単脂環アルコールで表面処理したシリカゲルの 加熱による表面性状の変化*

宇津木 弘** 遠 藤 敦*** 鈴 木 昇***
花 岡 信 子*** 菅 野 彰*** 曾 場 隆***

Studies on Change of Surface Nature of Silica Gel after Pyrolysis of Surface-Treated Silica Gels with Alicyclic Alcohols

by

Hiroshi UTSUGI, Atsushi ENDO, Noboru SUZUKI, Nobuko HANAOKA,
Akira KANNO, and Takashi SOBA

(Faculty of Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya)

The pore size distribution and pore structure of the original silica gel used for the present surface-treatment experiments were found to be invariant through the determination of argon adsorption isotherm at 77K and the surface area, as long as it was activated at lower temperatures than 450°C. The silica gel was treated with alicyclic alcohols, e.g., cyclopentanol, cyclohexanol, cycloheptanol, cyclohexane methanol and cyclohexane ethanol in an autoclave. The adsorbed amount of argon at 77K on these surface-treated silica gels showed an appreciable decrease in the whole range of relative pressure in comparison with that of the original silica gel and the surface area of these silica gels also decreased. The surface groups of these surface-treated silica gels except the ones treated with cyclohexane methanol or cyclohexane ethanol were driven off from the substrate almost perfectly by pyrolysis of these silica gels at 450°C. The argon adsorption isotherm at 77K and the surface area of these silica gels after pyrolysis at 450°C showed a fairly good agreement with those of the original silica gel.

(Received Feb. 16, 1981)

キー・ワード：表面処理，シリカゲル，熱分解

1 緒 言

アルコールでシリカゲルを処理すると，表面水酸基はアルコールと脱水縮合し，使用したアルコールのアルコキシ基の性質あるいは置換の程度に応じてその表面性状をかえるようになる．またこのように処理されたシリカゲルのアルゴン吸着等温線あるいは表面積は，未処理シリカゲルと比較していずれも減少している．これらの減少は当然のことながらアルコキシ基がその表面に存在している影響であると考えられる．この処理シリカゲルを真空中で加熱して付着基であるアルコキシ基を離脱させてやると，吸着等温線，表面積等の表面性状が変化することが予想される．本報ではアルコールとして，シクロペンタノール，シクロヘキサノール，シクロヘプタノール，シクロヘキシルメタノール，

シクロヘキシルエタノールの5種類の単脂環アルコールを用いて，加熱による表面性状の変化の検討を行ったので報告する．

2 実 験

シリカゲルの表面処理はオートクレーブ法で行った．すなわち市販ガスクロマト用シリカゲル SK4 および SK6 を，前に述べたアルコールのヘキサン溶液に浸し，これをオートクレーブ中にてヘキサンの臨界点付近（240℃，30 atm）で反応させ，反応後蒸気成分を受容器に凝縮させた後，シリカゲルを分離する方法である．このようにして処理されたシリカゲルは KBr 錠剤法により，Perkin Elmer (337型) 赤外線分光光度計で吸収スペクトルを測定して，その処理の程度を確認した．

吸着等温線は吸着質としてアルゴンを用い，その重量を石英スプリングにより，平衡圧は水銀柱差圧力計で測定する静置重量法により求めた．

* 原稿受理 昭和56年2月16日

** 正 会 員 宇都宮大学工学部 宇都宮市石井町

*** 宇都宮大学工学部 宇都宮市石井町

また、置換基の分解温度等の確認のために、処理シリカゲルの熱分解を行っているが、これは Fig. 1 に示すように 2 mm 石英管につめた試料を He 気流中にてほぼ一定な昇温速度 (3℃/min) で 800℃まで電気炉で加熱し、発生する蒸気成分を四重極質量分析計 (日電バリアン社製 TE-150) に導入し分析した。

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for pyrolysis of silica gels treated with alcohols.

3 結果ならびに考察

3・1 未処理シリカゲルの等温線と表面積

3・1・1 吸着等温線 未処理シリカゲル SK4 を種々な温度で加熱処理した場合の77Kアルゴン吸着等温線を Fig. 2 に示した。130, 250, 350 および450℃で加熱処理したシリカゲルの吸着等温線はほぼ一致している。したがってこれらの温度での加熱処理はシリカゲルの毛管分布に変化を与えていないと考えられる。しかるに 500℃以上の温度で加熱したシリカゲルでは、その等温線は全比圧範囲で吸着量は減少しており、しかも加熱温度の上昇するにつれ、その吸着量の減少の程度も大きくなっている。しかし 800℃までの温度での加熱処理シリカゲルでは単分子吸着量を差し引いた吸着量は130~450℃で加熱処理したそれにほぼ一致す

Fig. 2. Adsorption isotherms of argon on original silica gel, SK 6 calcinated at several temperatures.

る。したがってこれら等温線の相違は単分子吸着量の減少に起因するものであり、これらのシリカゲルでは毛管分布には変化はないことを示している。しかし 1002℃ 処理シリカゲルでは全比圧範囲にわたり吸着量は減少する。この場合には単分子吸着量も著しく減少し、飽和吸着量から単分子吸着量を除いた全毛管吸着量の著しい減少を示し、明らかに焼きしまり、すなわち焼結による毛管の減少を示している。これらの結果から少くとも 450℃以下の温度での加熱は基体であるシリカゲルの毛管分布には変化を与えないと考えられる。

3・1・2 表面積 130~450℃で加熱したシリカゲルの吸着等温線を BET 式に適用して求められる表面積は Fig. 3 の印に示されるように 570 m²/g 前後ではほぼ一定であるが、これより高温で加熱したものでは表面積は減少している。とくに 1002℃ 加熱のものでは 140 m²/g と著しい減少を示している。これは固結または焼結などにより、吸着分子径毛管 (細げき) の消

Fig. 3. Surface area of original and treated silica gels calculated at several temperatures (○; SK6, ●; data from ref., ×; CyPent SK41, ○; CyHex SK41, ●; CyHept SK41, □; CyHex MSK41, ■; CyHex ESK41).

失、粒径の増加を示していると考えられる。このような傾向は同図に併示した●印のように、触媒の担体として用いられたシリカゲルについての N₂ 吸着から求められた表面積からも認められた。これらの結果も 450℃ 以下の温度での加熱ではシリカゲルは焼結または固結による単位粒径の増加はほとんどないと考えられる。

3・2 表面処理程度の判定

シリカゲルの表面処理条件、表面積および元素分析の炭素含量から、付着基は処理に用いたアルコールのアルコキシ基から成るとして求められる付着基数を Table I に示した。表に示されるように付着基数は $2 \sim 4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の値であり、これらは従来報告された

付着基数とはほぼ同程度である。²⁾ また処理シリカゲルの赤外線吸収スペクトルはそれぞれ CH_2 基の伸縮振動に帰属する特性吸収を示している。またこれらの表面処理シリカゲルはいずれも水に投入すると油のように水に浮いてなじまず、粉体は媒水性表面を持つと認められた。これらの結果から、シリカゲルは単脂環アルコールで充分表面処理されていると認めることができた。

3・3 表面処理シリカゲルの熱分解

これら表面処理されたシリカゲルを先に述べたように He 気流中で加熱分解して、その付着基の熱的な挙

動を調べてみた。その結果を Fig. 4 に示した。図示されるように熱分解は、100～200℃および300～500℃で起きることが認められる。前者は物理吸着水あるいは吸着された未反応アルコールの脱離によるものと認められる。水の脱離は前者の温度領域より高温でも起るが、これは未反応シラノールの縮合脱水によるものと考えられる。付着基の熱分解は Fig. 4 (1), (2), (3)に示されるように CyPenSK41, CyHexSK41 および CyHeptSK41 では 300～400℃の範囲で起るが、CyHexMSK41 および CyHexESK41 ではこれより高い 400～500℃で起っている。これらの結果から

Table I. The conditions of surface-treatment, the surface area and number of surface group.

Sample	Alcohol	SiO ₂ (%)	Alcohol (ml)	Hexane (ml)	P (kg/ cm ²)	T (°C)	C (%)	Σ (m ² /g)	$N_R \times 10^{-21}$ (g ⁻¹)	$N_R \times 10^{-14}$ (cm ⁻²)	$N_R' \times 10^{-21}$ (g ⁻¹)
SK4								572			
CyPenSK41	C ₈ H ₉ OH	2	10	60	30	241	7.71	327	0.77	2.37	1.00
CyHexSK41	C ₆ H ₁₁ OH	4	10	60	30	242	10.64	289	0.89	3.08	1.05
CyHeptSK41	C ₇ H ₁₃ OH	4	10	60	28	244	10.12	273	0.73	2.66	0.97
CyHexMSK41	C ₆ H ₁₁ CH ₂ OH	4	5	65	30	240	8.85	252	0.63	2.52	0.47
CyHexESK41	C ₆ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ OH	4	10	60	30	242	10.77	190	0.68	3.56	0.46

Fig. 4. Pyrolysis curves of silica gels treated with alcohols (1) CypenSK41, (2) CyHexSK41, (3) CyHeptSK41, (4) CyHexMSK41, (5) CyHexESK41.

CyPenSK41~CyHeptSK41 は450℃で熱分解すれば付着基はほぼ完全に除去されと考えられる。これらのことは水または混合物分散媒への分散し好性が親水

性であることから確認された。他方, CyHexMSK41あるいはCyHexESK41では付着基を完全に除去するのには500℃以上の温度で加熱を必要とするのであろう。これらの傾向は450℃加熱処理による処理シリカゲルの重量減少からもCyHexMSK41およびCyHexE SK41では付着基が残っていることが認められた。

3・4 表面処理シリカゲルの吸着等温線

3・4・1 表面積 Table I に示されるようにに処理シリカゲルの表面積は未処理シリカゲルの表面積より小さい。この減少は分子断面積の増加につれて大きくなる傾向を示す。表面処理による表面積の減少は、未処理シリカゲルには付着基でおおわれるとアルゴン等の吸着分子の入り得ない分子径大の狭口径空孔が多数あり、これらが付着基でおおわれることによるとして

Fig. 5. Adsorption isotherms of treated silica gels after thermal treatment at 130, 250, 350 and 450°C.

説明された。^{3)~7)}したがってこれらの傾向もこの観点からすれば合理的に説明可能である。これらの付着基を熱分解で除去したシリカゲルの表面積は Fig. 3 に併示されるように熱分解温度増加に伴い (付着基数の減少に伴い) 増加し, 付着基の完全に除去されるとみられる 450℃処理シリカゲル SK4 のそれに等しく, ほぼもとのシリカゲル SK4 のそれにもどることを示す。したがってこれらアルコールの表面処理であるシリカゲルの表面性状 (表面積など) には変化のないことが認められた。

3・4・2 吸着等温線 Fig. 5 に示されるように, いずれのアルコールで処理したシリカゲルでも, 吸着等温線は未処理シリカゲルのそれに比較して著しく小さい。毛管凝縮の始まるとみられる比圧 0.15 以上では, 単分子吸着量を除いた吸着量は未処理シリカゲルの同様にして表した吸着量にほぼ等しい。これら処理シリカゲルを 250, 350℃で加熱した試料の場合も同じ傾向を示す。このようにして表した吸着量はそれぞれの比圧に相当する毛管半径までの毛管容に関係する量であるから, これらがほぼ処理シリカゲルのそれに等しいことは, 吸着分子径より大きな孔径をもつ毛管分布は表面処理によって変化しないことを示している。したがって表面処理シリカゲルで示される吸着量の減少は, 単分子吸着量の減少によるものであり, これは吸着分子径に相当する毛管またはそれ以下の微少径毛管が, 表面処理で付加された付着基によって隠されるためであると考えられる。450℃で加熱した CyPenSK41, CyHexSK41 および CyHeptSK41 では Fig. 5 (1)~(3) に示されるように未処理シリカゲルのそれにもどることを示している。しかし 450℃で処理した CyHexMSK41 はいずれも未処理シリカゲルのそれより全比圧範囲にわたり吸着量は減少しており, その程度は側鎖

の長くなるほど大となる。Fig. 5 (4) に示されるように CyHexMSK41 では単分子吸着量は未処理のそれにほぼ同じであるのに対し, 高比圧部になるとその相違は大となる。これは単分子吸着量を決める単位粒子の径子粒には相違はないが, これらが二次的に集合して形成される毛管分布に変化が生じたためであると考えられる。熱分解曲線 Fig. 4 (4) に示されるようにこの場合には 300~550℃の範囲で著しい H₂O の発生が認められる。これが単位粒子の二次的集合状態に変化を与えたものと推定される。つぎに, CyHexESK41 では単分子吸着量は未処理シリカゲルのそれより小さいが (表面積が小さい), これはこの化合物の熱分解の温度が高いことから, 付着基は完全に除去されていないためと考えられる。これより高比圧部では, 単分子吸着量を除いた吸着量は未処理シリカゲルのそれにほぼ一致するのであるから毛管分布には変化がないと考えて差し支えない。

以上より, 表面処理されたシリカゲルの表面積, 吸着等温線は未処理のそれとは異にしており, しかも加熱処理によりなお変化する。しかしこれらは 450℃以下ではシリカゲル基体の性質 (毛管分布) には影響を及ぼしていないと認められた。

(昭和55年11月27日 第18回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Marvine, F., and L. Johnson, J. Phys. Chem., **57**, 865 (1954).
- 2) 宇津木 弘, 表面, **11**, 591, 653 (1971).
- 3) 宇津木 弘, 西村成興, 日化, **92**, 759 (1971).
- 4) 宇津木 弘, 西村成興, 材料, **21**, 534 (1972).
- 5) 宇津木 弘, 西村成興, 島崎光雄, 日化, 2007 (1972).
- 6) 宇津木 弘, 西村成興, 材料, **22**, 680 (1973).
- 7) 宇津木 弘, 西村成興, 色材, **48**, 2 (1975).