

フュームドシリカ

Fumed Silica

落合 満*
Mitsuru OCHIAI

Key Words : Flame Hydrolysis, Amorphous Silica, Rheology Control, Reinforcement, Thixotropy, Fine Particle, Surface Chemistry, Flow Aid for Powder.

1. ま え が き

シリカは、自然界において多くの形態で存在しており、非晶質の固体としては、opal(蛋白石)、flint(火打石)、珪藻土が知られている。結晶質のものとしては、水晶、トリジマイト、クリストバライト等の鉱物として産出している。合成シリカはほとんどが非晶質で、大量生産されるようになって以来約30年経過し、多くの工業分野で欠くことのできない役割を担い、現在世界中で年間約50万トン以上が生産されている。

ほとんどすべてのシリカ((SiO₂)_n)は、その表面にシロキサン・グループ(≡Si-O-Si≡)とシラノール・グループ(≡Si-OH)を有しており、特にシラノール・グループは、応用技術上において、各種製品に補強効果、Thixotropy効果を与え、またその表面改質における足掛かりとして重要な役割を演じている。合成シリカの工業的な製造法は大きく分けて、乾式法と呼ばれている四塩化ケイ素の火炎加水分解法(1000℃以上)を中心とした方法と、湿式法の水ガラス(Na₂SiO₃)の鉱酸による分解法が知られている。

本稿では、火炎加水分解法で製造されるシリカの製造法、特性とその工業利用の中でも従来から良く知られた応用以外で最近話題になっている新しい用途を中心に紹介する。

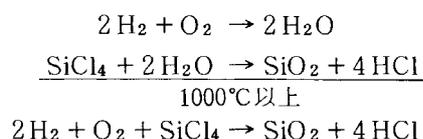
平成元年12月12日受理

*日本エアロジル(株)開発部SEグループ課長
(〒107 東京都港区南青山2丁目24-15 青山タワービルディング)

Manager, Research and Development Div. Nippon Aerosil Co., Ltd.
24-15, Minami-Aoyama 2-chome, Minato-ku, Tokyo 107

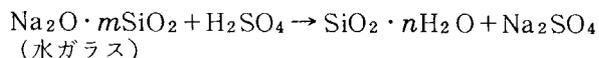
2. 製 造 法

乾式法で得られるシリカはフュームドシリカ(fumed silica)または、煙霧質シリカと呼ばれている。これは、酸素/水素バーナー中、1000℃以上の高温でケイ素化合物が加水分解を受けて二酸化ケイ素を生成した時の状態が、正しく煙の様に見えるために名付けられたものと思われる。煙草の煙の直径(主流煙:1μm,副流煙:0.4μm)より小さいフュームドシリカ(0.007~0.04μm)がエアロゾルの状態で製造工程中を搬送される様子を見るにつけ、的を得た名前であると思う。フュームドシリカの製造法は、1942年Degussa社(西独)の化学技術者H. Klopferによって開発され、1944年に特許取得されている¹⁾。その製造法は四塩化ケイ素の酸水素炎中での高温気相加水分解に基づいており、化学式に示すように副生物として塩酸を伴って製造される。



日本特許²⁾によると、火炎の温度(700-1400℃)、酸素と水素の供給比率、原料四塩化ケイ素の供給量、火炎中での滞留時間、得られたSiO₂を凝集させるゾーンの長さ等の製造条件を変えることで比表面積が50~380m²/gのフュームドシリカを得ている。製造工程において一度も液相に移行することなく製造され、ゆるく凝集しているため非常に液体等への分散性にすぐれていることが特徴である。その後製造法の改良が数多く行われているが、基本的には上記の方法で現在も製造されている。

一方湿式法のシリカは precipitated silica (ppt silica) または、沈降シリカと呼ばれている。その製造は水ガラス (Na_2SiO_3) の水溶液に鉍酸 (主に硫酸) を加えて分解すると、生成する SiO_2 が反応槽の中に沈降する。そのことから名付けられていると思われる。



この方法で製造されたシリカはヒドロゾルの状態で液相中に沈降しており、その一次粒子径は $0.008 \sim 0.04 \mu\text{m}$ の微粒子として存在している。しかし液相中の SiO_2 を滷過、水洗、乾燥して気相へ移しエアロゾルにすると、一次粒子の強い凝集が起こる。この凝集したシリカは粉碎、分級の工程を経て出荷されている。鉍酸で分解する時の温度、攪拌の強さ、鉍酸の添加速度、水ガラスの濃度等を変化させてシリカの重合反応をコントロールすることにより異なった粒子径のシリカを得ている。湿式法シリカは、はっきりと認められる二次凝集体から成っており、内部表面積を持っている。またこの方法で製造されるシリカは、別名ホワイトカーボンと呼ばれており、乾式法で製造されるフュームドシリカとは異なった応用分野で主に使用されている。日本で製造されるホワイトカーボンは、約4万トン/年で、その中約70% 近くは一般合成ゴムの補強充填材としての用途であり、他に農薬の担体等として用いられている。

3. 特 性

3.1 微粒子構造

四塩化ケイ素の気相加水分解で製造されたフュームドシリカは、他の多くの合成シリカと同様にX線回折的に amorphous (非晶質) 構造である。図1にフュームドシリカおよびクリストバライト、石英の Debye-Sherrer 法による X線回折写真を示す。フュームドシリカは amorphous 構造で干渉縞を作らない。

一方、石英、トリジマイトは結晶質のシリカで、“単位胞”のくりかえし構造を持っており、規則正しい結晶格子を持つため、その格子面でX線を散乱させて干渉縞を作る。さらにフュームドシリカは、理論的に不規則に結合した SiO_4 の四面体から成っており、高度な研究で合成シリカも約 10 \AA の幅のいわゆる“小領域秩序”を持つことが確認されたが、これは“単位胞”とは異なる。

3.2 形態

現在工業的に生産されているフュームドシリカは、平均一次粒子径が $7 \sim 40 \text{ nm}$ でその比表面積は $50 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET法³⁾) の範囲である。これら各種フュー

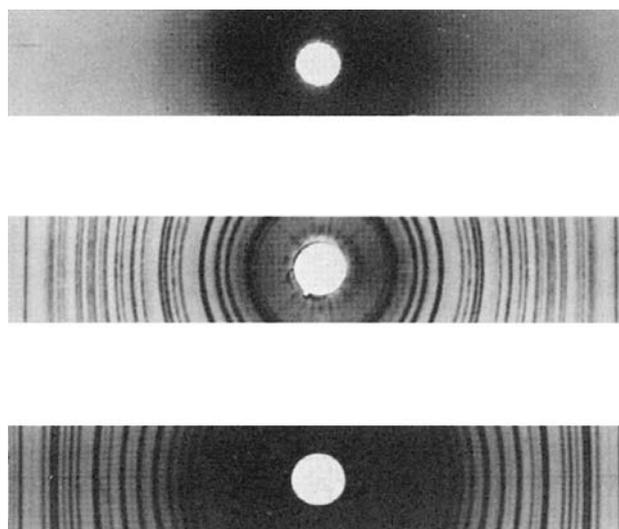


図1 Debye-Sherrer 写真

(上)フュームドシリカ (AEROSIL 200: 日本アエロジル社の商品名), (中) α -クリストバライト, (下) 石英

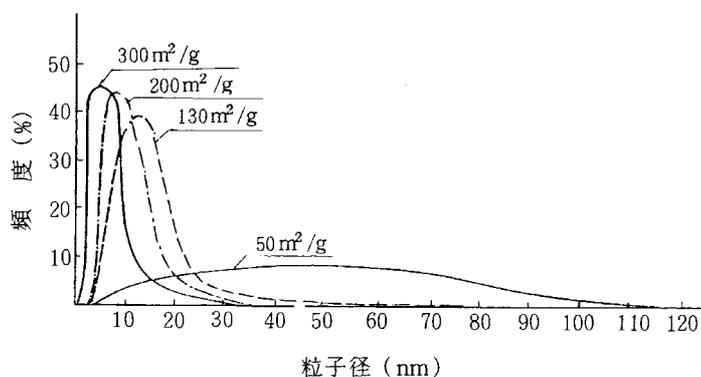


図2 各種フュームドシリカの粒子径分布曲線

ムドシリカは他の合成シリカより粒度分布が狭いが、粒子径の大きいグレードはブロードな分布となっている(図2)。

フュームドシリカは、BET法による表面積と透過型電子顕微鏡写真(図3)から求められた表面積が一致することから内部表面積を持たないとされる。そのうち $50 \text{ m}^2/\text{g}$ から $200 \text{ m}^2/\text{g}$ までのグレードは、球形の一次粒子からなっているが、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ のグレードになると、その表面は“しわ状”または“粗面”になっていると思われる。

一方、沈降シリカは外部表面と内部表面の両方を持っている。表1にフュームドシリカの一次粒子径と表面積の関係を示す。

3.3 純度

フュームドシリカ製造の原料は、四塩化ケイ素で沸点が 59°C と低く、蒸留により比較的容易に純度を高くすることができる。火災中での燃焼加水分解、および副生する塩酸の高温水蒸気による脱塩酸工程から製品

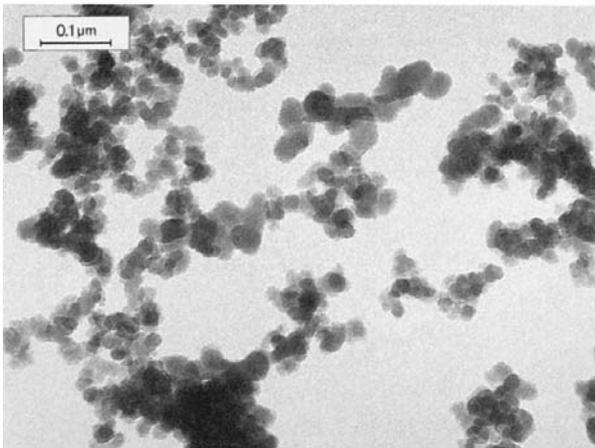
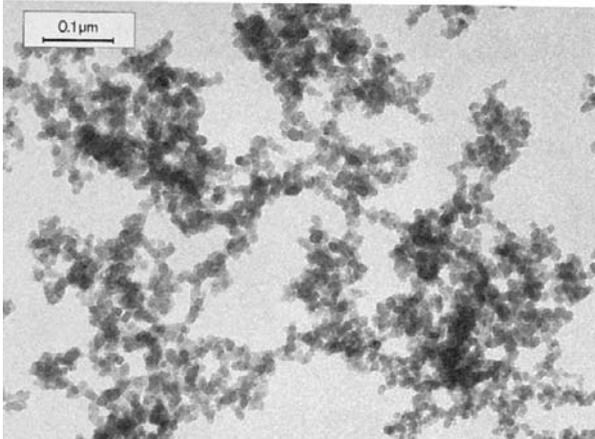
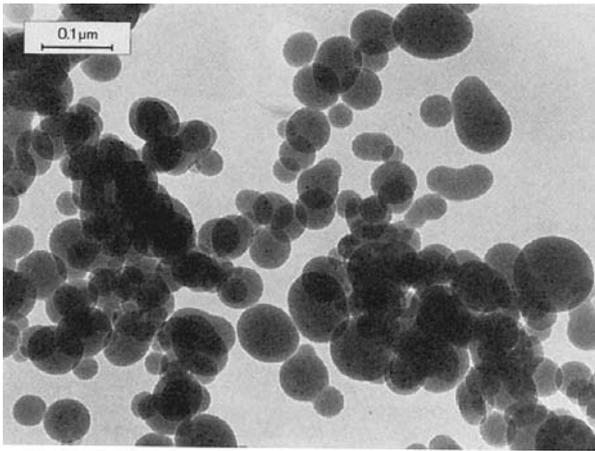


図3 各種フュームドシリカの透過型電子顕微鏡写真
(上)AEROSIL OX50, (中)AEROSIL300,
(下)AEROSIL130

袋への充填まで一貫したクローズドシステムで製造されるため、酸素と水素ガスからの不純物混入がない限り、原料四塩化ケイ素の純度と同じものが製造できる。工業製品としては、高純度に属する99.9%以上のSiO₂含量である。吸着塩酸は数10ppm以下である。表2に代表的なフュームドシリカ(AEROSIL 200)と湿式法シリカ(Ultrasil VN3: Degussa社)の比較分析データを示す。

表1 フュームドシリカの一次粒子径と表面積の関係

	A	B	C	D
一次粒子平均径* ¹ (nm)				
個数平均 $d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$ (nm)	40	13	9	8
表面積平均 $d_a = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ (nm)	60	18	14	11
90% スパン	10~80	5~23	5~15	5~13
比表面積				
窒素吸着法 (S-BET) (m ² /g)	50	130	200	300
電子顕微鏡法 (TEM)* ¹ (m ² /g)	45	145	194	242
真比重	2.2			

注) *¹透過型電子顕微鏡写真より計算。

表2 フュームドシリカと湿式シリカの比較分析値

	湿式法シリカ Ultrasil VN3	AEROSIL 200
高密度 (g/l)	260	50
BET表面積 (m ² /g)	170	200
吸着水分 (%)	6	< 1.5
pH値*	6.3	4.0~4.5
電気伝導度* (μS-cm ⁻¹)	600	20
SiO ₂ ** (%)	98	>99.9
Al ₂ O ₃ (%)	0.3	< 0.01
Fe ₂ O ₃ (%)	< 0.03	< 0.001
SO ₃ (%)	0.5	—
Na ₂ O** (%)	1	—
HCl (%)	< 0.1	< 0.005
粒子径 (nm)	18	12

*水中4%

**105°C 2時間乾燥物

3.4 表面化学

フュームドシリカの表面には、親水性のシラノール基 (Si-OH) と疎水性のシロキサン (Si-O-Si) が存在している。この中、特に応用上重要なシラノール基の特徴について述べる。

フュームドシリカの示差熱分析を図4に示す。60~170°Cの範囲では吸着水分の脱着が起こる。これはシラノール基の縮合 (100°C近辺から) で生成する水と物理吸着水である。引き続き弱い吸熱帯も同様にシラノール基の縮合であると思われる。900°C付近からフュームドシリカの焼結がはじまっている。

フュームドシリカの表面シラノール基は赤外線吸収スペクトルで観察することができる。シラノール基は4種類ある⁴⁾。3750cm⁻¹付近に独立したシラノール基 (Single) による狭い吸収帯があり、これは化学的に高い反応性を示し、シランカップリング剤ともよく反応してそのピークが消失することが観察される。3650~

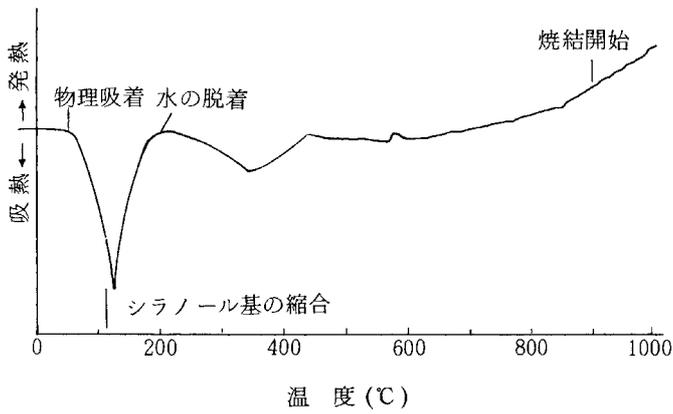
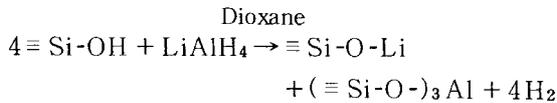


図4 フェームドシリカの示差熱分析

3660 cm^{-1} 付近に2つの独立した隣接するシラノール基 (vicinal), 3710 cm^{-1} 付近にSi原子に2つの水酸基を持つシラノール基 (geminal) の吸収が見られる。また高温処理において3650 cm^{-1} 付近に内在するシラノール基が観察される。これらの吸収ピークは、表面に吸着している水分子のピーク (3400~3600 cm^{-1}) と重なるため観察は容易でない。

表面シラノール基を定量する方法はいくつかあるが、その中でも圧力15mmHg以下、温度120°Cで3時間乾燥した後LiAlH₄と反応させる方法が正確で、かつ簡単に定量できる⁵⁾。



この方法によると次のような値が得られている。
 AEROSIL 130, 200 (130, 200 m^2/g): 25~35 $\text{\AA}^2/\text{SiOH}$
 AEROSIL 300, 380 (300, 380 m^2/g): 30~50 $\text{\AA}^2/\text{SiOH}$
 (測定精度は約 $\pm 2 \text{\AA}^2/\text{SiOH}$ である)
 即ちフェームドシリカのSiOH密度は2~4個/100 \AA^2 であり、各々のSiOHの活性が高く、各シリカ同士水素結合することにより、液体中で網目構造を形成する。一方湿式シリカは5~6個/100 \AA^2 と密度が高く、シリカ粒子内で水素結合し、個々の粒子の活性は低いとされている。

フェームドシリカのシラノール基の中、独立したシラノール基は 2.4×10^{14} 個/ cm^2 存在し、隣接したシラノール基は 0.8×10^{14} 個/ cm^2 であると報告されている⁶⁾。

3.5 水分の吸脱着

水分子はシリカのシラノール基に吸着する⁷⁾。(図5)

フェームドシリカは製造直後は0.2%程度の吸着水分を持っているが、放置される周囲の相対湿度により、その吸着量は異なる。図6にフェームドシリカの表面積100 m^2 当りの水の吸着量と相対湿度の関係を示す。

図7のデータは、1.2gのフェームドシリカを3日な

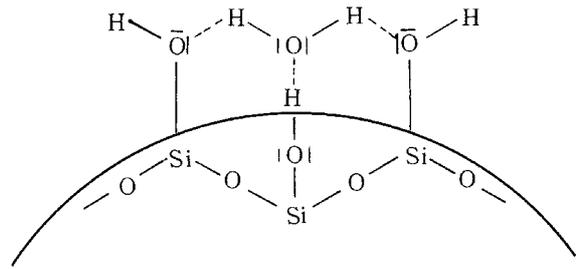


図5 高密度のシラノール基と水分子との相互作用

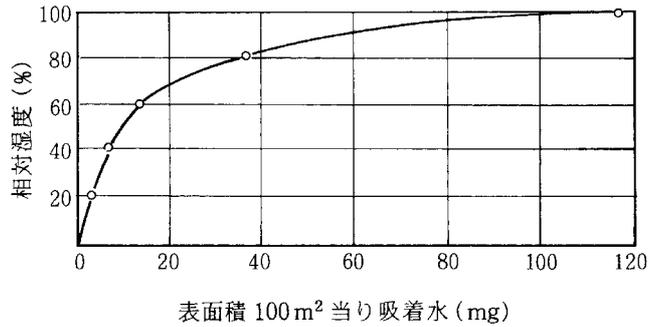


図6 フェームドシリカの水分吸着

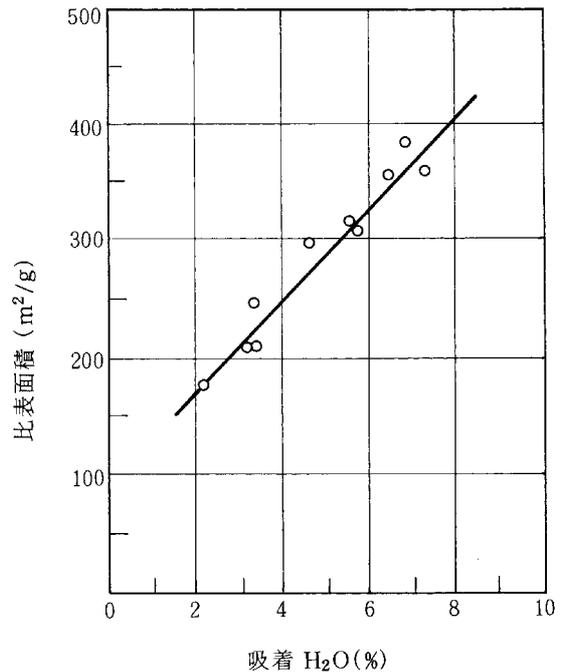


図7 相対湿度66%に於けるフェームドシリカの表面積の変化に対する水分吸着量

いはそれ以上放置し、何回も試料をかきまぜて測定した。フェームドシリカの最大吸水率はその比表面積に比例している(図7)。

フェームドシリカの水分吸着は、周囲の相対湿度によって吸着、脱着をくりかえすことが少量サンプルの実験により確かめられている(図8)。

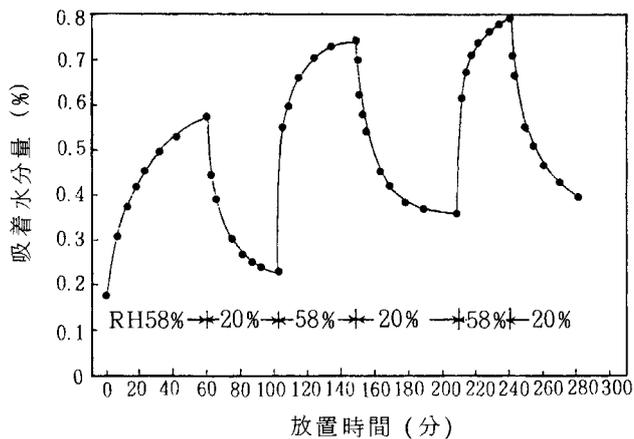


図8 フュームドシリカの相対湿度の変化による水分の吸脱着
RH 58% : NaBr · 2H₂O 飽和溶液 (20°C)
RH 20% : CH₃COOK 飽和溶液 (20°C)

3.6 シラン化合物との反応

シリカ表面のシラノール基を化学反応で他の物質と反応させる試みが数多く行われ⁸⁾, その結果 Stöber はシラノール基を高圧下で (CH₃)₃SiCl と反応させることに成功した⁹⁾。また Gross はアルコールとのエステル化の研究を行い¹⁰⁾, Kitahara はオートクレーブ中でシリカのエステル化の研究を詳細に行っている¹¹⁾。Degussa 社 (西独) は 1962 年フュームドシリカ表面のシラノール基とクロロシランを反応させる連続製造法の開発に成功した¹²⁾。Degussa 社はその日本特許も取得し¹³⁾, その製造法の改良も特許化している¹⁴⁾。

これらの特許によると, 火炎加水分解で製造された直後の吸着水を持たないシリカが使用されている。サイクロンで集められ副生する大部分の HCl が分離されたシリカは, (CH₃)₂SiCl₂ および水蒸気と並流で窒素

のような不活性のキャリアーガスと一緒に, 400~600 °C に加熱された流動床の反応器に供給される。反応器の中で固体のフュームドシリカ表面のシラノール基とガス状の (CH₃)₂SiCl₂ の固体-気体反応により -Si-O-Si(CH₃)₂ の化学結合が行われ, 同時に HCl が副生する。この製造工程中でフュームドシリカの表面に露出しているシロキサン結合¹⁵⁾ は水蒸気存在で開裂し, そこでシラノール基が形成され, 高活性の状態でもクロロシランとの反応が起こる。このようにして工業的に得られた処理シリカは, 表面に存在している炭素含有量から 100m² 当り約 0.35mmol の (CH₃)₂SiCl₂ が反応したことになる, 従って約 0.35mmol のシラノール基が置換されたことになる。これは, 反応前に存在していた約 0.5mmol/100m² のシラノール基の約 70% が反応したことになる。この値はトリアルキルアルミニウムとの反応¹⁶⁾ や Kolthoff のメチルレッドの吸着¹⁷⁾ によって測定された残存シラノール基の値とも一致している。これらの事実からシリカ表面に化学結合している (CH₃)₂Si-基の形態は図9 のようであると考えられ疎水性を示す。

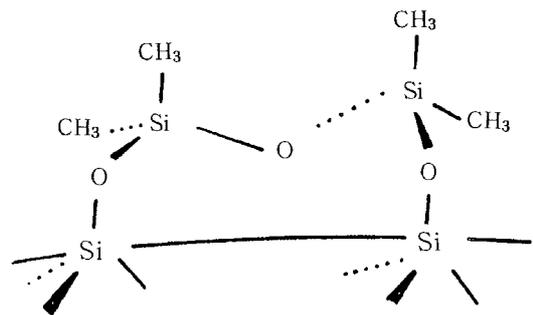


図9 フュームドシリカ表面の (CH₃)₂Si-基の形態

表3 疎水性フュームドシリカとその表面基

グレード名	R 972 R 974	R 809 R 812 R 812S	R 202	R 805	RM 50
表面基	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-Si-O-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{(-Si-O-)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O-} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si} \\ \backslash \quad / \\ \text{O-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C-C-(CH}_2)_3\text{Si-O-} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O-} \end{array}$
応用分野	シリコーンゴム 複写機用トナー ペイント インキ プラスチック	ビニルエステル樹脂 エポキシ樹脂 複写機用トナー シリコーンゴム	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂 複写機用トナー	人工歯充填剤
*Methanol wettability	35~40	50~60	> 60	> 40	10

* 水面に浮いている疎水性シリカを完全に濡らすのに必要なメタノールの必要量 (%) で疎水性の一つの尺度として用いられている。数字が大きいほど, 疎水化度が高い。

現在工業的規模で製造販売されている表面処理フュームドシリカとしては、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 処理シリカが日本アエロジル社から R 972, R 974 という商品名で上市されている外、表 3 で示した製品が商品化されており、それぞれ親水性シリカでは不十分であった機能を補って特殊な分野で応用されている。

3.7 表面処理シリカの特性

疎水性シリカは親水性のシリカと比較して多くの点で異なっているが、特に次の点で大きな違いがある。

- (1) BET 比表面積が小さい。
- (2) 水分吸着が少ない。
- (3) シラノール基密度が低い。

両方のシリカは、透過型電子顕微鏡写真による観察では識別できない。比較的簡単に識別する方法は水分の吸着を測定することである(図 10)。

他の方法として、赤外線吸収スペクトルを測定することも有効な方法である。すなわち図 11 に示すように、 3750cm^{-1} 付近の独立 OH 基の吸収ピークが表面処理シリカでは消失し、代わりに 3000cm^{-1} 以下の波数領域に CH 基の伸縮振動が観察され、有機物による処理が認められる。水に対して 3~10% (重量比) のこれらの疎水性シリカを水と強く混合することで、その水滴を包み

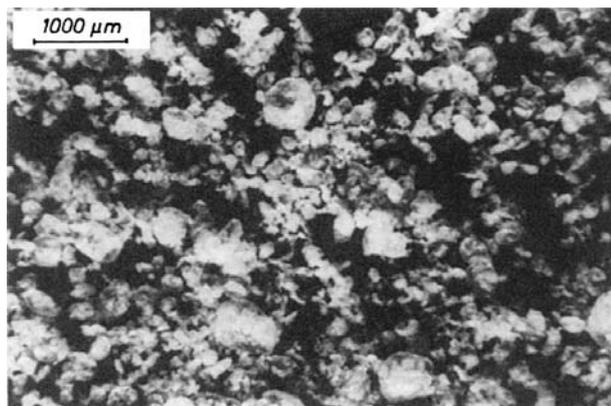


図 12 3%の疎水性シリカ (AEROSIL R812) と 97% (wt%) の水から調製された「ドライウォーター」の光学顕微鏡写真

込むことが可能であり、水を粉体に変えて、いわゆる「ドライウォーター」を作ることができる¹⁸⁾。(図 12)

4. 生理作用

フュームドシリカは図 1 に示したように X 線回折分析により非晶質である。新型の X 線回折装置を用いて少量の結晶性シリカを検出する試みがなされたが、どのシリカからも結晶性シリカを検出できなかった¹⁹⁾。このように非晶質であり、その粒子径が 10 nm 前後で球形のため動物による吸入実験でも吸入を中止すると排出され、硅肺の原因とはならない²⁰⁾。さらに鎌木は、フュームドシリカ製造工場の従業員を 17 年間に亘り観察した結果、硅肺患者の発生はないと報告している²¹⁾。フュームドシリカは経口投与しても安全で、消化管内にも検出される程の量は堆積しない。日本薬局方の軽質無水ケイ酸や化粧品原料基準の無水ケイ酸に該当して、医薬品、化粧品にも多く使用されている。フュームドシリカの生理作用および人体への影響については他の小冊子に詳細に報告されている^{22, 23)}。米国やヨーロッパ諸国では、合成シリカは食品添加物として認可されている。しかし日本では食品の製造工程では使用できるが、最終製品からは除去しなければいけない。

5. 工業利用

- フュームドシリカは、その機能面から分類すると
- (1) 液体製品の増粘, チキソトロピー剤 (Thixotropy)
 - (2) エラストマーの補強充填剤 (Reinforcement)
 - (3) 粉体製品の固結防止, 流動性改善剤 (Free-flow aid)
 - (4) 超微粒子, 高純度, 断熱, 吸着特性を利用したその他の応用がある。

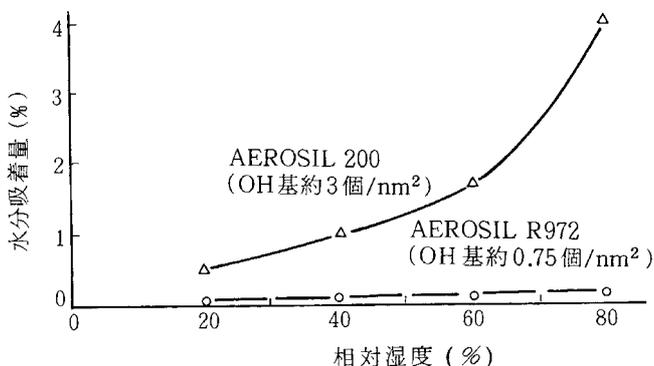


図 10 親水性シリカ (AEROSIL 200) 及び疎水性シリカ (AEROSIL R972) の室温下に於ける水分吸着等温線

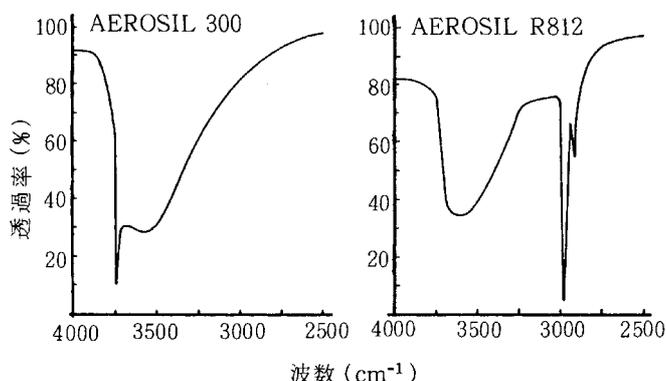


図 11 親水性シリカと疎水性シリカの赤外線吸収スペクトル

5.1 液体製品への応用

フュームドシリカを液体製品に添加すると、シリカ表面のシラノール基が互いに水素結合することにより液体中で三次元の網目構造を形成して、その系の粘度は高くなり同時にチキソトロピーを付与し、製品中の顔料やフィラーは、沈降が防止される。

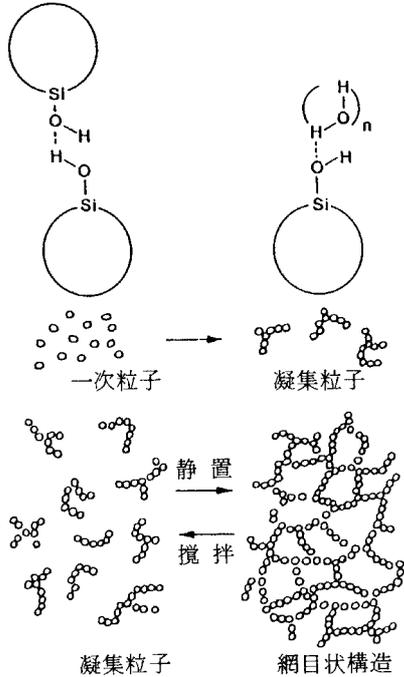


図13 フュームドシリカ粒子間の水素結合による網目構造の形成

この液体系に外部から機械的な力（攪拌や振とう）を加えると網目構造は壊れて粘度は下がり液体は再び流動化する。図13はフュームドシリカ添加によるチキソトロピー効果付与のメカニズムをうまく説明しているが、実用上では多成分系への応用が多く、また表面処理によりシラノール基が他の有機物に置換された疎水性シリカの場合は、複雑なメカニズムによるものと思われる。これらのメカニズム説明では、ファンデルワールスの引力、静電相互作用、Lewisの酸/塩基、Brönstedの酸/塩基の関係なども考慮する必要があると思われる²⁴⁾。

フュームドシリカの増粘，チキソトロピー効果は、液体の極性によって異なる（図14）。

フュームドシリカは、炭化水素などの非極性の液体の場合は、屈折率も近くて透明性の高い増粘剤として、例えば不飽和ポリエステル積層用樹脂に約1%，ゲルコート樹脂に約2～3%の添加量で十分な効果を発揮している。しかし極性の高いエポキシ樹脂の場合、親水性のシリカでは十分な増粘効果が得られない場合があり、表面処理シリカ（AEROSIL R 202, R 812など）が使用されている（図15）。

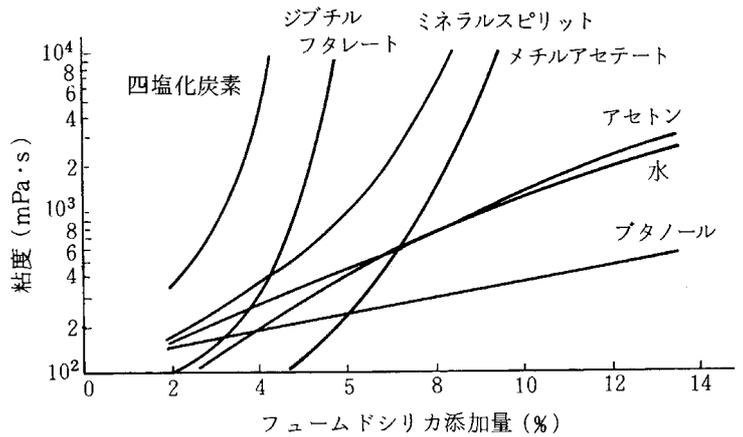


図14 フュームドシリカによる各種液体の増粘

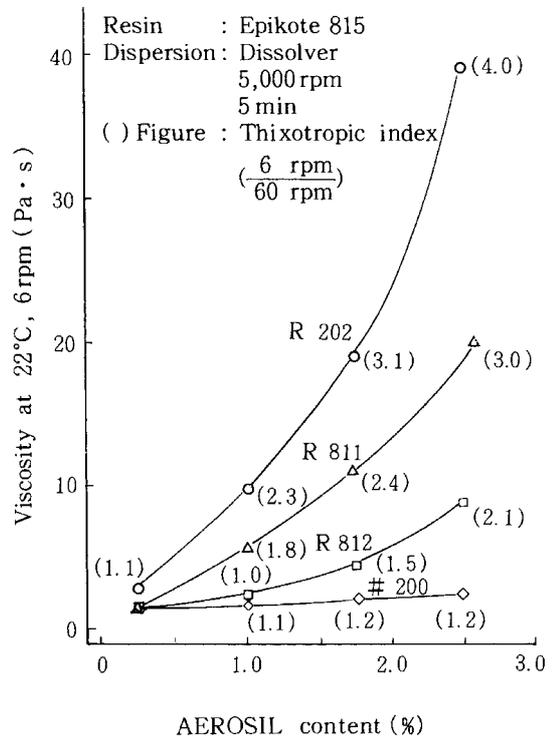


図15 表面処理シリカと親水性シリカ添加によるエポキシ樹脂の増粘比較

シアノアクリレート接着材（瞬間接着材）には、表面処理シリカが応用され、使用時の垂れ防止に役立っている²⁵⁾。

塗料の分野では、フュームドシリカは増粘チキソトロピー剤として粘度コントロールの他に塗料中の顔料やつや消し剤の貯蔵中に於ける沈降防止、錆止め塗料に添加することで耐食性向上、塗膜の物理特性改善、顔料の分散助剤として広く応用されている²⁶⁾。

フュームドシリカの増粘作用は水やアルコール系ではそのpHで異なり、図16に示したようにpHが4～9の範囲で最大の効果が得られる。

レーザー光沈降法により、pH値変化で集塊粒子が水

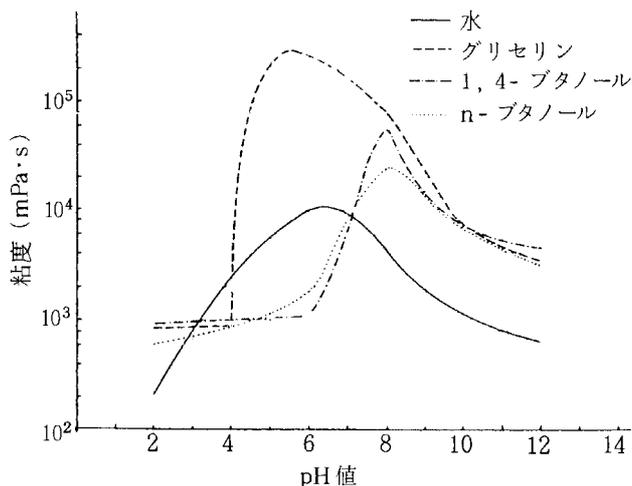


図16 フュームドシリカの極性液体系での増粘性と pH 値の関係

中で減少する様子を測定している²⁷⁾。pH 値が2ではフュームドシリカは電氣的に中性であり、pH 9 以上だとシラノール基が完全に解離するため表面電荷は負になる。pH 10.7 以上では、溶解してシリケートを生成する。10 規定の硫酸 (49 wt%) は 4% のフュームドシリカ (AEROSIL 200) 分散で高粘度になり、1 時間後には垂れないゲルとなる。実用上では硫酸バッテリーのゲル化剤として使用されている。フュームドシリカの各種酸中での増粘効果は次のようである。



フュームドシリカは、また他の金属酸化物 (気相加水分解法でフュームドシリカと同様な方法で AlCl_3 を原料として製造された酸化アルミ) と併用することにより極性液体の増粘剤として応用されている。

フュームドシリカ (AEROSIL 200) と酸化アルミの混合比率を変えることで、それぞれの系で最も高い増粘性が得られている (図17)。具体的な応用例ではエポキシ樹脂への応用がある (図18)。

印刷インキへの応用では、フュームドシリカの添加で次の効果が得られることが確認されている²⁸⁾。

(1) 製造時

- ・顔料の分散助剤として色濃度輝度向上
- ・むけ防止

(2) 貯蔵時

- ・顔料の沈降防止

(3) 印刷時

- ・レオロジー (粘度, 降伏値, タック) のコントロール
- ・ベタ面の斑の防止
- ・地汚れ防止 (オフセットインキ)
- ・インキの裏抜け減少

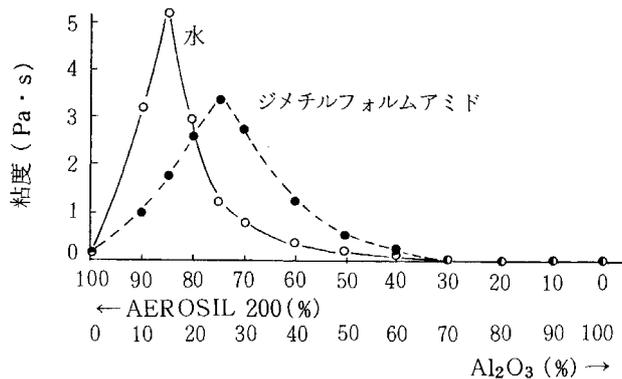


図17 ジメチルフォルムアミドおよび水のフュームドシリカと酸化アルミニウム混合物 (3% 添加) による増粘

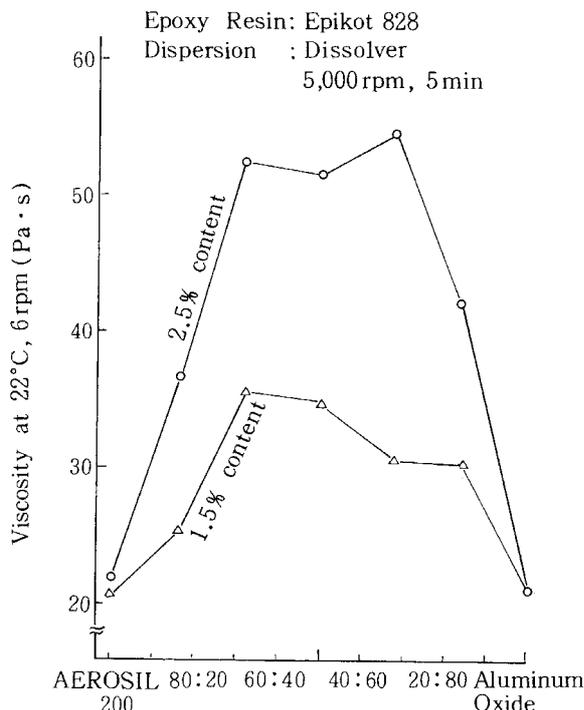


図18 フュームドシリカと Al_2O_3 の混合によるエポキシ樹脂の増粘 (70:30~30:70 の範囲の混合比で最大の効果が得られる)

- ・ブロッキング防止
- ・インキの飛散防止
- ・セット防止
- ・グロスのコントロール

農薬の分野では、欧米を中心に安全性の点から従来の製剤である粉剤、水和剤、粒剤から原体を $2 \mu\text{m}$ 前後に湿式粉砕して水または油に 40~50% の濃度で懸濁させた、いわゆる懸濁製剤 (Suspension concentrate または flowable とも言う) が多く使われている。その原体の貯蔵中 (1~2 年間) における沈降防止、ハードケーキ防止にフュームドシリカが使われている^{29,30)}。

文献によると表4の処方で紹介されている。

表4 懸濁剤の基本処方

40-60%	Active ingredient (Solid)
up to 7%	Surfactant (Nonionic, Blockcopolymer)
up to 2%	Suspending agent (Fumed silica)
appr.0.5%	Defoamer (i.e. Silicon oil emulsions)
appr. 5%	antifreeze (i.e. ethylenglycol)
balance	Water or oil

農薬原体の比重が大きい場合は、heteropolysaccharide gum との併用も行われている。この懸濁剤は日本でも注目され、最近では農薬製剤研究者により活発に処方開発が行われており、一部登録段階まで進んでいる例もある。

練り歯ミガキには稠度の調節のため使われている³¹⁾。(図19、図20)

化粧品、医薬品にはフュームドシリカを2~5%程度添加することでローション、クリームの稠度、チキソトロピー付与、再分散性向上、軟膏の相分離防止、坐薬の非相容性の除去の目的で応用されている³²⁾。

フュームドシリカは、その他の製品例えば研磨ペー

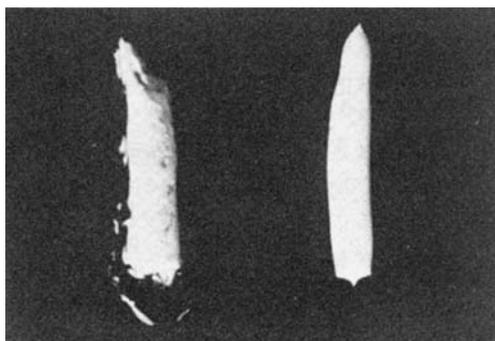


図19 フュームドシリカ2.5%添加(右)と無添加(左)の同一処方による練り歯ミガキの稠度比較(24か月貯蔵後)

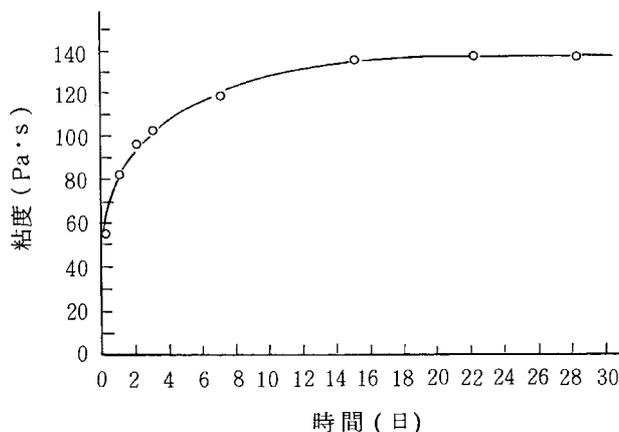


図20 フュームドシリカ3%含有練り歯ミガキの粘度(チキソトロピー回復)の経時変化

スト、芳香油、血清分離剤、ケーブル潤滑剤、鋳造コンパウンド、洗剤ペースト、接点絶縁ペースト、消毒ペースト、家具クリーナー、自動車用ワックス、シリカグリース、ボールペン用インキ、フォトレジストインキ、防錆剤等、多くの製品に増粘チキソトロピー剤として応用されている。

5.2 エラストマー製品への応用

エラストマー製品としては、一般合成ゴムやシリコーンゴム、シーラントへの応用がある。一般合成ゴムへの応用は、製品価格、特性の点から主に沈降シリカが応用されており、フュームドシリカは、熱加硫型(HTV)シリコーンゴムや室温硬化型(RTV)および液状シリコーン(LIM)に用いられている。HTVシリコーンゴムは、生ゴムそのものを過酸化剤で架橋しても機械的強度はほとんどないが、フュームドシリカ(親水性、疎水性の両方が使用されている)20~30部をポリマー100部に混練すると、約40倍強度が向上する。図21にフュームドシリカと沈降シリカの比較テスト結果を示す。液体製品や粉体製品へ応用する場合は添加剤(0.3~5%程度使用)としての使用であるが、エラストマーへの応用は補強充填剤としての応用であり、使用量も多いものとなっている。

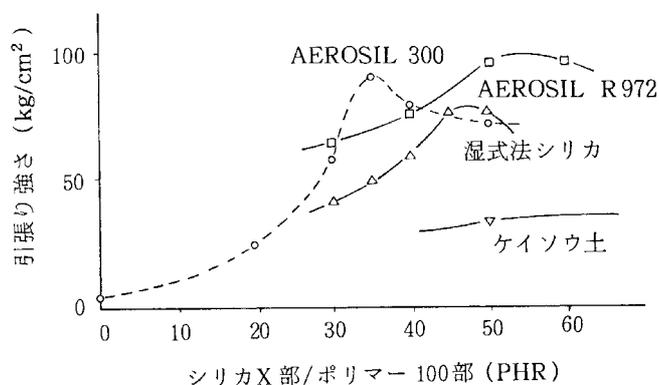


図21 各種シリカの混練量とシリコーンゴムの引張り強さの比較

沈降シリカもシリコーンゴム(HTV)に用いられているが、製品コストと得られるゴムの品質(電気的特性、機械特性、安定性など)を考慮してシリコーンゴムメーカーはフュームドシリカと使い分けている。

シリコーンゴムの顧客からの要求は多様化してきており、顧客からの品質特性に合わせてシリコーンゴムメーカーは数千種類のシリコーンゴムのグレードを上市している。これらの特性要求を満たすため、フュームドシリカメーカーも異なった比表面積や表面処理剤でシリカに新しい機能付与を行っている。シリコーン

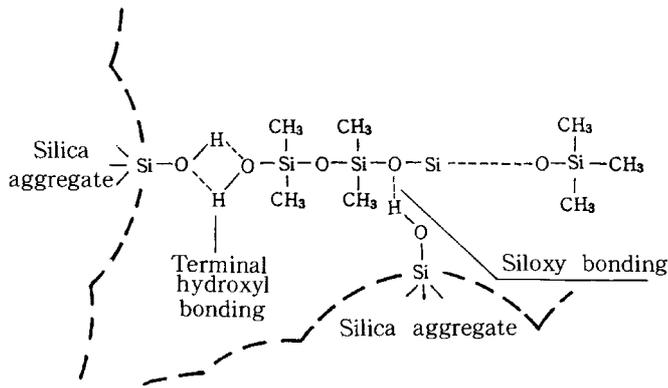


図22 シリカのシラノール基とシリコンエラストマーの水素結合によるエラストマーの補強

ゴムのフェームドシリカによる補強のメカニズムは、B.B. Boonstra 等の文献によると³³⁾、シリカのシラノール基とシリコンエラストマー末端OH基の水素結合およびエラストマーのシロキサン基とシリカのシラノール基の水素結合による架橋が行われ、シリカ表面に存在するシリコンエラストマーの分子の配向（結晶化）が起こる。その結果いわゆる“バウンドラバー”が生成してシリコンゴムの補強が行われる。(図22)

RTVやLIM製品には、主として表面処理フェームドシリカ((CH₃)₃Si-, (CH₃)₂Si-処理)が応用されている。

5.3 粉体製品への応用

工業製品の中、粉体製品は液体や気体製品と異なりその貯蔵に特別な容器を必要とせず、風雨の避けられる場所であれば、どこにでも保管できる利点がある。

しかし一方、製品によっては貯蔵中に凝集してケーキ状になり、次の工程で、または使用者がその製品を使用する時に品質が低下したり、取り出しに困難を伴うものも少なくない。一般に粉体の流動性はその物理的性質によって左右される。

(1) 吸湿性並びに耐候性の程度、(2) 粉体粒子の形状、粒度分布、(3) 静電気帯電性、(4) 粒子同士の付着性。

これらの因子を取り除くには、防湿する、粒子間の摩擦抵抗を少なくする、粒度分布を狭くする、逆帯電の粉体を添加するなどの方法が考えられる。

フェームドシリカ(特に疎水性のシリカ)は、超微粒子のため、極少量の添加(0.1~1%程度)で粉体製品を単層コーティングできる。また粉体粒子同士の間で介在して“ボールベアリング効果”により摩擦抵抗を減少させる。化学的に純度が高くて不活性で粉体製品と反応しない等により数多くの製品に応用されている。

具体的な製品としては粉体塗料、粉末消火剤、乾式

探傷剤、医薬品の散剤、錠剤、ビタミンEオイルの粉末化、吸湿性の高い農薬、高吸水性樹脂、粉末食品(外国の場合、食塩、粉末スパイス、粉末トマト、スープ等)、熱可塑性プラスチックの凍結粉碎時の助剤、複写機用トナー等の製品に応用されている。

複写機のトナーへの応用は古くから(CH₃)₂SiCl₂処理の疎水性シリカが0.3%程度の使用量でほとんどのトナーに応用されてきた³⁴⁾。しかし最近では、従来からの二成分系トナー(100μm程度の鉄粉と10μm程度のスチレン、アクリル樹脂に黒色顔料を含む、負に帯電させたトナー)とセレン感光体の組み合わせ方式から、有機光半導体を感光ドラムに使用する一成分系トナーが増えてくるにつれ、トナー粉体を正に帯電させる必要性を生じている。この対応としてフェームドシリカをアミノシラン化合物で表面処理したり³⁵⁾、アミノシラン処理シリカは親水性のため、さらに疎水化処理^{36,37)}や、アミノ変性シリコンオイル処理³⁸⁾またはチタネート系カップリング剤処理の正帯電シリカの応用も行われている³⁹⁾。各種フェームドシリカの帯電系列を表5に示す。

表5 フェームドシリカの帯電系列

Sample	Q(μC/g)	Measurement
AEROSIL 130	-388	Type TB-200 300 mesh p=1.0kg/cm ² t= 60sec. w=100 mg T= 10 min
200	-514	
300	-601	
380	-353	
MOX 170	-185	AEROSIL 1 g TEFV-200/300 (Fe powder) 100 g
Al ₂ O ₃ C	+ 0.2	
TiO ₂ P 25	- 8	
R 972	-520	
R 974	-762	
R 976	-767	
R 805	-548	
R 812	-538	
T 805	-139	
RX 170	-375	
RX C	+ 2.9	

複写機のトナーは、1種類のトナーですべての複写機に適用できるものは少なく、新しい複写機の開発に伴い、トナーへのシリカ添加剤もそれに合った表面処理品が要求されている。例えばフッ素含有シランカップリング剤で処理したシリカを応用して感光体ドラムにトナーが付着するフィルミングの防止⁴⁰⁾、オクチルシランカップリング剤処理シリカの応用で流動性向上とブロッキング防止⁴¹⁾、また、トリメチルシリル基含有シリカ応用でカブリのない鮮明で高い画像濃度を得ることができる⁴²⁾。さらにオクチルシラン処理酸化チタンとジメチルシラン処理シリカの併用で帯電コントロ

ールと流動性改善⁴³⁾を行うなど多岐に亘っている。

いずれにしてもフュームドシリカの表面処理品なくしては、トナーの品質維持は難しく、今後さらに開発が進むものと思われる。

5.4 その他の製品への応用

フュームドシリカは以上述べたように非常に多くの工業分野で利用されているが、その他に高純度、断熱性、微粒子性を生かして最近では断熱材、石英ガラス製造原料、水分散液としてジアゾ感光紙のコントラスト改善、繊維のすべり向上、シリコンウェハの研磨材、トレーシングペーパーのつや消し、不定形耐火物（アルミナ）の強度向上、触媒の担持体、セメントに添加してその強度向上、ポリエチレンバッテリーセパレーターの微細孔の形成、蛍光体顔料の合成原料、白熱電球のつや消し材、PPやPEフィルムのブロッキング防止、IC封止材用フィラーの合成原料などにも応用されている。

これら特殊な応用のうち、いくつかの興味ある応用についてももう少し詳しく述べることにする。

フュームドシリカと若干の乳白剤を混合して固めた材料は、すぐれた断熱材となる⁴⁴⁾。この断熱材はフュームドシリカの微小粒子凝集体からなり、そのすき間は窒素や酸素分子の平均自由運動行程またはそれ以下である。従って、熱伝達が最小限にとどめられ、セラミックファイバー等の通常の断熱材の約3倍の断熱性能を有している。日本においてもすでに工業生産に移され、ガラス瓶製造炉、鉄鋼の圧延炉、一般工業炉、原子力、家電製品など民生用から、高性能を要求される軍用まで幅広い分野の装置や炉に応用されている。

石英ガラスの原料は従来天然の石英粉が使用されてきた。しかし、これら天然の原料はその純度において限界がある。近年半導体工業の発展に伴い、この業界で使用される石英ガラスはシリコン単結晶引上げ用坩堝、フォトマスク、その他冶金製品として応用され、高純度化が要求されている。工業規模で生産され、価格も手頃な高純度フュームドシリカは、合成石英ガラスの原料としても使用されるようになってきた。真空溶融法により透明石英ガラスを製造する方法⁴⁵⁾や、ゾルゲル法による石英ガラスの製造法⁴⁶⁾が公開されている。

また、R. Clasenは比較的比表面積の小さい(50m²/g)フュームドシリカを従来のセラミックス成型技術により固めてグリーンボディを作り、型枠より取り出し塩素ガス雰囲気下で800~1000°Cで加熱している。この時点でOH基や遷移元素は除去され、これをさらに1450°Cで焼結して透明の石英ガラスを得ている⁴⁷⁾。

ポルトランドセメントのポゾラン反応で生じた遊離のCa(OH)₂は、コンクリートの中に空孔を作りその強度を落とす。フュームドシリカはこのCa(OH)₂を固定する能力にすぐれており、価格的に問題が残るが、特殊な場合には使用される可能性があると思われる⁴⁸⁾。

6. あとがき

1942年に西独のDegussa社によって開発されたフュームドシリカは、今日に至るまで数多くの研究技術者により、その用途開発が行われてきた。初期の頃は塗料、インキへの応用が多く、以後産業界の発展に伴い、医薬、化粧品、合成樹脂、シリコンゴムへとその応用範囲は拡大の一途を続けてきた。これらの応用分野は欧米でまず開発され、次いで日本に紹介されたものが多い。しかし、最近では複写機のトナー、合成石英ガラスの原料としての応用に見られるように、日本で独自に用途が開発されたものもある。フュームドシリカは、開発後50年近く経過した今日も数多くの技術者により用途開発が行われており、それに対応して製造メーカーも改良を加えて、メーカーとユーザーが一体となってこの限りない応用の可能性を持つ機能性微粉により産業発展に努力している。

本稿では紙面の都合上、限られた応用分野しか紹介できなかったが読者諸兄の御参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) DBP 870242, Degussa社(1944)
- 2) 特公昭 47-46274
- 3) Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309(1938)
- 4) Nonnenmacher, G., Degussa社, Personal Information(1972), *The Chemistry of Silica* (John Wiley & Sons Inc. New York) p.639(1979), *Characterization of Powder Surfaces* (Academic Press Inc., London) p.409(1976)
- 5) Wartmann, H.J.: Dissertation ETH Zürich(1958)
- 6) Hellwig, G.: *Farbe und Lack* **81**, 705(1975)
- 7) Young, G.J.: *J. Colloid Sci.* **13**, 67(1958)
- 8) U. a. Brit. Pat. 795051, DBP 1041477, US Pat. 2917406, US Pat. 2657149
- 9) Stöber, W.: *Kolloid-Z.* **149**, 39(1956)
- 10) DBP 1074559
- 11) Kitahara, S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**(12), 3389(1976)
- 12) Franz. Pat. 1368765, DAS 1163784
- 13) 特公昭 41-17049
- 14) 特公昭 61-50882
- 15) Ganitschenko, L.G., Kiselew, W.F. u. Kfasilnikow,

- K.G.: *Ber. Akad. USSR*, **125**, 1277 (1959)
- 16) Goenther, F.O.: *Analytical Chem.*, **30**, 1118 (1958),
Barnes Jr., G.H., and Daughenbaugh, U.N.E.:
Analytical Chem., **35**, 1308 (1936)
Barraclough, C.G., Bradley, D.C., Lewis, J. and
Thomas, U.I.M.: *J. Chem. Soc. (London)*, 2601
(1961)
- 17) Kolthoff, Sh.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 776 (1950)
- 18) 特公昭 46-6282
- 19) Bachmann, H.G.: *Persönl Mitt.*, (wiedergegeben in
(14)), 1981
- 20) Ferch, H. and Habersang, S.: *Seifen, Ole, Fette,
Wachse*, **108**, 487 (1982)
- 21) Kaburagi, K.: Annual Report of Medical Research
Society for Mining and Smelting Industries, No.27,
15-19 June (1987)
- 22) AEROSIL 技術レポート, No.1, (日本アエロジル社)
(1972)
- 23) AEROSIL 技術レポート, No.19, (日本アエロジル社)
(1984)
- 24) AEROSIL カタログ, No.12, (日本アエロジル社)
(1989)
- 25) US Pat. 4477607, US Pat. 4533422, US Pat. 4713405,
特開平1-101383
- 26) AEROSIL カタログ, No.8, (日本アエロジル社)
(1987)
- 27) Eisenlauer, J., Killmann, E. and Koron, M.: *J.
Colloid Interface Sci.*, **74**, 120 (1980)
- 28) Riffel, D.: *Ink & Print*, p.21-24 Nov./Dec. (1984)
- 29) US Pat. 3948636
- 30) Oelmüller, R.: Sixth International Congress of
Pesticide Chemistry IUPAC, Aug. (1986)
- 31) Publication Series Anwendungstechnik Pigmente,
Degussa, Frankfurt (Main/W. Germany) No.9
(1967)
- 32) AEROSIL 技術レポート, No.7 (日本アエロジル社)
(1973)
- 33) Boonstra, B.B. *et al.*, *Rubber Chemistry & Tech.*,
48, 558 (1975)
- 34) 特公昭 54-16219
- 35) 特公昭 53-22447
- 36) 特公平 1-31442
- 37) 特公平 1-40978, 40979, 40980, 40981
- 38) 特開昭 59-201063
- 39) 特公平 1-43950
- 40) 特開昭 60-93455
- 41) 特公平 1-19582
- 42) 特公昭 62-39430, 特公昭 63-8461
- 43) 特開昭 60-136755
- 44) 特公昭 51-40088
- 45) 特開昭 61-58822, 58823, 58824, 58832, 63537
- 46) 特開昭 59-78948, 92924, 107937, 116134, 116135,
131538, 137340, 特開昭 61-58818, 236617, 236618,
236619, 特開平 1-145331
- 47) Clasen, R.: *Journal of Non-Crystalline Solids*, **89**,
335 (1987)
- 48) Chatterji, S., *et al.*: *Cement & Concrete Research*,
12, 781 (1982)