 粒 径 (μm)	2	3	4.5	4
含 水 率 (%) (105°C, 60 min)	2% 以下	2% 以下	2% 以下	2% 以下
pH*	6.0~8.5	6.0~8.5	6.0~8.5	6.0~8.5
真 比 重 (25°C)	1.32	1.32	1.32	1.32
カ サ 比 重	0.35	0.36	0.43	0.17
比 表 面 積 (m^2/g)	15~35	10~30	10~30	20~45
ア マ ニ 油 吸 油 量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	75	62	58	84

(注) * メタノール：水=1：1 の溶液に 2% 分散

「トスパール」120 10 μm 「トスパール」240 10 μm

図-9 市販のシリコン樹脂微粒子 SEM

以下粒子径 $2\mu\text{m}$ のシリコン樹脂微粒子（東芝シリコン(株)：トスパール 120) を主体にその化学的，電気的，熱的性質を紹介する。

4.2 粒度分布

図-9 の SEM から分かるように球状タイプのシリコン樹脂微粒子は個々の粒子が非常によくそろった単分散微粒子であることがうかがえる。ノニオン系界面活性剤を使って，水に超音波で分散させたときのシリコン樹脂微粒子の粒度分布を図-10 に示した。粉体としての粒度分布を見ても非常にシャープな分布している。

4.3 耐溶剤性

シリコン樹脂微粒子は，アルコール系，エステル系，グリコールエーテル系，ケトン系，エーテル系から炭化水素系および塩素化系に至るほとんどの有機溶剤に

図-10 球状， $2\mu\text{m}$ 粒子径シリコン樹脂微粒子の粒子分布

表-3 シリコーン樹粒微粒子の耐溶剤性

(2カ月浸漬)

メタノール	○	酢酸エチル	○
エタノール	○	酢酸ブチル	○
イソプロパノール	○	テトラヒドロフラン	○
n-ブタノール	○	ジアセトンアルコール	○
イソブタノール	○	n-ヘキサン	○
アセトン	○	灯油	○
メチルエチルケトン	○	ベンゼン	○
メチルイソブチルケトン	○	トルエン	○
エチルセロソルブ	○	キシレン	○
ブチルセロソルブ	○	クロロホルム	○
セロソルブアセテート	○	パークロロエチレン	○

○：溶解・膨潤がなく、ほとんど粒子形は変化がない。

耐性がある。これら各種溶剤に2カ月浸漬しても溶解せず、膨潤もないことを光学顕微鏡で確認した。シリコーン樹脂微粒子の耐溶剤性試験に用いた溶剤の種類とその結果を表-3に示した。

4.4 分散粘度

溶剤あるいは合成樹脂にシリコーン樹脂微粒子を分散させた際に、その分散系の粘度は合成樹脂の成型加工性や塗料の塗装作業性にとって重要な要素となる。その指標として、シリコーン樹脂微粒子を各種溶剤に分散させたときの粘度を回転粘度計で測定した。分散液は、重量比で各溶媒 100 部に対して 100 部のシリコーン樹脂微粒子をガラス棒でよく撹拌しながら徐々に添加混合することにより調整し、その分散液の粘度を回転粘度計で測定した。その結果を表-4に示す。それらの分散液の粘度傾向は極性溶剤では低く、非極性および塩素化系溶剤では高い値を示している。したがって、極性溶剤に分散した微粒子は静置すると比較的速やかに沈降する。その反面、非極性溶剤の分散液はわずかに上澄液が生ずる程度で微粒子の沈降はほとんど無い。したがって有機溶剤に溶解している合成樹脂への分散は微粒子の凝集を防ぐ

図-11 シリコーン樹脂微粒子の構造

図-12 シリコーン樹脂微粒子と有機樹脂微粉末の熱重量分析

意味からできるだけ非極性溶剤を使用したほうが有利である。このように極性、非極性溶剤で分散特性が二分されるのは、帯電特性の項で触れるが、シリコーン微粒子が非常に大きな帯電量を持つということに関係ありそうである。

4.5 耐熱性

シリコーン樹脂微粒子は、縮重合反応に関与しない未反応のシラノール基が多少残存するものの、図-11に示すようにシロキサン結合が3次元構造を示し、それぞれが強固に結合した巨大高分子といえる。このため有機溶剤に溶解することもなく、さらに熱に熔融することもなくシロキサン結合特有の耐熱性を示すことになる。これはシリコーン樹脂微粒子が球状単分散の微粒子であることと併せて、大きな特徴となっている。

表-4 シリコーン樹脂微粒子の分散粘度

溶 剤	分散粘度 cP(mPa·s)	溶 剤	分散粘度 cP(mPa·s)
ケトン系溶剤	5~10(5~10)	テトラヒドロフラン	20 (20)
エステル系溶剤	15~20(15~20)	芳香族炭化水素系溶剤	220~230(220~230)
アルコール系溶剤 (C ₁₋₂)	10 (10)	n-ヘキサン	370 (370)
" (C ₃₋₄)	20~28(20~28)	灯油	280 (280)
グリコールエーテル系溶剤	20~25(20~25)	パークロロエチレン	260 (260)
ジアセトンアルコール	25 (25)	クロロホルム	640 (640)

(注) 「トスパール」120：溶剤(重量比)=1：1, B形回転粘度計：60 rpm, 25°C

図-13 シリコーン樹脂微粒子とふっ素樹脂粉末の示差熱分析

図-14 シリコーン樹脂微粒子の粒子径と接触帯電量

シリコーン樹脂微粒子を空气中で熱重量分析 (TGA) した結果を、ふっ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂及びアクリル樹脂などの微粉末と比較して図-12 に示す。空气中において昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 900°C まで昇温させたときの条件下で有機系の微粉末がほとんど分解するのに対し、シリコーン樹脂微粒子は 12~13% の重量減少にすぎない。この重量減少は残存シラノール基の脱水縮合反応によるものと、ケイ素原子に結合している有機基の熱分解あるいは燃焼によるもので、空气中で熱分解させたものは最終的にシリカ (SiO_2) として残る。

図-13 はシリコーン樹脂微粒子とふっ素樹脂粉末の示差熱分析 (DTA) の結果である。ふっ素樹脂では 320°C 付近に融点を示す吸熱のピークがあるのに対して、シリコーン樹脂微粒子は 440°C 付近の発熱ピークだけである。このことはシリコーン樹脂微粒子がすでにシロキサン結合で架橋した硬化物であることを意味している。またこのように熱的变化がふっ素樹脂より少ないということは、従来ふっ素樹脂微粉末では耐熱的な限界から適用

図-15 アミノシラン処理量による接触帯電量

できなかった分野にも、シリコーン樹脂微粒子で適用できると考えられる。実際、滑剤として使用していたふっ素樹脂微粉末が熱可塑性樹脂であるための不都合がありシリコーン樹脂微粒子で適用した例があった。

4.5 帯電特性

シリコーン樹脂微粒子は非常に大きな負の帯電量をもつ。一般に粉体の帯電特性は、液相中に分散した粒子の安定性、2種類以上の粉体を混合したときの混合特性、電子写真に用いたときのトナー付着性、さらには電気集塵、粉体塗装、電着塗装などの効率に大きな影響を与える。したがって粉体の帯電特性を把握しておくことは重要である。

図-14 はシリコーン樹脂微粒子の粒子径をかえて、ブローオフ法により³⁾、その帯電量の変化を見た結果である。このような帯電量は、粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の酸化チタンの帯電量が $100\mu\text{C}/\text{g}$ (絶対値)⁴⁾、粒子径 $0.4\mu\text{m}$ のアクリル樹脂の帯電量が $600\mu\text{C}/\text{g}$ (絶対値)⁵⁾ という数値と比較しても、絶対値としてかなり大きな値である。また粒子径の逆数と帯電量が直線的に変化しているということは、シリコーン樹脂微粒子は非常に凝集しづらい分散しやすい微粒子であるといえる。

5. 表面改質

図-15 は粒子径 $2\mu\text{m}$ のシリコーン樹脂微粒子の粒子表面をアミノシランで処理したときの帯電量を示したものである。無処理のときに負帯電だったものが、アミノシランの処理量を多くすることによって正帯電に移行している。このことは、粉体の帯電発生因子が、表面エネルギー、表面官能量、電子状態、吸着種および吸着量、結合のイオン性、表面の酸性・塩基性等にあるといわれるように³⁾、塩基性のアミノ基が粒子表面を改質し帯電

図-16 シリコン樹脂微粒子の焼成前後の SEM

特性を変化させた例である。これは粒子表面に多少残存しているシラノール基($\equiv\text{Si-OH}$)とアミノシランのアルコキシ基($\equiv\text{Si-OR}$)とを脱アルコール反応により化学的に表面改質させた例である。

また物理的に表面を改質する方法もあり粉体/粉体系で考えることができる。大粒子(母粒子)と小粒子(子粒子)の混合系であった場合、母粒子は子粒子でコーティングされ、母粒子の表面はコーティングされた子粒子で改質できることが例示されている⁶⁾。具体的にはシリコン樹脂微粒子を母粒子として小粒子に超微粒子化した酸化チタン・酸化鉄の金属化合物および金・銀・錫・アルミニウム等の金属微粉あるいは顔料などでコーティングし、シリコン樹脂微粒子を表面改質した特許⁷⁾が提案されている。

5. 球状シリカの合成

シリコン樹脂微粒子を空气中で焼成すると、その粒子形状をそのまま生かして、球状シリカを得ることができる。図-16 に焼成前と900°Cとで4時間焼成したときのシリコン樹脂微粒子のSEMを示す。この写真から、粒子径は縮小しているものの焼成後も球状を保っている様子がうかがえる。また図-17 に焼成温度による粒子径の変化率、図-18 に焼成温度による重量変化率を示す。いずれも粒子径2 μm のシリコン樹脂微粒子を空气中で焼成したものであるが、焼成温度が高くなるほど粒子径は小さくなり、重量減少は大きくなっている。これは350°Cまでは、残存しているシラノール基の脱水縮合反応が関与し縮合水の揮発によるもので、400°C付近から有機基の熱分解、あるいは酸化により粒子径の縮小、重量減少が始まっているものと思われる。

6. 安全性

シリコン製品はシリコンオイル(ジメチルポリシロキサン)に代表されるように、その安全性は極めて高

図-17 シリコン樹脂微粒子の熱成温度による粒子径の変化率

図-18 シリコン樹脂微粒子の熱重量分析-温度特性

い。これは人体に対して安全性が高いことと、シリコンのもつ特異な界面特性や化学的安定性、耐候性などが生かされた化粧品原料に広く利用されていることから、その安全性の高さがうかがえる。同様に3官能形シリコン樹脂微粒子(ポリメチルシルセスキオキサン)についても、2官能形シリコンオイルとの構造の違いがあるものの安全性は高いといえる。次頁項目におけるシリコン樹脂微粒子の安全性は確認済みである。

表-5 シリコン樹脂微粒子の用途例

分野	応用
ゴム工業	耐摩耗性・堅牢性・耐水性・耐湿性・耐薬品性・電気特性等の向上, ゴム表面の滑り性の改質
塗料・インキ	色調の鮮明化・光沢の制御・ブロッキング防止・耐摩耗性の向上, 顔料の固結防止・分散助剤, 粘度調整, 印刷速度の向上, 耐水性・耐湿性・耐薬品性・電気特性等の向上
合成樹脂	エポキシ・アクリル・ポリエステル・ABS樹脂等の耐摩耗性・堅牢性・耐水性・耐湿性・耐薬品性・電気特性等の向上, プラスチックフィルムのプロッキング防止・スリップ性の向上・透明性の維持, 粉状品のブロッキング・凝集防止, 成型品の金形離型性の向上
シリコン	シリコンゴムの耐熱性・耐スチーム性・圧縮永久ひずみ・離型性の向上, シリコンオイルの摩擦係数の向上, 剥離紙用シリコンの剥離特性の制御・滑り性の向上, ウエザーストリップの滑り性向上および艶消し制御, カーワックスの作業性向上および摩耗防止
化粧品	ファンデーション・ヘアケア・各種クリーム類などの使用感の向上
その他	顔料・セラミックスなどの分散助剤・固結防止剤, トナーの帯電制御・流動性向上, グリースのチクソトロピック剤

- ・ラットによる経口投与急性毒性
- ・皮膚一次刺激性
- ・皮膚感作性
- ・眼粘膜刺激性
- ・変異原性
- ・ヒト皮膚刺激性
- ・紫外線吸収特性

6. 応用例

シリコン樹脂微粒子は、有機系の微粒子として耐熱性、撥水性、滑り性が優れているなどのシリコンの特長とともに、球状単分散という特異な粉体特性から、様々な分野で使用され始め、また特殊な用途に検討されている。考えられる用途例をまとめると表-5 のようになる。

特に、ゴム・合成樹脂工業、塗料・インキ工業、紙工業などで従来の粉体で満足されなかった用途に適用されている。例えば合成樹脂工業では、プラスチックフィルム⁸⁻⁹⁾および成型物の滑り向上を目的とした添加剤、また半導体用エポキシ MC の吸湿防止剤、さらに光の透過および散乱を目的とした添加剤としても利用されている。塗料・インキ工業では、耐摩耗性および滑り性と同時に塗膜外観の向上を目的としたつや消し剤、または印刷特性の向上を目的とした添加剤として利用されている。

7. 今後の展開

以上のようにシリコン樹脂微粒子の製法から性質及び応用まで述べたが、シリコン樹脂微粒子は非常に有用な新素材であることが実証されている。また従来の粉体では達成出来なかった技術開発において大きな手助けになるとともに無くてはならない材料になりつつある。しかしながら広範な工業分野で評価検討されていることと、新規用途に検討していることで各ユーザーの用途を十分に把握出来ていないのが現状である。

機能性微粒子の要求は益々高くなると思われるが、幸いなことにシリコンに関しては、多種、多様な有機官能基を有する加水分解性シランが有る。これらを利用した機能性微粒子を比較的容易に調整できる事も確認している。今後、これら機能性微粒子の検討とともに、表面改質あるいは金属材料との複合化などの検討課題がある。いままで以上に幅広い性質を付与させ、新素材として各ユーザーの新製品開発に寄与したいと考える。

参考文献

- 1) 中島 功, 有我欣司編: “けい素樹脂(プラスチック材料講座9)”, p.2, 日刊工業 (1970)
- 2) 木村 博: 東芝レビュー, 42, 641 (1987)
- 3) 小口寿彦: 表面, 23, 320 (1985)
- 4) 小口寿彦, ほか: 日本化学会誌, 1984, 6, 909 (1984)
- 5) 小口寿彦, ほか: 材料技術, 3, 582 (1985)
- 6) 小石真純編: “微粒子設計”, p.12, 工業調査会 (1987)
- 7) 特開昭 63-68513
- 8) 特開昭 62-215646
- 9) 特開昭 63-232476