The Surface Properties of Hydrophobic Silica Gels Treated with *n*-Pentanol or Benzyl Alcohol by Means of Vapor-Phase Adsorption and of Heat of Wetting Measurement

Hiroshi UTSUGI and Shigeoki NISHIMURA

*Department of Applied Science, Faculty
of Engineering, Tohoku University**

Abstract

The surface properties of silica gels treated with *n*-pentanol or benzyl alcohol accompanying with various numbers of surface adsorptive group were investigated from the adsorption of argon at 77°K, heptane at 273°K and water vapor at 288°K, and also the heat of wetting into *n*-heptane or water at 288°K, respectively. The surface of the treated silica gels was confirmed to be composed of the hydrophilic and hydrophobic surfaces. In the formation of monolayer, the water vapor could not be adsorbed on the hydrophobic surface, but on the hydrophilic surface, whilst argon or heptane could be adsorbed on both surfaces. The *n*-heptane was found not to be adsorbed on the inner surface of the micropores with radius less than a molecular size of *n*-heptane. On this aspect, the surface areas of surface-treated silica gels obtained from argon, *n*-heptane and water vapor adsorption, $\sum_{\text{HRSK}}^{\text{Ar}}$, $\sum_{\text{HRSK}}^{\text{hep}}$, $\sum_{\text{HRSK}}^{\text{H}_2\text{O}}$ were represented by the following equations, respectively. $\sum_{\text{HRSK}}^{\text{Ar}} = \sum_{\text{SK}}^{\text{Ar}} - (\text{N}_{\text{OH}}^{\text{C}}/\text{N}_{\text{R}}) \sigma_{\text{OH}} \cdot \text{N}_{\text{R}}$, $\sum_{\text{HRSK}}^{\text{hep}} = \sum_{\text{SK}}^{\text{hep}} - (\text{N}_{\text{OH}}^{\text{C}}/\text{N}_{\text{R}}) \sigma_{\text{OH}} \cdot \text{N}_{\text{R}}$ and $\sum_{\text{HRSK}}^{\text{H}_2\text{O}} = \sum_{\text{SK}}^{\text{H}_2\text{O}} - (1 + \text{N}_{\text{OH}}^{\text{C}}/\text{N}_{\text{R}}) \sigma_{\text{OH}} \cdot \text{N}_{\text{R}}$. Where $\sum_{\text{SK}}^{\text{X}}$ is the surface area of the native silica gel obtained from adsorption of X and $\text{N}_{\text{OH}}^{\text{C}}$, N_{R} and σ_{OH} are the numbers of unreacted silanol caged in the micropores which were unable to afford adsorption site for any adsorbate, numbers of surface adsorptive group and the cross sectional area of silanol. These relations were confirmed to be reasonable in comparison with the experimental results. The pore structure of the surface-treated silica gels was discussed on the basis of the capillary condensation theory for the adsorption in the region of higher relative pressure. The heat of wetting on surface-treated silica gels, ΔH_t^{X} (erg/g of silica gel) in which X designates the wetting medium, was divided into two terms, i.e., interaction between X and hydrophilic or hydrophobic surfaces by using the relation, $\Delta H_t^{\text{X}} = \Delta h_t^{\text{R-X}} \sum_{\text{R}}^{\text{X}} + \Delta h_t^{\text{OH-X}} \sum_{\text{OH}}^{\text{X}}$, where $\sum_{\text{R}}^{\text{X}}$ and $\sum_{\text{OH}}^{\text{X}}$ are the surface areas from the adsorption isotherms of X on the hydrophobic surface indicated by subscript R, and on the hydrophilic surface indicated by subscript OH which is mainly due to the unreacted surface silanols and afford the adsorption site for X, and also $\Delta h_t^{\text{R-X}}$ and $\Delta h_t^{\text{OH-X}}$ are the heat of immersion per unit area of hydrophobic surface indicated by superscript R-X, or hydrophilic surface indicated by OH-X. Thus obtained $\Delta h_t^{\text{R-X}}$ and $\Delta h_t^{\text{OH-X}}$ showed reasonable values, comparing with the available data on purely hydrophilic or hydrophobic surfaces. Accordingly, it was pointed out to be still questionable that the heat of wetting on the composed surface of either hydrophilic or hydrophobic was usually obtained by dividing the liberated heat by the apparent surface area obtained from the nitrogen or argon adsorption.

* Aoba, Aramaki-aza, Sendai-shi, Japan

蒸気吸着および湿潤熱によるペンタノール, ベンジル アルコール処理シリカゲル表面特性の検討

宇津木 弘*・西村 成興**

要 旨

付着基数を種々に変えたペンタノール, ベンジルアルコール処理シリカゲルの表面特性が 77°K, 273°K ヘプタン, 288°K 水蒸気吸着と 278°K ヘプタンおよび水への湿潤熱から検討された。表面処理シリカゲルは親油性, 親水性表面から成り, 単分子層形成過程では水蒸気は親水性表面にのみ吸着し, 親油基には吸着しない。これに反しアルゴンおよびヘプタンはそのいずれの表面にも吸着するが, ヘプタンはその分子径の大きいために, 微小径空孔内の表面には吸着し得ない。この観点から処理シリカゲルのアルゴン, ヘプタン, 水蒸気吸着表面積, $\Sigma_{\text{HRSK}}^{\text{Ar}}$, $\Sigma_{\text{HRSK}}^{\text{hep}}$, $\Sigma_{\text{HRSK}}^{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ次式で示されることが認められ, 実験的にも確かめられた。 $\Sigma_{\text{HRSK}}^{\text{Ar}} = \Sigma_{\text{SK}}^{\text{Ar}} - (N_{\text{OH}}^{\text{G}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}} \cdot N_{\text{R}}$; $\Sigma_{\text{HRSK}}^{\text{H}_2\text{O}} = \Sigma_{\text{SK}}^{\text{H}_2\text{O}} - (1 + N_{\text{OH}}^{\text{G}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}} \cdot N_{\text{R}}$; $\Sigma_{\text{HRSK}}^{\text{hep}} = \Sigma_{\text{SK}}^{\text{hep}} - (N_{\text{OH}}^{\text{G}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}} \cdot N_{\text{R}}$ 。ここに $\Sigma_{\text{SK}}^{\text{X}}$ は未処理シリカゲルの吸着質 X で求められた表面積であり, N_{OH}^{G} , N_{R} および σ_{OH} はそれぞれ付着基でおおわれて, いずれの吸着質でも吸着点となり得ない微小空孔に閉じこめられた未反応シラノール数, 付着基数およびシラノールの分子断面積である。この関係で求められる多くの種類の付着基についての $(N_{\text{OH}}^{\text{G}}/N_{\text{R}})\sigma_{\text{OH}}$ を付着基に相当するアルコールの分子断面積に対しプロットすると, 水酸基の分子断面積に相当する部分で零となる一定な傾斜を持つ直線関係が得られる。この直線の傾斜は原料シリカゲルの性質により異なる。処理シリカゲルの湿潤熱はこのような親水性, 親油性表面への湿潤液の相互作用として検討し, 合理的な値を得た。湿潤熱を未処理または処理シリカゲルのアルゴンまたは窒素表面積で割り, 単位面積当たりで求めることはこのような複合表面ではなお疑問の余地があり, これらは別々に分離して求められるべきであろう。

1. 緒 論

シリカゲルは, これとアルコールあるいはアルコールのヘキサン溶液をオートクレープ中で高温高圧下で反応させることにより表面処理することができる^{1,2)}。このような表面処理法はフェノール類のアセトン溶液についても有効である³⁾。これら表面処理シリカゲルの付着基が親油基の場合には, 元来親水性であるシリカゲル表面は親油性を示すようになるし, 付着基に親水基を持つ場合には親水性を示すことが, 二相に分離する混合分散媒

への分散嗜好性の検討などから認められた²⁻⁴⁾。このような表面特性の変化は単分子層あるいはそれ以下の低い被覆での付着基で示されていることが, 付着基数の検討から確かめられた。赤外線吸収スペクトル^{5,6)}とか熱分析^{6,7)}による付着基の同定および熱的性状の検討から, また加水分解など溶離された付着基の定性分析^{2,3)}とから, これら付着基は単なる吸着アルコールではなく, エステル化といったような反応で結合しているものと認められた。したがってこれらの付着基は安定しており, シリカゲルを表面処理した後での新たな表面を形成していると考えられるであろう。

このような表面処理シリカゲルの水, ヘプタン, アルゴン表面積はそれぞれ異なった表面積を与えるから, 処

昭和 49.11.5 受理

* 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

** 現在 日立研究所 茨城県日立市久慈町

理シリカゲルの表面は親水, 親油性表面の複合表面から成ると考え, この観点から処理シリカゲルへの水, ヘプタンの湿潤熱を合理的に説明することができた^{8,9)}。種々な濃度のアルコールのヘキサン溶液でシリカゲルを同様な手法で処理すると, 付着基数を種々に変えたシリカゲルを調整することができる²⁾。アルゴン表面積は一般に親水, 親油性表面のいずれについても妥当な表面積を与えることが知られている⁸⁻¹⁰⁾。そこでこのようなシリカゲルのアルゴン表面積を付着基数に対して検討すると, 付着基は微小空孔内の未反応な近接するシテノールを被覆しており, 付着基当たりのこの数は付着基数にかかわらずほぼ一定していることが認められ, アリルアルコール, ペンタノール処理の場合につき報告された²⁾。このような表面処理シリカゲルの表面特性は吸着熱¹¹⁾とか蒸気吸着^{11,12)}で検討した報告例は認められるが, 付着基数を種々に変えた試料について親水性あるいは親油性蒸気で比較検討した例は少ない。したがって親水性, 親油性両方の性質を適宜な割合で持つ表面へのアルゴン, 水蒸気, ヘプタンの吸着とか, これら表面への水, ヘプタンの湿潤熱とから, 表面の性質を検討することは興味深い。本報告ではこれらの点を検討する。

2. 実験方法

測定に使用した試料は市販クロマト用シリカゲルSK2とこれをペンタノール (略記号A) のみ, あるいはこれのヘキサン溶液で処理した HASK 2 と ASK 2n (n=1~6) および同じ製品であるが, Lot No. の異なる SK 3 とこれをベンジルアルコール (略記号BZ) のヘキサン溶液で処理した BZSK 3n' (n'=1~5) と BZSK 35 を加水分解して付着基を一部溶解した BZSK 35 (H₂O, 1), BZSK 35(aq. Acetone, 5hrs) と BZSK 35 (aq. Acetone, 15 hrs) である。処理試料の記号中Hはアルコールのみで処理した場合, これのないのはヘキサン溶液で反応した場合を示す。また n, n' は実験番号である。表面処理は既報^{1,2)}に報告した方法に従い行なわれた。加水分解は H₂O のみ, または 8% アセトン水溶液で 5 または 15 時間煮沸することによりなされた。またこれらの試料は固結を防止するため, 加水分解液と分離後アセトンで洗浄後室温で乾燥したものである。吸着平衡は既報^{7,8)}の装置および方法に従った。吸着質はアルゴン, 水蒸気, ヘプタンであり, 測定温度はそれぞれ 77°K, 288°K および 273°K である。蒸気吸着には同一試料を用いた。すなわちヘプタン吸着平衡を飽和蒸気圧まで測定後排気 (130°C, 3×10^{-5} Torr), 水蒸気吸着平衡を測定した。グリースの影響を避けるため蒸気吸着測定装置にはグリースコ

ックの代りに水銀カット, グリース摺り合わせの代りに水銀シールを用いた。湿潤熱の測定には応用電気研究所製双子型微少熱量計を用いた。測定温度は 25°C で測定方法は前報^{8,9)}の方法に従った。湿潤液は ASK 2 についてはヘプタンおよび水であり, BZSK 3 についてはヘプタンである。

3. 実験結果

ASK 2, BZSK 3 へのアルゴン, 水蒸気, ヘプタン吸着等温線を各々 図-1 に示した。これから求められる BET 表面積はそれぞれの付着基数と共に表-1 に示した。同表にはそれぞれの計算に用い分子断面積も併示した。これら試料の水, 油のように二相に分離する混合分散媒への分散嗜好性とか, 水あるいはヘプタンへの分散性は

Table 1. The numbers of surface group of surface-treated silica gels and surface areas of the original and surface-treated silica gels obtained from the adsorption isotherms of argon, water and *n*-heptane

(A) Silica gels treated with *n*-pentanol

Sample	Numbers of surface group $10^{-21}(\text{g}^{-1})$	Argon $\sigma=14 \text{ \AA}^2$ $\sum^{\text{Ar}}(\text{m}^2/\text{g})$	Surface areas <i>n</i> -heptane $\sigma=43 \text{ \AA}^2$ $\sum^{\text{hep}}(\text{m}^2/\text{g})$	Water $\sigma=10.5 \text{ \AA}^2$ $\sum^{\text{H}_2\text{O}}(\text{m}^2/\text{g})$
SK 2		567	437	565
ASK 21	0.95	351	269	220
ASK 22	1.14	306	191	168
ASK 23	1.23	267	184	101
ASK 24	1.30	248	162	159
ASK 25	1.14	226	159	133
ASK 26	0.99	326	199	144
HASK 2	1.22	248	167	76

(B) Silica gels treated with benzyl alcohol

Sample	Numbers of surface group $10^{-21}(\text{g}^{-1})$	$\sum^{\text{Ar}}(\text{m}^2/\text{g})$	$\sum^{\text{hep}}(\text{m}^2/\text{g})$	$\sum^{\text{H}_2\text{O}}(\text{m}^2/\text{g})$
SK 3		561	413	549
BZSK 31	1.44	169	195	111
BZSK 32	0.92	263	210	212
BZSK 33	0.84	296	222	181
BZSK 34	1.11	248	195	124
BZSK 35	1.00	256	158	133
BZSK 35 (H ₂ O)	0.32	470	360	425
BZSK 35 (aq. acetone) (15 hrs)	0.72	334	236	205

Fig. 1. Adsorption isotherms of argon, water and *n*-heptane on the native and surface-treated silica gels

(A) Silica gels treated with *n*-pentanol

(1) Argon at 77°K, (2) Water at 288°K, and (3) *n*-Heptane at 273°K

○ : SK 2 ; ● : ASK 21 ; ◐ : ASK 22 ; ◑ : ASK 23 ; ◒ : ASK 24 ; ◓ : ASK 25 ; ◔ : ASK 26 ; × : HASK 2

(B) Silica gels treated with benzyl alcohol

(1) Argon at 77°K, (2) Water at 288°K, and (3) *n*-Heptane at 273°K

○ : SK 3 ; ◐ : BZSK 31 ; ◑ : BZSK 32 ; ◒ : BZSK 33 ; ◓ : BZSK 34 ; ◔ : BZSK 35 ; BZSK 35 (H₂O) ; ⊕ : BZSK 35 (aq. acetone 5 hrs) ; ⊖ : BZSK 35 (aq. acetone 15 hrs)

Table 2. The dispersive property of the native and surface-treated silica gels into water, *n*-heptane and the mixed media immiscible with each other like oil and water(A) Silica gels treated with *n*-pentanol

Sample	Water	<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Heptane/Water
SK 2	○	○	×/○
ASK 21	○	○	×/○
ASK 22	×	○	○/×
ASK 23	×	○	○/×
ASK 24	×	○	○/×
ASK 25	×	○	○/×
ASK 26	△	○	×/○*
HASK 2	×	○	○/×

(B) Silica gels treated with benzyl alcohol

Sample	Water	<i>n</i> -Heptane	<i>n</i> -Heptane/Water
SK 3	○	○	×/○
BZSK 31	×	○	○/×
BZSK 32	×	○	○/×
BZSK 33	△	○	○/×
BZSK 34	×	○	○/×
BZSK 35	×	○	○/×
BZSK 35 (H ₂ O)	○	○	×/○
BZSK 35 (aq. acetone 5 hrs)	△	○	△/△
BZSK 35 (aq. acetone 15 hrs)	△	○	△/△

* : Flocculate into the interface after shaking, but disperse into water gradually

○ : good ; × : bad ; △ : good, if anything

表-2 に示した。ASK 2 への水およびヘプタンの湿潤熱と BZSK 3 へのヘプタンの湿潤熱を表-3 に示した。

4. 結果の検討

4.1 吸着等温平衡

図-1 に示されるように ASK 2n, BZSK 3n の 77°K アルゴン吸着等温線は BET 分類での I 型に属するが、単分子層完成後、比圧増加に伴ない飽和する傾向を示す。しかしこれらは単純な Langmuir 型ではなく、中間比圧およびそれ以上の領域でも吸着量が単調に増加する Hüttig 型等温線を示す¹⁹⁾。また 273°K ヘプタン吸着等温線は BET 分類ⅡまたはⅣ型に属する。これらはいずれもほぼ全比圧範囲にわたり未処理試料の吸着量より小さく、この減少の程度は処理程度に応じる傾向がある。288°C 水蒸気吸着等温線は上記二者とは著しく異なり、未処理シリカゲルでは BET Ⅱ型を示すが、ASK

Table 3. The heat of wetting of water and *n*-heptane on surface-treated silica gels with various numbers of surface group(A) Silica gels treated with *n*-pentanol

Sample	Numbers of surface group $N_R \times 10^{-21}$ (g ⁻¹)	$\Delta H_{t,H_2O}$		$\Delta H_{t,h^ep}$	
		$\times 10^{-8}$ (erg/g)	(erg/cm ²)	$\times 10^{-8}$ (erg/g)	(erg/cm ²)
SK 2		11.08	197	4.06	93
ASK 21	0.96	7.73	351	4.72	176
ASK 23	1.23	4.18	414	3.60	196
ASK 24	1.30	4.58	265	4.00	247
ASK 25	1.14	4.20	316	2.97	187
ASK 26	0.99	4.33	301	2.70	136
HASK 2	1.22	2.03	268	2.85	171

(B) Silica gels treated with benzyl alcohol

Sample	Numbers of surface group $N_R \times 10^{-21}$ (g ⁻¹)	$\Delta H_{t,h^ep}$	
		$\times 10^{-8}$ (erg/g)	(erg/cm ²)
SK 3		5.41	131
BZSK 31	1.14	2.10	108
BZSK 32	0.92	4.00	191
BZSK 33	0.84	4.01	93
BZSK 34	1.11	3.32	175
BZSK 35	1.00	2.78	175
BZSK 35 (H ₂ O)	0.32	4.70	131

2n では処理程度の比較的小さい ASK 21 で BET Ⅱ型であるのに対し、他は全て BET Ⅰ型である。表-2 に示されるように BET Ⅱ型を示すこの試料は親水性であるが、BET Ⅰ型を示す他の試料は親油性である。またベンジルアルコール処理シリカゲルでも水蒸気吸着等温線の形は付着基数の大きいものでは BET Ⅰ型である。付着基数が $0.7 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ 程度でも高比圧部での立ち上りが幾分か認められるが、通常の BET Ⅱ型にみられるほど、高比圧での吸着量の立ち上りは認められない。特に加水分解で付着基を $0.3 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ 程度にまで溶離した BZSK 35(H₂O) の赤外線吸収スペクトルには付着基特性吸収強度の減少が認められ、これに対して付着水による $3,500 \text{ cm}^{-1}$ の吸収の著しい増大が示された⁴⁾。この試料の水蒸気吸着は単分子吸着量と共に高比圧部での吸着量の急増が著しく、未処理シリカゲル SK 3 のそれに近づくことがわかる。表-2 に示されるようにこの場合も、BZSK 35(H₂O) 以外はほぼ親油性であり、水蒸気吸着等温線の形が BET Ⅰ型に近いものほど親油性であることを示している。これらのことは水蒸気吸着等温線の高比圧部での吸着量の増加を示す試料は親水性を示

すと考えられ、水蒸気吸着等温線からも分散嗜好性を検討できることを示していると考えられる。また加水分解で付着基を溶離した BZSK 35 (H₂O) の水蒸気吸着等温線が未処理シリカゲル SK 3 のそれに近づくのであるから、この表面処理の過程が粉体の毛管分布とか、粒径などの基本的な性質には大きな変化は与えていないと認めうるであろう。

図-1 に示されるように、親油性の程度の大きな試料への水蒸気吸着等温線でも、等温線は BET V 型を示さず、比圧の小さな部分での立ち上りのあることおよび等温線の形が BET I 型でも単純な Langmuir 型ではなく、Hüttig 型であることは、これら処理シリカゲルでも水蒸気が吸着すること、すなわち処理シリカゲルの表面は親水性、親油性表面から成ることを示唆していると考えられる。

4.2 表面積

微粉体のアルゴンによる表面積は表面が親油性（活性炭、グラファイト等）とか親水性（金属酸化物）であるかにかかわらず、窒素と同様に妥当な表面積を与えることが報告されている^{14,15}。またヘプタンによる表面積も、親油性とか親油性表面のいずれに対しても妥当な表面積を与えるが、分子径の大きいことから小径毛管を多数有するような粉体の場合にはアルゴンまたは窒素表面積より小さな表面積を与える傾向のあることが認められている¹⁶。したがって表-1 に示された SK 2, SK 3 のヘプタン表面積がアルゴン表面積より 2 割程度小さいことは、このことよるとして合理的に説明される。

水蒸気表面積は処理しないシリカゲルでも小さな表面積を与える場合があり、表面積をこれで決めるのは疑問であるとの見解がある¹⁷。しかしここで用いられたシリカゲルは四塩化ケイ素の燃焼酸化により調整されたものであり¹⁸、このような乾式法によるシリカゲルではシリカゲルの認められないことが赤外線吸収スペクトルの結果からも知られている。このこと、およびこのような燃焼酸化の過程で考えられる塩素の付着は疎水性表面を形成すると考えられるから、水蒸気表面積の小さいことは再水和しない安定したシロキサンまたは付着塩素による表面撥水性に帰因するとして説明可能である。表-1 に示されるように、SK 2 と SK 3 の水蒸気表面積はアルゴン表面積と一致するし、アルゴン分子径は水とはほぼ同じであることを考慮すれば、水蒸気吸着も親水性表面に対しては妥当な表面積を与えようと考えうるであろう。これに対し、表面処理シリカゲルの水蒸気表面積は同じシリカゲルのアルゴン表面積に比し著しく小さい。これはまた未処理シリカゲルの表面積に比しても著しく小さい。

これらのことは、水蒸気吸着での単分子層形成の段階では、親水基と置換した親油性付着基上には水蒸気は吸着しないことを示していると考えられる。これは従来の見解とも一致する¹⁹。

シリカゲルの表面シリカゲルに着目して全シリカゲル数 N_{OH} は次のように分けて考えうるとする。

$$N_{OH} = N_R + N_{OH}^0 + N_{OH}^N + N_{OH}^N \quad (1)$$

ここに N_R はアルコールと反応した表面水酸基数、 N_{OH}^0 は付着基で被覆されたミクロ孔内にある未反応シリカゲルであり、未処理の状態ではヘプタンの吸着も可能な表面水酸基数、 N_{OH}^N は未反応シリカゲルでヘプタンも吸着可能な水酸基数、 N_{OH}^N は吸着分子の大きさの相違から、アルゴンは吸着できるが、ヘプタンは吸着できないような口径の毛管内にある表面水酸基数を表わす。これらの単位はいずれも単位質量当たりの水酸基数である (g^{-1})。未処理シリカゲルのアルゴン表面積 Σ_{SK}^A と水蒸気表面積 $\Sigma_{SK}^{H_2O}$ は表-1 に示すような SK 2, SK 3 と共にはほぼ一致するから、シリカゲルの分子断面積を σ_{OH} とするとそれぞれ次式で示される。

$$\Sigma_{SK}^A = (N_R + N_{OH}^0 + N_{OH}^N + N_{OH}^N) \sigma_{OH} = \Sigma_{SK}^{H_2O} \quad (2)$$

またヘプタン表面積 Σ_{SK}^{hep} は次式で表われる。

$$\Sigma_{SK}^{hep} = (N_R + N_{OH}^0 + N_{OH}^N) \sigma_{OH} \quad (3)$$

処理シリカゲル付着基への吸着の難易は付着基とか吸着質の性質で決まるが、アルゴンとヘプタンはこれとは無関係に吸着可能であり、水蒸気は親油性付着基上には吸着しないと考えられる¹⁹。この観点からすれば処理シリカゲルのアルゴン、ヘプタンおよび水蒸気表面積 Σ_{HRSK}^A , Σ_{HRSK}^{hep} , $\Sigma_{HRSK}^{H_2O}$ はそれぞれ次式で示される。

$$\Sigma_{HRSK}^A = (N_{OH}^0 + N_{OH}^N + N_R) \sigma_{OH} \quad (4)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{hep} = (N_R + N_{OH}^0) \sigma_{OH} \quad (5)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{H_2O} = (N_{OH}^0 + N_{OH}^N) \sigma_{OH} \quad (6)$$

(2), (4) 式と (2), (6) 式および (3), (5) 式とから Σ_{HRSK}^A , Σ_{HRSK}^{hep} , $\Sigma_{HRSK}^{H_2O}$ はそれぞれ

$$\Sigma_{HRSK}^A = \Sigma_{SK}^A - (N_{OH}^0/N_R) \sigma_{OH} \cdot N_R \quad (7)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{hep} = \Sigma_{SK}^{hep} - (N_{OH}^0/N_R) \sigma_{OH} \cdot N_R \quad (8)$$

$$\Sigma_{HRSK}^{H_2O} = \Sigma_{SK}^{H_2O} - (1 + N_{OH}^0/N_R) \sigma_{OH} \cdot N_R \quad (9)$$

で示されることになる。

4.2.1 付着基数に対する処理シリカゲルの表面積

表-1 に示した処理シリカゲルへのアルゴン、ヘプタン、水蒸気表面積を付着基数につきプロットし、図-2 に示した。図示されるようにこれらは未処理シリカゲルの表面積を通る直線関係が成立する。図-2 の直線の傾斜は $ASK \cdot 2n$ につきアルゴンで $22.5 \text{ \AA}^2$ 、ヘプタンで $21.5 \text{ \AA}^2$ とほぼ等しく、水蒸気で $43.5 \text{ \AA}^2$ となる。アル

Fig. 2. The surface areas of surface-treated silica gels obtained from the adsorption isotherms of argon, water and *n*-heptane against the numbers of surface group
(A) Silica gels treated with *n*-pentanol; (B) Silica gels treated with benzyl alcohol
●: Argon surface area; ●: Argon surface area of original silica gel
○: *n*-Heptane surface area; ○: *n*-Heptane surface area of original silica gel
△: Water vapor surface area; △: Water vapor surface area of original silica gel

ゴン表面積とヘプタン表面積の傾斜はいずれの試料でもほぼ等しいのであるから(7), (8)式の合理的であることが認められるであろう。 $(N_{OH}^0/N_R)\sigma_{OH}$ はマイクロ空孔にある未反応シラノールで1コの付着基でおおわれ吸着点となり得ない部分の面積を表わしている。これが N_R に無関係に一定であることは、このような表面部分が均一に分布していることを示しており、このような意味でシリカゲル表面はマイクロ空孔の分布に関して規則性を持っていると考えられる。ASK 2 n の $(N_{OH}^0/N_R)\sigma_{OH}=22 \text{ \AA}^2$ とすると $(1+N_{OH}^0/N_R)\sigma_{OH}=38.5 \text{ \AA}^2$ から $\sigma_{OH}=16.5 \text{ \AA}^2$, BZSK 3 n の $(N_{OH}^0/N_R)\sigma_{OH}=28 \text{ \AA}^2$ とすると $(1+N_{OH}^0/N_R)\sigma_{OH}=43.5 \text{ \AA}^2$ から $\sigma_{OH}=15.5 \text{ \AA}^2$ となる。通常表面シラノールの断面積は $\sigma_{OH}=20 \text{ \AA}^2$ と推定されているから^{20,21)}, これらの値は幾分小さいが、ほぼ妥当な値と認めうるであろう。 $\sigma_{OH}=16 \text{ \AA}^2$ とすると、付着基1コでおおわれた吸着点とはなり得ない微小空孔内のシラノール数 N_{OH}^0/N_R はそれぞれ 1.33, 1.81 となる。

このように付着基数を種々に変えた処理シリカゲルについての水蒸気, あるいは有機蒸気による表面積の検討は余り報告されていない。Grade 12 シリカゲルをトリメチルクロロシランで処理したシリカゲル²²⁾, Grade 62 シリカゲルを 2-プロパノールで処理したシリカゲル²²⁾ の N_2 表面積は図-3 (1), (2) に示されるような直線関係が認められる。また, シリカゲル D をブタノールで処理

Fig. 3. The surface areas of surface-treated silica gels obtained from the adsorption isotherms of nitrogen against the numbers of surface group
(1) Silica gel; Grade 12, treated with trimethylchlorosilane²²⁾
(2) Silica gel; Grade 62, treated 2-with pentanol²²⁾
(3) Silica gel; D treated with *n*-butanol²³⁾

したシリカゲル N_2 の表面積²⁰⁾と、未処理シリカゲルの表面積との差も付着基数に対して直線関係を示す (図-3 (3))。 N_2 と Ar とでは多少の分子径の相違は考えられるが、ほぼ同様に考えられるから、これらの結果も (7) 式の成立することを示していると考えられる。この直線の傾斜は、SK 3 と同程度な大きな表面積を持つ Grade 12 シリカゲルでは同程度であるが、これより表面積の小さな Grade 62 とかシリカゲル D では著しく小さい。これはシリカゲル表面にある微小空孔は、表面積が小になると表面安定化のために減少していることを示していると考えられる。調整法の異なるシリカゲルについて得られたこれらの結果からも (7), (8), (9) 式はそれぞれ妥当なものと認めうるであろう。また前述した例も含めて、このような直線性は付着基でおおわれ、吸着点とはなり得ない微小空孔内にある未反応シラノールは粉体表面に均一に分布していることを示していると考えられる。

4.2.2 アルゴン、ヘプタン、水蒸気表面積の相互関係 (4), (5), (6) 式から次の関係が得られる。

$$\sum \text{Ar} = \sum \text{HRSK}^{\text{hep}} + \sum \text{HRSK}^{\text{H}_2\text{O}} - N_{\text{OH}}^{\text{H}} \quad (10)$$

種々な炭素鎖を持つ直鎖飽和アルコール処理シリカゲルのヘプタン表面積と水蒸気表面積との和はアルゴン表面積にほぼ等しいことを既報⁹⁾に指摘した。これは、これらの処理で反応し得るシラノールはほとんど反応しており、 $N_{\text{OH}}^{\text{H}} = 0$ を示していると考えられる。処理シリカゲルのアルゴン表面積をそれぞれの試料につきヘプタン表面積に対しプロットすると図-4 のように、未処理シリカゲルも含めて 45° の傾斜を持つ直線となることが認められる。同図には既報⁹⁾の結果も併示した。

(4), (5) 式とから

$$\sum \text{Ar} = \sum \text{HRSK}^{\text{hep}} + N_{\text{OH}}^{\text{H}} \sigma_{\text{OH}} \quad (11)$$

$$\sum \text{SK} = \sum \text{SK}^{\text{hep}} + N_{\text{OH}}^{\text{H}} \sigma_{\text{OH}} \quad (12)$$

となるから、前出した傾向はこの関係の成立することを示すものであり、特に (12) 式の関係も含めて成立することは $N_{\text{OH}}^{\text{H}} \sigma_{\text{OH}}$ は付着基数 N_R には無関係であることを示している。これは N_{OH}^{H} は一定なシリカゲルでは一定であることを示しており、また N_{OH}^{H} に数えられるシラノールはペンタノールまたはベンジルアルコールと反応したとしても、これらはヘプタンの入り得ない毛管内に閉じこめられているからヘプタン表面積には関与しないことを示している。図-4 に供示されるように、種々なアルコールで処理した場合も、ほぼ同様な傾向が得られる。これは上述した (11) 式の成立することを示していると共に、表面は親水性表面と親油性表面との複合表面から成るとした模型およびこれを (1) 式あるいは (10) 式で表わすことの妥当性を示すと考えられる。

Fig. 4. The argon surface areas against *n*-heptane surface areas

○ : Silica gels treated with *n*-pentanol ; ● : Silica gels treated with benzyl alcohol ; ◐ : Silica gels treated with the various kinds of alcohols

(1) Methanol, (2) Ethanol, (3) *n*-Butanol, (4) *n*-Hexanol, (5) *n*-Octanol, (6) *n*-Decanol, (7) *n*-Dodecanol, (8) *n*-Tetradecanol

4.2.3 付着基でおおわれる微小空孔内の未反応シラノールの面積

(7), (8), (9) 式は変形すると次式が得られる。

$$(N_{\text{OH}}^{\text{H}}/N_R) \sigma_{\text{OH}} = (\sum \text{SK}^{\text{Ar}} - \sum \text{HRSK}^{\text{Ar}})/N_R \quad (13)$$

$$(N_{\text{OH}}^{\text{H}}/N_R) \sigma_{\text{OH}} = (\sum \text{SK}^{\text{hep}} - \sum \text{HRSK}^{\text{hep}})/N_R \quad (14)$$

$$(N_{\text{OH}}^{\text{H}}/N_R) \sigma_{\text{OH}} = (\sum \text{SK}^{\text{H}_2\text{O}} - \sum \text{HRSK}^{\text{H}_2\text{O}})/N_R - \sigma_{\text{OH}} \quad (15)$$

未処理、処理試料のそれぞれの表面積および付着基数が測定されておれば、これから付着基でおおわれる微小空孔内の未反応シラノールの占める面積を求めることができる。しかし、この場合は各付着基に対する一点法に相当するであろうから、その精度は付着基数を種々に変えた前項の場合に比すれば落ちると考えられる。 $(N_{\text{OH}}^{\text{H}}/N_R) \sigma_{\text{OH}}$ は付着基の大きさにより異なると考えられるから、これを使用したアルコールまたはシランの分子断面積に対してプロットし図-5 に示した。図示されるように、 $13 \text{ \AA}^2$ で横軸を切る直線関係が認められ、これとの相関性が認められる。塩化チオニルでシリカゲルを処理し、その表面水酸基を塩素で置換した塩素化シリカゲルでは $(N_{\text{OH}}^{\text{H}}/N_R) \sigma_{\text{OH}} \approx 4 \text{ \AA}^2$ と著しく小さい。塩素の断面積は OH 基の断面積にほぼ等しく $13 \text{ \AA}^2$ と見積もられる。分子径の同じもので置換した場合には、通常付着基でおおわれるような微小径毛管も影響されず、したが

Fig. 5. $(N_{OH}^G/N_R)\sigma_{OH}$ against the molecular cross sectional area of the alcohol

- (i) Silica gels treated with *n*-alcohols and with thionyl chloride
 (1) Thionyl chloride; (2) Methanol (silica gel, SK 2); (3) Methanol (silica gel, SK 3); (4) Ethanol (SK 2); (5) Butanol (SK 2); (6) Pentanol (SK 2); (7) Hexanol (SK 2); (8) Octanol (SK 3); (9) Decanol (SK 3); (10) Dodecanol (SK 2); (11) Tetradecanol (SK 3)
- (ii) Silica gels; Grade 12, treated with alcohols and trimethylchlorosilane²²⁾
 (1) Ethylene glycol; (2) *n*-Propanol; (3) *i*-Propanol; (4) *i*-Butanol; (5) *n*-Butanol; (6) Trimethylchlorosilane; (7) Phenethyl alcohol; (8) *n*-Decanol
- (iii) Silica gels; Grade 62, treated with alcohols²²⁾
 (1) *n*-Propanol; (2) *n*-Amyl alcohol; (3) *i*-Amyl alcohol; (4) *n*-Butanol; (5) *i*-Butanol; (6) 2-Butanol; (7) *n*-Decanol
- (iv) Silica gels, W, treated with alcohol (water vapor adsorption)¹²⁾
 (1) *n*-Propanol; (2) *i*-Propanol; (3) *n*-Butanol; (4) *n*-Amyl alcohol; (5) *i*-Amyl alcohol

ってこれに入り得る吸着質で測定される表面積は変化しないであろう。実験結果はこれを示唆している。付着基が大きくなれば、 $(N_{OH}^G/N_R)\sigma_{OH}$ もそれに相当して大きくなるであろうから、多種類の付着基について求められた $(N_{OH}^G/N_R)\sigma_{OH}$ がそれぞれの相当するアルコールの分

子断面積に対して、二、三の例外を除きほぼ直線関係を示すのは妥当な傾向と考えられる。この場合も表面積の小さいシリカゲル Grade 62 を処理した場合には、その傾斜が小さく、Grade 62 表面には付着基でおおわれる微小径空孔は少ないことを示しており、前項での結果を支持する。図-5 (2) はアルコール処理シリカゲルの水蒸気表面積を用い (15) 式から求められた結果である。この計算には $\sigma_{OH}=15 \text{ \AA}^2$ を用いた。これでも他と同様な傾向が認められる。これも前出した関係の妥当性を示唆するものであろうし、また親油基の上には水分子は吸着しないとした前出の模型の妥当性を示すものである。

これらの結果はシリカゲルのシラノールを (1) 式のように区別して表わすことは有意義であり、 N_R は親油性を、 N_{OH}^G と N_{OH}^B は親水性表面を表わしていることが、それぞれの表面積との関連において妥当と認められた。したがって処理シリカゲルを親油性、親水性に分けてそれぞれの蒸気吸着と対応させることは妥当と考えうるであろう。湿潤熱とか表面張力などの種々な物理量は単位表面積当たりで表わす場合が多い。この場合、表面が親油性表面あるいは親水性表面のみで構成される場合には Argon 表面積で求めれば良いが、処理シリカゲルのように親水、親油性表面の複合表面から成る場合には、これらの物理量をそれぞれの表面当りに分離し、それぞれの表面積を正確に表わす蒸気で求められた表面積を用いて表わすのが適当と考えられる。また付着基数などの表示にも単位面積当たりで表示する場合が多い。これには未処理シリカゲルの表面積を用い、 $\Gamma_R=N_R/\sum \Delta \sigma_{SK}^2=N_R/(N_R+N_{OH}^G+N_{OH}^B+N_{OH}^B)$ で表わす場合と、処理シリカゲルの表面積を用いて $\Gamma_R'=N_R/\sum \Delta \sigma_{Rsk}^2=N_R/(N_R+N_{OH}^G+N_{OH}^B)$ で表わす場合とがある。前者は全シラノール数に対する反応率を検討するのに適当な表示であろうし、後者は付着基と未反応シラノールにより形成されているシリカゲル処理後の表面での付着基の占める割合（親油性表面と親水性表面との割合）などを検討するのに適当な表示法と考えられる。

4.3 毛管分布と毛管容積

4.3.1 未処理シリカゲル SK 2, SK 3 の毛管分布と毛管容積

単分子吸着量を差し引いた毛管吸着量を比圧に対しプロットすると図-6 のようになる。SK 2 と SK 3 の毛管吸着量は吸着質が水蒸気、ヘプタンの場合も共にほぼ一致する。また表面積も前出したようにそれぞれ一致するから、SK 2 と SK 3 とは粒径、毛管分布も含めた粉体の基本的性質の同じシリカゲルとみなしうる(図-6(C), 表-1)。親水性である未処理シリカゲルは水、ヘプタン

Fig. 6. Pore amount of original and surface-treated silica gels against the relative pressure

(A1) *n*-Heptane on silica gels treated with *n*-pentanol; (A2) Water on silica gels treated with *n*-pentanol

○: SK 2; ●: ASK 21; ●: ASK 22; ●: ASK 23; ●: ASK 24; ■: ASK 25; ●: ASK 26; ×: HASK 2

(B1) *n*-Heptane on silica gels treated with benzyl alcohol; (B2) Water vapor on silica gels treated with benzyl alcohol

○: SK 3; ●: BZSK 31; ●: BZSK 32; ●: BZSK 33; ●: BZSK 34; ●: BZSK 35; ⊕: BZSK 35 (H₂O); ⊖: BZSK 35 (aq. acetone 5 hrs); ⊖: BZSK 35 (aq. acetone 15 hrs)

(C) (I) *n*-Heptane on original silica gel; (C) (II) Water vapor on an original silica gel

(II) ○: SK 2; ⊖: SK 3

いずれの吸着質に対しても妥当な表面積を与え、また妥当な飽和吸着量を与える。図-5 (C) に示される水蒸気吸着での比圧 x_1 に対する毛管凝縮量 ($a_{H_2O} - a_m^{H_2O}$) を毛管半径と比圧に関する Kelvine 式²⁴⁾ を組み合わせた式

$$\log x_2 = \frac{\rho_1 T_1}{\rho_2 T_2} \frac{r_2 M_2}{r_1 M_1} \log x_1 \quad (11)$$

で換算し、ヘプタンの毛管凝縮曲線を求め同図 (II) の実線で示した。ここに ρ , T , r および M はそれぞれ密度、温度、表面張力および分子量を表わし、下ツキ添字 1, 2 はそれぞれ水、ヘプタンを表わす。これは $1.0 > x_2 > 0.1$ また 0.2 または 0.2 のほぼ全比圧範囲で 30 mg/g 程度実測値より大きい。 $x_2 = 0.1 \sim 0.2$ は $11.0 \sim 15.7 \text{ \AA}$ に相当するので、これ以下の微小径毛管には、水は吸着しうるがヘプタンは入りえないとし、この毛管容を $V_0 H_2O$

とすると比圧 x_1 での吸着容は V_{H_2O} は $V_{H_2O} = V_0 H_2O + V(x_1)$ で示される。 $V(x_1)$ は $r = 11.0 \sim 15.7 \text{ \AA}$ の微小空孔半径以上の半径を持ち、ヘプタン、水のいずれも吸着しうる毛管容積である。比圧 x_1 の水蒸気毛管凝縮量 a_{H_2O} はヘプタンの毛管凝縮量 a^{hep} に換算し、比圧 x_1 も相当するヘプタン比圧 x_{1-2} に換算すると

$$a_{(x_1 \rightarrow x_2)}^{hep} = (\rho_2 / \rho_1) a_{(x_1)}^{H_2O} = \rho_2 V(x_1) + \rho_2 V_0 H_2O \quad (12)$$

と示される。ここに $V_0 H_2O$ は $x_{1-2} = 0.1 \sim 0.2$ で $V(x_1) = 0$ となる水分子は入れて、ヘプタンの入り得ない毛管容である。

4.3.2 処理シリカゲルのヘプタンによる毛管分布と毛管容積

図-6 (A1), (B1) に示されるように処理シリカゲルのヘプタン等温線は、特に処理程度の低い試料以外では

Fig. 7. The total amount of capillary pore against numbers of surface group
 (A 1) n -Heptane on silica gels treated with n -pentanol;
 (A 2) Water vapor on silica gels treated with n -pentanol
 (B 1) n -Heptane on silica gels treated with benzyl alcohol;
 (B 2) Water vapor on silica gels treated with benzyl alcohol

付着基数如何にかかわらずほぼ一致している。これは示される比圧に相当する毛管半径の範囲では表面処理による毛管分布の変化がないことを示していると考えられる。未処理試料の毛管吸着量のみが処理試料のそれと異なり、全比圧範囲でそれぞれ前者で 50 mg/g, 後者では 55 mg/g と幾分大きい。未処理試料の毛管凝縮量を基準としてこれを補正した毛管吸着曲線を同図に併示した。図示されるようにこれは処理試料のそれにはほぼ一致する。したがって未処理, 処理シリカゲルのヘプタン単分子吸着量で示される相違はヘプタンの入り得ない微小径空孔の存在で説明されたが, これを除いてもなお 50 mg/g あるいは 55 mg/g 程度, 未処理シリカゲルのそれより小さいのは, 処理シリカゲルが付着基で遮げられて入り得ない空孔を持っていることを示していると考えられる。このような毛管は比較的小径である。また単分子層形成には影響はなく, これより大きくしかもなお小径であることを示している。飽和吸着量から単分子吸着量を差し引いた飽和毛管吸着量を付着基数に対してプロッ

トすると, 図-7 に示されるようにペンタノール, ベンジルアルコールのいずれで処理したシリカゲルでも, それぞれの未処理シリカゲルのそれを通る直線関係を得ることが認められる。ヘプタン飽和吸着量はペンタノール処理シリカゲルでは付着基数 $1.0 \sim 1.3 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ の範囲ではほぼ 50 mg/g に相当するし, ベンジルアルコール処理シリカゲルでは付着基数 $0.7 \sim 1.5 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ ではほぼ 60 mg/g に相当する。これは図-6 (A1), (B1) の実線を得るのに未処理シリカゲルの毛管吸着量から差し引く吸着量に一致する。このことは付着基が $0.7 \sim 1.5 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$ の範囲では, 比圧 0.28 より飽和圧に相当する毛管半径の領域でそれぞれの毛管容に变化のないことを示していると考えられる。したがってこれは, この領域での毛管分布が表面処理で変化していないことを示していると考えられる。表面処理は親油基が単分子層またはそれ以下の表面被覆とみなされるから^{1,2,4)}, 未処理シリカゲルの 50 mg/g あるいは 60 mg/g に相当する毛管は微小空孔で, それ以下の表面被覆とみなされるか

ら^{1,2,4})未処理シリカゲルの 50 mg/g あるいは 60 mg/g に相当する毛管は微小径空孔であり, 付着基の関与する空孔で単分子層形成では影響されず, 二層または三層形成では付着基に影響されるような径の空孔であることがこの場合にも認められた。

図-6 (A1), (B2) に示されるように水による毛管吸着量は付着基数の程度に応じ全比圧範囲で減少する。ヘプタンの検討から, これらの毛管半径領域での毛管容積は処理程度により変化しないことが認められる。したがって水でのこの傾向は親油性でかつ疎水的でもある表面への吸着と, その上への凝縮の困難さのためと考えられる。毛管半径と比圧との関係を示す Kelvin 式の適応に際しては, 通常接触角 $\theta=0$ すなわち $\cos \theta=1.0$ で固体表面が凝縮液で完全にぬれるとして取扱われているが, 部分的に疎水性である処理表面への水の接触角は必ずしも $\cos \theta=1.0$ ではない。このような観点から毛管凝縮について考察することは興味深い。

4.4 湿潤熱

表面積の検討から処理表面は親水性, 親油性表面とから成り, 単分子層形成の段階では, (1) 親油基には水蒸気は吸着しない, (2) ヘプタンは親油, 親水性表面のいずれにも吸着可能であるが, 分子径の大きいことからこれが入り得ない空孔内表面を持つとして, ほぼ妥当に説明することができた。また湿潤熱は湿潤液の単分子層形成の段階での発熱が支配的であるとして説明可能と認められる^{8,9})のでこの観点から処理表面への水, ヘプタンについての湿潤熱を検討した。

処理微粉体の親水性部分の表面積を Σ_{OH}^X , 親油性部分の表面積を Σ_R^X とし, 湿潤液 X の親水性表面への粉体単位質量当たりの湿潤熱を ΔH_i^{OH-X} , 親油性表面へのそれを ΔH_i^{R-X} とすると, このような表面を持つ粉体の表面積 Σ_{HRSK}^X および湿潤熱 ΔH_i^X は

$$\Sigma_{HRSK}^X = \Sigma_R^X + \Sigma_{OH}^X \quad (16)$$

$$\Delta H_i^X = \Delta H_i^{R-X} + \Delta H_i^{OH-X} \quad (17)$$

で示される。これらの量の単位は単位質量当たりである。肩添字は湿潤液あるいは吸着質を表わす。親水性表面, 親油性表面への湿潤液 X の単位面積当たりの湿潤熱を各々 Δh_i^{OH-X} , Δh_i^{R-X} とすると, ΔH_i^X は

$$\Delta H_i^X = \Delta h_i^{R-X} \Sigma_R^X + \Delta h_i^{OH-X} \Sigma_{OH}^X \quad (18)$$

で示される。処理シリカゲルの水蒸気表面積は $\Sigma_{HRSK}^{H_2O} = (N_{OH}^H + N_{OH}^N) \sigma_{OH}$ で表わされる。すなわち処理シリカゲルへの水の吸着は単分子層形成の段階では親水性表面にのみ吸着するとして合理的に説明されることが認められ^{8,9,25})、前項でも検討された。したがって付着基を持たない未処理シリカゲルでは, (16) 式は $\Sigma_{HRSK}^{H_2O} = \Sigma_{OH}^{H_2O}$

$= \Sigma_{SK}^{H_2O}$ となる。湿潤熱に寄与するのは単分子層形成までの吸着の際に示す発熱であり, 多重層領域での発熱は小さいから, 処理シリカゲルへの水の湿潤熱 $\Delta H_i^{H_2O}$ は次式で近似できる。

$$\Delta H_i^{H_2O} = \Delta h_i^{OH-H_2O} \Sigma_{OH}^{H_2O} \quad (19)$$

前報^{9,25}) で $\Delta H_i^{H_2O}$ を $\Sigma_{HRSK}^{H_2O}$ に対し図示するとほぼ直線となることが認められ, この直線の傾斜から $\Delta h_i^{OH-H_2O} = 290 \text{ erg/cm}^2$ となり, これからシラノールと水との相互作用を求めると $3.05 \times 10^{-13} \text{ erg}$ となる。シラノール数を種々に変えたシリカゲルへの水の湿潤熱²⁶)を同様にプロットすると直線となることが認められ, シラノールと水との相互作用は $3.4 \times 10^{-13} \text{ erg}$ と評価され良く一致するので, 上述した取扱いとその相互作用の示す値の妥当性が認められた⁹)。

つぎに未処理, 処理シリカゲルへのヘプタンの湿潤熱 ΔH_i^{hep} から (18) 式を検討した。(5), (17) 式とから処理シリカゲルのヘプタン表面積は $\Sigma_{HRSK}^{hep} = (N_R + N_{OH}^H) \sigma_{OH} = \Sigma_R^{hep} + \Sigma_{OH}^{hep}$ となるから Σ_R^{hep} を $\Sigma_R^{hep} = N_R \sigma_{OH}$ から求めると Σ_{OH}^{hep} は上述した関係から求めることができる。 σ_{OH} は前報^{9,25})で求められた $\sigma_{OH} = 15 \text{ \AA}^2$ を用いた。 Δh_i^{OH-hep} には未処理シリカゲルへのヘプタンの湿潤熱を求め, 表-3 の結果から $\Delta H_i^{hep} - \Delta h_i^{OH-hep} \Sigma_{OH}^{hep}$ を求めた。これを Σ_R^{hep} に対し図示すると図-8

Fig. 8. The heat of wetting of *n*-heptane on hydrophobic surface of surface-treated silica gels against the surface areas of the hydrophobic surface

(1) Silica gels treated with *n*-pentanol

(2) Silica gels treated with benzyl alcohol

のようになる。図示されるようにほぼ直線関係の成立することが認められ、

$$\Delta H_{\text{hep}} - \Delta h_{\text{OH-hep}} \sum_{\text{OH}}^{\text{hep}} = \Delta h_{\text{R-hep}} \sum_{\text{R}}^{\text{hep}} \quad (17)$$

の関係の妥当なことが認められた。この傾斜からペンタノール処理シリカゲルでは $\Delta h_{\text{R-hep}} = 160 \text{ erg/cm}^2$, ベンジルアルコール処理シリカゲルでは $\Delta h_{\text{R-hep}} = 180 \text{ erg/cm}^2$ となる。 $\Delta h_{\text{R-hep}}$ は付着基とヘプタンとの相互作用による発熱量であるから親油性表面についての湿潤熱と考えられる。親油性表面である graphon へのヘプタンの湿潤熱は, 112 erg/cm^2 ²⁷⁾, C, F が表面を形成し低エネルギー表面であるテフロン²⁸⁾ではこれより低い 58 erg/cm^2 である²⁷⁾。有極性表面を持つエアロシルあるいは TiO_2 でもほぼ変わらず $144 \sim 120 \text{ erg/cm}^2$ とされている²⁷⁾。基体表面の疎面度にもよるが、ヘプタン表面積は一般に N_2 表面積より小さい値を示すことを考えるならば、この程度の相違は単位表面積への換算に際して N_2 表面積を用いたのか、ヘプタン表面積を用いたのかの相違によると考えるならば説明可能である。これらの取扱いで $\sum_{\text{R}}^{\text{hep}} = \text{N}_R \sigma_{\text{OH}}$ で表わしているから (20) 式は $\Delta h_{\text{R-hep}} \sigma_{\text{OH}} = (\Delta H_{\text{hep}} - \Delta h_{\text{OH-hep}} \sum_{\text{OH}}^{\text{hep}}) / \text{N}_R$ (21) と変形することができる。種々なアルコールで処理されたシリカゲルへのヘプタンの湿潤熱から付着基の炭素と、ヘプタンの炭素との間の相互作用の平均を $\Delta h_{\text{C-R-C-hep}}$ とすると (単位は erg/a pair)

$$\Delta h_{\text{R-hep}} \sigma_{\text{OH}} = 7 n \Delta h_{\text{C-R-C-hep}} (\sigma_{\text{hep}} / \sigma_{\text{R}}) \quad (22)$$

ここに n は付着基中の炭素数を表わし、 σ_{hep} , σ_{R} はそれぞれヘプタンおよび付着基の分子断面積である。 $\sigma_{\text{hep}} / \sigma_{\text{R}}$ はヘプタン分子が何コの付着基に対応するかを近似的に表わす係数である。これを図-6 の直線の傾斜 $\Delta h_{\text{R-hep}}$ から $\Delta h_{\text{C-R-C-hep}}$ を (21) 式で求めるとペンタノール処理シリカゲルでは $\Delta h_{\text{C-pent-C-hep}} = 5.05 \times 10^{-15} \text{ erg}$, ベンジルアルコール処理シリカゲルでは $\Delta h_{\text{C-benz-C-hep}} = 4.61 \times 10^{-15} \text{ erg}$ である。これらは前報で種々な直鎖飽和アルコール処理シリカゲルにつき求められた $\Delta h_{\text{C-C}} = 6.7 \times 10^{-15} \text{ erg}$ と同程度である。芳香環を持つ場合などでは、なお検討の余地はあるであろうが、このようにして求められた付着基中の炭素と湿潤液分子中の炭素との間の相互作用に関する値は、なお妥当なものと認めうるであろう。したがってこのような親水性、親油性表面の複合表面への湿潤熱は、それぞれの表面に対する湿潤液との相互作用として求めるのが適当と考えられる。

この報文を微粉体の表面処理に関する基礎的研究 (第 19 報) とする。

前報 (第 18 報) 宇津木 弘・西村成興・堀越英生：材料, 22, 673 (1973)

文 献

- 1) 宇津木 弘, 渡辺昭輝, 伊藤晃逸, 西村成興：日化, 91, 431 (1970)
- 2) 宇津木 弘, 西村成興, 加野哲郎：日化 (1972), 1557；材料, 21, 528 (1972)
- 3) 宇津木 弘, 西村成興, 堀越英生：材料, 22, 678 (1973)
- 4) 宇津木 弘, 堀越英生, 松沢敏晴：材料, 23, 541 (1974)
- 5) 宇津木 弘：日化, (1972), 2237.
- 6) 宇津木 弘, 西村成興：色材, 46, 73 (1973)
- 7) 宇津木 弘, 堀越英生：日化, (1972), 2244.
- 8) 宇津木 弘, 西村成興：日化, 92, 759 (1971)；材料, 20, 737 (1971)
- 9) 宇津木 弘, 西村成興, 島崎光雄：日化 (1972), 2007；宇津木 弘, 西村成興：材料, 21, 534 (1972)
- 10) M. M. Dubinin: "Surface Area Determination, Proc. Inst. Symp. (1969)" Publ. 1970, ed. by D. H. Everett, Butterworths, London, p. 123.
- 11) A. V. Kiselev: "Hydrophobic Surface," ed. by F. M. Fowkes, Acad. Press, New York (1969), p. 88.
- 12) 宮田謙一：日化, 87, 116 (1966)
- 13) 宇津木 弘：日化, 88, 279, 598 (1967)；宇津木 弘, 高村吉彦：日化, 88, 604 (1967)
- 14) H. K. Livingston: *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 569 (1944)
- 15) K. Kodera, Y. Onishi: *J. Jap. Chem. Soc.*, 32, 356 (1959)
- 16) S. J. Gregg, K. S. W. Sing: "Adsorption, Surface Area and Porosity", Acad. Press, New York (1967), p. 82.
- 17) G. D. Young: *J. Colloid Sci.*, 13, 67 (1958)
- 18) R. N. McDonald: *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 851 (1957)
- 19) G. Mertens, J. J. Fripiat: *J. Colloid & Interface Sci.*, 42, 169 (1973)
- 20) M. L. Hair: "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Masceu Decker, Inc., New York (1967), p. 122.
- 21) A. N. Sidrov: *Russ. J. Phys. Chem. Engl. Transl.*, 30, 935 (1956)
- 22) J. B. Sorrell, R. Rowan: *Analyt. Chem.*, 42, 1712 (1970)
- 23) C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. St. John, J. McWhorter: *J. Phys. Chem.*, 65, 20 (1961)
- 24) A. W. Adamson: "Physical Chemistry of Surfaces", Intersci. Publ., New York (1967), p. 637.
- 25) 宇津木 弘, 西村成興：材料, 22, 680 (1973)
- 26) J. A. G. Taylor, I. A. Hockey: *J. Phys. Chem.*, 70, 2169 (1973)
- 27) J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer: "Adv. in Catalysis, Vol. XI," Acad. Press, New York (1959), p. 233.
- 28) A. W. Adamson: 前出文献 (24) の p. 363.