

# ナノマテリアル情報提供シート

材料名	火炎加水分解法、または燃焼加水分解法と呼ばれる乾式法によって製造されたシリカ
事業者名	日本アエロジル株式会社
法人番号	7011101016142

経済産業省

令和6年8月時点

項目	概要	添付資料	備考 (測定方法等)	
<b>1. SDSの添付</b>				
※代表的な製品のSDSを添付		添付有		
<b>2. ナノマテリアルの特性</b>				
特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>・化学的に不活性で安定（フッ酸、強アルカリには溶解）</li> <li>・増粘・チキソ性付与、ゴム等に補強性付与、粉体に流動性付与、耐熱性向上付与等の効果あり</li> <li>・高純度、低吸着水分、高比表面積、内部表面積がない、かさ高い</li> <li>・電気比抵抗が高い</li> <li>・アモルファス構造（非晶質）</li> </ul>	添付有	添付資料 「フュームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P15, 29-30, 32, 52-58	
結晶構造	アモルファス構造（非晶質）	添付有	添付資料 「フュームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P15	
凝集状態／分散状態	一次粒子ではなく、一次粒子（ほぼ球状）が融着した数珠状の凝集粒子として存在。通常は凝集粒子が絡み合った集塊粒子として存在するが、使用時の分散方法によって集塊粒子の大きさは異なり、一次粒子まで分散できない。	添付有	添付資料 「フュームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P21-26	
粒度分布	一次粒子の粒度分布は電子顕微鏡写真から求めることができるが、凝集粒子サイズの分布は、実用的な測定技術がないため、測定は困難である。	添付有	添付資料 「一次粒子粒度分布」参照	
平均一次粒径	弊社で取り扱っているものは、平均一次粒子径が、約5～40nmの範囲のものです。（約5, 7, 12, 16, 20, 30, 40nm）	n m	添付有	添付資料 「フュームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P21-23, P62-63
製品粒径	添付資料参照	n m	添付有	添付資料 「フュームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P62-63
製品形状	粉体で、一次粒子はほぼ球状、それが不定形な数珠状に連なり凝集粒子を形成。そして凝集粒子が絡み合って集塊粒子となっており、集塊粒子は数センチのフレークの大きさまである。		添付有	添付資料 「フュームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P19-26

密度	約0.03-0.1 (真比重:2.2)	g/cm <sup>3</sup>	添付有	・250mlメスシリンダーに加えたAEROSILの重量(g)を2分静置後の体積(cm <sup>3</sup> )で割った値 ・添付資料「フュームドシリカAEROSILの基本特性」P62-63参照(見掛比重(g/L)で記載)
比表面積	弊社で取り扱っているものは、約50~400 m <sup>2</sup> /gの範囲のものです。 (約50、90、130、200、300、380 m <sup>2</sup> /g) 測定方法は一般的なBET法(窒素吸着法)	m <sup>2</sup> /g	添付有	添付資料「フュームドシリカAEROSILの基本特性」参照 P62-63
表面電荷	データなし (摩擦により、一般に負帯電を示すが、表面処理したものでは正帯電を示すグレードもある)	mV	添付無	
化学組成	二酸化ケイ素 > 99.9% (不純物としては、微量であるが、副生成物のHC1のほか、原料やプラント由来の金属不純物がある)		添付有	添付資料「フュームドシリカAEROSILの基本特性」参照 P32, 62-63
その他物理化学的特性(気孔率、拡散、重力沈降、収着、湿式及び乾式移動、酸化還元と光化学反応の影響等)	屈折率: 約1.46 電気比抵抗: 約 $10 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$ 水中で負帯電(表面のシラノール基Si-OHの水素が解離してSi-O <sup>-</sup> となる)		添付有	添付資料「フュームドシリカAEROSILの基本特性」参照 P29 に屈折率 P44 に水素解離

### 3. ばく露情報

#### (1) 製造・輸入に関する情報

製造・輸入量 (令和5年度・概数)	10,000-100,000 t		製造量
----------------------	------------------	--	-----

#### (2) ばく露情報

主な用途	主な用途① 用途分類 塗料、コーティング剤 詳細分類 可塑剤、充填剤、安定化剤など	添付有	添付資料 「フェームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P52-58
	主な用途② 用途分類 印刷インキ、複写用薬剤(トナー等) 詳細分類 安定化剤、増粘剤、ブロッキング防止剤、 電荷制御剤、流動性付与剤など		
	主な用途③ 用途分類 接着剤、粘着剤、シーリング材 詳細分類 安定化剤、充填剤など		
	主な用途④ 用途分類 紙・パルプ薬品 詳細分類 サイズ剤、定着剤、填料など		
	主な用途⑤ 用途分類 合成ゴム、ゴム用添加剤、ゴム用加工助剤 詳細分類 可塑剤、補強剤(接着促進剤等)、充填剤、安定化剤など		
製造・加工施設及びプロセス	火炎加水分解法 包装形態は、紙袋、フレキシブルコンテナ、FIBC (フレキブルインターミディアルコンテナ)、サイロトラック (タンク輸送) が中心。	添付有	添付資料 「フェームドシリカ AEROSILの基本特性」 参照 P11
労働者のばく露情報 (ばく露対象者、ばく露活動・時間等)	包装作業員57名の1ヶ月延べ作業時間 9,347 時間 (2023年12月)	添付無	
工程からの環境排出量	環境排出はほとんどない。 (製造設備は密閉系であり、粉塵発生のある包装作業エリアは局所排気設備を設置、回収粉塵は産業廃棄物として処理。)	添付無	
計測技術と計測結果	第三者機関による粉塵の作業環境測定を毎年実施。 管理区分1になるように管理。	添付無	

#### 4. リスク評価・管理の状況

リスク評価結果	中央労働災害防止協会の「化学物質リスクアセスメントのすすめ方」に沿って評価した結果、大きなリスクはなく、最高でもⅢ（中程度のリスク）であった（一部の場所で）。Ⅲのものについては低くなるように対策実施。	添付無	
労働者への教育	ナノマテリアルとしては特にはないが、毎月の職場安全懇談会、安全衛生委員会、安全査察を通じ、教育・管理・指導を行っている。	添付無	

#### 5. その他

--	--	--	--

製品名: AEROSIL® 200

# 安全データシート

## 1. 化学品及び会社情報

化学品の名称: AEROSIL® 200

### 製造業者/輸入業者/販売業者情報

会社名 : 日本アエロジル株式会社  
三重県四日市市三田町3番地  
品質保証部

電話番号 : +81-59-345-5291

FAX番号 : +81-59-346-4657

電子メールアドレス : qanac@evonik.com

### 緊急連絡電話番号:

24時間緊急連絡先 : +81 59 345 5291 (月-金、9:00~17:00)  
+49 7623 919191 (上記以外の時間帯)

推奨される用途: 封止剤 印刷用カラーインク 塗料及びラッカー 接着剤 シリコンゴム 化粧品用材料 化粧品 農業  
化学品 ブロッキング防止剤 固結防止剤 コーティング剤 分散剤 流動促進剤 補強材 担体

使用上の制限: 設定されていない。

## 2. 危険有害性の要約

### 化学品の GHS 分類

区分に該当しない

### GHS ラベル要素

GHS 指令に基づく危険有害性表示が不要な物質または製品である。

絵表示: シンボルなし

注意喚起語: 注意喚起語なし。

危険有害性情報: 該当しない。

GHS 分類に該当しない他の危険有害性: なし。

重要な徴候及び想定される非常事態の概要  
データなし。

製品名: AEROSIL® 200

### 3. 組成及び成分情報

#### 化学物質

一般情報: 危険有害性成分は無い。

化学名: 非晶質シリカ (二酸化ケイ素)

#### 成分情報:

化学名又は一般名	CAS番号	ISHL	ENCS	含有率のパーセント (%) *
非晶質シリカ (二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9)	112945-52-5	(1)-548	(1)-548	>=99.9%

\* ガス以外の成分は重量パーセントで示す。ガスの濃度は容量パーセントで示す。

### 4. 応急措置

#### 応急措置の記述

吸入した場合: 製品の粉じんが放出された場合: 起こりうる不快感: 咳、くしゃみ 空気の新鮮な場所へ移動する。

皮膚に付着した場合: 多量の水と石鹼で洗うこと。

眼に入った場合: 異物反応による不快感が生じる可能性がある。まぶたを開いた状態で多量の水で完全に洗い流すこと。不快感が続く場合: 眼科医の診察を受けること。

飲み込んだ場合: 口を水で洗浄し、その後多量の水を飲む。多量に吸収した場合/不快感がある場合: 医師の診察を受けること。

応急措置をする者の保護: データなし

#### 急性症状および遅発症状の最も重要な徴候症状

症状: 知見なし。

危険: データなし

#### 直ちに必要医療および特別な処置

処置: 特別な応急措置が必要な危険有害性はない。

### 5. 火災時の措置

適切な (および不適切な) 消火剤

製品名: AEROSIL® 200

適切な消火剤:	水噴霧、泡消火剤、二酸化炭素、粉末消火剤 周辺状況を考慮して消火剤を選択すること。
使ってはならない消火剤:	飛散と火勢拡大防止のため、ジェット水流は使用しないこと。
物質または混合物に起因する特有の危険有害性:	知見なし。
<b>消火活動を行う者の特別な保護具及び予防措置</b>	
特有の消火方法:	消火水を排水設備、土壌、水系に流入させないこと。十分な消火用水供給施設を確保すること。火災焼残物及び汚染された消火水は国及び地方自治体の条例に従って処理すること。
消防士のための特別な保護具:	火災時には、独立給気式呼吸用保護具と化学保護衣を着用すること。

## 6. 漏出時の措置

人体に対する注意事項, 保護具及び緊急時措置:	個人用保護具を使用する。
封じ込めと洗浄の方法および材料:	漏洩物を掃き集めるあるいは吸引し、適切な容器に回収して廃棄すること。
環境に対する注意事項:	下水、土壌、水系、地下水、排水設備に流入させないこと。
二次災害の防止策:	粉じんの発生を避ける。

## 7. 取扱い及び保管上の注意

### 取扱い

技術的対策（局所排気、全体換気等）:	作業場あるいは作業機械付近では、適切な吸引/通気を確実にすること。必要であれば局所換気を行うこと。7項も参照すること。
安全取扱注意事項:	必要に応じて局所換気を行うこと。適切な労働衛生および安全対策を講じて取り扱うこと。皮膚/眼への接触の可能性がある場合、指示された手/眼/身体保護具を着用すること。作業場の許容濃度閾値を超える、もしくは大量に放出した場合（漏れ、こぼれ、粉じん）、指示された呼吸用保護具を着用すること。

接触回避: データなし

### 保管

製品名: AEROSIL® 200

安全な保管条件:	静電気放電に対する予防措置を講ずる。乾燥した場所におくこと。
安全な容器包装材料:	データなし

## 8. ばく露防止及び保護措置

### 許容濃度等

#### 暴露限界値

成分	タイプ	暴露限界値:		ソース
第三種粉じん - 総粉じん。	TWA		8 mg/m <sup>3</sup>	JPJSOH OEL (05 2021)
第三種粉じん - 吸入性粉じん。	TWA		2 mg/m <sup>3</sup>	JPJSOH OEL (05 2021)

詳細については、適切なテキストソースの最新版を参照し、産業衛生士または同等の専門性を有する人物、または、地方の該当機関に相談してください。

### 生物学的許容値

成分の生物学的暴露限界値は指摘されていない。

### 個人用保護措置

眼/顔面の保護具:	側面シールド安全メガネ 粉じんが発生する場合: バasket型眼鏡
手の保護具:	補足情報: 次の素材でできた保護手袋を着用する: ゴム、革 補足情報: 素材の破過時間/強さに関するデータは、分解されていない固体/粉塵には当てはまらない。
皮膚及び身体の保護具:	特別な保護具は必要ではない。 予防的皮膚保護
呼吸用保護具:	特別な保護具は必要ではない。 粉じんが発生する場合: 粒子捕集効率 95%以上の粉じんマスク (DS2 または DS3 タイプ) を着用すること。
衛生対策:	この製品を使用する時に、飲食または喫煙をしないこと。休憩前及び作業終了後は顔や手を洗うこと。 皮膚保護を行うために、高脂肪石鹸及びスキンケア用クリームを使用することが望ましい。 汚染された衣類を再使用する場合には洗濯をすること。

## 9. 物理的及び化学的性質

### 基本的な物理的及び化学的性質に関する情報

#### 外観

物理状態:	固体
形状:	粉末

製品名: AEROSIL® 200

色:	白
臭い:	無臭
臭いの閾値:	該当しない。
融点:	約 1,700 °C
沸点:	データなし
可燃性:	該当しない。
燃焼又は爆発限界の上限/下限	
爆発限界—上限:	該当しない。
爆発限界—下限:	該当しない。
引火点:	該当しない。 (固体)
自己発火性:	該当しない。
分解温度:	> 2,000 °C
pH:	3.7 - 4.5 40 g/l 20 °C 懸濁液
粘度 (粘性率)	
動粘度:	該当しない。 (固体)
動粘性率:	該当しない。 (固体)
浮遊時間:	データなし
溶解度	
溶解度 (水):	> 1 mg/l
溶解度 (その他):	データなし
n-オクタノール/水分係数:	該当しない。
蒸気圧:	該当しない。
比重:	データなし
密度:	約 2.2 g/cm <sup>3</sup> 20 °C
かさ密度:	データなし
蒸気密度 (Air=1):	該当しない。
粒子特性	
粒子径:	データなし
粒度分布:	データなし
比表面積:	データなし

製品名: AEROSIL® 200

表面電荷/ゼータ電位:	データなし
形状:	データなし
結晶化度:	データなし
表面処理:	データなし

**その他の情報**

爆発性:	化学構造上想定されない。
酸化能力:	化学構造上想定されない。
自然発火点:	該当しない。
過酸化物:	該当しない。
粉塵爆発特性:	粉じん爆発の危険性を示さない
蒸発速度:	該当しない。
最小着火エネルギー:	該当しない。

**10. 安定性及び反応性**

反応性:	通常の使用条件下では危険な反応は知られていない。
化学的安定性:	推奨された保管条件下において安定
危険有害反応可能性:	正しい取扱い及び保管においては、危険な反応は知られていない。
避けるべき条件:	通常の使用条件下では危険な反応は知られていない。
混触危険物質:	知見なし。
危険有害な分解生成物:	知見なし。 通常の条件下では安定である 危険な重合反応を起こさない。

**11. 有害性情報**

**一般情報:** 珪肺症あるいはその他の製品特有の呼吸器官の疾病は、この製品に関しては観察されなかった。

**急性毒性****経口**

**製品:** LD 50, ラット, 雌雄, > 5,000 mg/kg, OECD 401, 入手可能なデータに基づき、分類基準にあてはまらない。

**経皮**

**製品:** LD 50, ウサギ, > 5,000 mg/kg, 入手可能なデータに基づき、分類基準にあてはまらない。

製品名: AEROSIL® 200

---

**吸入した場合**

**製品:** LC 50, ラット, 雌雄, 4 h, > 5.01 mg/l, OECD 436, 粉じん及びミスト, 入手可能なデータに基づき、分類基準にあてはまらない。

**反復投与毒性**

**製品:** NOAEL (無毒性レベル) ラット, 雄, , 経口, 28 Days, 7 日/週, >= 1,000 mg/kg, OECD 407, 悪影響はない。

**皮膚腐食性/刺激性:**

**製品:** OECD 404 (ウサギ): 刺激しない 入手可能なデータに基づき、分類基準にあてはまらない。

**成分:**

非晶質シリカ(二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9) データなし

**眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性:**

**製品:** OECD 試験法と類似の方法 (ウサギ): 刺激しない 入手可能なデータに基づき、分類基準にあてはまらない。

**成分:**

非晶質シリカ(二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9) OECD 試験法と類似の方法 (ウサギ): 刺激しない

**呼吸器感作性又は皮膚感作性:**

**製品:** 皮膚に対する感作性はない。皮膚に対する感作性はない。  
局所リンパ節試験 (LLNA), OECD 429 (マウス): 皮膚に対する感作性はない。  
マキシマイゼーション試験, OECD 406 (モルモット): 皮膚に対する感作性はない。

**成分:**

非晶質シリカ(二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9) 局所リンパ節試験 (LLNA), OECD 429 (マウス): 皮膚に対する感作性はない。  
マキシマイゼーション試験, OECD 406 (モルモット): 皮膚に対する感作性はない。

**発がん性**

**製品:** 発がん性の可能性の証拠なし

製品名: AEROSIL® 200

### 生殖細胞変異原性

#### In vitro

製品: 遺伝子突然変異試験, OECD 471, 陰性  
遺伝子突然変異試験, OECD 490, 陰性  
染色体異常, OECD 473, 陰性

#### In vivo

製品: 染色体異常, OECD 475, 経口, 陰性

### 生殖毒性

製品: 生殖毒性の証拠なし

### 特定標的臓器毒性 (単回ばく露)

製品: 危険有害性を示す証拠なし

### 特定標的臓器毒性 (反復ばく露)

製品: 危険有害性を示す証拠なし

### 誤えん有害性

製品: 該当しない。

### その他の影響:

入手可能なデータに基づき、分類基準にあてはまらない。

## 12. 環境影響情報

### 生態毒性:

#### 水生環境有害性 短期 (急性)

##### 魚類

製品: LC 50, Brachydanio rerio, 96 h, OECD 203, > 10,000 mg/l, 結果は見かけ濃度 (nominal concentration) に基づく。

##### 水生無脊椎動物

製品: EC50, オオミジンコ, 24 h, OECD 202, > 1,000 mg/l, 結果は見かけ濃度 (nominal concentration) に基づく。

##### 水生植物毒性

製品: EC50, Scenedesmus subspicatus (イカダモ), 72 h, > 173 mg/l, OECD 201

#### 成分:

非晶質シリカ (二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9) EC50, Scenedesmus subspicatus (イカダモ), 72 h, > 173 mg/l, OECD 201

### 微生物に対する毒性

製品名: AEROSIL® 200

**製品:** EC50, 活性汚泥, 3 h, > 2,500 mg/l, OECD 209

**成分**

非晶質シリカ(二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9) EC50, 活性汚泥, 3 h, > 2,500 mg/l, OECD 209

**水生環境有害性 長期 (慢性)**

**魚類**

**製品:** データなし

**水生無脊椎動物**

**製品:** データなし

**残留性・分解性**

**生物分解**

**製品:** 生分解性の試験方法は無機物質には適用されない。

**BOD/COD比**

**製品:** データなし

**生態蓄積性**

**生物濃縮因子 (BCF)**

**製品:** 想定されない。

**n-オクタノール/水分配係数 (log Kow)**

**製品:** Log Kow: , 該当しない。

**土壤中の移動性:**

**製品** 注目に値する土壤中の移動性は想定されない。

**成分:**

非晶質シリカ(二酸化ケイ素) (CAS 112945-52-5 resp. 7631-86-9) 注目に値する土壤中の移動性は想定されない。

**オゾン層への有害性:** 規制されない

**その他の情報:** 利用できるデータによると、環境有害性を考慮する必要はない。

**13. 廃棄上の注意**

製品名: AEROSIL® 200

**残余廃棄物:**

地方自治体の基準に従って適切な処分を行う。廃棄の前に、可能な限り無害化、安定化及び中和等の処理を行って危険有害性のレベルを低い状態にすること。廃棄においては、関連法規及び地方自治体の基準に従うこと。都道府県知事などの許可を受けた産業廃棄物処理業者、又は地方公共団体がその処理を行っている場合には当該業者又は団体に委託して処理すること。廃棄物の処理を委託する場合、処理業者等に危険性、有害性を十分告知の上処理を委託すること。

**汚染容器及び包装:**

関連法規ならびに地方自治体の基準に従って適切な処分を行うこと。空容器を廃棄する場合は、内容物を完全に除去すること。

## 14. 輸送上の注意

**国内規制**

国の特定の法規制は、項目 15 を参照する。

**国際規制**

**陸上輸送 (UNRTDG)**

危険物として規制されていない

**航空輸送 (IATA-DGR)**

危険物として規制されていない

**海上輸送 (IMDG-Code)**

危険物として規制されていない

MARPOL 73/78 附属書 II 及び IBC コードによるばら積み輸送される液体物質 (該当・非該当)

供給された状態の製品には非該当。

## 15. 適用法令

**労働安全衛生法**

**特化則**

**第一類特定化学物質:**

規制されない

**第二類特定化学物質:**

規制されない

**第三類特定化学物質:**

規制されない

**有機則**

**第一種有機溶剤:**

該当しない。

**鉛中毒予防規則:**

規制されない

**四アルキル鉛中毒予防規則:**

製品名: AEROSIL® 200

---

規制されない

**通知対象物:**

規制されない

**表示対象物:**

規制されない

**変異原性が認められた新規届出化学物質:**

規制されない

**変異原性が認められた既存化学物質:**

規制されない

**がん原性が認められた化学物質:**

規制されない

**労働安全衛生法 施行令 別表第 1 (危険物):**

該当しない。

**毒物及び劇物取締法**

**特定毒物:**

法:

規制されない

政令:

規制されない

**毒物:**

法:

規制されない

政令:

規制されない

**劇物:**

法:

規制されない

政令:

規制されない

**化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律**

規制されない

**化学物質排出把握管理促進法**

規制されない

**消防法:**

危険物、指定可燃物に該当しない。

**高圧ガス保安法:**

製品名: AEROSIL® 200

規制されない

**その他の法令:** 粉じん障害防止規則 当該規則に定める「鉱物」に関する作業に該当する場合は、当該規則に従って取り扱うこと。

## 16. その他の情報

### その他の情報

こちらが最新版 SDS になります。このバージョンを以前のバージョンと差し替えて下さい。

この製品安全データシートに記載されている情報は、改訂日において弊社が入手できた情報であり、法令の改正又は新しい知見に基づいて改訂されることがあります。この情報は、当製品についていかなる保証をするものでもありません。この情報は、当製品のみを対象とするものであり、当製品が他の物質等と組合せて使用される場合を対象とするものではありません。この情報は、当製品の通常の見取りを対象とするものであり、使用者の特別な用途に対する適合性、安全性等については弊社の管理外の事項となりますので使用者自身の責任においてご判断下さい。

### 略語および頭字語:

JPJSOH OEL: 日本、OELs - JSOH (許容濃度等の勧告)、改正  
JPJSOH OEL / TWA: 時間荷重平均 (TWA):

AIIC - オーストラリアの工業化学品インベントリ; ANTT - ブラジル国家輸送機関; ASTM - 米国材料試験協会; bw - 体重; CMR - 発ガン性、変異原性、生殖毒性があるとされる物質; DIN - ドイツ規格協会基準; DSL - 国内物質リスト (カナダ); ECx - 任意の X% の反応を及ぼすと考えられる濃度; ELx - 任意の X% の反応を及ぼすと考えられる負荷割合; EmS - 緊急時のスケジュール; ENCS - 化審法の既存化学物質リスト; ErCx - 任意の X% の反応を及ぼすと考えられる成長率; ERG - 緊急対応の手引き; GHS - 世界調和システム; GLP - 試験実施規範; IARC - 国際がん研究機関; IATA - 国際航空運送協会; IBC - 危険化学品のばら積運送のための船舶の構造及び設備に関する国際規則; IC50 - 50% 阻害濃度; ICAO - 国際民間航空機関; IECSC - 中国現有化学物質名録; IMDG - 国際海上危険物規程; IMO - 国際海事機関; ISHL - 労働安全衛生法 (日本); ISO - 国際標準化機構; KECI - 韓国既存化学物質名録; LC50 - 50% 致死濃度; LD50 - 50% 致死量 (半数致死量); MARPOL - 船舶による汚染の防止のための国際条約; n. o. s. - 他に品名が明示されているものを除く; Nch - チリ規則; NO(A)EC - 無有害性影響濃度; NO(A)EL - 無有害性影響レベル; NOELR - 無有害性影響負荷割合; NOM - メキシコ公式規則; NTP - 米国国家毒性プログラム; NZIoC - ニュージーランド化学物質台帳; OECD - 経済協力開発機構; OPPTS - 化学物質安全性・公害防止局; PBT - 難分解性・生体蓄積性・有毒性 (物質); PICCS - フィリピン化学物質インベントリ; (Q) SAR - (定量的) 構造活性相関; REACH - 化学物質の登録、評価、認可および登録 (REACH) に関する規則 (EC) No 1907/2006; SADT - 自己加速分解温度; SDS - 安全データシート; TECI - タイに既存の化学物質のインベントリ; TCSI - 台湾化学物質インベントリ; TDG - 危険物輸送; TSCA - 有害物質規制法 (米国); UN - 国連; UNRTDG - 国際連合危険物輸送勧告; vPvB - 非常に難分解及び非常に高蓄積性; WHMIS - 作業場危険有害性物質情報システム

degussa.

creating essentials

# Technical Bulletin Fine Particles

Number 11

## 日本アエロジル株式会社

本社 / 〒163-0913 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号  
新宿モノリス13階 (私書箱7015号)  
TEL. 03 (3342) 1796 FAX. 03 (3342) 1761  
大阪営業所 / 〒556-0017 大阪市浪速区湊町一丁目4番38号  
近鉄新難波ビル12階  
TEL. 06 (6645) 6461 FAX. 06 (6645) 9151  
四日市工場 / 〒510-0841 三重県四日市市三田町3番地  
アプライドテクノロジーグループ TEL. 059 (345) 5270 FAX. 059 (346) 4657

TE 11-4/Sep04

フュームドシリカ AEROSIL® の基本特性

初版 1992年12月 2,500部  
改訂版(1) 1999年6月 1,000部  
改訂版(2) 2003年8月 500部  
改訂版(3) 2004年8月 1,000部



我々は「AEROSIL®の基本特性と応用」の第一部を1967年にはじめて発行し、それ以降2回改訂版を顧客に提供してきた。今回は全面改訂版であり、あらゆる面で最新の水準のものになっている。本稿は、AEROSIL®が誕生して50年経過し、その間得られた資料の中からAEROSIL®の特性の理解のため情報を新たに追加し、その基本知識を提供するものである。

AEROSIL®は下記の基本特性をもつ合成シリカで世界84ヶ国で登録されているデグサ社の商標である。

- 気相法により製造されている
- 高分散性である
- 非晶質である
- 超微粉末である

AEROSIL®の一次粒子径と構造は応用技術上の特性に反映されている。特にシラノール基の反応性により、不可逆な化学的後処理が可能になっている。その結果、例えばAEROSIL® R972やAEROSIL® R805のような疎水性の製品も製造されている。

このカタログはAEROSIL®の物理化学的・応用技術的な基本を説明したものである。

それと同時にとくに重要な応用分野も紹介している。

このピグメント文献シリーズの初版は、R.Bode, H.Ferch 及び H.Fratzscher によって「Kautschuk + Gummi・Kunststoffe」（ゴムとプラスチック）No.20、P.578（1967年）で発表された。

Degussa AG  
Applied Technology AEROSIL®

## 目次

	Page
1. シリカ (二酸化珪素、SiO <sub>2</sub> )	6
1.1 天然のシリカ	6
1.2 合成シリカ	7
1.2.1 はじめに	7
1.2.2 合成シリカ AEROSIL®	8
1.2.3 AEROSIL® と湿式法シリカの比較	9
1.2.4 AEROSIL® のグレード	10
2. AEROSIL® の製造法	11
2.1 親水性 AEROSIL® の製造	11
2.2 高分散性の気相法特殊金属酸化物の製造	12
2.3 表面処理	12
3. AEROSIL® の特性	15
3.1 非晶質構造と熱安定性	15
3.2 粒子径と表面	19
3.2.1 粒度と構造	21
3.2.2 比表面積	27
3.2.2.1 幾何学的方法による比表面積の測定	27
3.2.2.2 吸着による比表面積の測定	28
3.3 その他の物理化学的データ	29
3.3.1 溶解性	29
3.3.2 熱伝導率	30
3.3.3 核磁気共鳴スペクトル (NMRスペクトル)	31
3.3.4 摩擦帯電	32
3.3.5 屈折率	32
3.4 純度	32
3.5 酸化物混合物と混合金属酸化物	33
3.5.1 AEROSIL® COK84	34
3.5.2 AEROSIL® MOX80 と AEROSIL® MOX170	35
3.5.3 AEROSIL® 水分散液	35
3.6 表面化学	36
3.6.1 表面化学を特徴づけるふたつの官能基	36
3.6.2 シラノール基の定量	37
3.6.2.1 リチウムアルミニウム/ハイドライド法 (LiAlH <sub>4</sub> 法)	37
3.6.2.2 赤外線分光法	38
3.6.2.3 モルフォリン吸着	39
3.6.3 粒子間の相互作用	39
3.6.3.1 水素架橋結合	40
3.6.3.2 水分の吸脱着	41
3.6.3.2.1 室温における水分の吸脱着	41
3.6.3.2.2 表面の経時変化	42
3.6.3.2.3 高温における水分の吸脱着	42
3.6.3.3 その他の吸着効果	43
3.6.3.4 酸としての AEROSIL®	44

	Page
3.6.4 「表面処理」＝化学的固定	46
3.6.4.1 表面処理——いくつかの文献例	46
3.6.4.1.1 アミノ化	46
3.6.4.1.2 アルコキシシラン類との反応	47
3.6.4.2 疎水性 AEROSIL®	47
3.6.4.2.1 「親水性」から「疎水性」への移行	47
3.6.4.2.2 化学的固定	49
3.6.4.2.3 ドライウォーター及び疎水性 AEROSIL® の水分散液	50
4. 統計的品質管理	51
5. AEROSIL® の各種グレード	52
6. 応用技術的な効果	52
6.1 補強	52
6.2 増粘効果	55
6.3 沈降防止効果	57
6.4 流動性改善剤としての応用	57
6.5 断熱材への応用	58
6.6 様々な問題を解決する AEROSIL®	58
7. 生理学的作用及び労働衛生	59
8. 文献	60
9. AEROSIL® の物理化学的データ	62

# 1. シリカ（二酸化珪素、SiO<sub>2</sub>）

## 1.1 天然のシリカ

珪素は、深度 17km の地殻の 27.8%（重量比）を占め、酸素（重量比 46.6%）に次いで二番目に豊富な元素である。自然の状態では珪素はほとんど酸素と結合している。その形は SiO<sub>2</sub> として酸素のみと結合しているか、または珪酸塩のようにその他の元素と結合しているかのいずれかである。珪酸塩の代表はベントナイト（例えばモンモリロナイト [Al<sub>1.67</sub> Mg<sub>0.33</sub>](OH)<sub>2</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] Na<sub>0.33</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>）、滑石 Mg<sub>3</sub>[(OH)<sub>2</sub>/Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] および珪灰石 Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] である。

天然の珪酸塩は、セメント、ガラス、磁器、レンガなどのような重要な工業製品の原料になっている。

純粋の二酸化珪素は非晶質と結晶質のものがある。知られている SiO<sub>2</sub> の変態を表 1 にまとめたこれらは大部分が天然にも産出する。

石英および鱗石英にはそれぞれ高温安定体もあるので、形式的に区別することができる結晶質の SiO<sub>2</sub> 変態は 8 種類である。6 個の酸素原子を六方配位に持つステイショバイトを除いて、他の変態はすべて 4 つの酸素原子による正方晶系構造である。

二酸化珪素は自然界ではいくつかの植物の成長や菌類・昆虫に対する抵抗力に影響を与える (1)。溶解したシリカは例えば飲料水やビール（大麦を経て）にも含まれている。こうして人や動物は自然の食物と一緒に大量のシリカを摂取している (2)。

1. 結晶質	
石英	最もよく見られる変態、水晶、珪砂
鱗石英	比較的高温で生成
クリストバライト	比較的高温で生成
コーサイト[Coesit]	天然では非常に希な高压変態
キータイト[Keatit]	人工的に作ることでできる変態
ステイショバイト [Stishovit]	天然では非常に希な高压変態

2. 非晶質	
ルシャトゥリエ石	落雷時の溶解プロセスでできる希な天然のシリカガラス
オパール(蛋白石)	純粋なシリカではない。水を含む
珪藻土	早期滴虫類および珪藻のシリカ分由来。必ず不純物がある
石英ガラス	合成の純粋なシリカガラス

表 1: シリカの変態

## 1.2 合成シリカ

### 1.2.1 はじめに

図 1 の「シリカ系統樹」は、とくに重要な合成シリカと天然シリカの概要を示したものである。合成シリカは、今日では多様なハイテク製品のための構成要素または原料として重要な位置を占めている。西側諸国では 1990 年に概算で 100 万トン生産されている。この数値には例えばフェロシリコン生産の工業プロセスの副生成物や発電所からの SiO<sub>2</sub> ベースのアッシュやダストは含まれていない。これらは表 2 に示す製造方法で生産される材料と違って、不純物が多い副産物である。

製造方法の違いによって応用技術的に特性の異なるシリカ製品\* ができる。

表 2 はいろいろなグループへの有用な分類法のひとつ (3、4) である。さらに補足的にそれぞれ未処理のシリカ製品と化学的に後処理したシリカ製品に分かれる。

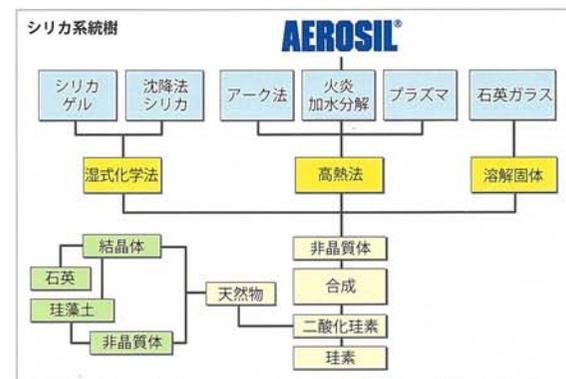


図 1: シリカ系統樹

<b>1. 熱分解法または高熱法もしくはフェームドシリカ</b> (thermal or pyrogenic or fumed silica)	
火炎加水分解法シリカ	silica by flame hydrolysis
アーク法シリカ	arc silica
プラズマ法シリカ	plasma silica
<b>2. 湿式法シリカ</b> (wet process silica)	
沈降法シリカ	precipitated silica
シリカゲル	silica gel
<b>3. 熔融固体シリカ=石英ガラス</b> (vitreous silica)	

表 2: 合成シリカの製造法別呼称概要

\* シリカ製品という名称は、目的別に比較的多量の異質成分が存在している場合に使用する。例えば Na<sub>2</sub>O および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> によって「不純化された」シリカであるアルミニウム珪酸塩の場合がそれである。デグサ社はシリカとの対照でこれらの製品に「珪酸塩」の名称を使用している。

## 1.2.2 合成シリカ AEROSIL®

合成シリカ製品はすべて目的別に異なる合成法によって製造されている。AEROSIL® 200 を例として図2に示すように、これらの製品は全てX線回折では非晶質である。すなわち「Synthetic Amorphous Silica」のグループに属する。この名称はアメリカの文献で広く使われている。

生産量はアーク法（5～7）が最も少ない。プラズマ法（8～10）も現在のところ工業的な重要性はない。これに対し、沈降法シリカとAEROSIL®はきわめて重要である。

独特のAEROSIL®法（火炎加水分解）（11～15）の考えと技術開発は、「ドイツ・チャンネルブラック法」（16）の発明に続いて「白いカーボンブラック」を作ろうとしたデグサ社の化学者H.Kloepferに逆上る。1941年に初めて小規模生産が成功した。今日ではこの火炎加水分解法シリカは世界各地で生産されている。

AEROSIL®はドイツ、ベルギー、米国および日本で製造されている。新旧のAEROSIL®特許をまとめたのが表3である。

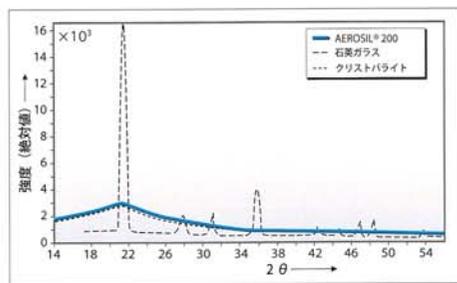


図2: AEROSIL®とクリストバライトの構造の違いを示すX線回折図:石英ガラスもやはり「非晶質」である

DE-PS	DE-PS	DE-PS	DOS
762723	900574	1035854	1642994
830786	910120	1036875	2728490
870242	921784	1066552	2904199
873083	928228	1103313	2923182
877891	962292	1150955	3028364
878342	974793	1156918	3139070
891541	1003765	1210421	3211431
893496	1004596	1244125	3320968
893497	1023881	1244126	3741846
900339	1034163	2004443	
		3101720	

表3: AEROSIL®のドイツ特許のリスト

AEROSIL®の応用分野(17)について、デグサ社は多数の出版物を発行してきた。その中には、製品概要を手短かにまとめ、特殊用途のための詳細な知識を扱ったシリーズがある。表4に挙げたものは、ピグメント文献シリーズの一環として、それぞれ特殊な分野を扱っている。

またデグサ社が製造している沈降法シリカ(3)の合成およびその特性は例えば(18)に記述している。

応用分野及びキーワード	カタログ	技術レポート
シーリング材	1, 24	
静電帯電	30	14
特性	3, 4, 10, 11, 15, 18, 29	5, 10, 11, 26
印刷インキ	16	
エポキシ樹脂	9, 22	9, 20, 24
流動性(粉末・液体)	2, 12, 21	
取り扱い	19	
人体への影響		1, 16, 19
触媒		21
接着剤	7	
医薬・化粧品	26	2, 7, 8, 26
塗料	8, 13, 20, 23, 28	17, 27
ポリエステル樹脂	25	3, 22
分析方法		15
合成樹脂	5	
研磨剤・グリース・ワックス		4, 25
農業	14	
食品		23
その他(トナー・水分分散液)	31	12, 13

表4: AEROSIL®を扱っている当社(日本アエロジル社)のカタログ、技術レポートの号数

## 1.2.3 AEROSIL®と湿式法シリカの比較

AEROSIL®と湿式シリカの重要な物理学的特性を比較したものが表5である。

特性	火炎加水分解法シリカ			湿式法シリカ		
	AEROSIL® アエロゾル	アーク	沈降法シリカ	シリカゲル		アエロゲル
				シリカゲル(狭義)	アエロゲル	
1 BET比表面積 <sup>1)</sup>	m <sup>2</sup> /g	50 ~ 600	25 ~ 300	30 ~ 800	250 ~ 1000	250 ~ 400
2 一次粒子径	nm	5 ~ 50	5 ~ 500	5 ~ 100	3 ~ 20	3 ~ 20
3 凝集粒子及び集塊粒子径	µm	<sup>1)</sup>	2 ~ 15	1 ~ 40	1 ~ 20	1 ~ 15
4 密度 <sup>2)</sup>	g/cm <sup>3</sup>	2.2	2.2	1.9 ~ 2.1 <sup>8)</sup>	2.0	2.0
5 見掛け容積 <sup>3)</sup>	ml/100g	1000 ~ 2000	500 ~ 1000	200 ~ 2000	100 ~ 200	800 ~ 2000
6 乾燥減量 <sup>4)</sup>	%	≤ 2.5	≤ 1.5	3 ~ 7	3 ~ 6	3 ~ 5
7 灼熱減量 <sup>5)</sup>	%	1 ~ 3	1	3 ~ 7	3 ~ 15	3 ~ 5
8 pH値 <sup>6)</sup>		3.6 ~ 4.3	4.5	5 ~ 9	3 ~ 8	2 ~ 5
9 支配的な孔径	nm	約 300 m <sup>2</sup> /g まで非多孔質	非多孔質	≥ 30 <sup>10)</sup>	2 ~ 20	≥ 25
10 フタル酸ブチルの吸着 <sup>7)</sup>	ml/100g	250 ~ 350	100 ~ 150	175 ~ 320	100 ~ 350	200 ~ 350
11 孔径分布		<sup>1)</sup>	<sup>1)</sup>	非常に広い	狭い	狭い
12 内部表面積の割合 <sup>9)</sup>		なし	なし	小さい	非常に大きい	大きい
13 凝集粒子と集塊粒子の構造		鎖状の集塊粒子	厳密に球形で集塊粒子は少ない	適度に凝集し ほぼ球形の粒子	極めて強い集塊 状の多孔質粒子	集塊状の多孔質 の粒子が顕著
14 増粘作用		非常に際立つ	少しある	ある	少しある	ある

表5: [3] によるシリカの主要な特性の概要 (違いをわかりやすくするためのまとめ)

<sup>1)</sup> DIN 66 131 による  
<sup>2)</sup> DIN ISO 787/10 による  
<sup>3)</sup> DIN ISO 787/11 による  
<sup>4)</sup> DIN ISO 787/2 による  
<sup>5)</sup> DIN 55 921 による  
<sup>6)</sup> DIN ISO 787/9 による  
<sup>7)</sup> DIN 53 601 による  
<sup>8)</sup> 水分によって異なる  
<sup>9)</sup> BET 比表面積と TEM 比表面積の比較はないしは実地の経験による概算  
<sup>10)</sup> 例外的にはこれより小さい、例えばシリカ FK310 (デグサ社)  
<sup>11)</sup> 表示不能

明白な相違点は凝集粒子ないし集塊粒子の大きさである。湿式法シリカはすべて、噴霧乾燥しない場合は粉碎される。これに対し、AEROSIL® は粉碎も特別な乾燥もしない。最小の構造単位はいかなる場合も、程度の差はあるが強い凝集・集塊粒子にある一次粒子である。AEROSIL® を特徴づける最も重要な性質は比表面積である。シリカゲルは非常に大きな内部表面積を持つため、吸着力が大きい。これとは逆に火炎加水分解法によって製造された AEROSIL® の一次粒子には外部表面積しかない。一方、シリカゲルの際立った空隙体積は吸着のみならずクロマトグラフィーにとっても重要である。

粒子径と粒子構造の相違はレオロジー特性にも反映する。多くの系で補強材、増粘剤、チキントロピー剤として、AEROSIL® を使用した場合にその相違は明確に現れる。AEROSIL® の分散系は安定したものが得られるが、沈降法シリカの分散系は沈降する傾向がある。

さらに乾燥減量および灼熱減量の違いも製品の特性および応用上に大きな役割を果たす。

乾燥減量が少ないことは、例えばシリコンゴム系のケースであれば誘電特性を向上させるし、また、一成分系の接着剤または塗料であれば貯蔵安定性を改善する。表 5 に数値としては挙げていない最も重要な相違はシラノール基密度 (SiOH/nm<sup>2</sup>) の違いにある。親水性の AEROSIL® は約 2~3 ケ/nm<sup>2</sup> の間の値であるのに、湿式法によるどの製品の値もほぼ約 6 ケ/nm<sup>2</sup> である。

純度にも注目すべき相違が見られる (AEROSIL® に関する詳しいデータは 3.4 項参照)。陰イオンについて言えば AEROSIL® は少量の Cl<sup>-</sup> (HCl として < 250ppm) しか含まないが、湿式法シリカはたいてい硫酸イオンとアルカリイオンまたはアルカリ土類イオンを含んでいる (例えば ~1000ppm)。

## 1.2.4 AEROSIL® のグレード

表 6 は市販されている AEROSIL® の各種グレードと特殊金属酸化物を示している。ここでは未処理の AEROSIL® と化学的に後処理した AEROSIL® にわけてある。後者のもの、すなわち疎水性グレードの AEROSIL® はすべて名称に「R」の文字がついている。

この R は「repellent = 撥水性の」からとったものである。火炎加水分解法による、やはり高分散性の特殊金属酸化物である AEROXIDE® Alu C、AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 および試作品 (EP) の酸化ジルコニウム\* もこの製品グループに属する (19)。さらに一連の AEROSIL® 水分散液も上市されている。そのテクニカルデータは P.35 の表 15 にまとめている。\* 試作品とは、まだ比較的少量で生産されており、製造品目を含めるかどうか未定の製品である。

1. AEROSIL®	2. 化学的後処理した AEROSIL®
AEROSIL® OX 50	AEROSIL® R 972
AEROSIL® 90G	AEROSIL® R 974
AEROSIL® 130	AEROSIL® R 202
AEROSIL® 150	AEROSIL® R 805
AEROSIL® 200	AEROSIL® R 812
AEROSIL® 300	
AEROSIL® 380	
	3. 特殊金属酸化物
AEROSIL® TT 600	AEROXIDE® Alu C
AEROSIL® MOX 80	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P 25
AEROSIL® MOX 170	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> T 805
AEROSIL® COK 84	

表 6: デグサ社 (及び日本アエロジル社) の高分散性の火炎加水分解法金属酸化物

## 2. AEROSIL® の製造法

### 2.1 親水性 AEROSIL® の製造

「AEROSIL® プロセス」(11~15)、すなわち AEROSIL® の工業的製法は、手短く言えば四塩化珪素 (SiCl<sub>4</sub>) の連続的な火炎加水分解であると説明することができる。SiCl<sub>4</sub> は酸化され、続いて酸水素ガス火炎中で、中間体として生じる水と定量的に反応し、目的の二酸化珪素を形成する。



この化学反応ではかなりの熱が出るのでそれは冷却ゾーンで冷やされる。唯一の副産物は塩化水素であり、これは固体の AEROSIL® から分離される。

図 3 は AEROSIL® の製造法を示したものであり、図 4 は AEROSIL® プロセスのフローチャートである。

火炎加水分解の反応の条件を変えることによって、シリカの粒度、粒度分布、比表面積及び表面状態を広い範囲で変化させることができる。

四塩化珪素の代わりに、メチルトリクロロシラン (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>) やトリクロロシラン (HSiCl<sub>3</sub>) などのようなシラン類も、単独で、または SiCl<sub>4</sub> と混合した状態のいずれかで、原料として使用することができる。

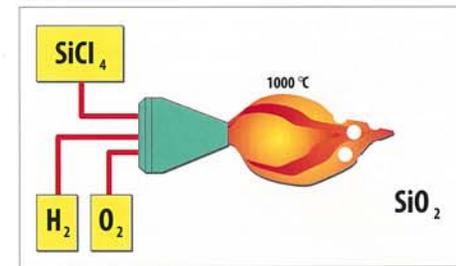


図 3: AEROSIL® 製造法 (図式的)

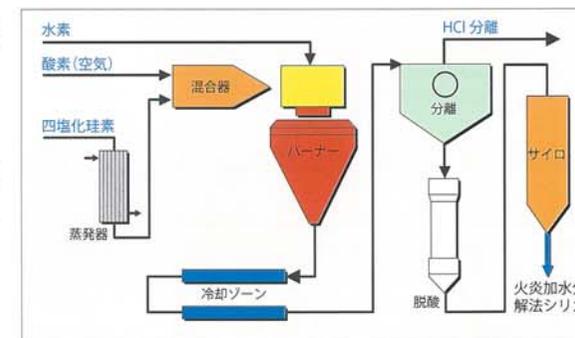


図 4: AEROSIL® の製造フローチャート

AEROSIL® プロセスにおいて SiO<sub>2</sub> 1 モルに対して 4 モル発生する塩化水素は、次の反応式のように HSiCl<sub>3</sub> ないし SiCl<sub>4</sub> の製造の際に再利用できる。



そのときに珪素源となるのは、例えば製鉄の際に使用されるフェロシリコン (FeSi) である。発生する水素もやはり AEROSIL® 製造の反応系に供給され利用されるので、環境に優しい大規模工業向けのリサイクルプロセスと言える。

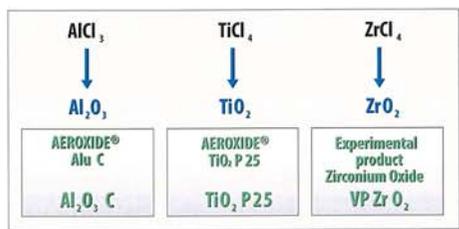


表 7: AEROSIL® 法による特殊金属酸化物

## 2.2 高分散性の気相法特殊金属酸化物の製造

SiCl<sub>4</sub> が蒸発しやすいこと、反応後の固体生成物は SiO<sub>2</sub> の一種類のみであること、そして適当な装置材料を使用することで、必然的に高純度の製品が得られる。そこでこの方法を、表 7 に示すように、気相に移しやすい別の塩化物に転用できるということは容易に推測される。

AEROXIDE® Alu C と AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 は高分散性の火炎加水分解法金属酸化物として上市してからすでに久しい。特殊金属酸化物の特性とその応用については日本アエロジル社のカタログ No.15 及び技術レポート No.5 に詳しく記述している。

完全に非晶質の AEROSIL® と違って、特殊金属酸化物の AEROXIDE® Alu C、AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 25 および試作品の酸化ジルコニウムは結晶質の状態が得られる (19)。反応時間がきわめて短いので、いずれの場合にも熱力学的に不安定な形のもの優先的に形成される酸水素炎中の滞留時間が短いことによって、原理的にはおこりえる粒子の焼結は防止される。分散が容易であることは応用技術的に非常に重要である。

表 8 にはその他のいくつかの試作品をまとめてある。これらは実験室や研究室規模で製造できる程度である。生産に当たった際の制限的な要因になっているのは原料の揮発性である。

表 8 の特殊金属酸化物は、純粋な形で得られるかまたはシリカないし二酸化チタン中の少量添加物質であるかのいずれかである。

試作品	原料	試作品	原料
AlBO <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub> /BCl <sub>3</sub>	NiO	Ni(CO) <sub>4</sub>
AlPO <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub> /PCl <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	MoCl <sub>5</sub>
BPO <sub>4</sub>	BCl <sub>3</sub> /POCl <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BiCl <sub>3</sub>		Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VOCl <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	WCl <sub>6</sub>
	Fe(CO) <sub>5</sub>		WOCl <sub>4</sub>
GeO <sub>2</sub>	GeCl <sub>4</sub>	VPZrO <sub>2</sub>	ZrCl <sub>4</sub>

表 8: 原理的に AEROSIL® 法で製造できるいくつかの火炎加水分解法特殊金属酸化物ないし混合金属酸化物のリスト。試作品の酸化ジルコニウムは少量提供が可能な試作品である。その他の製品はすべて今のところ試料提供はできない。

## 2.3 表面処理

最近では、AEROSIL® の表面処理品が幅広く使われている。この表面処理品は、上記のプロセスに直接付随する装置で製造されている。

AEROSIL® が「生成途中の状態」にある場合、すなわちまだ装置から出ていないうちに処理するときには、シランとよく反応する。連続的な後処理 (図 5) により均一な表面処理が可能となる。このことは、疎水性の標準品 AEROSIL® R972 以外にも、特殊用途のために調製されたすべてのシリカにも全く同様に言えることである。

\* 疎水性=撥水性。詳しくは 3.6.4 項参照。疎水性の測定については、日本アエロジル社のカタログ No.13 でとくに詳しく論じてある。

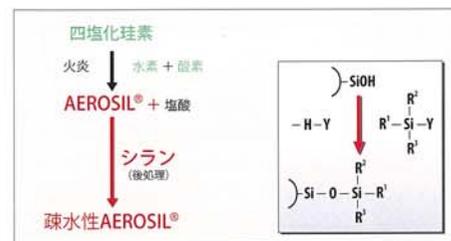


図 5: AEROSIL® プロセスと一体化された直接法による AEROSIL® の表面処理法

赤外線吸収スペクトルを用いて反応の進行をよく観察することができる。図 6 は、表面処理の際に赤外線吸収スペクトルを測定するとほとんどの場合疎水性の AEROSIL® では 3748cm<sup>-1</sup> にある孤立シラノール基の鮮明なスペクトル吸収帯の消滅が観測される。同時に最終製品には 3000cm<sup>-1</sup> より小さい波数でメチル基の新たな C-H 振動帯が見られる。すなわちシラノール基は化学反応で、例えばメチル基のような有機残基によって「置換」される。

AEROSIL® 表面の機能化は、ハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類、シラザン類、シロキサン類などによって行われる。図 7 に上市されている疎水性 AEROSIL® の表面基をまとめて示す。

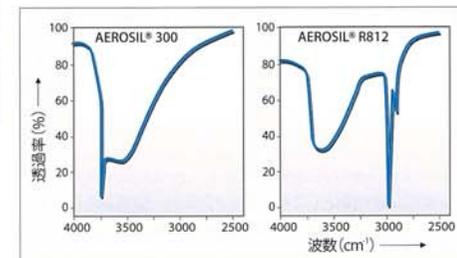


図 6: 化学的後処理の前後の AEROSIL® 300 (左) の赤外線吸収スペクトル (右は AEROSIL® R812); それぞれ純粋物質の圧縮板、赤外線吸収スペクトル測定装置は Perkin Elmer325

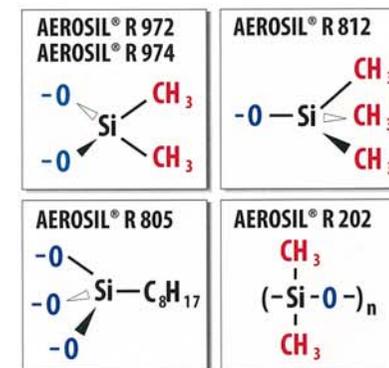


図 7: 疎水性グレードの AEROSIL® とその表面基

疎水性グレードの AEROSIL® は原料の親水性シリカとはとくに次の点で異なる。

- シラノール基密度がより低く、従って
- 水分吸着がより少ない。

このため後処理したシリカは新たに重要な応用技術特性を發揮する。

例えば図 8 に示すように、疎水性シリカの最大水分吸着量は親水性グレードのそれよりも明らかに少ない。さらに図 9 には、増粘作用の典型的な例として、粘度の低い反応性エポキシ樹脂に硬化剤としてポリアミノアミド、促進剤として 3 級アミンの混合物を添加する場合における疎水性 AEROSIL® の利点を示した。疎水性 AEROSIL® R202 と AEROSIL® R805 はエポキシ樹脂中では AEROSIL® 300 よりも増粘性で優れている。これについては日本アエロジル社のカタログ No.9 参照。

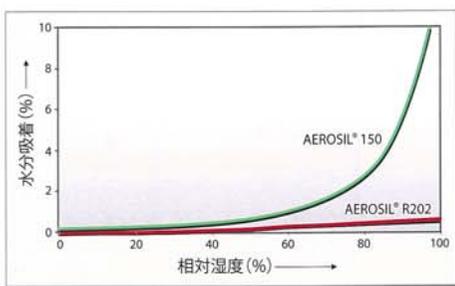


図 8: AEROSIL®150(変性前の親水性 AEROSIL®)と疎水性の AEROSIL® R202 の室温での水分吸着等温線 (少量サンプルで測定したもの)

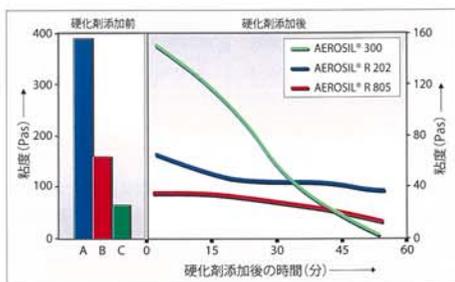


図 9: 硬化剤 (Ciba-Geigy 社 ARALDIT® 硬化剤 HY960) と硬化促進剤 (Schering 社 EUREDUR®250) を添加する前のエポキシ樹脂 (ARALDIT®M) に AEROSIL® を 5.6% 添加した系の粘度 (左) と硬化剤と硬化促進剤を添加した後 (AEROSIL® は 3.8% になる) の粘度の推移 (右)

### 3. AEROSIL® の特性

#### 3.1 非晶質構造と熱安定性

AEROSIL® の組成式はすでに示したように  $\text{SiO}_2$  である。もちろんその場合、現実には孤立した  $\text{SiO}_2$  分子が存在するわけではないことを考慮する必要がある。珪素原子は直接隣合った酸素原子と共有単結合をしている。このようにどの原子も八隅則を満足している。エネルギー論的理由から、結合電子対は互いに可能な最大の距離をとっている、すなわちそれらは四面体の配置になっている。

$\text{SiO}_2$  四面体は高分子の網目構造を作る基本成分になる。その場合原理的にふたつの可能性が考えられる。すなわち、 $\text{SiO}_2$  四面体が規則的な配列のことも、あるいはまったく不規則な配列のこともあり得るであろう。天然石英、鱗石英またはクリストバライトのような結晶質のシリカ変態は全体として厳密に定義された完全に同一の構造単位、いわゆる単位胞で構成されている。規則的に組み立てられた結晶格子により、X 線は格子面で干渉現象を受けて回折される。

これに対して合成シリカはまったく違った結果を示す。 $\text{SiO}_2$  四面体は、図 10 に示す通り明確な回折環ないし回折線がないことから判るように、これらの  $\text{SiO}_2$  四面体は不規則な配列である。この事実はすでに図 2 でも示唆した通りである。従って、AEROSIL® は X 線回折的に非晶質である。しかし、無限に膨張する (原子の次元で測定して) 三次元の基質を形成するガラスと異なり、非晶質の AEROSIL® は独特の組織を持っている。

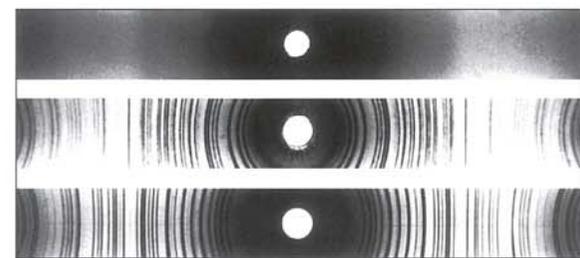


図 10: AEROSIL® (上)、 $\alpha$ -クリストバライト (中) および石英 (下) の X 線写真; これについては図 2 および図 12 も参照

AEROSIL®のX線回折は、はっきりしたものではなく、弱くて非常にぼやけたピークしか得られない。この回折現象は無秩序な網目構造モデルとよく一致する(20)。こうした現象は、非晶質の物質中の秩序性を持つ領域の大きさが高分散性物質の粒子サイズと比べて非常に小さい近配列状態によるものである。

シリカガラスの場合のその大きさは約1.3nm程度、沈降法シリカでは約1.0~1.3nm、またAEROSIL®およびアーク法シリカでは約0.8ないし0.9nmである(21)。従って規則的配列から不規則的配列への移行は第3の四面体配位圏の外側にあらわれる。この近配列傾向に関してAEROSIL®の構造的な無秩序性は他のSiO<sub>2</sub>製品と比べて最も大きい(21)。ここでは、小領域秩序を結晶度と同一視することはできないということをはっきり強調しておかなければならない。

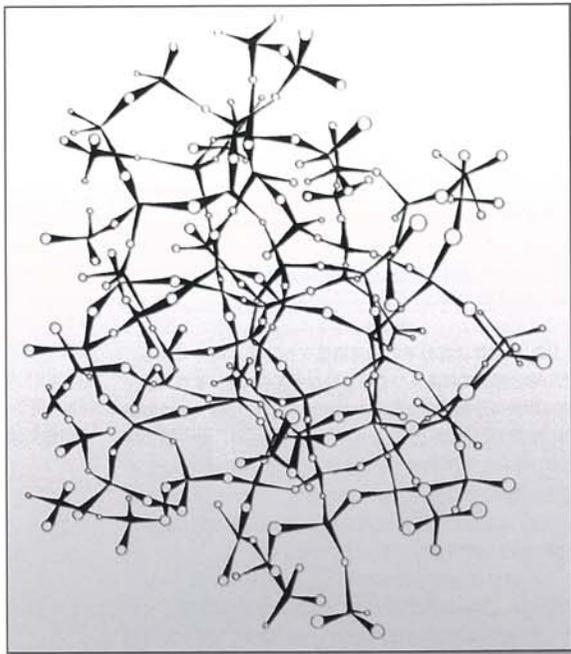


図 11: Evans と King(22) のモデルによる AEROSIL® 中の SiO<sub>4</sub> 四面体の図式的な配列；○は酸素原子；四面体の中心に珪素原子がある。

Evans および King によれば(22)、SiO<sub>2</sub>の網目構造は図 11 に示すようにイメージすることができる。半径方向の分布関数を計算することによって Si-O 間距離は 0.152nm、Si-Si 間距離は 0.312nm であることを確認した。Si-O-Si の結合角度は 120° ~ 180° とばらつきの幅が大変大きい(23)。

クリストバライト、鱗石英およびコーサイト [Coesit] を含む塵もそうであるが、とりわけ石英塵には珪肺症を起こす作用がある(24、25)ので、AEROSIL®の非晶質構造はとくに重要である。非晶質シリカにも場合によっては珪肺症を起こす作用があるのではないかという問題は、日本アエロジル社技術レポート No. 1 でとくに詳しく論じてある(26)。

赤外線吸収スペクトル法や、示差熱分析、さらにはX線回折によっても、AEROSIL® サンプルには結晶質成分は見られなかった。このことは図 12 からはっきり判る。図 12 より、X線回折法によって検出できる限界は、クリストバライト 0.3%以上であることがわかる(27)。

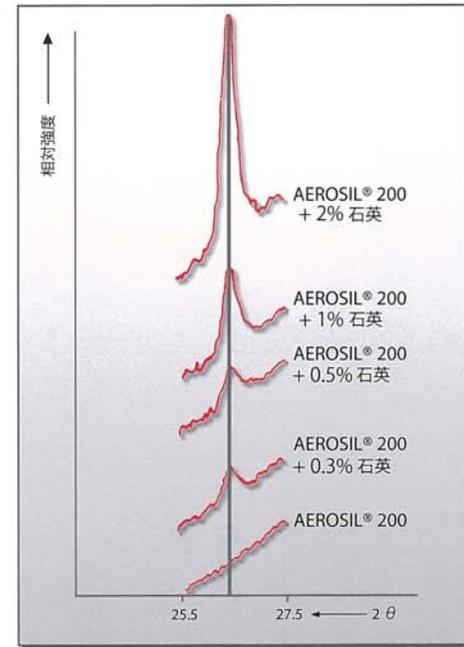


図 12: α石英の101面の回折角、AEROSIL® 200とα石英の混合物；AEROSIL® 200自体は回折を示さず、従ってX線では非晶質である；X線回折計 STADI 2/PL STOE, CuKα1照射、50kV28mA；測定時間 30 秒（1個のサンプル）（これについては日本アエロジル社カタログ No. 8も参照）

1000℃以下の温度で7日間清浄な雰囲気  
で加熱しても、走査型電子顕微鏡による判定  
では AEROSIL® の形態は変化しない。最初の  
X線回折最大ピークの半値幅は大きい、熱  
負荷のもとでやや減少する。これと同時に  
小領域秩序は僅かに高まるが、それでもそれ  
はまだ完全に非晶質の網目構造に対応してい  
る。粉体の AEROSIL® は 1200℃で網状化し  
てガラスになるが、その際には比較的長い焼  
き戻し時間をかけると不透明化が起こる。

予想された通り再結晶化は添加剤によって  
大きく影響される。図 13 は、ZrO<sub>2</sub> の添加  
によって AEROSIL® 300 の安定性をいかに高め  
ることができるかを示している。AEROSIL® R  
974 も加熱の際に AEROSIL® 200 と同様の挙  
動を示す。従ってメチル基が「焼き尽くされ  
る」(500℃超) ことによって結晶化される  
ことはない。実用上 AEROSIL® は表 9 の通り  
850℃までの温度に対して安定している (連  
続耐性)。

再結晶速度に関しては沈降法シリカは  
AEROSIL® と著しく異なる。火炎加水分解法  
シリカが7日間 1000℃に保った後でも非晶質  
のままであるのに対して、普通の沈降法シリ  
カは同じ温度で 20 分後には完全に結晶化す  
る (21)。

AEROSIL® は保温材として夜間蓄熱炉に大  
量に使われている。図 14 に示すのは航空機  
タービンを包むために使われる AEROSIL® ベー  
スの断熱材である。

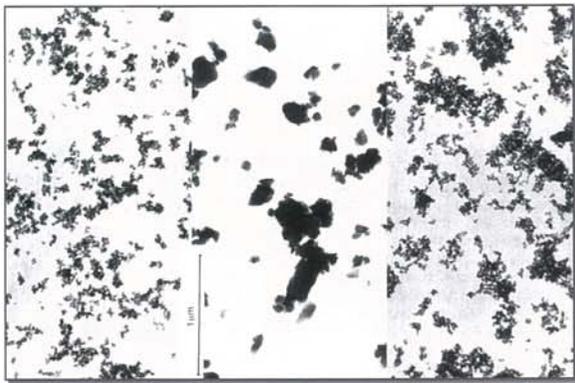


図 13: 透過型電子顕微鏡写真; 左から順に 1000℃で加熱処理した AEROSIL®300、  
1150℃で加熱処理した AEROSIL®300、0.2% ZrO<sub>2</sub> ドープの AEROSIL®300 を  
1150℃で加熱処理した ((28) による); それぞれの温度での焼き戻し時間 3 hrs

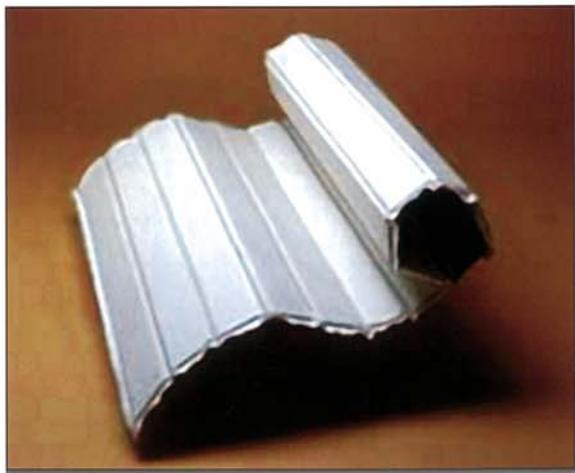


図 14: AEROSIL® を使用したフレキシブルな断熱材

### 3.2 粒子径と表面

AEROSIL® の構造が非晶質であることと、  
SiO<sub>4</sub> 四面体の配列が規則的であることは 3.1  
項に記述した通りである。ここでは肉眼で見  
た粒子の広がりや形状を詳しく取りあげる。

肉眼では AEROSIL® はふわふわして青みが  
かった白色の粉末として識別できる。実際には  
AEROSIL® は約 98%までが空気できている  
(AEROSIL® の密度は 2.2g/cm<sup>3</sup>、見掛比  
重は「普通の」製品で約 50g/l、締め固め  
た製品「V」で約 100g/l)。少量の圧縮空  
気を吹き込めば簡単に流動化するので、サイ  
ロ内での扱いにも問題はない。図 15 はこの挙  
動を簡単な実験で実証したものである。

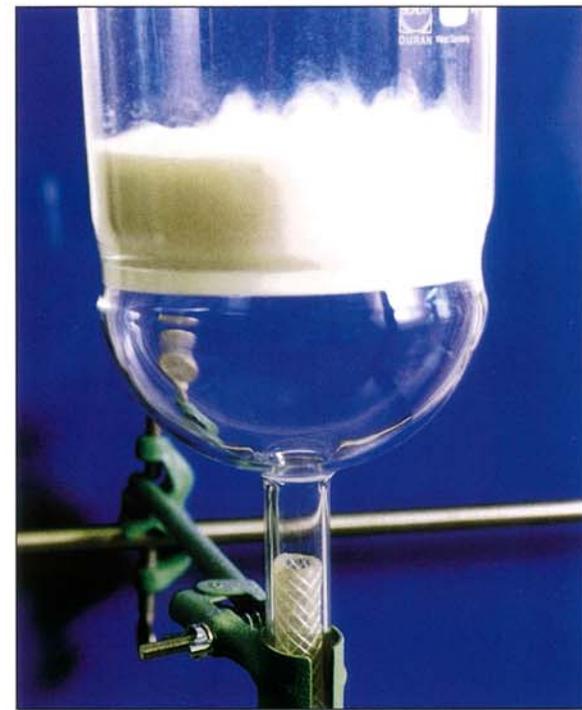


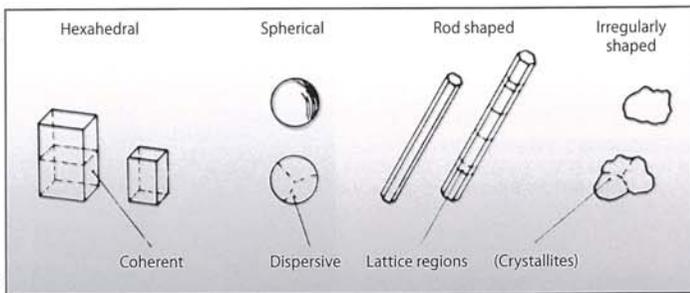
図 15: 簡単な AEROSIL® の流動化実験; 半溶ガラスには約 0.2bar の圧縮空気が掛かっている。

非常に小さな粒子径の AEROSIL® 粒子も、軽く振るだけですぐにばらばらになり比較的大きなふわふわした網目構造も肉眼で見分けられる。AEROSIL® の顕微鏡写真からは、約 10 ~ 200 μm の凝集粒子が形成されているが、その場合 10 ~ 30 μm のグループと 100 μm 前後のグループの頻度が目立って高いことが判る (29)。これらのデータから得られる結論は、AEROSIL® 粉体の大部分は肺胞管に達する微細塵に属するものではないということである。これについては (30) 参照。

一般的に粉塵が出ないようにして AEROSIL® を扱うことは今日の技術水準では容易である (31)。関心のあるユーザーはデグサ社の Wolfgang にあるデモンストレーションステーションで AEROSIL® の簡単で正しい取り扱いについて確かめることができる。

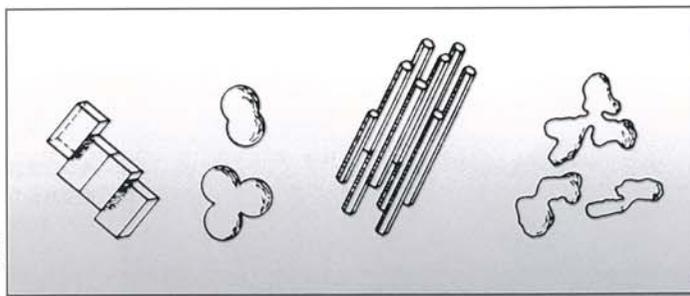
AEROSIL® の場合、観察できる状態をより良く説明できるようにするために、一次粒子、凝集粒子および集塊粒子という用語を図 16 のように定義する。

図16: DIN 53206第1部 (1972年8月) による一次粒子、凝集粒子、集塊粒子の定義

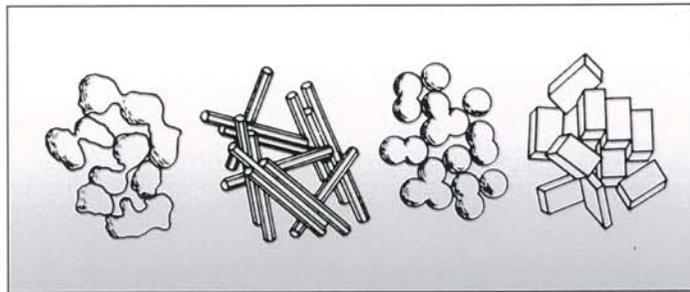


DIN 53206第1部 (1972年8月) による“一次粒子”の概念の説明

DIN 53206第1部 (1972年8月) による概念“凝集粒子”(aggregate)の説明 (一次粒子は、お互いに面又はエッジで接触している。これはさらに分散できない)



DIN 53206第1部 (1972年8月) による概念“集塊粒子”(agglomerate)の説明 (凝集粒子又は一次粒子はお互いに点で接触している。)



### 3.2.1 粒度と構造

AEROSIL® の一次粒子は非常に小さく、数 nm のオーダーであるのでその大きさを想像しにくい。思考実験でこれをイメージしてみよう。つまり普通のサッカーボールを地球の大きさにまでふくらましたとすると、AEROSIL® 一次粒子は同じ条件のもとでサッカーボールの大きさになるであろう。

それでもやはり Si-Si 間距離が 3.1 項に記したように約 0.31 nm しかないので、ひとつの AEROSIL® 一次粒子は約 100,000 単位もの SiO<sub>2</sub> でできていることになる (32)。

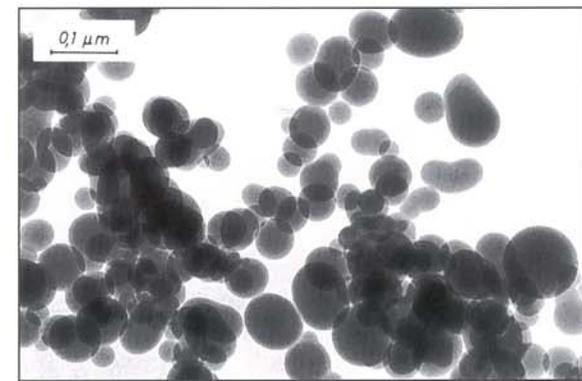


図 17: AEROSIL® OX 50 の透過型電子顕微鏡写真

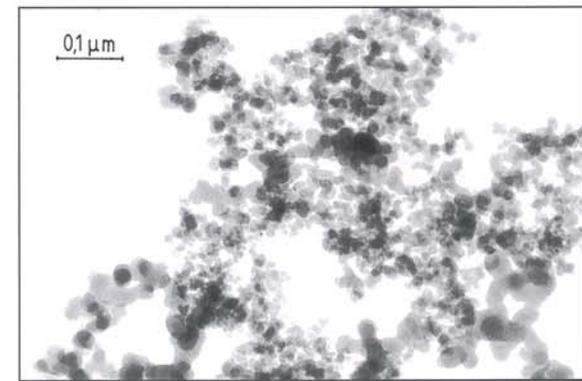


図 18: AEROSIL® 130 の透過型電子顕微鏡写真

粒子が小さいため、その粒子の形状と大きさを確認するためには電子顕微鏡観察が唯一の直接的方法となっている。透過型電子顕微鏡写真 (TEM) は解像度は抜群である (< 0.2nm、約 200 万倍まで拡大) が、二次元的な印象しか伝えてくれない。球形の粒子が円板にしか見えないのである。これについては日本アエロジル社のカタログ No.10 に詳しく述べてある。

図 17~20 は AEROSIL® OX 50、AEROSIL® 130、AEROSIL® 200 および AEROSIL® 380 の透過型電子顕微鏡写真である。

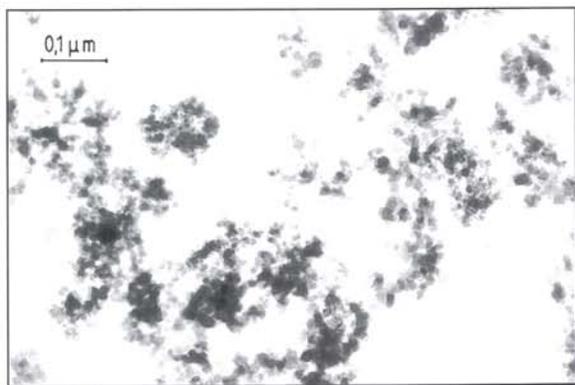


図 19: AEROSIL® 200 の透過型電子顕微鏡写真

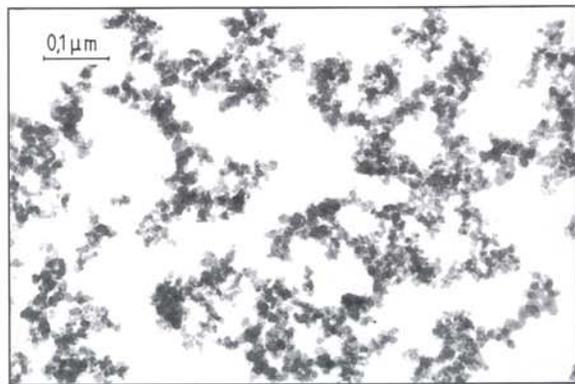


図 20: AEROSIL® 380 の透過型電子顕微鏡写真

これらの透過型電子顕微鏡写真から次のような重要な情報を引き出すことができる。

- AEROSIL® は多数のほぼ球形の一次粒子でできている。
- 一次粒子はふわふわした網目構造を形成し、実際には孤立した状態では存在しない (AEROSIL® OX50 の場合が唯一の例外)。
- 一次粒子が小さければ小さいほど、凝集粒子・集塊粒子の形成がより顕著になる。とくに図 20 から判るように、AEROSIL® の一次粒子は鎖状につながり合うことが多い。

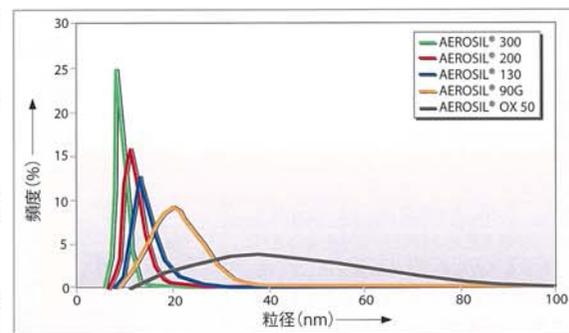


図 21: 様々な AEROSIL® グレードの一次粒子粒度分布曲線；ここでは頻度が等級幅に依存することに注意；AEROSIL® 380 と AEROSIL® 300 の分布曲線はほぼ同一

- ひとつのグレードの AEROSIL® の中では一次粒子の大きさはすべてまったく等しい (粒度分布が狭い)。
- 個々のグレードの AEROSIL® の間のはっきりした違いは一次粒子にある。平均的な一次粒子の粒径はグレードによって異なり、7 ~ 40nm である。

個々の AEROSIL® グレードの粒度分布を図 21 に示す。その場合、BET 法の比表面積の大きいグレードの AEROSIL® の粒度分布のばらつき幅は非常に小さい。Seibold および Voll によれば、この事実は経験的な分布関数によって説明できる (33)。

応用技術上の観点から言えば、ほとんどの場合 AEROSIL® の分散性が非常に重要である。

当然ながら、一次粒子が小さい場合には凝集作用ないし集塊作用が大きいため分散性は悪くなる。例えば AEROSIL® 130 は AEROSIL® 200 よりも分散しやすく、AEROSIL® 200 は AEROSIL® 300 よりも分散しやすい。さらに疎水性の AEROSIL® は分散性の面では親水性の AEROSIL® よりもはっきりした利点をもたらす。この事実を示しているのが図 22 である。これらの透過型電子顕微鏡写真から判るように、例えば AEROSIL® R 972 の網目構造は、親水性の被処理材料である AEROSIL® 130 の場合ほど際立ってはいない。

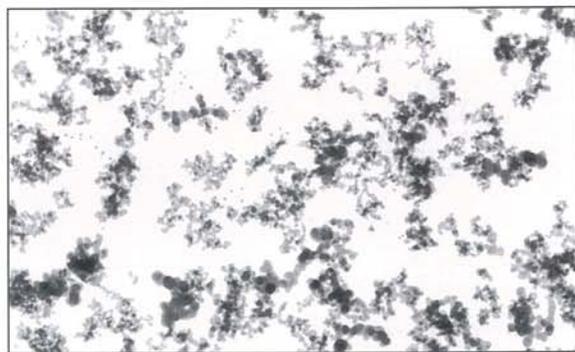
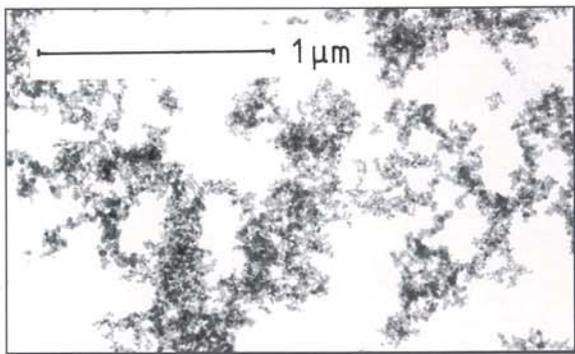


図 22: AEROSIL® 130 (上、変性前のもの) と AEROSIL® R 972 (下) の透過型電子顕微鏡写真

図 23 は、比較用の AEROSIL® を含む HTV シリコンゴムサンプルの透明度が次の順に低くなることを示している。

AEROSIL® R 812 ≥ AEROSIL® 300 ≥  
AEROSIL® 200 ≥ AEROSIL® 130

これらのサンプルでは有効に存在する AEROSIL® 粒子の大きさは同じ傾向で大きくなる。然るべきサンプルを製作する際には、AEROSIL® 200 および AEROSIL® 300 も良い状態に分散させるのに十分な分散エネルギーを与えた。

AEROSIL® R 812 および AEROSIL® 300 の平均一次粒子径は等しいので、AEROSIL® R 812 を使用すると透明度がさらに上

がることは、疎水性 AEROSIL® の分散しやすさとその濡れ性の良さによって説明することができる。

走査型電子顕微鏡写真 (SEM) は解像度では約 5nm と透過型電子顕微鏡写真より劣るが、焦点深度が大きいという利点がある。図 24 および 25 から判るように、AEROSIL® の構造について別な情報が得られ、実像に近い立体的な像が得られる。

一次粒子の粒度とは関係なく、AEROSIL® OX 50 および AEROSIL® 200 では約 100nm の大きさの「スノーボール」が見られる。これらの「スノーボール」は非常にまとまった印象を与える。つまり分散時にそれらをより小さい粒子に完全にほぐすことはできない。従って走査型電子顕微鏡観察でも一次粒子が見えるようにはならない。

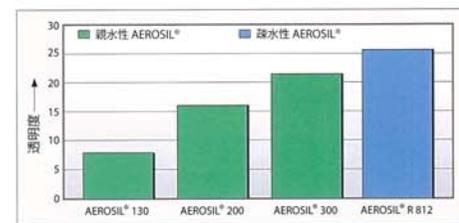


図 23: HTV シリコンゴムの透明度に対する AEROSIL® の粒度と疎水性の影響 (ポリマー 100 部に対して AEROSIL® 40 部及び 0.5% の過酸化剤)

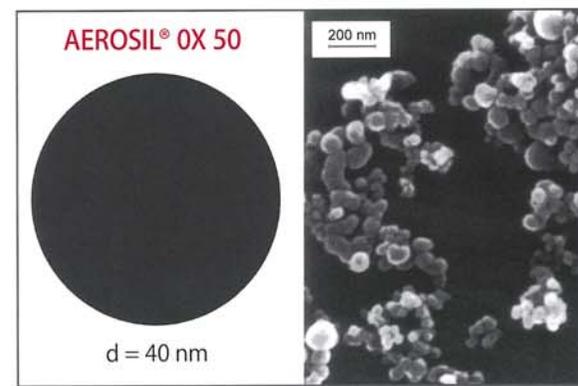


図 24: AEROSIL® OX 50 の走査型電子顕微鏡写真 (本文参照) ; 左は平均的な大きさの AEROSIL® OX 50 の一次粒子を拡大したもの ; これにより一次粒子の比較ができる (図 25 は AEROSIL® 200)

これらは図 16 の定義から凝集粒子ということになる。この構造は一次粒子の凝集物の集合によって生成する。走査型電子顕微鏡観察法ではそれぞれの検査対象物に厚さ約 5nm の金被膜を蒸着するのが普通であるが、これは AEROSIL® の場合にも表面を平滑にするように作用する。

さらに走査型電子顕微鏡写真では集塊粒子の構造を明確にとらえることができる。その集塊粒子構造は、一次粒子径が小さければ小さいほど顕著になる。そこで、集塊粒子が凝集粒子の大きさにまで分散される際には、AEROSIL® 200 の場合 AEROSIL® OX 50 の場合よりも明らかに分散を必要とする。これは、例えば AEROSIL® 200 よりも分散しにくい AEROSIL® 300 のような他のすべてのグレードにも言えることである。

AEROSIL® OX 50 の 20% エチレングリコール分散液の凍結切片の走査型電子顕微

鏡写真から、実際の粒度が 100nm 付近にあることが判る。このことは、図 26 に示す沈降法分析の結果によっても裏付けられている。このような分散液は試作品 G 320 として入手可能である。分散はローター・ステーター分散機を使って行う。

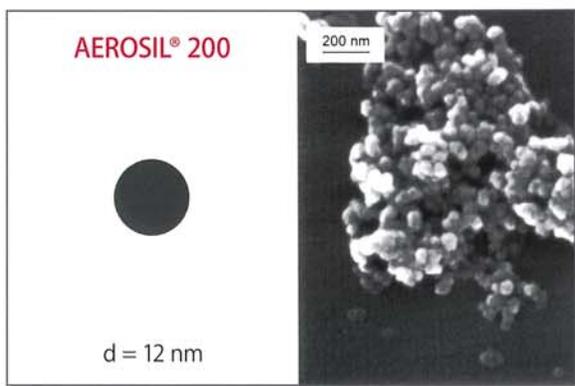


図 25: AEROSIL® 200 の走査型電子顕微鏡写真 (本文参照) ; 左は平均的な AEROSIL® 200 の一次粒子を拡大したもの; これにより一次粒子の大きさの比較ができる (図 24 は AEROSIL® OX 50)

DIN 53601 によれば微粒子物質へのフタル酸ジブチルの吸着量を測定することによって「粒子間体積または空孔体積」を求めることができる。もちろんこの数値には図 27 に示すような比表面積の大きさも関与する。

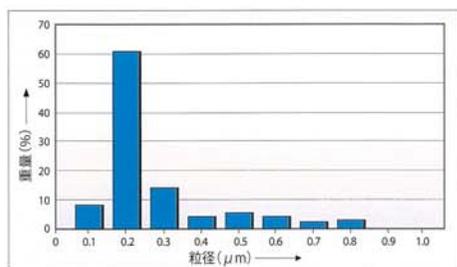


図 26: AERODISP® G1220 の粒度分布図 (AEROSIL® OX 50 を 20% 1,2-エタンジオールに分散) (遠心沈降分析)

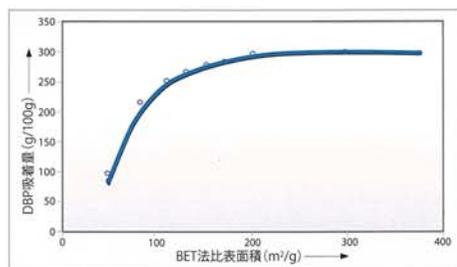


図 27: 比表面積の関数としての AEROSIL® のフタル酸ジブチル吸着量 (DBP 吸着 - DIN 53601 による)

### 3.2.2 比表面積

ここまでは電子顕微鏡写真から AEROSIL® 粒子の一次粒子径およびその構造をどのように解析することができるかを示した。各種グレードの AEROSIL® では、以下の 2 つの別々の方法によって一次粒子径と比表面積の大きさの関係を求めることができる。いずれの方法でも結果は同じである。

#### 3.2.2.1 幾何学的方法による比表面積の測定

一次粒子径と比表面積の間の基本的な関係は透過型電子顕微鏡写真から算術的に定量測定できる (34)。この測定方法では、Endter および Gebauer による ZEISS 粒子計数装置 TGZ 3(35) を使って数千個の粒子を計測して比表面積を計算する。

図 28 は、粒子が小さくなると比表面積がどれほど増大するかを示している。例えば 30g の AEROSIL® 200 の表面積はサッカー場と同じである (図 29)。次のような思考実験によって超微粒子ということの意味を示すことにしよう。すべての辺長を 2 分割することによってひとつの立方体を 8



図 29: 30 g の AEROSIL® 200 が占有する面積はサッカー場の面積に相当する

個の等しい立方体にしても質量は当然一定のままである。ひとつひとつの小さな立方体の表面積は小さくなるが、8 個の小さな立方体の表面積は大きな立方体の表面積の 2 倍になる。

このプロセスを想像上任意の回数繰り返せばよい。ひとつひとつの AEROSIL® 一次粒子の表面積は非常に小さいが、粒子の数が非常に大きいので比表面積は非常に大きくなるのである。また、1g の AEROSIL® 200 を鎖状に並べれば、その長さは地球から月までの距離の 17 倍に相当するであろう。

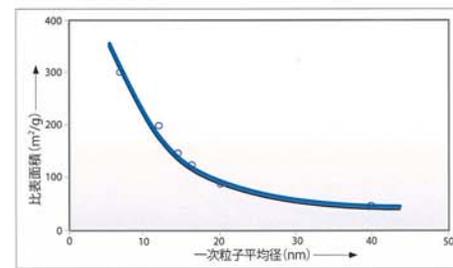


図 28: 平均 AEROSIL® 粒径の関数としての比表面積

### 3.2.2.2 吸着による比表面積の測定

電子顕微鏡観察と並んで、ガス、とりわけ窒素ガスの物理的な吸着は、高分散性物質の比表面積を求めるためには最も信頼性の高い方法である。-196℃で測定したN<sub>2</sub>吸着等温線を、Brunauer、EmmettおよびTellerの方法〔BET〕法表面積(36)、さらにはDe Boerによるt曲線法に従って評価する(37)。BET法比表面積と透過型電子顕微鏡による計算上の表面積は良く一致する。この場合の例外はAEROSIL® 380である。この一次粒子径はAEROSIL® 300と同等で、表面がある程度荒れている。つまり他のグレードのAEROSIL®はすべて表面が滑らかで孔の無い一次粒子を持っている。一方、沈降法シリカではかなりの多孔性(38)が認められる。とくにつや消し剤として使われるシリカゲルでは表面積の90%まで微小孔に由来するものである(39)。これについてはピグメント文献シリーズNo.32も参照され度。

N<sub>2</sub>吸着等温線は、単層に達した後は非常になだらかに推移するので、Ar、CO、O<sub>2</sub>のような他のガスと較べて異常な挙動を示す(40)。Van Der Waalの相互作用と並んで、N<sub>2</sub>分子とシラノール基との間の双極子・四極子相互作用が明らかに決定的な役割を果たしている。しかしこの相互作用は、N<sub>2</sub>分子がOH基に十分に近づける程表面組織が開放的な場合にのみ可能であろう。

### 3.3 その他の物理化学的データ

技術的な観点からは下記の数値が重要であることが多い。

- BET法比表面積(DIN 66131)。
- 一次粒子の平均径。
- つき固め密度(DIN ISO 787/11)。
- 乾燥減量(DIN ISO 787/2)。
- 灼熱減量(DIN 55921)。
- pH値(DIN ISO 787/9)。
- 不純物。
- 塩化物含有量。
- Mocker法による篩い残分(DIN ISO 787/18)。

対応する分析測定方法(41)は技術レポートNo.15に記述しており、物理化学的データは本書の巻末にまとめられている。

親水性AEROSIL®の温度に対する安定性が高い(連続負荷時で850℃まで)ことは、例えばAEROSIL®を断熱に使用する場合に重要になる。これについては3.1項も参照され度。疎水性のAEROSIL®は炭素を含むため、親水性AEROSIL®と較べて温度に対する安定性は低い(表9参照)。しかしそれでもAEROSIL® R 972を100℃で2時間加熱した後、その雰囲気ガスをガスクロマトマススペクトル分析装置で分析しても揮発性の有機化合物はまったく検出されない。

補足的に表9に一般的な性質を詳記する。

屈折率	1.46
水溶性(pH 7, 25℃)(38)	150 mg/l
比重 <sup>1)</sup>	2.2 g/cm <sup>3</sup>
AEROSIL® 200の熱容量C <sub>p</sub>	10℃: 0.79 J/g K 50℃: 0.85 J/g K
AEROSIL® 200の水に対する湿潤熱	-150 × 10 <sup>-7</sup> J/m <sup>2</sup>
孤立シラノール基(3750cm <sup>-1</sup> )(61)の分子吸着係数	(4.4±0.4) × 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /mol
親水性AEROSIL®の温度に対する安定性	850℃
DIN 51794による疎水性AEROSIL®の着火温度 <sup>2)</sup>	AEROSIL® R 974: 530℃ AEROSIL® R 805: 480℃ AEROSIL® R 812: 460℃ AEROSIL® R 202: 440℃
下記の薬品に対する耐薬品性	
酸	大変高い <sup>3)</sup>
5%アンモニア	低い
5%苛性ソーダ溶液	非常に低い
酸化剤	大変高い
還元剤	大変高い

表9: AEROSIL®の特殊な物理化学的データ

<sup>1)</sup> 圧縮体の密度、空気対比式ピクノメータ、ヘリウム。

<sup>2)</sup> 親水性AEROSIL®は当然着火できない。

<sup>3)</sup> 弗化水素酸を除く。

#### 3.3.1 溶解性

石英は室温では実際上不溶性と見なされる(42)が、水に対し室温でもpH値が7のときにはおおよそ0.015%まで溶解する。このことは平衡状態であれば他のすべての親水性グレードのAEROSIL®にも該当する。但し溶解プロセスの力学は非常に異なる。すなわち、石英が長い接触時間の後でなければ平衡値に達しないのに対して、AEROSIL®は微粒でかつ非晶質であるため急速に過飽和溶液を形成する。

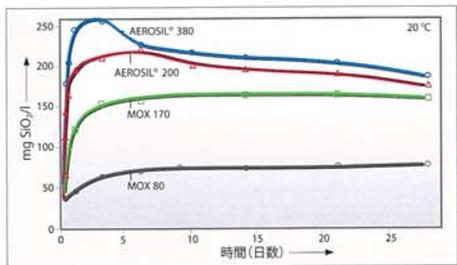


図 30: 接触時間の関数で表わした 20℃の水に対する各種の AEROSIL® の溶解性

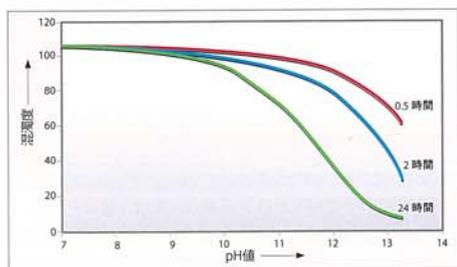


図 31: 苛性ソーダへの AEROSIL® 200 の溶解性、様々な放置時間後の濁度 (1%水分散液)

図 30 は様々なグレードの AEROSIL® の溶解性を示したものである。AEROSIL® ではアルカリ度が高くなるにつれて珪酸塩の形成が急激に進む。図 31 から明らかなように、このプロセスは pH10 のときに非常に目立つものになっている。

### 3.3.2 熱伝導率

AEROSIL® 380 のスペクトルによる輻射熱伝導のテストについては (43) に報告されている。熱転移の平均温度との関係によるいくつかのグレードの AEROSIL® の絶対熱伝導率を 図 32 に示す。

図 33 は AEROSIL® 200 の熱伝導率をデグサ社の沈降法シリカ FK 320 DS のそれと比較したものである。この比較では、AEROSIL® 200 をそこに示した密度の圧縮板で測定したのに対して、FK 320 DS はアルミ箔に入れてより高い密度で真空中で測定したということに注意する必要がある。

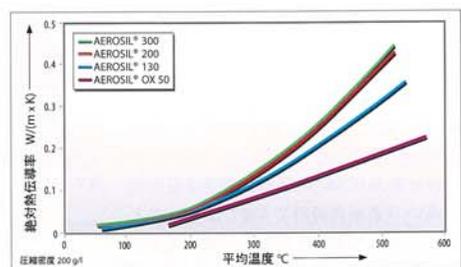


図 32: AEROSIL® の絶対熱伝導率、圧縮密度 200g/l

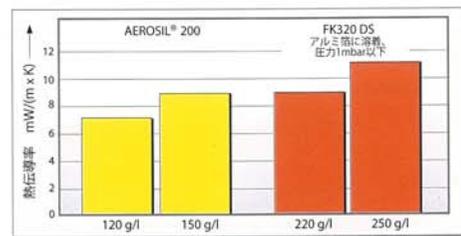


図 33: AEROSIL® 200 (単純な圧縮体) とデグサ社の沈降法シリカ FK 320 DS (アルミ箔に溶着、圧力は 1mbar 以下) の熱伝導率の比較

### 3.3.3 核磁気共鳴スペクトル (NMR スペクトル)

<sup>29</sup>Si-NMR は、親水性 AEROSIL® と表面処理した疎水性 AEROSIL® の特徴を詳しく調べるのに適したスペクトル分析法である。例えば <sup>29</sup>Si-Cross Polarization (CP) -Magic Angle Spinning (MAS) 固体 NMR スペクトルを用いると、ジメチルシリル基とモノメチルシリル基をケミカルシフトの違いにより明瞭に区別することができる。表 10 に示すのは、NMR 分光法によって区別できる SiR<sub>n</sub> グループである。同時に文献で普通に使われているこれらの基の表記法も示してある。対応するケミカルシフト (<sup>29</sup>Si) を表 11 にまとめてある。

さらに核磁気共鳴分光法によって、AEROSIL® R 202 ではジメチルシロキサン連鎖が化学的に SiO<sub>2</sub> の表面に結合していることもはっきり説明することができた。これらの連鎖と並んで比較的低分子の環状シクロジメチルシロキサンも確認されている (44)。

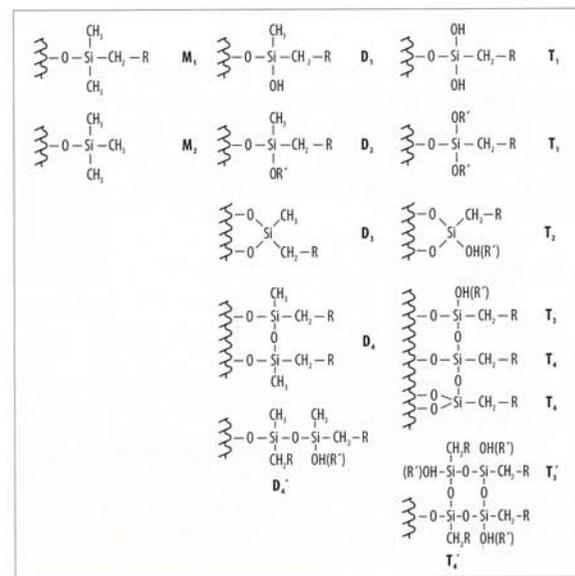


表 10: a) モノクロロシラン (M)、b) ジクロロシラン (D) および c) トリクロロシラン (T) との反応後 NMR 分光法によってシリカ表面に確認できる基。R = n-アルキル、R' = CH<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>、T<sub>1</sub> および T<sub>1</sub>' は SiO<sub>2</sub> 表面と「平行」に、D<sub>1</sub>'、T<sub>2</sub>' および T<sub>4</sub>' はそれと「垂直」に配列した基 (45)。

構造記号	$\delta_{Si}$
Q <sub>2</sub>	- 91
Q <sub>3</sub>	- 101
Q <sub>4</sub>	- 110
D <sub>1</sub>	- 4
D <sub>2</sub>	- 7.2
D <sub>3</sub>	- 10
D <sub>4</sub> + D <sub>4</sub> '	- 14 ~ - 21
T <sub>1</sub>	- 46
T <sub>1</sub> '	- 50
T <sub>2</sub>	- 55.5 R ≥ CH <sub>3</sub>
T <sub>3</sub> + T <sub>3</sub> '	- 59.0 R ≥ CH <sub>3</sub>
T <sub>4</sub> + T <sub>4</sub> '	- 64 ~ - 70

表 11: Me<sub>3</sub>Si (TMS) を内部標準としてケイ素の NMR のケミカルシフト (化学シフト) を ppm 表示した (TMS を 0ppm とする) (帰属については表 10 参照)。T<sub>2</sub> と T<sub>3</sub> は T<sub>2</sub> が隣接する 2 単位の (-O-Si-O)<sub>n</sub> を持つ Si 原子として、T<sub>3</sub> は隣接する 1 単位の (-O-Si-O)<sub>n</sub> と 1 単位の (-O-Si-R) を持つ Si 原子として区別している。これら T<sub>3</sub> と T<sub>4</sub> は化学的な環境によりケミカルシフトが異なってくる (46-48)。

### 3.3.4 摩擦帯電

例えば複写機のトナーのようないくつかの用途では摩擦帯電特性が重要である。図 34 はいくつかの製品について帯電量 (q/m 値、電荷 / 質量の比) を対比している。そこから判るようにある種の後処理をすればプラス帯電の粉体を作ることができる。また表面電荷を推論させるゼータ電位については 3.6.3.4 項で詳しく述べる。

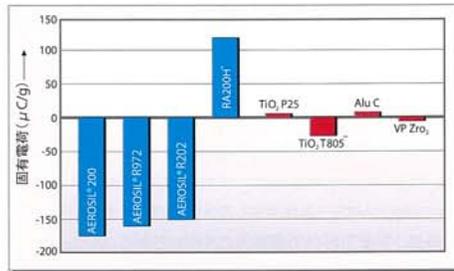


図 34: デグサ社の火炎加水分解法酸化物における固有電荷測定 (q/m)、測定器は Epping 社製、キャリアーは C1018、1%  
\*化学的に後処理した AEROSIL 200  
\*\*化学的に後処理した TiO<sub>2</sub> P25

### 3.3.5 屈折率

個々の AEROSIL® グレード間の屈折率には大きな差はない。これについては AEROSIL® サンプルを四塩化炭素中に懸濁させ、混濁温度曲線により最小混濁量を求める。こうすると混濁が最も小さい時の四塩化炭素の屈折率が親水性グレードの AEROSIL® の屈折率に相当する。AEROSIL® R 202 は 1.45 であり値が最も小さい。

European Pharmacopoeia (Ph. Eur.)	Silica, colloidal anhydrous
US Pharmacopoeia/National Formulary (USP/NF)	Colloidal silicon dioxide
Deutsches Arzneibuch (DAB)	Hochdisperses Siliciumdioxide
British Pharmacopoeia (BP)	Colloidal anhydrous silica
Pharmacopoeia of Japan (JP)	Light anhydrous silicic acid

表 12: フュームドシリカに対応する薬局方

### 3.4 純度

AEROSIL® 製造の際の原料としては揮発し易い珪素化合物を使用するが、これは蒸留によって精製するので使用時には高純度になっている (2. 項参照)。火炎加水分解の際には唯一の副産物として塩化水素が発生するが、これは実際上固体のシリカから完全に分離することができる。その結果製品は高純度である。AEROSIL® の SiO<sub>2</sub> 含有量は 99.9% 以上である。従って例えば AEROSIL® 200 は各国の薬局方や公的機関の要求に合致している (表 12)。「不純物」(合計で最大 0.1%) としてはとくに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び TiO<sub>2</sub> が重要である。その他の不純物元素は表 13 に示す通り、含有量は極微量である。沈降法シリカおよび 1990 年に実験規模でのみ製造された超高純度 AEROSIL® との比較を表 14 に示す。

元素含有量			
≤ 0.01 ppm	≤ 0.1 ppm	≤ 1 ppm	≤ 10 ppm
As	Cd	Cr	Al
Au	Co	Cu	Ba
Sc	Mo	Hg	Ca
Th	Pb	In	Fe
U	Sb	K	Na
		Mg	Ni
		Mn	Sn
			Zn

表 13: AEROSIL® 200 及び AEROSIL® OX 50 中の微量不純物。示した限界は任意に抜き取ったサンプルの平均値であるが、規格というわけではない。分析方法は放射化学分析又は AAS、総含有量。

製品	SiO <sub>2</sub> (%)	不純物 (ppm)
沈降法シリカ	≥ 98.0	≤ 20,000
AEROSIL®	≥ 99.9	≤ 1,000
超高純度 AEROSIL®	≥ 99.99999	< 0.1

表 14: SiO<sub>2</sub> 含有量および総不純物の比較。超高純度 AEROSIL® は試作品。

### 3.5 酸化物混合物と混合金属酸化物

合成シリカとアルミニウム化合物からなる特性の異なる製品もある。数種類のグレードの AEROSIL® (例えば AEROSIL® COK 84、AEROSIL® MOX 80、AEROSIL® MOX 170) は一定量のアルミニウム酸化物を含んでいる。添加量の調整はふたつの方法で行うことができるが、それによって得られる製品は部分的に逆の応用特性をもつことになる。酸化物混合物と混合金属酸化物の違いを示したのが図 35 である。

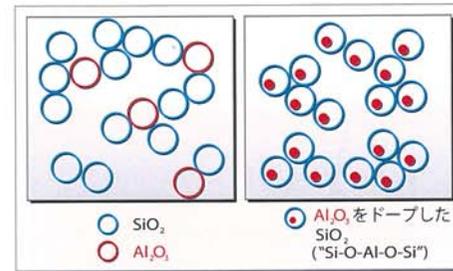


図 35: 酸化物混合物 (左、AEROSIL® COK 84) と混合金属酸化物 (右、AEROSIL® MOX 80 と AEROSIL® MOX 170) の図式的な比較

### 3.5.1 AEROSIL® COK 84

約 84% の AEROSIL® 200 と約 16% の AEROXIDE® Alu C を混合することによって AEROSIL® COK 84 ができる。この場合一次粒子は SiO<sub>2</sub> と純粋な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のいずれかで構成される。

AEROSIL® COK 84 は極性の液体の増粘およびチキソトロピー作用がある。ここで言う「極性」という語は、液体分子が水素架橋結合を形成する能力を持っている意味で使用する。

図 36 は、AEROSIL® 200 よりも AEROSIL® COK 84 の方が水に対する増粘作用に優れていることを明らかにしている。もちろんこのことは、液状樹脂にも言えるわけではない。何故なら AEROSIL® COK 84 の組成はポリマーなどを使用しない水に対して最適化してあるからである。他の系では、AEROSIL® 200 と AEROXIDE® Alu C の任意の混合比率で最大の増粘作用が得られることがある (図 37 参照)。

AEROSIL® COK 84 による極性液体の増粘およびチキソトロピー作用を説明するには、モデルに従って空隙網状組織の形成で論じることができる。シリカは酸性のシラノール基の解離により、AEROXIDE® Alu C と違ってマイナスに帯電するので、プラス帯電の酸化アルミニウム粒子との静電荷相互作用によって液体は増粘する。

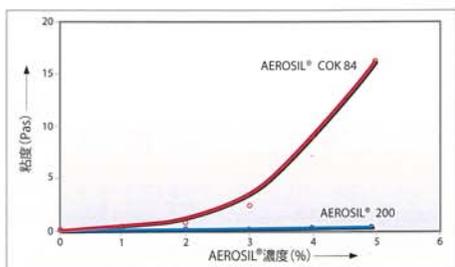


図 36: 水における AEROSIL® 200 と AEROSIL® COK 84 の増粘効果

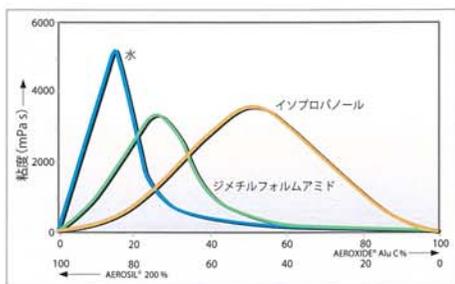


図 37: AEROSIL® 200 と AEROXIDE® Alu C の混合物を 3% 加えた場合の極性液体に対する増粘効果

AERODISP® フュームドシリカ分散液

	W 1714 (K 315)	W 1824 (K 328)	W 1226 (K 330)	W 1836 (K 342)	W 1813* (DCF 784)	G 1220** (G 320)	VP W 630	VP W 340	VP 5111
外観	乳白色の液体								
SiO <sub>2</sub> 含有量 (wt%)	14	24	26	34	13	20	—	40	41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有量 (wt%)	—	—	—	—	—	—	30	—	—
20°C の粘度 (mPa·s)	≤100	≤150	≤100	≤200	≤100	≤200	≤2000	≤2000	≤1000
pH 値	5.0-6.0	5.0-6.0	9.0-10.0	4.0-6.0	9.0-10.0	—	3.0-5.0	2.5-5.5	2.8-3.5
20°C の比重 (g/cm <sup>3</sup> )	1.08	1.15	1.15	1.24	1.03	1.24	1.27	1.28	1.28
コンテナ重量 (net)(kg)	(60 kg canister, 220 kg drum or 1000 kg IBC)								

表 15: AERODISP® フュームドシリカ分散液のテクニカルデータ

これらの数値は代表値である

\* ) 約 4 % の有機助剤を含む

\*\* ) 分散媒体はエチレングリコール

有機物で変性されたいくつかのシリケートと比べて、水系に使用した場合に AEROSIL® COK 84 は次のような利点を示す。

- ミルペーストの調整が全く不要。
- 後添加で粘度調整が可能。
- 系の粘度が電解質にあまり影響されない。
- 温度変化に対して粘度は比較的安定。
- 「反応性のある」有機物成分がない。
- 白色の粉体である。

### 3.5.3 AEROSIL® 水分散液

AEROSIL® COK 84 と違い、混合金属酸化物は水系では増粘効果は小さい。

AERODISP® フュームドシリカ分散液は、34wt% (AERODISP® W1836 の場合) までの高濃度分散液を作製することができ、その粘度は 50mPa·s 以下である。

AERODISP® フュームドシリカ分散液の技術データは (試作品は“VP”を符している) 表 15 に示している。

AERODISP® フュームドシリカ分散液の生産には、強力な分散機を使用している。その結果、AERODISP® の集塊粒子は凝集粒子まで分散されている (図 26 参照)。

### 3.5.2 AEROSIL® MOX 80 と AEROSIL® MOX 170

2項に述べた通り、酸水素ガス炎中で SiCl<sub>4</sub> と AlCl<sub>3</sub> の混合物 (約 99 : 1) を加水分解すると、AEROSIL® MOX 80 および AEROSIL® MOX 170 という単に比表面積だけが異なる混合酸化物が得られる。この方法では酸化アルミニウムはドーピング酸化物として主酸化物 (SiO<sub>2</sub>) の一次粒子に直接取り込まれる。

### 3.6 表面化学

微粒子であることと並んで、比表面積が大きいことが AEROSIL® の最も重要な特性である。後者は既述の通り、一次粒子の平均径に依存する。AEROSIL® の質量に対して表面積が大きいことは、表面化学的に重要であると同時に、実際の応用における技術的特性にも影響している。「表面化学」という用語は AEROSIL® のような高分散性物質の研究の中で登場したものである。

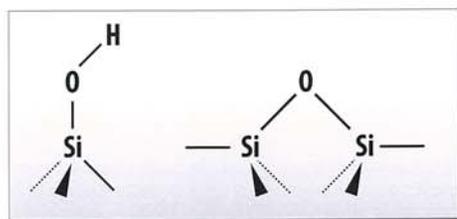


図 38: AEROSIL® 表面のシラノール基 (左) とシロキサン基 (右)

#### 3.6.1 表面化学を特徴づけるふたつの官能基

AEROSIL® では図 38 に示すように主としてふたつの官能基、すなわちシラノール基とシロキサン基に分けることができる。親水性はシラノール基によるものである。つまりこの基は「親水和性」であり、AEROSIL® が水に濡れるのもそのためである。さらに疎水性グレードの AEROSIL® を作ることは、シラノール基の反応性によるものである。

これに対してシロキサン基は化学的には著しく不活性であり、疎水性もこのシロキサン基によるものである。

これらふたつの官能基をベースとして、複雑な反応化学が組み立てられる。このことは部分的には、さらに下記の基を区別しなければならぬということの理由にもなっている。

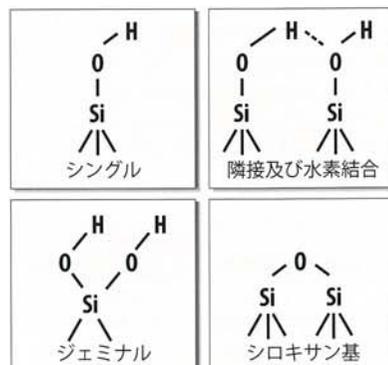


図 39: SiO<sub>2</sub> 表面基；濃度データは例えば表 18 ないし図 40 および図 45 に示してある。

- シングル (孤立) シラノール。
- 互いに水素結合したシラノール。
- ジェミナル (Si 原子に 2 つのシラノール基を持つ)。
- ヴィニナルシラノール。
- 歪みのある及び歪みの小さなシロキサン。

次に、図 39 にまとめた個々の基について詳しく見ることにするが、先ずシラノール基の定量について説明する。この基は既述の通りとくに重要である。

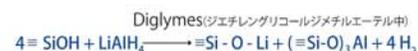
#### 3.6.2 シラノール基の定量

シラノール基には反応性があるため、様々な方法で定量することができる。文献には主として SiOH 濃度を測定する次のような方法が記されている。

- 乾燥した AEROSIL® の加熱処理 (49-51)。
- ≡ SiOH の塩素処理 (51-55)。
- フェニルリチウム (53)、ジアゾメタン (53、56) およびアルキルマグネシウム・ハロゲン化物 (57) による ≡ SiOH の変換。
- B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> による ≡ SiOH の変換 (58、59)。
- LiAlH<sub>4</sub> による ≡ SiOH の変換 (60、61)。
- 赤外線分光法 (51、54、61-64)。

##### 3.6.2.1 リチウムアルミニウムヒドライド法 (LiAlH<sub>4</sub> 法)

広範な比較検討の結果、乾燥した AEROSIL® (1 時間、100°C、< 10<sup>-2</sup> mbar) を LiAlH<sub>4</sub> と反応させて、AEROSIL® 表面の SiOH 濃度を測定する方法が最も正確かつ、容易な方法であることが確認された。



上記のその他の定量方法は信頼性が低いため重要ではない。

リチウムアルミニウムヒドライド法では圧力測定によって、分離した水素量を求め、そこからシラノール基密度が計算される。水素化物イオンは攻撃的な作用物質としては非常に小さいため反応性が高く、表面のすべての (架橋結合されたものを含む) シラノール基と反応する。これは、赤外線分光法の判定では孤立シラノール基をまったく含んでいない疎水性 AEROSIL® の残留シラノール基密度の測定とも一致する (これについては図 6 の AEROSIL® R 812 の赤外線吸収スペクトル参照)。

この方法によって正確で再現性も高い数値が得られる。結合水の赤外線吸収帯が 5200 cm<sup>-1</sup> であり、Si-OH スペクトル吸収帯が 2800 ~ 3800 cm<sup>-1</sup> であることから、上記の乾燥条件では遊離した水および物理的に結合した水が完全に除去されるが、シラノール基の解離はまだ認められないということに逆を推論することができる (表 16 に示す一覽も参照)。

図 40 に示すようにシラノール基密度は第一近似においては比表面積と無関係である。製造後の貯蔵期間が 1 週間以上経過した AEROSIL® (すなわち通常の製品) の場合の測定値はおよそ 2.5 ke SiOH/nm<sup>2</sup> である。これについては表 18 参照。

AEROSIL® OX 50 の場合だけ SiOH 密度がやや低い (約 2.2 SiOH/nm<sup>2</sup>) が、これは製造工程からくるものであり、他のグレードの AEROSIL® よりも粒子生成時の温度が高いためである。

-O-D	2760
-C-H	2900-3000
-SiOH (孤立)	3750
-SiOH (架橋結合)	3000-3800
-SiOH (架橋結合) プロトン受容体	3715
-SiOH (架橋結合) プロトン供与体	3510
-SiOH (複合振動)	4550
H <sub>2</sub> O	5200

表 16: 火炎加水分解法シリカの重要な赤外線吸収帯 [cm<sup>-1</sup>]。沈降法シリカは水分含有量がより多いため架橋結合の SiOH 領域の振動帯には特徴がない。

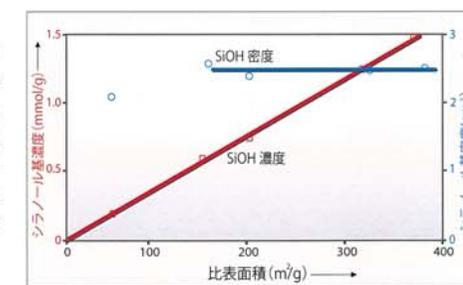


図 40: LiAlH<sub>4</sub> 法による親水性 AEROSIL® 表面の総シラノール基濃度

シラノール基の濃度は比表面積とともに直線的に上昇する。これは、比表面積が大きいグレードの AEROSIL® (分散性が良いという前提が伴う) の増粘作用がより強いことを理解するのに大いに役に立つ (これについては図 68 参照)。

### 3.6.2.2 赤外線分光法

LiAlH<sub>4</sub> 法と並んで、赤外線分光法は実験室でのシラノール基の定量分析のみならず定性分析において近年重要になってきている。しかし赤外線分光法は生産管理に適した方法ではない。

サンプルとしては、疎水性材料の場合には安定性を高めるために金網の中に圧縮した純粋な AEROSIL® (例えば直径 13mm、16mg/cm<sup>2</sup>) を使用した。表 16 にいくつかの重要な吸収帯をまとめた。

$$\ln J_0/J = \epsilon cd$$

で表される Lambert Beer の法則を使えば孤立シラノール基の定量が可能である。ここで J<sub>0</sub>/J の商はサンプルの透過率 (然るべき波長での) の逆数であり、積 cd はシラノール基の密度 (mol/cm<sup>2</sup>) と関係している。孤立シラノール基のモル吸光度 ε (3750cm<sup>-1</sup>) については J.Mathias と G.Wannemacher(61) が (4.4 ± 0.4) × 10<sup>5</sup>cm<sup>2</sup>/mol であることを確認している。

シラノール基は D<sub>2</sub>O との反応で H-D 置換をおこす。赤外線分光法を用いれば反応の推移を追跡できるし (図 41 参照)、H<sub>2</sub>O/HDO/D<sub>2</sub>O 混合物の分析によってシラノール基を定量することができる (61)。その結果はリチウムアルミニウムヒドライド法によるものと十分な相関性を示す。

さらに図 41 のシラノール基のうちの一部 (約 10 ~ 20%、内部のシラノール基) については重水素交換されないことを示している。

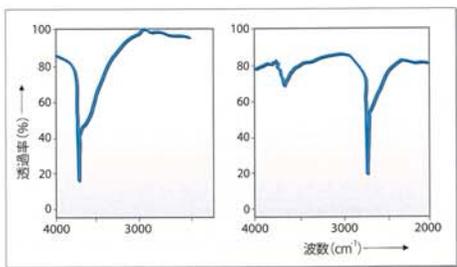


図 41: AEROSIL® 200 における H-D 置換の赤外線分光法による追跡 (左は置換前、右は置換後)

### 3.6.2.3 モルフォリン吸着

ある種の分析方法は「立体構造上接近できる」シラノール基しか把握できない。例えばモルフォリンのような供与体分子の吸着の場合である (3.6.3.3 項も参照)。AEROSIL® 200 のモルフォリンの吸着等温線の推移については M.Ettlinger、H.Ferch および J.Mathias の研究がある (65)。

図 42 によれば、モルフォリンの濃度が一定であれば吸着量 (mmol/g) は BET 比表面積の関数として表される。

これに対してモルフォリンの吸着密度は、シラノール基密度と同じように比表面積にはほんのわずかしこ左右されない (これについては図 40 および 42 参照)。いずれにせよモルフォリン吸着の場合には吸着密度はより低い。この矛盾は架橋結合のシラノール基と孤立シラノール基の吸着作用の違い、さらにはその立体構造の違いによるモルフォリンの接近の難易に帰すべきものである。

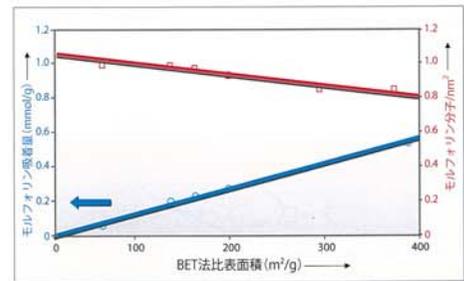


図 42: 親水性グレードの AEROSIL® におけるモルフォリン吸着量の BET 法比表面積依存性 (Cmorph. = 0.1mol/l、ブタノール/水 1 : 1)

AEROSIL® グレード	表面基	モルフォリン分子 /nm <sup>2</sup>	SiOH /nm <sup>2</sup> (LiAlH <sub>4</sub> )
R 972	ジメチルシリル	0.32	0.60
R 974	ジメチルシリル	0.35	0.39
R 812	トリメチルシリル	0.33	0.44
R 202	ジメチルシロキサン	0.15	0.29
R 805	オクチル	0.47	1.66

表 17: 疎水性グレードの AEROSIL® についてモルフォリン吸着法と LiAlH<sub>4</sub> 法によって測定したシラノール基密度の比較

疎水性グレードの AEROSIL® のモルフォリン吸着量を表 17 に示す。化学的に同等の基を持つグレードの AEROSIL® での吸着量は同程度である。ここでは AEROSIL® R 202 と AEROSIL® R 805 にはっきりとした違いが見られる。鎖状構造のために、すべてのシラノール基 (LiAlH<sub>4</sub>) に接近性があるということは決してない。両方の分析方法で最も大きな違いを見せているのは AEROSIL® R 805 である。(1.66 SiOH/nm<sup>2</sup> と 0.47 モルフォリン分子 /nm<sup>2</sup>)。

極性系 (例えばエチレングリコール、エポキシ系) では AEROSIL® R 202 と AEROSIL® R 805 の増粘作用は同程度に良く、他のグレードの AEROSIL® のそれを上回っている (これについては日本アエロジル社のカタログ No. 9 参照)。このことは明らかに増粘作用に対して鎖状構造が支配的な役割を果たしていることを示している。

### 3.6.3 粒子間の相互作用

AEROSIL® を含む分散液のレオロジー特性ないしは AEROSIL® 粉体の鎖状構造を説明する際には SiO<sub>2</sub> 粒子の間の相互作用又は分散相との相互作用が非常に重要である。

日本アエロジル社のカタログ No.12 では、考えられる次のような相互作用を詳しく論じている。

- ファンデルワールス引力 (永久双極子ないし誘導双極子)
- 静電的相互作用 (Coulomb の相互作用)
- 重力相互作用 (無視できる)
- 酸と塩基の間の相互作用および軌道間相互作用 (重要)。

### 3.6.3.1 水素架橋結合

水素結合の相互作用は、酸と塩基の間の相互作用に従属するものと考えられる。E.R.LippincottとR.Schröderの新しいモデル(66、67)によれば、水素架橋結合は水素原子の原子軌道の重なり合いによって説明されている。図43によれば水素原子は架橋結合の中で2つの安定した構造を持っている(68)。両方のポテンシャル井戸を通じた水素原子の非局在化は、高い周波数(アンモニアの転位振動に匹敵)のトンネル効果によって行われる。

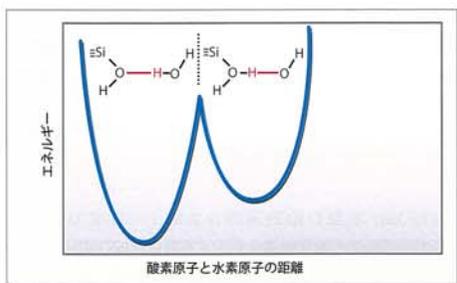


図43: シラノール基の酸素原子と水分子の水素原子との間の水素架橋結合の2つのエネルギー安定状態(酸素原子間距離は一定に保たれている)

水素架橋結合のエネルギー(4~40kJ/mol)はO-H-Oの角度に依存し、これら3つの原子が直線状に配列されたときに最大となる。

C-Hの共有結合(約360 kJ/mol)と比べて水素架橋結合の相互作用は弱い、ファンデルワールスの力よりは強い。水素結合は自然界において重要な役割を演じている。人の体温から得られる平均的な運動エネルギーは、約4kJ/molである(69)。従って、水素結合の解離と再結合が、体内での物質交換の重要なプロセスとなっている。さらに水素結合によって生体分子の複雑な構造を維持することができ、また同時にその急速な変化も可能となっている。

AEROSIL®表面でも似たような反応が絶えず進行している。AEROSIL®集塊粒子の一時的な構造は単純な水素結合とその解離によって説明できる。

AEROSIL®ではシラノール基密度が約2.5個/nm<sup>2</sup>と低いため、分子内の水素結合の可能性はまったく存在しない(沈降シリカと逆)。孤立したシラノール基の存在は赤外線分光法による研究(70)によっても裏付けられているので、分子間の水素結合だけを考慮すればよい。

図44は、AEROSIL®200の理想的な2個の一次粒子間の水素架橋結合の拡大図である。赤外線吸収スペクトルでは、架橋した系においてOH結合の酸素原子と水素原子の間の振動数が低くなるが、このことはOH結合のゆるみに相応している(表16および図6ないし図41参照)。

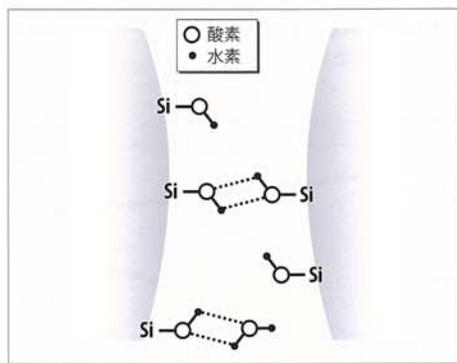


図44: AEROSIL®200の理想的な2個の一次粒子間の水素架橋結合の拡大図

あるシラノール基にとって水素結合を形成するために適当な相手を発見できる確率は、粒子が微細になるにつれて上昇する。従って孤立したシラノール基の密度(SiOH/nm<sup>2</sup>)は比表面積の増大とともに低くなる(図45)。これは、比表面積が大きくなるにつれてAEROSIL®の分散性が悪くなるという傾向の原因となっている(これについては図68も参照)。

### 3.6.3.2 水分の吸脱着

#### 3.6.3.2.1 室温における水分の吸脱着

水の分子は前項で述べたように、水素結合を通じてAEROSIL®表面のシラノール基に吸着する。それ故水の分子は親水性AEROSIL®に対して高い親力を持っており、よく吸着される(水の湿润熱は、より高い親力を持つ石英の場合液体の水に対して $-610 \times 10^7 \text{ J/m}^2$ であるのに対し、AEROSIL®200の場合は、 $-150 \times 10^7 \text{ J/m}^2$ である)。

大気からの水分吸着は空気中の湿度に依存し、可逆的である(図46)。

貯蔵条件の変更後、空気中の水分は最初は急激に吸着されているが、再び急速に放出される。AEROSIL®の袋では外側の層が奥のものを十分遠へいするので、実際の平衡に至るまでの経過はゆっくりである。そのあとの水分の吸脱着は主として拡散しながら行われる。

この挙動は簡単な加湿実験で実証できる。そのためにはAEROSIL®150を詰めた試験管を90%の空気湿度で放置する。孤立したシラノール基と架橋結合のシラノール基の水分吸着によって吸着量の絶対値が変化する。水分吸着が進むに

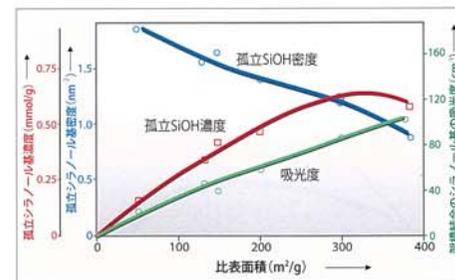


図45: AEROSIL®の比表面積の関数としてのシラノール基(赤外線分光、サンプルは1年貯蔵後のもの、測定方法は(61))

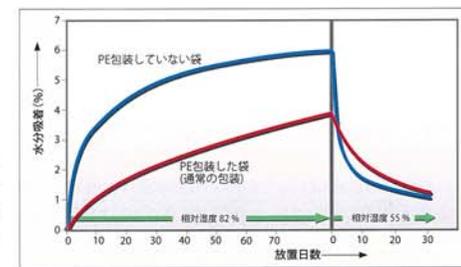


図46: AEROSIL®200(10kg袋、密閉、— 曲線はPE包装した袋=通常の包装、— 曲線はPE包装していない袋)の水分吸着(相対湿度82%で貯蔵)と放出(相対湿度55%で貯蔵)

つれて「架橋結合」と「孤立」の割合が変化する。図47から明らかのように、上のAEROSIL®層は最下層とははっきり違っている。この結果は、AEROSIL®層の内部への水分拡散がゆっくりとしか起こらないということによって説明できる。

親水性AEROSIL®(薄い層)の最大水分吸着量は比表面積増大に伴って増加し、従ってシラノール基の濃度と相関関係にある。AEROSIL®380は当然ながらBET法比表面積が最大で最も多量の水分を吸着する。

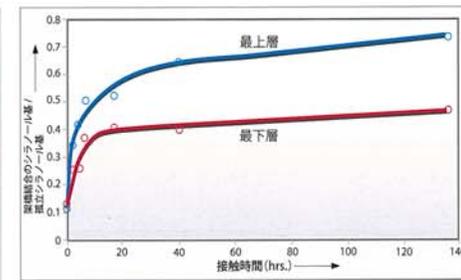


図47: 加湿時間の関数としての試験管内のAEROSIL®フュームドシリカの最下層と最上層のシラノール基比率の比較(相対湿度90%)

疎水性グレードの AEROSIL® の場合には、シラノール基の濃度が低く、それに伴い水分吸着量もはっきりと減少する (図 8 参照)。

AEROSIL® は潮解性ではない。確かに空気中の水分を吸着するが、これを「通常の」変わりやすい条件のもとでいつでもまた放出する。そこではそれぞれ (貯蔵時間が十分であれば) 平衡状態が生まれる。少なくとも生成後に吸着された水の 95% は単純に真空 (10<sup>-1</sup> mbar) にすることによって室温でさえ除去される。このことは赤外線吸収スペクトルを用いて簡単に証明できる。

吸湿性の粉体には、よく知られているように潮解ないし塊状化する傾向があるのに対し、AEROSIL® は上記の「通常の条件」の下では不変のままである。

### 3.6.3.2.2 表面の経時変化

シロキサン結合における結合角 Si-O-Si は広い範囲でばらつくことがある (120 ~ 180° (23)、3.1 項も参照のこと)。

このうち歪みのあるシロキサン結合は水に対して高い反応性を示す。



表 18 から明らかのようにこの加水分解によって貯蔵期間中にシラノール基の濃度が高くなる。このために必要な水分量は非常にわずかである (約 0.25%)。AEROSIL® は火炎加水分解の直後にこの量の水分を物理的に結合された水の形で含むことになる。図 48 の赤外線吸収スペクトルから判るように、貯蔵の間に物理的に結合された水は孤立したシラノール基にも吸着され、それが架橋結合されたものに移行する。

	3日後	1年貯蔵後	測定方法
孤立した SiOH/nm <sup>2</sup>	1.5	1.15	IR
総 SiOH/nm <sup>2</sup>	1.8	2.65	LiAlH <sub>4</sub>

表18: 製造直後と1年貯蔵後のAEROSIL® 200 (製品袋中)のシラノール基密度

### 3.6.3.2.3 高温における水分の吸脱着

AEROSIL® 200 を加熱すると約 600℃ までは孤立したシラノール基の濃度が高くなる (SiOH 基 1.8 個/nm<sup>2</sup>)。同時に架橋結合のシラノール基の強さはゼロまで下がる (約 700℃) (図 49 参照)。450℃ と 1100℃ の間での加熱の際に 3750cm<sup>-1</sup> の吸収の形がわずかに変化することを、E.KNÖZINGER、P.HOFFMANN および R.ECHTERHOFF(71) は、ジェミナルシラノール基 (= Si(OH)<sub>2</sub>) の濃度変化のためと考えている。

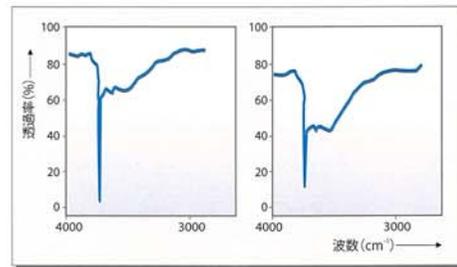


図 48: AEROSIL® 200 の赤外線吸収スペクトル: 新しいサンプル (左) と 1 年貯蔵サンプル (右)

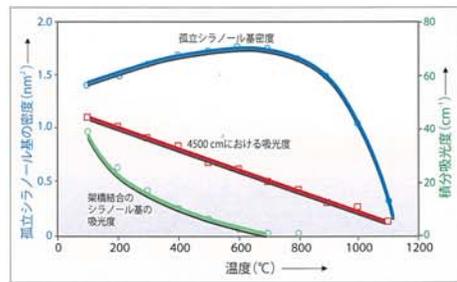


図 49: 熱処理による AEROSIL® からのシラノール基の解離 (赤外線チェック、1 時間加熱)

加熱した AEROSIL® の水分に対する親和力については 1988 年に赤外線分光法による研究が行われている (71)。500℃ ~ 900℃ で処理した AEROSIL® は 1100℃ で加熱処理した AEROSIL® よりもよく水を吸着する。明らかに歪みのあるシロキサン結合が高温では小さな組織変化によって、その後、もはや加水分解されない歪みの少ないものに移行することがあり得る。

1100℃ で加熱した AEROSIL® サンプルでは、3715cm<sup>-1</sup> (プロトン受容体) と 3510cm<sup>-1</sup> (プロトン供与体) で二つの赤外線吸収帯の同時成長が見られる。このピークは水の化学吸着によるものであり、水素結合による隣接の OH 基と関連づけるべきものである。より長い架橋連鎖の (OH)<sub>3</sub>、(OH)<sub>4</sub> の吸収は見られない。

加熱温度が低い (約 900℃) ときは既存のシラノール基への水分子の純然たる吸着がやはり目立ってくる。450℃ (またはさらに低い温度) で処理した AEROSIL® では、水との反応の際に 3675cm<sup>-1</sup> にもひとつの吸収帯が見られる。加熱したサンプルではこのような振動は見られないが、これは高温での不可逆のプロセスによるものと推測できる。

高温で処理した AEROSIL® の増粘効果が低いこともやはりシラノール基の不可逆的な減少のためと考えられる。(図 50 参照)

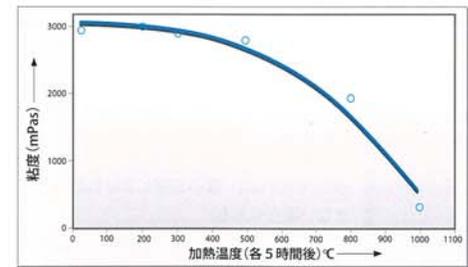


図 50: 加熱した AEROSIL® 200 の不飽和ポリエステル樹脂 (加熱時間 5 時間) の増粘効果

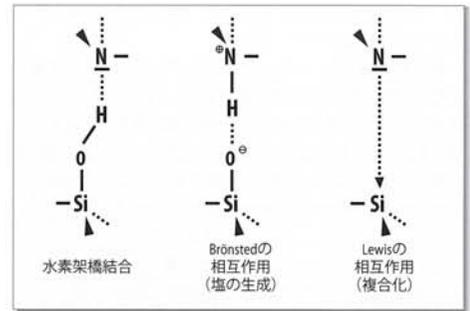


図 51: アミンと AEROSIL® 表面の相互作用で考えられる形態

### 3.6.3.3 その他の吸着効果

アミンがシリカと強い相互作用を起こすことは知られている (72)。「接近しやすい」シラノール基密度を測定するためのモルフォリンの吸着はすでに 3.6.2.3 項で論じた。

アミンと AEROSIL® 表面の間で考えられる相互作用を示したのが図 51 である。Lewis の相互作用は、表面に配位上の欠陥部位が存在するときのみ起こり得る (73)。

吸着によって、心臓薬の glycosides のような医薬品原体を AEROSIL® 200 に結合することができるが、その結合によって原体の活性度は影響されない (74)。H.Rupprecht ほかにによる数多くの研究によると、AEROSIL® 表面への活性物質の吸着に関しては、はっきりとした説明が可能である。(75 ~ 84)。

陽イオンの tensides はイオン交換により優先して結合され

る。すなわち吸着は pH に依存する（詳細、実例およびモデルは (65) に記載されている）。

親水性 AEROSIL® へのポリエチレングリコール（分子量 > 5,000,000）の不可逆的な吸着は主として孤立したシラノール基とポリエチレングリコールのエーテル酸素原子間の水素架橋結合を通じて行われる（85）。AEROSIL® R 972 における吸着は親水性シリカにおけるそれと同等である。こうした電荷のないポリマーとの疎水性相互作用も無視できない。

図 52 には AEROSIL® 200 のポリ電解質への吸着を示す。これはほぼ定量的な SiO<sub>2</sub> の凝集という結果になっている。0.01% の AEROSIL® 200 分散液は純粋な SiO<sub>2</sub> 溶液である。強酸性の環境のもとではじめて過飽和となり、沈降が起こる。

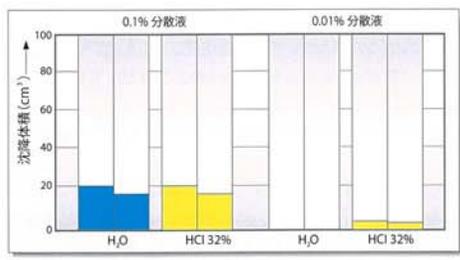


図 52: 0.1%と0.01%のAEROSIL® 200分散液による沈降実験（凝集剤 Nalco® 8100-A、それぞれ放置1時間（左）および24時間後（右））

### 3.6.3.4 酸としてのAEROSIL®

AEROSIL® は非常に弱い酸である。すなわち図 53 の平衡状態ははっきり右にずれている。純粋な SiO<sub>2</sub> の酸度に関する文献データは多くある（86、87）。電離定数 pK<sub>s</sub> = 9.46（87）として計算し、1リットルの SiO<sub>2</sub> 分散液には Si(OH)<sub>4</sub> として 150mg 溶けていると仮定すれば、pH 値は 6.1 となる。

そのほかに AEROSIL® では、製造上（2項参照）わずかな量の塩酸が残存し pH 値測定に影響することも考慮しなければならない。

図 54 からはさらに、AEROSIL® 分散液の場合、集塊粒子の存在のために pH 値の測定が避けられるということも判る。AEROSIL® 溶液については、相応の純粋な塩酸溶液と同等視できると思われる以上の pH 値（または少なくともそれと同じ

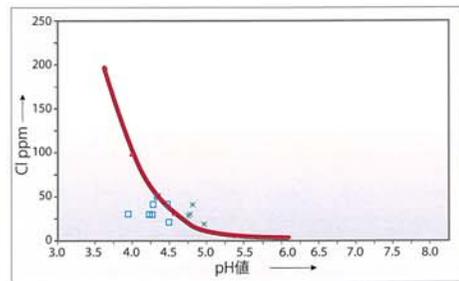


図 54: 総塩素含有量（アルカリ液に溶解した後で定量）の関数としてのAEROSIL®の4% AERODISP®水分散液のpH値；□：4%水分散液（規定(41)）；★：遠心分離後の同じ分散液；赤線は純粋なHCl溶液での測定；曲線：理論上の曲線（pH = log [Cl]）

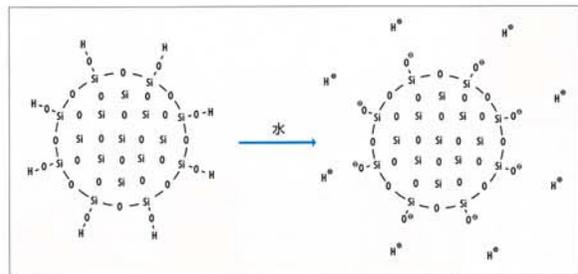


図53: 酸としてのAEROSIL®（図式的に表したもの）

値）であれば、遠心分離しなければ測定できない場合もある。

この現象は懸濁効果と呼ばれ、弱酸性の領域（pH = 4.5 ~ 7）では、分散液と溶液の間で相当な違い（約 2pH 単位）を引き起こす。（88）によればこの大きな相違は、SiO<sub>2</sub> 粒子がマイナスに帯電しており、それに伴って分散液中のプラスの反対イオンの輸率が高まるためである。

シラノール基はプロトンを切り離すことができるので、マイナスに帯電した界面が生じる。分散液の全体系は電氣的に中性であるため、表面電荷中心は反対イオンによって補償される。第一の帯電層が固着されている間、分散性の反対層の領域にある粒子の周りの電位は徐々に低くなる。この電圧降下はゼータ電位と呼ばれる（図 55 参照）。

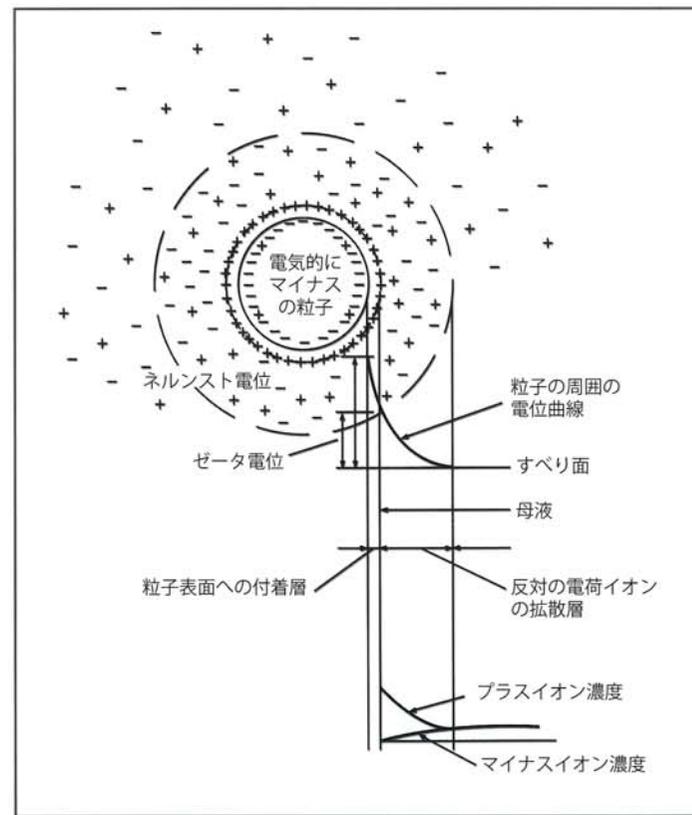


図 55: 電氣的にマイナスの粒子における電気二重層、ゼータ電位の定義 (89)

図 56 は、デグサ社の特殊金属酸化物との対比で、pH 値と関係して AEROSIL® OX 50 のゼータ電位の推移を特徴的に示したものである。親水性グレードの AEROSIL® はすべて同様の挙動を示している。強塩基性の領域ではプロトンの解離は完全である（ゼータ電位はもはや変わらない）が、強酸性の媒体における解離は抑えられる。疎水性グレードの AEROSIL® の場合にも曲線の推移は同様であるが、ゼータ電位の絶対値は SiOH 基の濃度が低いために小さい（約 10mV）。このグラフではとりわけ AEROXIDE® Alu C と酸化ジルコニウム試作品のプラス帯電がよく判る。

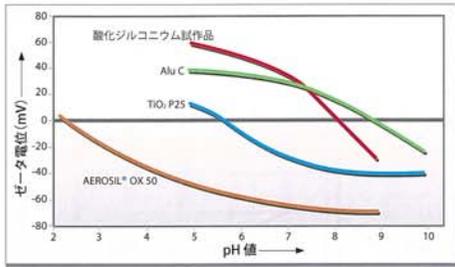


図 56: pH 値と火炎加水分解法による金属酸化物のゼータ電位の関係 (0.02m KNO<sub>3</sub>)

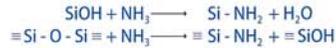
### 3.6.4 「表面処理」＝化学的固定

#### 3.6.4.1 表面処理——いくつかの文献例

文献には AEROSIL® との数多くの化学反応が記述されている。以下に例としてそのいくつかを挙げる。

##### 3.6.4.1.1 アミノ化

アンモニアは AEROSIL® と反応させることができる。500℃以下の温度範囲では、OH 基が置換され、又は反応性シロキサンが解離によって開く結果として、単一 (Si-NH<sub>2</sub>) 基およびジエミナルの Si(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 基の形成が見られる (90)。



これらの反応および類似の反応は技術的にはまったく重要ではない。

#### 3.6.4.1.2 アルコキシシラン類との反応

メトキシシラン類と火炎加水分解法シリカの化学反応ではアミンが触媒作用を示す。置換できる水素原子を持つ塩基性アミンは活性度が最も高い (91)。ここでは、図 57 に示すような、考えられるふたつの遷移状態を検討する必要がある。少量の H<sub>2</sub>O もやはりメタノール分解を促進させることがある (92)。

AEROSIL® とジメチルジエトキシシランの室温反応の一次生成物は、水素結合の付加体であり、その場合シランの酸素原子は供与体として機能する (92)。次いで原理的に考えられる最終生成物、すなわち Si-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH) および (Si-O)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (400℃時) のうち前者が優先的に生成される。

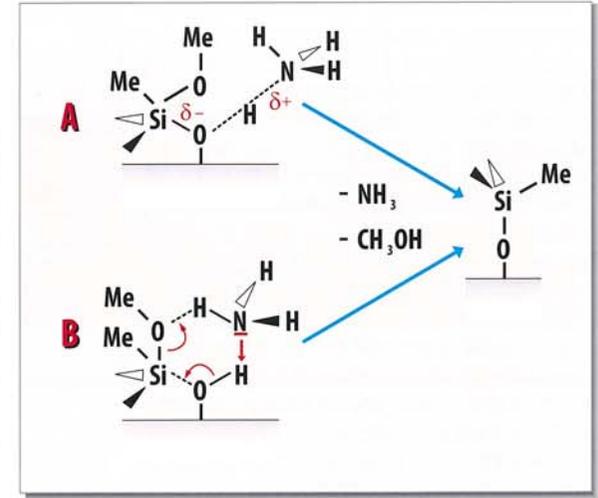


図 57: トリメチルシランと SiOH 表面のアミン触媒反応の際に考えられる遷移状態 A: 5 配位の遷移段階 B: 6 員環の遷移状態

#### 3.6.4.2 疎水性 AEROSIL®

きわめて単純な表現をすれば、「疎水性 AEROSIL®」とは、水で濡れない物質のひとつである。すなわちそれは水面で浮遊する。

##### 3.6.4.2.1 「親水性」から「疎水性」への移行

工業的にはじめて製造された疎水性シリカは 1962 年に上市され、この新しい物質が動物実験では珪肺症を引き起こさないということを Klosterkötter が 1965 年に報告したとき以来 (93)、AEROSIL® R 972 と呼ばれている。

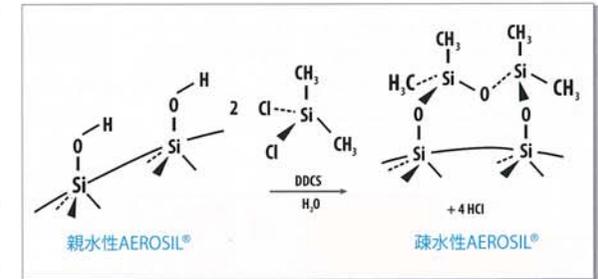


図 58: ジメチルジクロロシランとシリカ表面の反応の図式: 「親水性」から「疎水性」への移行

製造直後の親水性 AEROSIL® 130 を図 58 のようにジメチルジクロロシランとともに流動床の反応塔で反応させる。シランは主に Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 単位 (94) を形成しながらシラノール基と反応し、それによってこの物質は疎水性を示すことになる。この処理でシラノール基の数は初期の約 30% に減少する。図 58 に示すように他のシランとも同様な反応が行われることがある。それは例えば、反応物質としてジメチルジクロロシランの代わりにヘキサメチルジシラザンを用いる場合である。こうして得られる製品は、AEROSIL® R 812 及び RX 200 である。市販されているすべての疎水性 AEROSIL® 製品とその表面基の一覧表を図 7 に示した。

透過型電子顕微鏡写真でも又走査型電子顕微鏡写真でも図 22 に示した通り親水性 AEROSIL® と疎水性 AEROSIL® の間に大きな違いは見られない。これに対し水分吸着等温線には、はっきりした違いがある。図 8 に示したように、AEROSIL® R 202 の水分吸着量はその変性前のシリカ AEROSIL® 150 と比べて明らかに少ない。そのほかの区別の仕方と特徴は日本アエロジル社のカタログ No.13 で詳述している。

シラノール基密度が低くなる結果、疎水性グレードの AEROSIL® は親水性 AEROSIL® と比べて異なった分散挙動および増粘効果を示す。

表 19 の測定値は、疎水性 AEROSIL® が親水性のものよりも分散しやすいが、増粘効果はそれほど目立たないということを実例で示している。この特性によって、例えば光ファイバー用のケーブルゲルのように多くの場合、補強特性のために必要な高い充填率を達成することが可能になる。この事実は図 59 にシリコンゴムの例で補足的に示してある。

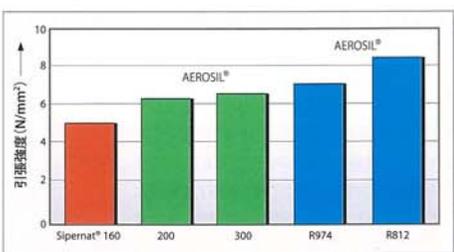


図 59: 充填剤として様々なシリカ (Sipernat® 160 =沈降法シリカのひとつ) を含むシリコン加硫化物の機械的性質; 調整: Silopren VS (GE Bayer Silicones 社) 100 部に対してシリカ 40 部、過酸化化合物 0.5% bis-(2,4 - dichloro benzoyl) peroxide

	3分間分散 周速 6.3m/sの時	10分間分散 周速 15.3m/sの時
AEROSIL® 130	9,000	19,000
AEROSIL® R 972	1,000	1,100
AEROSIL® 200	2,200	28,000
AEROSIL® R 974	2,600	3,300

表 19: 様々な分散度における親水性 AEROSIL® と疎水性 AEROSIL® の増粘効果の比較 (鉱物油 PKW F4/7; アエロジル濃度 3%; 粘度単位 mPa·s)

### 3.6.4.2.2 化学的固定

シランとシリカ表面の反応はしばしば一義的ではなく、異なった表面官能基をもたらし得ることがある。原理的に考えられる表面組織はすでに図 7 で紹介した。これを化学的に詳しく研究することができるようになったのはとりわけ <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR 分光法による。

表 11 には、M、D ないし T 基との同定を可能にするいくつかの <sup>29</sup>Si-NMR のケミカルシフトを挙げた。図 60 の

AEROSIL® R 974 の <sup>29</sup>Si-NMR スペクトルをこの知識を用いて評価すれば、D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub> および D<sub>3</sub> (表 10 参照) と比べて D<sub>4</sub> 基がより多く形成されることがわかる。

従って図 58 に示した表面官能基は、特定の反応条件のもとで最も優先される AEROSIL® R 972 ないし AEROSIL® R 974 の表面構造ということになる。

例えば AEROSIL® R 805 の場合は疎水化の際にアルコキシシランを使用すれば、SiO<sub>2</sub> 基質へのシランの固定およびアルコキシシランの加水分解をやはり固体 NMR 分光法 (<sup>13</sup>C、<sup>29</sup>Si) によって追跡することができる。これは、解離したアルコールが広幅化したスペクトルとして現われるためである。

AEROSIL® R 202 の場合、<sup>29</sup>Si-NMR スペクトルはポリジメチルシロキサン単位の化学的固定を示す。スペクトルの分裂はサイクル的で鎖状の組織の存在を示しており、緩和時間をもとに連鎖の動きについての説明も可能である。

最後に、疎水性 AEROSIL® ではこれまで遊離したシラン分は検出されていないということを記憶に留めておくべきであろう (赤外線、NMR、及び 100°C でのヘッド・スペース分析)。

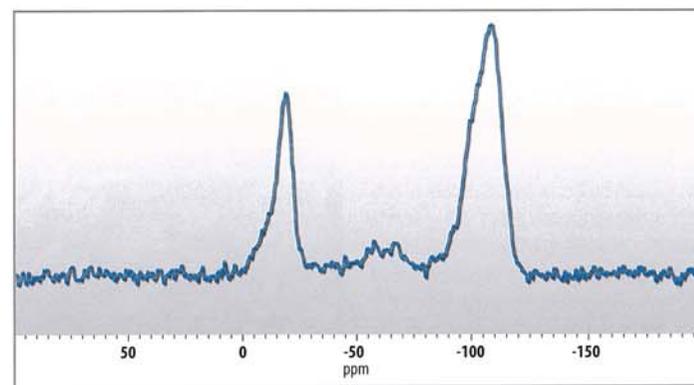


図 60: AEROSIL® R 974 の <sup>29</sup>Si-CP-MAS- 固体-NMR スペクトル

### 3.6.4.2.3 ドライウォーター及び疎水性 AEROSIL® の水分分散液

通常、疎水性 AEROSIL® は水に浮いて濡れることがなく、つまり撥水性を持っている。ところが疎水性 AEROSIL® の存在のもとで水を微細な水滴に分割すると、疎水性 AEROSIL® が水滴を包み込んで、水同士が一緒になるのを妨げる。このようにしていわゆる「dry-water」という粉末状の物質ができる。これを光学顕微鏡写真で示したのが図 61 である。

水滴をさらに小さくすると、それは疎水性のメチル基を通過して、シリカベース、すなわち親水性の固定部に達することができるようになる（残留シラノール基）。そして部分的な濡れが起こり、同時に空気を取り込まれる。このような疎水性 AEROSIL® の水分分散液は、AEROSIL® R 972、AEROSIL® R 974 および、AEROSIL® R 805 の場合、SiO<sub>2</sub> 含有量 20%以下で作ることができる。図 62 には例として 2%の AEROSIL® R 812 分散液その他を示す。

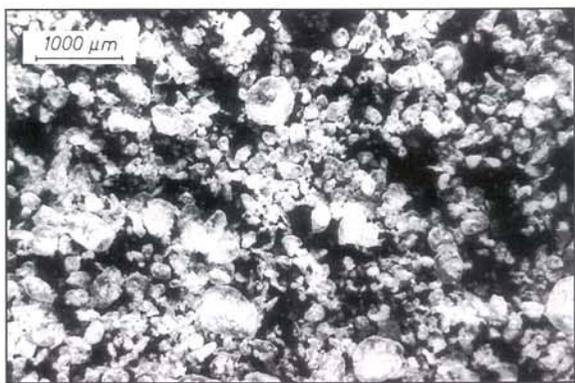


図 61: 3% AEROSIL® R 812 を使用した「ドライウォーター」の光学顕微鏡写真



図 62: AEROSIL® 分散液: 水の中の 2% AEROSIL® 200 (左)、水に浮かぶ 2% AEROSIL® R 812 分散液 (中)、2% AEROSIL® R 812 の水分分散液 (右) (水量は常に同じ)

## 4. 統計的品質管理

AEROSIL® の仕様限界値が守られているかどうかは厳重な品質管理によってチェックされている。工場検査でも、中央研究所での本来の品質管理でも、数多くの個々の測定値が把握されている。

あふれるほどの量のデータを概観できるようにするには統計的評価法が不可欠である。

図 63 は模範例としてそのような評価法のひとつを示したものである。これは個々の測定値の経時変化についての情報を与えるとともに、測定値の分布を明らかにしてくれる。その場合に重要な値は、仕様限界値という面から見た分布の幅を表す能力指数 Cpk である。そのプロセスが「管理状態にある」ならば、Cpk は  $\geq 1$  である。

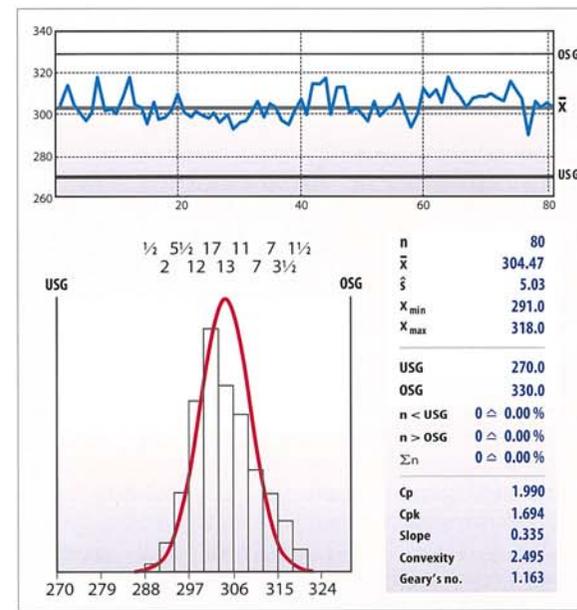


図 63: AEROSIL® 300 の例に見る統計的品質管理、BET 法比表面積 ※デグサ社のデータの一例です。

n = 測定検体の数  
 $\bar{x}$  = 平均値  
 $\hat{\sigma}$  = 標準偏差  
 USG = 仕様下限値  
 OSG = 仕様上限値  
 Cpk = 工程能力指数

## 5. AEROSIL®の各種グレード

個々のグレードのAEROSIL®の特性と主な応用分野を表20にまとめた。

AEROSIL®の使用にあたって目的のグレードがはっきりしない場合には見当をつけるための実験に親水性のAEROSIL® 200および疎水性のAEROSIL® R 972を使用することを薦める。これらはAEROSIL®の標準グレードである。これまでの項ですでに何度も述べたように、AEROSIL®の使用に際しては分散が決定的な役割を演じる。分散性は次の順で低くなる。AEROSIL® OX 50 ≥ AEROSIL® 90G ≥ AEROSIL® 130 ≥ AEROSIL® 150 ≥ AEROSIL® 200 ≥ AEROSIL® 300 ≥ AEROSIL® 380。疎水性AEROSIL®の方が一般に分散しやすい。

例えば粒子の径が小さい、透明度が高い、補強効果ないしチキントロピー作用が強いといった、比表面積の大きいグレードのAEROSIL®の利点は、必要な分散機（ディゾルバー、ローター・ステーター・システム、パールミル、三本ロールミルなど）を使用してはじめて利用できる。水分に敏感な系では、疎水性AEROSIL®によってさらに撥水作用という利点が得られる。

本分散の前にAEROSIL®を分散媒体で漏らさなければならぬ。つまりそれを混練しなければならぬ。混練時間は圧密された製品（VJタイプ）を使用すれば短縮できる。ほとんどすべてのグレードのAEROSIL®（AEROSIL®の物理化学的データについてはP.62参照）は、例えば約100g/lのように圧密された製品として入手できる。もちろん、圧密プロセスによって分散性がやや低下することは考慮しなければならない。

## 6. 応用技術的な効果

### 6.1 補強

AEROSIL®はすべてのエラストマーで、引張強度、破断時伸びあるいは引裂強度のような機械的性質を著しく向上させる。代表的な応用分野としては、HTVシリコンラバー、RTVシリコンラバー、弗素化エラストマー、さらには火炎加水分解法シリカは高価であるにも拘らずNR（天然ゴム）またはSBR（スチレンブタジエンゴム）にも応用されている（日本アエロジル社カタログNo.1、デグサ社カタログNo.12詳細）。補強の基本は、シラノール基との相互作用ないしは珪素メチル結合の急激な分裂およびポリマー断片への取り込みにあると言える（95）。

レオロジー特性を調整するにはごく低い濃度のフュームドシリカAEROSIL®で充分であり、コーティング系に使用して塗膜の著しい機械的補強を達成することができる。フュームドシリカAEROSIL®はコーティングのガス転移温度の上昇をもたらす。この補強効果はせん断係数およびE係数の上昇からも明らかである。この効果は、フュームドシリカAEROSIL®表面におけるバインダ分子の強い吸着結合の結果として、ポリマー鎖セグメントの運動性がかなり制限されることによって生ずると考えられる。（103）

### 標準グレード

#### AEROSIL® 50

比表面積が最も小さく増粘性が低いので液体中への高濃度分散が可能である。

#### AEROSIL® 90G

比表面積の小さいシリカで、樹脂への高充填および押し出し性の向上に適する。

#### AEROSIL® 130

シリコンゴムの補強とチキントロピー効果のための比表面積の小さいシリカ。充填率及び押し出し成形性を高めるのにとくに適する。常温硬化性のシーリングコンパウンドの増粘、チキントロピー効果および補強のためのシリカ。

#### AEROSIL® 200

最もよく使われる増粘、チキントロピー効果および補強用のAEROSIL®。粉体物質の流動性の調整にも広く使われている。

#### AEROSIL® 300

比表面積が大きいため増粘・チキントロピー効果が際立っている。高温加硫シリコンゴムが重要な用途のひとつ。

#### AEROSIL® 380

最大の比表面積を持つAEROSIL®。例えば透明なポリエステル樹脂ラッカーに使用。

### 特殊グレード

#### AEROSIL® OX 50

比表面積が小さく、凝集が弱いグレード。

#### AEROSIL® TT 600

とくに特殊な系のつや消しに適する、特徴のはっきりした集塊粒子。

#### AEROSIL® MOX 80

二酸化珪素と約1%の酸化アルミニウムの混合酸化物。水系では増粘効果は低い。とくに分散液を作るのに使われる。

#### AEROSIL® MOX 170

やはり約1%の酸化アルミニウムを含む混合酸化物。但し粒子はMOX80より小さい。

#### AEROSIL® COK 84

極性のあるその他の液体での増粘効果のために5:1の比率でAEROSIL®200と高分散性の酸化アルミニウムを混合したもの。

### 疎水性グレード

#### AEROSIL® R 202, RY 200

エポキシ樹脂や特殊なポリエステル系、ウレタン系樹脂の増粘およびチキントロピー効果。

#### AEROSIL® R 805

エポキシ樹脂の増粘およびチキントロピー効果。とくに接着剤や多層コーティング系に使用。

#### AEROSIL® R 812, AEROSIL® R 812S, RX 300

最も粒子径の小さな疎水性AEROSIL®。粉体の流動助剤。ビニルエステル樹脂の増粘およびチキントロピー効果。「High strength」系やLSR系のための補強シリカ。

#### AEROSIL® R 972

比表面積の小さい疎水性AEROSIL®。粉体の流動性の向上と維持に適する。耐水性付与と系の増粘。防食塗料に使用。オフセットインキの疎水性とレオロジーの改善。常温硬化型シリコンゴムのための補強シリカ。

#### AEROSIL® R 974

AEROSIL® R 972と同じ用途。比表面積が大きいため、より高い増粘・チキントロピー効果と透明性が得られる。

表20: 各種AEROSIL®グレードの特性と主な用途

AEROSIL®の火炎加水分解法製品の最も重要で量的にも最も大きな応用分野はゴムの補強である。補強効果を説明する理論は、1929年来知られているいわゆる「バウンド・ラバー」効果をベースにしている(96)。バウンド・ラバーとは、あらかじめ溶解性のポリマーを高分散性物質と混合して素練りしたときに、有機溶剤中で溶けなくなるポリマー部分と理解されている。図64は、AEROSIL® 200を使用した天然ゴムに含まれていた「バウンド・ラバー組織」の透過型電子顕微鏡写真である。バウンド・ラバーの割合は一次粒子径が小さくなるにつれて増大する。このことは、粒子のより細かい物質の方が補強効果に優れていることが昔から知られていることを考えれば、実際とも一致している(97)。

様々なシリカを含むシリコン加硫化物のいくつかの機械的性質を図59に示す。

シリコンコンパウンドにおける補強充填材としてのAEROSIL®の機能が最も重要ではあるが、AEROSIL®は又例えばポリイソプレンにおけるAEROSIL® 200のように、他の系においても機械的性質を著しく向上させる。気体透過性の低いこのプラスチックは、例えば窓ガラスのスペーサ用材料として有用である。

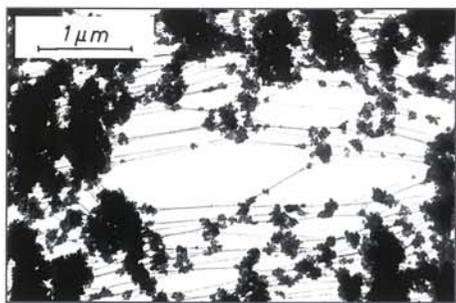


図64: 天然ゴムにおけるAEROSIL® 200のバウンド・ラバーの透過型電子顕微鏡写真: 混合比はゴム100部に対して30部: 膨潤剤ないし溶剤: ベンゼン(30)

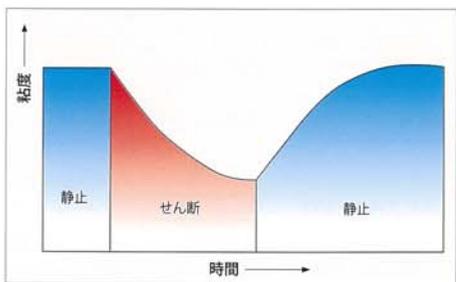


図65: チキソトロピー=せん断時の粘度の低下と静止時の粘度の再上昇 (図式的に表したもの)

## 6.2 増粘効果

AEROSIL®をある液体中で分散すると、固体表面のシラノール基は直接または間接に液体分子を通じて相互作用を始める。この親和性は水素架橋結合(3.6.3.1項参照)によるものであり、増粘作用として肉眼でも「見える」ほど、一時的に三次元の網目構造をもたらす。攪はんや振動によって、機械的な負荷が掛かるとこの網目は再び壊され、そのため系の粘度が低くなる。静止状態で再びAEROSIL®粒子が結合して粘度も初期の値に達するこのプロセスがチキソトロピーと呼ばれるものであり、図式的に示すと図65のようになる。

三次元の網目構造の形成・崩壊はおおよそ図66のようにイメージすることができる。

図67から明らかのように、AEROSIL®の増粘・チキソトロピー効果は系の極性に依存する。その場合最良の結果が得られるのはむしろ極性のない系においてである。ここにおける極性とは、液体分子が水素架橋結合を形成できる可能性として理解すべきである(これについては(98)も参照のこと)。水やジメチルホルムアミドのような極性の強い物質のレオロジーを調整するにはAEROSIL® COK84がよいことが実証されている。

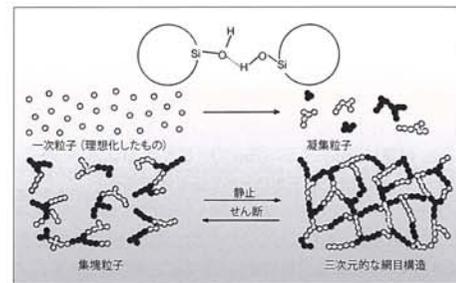


図66: 液体中におけるAEROSIL®粒子間の相互作用の図式

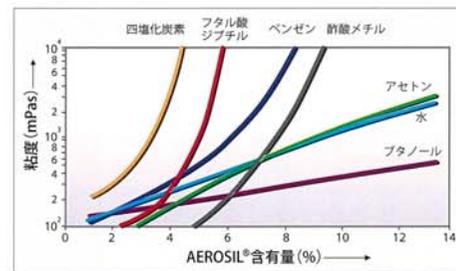


図67: AEROSIL® 200による様々な液体の増粘

濃度が一定である場合、AEROSIL®の増粘・チキントロピー効果は分散の強さに大きく左右される。羽根型またはスクリー型の攪はん機を使用すると恐らく十分な増粘効果が得られず、例えば長期的なレオロジー挙動の安定性のような要求に対しては不満足な場合が多い。高速攪はん機を使用すれば良い結果が得られるが、最良の分散を得るにはローター・ステーター装置または三本ロールミルを使用する。

原則的に、BET比表面積が大きくなるに伴い増粘効果も高くなると言える。もちろん粒子が小さくなれば十分な増粘効果達成するためには分散度を高くすることが必要である。この問題をあらためて示したのが図68である。レオロジーに関するそのほかの詳細は日本アエロジル社のカタログNo.12に示してある。

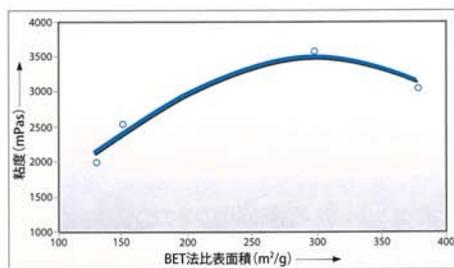


図68: 粘度とBET法比表面積の関係 (5%バッチ、6.3m/sの高速でディゾルバーによって2% AEROSIL®をLUDOPAL P6(BASF社製)へ5分間分散させたもの)



図69: 室温で4週間貯蔵後のエポキシエステル系の亜鉛末塗料の沈降の程度の比較: 左は対照用の塗料; 右は2%のAEROSIL® R972を使用した塗料; 組成: キレンに入った JÄGALYD® ED4.5% 19.6、微粒子の亜鉛末 72.5、ブタノール 1.0、SHELLSOL® A9.4、Co-octoate 6% Co 0.2

### 6.3 沈降防止効果

例えば顔料を添加した塗料のように固体を含む液体では、AEROSIL®は顔料の沈降を防止し、あるいはそれを遅らせる。一般に、望ましい沈降防止効果(これにはある程度の粘度上昇を伴うのが普通である)を得るには少量の添加で十分である。沈降の防止がチキントロピー効果のあるAEROSIL®の網目構造によるものである。図69から判るように純然たる粘度上昇だけでは良い結果は得られないからである。又すべての疎水性グレードのAEROSIL®は、それほど強い凝集状態をとらず、AEROSIL® 200を使用した場合と比べてより分散させやすいという利点がある。

水中の固体粒子を懸濁状態に保つにはAEROSIL® COK84が最適である。例えば3%のAEROSIL® COK84を使うことによって、研磨剤として使用されるダイヤモンドの懸濁液を安定させることができる。AEROSIL®が固体粒子を包み込み、それにより沈降物の固形化を防止して再び分散しやすくするので、沈降を意図的にやむを得ないものとして許容する場合もある。この効果は例えば亜鉛末塗料(99)、農薬の「flowables」または化粧品ローションに利用されている。

### 6.4 流動性改善剤としての応用

粉体物質の包装、貯蔵、取扱いが困難になるのは、固体粒子の凝集化や固結のためである。しかし産業界では、空気中の湿度が高くても、又圧力が加わっても、粉体の流れが良く、貯蔵後も安定していることが要求される。粉体粒子間の付着のメカニズムとしては次のものを挙げることができる。

- ファンデルワールスの引力
- 静電気の力
- 液体の架橋結合
- 固体の架橋結合
- 粒子の形態

#### 流動助剤としてのAEROSIL®

粒子が細かい	→ 包み込み(ボールベアリング効果)
大きな集塊粒子がない	→ スペーサー
比表面積が大きい	→ 水分の吸着
疎水性	→ 防湿
化学的に不活性	→ 反応しない

表21: 粉体の流動助剤としてAEROSIL®を使用する場合の作用のメカニズム

流動助剤としてのAEROSIL®の作用のメカニズムは表21にまとめてある。混合技術、測定方法および具体的な応用例といった、「流動性改善」の問題についての詳細は日本アエロジル社カタログNo.2で論じている。

ここでは最後に図70で、極めて簡単ではあるが説得力のある、砂時計に似たような形容器を使った測定方法があることを紹介する。この場合、流れの良い粉体は口径の小さいガラス容器からでも流れ出る。



図70: 圧力を加えずに流動性を判定するための一連のテスト用じょうご

## 6.5 断熱材への応用

非晶質の二酸化珪素は熱伝導性が非常に小さい。とくに1000℃までの断熱では AEROSIL® は非常に良い実績をあげている。AEROSIL® の微小粒子は凝集体を作り、そのすきまは窒素や酸素分子の平均自由行程の大きさ程度（約 20nm、30℃）となる。従って気体の流通が最小限に減る。

高分散性の粉体における熱伝導では下記の特性を考慮しなければならない(100)。

- 熱放射
- 固体間の伝導
- 気体の伝導
- 自然の対流

孔が小さいため自然の対流(101)は第一近似としては無視できるし、固体体積部分が小さいため固体間の流通も無視してよい。50～130℃の温度範囲においては AEROSIL® 380 の場

合、放射熱による損失が総熱損失の10%、残りが気体の伝導によるものと考えられる。これよりも高い温度（約 800℃）では、放射によるものが50%を超えるほどにまで増大すると予想される(102)。

AEROSIL® は低温断熱にも有効であるが、その場合も前記の特性が同様に重要である。

他の粉体と混合または単独に圧縮成形した AEROSIL® は、例えば夜間蓄熱機器、航空機のタービン、船舶や発電所の配管、液化ガス用タンクの断熱に使用されている AEROSIL® 300 および AEROSIL® 380 を使えば最良の効果が得られる。

## 6.6 様々な問題を解決する AEROSIL®

表 22 では AEROSIL® の効果の違いを示しており、これらは火炎加水分解法からつくられたシリカの基礎的および物理化学的な特性に基づいている。応用技術上の事例をいくつか挙げることによって、その様子を補足してある。

### 様々な問題解決の手段としての AEROSIL®

作用原因	作用	例
AEROSIL® 粒子間の 相互作用	レオロジー: 増粘、 チキソトロピー	塗料、不飽和ポリエステル樹脂、ペースト、エポキシ樹脂、レジストインキ、血清分離、メンテナンスフリーのバッテリー、その他
	レオロジー: 沈降防止	亜鉛末塗料
	レオロジー: 懸濁安定	穴あけ加工液、ダイヤモンド水懸濁液
	レオロジー: エマルジョンの安定	油+水
	補強	シリコーンゴム
粒子の細かさ	流動性、 貯蔵安定性	食塩、消火粉末
	吸着	糖蛋白質の吸着
	断熱	夜間蓄熱器
	コーティング	ネオン管、ジアソ紙のコーティング
	研磨剤	シリコンウエハー、CMPスラリー
	粉碎助剤	無機粉体
	分散助剤	塗料中の顔料
ブロッキング防止	ポリエステルフィルム	
純度	原料	高純度ガラス、光ファイバー
疎水性	他の系への撥水性の付与	疎水化、消泡剤

表 22: 様々な問題解決の手段としてのフェームドシリカ、AEROSIL®

## 7. 生理学的作用及び労働衛生

X線回折から示されるように、AEROSIL® は非晶質の構造であるため、まったく珪肺症を引き起こすことがない。製造工場の従業員の中には何十年もこの物質に触れながら医師の厳しいチェックを受けてきた者もいるが、珪肺症の兆候が見られたことがない。動物を使った数多くの吸入実験でもそれに相当するような所見は出ていない。

日本アエロジル社の技術レポート No.1 と No.19 にこのテーマに対する見解を詳しく示してある表 23 に人と動物に対する AEROSIL® 200 のいくつかの生理学的作用をまとめた。

経口投与すると AEROSIL® は胃腸を通るが、検証できるほどの量は吸収されない。

皮膚に対しても AEROSIL® は無害である。時々乾いた感じを引き起こすことがあるが、それは洗い落として通常の肌の手入れをする（例えばクリームをすり込む）ことによって簡単に取り除くことができる。

火炎加水分解法シリカの MAK 値は 1990 年現在ドイツは判定時間 8h の場合で総粉塵量 m³ あたり 4mg である。日本アエロジル社の技術レポート No.18 に合成シリカの取扱についてのあらゆる問題を論じているが、とくに所定の MAK 値の遵守を可能にする技術的方法も取り上げている。

経口(人)	所見なし
接触(人の肌)	所見なし
吸入(人)	珪肺症なし
吸入(ラット)	珪肺症なし
LD <sub>50</sub> (ラット)	3,300mg/Kg以上
粘膜への刺激(うさぎの目)	所見なし
皮膚への刺激(うさぎの皮膚)	所見なし
皮膚への接触(うさぎの皮膚)	所見なし

表 23: 人と動物に対する AEROSIL® 200 の生理学的作用

## 8. 文献

- (1) G. BAKER, L. H. P. JONES, I. D. WARDROP, *Nature* **194**, 1583 (1959)
- (2) WHO Food Additives Series No. **5**, 21 (1974)
- (3) H. FERCH, *Chem. Ing. Techn.* **48**, 922 (1976)
- (4) H. FERCH, S. HABERSANG, *Seifen, Öle, Fette, Wachse* **108**, 487 (1982)
- (5) H. FERCH in: H. KITTEL, *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, Bd. 2, Verlag W. A. Colomb, Schwandorf (1974)
- (6) FP 1 389 675, Degussa AG (1964)
- (7) Beg. P. 752 787, Degussa AG (1970)
- (8) Jap. AS 45-40163, Nippon-Denko (1961)
- (9) DOS 1 940 832, Monsanto (1968)
- (10) DOS 2 337 495, Lonza AG (1972)
- (11) DBP 762 723, Degussa AG (1942)
- (12) C. H. LOVE, F. H. MC BERTY, *Fiat Rep.* No 743 (1946)
- (13) H. BRÜNNER, *Dtsch. Apoth. Ztg.* **98**, 1005 (1958) (Referat)
- (14) L. J. WHITE, G. J. DUFFY, *Ind. Eng. Chem.* **51**, 232 (1959)
- (15) E. WAGNER, H. BRÜNNER, *Angew. Chem.* **72**, 744 (1960)
- (16) DRP 724 740 Degussa AG (1937)
- (17) AEROSIL®-Brochure, Degussa AG, Frankfurt (1988)
- (18) H. FERCH, A. KREHER, *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., 21, 462 (1982)
- (19) Technical Bulletin Pigments No. 56, Company publication, Degussa AG, Frankfurt, 4th edition (1989)
- (20) B. E. WARREN, *Z. Krist.* **86**, 349 (1933)
- (21) M. SCHMÜCKER, Thesis, Ruhr-Universität Bochum (1988)
- (22) L. D. EVANS, S. V. KING, *Nature* **212**, 1353 (1966)
- (23) R. L. MOZZI, B. E. WARREN, *J. appl. Cryst.* **2**, 164 (1969)
- (24) Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Hrsg.): *Berufskrankheitenliste der EG*, Brüssel (1972)
- (25) H. VALENTIN, *Arbeitsmedizin*, 2. Aufl. Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 222 (1979)
- (26) H. FERCH, H. GEROFKE, H. ITZEL, H. KLEBE, *Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed.* **22**, 6 and 23 (1987)
- (27) Technical Bulletin Pigments No. 64, Company publication, Degussa AG, Frankfurt (1983)
- (28) P. KLEINSCHMIT, R. SCHWARZ, Degussa AG, pers. Mitteilung (1979)
- (29) D. SCHUTTE, Degussa AG, Werk Rheinfelden, not published (1974)
- (30) H. FERCH, K. SEIBOLD, *farbe + lack* **90**, 88 (1984)
- (31) Technical Bulletin Pigments No. 28, Company publication, Degussa AG, Frankfurt, 2nd edition (1986)
- (32) W. HINZ, *Silikate*, Band 1: Die Silikate und ihre Untersuchungsmethoden, VEB-Verlag für Bauwesen, Berlin (1970)
- (33) K. SEIBOLD, M. VOLL, *Chem. Z.* **102**, 131 (1978)
- (34) Technical Bulletin Pigments No. 60, Company publication, Degussa AG, Frankfurt (1984)
- (35) F. ENDTER, H. GEBAUER, *Optik* **13**, 97 (1956)
- (36) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
- (37) J. H. DE BOER, B. C. LIPPINS, J. C. P. BROCKHOFF, *J. Coll. Interf. Sci.* **21**, 405 (1966)
- (38) E. KOBERSTEIN, E. LAKATOS, M. VOLL, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 1105 (1971)
- (39) DAS 1 036 220, W. R. Grace (1955)
- (40) Technical Bulletin Pigments No. 53, Company publication, Degussa AG, Frankfurt, 3rd edition (1984)
- (41) Technical Bulletin Pigments No. 16, Company publication, Degussa AG, Frankfurt (1977)
- (42) R. ILER, *Kolloid-Chemie des Siliciumdioxids und der Silikate*, Cornell University Press Ithaca, New York (1955)
- (43) H. S. CHU, A. J. STRETTON, C. L. TIEN, *Int. J. Heat Mass Transfer.* **31**, 1627 (1988)
- (44) M. HETEM, G. RUTTEN, L. VAN DE VEN, J. DE HAAN, C. CRAMERS, *J. High Resolution Chromatography & Chromatography Communications* **11**, 510 (1988)
- (45) K. ALBERT, E. BAYER, B. PFLEIDERER, *J. Chrom.* **506**, 343 (1990)
- (46) D. W. SINDORF, G. E. MACIEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 4263 (1981)
- (47) D. W. SINDORF, G. E. MACIEL, *J. Amer. Chem. Soc.* **105**, 3767 (1983)
- (48) E. BAYER, K. ALBERT, J. REINERS, M. NIEDER, D. MULLER, *J. Chrom.* **264**, 197 (1983)
- (49) W. NOLL, K. DAMM, R. FAUSS, *Kolloid-Z.* **169**, 18 (1960)
- (50) H. SCHOLZE, *Glastechn. Ber.* **32**, 142 (1959); **33**, 33 (1960); *Naturwissenschaften* **47**, 226 (1960)
- (51) M. SCHNEIDER, H.-P. BOEHM, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.* **187/2**, 128 (1963)
- (52) W. STÖBER, *Kolloid-Z.* **149**, 39 (1956)
- (53) H. P. BOEHM, M. SCHNEIDER, *Z. anorg.-allg. Chem.* **301**, 326 (1959)
- (54) J. UYTTERHOEVEN, H. NAVEAU, *Bull. Soc. chim. France* **27** (1962)
- (55) J. A. HOCKEY, *Chem. and Ind.* **9**, 57 (1965)
- (56) G. BERGER, *Chem. Weekbl.* **38**, 42 (1941) und K. H. HERBERT, *Mh. Chem.* **88**, 275 (1975)
- (57) M. V. TONGELEN, *Bull. Soc. chim. France* (2318) (1965)
- (58) H. DEUEL, G. HUBER, *Helv. chim. Acta* **34**, 169 (1951)
- (59) M. BAVEREZ, J. BASTICK, *Bull. Soc. chim. France* 3226 (1965)
- (60) H. J. WARTMANN, Dissertation ETH Zurich (1958)
- (61) J. MATHIAS, G. WANNEMACHER, *J. Coll. Interf. Sci.* **125**, 61 (1988)
- (62) R. S. MCDONALD, *J. Physic. Chem.* **62**, 1168 (1958)
- (63) G. WIRZING, *Naturwiss.* **51**, 211 (1964)
- (64) M. BAVEREZ, J. BASTICK, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 3939 (1965)
- (65) M. ETLINGER, H. FERCH, J. MATHIAS, *Arch. Pharm.* **320**, 1 (1987)
- (66) E. R. LIPPINCOTT, R. SCHRÖDER, *J. Chem. Physics* **23**, 1131 (1955)
- (67) E. R. LIPPINCOTT, R. SCHRÖDER, *J. Physic. Chem.* **61**, 921 (1957)
- (68) G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie (1972)
- (69) J. A. CAMPBELL, *Allgemeine Chemie*, Verlag Chemie (1975)
- (70) R. S. MCDONALD, *J. Physic. Chem.* **62**, 1168 (1958)
- (71) E. KNÖZINGER, R. HOFFMANN, R. ECHTERHOFF, *Mikrochim. Acta* **2**, 27 (1988)
- (72) M. J. CHILD, M. J. HEYWOOD, G. H. YONG, C. H. ROCHESTER, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **1**, 78, 2005 (1982)
- (73) W. POHLE, P. FINK, *Z. Phys. Chem. (N. F.)* **109**, 77 (1978)
- (74) F. GSTIRNER, W. FREISEL, *Pharmaz.* **32**, 965 (1970)
- (75) E. ULLMANN, K. THOMA, H. RUPPRECHT, *Arch. Pharm.* **301**, 357 (1968)
- (76) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, E. ULLMANN, *Fed. Intern. Pharm. London*, 7-12. 9.1969
- (77) H. RUPPRECHT, *Koll.-Z.Z. Polym.* **249**, 1127 (1971)
- (78) H. RUPPRECHT, *Arch. Pharm.* **305**, 149 (1972)
- (79) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, E. ULLMANN, *Pharm.* **28**, 759 (1973)
- (80) H. RUPPRECHT, M. J. BIRSACK, G. KINDL, H. LIEBL, *Pharm. Ind.* **38**, 1009 (1976)
- (81) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, *Pharm.* **30**, 101 (1975)
- (82) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, *Koll.-Z.Z. Polym.* **239**, 685 (1970)
- (83) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, *Arch. Pharm.* **307**, 817 (1974)
- (84) H. RUPPRECHT, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **65**, 29 (1978)
- (85) J. RUBIO, J. A. KITCHENER, *J. Coll. Interf. Sci.* **57**, 132 (1976)
- (86) N. INGRID, *Nobel Symp.* 1977, **40**, 3 (1978)
- (87) P. CHRISTOPHLIEMK, R. FAHN, H. FERCH, A. KREHER, K.-H. WORMS, WINNACKER, KÜCHLER, *Chemische Technologie Band 3, Anorganische Technologie II*, 4. Auflage S. 57 (1983)
- (88) G. LEE, D. DICK, E.-M. VASQUEZ, K. WERNER, *Drug Develop. Industr. Pharm.* **15** (4), 649 (1989)
- (89) H. J. JACOBASCH, H. KADEN, *Z. Chem.* **23** (3), 81 (1983)
- (90) P. FINK, I. PLOTZKI, G. RUDAKOFF, *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Naturwiss. R.*, **37**, 911 (1988)
- (91) J. P. BLITZ, R. S. S. MURTHY, D. E. LEYDEN, *J. Coll. Interf. Sci.* **126**, 2 (1988)
- (92) W. POHLE, *Z. phys. Chemie, Leipzig* **269**, 1228 (1988)
- (93) W. KLOSTERKÖTTER, *Arch. Hyg. Bakt.* **149**, 577 (1965)
- (94) H. BRÜNNER, D. SCHUTTE, *Chem.-Z.* **89**, 437 (1965)
- (95) G. KOERNER, M. SCHULZE, J. WEIS, *Silicone, Chemie und Technologie, Symposium 1989*, Vulkan-Verlag, Essen
- (96) J. H. FIELDING, *Ind. Eng. Chem.* **21**, 1027 (1929)
- (97) G. KRAUS, *„Reinforcement of Elastomers“*, Wiley: New York (1965)
- (98) H. BRÜNNER, E. WAGNER, *Angew. Chem.* **72**, 744 (1960)
- (99) Technical Bulletin Pigments No. 18, Company publication, Degussa AG, Frankfurt, 5th edition (1989)
- (100) H.-S. CHU, C.-J. TSENG, *J. Thermal Insulation* **12**, 108 (1988)
- (101) R. P. TYE, *„Thermal Transmission Measurements of Insulation“*, ASTM STP-660 (1978)
- (102) H. S. CHU, A. J. STRETTON, C. L. TIEN, *Int. J. Heat Mass Transfer* **31**, 1627 (1988)
- (103) U. CHRIST, A. BITTNER, *farbe + lack*, **98**, 829 (1992)

9. AEROSIL®の物理化学的データ

グレード	国産品												デグサ社よりの輸入品																																																		
	AEROSIL® (標準品)											AEROSIL®	(特殊品)		AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> : P25		表面処理品		AEROSIL® (特殊品)								AEROXIDE® Alu C	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> : T805																																			
	50	90G	130	200	200V	200CF	200FAD	300	300CF	380	R972	R972V	R972CF	R974	RX200	RY200	R202	R805	R812	R812S	OX50	TT600	MOX80	MOX170	COK84																																						
CAS登録番号	7631-86-9 (new No. 112945-52-5)											68611-44-9		68611-44-9		13463-67-7	68909-20-6	67792-90-7	67762-90-7	92797-60-9	68909-20-6	68909-20-6	7631-86-9 (new No.112945-52-5)		7631-86-9 と 1344-28-1		1344-28-1	100209-12-9																																			
水に対する挙動	親水性											疎水性		疎水性		親水性	疎水性		疎水性								親水性		疎水性																																		
主要特性 (白色粉末)	比表面積が最も小さく増粘性が低いので液体中への高濃度分散が可能である。											比表面積が比較的小さく、樹脂への増粘性が低い。		増粘性が低く、特に冷却型シリコンゴムの補強剤に最適。		増粘、補強剤の用途に最も広く使用される標準タイプ。		見掛比重を大きくした製品で分散性がよく、増粘剤の発生が少ない。		見掛比重の小さい製品で分散性にすぐれている。		食品添加剤としての認可を得たグレードで面糊防止に適している。		より小さい粒子径をもった製品で増粘作用を有する。		見掛比重の小さい製品で分散性にすぐれている。		最大の比表面積をもち、特に強いチキントロビーを要求する場合に適する。		化学的に表面をOH、グループで覆ったAEROSIL®である。		R972の見掛比重を大きくしたグレードでフレックが少なく分散性にすぐれている。他の特性は同じ。		R972の見掛比重を小さくしたグレードでフレックが少なく分散性にすぐれている。他の特性は同じ。		R972と同様に表面をOH、グループで覆ったAEROSIL®で高純度超微粒子状のAEROSIL®より粒子径が大きい。		AEROSIL®と同じ炭相法でつくられた高純度超微粒子状のAEROSIL®より粒子径が大きい。		ジメチルシリコンオイルで表面処理した製品でR202より粒子径が小さい。		ジメチルシリコンオイルで表面処理した製品で高い疎水性を有する。		オクチルシランで表面処理した製品で疎水性を有する。		トリメチルシリル基で表面処理した製品で高い疎水性を有する。		R812と同様にトリメチルシリル基で表面処理した製品で高い疎水性を有する。		比表面積が小さく大きい粒子径をもつ特殊品で凝集する傾向が少ない。		二次凝集が大きいので特殊系のツヤ消し剤に最適。		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 約1%を含むSiO <sub>2</sub> の混合酸化液の特長。		MOX80 同様にAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%の混合酸化液の特長。		SiO <sub>2</sub> とAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> が5:1の混合物で他の超微粒子状の酸化アルミニウム。		AEROSIL®と同じ炭相法でつくられた高純度超微粒子状の疎水性グレードで分散性にすぐれている。		TiO <sub>2</sub> P25の表面をオクチルシランで化学的に処理した疎水性グレードで分散性にすぐれている。	
BET法による比表面積 m <sup>2</sup> /g	50±15	90±15	130±25	200±25	200±25	200±25	200±25	300±30	300±30	380±30	110±20	110±20	110±20	170±20	50±15	140±25	100±20	100±20	150±25	260±30	220±25	50±15	200±50	80±20	170±30	185±30	100±15	45±10																																			
4%水分分散液中のpH値	4.3~5.0	4.2~4.8	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	3.8~4.3	3.8~4.3	3.8~4.3	4.0~5.5 <sup>1)</sup>	4.0~5.5 <sup>1)</sup>	4.0~5.5 <sup>1)</sup>	3.8~5.0 <sup>1)</sup>	3.5~4.5	5.5~8.5 <sup>1)</sup>	4~7 <sup>1)</sup>	4~6 <sup>1)</sup>	3.5~5.5 <sup>1)</sup>	5.5~8.2 <sup>1)</sup>	5.5~8.2 <sup>1)</sup>	3.8~4.8	3.6~4.5	3.6~4.5	3.6~4.5	3.6~4.5	3.6~4.3	4.5~5.5	3.0~4.0 <sup>1)</sup>																																		
1次粒子の平均径 nm	約30	約20	約16	約12	約12	約12	約12	約7	約7	約7	約16	約16	約16	約12	約21	約12	約12	約14	約12	約7	約7	約40	約40	約30	約15	—	約13	約21																																			
見掛比重 g/l	約50	約50	約50	約50	約100	約30	約30	約50	約30	約50	約50	約90	約30	約50	約130	約50	約50	約50 <sup>3)</sup>	約50 <sup>3)</sup>	約50 <sup>3)</sup>	約130 <sup>3)</sup>	約60 <sup>3)</sup>	約60 <sup>3)</sup>	約50 <sup>3)</sup>	約50 <sup>3)</sup>	約50 <sup>3)</sup>	約200 <sup>3)</sup>																																				
1,000°C 2hrs灼熱減量 %	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<2	<2.5	<2	<2	<2	<2	<2	1.5~3.5	4~6	4~6	5~7	1.0~2.5	1.5~3.5	<1	<2.5	<1	<1	<1	<3	<5																																			
炭素含有率 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	約1	約1	約1	約1	—	約2	約5	約5	約6	約2.5	約3.5	—	—	—	—	—	—	2.7~3.7																																			
SiO <sub>2</sub> 含有率 <sup>2)</sup> %	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	<0.2	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8																																			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有率 <sup>2)</sup> %	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.01	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05																																			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含有率 <sup>2)</sup> %	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.01	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01																																			
TiO <sub>2</sub> 含有率 <sup>2)</sup> %	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	>99.9	<0.01	<0.01	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03																																			
HCl含有率 <sup>2)</sup> %	<0.015	<0.015	<0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.3	<0.01	<0.01	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025																																			
粗粒 (Mocker法) %	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	—	—	—	—	<0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<0.2	<0.05	<0.1	<0.1	<0.05																																		
包装 (net) kg	5	5	5	5	10	5,10	5	5	5,10	5	10	15	10	10	10	5	5	10	10	10	10	15	10	10	10	10	10	20																																			

<sup>1)</sup> 水:メタノール=1:1溶液中  
<sup>2)</sup> 1000°C、2時間加熱処理後の物質に基づく分析値  
<sup>3)</sup> つき固め密度

BET、pHは規格値です(輸入品は除く)。他のデータは代表値です。2004年9月現在

# 一次粒子粒度分布

