

フュームドシリカ アエロジル®の基本特性

Technical Bulletin Fine Particles 11



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60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エボニック デグサの商標である。

- 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。

Evonik Degussa GmbH

		Page
1.	シリカ (二酸化珪素、SiO ₂)	6
1.1	天然のシリカ	6
1.2	含成シリカ	7
1.2.1	はじめに	7
1.2.2	含成シリカ AEROSIL®	8
1.2.3	AEROSIL® と湿式法シリカの比較	9
1.2.4	AEROSIL® のグレード	10
2.	AEROSIL®の製造法	11
2.1	親水性 AEROSIL® の製造	11
2.2	高分散性の気相法特殊金属酸化物の製造	12
2.3	表面処理	12
3.	AEROSIL®の特性	15
3.1	非晶質構造と熱安定性	15
3.2	粒子径と表面	19
3.2.1	粒度と構造	21
3.2.2	比表面積	27
3.2.2.1	幾何学的方法による比表面積の測定	27
3.2.2.2	吸着による比表面積の測定	28
3.3	その他の物理化学的データ ――――――――――――――――――――――――――――――――――――	29
3.3.1	溶解性	29
3.3.2	熱伝導率	30
3.3.3	核磁気共鳴スペクトル (NMR スペクトル)	31
3.3.4	摩擦带電	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(LiAIH4法) ―――――――	37
3.6.2.2	赤外線分光法 —————————————————————	38
3.6.2.3	モルフォリン吸着	39
3.6.3	粒子間の相互作用	39
3.6.3.1	水素架橋結合	40
3.6.3.2	水分の吸脱着	41
3.6.3.2.1	室温における水分の吸脱着	41
3.6.3.2.2	表面の経時変化	42
3.6.3.2.3	高温における水分の吸脱着	42
3.6.3.3	その他の吸着効果	43
3.6.3.4	酸としての AEROSIL®	44

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

1.1 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 SiO₂ として酸素のみと結合しているか、または珪酸 塩のようにその他の元素と結合しているかのいずれかであ る。珪酸塩の代表はベントナイト(例えばモンモリロナイト $(AI_{1.67} Mg_{0.33})[(OH)_2/Si_4O_{10}] Na_{0.33} (H_2O)_4)、滑石 Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}] および珪灰石 Ca_3[Si_3O_9] である。$

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 SiO₂の変態を表1にまとめたこれらは大部分が天然にも産出する。

石英および鱗石英にはそれぞれ高温安定体もあるので、形 式的に区別することができる結晶質の SiO₂ 変態は 8 種類であ る。6 個の酸素原子を六方配位に持つステイショバイトを除い て、他の変態はすべて 4 つの酸素原子による正方晶系構造で ある。

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

1. 結晶質

石英	最もよく見られる変態、水晶、珪砂
鱗石英	比較的高温で生成
クリストバライト	比較的高温で生成
コーサイト[Coesit]	天然では非常に希な高圧変態
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	天然では非常に希な高圧変態
[Stishovit]	

2. 非晶質

ルシャトゥリエ石 落雷時の溶解プロセスでで	ぎる希な
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	ノリカ分に
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 SiO₂ 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。



図1:シリカ系統樹

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。

1. 熱分解法または高熱法で (ther	<mark>もしくはフュームドシリカ</mark> mal or pyrogenic or fumed silica)
火炎加水分解法シリカ アーク法シリカ プラズマ法シリカ	silica by flame hydrolysis arc silica plasma silica
2. 湿式法シリカ(wet proce 沈降法シリカ シリカゲル silica gel	ss silica) ed silica
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 Na₂O および Al₂O₃ 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。エボニック デグサはシリカとの対照でこれらの製品に「珪酸塩」の名称を使用している。

1.2.2 合成シリカ AEROSIL®

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

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

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

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



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

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

表3: AEROSIL® のドイツ特許のリスト

AEROSIL[®]の応用分野(17)について、エボニック デグサは 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、ピグメント文献シリーズの 一環として、それぞれ特殊な分野を扱っている。

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

応用分野及びキーワード	カタログ	技術レポート
シーリング材	1, 24	
静電帯電	30	14
特性	3, 4, 10, 11, 15, 18, 29	5, 10, 11, 26
印刷インキ	16	
エポキシ樹脂	9, 22	9, 20, 24
流動性 (粉末・液体)	2, 12, 21	
取り扱い	19	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(日本アエロジル社)のカタログ、 技術レポートの号数

1.2.3 AEROSIL[®] と湿式法シリカの比較

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

		火炎加水分解法シリカ		湿式法シリカ		
		AEROSIL®	アーク	`±##`± >	シリカゲル	
特性		アエロゾル		沈降法ンリカ	シリカゲル(狭義)	アエロゲル
1 BET 比表面積 ¹⁾	m²/g	$50 \sim 600$	$25 \sim 300$	$30 \sim 800$	250 ~ 1000	$250 \sim 400$
2 一次粒子径	nm	$5 \sim 50$	$5 \sim 500$	$5 \sim 100$	3~20	3~20
3 凝集粒子及び集塊粒子径	μm	11)	2 ~ 15	$1 \sim 40$	1~20	1 ~ 15
4 密度 ²⁾	g/cm ³	2.2	2.2	$1.9 \sim 2.1$ ⁸⁾	2.0	2.0
5 見掛比容積 ³⁾	ml/100g	$1000 \sim 2000$	$500 \sim 1000$	200~2000	100~200	800~2000
6 乾燥減量 ⁴⁾	%	≤ 2.5	≤ 1.5	3~7	3~6	3~5
7 灼熱減量 ⁵⁾	%	1~3	1	3~7	3~15	3~5
8 pH値 ^の		3.6~4.3	4.5	$5 \sim 9$	3~8	2~5
9 支配的な孔径	nm	約 300m²/g まで非多孔質	非多孔質	\geq 30 ¹⁰⁾	2~20	≥ 25
10 フタル酸ブチルの吸着 7)	ml/100g	$250 \sim 350$	100 ~ 150	175 ~ 320	100 ~ 350	$200 \sim 350$
11 孔径分布		11)	11)	非常に広い	狭い	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	大きい
13 凝集粒子と集塊粒子の構造		鎖状の集塊粒子	厳密に球形で集 塊粒子は少ない	適度に凝集し ほぼ球形の粒子	極めて強い集塊 状の多孔質粒子	集塊状の多孔質 の粒子が顕著
14 増粘作用		非常に際立つ	少しある	ある	少しある	ある

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

DIN 66 131 による
 DIN ISO 787/10 による
 DIN ISO 787/11 による
 DIN ISO 787/2 による
 DIN 55 921 による
 DIN ISO 787/9 による
 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 (エボニック デグサ)

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砕される。 これに対し、AEROSIL®は粉砕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。

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

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

乾燥減量が少ないことは、例えばシリコーンゴム系のケー 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/nm²)の違いにある。親水性のAEROSIL®は約2~3ケ /nm²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/nm²である。

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

1.2.4 AEROSIL® のグレード

表6は市販されている AEROSIL® の各種グレードと特殊金属酸化物を示している。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 P.35 の表 15 にまとめてある。 *試作品とは、まだ比較的少量で生産されており、製造品目に含めるかどうかが ま定の製品である。

1. AEROSIL®	2. 化学的後処理した AEROSIL®
AEROSIL® OX 50	AEROSIL [®] R 972
AEROSIL® 90G	AEROSIL® R 974
AEROSIL® 130	AEROSIL® R 202
AEROSIL® 150	AEROSIL® R 805
AEROSIL® 200	AEROSIL® R 812
AEROSIL® 300	3. 特殊金属酸化物
AEROSIL® 380	AEROXIDE® Alu C
	AEROXIDE [®] TiO ₂ P 25
	AEROXIDE® TiO ₂ T 805
AEROSIL® MOX 80	-
AEROSIL® MOX 1/0	
AEROSIL® COK 84	

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

2. AEROSIL®の製造法

2.1 親水性 AEROSIL® の製造

「AEROSIL®プロセス」(11~15)、すなわち AEROSIL®の工業的製法は、手短く言えば四塩化珪素(SiCl₄)の連続的な火炎加水分解であると説明することができる。SiCl₄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。

 $\begin{array}{cccc} 2 \ H_2 + O_2 & \longrightarrow & 2 \ H_2 0 \\ \hline SiCl_4 + 2 \ H_2 0 & \longrightarrow & SiO_2 + 4 \ HCl \\ \hline 2 \ H_2 + O_2 + SiCl_4 & \longrightarrow & SiO_2 + 4 \ HCl \end{array}$

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

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

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

四塩化珪素の代わりに、メチルトリクロロ シラン(CH₃SiCl₃)やトリクロロシラン(HSiCl₃) などのようなシラン類も、単独で、または SiCl₄と混合した状態のいずれかで、原料とし て使用することができる。



図 3: AEROSIL[®] 製造法(図式的)



図4: AEROSIL®の製造フローチャート

AEROSIL® プロセスにおいて SiO₂ 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 HSiCl₃ ないし SiCl₄ の 製造の際に再利用できる。

$Si + 4 HCl \rightarrow SiCl_4 + 2H_2$

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

SiCl₄が蒸発しやすいこと、反応後の固体生成物はSiO₂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アエロジル 社のカタログ No.15 及び技術レポート No.5 に詳しく記述している。

完全に非晶質の AEROSIL® と違って、特殊金属酸化物の AEROXIDE® Alu C、AEROXIDE® 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水素炎中の滞留時間が短いこ とによって、原理的にはおこりえる粒子の焼結は防止される。 分散が容易であることは応用技術的に非常に重要である。 表8にはその他のいくつかの試作品をまとめてある。これ らは実験室や研究室規模で製造できる程度である。生産に当 たっ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
AIBO ₃	AICI ₃ /BCI ₃	NiO	Ni(CO) ₄
AIPO ₄	AICI ₃ /PCI ₃	MoO₃	MoCl ₅
BPO ₄	BCl ₃ /POCl ₃	SnO ₂	SnCl₄
Bi ₂ O ₃	BiCl ₃		Sn(CH ₃) ₄
Cr ₂ O ₃	CrO ₂ Cl ₂	V ₂ O ₅	VOCI ₃
Fe ₂ O ₃	FeCl ₃	WO ₃	WCl ₆
	Fe(CO)₅		WOCI ₄
GeO ₂	GeCl 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 だ装置から出ていないうちに処理するときには、シランととく によく反応する。連続的な後処理(図5)により均一な表面 処理が可能となる。このことは、疎水性の標準品 AEROSIL® R972 以外にも、特殊用途のために調製されたすべてのシリカ にも全く同様に言えることである。

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



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

赤外線吸収スペクトルを用いて反応の進行をよく観察する ことができる。図6は、表面処理の際に赤外線吸収スペク トルを測定するとほとんどの場合疎水性の AEROSIL® では 3748cm⁻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よリ小 さい波数でメチル基の新たな C-H 振動帯が見られる。すなわ ちシラノール基は化学反応で、例えばメチル基のような有機残 基によって「置換」される。

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



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



図7: 疎水性グレードの AEROSIL® とその表面基

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

──シラノール基密度がより低く、従って ──水分吸着がより少ない。

このため後処理したシリカは新たに重要な応用技術特性を 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 る。これについては日本アエロジル社のカタログ No.9 参照。



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



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

3. AEROSIL®の特性

3.1 非晶質構造と熱安定性

AEROSIL®の組成式はすでに示したように SiO₂である。もちろんその場合、現実には 孤立したSiO₂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 子は直接隣合った酸素原子と共有単結合をし ている。このようにどの原子も八偶則を満足 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。



図 10: AEROSIL[®](上)、α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

SiO₄四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、 SiO₄四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。SiO₄ 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SiO₄四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。 AEROSIL®のX線回折は、はっきりしたも のではなく、弱くて非常にぼやけたピークし か得られない。この回折現象は無秩序な網 目構造モデルとよく一致する(20)。こうし た現象は、非晶質の物質中の秩序性を持つ 領域の大きさが高分散性物質の粒子サイズと 比べて非常に小さい近配列状態によるもので ある。

シリカガラスの場合のその大きさは約 1.3nm 程度、沈降法シリカでは約1.0~ 1.3nm、また AEROSIL® およびアーク法シリ カでは約0.8 ないし0.9nm である(21)。従っ て規則的配列から不規則的配列への移行は 第3の四面体配位圏の外側にあらわれる。 この近配列傾向に関して AEROSIL® の構造的 な無秩序性は他の SiO₂製品と比べて最も大 きい(21)。ここでは、小領域秩序を結晶度 と同一視することはできないということをはっ きり強調しておかなければならない。



図 **11**: Evans と King (22) のモデルによる AEROSIL[®] 中の SiO₄ 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)、SiO₂の網目構造は図 11 に示すようにイメージすることができる。半径方向の分布 関数を計算することによって Si-O 間距離は 0.152nm、Si-Si 間距離は 0.312nm であることを確認した。 Si-O-Si の結合角 度は 120°~ 180°とばらつきの幅が大変大きい (23)。

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

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



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

1000℃以下の温度で7日間清浄な雰囲気 で加熱しても、走査型電子顕微鏡による判定 では AEROSIL®の形態は変化しない。最初の X線回折最大ピークの半値幅は大きいが、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℃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、ZrO₂の添加に よって AEROSIL[®] 300 の安定性をいかに高め ることができるかを示している。AEROSIL[®] R 974 も加熱の際に AEROSIL[®] 200 と同様の挙 動を示す。従ってメチル基が「焼き尽くされ る」(500℃超) ことによって結晶化される ことはない。実用上 AEROSIL[®] は**表 9**の通り 850℃までの温度に対して安定している(連 続耐性)。

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

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



図 13: 透過型電子顕微鏡写真; 左から順に 1000 ℃で加熱処理した AEROSIL® 300、 1150 ℃で加熱処理した AEROSIL® 300、0.2% ZrO2 ドープの AEROSIL® 300 を 1150 ℃で加熱処理した((28) による); それぞれの温度での焼戻し時間 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、 SiO₄四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、見掛比 重は「普通の」製品で約 50g/l、締め固め た製品「V」で約 100g/l)。少量の圧縮空気 を吹き込めば簡単に流動化するので、サイロ 内での扱いにも問題はない。図 15 はこの挙 動を簡単な実験で実証したものである。



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

非常に小さな粒子径の AEROSIL[®] 粒子も、軽く振るだけで すぐにばらばらになり比較的大きなふわふわした網目構造も 肉眼で見分けられる。AEROSIL[®] の顕微鏡写真からは、約 10 ~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。 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エ ボニック デグサの 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。



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 しかないので、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 は日本アエロジル社のカタログ No.10 に詳し く述べてある。

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



図 19: AEROSIL® 200 の透過型電子顕微鏡写真



図 20: AEROSIL® 380 の透過型電子顕微鏡写真

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

- AEROSIL[®] は多数のほぼ球形の一次粒子でで きている。
- 一次粒子はふわふわした網目構造を形成し、実際には孤立した状態では存在しない(AEROSIL® OX50の場合が唯一の例外)。
- 一次粒子が小さければ小さいほど、凝集粒子・集塊粒子の形成がより顕著になる。とくに図 20 から判るように、AEROSIL®の一次粒子は鎖状につながり合うことが多い。
- ひとつのグレードの AEROSIL® の中では一次 粒子の大きさはすべてまったく等しい(粒度 分布が狭い)。
- 個々のグレードの AEROSIL® の間のはっきりした違いは一次 粒子にある。平均的な一次粒子の粒径はグレードによって 異なり、7 ~ 40nm である。

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



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

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い ない。



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

図 23 は、比較用の AEROSIL® を含む HTV シリコーンゴム 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。

$AEROSIL^{\circ} R 812 \ge AEROSIL^{\circ} 300 \ge AEROSIL^{\circ} 200 \ge AEROSIL^{\circ} 130$

これらのサンプルでは有効に存在する AEROSIL® 粒子の大き さは同じ傾向で大きくなる。然るべきサンプルを作製する際 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

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

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

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



図 23: HTV シリコ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うこ とになる。この構造は一次粒子の凝集物の集 合によって生成する。走査型電子顕微鏡観察 法ではそれぞれの検査対象物に厚さ約5nm の金被膜を蒸着するのが普通であるが、これ は AEROSIL® の場合にも表面を平滑にするよ うに作用する。

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

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

鏡写真から、実際上の粒度が 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っても 裏付けられている。このような分散液は試作品 G 320 とし て入手可能である。分散はローター・ステーター分散機を 使って行う。



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

DIN 53601 によれば微粒子物質へのフタル酸ジブチルの吸 着量を測定することによって「粒子間体積または空孔体積」 を求めることが出来る。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。







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

3.2.2 比表面積

ここまでは電子顕微鏡写真から AEROSIL® 粒子の一次粒子径およびその構造をどのよう に解析することができるかを示した。各種グ レードの AEROSIL® では、以下の2つの別々 の方法によって一次粒子径と比表面積の大き さの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



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

一次粒子径と比表面積の間の基本的な関係は透過型電子顕微鏡写真から算術的に 定量測定できる(34)。この測定方法では、

EndterおよびGebauerによるZEISS粒子計数装置TGZ 3 (35) を使って数千個の粒子を計測して比表面積を計算する。

図 28 は、粒子が小さくなると比表面積がどれほど増大する かを示している。例えば 30gの AEROSIL® 200の表面積はサッ カー場と同じである(図 29)。次のような思考実験によって 超微粒子ということの意味を示すことにしよう。

すべての辺長を2分割することによってひとつの立方体を8

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

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



図 28: 平均 AEROSIL[®] 粒径の関数としての比表面積

3.2.2.2 吸着による比表面積の測定

電子顕微鏡観察と並んで、ガス、とりわけ窒素ガスの物理 的な吸着は、高分散性物質の比表面積を求めるためには最も 信頼性の高い方法である。-196℃で測定した 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 や消し剤として使われるシリカゲルでは表面積の 90% まで微 小孔に由来するものである(39)。これについてはピグメント文 献シリーズ No.32 も参照され度。

N₂吸着等温線は、単層に達した後は非常になだらかに推移 するので、Ar、CO、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 (DIN66131)。
- 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 に記述してあり、物理化学的データは 本書の巻末にまとめられている。

親水性 AEROSIL[®] の温度に対する安定性 が高い(連続負荷時で 850℃まで)こと は、例えば AEROSIL[®] を断熱に使用する場

合に重要になる。これについては 3.1 項も参照され度。疎水 性の AEROSIL® は炭素を含むため、親水性 AEROSIL® と較べ て温度に対する安定性は低い(表9参照)。しかしそれでも AEROSIL® R 972 を 100℃で 2 時間加熱した後、その雰囲気 をガスクロマトー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(pH7,25℃)(38)	150 mg/l
比重 1)	2.2 g/cm ³
AEROSIL® 200の熱容量Cp	10℃:0.79 J/g K
	50℃:0.85 J/g K
AEROSIL [®] 200の水に対する湿潤熱	-150×10-7 J/m ²
孤立シラノール基(3750cm-1)(61)の分子吸着係数	$(4.4\pm0.4) \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$
親水性AEROSIL®の温度に対する安定性	850℃
DIN 51794による疎水性AEROSIL®の着火温度 2)	AEROSIL [®] R 974:530℃
	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⁾ 弗化水素酸を除く。

3 先に小糸眩を除く。

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℃の水に対する各種の AEROSIL® の溶解性



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

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

3.3.2 熱伝導率

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

図 33 は AEROSIL® 200 の熱伝導率をエボニック デグサの 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)とエボニック デグサの沈降法シ 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 の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ではジメチルシロキサン連 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 ジメチルシロ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, T₃, および T₄ は SiO₂ 表面と「平行」に、D₄, T₃, および T₄ はそれ と「垂直」に配列した基(45)。

構造記号	$\delta_{ m Si}$
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
Τ _{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:

Me₄Si (TMS) を内部標準と してケイ素のNMRのケミカル シフト (化学シフト)をppm 表示した (TMSをOppmとす る) (帰属については**表 10**参 照)。 $T_2 \ge T_3 \operatorname{id} T_2$ が隣接する2 単位の(-O-Si-O)_nを持つSi原子 として、T_3 は隣接する1単位の (-O-Si-O-)_nと1単位の(-O-Si-R) を持つSi原子として区別してい る。これらT_2とT_3 は化学的な 環境によりケミカルシフトが異 なってくる (46-48)。

3.3.4 摩擦帯電

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

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。



 図 34: エボニック デグサ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

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

表12:フュームドシリカに対応する薬局方

3.4 純度

AEROSIL[®] 製造の際の原料としては揮発し易い珪素化合物を 使用するが、これは蒸留によって精製するので使用時には高 純度になっている(2.項参照)。火炎加水分解の際には唯一 の副産物として塩化水素が発生するが、これは実際上固体の シリカから完全に分離することができる。その結果製品は高 純度である。AEROSIL[®] の 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	AI
Au	Со	Cu	Ba
Sc	Мо	Hg	Ca
Th	Pb	In	Fe
U	Sb	К	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。

制品	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®	≥ 99.99999	< 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。添加量の調整はふた つの方法で行うことができるが、それによって得られる製品は 部分的に逆の応用特性をもつことになる。酸化物混合品と混 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, と純粋な Al₂O₃ のいずれかで構成される。

AEROSIL® COK 84 は極性の液体の増粘およびチキソトロ ピー作用がある。ここで言う「極性」という語は、液体分子 が水素架橋結合を形成する能力を持っている意味で使用する。 図 36 は、AEROSIL® 200 よりも AEROSIL® COK 84 の方が水 に対する増粘作用に優れていることを明らかにしている。もち ろんこのことは、液状樹脂にも言えるわけではない。何故な ら AEROSIL® COK 84 の組成はポリマーなどを使用しない水 に対して最適化してあるからである。他の系では、AEROSIL® 200 と AEROXIDE® Alu C の任意の混合比率で最大の増粘作用 が得られることがある(図 37 参照)。

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



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



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

	AERODISP® フュームドシリカ分散液								
	W 1714 (K 315)	W 1824 (K 328)	W 1226 (K 330)	W 1836 (K 342)	W 1813* (DCF 784)	G 1220** (G 320)	VP W 630	VP W 340	VP 5111
外観				ज र	山白色の液体	z			
SiO ₂ 含有量(wt%)	14	24	26	34	13	20	—	40	41
Al ₂ O ₃ 含有量(wt%)	—	—	—	—	—	—	30	—	—
20℃ の粘度 (mPa•s)	≤ 100	≤ 150	≤ 100	≤ 200	≤ 100	≤ 200	≤ 2000	≤ 2000	≤ 1000
pH值	5.0-6.0	5.0-6.0	9.0-10.0	4.0-6.0	9.0-10.0	—	3.0-5.0	2.5-5.5	2.8-3.5
20℃ の比重 (g/cm ³)	1.08	1.15	1.15	1.24	1.03	1.24	1.27	1.28	1.28
コンテナー重量 (net)(kg)			(60 k	kg canister, 2	220 kg drun	n or 1000 kg	g 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

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

- ミルペーストの調整が全く不要。

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

3.5.2 AEROSIL® MOX 80 と AEROSIL® MOX 170

2項に述べた通り、酸水素ガス炎中で SiCl₄ と AlCl₃ 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(SiO₂)の一次粒子に直接取り 込まれる。

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。

これらの数値は代表値である

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て、 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)。

3.6 表面化学

微粒子であることと並んで、比表面積が大きいことが AEROSIL®の最も重要な特性である。後者は既述の通り、一 次粒子の平均径に依存する。AEROSIL®の質量に対して表面 積が大きいことは、表面化学的に重要であると同時に、実際 の応用における技術的特性にも影響している。「表面化学」 という用語は AEROSIL® のような高分散性物質の研究の中で 登場したものである。



図 38: AEROSIL® 表面のシラノール基(左)とシロキサン基(右)

3.6.1 表面化学を特徴づけるふたつの官能基

AEROSIL® では図38に示すように主としてふたつの官能基、 すなわちシラノール基とシロキサン基に分けることができる。

親水性はシラノール基によるものである。つまりこの基は「親水和性」であり、AEROSIL®が水に濡れるのもそのためである。さらに疎水性グレードのAEROSIL®を作ることができるのは、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。
- ジェミナル (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 39: SiO₂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)。
- ≡ SiOH の塩素処理 (51-55)。
- フェニルリチウム (53)、ジアゾメタン (53、56) お よびアルキルマグネシウム・ハロゲン化物 (57) によ る= SiOH の変換。
- B₂H₆による≡ SiOHの変換(58、59)。
- LiAIH₄ による≡ SiOH の変換(60、61)。
- 赤外線分光法 (51、54、61-64)。

3.6.2.1 リチウムアルミニウムハイドライド法 (LiAIH₄法)

広範な比較検討の結果、乾燥した AEROSIL[®](1時間、 100℃、<10⁻²mbar)をLiAIH₄と反応させて、AEROSIL[®]表 面の SiOH 濃度を測定する方法が最も正確かつ、容易な方法 であることが確認された。

Diglymes ($\forall x \neq b \times d = siOH + LiAIH_4 \longrightarrow \equiv Si-O-Li + (\equiv Si-O)_3AI + 4H_2$

上記のその他の定量方法は信頼性が低いため重要ではない。

リチウムアルミニウムハイドライド法では圧力測定によって、 分離した水素量を求め、そこからシラノール基密度が計算される。水素化物イオンは攻撃的な作用物質としては非常に小 さいため反応性が高く、表面のすべての(架橋結合された ものを含む)シラノール基と反応する。これは、赤外線分光 法の判定では孤立シラノール基をまったく含んでいない疎水性 AEROSIL®の残留シラノール基密度の測定とも一致する(これ については図6のAEROSIL®R 812の赤外線吸収スペクトル参 照)。 この方法によって正確で再現性も高い数値が得られる。結 合水の赤外線振動吸収帯が 5200cm-1 であり、Si-OH スペクト ル吸収帯が 2800 ~ 3800cm-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 ヶ SiOH/nm² である。これについては表 18 参照。

AEROSIL® OX 50 の場合だけ SiOH 密度がやや低い(約2.2 SiOH/nm²)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 ₂ O	5200

表 16: 火炎加水分解法シリカの重要な赤外線吸収帯 [cm-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: LiAIH₄ 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

LiAIH₄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。

$\ln Jo/J = \epsilon cd$

で表される Lambert Beer の法則を使えば孤立シラノール基の定量が可能である。ここで」。/Jの商はサンプルの透過率(然るべき波長での)の逆数であり、積 cd はシラノール基の密度(mol/cm²)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) × 10⁵ cm²/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 置換をおこす。赤外線 分光法を用いれば反応の推移を追跡できるし(図 41 参照)、 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 基しか把捉できない。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。



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

AEROSIL® グレード	表面基	モルフォリン 分子 /nm ²	SiOH /nm² (LiAIH 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法と LiAIH₄法によって測定したシラノール基密度の比較

疎水性グレードの AEROSIL® のモルフォリン吸着量を表 17 に示す。化学的に同等の基を持つグレードの AEROSIL® で の吸着量は同程度である。ここでは AEROSIL® R 202 と AEROSIL® R 805 にはっきりとした違いが見られる。鎖状構 造のために、すべてのシラノール基(LiAIH₄) 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® R805 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 については日本アエロジル社のカタログ No.9 参照)。このこ とは明らかに増粘作用に対して鎖状構造が支配的な役割を果 たしていることを示している。

3.6.3 粒子間の相互作用

AEROSIL[®] を含む分散液のレオロジー特性ないしは AEROSIL[®] 粉体の鎖状構造を説明する際には 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。

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

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

3.6.3.1 水素架橋結合

水素結合の相互作用は、酸と塩基の間の相互作用に従属す るものと考えられる。E.R.Lippincott と R.Schröder の新しい モデル(66、67)によれば、水素架橋結合は水素原子の原 子軌道の重なり合いによって説明されている。図 43 によれば 水素原子は架橋結合の中で2つの安定した構造を持っている (68)。両方のポテンシャル井戸を通じた水素原子の非局在化 は、高い周波数(アンモニアの転化振動に匹敵)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(4~40kJ/mol)は O-H-O の 角度に依存し、これら 3 つの原子が直線状に配列されたとき に最大となる。

C-Hの共有結合(約360kJ/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4kJ/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) によっても裏付けられているので、分子間の水素結合だけを考慮すればよい。

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



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

あるシラノール基にとって水素結合を形成するために適当な 相手を発見できる確率は、粒子が微細になるにつれて上昇す る。従って孤立したシラノール基の密度(SiOH/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(水の湿潤熱は、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)。

大気中からの水分吸着は空気中の湿度に依存し、可逆的である(図 46)。

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

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



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



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

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

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



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

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

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

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

3.6.3.2.3 高温における水分の吸脱着

AEROSIL[®] 200 を加熱すると約 600℃までは孤立したシラ ノール基の濃度が高くなる (SiOH 基 1.8 個 /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℃) (図 49 参照)。450℃と 1100℃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、ジェ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。

3.6.3.2.2 表面の経時変化

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

このうち歪みのあるシロキサン結合は水に対して高い反応 性を示す。

\equiv Si-O-Si \equiv +H-O-H \rightleftharpoons 2 \equiv SiOH

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分量 は非常にわずかである(約0.25%)。AEROSIL®は火炎加水 分解の直後にこの量の水分を物理的に結合された水の形で含 むことになる。図48の赤外線吸収スペクトルから判るように、 貯蔵の間に物理的に結合された水は孤立したシラノール基に も吸着され、それが架橋結合されたものに移行する。

	3日後	1年貯蔵後	測定方法
孤立した SiOH/nm 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









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

1100℃で加熱した AEROSIL® サンプルでは、3715cm-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。より長い架橋連鎖の (OH)₃、(OH)₄ の吸 収は見られない。

加熱温度が低い(約900℃)ときは既存のシラノール基へ の水分子の純然たる吸着がやはり目立ってくる。450℃(また はさらに低い温度)で処理した AEROSIL®では、水との反応 の際に3675cm⁻¹にもうひとつの吸収帯が見られる。加熱した サンプルではこのような振動は見られないが、これは高温で の不可逆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ラノール基の不可逆的な減少のためと考えられる。(図 50 参照)



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



図 51: アミンと AEROSIL® 表面の相互作用で考えられる形態

3.6.3.3 その他の吸着効果

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

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

吸着によって、心臓薬の glycosides のような医薬品原体を AEROSIL[®] 200 に結合することができるが、その結合によって 原体の活性度は影響されない (74)。H.Rupprecht ほかによる 数多くの研究によると、AEROSIL[®] 表面への活性物質の吸着 に関しては、はっきりとした説明が可能である。(75 ~ 84)。 陽イオンの tensides はイオン交換により優先して結合され る。すなわち吸着は pH に依存する (詳細、実例およびモデ ルは (65) に記載されている)。

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

図 52 には AEROSIL[®] 200 のポリ電解質への吸着を示す。これはほぼ定量的な SiO₂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 SiO₂ 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。



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 SiO₂ の酸度に関する文献データは多くある (86、87)。 電離定数 pKs=9.46 (87) として計算し、1 リットルの SiO₂ 分散液には Si (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 値の測定が防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 (pH=log[CI])



図 53: 酸としての AEROSIL® (図式的に表したもの)

値)であれば、遠心分離しなければ測定で きない場合もある。

この現象は懸濁効果と呼ばれ、弱酸性の 領域(pH=4.5~7)では、分散液と溶液 の間で相当な違い(約2pH単位)を引き起 こす。(88)によればこの大きな相違は、SiO₂ 粒子がマイナスに帯電しており、それに伴って 分散液中のプラスの反対イオンの輸率が高ま るためである。 シラノール基はプロトンを 切り離すことができるので、 マイナスに帯電した界面が生 じる。分散液の全体系は電 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 層が固着されている間、分 散性の反対層の領域にある 粒子の周りの電位は徐々に低 くなる。この電圧降下はゼー タ電位と呼ばれる(図 55 参 照)。



図55:電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、エボニック デグサ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℃ 以下の温度範囲では、OH 基が置換され、又は反応性シロキ サンが解離によって開く結果として、単一(Si-NH₂) 基およ びジェミナルの Si(NH₂)₂ 基の形成が見られる (90)。

SiOH+NH₃ \rightarrow Si-NH₂+H₂O \equiv Si-O-Si \equiv +NH₃ \rightarrow \equiv Si-NH₂+ \equiv SiOH

これらの反応および類似の反応は技術的にはまったく重要 ではない。

3.6.4.1.2 アルコキシシラン類 との反応

メトキシシラン類と火炎加水分解法シリカ の化学反応ではアミンが触媒作用を示す。置 換できる水素原子を持つ塩基性アミンは活性 度が最も高い(91)。ここでは、図57に示すよ うな、考えられるふたつの遷移状態を検討す る必要がある。少量の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シランの室 温反応の一次生成物は、水素結合の付加体 であり、その場合シランの酸素原子は供与体 として機能する (92)。次いで原理的に考えら れる最終生成物、すなわち Si-OSi (CH₃)₂(OH) および (Si-O)₂Si (CH₃)₂ (400 ℃時) のうち前 者が優先的に生成される。



図 57: トリメトキシメチルシランと 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® R972 と呼ばれている。



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

製造直後の親水性 AEROSIL® 130 を図 58 のようにジメチル ジクロロシランとともに流動床の反応塔で反応させる。シラ ンは主に Si-O-Si (CH3)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® R202 の水分吸着量はその変性前のシリカ AEROSIL® 150 と 比べて明らかに少ない。そのほかの区別の仕方と特徴は日本 アエロジル社のカタログ No.13 で詳述している。

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

表19の測定値は、疎水性 AEROSIL® が親水性のものより も分散しやすいが、増粘効果はそれほど目立たないというこ とを実例で示している。この特性によって、例えば光ファイバー 用のケーブルゲルのように多くの場合、補強特性のために必 要な高い充填率を達成することが可能になる。この事実は図 59 にシリコ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; アエロジル濃度 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、 異なった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 ²⁹Si-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²⁹Si-NMRのケミカ ルシフトを挙げた。図 60 の

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

AEROSIL[®] R 974 の ²⁹Si-NMR スペクトルをこの知識を用いて 評価すれば、 D_1 、 D_2 および D_3 (表 10 参照)と比べて D_4 基 がより多く形成されることがわかる。

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

例えば AEROSIL® R 805 の場合は疎水化の際にアルコキ シシランを使用すれば、SiO₂ 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 (¹³C、²⁹Si)によって追跡することができる。これは、解離 したアルコールが広幅化したスペクトルとして現われるためで ある。

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

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

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

水滴をさらに小さくすると、それは疎水性 のメチル基を通過して、シリカベース、すな わち親水性の固定部に達することができるよ うになる(残留シラノール基)。そして部分 的な濡れが起こり、同時に空気が取り込ま 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 972、AEROSIL® R 974 および、AEROSIL® R 805の場合、SiO₂ 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[®] R812 分散液(中)、2% AEROSIL[®] R812 の水分散液(右)(水量は常に同じ)

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。





※エボニック デグサの データの一例です。

5. AEROSIL[®]の各種グレード

個々のグレードの AEROSIL® の特性と主な応用分野を表 20 にまとめた。

AEROSIL[®]の使用にあたって目的のグレードがはっきりし ない場合には見当をつけるための実験に親水性の AEROSIL[®] 200 および疎水性の AEROSIL[®] R 972 を使用することを薦め る。これらは AEROSIL[®]の標準グレードである。これまでの 項ですでに何度も述べたように、AEROSIL[®]の使用に際して は分散が決定的な役割を演じる。分散性は次の順で低くな る。AEROSIL[®] OX 50 \geq AEROSIL[®] 90G \geq AEROSIL[®] 130 \geq AEROSIL[®] 150 \geq AEROSIL[®] 200 \geq AEROSIL[®] 300 \geq 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(ディゾルバー、ロー ター・ステーター・システム、パールミル、三本ロールミルなど) を使用してはじめて利用できる。水分に敏感な系では、疎水 性 AEROSIL® によってさらに撥水作用という利点が得られる。

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

6. 応用技術的な効果

6.1 補強

AEROSIL®はすべてのエラストマーで、引張強度、破断時伸 びあるいは引裂強度のような機械的性質を著しく向上させる。 代表的な応用分野としては、HTVシリコーンラバー、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(日本アエロ ジル社カタログ No.1、エボニック デグサカタログ No.12 詳 細)。補強の基本は、シラノール基との相互作用ないしは珪 素メチル結合の急激な分裂およびポリマー断片への取り込み にあると言える(95)。

レオロジー特性を調整するにはごく低い濃度のフュームドシ リカ AEROSIL® で充分であり、コーティング系に使用して塗膜 の著しい機械的補強を達成することができる。フュームドシリ カ AEROSIL® はコーティングのガ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、フュームドシリカ AEROSIL® 表面に おけるバインダ分子の強い吸着結合の結果として、ポリマー 鎖セグメントの運動性がかなり制限されることによって生ずる と考えられる。(103)

標準グレード

AEROSIL® 50

比表面積が最も小さく増粘性が低いの で液体中への高濃度分散が可能であ る。

AEROSIL® 90G

比表面積の小さいシリカで、樹脂への高 充填および押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 性を高めるのにとくに適する。常温 硬化性のシーリングコンパウンドの 増粘、チキ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テル樹脂ラッカー に使用。

特殊グレード

AEROSIL® OX 50

比表面積が小さく、凝集が弱いグ レード。

AEROSIL® TT600

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MO X80より小さい。

AEROSIL® COK84

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® R202, RY 200

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

AEROSIL® R805

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® R812, AEROSIL® R812S, RX 300

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

AEROSIL® R972

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® R974

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

様々なシリカを含むシリコ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。撹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 リュー型の撹はん機を使用すると恐らく十分な増粘効果が得 られず、例えば長期的なレオロジー挙動の安定性のような要 求に対しては不満足な場合が多い。高速撹はん機を使用すれ ば良い結果が得られるが、最良の分散を得るにはローター・ ステーター装置または三本ロールミルを使用する。

原則的に、BET 比表面積が大きくなるに伴い増粘効果も高 くなると言える。もちろん粒子が小さくなれば十分な増粘効果 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 の間題をあらためて示したのが図 68 である。レオロジーに関 するそのほかの詳細は日本アエロジル社のカタログ No.12 に 示してある。



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



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

6.3 沈降防止効果

例えば顔料を添加した塗料のように固体を含む液体では、 AEROSIL®は顔料の沈降を防止し、あるいはそれを遅らせる。 一般に、望ましい沈降防止効果(これにはある程度の粘度上 昇を伴うのが普通である)を得るには少量の添加で十分であ る。沈降の防止がチキ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するので、 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未塗料 (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 (ボールベアリング効果)				
大きな集塊粒子がない		スペーサー				
比表面積が大きい		水分の吸着				
疎水性	>	防湿				
化学的に不活性	\longrightarrow	反応しない				

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

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

ここでは最後に図 70 で、極めて簡単ではあるが説得力の ある、砂時計に似た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
 静電気のカ
 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

6.5 断熱材への応用

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

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

- 熱放射
- 固体間の伝導
- 気体の伝導
- 自然の対流

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

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

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

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

6.6 様々な問題を解決する AEROSIL®

表 22 では AEROSIL® の効果の違いを示しており、これらは 火炎加水分解法からつくられたシリカの基礎的および物理化 学的な特性に基づいている。応用技術上の実例をいくつか挙 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 レオロジー: 沈降防止 レオロジー: 懸濁安定 レオロジー: エマルジョンの安定 補強	塗料、不飽和ポリエステル樹脂、ペースト、 エポキシ樹脂、レジストインキ、血清分離、 メンテナンスフリーのバッテリー、その他 亜鉛未塗料 穴あけ加工液、 ダイヤモンド水懸濁液 油+水 シリコーンゴム
粒子の細かさ	流動性、 貯蔵安定性 吸着 断熱 コーティング <mark>研磨剤</mark> 粉砕助剤 分散助剤 ブロッキング防止	食塩、消火粉末 糖蛋白質の吸着 夜間蓄熱器 ネオン管、ジアゾ紙のコーティング シリコンウエハー、CMP スラリー 無機粉体 塗料中の顔料 ポリエステルフィルム
純度	原料	高純度ガラス、光ファイバー
疎水性	他の系への撥水性の付与	疎水化、消泡剤

表 22: 様々な問題解決の手段としてのフュームドシリカ、AEROSIL®

7. 生理学的作用及び労働衛生

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

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

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

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

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

経口(人)	所見なし
接触(人の肌)	所見なし
吸入(人)	珪肺症なし
吸入(ラット)	珪肺症なし
LD5D(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

- G. BAKER, L. H. P. JONES, I. D. WARDROP, Nature **194**, 1583 (1959)
- (2) WHO Food Additives Series No. 5, 21 (1974)
- (3) H. FERCH, Chem. Ing. Techn. 48, 922 (1976)
- (4) H. FERCH, S. HABERSANG, Seifen, Öle, Fette, Wachse 108, 487 (1982)
- (5) H. FERCH in: H. KITTEL, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Bd. 2, Verlag W. A. Colomb, Schwandorf (1974)
- (6) FP 1 389 675, Degussa AG (1964)
- (7) Beg. P. 752 787, Degussa AG (1970)
- (8) Jap. AS 45-40163, Nippon-Denko (1961)
- (9) DOS 1 940 832, Monsanto (1968)
- (10) DOS 2 337 495, Lonza AG (1972)
- (11) DBP 762 723, Degussa AG (1942)
- (12) C. H. LOVE, F. H. MC BERTY, Fiat Rep. No 743 (1946)
- (13) H. BRÜNNER, Dtsch. Apoth. Ztg. 98, 1005 (1958) (Referat)
- (14) L. J. WHITE, G. J. DUFFY, Ind. Eng. Chem. 51, 232 (1959)
- (15) E. WAGNER, H. BRÜNNER, Angew. Chem. 72, 744 (1960)
- (16) DRP 724 740 Degussa AG (1937)
- (17) AEROSIL®-Brochure, Degussa AG, Frankfurt (1988)
- (18) H. FERCH. A. KREHER, Ullmanns 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 Untersu chungsmethoden, VEB-Verlag fur 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. KINDL, H. LIEBL, Pharm. Ind. 38, 1009 (1976)
- (81) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, Pharm. 30, 101 (1975)
- (82) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, Koll.-Z.Z. Polym. 239, 685 (1970)
- (83) H. RUPPRECHT, H. LIEBL, Arch. Pharm. 307, 817 (1974)
- (84) H. RUPPRECHT, Progr. Coll. Polym. Sci. 65, 29 (1978)
- (85) J. RUBIO, J. A. KITCHENER, J. Coll. Interf. Sci. 57,132 (1976)
- (86) N. INGRI, Nobel Symp. 1977, 40, 3 (1978)
- (87) P. CHRISTOPHLIEMK, R. FAHN, H. FERCH, A. KREHER, K.-H. WORMS, WINNACKER, KÜCHLER, Chemische Technologie Band 3, Anorganische Technologie II, 4. Auflage S. 57 (1983)
- (88) G. LEE, D. DICK, E.-M. VASQUEZ, K. WERNER, Drug Develop. Industr. Pharm. **15** (4), 649 (1989)
- (89) H. J. JACOBASCH, H. KADEN, Z. Chem. 23 (3), 81 (1983)
- (90) P. FINK, I. PLOTZKI, G. RUDAKOFF, Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-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 Bulletion Fine Particle Number 11 (Degaussa 社)

9. AEROSIL® の物理化学的データ

			国產品											
グレード						AEROSIL	®(標準品)					AER	OSIL®	
		50	90G	130	200	200V	200CF	200FAD	300	300CF	380	R972	R972V	
CAS 登録番号				76	531-86-9(new No. 1	12945-52-	5)				6861	1-44-9	
水に対する挙動						親	火 性					疎2	k性	
主要特性 (白色粉末)		比最も加 いので高 い で の る の で あ る。	比表較的小な 比較的加加 な、 の高 充 項 し 出 し 、 で で か さ 、 、 の の の た 項 し い 。 の の で の 、 の 、 、 、 、 の 高 た 項 し し し し し し 、 、 、 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の 。 の う の う の う の う の う の う の う の う の う の う し 出 し し し し し い 。 の の の の の う い 。 の の の の の の の の の の の の の	増粘性が低 く、 特 型 シ リ コ ー ン ゴ ム の 補 強 す る。	増粘、補強、 増キソト ピーの用途 に最もされる 標準タイプ。	見掛 比 重 を く し た 要 と の 発 生 が 少 な い。。 、 の 、 の 、 の 、 、 の 、 の 、 の 、 の 、 の 、 の	見掛比重の 小さい製品 で分散性に すぐれてい る。	食品添加用認 なのの たの して いる。 して いる。	より小さい 粒子径起で、 たに増れた たに増れ た用 を有する。	見掛比重の 小さい製品 で分散性に すぐれてい る。	最画特キン 長 で し 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	化学的に表 の し で で 、 で まる。 化 学 の に 、 グ で 、 グ で 、 グ で 、 グ で 、 グ で で 、 の で で 、 の で で 、 の で で 、 の で で 、 の で で 、 で で で 、 で で で で 、 で で で で 、 で で で 、 で で 、 で で 、 で で 、 で 、 で 、 で 、 で 、 で 、 で 、 で 、 で 、 、 、 の て 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、	R972 の見掛 比重を大き くしたグレ ードで粉塵 の発生が少 ない。他の 特性は同じ。	
BET法による比表面積	m²/g	50±15	90±15	130±25	200±25	200±25	200±25	200±25	300±30	300±30	380±30	110±20	110±20	
4%水分散液中のpH値		4.3~5.0	4.2~4.8	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	4.0~4.5	3.8~4.3	3.8~4.3	3.8~4.3	4.0~ 5.5 ¹⁾	4.0~ 5.5 ¹⁾	
1次粒子の平均径	nm	約30	約20	約16	約12	約12	約12	約12	約7	約7	約7	約16	約16	
見掛比重	g/l	約50	約50	約50	約50	約100	約30	約30	約50	約30	約50	約50	約90	
1,000℃ 2hrs灼熱減量	%	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<2	<2	<2.5	<2	<2	
炭素 含有率	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	約1	約1	
SiO ₂ 含有率 ²⁾	%	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.8	>99.8	
Al ₂ O ₃ 含有率 ²⁾	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
Fe ₂ O ₃ 含有率 ²⁾	%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	< 0.001	<0.001	
TiO ₂ 含有率 ²⁾	%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	< 0.01	< 0.01	<0.01	
HCI 含有率 ²⁾	%	<0.015	< 0.015	< 0.007	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.05	<0.05	
粗粒(Mocker法)	%	< 0.05	<0.05	< 0.05	<0.05	< 0.05	< 0.05	<0.05	<0.05	< 0.05	< 0.05	-	_	
包 装(net)	kg	5	5	5	5	10	5,10	5	5	5,10	5	10	15	

水:メタノール = 1:1 溶液中
 1000℃、2 時間加熱処理後の物質に基づく分析値
 つき固め密度

						エボニック デグサよりの輸入										
	(特殊品)		AEROXIDE®	表面処理品		AEROSIL®(特殊品)									AEROXIDE®	AEROXIDE®
	R972CF	R974	P25	RX200	RY200	R202	R805	R812	R812S	OX50	TT600	MOX80	MOX170	COK84	Alu C	T805
	68611	1-44-9	13463-67-7	68909-20-6	67792-90-7	67762-90-7	92797-60-9	68909-20-6	68909-20-6	7631 (new No.11	-86-9 2945-52-5)	7631	-86-9と1344	-28-1	1344-28-1	100209-12-9
	疎水性		親水性	疎水性		ī	束 7.	k 🖞	性		親水性					疎水性
	R972 の見 比 く ー イ グ が サ し に で が 少 世 た で ブ 少 散 れ て レ し で が 少 し に で が 少 し た で ブ 少 散 た で フ か 散 た で が か し に で が か し に で が か し に で が か し に で が か し た で づ か 散 れ て の か む た で づ か 散 れ て の か む た で づ か 散 れ て の か む た で づ か 散 れ て の か 散 れ て の 物 た て の か 散 れ て の 物 た て の か 散 れ て の 特 た て の 物 散 て の 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た に い 特 た い ち た た の ち ら た た の ち た た た た た た た た た た た た た	R972 と同様 に表面をCH ₃ 基で覆って 疎水化した AEROSIL® でより細か い粒子径を もっている。	AEROSIL®と 同じ気相法 でつくられ た高純度超 徴粒子状の 酸化チタン。	トリメチル シリル加 で 表 製品で し た 製品で た 8812 より ま で 、 の の の の で 、 の で 、 の の の の の の の で の で	ジリーイン イレンオ ので た 202 よ の む の で の に た と の と の と 、 ン オ ーン オ ーン オ ー ン オ ー ン オ ー の で で の で の の の の の の の の の の の の の の	ジリイ処品水る。 メコル理でたたいのでしたのでした。 なりたいではないです。 それのでは、 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 のでした。 ので、 のでした。 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、 ので、	オクチルシ ラン理で疎なした水山 を有する。	トリメチル シリル基で 表しい たい 疎水性 こ を 有する。	R812 と レンでしたり しいの たり しま た り し た り 高 を 有 す る。	比 表 て く 大 も て 役 発 み 品 何 が ッ 粒 将 朱 も で 、 次 や で 、 次 や で 、 の た で の 、 の や で の 、 の で 、 の 、 の 、 の 、 の 、 の 、 の 、 の 、	二次をいる 大きい気ので サヤ消している。	AI ₅ O ₃ 約1% を含むSiO ₂ の混合酸化 物で水分散 液他の特殊 目的用。	MOX80 同様 AI ₂ O ₃ 1% と SiO ₂ の混合 酸化物でよ り細かい粒 子径をもつ。	SiO ₂ と Al ₂ O ₃ が5:10混 合物で特に 水や他の増粘 に適する。	AEROSIL®と 同じ気相法 でつくられ た高純度子状の 酸化アルミ ニウム。	TiO_P25 の 表チで列をオラン に が や て が や た て す ぐ れ て し た サ ン 学 ち オ フ ン ち オ フ ン ち オ フ ン ち オ フ ン に 面 ル ピ て ー の の の 加 ー ル ン 筒 の ー の ン の の の の の の の の の の の の の の の の
	110±20	170±20	50±15	140±25	100±20	100±20	150±25	260±30	220±25	50±15	200±50	80±20	170±30	185±30	100±15	45±10
	4.0~ 5.5 ¹⁾	3.8~5.0 ¹⁾	3.5~4.5	5.5~8.5 ¹⁾	4~7 1)	4~6 ¹⁾	3.5~5.5 ¹⁾	5.5~8.2 ¹⁾	5.5~8.2 ¹⁾	3.8~4.8	3.6~4.5	3.6~4.5	3.6~4.5	3.6~4.3	4.5~5.5	3.0~4.0 ¹⁾
	約16	約12	約21	約12	約12	約14	約12	約7	約7	約40	約40	約30	約15	-	約13	約21
	約30	約50	約130	約50	約50	約50* ₃₎	約50* ₃₎	約50* ₃₎	約50* ₃₎	約130* ₃₎	約60* ₃₎	約60* ₃₎	約50* ₃₎	約50* ₃₎	約50* ₃₎	約200* ₃₎
	<2	<2	<2	1.5~3.5	4~6	4~6	5~7	1.0~2.5	1.5~3.5	<1	<2.5	<1	<1	<1	<3	<5
	約1	約1	-	約2	約5	約5	約6	約2.5	約3.5	-	-	-	-	-	-	2.7~3.7
	>99.8	>99.8	<0.2	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>99.8	>98.3	>98.3	82~86	<0.1	<2.5
	<0.01	<0.01	<0.3	<0.01	<0.01	<0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	<0.08	<0.05	0.3~1.3	0.3~1.3	14~18	>99.6	<0.3
	<0.001	<0.001	<0.01	<0.001	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.003	<0.01	< 0.01	<0.1	<0.2	<0.01
	<0.01	<0.01	>99.5	<0.01	<0.01	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	<0.1	>97.0
	< 0.05	< 0.05	<0.3	< 0.01	<0.01	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.025	<0.1	<0.5	<0.3
	-	-	< 0.05	-	-	-	-	-	-	<0.2	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	< 0.05	-
	10	10	10	5	5	10	10	10	10	15	10	10	10	10	10	20

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 ヨーロッパ / 中東 アフリカ / 南米 Evonik Industries AG Inorganic Materials Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau Germany

TEL +49 6181 59-12532 FAX +49 6181 59-712532 ask-si@evonik.com www.evonik.com

北米

Evonik Degussa Corporation Inorganic Materials 299 Jefferson Road Parsippany, NJ 07054-0677 USA

TEL +1 888 745-4227 FAX +1 732 981-5275 ask-si-nafta@evonik.com

アジア (日本以外)

Evonik Degussa (SEA) Pte. Ltd. Inorganic Materials 3 International Business Park #07-18, Nordic European Centre Singapore 609927

TEL +65 6809-6877 FAX +65 6809-6677 ask-si-asia@evonik.com

This information and all technical and other advice are based on Evonik's present knowledge and experience. However, Evonik assumes no liability for such information or advice, including the extent to which such information or advice may relate to third party intellectual property rights. Evonik reserves the right to make any changes to information or advice at any time, without prior or subsequent notice. EVONIK DISCLAIMS ALL REPRESENTA-TIONS AND WARRANTIES, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, AND SHALL HAVE NO LIABILITY FOR, MERCHANTABILITY OF THE PRODUCT OR ITS FITNESS FOR A PARTICULAR PUR-POSE (EVEN IF EVONIK IS AWARE OF SUCH PURPOSE), OR OTHERWISE. EVONIK SHALL NOT BE RESPONSIBLE FOR CONSEQUENTIAL, INDIRECT OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLU-DING LOSS OF PROFITS) OF ANY KIND. It is the customer's sole responsibility to arrange for inspection and testing of all products by qualified experts. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation nor an endorsement of the corresponding product, and does not imply that similar products could not be used.

AEROSIL® is a registered trademark of Evonik Degussa GmbH.



日本 日本アエロジル株式会社 〒 163-0913 東京都新宿区西新宿 2-3-1 新宿モノリス 13 階 TEL +03 3342-1789 (代) FAX +03 3342-1761

infonac@evonik.com