シリカゲルの表面処理と処理シリカゲルの吸着特性*

宇津木 弘**

The Surface Treatment of Silica Gels and their Adsorption Properties

by

Hiroshi UTSUGI

(Faculty of Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya)

The silica gels were chemically treated with several kinds of alcohol or with tartaric acid dibutyl ester. Most of the surface silanols on these silica gels were confirmed to be substituted by the corresponding alkoxy group of the alcohol used or by tartaric acid diester group by means of their ir-spectra and the number of surface group estimated from the results of the microanalysis. Both original and surface-treated silica gels were used as the supports to investigate the gas chromatograph. The solutes used were the isomer of dimethyl cyclohexane, the mixture of n-heptane, n-hexene and benzene and the mixture of cyclohexane, cyclohexane and benzene. The following results were obtained:

(1) The gas chromatograph using the original silica gels showed an appreciable tail in the shape of peak and a long retention time. These were attributed to the strong interaction between the surface silanols and solutes.

(2) The gas chromatograph using the silica gels treated with linear chain alcohols showed that the longer carbon chain (increasing hydrophobic nature) causes more effective separation of the solutes mixture and symmetric shape of the peak. These were attributed to the low energy surface of these supports.

(3) The silica gels with the surface group containing the hydrophilic functional groups such as >C=O and >C(=O)O- dispersed well into water, and showed hydrophilic nature. However, in the gas chromatograph of the mixture of the non-polar solutes these supports behaved like the ones with low energy surface (symmetric peak shape and the short retention time.). The heat of adsorption obtained from the plots of $\log t_R/T$ against $1/T$ supported these results.

(Received Dec. 20, 1977)

キー・ワード：シリカゲル，表面処理，吸着，表面処理シリカゲル

1 緒 論

シリカ，アルミナ等の酸化物微粉体の表面水酸基はシリカゲルのように酸性度が微酸性またはほぼ中性の場合にはアルコールの水酸基と反応して脱水縮合しエステルを形成することが認められた¹⁾。これらの表面水酸基と反応するアルコールは多岐にわたるが，多価アルコールも含む1級または2級アルコールであり，3級アルコールとは反応し難い。シリカゲルの表面水酸基（表面シラノール）のエステル化反応は有機酸のエステル反応と同様に，表面シラノールのシリル開裂で進行することが認められた²⁾。このようにエステル化されたシリカゲルの表面は新たに形成されたエステル

（付着基）より成り，処理シリカゲルの表面特性は付着基の性質により決まり，付着基の数を制御することにより，表面水酸基に起因する親水性との複合された表面特性を示すことが，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の検討から認められた。このような脱水縮合はアルコールに限らず，例えば酒石酸のような分子内に水酸基をもつ場合でも酸がエステル化されている場合には反応は進行し，光学活性酒石酸ジエステルで処理した場合には付着基も光学活性を保持することが認められた³⁾。また2成分混合アルコールで処理すると付着基はそれぞれの成分アルコキシ基より成り⁴⁾，表面特性もこれらの複合された性質を示す。これらの結果は付着基が化学的に結合しており，付着基の選択および付着基数の制限により，その表面

* 原稿受理 昭和52年12月20日

** 正会員 宇都宮大学工学部 宇都宮市石井町

特性を種々に制御できることを示している。

吸着による汚染物質の除去は環境化学の観点からも重要であり、かつ興味深い問題である。この目的のためには吸着剤表面がそれに適した表面特性を与えうるように処理されることが望ましい。上述した表面処理はこの目的に沿うものと考えられ、それぞれの着目汚染物質と処理試料の付着基との相互作用を検討することはこの意味からも興味深い。表面処理シリカゲルをガスクロマトグラフの充てん剤としてその分離を検討した例は種々認められるが⁵⁾、相互作用に着目し系統的に検討された報告例は認められない。このような理由から多岐にわたるアルコールで処理したシリカゲルを充てん剤とし、クロマトグラフによる分離からこれらの相互作用を検討することとし、二、三の系につき知見を得たので報告する。

2 実験方法

使用したシリカゲルはクロマト用市販シリカゲル KG-10 である。アルコールによる表面処理はアルコールのヘキサン溶液に浸したシリカゲルをヘキサンの臨界点付近で反応させ、蒸気成分を直ちに放出凝縮させるオートクレーブ法および高沸点炭化水素を媒体とし、アルコールと反応させる還流法⁶⁾で行われた（還流法によるものは処理シリカゲルの略記号の頭に R を付して区別した）。処理に使用したアルコールはオクタノール (OKG-10-1)、2 級オクタノール (sec OKG-10-1)、メタノール (HMKG-10-1)、オクタノールとメタノールとの混合溶液 ((O-M)KG-10-1)、*l*-メン

トール (*l*-MenKG10-1)、ベンジルアルコール (RBZ KG-10-1)、セチルアルコール (RCetKG-10-1)、1,4 ブタンジオール (R-1.4 BGKG-10-1) および *l*-酒石酸ブチル (*l*-Tart* dinBKG-10-1) である。かっこ内は処理シリカゲルの略記号を表す。これらの処理条件は Table I に示した。付着基確認のための処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルは Perkin Elmer 337 型赤外線分光光度計により KBr 錠剤法で 4 000~400 cm⁻¹ の波長範囲で測定された。シクロヘキサン (80.7)、シクロヘキセン (82.9)、ベンゼン (80.1) および *cis*-1.2 (129.7) と *trans*-1.2 (123.4)、*cis*-1.3 (120.1) と *trans*-1.3 (124.5)、*cis*-1.4 (124.3) と *trans*-1.4 (119.3) ジメチルシクロヘキサンのガスクロマトグラフおよび種々な温度での保持時間測定のためのヘキサン (98)、ベンゼン (80.1) および ヘプタン (69) のガスクロマトグラフは処理シリカゲルを充てんした 0.1 cmφ×100 cm のカラムを用い、日立 163 F1D ガスクロマトグラフで測定された。キャリアガスには N₂ を用いた。保持時間の比較にはカラム温度 50℃ でまた保持時間の温度による変化の測定は 40℃~110℃で行われた。検知気体に付したかっこ内の数字はそれぞれの沸点を表す。

3 実験結果

表面処理シリカゲルの処理条件、元素分析の結果、アルゴン表面積および付着基数は Table I に示した。また処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルの一部を Fig. 1 に示した。シリカゲル KG-10、HMKG-10-1、

Table I. The conditions of the surface treatment, surface areas and numbers of surface group of the surface-treated silica gels with the various kinds of alcohol.

Sample	Alcohol used	SiO ₂ (g)	Alcohol (ml)	n-hexane (ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)	Σ (m ² /g)	C (%)	H (%)	n×10 ⁻¹⁴ (cm ⁻²)
KG-10							144			
OKG-10-1	C ₈ H ₁₇ OH	4	20	50	19	240	121	3.77	1.69	2.0
secOKG-10-1	CH ₃ (C ₆ H ₁₃)CHOH	4	10	65	28	250	100	1.57	0.60	1.0
HMKG-10-1	CH ₃ OH	4	69	—	76	243	108	1.12	1.88	4.4
(O-M)KG-10-1	C ₈ H ₁₇ OH	4	20	—	55	236	105	4.34	2.64	
	CH ₃ OH		62							
1-Tart*dinBKG-10-1	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{C}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	5	14 (ester)	60	34	232	111	3.46	1.31	1.0
1-MenKG-10-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CHOH} \end{array}$	4	5(g)	65	31	235	97	4.95	2.48	2.2
				medium						
R-BZKG-10-1	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	4	10	30(C ₁₄ H ₃₀)		233	97	2.88	1.22	2.1
RCetKG-10-1	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	4	10(g)	30(")		258	86	9.81	1.42	3.6
R-1.4BGKG-10-1	CH ₂ OH	4	10	40(")		170	106	1.76	0.63	1.0
	(CH ₂) ₂ -CH ₂ OH									
RCetKG-10-2	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	10	12	60(")		249	94	7.39	1.52	2.5

Fig. 1. The ir spectra of the original or surface-treated silica gels with the various kinds of alcohol or with 1-tartaric acid dibutyl ester.

Table II. Gas chromatographic retention time in use of the surface-treated silica gels as the supports (min.).

Supports				MeOH						
KG-10-1	2.5	11.0	26.4		8.6	9.0	8.5	—	8.4	9.0
HMKG-10-1	1.7	5.1	10.5		5.7	6.0	5.5	—	5.5	6.0
OKG-10-1	2.3	3.7	5.5		7.7	8.6	7.2	7.8	7.2	7.9
(O-M)KG-10-1	1.8	2.7	4.0		5.9	6.5	5.6	—	5.5	5.9
secOKG-10-1	2.0	4.3	7.0		7.2	7.9	6.7	sh	6.6	7.2
RCetKG-10-1	3.2	3.8	4.2		11.6	13.3	10.6	11.4	11.0	11.7
RBZKG-10-1	2.1	2.7	3.3		7.6	8.3	7.2	—	6.9	7.7
1-MenKG-10-1	3.7	6.7	11.3		10.0	10.5	9.6	—	10.5	11.5
R-1.4BGKG-10-1	1.4	1.5	1.8	4.6	3.8	4.1	3.7	—	3.6	3.9

Fig. 2. The gas chromatograph of the several kinds of mixture in use of the surface-treated silica gels as the supports.

OKG-10-1, (O, M)KG-10-1, RCetKG-10-1, RBZKG-10-1, 1-MenKG-10-1 を充てん剤としたシクロヘキサン, シクロヘキセン, ベンゼンの混合物および cis-1.2, trans-1.2, ジメチルシクロヘキサン混合物, cis-1.3, trans-1.3, ジメチルシクロヘキサン混合物および cis-1.4, trans-1.4, ジメチルシクロヘキサン混合物のガスクロマトグラフを Fig.2 に示した。シリカゲル KG-10-1, 処理シリカゲルを充てん剤とし

た各種気体のガスクロマトグラフの保持時間を Table II に示した。

4 結果の検討

4・1 処理シリカゲル付着基の性状と処理程度

処理シリカゲル OKG-10-1, sec OKG-10-1, HMKG-10-1, (O, M)KG-10-1, 1-Men KG-10-1, RBZKG-10-1 および RCet KG-10-1 は水に投じると油に浮いてひろがり, 疎水性であることを示し, また水

～油の混合分散媒に投げ振とう、静置すると油相に分散し、親油性であることを示している。l-Tart* din BKG-10-1, R1.4BGKG-10-1 は水に投げると分散し親水性であるが、水～油のように2相に分離する混合分散媒に投げ、振とう静置すると表面に集まり、未処理シリカゲルとは異った傾向を示している（未処理シリカゲルでは混合分散媒でも水に分散する）。処理シリカゲルがこのような傾向を示すのは表面処理によりシリカゲルの表面水酸基は付着基と置換され、表面性状は未処理シリカゲルのそれとは異っていることが確かめられた。つぎに Table I に示されるように付着基数は $1\sim4\times10^{14}\text{cm}^{-2}$ であり、従来の処理シリカゲル付着基数と同程度であるから、反応し得る表面シラノールはほぼ完全に反応していると認められる。また Fig. 1 に示されるように赤外線吸収スペクトルにはそれぞれの付着基による特性吸収が認められるから、付着基は使用したアルコールのアルコキシ基（または tastasate）と認められる。これらの結果から表面処理は有効に行われたと考えうるであろう。

4・2 未処理、処理シリカゲルを充てん剤とした各種気体のガスクロマトグラフにおける分離と保持時間

4・2・1 シクロヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼンの分離 Fig. 2 (1)に示されるように未処理シリカゲル KG-10 を充てん剤としたシクロヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼンの気体クロマトグラフの形は著しく尾を引く傾向を示し、また Table II に示されるように保持時間も長い。これは表面シラノールが有極性であり、これが溶質を強く吸着する傾向を示している。メタノール処理シリカゲル HMKG-10-1 では保持時間は短く、尾を引く程度も減少するが、なおその傾向が認められ、表面に強く吸着することが認められる。これはメチル基が表面を全ては覆いきれず、未反応表面水酸基の影響によると考えられる。これより炭素鎖の長いオクタノール、sec オクタノール処理のもものでは保持時間は著しく短くなり、ピークの形も鋭くかつ対称であり、分離の程度も極めて良いことを示している。オクタノールとメタノールとの混合アルコールで処理したシリカゲル (O, M) KG-10-1 の付着基はオクチル基とメチル基とから成ることが Fig. 1 から認められるが、このシリカゲルでは OKG-10-1 に比し分離は同程度に良く、ピークも鋭くかつ対称的であり、保持時間はより短くなっている。これはオクチル基で覆われた未反応シラノールがより小さいメタノール基と反応し、未反応表面水酸基の影響が小さくなっている（低エネルギー表面になっている）ことによると考えられる。セチルアルコール処理シリカゲル RCetKG-10-1 では OKG-10-1 と変わらず、炭素鎖が C_8 以上

になってもあまり変わらないことを示している。これはこれら処理シリカゲルの表面エネルギーの傾向と一致している。ベンジルアルコール処理シリカゲル RBZKG-10-1 では (O-M)KG-10-1 のものと同程度の保持時間、分離の良好さを示している。しかし飽和炭脂環基をもつ l-メントール処理シリカゲル l-MenKG-10-1 では HMKG-10-1 と同じような傾向を示す。これは付着基の配向性による未反応表面水酸基の影響と考えられる。付着基数の異なるセチルアルコール処理シリカゲル RCetKG-10-1 および RCetKG-10-2 によるヘプタンあるいはベンゼンおよびヘキサン混合物のピークの形は鋭くかつ左右対称であり、後者の分離の具合は良好で尾を引く傾向は顕著には認められない。

1.4 プタンジオールで処理されたシリカゲル R1.4BGKG-10-1 は付着基の水酸基により水に分散し親水性であることを示すが、ヘキサン、ベンゼンあるいはシクロヘキサンのような無極性分子に対するクロマトグラフではピークは鋭く、かつ分離も極めて良い。また保持時間も著しく短く、(O, M)KG-10-1 と同程度であるから、処理シリカゲルの表面は (O-M), RCet または OKG-10-1 の場合と同程度の低エネルギー表面であることを示している。このことは付着基中の水酸基は無極性であり、 H_2O のような有極性分子には誘起双極子を生じて親水性を示すが、無極性分子に対しては低エネルギー表面として挙動することによって考えられ興味深い。また有極性であるメタノールのクロマトグラフではピークは尾を引く傾向を示し、水素結合による相互作用のあることを示している。このことも前述した結論を支持するものと考えられる。l-酒石酸ジブチルエステル処理シリカゲル l-Tart* din BKG-10-1 のヘプタン、ヘキサンおよびベンゼン混合物のピーク形は鋭くかつ対称的であり、分離の具合も RCetKG-10-1 のそれと同じように良好である。しかし保持時間は後者のそれらに比し、著しく小さく、より低エネルギー表面であることを示している。これも水に分散し親水性であることを示しているが、水～油のような2相に分離する混合分散媒への分散嗜好性の検討では界面に集まり、これから表面エネルギーは $72.8 < \gamma_s < 80.9 (\text{erg/cm}^2)$ と推定され、未処理シリカゲルの親水性とは異り、より親油性であることを示している。これは付着基の $>C=O$ が親水性を示し、ブチル基が親油性を示すためと考えられる。このような $>C=O$ も永久双極子をもたないと考えられるので、R1.4BGKG-10-1 と同じく無極性分子を溶質とした場合には低エネルギー表面を与えることによって考えられる。

4・2・2 1,2, 1,3, 1,4ジメチルシクロヘキサン異性体の分離 1,2ジメチルシクロヘキサンの異性体に

ついで分離は未処理シリカゲルでは僅かに認められるのみで殆ど認められないが、OKG-10-1ではピーク分離が認められる。しかしこれらのピークは重なり合って分離の程度は良好とは認められない。しかし、RCetKG-10-1ではほぼ完全に分離されることが認められる。したがって、1.2 ジメチルヘキサンの異性体は直鎖アルキル基で覆われた表面では分離されることが認められた。1.3 ジメチルヘキサンの分離は同様に未処理シリカゲルでは分離は認められないが、RCetKG-10-1が最も良く分離する傾向を示す。しかしピーク裾の重なり合いが著しく、分離は不充分である。1.4 ジメチルシクロヘキサンの異性体についての分離は未処理シリカゲルでも認められるが、重なり合いが著しく、またピークは尾を引く。HMKG-10-1ではこれよりやや良くなる傾向を示す。これより長鎖のOKG-10-1, sec OKG-10-1ではピークは更に鋭くなり、尾を引くこともなくなり分離の良くなる傾向を示している。これらの処理シリカゲルでは *l*-MenKG-10-1 が全体として最も良い分離を示している。

4.3 種々な蒸気分子と付着基との相互作用

試料気体1とキャリアガス2との混合気体から充てん剤への吸着は“1”について

$$\theta_1 = c_1 x_1 / (1 + c_1 x_1 + c_2 P_2) \quad (1)$$

で表される。ここに θ_1 は $\theta_1 = N_1/B(N_1$ は1の吸着分子数, B は吸着点総数), x_1 は $x_1 = P_1/P_1^0$ (P_1 は1の蒸気圧, P_1^0 はその温度における飽和蒸気圧), c_1 は $c_1 = (q_1(T)/q_1^L(T)) \exp(\epsilon_1 - \epsilon_L)/kT$ ($q_1(T)$ は吸着分子1の分子分配関数, $q_1^L(T)$ は1の液体状態における分子分配関数, ϵ_1 , ϵ_L はそれぞれ分子1の吸着状態あるいは液体状態における内部エネルギー, c_2 は $c_2 = q_2(T)/q_2^0(T) \exp(\epsilon_2 - \epsilon_g^0)/kT$ ($q_2(T)$ は吸着分子2の分子分配関数, $q_2^0(T)$ はキャリアガス2の分子分配関数, ϵ_2 , ϵ_g^0 はそれぞれ分子2の吸着状態あるいは気体状態における内部エネルギー) である。 $P_1 + P_2 = P$ はカラム内での全圧で通常試料注入量は少いので $P \approx P_2$, He のような沸点の低い気体の高温での吸着では $P = 1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ では $c_2 P_2 \ll 1$ であり, また $P_1 \ll P_1^0$ であるから, $c_1 x_1 \ll 1$ と考えられる。したがって高温での吸着では θ_1 は極めて小さいと見積られるから(1)式は充分な精度で次式のように近似できるであろう。

$$\theta_1 \approx c_1 x_1 \quad (2)$$

$K \equiv (\text{吸着相にある1のモル数})/(\text{気相にある2のモル数})$ と定義される分配係数 K は(2)式から

$$K = \theta_1 B m \frac{RT}{P_1 v_g} = \frac{c_1}{P_1^0} \frac{RT B m}{v_g} \quad (3)$$

ここに B は吸着点総数で $B = \Sigma/\sigma$ (Σ : 充てん剤表面積, σ : 1の分子断面積) の関係にあり, m はカラムに採取した充てん剤の重量, v_g はカラム中でキャリヤ

ーガスの占める容積である。キャリアガスの保持時間を t_g とすると $t_g = v_g/F_g j$ であるから, 1の保持時間 t_R は

$$t_R' = (1+K)t_g = v_g(1+K)/F_g j \quad (4)$$

で表される。ここに F_g はキャリアガスの流速であり, j は gas の入口, 出口での圧力こう配に関する補正係数であり, $j = (3/2)[(P_i/P_0)^2 - 1]/[(P_i/P_0)^2 - 1]$ である。ただし, P_i および P_0 はそれぞれ carrier gas の入口, 出口での圧力である。 $t_R' - t_g = t_R$ を有効保持時間と定義すると, (3)および(4)式とから

$$\log t_R/T = \log A - (\epsilon_1 - \epsilon_1^0)/2.303RT \quad (5)$$

となる。ここに A は $A = (RBm/F_g j)(q_1/q_1^0)$ である。上式を実験結果に適用することにより気体状態を基準とした吸着熱 $\epsilon_1 - \epsilon_1^0$ を求めることができる。

40°~96℃での OKG-10-1 に対するシクロヘキサン, シクロヘキセンおよびベンゼンの保持時間および 70°~110℃での RCet KG-10-1, RCet KG-10-2, *l*-Tart* dinB KG-10-1 に対するヘプタン, ヘキサンおよびベンゼンの保持時間から, $\log t_R/T \sim 1/T$ のプロットは Fig. 3 に示した。図示されるようにこれらはいずれも良い直線関係を示す。これは(5)式の妥当であることを示すものであろう。これらの傾斜から求められる $\epsilon_1 - \epsilon_1^0$ は Table III に示した。表示されるようにこれら

Fig. 3. Plots of $\log t_R/T$ against $1/T$.

Table III. The heat of adsorption of the solutes on the surface-treated silica gels and their heat of evaporation.

	ΔH (kcal/mole)				
	C_7H_{14}	C_6H_{14}	C_6H_6	C_6H_{10}	C_6H_{12}
OKG-10-1			8.06	7.37	6.68
RCetKG-10-1	8.06	7.37	7.60		
RCetKG-10-2	8.06	7.14	7.83		
<i>l</i> -Tart*	7.83	6.91	7.60		
dinBKG-10-1	(7.57)	(6.90)	(7.58)		(7.20) ΔH_{vap}

の吸着熱は全体として低い。吸着状態は液体状態を基準として表される場合が多い。吸着状態は固体の場合におかれた分子の状態を表しているのであるから、これを液体状態のそれを基準として表すということは、固体を構成する分子または原子を吸着分子と同じ分子(液体状態)で置き換え、ここに置かれた分子の状態を基準として、実際の吸着分子の状態と比較することに相当する。Table III の結果をこのような基準で表すのには、同表の値からかっこ内に示した蒸発熱を差し引くことによりなされている。これらの値が低いのは、これら処理シリカゲルの表面が低エネルギー表面であることを示している。付着基数の幾分異なる RCet KG-10-1, RCetKG-10-2 では C_7H_{16} , C_6H_{14} および C_6H_6 の吸着熱はほぼ一致している。前述したクロマトグラフにおける分離の程度に表れる傾向と一致しているのであるから、この程度の付着基の相違はこれらに影響を与えないと考えられる。したがって吸着熱の一致するこの傾向は、得られたこれらの値の妥当性を示していると考え得るであろう。安定相として $C_{17}H_{36}$ を用い、 C_7H_{16} , C_6H_{14} を溶質とした場合の $\epsilon_1 - \epsilon_1^0$ は 8.75, 7.37 kcal/mole である。⁹⁾ Table III に示されるように、これらはセチル基 ($C_{16}H_{33}$) で表面が覆われている RCetKG-10-1 または 10-2 の値とほぼ同じであり、いずれも僅かに小さい。セチル値は炭素数が小さいのであるから、これも妥当な傾向と認められ、これらの値も妥当なものと認められる。I-Tart* dinB KG-10-1 は R1,4BGKG-10-1 のように水への分散性からいずれも親水性と認められるが、前述のようにヘプタンおよびヘキサンとベンゼン混合物の保持時間および分離から低エネルギー表面であろうことが指摘された。Table III に示されるように I-Tart* dinBKG-10-1 では 0.2~0.0 kcal/mole と極めて小さく、最も低いエネルギー表面であることを示しており、前項の結論を支持するものである。OKG-10-1 に対するシクロヘキサンの吸着熱は蒸発熱より小さい。このような

例は水に不溶な蒸気の水への吸着(充てん剤, シリカゲル: 固定相, 水: 測定温度は $6^\circ \sim 17^\circ \text{C}$) のクロマトグラフの保持容量の温度変化から求められた吸着熱においても報告されている。¹⁰⁾ 気相での溶質分子の濃度は小であるから固体表面場の溶質分子に対する相互作用が液体状態での分子の相互作用より小でも、固体表面に引きつけられる場合が生じても可と考えられる。シクロヘキサンの液体状態での分子配置の具合と、オクチル基で覆われている表面へのシクロヘキサンの配向性との相違によるものと考えられる。これらの吸着熱が蒸発熱より小となることは二、三の文献がある¹¹⁾ が、多種類の付着基と溶質との相互作用についての比較から検討されるべきであろう。これらの検討については現在続行中である。

(昭和52年11月28日 第15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; 654 (1974); 宇津木弘, 松沢敏晴, 阿子島明美, 材料, **24**, 632 (1975).
- 2) Utsugi, H., H. Horikoshi, and T. Matsuzawa, J. Colloid & Interf. Sci., **50**, 154 (1975).
- 3) 宇津木弘, 阿子島明美, 三平 浩, 材料, **25**, 653 (1976).
- 4) 宇津木弘, 堀越英生, 松沢敏晴, 材料, **23**, 541 (1974).
- 5) Karger, B. L., and E. Sibley, Anal. Chem., **45**, 740 (1973).
- 6) 宇津木弘, 松沢敏晴, 阿子島明美, 材料, **24**, 638; 643 (1975).
- 7) 宇津木弘, 顔料の表面改質と分散の界面化学セミナー, Sept., 17 (1975).
- 8) Ambrose, D., "Gas Chromatography", Butterworths, p. 112 (1971) London
- 9) Matire, D. E., and P. Riedl, J. Phys. Chem., **72**, 3478 (1968).
- 10) Karger, B. L., P. A. Sewell, R. C. Castells, and A. Hartkopf, J. Colloid & Interf. Sci., **35**, 328 (1971).
- 11) Kiselev, A. V., "Hydrophobic Surfaces" ed. by F. M. Fowkes, Acad. Press, p. 88 (1969) New York