

シロキサンの持つユニークな性質について

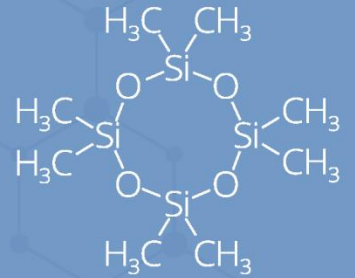
本資料では、何がシロキサンにユニークな性質をもたらしているのか、カーボンケミストリーとの違いや環境中での挙動の違いから説明します。更に、シロキサンの安全性評価には一般化学物質の安全性を評価するための現在使われているPBT評価基準が適していないということを説明します。

シロキサンとシリコーンとは？

シロキサンとは、ケイ素—酸素結合を鎖状に持った化合物の化学名です。そしてこの結合を長鎖に持ったシロキサンをシロキサンポリマーと呼び、シーラント、接着剤、コーティング、プラスチック、化粧品、医療機器、衛生製品、食品接触材、および他の多くの産業用途などの様々な用途で使用されるシリコーン製品の原料となっています。分子量や形状或いはケイ素原子が異なる置換基で構成されたシロキサンポリマーも合成され、これらもシリコーン製品の原料として使われています。このように、シロキサンはシリコーン製品の重要な構成単位となっています。



シロキサン単位



オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)

シリコーンとしてオイル、シーラント、ゴム、レジンなどが開発され、熱安定性、耐候性、電気絶縁性など多くの優れた性質を持つため、様々な用途に使用されています。そしてこれらのシリコーン製品には、分子構造の異なるシロキサンが原料として使われ、様々な形態のシリコーン製品が製造されています。

- ・ 固体
- ・ 液体
- ・ 半粘性ペースト状
- ・ グリース状
- ・ オイル状
- ・ ゴム状

シロキサンポリマーは一般的には粘性を持つ液体ですが、そのポリマー骨格はらせん構造をとっています。反応性を持つ官能基をシロキサンポリマーに導入することにより、その反応性を利用して架橋することができます。さらにその架橋密度をコントロールすることにより異なる特性をもつシリコーンが製造されます。

シリコーンの持つユニークな性質とは？

シリコーンは、次に示すようなユニークな性質（物理的および化学的性質）を持ちます：

- ・ 熱安定性（高温および低温）
- ・ 耐酸化性、耐オゾン性、耐 UV 暴露性
- ・ 低表面張力（良好な濡れ、拡散流および消泡性）
- ・ 良好な誘電特性
- ・ 撥水性（疎水性）
- ・ 難燃性
- ・ 高いガス透過性
- ・ 高い圧縮性およびせん断抵抗
- ・ 接着性または剥離性
- ・ 柔らかさ／柔軟性

液体



(シリコーンオイル、シリコーンポリエーテル)

ゲル

僅かに架橋—自由流動性
または注型可能



(シリコーンゲル)

ゴム

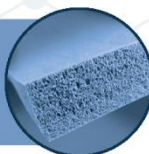
より高い架橋度—補強可能 (シリカなど)



シリコーンゴム

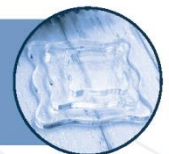
フォーム

高度に架橋および補強 (シリカ、アクリル樹脂など)



(シリコーンフォーム)

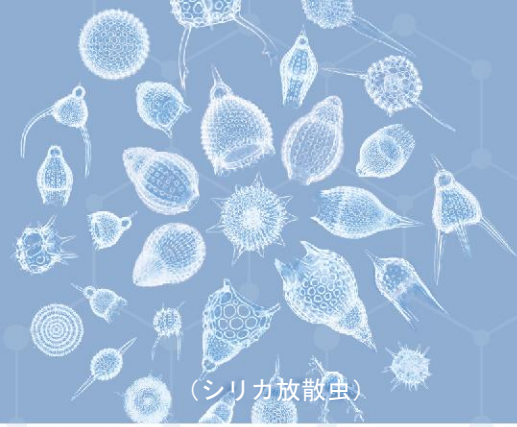
ハードコート



(シリカーアクリル樹脂)

ケイ素の化学

ケイ素は、地球上ではシリカやシリケートなどといった非常に安定した化合物の状態が存在する化学元素（Si）で、地殻中で酸素の次に多く存在する元素（約 28 質量%）です。生物学系（微生物、無脊椎動物および特定の植物種）では、シリカは骨格または機械的構造の必須要素となっています。



(シリカ放射虫)

シリコン（ケイ素）ケミストリーとカーボンケミストリーの根本的違い

ケイ素原子と酸素原子が結合したシロキサン骨格そのものが、カーボンケミストリーと全く異なるユニークな性質を作り出しています。

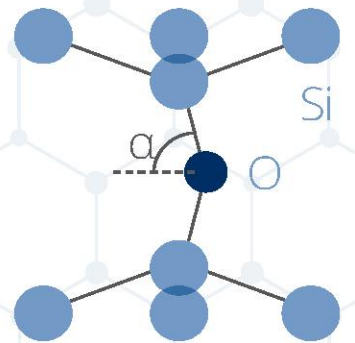
	構造骨格	全体構造	分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)
D4	Si-O-Si	環状	296	176	1.6
ヘネイコサン	C-C-C	直鎖状	297	360	8.7×10 ⁻⁶
18-クラウン-6	C-C-O-C	環状	264	350	6.7×10 ⁻⁶

ケイ素は炭素と同様周期表 IV 族の元素ですが、炭素に比べ酸素に対してより大きな化学的親和性を持っています。この親和性の違いが、ケイ素-酸素間のより強い結合力（より高い結合エネルギー、より大きな結合角、および予想される結合長よりも短いこと）を生み出しています。また大きな結合角を持つため結合周りの回転が可能となり、ケイ素-酸素-ケイ素結合をより直線的にしています。

このようなケイ素-酸素結合の持つ性質が、シロキサン分子間の相互作用を低減し、D4などの低分子シロキサンに見られるように、同じ分子量の単価水素化合物に比べ、より低い表面張力、より低い粘度そしてより高い揮発性などの性質をもたらしています。

炭素原子と同様、ケイ素原子は水素原子と反応し Si-H 結合を形成します。しかし、その結合は C-H 結合に比べて低いため、安定性の低い結合です。

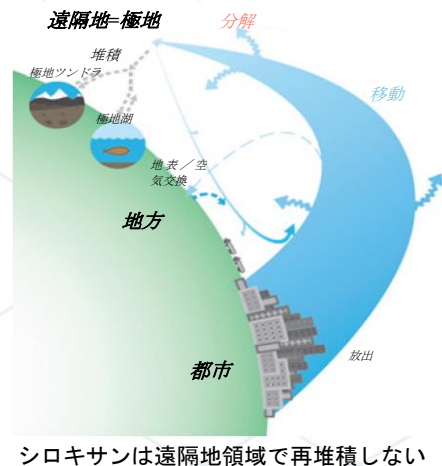
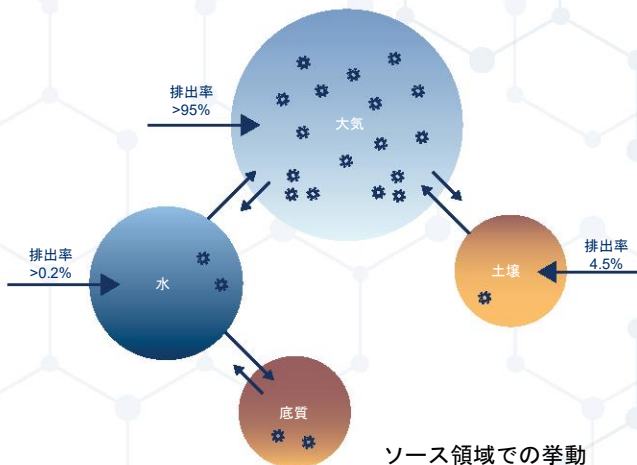
また、ケイ素原子は炭素原子と同様 Si-Si 結合を生成します。しかし、ケイ素原子は炭素原子よりも大きな原子であるため、生成された Si-Si 結合は不安定で、炭素原子のみから成るグラファイトやダイヤモンドのような安定した物質を作ることはありません。



シロキサンの化学反応性と環境中での挙動について

シロキサン中、最も一般的なシロキサンはケイ素原子上にメチル基を持つジメチルシロキサンです。このジメチルシロキサンは非常にユニークな物理化学的な性質を持ち、カーボンベースの疎水性有機化合物とくらべ、土壌や底質中の水及び有機性炭素、生物中の脂質などといった環境中で大きな挙動の違いを示します。

その結果、ジメチルシロキサンは、カーボンベースの物質とは著しく異なる環境中での分布、生物に対する作用に影響を及ぼす溶解性や分配特性を示します。



環境中でのシロキサン挙動を評価する際の問題点

環境中でのシロキサンの挙動を評価する際には、有機塩素化物や多環式芳香族炭化水素などの揮発性で疎水性の化学物質と異なるシロキサン固有の性質、例えば、蒸気圧や分配係数などを考慮した評価が必要です。

低分子環状シロキサンであるオクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) の評価を例にとります。D4 を有機塩素化物評価のために開発された試験ガイドライン、評価基準および計算式に準じて行おうとしますと、D4 は非水溶性で高揮発性の化学物質であるため、評価を行うことができません。そのため D4 の評価は、強制的に密閉した系で行う非標準下での試験を行う必要があります。しかしこのような非標準下の試験においては、人工的に作られた環境下で行われるため、試験系そのものの性質 (例えば、ミジンコ/魚類そのもの) が試験結果に影響を与える可能性があります。

また、計算モデルにおいては分配係数 (例えばヘンリーの法則定数) のみを考慮するだけで、蒸気圧などは考慮していません。

このようなことから、環境中でのシロキサンの挙動を従来の評価基準と計算モデルを用いて評価することは、適切ではありません (Xu et al., 2016)。

生分解性、生物蓄積性、毒性 (PBT) による化学物質の識別方法そして分類基準は、主に塩素化有機物を対象に開発されたものです。シロキサンのようにユニークな性質をもつ化学物質の評価には不向きです。

シロキサンはシリコンの製造に欠くことのできない原料です。そして、それを原料にして製造されるシリコンは、医療技術分野、再生可能エネルギー、省エネルギーソリューション、デジタルエコノミー、更には建築及び運輸分野まで、現代生活を支えるのに無くてはならない材料です。

生物濃縮係数 (BCF) は、生物が水環境下で化学物質をどれくらい蓄積するかを示す尺度で、実環境下での生物濃縮を予測するための試験ガイドラインです。ある化学物質の生物中と食物または餌中の濃度の比を示す経口濃縮係数 (BMF) は、食物連鎖でどのように生物濃縮が起こるかを推定する (食物連鎖における化学物質の濃度の増加) 試験ガイドラインで、実験室での試験そして環境モニタリングから得られるデータの双方から得ることができます。そして、D4 のような難溶性・親油性物質の蓄積に関して、BMF は BCF よりもより多くの情報を提供することができます。BCF は、ポリ塩化ビフェニル (PCB) または多環式芳香族炭化水素 (PAH) などの代謝を受けない疎水性かつ高親油性の化学物質の特性に基づいて開発されました。シロキサンはこれら化学物質と同じようには挙動しません。シロキサンは疎水性で親油性を持つ化学物質ですが、実環境下では生物希釈されます。また生体内で代謝されることも知られています。これらの事実からシロキサンは生物濃縮されないと結論付けられます。



カーボンケミストリーとシリコンケミストリーとではその性質に違いがあるため、カーボンベースの化学物質を評価するために開発された従来の伝統的な評価方法を用いて、シロキサンの環境への影響を評価するには無理があります。具体的には、伝統的な PBT 評価基準を、シロキサンの環境リスク評価に適用するのは間違いです。

シリコンについてさらに詳しく知りたい方は silicones.eu/benefits にアクセス下さい。Twitter (@SiliconesEU) および YouTube (CES-Silicones Europe) のキャンペーンにも参加下さい。

Si / Smart. Sustainable. Surprising

CES—Silicones Europe について：欧州におけるシリコン、シランおよびシロキサンの主要な製造者を代表する非営利の工業会です。CES は、欧州化学工業のフォーラムそして声を発する組織的には欧州化学工業協会 (CEFIC) のセクターグループであり、レスポンシブル・ケアに関する健康、安全、および環境の情報を提供し、レスポンシブル・ケアの原則に献身的に取り組んでいます。さらに詳しく知りたい方は silicones.eu にアクセスしてください。

連絡先: Dr Pierre GERMAIN CES 事務局長, +32(0)2 676 76 77 or pge@cefic.be

CES - SILICONES EUROPE

References

Xu, S.; Warner, N.; Durham, J.; McNett, D. 2016. Critical review and interpretation of environmental monitoring data for cyclic methylsiloxanes: Predictions vs. empirical measurements in air and sediment. Posterbeitrag SETAC Europe 26th annual meeting 22-26 May in Nantes.