

ゲル法シリカの特徴と応用

日本シリカ工業株式会社営業本部
技術開発部

赤崎 忠行
福永登志一

1. はじめに

シリカ（二酸化珪素）は天産品、合成品あるいは結晶性、非晶質性とその種類は多く、多岐に渡る分野で利用されている。その中で合成非晶質シリカは機能性フィラーとして様々な用途に使用されている。

合成非晶質シリカは湿式法シリカと乾式法シリカに大別される。

当社は1959年の設立以来、湿式法シリカの中の沈降法で製造するNIPSIL製品を合成ゴムの補強充填剤をはじめとし販売してきた。

さらに1999年には付加価値商品としてゲル法シリカ（NIPGEL）の生産・販売を開始した。

本稿ではゲル法シリカについて、沈降法シリカと対比しながらその特徴と応用について述べる。

2. 湿式法シリカの製造方法

表1にその代表的な商品とメーカーを示す。また概略製造工程フローを図1に示す。

湿式法シリカは沈降（沈澱）法シリカとゲル法シリカに類別されるが、一般的にケイ酸ナトリウムと硫酸（通常は硫酸）の中和反応によりシリカが合成される。

図1-(1) 沈降法(沈澱法)シリカ 反応&製造フロー例

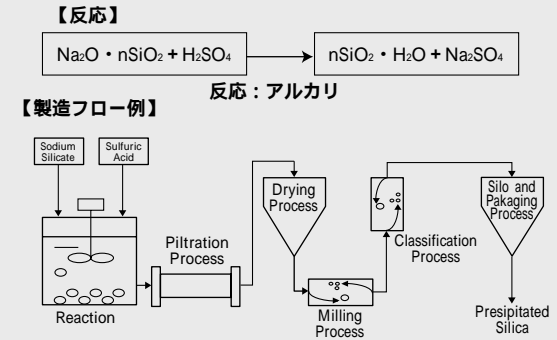


図1-(2) ゲル法シリカ 反応&製造フロー例

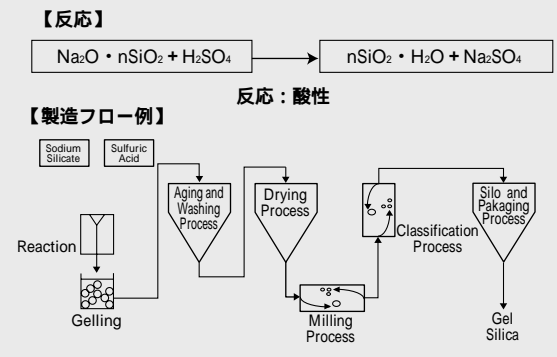


表1 合成非晶質シリカ分類と代表的商品及びメーカー一覧

	製造方法	商品名	メーカー名	国名	
		合成シリカ	乾式法	燃焼法	Aerosil
Aerosil	日本アエロジル				日本
Reolosil	トクヤマ				日本
アーク法	Cab-O-Sil			キャボット	アメリカ
	Fransil			フランソル	フランス
	Arc Silica			ピーピージー	アメリカ
湿式法	沈降法		Nipsil	日本シリカ工業	日本
			Ultrasil	デグッサ	ドイツ
			Hisil	ピーピージー	アメリカ
			Zeosil	ローディア	フランス
		Tokusil	トクヤマ	日本	
		Carplex	塩野義製薬	日本	
		Mizukasil	水澤化学工業	日本	
		Sylysia	富士シリシア	日本	
	ゲル法	Syloid	WRグレイス	アメリカ	
		Gasil	クロスフィールド	イギリス	
Silcron		SCM	アメリカ		
Mizukasil		水澤化学工業	日本		
		Nipgel	日本シリカ工業	日本	

(1) 沈降法シリカ

比較的高温，アルカリ性のpH領域で反応を進める。その結果、シリカ一次粒子の成長が早く進行し、一次粒子がフロック状に凝集し沈降する事から、沈降法シリカと呼ばれる。

図2はシリカの生成過程を示したものである。¹⁾沈降法シリカは一般的に図中Aの経路をたどるが、その反応温度やpH、塩濃度を制御し一次粒子の成長をコントロールする事により色々な凝集構造をもつシリカが得られる。

近年、反応条件として、中性のpH領域、低温、高い塩濃度等の条件下で、一次粒子の成長を抑えながら凝集を起こさせた後、凝集した状態で、一次粒子を成長させるような合成方法が多数報告されている。このような方法では、図2のBあるいはCの経路をたどる。このようにして得られた沈降法シリカは、従来の製造

方法で得られるものに比べて比表面積が高く、一次粒子凝集構造も発達しており、細孔容積や吸油量が高い傾向がある。²⁾³⁾⁴⁾

(2) ゲル法シリカ

一般的にシリカゲルとも表現されるが、乾燥剤やクロマトグラフィー充填剤等に利用されている粒状ものと区別する意味で、本稿では微粒子フィラーとして利用されているものをゲル法シリカと表現する。

生成の過程は図2のDの経路をたどる。ケイ酸ナトリウムと鉱酸（通常は硫酸）の中和反応を酸性のpH領域で進行させる事により、一次粒子の成長を抑えた状態で凝集を起こす。この時、凝集体が形成する3次元網目構造により、反応液全体は一塊のゲルとなる。ゆえにゲル法シリカと呼ばれる。

このような一塊のゲルは、高濃度（ SiO_2 濃度20～29wt%）のケイ酸ナトリウムで反応し、反応液中の

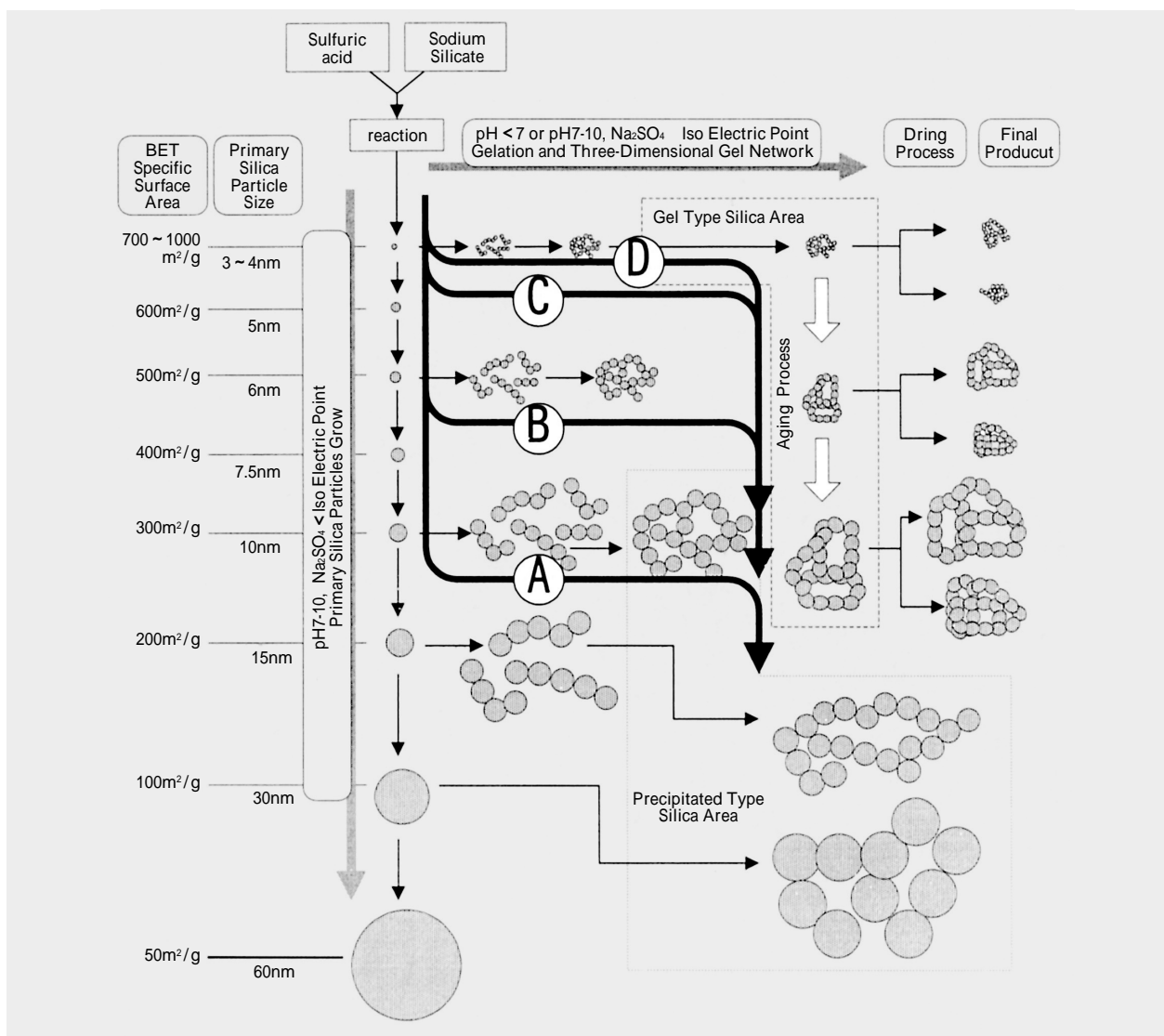


図2 シリカ生成過程モデル図

R.K.ILER, 「The Chemistry of Silica」p174改変

SiO₂濃度が15~25wt%と高く、比較的短時間で形成される。図1-(2)に示されるように、反応が早く進行するので、強いせん断のかかる混合ノズルを用いて反応するのが一般的である。

しかしながら例えばSiO₂濃度を15wt%未満の低濃度にする事により、図1-(1)に示されるように、攪拌機付きのタンクで反応させる場合もある。⁵⁾

図2記載のように、沈降法シリカとゲル法シリカは、類似の反応経路をたどる領域があり、物性的には必ずしも区分できない場合もある。

また、ゲル法シリカは、シリカキセロゲルを微粉砕した、比較的細孔容積の小さなものと、アエロゲルと呼ばれるシリカヒドロゲルを細孔が収縮しないように乾燥した、細孔容積の大きなものがある。前述の2種類を数値的に明確に区分することはできない。

細孔容積及び細孔分布のコントロールは、例えば、反応、熟成、水洗の工程を経たシリカヒドロゲルの乾燥を、水蒸発時の表面張力による収縮力を変化させるように水蒸気分圧を調整するか、シリカヒドロゲル残留水分を調整することにより行う事ができる。⁶⁾ 図3に比表面積の異なる沈降法シリカとゲル法シリカのTEM(透過型電子顕微鏡)写真を、図4にSEM(走査型電子顕微鏡)写真を示す。

3. 湿式法シリカの性状と用途

前述した製造方法、シリカの生成過程の違いから性状・特徴が異なってくる。表2及び表3に沈降法シリカ、ゲル法シリカの物理特性及びその特徴をまた図5に各種シリカの窒素細孔分布測定例を示す。

湿式法シリカの特徴として、一次粒子同志のシロキサン結合があり、凝集構造が比較的強い点が挙げられる。その強さは、細孔容積や製造時の凝集後の反応により左右され、一般的に下記の如き関係がある。

強	二次粒子凝集構造	弱
大	一次粒子凝集(細孔容積)	小
長	凝集後反応時間	短
(多)	(一次粒子間結合)	(少)

凝集後反応時間が長く構造が強固なものは、乾燥時の収縮が少なく、細孔容積は大きくなる。逆に、凝集後反応時間の短いものは、収縮し細孔容積は小さくなる傾向がある。

図2を参考にすると、同一比表面積の場合、D>C>Bの順で二次粒子間結合は強くなる。

前述した理由により、一般的にゲル法シリカは沈降法シリカと比較して、二次粒子が硬いと言われており、フィルムのアнтиブロッキング剤のように強せん断による分散系でシリカ粒子の凹凸機能を利用する分野においては、ゲル法シリカが利用される。

一方、二次粒子が柔らかいとされている沈降法シリカは、せん断による分散が重要視され、分散後の表面反応による補強性が重要視される様な有機ゴム、シリコーンゴム等に利用されている。

また、塗料の艶消し剤としては、ゲル法シリカ或いは沈降法シリカが分散系のせん断力や所望する塗膜性能(例えば塗膜強度)等によりセレクトされ、両湿式

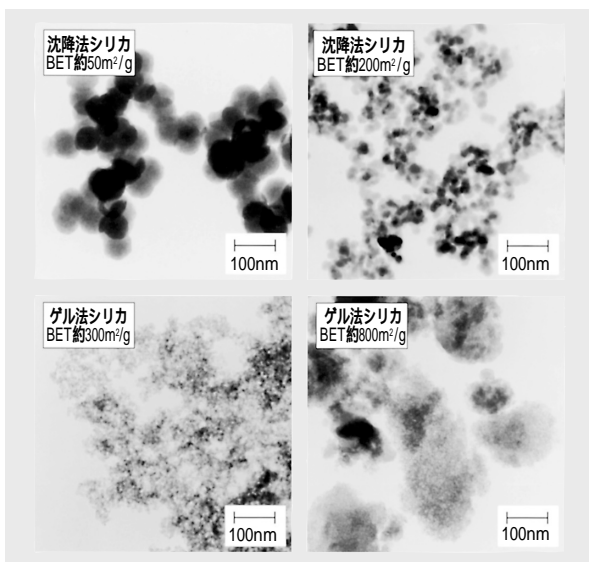


図3 BET比表面積の異なるシリカの一次粒子観察 (TEM: 透過型電子顕微鏡)

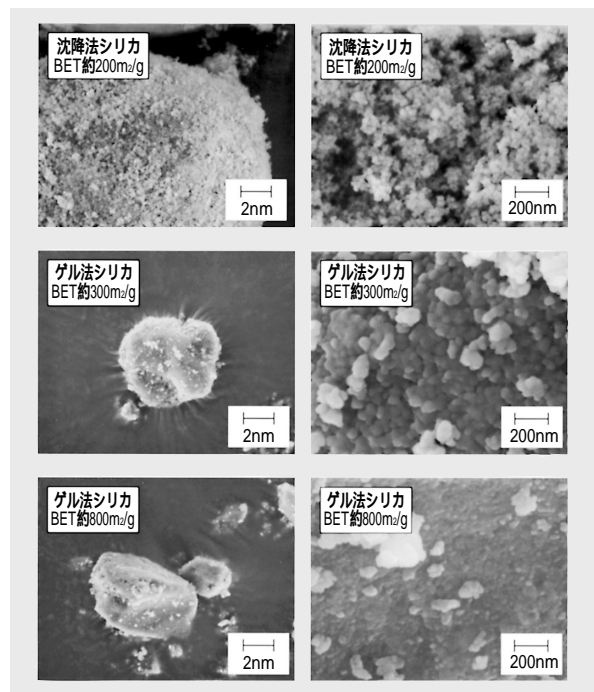


図4 シリカ二次粒子及び二次粒子構造(一次粒子凝集構造)観察写真 (SEM: (走査型電子顕微鏡))

表2 シリカ物理特性

(出典 ; H.Frech in H.Knittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Vol.2, Verlag W.A. Colomb, Schwandorf, 1974を改変)

物理特性		湿式法	
		沈殿法 (沈降法)	ゲル法
BET比表面積	m ² /g	20 ~ 400	200 ~ 1000
二次粒子径	μm	1 ~ 40	1 ~ 30
真比重	g/ml	2.15	1.9 ~ 2.1
見掛比重	g/ml	0.05 ~ 0.40	0.05 ~ 0.50
吸油量	ml/100g	100 ~ 400	60 ~ 400
窒素細孔容積	ml/g	0.3 ~ 2.5	0.3 ~ 2.5
ピーク細孔直径		200 ~ 1000	17 ~ 300
水銀細孔容積	ml/g	1.0 ~ 7.0	0.8 ~ 5.0
ピーク細孔半径		60 ~ 3000	粒度分布で変化
pH		5 ~ 12	2 ~ 8
付着水分	%	3 ~ 7	3 ~ 6
強熱減量	%	7以下	10以下
屈折率		1.4 ~ 1.5	1.4 ~ 1.5
SiO ₂ (%)強熱後	%	90以上	98以上

二次粒子径は、コールター法による測定値の知見に基づく (アパーチャーサイズ30 μm・50 μm・200 μm)

(注) 但し、造粒タイプは除く

吸油量は、JISK5101による測定値の知見に基づく

窒素細孔容積、ピーク細孔直径は、ASAP2400 (島津製作所製) を用いて測定した知見に基づく

水銀細孔容積、ピーク細孔半径は、ポロシメーター2000型(株アムコ社製)を用いて測定した知見に基づく

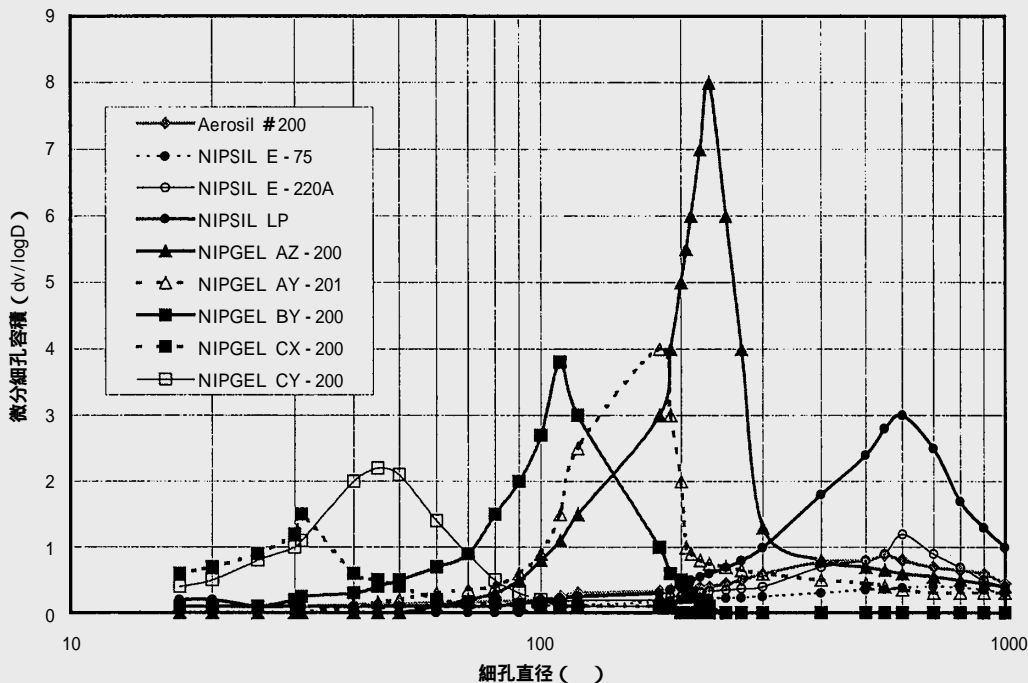


図5 窒素細孔分布測定例

法シリカが利用される市場となっている。

湿式法シリカは、乾式法と比較して、表面シラノール基が多い。このシラノール基が、フィラーとしての補強性や吸着性の機能を発揮する。また、表面をシラ

ン類やシリコン類で疎水化処理されたものもあり、樹脂との相溶性・付着性を改良され、樹脂の透明性・耐水性・補強性等を改良する目的で使用されている。⁷⁾

さらに、ワックス、各種界面活性剤、無機塩類等で

表3 シリカ物理特性の特徴

物理特性	湿式法	
	沈殿法 (沈降法)	ゲル法
一次粒子	比較的大さい	比較的小さい
二次粒子構造 (一次粒子凝集体)	弱い凝集体を形成しており、せん断の強度により二次粒子として記載されている大きさより小さく分散する場合がある。	強い凝集体を形成しており、せん断による影響をあまり受けない。分散中でも、二次粒子の大きさで存在するケースが多い。
水分吸着	中間(乾式、ゲル)凝集構造を形成しているが、高湿度になると水分を吸着する。 シラノール基は約8個/nm ² と多い	強い凝集構造を形成しており細孔が小さいので、物理吸着を伴い、比表面積の高いものは、低湿度から吸着する。シラノール基は約5個/nm ²

表4 ゲル法シリカ (NIPGEL) の用途と適合銘柄

用途	主な適合銘柄
各種塗料、艶消し剤	AZ-200, AZ-400, AY-200, BY-200, BY-400, BZ-200
	AZ-260, AZ-360, AY-460(WAX処理品) AY-220, AY-420(無機物処理品)
インクジェット紙 情報用紙	AZ-200, AZ-600, AY-401, AY-601, AY-603 BY-600, BY-601
樹脂フィルム	AY-200, AZ-200, AZ-201, BY-200, CX-200, CY-200
化粧品	AZ-200, AZ-400, AZ-600
担体 (薬品・香料)	AZ-200, AZ-201, AZ-400, AZ-600
研磨剤	AZ-200, CX-200, CX-600

シリカ表面を処理し、沈降防止や再分散性、透明性等を改良する目的で使用されている。

4. ゲル法シリカの特徴と応用

前述したようにゲル法シリカはその粒子構造の強さと凝集構造を容易に制御できる点に特徴がある。一次粒子間の結合が強固な為、細孔容積が大きくても粒子構造を維持できる事と細孔分布が沈降法に比べてシャープになる事を活用し、ゲル法シリカ特有の用途もある。表4に当社製品と用途についてまとめる。

また図6に艶消し、図7にインクジェット紙用フィラーとしてのモデルを示す。特にインクジェット分野はインクの保持剤として高い吸油量を有するシリカが活用される。しかし最近の鮮明性、画質に対する要求は高くなっており、インクを表面部で保持する事が重

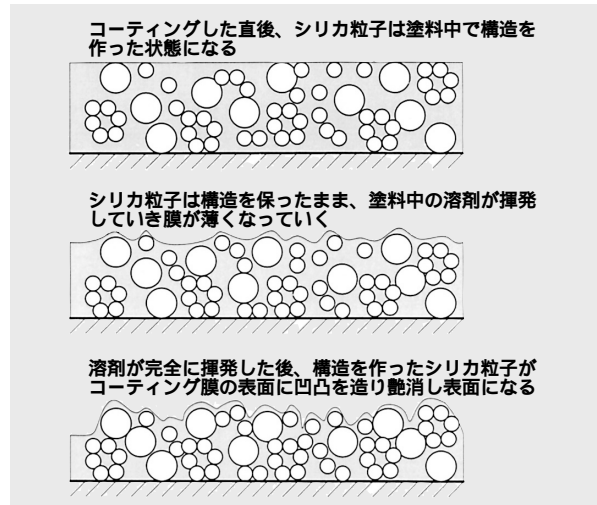


図6 艶消しの機構

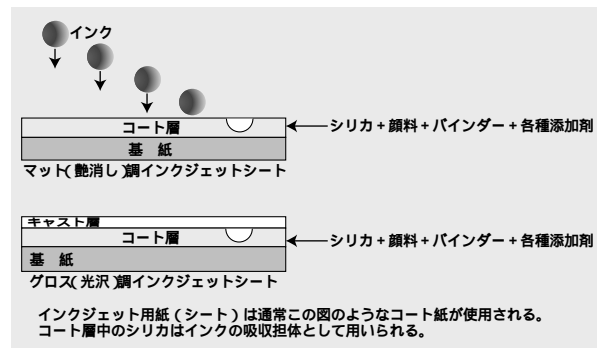


図7 インクジェット用紙モデル図

要となる。シリカの細孔制御でこの点に対応する必要があり、ゲル法シリカが有用である。

5. おわりに

合成非晶質シリカは多くの機能を持ち、様々な分野で活用されているが、自動車用タイヤやインクジェット用紙への応用といった新規成長分野を除くと成熟市場といえる。国内外供給メーカーの競争が激化する中で、表面処理技術等を活かした新しい機能を有する新製品の開発に努めたい。

6. 引用文献

- 1) R. K. ILLER, The Chemistry of Silica
- 2) 特公昭62 - 12171
- 3) 特公平02 - 46521
- 4) 特許第2667071号
- 5) 特公昭54 - 9157
- 6) 特開平09 - 30809
- 7) NIPSIL SS (疎水性シリカ) カタログ