<研究論文>

(受理: 平成 21 年 1 月 5 日)

シリカ粒子表面のシランカップリング剤処理層の
パルス NMR による構造解析佐々木眞利子*・本田 裕彰**・仲野 慎治**・
藤井 秀司**・中村 吉伸***・永田 員也****

要 旨

メルカプト基を含有するシランカップリング剤による球状シリカ粒子の表面処理を行い、単分子層以上の被覆層を形成させた粒子を作製した。シランカップリング剤は、アルコキシ基の数が 2 と 3 のものを用い、被覆量は単分子層被覆に必要なシランの量の約 1 倍から 8 倍の範囲で変化させた。アルコキシ基の数が 2 の場合のシラン鎖は直鎖状、3 の場合はネットワーク状になるはずである。この表面処理シリカ粒子のパルス NMR 測定を行い、表面の処理層のシラン分子鎖の易動性を評価した。その結果、パルス NMR の緩和時間はアルコキシ基の数が 2 の方が 3 の場合より長かった。アルコキシ基の数が 2 の場合は、被覆量の増加に伴って緩和時間が長くなったが、3 の場合はこの影響がなかった。アルコキシ基の数が 2 の場合のシラン鎖はフレキシブルであり、鎖長とともにこれがより顕著になるのに対し、3 の場合は被覆量にかかわらずリジッドであることが分かった。

1. 緒 言

著者ら¹⁻¹⁰⁾は、無機粒子のシランカップリング剤による表面処理とその補強性発現メカニズムについて一連の検討を行っている。

前報¹⁰⁾では、メルカプト基を有し、アルコキシ基の数が 2 と 3 のシランカップリング剤で球状シリカ粒子の表面処理を行った。シランカップリング剤中のアルコキシ基は、加水分解して無機表面の OH 基と反応するとともに、シラン分子どうしの縮合反応が起こる。シランカップリング剤で無機粒子の単分子層以上の表面処理 (多分子層処理) を行うと、アルコキシ基の数が 2 の場合の無機表面のシラン鎖は直鎖状、3 の場合はネットワーク状になるはずである。これをポリイソプレングム (PIR) に充てんして加硫

を行い、その力学特性からアルコキシ基の数に基づくシラン処理層の構造の効果を比較した。被覆量は単分子層被覆に必要なシランの量の約 1 倍から 8 倍の範囲で変化させた。

その結果、一定歪量での応力はアルコキシ基の数が 3 の場合より 2 の方が高かった。また、2 の場合は被覆量で応力が大きく変化し、被覆量とともに応力は増加して単分子層被覆に必要な量の約 4 倍で最大値を示し、これ以上で低下した。アルコキシ基の数が 3 の場合は、被覆量の影響が小さかった。この原因を以下のように考えた。アルコキシ基の数が 3 の場合はシラン鎖がネットワーク状であるので、マトリックスの PIR とシラン層の表面のみでしか相互作用を発現しないが、2 の場合の直鎖状ではマトリックス中に広がりやすいので相互作用がより大きくなる。ただし、鎖長がより長い場合、シラン鎖の凝集が起こり、相互作用は低下する。つまり、構造に起因するシラン鎖の易動性の違いによるものと考えた。

このようなシランカップリング剤による処理層の構造は、上述のような界面での相互作用の発現だけでなくコンポジットの力学特性にも直接影響するはずである。たとえば、粒子充てんエポキシ樹脂における表面処理で、アルコキシ基の数が 2 の場合の直鎖状のシラン分子層が界面に形成されると、3 の場合のネットワーク状のよりリジッドなシラン分子層の場合より、応力の緩和に寄与する可能性がいわれ

* 日東分析センター

豊橋市中原町字平山 18 ☎ 441-3194

** 大阪工業大学工学部応用化学科

大阪市旭区大宮 5-16-1 ☎ 535-8585

*** 大阪工業大学工学部応用化学科

大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター

大阪市旭区大宮 5-16-1 ☎ 535-8585

**** 旭化成ケミカルズ株式会社、樹脂総合研究所

川崎市川崎区夜光 1-3-1 ☎ 210-0863

(原稿受付日: 平成 20 年 12 月 3 日)

てきた。

ところで、著者らはタッキファイヤによる粘着剤の粘着性発現メカニズムについて研究を行っている^{11~14)}が、その中でポリマー分子の易動性を¹Hパルス核磁気共鳴法(パルス NMR)で評価している。パルス NMR は、ポリマー鎖中の水素原子の核スピンを磁場中で配向させ、この緩和時間の測定からポリマー分子の易動性を評価するもので、緩和時間はポリマーの硬さを反映している。

本研究では、アルコキシ基の数が2と3のシランカップリング剤をもちい、被覆量を変化させて表面処理したシリカ粒子のパルス NMR 測定から、粒子表面上のシラン分子鎖の易動性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

球状シリカ粒子 (FB-3SDX, 電気化学工業 (株), 平均粒子径 $3.3\ \mu\text{m}$, 比表面積 $3.9\ \text{m}^2/\text{g}$), 表面処理の溶媒には2-プロパノール (2-PA, シグマアルドリッチジャパン (株))をもちいた。シランカップリング剤は、有機官能基にメルカプト基を有する3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン (MrPDMS, KBM-802) および3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MrPTMS, KBM-803, 信越化学工業 (株))をもちいた。

2.2 シリカ粒子のシランカップリング剤処理

表面処理は、既報¹⁰⁾と同様に行った。シリカの単分子層被覆に必要なシランカップリング剤の量をシラン1分子の占有面積が $0.13\ \text{nm}^2$ として計算し^{15,16)}、これを表面被覆比 (Surface coverage ratio)=1とした。表面処理時のシランの添加量はこの倍数で示した。シランとシリカを2-PAを媒体としてエバポレータ中、室温で5分間混合した後、減圧して2-PAを蒸発させた。2-PAが飛散した後、処理シリカを24時間室温で放置し、さらに乾燥機中で 120°C で24時間加熱した。これを表面処理シリカとした。

2.3 カーボン分析

既報^{8~10)}と同様に、カーボン分析装置 (EMIA-110, (株) 堀場製作所) をもちいて粒子表面上に吸着したシランの量をもとめた。

2.4 パルス NMR

既報^{11~14)}と同様に、¹Hパルス NMR (JEOL-JNM-MU25, 共鳴周波数 $25\ \text{MHz}$, 日本電子 (株)) の測定をソリッドエコー法およびハーンエコー法により測定温度 35°C で行った。ソリッドエコー法は、積算回数128回、ラジオ波のパルス幅 $2.2\ \mu\text{s}$, パルス間隔 $8.0\ \mu\text{s}$, パルス繰り返し時

間 $4.0\ \text{s}$, 測定時間 $2\ \text{ms}$ で行い、得られた結果は Tanaka ら^{17,18)}の手法にしたがって T_2 緩和時間を2つに分割し、それぞれの成分に帰属するプロトンの相対的な比率をもとめた。ハーンエコー法は、積算回数32回、パルス間隔の増加回数100回、ラジオ波のパルス幅 $2.2\ \mu\text{s}$, パルス間隔 $50.0\ \mu\text{s}$, パルス繰り返し時間 $2.0\ \text{s}$ で行った。

3. 結果と考察

まず、シラン被覆量の異なるシラン処理シリカを作製した。このためにシランの溶液濃度を変化させて表面処理を行った。

Fig. 1 には、MrPDMS および MrPTMS による表面処理時に添加したシラン量 (横軸) と、カーボン分析によってシラン処理シリカから実際に測定されたシラン量 (縦軸) の関係を表面被覆比で示した。破線は表面処理時に添加したシランが、100%処理シリカの表面上に存在すると仮定した計算値に基づくものである。シランの添加量にともなって吸着シラン量も増加した。つまり、MrPDMS 処理 (○), MrPTMS 処理 (△) とともに表面被覆比が段階的に異なる表面処理シリカが得られた。これらのパルス NMR 測定を、まずソリッドエコー法で行った。

Fig. 2 には、MrPDMS 処理系のパルス NMR シグナルの自由誘導減衰 (free induction decay, FID) カーブを示した。時間0における縦軸の緩和が開始する位置 (FIDの振幅) は、磁化の大きさに比例することが知られている。これが表面被覆比の相対比 $1:2:4:8$ とほぼ一致していたことから、縦軸の緩和が開始する位置は試料中の全プロトン量に依存すると考えられる。表面被覆比が1の場合は、緩和開始直後に直線的にシグナルが低下していたが、表面被

Fig. 1 Relation between the amount of silane measured on the silica surface for MrPDMS- (○) and MrPTMS-treated (△) silica particles by a carbon analysis and the amount of added silane for surface treatment. The amount of silane was shown as the surface coverage ratio. The broken line indicates the amount of silane calculated with the assumption that the added silane is completely adsorbed on the silica surface.

Fig. 2 FID signals measured by a pulse NMR and solid echo method for untreated (—) and MrPDMS-treated silica particles (—) with different surface coverage ratio. Measured temperature is 35°C.

Fig. 3 FID signals measured by a pulse NMR and solid echo method for untreated (—) and MrPTMS-treated silica particles (—) with different surface coverage ratio. Measured temperature is 35°C.

Fig. 4 Shorter T_2 relaxation time for MrPDMS- (○) and MrPTMS-treated (△) silica particles as a function of surface coverage ratio and PMrPTMS (▲) measured by a pulse NMR and solid echo method. Measured temperature is 35°C.

覆比が2以上では緩やかな緩和挙動で表面被覆比(シラン鎖長)の増加にともなってこの傾向がより顕著になった。

Fig. 3には、MrPTMS処理系の同様の結果を示した。この場合も縦軸の緩和が開始する位置は、表面被覆比の相対比1:3:5とほぼ一致していた。ただし、Fig. 2のMrPDMS処理系と比較すると、表面被覆比に対する縦軸の緩和が開始する位置は相対的にやや低かった。MrPDMS分子はMrPTMS分子の1つのメトキシ基がメチル基に置換されているので、MrPDMS処理系の方がMrPTMS処理系より同一表面被覆比で相対的にプロトン量が多く、この影響が出ている可能性がある。MrPDMS処理系(Fig. 2)と比較して急激に緩和が起こり、表面被覆比(シラン層の厚さ)が増加してもほとんど差がみられなかった。表面被覆比1のFIDカーブは、Fig. 2のMrPDMS処理系とほぼ同じであった。

なお、Fig. 2およびFig. 3に示した未処理シリカ(—)についてもわずかに緩和開始時にピークがみられたが、何も試料を加えないブランク測定でも同様のものが現れたので、ノイズと考えた。

既報¹¹⁻¹⁴⁾のブロックコポリマーの相構造の検討では、FIDカーブを回帰して緩和時間の長い、中間および短い3つの成分に分割し、それぞれの緩和時間とこれらに帰属する相対的なプロトン量の比をもとめた。それぞれ球状ドメインを有する相分離構造のソフト相(連続相)、界面領域およびハード相(ドメイン)に基づくものとして解析を行った。Fig. 3のMrPTMS処理系のFIDカーブは、急激に緩和が起こる比較的硬い成分と緩やかに緩和が起こる比較的軟らかい成分がシランカップリング剤層中に存在することを示しており、Fig. 2のMrPDMS処理系のそれも緩やかに傾きが変化していることから、種々の緩和時間を有する成分が混在していることを示している。本研究の系は単一の成分であるが、既報¹¹⁻¹⁴⁾と同様に回帰を行った。なお、既報¹¹⁻¹⁴⁾でのブロックコポリマーの相構造の解析では、上述のように中間成分も含めて3成分に分割を行ったが、Fig. 3のMrPTMS処理系のFIDカーブが明確に2成分に分割できたので、Fig. 2のMrPDMS処理系も同様に2成分に分割した。より長い緩和時間の成分を“長時間成分”、より短い緩和時間のそれを“短時間成分”とした。

Fig. 4には、短時間成分の緩和時間と表面被覆率との関係を示した。表面被覆比1での両系の緩和時間の差はなかったが、MrPDMS処理系(○)は表面被覆比とともに緩和時間が長くなった。これに対してMrPTMS処理系(△)は表面被覆比の影響がまったくなかった。図中の▲は、MrPTMS単独を縮合重合させた塊を測定した結果で、これは以下のように作製した。

まず、MrPTMSおよびイオン交換水(1/2, w/w)をビーカー中で混合し、マグネチックスターラーで攪拌した。

24 時間後の溶液の pH は 2.6 であった。この溶液の pH が 10.0 になるまで 1.0 wt% の水酸化ナトリウム水溶液を加えると系は白濁した。ただちに溶液をポリテトラフルオロエチレン製のシートで作製した容器に移し、室温で 1 週間乾燥させた。白濁したガラスのように硬いシート状の塊が得られ、乳鉢で粉碎してパルス NMR の試料とした。これをポリ MrPTMS (PMrPTMS) とした。Fig. 4 では、このガラス状の硬い PMrPTMS とシリカ粒子表面の MrPTMS 層の緩和時間が同等であった。つまり、シリカ表面上のシランカップリング剤層では、アルコキシ基が加水分解して生成したシラノール基による自己縮合反応により、高架橋密度のネットワーク構造を形成していることが分る。

Fig. 5 には、短時間成分に帰属するプロトンの相対的な比と表面被覆比の関係を示した。短時間成分は、MrPTMS 処理系 (Δ) では 9 割以上、MrPDMS 処理系 ($\circ$) でも表面被覆比に依存して約 9 割から 5 割存在するので、Fig. 4 の短時間成分が主成分であることが分る。この残りが長時間成分である。

Fig. 6 には、長時間成分の緩和時間と表面被覆率との関係を示した。表面被覆比 4 以上では、MrPDMS 処理系の方が MrPTMS 処理系より緩和時間が長く、表面被覆比の増加でより顕著になった。この範囲で MrPTMS 処理系は表面被覆比の影響がなく PMrPTMS と同等であった。

ところで、表面被覆比が 1 付近のシラン層の緩和時間が、MrPDMS および MrPTMS 処理系ともに比較的長かった。つまり、単分子層被覆に近い場合、Fig. 5 の結果から存在割合は 1 割以下ながら易動性が少し高いプロトンが存在することを示している。単分子層被覆に近い場合、アルコキシ基が加水分解して生成したシラノール基で、自己縮合せずにそのまま存在している割合はもっとも高い。また、有機官能基の SH 基も縮合体を形成した場合より相互作用を受けにくい。これらのプロトンの易動性が高い可能性があるが、その特定は今後検討したい。

短時間成分と長時間成分の関係は、MrPDMS 処理系での直鎖状のシラン鎖では、前者はシリカ表面に近い部分、後者が先端の部分の運動性を示していると考えられる。つまり、MrPDMS 処理系ではシラン鎖が長くなるとよりフレキシブルになり、その先端になるほど顕著になる。MrPTMS 処理系のネットワーク状のシラン層でも同様で、得られた結果から処理層の厚さにかかわらずリジッドである。

ここまでのパルス NMR 測定はソリッドエコー法で行った。これは相構造を有する材料のハード相とソフト相のキャラクタリゼーション^{17,18)}に適しており、著者らもブロックコポリマーの相構造や粘着剤中のタッキファイヤの凝集体の解析にこの方法をもちいた^{11~14)}。これに対してゴム

Fig. 5 Proton component ratio of components with shorter T_2 relaxation time for MrPDMS- ($\circ$) and MrPTMS-treated (Δ) silica particles as a function of surface coverage ratio and PMrPTMS ($\blacktriangle$) measured by a pulse NMR and solid echo method. Measured temperature is 35°C.

Fig. 6 Longer T_2 relaxation time for MrPDMS- ($\circ$) and MrPTMS-treated (Δ) silica particles as a function of surface coverage ratio and PMrPTMS ($\blacktriangle$) measured by a pulse NMR and solid echo method. Measured temperature is 35°C.

のようなやわらかい材料の分子運動性の解析にはハーンエコー法が適している^{19~21)}。次にハーンエコー法による測定を行った。

Fig. 7 には、MrPDMS 処理系のハーンエコー法によるパルス NMR シグナルの FID カーブを示した。表面被覆比 2 以上で明確な緩和カーブが得られた。しかしながら、MrPTMS 処理系ではすべての表面被覆比において緩和カーブが得られなかった (データ省略)。この結果も両処理系のシラン層の硬さが著しく異なることを示している。

前報¹⁰⁾で、これらの表面処理シリカ粒子を PIR に充てんし、その力学特性を検討した結果、MrPDMS 処理の方が MrPTMS 処理より補強性がすぐれていた。PIR と処理シリカ粒子の混合時における界面領域でのシラン分子鎖の PIR マトリックスへの広がりには、このようなシラン分子の易動性が影響しているはずである。

Fig. 7 FID signals measured by a pulse NMR and hahn echo method for untreated (—) and MrPDMS-treated silica particles (—) with different surface coverage ratio. Measured temperature is 35°C.

4. 結 言

表面被覆比を変化させて MrPDMS および MrPTMS による球状シリカ粒子の表面処理を行い、パルス NMR 測定からシラン分子の易動性を評価した。以下の結果が得られた。

- i) パルス NMR の緩和時間は、MrPDMS 処理系の方が MrPTMS 処理系より長かった。MrPDMS 処理系では、シラン鎖長の増加にともなって緩和時間が長くなったが、MrPTMS 処理系ではシラン層が厚くなっても差がなかった。
- ii) MrPDMS 処理系のシラン鎖はフレキシブルであり、鎖長とともにこれがより顕著になるのに対し、MrPTMS 処理系はリジッドであることが分った。

謝辞

シリカをご提供頂きました電気化学工業(株)、シランカップリング剤をご提供頂きました信越化学工業(株)に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. Nakamura, S. Okabe and T. Iida, *Polym. Polym. Compos.*, **7**, 177 (1999).
- 2) Y. Nakamura, H. Okumura, N. Yoshimoto, T. Iida, K. Nagata, H. Nigo, H. Yoshitani, T. Nishino and K. Nakamae, *Polym. Polym. Compos.*, **8**, 123 (2000).
- 3) K. Nagata, H. Nigo, Y. Nakamura, H. Okumura, A. Nishimura, Y. Tobita, T. Iida, H. Yoshitani, T. Nishino and K. Nakamae, *Composite Interfaces*, **9**, 273 (2002).
- 4) Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobita, N. Yokouchi, H. Nigo and T. Iida, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 523 (2002).
- 5) Y. Nakamura, N. Yokouchi, Y. Tobita, T. Iida and K. Nagata, *Composite Interfaces*, **12**, 669 (2005).
- 6) Y. Nakamura, T. Usa, T. Gotoh, N. Yokouchi, T. Iida and K. Nagata, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **20**, 1199 (2006).
- 7) 中村吉伸, 五島卓海, 宇佐智治, 原田篤史, 竹内一眞, 飯田健郎, 永田員也, *ネットワークポリマー*, **27**, 202 (2006).
- 8) Y. Nakamura, A. Harada, T. Gotoh, N. Yokouchi and T. Iida, *Composite Interfaces*, **14**, 117 (2007).
- 9) 中村吉伸, 五島卓海, 本田裕彰, 神山真理子, 中俣武士, 藤井秀司, 飯田健郎, 永田員也, *日本接着学会誌*, **44**, 341 (2008).
- 10) 中村吉伸, 本田裕彰, 原田篤史, 鍛示えりな, 藤井秀司, 飯田健郎, 永田員也, *日本ゴム協会誌*, **81**, 454 (2008).
- 11) M. Sasaki, Y. Nakamura, K. Fujita, Y. Kinugawa, T. Iida and Y. Urahama, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **19**, 1445 (2006).
- 12) 中村吉伸, 藤田和也, 足立 学, 衣川義人, 飯田健郎, 佐々木眞利子, 浦濱圭彬, *日本接着学会誌*, **41**, 498 (2005).
- 13) M. Sasaki, K. Fujita, M. Adachi, S. Fujii, Y. Nakamura and Y. Urahama, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **28**, 372 (2008).
- 14) Y. Nakamura, Y. Sakai, M. Adachi, S. Fujii, M. Sasaki and Y. Urahama, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **22**, 1313 (2008).
- 15) 吉岡 博, *日本接着協会誌*, **21**, 252 (1985).
- 16) 宝蔵寺裕之, 堀江 修, 尾形正次, 沼田俊一, 金城徳幸, *高分子論文集*, **47**, 483 (1990).
- 17) H. Tanaka and T. Nishi, *J. Chem. Phys.*, **82**, 4326 (1985).
- 18) H. Tanaka and T. Nishi, *J. Chem. Phys.*, **85**, 6197 (1986).
- 19) 雨宮晶子, *DIC Technical Review*, No. 12, 7 (2006).
- 20) 岩路 仁, 永田員也, 野口 徹, 山田英介, *日本ゴム協会誌*, **76**, 429 (2003).
- 21) 野口 徹, 岩路 仁, *日本ゴム協会誌*, **76**, 178 (2003).

<Original Paper>

Structure of Silane-Treated Layer on Silica Particulate Surface
Analyzed Using Pulse NMR

Mariko SASAKI*, Hiroaki HONDA**, Shinji NAKANO**,
Syuji FUJII**, Yoshinobu NAKAMURA*** and Kazuya NAGATA****

* Nitto Analytical Techno-Center Co., Ltd.,
18, Hirayama, Nakahara-cho, Toyohashi-shi, Aichi, 441-3194 Japan

** Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology,
5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka, 535-8585 Japan

*** Department of Applied Chemistry
and Nanomaterials Microdevices Research Center,
Osaka Institute of Technology,
5-16-1, Ohmiya, Asahi-ku, Osaka, 535-8585 Japan

**** Laboratory of Plastics, Asahi Kasei Chemicals Corp.,
1-3-1 Yakoh, Kawasaki-ku, Kawasaki-city, Kanagawa, 210-0863 Japan
(Accepted for publication : January 5, 2009)

Abstract

The surface treatment of spherical silica particles with silane coupling agent having mercapto group was carried out. Structure of formed silane-treated layer on silica particulate surface was analyzed using a pulse NMR. Effects of loading amount and alkoxy group number of silane on the structure were investigated. For this purpose, silanes with dialkoxy and trialkoxy structures were used. The loading amount of silane on the silica surface was varied from one to eight times of the amount required for monolayer coverage. The relaxation time was longer in the dialkoxy type than in the trialkoxy type of silane. It increased with an increase in the loading amount of silane for the dialkoxy type. However, there was no effect of the loading amount of silane for the trialkoxy type. It was found that the silane structure was flexible for the dialkoxy type, whereas it was rigid for the trialkoxy type.

Key words : Silane coupling agent, Surface treatment, Silica, Interface, Pulse NMR

(Received : December 3, 2008)