

シリカ粉体表面の化学的特性と改質<sup>†</sup>近沢正敏<sup>††</sup> 武井 孝<sup>††</sup>

酸化物粉体の表面物性は、表面水酸基に左右される。本報告では  $\text{SiO}_2$  を代表例として取り上げ、表面水酸基の量やタイプの分離定量法、水酸基の吸着性、反応性について、さらに反応性を利用して各種表面改質を行ない、親水・疎水性、すなわち水濡れ性を測定し、表面の制御における改質基の役割、機能発現のメカニズムについて解説した。

**Keywords:** 表面水酸基, 吸着性, 反応性, 表面改質, 分散嗜好性, 毛管凝縮

Surface properties of oxide powders depend largely on surface OH groups. In this report, amount and type of the surface OH groups, and adsorption and reaction properties of their groups are discussed. The role of modified groups which are introduced by the reaction of various molecules with surface OH groups to controlling wetting property are explained on the base of surface micro structure of modifiers. The mechanism of wetting is also discussed.

**Keywords:** surface OH group, adsorption property, reactivity of surface OH group, surface modification, wettability, capillary condensation

## 1 はじめに

粉体は各種有用材料の原料として使用され、その物性が最終的に作製された材料の物性や機能の発現に大きな影響を与えている。したがって材料の機能や性能の向上、あるいは新奇的な材料の開発に原料粉体に対する要求は、今後一層多種多様化すると同時に、粉体の物性や機能のより精密な制御へと発展するものと考えられる。このような要求に応えるためには、粒子および改質粒子の精密な表面キャラクタリゼーション、そしてそれらの結果と粉体の物性や機能との間の関係を明らかにする必要がある。ここでは非晶質シリカおよびそれらの表面改質粉体を試料とし、これらの点について概説する。

## 2 表面の特性

## 2.1 結合の不飽和

固体の表面は、固体の破断によって、あるいは原子、イオン、分子を集積することにより形成される。したがって、固体表面は固体内部とは異なり結合的には不飽和な状態である。この不安定な状態は、様々な形での表面緩和により安定化している。これらの緩和は、共有結合、イオン結合、金属結合など化学結合の種類により、また物質の違い、結晶面の差異により異なる。便宜上緩和を化学的变化を伴う化学的緩和と、伴わない物理的緩和とに分類できる。また大気下における実在表面では、大気中の活性な気体の物理吸着、化学吸着により表面は安定化されている。

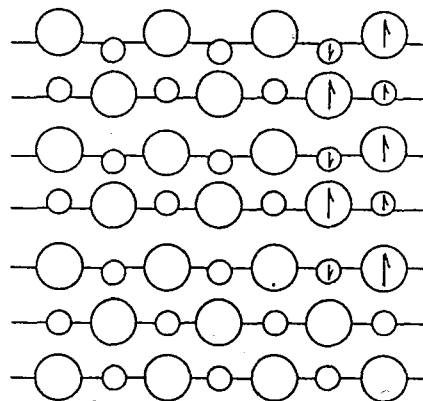
## 2.2 物理的緩和と化学的緩和

## 1) 物理的緩和

## a) 表面構成原子やイオンの格子位置の変動

<sup>†</sup> Surface chemical properties and surface modification of silica powders, by Masatoshi Chikazawa (chikazawa-masatoshi@c.metro-u.ac.jp) and Takashi Takei

<sup>††</sup> 東京都立大学大学院工学研究科 応用化学専攻 Division of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University 〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1



○: 陰イオン ○: 陽イオン  
実線は内部構造の延長の位置, 緩和は5層まで及ぶ。  
矢印は変位の方向を示す。

**Fig.1 Relaxation model of alkali halide surface (100)**

NaCl では Fig.1 に示すように陰イオンは、予想される格子位置より外側に、陽イオンは逆に固体内部側へと移動している。またこのような格子位置の変動は表面から5層まで及んでいるとされている[1].

## b) 表面原子の二次元再配列

Si の (111) 面では、表面原子が2次元方向で再配列している[2].

## 2) 化学的緩和

## a) 酸素の化学吸着

金属の表面は活性が高く大気中の酸素および水蒸気を化学吸着する。たとえば金属が酸化され腐食していくことは日常身近で起こっている現象である。

## b) 炭酸ガスの化学吸着

塩基性物質は大気中の炭酸ガスを化学吸着し炭酸塩を形成する。

c) 水蒸気の化学吸着

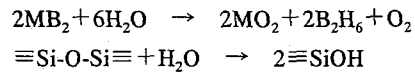
酸化物、たとえば SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの表面では、一般に水蒸気を容易に化学吸着し、表面は水酸基で被覆された状態となっている。

3 実在表面

実在の固体表面では、各種の表面緩和や水蒸気の物理吸着が起こり表面の安定化が計られている。さらに、頂点、稜、欠陥、転位、吸着不純物などが実在表面には存在し表面不均一の原因となっている。Fig.2 に表面のモデルを、また Fig.3 に 6 配位の原子で構成されている固体表面の結合状態のようすを示す。表面 A 上の原子は 5 配位で結合の不飽和度は 1 である。一方、表面 B 上の原子は 4 配位で結合の不飽和度は 2、表面 C 上の原子は 3 配位で不飽和度は 3 となる。頂点、稜における結合の不飽和度は結晶面における不飽和度よりも大きく化学的に活性となっている。また表面 A, B, C における単位面積当たりの原子密度、すなわち原子数は図から明らかなように異なっている。これらの原子密度や結合の不飽和度の違いが単位面積当たりの表面自由エネルギーの差異となっている。固体表面の物理化学的な評価値である表面自由エネルギーは、その表面を形成するのに必要な仕事量と定義される。したがって、表面自由エネルギーは、単位面積当たりの原子数、結合の不飽和度、結合 1 本当たりの結合エネルギーの積によって表される。表面 A, B, C の表面自由エネルギーの大きさの比は 1 : √2 : √3 となり、表面 C が最も大きい。結晶成長などにおいては、表面 C 上に 1 個の原子が析出する場合、析出原子は表面上の 3 個の原子との結合によって表面に固定される。一方表面 A 上に 1 個の原子が析出する場合、原子は表面原子 1 個との結合によって表面に固定されることになる。したがって析出原子の安定性は表面 C 上の方が高く、また析出する速度、すなわち結晶成長は表面 C が最も早く次いで表面 B, A の順となる。表面 C が成長していくと形成される固体の表面は A となる。固体の劈開性、成長法などにより作製された粉体粒子の結晶面などはこれら表面の自由エネルギーの大小に密接に関係する。

4 表面の化学的特性

酸化物の表面では、水蒸気を容易に化学吸着し、表面は水酸基で被覆された状態となっている。また窒化物、ホウ化物の表面でも、同様に水蒸気が次式のように化学吸着し酸化物が形成される。さらに水蒸気の化学吸着によってこの酸化物表面は水酸化された表面へと変化する。



表面上に形成された水酸基は、表面の吸着性、反応性、酸・塩基性に密接に関係している。これらの化学的特性を利用して、表面の改質が行われている。Fig.4 に各種酸化物粉体の等電点を示す[3]。金属イオンの電気陰性度が大きい酸化物ほど酸性的性質を示し、小さいと塩基的性質を示すことが分かる。

5 SiO<sub>2</sub> 表面のキャラクタリゼーション

5.1 試料

- 1) Aerosil-200 : 炎焼加水分解法により作製, 比表面積 200 m<sup>2</sup>/g, 2.8 OH/nm<sup>2</sup>
- 2) 多孔質ガラス : Corning# 7930, 細孔容積 25 vol%, 200 m<sup>2</sup>/g, 2.8~3.1 OH/nm<sup>2</sup>

5.2 表面水酸基の量, タイプの定量

- 1) タイプ : iso-type, gem-type, tri-type, H-bond type, Terminal type の表面水酸基など性質の異なる水酸基が存在する。それらを Fig.5 に示す。
- 2) 測定法 : Grignard 試薬法, シラン法, 昇温脱離法, 重水素置換法(重量法, IR), 表面水酸基の全量は次式

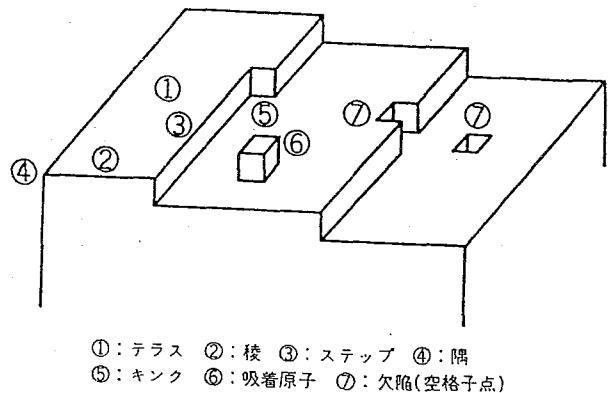
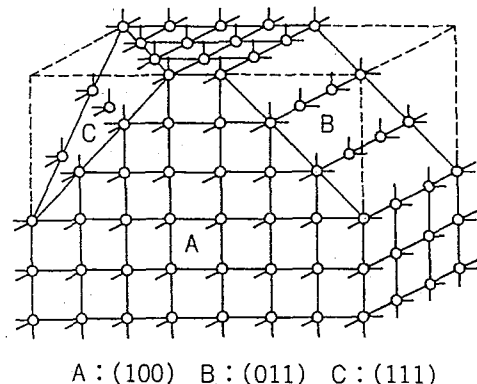


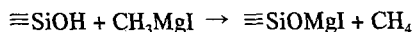
Fig.2 Model of solid surface



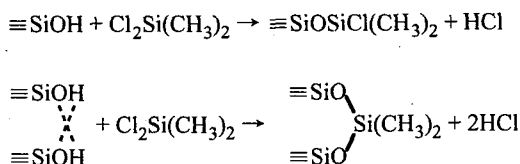
A : (100) B : (011) C : (111)

Fig.3 Difference in number of bonding scission on various crystal surfaces.

で示されるように Grignard 試薬と表面水酸基との反応で生じる CH<sub>4</sub>を定量することで測定可能である。



また iso-type と gem-type や H-bond type の分離定量は、ジメチルジクロロシラン(Cl<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)を用い、次のような反応の違いから行うことができる[4].



### 5.3 表面水酸基の吸着性

#### 5.3.1 水蒸気吸着

試料 2)の多孔質ガラスを用い、以下のような処理、あるいは表面改質処理により水酸基のタイプや量を制御した、あるいは各種表面官能基を有する表面を作製した。180 °C 4hr.加熱脱気すると物理吸着水のみが除去され、表面は H-bond type と free type の水酸基が存在する表面となる。一方、800 °C 4hr.加熱処理すると H-bond type の水酸基は縮合脱水除去され、free type の水酸基のみが存在する表面が得られる。この点は IR 分析より確認されている。この試料を(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl や Cl<sub>3</sub>Si で改質処理すると、free type 水酸基はすべて(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-基や Cl<sub>3</sub>Si-基に変換され目的の表面が作製される。導入された Cl<sub>3</sub>Si-基は、さらに水蒸気で加水分解し(OH)<sub>3</sub>Si-基に変換できる。種々の表面に対する水蒸気の吸着等温線を Fig.6 に示す[5]。低水蒸気圧において、表面水酸基 1 個当たりに対する水蒸気の吸着量、および吸着熱の比較から、水蒸気吸着性の大小関係は、次のようにまとめることができる。

水蒸気吸着性：H-bond type OH > free type OH > シロキサン表面 > -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 表面

#### 5.3.2 ベンゼン, n-ヘキサン, その他の分子の吸着

ベンゼンや n-ヘキサン, その他の分子の吸着において、free type OH および H-bond type OH がそれらの吸着に果たす役割を FT-IR 分析で検討した。n-ヘキサン吸着の場合、H-bond type OH のみが存在する表面では、分子吸着が起こっても FT-IR スペクトルに殆ど変化が認められないのに対し、free type OH のみが存在する表面では水酸基が吸着サイトとなり、free type OH の吸収ピークが低波数側に 35 cm<sup>-1</sup>シフトすることが確認された。同様の実験から他の分子の吸着においても、分子は優先的に free type OH 上に吸着し、OH 伸縮振動は低波数側へシフトすることが観察された。そのシフト量 Δν (cm<sup>-1</sup>)を次に示す[5].

ベンゼン：127, CO：85, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>：71, CHCl<sub>3</sub>：56, 改質炭素鎖長：48, CCl<sub>4</sub>：45, n-ヘキサン：35

したがって、各種分子の吸着において表面水酸基が果たす役割は、次のようにまとめることができる。

- a) 水蒸気吸着性：H-bond type OH > free type OH > シロキサン表面 > -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 表面
- b) ベンゼン：free type OH > H-bond type OH
- c) n-ヘキサン：free type OH > H-bond type OH
- d) その他の分子：free type OH > H-bond type OH

各種の分子吸着において、free type OH と吸着質分子との間の相互作用、すなわちシフト量 Δν は、吸着質分子の双極子モーメントの増加につれ大となった。一方ベンゼン吸着では、無極性分子であるにもかかわらず大きなシフトが起こり、π電子と free type OH との間の相互作用が重要であることを示した。また水蒸気吸着においては表面水酸基の果たす役割が他の分子の場合と異なっ

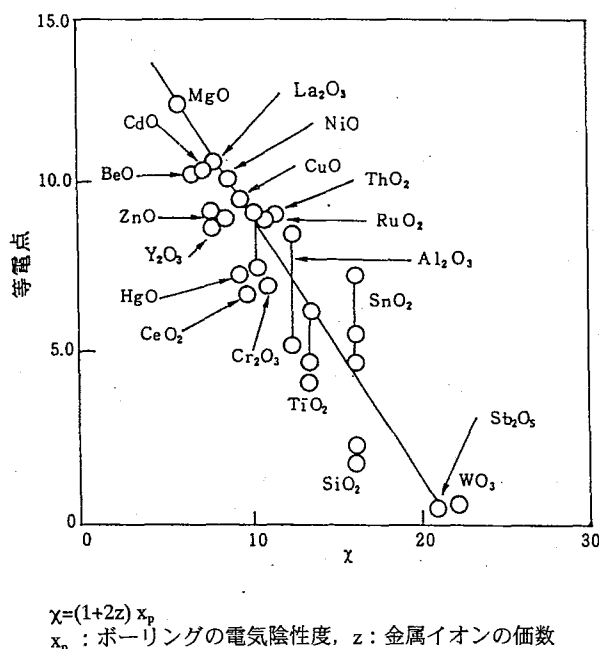


Fig.4 Relationship between isoelectric point of metal oxides and χ[3].

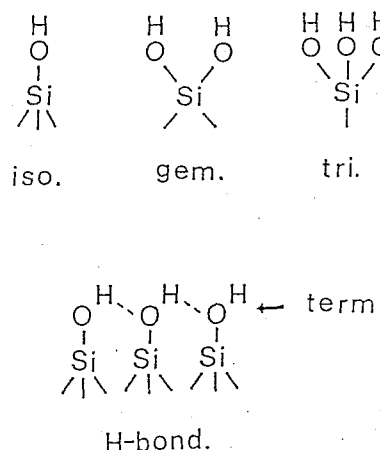


Fig.5 Various types of surface OH groups

た。吸着性の違いは次のように解釈される。すなわち水蒸気以外の他の吸着質分子の場合、水酸基が水素結合を切断して吸着質分子と相互作用をするよりは、互いに水素結合を堅持していた方が安定と考えられる。したがって吸着サイトは free type OH となる。一方水分子が H-bond type OH 上に吸着できるのは、吸着した水分子と H-bond type OH との間で新たな水素結合の形成、それと同時に既に水酸基間に形成されていた水素結合の再配列が起こり、結果として水素結合数の増加と個々の水素結合の安定化が計れ水分子の吸着構造は安定化すると解釈される。

5.4 表面水酸基の反応性

シリカ表面上の水酸基は、極性サイトとして吸着現象において重要な役割を果たすと同時に、表面改質の反応サイトとしても利用されている。表面水酸基と各種アルコール類、あるいはシラン類との反応性の大小の順は、free type OH > H-bond type OH であった[5].

- 1)  $\text{SiCl}_4$  : free-type OH > H-bond OH
- 2)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  : free-type OH > H-bond OH
- 3)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  : free-type OH > H-bond OH
- 4)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  : free-type OH > H-bond OH
- 5)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$  : free-type OH > H-bond OH

一例を Fig.7 に示す[6].

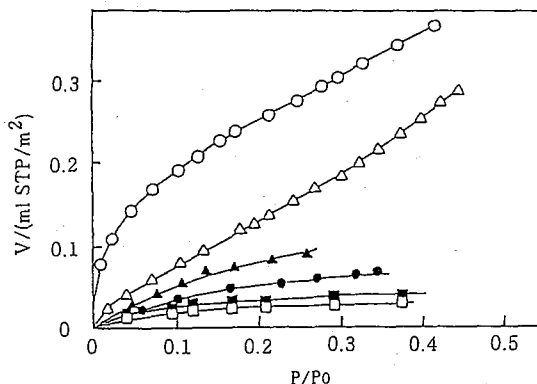
5.5 表面シロキサンへの吸着性と反応性

シリカは共有結合性が高く、したがってシロキサンの極性は小さい。通常シリカ表面の極性は表面水酸基で発揮されている。この点は Fig.6 の水蒸気吸着において、シロキサン表面に対する吸着性が非常に小さいことから明らかである。またシロキサンの反応性はシロキサン結合角の歪みに密接に関係している。シリカゲルの脱水機能が 450℃ 以上の加熱処理により減少することやガラスのなましもこの結合の歪みの除去に関係している。

- 1) 2員環 : 非常に不安定で反応性は大である[7].
- 2) その他 : 反応性はシロキサン結合角の歪みの大小に依存する。歪みの大きさは環の大きさに密接に関係する。Table 1 にその例を示す[7]

5.6 固液界面近傍の液体構造や物性の変化

固液界面近傍の液体は固体表面の強い作用力を受けるため、バルクな液体の構造とは異なっていると推定され、その結果各種の液体物性も違っていると考えられる。しかしながら、これらの点を直接分析評価する有効な方法が少ないこと、固体と液体が共存していても界面近傍の液体量が相対的に極めて僅かであることなどから研究例も少ない。ここでは、固液界面近傍の液体量が多いと考えられる系を用いることによって、固液界面近傍液体の密度、相変化温度について調べた結果について述べる。



処理条件

- : 180℃, 4h (free type OH + H-bond OH) 3.1 OH/ nm<sup>2</sup>
- △ : 800℃, 4h (free type OH) 0.9 OH/ nm<sup>2</sup>
- : 800℃, 4h 後  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  処理,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -基の導入, 0.9  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -/ nm<sup>2</sup>
- : 800℃, 4h 後  $\text{SiCl}_4$  処理  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -基の導入, 0.9  $\text{Cl}_3\text{Si}$ -/ nm<sup>2</sup>
- ▲ : 800℃, 4h 後  $\text{SiCl}_4$  処理後 加熱加水分解
- : シロキサンだけの表面 (計算より求めた等温線)

Fig.6 Adsorption isotherms of water vapor on porous glass surfaces (sample 2) [5].

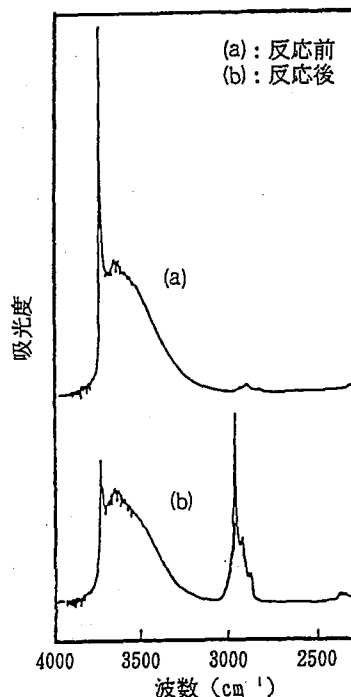


Fig.7 Reaction of t-butanol with surface OH groups[6]

Table 1 Strain energy of cyclic structure in SiO<sub>2</sub> and their IR or Raman spectra.

連結環構造	ピーク位置	分光法	歪みエネルギー (kJ/mol Si-O)
4員環	888/908	赤外	58
6員環	605	ラマン	17
8員環	490	ラマン	-

5.6.1 表面水酸基の影響

固体表面上に形成された多分子吸着層の固液の相変化温度は、吸着等温線を Clausius-Clapeyron プロットすることにより求めることができる。また DSC などの熱分析装置を利用して直接測定することも可能である。試料 2) の多孔質ガラス上に形成された水蒸気吸着層の場合における Clausius-Clapeyron プロットの結果を Fig.8 に示す[8]。固液の相変化がなければ Clausius-Clapeyron プロットは 1 本の直線で示され、その勾配から吸着層の蒸発潜熱、あるいは昇華熱が求められる。図に示されるように、固液の相変化が起こると 2 本の直線で表される。高温側の直線の勾配から吸着層の蒸発潜熱が、低温側の勾配からは吸着層の昇華熱がそれぞれ計算され、2 本の直線の交点から吸着層の相変化温度が求められる。

固液の相変化温度は、吸着層の状態に影響され変化する。また吸着層の状態は、固体表面の水蒸気親和性  $S(H_2O)/S(N_2)$  に密接に関係するはずである。ここで  $S(H_2O)$ 、 $S(N_2)$  はそれぞれ水蒸気吸着、窒素吸着から求めた粉体の表面積であるので、 $S(H_2O)/S(N_2)$  値は、固体表面の親水性部分の割合を示している。Fig.9 に相変化温度に与える水蒸気親和性、および吸着層の厚みの影響を示す[9]。吸着層の厚みは  $V/V_m$  で表されているが、ここで  $V_m$  は単分子層吸着量を表す。

同じ吸着層の厚みで比較すると、 $S(H_2O)/S(N_2)=0.5$  のとき相変化温度は最も低温となった。このことは次のよう

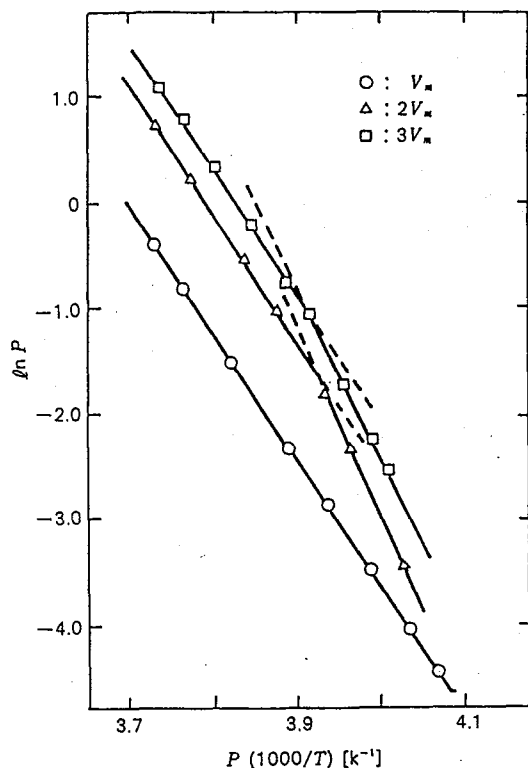


Fig.8 Clausius-Clapeyron plots of water layer formed on porous glass surface[8].

に解釈される。水酸基の分布は、水蒸気吸着サイトの分布であり、固体表面の親水性の大小に密接に関係する。これはまた強く配向吸着した水分子の分子間距離に関係する。水分子間における水素結合の形成のし易さやその強度は、この水分子間距離に強く依存する。すなわち  $S(H_2O)/S(N_2)=1$  の場合、水分子はお互いに接触した状態で存在しているので、相変化で氷構造を形成するためには水分子は回転配向するだけで氷構造の形成が可能である。一方  $S(H_2O)/S(N_2) < 1$  の場合、水分子は吸着サイトから移動し互いに接触し配向して氷構造を形成する必要がある。したがって相変化はより低温で起こることになるであろう。 $S(H_2O)/S(N_2)$  の値がさらに小さくなると、水蒸気吸着は吸着サイトを中心に島状吸着で成長するようになる。すなわち吸着水分子はお互いに接触しあい、また固体表面とは弱い相互作用で吸着するようになる。したがって水蒸気親和性の減少と共に液体物性は次第にバルクの水に近い状態となる。それゆえ相変化温度は水蒸気親和性の減少につれ逆に高くなり、0℃に近づくものと考えられる。約  $S(H_2O)/S(N_2) = 0.5$  のとき、吸着機構が配向局在的な吸着から島状吸着へと変化する領域と推定される。

5.6.2 固体表面の影響のおよぶ範囲

固液界面近傍の液体物性が固体表面の影響で変化しているが、このような影響は固体表面からどの程度の距離までおよんでいるのかについての知見は少ない。試料(2)やその他の多孔質ガラスを用い、相変化温度と細孔半径との間の関係を Fig.10 に示す[10]。

固体表面の影響がおよんでいる距離は、表面の水酸基量が多い場合ほど、また液体分子の極性が大きい場合ほど長くなった。三次元的に水素結合の形成能を有する水分子において、固体表面の影響は最も大きく、試料(2)の多孔質ガラスを用いその細孔内の液体物性として密度を測定した場合、固体表面の影響のおよぶ範囲はおおよそ 4.5nm と求められた[8]。

6 表面改質

表面改質による粉体物性の効果的な制御は、粉体表面のマイクロ物性の精密な設計によって行われるべきであって、たとえば分散嗜好性、濡れ性、接触角などが任意に制御できることが望ましい。ここでは表面のマイクロ物性とマクロ物性を便宜的に次のように分類する。

- マイクロ物性：水蒸気吸着性，毛管凝縮，浸漬熱，改質基の量とその運動状態や幾何学的被覆状態，改質基の大きさや形状の効果
- マクロ物性：分散嗜好性，(水，ヘキサン，両混合溶媒中への分散性)，接触角

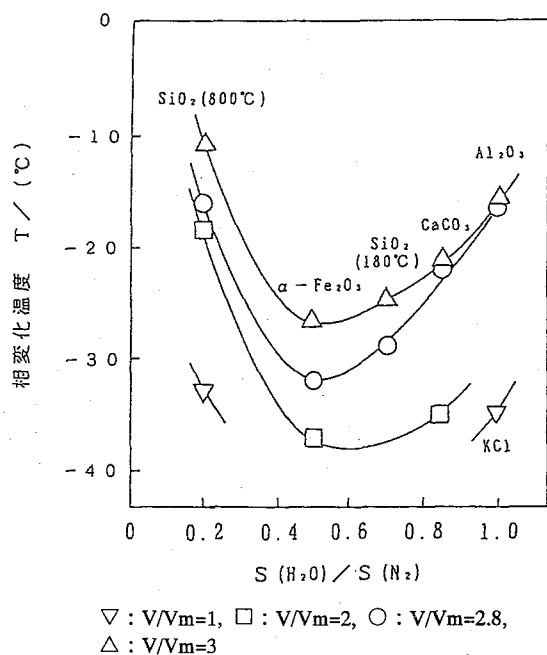


Fig.9 Relationship between phase transition temperature and water vapor affinity  $S(H_2O)/S(N_2)$ .

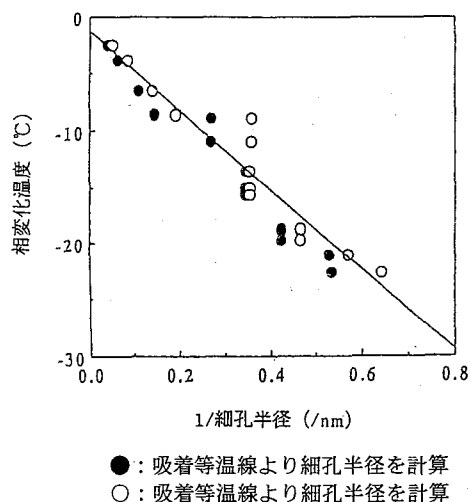


Fig.10 Effect of pore radius of porous glass on phase transition temperature[10].

6.1 改質機能—マイクロ物性とマクロ物性の対応—

粉体表面の改質設計のために、マイクロ物性とマクロ物性の間における次のような関係を明らかにする必要がある。

1) 表面被覆率

表面被覆率は、粉体の全表面積に対し、改質基が表面上で占有している面積の割合で示される。同一の表面被覆率でも、小さい改質基、あるいは大きな改質基で改質した場合とで、改質表面の物性は異なると判断される。また、改質基の被覆面積が同一でも、改質基の垂直高さが異なれば改質効果も違うことが推定される。

2) 改質率

改質率は、表面の全反応サイトに対して、実際に改質

試薬が反応した割合で示される。表面物性は、表面に存在する親水基（水酸基）と疎水基（改質基）との割合で変化する。また改質率の増大により改質基の立体構造や運動状態、集合状態は異なるので、改質効果は当然違ってくる。

3) 改質基の幾何学的立体構造

固体表面と改質基との間の相互作用の大小によって改質基の表面上での被覆状態や形状は異なる。また改質量の増大につれ改質基間に相互作用が生じ、改質基の形状や嵩高さ、運動状態は逐次変化する。すなわち、改質量の増加につれ改質基の炭素鎖の C-C 結合のトランス、ゴーシュ構造の割合は変化し、それは改質基の直線のあるいは平面的構造、または嵩高い構造に反映され、結果として表面の被覆状態や親水・疎水性の程度を左右すると考えられる。

4) 改質基の運動状態

改質基の運動状態として、炭素鎖長全体の運動と鎖長中のメチレンセグメントの動きの二つが考えられる。これらの運動状態の差異によって改質基の幾何学的立体構造に違いが生じ、改質機能は異なると判断される。運動状態は、一般に改質率の増大につれ概略的には、気体的→液体的→固体の状態へと順次変化する事が予想される。

5) 表面被覆率や表面改質率とマクロ物性との関係

これらの間の定量的関係を解明する必要がある。

6) 接触角と分散嗜好性との間の定量的関係

以上表面設計のために解明すべきマイクロ物性、マクロ物性間の相関事項について述べた。内容の一部について得られている知見については以下に述べる。

6.2 Aerosil-200 を直鎖アルコール類で改質

試料 Aerosil-200 の表面改質は、表面水酸基と各種直鎖アルコール類（炭素鎖長 C3, C5, C8）との反応により行った。各種改質試料に対し、水蒸気吸着や浸漬熱測定などのマイクロ物性、分散嗜好性などのマクロ物性の各測定を行い Aerosil-200 の改質表面を評価した[11].

- 1) 分散嗜好性：水面上に浮遊したときの表面被覆率はそれぞれの直鎖アルコールで C3 (23%), C5 (19%), C8 (18%) であった。
- 2) 浸漬熱：浸漬熱測定から求めた親水・疎水性変化の被覆率点は次のように求められた。C3 (33%), C5 (24%), C8 (20%)
- 3) 水蒸気吸着：疎水性表面の場合、高温度下で吸着性の変化が認められた。すなわち、多分子層吸着が困難となり、二次元的に連続した吸着水膜の形成ができなかった。（改質基の被覆面積と高さ、親水性表面の大きさ、すなわち H<sub>2</sub>O 吸着分子の二次元集合面積の大きさが重要であった）
- 4) 鎖長やバルキネスの効果：同一の被覆率、改質率（同

一改質基数)で比較すると、改質効果の大小の順序は、 $C3 < C5 < C8$ であった。

- 5) 改質基の運動性：低改質率→運動性大，高改質率→運動性小，疎水基は集合状態，バルキネスは大であることが，Molecular Dynamics シミュレーションの結果から推定された[12]。

### 6.3 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基の導入による Aerosil-200 の表面改質

Aerosil-200 の表面水酸基と  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ， $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  との反応による  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  基を表面に導入し改質した。改質試料の表面物性の評価を行った結果を以下に示す。

- 1) 分散嗜好性：表面被覆率約 40 % 以上の改質に Aerosil-200 は水面上に浮遊した[13]。  
2) 接触角：被覆率 35~43 % で，接触角は 0 から 55° へ急増した。

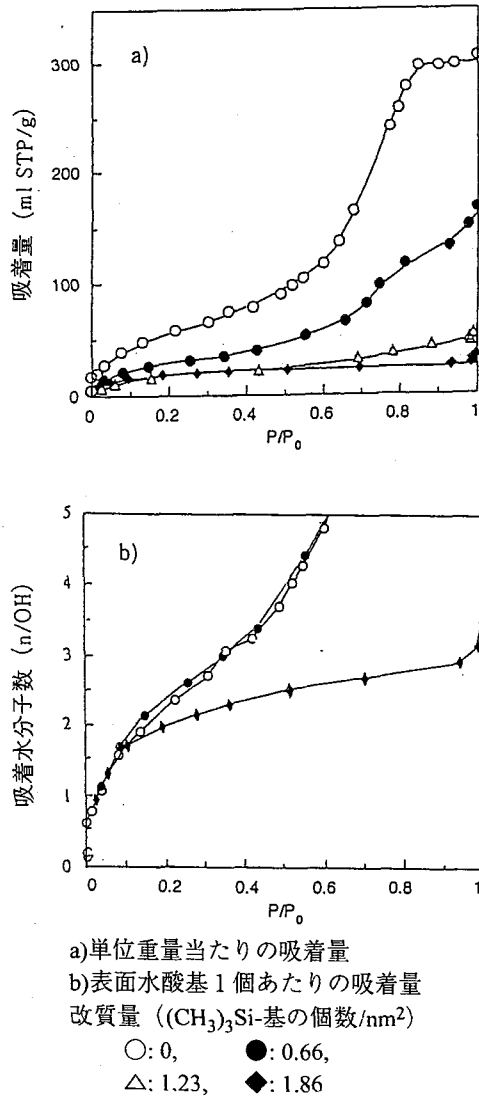


Fig.11 Water vapor adsorption isotherms on modified porous glasses[14].

### 6.4 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基の導入による多孔質ガラスの表面改質

多孔質ガラスの表面改質は，表面水酸基と  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$  との反応により行なった。改質試料の水蒸気吸着性および毛管凝縮現象を Fig.11 に示す[14]。

- 1) 水蒸気吸着：低湿度下では，未改質試料，改質試料とも表面水酸基に 1:2 の割合で  $\text{H}_2\text{O}$  は吸着した。高湿度下では，高改質試料の場合水分子の多分子層吸着は困難となった。  
2) 毛管凝縮： $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  基の被覆率約 67 % 以上で 2~3 分子層以上の多分子層吸着は不可能となり，毛管凝縮は起こらなかった。

### 7 おわりに

粒子表面および表面に接した固液界面近傍の液体物性のキャラクタリゼーションを，主としてシリカ表面に限定して述べた。他の酸化物粉体においても同様な手法で解析可能と考える。また得られた結果においても類似した点が多いと考える。筆者らの興味を中心に述べたので，内容的に偏っている部分が多いことと思う。他の文献，参考図書を参考にして頂ければ幸いである。

### 参考文献

- [1] Benson, G.C., Claxton, T. A.: Application of a shell model to the surface distortion in alkali halide crystals. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1356-1360 (1966).  
[2] 村田好正: 表面・界面を探る. 化学と工業 **39**, 819-822 (1968).  
[3] Tanaka, K., Ozaki, A.: Acid-base properties and catalytic activity of solid surfaces. *J. Catal.*, **8**, 1-7 (1967).  
[4] Kanazawa, T., Chikazawa, M., Takei, T., Mukasa, K.: Characterization of surface OH groups on porous glass, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 654-659 (1984).  
[5] 近沢正敏: 粉体表面の精密な改質制御. 無機マテリアル **6**, 5-15 (1999).  
[6] 近沢正敏, 藤正督: 粒子表面の精密設計—マイクロな表面設計でマクロな物性制御—. 粉体と工業 **30**, 31-37 (1998).  
[7] 武井孝: 表面の化学的性質とその評価. 色材 **69**, 623-631 (1996).  
[8] Chikazawa, M., Kanazawa T., Yamaguchi, T.: The role of adsorbed water on adhesion force of powder particles. *KONA*, **2**, 54-61 (1984).  
[9] Chikazawa, M., Takei, T., Fuji, M.: Physical properties of water adsorption layers formed on various particle surface. *Proc. of World Congress on Particle Technology*, **3**, 37 (1998).  
[10] Chikazawa, M., Takei, T., Konishi T., Fuji, M.: Interfacial chemistry concerning frost damage of in-

- organic porous building materials. *Memoirs of Faculty of Engineering Tokyo Metropolitan Univ.*, **44**, 31-36 (1994).
- [11] Fuji, M., Takei T., Watanabe T., Chikazawa M.: Wettability of fine silica powder surfaces modified with several normal alcohols. *Colloid & Surfaces*, (1999) in press.
- [12] Fuji, M., Ueno S., Takei T., Watanabe T., Chikazawa M.: A conformation study of normal alkoxy groups introduced on to a silica surface. *Advanced Powder Technol.*, **9**, 261-272 (1998).; 藤正督, 上野省一, 武井孝, 渡辺徹, 近沢正敏: シリカ表面に導入された直鎖型アルコキシ基の構造評価. 粉体工学会誌 **34**, No.9, 646-652 (1997).
- [13] Fuji, M., Iwata, H., Takei, T., Watanabe, T., Chikazawa, M.: The change in the water vapor affinity of fine silica particles loaded with trimethylsilyl groups. *Advanced Powder Technol.*, **8**, 325-334 (1997).; 藤正督, 岩田宏敬, 武井孝, 渡辺徹, 近沢正敏: トリメチルシリル基を導入したシリカ微粉体の水蒸気吸着特性. 粉体工学会誌 **32**, No.9, 649-654 (1995).
- [14] Takei, T., Yamazaki, A., Watanabe, T., Chikazawa, M.: Water adsorption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups. *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 409-414 (1997).