穏やかな条件下でのシリカ表面のアルコキシ化

塩路修平*, 山本英夫**

Alkoxylation of Silica Surfaces under Ordinary Contact with Alcohols

by

Shuhei SHIOJI[†] and Hideo YAMAMOTO^{††}

Surface alkoxylation reaction of silica gels was investigated under ordinary contact with some of the low molecular weight saturated aliphatic alcohols. Silica gels were in contact with liquid alcohols by using Soxhlet's extractor below their boiling points. The degree of alkoxylation for surface hydroxyls was examined by an infrared spectra and with T. G. analysis. It was shown that some of the surface hydroxyls were easily esterified to alkoxy groups even by contact with alcohols under ordinary conditions.

Adsorption isotherms of methanol vapor at room temperature (25°C) were measured on silica samples which were previously activated at various temperatures. Adsorption equilibria depend upon the pre-treated temperature, and surface methylation reaction took place not only on surface hydroxyls but also on siloxane bridges even at room temperature.

Key Words : Surface Alkoxylation, Silica Gel, Adsorption, Alcohols

1. 緒 言

シリカ、アルミナ等金属酸化物粉体表面には水酸基が存在し、吸着特性、触媒反応性等に大きく影響することが知られている。これらの水酸基は、比較的反応性に富んでおり、粉体としての表面改質反応の際には反応管能基として積極的に利用されている。表面改質を目的とした場合には、存在する表面水酸基を目的反応にしたがって効率よく反応させることが望ましく、個々の反応に対して様々な反応条件が検討されている。

一方、表面水酸基は常温常圧といった通常の状態に

おいてもさほど安定なものではなく、たとえば大気中の湿度、雰囲気ガス中の反応成分等の影響を受けて存在状態、表面濃度が変化する場合も考えられる。このような変化が粉体表面に与える影響は無視できない場合もあり、表面状態は、表面改質を目的とした場合でなくともその粉体のおかれている雰囲気や履歴により微妙に変化する。

本研究ではシリカ表面に存在する水酸基(シラノール基)の代表的な反応の一つであるアルコールとの反応に着目し、通常見られるような比較的穏やかな条件下における表面アルコキシ化反応について検討した。

2. 実 験

2.1 液体アルコールとの接触

試料シリカとしてはMallinckrodt社製Silicic Acid(100メッシュ)および片山化学製シリカ60(クロマト用, 70~230メッシュ)の2種類のシリカゲルを使用した。いずれもconc. HNO₃で洗浄した後、蒸留水で十分に水洗してHNO₃を追い出した。洗浄後、表面における水酸基を発達させるために蒸留水中に一週間浸してから120°Cで48時間予備乾燥させたものを試料として使

平成1年11月30日受付

粉体工学会平成元年度秋期研究発表会(1989年11月, 東京)にて発表

*和歌山工業高等専門学校工業化学科(〒644 御坊市名田町野島77) TEL 0738-29-2301 内線362

**東京大学生産技術研究所(〒106 港区六本木7-22-1) TEL 03-402-6231 内線2434

†Wakayama College of Technology, Dept. of Industrial Chemistry, 77 Nojima, Nada-cho Gobo 644

††Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

用した。容量法による窒素ガス吸着BET法により求めた試料の比表面積は、 $244\text{m}^2/\text{g}$ (シリカ 60) および $578\text{m}^2/\text{g}$ (Silicic Acid) であった。

液体アルコールによる表面処理方法としては一般に、反応アルコールとともに試料粉体を煮沸、還流する還流法が行なわれているが、ここでは穏やかな条件下におけるアルコキシ化を目的とするため、試料シリカゲルを沸点以下の温度において液体アルコールと接触させて表面をアルコキシ化した。直接接触による反応では、固体試料の乾燥状態が反応の進行に影響する¹⁾ので、試料シリカゲルは反応前に 150°C で24時間乾燥させてから液体アルコールと接触させた。

穏やかな接触反応という点では、固体試料を一定温度に保った液体アルコール中に分散させてもよいが、予備実験によるとこの方法では後に述べる熱重量分析のデータがばらついた。そこで、固体抽出用のソックスレー抽出器を使用し、試料シリカゲルを目的凝縮アルコールと接触させて表面をアルコキシ化した。この方法によるとシリカゲルは蒸発、凝縮したほぼ純粋な液体アルコールと絶えず接触しており、反応により生成すると考えられる水も比較的速やかに取り除かれるものと思われる。また、アルコキシ化量も $30\sim 60^\circ\text{C}$ 程度の恒温槽中で液体アルコール中にシリカを分散させて接触させ、十分に反応が進行したと思われる場合とさほど変わらなかった。

アルコールはメタノールからブタノールまでについて特級試薬(和光純薬製)を用いて反応させ、接触処理時間はすべて24時間とした。反応後、試料シリカゲルを処理アルコールの沸点より $10\sim 20^\circ\text{C}$ 程度高い温度で乾燥させ、直ちに熱分析を行なった。熱重量分析については、昇温速度を $10\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 1200°C までの質量変化量を基準にして²⁻⁴⁾表面アルコキシ化量を評価した。また、表面アルコキシ基の存在は簡易反射法による赤外吸収スペクトル(日本分光, DS-701Gにより測定)によって定性的に確認した。

2.2 メタノール蒸気の吸着

蒸気アルコールとの接触による表面アルコキシ化を検討するため、アルコールとしてメタノールを選び、Mallinckrodt社製Silicic Acidについて室温での吸着等温線を測定した。シリカゲルは2.1節と同様にして洗浄を行い、メタノールは水の混入を防ぐため吸光分析用試薬を精留し、モレキュラーシーブス3A ($380\sim 400^\circ\text{C}$ で乾燥させたもの)によって乾燥させて使用した。

吸着等温線の測定は石英スプリングを用いた重量法によって行なった。試料シリカゲルを 10^{-5}Torr 下に減

圧し、 150°C で乾燥させ、目的温度において平衡に達するまで前加熱処理を行なった後、 $25^\circ\text{C}(\pm 0.1^\circ\text{C})$ において一回目の吸着等温線を測定した。測定後、系内を再び 10^{-5}Torr 下に減圧し、メタノールの沸点 (64.8°C) よりやや高い $70\sim 80^\circ\text{C}$ で緩やかに加熱して平衡化し、その後 25°C において二回目の吸着等温線を測定した。等温線の測定は、メタノールの相対圧がおおよそ 0.8 まで行ない、前加熱処理は温度を $200\sim 600^\circ\text{C}$ まで 100°C ずつ変化させて行なった。

吸着等温線測定後の試料シリカゲルは2.1節と同様にして熱分析、IR スペクトル測定を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 液体アルコールとの接触によるアルコキシ化
未処理シリカゲル試料に対する熱重量分析結果より、シラノール基の脱離が

と表わされるものとして計算した未処理シリカゲルに対する表面水酸基密度は、Table 1 に示すように従来の報告³⁾と同程度であった。

アルコールで処理された試料では、表面改質された場合¹⁾と同様にDTA分析において $280\sim 350^\circ\text{C}$ 間にアルコキシ基の分解によるものと思われる発熱ピークが見られ、同時に著しい質量変化が認められた。発熱ピークは、測定を不活性ガス(Heガス)中で行なうと高温側にシフトし、 500°C 程度まで安定な場合も見られた。ピーク面積とアルコキシ化量の間には相関関係が期待されるが、測定条件を含めて今後の検討が必要と思われる。

アルコキシ化量は未処理およびアルコール処理試料に対する 1200°C までの質量変化量の差によって評価した。質量変化量差 ΔW_i を処理アルコールの分子量に対してプロットしたものがFigs. 1 および 2 である。同分子量のアルコールに対しては ΔW_i は *tert.* - < *sec.* - < *prim.* の順に増加し表面改質反応に対する傾向と一致した。また同級のアルコールについては、 ΔW_i と分子

Table 1 Surface hydroxyl content of SiO_2 samples at various temperatures

Temp./ $^\circ\text{C}$	Surface hydroxyl content per $100 \text{ \AA}^2$	
	Silica 60	Silicic Acid
200	6.68	5.09
300	6.25	4.99
400	5.15	4.52
500	3.52	3.67
600	2.26	2.60

Fig. 1 Increase of the weight loss by TG analysis for silica 60 treated with various liquid alcohols

Fig. 2 Increase of the weight loss by TG analysis for silicic acid treated with various liquid alcohols

量の間にはほぼ直線関係が成立することがわかる。

液体アルコールとの接触といった穏やかな処理では表面の水酸基のうち一部が反応し、大部分はアルコキシ化されずに残っているものと考えられる。熱重量分析における試料の総括的な質量変化量が見かけ上Eq. (1)および次式で記述できるものと仮定する。

(2)

ここで(R-OH)は実際はオレフィン、CO₂、H₂O等に分解しているものと考えられる。未処理試料表面に存在する水酸基数を単位質量あたりN_{OH}とし、処理後アルコキシ化されずに残っている未反応水酸基数をN'_{OH}とする。N'_{OH}のうちEq. (1)にしたがって脱離する数をN''_{OH}とする。Eq. (2)によって脱離する数はアルコキシ化量N_Rに等しく、加熱による試料の総括的な質量変化量W_{t,R}は次式で表わせる。

$$W_{t,R}=(N''_{OH}\times 18\times 1/2)+(M.W.\times N_R) \quad (3)$$

ここでM.W.は相当するアルコールの分子量を表わす。

表面水酸基が十分に発達した試料に対する穏やかなアルコキシ化では反応は主に水酸基上で起こるものと思われる、

この場合、N''_{OH}は

$$N''_{OH}=N_{OH}-2N_R \quad (5)$$

と表わせる。Eq. (5)をEq. (3)に代入して整理すると質量減少量差ΔW_tは、

$$\begin{aligned} \Delta W_t &= W_{t,R}-W_{t,OH} \\ &= N_R(M.W.-18) \end{aligned} \quad (6)$$

と表わせる。ここでW_{t,OH}は未処理表面に対する質量変化量である。Eq. (6)はN_Rが一定ならばΔW_tと処理アルコールの分子量の間には直線関係が成立することを表わしており、Figs. 1および2における直線関係に対応するものと考えられる。これらの直線の傾きよりアルコキシ化量N_Rを計算し、N_{OH}に対する%で表わすとTable 2に示したように、それぞれの試料シリカゲルについてprim.-アルコールでは14~24%、sec.-アルコールでは4.5~10%となる。すなわち、沸点以下の液体アルコールとの接触によっても表面シラノール基のうちこの程度はアルコキシ化され、粉体の表面状態が影響する現象においては無視できないと思われる。また、使用したアルコールのうちメタノールは他のアルコールに比べてアルコキシ化量が大きくなる傾向があり、分子の立体的効果によるものともされているが⁵⁾、試料の元素分析を含めて今後検討が必要である。

Fig. 3 (a)~(c)はブタノールで処理された試料の反射IRスペクトルである。測定は簡易反射法により行なったため、3600cm⁻¹付近に吸着水による幅広い吸収が現われているが、未処理試料には存在しない3000cm⁻¹付近のC-H伸縮ピークが認められ、これらのピークはアルコキシ化量が少なくなるにつれて減少し、定性的には上述の結果と対応している。

3.2 メタノール蒸気吸着平衡

得られた吸着等温線をFigs. 4および5に示す。一回目測定における吸着量は前加熱温度に依存し、500℃までは加熱温度が高くなるにつれて減少する。加熱温

Table 2 Degree of alkoxylation for surface hydroxyl groups of SiO₂ by contact with liquid alcohols

Alcohol	Silica 60	Silicic Acid
prim. -	24 %	14 %
sec. -	10 %	4.5 %

Fig. 3 Infrared spectra of SiO_2 gels after treated with liquid butanol: (a) *n*-butanol; (b) *sec*-butanol; (c) *tert*.-butanol

Fig. 4 First adsorption isotherms of methanol vapor at 25°C

度が600℃になると低圧部における吸着量は小さいが、相対圧が0.2以上の範囲では400、500℃加熱の場合よりも吸着量が多い。一回目の吸着等温線は可逆および不可逆吸着量の両者を含んでおり、吸着量の差異はメトキシ基生成による化学吸着量および、水素結合形成による不可逆吸着量が前加熱温度によって変化することに対応しているものと考えられる。これに対し、二回目の等温線は前処理温度によらずにほぼ一本の曲線にまとまる。このことは、二回目の等温線測定における吸着機構は前加熱によらずほぼ同じで可逆的な物理吸着が主として起こっており、加熱後の表面に対す

Fig. 5 Second adsorption isotherms of methanol vapor at 25°C

Fig. 6 Amount methoxylated and amount of irreversibly adsorbed methanol on SiO_2 , as a function of pre-treated temperature

るメトキシ化は一回目の等温線測定間にはほぼ完了しているものと考えられる⁸⁾。

Fig. 6は二回目の吸着等温線測定後の試料シリカゲルに対する熱重量分析結果 ΔW_i および一回目の等温線測定後の緩やかな加熱に対する不可逆吸着量 $\Delta q'$ を前加熱温度に対してプロットしたものである。 ΔW_i は吸着後の試料と未処理試料の加熱による質量変化量の差であるが、未処理試料に対してはそれぞれの前加熱温度に対して補正を行なって計算した。 ΔW_i はメタノール蒸気吸着による表面メトキシ化量に対応しており、 $\Delta q'$ は表面メトキシ化量と、主に水素結合形成によると思われる不可逆吸着量を合わせた、緩やかな加熱に対する全不可逆吸着量を表わしているものと考えられる。

ΔW_i は前加熱温度が高くなるにつれて増加するが、メトキシ化量が加熱によって増加する原因としては、

孤立水酸基の増加⁹⁾と加熱によって生じたシロキサン基の開環による反応⁹⁾が考えられる。加熱温度が400℃程度までは、シロキサンの生成量はさほど大きくないものと思われ、この範囲での ΔW_i の増加はメトキシ化されやすい孤立水酸基が増加したためであろう。400℃以上の温度では生成したシロキサンの開環によるメトキシ化が進行するので、より高温で前処理加熱された試料表面上では室温においてもメトキシ化は主としてシロキサン上で起こるものと考えられる。

全不可逆吸着量 $\Delta q'$ は400～500℃までは加熱温度が上昇するにつれて減少するが、これは主に加熱によって表面水酸基が減少し、水素結合形成による不可逆吸着量が減少したためであろう。この温度範囲で前処理された試料表面でもシロキサンの開環によりメトキシ化が進行するが、この際に生じた水酸基は生成したメトキシ基との間で水素結合を形成してしまい、メタノールとは水素結合を形成できないような水酸基が生成するものと思われる。

600℃では $\Delta q'$ が急に増加するが、この範囲では次式にしたがってメタノールが水素結合を形成できるような水酸基を残して、シロキサン基の開環によるメトキシ化反応が進行するものと思われる。

Fig. 4において600℃における一回目の吸着量が400、500℃加熱の場合よりも大きいのは、この機構にしたがって水素結合形成による不可逆吸着量が増加したためであろうと考えられる。しかしながら、BorelloらのAerosilに対する結果⁷⁾では1回目の吸着等温線測定時におけるメタノール蒸気的全吸着量は、前加熱温度が

Fig. 7 Infrared spectra of SiO_2 gels after adsorption of methanol vapor: (a) 200℃; (b) 400℃; (c) 600℃

上昇するにつれて減少しており、本研究で得られた傾向とは異なっている。シリカゲルにおけるEq. (8)の進行には細孔中における蒸気の凝縮も影響するものと思われる、より高温での前処理を含めた今後の検討が必要である。

Fig. 7 (a)～(c)はそれぞれ前加熱温度を200、400、600℃として吸着実験を行なった後の試料に対するIRスペクトルである。アルコキシ基のC-H伸縮によるピークは加熱温度が高くなるにつれて大きくなり、熱重量分析から得られた結果と定性的に一致していることがわかる。

メトキシ化反応が表面水酸基だけでなく、これらの脱離によって生じたシロキサン上でも進行している場合には、熱重量分析結果のみから直接メトキシ化量 N_p を求めることができないが、この点に関しては今後の検討が必要である。

4. 結 言

シリカゲル表面は沸点以下の液体アルコールとの接触および室温付近でのアルコール蒸気の吸着といった比較的穏やかな条件下においても一部アルコキシ化反応が進行し、表面状態が変化することが認められた。

水酸基濃度が高い表面と液体飽和アルコールとの接

触反応では、表面アルコキシ化量は処理アルコールが同級であればアルコールの種類によらずほぼ一定であり、本研究での条件によれば *prim.*-アルコールに対しては14~24%、*sec.*-アルコールに対しては4.5~10%程度の表面水酸基がアルコキシ化される。

蒸気アルコールの吸着による表面アルコキシ化量は前加熱による表面の乾燥状態に依存する。500℃まで

は前加熱温度が高くなるにつれて蒸気吸着量は減少するがアルコキシ化量は増加する。高温で加熱された表面ではアルコキシ化反応は水酸基上だけでなく水酸基の脱離によって生成したシロキサン上でも進行し、加熱温度が600℃程度ではアルコキシ化反応に伴う吸着機構が変化するものと思われる。

Nomenclature

$M.W.$: molecular weight of alcohol	[-]	P_s : saturated vapor pressure	[Pa]
N_{OH} : number of OH groups on untreated sample		q : amount adsorbed methanol	[mol/kg]
	[mol/g]	$\Delta q'$: total amount of irreversibly adsorbed methanol after the first isotherm measurement	[mg/g]
N'_{OH} : number of OH groups remained on treated sample	[mol/g]	$W_{t,R}$: global weight loss of treated sample in TG analysis	[mg/g]
N''_{OH} : number of OH groups decomposed according to Eq. (1)	[mol/g]	ΔW_t : difference of weight loss in TG analyses	
P : pressure of vapor	[Pa]		[mg/g]

References

- 1) Utsugi, H., *Hyoumen*, **11**, 591 (1973)
- 2) Morimoto, T., M. Nagao and J. Imai : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1282 (1971)
- 3) Boehm, H. P. : *Adv. Catalysis*, **16**, 179 (1966)
- 4) Gregg, S. J. and K. S. W. Sing : "Adsorption, Surface area and Porosity", 2nd ed., Academic Press., (1982)
- 5) Ballard C. C., E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. St. John and J. R. McWhorter : *J. Phys. Chem.*, **65**, 20 (1961)
- 6) Borello, E., A. Zecchina and C. Morterra : *J. Phys. Chem.*, **71**, 2938 (1967)
- 7) Borello, E., A. Zecchina, C. Morterra and G. Ghiotti : *J. Phys. Chem.*, **71**, 2945 (1967)
- 8) Nagao, M. and T. Morimoto : *J. Phys. Chem.*, **84**, 2054 (1980)
- 9) Clark-Monks, C. and B. Ellis : *J. Colloid & Interface Sci.*, **44**, 37 (1973)