多孔質ガラスと有機化合物との反応性

矢沢 哲夫・田中 博史・江口 清久

(大阪工業技術試験所, 563 池田市緑ヶ丘 1-8-31)

Reactivity of Porous Glass with Organic Compounds

Tetsuo YAZAWA, Hiroshi TANAKA and Kiyohisa EGUCHI

(Government Industrial Research Institute Osaka, 8-31, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

Reactivity of porous glass with organosilicones, alcohols, cyclic compound and organohalogens was studied. The density of the introduced organic functional groups from the reaction of organosilicones without steric hindrance was $2.5\text{--}4.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. On the other hand, the density decreased to 20-50% by the reaction of organosilicones with steric hindrance such as dimethyloctadecylchlorosilane and triphenylchlorosilane. The density of the organic functional groups from the reaction of alcohols was $2.77\text{--}7.75\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$, except for *t*-butanol. When porous glass was treated with alcohols, the density depended on the pore structure of porous glass. The porous glass had a slight reactivity with iodides, but no reaction was observed with bromide and chloride.

[Received October 15, 1987; Accepted February 23, 1988]

Key-words : Porous glass, Surface modification, Silanol group, Organosilane, Alcohol, Organohalogen

1. 緒 言

多孔質ガラスの表面を改質して表面の状態を変化させると物質の透過特性や吸着特性が変わることは既に報告した^{1)~2)}。多孔質ガラスの化学的な改質法として無機物による方法と有機物による方法とがあるが、多孔質ガラスに物質の分離のような機能性を与える点では、有機物による改質が最も適していると考えられる³⁾。ここでは、多孔質ガラス表面のシラノール基と各種アルコール類、有機ケイ素化合物、ハロゲン化合物、環状化合物との反応について述べる。シラノール基と有機化合物との反応は、これまでに有機ケイ素化合物との反応を中心に、繊維強化プラスチック (FRP)、液体、気体クロマトグラフィーの充填剤及び酸素担体用ガラスの研究において数多く報告されている^{4)~7)}。FRP のように、有機ケイ素化合物を加水分解して縮重合を起こさせて接着強度を高める方法もあるが⁸⁾、この方法では、縮重合した高分子化合物で細孔が閉塞される。したがって、透過速度が必要とされる分離膜として、改質した多孔質ガラスを用いようとする場合には、細孔容積をできるだけ大きくするために、多孔質ガラスの表面に単分子層を形成させる必要がある。ここでは、ガラス表面に単分子層を形成させることに焦点をあてて、シラノール基と試薬との反応条件及び多孔質ガラスの細孔特性との関係について述べる。

2. 実 験

2.1 多孔質ガラス

実験に用いた多孔質ガラスの調製条件、細孔特性、細

孔分布を表 1、図 1 に示す。細孔径が 10 nm 以下の細孔分布を調べるために Carlo Erba 製の窒素吸着装置 Sorptomatic 1800 型、10 nm 以上の細孔分布を調べるために Carlo Erba 製の水銀圧入装置 Porosi meter 200 型を用いた。窒素吸着による場合は、表面積は BET 式に基づき、細孔容積、細孔分布は、等温脱着曲線から Kelvin 式に円筒モデルを仮定した BJH 法によって求めた⁹⁾。多孔質ガラス A は、分相に基づく細孔内にコロイ

Table 1. Preparation conditions and pore characteristics of porous glass.

Porous glass	Preparation conditions of phase separation		Pore volume (c.c./g)	Surface area (m ² /g)
	Temp.(°C)	Time(h)		
A	600	48	0.851	81
B	530	65	0.231	298

Fig. 1. Pore size distribution of porous glass.

ド状シリカがほとんどない。一方、多孔質ガラス B は、分相に基づく細孔内にコロイド状シリカがぎっしり堆積しているものである¹⁰⁾。

2.2 有機化合物との反応

多孔質ガラスを 35~100 メッシュに粉碎して、金属ナトリウムで乾燥したトルエン中で反応させた。シラノール基と置換する官能基を分子内に 2 個以上持つ、縮重合の可能性のある有機化合物との反応では、試料ガラスを乾燥した後、水を溶解させる性質のあるテトラヒドロフラン (THF) 中で、図 2 に示すようなソックスレー抽出器で再度細孔中の水を取った。この装置には、THF が循環するようになっており、しかも循環する THF は、常に金属ナトリウムで乾燥された状態にある。したがって、乾燥した新鮮な THF が常に細孔に拡散するようになっている。有機化合物との反応は、有機化合物を約 3 wt% 含んだトルエンを 20 時間還流させた後、3 回トルエンでデカンテーションした。更に、細孔内の未反応の有機化合物を洗浄するためにトルエン中で再び 2 時間程度還流した。多孔質ガラス内に導入された有機基の炭素及び窒素の量は元素分析計 (柳本製作所 MT-2 型) で測定した。元素分析に先立ち測定試料を 120°C、5 時間減圧乾燥し細孔内に残存しているトルエンを除去した。アルコール類との反応については、オートクレープ中、150°C、8 時間反応させることも試みた。なお、オクタノールとの反応は、200°C で行った。オートクレープによる場合は、元素分析にあたっての前処理として加熱による減圧乾燥だけを行った。

3. 結果及び考察

3.1 有機ケイ素化合物との反応

Fig. 2. Soxhlet extractor for drying of porous glass.

細孔構造を変化させた A, B 2 種類の多孔質ガラスと、単官能性であるトリメチルクロロシラン ((CH₃)₃SiCl, TMS), ジメチルオクタデシルクロロシラン (ODS, C₁₈H₃₇Si(CH₃)₂Cl), トリフェニルクロロシラン ((C₆H₅)₃SiCl), 多官能性である、ジメチルジクロロシラン ((CH₃)₂SiCl₂, DMS), メチルトリクロロシラン (CH₃SiCl₃), メチルオクタデシルジクロロシラン (C₁₈H₃₇Si(CH₃)Cl₂), オクタデシルトリクロロシラン (C₁₈H₃₇SiCl₃), γ-アミノプロピルトリエトキシラン (γ-APTES, NH₂C₃H₆Si(OC₂H₅)₃), N-(2-アミノ)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (H₂NC₂H₄NHC₃H₆Si(CH₃)(OCH₃)₂) との反応によって導入された有機基の量を表 2 に示す。シラノール基と有機化合物との反応は、(1) 式に示すように進行する。なお、多孔質ガラス表面のシラノール基の数は、定量する方法によって相違はあるが、およそ 2~8 μmol/m²程度と考えられている^{11)~13)}。

(X=Cl, Br, I, OR, アルコール類の場合は, X=OH で Si の代わりに C) (1)

まず、単官能性の場合について見てみると、表 2 から、ジメチルオクタデシルクロロシランによって導入された有機基の量は TMS のおよそ 1/2 である。オクタデシル基の鎖長が 3 nm 程度⁹⁾と TMS に比べてはるかに大きいために、このような小さな導入量しか得られなかったであろう。また、トリフェニルクロロシランによって導入された有機基の量は TMS のおよそ 1/5 である。トリフェニルシリル基は、シラノール基を中心に 1.2 nm の範囲を被う¹⁴⁾。一方、トリメチルシリル基の被う範囲は 0.6 nm 程度である¹⁴⁾のでこのような小さな値が得られたものと思われる。また、細孔径、細孔容積の大きな多孔質ガラス A の有機基の導入量は多孔質ガラス B よりも多い。これらのことから、単官能性の有機基の導入量を決める要因は、反応における立体障害であると考えられる。

シラノール基と置換する官能基を分子内に 2 個以上持っている多官能性の有機ケイ素化合物との反応は、THF による試料ガラスの前処理を行わないと、導入さ

Table 2. Reactivity of porous glass with organosilicones under reflux (μmol/m²).

Glass	Org.Si	(CH ₃) ₃ SiCl	(CH ₃) ₂ SiCl ₂	CH ₃ SiCl ₃	(C ₆ H ₅) ₃ SiCl	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₂ SiCl
A		2.9	3.6	4.6	0.64	1.5
B		2.5	2.5	4.2	0.71	1.3

NH ₂ C ₃ H ₆ Si(OC ₂ H ₅) ₃	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₂ SiCl ₂	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃)SiCl ₃	H ₂ NC ₂ H ₄ NHC ₃ H ₆ Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂
4.2	3.9	4.5	3.5
3.6	3.1	4.1	3.2

Fig. 3. Condensation of multifunctional organosilicones.

れる有機基の量が不安定であり、時として $50 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ といったかなりの大量の有機基が導入される場合がある。細孔内の付着水及び溶媒であるトルエンに水が混在していると図3に示すように HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を脱離して有機ケイ素化合物が縮重合していく。導入される有機基の量が不安定であるのはこのためと思われる。THF による前処理を行うと表2に示すような、シラノール基の数から考えて妥当と思われる有機基が多孔質ガラスに導入されるが、単官能性の有機ケイ素化合物の導入量と比較すると、まだかなり多い。これは、反応中にガラスマトリックス内から浸出してくる水によって、有機ケイ素化合物の官能基が加水分解されて生成するシラノール基の縮重合によるためとも考えられる。

3.2 有機ケイ素化合物以外の有機物との反応

多孔質ガラス A とハロゲン化合物であるヨウ化メチル、ヨウ化ベンゼン、臭化ベンゼン、塩化ベンゼンと反応させた。ヨウ化チメチル、ヨウ化ベンゼンは、それぞれ 0.121 , $0.120 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ の導入量が得られたが、臭化ベンゼン、塩化ベンゼンとは多孔質ガラスは反応しなかった。このことより、多孔質ガラス表面のシラノール基とハロゲン化合物との反応性は著しく低く、臭化物、塩化物では反応がおこらないことが分かった。

多孔質ガラスの表面のシラノール基は、1, 3-プロパンスルホン ($\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3$) のような環状化合物とも (2) 式に従って反応する。導入量として $1.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ が得られた。

この反応は、表面改質によって親水性の有機基であるスルホン酸基を導入するのに極めて有用である。

3.3 アルノール類との反応性

CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ との反応によって多孔質ガラスの細孔に導入された有機基の量を表3に示す。還流によって導入した場合にはアルコールの種類、

Table 3. Reactivity of porous glass with alcohols in autoclave and under reflux ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$).

Alcohols	Glass A		Glass B	
	Autoclave	Reflux	Autoclave	Reflux
Methanol	3.40	3.84	7.75	3.43
Ethanol	3.84	3.77	5.65	3.63
Propanol	3.58	3.48	4.45	3.78
n-butanol	3.80	3.21	4.03	3.34
iso-butanol	3.41	3.59	3.64	3.51
t-butanol	0.29	0.02	0.47	0.01
Octanol	3.29	3.34	2.77	3.34

多孔質ガラスの細孔構造によらずに $3\sim 4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ の密度でそれぞれ対応する有機基が導入される。しかし、分相に基づく細孔にコロイド状シリカが堆積した多孔質ガラス B では、オートクレーブによる場合は、反応するアルコール類の分子が大きくなるにつれて、導入量は減少していく。他方、分相に基づく細孔を有している多孔質ガラス A は、アルコール類の大きさにほとんどよらず、ほぼ $3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 前後の導入量が得られる。オートクレーブ中で反応させた場合、細孔構造の大きな多孔質ガラスでアルコール類の分子の大きさによる立体障害の効果が現れるのは、アルコール類が気体状態になっているために、細孔中へアルコール分子が拡散しやすかつ反応性に富んでいるために、還流によっては反応しないシラノール基まで反応しているためだと思われる。すなわち、還流では反応しやすいシラノール基だけが反応するために立体障害及び多孔質ガラスの細孔構造による差異が明瞭に現れてこないためと思われる。更に、表3よりオートクレーブ中でメタノールのような小さい分子と反応させたとき、細孔構造の小さな多孔質ガラス B における導入量が $7.75 \text{mol}/\text{m}^2$ であるのに対して細孔構造の大きな A では、 $3.40 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ の導入量しか得られない。メタノールは、多孔質ガラスの表面のシラノール基との反応に際して、立体障害及び多孔質ガラスの細孔構造による影響を最も受け難いと考えられたことから、多孔質ガラス A, B では、表面のシラノール基の密度は、かなり相違しているものと考えられる。

$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ による導入量が極めて小さいのは、多孔質ガラス表面上で $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ が分解するためと考えられる。これは、オートクレーブの圧力が異常に高いこと、並びにガスクロマトグラフによるガスの分析によってブデンが確認されることから、(3) 式に示すような分解反応が起こっているものと思われるからである。

3.4 有機ケイ素化合物との反応の経時変化

溶媒の還流時間を $0.8\sim 24$ 時間と変化させて導入される ODS の量を多孔質ガラス A について調べた結果を図4に示す。12 時間まではかなり急速に、それ以後は漸増していく。18 時間を超えると導入量は、ほぼ平衡に達する。

3.5 改質した多孔質ガラスの細孔構造

Fig. 4. Density of the organic functional group introduced by the reaction of dimethyloctadecylchlorosilane plotted as a function of time.

Table 4. Pore characteristics of porous glass after modification.

Porous glass	Median pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Surface area (m ² /g)
A	46	0.851	81
A-TMS	46	0.843	79
A-ODS	46	0.770	13
B	4	0.231	298
B-TMS	4	0.183	160
B-ODS	—	0.03	1

各種有機ケイ素化合物で改質した多孔質ガラスの細孔特性並びに細孔分布を表4に示す。TMSによって改質した多孔質ガラスの細孔特性、細孔分布はほとんど改質前の多孔質ガラスと変わらない。ODSの場合は、鎖長が3 nmもあり、分子がかなり大きいので細孔構造にも少なからぬ影響を与える。特に、細孔径の小さな多孔質ガラスBでは、ODSによる改質で細孔容積はほとんどなくなり、細孔内がODS分子で充満された状態になる。

4. 総 括

(1) 立体障害の特にない有機ケイ素化合物は、多孔質ガラスに、 $2.5\sim 4.5\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$ の密度で導入される。立体障害のあるものについては、導入量は、 $1/5\sim 1/2$ に減少する。

(2) 官能基を分子内に2個以上持っている有機物は、溶媒及び多孔質ガラスに吸着している水によってシラノール基を生成し、細孔内で縮重合を起こすので、溶

媒及び多孔質ガラスに吸着している水を慎重に取り除かなければならない。

(3) 表面のシラノール基は、ハロゲン化合物の中ではヨウ化物とはわずかに反応するが臭化物、塩化物とは反応しない。

(4) アルコール類との反応から考えて、分相に基づく細孔にコロイド状シリカが堆積した多孔質ガラスと、分相に基づく細孔のみを有している多孔質ガラスの表面のシラノール基の密度は、かなり相違しているものと思われる。

(5) TMSによる改質では、多孔質ガラスの細孔構造はほとんど影響を受けないが、ODSのような大きな分子では改質前後の細孔構造はかなり違ったものとなる。特に、分相に基づく細孔にコロイド状シリカが堆積した多孔質ガラスでは、ODSによる改質によって、その細孔はほとんどODS分子で充満された状態になる。

文 献

- 矢沢哲夫, 中道 弘, 田中博史, 江口清久, 窯協, **95**, 1128-30 (1987).
- 矢沢哲夫, 中道 弘, 田中博史, 江口清久, セラミックス論文誌, **96**, 18-23 (1988).
- 矢沢哲夫, 学位論文 (京都大学) (1987).
- A. M. Krstulovic, P. R. Brown, “逆相高速液体クロマトグラフィー”, 東京化学同人 (1985) pp. 75-86.
- 近藤連一, 林 剛, “化学総説, No. 8 複合材料”, 畑敏夫ほか編, 学会出版センター (1977) pp. 184-99.
- 作花済夫, セラミックス, **15**, 336-37 (1980).
- K. Grob, G. Grob and K. Grob Jr., *J. Chromatography*, **211**, 243 (1981).
- 近藤連一, 林 剛, “化学総説, No. 8 複合材料” 畑敏夫ほか編, 学会出版センター (1977) pp. 195-96.
- E. P. Burret, L. G. Toyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951).
- H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda and T. Einishi, *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 301 (1984).
- 矢沢哲夫, 中道 弘, 田中博史, 江口清久, 窯協, **95**, 1186 (1987).
- G. Wirizing, *Naturwissenschaften*, **51**, 211 (1964).
- H. P. Bohm and M. Z. Scheneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **301**, 326 (1959).
- 奥山典生, 真鍋 敬, “巨大粒子のゲルパーミエーションクロマトグラフィー——生体粒子の粒径分離”, 星 猛, 堀尾武一, 大沢一爽, 田中善喜編著, 喜多見書房 (1980) p. 99.