

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 | 日本エロジル株式会社 |
| 法人番号 | 7011101016142 |

経済産業省

令和2年6月時点

| 項目 | 概要 | 添付資料 | 備考 (測定方法等) |
|----------------------|--|------|---|
| 1. SDSの添付 | | | |
| | ※代表的な製品のSDSを添付 | | |
| 2. ナノマテリアルの特性 | | | |
| 特性 | <ul style="list-style-type: none"> ・化学的に不活性で安定（フッ酸、強アルカリには溶解） ・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 ・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 ・電気比抵抗が高い ・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, 29-30, 32, 52-58 |
| 有害性情報 | ナノマテリアル特有の有害性情報は知られていないが、シリカ（特に弊社火炎加水分解法シリカ）の化学物質としての安全性情報は添付のとおり。 | 添付有 | 添付資料 「No.1_AEROSILの人体への影響」 「No.19_高分散性シリカの生理作用」 |
| 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 |
| 製品粒径 | 添付資料参照 | n m | 添付有 |

| | | | | |
|---|--|-------------------|-----|--|
| 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 ³ | 添付有 | ・250mlメシリングーに加えた AEROSILの重量 (g) を2分 静置後の体積 (cm ³) 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 (見掛け比重(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 ² /gの範囲のものです。 (約 50、90、130、200、300、 380 m ² /g) 測定方法は一般的なBET法 (窒素吸着 法) | m ² /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HC ⁻ 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、吸着、湿式及 び乾式移動、酸化 還元と光化学反応 の影響、土壤中の 移動性等) | 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 ⁻ 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 (平成31年度(令 和元年度)・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 「フュームドシリカ 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 着色剤、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（フレキシブルインテーク・アイム・バルコンテナ）、サイロトラック（タンク輸送）を中心。 | 添付有 | 添付資料 「フュームドシリカ 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63名の1ヶ月延べ作業時間 10,941 時間 (2019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 | |
| ばく露・排出抑制対策 | 粉塵マスク（DS2）着用 一般保護手袋、一般保護眼鏡着用 発じん場所では集塵機（局所排気装置）やドラフトを使用 作業員の教育 製造設備は密閉系であり、粉じん則に該当しないがそれに準じた抑制対策をはかっている。 | 添付無 | |

| | | | |
|---------------|---|-----|--|
| 労働者への教育 | ナノマテリアルとしては特にないが、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 | |
| 今後の対策等のロードマップ | 作業環境測定の定期的実施並びに更なる改善を図り、粉塵飛散防止に努める | 添付無 | |

5. ナノマテリアルの性質等に関する事業者のコメント（ユーザに対するアドバイス等）

| | | | |
|--|--|-----|--|
| | 1940年代に開発されて以降、応用分野は現在も広がっており、今後もさらに新規分野で使用していくと考えられる。 | 添付無 | |
|--|--|-----|--|

6. その他

| | | | |
|--|--|--|--|
| | | | |
|--|--|--|--|



安全データシート (SDS)

作成日: 2004年11月01日

改訂日: 2019年05月16日

1. 化学品及び会社情報

製品名 AEROSIL® 200

SDS整理番号 1120002810

会社名 日本アエロジル株式会社

住所 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号 新宿モリス13階

担当部門 品質保証部

電話番号 059-345-5291

FAX番号 059-346-4657

緊急連絡先 059-345-5291 (平日8:30-17:00)

2. 危険有害性の要約

| | | |
|-------|------------------|-----|
| GHS分類 | 可燃性固体 | 区分外 |
| | 自然発火性固体 | 区分外 |
| | 自己発熱性化学品 | 区分外 |
| | 水反応可燃性化学品 | 区分外 |
| | 急性毒性(経口) | 区分外 |
| | 急性毒性(経皮) | 区分外 |
| | 眼に対する重篤な損傷又は眼刺激性 | 区分外 |
| | 生殖細胞変異原性 | 区分外 |
| | 発がん性 | 区分外 |
| | 水生環境急性有害性 | 区分外 |
| | オゾン層への有害性 | 区分外 |

(上記に記載のない危険有害性は、分類対象外か分類できない)

粉じん爆発クラス 粉じん爆発しない

3. 組成及び成分情報

| | |
|-------------|--|
| 単一製品・混合物の区別 | 単一製品 |
| 化学名又は一般名 | 非晶質シリカ(二酸化ケイ素) |
| CAS番号 | 7631-86-9 (silica), 112945-52-5 (Silica, amorphous, fumed, crystalline free) |
| 成分及び含有量 | ≥ 99.9% (1000°C, 2hr灼熱後の分析値) |
| 官報公示番号(化審法) | (1)-548 |

4. 応急措置

| | |
|-------------|---|
| 吸入した場合 | 被災者を新鮮な空気のある場所に移動し、呼吸しやすい姿勢で休息させること。 気分が悪い時は、医師の手当て、診断を受けること。 |
| 皮膚に付着した場合 | 皮膚を速やかに流水又はシャワーで洗うこと。 汚染された衣類を再使用する前に洗濯すること。 気分が悪い時は、医師の手当て、診断を受けること。 |
| 眼に入った場合 | 水で数分間注意深く洗うこと。 眼の刺激が持続する場合は、医師の診断、手当てを受けること。 気分が悪い時は、医師の手当て、診断を受けること。 |
| 飲み込んだ場合 | 口をすすぐこと。無理に吐かせないこと。 気分が悪い時は、医師の手当て、診断を受けること。 |
| 急性症状及び遅発性症状 | 吸入した場合: 咳 皮膚に付着した場合: 肌荒れ 眼に入った場合: 粘膜を刺激して炎症を起こす。 |

5. 火災時の措置

| | |
|----------|--|
| 消火剤 | 周辺火災に応じて適切な消火剤を用いる。 |
| 特有の危険有害性 | 粉塵や飛沫が飛散しないように注意して、風上から消火する。 漏出した物質や消火用水等が、河川等に排出されないように配慮する。 |

危険でなければ火災区域から容器を移動する。

消火を行う者の保護

消火作業の際は、周辺火災に応じて適切な空気呼吸器、化学用保護衣を着用する。

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

直ちに、全ての方向に適切な距離を漏洩区域として隔離する。

関係者以外の立入りを禁止する。

作業者は適切な保護具(「8. ばく露防止及び保護措置」の項を参照)を着用し、眼、皮膚への接触や吸入を避ける。

密閉された場所は換気する。

環境に対する注意事項

河川等に排出され、環境へ影響を起こさないように注意する。

環境中に放出してはならない。

封じ込め及び浄化の方法・機材

漏洩物を掃き集めて空容器に回収する。電気掃除機等で吸い取る。

危険でなければ漏れを止める。

床面に残るとすべる危険性があるため、こまめに処理する。

排水溝、下水溝、地下室あるいは閉鎖場所への流入を防ぐ。

7. 取扱い及び保管上の注意

取扱い

技術的対策

静電気帯電防止対策を行う。

飛散しやすいので静かに取り扱う。

「8. ばく露防止及び保護措置」に記載の設備対策を行い、保護具を着用する。

「8. ばく露防止及び保護措置」に記載の局所排気、全体換気を行う。

粉じんの吸入を避けること。

取扱い後はよく手を洗うこと。

空気中の濃度をばく露限度以下に保つために排気用の換気を行うこと。

「10. 安定性及び反応性」を参照。

安全取扱い注意事項

接触回避

保管

安全な保管条件

直射日光、水濡れを避け、屋内保管(室温)。

吸湿や過度の圧縮をうけないよう保管。

開封時は密閉容器に入れて乾燥状態で貯蔵し、揮発性物質から保護。

「10. 安定性及び反応性」を参照。

安全な容器包装材料

包装、容器の規制はないが吸湿性を有する為、密閉式の破損しない容器に保管することが望ましい。

8. ばく露防止及び保護措置

管理濃度

設定されていない。

許容濃度

日本産業衛生学会

第3種粉塵 吸入性粉塵 2mg/m³ 総粉塵 8mg/m³ (2015年版)

ACGIH

TLV-TWA 10mg/m³ (2011年版)

設備対策

粉塵が発生するときは、空気汚染物質を許容濃度以下に保つために換気装置を設置する。

保護具

呼吸器の保護具

粉じんが発生する場合は、粒子捕集効率95%以上の粉じんマスク(DS2またはDS3タイプ)の着用すること。

手の保護具

ゴム手袋または皮手袋の着用すること。なお、保護手袋は洗濯等により清潔な状態を保持できる場合を除き、使い捨てが望ましい。

眼の保護具

ゴーグル型保護眼鏡等を着用すること。

皮膚及び身体の保護具

適切な保護衣を着用すること。

衛生対策

取扱い後はよく手を洗うこと。

9. 物理的及び化学的性質

外観(物理的状態、形状、色)

白色微粉末

臭い

無臭

臭いの閾値

非該当

pH

4.0～4.5 (4%水分散液中)

| | | |
|----------------|------------------------|--------|
| 融点・凝固点 | 約1700°C (融点) | |
| 沸点、初留点及び沸騰範囲 | 非該当 | |
| 引火点 | 非該当 | |
| 蒸発速度 | 非該当 | |
| 燃焼性 | 非該当 | |
| 爆発範囲 | 上限 | 非該当 |
| | 下限 | 非該当 |
| 蒸気圧 | 非該当 | |
| 比重(密度) | 約2.2 g/cm ³ | (20°C) |
| 水に対する溶解度 | >1mg/l | |
| n-オクタノール/水分配係数 | データなし | |
| 自然発火温度 | データなし | |
| 分解温度 | >2000°C | |
| 粘度 | 非該当 | |
| その他の情報 | | |
| 発火点 | 非該当 | |
| 最小着火エネルギー | データなし | |
| 最大爆発圧力 | データなし | |

10. 安定性及び反応性

| | |
|------------|-------------------|
| 反応性 | 通常の取り扱い条件(常温)では安定 |
| 化学的安定性 | 通常の保管条件(常温)では安定 |
| 危険有害反応可能性 | 情報なし |
| 避けるべき条件 | 粉じんの拡散 |
| 混触危険物質 | フッ化水素酸、強アルカリ |
| 危険有害な分解生成物 | 情報なし |

11. 有害性情報

| | |
|-------------------|---|
| 急性毒性 | 経口LD50(ラット) : >10,000 mg/kg (方法:文献) 経皮LD50(ウサギ) : >5,000 mg/kg (方法:文献) 吸入LC0 (ラット): 0.139 mg/l/4h (方法:文献/実験的可能な最大濃度) |
| 皮膚腐食性及び皮膚刺激性 | 腐食性 : データなし 刺激性 : ウサギ 刺激性なし (方法:文献) |
| 眼に対する重篤な損傷性又は眼刺激性 | ウサギ 刺激性なし (方法:文献) |
| 呼吸器感作性又は皮膚感作性 | 呼吸器感作性: データなし 皮膚感作性: データなし |
| 生殖細胞変異原性 | 試験管内および体内実験において、変異原性の証拠なし (方法:文献) |
| 発がん性 | ネガティブ影響はない (方法:文献) IARC : Group 3 (ヒトに対する発がん性については分類できない) |
| 生殖毒性 | ネガティブ影響はない |
| 特定標的臓器毒性、単回ばく露 | データなし |
| 特定標的臓器毒性、反復ばく露 | ラットにおける反復毒性試験(経口/吸入)において、生理学的変化は認められない |
| 吸引性呼吸器有害性 | データなし |

12. 環境影響情報

生態毒性

| | |
|-----------|--|
| 水生環境急性有害性 | 魚類 : LC50: >10,000mg/l/96h (Brachydanio rerio) (方法: OECD 203) 甲殻類: EC50: >10,000mg/l/24h (Daphnia magna) |
|-----------|--|

(方法: OECD 202)

藻類: データなし

: データなし

水生環境慢性有害性

非該当

残留性・分解性

データなし

生体蓄積性

データなし

土壤中の移動性

データなし

オゾン層への有害性

モントリオール議定書の規制対象物の使用はなく区分外と判断

13. 廃棄上の注意**残余廃棄物**

: 廃棄においては、関連法規並びに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、もしくは地方公共団体がその処理を行っている場合にはそこに委託して処理する。廃棄物の処理を依託する場合、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。

汚染容器及び包装

: 容器は清浄にしてリサイクルするか、関連法規並びに地方自治体の基準に従って適切な処分を行う。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**国際規制****国連分類** 非該当**海洋汚染物質** 非該当**国内規制****陸上規制情報** 非該当**海上規制情報** 非危険物**航空規制情報** 非危険物**特別の安全対策** 輸送に際しては、直射日光を避け、容器の破損、腐食、漏れのないように積み込み、荷崩れの防止を確実に行う。重量物を上積みしない。**15. 適用法令****労働安全衛生法** : 57条 名称等を表示すべき有害物 該当しない(2017年8月3日施行より)

57条の2 名称等を通知すべき有害物 該当しない(2017年8月3日施行より)

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、当該規則に従つて取り扱うこと。**輸出貿易管理令** : 別表第一の16項に該当する。**PRTR法** : 該当しない**16. その他の情報****ナノマテリアルについて**

厚生労働省通知(基発第0331013号)の対象となるナノマテリアルは「元素等を原材料として製造された固体状の材料であって、大きさを示す3次元のうち少なくとも一つの次元が約1nm~100nmであるナノ物質(nano-objects)及びナノ物質により構成されるナノ構造体(nanostructured material)(ナノ物質の凝集した物体を含む。)をいうものであること」とあり、当該製品は、このナノマテリアルの定義に包括されると考えられます。

参考文献

2011 TLVs and BEIs (ACGIH)

JIS Z 7253 (2012年)「GHSに基づく化学品の危険有害性情報の伝達方法-ラベル、作業場内の表示及び安全データシート」

JIS Z 7252 (2014年)「GHSに基づく化学品の分類方法」

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 68 (1997)

本安全データシート(SDS)は、現時点で入手できる最新の資料、データに基づいて作成しており、新しい知見により改訂されることがあります。またSDS中の注意事項は通常の取扱いを対象にしたもので、取扱いの際は用途、使用法に適した安全対策を実施してください。本SDSは情報を提供するものであり、記載内容を保証するも

degussa.

creating essentials

Technical Bulletin Fine Particles

Number 11

日本エアロジル株式会社

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
アプライテクノロジーグループ
TEL. 059 (345) 5270 FAX. 059 (346) 4657

TB 11-4/3 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 | | Page |
|--|------|--------------------------------------|------|
| 1. シリカ (二酸化珪素、 SiO_2) | 6 | 3.6.4 「表面処理」=化学的固定 | 46 |
| 1.1 天然のシリカ | 6 | 3.6.4.1 表面処理——いくつかの文献例 | 46 |
| 1.2 合成シリカ | 7 | 3.6.4.1.1 アミノ化 | 46 |
| 1.2.1 はじめに | 7 | 3.6.4.1.2 アルコキシシラン類との反応 | 47 |
| 1.2.2 合成シリカ AEROSIL® | 8 | 3.6.4.2 疎水性 AEROSIL® | 47 |
| 1.2.3 AEROSIL®と湿式法シリカの比較 | 9 | 3.6.4.2.1 「親水性」から「疎水性」への移行 | 47 |
| 1.2.4 AEROSIL®のグレード | 10 | 3.6.4.2.2 化学的固定 | 49 |
| 2. AEROSIL®の製造法 | 11 | 3.6.4.2.3 ドライウォーター及び疎水性 AEROSIL®の分散液 | 50 |
| 2.1 親水性 AEROSIL®の製造 | 11 | 4. 統計的品質管理 | 51 |
| 2.2 高分散性の気相法特殊金属酸化物の製造 | 12 | 5. AEROSIL®の各種グレード | 52 |
| 2.3 表面処理 | 12 | 6. 応用技術的な効果 | 52 |
| 3. AEROSIL®の特性 | 15 | 6.1 硬強 | 52 |
| 3.1 非晶質構造と熱安定性 | 15 | 6.2 増粘効果 | 55 |
| 3.2 粒子径と表面 | 19 | 6.3 沈降防止効果 | 57 |
| 3.2.1 粒度と構造 | 21 | 6.4 流動性改善剤としての応用 | 57 |
| 3.2.2 比表面積 | 27 | 6.5 断熱材への応用 | 58 |
| 3.2.2.1 幾何学的方法による比表面積の測定 | 27 | 6.6 様々な問題を解決する AEROSIL® | 58 |
| 3.2.2.2 吸着による比表面積の測定 | 28 | 7. 生理学的作用及び労働衛生 | 59 |
| 3.3 その他の物理化学的データ | 29 | 8. 文献 | 60 |
| 3.3.1 溶解性 | 29 | 9. AEROSIL®の物理化学的データ | 62 |
| 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 摩擦帶電 | 32 | | |
| 3.3.5 屈折率 | 32 | | |
| 3.4 純度 | 32 | | |
| 3.5 酸化物混合品と混合金属酸化物 | 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 ₄ 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 | | |

1. シリカ (二酸化珪素、 SiO_2)

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_2 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。珪酸塩の代表はペントナイト (例えばモンモリナイト ($\text{Al}_{167} \text{Mg}_{0.33}[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \text{Na}_{0.33} (\text{H}_2\text{O})_4$)、滑石 $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ および珪灰石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) 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_2 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があるので、形式的に区別することができる結晶質の SiO_2 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 個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 |
| coesite [コーサイト] | 天然では非常に希な高压変態 |
| キータイト [Keatit] | 人工的に作ることのできる変態 |
| ステイショバイト [Stishovite] | 天然では非常に希な高压変態 |

2. 非晶質

| | |
|------------|-----------------------------|
| ルシャトウリエ石 | 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に由来。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_2 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。

シリカ系統樹

AEROSIL®

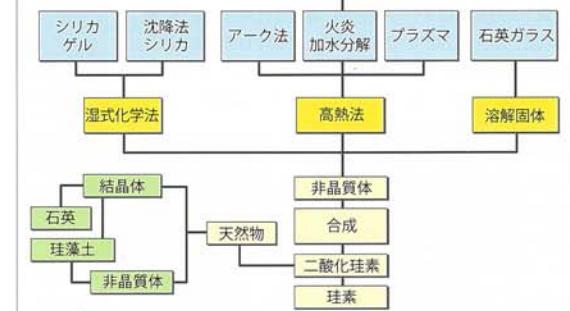


図1: シリカ系統樹

1. 热分解法または高熱法もしくはフュームドシリカ (thermal or pyrogenic or fumed silica)

火炎加水分解法シリカ silica by flame hydrolysis
アーケ法シリカ arc silica
プラズマ法シリカ plasma silica

2. 湿式法シリカ (wet process silica)

沈降法シリカ precipitated silica
シリカゲル silica gel

3. 溶融固体シリカ=石英ガラス (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_2O および Al_2O_3 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 (火炎加水分解法) (11 ~ 15) の考え方と技術開発は、「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。

| 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、ビッ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。

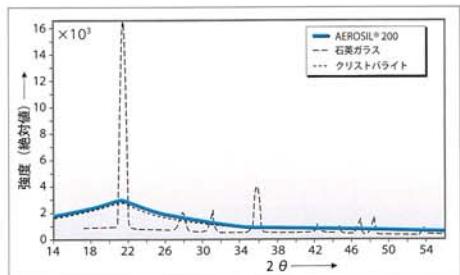


図2: AEROSIL®とクリストバライトの構造の違いを示すX線回折図; 石英ガラスもやはり「非晶質」である

| 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 | 18 |
| 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 |
| 農薬 | 14 | |
| 食品 | | 23 |
| その他 (トナー・水分散液) | 31 | 12, 13 |

表 4: AEROSIL® を扱っている当社 (日本エロジル社) 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® | アーク | 沈降法シリカ | シリカゲル | |
| | | | | シリカゲル (狭義) | エアロゲル |
| 1 BET比表面積 ¹⁾ | m²/g | 50 ~ 600 | 25 ~ 300 | 30 ~ 800 | 250 ~ 1000 |
| 2 一次粒子径 | nm | 5 ~ 50 | 5 ~ 500 | 5 ~ 100 | 3 ~ 20 |
| 3 凝集粒子及び集塊粒子径 | μm | ¹¹⁾ | 2 ~ 15 | 1 ~ 40 | 1 ~ 20 |
| 4 密度 ²⁾ | g/cm³ | 2.2 | 2.2 | 1.9 ~ 2.1 ³⁾ | 2.0 |
| 5 見掛け比容積 ³⁾ | ml/100 g | 1000 ~ 2000 | 500 ~ 1000 | 200 ~ 2000 | 100 ~ 200 |
| 6 乾燥減量 ⁴⁾ | % | ≤ 2.5 | ≤ 1.5 | 3 ~ 7 | 3 ~ 6 |
| 7 灼熱減量 ⁵⁾ | % | 1 ~ 3 | 1 | 3 ~ 7 | 3 ~ 5 |
| 8 pH 値 ⁶⁾ | | 3.6 ~ 4.3 | 4.5 | 5 ~ 9 | 3 ~ 8 |
| 9 支配的な孔径 | nm | 約 300 m²/g まで非多孔質 | 非多孔質 | ≥ 30 ¹⁰⁾ | 2 ~ 20 |
| 10 フタル酸ブチルの吸着 ⁷⁾ | ml/100 g | 250 ~ 350 | 100 ~ 150 | 175 ~ 320 | 100 ~ 350 |
| 11 孔径分布 | | ¹¹⁾ | ¹¹⁾ | 非常に広い | 狭い |
| 12 内部表面積の割合 ⁹⁾ | | なし | なし | 小さい | 非常に大きい |
| 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 ほぼ球形の粒子 | 適度に凝集し 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 |

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)

¹⁾ DIN 66 131 による

²⁾ DIN ISO 787/10 による

³⁾ DIN ISO 787/11 による

⁴⁾ DIN ISO 787/2 による

⁵⁾ DIN 55.921 による

⁶⁾ DIN ISO 787/9 による

⁷⁾ DIN 53 601 による

⁸⁾ 水分によって異なる

⁹⁾ BET 比表面積と TEM 比表面積の比較ないしは実地の経験による概算

¹⁰⁾ 例外的にはこれより小さい、例えばシリカ FK310 (デグサ社)

¹¹⁾ 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には粉碎される。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。

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。そこでは未処理の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® TiO₂ 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 P35 の表 15 にまとめてある。

- 試作品とは、まだ比較的小量で生産されており、製造品目に含めるかどうか未定の製品である。

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、例えばシリコーンゴム系のケーブル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^2)の違いにある。親水性のAEROSIL®は約2~3ケ/ nm^2 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^2 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34項参照)。陰イオンについて言えばAEROSIL®は少量のCl⁻(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(例えは~1000ppm)。

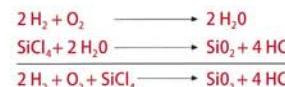
| | |
|------------------|----------------------------------|
| 1. AEROSIL® | 2. 化学的後処理したAEROSIL® |
| AEROSIL® OX 50 | AEROSIL® R 972 |
| AEROSIL® 90G | AEROSIL® R 974 |
| AEROSIL® 130 | AEROSIL® R 202 |
| AEROSIL® 150 | AEROSIL® R 805 |
| AEROSIL® 200 | AEROSIL® R 812 |
| AEROSIL® 300 | |
| AEROSIL® 380 | |
| | 3. 特殊金属酸化物 |
| AEROSIL® TT 600 | AEROXIDE® Alu C |
| AEROSIL® MOX 80 | AEROXIDE® TiO ₂ P 25 |
| AEROSIL® MOX 170 | AEROXIDE® TiO ₂ T 805 |
| AEROSIL® COV 94 | |

表 6: デグサ社 (及び日本エロジル社) 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($SiCl_4$)の連続的な炎加水分解であると説明することができる。 $SiCl_4$ は気化され、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_3SiCl_3) やトリクロロシラン (HSiCl_3) などのようなシラン類も、単独で、または SiCl_4 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。

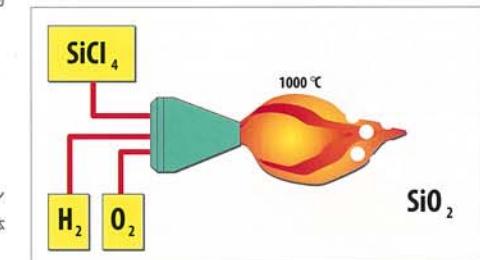


図3: AEROSIL® 製造法(図式)

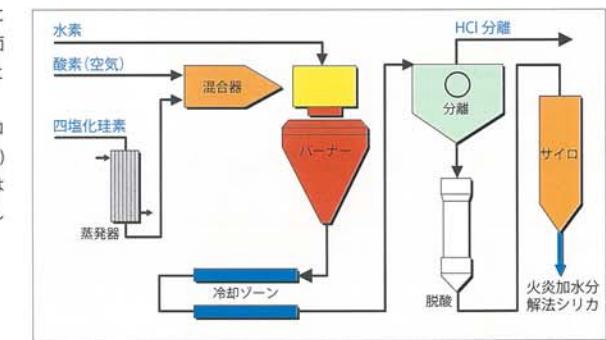
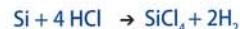


図 4: AEROSIL® の製造フロー チャート

AEROSIL® プロセスにおいて SiO_2 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_3 ないし SiCl_4 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。

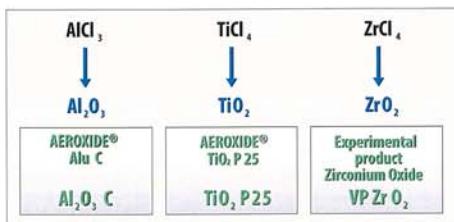


表7: AEROSIL® 法による特殊金属酸化物

2.2 高分散性の気相法特殊金属酸化物の製造

SiCl_4 が蒸発しやすいこと、反応後の固体生成物は SiO_2 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® TiO2 P25 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エア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® TiO2 P25 および試作品の酸化ジルコニウムは結晶質の状態で得られる(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が優先的に形成される酸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。生産に当たって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ニウム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_3 | $\text{AlCl}_3/\text{BCl}_3$ | NiO | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ |
| AlPO_4 | $\text{AlCl}_3/\text{PCl}_3$ | MoO_3 | MoCl_5 |
| BPO_4 | $\text{BCl}_3/\text{POCl}_3$ | SnO_2 | SnCl_4 |
| Bi_2O_3 | BiCl_3 | $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ | |
| Cr_2O_3 | CrO_2Cl_2 | V_2O_5 | VOCl_3 |
| Fe_2O_3 | FeCl_3 | WO_3 | WCl_6 |
| GeO_2 | GeCl_4 | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ | WOCl_4 |
| | | VPZrO_2 | ZrCl_4 |

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

最近は、AEROSIL®の表面処理品が巾広く使われている。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で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。

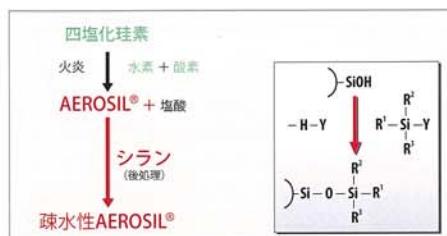


図5: AEROSIL®プロセスと一体化された直接法によるAEROSIL®の表面処理法

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⁻¹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⁻¹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。

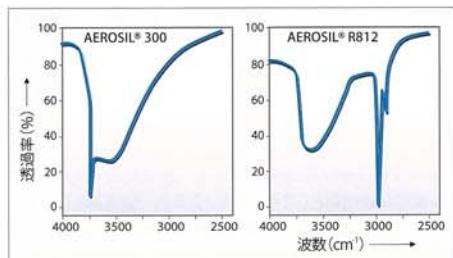


図6: 化学的後処理の前後のAEROSIL® 300(左)の赤外線吸収スペクトル(右はAEROSIL® R812); それぞれ純粋物質の圧縮板、赤外線吸収スペクトル測定装置はPerkin Elmer325

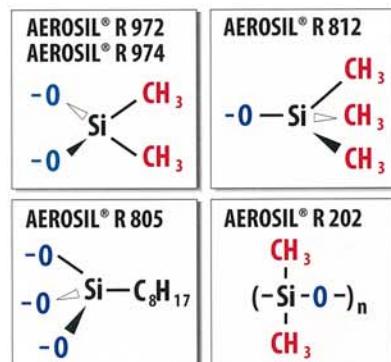


図7: 疎水性グレードのAEROSIL®とその表面基

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

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発揮する。

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ます。これについては日本エアロジル社のカタログNo.9参照。

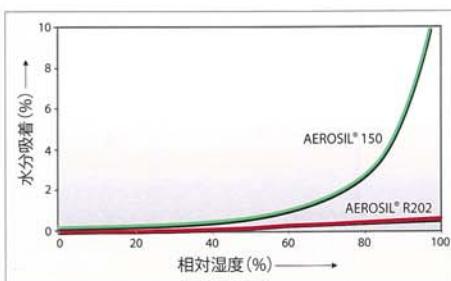


図8: AEROSIL®150(変性前の親水性AEROSIL®)と疎水性のAEROSIL®R202の室温での水分吸着等温線(少量サンプルで測定したもの)

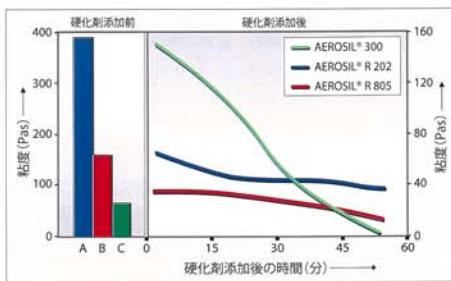


図9: 硬化剤(Ciba-Geigy社ARALDIT®硬化剤HY960)と硬化促進剤(Schering社EUREDUR®250)を添加する前のエポキシ樹脂(ARALDIT®M)にAEROSIL®を5.6%添加した系の粘度(左)と硬化剤と硬化促進剤を添加した後(AEROSIL®は3.8%になる)の粘度の推移(右)

3. AEROSIL®の特性

AEROSIL®の組成式はすでに示したように SiO_2 である。もちろんその場合、現実には孤立した SiO_2 分子が存在するわけではないということを考慮する必要がある。珪素原子は直接隣接し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。

SiO_4 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、 SiO_4 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。 SiO_4 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 SiO_4 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。

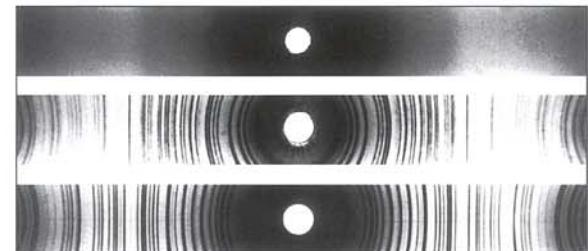


図10: AEROSIL®(上)、クリストバライト(中)および石英(下)のX線写真; これについては図2および図12も参照

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)。従つ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_2 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ぬ。

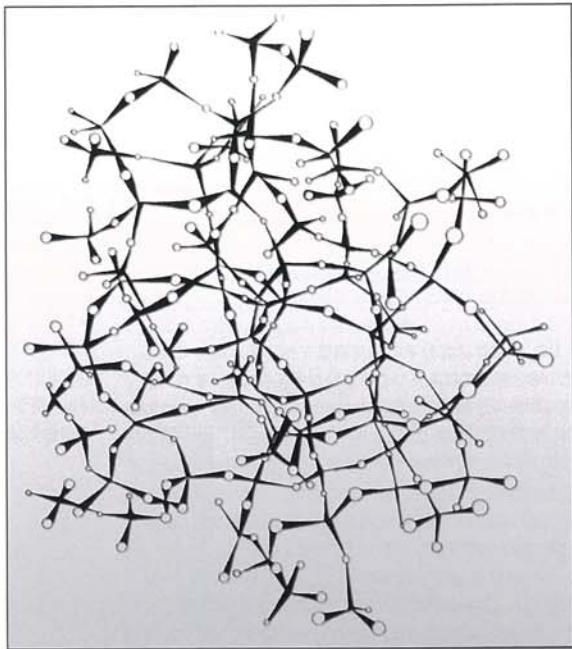


図 11: Evans と King(22) のモデルによる AEROSIL® 中の SiO_4 四面体の図式的な配列；○は酸素原子；四面体の中心に珪素原子がある。

Evans および King によれば (22)、 SiO_2 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 $120^\circ \sim 180^\circ$ 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)。

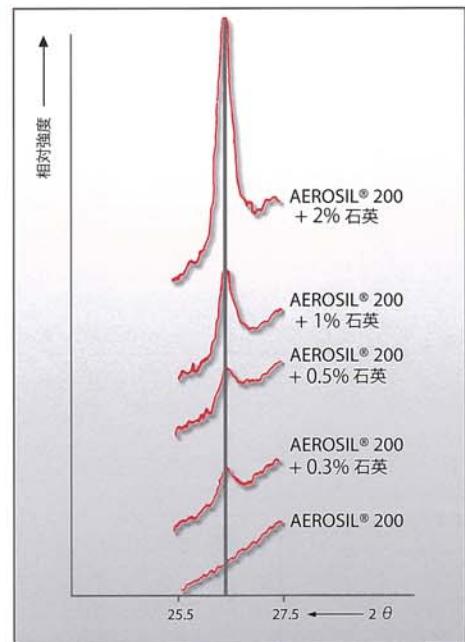


図 12: α 石英の 101 面の回折角、AEROSIL® 200 と α 石英の混合物；AEROSIL® 200 自体は回折を示さず、従つて X 線では非晶質である；X 線回折計 STADI 2/PL STOE, Cuk α 1 照射、50kV/28mA；測定時間 30 秒（1 個のサンプル）（これについては日本エロジル社カタログ No. 8 も参照）

1000°C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が、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°C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_2 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°C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°C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°C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。

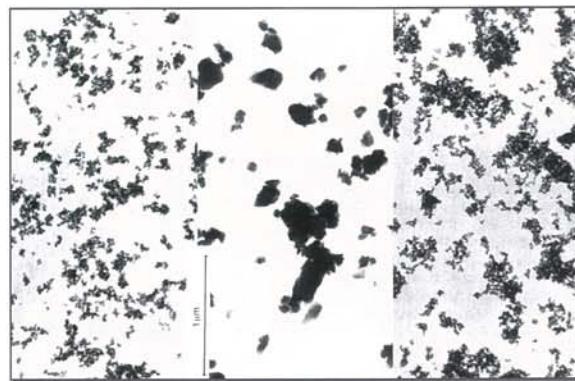


図13: 透過型電子顕微鏡写真；左から順に1000°Cで加熱処理したAEROSIL®300、1150°Cで加熱処理したAEROSIL®300、0.2% ZrO_2 ドープのAEROSIL®300を1150°Cで加熱処理した(28)による；それぞれの温度での焼き戻し時間3hrs



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_4 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と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%までが空気でできている(AEROSIL®の密度は2.2g/cm³、見掛け比重は「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はこの運動を簡単な実験で実証したものである。

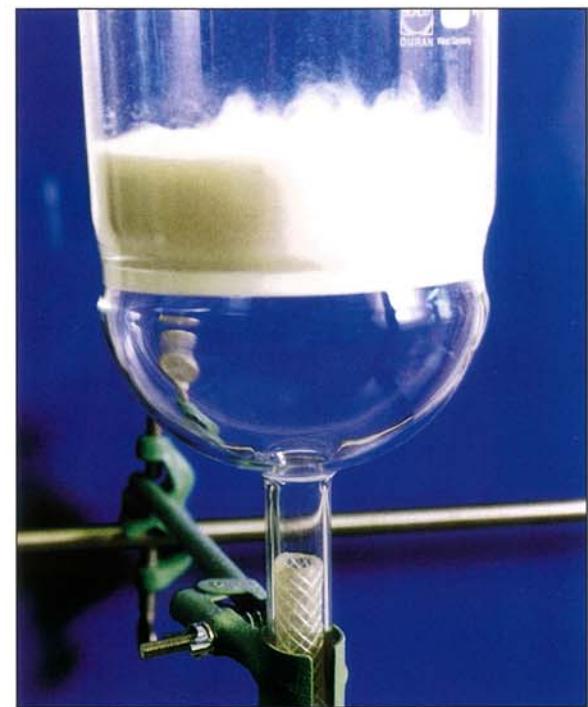
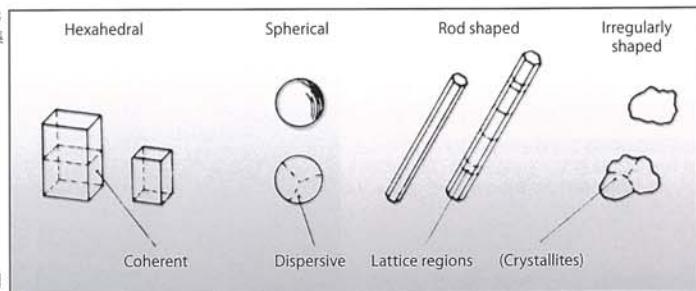


図15: 簡単なAEROSIL®の流動化実験；半溶ガラスには約0.2barの圧縮空気が掛かっている。

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10~200μmの凝集粒子が形成されているが、その場合10~30μmのグループと100μm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。

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

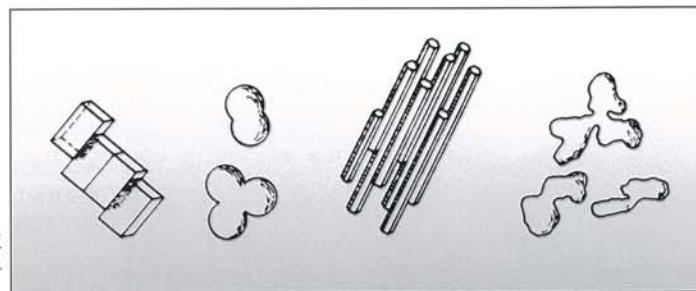


DIN 53206第1部(1972年8月)による“一次粒子”的概念の説明

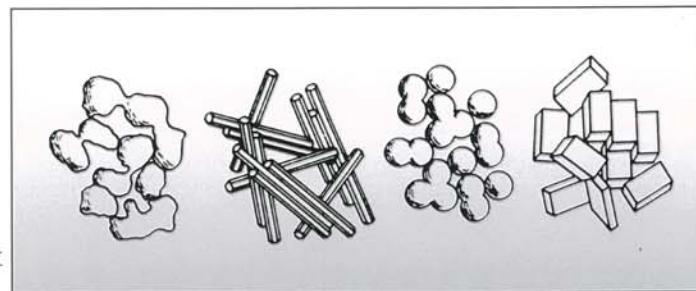
一般的に粉塵が出ないようにしてAEROSIL®を扱うことは今日の技術水準では容易である(31)。関心のあるユーザーはデグサ社のWolfgangにあるデモンストレーションステーションでAEROSIL®の簡単で正しい取り扱いについて確かめることができる。

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。

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觸している。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觸している。)



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0.31nmしかないで、ひとつのAEROSIL®一次粒子は約100,000単位ものSiO₂でできていることになる(32)。

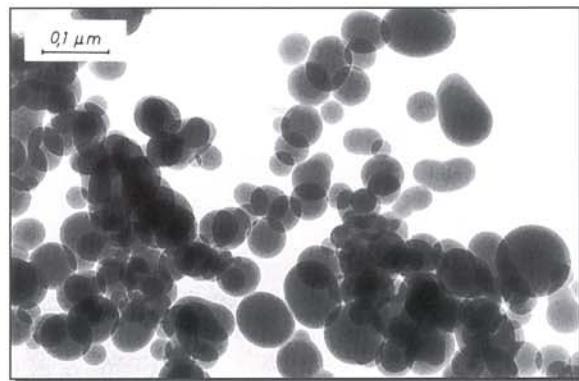


図17: AEROSIL® OX 50の透過型電子顕微鏡写真

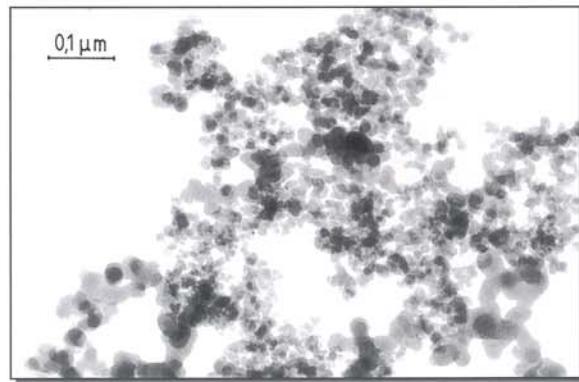


図18: AEROSIL® 130の透過型電子顕微鏡写真

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エア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。

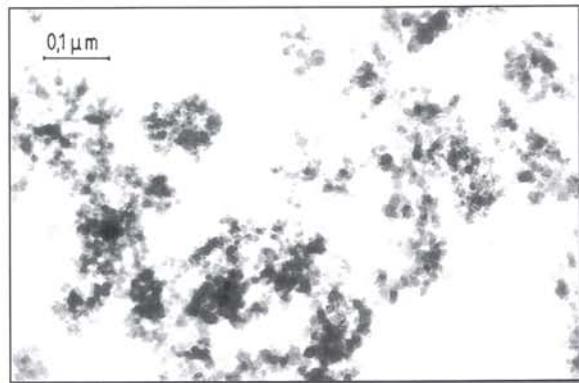


図 19: AEROSIL® 200 の透過型電子顕微鏡写真

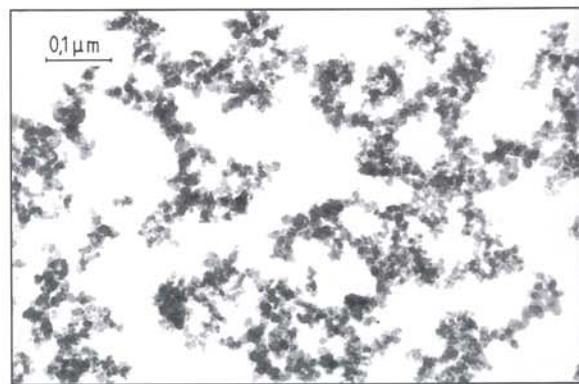


図 20: AEROSIL® 380 の透過型電子顕微鏡写真

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。

- 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)。

- 各々のグレードの 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)。

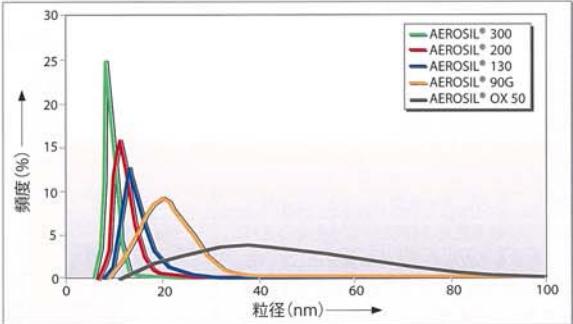


図 21: 様々な AEROSIL® グレードの一次粒子粒度分布曲線；ここで頻度が等級幅に依存することに注意；AEROSIL® 380 と AEROSIL® 300 の分布曲線はほぼ同一

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に分散性は悪くなる。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。

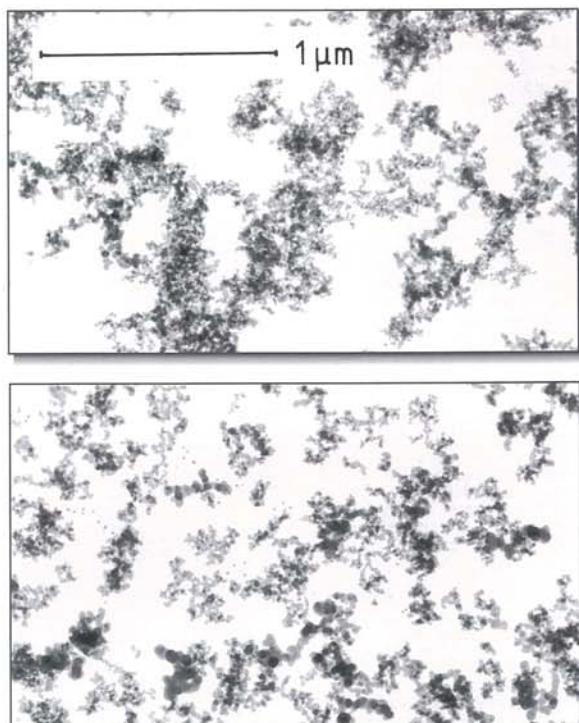


図 22: AEROSIL® 130 (上、変性前のもの) と AEROSIL® R 972 (下) の透過型電子顕微鏡写真

図 23 は、比較用の AEROSIL® を含む HTV シリコー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效地に存在する 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作製する際には、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も劣るが、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」は非常にまとまつた印象を与える。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。

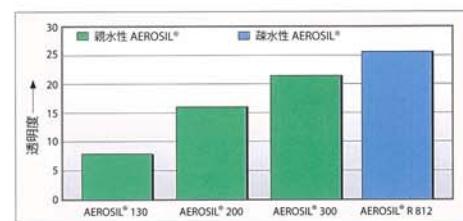


図 23: HTV シリコーンゴムの透明度に対する AEROSIL® の粒度と疎水度の影響 (ポリマー 100 部に対して AEROSIL® 40 部及び 0.5% の過酸化物)

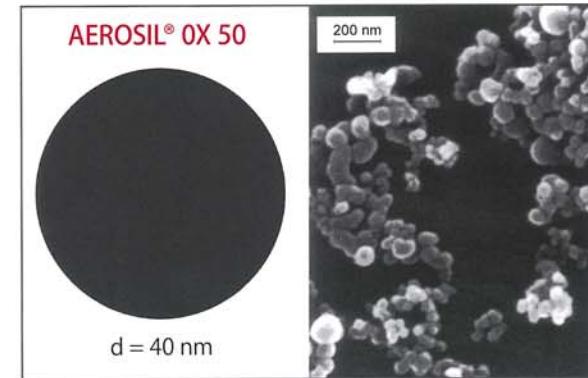


図 24: AEROSIL® OX 50 の走査型電子顕微鏡写真 (本文参照)；左は平均的な大きさの AEROSIL® OX 50 の一次粒子を拡大したもの；これにより一次粒子の比較ができる (図 25 は AEROSIL® 200)

これらは図16の定義から凝集粒子といふことになる。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、実際上の粒度が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。

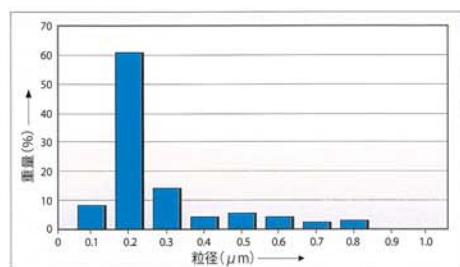


図26: AERODISP® G1220の粒度分布図
(AEROSIL® OX 50を20%1,2-エタンジオールに分散)
(遠心沈降分析)

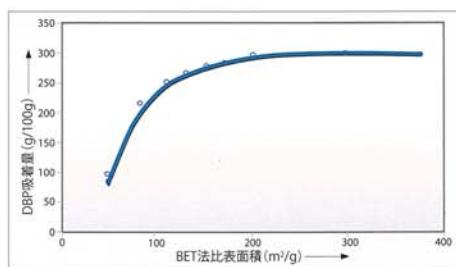


図27: 比表面積の関数としてのAEROSIL®のフタル酸ジブチル吸着量
(DBP吸着-DIN 53601による)

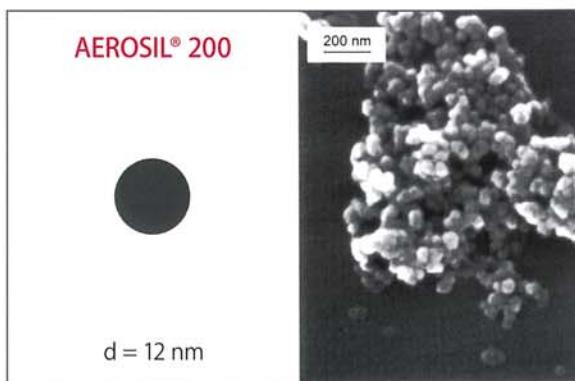


図25: AEROSIL® 200の走査型電子顕微鏡写真(本文参照); 左は平均的なAEROSIL® 200の一次粒子を拡大したもの; これにより一次粒子の大きさの比較ができる(図24はAEROSIL® OX 50)

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」を求めることが出来る。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。

3.2.2 比表面積

ここまで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間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フィールドと同じである(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フィールドの面積に相当する

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。

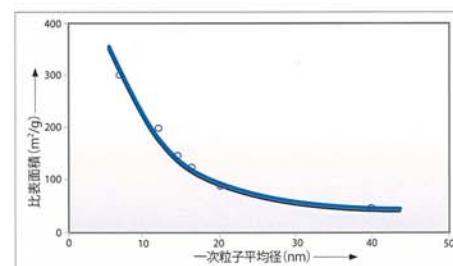


図28: 平均AEROSIL®粒径の関数としての比表面積

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°Cで測定した N₂ 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。とくにつけ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)。これについてはビゲメント文献シリーズ No.32 も参照され度。

N₂ 吸着等温線は、単層に達した後は非常にながらに推移するので、Ar、CO、O₂ 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、N₂ 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、N₂ 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°Cまで）ことは、例え 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°Cで 2 時間加熱した後、その雰囲気をガスクロマトマス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 °C) (38) | 150 mg/l |
| 比重 ^① | 2.2 g/cm ³ |
| AEROSIL® 200の熱容量C _p | 10 °C: 0.79 J/g K 50 °C: 0.85 J/g K |
| AEROSIL® 200の水に対する湿潤熱 | -150 × 10 ⁻⁷ J/m ² |
| 孤立シラノール基(3750cm ⁻¹)(61)の分子吸着係数 | (4.4±0.4)×10 ⁵ cm ² /mol |
| 親水性 AEROSIL® の温度に対する安定性 | 850°C |
| DIN 51794による疎水性 AEROSIL® の着火温度 ^② | AEROSIL® R 974: 530 °C AEROSIL® R 805: 480 °C AEROSIL® R 812: 460 °C AEROSIL® R 202: 440 °C |
| 下記の薬品に対する耐薬品性 | |
| 酸 | 大変高い ^③ |
| 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

^①圧縮体の密度、空気対比式ピクノメータ、ヘリウム。

^②親水性 AEROSIL® は当然着火できない。

^③堿化水素酸を除く。

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。

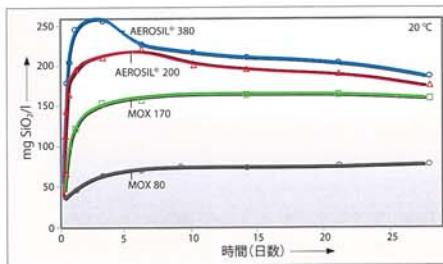


図 30: 接触時間の関数で表わした 20°C の水に対する各種の AEROSIL® の溶解性

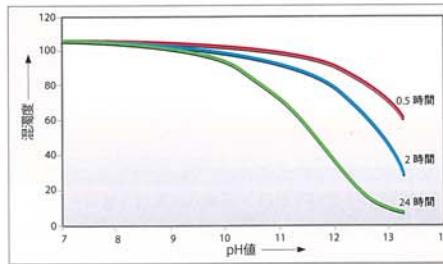


図 31: 苛性ソーダへの AEROSIL® 200 の溶解性、様々な放置時間後の濁度 (1%水分散液)

3.3.2 热伝導率

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。

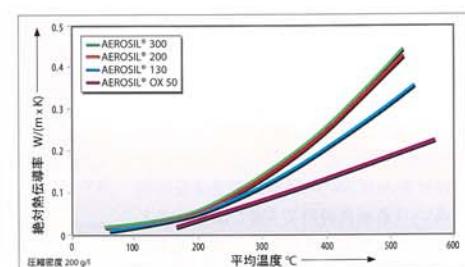


図 32: AEROSIL® の絶対熱伝導率、圧縮密度 200g/l

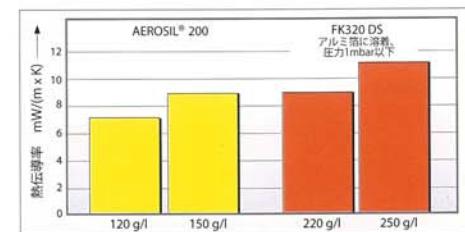


図 33: AEROSIL® 200 (単純な圧縮体) とデグサ社の沈降法シリカ FK 320 DS (アルミ箔に溶着、圧力は 1mbar 以下) の熱伝導率の比較

3.3.3 核磁気共鳴スペクトル (NMR スペクトル)

²⁹Si-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ために適したスペクトル分析法である。例えば ²⁹Si-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 SiR₄ 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 (²⁹Si) 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 ではジメチルシリコキサン連鎖が化学的に SiO₂ 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リコキサンの結合も確認されている(44)。

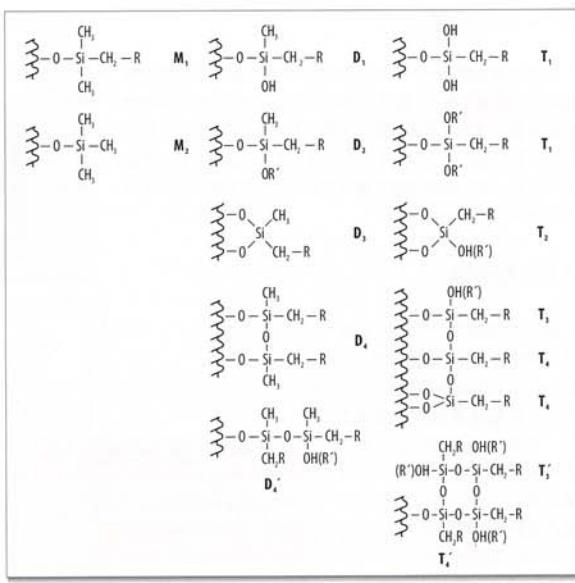


表 10: a) モノクロロシラン (M)、b) ジクロロシラン (D) および c) トリクロロシラン (T) との反応後 NMR 分光法によってシリカ表面に確認できる基。R = n-アルキル、R' = CH₃、D₄、T₁、および T₄ は SiO₂ 表面と「平行」に、D_{4'}、T₃、および T_{4'} はそれと「垂直」に配列した基(45)。

| 構造記号 | δ_{Si} |
|----------------------------------|---------------------------|
| Q ₂ | -91 |
| Q ₃ | -101 |
| Q ₄ | -110 |
| D ₁ | -4 |
| D ₂ | -7.2 |
| D ₃ | -10 |
| D ₄ + D _{4'} | -14 ~ -21 |
| T ₁ | -46 |
| T _{1'} | -50 |
| T ₂ | -55.5 R ≥ CH ₃ |
| T ₃ + T _{3'} | -59.0 R ≥ CH ₃ |
| T ₄ + T _{4'} | -64 ~ -70 |

表 11: Me₃Si (TMS) を内部標準としてケイ素の NMR のケミカルシフト (化學シフト) を ppm 表示した (TMS を 0ppm とする) (帰属については表 10 参照)。T₂ と T₃ は T₁ が隣接する 2 単位の (-O-Si-O-) を持つ Si 原子として、T₃ は隣接する 1 単位の (-O-Si-O-) 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 T₂ と T₃ は化学的な環境によりケミカルシフトが異なる(46-48)。

3.3.4 摩擦帶電

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帶電特性が重要である。図 34 はいくつかの製品について帶電量 (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帶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。

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) | Hochdisperzes 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

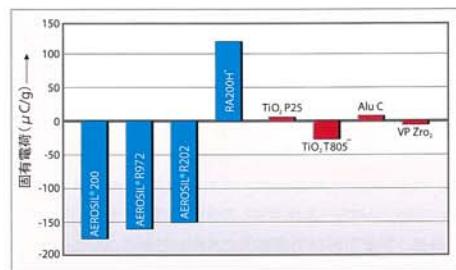


図 34: デグサ社の火炎加水分解法酸化物における固有電荷測定 (q/m)、測定器は Epping 社製、キャリヤーは C1018、1% *化学的に後処理した AEROSIL® 200
**化学的に後処理した TiO₂ P25

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、これは実際に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 SiO₂ 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 Al₂O₃、Fe₂O₃ 及び TiO₂ 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。分析方法は放射化分析又は AAS、総含有量。

| 製品 | SiO ₂ (%) | 不純物(ppm) |
|--------------|----------------------|----------|
| 沈降法シリカ | ≥ 98.0 | ≤ 20,000 |
| AEROSIL® | ≥ 99.9 | ≤ 1,000 |
| 超高純度AEROSIL® | ≥ 99.9999 | < 0.1 |

表 14: SiO₂ 含有量および総不純物の比較。超高純度 AEROSIL® は試作品。

3.5 酸化物混合品と混合金属酸化物

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。添加量の調整は二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。酸化物混合品と混合金属酸化物の違いを示したのが図 35 である。

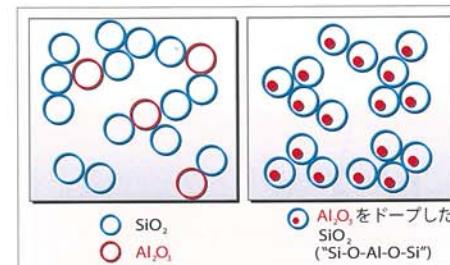


図 35: 酸化物混合品 (左、AEROSIL® COK 84) と混合金属酸化物 (右、AEROSIL® MOX 80 と AEROSIL® MOX 170) の図式的な比較

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_2 と純粋な Al_2O_3 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つ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。

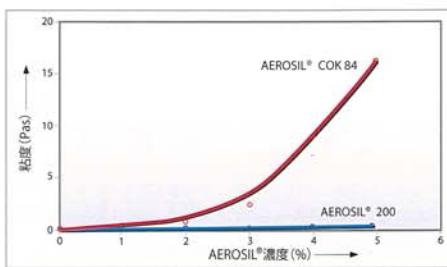


図 36: 水における AEROSIL® 200 と AEROSIL® COK 84 の増粘効果

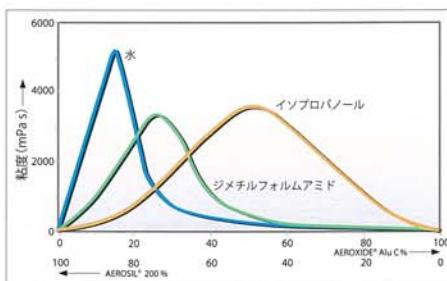


図 37: AEROSIL® 200 と AEROXIDE® Alu C の混合物を 3% 加えた場合の極性液体に対する増粘効果

| AERODISP® フュームドシリカ分散液 | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--|---------|----------|---------|----------|------|---------|---------|
| 外観 | 乳白色の液体 | | | | | | | |
| SiO_2 含有量 (wt%) | 14 | 24 | 26 | 34 | 13 | 20 | — | 40 |
| Al_2O_3 含有量 (wt%) | — | — | — | — | — | — | 30 | — |
| 20°C の粘度 (mPa·s) | ≤100 | ≤150 | ≤100 | ≤200 | ≤100 | ≤200 | ≤2000 | ≤2000 |
| 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 |
| 20°C の比重 (g/cm³) | 1.08 | 1.15 | 1.15 | 1.24 | 1.03 | 1.24 | 1.27 | 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

* 約 4% の有機助剤を含む
**) 分散媒体はエチレングリコール

これらの数値は代表値である

有機物で変性されたい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。

- ミルベ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_4 と AlCl_3 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_2) 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。

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®を作ることができるのは、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ないということの理由にもなっている。

- 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。
- ジエミナル（Si原子に2つのシラノール基を持つ）。
- ヴィシナルシラノール。
- 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。

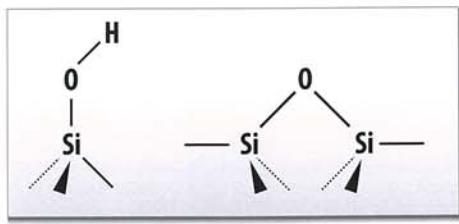


図38: AEROSIL®表面のシラノール基（左）とシロキサン基（右）

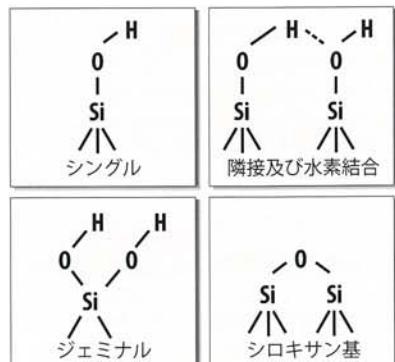


図39: SiO_2 表面基；濃度データは例えば表18ないし図40および図45に示してある。

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)。
- $\equiv \text{SiOH}$ 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 $\equiv \text{SiOH}$ の変換。
- B_2H_6 による $\equiv \text{SiOH}$ の変換 (58, 59)。
- LiAlH_4 による $\equiv \text{SiOH}$ の変換 (60, 61)。
- 赤外線分光法 (51, 54, 61-64)。

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 5200cm^{-1} であり、 $\text{Si}-\text{OH}$ スペクトル吸収帯が $2800 \sim 3800\text{cm}^{-1}$ 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を逆に推論することができる（表16に示す一覧も参照）。

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 $2.5 \text{ g SiOH}/\text{nm}^2$ 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 $2.2 \text{ g SiOH}/\text{nm}^2$ ）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_2O | 5200 |

表16: 火炎加水分解法シリカの重要な赤外線吸収帯 [cm^{-1}]。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。

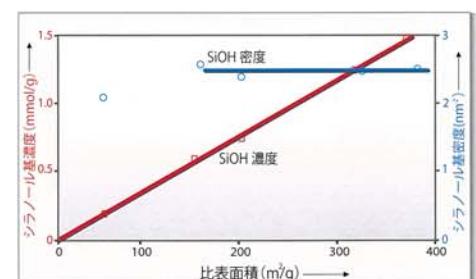


図40: LiAlH_4 法による親水性AEROSIL®表面の総シラノール基濃度

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

LiAlH₄ 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/cm³) を使用した。表 16 にいくつかの重要な吸収帯をまとめた。

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

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_0/J の商はサンプルの透過率 (なるべき波長での) の逆数であり、積 cd はシラノール基の密度 (mol/cm³) と関係している。孤立シラノール基のモル吸光度 ε (3750cm⁻¹) については J.Mathias と G.Wannemacher(61) が (4.4 ± 0.4) × 10³cm³/mol であることを確認している。

シラノール基は D₂O との反応で H-D 置換を起こす。赤外線分光法を用いれば反応の推移を追跡できる (図 41 参照)、H₂O/HDO/D₂O 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ハイ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分 (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。

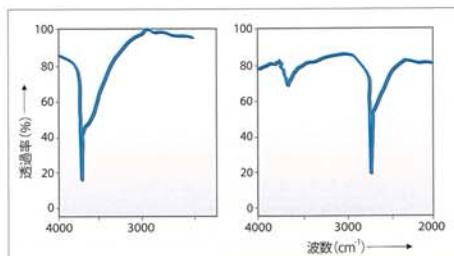


図 41: AEROSIL® 200 における H-D 置換の赤外線分光法による追跡 (左は置換前、右は置換後)

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」シラノール基しか捕捉できない。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か左右されない (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、さらにはそれ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。

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 にはつ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 (LiAlH₄) 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/nm² と 0.47 モルフォリン分子 /nm²)。

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 SiO₂ 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)。

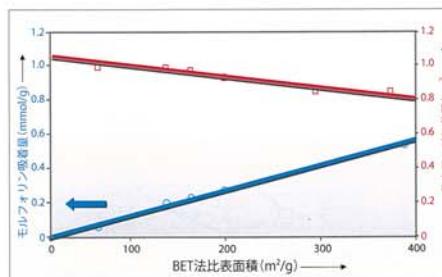


図 42: 親水性グレードの AEROSIL® におけるモルフォリン吸着量 BET 法比表面積依存性 (Cmorph. = 0.1mol/l、ブタノール / 水 1 : 1)

| AEROSIL® グレード | 表面基 | モルフォリン分子 /nm ² | SiOH /nm ² (LiAlH ₄) |
|---------------|-----------|---------------------------|---|
| 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量と LiAlH₄ 法によって測定したシラノール基密度の比較

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 (アンモニアの転化振動に匹敵) のトンネル効果によって行われる。

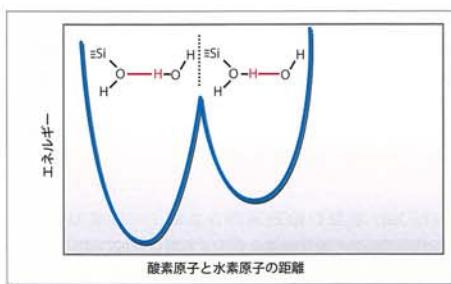


図43: シラノール基の酸素原子と水分子の水素原子との間の水素架橋結合の2つのエネルギー安定状態 (酸素原子間距離は一定に保たれている)

水素架橋結合のエネルギー (4 ~ 40 kJ/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が、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 4 kJ/mol である (69)。従って、水素結合の解離と再結合が、人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 /nm² 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)。

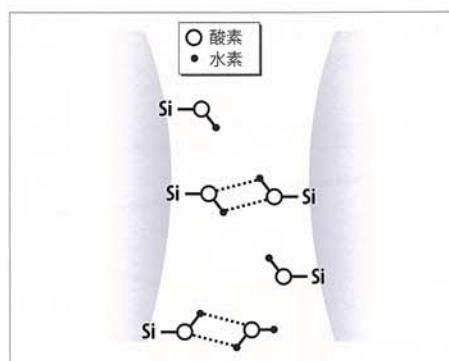


図44: AEROSIL® 200 の理想的な2個の一次粒子間の水素架橋結合の拡大図

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見つける確率は、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/nm²) 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® に対して高い親和力を持っており、よく吸着される (水の湿润熱は、より高い親和力を持つ石英の場合液体の水に対して -610×10^{-7} J/m² であるのに対し、AEROSIL® 200 の場合は、 -150×10^{-7} J/m² 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速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遮へいでいるので、実際の平衡に至るまでの経過はゆっくりである。その後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

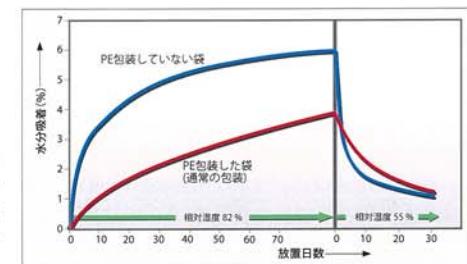


図46: AEROSIL® 200 (10kg 袋、密閉、
— 曲線は PE 包装した
袋 = 通常の包装、— 曲線は PE 包装していない袋)
の水分吸着 (相対湿度 82% で貯蔵) と放出 (相対湿度 55% で貯蔵)

つて「架橋結合」と「孤立」の割合が変化する。図 47 から明らかなように、上の AEROSIL® 層は最下層とははつきり違っている。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。

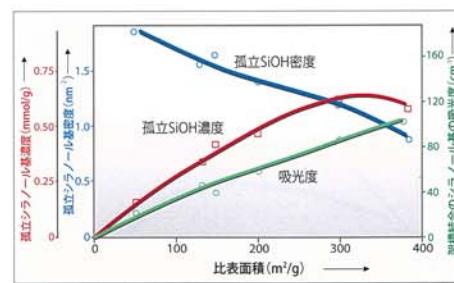


図45: AEROSIL® の比表面積の関数としてのシラノール基 (赤外線分光、サンプルは1年貯蔵後のもの、測定方法は (61))

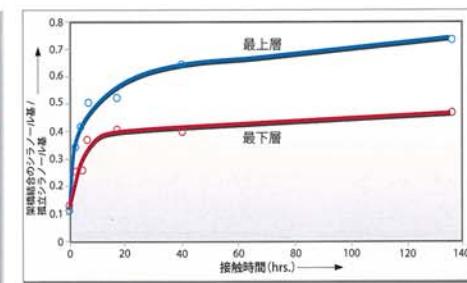


図47: 加湿時間の関数としての試験管内の AEROSIL® フュームドシリカの最下層と最上層のシラノール基比率の比較 (相対湿度 90%)

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^{-1} 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」の下では不变のままである。

3.6.3.2.2 表面の経時変化

シリカ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リカン結合は水に対して高い反応性を示す。



表18から明らかな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 ² | 1.5 | 1.15 | IR |
| 総SiOH/nm ² | 1.8 | 2.65 | LiAlH ₄ |

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°C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/nm²)。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°C)(図49参照)。450°Cと1100°Cの間での加熱の際に3750cm⁻¹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、ジエミナルシラノール基(=Si(OH)₂)の濃度変化のためと考えている。

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」の下では不变のままである。

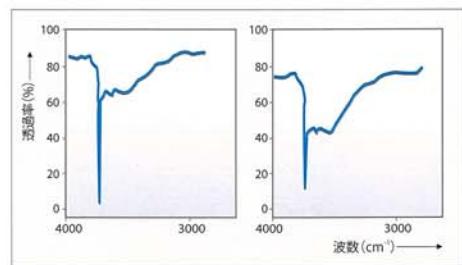


図48: AEROSIL® 200の赤外線吸収スペクトル: 新しいサンプル(左)と1年貯蔵サンプル(右)

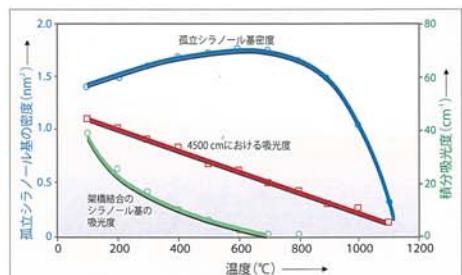


図49: 热処理によるAEROSIL®からのシラノール基の解離(赤外線チェック、1時間加熱)

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°C~900°Cで処理したAEROSIL®は1100°C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リカ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得る。

1100°Cで加熱したAEROSIL®サンプルでは、3715cm⁻¹(プロトン受容体)と3510cm⁻¹(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。より長い架橋鎖鎖の(OH)₃、(OH)₄の吸収は見られない。

加熱温度が低い(約900°C)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°C(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⁻¹にもうひとつ吸収帯が見られる。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的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リカ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)

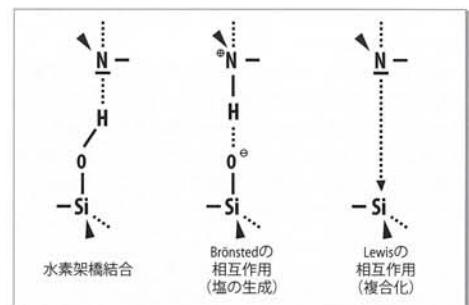


図51: アミンとAEROSIL®表面の相互作用で考えられる形態

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」シリカ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

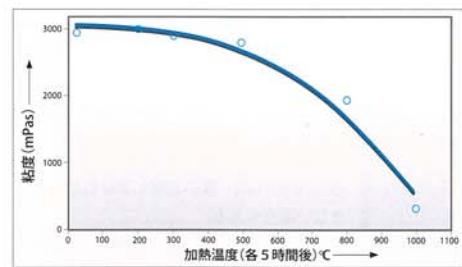


図50: 加熱したAEROSIL® 200の不飽和ポリエステル樹脂(加熱時間5時間)の増粘効果

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® へのポリエチレンジコール（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ジ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_2 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_2 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。

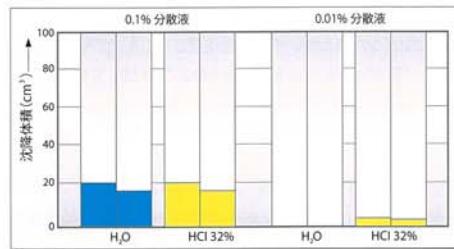


図 52: 0.1% と 0.01% の AEROSIL® 200 分散液による沈降実験（凝集剤 Nalco® 8100-A、それぞれ放置 1 時間（左）および 24 時間後（右））

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_2 の酸度に関する文献データは多くある (86, 87)。電離定数 $\text{pK}_a = 9.46$ (87) として計算し、1リットルの SiO_2 分散液には $\text{Si}(\text{OH})_4$ 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 値の測定が妨げ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

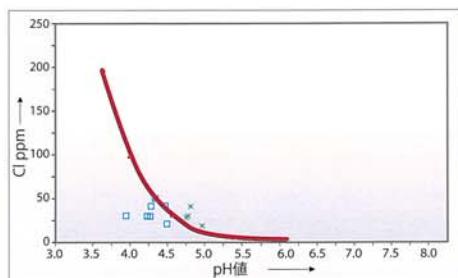


図 54: 総塩素含有量（アルカリ液に溶解した後で定量）の関数としての AEROSIL® の 4% AERODISP® 水分散液の pH 値；□：4% 水分散液（規定 (41)）；★：遠心分離後の同じ分散液；赤線は純粋な HCl 溶液での測定；曲線：理論上の曲線 ($\text{pH} = \log [\text{Cl}]$)

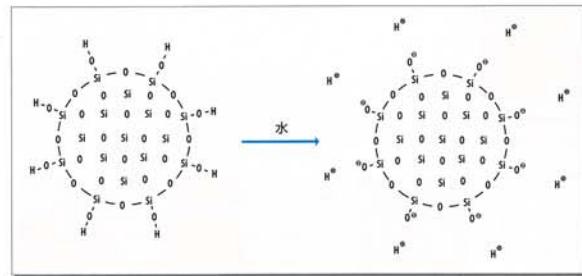


図 53: 酸としての AEROSIL®（式的に表したもの）

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 ($\text{pH} = 4.5 \sim 7$) では、分散液と溶液の間で相当な違い（約 2 pH 単位）を引き起こす。(88) によればこの大きな相違は、 SiO_2 粒子がマイナスに帯電しており、それに伴つ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、マイナスに帯電した界面が生じる。分散液の全体系は電気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。第一の帯電層が固定されている間、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）。

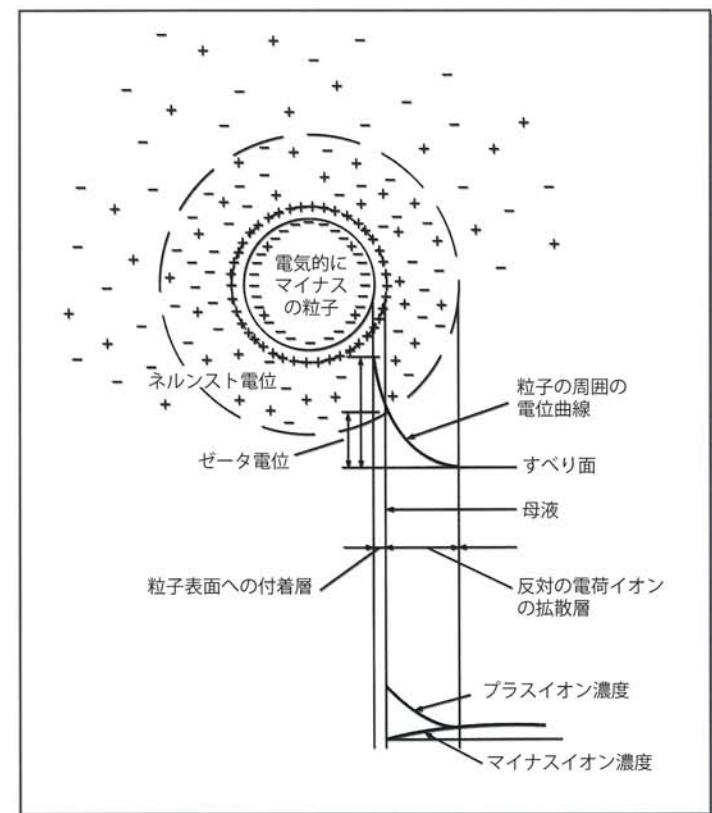


図 55: 電気的にマイナスの粒子における電気二重層、ゼータ電位の定義 (89)

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。

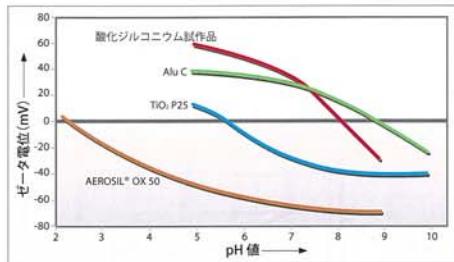


図 56: pH 値と火炎加水分解法による金属酸化物のゼータ電位の関係 (0.02m KNO₃)

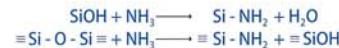
3.6.4 「表面処理」 = 化学的固定

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°C 以下の温度範囲では、OH 基が置換され、又は反応性シリキサンが解離によって開く結果として、単一 (Si-NH₂) 基およびジエミナルの Si(NH₂)₂ 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 アルコキシリラン類との反応

メトキシリ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 H₂O 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リ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、その場合シリ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(CH₃)₂(OH) および (Si-O)₂Si(CH₃)₂ (400°C 時) のうち前者が優先的に生成される。

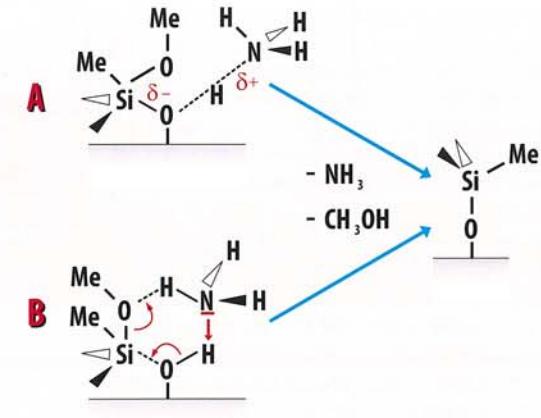


図 57: トリメチルジエトキシリランと SiO₂ 表面のアミン触媒反応の際に考えられる遷移状態 A: 5 配位の遷移段階 B: 6 員環の遷移状態

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。

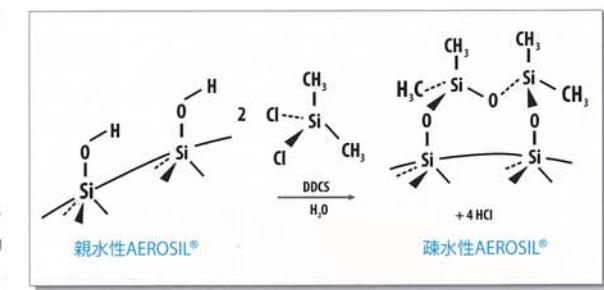


図 58: ディメチルジクロロシリランとシリカ表面の反応の図式：「親水性」から「疎水性」への移行

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 $\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2$ 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エア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 にシリコーンゴムの例で補足的に示してある。

| | 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; エアロジル濃度 3%; 粘度単位 mPa·s)

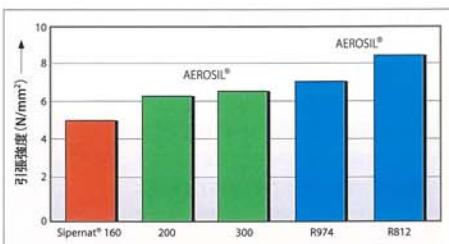


図 59: 充填剤として様々なシリカ (Sipernat® 160 = 沈降法シリカのひとつ) を含むシリコーン加硫化物の機械的性質: 調整: Silopren VS (GE Bayer Silicones 社) 100 部に対してシリカ 40 部、過酸化物 0.5% bis-(2,4 - dichloro benzoyl) peroxide

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、異なる表面官能基をもたらすことがある。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 ^{29}Si -CP-MAS-NMR 分光法の進歩による。

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 ^{29}Si -NMR のケミカルシフトを挙げた。図 60 の AEROSIL® R 974 の ^{29}Si -NMR スペクトルをこの知識を用いて評価すれば、D₁、D₂ および D₃ (表 10 参照) と比べて D₄ 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ランを使用すれば、 SiO_2 基質へのシランの固定およびアルコキシル基の加メタノール分解をやはり固体 NMR 分光法 (^{13}C 、 ^{29}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れるためである。

AEROSIL® R 202 の場合、 ^{29}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、緩和時間ととも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)。

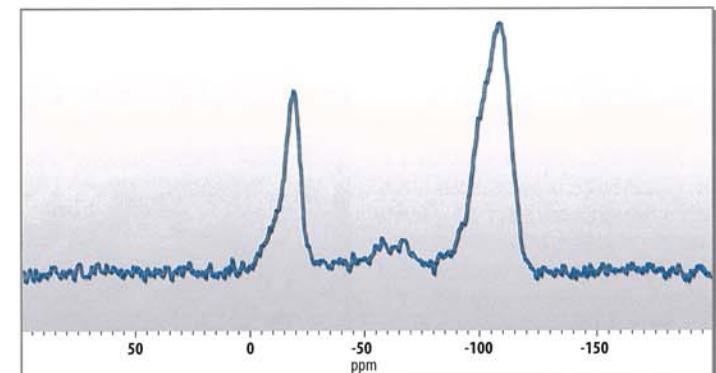


図 60: AEROSIL® R 974 の ^{29}Si -CP-MAS- 固体-NMR スペクトル

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

通常、疎水性 AEROSIL® は水に浮いて滞れることなく、つまり撥水性を持っている。ところが疎水性 AEROSIL® の存在のところ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、同時に空気が取り込まれる。このような疎水性 AEROSIL® の水分散液は、AEROSIL® R 972、AEROSIL® R 974 および、AEROSIL® R 805 の場合、 SiO_2 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。

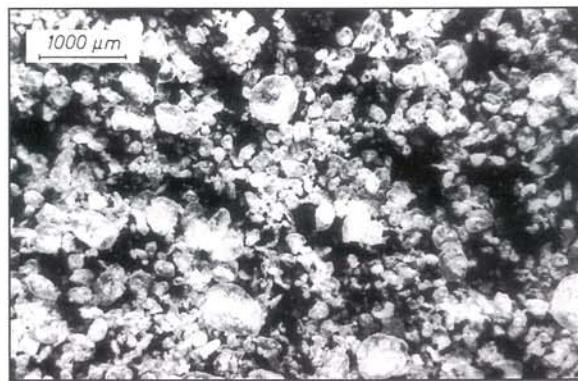


図 61: 3% AEROSIL® R 812 を使用した「ドライウォーター」の光学顕微鏡写真



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 ≥ 1 である。

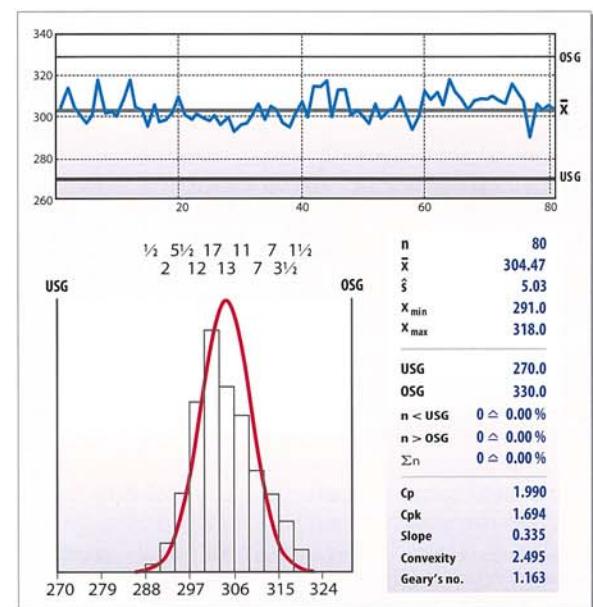


図 63: AEROSIL® 300 の例に見る統計的品質管理、BET 法比表面積 ※デグサ社のデータの一例です。

n = 測定検体の数
 \bar{x} = 平均値
 s = 標準偏差
 USL = 仕様下限値
 OSL = 仕様上限値
 Cpk = 工程能力指数

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ソ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（ディザーラー、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ない。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。

6.1 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シリコーンラバー、RTVシリコーンラバー、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（日本エアロジル社カタログ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。フュームシリカAEROSIL®はコーティングのガラ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

シリコーンゴムの補強とチキソ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、チキソ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、チキソ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・チキソトロピー効果が際立っている。高温加硫シリコー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チ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MOX 80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チル系、ウレタン系樹脂の増粘およびチキソトロピー効果。

AEROSIL® R 805

エポキシ樹脂の増粘およびチキソトロピー効果。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。ビニルエスチル樹脂の増粘およびチキソトロピー効果。「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。常温硬化型シリコー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・チキソ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な量的で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ーン加硫化物のいくつかの機械的性質を図59に示す。

シリコー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ブチレンにおける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。

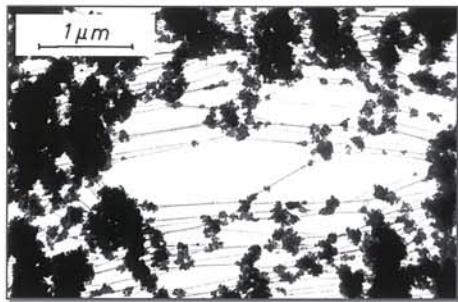


図64: 天然ゴムにおける AEROSIL® 200 のバウンド・ラバーの透過型電子顕微鏡写真: 混合比はゴム 100 部に対して 30 部: 膨潤剤ないし溶剤: ベンゼン (30)

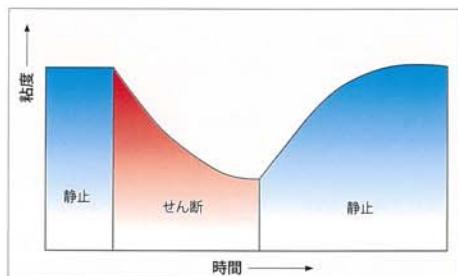


図65: チキソトロピー=せん断時の粘度の低下と静止時の粘度の再上昇 (図式的に表したもの)

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。搅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から明らかなように、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など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。

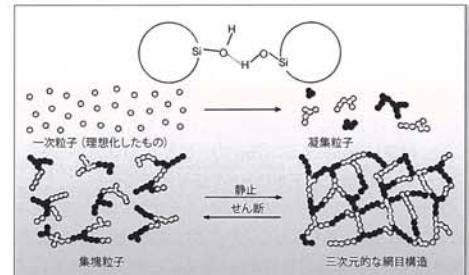


図66: 液体中における AEROSIL® 粒子間の相互作用の図式

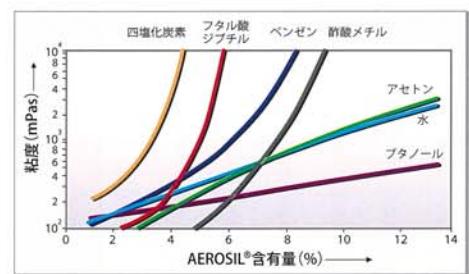


図67: AEROSIL® 200 による様々な液体の増粘

濃度が一定である場合、AEROSIL®の増粘・チキソ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ュー型の攪拌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。高速攪拌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を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。

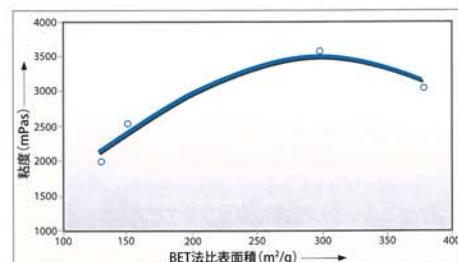


図 68: 粘度と BET 法比表面積の関係 (5% / パチ、6.3m/s の周速で
ディジタルバーによって 2% AEROSIL® を LUDOPAL P6(BASF 社製)
へ 5 分間分散させたもの)



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：キシレンに入った JAGALYD® 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。沈降の防止がチキソ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なるので、沈降を意識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」または化粧品のローションに利用されている。

流動助剤としてのAEROSIL®

| | |
|------------|--------------------|
| 粒子が細かい | → 包み込み(ポ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、砂時計に似たじょうご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。

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



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

7. 生理学的作用及び労働衛生

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°C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°C)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)。

- 热放射
- 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°C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°C)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、航空機のターピン、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。応用技術上の実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、ベースト、 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、ジアゾ紙のコーティング |
| | 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 | ポリエチルフィルム |
| 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ュームシリカ、AEROSIL®

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でていない。

日本エク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。日本エク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 ₅₀ (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. Colom, 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 Encyklopädie 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. ETTLINGER, 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. BIERSACK, G. KINDEL, 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. INGRI, *Nobel Symp.* 1977, **40**, 3 (1978)
- (87) P. CHRISTOPHLEIMK, 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-Univ. 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)

原文 : Technical Bulletin Fine Particle Number 11 (Degussa 社)

9. AEROSIL®の物理化学的データ

1) 水:メタノール=1:1溶液中

2) 1000°C、2時間加熱処理後の物質に基づく分析値

3) 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

AEROSIL® の人体への影響

日本アエロジル株式会社

AEROSILの人体への影響

1) 緒 言

最近公害問題が大きくクローズアップされてきているが粉塵もその中の大きな対象になってきている。

AEROSILのような微粉状のシリカを取扱っていると、このような物質が、ケイ肺などの健康上の障害を引き起したりはしないだろうかという疑問が起つてくるのが当然である。このような問題点を明らかにするため、当社製品を使用し、人体への影響を調べた数多くの研究結果を紹介する。

これらを総括すると、次のように要約できる。

吸入 —— 吸入の実験では、種々の動物実験により、親水及疎水性の微粒子状シリカを3年間50~80mg/m³の高濃度で吸入させたが、ケイ肺のような症状は全く起きなかつた。

またAEROSIL工場の作業者からケイ肺患者は1人も出でない。

経口 —— 多量のAEROSIL (500mg/鼠の体重kg当り)を食道中に投入したり、飼料に混合し与えたりして、6ヶ月間連続して行った試験でも、内部器管の変化、悪性の腫瘍、受胎能力の障害、欲望減退の徵候等全くみられなかつた。シリカは腸を通つて排泄される。

塗布 —— 外面的には軟膏、粉白粉、水白粉等に使われて人体に接触されるが、皮膚になじみ易く、悪影響は観察されていない。18g迄のAEROSILが毎日使用されて、患者から全く苦情が出なかつた。

注入 —— 動物実験で、腹膜内や皮下等へシリカの粉末を直接注入すると、有害な作用があるので手術用薬品等への使用はすすめられない。

以上要約した点につき個々に文献をあげて説明すると次の様になる。

無水シリカは、化学的に殆ど不活性で熱力学的に安定なものである。X線回折写真から、全てのAEROSILグレードは無定形構造であることが明らかにされている。

H. Brünner:

Pharm. Ind. 20, 581 (1958) [1]

また電子回折像に結晶構造の形跡がないことが示されている。

H. W. Schlipkötter;

Z. Aerosolforschg. Stgt. 5, 50 (1956) [2]

生理学的にこれは非常に重要なことで、無定形のAEROSILではなく、結晶構造を持ったシリカがケイ肺を起すのである。今日、シリカのケイ肺への影響に対する概念は次のように要約される。即ち吸入されたシリカの或程度の蓄積効果が必要なことである。シリカが蓄積される1つの原因是結晶構造を有することである。結晶性の大粒のダストは無定形の微粒子状のシリカよりもゆっくりとしか溶解しないからである。もう1つは、シリカの表面にあるフリーのシラノール基がころされているからである。

超微粒子の無定形シリカには、ケイ肺の心配がないが、一般的の粉塵と同様に過度に吸い過ぎるとむせるような作用を呼吸器系に与えることがある。粉塵にさらされなくなるとこのような作用はすぐになおるが、極端に連続して吸入した場合、肺の通常の抵抗力が弱まり、これが気管や肺に2次的な炎症性の病気を発生させる原因になることもないとはいえない。従つてAEROSILを取扱う際には、できるだけ作業者を過度の粉塵に接触させないように注意されることをおすすめする。非常に濃い粉塵を生じることが避けられない場合は、適当な吸引装置で排出させるか、あるいは作業者は普通のタイプの防塵マスクを使うと良い。当然のことではあるが粉塵にさらされるような作業は肺の健全な人間のみが就くべきである。

2) AEROSILを吸入した場合の影響

AEROSILはケイ肺を引き起すことがない。このことは最初にGärtnerの実験によって証明された。

H. Gärtner;

(Homburg (Saar) Saarland大学の衛生学及細菌学の研究所所長)

- Archiv für Hygiene und Bakteriologie 136, 451~466 (1952) [3]
 “微粒子状無定形シリカの兎の肺における作用の研究”
 (兎を使って3年間試験し、ケイ肺にかかったような肺の結合組織の形成が認められなかつた)

Jötten はこの事実を確認した上、系統的に種々の条件下で AEROSIL ダストを吸入させた後、実験動物の肺組織が変化していないことを示した。

- K. W. Jötten;
 [Westfalen国立大学 (Münster) 衛生研究所及塵肺研究産業衛生の国立研究所所長]
 “Gutachtliche Untersuchung und Beurteilung von AEROSIL-Staub auf das Lungengewebe von Versuchstieren” (1953) [4]
 (50頭の兎を3年間粉塵にさらしケイ肺を確認できなかつた)

米国でも Schepers が種々の動物を使って広範囲の実験を行い同様な結果を得ている。

- G. W. H. Schepers;
 [Saranac研究所 (Saranac Lake, New York) 及 Michigan 大学産業衛生並びに病理学部門研究所の所長]
 Am. Med. Ass. Archives of Industrial Health 16, 125~146 203~224 280~301
 363~379 (1957) 等 [5]
 “The Biological Action of Degussa Flame Process Submicron Amorphous Silica Dust”(24ヶ月迄 鼠、モルモット、兎等を約50mg/m³ の粉塵にさらし、これらのすべての動物の肺が後に浄化されるのを確認した)

疎水性グレードである AEROSIL R972でも、有害な影響は見られなかつた。

- W. Klosterkötter;
 [ルール大学 衛生及産業医学研究所所長]
 Archiv. für Hygiene und Bakteriologie 149, (7/8) 1~24 (1965) [6]
 “Gewerbehygienisch-toxikologische Untersuchungen mit hydrophoben amorphen Kieselsäuren I. AEROSIL R972”
 (鼠を1年間に80mg/m³ 迄、標準のAEROSIL及 R972の粉塵の中にさらした結果、選ばれた実験条件下でケイ肺にからないことが証明された。皮膚及粘膜を刺激する徴候は観察されず経口での作用も良好であった。)

ケイ肺の影響に関して高分散性の無定形シリカの影響を取扱つたものには、数多くの研究があるが、その中の代表的なものは次の通りである。

- W. Klosterkötter;
 Archiv. für Hygiene und Bakteriologie 137, 307 (1953) [7]
 W. Klosterkötter and Jötten;
 ibid. 137, 625 (1953) [8]
 J. R. Rüttner, W. Willy and A. Baumann;
 Schweiz. Z. Allg. Phat. Bakt. 17, 352~363 (1957) [9]
 H. W. Schlipkötter, I. Rothes and A. J. Defeche
 Z. Hyg. 143, 533 (1957) [10]

Klosterkötterはケイ肺の形成におけるシリカの影響について非常に詳しい報告を出している。

- W. Klosterkötter;
 Forshungsberichte Nordrhein-Westfalen. Westd. Verlag Köln. Nr. 571 (1958) [11]

また実際に人体に吸入された場合の資料として、AEROSILの製造工場で作業員に対して行われた長年の検査結果があり、これによてもケイ肺への無害性が確認される。

- H. Volk;
 [Säckingen国立保健所 衛生顧問、肺の専門女医]
 A. M. A. Archives of Environmental Health 1, 125~128 (1960) [12]
 “The Health of Workers in a Plant Making Highly Dispersed Silica.”
 Untersuchungen der Arbeiter des AEROSIL-Betriebes (1956. 4. 26. 所見) ... [13]
 (1947年以来 AEROSIL工場の作業者にケイ肺患者がいないことが確認されている)

3) 皮膚に対する影響

AEROSILは皮膚になじみやすく軟膏や化粧品等に使用し得ることが確認されている。

- G. Hopf;
[Heidberg 総合病院 (Hamburg) 皮膚科学研究室]
Gutachten (27. 7. 1955) [14]
(AEROSILを使用した10年間の経験から、全く危険のないものと判断され、軟膏
水白粉、及粉白粉中で全く刺激性のある作用を引き起さないことを確認した)
- E. Landes;
[Frankfurt大学 (Main) 皮膚科病院]
Gutachten (21. 9. 1960) [15]
(311人に対して試験した結果、AEROSILを含んだ化粧粉、軟膏及びペーストは全
く反応性のないことがわかった)
- P. Zierz;
[Ludwigshafen 市立病院 (Rhein) 皮膚科]
Gutachten (5. 8. 1960) [16]
"Klinische Prüfung verschiedener AEROSIL-haltiger Hauttherapeutica"
(48人の患者に対して行ったAEROSILを使用した皮膚治療の臨床実験で、AEROSIL
は皮膚に対して全く不活性の物質であるという結論を得た)
- このほかにもAEROSILが皮膚への障害を引き起さないことが発表されている。
- K. Rothemann;
Parf. Kosm. 38, 691 (1957) [17]
- K. Rothemann;
Seifen, Öle, Fette, Wachse 24, 547 (1951) [18]
- AEROSILを使用すると火傷の治療にも好適な結果が得られている。
- H. J. Sarre;
Gutachten (11. 3. 1953) [28]

4) 経口服用等の影響

AEROSILを口から呑み込んだ場合の影響を調べる数多くの動物実験が行われ、副作用のないこ
とが証明されている。

- G. Kuschinsky;
[Mainz 大学薬理学研究所所長]
Gutachten (27. 7. 1955) [19]
(鼠に毎日50mg のAEROSILを食道中に投入し3カ月間行った実験の結果、鼠は通
常の体重の増加を示し、胸部及び腹部器管に病的変化が全くなかった)
- K. Greef;
[Dusseldorf 大学薬理学研究所]
Gutachten (4. 8. 1961) [20]
(毎日鼠の体重kg 当り200mg のAEROSILを8週間鼠に投与したところ、通常の体
重の変化を示し、粘膜の状態も通常の鼠と全く差異が認められなかった)
- 胃潰瘍の発生に対するAEROSILの影響を調べる実験が鼠を使って行われた。
- K. Greef;
Gutachten (7. 9. 1962) [21]
(AEROSILを鼠に呑ませた後、胃の粘膜への著しい保護効果が認められ、AEROSIL
を与えた動物の粘膜とは異っていた)
- AEROSILを使用した慢性毒性のテストでは鼠に500mg/鼠の体重kg 当りを毎日口から呑ませ6
ヵ月間行った試験の結果、一般的の発育状況、体重の変化及び血液の分析結果等に何の変化もなか
った。胸部や胃などの器管にも病理的変化は認められなかった。
- F. Leuschner;
[Hamburg 薬物毒物学研究所]
Gutachten (2. 1. 1963) [22]
"Über die chronische Toxizität von AEROSIL"

AEROSIL の毒性的影響を受胎した鼠で試験し、鼠の体重 kg 当り 100~500mg が与えられたが親の雌鼠にも、鼠の胎児にも障害が起されたような徴候は見られなかった。

F. Leuschner;
Gutachten (17. 9. 1965) [23]

疎水性の AEROSIL R 972 を経口服用させた場合の動物実験でも悪影響の起らぬことが認められた

G. Pliess;
〔Hamburg 薬物毒物学研究所〕
Gutachten (22. 7. 1965) [24]

(鼠の体重 kg 当り 500mg の AEROSIL R 972 を毎日服用させ、6 カ月継続した後、
内部器管に生理学的变化を確かめることができなかった)

F. Leuschner and G. Pliess;
Gutachten (26. 5. 1964) [25]
“R 972 の急性毒性について”
(毒性限界値: 鼠の体重 kg 当り R 972 8g)

F. Leuschner and G. Pliess;
Gutachten (24. 2. 1965) [26]
“メチル化 AEROSIL (R 972) の慢性的作用について”
(鼠の体重 kg 当り 500mg の AEROSIL 或いはメチル化 AEROSIL を毎日与え 6 カ月
間試験して、通常の体重増加を示し、病的組織の生じるような変化は全く生じなか
った。2 世代目においても受胎能力の障害も全くなく、胎児への影響も全くなかった)

放射化されたシリカでの鼠の実験では、口から服用させたシリカは細胞組織中で、無機物と結合した
形と、有機物の形との両者で、検出することができ、無機物の形のものは急速に体内から排泄される。

F. Sauer, D. H. Laughland and W. M. Davidson;
Canad. J. Biochem. Physiol. 37, 1173 (1954) [27]

Sarre は AEROSIL の水分散液について述べており、(その殺菌性の良いこととは別に)多くの場合
人間の胃炎や腸炎の治療にも有効であることを証明している。

H. J. Sarre;
〔Freiburg 医科大学総合病院長〕
Gutachten (11. 3. 1953) [28]
(毎日 60~100g の AEROSIL を 18% の水分散液にして 3~4 週間人間に服用させ、急
性或いは慢性の病状がなく、胃炎の治療薬となることが証明された)

AEROSIL 200 が胃の粘膜を保護する働きのあることから、実際に治療薬 (Azulon® Compositum
Homburg) に使われている例もある。

G. Baumann and H. Leimgardt;
Med. Klin. 59, 269 (1964) [29]

Lang も人間に経口服用させて実験し、腎臓でのシリカの分泌量に明らかな変化が起らなかった。
このことから AEROSIL は体内に吸収されないということが結論づけられる。

K. Lang;
〔Mainz 大学生理化学研究所〕
Gutachten (15. 9. 1966) [30]
(AEROSIL を毎日 2.5g ずつ 7 日間与え、シリカの排泄に変化が起らなかった)

H. Langendorf and K. Lang;
〔Mainz 大学生理化学研究所所長〕
Zeitschrift für Ernährungswissenschaft 8, [1~3] 27~32 [31]
“Der Einfluss polymerer Kieselsäuren auf die renale SiO₂-Ausscheidung beim
Menschen” (12人の人間に對して 4 日間毎日 2.5g の AEROSIL 等を服用させ、尿中
に SiO₂ 濃度の著しい増加が認められなかった)

AEROSIL の分散液を人間が口から呑んだ場合、SiO₂ の尿中への分泌量の問題のほか、血清中の
Ca, K 及 Na の含有量は変化せずに残っていることが以前から観察されている。

- H. Sarre; [28]
 AEROSILを含有する坐薬は腸の粘膜を刺激するような影響がなかった。
 W. A. Ritschel;
 Pharm. Ind. 23, 275 (1961) [32]

5) 非経口による体内への注入

動物実験でシリカを腹膜内や皮下へ塗りつけると、細胞組織と部分的に反応を起すので、AEROSILは手術用の薬等に添加することはすすめられない。このことは、Klosterkötterによって指摘された。

- Klosterkötter; [6]
 このほかにも種々のシリカを皮下に注入すると腫瘍が生じることが報告されている。
 H. J. Löblich and K. Werkle;
 Beitr. Silikose-Forsch. 73, 37 (1961) [33]
 こういった観点からAEROSILは非経口の体内への注入には適していないといえる。

6) 結 び

AEROSILによる治療学的な観察結果がCzetsch-Lindenwaldによって要約されている。

- H. Czetsch-Lindenwald;
 Pharm. Ind. 12, 589 (1957) [34]
 Pharm. Ind. 12, 810 (1957) [35]

AEROSILの無菌性に関する試験結果も報告されている。

- M. Kienholz;
 [Offenbach市立病院 (Main)]
 Gutachten (2.8.1968) [36]

そのほかKoberの“医療化学におけるシリカの応用”

- B. Kober;
 Münch. Med. Wschr. 23, 767 (1955) [37]
 および医療におけるシリカの応用と老人病への生理学的效果等の文献がある。
 O. Scholl and K. Letters;
 Münch. Med. Wschr. 50, 2321 (1959) [38]

AEROSILは日本薬局方に「軽質無水ケイ酸」として採用されている。無水ケイ酸は製法上から気相法によるものと液相法によるものとに分けられるが、その性質や純度規格には相当の差異があつてこれを1品目として考えることはできない。そこで日本薬局方には、医薬製剤の製造に広く用いられている気相製のものだけが特に「軽質」の冠詞を付けて収載されている。気相製の無水ケイ酸が製剤上に使用されるようになったのは、1940年代後半からで、ドイツDEGUSSA社が開発し、日本では日本エクソジル社が製造している当製品のみが各国で用いられ、その重要性が増している。

- 日本公定書協会;
 第11改正 日本薬局方解説書 (広川書店) D 267～D 272 [39]
 AEROSILは食品製造の分野でもその価値が認められており、米国ではFDA規格により乳幼児用食品を除く食品に2%以内の範囲で添加されることが認められている。

Federal Food, Drug and Cosmetic Act;
 Food Additives Regulations Part 121 Chapter I Title 21 [40]
 化粧品原料基準にも無水ケイ酸として収載されている。

- 薬時日報社;
 化粧品原料基準第二版注解 1125～1129 [41]
 以 上

日本エアロジル株式会社

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

72. 4. 1000
74. 8. 1000
78. 2. 500
80.12. 500
82.11. 500
84.12. 1000
89.11. 1000

高分散性シリカの生理作用

日本アエロジル株式会社

緒 言

Degussa社が開発したアエロジル, 即ち燃焼加水分解法による高純度, 超微粒子シリカ (SiO_2) は過去数十年間, その応用分野を大いに拡大してきた。現今では, シリコーンゴムをはじめラッカー, ペイント, プラスチックス, 化成品, 医薬品等の品質向上のため大量に使用されている。このため, この軽質フィラーの生理学的あるいは毒性的性質が問題になってきた。

ここでは, これらの問題について今迄に知られている事柄を総合的にまとめる。

目 次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 1. シリカ | 1 |
| 1.1 各種存在分布 | 1 |
| 1.2 生理学上の影響 | 1 |
| 1.2.1 一般的な毒性 | 1 |
| 1.2.2 消化管内投与における毒性 | 2 |
| 1.2.3 経口投与における毒性 | 2 |
| 1.2.4 肺臓組織へのコロイダルシリカの影響 | 3 |
| 2. シリケート充填材 | 6 |
| 3. 文 献 | 6 |
| 4. AEROSIL 製品の物理化学的データと各種法規制値との対比 | 8 |
| 5. 各種機関によるシリカ製品の定義 | 10 |
| 6. 各国における合成シリカの食品添加規制 | 12 |

1 シリカ

1.1 存在分布

シリカは、非晶質固体としてはopal(蛋白石), flint(ヒュチ石), 硅藻土として自然界にあらわれる。結晶質低圧変態には石英 tridymite, cristobalite があるが、これらの中、常温で安定なものは石英のみである(1)。これらのはか結晶質高圧高温変態としてcoesite(正四面体的)とstischowite(正八面体的)がある。

ほとんどすべての二酸化ケイ素($(\text{SiO}_2)_n$)は、少なくとも表面にシロキサン・グループ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)の他にシラノール・グループ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)を有するので、ケイ酸と呼ばれる。Stischowiteの構造は他の変態と異り、そのケイ素原子が石英におけるごとき4個ではなく、6個の酸素原子で囲まれている。このため stischowite の構成要素は正八面体であり、石英のそれは正四面体である。

ケイ酸は、リン、カリウム、その他の痕跡元素と共にシリケートバクテリアによって鉱物から遊離され、水溶性低分子のオルソケイ酸 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ として植物中へ根から吸収される。その結果、これらは主として茎、針葉、外皮、莢等に蓄積される(2)。特に木賊は大量のシリカを含んでいる。草や穀物は3~4%(乾燥重量を基準として)のシリカを含んでいる。ある地方の羊は2%以上の非晶質シリカを含む草を食べている。これは1年間に、一頭あたり10kg以上の SiO_2 を摂取していることになる。しかし、相当な歯の磨耗以外に病的な影響は知られていない(3)。植物中でシリカは、有機物と結合してエステル化された形態を有すると同時に、固体又は溶解状態の無機物としても存在している。シリカを含有する肥料は動物用飼料として用いられる植物(特に乾燥重量として10~15%ものシリカを含む米の様な植物)の生長を促進する。病原性真菌類や昆虫に対する抵抗力も強くなる(4)。コロイダルシリカは、さらに磷酸塩の欠乏している砂状の土壤や著しく磷酸化合物を含有しているコロイド状の粘土質の土壤改良剤として有効である(5)。

動物と同様に人類は、日常の食事で相当量のシリカを摂取している。溶解されたシリカは飲物の中に含まれている。飲料水やワインは、シリカの飽和溶液になる場合があり、大麦からつくられるビールは、特に高濃度のシリカを含んでいる(6)。

1.2 生理学上の影響

1.2.1 一般的な毒性

通常、モノマーのオルソケイ酸 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ や低分子のオリゴマーケイ酸は無毒又は、わずかな毒性しかないと言われている(7)。中程度の重合度のケイ酸は蛋白質を

沈澱させ、細胞に対する有害作用がある。重合度の増大につれてこの性質は減少する。固体シリカは、その産出源、粒子径、結晶構造に依存して縮合度が異なりそれぞれ異なる毒性を示す(8, 9)。

5,000 nm($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)以上の粒子径をもつ粒子は肺胞の深い部分へは侵入できない(10)。粒子径が100nmよりはるかに小さいもの、たとえば人工的に製造される平均一次粒子径が5~50nmでBET比表面積(11)が50~800m²/gの非晶質シリカは、溶解度が大きいために珪肺の発病に必須である(1)沈積作用をもたない。大きい比表面積を持つシリカは、遊離 SiO_2 表面の細胞膜に対する侵襲のため、毒性作用を持っている。しかし、それらのシリカは、その粒子が破壊された食細胞の生理物質を吸着し、それ以上は侵襲できないので、軽度の細胞損傷のみに留まる。珪肺の危険性は、ある比表面積以下のシリカの場合にだけある(12)。

非晶質シリカは500°C以上の温度で加熱することにより結晶形シリカに変わり得る。そのため珪肺の原因となる可能性がある(12)。

イースト菌の生長は、特殊なシリカにより影響を受けないが、人間の発病原因となる細菌はAEROSIL中に保持した場合死滅する。

グラム陰性球菌(大腸菌群、プロテウス菌、プソイドモナス、好気性菌)はAEROSILと連続して6時間から3日間接触すると死滅する。

一方、グラム陰性菌はAEROSILに対して強い抵抗力を持っている(14)。

物質の毒性は、その物質を動物の飼料に混合して与えるか、又は胃腸へ投与することにより測定される。例えばシリカはコロイダル溶液または懸濁物として注射器により血管内(静脈内摂取)、筋肉内(筋肉内摂取)、腹膜内(腹腔内摂取)、気管内(気管内摂取)及び皮下(皮下摂取)に投与される。また粉塵の形でテスト対象物を吸入させることも考えられる。

投与量、投与方法、テストされる動物により異なった影響が観察され、まず最初に観察される変化は、死に至る組織の病理変化である。“毒も薬の中”と言われるよう、薬も大量に摂取すると毒になり、この世の中で全く無毒の物質は存在しない。シリカは溶解した形や、種々な重合度に重合した形態、固体、非晶質、大粒子、コロイダル微粒子、親水性、表面のシラノール基を化学反応で疎水性にした形、あらゆる濃度の懸濁物、又は粉末状で投与される。その毒性は、投与形態に依存して非常に変化する。

1.2.2 消化管内投与における毒性

動物への注入テストの結果は、次の様に要約される。過剰の濃塩酸と水ガラスから製造された1%シリカゾル（オルソシリカ）溶液を静脈内に投与した場合のLD₅₀値（ある期間内にテストされる動物の50%が死ぬ投薬量）は、ハツカネズミ、ラット、モルモット、ウサギの場合で100mg SiO₂/kgである（15）。ゾルが長期間放置されてゲルが生成する場合、その毒性は増大する。1%シリカゾル溶液ではなく3%溶液が投与される場合、その毒性は増大する。

高分散性シリカが投与される場合、その致死量は一次粒子径に依存する。生理溶液中に懸濁したAEROSIL（粒子径：25~50nm）のLD₅₀値（静脈内投与）は、ラットの場合で15mg/kgである（16）。ハツカネズミの静脈内へAEROSIL（粒子径：10~15nm）を投与した場合のLD₅₀値は7mg（±0.35mg）/kgであり、粒子径100nmのAEROSILでは17mg（±0.68mg）/kgである（17）。

ラットに対する非晶質沈降シリカ（粒子径：19nm）のLD₅₀値は35.2（32~39）mg/kgである。その粒子径が60nmの場合、LD₅₀値は41.2（34.5~42）mg/kgである（18）。

繰り返して気管内へ準致死量投与を行なうと、軽度の肝臓線維症（コラーゲン関連組織による死滅した肝臓細胞の置換）になる。この場合、石英により生じる線維症に類似した症状は見られず、不活性粉塵により生じる線維症に非常に似た症状が観察される。

ハツカネズミは、モリブデン活性化されたシリカ溶液（オルソシリカのモノマー又はオリゴマー）の7mg/（kg体重）までの静脈内摂取に耐えうる。一次粒子径10~50nm、比表面積175±25m²/gのAEROSIL 15mgをハツカネズミの腹膜内に注入すると2~5日間で死んだが、一方これらの動物は、何ら苦痛を示すことなく、30mgの疎水性AEROSIL R972（平均粒子径：約20nm、比表面積：120±30m²/g）を摂取できた。ラットは、何の問題もなく200mgのR972を摂取した。60~100mgのAEROSIL投与でラットは3~5日間で死に至った（19）。ラットやハツカネズミの腹腔内へのAEROSILの準致死量投与は、腹腔にひどく変形したばやけた糖衣状の線維症を生じた。AEROSIL R972がこの程度、あるいはそれ以上投与された場合には、この線維症は、おきなかつた（19）。

親水性シリカの腹腔内への注入による影響は、又その一次粒子径によって変わる。ラットに対するLD₅₀値は、シリカの比表面積が50m²/gの場合は1,000mg SiO₂/kgであるが、比表面積700m²/gのシリカの場合は、250mg SiO₂/kg以下である。これは、シリカの比表面積が増大するにつれて毒性が強くなる事を示している。ラットは何ら病的徵候を示すことなく疎水性シリカダストを1,000mg/kg摂取することができた。

これらの注入テストは、毒性と線維化の相違を示している。微粒子状非晶質親水シリカは粗大粒子の石英より強い毒性を示すが、石英は肺胞領域中で進行性の線維化作用を示す（20）。

無害な微粒子状疎水性シリカとは対照的に、石英の反復注入は回復不能な線維症をひき起こす。親水性の高分散性シリカは、ばやけた又は、結節状の線維症をひき起こす可能性があるが、これは明白な回復傾向を示す。この回復傾向はすでに述べたように、石英によって起こる線維症の場合には見られない（26）。

コロイダル領域のシリカが、5mg以上気管内に注入された時、非常に短時間でラットは死んだ。故に致死投与量は、腹腔内投与の場合より10分の1と少ない（21, 22）。分子的に溶解されたシリカによる実験では、更に強い毒性を示した。1.8mgの注入は気管に重大な影響を及ぼし、これは出血性肺水腫と実質性臓器の損傷を伴なった（23, 24）。ラットは5mgまでのAEROSIL（粒子径：10~20nm）の気管内注入に耐えることができた。10mg又はそれ以上の場合は、数分から24時間以内に死んだ。これらの極端なテスト条件下での実験結果は、濃厚シリカの組織に対する急性毒物作用を示している。しかし長期間の吸入テストから得られる結果は、この様な著しい局部的濃縮が実現されないために全く異なるかもしれない。

大きい比表面積を持つシリカ充填材をラットの気管内へ注入すると、線維症および毒性作用を示すという事実があるにもかかわらず、同じ物質（シリカ）を長期間吸入しても珪肺を事実上引き起こさない（24）。ところで、気管注入の場合と腹膜内注入の場合との間の細胞毒性的差違は必ずしも明らかにできない。これは作用が激しすぎるために、小さな差違を消してしまうからである（18）。

1.2.3 経口投与における毒性

静脈内投与の場合と違つて、シリカは経口投与した場合には、広い範囲で無毒である。シリカモノマーは、経口投与した場合、素速く再吸収される。SiO₂の腎臓分泌は、1~2時間後に早くも最高に達する。120μg/ml濃度までのシリカモノマーは、水に溶解する。高濃度になるとシリカモノマーの重合が始まるが、その始まる濃度は、600μg/mlである。モノマーのSiO₂を追加するとシリカの重合が尿の中で始まる（27）。経口投与したシリカポリマーは単に部分的に再吸収されるか、又は全く吸収されない。

6ヶ月以上に亘って500mg/kgのAEROSILが毎日、ラットに経口投与された。何らの障害も見られず、又生殖作用の減少も見られなかった（29）。長期間のAEROSIL投与の後でも内臓の病的変化は見られなかった（28）。

皮膚や粘膜に対する刺激作用も観察されなかつた（19）。

飼料に混合して、ハツカネズミやラットに AEROSIL を 5,000mg/kgまで与えた場合にも、何ら毒性の徴候を示さなかった(30)。尿や排泄物の中から検出されるシリカの含有量は、その摂取した食物中の含有量とは無関係である(33, 34)。

経口投与した場合の親水性及び疎水性コロイダルシリカの毒性限界値は 8g/kg以上である(31, 32)。

奇形(35)又は突然変異(発癌性又は共発癌性)(36)は AEROSIL の経口投与により観察されなかった。シリカは、組織中に蓄積されなかった。シリカが膀胱中に存在しても、結石生成の原因とはならない。

人間の腎臓部における SiO_2 排泄はポリマーシリカの経口摂取によりほとんど影響されない。2.5gの AEROSIL(粒子径 10~40nm, 比表面積 175m²/g)及び沈降シリカ(FK700)を毎日、7日間に亘って投与した場合、AEROSIL の場合は、明白な変化は見られなかった。FK700の場合は、腎臓部の SiO_2 排泄は増大したが、これは SiO_2 排泄の自然変動という観点から非常に疑わしい(37)。

人体実験で大量の AEROSIL(60~100g)が経口投与により 3~4 週間に亘り摂取されたが、実験終了直後及び後日においても、何ら傷害は発生しなかった。60gの AEROSIL を摂取した場合、腎臓部の排泄物中の珪素は 60mg 増加しただけであった。他方、通常毎日の排泄物は 30mg の珪素を含んでいる(38)。経口摂取した場合シリカはシリカモノマーが加水分解により生成するのと同じ割合で再吸収される。しかしその絶対量は非常に少ない。一方動物実験は次の事を示している。即ちシリカ巨大粒子の吸収(即ち腸の腔からの杯細胞による食作用)と血流又はリンパ管へのシリカの戻りは無視される(39, 40)。従ってコロイダルシリカは、大昔から人間があらゆる種類の食料から摂取してきた天然シリカと同様な効果を持っている。

1.2.4 肺臓組織へのコロイダルシリカの影響

呼吸により吸入される空気は鼻腔から入り、そこで暖められて気管、気管支と肺の中の二対の小葉気管支を通じて肺胞(肺窩)へ導びかれる。肺胞でガスは毛細血管の壁を通じて交換される。

粗大粉塵粒子は肺に到達しない。それらは空気流通路の粘膜で捕捉され、せきにより吐き出される。

粒子径 5 μ 以下の粉塵は空気吸入により肺に達し、せきにより吐き出されない限り肺胞又は粘膜上に蓄積される。粘膜は纖毛上皮の助けにより粉塵を追い出すことができる。入り込む粉塵と出される粉塵の間に平衡状態が生ずる。粉塵が肺胞の食細胞で取り囲まれ、そして間質空腔から最終的にリンパ節へ運ばれない限り、粉塵の少ない大気中で呼吸することにより、取りこまれる粉

塵の量は減少する。リンパ節で粉塵は溶けてしまうか、又は反応することなく沈積するが、ある場合には特別な傷害を起こす。

空気中の粉塵濃度を高くすると、空気通路の防衛機構が機能しなくなり、その結果粘膜が常に刺激され、肺胞はそのガス交換機能を失なう。つまり不活性粉塵は空気通路の負担を過大にし、肉芽腫の様な望ましくない結果をきたす(41)。活性粉塵は上記の影響の他に、その本性に由来する病源性をもっている。粉塵はその成分構成に依存して、種々な度合の肺傷害の原因となる(塵肺症)。これらの肺疾患の中最も重大なものは珪肺である。

珪肺は二酸化ケイ素のある変態を吸入することにより生じる肺の病的状態である。動物実験において人工的に珪肺をおこさせることは可能である。

珪肺の最初の徴候は妨害的気腫であり、これは呼吸時の残気量を減少させ、病気に感染しやすくし、心臓の右心室の負担を増大する。運動時などにおける息ぎれが主な徴候である。肺胞に侵入した粉塵は、まず最初細胞の外側に蓄積され、次に大食細胞により吸収される。不活性粉塵は気管支又は肺胞で除去されるか、又は間質間隙内に蓄積される。最終的にそれらはリンパ系を経由して肺臓から除去される(10)。食作用の過程で細胞毒性作用を持つ粉塵は細胞内に達し、そこで細胞を壊死させる。この結果関連組織(膠原線維からなる)の形成が促進される。この膠原線維又は線維症の形成自体は何ら異常ではない。それは何かの損傷があった時、瘢痕組織が形成される時に生ずるものである(42)。しかし、珪肺性粉塵は生理学的不活性粉塵には見られない細胞毒性作用を持つ。珪肺がはじまることは、大食細胞が損傷されたことによってわかる。食細胞の消耗の結果おこる線維症は、何代もの食細胞が同じ粉塵粒子により損傷されてはじめて発達する(7)。珪肺においては線維症は肺臓の大部分がもはや線維を次々に形成しなくなる段階までその発達を続ける。従って珪肺性肉芽腫における組織反応は関連組織線維を次々に形成することである(43)。

珪肺にかかった肺臓の X 線写真は、特徴的な小結節を示す。このため珪肺は“ばやけた線維症”とは対照的な“小結節線維症”として知られている。

珪肺はその病状が発達するのに、しばしば長時間かかるので注意深く対応せねばならない病気である。“石英肺”が明らかに見られるようになる迄、5ないし 10 年もかかる場合もあり、わずかに 11 ヶ月しか、からしない場合もある。通常 X 線撮影でその徴候が見られるようになってからでは、患者を救済することはできない。珪肺は治癒できない病気で、気管支炎、肺気腫、喘息又は右心室の圧迫を起こして患者を死亡させることがある。特に悪性の珪肺は、たとえ発病後粉塵に患者を接触させない様にし

ても、更に進行する。悪性でない珪肺は、その進行を阻止できる場合もある(44)。珪肺と肺癌の関係は、いまだに明らかにされていない。関係がありそうなのは、珪酸を多く含む組織に直接癌が発生する場合だけである(45)。珪肺患者に必ず見られる特徴は、患者が粉塵に接触しなくなつても肺組織に進行性の硬化(硝子様軟骨)が見られることである。この特徴は、不活性粉塵の場合には見られない。不活性粉塵は異物の肉芽腫の原因となる。この肉芽腫は、関連組織の形成を導くが進行性ではない。現在迄のテストによると、非常に微結晶のある種のopalとStischowitzを除いて、すべての結晶質又は微結晶質シリカ粉塵は珪肺を起こした。即ちそれらは限度を越えた増殖によるmacrophagen-granulomaeの形成、線維芽細胞の著しい成長、細胞の萎縮の結果増大する膠原線維-硝子質変換を引き起す(12)。八面体的ルチル構造を持つStischowitz(46)は珪肺を起こさないが、石英のような四面体構造を持つ高温高圧変態であるCoesite(47)は、わざかだが明らかに珪肺症を起す(7)。

粉塵は、石英の含有量が増すに従つてより危険性を増す。粉塵に暴露される時間が十分に長く、又粉塵の累積量が十分に大ならば、2~3%の石英でさえ珪肺を起す。非晶質または結晶質シリカから熱変態により生ずるクリストバライトやトリジマイトは一様に石英より強く珪肺を起す(26)。

X線的に非晶質構造を示すシリカの中、ほとんどすべての石英ガラスタイルのものは珪肺症を起す。又ある種の比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下の親水性シリカを、長期間大量に動物に吸入させた場合や比表面積 $20\text{m}^2/\text{g}$ の疎水性のアーチシリカも珪肺症を起す(12)。

珪酸化合物は、肺に対してその種類により異なる有害性を示す。Feldspar, Augite, Olivine, Kaolinや珪酸ガラスには、有害性はなかった。今までのところ、マイカ、カーボランダムやタルクも特別な病理学的な作用を人体に対して示すことはなかった。これとは反対にあらゆるアズベストは、繊維質シリケートの形で肺に特別な傷害を起す事が現在確かめられている(10)。これに関連して石炭や石膏、石灰、酸化チタン、磷酸アルミニウムは珪肺症を起さないと言われている(42)。

SiO_4 一四面体からなる固体粒子で、表面に遊離シラノール基を有するものが珪肺症の主要原因と見られている(1, 10, 49)。珪肺の起因に關していくつかの仮説が過去10年間に提起されたが、いずれも最終結論には達っていない。粉塵の有害性は、分子領域における基本的結晶格子構造の性質に依存すると推測されているが、この格子構造は異種イオンが取りこまれることによっても変わり、又熱的、化学的、機械的にも変わりうるものである(50)。故に、その粉塵をどういう方法で作ったかが、相当な影

響を持つにちがいない(51)。

細胞の生理化学テストをしてみると、いろいろなシリカは、或るものは重大な傷害を起こし、或るものは軽微な傷害を起こし、又或るものは全く傷害を起こさなかった。これらいろいろなシリカの細胞毒性作用は、それらの電子捕獲活性エネルギーに依存する(52)。各種地層から採掘された石英や各種タイプのクリストバライトやトリジマイトは、それらの半導体物性に依存して種々な程度の細胞損傷作用を示す(53)。

実際の作業環境で起きる場合とは異なり、石英で実験的に生成させる珪肺症は、polyvinyl pyrrolidin-N-oxide(1)の皮膚への注射、又は同時に低分子のpolyvinyl pyrrolidinの静脈内への投与により防止できるが、口からの投与は効果がない。今までに、これらの物質は珪肺症に対する処置上あまり重要なものは考えられていない(39)。

工業的に製造される高分散性シリカは、極端な条件下においてさえも珪肺症を引き起さない(55)。それらのシリカは動物へ経口投与すると、明らかに急性毒性を起すが、しかし多少の細胞損傷を起こすことを除き、珪肺症を全く起さない。二次的なそして後遺的な影響は比表面積の増加により減少する。石英粉塵とは違つて、高分散性非晶質二酸化ケイ素粒子は溶解され、比較的早期に排泄される。故に、発病過程で必須の蓄積作用はない。珪肺症の危険性は比表面積と吸収速度とが或る程度小であるときにのみ存在する。非晶質シリカ充填材が熱的に濃縮され、又結晶質へ変換されて非晶質でなくなる場合には珪肺症を起す(12)。

他の異物肉芽腫のようにAEROSIL肉芽腫は、膠原線維の層により包まれる。非晶質シリカ無水物は珪肺症の原因となる本質的な特性をもっていない。即ち2~3週間後に石英肉芽腫を起すような進行性の線維形成性をもたない。石英の場合とはちがつて、コロイダルシリカに接触させることを中止すると、病的な組織変化の回復が始まる。微粒子状コロイダルシリカは細胞病理的影響を示し、これは線維の生長を導き更に極端な条件下では小結節さえ導くが、進行性の線維増殖を示さないので珪肺症を起さない。

4年間におよぶAEROSILの吸入テストで、大食細胞肉芽腫と通常の慢性炎症がうさぎの肺胞中で観察された。しかし認知し得る程の珪肺症又は、ぼやけた線維症の徵候は見られなかった。吸入テストを中止すると、肉芽腫は退化した(41, 56)。ネズミとモルモットによるテストでも同様の結果を示した(19, 57)。

短期間の吸入テストにおいて、メチル化で疎水性を付与されたAEROSIL R972は、親水性のAEROSIL 200より以上に肺胞中に蓄積する傾向を示した。AEROSIL 200

の場合は、5%の粉塵が肺胞中に蓄積された。しかし両方のAEROSILは容易に肺から除去される。吸入中における肺胞の清浄化も、暴露を止めたあとでおこる清浄化も共に石英の場合よりも非常に良い結果を示した。蓄積される粉塵量に次いで、その粉塵が滞留する時間が塵肺症生成上重要な点である。AEROSIL R972を使用した場合石英粉塵の吸入後によく見られるような粉塵細胞小結節の進行性線維症は起こらなかった。ほとんどの肉芽腫は、暴露終了後8ヶ月で残存シリカの約10%が除去されるのと平行して退化した。これとは対照的に親水性のAEROSILは強い線維症の生長を引き起す。局所リンパ小節は、ほやけた線維症を示したが、石英を同等量暴露した場合のそれよりは少なかった。非常に重要な事実として、親水性AEROSILの場合は、すべての変化は暴露の終了後8ヶ月で消滅したという事である。

気管支粘膜が刺激されるために耐えられないような人体実験の条件でも親水性、疎水性の両AEROSIL共に珪肺症を引き起さなかった(19)。親水・疎水性の両沈降シリカも同様の結果を示した(49)。

吸入テストは平均粒子径が小さく、比表面積が大きい程、線維症への影響が小さい事を示した。肺の中に集められる粗粒子の量(ある場合には重大な線維症を起こす)が発病作用に対するもう一つの重要な要因である(49)。

200nm以下の一次粒子径をもち、50m³/g以上の比表面積をもつ親水性及び疎水性のシリカは、もしMAK値8mg/m³(5,000nm以下の微粒子)の環境を維持すれば、珪肺症を起こすことはない。粉塵濃度や暴露時間が実際の労働条件に対応しない場合は、動物吸入テストの結果を無条件で人間へは適用できない。高分散性シリカの製造・包装に関与した人について長期間に亘り行われた医学的観察による結果は、より実際的である。14年間に亘って注意深い観察の下で215人の従業員が毎日最高120mgのAEROSIL(年間で25g)を摂取したが、全く珪肺症の徵候さえも見られなかった(58)。沈降シリカの粉塵濃度が0.35~204mg/m³の環境で16年半もの長期間働いた従業員の観察結果、何ら珪肺症又は、肺の傷害は観察されなかつた(59)。アーク法フィラーの製造に9年間従事した作業員を継続的にX線により検査したが、特に珪肺症の徵候や気道の病理的な変化は全く見られなかつた(60)。

長年に亘り、Bayer社のVULKASIL[®]部門の従業員が医学的に観察された。この人達は、非晶質のシリカやシリケートと接触する作業に従事していたが、1人も珪肺症にならなかつた。

従ってシリカ充填材として使用されるシリカは、たとえ極端な条件のもとにおいても珪肺を起さないと結論される(55)。

極端なシリカ寡閑気下の砂漠に住んでいる人間や動物

には珪肺が見られないという事実は、珪肺症の問題は区別して取り扱う必要があるということを明白に示している(61)。

工場において使用される高分散性非晶質シリカの如限値の問題は、まだ完全には解決されていない。粉塵の濃度如限値は場合により相当変化し、発生する傷害の種類によって変わる。

毒性の観点からは、これらのシリカ粉塵は勿論無害とは見られない。無害粉塵は毒性を示さないか、線維症を起こさない粉塵として区別され、これは病理学的な症状を全く起こさない(62)。ただし非常に大量に吸入して、浄化作用が追いつかない場合は、別の話である(53)。

AEROSIL OX50(BET比表面積55m²/g、平均粒子径30.5nm)による長期間の高濃度吸入テストでは、中程度の線維症になることが、KlosterKötter(63)の研究で証明された。彼はその結果、長期間の暴露では100mg/m³を越えない粉塵濃度を勧めた。この数値はMAK値8.0mg/m³の無害微粉濃度を越えている。ここでいう微粉とは、分離機構を通過して肺胞に達する粉塵を指す。この分離機構は、5μ(5,000nm)の空気力学的直径をもつ粒子を50%分離する沈降フィルターの理論的分離機能に似ている(Johannesburg Convention 1959)(62)。

肺の中の粉塵量は非常にばらつくので、総粉塵量を測定することはほとんど意味がない(53)。5μ以下の微粉のみが重要な意味をもつ。尚一層の問題は、作業場における粉塵量に関して代表的な数値を得ることであるが、多くの要因によってこの粉塵量は大いに変わり得る。代表的な平均値は、長期間に亘って一定間隔で、検体を採取することでのみ決定される。最近の考え方では、MAK値は技術的に達しうる程度の“目標値”であるべきである。これは、作業環境を、次々に改良してゆく目標として決定すべきである。非晶質シリカに対しても各種病原作用に対するMAK値を是非決定すべきである。いろいろなMAK値の中で、一番高いのは当然無害粉塵に対するMAK値になるであろう(53)。しかしながらAEROSIL工場の作業員を観察すると、MAK値をきちんと設定することは、あまり必要でないと思われる。

AEROSILの生理学的な無害の証明は、医薬品製造における数多くの応用でも見られる。

医薬品工業は、タブレット、ピルコーティング、エマルジョン、クリーム、乾燥抽出物などの助剤としてAEROSILなくしては、成り立たない。

原則として、AEROSILは全く影響を及ぼさない。即ちある物質の生理学的有効性は、この助剤の吸着性や他の作用によっては全く損われない。AZULON Compositumの調剤において、AEROSILの保護効果は胃内面の治療剤として応用されている。AEROSILは消化器内

に投与される場合、生傷に接触する粉薬に添加する場合を除けば、悪い副作用を全くもたない。局部的な組織反応が腹腔内や皮下注入による動物実験で観察されたからである(19, 64)。

外用薬や化粧品に使う上で、AEROSILが適していることは、皮膚とのなじみが良いことにより特徴づけられる(65~69)。

2 シリケート充填材

シリケート充填材は、アルミニウム、カルシウム、マグネシウムとシリカの化合物であって、水に対してほとんど溶解しない。それらは、例えばナトリウム・アルミニウムシリケートのように種々な量のナトリウムを含む場合もある。酸性を示す場合もあり、又 PH 10以上を示す場合もある。コロイダルシリカと同様に一次粒子径は非常に小さく平均値は20~40nmである。BET 比表面積は40~115m²/gである。

現在までに知られているところでは、シリケート充填材は皮膚に何ら傷害を与えず、口から摂取しても無害である。珪肺や他の傷害を起こす徴候も見つかっていない。多くの国で、アルミニウムー、カルシウムー、マグネシウムーシリケートは正式に食品添加物として承認されている。それらは W.H.O.により固結防止剤として推薦されている(70~72)。

シリケート傷害は、タルク傷害を含めて、あまり大した肺傷害ではない。(ただしアスペスト傷害はちがう。)たとえ大量吸入しても、それらは細胞病原的又は、線維症的症状を起こさない(10)。故に、シリケート充填材は無害の粉塵とされている。

落合 訳

原文: Physiological Behaviour of Highly Dispersed Oxides of Silicon, Aluminium and Titanium
(Degussa社 Technical Bulletin Pigments No.64)

著者: Dr. Otto Isaac, Dr. Horst Ferch(Degussa社)

3 文 献

- (1) Stöber, W., Beitr. Silikose-Forsch., **89**, 1 (1966).
- (2) Voronkov, M. G., G. J. Zelcan, E. Ja. Lukevič, Silicium und das Leben. Biochemie, Toxikologie und Pharmakologie der Siliciumverbindungen. Akad. d. Wiss. d. Lettischen SSR „Zinatne“, Riga (1971).
- (3) Baker, G., L. H. P. Jones, J. D. Wardrop, Nature **184**, 1583 (1959).
- (4) Umemura, Y., J. Nishida, T. Akazawa, J. Uritani, Arch. Biochem. Biophys. **92**, 392 (1961).
- (5) Ganssmann, W., Über die Siliciumbestimmung in Pflanzen und die Aufnahme von Phosphorsäure und anderen Nährstoffen bei der Siliciumdüngung. Dissertation Gießen (1961).
- (6) Iler, R. K., The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, Cornell University Press, Ithaka, N. A. (1955).
- (7) Stalder, K., Beitr. Silikose-Forsch. **22**, 5, 237 (1970).
- (8) Robock, K., W. Klosterkötter, Forsch. Staublungenforsch. **2**, 115 (1967).
- (9) Robock, K., Beitr. Silikose-Forsch. **92**, 1 (1967).
- (10) Buckup, H., Zbl. Arbeitsmed. **16**, 203 (1966).
- (11) Brunauer, S., P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- (12) Klosterkötter, W., Fortschr. Staublungenforsch. **2**, 29 (1967).
- (13) Klosterkötter, W., Arch. Hyg. Bakteriol. **150**, 542 (1966).
- (14) Kienholz, M., Pharm. Ind. **32**, 677 (1970).
- (15) Gye, W. E., W. J. Purdy, Brit. J. Exp. Pathol. **3**, 75 (1922).
- (16) Arienzo, R., E. Bresiano, Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. **44**, 1685 (1969).
- (17) Swensson, A., J. Glomme, G. Bloom, AMA Arch. Ind. Health **14**, 482 (1956).

- (18) Byers, P. D., J. C. Gage, Brit. J. Ind. Med. **18**, 295 (1961).
- (19) Klosterkötter, W., Arch. Hyg. Bakteriol. **149**, 577 (1965).
- (20) Rüttner, J. R., W. Willy, A. Baumann, Schweiz. Z. Pathol. Bakteriol. **17**, 352 (1954).
- (21) King, E. J., G. P. Mohanty, C. V. Harrison, G. Nagelschmidt, Brit. J. Ind. Med. **10**, 9 (1953).
- (22) Jötten, K. W., W. Klosterkötter, Arch. Hyg. **136**, 1 (1952).
- (23) Klosterkötter, W., Arch. Hyg. **136**, 3 (1952).
- (24) Klosterkötter, W., Arch. Hyg. **137**, 307 (1953).
- (25) Klosterkötter, W., K. W. Jötten, Arch. Hyg. **137**, 625 (1953).
- (26) Klosterkötter, W., Zur Wirkung der Kieselsäure bei der Entstehung der Silikose. Research report No. 571 of the Wissenschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen (1958).
- (27) Thomas, K., Beitr. Silikose-Forsch. **6**, 21 (1965).
- (28) Leuschner, F., testimonial of 2. 1. 1963.
- (29) Kuschinsky, G., testimonial of 3. 8. 1955.
- (30) Stasenkova, K. P., T. A. Kochetkova, V. J. Kireev, R. Ya. Peschanskaya, M. A. Sklovskaya, Sov. Rubber Technol. **28**, 22 (1969).
- (31) Leuschner, F., testimonial of 23. 5. 1972.
- (32) Leuschner, F., testimonial of 26. 5. 1964.
- (33) Mohn, G., Beitr. Silikose-Forsch. **94**, 11 (1968).
- (34) Mohn, G., Beitr. Silikose-Forsch. **94**, 25 (1968).
- (35) Food and Drug Research Labs., Inc., Teratologic Evaluation of FDA 71-48 (Sylloid; Silica Aerogel). May 1973.
- (36) Mosinger, M., Gutachten v. 20. 11. 1969.
- (37) Langendorf, H., K. Lang, Z. Ernährungswiss. **8**, 27 (1967).
- (38) Sarre, H. J., testimonial of 11. 3. 1953.
- (39) Mohn, G., Grundfr. Silikose-Forsch. **5**, 133 (1963).
- (40) Mohn, G., Beitr. Silikose-Forsch. **23**, 227 (1971).
- (41) Gärtner, H., Arch. Hyg. Bakteriol. **136**, 451 (1952).
- (42) Hofmann, U., Ber. Dtsch. Keram. Ges. **39**, 272 (1962).
- (43) Strecker, F. J., in K. W. Jötten und W. Klosterkötter, Die Staublungenkrankungen Bd. 3, S. 226, Darmstadt (1958).
- (44) Wirth, W., G. Hecht, Chr. Gloxhuber, Toxikologie-Fibel, Stuttgart (1967).
- (45) von Humperdinck, C., Med. Welt **22**, 459 (1971).
- (46) Stischow, S. M., S. V. Popowa, Geokhimiya **10**, 837 (1961).
- (47) Coes, L., Science **118**, 131 (1953).
- (48) n. n., Sichere Chemiearbeit, S. 7, Jan. 1975.
- (49) Klosterkötter, W., in „Auer-Mitteilungen“ Atemgifte, firm publication of Auer-Gesellschaft mbH, Berlin, 1968.
- (50) Robock, K., Staub-Reinhalt. Luft **34**, 75 (1974).
- (51) Robock, K., W. Klosterkötter, Staub-Reinhalt. Luft **33**, 60 (1973).
- (52) Robock, K., Staub-Reinhalt. Luft **28**, 148 (1968).
- (53) Klosterkötter, W., Staub-Reinhalt. Luft **30**, 408 (1970).
- (54) Schlipkötter, H.-W., H. Brockhaus, Klin. Wochenschr. **39**, 1182 (1961).
- (55) Hofmann, W., Gummi, Asbest + Kunstst., **624**, (1974).
- (56) Jötten, K. W., H. Gärtner, Med. Welt **20**, 1367 (1951).
- (57) Schepers, G. W. H., The Biological Action of Degussa Flame Process Submicron Amorphous Silica Dust, American Medical Association Archives of Industrial Health, Nashville, Tennessee (1957).
- (58) Volk, H., Arch. Environ. Health **1**, 125 (1960).
- (59) Plunkett, E. R., B. J. De Witt, Arch. Environ. Health **5**, 469 (1962).
- (60) Jakobs, K., testimonial of 24. 10. 1968.
- (61) Policard, A., A. Collet, Arch. Ind. Hyg. **5**, 527 (1952).
- (62) Deutsche Forschungsgemeinschaft, Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen 1975, Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, report XI, Boppard 1975.
- (63) Klosterkötter, W., testimonial of 4. 7. 1968.
- (64) Ferch, H., Pharm. Ind. **32**, 478 (1970).
- (65) Hopf, G., testimonial of 27. 7. 1955
- (66) Rothemann, K., Parfüm. Kosmet. **38**, 691 (1957).
- (67) Rothemann, K., Seifen, Öle, Fette, Wachse **24**, 547 (1951).
- (68) Zierz, P., testimonial of 5. 8. 1960.
- (69) World Health Organisation (WHO), Techn. Rep. Ser. Uo 445 (1970).
- (70) J. Crosfield & Sons Ltd., Crosfield Synthetic Silicas and Silicates, Use in Food and Drugs, Warrington, Lancashire (Engl). (1970).
- (71) Food Chemicals Codex, U. S. National Academy of Science, Washington 1972.
- (72) Campbell, J. R., J. S. Cass. J. Cholak, R. A. Kehoe, AMA Arch. Ind. Health, **15**, 359 (1957).

4 AEROSIL製品の物理化学的データと各種法規制値との対比

| 規制法及び AEROSILグレード | Food Chemicals Codex (FCC) | WHO Tech. Rep. Ser. 1970, No. 445 | Deutscher Arzneimittel-Codex — (DAC) |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| 物質名 | 二酸化ケイ素 | 非晶質二酸化ケイ素 | コロイダル二酸化ケイ素 |
| 溶解性：水 | 不溶 | 不溶 | 不溶 |
| エタノール | 不溶 | 不溶 | 不溶 |
| 酢酸 | 溶解 | 溶解 | — |
| アルカリ(80~100°C) | 溶解 | 溶解 | 溶解 |
| SiO ₂ 含有率 ⁽¹⁾ | ≥90% | ≥90% | — |
| 水分 ⁽²⁾ | ≤6% | — | — |
| 灼熱減量 ⁽³⁾ | ≤6% | — | ≤3% |
| pH値 ⁽⁴⁾ | — | — | 3.6~4.3 |
| 溶解塩 | ≤5% | — | — |
| 塩素イオン | — | — | ≤400ppm |
| 鉄イオン | — | — | ≤50ppm |
| 重金属イオン(鉛として) | ≤30ppm | ≤30ppm | ≤100ppm |
| 鉛 | ≤10ppm | ≤10ppm | — |
| ヒ素 | ≤3ppm | ≤3ppm | — |

EはFCC、WHO Tech. Rep. Ser. 及び DAC の試験方法により 代表的な試料を用いてテストした。その結果は各々の規制値に適合することを示している。各々のテスト方法は標準試料と検体を比色試験で比較することにより判定する。

従って具体的に数値では示されない。

重金属の分析はいくつかのランダムに取り出された試料により行なわれた。

| AEROSIL 130, 200, 300 and 380 | AEROSIL MOX 80 MOX 170 | AEROSIL R 972 |
|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 不溶 | 不溶 | 不溶 |
| 不溶 | 不溶 | 不溶 |
| 溶解 | 溶解 | 溶解 |
| 溶解 | 溶解 | 溶解 |
| >99.8% | >98.3% | >99.8% |
| < 1.5% | < 1.5% | < 0.5% |
| < 1~2.5% | < 1.0% | < 2.0% ⁽¹⁾ |
| 3.6~4.3 | 3.6~4.3 | 3.5~4.1 |
| — | — | — |
| <250ppm | <250ppm | <500ppm |
| < 25ppm | < 70ppm | < 70ppm |
| E | E | E |
| E | E | E |
| E | E | E |

(1) 灼熱減量基準

(2) 105°C 2時間乾燥(DIN 55921)

(3) FCC : 600°Cで恒量まで

DAC : 1000°Cで2時間

(4) 4%水懸濁液(DIN 53200)

AEROSIL R972 : 水+メタノールの1+1溶液中

(5) 化学結合した約1%の炭素を含む

5 各種機関によるシリカ製品の定義

| 規制機関 | 品名 | 品名詳細 | 規制値 | | | | |
|---|--------------------------------|---|---|---|--|---------------------|--|
| | | | SiO ₂ without H ₂ O | Al ₂ O ₃ without H ₂ O | Na ₂ O without H ₂ O | Moisture | Ignition loss (with- out H ₂ O) |
| | | | % | % | % | % | % |
| FOOD CHEMICALS CODEX II. Edition 1972 (F.C.C.) | Silica aerogel | white powder granulate | ≥90 | | | ≤6 | ≤6 |
| | Hydrated silica | white powder or beaded resp. granulate | ≥89 | | | ≤6 | ≤6 |
| | Calcium silicate | variable composition SiO ₂ : CaO | | | | | |
| | Sodium Alumino- silicate | ratio Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : SiO ₂ =1:1:13.2 | 66-71 | 9-13 | 5-6 | ≤8 | 8-11 |
| Determination acc. | | | ← | | | | |
| Preparation | | | | | | 2h/105°C | 900°C |
| Determination identical with | | | | | | | |
| FOOD ADDITIVES ORGANISATION | Silica aerogel | fluffy powder or granulate | ≥90 | | | | |
| WORLD HEALTH ORGANISATION | Hydrated silica | fluffy white powder or granulate | ≥89 | | | | |
| (FAO/WHO) | Sodium Alumino- silicate | fluffy white powder or granulate | | | | | |
| Determination acc. | | | ← | | | F.A.O./W.H.O. | |
| Preparation | | | | | | | |
| Determination identical with | | | | | | | |
| UNITED STATES PHARMACOPEIA XIX (U.S.P. XIX) | Silica Gel | fluffy white hydro- scopic amorphous powder | ≥99 on ignited substance | | | ≤4 4 h/ 145°C | ≤8.5 |
| Determination acc. | | | ← | | | | |
| Preparation | | | | | | | |
| Determination identical with | | | | | | | |
| DEUTSCHER ARZNEIMITTEL CODEX (D.A.C./D.A.B. 7) | precipitated silica | fluffy white amorphous powder | | | | | 3-7 |
| Determination acc. | | | ← | | | | |
| Preparation | | | | | | | |
| Determination identical with | | | | | | | |

規制値

| Arsenic | Heavy metals as Pb | Lead | Iron | Fluorine | H ₂ O-soluble parts | H ₂ F ₂ -not volatile | Alkali-/Acid number | Average primary particle size nm | Surface area m ² /g | Com-pacted volume ml/100g | pH-value |
|-------------------------------|--------------------|------|------|--------------------|--|---|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------|
| ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | % | % | mval/g | | | | |
| ≤3 | ≤30 | ≤10 | | | ≤5 (Na ₂ SO ₄) | | | | | | |
| ≤3 | ≤30 | ≤10 | | | ≤5 | | | | | | |
| ≤3 | ≤40 | ≤10 | | ≤50 | | | | | | | 8.4-10.2 (20%) |
| ≤3 | ≤10 | | | | | | | | | | 6.5-10.5 (20%) |
| F.C.C. → | | | | | | | | | | | |
| ← HCl-extract → | | | | | | | | | | | |
| ← U.S.P. XIX → | | | | | | | | | | | |
| ← F.A.O./W.H.O. → | | | | | | | | | | | |
| ≤3 | ≤30 | ≤10 | | | | | | | | | |
| ≤3 | ≤30 | ≤10 | | | | | | | | | |
| ≤3 | ≤10 | | | | | | | | | | |
| → | | | | | | | | | | | |
| ← HCl-extract → | | | | | | | | | | | |
| ← F.C.C. → | | | | | | | | | | | |
| ≤3 | ≤30 | | | ≤0.1 (chloride) | | | | | | | |
| | | | | ≤0.1 (sulphate) | | | | | | | |
| ← U.S.P. XIX → | | | | | | | | | | | |
| H ₂ F ₂ | Rückst. | | | | | | | | | | |
| ← F.C.C. → | | | | | | | | | | | |
| ≤100 | | ≤400 | | ≤0.2 (chloride) | ≤0.7 ignited | ≤0.04 | 10-100 | 100-800 | 300-700 | 5-9 (4%) | |
| ← D.A.C. → | | | | | | | | | | | |
| ← HCl-extract → | | | | | | | | | | | |

6 各国に於ける合成シリカの食品添加規制

| 国名又は機関 | 食 品 | 最 高(%) | 機関・法律又は規則 | その他 |
|--|---------------|--------|---|----------------------------|
| ドイツ連邦共和国 | 一般食塩 | 1 | Regulation for admission for additional materials of 20. 12. 1977 | |
| | 粉末スパイス | | BGBl 2711 (1977) | |
| | 粉末赤ビート | | | |
| | 粉末トマト | 2 | | |
| | 粉末果物 | | | |
| | 粉末スープ | | | |
| | 粉末ソース | | | |
| ベルギー | 一般食塩 | 1 | Monitor Belge vom 29. 2. 1968 | |
| | 粉末果物 | 1 | Monitor Belge 12 250 (1970) | |
| デンマーク | 一般食塩 | 1 | Law No. 174 § 2 of 28. 4. 1950 | |
| フィンランド | 一般食塩 | 1 | Ministry of commerce and industry (30. 1. 1970) | |
| イギリス | 全食品 | 2 | Report on further classes of food additives(1968) | |
| | | | | FCC規則に従わねばならない。 |
| イタリア | 一般食塩 | 0.5 | G. U. No. 184 of 22. 7. 1969 | |
| オランダ | 粉末スパイス | 0.8 | Ministerie van Volksgezondheid | |
| | 粉末果物 | 0.8 | " " " | |
| | 粉末スープ | 0.8 | " " " | |
| | 一般食塩 | 1.0 | " " " | (common salt resolution) |
| | 減量用食塩 | 0.8 | " " " | (common salt resolution) |
| | 結晶砂糖 | 0.8 | " " " | (sugar resolution) |
| | 粉末砂糖 | 0.8 | " " " | (sugar resolution) |
| スウェーデン | インスタントコーヒー粉末 | 0.5 | " " " | (coffee resolution) |
| | 粉末野菜 | 0.5 | SLV 1975 : 11, group 10 | |
| | 粉末飲物 | 1.5 | SLV 1975 : 11, group 13 | |
| | 粉末スープ | 2 | SLV 1975 : 11, group 17 | |
| スイス | 粉末フルーツアイスクリーム | 0.7 | LMV Art. 248 ff. | |
| | アイスクリーム中間体粉末 | 1 | LMV Art. 248 ff. | |
| | 粉末ココア飲物 | 1 | Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern | |
| | チョコレートキャンディ | 0.3 | Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern | |
| アメリカ合衆国 | 全食品 | 2 | Federal Register § 121. 1058(15. 10. 1968) | FCC規則に従わねばならない。 |
| Food and Agriculture Organization/ WHO | 粉末砂糖 | 1.5 | Codex Alimentarius Commission FAO/ WHO List of Additives evaluated for their Safety-in-use in Food (1973) | |
| | 粉末デキストローゼ | 1.5 | " | WHO Tech. Rep Ser. No. 445 |
| | 粉末ミルク | 1 | " | (1970)に従わねばならない。 |
| | 粉末コーヒーカリーム | 1 | " | |
| | 一般食塩類 | 1 | " | |

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

一次粒子粒度分布

