メタノールシリカゾル製造過程におけるシリカ粒子の表面状態†

(昭和 39 年 9 月 7 日 受理)

赤 林 宏*・吉 田 明 利*・大 坪 義 雄**

水性シリカゾルにメタノールを添加しながら沸騰させ、メタノールと水の混合蒸気を留出させ、次第にメタノールに富むシリカゾルとし、最終的にメタノールを分散媒とするシリカゾルを作った。この製造過程のシリカゾルとメタノールシリカゾルをオートクレーブで加圧下、高温処理したゾルのシリカ粒子表面状態を、示差熱分析、元素分析、BET 法による表面積測定、赤外吸収スペクトル、メチルレッド吸着法などを利用し検討した。その結果水性シリカゾルの表面のシラノール基はメタノールに置換されていくに従い、徐々にシロキサンおよびメトキシ基に変化することが認められ、この変化は加圧下高温処理すると一層著しかった。それらのシラノール基は水性シリカゾルに比し、メタノールシリカゾルでは 94.7%、加圧下高温処理では 80% まで減少することがわかった。また示差熱分析により 440~660°C に発熱ピークを認め、元素分析によりメトキシ基の存在を確認した。

1 緒 言

水性シリカゾルに関する研究は多くなされておられ、その製造法、性質などに関しては、多くの特許、報文が提出されている¹⁾。またオルガノシリカゾル²⁾、シリカ表面をアルコールでエステル化する方法³⁾についても特許の提出は多くあるが、詳細な報告はない。オルガノシリカゾルの製造は主に特許としてエチルアルコール以上の炭素数を有するアルコールなどを溶媒として製造しており、詳細な報告はないし、メタノールを溶媒としたオルガノシリカゾルの製造はまだ報告されていない。

著者らは水性シリカゾルにメタノールを吹込み、メタノールと水の混合蒸気を留出させ、次第にシリカゾル中の水をメタノールに置換し、メタノールシリカゾルの製造に成功した。更にシリカゾル中の水がメタノールにより置換する各段階、および生成したメタノールシリカゾルを加圧下高温処理したゾルのシリカ粒子表面状態の変化を、示差熱分析、元素分析、BET 法による表面積測定、赤外吸収スペクトル、メチルレッド吸着法などの各種手法を応用して観察し、シラノール基、シロキサン結合、メトキシ基などの変化につき検討した。

この報告で述べるメタノールシリカゾルは、シリカ粒子がコロイド状をなして、メタノール中に分散し、粒子内部は無機性質を示しているシリカゾルである。従って水性シリカゾルとは混合し得ない有機溶媒と混合するし、更にメタノール以外の有機溶媒への再置換も可能である。ゾル中のシリカ粒子表面および溶媒を親水性から親有機性にするにより、結合剤、表面処理剤、補強剤などの工業的な利用が大いに発展する可能性がある。

2 実験と結果

2.1 メタノールシリカゾルの製造

2.1.1 原料水性シリカゾル メタノールシリカゾルを製造す

† 本報を「オルガノシリカゾルに関する研究(第1報)」とする。

* Hiroshi AKABAYASHI, Akitoshi YOSHIDA 日産化学工業株式会社研究所：東京都北区豊島。

** Yoshio OTSUBO 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区戸塚町。

1) 例えば, R. K. Iler, "Colloid Chemistry of Silica and Silicate", Cornell University Press, New York(1955).

2) U. S. P. 2, 433, 776~2, 433, 780 (1947).

3) U. S. P. 2, 657, 149 (1953).

るための原料水性シリカゾルは次のようにして作った。

すなわち、市販の水性シリカゾル(商品名「日産スノーテックス」)を文献の方法⁴⁾に従い、水素型陽イオン交換樹脂、水酸型陰イオン交換樹脂にて処理し、シリカゾル中の大部分のナトリウムイオンと硫酸イオン、塩素イオンなどのシリカ以外の陰イオンを除去した。得られた水性ゾルはシリカ 20%、酸化ナトリウム 0.04%、水素イオン濃度 2.2 であった。

2.1.2 メタノールシリカゾルの実験室的な製造装置 図1に製造装置を示す。

図1 メタノールシリカゾルの製造装置

1: 4つ口フラスコ, 2: 油浴, 3: 滴下漏斗, 4: カキマゼ機, 5: 温度計, 6: 冷却コンデンサー, 7: メスシリンダー

3l 4つ口フラスコにカキマゼ機、温度計、K字形管、コンデンサーおよび 1l の滴下漏斗をつけ、滴下漏斗の下端はフラスコの底部に入るようにした。フラスコは油浴恒温槽で外部より加熱した。コンデンサーからの留出液を受けるため、1l メスシリンダー、さらに製造中に試料採取のためピペットを用意した。

2.1.3 メタノールシリカゾルの製造 予め 3l 4つ口フラスコに 2l の水性シリカゾルとメタノール 500 ml を入れておき、かきまぜながら油浴の温度を約 110~120°C に上げ、フラスコを加熱した。フラスコ内の液温が 85°C、蒸気温度が 79.5°C になって、水-メタノール混合蒸気の留出が始まり、留出液が 1l になるまでに滴下漏斗から 500 ml のメタノールを滴下するように調節した。以後は留出量と同じ速さでメタノールを滴下した。

フラスコ中のシリカゾルは次第に水とメタノールが置換され、最終的にはメタノールシリカゾルが生成した。試料はこの製造過

4) U. S. P. 2, 577, 485 (1951).

程中に反応フラスコからピペットにより 500 ml 採取した。更にその時留出した水-メタノール混合液も同時に採取した。製造されたメタノールシリカゾル 100 g を更に 200 ml のオートクレープに入れ、310°C、80 kg/cm² で 60 分処理し、試料番号 7 の試料とした。

表 1 に製造過程中的の試料採取時における各条件について表わした。この表に示した水分は分析中のゲル化を防ぐため試料を無水メタノールで 2~10 倍にうめて、カールフィッシャー法により定量した。

表 1 試料採取時における各条件

試料番号	処理時間 hr. min	罐 液		留 出 液		留出液量 (ml)	張込みメ タノール (ml)
		温 度 (°C)	水 分 (wt%)	温 度 (°C)	水 分 (wt%)		
0 ^{a)}	0 0	100	80	100	100	0	0
1	5 : 00	79.8	50.4	78.0	23.4	2000	2000
2	7 : 20	75.2	34.1	74.6	16.7	4000	4000
3	9 : 38	70.4	23.1	70.0	8.7	7000	7000
4	12 : 30	66.0	4.32	65.9	2.35	12000	12000
5	14 : 00	65.0	1.71	64.8	0.95	15000	15000
6 ^{b)}	15 : 26	64.9	0.79	64.7	0.46	18000	18000
7	—	—	—	—	—	—	—

注 a) 原料水性シリカゾル, b) メタノールシリカゾル

2.2 分析および測定

メタノールシリカゾル中のシリカ粒子の表面状態を直接測定する方法は今のところ見当らない。著者らは溶媒であるメタノールを除いたあとのシリカ粒子の表面状態がいかなるものであるかを検討してゾル中のシリカの表面を推定した。すなわち、

1) メチルレッド吸着法による水酸基の定量および BET 法によるシリカ粒子の全表面積の測定から、シリカ表面のシラノール基の定量、粒子の大きさの推定

2) 赤外吸収スペクトルにより、メトキシ基およびシラノール基の検出

3) 示差熱分析によりシリカ粒子表面へのメトキシ基またはメタノールの吸着の有無の推定

4) 元素分析により炭素、水素の定量からメトキシ基の定量を行なった。

2.2.1 分析試料の調製 各点で採取したゾルを分析用試料とするために次の調製を行なった。

- 1) シャーレ (径 15 cm) に 1 試料毎に 50 ml 採った。
- 2) シリカゲルデシケーター中で 2 日間乾燥した。
- 3) 約 1 mmHg の減圧下 50°C で 8 時間乾燥した。
- 4) 乾燥ゲルは乳鉢にて約 30 メッシュに粉砕後、Fritsch 社製バルベライザーにて 10 分間粉砕し、シリカゲルデシケーター中に保存した。

以上のようにして出来た試料は後述のすべての分析および測定にそのまま使用した。

2.2.2 メチルレッド吸着法によるシラノール基の定量と BET 法による表面積の測定 シリカゲル、アルミナゲル粒子の水酸基の定量法として、メチルレッドの水酸基への吸着を利用することは Shapiro⁵⁾ などによって報告されている。同時に表面積を測定すれば、シリカ粒子表面でのシラノール基の占める割合および製造過程にその変化がいかなるものであるかがわかる。

シラノール基の定量法は Shapiro の方法によった。すなわち

- 5) I. Shapiro, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 776 (1950).

おのおのの試料 400 mg を、メチルレッド 20 mg を溶解している 100 ml のメチルレッドベンゼン溶液とよく振とうし、6 時間静置した。この上澄液を採取し、波長 4750 Å で比色した (使用機器: 日立分光光度計 EPU-2 型)。比色の結果は表 2 のごとく消費メチルレッド量として求めた。

試料の水和表面積は次式により求めた。

$$\text{水和表面積 } \text{m}^2/\text{g} = \frac{\text{メチルレッド吸着容量}}{269.3} \times 116 \times 10^{-20} \times 6.02 \times 10^{23}$$

メチルレッドの分子量: 269.3

メチルレッド 1 分子がおおう表面積: $116 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

ただし

$$\text{メチルレッドの吸着容量} = \frac{\text{吸着したメチルレッドの重量}}{\text{試料の重量}}$$

この結果と試料の全表面積を柴田化学機器表面積測定装置 P-300 で BET 法による窒素表面積測定法により測定した結果を表 2 に示す。

表 2 水性シリカゾルおよびメタノールシリカゾルの全表面積と水和表面積

試料番号	BET 法による全表面積 ^{a)} (m ² /g)	シリカ粒子径 (μm)	消費メチルレッド量 (mg/100 mg)	水和表面積 (メチルレッド) ^{b)} (m ² /g)	シラノール基の占める割合 ^{c)}
0	213.4	12.7	14.6	94.6	44.3
1	230.8	11.8	15.6	101.0	43.7
2	252.0	10.8	16.2	105.0	41.7
3	257.0	10.6	15.3	99.2	38.6
4	243.7	11.1	14.9	99.0	40.6
5	237.1	11.5	14.9	99.0	41.8
6	242.7	11.2	15.0	97.2	40.1
7	218.8	12.4	8.8	57.0	26.2

注: c = b/a × 100

2.2.3 赤外吸収スペクトルの測定 シリカ粒子に結合しているメトキシ基の検出、シラノール基の変化の検討を目的とした。試料 0.5 mg を臭化カリウム 200 mg に混合し、タブレットにして、日本分光製 DS 301 型赤外線分光光度計を使用し測定した。赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。

2.2.4 示差熱分析 シリカ粒子に結合しているメトキシ基およびシラノールの変化を、熱的な変化から推定するために行なった。

測定条件: 使用機器: 島津示差熱分析装置 BT-10 型

試料 300 mg, 感度 100 μV

対照試料 シリカ粉末, 測定温度域 20~700°C

熱電対 アルメル-クロメル, 加熱速度 20°C/min

図 2 メタノールシリカゾル調製試料の赤外吸収スペクトル

図3 メタノールシリカゾル調製試料の示差熱分析

示差熱分析の結果を図3に示した。

2・2・5 元素分析 シリカ粒子に結合または付着しているメトキシ基およびシラノール基を炭素、水素の分析を行なうことにより推定した。また試料を250°Cで3時間焼成したものについても分析した。分析結果は、表3の通りである。

炭素の分析において、表中に示した値はブランクの原料水性シリカゾル中に0.07%の炭素が定量されたため、それを差引いた値である。

表3 元素分析結果

試料番号	試料そのまま		試料を250°Cで3時間焼成した試料	
	炭素* (wt%)	水素 (wt%)	炭素* (wt%)	水素 (wt%)
1	0.07	0.83	0.06	0.66
2	0.10	0.75	0.08	0.60
3	0.13	0.71	0.07	0.58
4	0.12	0.73	0.09	0.61
5	0.13	0.73	0.10	0.63
6	0.13	0.70	0.11	0.61
7	0.61	0.49	0.57	0.51

注 * 印はブランク 0.07 を引いた。

3 考 察

BET 法によって全表面積を測定し、これより直接シリカ粒子径 d_s (nm) を計算する場合、Watson⁶⁾ によれば $d_s = 2720/S_c$ 、 S_c : 表面積 m^2/g で表わされる。この式でメタノールシリカゾル生成過程におけるシリカの粒径を計算すれば表2のようになる。メタノールと水の置換が進むと表面積が大となるのがわかる。また生成したメタノールゾルを更にオートクレープで処理すると再び表面積は小さくなっていく。水性シリカゾルを加熱した場合、粒子が生長することが認められており、メタノールゾル製造過程においても、加熱されるから当然大きくなると予想されたが、メタノールにより粒子表面が複雑になったためか、あるいは粒子の分断が起こったか、何らかの変化がシリカ粒子に起こっていると考えられる。試料3において最も表面積が大きく、オートクレープで処理した試料7で再び表面積が元に戻っているのは、熱的影響が現れたものと考えられるが、これらは更に電子顕微鏡などによる観察で確める必要がある。

表2よりメチルレッド吸着法により計算されたシラノール基は全表面積の変化とは無関係にわずかながら減少していることが認められる。Pauli ら⁷⁾ によれば、シリカゾルおよびゲルの場合、

表面のケイ素に結合している水酸基は約 50% であるといわれており、本研究に使用した水性シリカゾルの 44% と大体一致する。このシラノール基はオートクレープ処理により急激に減少しており、表面の状態が大きく変わることを示している。処理が進むにしたがい、隣接シラノール基が脱水によりシロキサンを形成するかメタノールによりメトキシ化が起こるものと考えられる。

しかしながら、メチルレッド吸着法のみでは SiOH 基の検出しかできないので、いずれが起っているかは判断できない。

メトキシ化が起っているか、またはメタノールがシリカ表面にあるかを確かめるために赤外吸収スペクトルを測定したが、図2に示したように比較的不明瞭なスペクトルしか得られなかった。しかしながら、シラノール基あるいは吸着水の O-H 波数 3400 cm^{-1} が、処理が進むにつれて減少していることは、メチルレッド吸着法の測定と一致しており、水酸基の減少は確かめられるが、C-O、C-H の検出は全くできない。赤外吸収スペクトルにより、シリカの表面に重量でわずかながら存在するメトキシ基またはメタノールを検出することは適当でないと考えられる。

示差熱分析の結果は明らかに、メタノールシリカゾルのシリカ粒子に変化が起っていることを示している。すなわち、120°C から 200°C 付近の吸熱ピークは、処理が進むにしたがい減少しているが、400°C から 600°C 付近に、水性シリカゾルでは検出できない明らかな発熱ピークが認められる。120°C から 180°C の吸熱ピークは、シリカ粒子に含まれる吸着水およびシラノール基の一部脱水によるものと考えられる。シリカ粒子表面のシラノール基の脱水は、120°C から 800°C 位まで徐々に起こるため、特にピークとしてはあらわれていない。メタノールシリカゾルは 350°C から 550°C 付近にわずかながら発熱ピークが認められ、メタノールと水の置換が進むほどそれが大きくなり、オートクレープにより処理したものでは、明らかに 442°C と 610°C に二つの発熱ピークを示している。この発熱がいかなるものによるかは、示差熱分析だけでは判断できないが、元素分析の結果、明らかに炭素の存在およびその増加が認められたため、メトキシ基の分解およびその燃焼によるものと考えられる。すなわち表4に示したように、試料を 250°C、3 時間焼成した試料についても明らかに炭素の存在がある。オートクレープ処理を行なった試料7とメタノールシリカゾル試料 1~6 を比較した場合、約 6 倍程度の炭素の差があり、これは示差熱分析の発熱ピークの傾向と一致している。試料 1~6 の差は元素分析からは誤差の範囲に入ると考えられるため明らかでないが、示差熱分析によっては明らかにメタノールと水の置換が進み、メタノールシリカゾルに近づくにしたがい、発熱ピークは大きくなっている。元素分析では認められない差も、示差熱分析によって認められることを示しており、明らかにメトキシ化されていることがわかる。

表3の炭素と水素の分析結果より、シリカ、水酸基、メトキシ基を計算すると表4となる。試料 1~6 の間にはメトキシ基が若干増加しているようにもみられる。

メタノールシリカゾル中のシリカの粒子が完全球体であると仮定した場合、Carman⁸⁾ によって提案されたシリカ粒子の構造より、Iler¹⁾ は次のような計算を行なっている。

8) P. C. Carman, *Trans. Faraday Soc.* 36, 967 (1940).

6) J. H. L. Watson, *Anal. Chem.* 20, 576 (1948).

7) W. Pauli, E. Valko, *Kolloid Z.* 36, 325 (1925); 38, 289 (1926).

シリカ粒子の重さ g

$$= (220) \frac{\pi}{6} d^3 (10^{-21})$$

 d : 粒子径 $m\mu$, シリカの比重を

2.20 とする。

$$\text{粒子1個当りの Si 原子数} = \frac{22}{6} \pi d^3$$

粒子の直径に並ぶ Si 原子数 $n = 2.80 d$

従って表面にある Si 原子数

$$\pi n^2 = 7.84 \pi d^2$$

表4 メタノールシリカゾルの水酸基 (OH), メトキシ基 (OCH₃) の含量変化

試料番号	未焼成試料				250°C, 3時間焼成試料				未焼成試料と焼成試料の OH の差 ^e
	SiO ₂ ^a (wt%)	OH ^b (wt%)	OCH ₃ (wt%)	OCH ₃ /Si O ₂ モル比	SiO ₂ ^c (wt%)	OH ^d (wt%)	OCH ₃ (wt%)	OCH ₃ /Si O ₂ モル比	
1	86.00	13.82	0.18	4.07×10^{-3}	88.87	10.97	0.16	3.38×10^{-3}	3.73
2	87.41	12.33	0.26	5.72	89.93	9.86	0.21	4.44	3.13
3	88.15	11.51	0.34	7.37	90.27	9.55	0.18	3.76	2.50
4	87.79	11.90	0.31	7.98	89.79	9.98	0.23	5.01	2.45
5	87.81	11.85	0.34	7.42	89.45	10.29	0.26	5.60	2.01
6	88.34	11.32	0.34	7.36	89.85	9.87	0.28	6.11	1.83
7	92.69	5.73	1.58	32.90	92.29	6.24	1.47	30.90	—

$$e = \left(\frac{b}{a} - \frac{d}{c} \right) \times 100$$

この式により計算したシリカの表面のケイ素原子数, メトキシ基の表面を占める割合を表5に示す。これよりメタノールゾルにおいては約4%程度表面がメトキシ化されたと考えられるが,オートクレーブ処理により約19%表面がメトキシ化されていることがわかる。元素分析値より計算した水酸基は大部分シラノール基であり,若干吸着水が含まれるものと思われる。試料1~6の間にはほとんど差がないが,これも炭素の場合と同様に図3にあるごとく示差熱分析によっては明らかに差がある。未焼成試料と,250°C 焼成試料の水酸基を比較すると,メタノール置換が進むにつれて試料1から徐々に水酸基の減少の割合が少なくなってくる傾向を示しており,これは示差熱分析と一致する。

4 結 論

水性シリカゾルにメタノールを吹込み,メタノールと水の混合蒸気を留出させるメタノール蒸留法によりメタノールシリカゾルを製造した。水とメタノールを置換していくとシリカ粒子の表面に変化が起こり,表面積は増加しシラノール基は徐々に減少した。メトキシ基は表面の全ケイ素原子に対し最大4mol%結合し,これは400°C以上の焼成で分解する。メタノールシリカゾルをオートクレーブで310°C,80kg/cm²で処理したゾルは,表面積は再び減少し,シラノール基はメタノールシリカゾル製造時よりも一層

表5 メタノールシリカゾル中のシリカ表面のメトキシ基

試料番号	シリカ粒子1個当りのケイ素原子数	粒子表面のケイ素原子数	粒子1個当りのメトキシ基の分子数	表面ケイ素原子に対するメトキシ基のmol%
0	23.6×10^3	4.0×10^3	0	0
1	18.9	3.4	77	2.24
2	14.5	2.9	83	2.87
3	13.7	2.8	102	3.67
4	15.8	3.0	126	4.14
5	17.5	3.3	130	3.99
6	16.2	3.1	120	3.85
7	21.9	3.8	719	18.91

顕著に減少した。メトキシ基は表面の全ケイ素原子に対し19mol%結合し,これは442°Cと610°Cで急激に分解する。

本研究ではシリカの表面に僅かに存在するメトキシ基が示差熱分析により鋭敏にとらえられることがわかった。従って示差熱分析,元素分析を主体にしメチルレッド吸着法,表面積の測定を行えば,ほぼシリカ表面の状態を推定しうると考えられる。今後メタノールシリカゾルの電子顕微鏡的観察,メトキシ基以外のアルコキシ基のついたオルガノシリカゾルの示差熱分析などを利用した研究を行なう予定である。

本研究の発表を許可された日産化学工業株式会社ならびに終始ご指導を戴いた常務取締役研究所長中世信治氏,副所長古田中勝彦氏に深く感謝いたします。