酒石酸エステルによるシリカゲルの表面処理と 処理シリカゲルの表面性状*

宇津木 弘** 阿子島 明 美*** 三 平 浩***

Surface Treatment of Silica Gels with L(+)-Tartaric Acid Esters and their Surface Properties

by

Hiroshi UTSUGI, Akemi AKOSHIMA and Hiroshi MIHIRA

(Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Silica gels were treated with optically active tartaric acid esters, *i. e.*, L(+)-tartaric acid dimethyl, diethyl and di-n-butyl esters. The numbers of surface group were estimated as $2\sim3\times10^{14}$ cm⁻² from the microanalysis and the argon surface areas of the surface-treated silica gels. The characteristic absorptions due to their surface groups were observed in their ir absorption spectra. These surface groups were easily hydrolysed and the aqueous solutions after hydrolysis of their surface-treated silica gels showed the same optically active and the same specific rotation as the ones of the tartaric acid esters used. From these results, the surface groups were confirmed to be composed of the tartaric acid esters used and they were also optically active. The reaction was also confirmed to proceed with the silyl fission as shown in the following scheme :

The surface-treated silica gels were dispersed into water. But these gels, except the silica gels treated with dimethyl tartarate, were flocculated and transferred into the interfacial region between the immiscible two liquids like n-hexane and water. The surface tensions of the surface-treated silica gels, γ_s , were estimated as $\gamma_s > 183$ erg/cm² for the ones treated with dimethyl tartarate and $72.8 > \gamma_s > 80.9$ erg/cm² for the other two kinds of silica gels.

(Received Dec. 19, 1975)

1 緒 論

種々なアルコールでシリカゲル等の表面水酸基をもつ金属酸化物を表面処理すると、その表面の性状が未処理のそれとは異なる種々な程度の親油性(低エネルギー表面)¹⁾に変わることが認められた。これらの処理による表面性状の変化の程度は付着基の性質と付着基数とにより決まる。²⁾シリカゲルを多価アルコールで処理した場合、1個の水酸基が表面水酸基と結合し、残りの水酸基が処理粉体の新たな表面を形成するので表面は親水性を示すが、湿潤熱、水蒸気吸着などから未処

理のそれとは異なることが認められた。¹⁾酒石酸エステルは分子内に2個の水酸基をもつ。これが表面シラノールと反応するならば付着基は $>\text{C}=\text{O}$ または $>\text{COH}$ に示される親水基とエステル中のアルキル基で示される親油基を含むのであるから、このような表面性状を検討することは興味深い。光学活性2級アルコールで処理したシリカゲルを加水分解した溶離液は光学活性を保持し、処理に用いたアルコールと同程度の比旋光度をもつことが認められた。これから付着基は光学活性を保持し、このエステル反応はシリル開裂で進行すると認められる。^{3,4)}したがって光学活性酒石酸エステルを用いてシリカゲルを処理しその加水分解溶離液の旋光性を検討するならばその反応機構も推定可能となるであろう。このような理由から光学活性酒石酸エステルでシリカゲルを処理しその処理程度および表面性状

* 本報を「微粉体の表面処理に関する基礎的研究(第23報)」(Studies on the Surface Treatment of the Ultrafine Powders, XXIII)とする。

原稿受理 昭和50年12月19日

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

*** 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

Table I. The conditions of esterification of silica gels with tartaric acid esters, surface areas, data of microanalysis and the number of surface groups.

Sample	SiO ₂ (g)	Ester (ml)	Hexane (ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)	Σ (m ² /g)	C (%)	H (%)	N _R	
									× 10 ⁻²¹ (g ⁻¹)	× 10 ⁻¹⁴ (cm ⁻²)
SK 4						572				
L(+)-Tart* diMSK 41	3	10 g	60	33	230	193	4.63	0.84	0.39	2.02
L(+)-Tart* diESK 41	3	12	60	35	240	182	7.43	1.30	0.49	2.55
42	3	6	60	20	180	283	5.05	2.16	0.31	1.10
43	3	5	60	17	152	449	2.56	2.13	0.16	0.36
44	3	5	60	12	125	467	1.88	1.75	0.12	0.26
L(+)-Tart* dinBSK 41	6	14	60	33	230	165	10.17	2.23	0.42	2.79

を検討した。

2 実験方法

使用したシリカゲルは市販ガスクロマトグラフ用シリカゲル SK 4 である。処理に用いたエステルは L(+)-酒石酸ジメチル, ジエチル, ジブチルエステルである。表面処理は, シリカゲルをエステルのヘキサン混合液に浸し, オートクレープ中へキサンの臨界点付近で30分反応させた後, 反応液を受容器に凝縮させるオートクレープ法で行なわれた。酒石酸ジエチルエステル処理ではその反応条件を変えて処理し種々な付着基数をもつシリカゲルを調製した。これら処理シリカゲルの加水分解は蒸留水 10 ml にシリカゲル 1 gr を投入分散し90℃で2~6時間反応させることにより行なわれた。処理に用いたエステルあるいは加水分解溶離液の旋光度は日本分光自記旋光計(JASCO Model DIP-SL)で測定された。シリカゲルの表面積は77°Kで測定されたアルゴン吸着等温線を BET 式に適用して求められた。赤外線吸収スペクトルは KBr 錠剤法により Perkin Elmer 337 型分光光度計で測定された。測定波長は 4000~400 cm⁻¹ である。

3 実験結果

シリカゲルの表面処理条件および処理シリカゲルの表面積, 元素分析, 付着基数をそれぞれ Table I に示した。処理シリカゲルおよび加水分解後のシリカゲルの赤外線吸収スペクトルの一例を Fig.1 に示した。

Fig. 1. The ir absorption spectra of the surface-treated silica gels before and after hydrolysis.

●, L(+)-Tart*diMSK 41; ○, L(+)-Tart*diESK 41; △, L(+)-Tart*dinBSK 41

Fig. 2. Argon surface areas against number of surface groups.

Fig. 3. $(N_{OH}/N_R)\sigma_{OH}$ against molecular cross sectional area.

これらの表面積と付着基数との関係を Fig.2 に, 付着基の分子断面積に対する, 単位付着基に閉じこめられた微小口径毛管内の未反応シラノール面積を Fig.3 に示した。同図には既報に示した直鎖飽和アルコールで処理したシリカゲルの場合も併示した。Fig.1 の $>CO$ に帰属される 1750 cm⁻¹ の吸光度と SiO₂ の骨格振動に帰属される 800 cm⁻¹ の吸収の吸光度との比 D_{1750}/D_{800} を, KBr 錠剤での処理シリカゲル付着基と SiO₂ ゲルのモル濃度比 C_{1750}/C_{800} に対しプロットすると Fig.4 のようになる。処理シリカゲルの加

○, L(+)-Tart*diESK 41; ●, L(+)-Tart*dinBSK 41

Fig. 4. D_{1750}/D_{800} against $C_p/C_{\infty 0}$

Table II. The specific rotation of the ester used and the aqueous solution after hydrolysis of the surface-treated silica gels.

Sample	$[\alpha]$	$[\alpha]_{\text{ref}}$
L(+)-Tartaric acid dimethyl ester	+10.71	+ 9.32(MeOH) + 9.91(AcOH)
L(+)-Tart*diMSK 41(H ₂ O)	+ 8.89	
L(+)-Tartaric acid diethyl ester	+ 9.13	+ 7.45
L(+)-Tart*diESK 41(H ₂ O)	+ 8.70	
L(+)-Tartaric acid di-n-butyl ester	+10.56	+10.3
L(+)-Tart*dinBSK 41(H ₂ O)	+14.2	

水分解溶液の比旋光度および使用したエステルの比旋光度を Table II に示した。水～油のように 2 相に分離する混合分散媒への分散嗜好性は Table III に示された。

4 結果の検討

4.1 処理シリカゲルの表面性状

酒石酸エステルの水酸基 1 個が表面シラノール 1 個と反応するとして、元素分析による炭素含量から求められる付着基数は Table I に示されるように $2\sim 3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ であり、同数の炭素原子を含むアルコール

処理シリカゲルの場合とほぼ同程度である。またそれぞれのアルゴン表面積を付着基数につきプロットすると Fig. 2 に示されるように直線関係が成立する。Table I および Fig. 2 の傾斜から付着基 1 個で閉じこめられる微小径空孔内の未反応シラノール表面積 ($N_{\text{OH}}^{\text{c}}/N_{\text{R}}$) σ_{OH} を、分子内水酸基が表面シラノールと反応して $>\text{C}=\text{O}$ を含む長い方の炭素鎖長を半径とした円が分子断面積に相当するとした σ_{R} に対してプロットすると Fig. 3 に示されるように、直鎖飽和アルコールで処理したものと同じ直線上にのる。これらの結果はいずれもアルコール処理シリカゲルの場合と同じ傾向を示すのであるから、シリカゲルは酒石酸エステルで表面処理されていることを示していると考えられる。Fig. 1 に示されるように処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルはエステル内のアルキル基の CH あるいはカルボキシル基の CO 伸縮振動に帰属される吸収がそれぞれ認められる。これらの吸光度比は処理に用いたエステルのそれについての吸光度比にほぼ等しいから、付着基は酒石酸エステルより成ると考えられる。 $>\text{C}=\text{O}$ による吸収の吸光度と SiO_2 骨格振動に帰属される 800cm^{-1} の吸収の吸光度との比 D_{1750}/D_{800} は付着基数に対しほぼ直線関係が成立する。これから D_{1750}/D_{800} を測定することにより付着基の定量を行なうことができる。この方法で求めた加水分解後のシリカゲル付着基数は元素分析により、求められた値にほぼ一致する。したがってこれらの結果も表面積の検討で得られた見解を支持すると認められる。

これらの処理シリカゲルは多価アルコールの場合と同様に水に容易に分散し表面が親水性であることを示す (Table III)。この傾向はエステルのアルキル基が短いほど著しい。しかしこれら粉体を分散した水に *n*-ヘキサンを加えて振盪静置するとジメチルエステル処理以外のものは界面に集まる。この傾向はジブチルエステル処理シリカゲルの方がジエチルエステル処理のものより著しい。またジメチルエステル処理シリカゲルも凝集して界面に集まるが、放置すると再び水に沈

Table III. The preferential dispersion of the surface-treated silica gels into the immiscible two component mixture.

	1.4 BGSK32	1.2 PrGSK31	L(+)-Tart*			RCetSK64	HMSK4R1
			diMSK41	diESK41	dinBSK41		
$N_{\text{R}} \times 10^{-21} (\text{g}^{-1})$	0.92	1.55	0.39	0.46	0.46	0.06	1.54
$\times 10^{-14} (\text{cm}^{-1})$	5.16	5.60	2.02	2.55	2.79	0.15	3.81
$\Sigma (\text{m}^2/\text{g})$	243	277	193	182	165	399	404
Water	o	o	o	o	o	o	o
<i>n</i> -hexane/water	o/x	x/o	x/o	o/x	o/x	o/x	o/x
Cyclohexane/water	o/x	x/o	x/o	o/x	o/x		
Tetradecane/water	o/x	x/o	x/o	o/x	o/x		

降する。このような傾向は未処理シリカゲルでは認められないから、処理シリカゲルの親水性は未処理シリカゲルのそれとは異なる。これらのことから処理シリカゲルの親水性は付着基内の $>CO$ および未反応の $-OH$ によると認めうるであろう。

これらのことからシリカゲルは酒石酸エステルで表面処理されることが認められ、これは酒石酸エステル内の水酸基がシリカゲル表面水酸基と脱水縮合（エステル化）することによると考えられる。

4・2 酒石酸エステルと表面シラノールとの反応

処理シリカゲルは90℃程度の温度で水と反応させると比較的容易に（数時間程度の反応で）加水分解する。この溶離液は使用したエステルと同じ旋光性を示し、その比旋光度は Table II に示されるように処理に用いた酒石酸エステルの比旋光度にほぼ一致する。したがって付着基は不斉炭素を含む酒石酸エステルより成り、エステル内の水酸基が表面シラノールと反応していると認められ、これはアルコールの場合と同じ加水分解も含めて Silyl 開裂で進行すると考えられる。これらの反応機構は次に示される。

4・3 種々な液体への粉体の濡れ

半径 r の球と仮定された粉体が二相に分離する A, B 相の界面にあり両相に濡れている場合を Fig. 5 に示した。同図には S 相が PQ 平面を形成した場合の A, B 液滴 O' , O'' と表わしてある。熱力学的考察より S_B , S_A および AB の界面張力 γ_{SA} , γ_{SB} , γ_{AB} との間には

$$\gamma_{SB} = \gamma_{SA} - [(r-h)/r] \gamma_{AB} \quad (1)$$

の関係が成立する。 $-(r-h)/r$ は $\cos \theta$ に相当するから、これは 2 相に分離する混合分散媒に分散した粉体の濡れに関する Young-Dupré の式に相当する。これから粉体の分散嗜好性は次の条件により決められる。

$h \leq 0$ (粉体が B 相に分散する)

$$\gamma_{SA} \geq \gamma_{SB} + \gamma_{AB}, \quad \gamma_{SA} > \gamma_{SB} \quad (2)$$

Fig. 5. The schematic diagram of the dispersion of spherical solid particle into two phases A and B immiscible with each other and the contact angle of sessile drop on the plane surface of the solid, S. θ , contact angle of liquid, A on the powder, $S : \theta'$, contact angle of liquid, B on the powder, S ; O'' , sessile drop of B on plane surface of S ; O' , sessile drop of A on plane surface of S .

$h \geq 0$ (粉体が A 相に分散する)

$$\gamma_{SA} \leq \gamma_{SB} - \gamma_{AB}, \quad \gamma_{SA} < \gamma_{SB} \quad (3)$$

$0 < h < 2r$ (粉体が界面に集まる)

$$\gamma_{SB} + \gamma_{AB} > \gamma_{SA} > \gamma_{SB} - \gamma_{AB} \quad (4)$$

A 相を水, B 相を空気とすると親水性粉体は水に濡れるから(1)式より

$$(\gamma_S - \gamma_{AS}) / \gamma_A = -(r - h^A) / r \quad h^A \geq 2r \quad (5)$$

これにヘキサンを加えて振盪, 静置すると(1)式は次のように示される。

$$(\gamma_{SB} - \gamma_{SA}) / \gamma_{AB} = -(r - h^{AB}) / r \quad (6)$$

ここに h^{AB} は Fig. 5 の h に相当する。(5), (6)式の左辺の差を $\Delta \Phi$ とすると $\Delta \Phi = h^A - h^{AB}$ であるから $\Delta \Phi > 0$ の場合には $h^A > h^{AB}$ すなわち $h^{AB} < 2r$ となるから、 $\Delta \Phi > 0$ の場合には粉体は A, B 相の界面に集まることになる。

2 液 A, B 界面張力 γ_{AB} は次式で良く近似できることが認められた。⁸⁾⁹⁾

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\phi_{AB}\sqrt{\gamma_A\gamma_B} \quad (7)$$

ここに ϕ は分子の大きさなどに関係するパラメータであり、水と界面をもつ多くの有機液体について 0.5~1.05 の値をとる。同族系ではほぼ一定の値をもち、水~飽和炭化水素系のように表面の性質が相互に著しく異なる場合にはほぼ 0.5, 水~アルコールのように表面の性質が類似の場合には 1.0 に近い値となり、表面の性質がその中間の場合には 0.7~0.8 の値をとることが認められた。⁸⁾⁹⁾

固体と液体の界面の場合、 γ_{SA} と γ_{SB} に(1)式の適応が可能とすれば、(5)式および $\Delta \Phi$ とから粉体が界面に集まる場合の表面張力 γ_S の範囲が次式で与えられる。

$$\sqrt{\gamma_A} < \sqrt{\gamma_S} \leq \frac{\gamma_A(\gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB})}{2\phi_{SA}\sqrt{\gamma_A(\gamma_A - \gamma_{AB})} - 2\phi_{SB}\gamma_{AV}/\gamma_B} \quad (8)$$

Table III に示されるように処理粉体が水に分散す

るのであるから粉体表面は水に類似な性質をもつと考えられる。固体と液体との界面についての ϕ に液々界面の場合の ϕ の関係が適応可能とすれば、A, B相が水 $\sim$ ヘキサン、水 $\sim$ テトラデカンあるいは水 $\sim$ シクロヘキサンの場合には $\phi_{SB}=0.5$, $\phi_{SA}=1.0$ と近似するのは妥当であろう。粉体が水に分散し、水 $\sim$ 有機液体で界面に集まる場合には r_s はそれぞれ $72.8 < r_s \leq 80.9$, $72.8 < r_s \leq 117.4$ および $72.8 < r_s \leq 173$ erg/cm²の範囲にあると評価される。Table IIIの結果からL(+)*Tart*diESK 41, L(+)*Tart*dinBSK 41, メタノール処理シリカゲル(HMSK4R1)および付着基数が小さく親水性であるセチルアルコール処理シリカゲル RCetSK64 の r_s は $72.8 < r_s \leq 80.9$ erg/cm²であるがL(+)*diMSK 41, 二価アルコール処理シリカゲル¹⁰⁾ではいずれも $r_s > 173$ erg/cm²であることが認められた。

(昭和50年11月20日 第13回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 宇津木弘, 表面, **11**, 591 ; 653 (1973).
- 2) 宇津木弘, 西村成興, 色材, **48**, 2 (1975).
- 3) Utsugi, H., H. Horikoshi, and T. Matsuzawa, J. Colloid & Interface Sci., **50**, 154 (1975).
- 4) 宇津木弘, 粉体と工業, **6**(12), 61 (1974).
- 5) 宇津木弘, 堀越英生, 松沢敏晴, 材料, **23**, 531 (1974).
- 6) 川北公夫, 小石真純, 種谷真一, “粉体工学(基礎編)”, p 184 (1973) 槇書店
- 7) Adamson, A. W., “Physical Chemistry of the Surfaces”, p.480 (1967) Intersci. Publ., New York
- 8) Girifalco, L. A., and R. J. Good, J. Phys. Chem., **61**, 904 (1957).
- 9) Good, R. J., and E. Elbing, Ind. Eng. Chem., **62**, 54 (1970).
- 10) 宇津木弘, 西村成興, 加野哲郎, 日化, 1557 (1972).