各種シリカの表面構造と濡れ特性

—— ナノからマクロレベルまでの評価 ——

Structure and Wettability of Various Silica Surfaces

—— Evaluation in Nano and Macro Levels ——

藤 正 督*, 荒 木 正 和*, 武 井 孝*,

Masayoshi FUJI, Masakazu ARAKI, Takashi TAKEI,

渡 辺 徹*, 近 沢 正 敏*

Tohru WATANABE, Masatoshi CHIKAZAWA

Microscopic and macroscopic wettabilities of various silica surfaces loaded with trimethylsilyl groups were studied, focusing on the effect of the surface geometrical structures. The geometrical structures in micro and macro scales were investigated by water vapor adsorption. The microscopic wettability was determined by water vapor adsorption, while the macroscopic wettability was measured by the contact angle. The microscopic wettability affects the continuous two dimensional water layer. The macroscopic wettability influences the capillary condensation and surface roughness. The wettability of surface was essentially governed by the microscopic wettability, which is a primary property of various silica surfaces. The capillary condensation and surface roughness enhance wettability as a secondary effect which results from the primary property.

Key Words : Surface Structure, Wettability, Water Vapor Adsorption, Contact Angle, Surface Modification.

1. 緒 言

固体表面の濡れ性は、表面エネルギーや表面ラフネス等の固体表面の特性に深く関係している。表面エネルギーと濡れ性の関係については、Cassie¹⁾など様々な研究者によって研究されてきた。そして現在に至っても、表面にフッ素系ポリマーなどで修飾することにより表面エネルギーを下げ、高い接触角を得る超撥水性材料の研究が工業的に注目を浴びている^{2~5)}。また表面粗さと濡れ性の関係についても、Wenzel⁶⁾など様々な研究者によって研究がされてきた。工業的には、例えば表面を粗くすることにより、撥水性材料がさらに高い接触角を示すことがわかっている。このように、表面構造が濡れ性に影響していることは良く知られているが、目で見えるレベルから、細孔や改質基

の大きさなどのナノレベルの間において、どの程度までの表面構造が濡れ性に影響しているかについて詳細に検討された例はあまり無い。また表面構造についても、マクロレベルから分子レベルまでの表面凹凸を分類し、具体的に評価した例は少ない。

粉体工学において、濡れ特性を知ることは、分散性の向上や表面の改質機能化、粉体の固結・凝集防止の制御等に関係し、非常に重要である。そこで、本研究では種々のシリカ粉体や多孔性シリカガラスを用い、ナノレベルの表面構造の評価を水蒸気吸着実験から行い、さらに、接触角測定及び水蒸気吸着測定から得られたマクロスコピック及びナノスコピックな濡れ性と比較することにより、ナノレベルからマクロレベルまでの表面構造と濡れ性の関係について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

試料として製法の異なる3種類のシリカ、気相合成された無孔性シリカ粉体(Aerosil 200; 日本アエロジル社製, 198.5m²/g, 2.5-OH/nm²)、湿式合成された多孔性シリカ粉体(Nipsil HD-2; 日本シリカ工業

1998年10月9日受付

粉体工学会秋期研究発表会(1997年11月、東京)にて一部発表
* 東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻

(〒192-0397 東京都八王子市南大沢1-1) TEL 0426-77-1111

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University

(1-1 Minami-osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397)

社製, 260.0m²/g, 4.2-OH/nm²) および分相溶出法で作製された多孔性シリカ板(# 7930; コーニング社製, 215.2m²/g, 3.1-OH/nm²)を用いた。ここで示した表面水酸基密度は, Grignard 試薬法⁷⁾により求めた。試料の表面改質には, 改質剤としてヘキサメチルジシラザンを用いた。改質は, ヘキサンを溶媒とした還流法で行った。改質量は, 未改質試料の表面水酸基量に対する改質剤濃度によりコントロールした。改質条件は, ヘキサンの沸点付近で1時間改質反応を行った。表面改質の前処理として, 10⁻³ torr 以下の減圧下, 2時間, 180℃で加熱処理し, 物理吸着水を除去した。改質基の定量は, 元素分析法⁸⁾により行った。

各測定に用いる試料は, 測定に先立ち10⁻⁵ torr 以下の減圧下, 2時間, 180℃で加熱処理を施し, 物理吸着水を除去した。

2.2 水蒸気吸着実験

加熱前処理をした各試料に対し, 容量法で水蒸気吸着実験を行った。水蒸気吸着量は, 吸着温度0℃で相対圧が $P/P_0=1$ まで測定した。吸着に用いた水は, 純水を約10分間窒素にてバブリングし, 溶存CO₂を除去した後に真空ラインに取り付け, 凍結溶融を数回行い溶存ガスを取り除いた。水の分子断面積には, 水の密度から算出した0.105nm²を用いた。

2.3 接触角測定

接触角は, 画像処理装置を備えた接触角計CA-X型(協和界面科学社製)を用い, 液滴法で測定した。液滴は約2μlの蒸留水を用いた。接触角測定に用いた試料は, 前処理として10⁻³ torr 以下の減圧下, 180℃, 2時間で加熱処理を施した。測定は雰囲気調整可能な密閉セルを用い, 飽和蒸気圧下で行った。

3. 結果及び考察

3.1 ナノレベルでの表面構造及び濡れ性の評価

Fig. 1に未改質及び改質Aerosil 200及び# 7930の水蒸気吸着等温線を示す。未改質試料に対する吸着等温線は, Aerosil 200ではIUPAC分類のⅢ型, # 7930ではⅣ型を示した。Aerosil 200, # 7930とも, 未改質試料(親水性)では相対圧1付近で粒子間もしくはメソポア*)への毛管凝縮により吸着量が急増し

Fig. 1 Adsorption isotherms of H₂O on unmodified and modified silicas
○: unmodified Aerosil 200,
●: 41% modified Aerosil 200,
◇: unmodified Corning #7930,
◆: 21% modified Corning #7930,
▲: 40% modified Corning #7930

ているのに対し, 疎水性改質試料(Aerosil 200は改質率41%, # 7930は改質率40%)では相対圧1付近においても粒子間もしくはメソポアへの毛管凝縮による吸着量の増加は起こらず, 等温線が立ち上がらないことがわかった。しかし, # 7930の吸着等温線の極低相対圧における吸着量はそれ程減少していなかった。そこで, 改質による吸着量変化を伴わない領域, つまり吸着初期段階の吸着機構を検討するため, 表面が平滑な未改質Aerosil 200に対する等温線を標準吸着等温線として, 各試料の吸着等温線を本研究で提案したV-V plotに変換した。

Fig. 2にV-V plotを示す。V-V plotとは, V-t plot¹⁰⁾や α_s plot¹¹⁾と同様に, 各相対圧での標準吸着等温線から求まる吸着量と, 各々の試料から求まる吸着量を同一相対圧で比較することによって, 表面構造を評価するものである。Aerosil 200の様な平滑表面を持つシリカ表面への水分子の吸着機構は, 低相対圧域において水分子は親水性の高い表面水酸基上へまず局在化吸着し, 次にこれを中心とした島状吸着が行われることが報告されている¹²⁾。したがって, 吸着層の厚みとしての t の意味が曖昧になってしまうV-t plotを適用するよりも, 吸着量変化から直接的に吸着機構の違いについて評価できるV-V plotを適用の方が望ましく思われる。そこで, 本研究では表面が平滑な試料を標準試料としたV-V plotを適用することにした。Fig. 2(a)から, 標準試料吸着量が約

*) 本論文では細孔の大きさを概ねIUPACの分類⁹⁾に基づいて区別している。但し, ウルトラマイクロポアについてはIUPACの分類外であるが, ここでは水分子のポアフィリング吸着が起きる程度の細孔と考えている。ウルトラマイクロポア(～0.7nm), マイクロポア(0.7～2nm), メソポア(2～50nm), マクロポア(50nm～)。

Fig. 2 V-V plots on unmodified and modified Corning #7930, and unmodified Aerosil 200
(a) As prepared
(b) Enlargement of (a)

0.02ml/STP/m² 以降では、Aerosil 200 と同様に #7930 の V-V plot も直線を示す部分があることがわかる。この V-V plot が直線を示す部分は、Aerosil 200 への水蒸気吸着機構と同じ機構と考えられ、プロット屈曲は吸着機構の変化であると判断できる。つまり約 0.02ml/STP/m² 以降では、#7930 と Aerosil 200 は同様な吸着機構をとっていることがわかる。標準試料吸着量が約 0.06ml/STP/m² 以降でみられる未改質及び 21% 改質試料の V-V plot の屈曲は、メソポアへの毛管凝縮であると思われる。#7930 のメソポア（平均細孔半径 2.36nm）の存在は、窒素吸着法により測定されている¹³⁾。標準試料吸着量が 0.02ml/STP/m² 以前（以後吸着初期領域と言う）では、Aerosil 200 と #7930 とではプロット屈曲から吸着

機構が異なっていることが判断できる。そこで、#7930 の吸着初期領域について検討した。V-V plot の吸着初期領域から、#7930 の改質率が増加するにつれ吸着量が減少していることがわかる。しかし、どの改質率の試料においても、最初に現われる変曲点では約 0.005ml/STP/m² 以上の吸着量である（Fig. 2 (b)）。改質率を変化させた際に起こる吸着初期領域の吸着量変化には、次の因子が関係していることが考えられる。一つは表面改質の際の表面水酸基量の減少、また表面水酸基量の減少に伴う表面水酸基のタイプの変化、もう一つは表面構造の違いである。前者については、本実験の条件とは異なるが、加熱処理温度が高温になると水蒸気吸着等温線がⅡ型からⅢ型に変わることが報告されている^{8, 14, 15)}。つまり、表面水酸基が減少すると吸着機構は変化する。しかし、本実験では表面改質により表面水酸基量を減少させても、吸着等温線のタイプの変化は起こっていない。また、どの改質率の試料も最初に現われる変曲点において約 0.005ml/STP/m² 以上の吸着量を示すことを説明できない。つまり、吸着サイトである表面水酸基量の変化だけではないと言える。また、改質量に関係なく最初に現われる変曲点で約 0.005ml/STP/m² 以上の吸着量を示すことから、この吸着量は、改質基（トリメチルシリル基：TMS 基、分子断面積：0.55nm²）に閉塞されていない細孔に、水分子がポアフィリングにより吸着したため発生したと考えられる。これは、V-t plot において、低膜厚域の変曲点までは改質基に閉塞されていないマイクロポア内へ水分子が充填するという報告から示唆される^{16, 17)}。つまり改質率変化における吸着初期領域の吸着量の違いは、後者の表面構造の違いが大きく関与していることが考えられる。また、Fig. 2 で #7930 の V-V plot の標準試料吸着量が約 0.005ml/STP/m² までの傾きが変わらないことから、改質基が侵入することができない大きさのマイクロポアは、濡れ性に影響しないことが推察できる。#7930 と同様に Aerosil 200 を標準吸着等温線とし、V-V plot から Nipsil HD-2 の表面構造を評価した。結果として、Nipsil HD-2 にもマイクロポアが存在することがわかった。

これらの評価から、マイクロポアを有するシリカの吸着機構を提案した。

未改質試料では、Fig. 3 (a) のナノレベルでの濡れのモデルに示すように、最初に水分子は入るが改質基は入ることのできないウルトラマイクロポアへ、ポアフィリングによる水分子の吸着が起り、その後、

Fig. 3 Wetting model of macro level and nano level for porous silica sample
(a) Hydrophilic surface (b) Hydrophobic surface

ウルトラマイクロポアの外表面で島状吸着を起こす。そして、島状吸着同士が互いに接し、2次元水膜が形成され多分子層吸着を起こす。親水性改質試料では、最初に改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアへポアフィリングによる水分子の吸着が起こる。その後、改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアの外表面で島状吸着を起こす。表面水酸基の数の減少や改質基の立体障害等の影響で、2次元水膜の形成が困難ではあるが、改質基を乗り越える形で2次元水膜が形成され、多分子層吸着を起こす。疎水性改質試料では、Fig. 3 (b) のナノレベルでの濡れのモデルに示すように、最初に改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアへポアフィリングによる水分子の吸着が起こる。その後、改質基に閉塞されていないウルトラマイクロポアの外表面で島状吸着が起こるが、表面水酸基の数の減少や改質基の立体障害、親水性パッチ面積の減少により、2次元的な連続した大きな水膜は形成されない。そのため多分子層吸着は起こらない。

水蒸気吸着実験の結果から、水分子レベルの濡れ性（ナノスコピックな濡れ性）は、ウルトラマイクロポアの外表面で2次元水膜が形成されるかどうかにより決まり、2次元水膜が形成された試料は、粒子間もしくはメソポアの毛管凝縮を起こし濡れることがわかった。また、改質基の侵入することができない大きさのウルトラマイクロポアは、ポアフィリングによる強い吸着は起こるが、濡れ性には影響しないことが推察された。

Fig. 4 Contact angle vs. TMS density
● : #7930, ○ : Aerosil 200

3. 2 マクロスコピックな濡れ性の評価

マクロレベルの濡れ性（マクロスコピックな濡れ性）の評価法として接触角測定を行った。接触角測定には、多孔性である板状の#7930及び粉体をペレット成形したAerosil 200を用いた。未改質Aerosil 200試料の球状粒子12配位充填モデルから求めた粒子間隙の内接球直径は約3nmである¹⁸⁾。接触角測定の結果をFig. 4に示す。Fig. 4から改質基密度が#7930では0.9TMS/nm²、Aerosil 200では1.2TMS/nm²を越えると有限の接触角を得ていることがわかる。しかし、接触角が有限の値になる以前は液滴がメソポア内への毛管凝縮により浸透し、接触角が見かけ

Fig. 5 The relationship between penetration time and TMS density for zero contact angle samples
● : # 7930, ○ : Aerosil 200

上 0° のままであることが観察された。そこで有限の接触角が現われる以前の試料（親水性試料）について、水滴が浸透し終わるまでの時間（浸透終了時間）を濡れ性の指標とし、改質基密度との関係を検討した。浸透終了時間と改質基密度の関係を **Fig. 5** に示す。Fig. 5 から、改質基密度が高くなるに従い、浸透終了時間が遅くなることがわかる。これはメソポア及び粒子間で毛管凝縮が起こりにくくなったためだと推察される。3. 1 項の水蒸気吸着実験から、# 7930 のメソポア内への毛管凝縮は、水分子の 2 次元水膜形成に影響されることがわかっている。つまり水滴の浸透終了時間が改質基密度の増加に伴い遅くなった原因は、改質基の立体障害により 2 次元水膜の形成が困難になり、毛管凝縮が起こりにくくなったためだと思われる (Fig. 3 (a))。一方、Fig. 4 から有限の接触角を示す試料（疎水性試料）は、改質基密度の増加に伴い若干のばらつきはあるが、ほぼ直線的に接触角が増大することがわかった。この場合、録画映像から水滴の

ボリュームは変わっていないことが観察された。つまり、疎水性試料では水分子が 2 次元の広い水膜を形成することができないため、毛管凝縮が起こらず水滴が浸透しないと言える (Fig. 3 (b))。これらの検討から、疎水性試料のマクロスコピックな濡れ性は、毛管凝縮を起こすメソポアの構造とは関係せず、メソポア外の表面における改質基量変化に伴う表面エネルギー変化、及びメソポア外の表面ラフネスが影響していると考えられた。

4. 結 論

各種シリカの表面構造の濡れ性への影響を、水蒸気吸着実験及び接触角測定から検討した。その結果以下のような結論を得た。

- (1) ナノスコピックな濡れ性は、ウルトラマイクロポアの外表面に 2 次元水膜が形成されるかどうかにより決定されることがわかった。また、改質基が侵入することができない大きさの細孔内ではポアフィリングによる強い水蒸気吸着は起こるが濡れ性には関係しないことが推察された。
- (2) マクロスコピックな濡れ性は、メソポアもしくは粒子間で毛管凝縮を起こすかどうかにより決定され、親水性試料はメソポアでの毛管凝縮に、疎水性試料はメソポアの外表面の構造に影響されることが推察された。
- (3) 表面が濡れるかどうかを本質的に支配するものはナノスコピックな濡れ性であり、メソポアでの毛管凝縮及びメソポアの外表面の構造は、濡れ性に対し二次的な影響を与えるファクターであることが推察された。

[謝辞] 本研究の一部は財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成金により行われた。ここに記して謝意を表します。

Nomenclature

P : equilibrium pressure (Pa) P_0 : saturated pressure (Pa)

References

- 1) Cassie, A. B. D. and S. Baxter: "Wettability of Porous Surface". *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944)
- 2) Saito, H. and H. Takazawa: "Modification of Water Repellent Property for the Surface by Painting of Water Repellent Coatings", *Hyomen Gijutsu*, **47**, 558-561 (1996)
- 3) Muroi, K.: "Development of Water Repellent Film by Electrodeposition Method", *Hyomen Gijutsu*, **47**, 562-565 (1996)
- 4) Hozumi, A. and O. Takai: "Low Temperature Deposition of Highly Transparent and Water-Repellent Films — Application to Transparent Plastic Substrates —", *Hyomen Gijutsu*, **47**, 575-579 (1996)
- 5) Takada, Y.: "Ultrahydrophobic Surface Prepared

- Using the Chemical Adsorption", *Hyomen Gijutsu*, **47**, 580-583 (1996)
- 6) Wenzel, R. W. : "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936)
 - 7) Kanazawa, T., M. Chikazawa, T. Takei and K. Mukasa : "Characterization of Surface OH Groups on Porous Glass", *Yogyo-Kyokai-shi*, **92**, 654-659 (1984)
 - 8) Fripiat, J. J. and J. Uytterhoeven : "Hydroxyl Content on Silica Gel "Aerosil" ", *J. Phys. Chem.*, **66**, 800-805 (1962)
 - 9) "IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry.", *Pure and Appl. Chem.*, **31**, 578 (1972)
 - 10) Lippens, B. C. and J. H. de boer : "Studies on Pore Systems in Catalysis V. The t Method", *J. Catalysis*, **4**, 319-323 (1965)
 - 11) Sing, K. S. W. : "Surface Area Determination", p. 25, Butterworths (1996)
 - 12) Fuji, M., H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa : "The Change in the Water Vapor Affinity of Fine Particles Loaded with Trimethylsilyl Groups", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **32**, 649-654 (1996)
 - 13) Takei, T., A. Yamazaki, T. Watanabe and M. Chikazawa : "Water Adsorption Properties on Porous Silica Glass Modified by Trimethylsilyl Groups", *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 409 (1997)
 - 14) Naono, H., R. Fujiwara and M. Yagi : "Determination of Physisorbed and Chemisorbed Water on Silica Gel and Porous Silica Glass by Means of Desorption Isotherms of Water Vapor", *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 74-82 (1980)
 - 15) Taylor, J. A. G. and J. A. Hockey : "Heats of Immersion in Water of Characterized Silicas of Varying Specific Surface Area", *J. Phys. Chem.*, **70**, 2169-2172 (1966)
 - 16) Fuji, M., H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa : "The Change in Wettability and Structure of Silica Powder Surfaces Modified with Hexamethyldisilazane", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **33**, 740-746 (1996)
 - 17) Fuji, M., K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa : "Change in Surface Property and Structure of Porous Silica Particle by Hydrothermal Treatments", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **30**, 706-721 (1998)
 - 18) Iler, R. K. : "The Chemistry of Silica", p. 482, Wiley-Interscience (1979)