

# シリカ粒子と反応したシラン重縮合体の硬度におよぼす シラン分子のアルコキシ基の数と有機官能基の影響

中村 吉伸\* 福田 知由\* 山村 和広\* 藤井 秀司\*

Influences of Alkoxy Group Number and the Organic Functional Group of  
Silane Molecules on the Hardness of Polycondensed Silane Reacts with Silica Particles

Yoshinobu NAKAMURA\*, Tomoyoshi FUKUDA\*, Kazuhiro YAMAMURA\* and Syuji FUJII\*

## [Abstract]

The surface treatment of spherical silica particles using a glycidoxy or amino functional silane coupling agent was conducted and the effect of the alkoxy group number on the molecular mobility of the silane chain with multilayer coverage was investigated by <sup>1</sup>H pulse nuclear magnetic resonance. The silica particles were treated with a 2-propanol solution and heated at 120 °C for 24 h after solvent evaporation. For multilayer coverage, the linear chain and network structures were expected to form on the surface by a polycondensation reaction using the di- and trialkoxy structures, respectively. However, the rigid network structure was formed from both the di- and trialkoxy structures for both glycidoxy and amino functional silanes. Fourier transform infrared spectroscopic analysis revealed that a ring opening of the epoxy group occurred, followed by a reaction to form the network structure, even with the dialkoxy structure for the glycidoxy functional. The ring opening of the epoxy group could be reduced by setting the heating temperature at 80 °C, and the linear chain structure was formed by di-alkoxy structure. In the case of the amino group, the network formation by the dialkoxy structure was seemed to be caused by the hydrogen bonding between the amino group and the silanol group on a silica surface.

## [要旨]

文化財保存に用いられている OH-100 の成分であるシラン化合物は、シラン分子のアルコキシ基の数や有機官能基の種類により、補強する土壌との反応性や形成したシラン重縮合体の硬さをコントロールすることが可能である。この点について基礎的に検討した。グリシドキシ基あるいはアミノ基を含有し、アルコキシ基の数が2と3のシランカップリング剤で球状シリカ粒子の表面処理を行い、多分子被覆層のシラン分子鎖の運動性を<sup>1</sup>Hパルス核磁気共鳴（パルスNMR）で評価した。パルスNMR測定の結果、グリシドキシ基では処理後の加熱温度が120℃の場合、アルコキシ基の数が2、3ともにシラン鎖はリジッドであった。赤外分光分析から加熱でエポキシ基の開環が起り、アルコキシ基による網目形成反応に関与している可能性が示された。加熱温度80℃では、アルコキシ基の数が2の場合はシラン鎖がフレキシブルであった。アミノ基の場合も、アルコキシ基の数が2、3ともにシラン鎖はリジッドであった。アミノ基と

---

\* 大阪工業大学工学部 (Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology, Japan)

シリカ表面のシラノール基との水素結合の影響と考えられる。また、アルコキシ基の数が2より3の方がわずかに緩和がゆるやかであった。熱重量分析から、アルコキシ基の数が3の場合は、2の場合より吸着水がシラン処理層により多く残存しており、これが影響したものと推定した。

## 1 緒言

既報<sup>1)</sup>では、文化財の保存に実績のある接着剤として石材強化剤「OH100」(シラン化合物)、「Nanorestore」(水酸化カルシウムの2-プロパノール分散溶液)の土壌に対する浸透性や固化性について検討した。その結果、OH100は、浸透性、固化性が適度でバランスが良く、シリカ主成分の豊浦標準砂の固化性に優れていた。Nanorestoreは、豊浦標準砂には固化性を示さなかったが、炭酸カルシウムにはある程度の固化性を示した。イドウートのマスタバの岩盤層は、炭酸カルシウム成分を含むので効果が期待できることを明らかにした。

著者ら<sup>2-15)</sup>は、シランカップリング剤の無機粒子との反応性や表面処理した無機粒子を充てんした高分子の力学特性に関する一連の研究を行っている。既報<sup>8)</sup>では、メルカプト基を含有し、アルコキシ基の数が2と3のシランカップリング剤を用い、被覆量を変化させて表面処理したシリカ粒子の<sup>1</sup>Hパルス核磁気共鳴(パルスNMR)測定を行い、粒子表面上のシラン分子鎖の運動性を評価した。シランカップリング剤で無機粒子の多分子層被覆を行うと、アルコキシ基の数が2の場合の無機表面のシラン鎖は直鎖状、3の場合はネットワーク状になるはずである。パルスNMRの緩和時間はアルコキシ基の数が2の場合の方が3の場合より長かった。アルコキシ基の数が2の場合は、被覆量の増加にともなって緩和時間が長くなったが、3の場合は被覆量の影響がなかった。アルコキシ基の数が2の場合のシラン鎖は直鎖状であるのでフレキシブルで、鎖長とともにこれがより顕著になるのに対し、3の場合はネットワーク状であるために被覆量に依存せずにリジッドであることが分かった。

OH-100のようなシラン化合物も、アルコキシ基の数によってシリカ粒子表面と反応したシラン重縮合体をフレキシブルなものからリジッドなものまでコントロールできるはずである。また、シラン化合物に有機官能基としてアミノ基を導入すると、既報<sup>1)</sup>で反応性が低かった炭酸カルシウムにも水素結合で吸着する可能性がある<sup>16-18)</sup>。

本研究では、シラン化合物としてグリシドキシ基とアミノ基を含有するシランカップリング剤を用い、シリカ粒子との反応性やシリカ粒子表面と反応したシラン重縮合体の硬度について基礎的に検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

球状シリカ粒子(FB-3SDX、電気化学工業㈱、平均粒子径3.3 μm、比表面積5.3 m<sup>2</sup>/g)と表面処理の溶媒としての2-プロパノール(2-PA、シグマアルドリッチジャパン㈱)を用いた。シランカップリング剤は、有機官能基にグリシドキシ基およびアミノ基を含有する以下を用いた。いずれも信越化学工業㈱より提供された。

シリカ粒子と反応したシラン重縮合体の硬度におよぼすシラン分子のアルコキシ基の数と有機官能基の影響

- 3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン (GPDMS、KBM-402)
- 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (GPTMS、KBM-403)
- 3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン (APDES、KBE-902)
- 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES、KBE-903)
- 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン (MrPDMS、KBM-802)
- 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MrPTMS、KBM-803)

## 2.2 シリカ粒子のシランカップリング剤処理

表面処理は、既報<sup>7,8,10-13)</sup>と同様に以下のように行った。シリカの単分子層被覆に必要なシランカップリング剤の量を、表面被覆比 (Surface coverage) = 1 とした。表面処理時のシランの添加量は、表面被覆比 5 に相当する量である。シランとシリカ粒子を 2-PA を媒体としてエバポレータ中、室温で 5 分間混合した後、減圧して 2-PA を蒸発させた。2-PA が飛散した後、処理シリカを室温で 24 時間放置し、さらに乾燥機中で 120°C で 24 時間加熱した。これを表面処理シリカとした。処理溶液の pH の調整は、1.0 wt% の NaOH 水溶液あるいは 1.0 wt% の HCl 水溶液を添加して行い、pH は pH 試験紙で測った。

## 2.3 シランカップリング剤重縮合体の作製

シランカップリング剤およびイオン交換水を 1/2 (v/v) の割合で混合し、所定の温度で 24 h 加熱して状態を観察した。

## 2.4 示差熱 - 熱重量同時測定 (TG-DTA)

表面処理シリカ粒子のシランカップリング剤の付着量は、示差熱 - 熱重量同時測定装置 (TG/DTA6300、エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)) で測定した。大気雰囲気下 (流量 300 mL /min) で 1000°C まで昇温速度 10°C /min で加熱した。加熱による減量からシランの被覆量を算出した。

## 2.5 パルス NMR

シラン処理層の分子運動性の評価として既報<sup>7,9-12)</sup>と同様に <sup>1</sup>H パルス NMR (JEOL-JNM-MU25、共鳴周波数 25 MHz、日本電子(株)) の測定をソリッドエコー法により 35°C で行った。ソリッドエコー法は、積算回数 128 回、ラジオ波のパルス幅 2.2 μs、パルス間隔 8.0 μs、パルス繰り返し時間 1.0 s、測定時間 2 ms で行い、得られた結果は Tanaka ら<sup>19,20)</sup>の手法に従って  $T_2$  緩和時間を 2 つに分割するとともに、それぞれの成分に帰属するプロトンの相対的な比率をもとめた。

## 2.6 赤外分光分析

GPDMS とイオン交換水の混合物 (1/2、w/w) をビーカー中でマグネチックスターラーを用いて室温で 24 h 攪拌した。これをスクリュウ管に移して 80°C で 24 h 加熱し、一部はさらに 120°C で 24

h 加熱した。これらをフーリエ変換赤外分光分析装置 (FT-IR、Nicolet Magna 760、Thermo Fisher Scientific) を用いて ATR 法 (Ge 45° Thunderdome、Thermo Fisher Scientific) で測定した。測定条件は、分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 64 回、スペクトル範囲  $4000\sim 675\text{ cm}^{-1}$  である。

### 3 結果および考察

#### 3.1 グリシドキシ基含有シランカップリング剤

既報<sup>1)</sup>において土壌の固化に有効であった湿気硬化型エポキシ樹脂と、浸透性に優れる OH-100 のようなシラン化合物とのハイブリッド接着剤を設計しようとする場合、OH-100 にエポキシ樹脂との反応性を付与するためにグリシドキシ基含有シランカップリング剤を導入する必要がある。

Fig. 1 には、GPDMS と GPTMS の混合溶液で処理したシリカ粒子のソリッドエコー法によるパルス NMR の FID カーブを示した。横軸は log スケールで示している。いずれも 10 から  $40\ \mu\text{s}$  の間で急激な緩和が起こっていた。既報<sup>8, 10)</sup>のメルカプト基を有するシランの場合、アルコキシ基の数が 3 では Fig. 1 のような急激な緩和が、2 ではより緩やかな緩和が起こり、混合系は混合比に依存してこれらの中間の緩和を示した。つまり、メルカプト基の場合と緩和挙動が大きく異なり、グリシドキシ基の場合はアルコキシ基の数が 2 でもリジッドなネットワーク構造を有していることを示している。

これらの FID カーブを Tanaka ら<sup>19, 20)</sup>の手法に従って既報<sup>8, 10-13)</sup>と同様に 2 成分に分割する回帰を行った。相対的により短い緩和時間の成分を“短時間成分”、より長い緩和時間の成分を“長時間成分”とした。

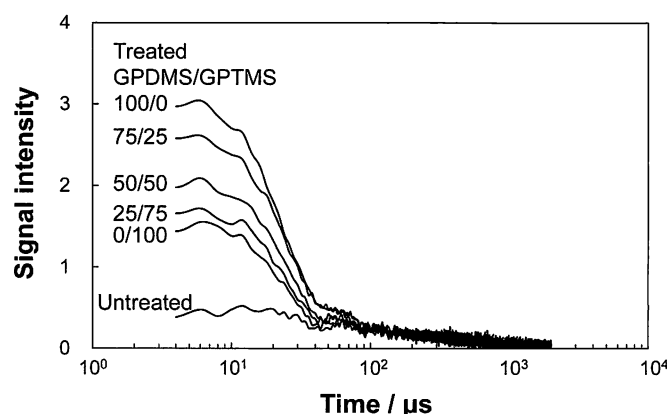


Fig. 1 FID curves of silica particles treated with GPDMS/GPTMS mixtures in 2-PA solution and heated at  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 24 h measured by pulse NMR using solid echo method at  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  [The horizontal axis is shown by logarithm.]

Fig. 2 には、短時間成分および長時間成分の緩和時間と GPDMS と GPTMS の混合比の関係を示した。短時間成分および長時間成分の緩和時間ともに混合比に依存せず、ほぼ一定であった。別途もとめた短時間成分および長時間成分のプロトン比の結果から、短時間成分が 90%以上の主成分であった。Fig. 2 には既報<sup>8)</sup>のメルカプト基の場合の短時間成分の緩和時間も示した (●)。このようにグリシドキシ基とメルカプト基では傾向が大きく異なり、GPDMS ではフレキシブルなシラン鎖は得られなかった。既報<sup>8)</sup>では、シランのみの重縮合体 (ポリシラン) を作製してその状態を観察した。メルカプト基を有

するシランの場合、アルコキシ基の数が2では液状、3では固体のポリシランが得られた。そこで、グリシドキシ基を有するシランについても同様の検討を行った。

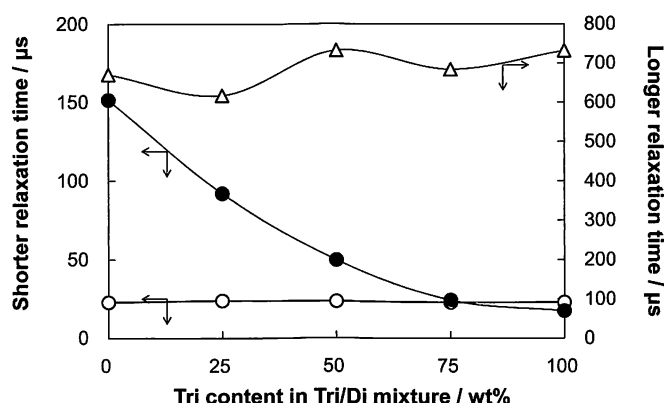


Fig. 2 Shorter (○, ●) and longer (△) relaxation time of silica particles treated with GPDMS/GPTMS or (○, △) MrPDMS/MrPTMS (●) mixtures as a function of trialkoxy content in the mixtures measured by pulse NMR using solid echo method at 35°C

Table 1 には、加熱温度の異なるシラン/水混合物の加熱後の状態を示した。まず、グリシドキシ基含有シランの重縮合反応を促進するために溶液を pH10 に調整し、室温で 1 週間放置した。アルコキシ基の数が 2 では粘調な液体、3 では固体がそれぞれ得られた。80°C で 24 h 加熱した場合も同様であった。しかしながら、120°C で加熱した場合はどちらも固体となった。比較のためにメルカプト基やアミノ基を有するシラン、および反応性の官能基を有しない (*n*-プロピル基) シランについても同様の検討を行った。いずれの場合でも、アルコキシ基の数が 2 では液体、3 では固体が得られた。つまり、GPDMS / 水混合物を 120°C で加熱した場合のみ固体となった。120°C は表面処理後の加熱温度と同じである。120°C の加熱によってエポキシ基が反応してアルコキシ基が加水分解したシラノール基相互の重縮合反応に加わり、アルコキシ基の数が 2 の場合でもリジッドなネットワーク構造が形成された可能性が考えられる。

Functional group	Heating condition	Alkoxy group number	
		2	3
Glycidoxy <sup>b</sup>	r.t., pH:10, 1 week	Liquid	Solid
Glycidoxy <sup>b</sup>	120 °C, 24 h	Solid	Solid
Glycidoxy <sup>b</sup>	80 °C, 24 h	Liquid	Solid
Mercapto <sup>c</sup>	120 °C, 24 h	Liquid	Solid
Amino <sup>d</sup>	120 °C, 24 h	Liquid	Solid
No ( <i>n</i> -propyl) <sup>e</sup>	120 °C, 24 h	Liquid	Solid

<sup>a</sup> Mixing ratio of silane coupling agent/water: 1/2 (v/v).

<sup>b</sup> 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane.

<sup>c</sup> 3-mercaptopropylmethyldimethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane.

<sup>d</sup> 3-aminopropylmethyldiethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane.

<sup>e</sup> *n*-propylmethyldimethoxysilane and *n*-propyltrimethoxysilane.

Table 1 Influence of heating condition on state of silane coupling agent/water mixture<sup>a</sup>

つぎに、シランカップリング剤中のエポキシ基の開環を FT-IR で検討した。

Fig. 3 には、加熱温度の異なる GPDMS / 水混合物の FT-IR 測定結果を示した。加熱温度の上昇にともなって  $855\text{cm}^{-1}$  のアルコキシ基の吸収が減少し、 $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  の Si-O-Si の結合が増加した。これはアルコキシ基の加水分解と重縮合反応の進行を示している。さらに、 $885\text{ cm}^{-1}$  のエポキシ基の吸収も加熱温度にともなって減少した。エポキシの開環が起こったことを示している。

Table 1 と Fig. 3 の結果から、 $80^\circ\text{C}$  の加熱ではエポキシ基の開環やそのネットワーク形成への関与が抑制できる可能性があることが分かった。そこで、表面処理後の加熱を  $80^\circ\text{C}$  で行った。ただし、2-PA の沸点は  $82.4^\circ\text{C}$  であり、加熱温度が沸点以下では溶媒の蒸発が不十分になることが懸念される。そこで、沸点が  $56.5^\circ\text{C}$  のアセトンに溶媒を用いた。

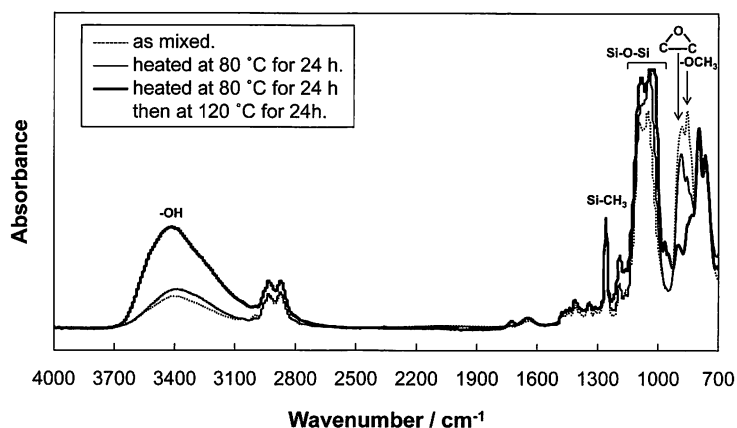


Fig. 3 FT-IR spectra of hydrolyzed GPDMS in 33 vol% aqueous solution before and after heating by two different conditions

Fig. 4 には、アセトン溶液により表面処理して  $80^\circ\text{C}$  で加熱した GPDMS および GPTMS 処理シリカのパルス NMR による FID カーブを示した。GPTMS 処理系は急激な緩和、GPDMS 処理系は緩やかな緩和であり、前者のシラン鎖がリジッド、後者のそれがフレキシブルであることを示している。つまり既報<sup>8, 10)</sup> のメルカプト基と同様の結果が得られた。このようにグリシドキシ基含有シランでアルコキシ基の数に基づいて処理層のシラン鎖の構造をコントロールするためには、処理後の加熱温度の設定が必要である。

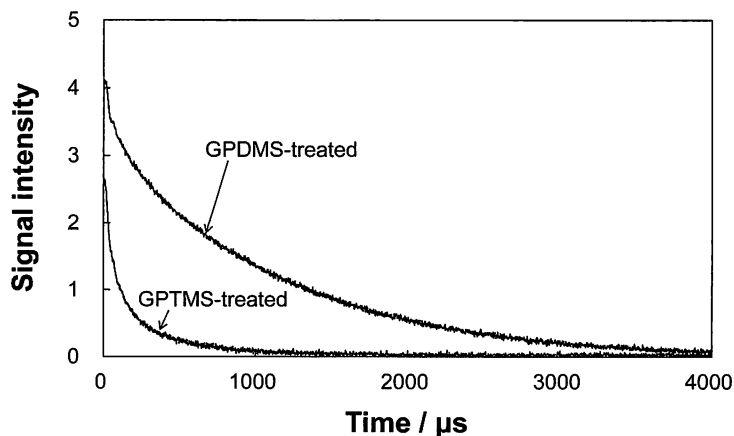


Fig. 4 FID curves of untreated, GPDMS- and GPTMS-treated silica particles by acetone solution and heated at  $80^\circ\text{C}$  for 24 h measured by pulse NMR using solid echo method at  $35^\circ\text{C}$

処理層中の物理吸着したシラン分子の存在の確認は、処理シリカをメタノールで3回洗浄して熱重量分析を行い、処理シリカそのままの結果と比較することで行っている。120℃の熱処理では、物理吸着したシラン分子はほとんど存在しなかったが、80℃の加熱では物理吸着のシラン分子が GPDMS 処理系では 21 wt% および GPTMS 処理系では 28 wt% 存在した。

エポキシ基の開環は、系の pH でも影響を受けると考えられる。そこで、表面処理時の pH の影響を検討した。

Fig. 5 には、グリシドキシ基含有シランカップリング剤の短時間成分に含まれるプロトン比 (a) と、短時間成分の緩和時間 (b) を示した。図中の処理シリカの表面被覆比は、2-5 の範囲であった。酸性条件下および pH 調整なしの場合は、GPDMS および GPTMS 処理系の短時間成分に帰属するプロトン比が 0.85 以上で同等 (a)、また短時間成分の緩和時間も短くて同等であるので、いずれのシラン処理層もリジッドである。一方、塩基性条件下では GPDMS 処理系の短時間成分の緩和時間が長くなり、短時間成分のプロトン比は 0.5 程度まで減少していた。これは、比較的フレキシブルなシラン鎖が形成されていることを示している。

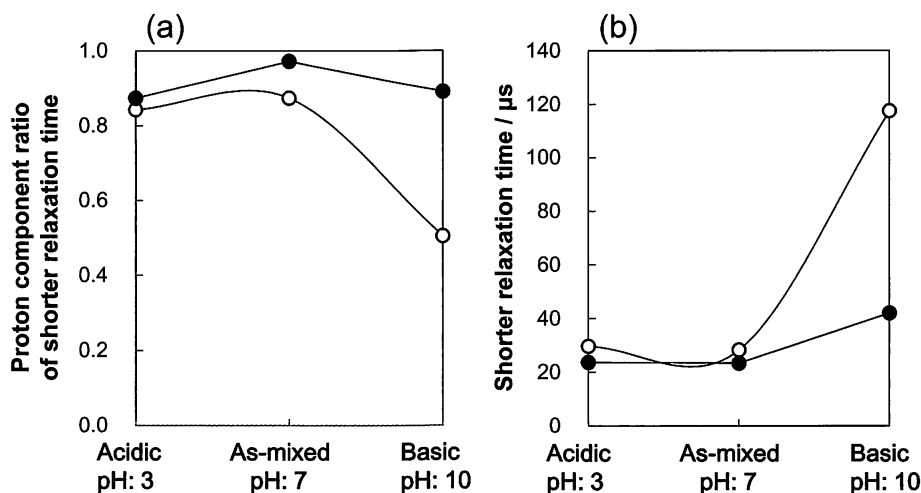


Fig. 5 Influence of pH during the surface treatment process in 2-PA solution on (a) proton component ratio of shorter relaxation time and (b) shorter relaxation time for GPDMS- (○) and GPTMS-treated (●) silica particles [The pH was controlled by addition of 1 wt% NaOH aqueous solution (basic) or 1 wt% HCl aqueous solution (acidic). The treated silica particles were heated at 120 °C for 24 h after solvent evaporation.]

一般にエポキシ基は、酸性、塩基性条件のいずれの場合でも開環する可能性がある<sup>21)</sup>。酸性条件下では、室温の処理溶液中でも開環する。これに対して塩基性条件下の溶液中では、100℃程度の高温において水酸化物イオンと反応して開環するが、室温ではその可能性が低い<sup>21)</sup>。本研究における表面処理は、室温で処理溶液とシリカを混合して溶媒を蒸発させた後、室温で24時間静置している。塩基性条件下での表面処理では、ここまでの過程でエポキシ基の開環が抑制され、直鎖状のシラン鎖を形成したものと考えられる。また、pH調整なしの場合でも、シリカ粒子表面は酸性<sup>22)</sup>であるため、酸性条件下と同様にエポキシ基が開環し、アルコキシ基が加水分解したシラノール基の反応に関与したものと考えられる。

以上のように、シランカップリング剤の反応には pH が大きく影響するので、既報<sup>7,9)</sup> で検討したメルカプト基含有シランについても処理時の pH の影響を検討した。

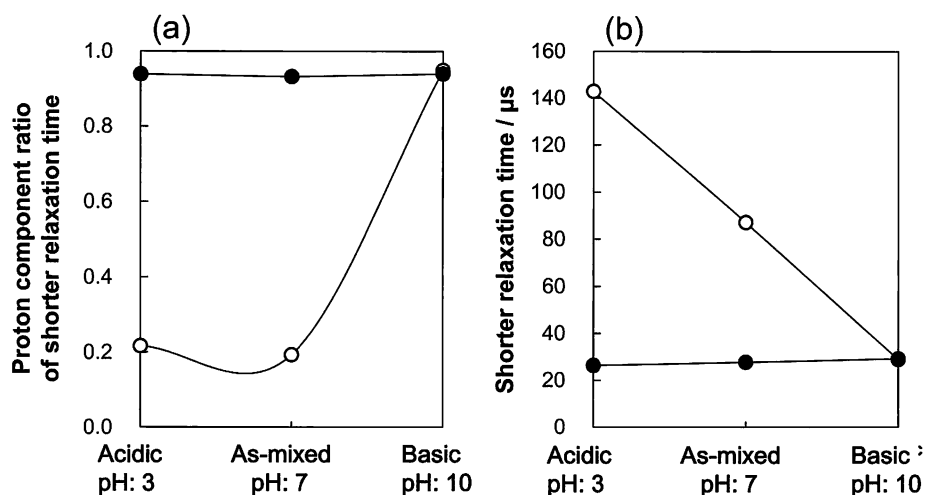


Fig. 6 Influence of pH during the surface treatment process in 2-PA solution on (a) proton component ratio of shorter relaxation time and (b) shorter relaxation time for MrPDMS- (○) and MrPTMS-treated (●) silica particles [The pH was controlled by addition of 1 wt% NaOH aqueous solution (basic) or 1 wt% HCl aqueous solution (acidic). The treated silica particles were heated at 120 °C for 24 h after solvent evaporation.]

Fig. 6 には、メルカプト基含有系シランカップリング剤の短時間成分に帰属するプロトン比 (a) と、短時間成分の緩和時間 (b) を示した。図中の処理シリカの表面被覆率は、3 – 5 の範囲であった。MrPTMS 処理系は、短時間成分のプロトン比が 0.9 以上で一定 (a)、短時間成分の緩和時間も 30  $\mu$ s と短く一定であった (b) ので、処理時の pH にかかわらずリジッドなシラン鎖が形成されていた。MrPDMS 処理系は、酸性条件下および pH 調整なしのときは、短時間成分のプロトン比が低く、長時間成分が主成分であったのに対し、塩基性条件下の場合は短時間成分が主成分であった (a)。緩和時間は、塩基性条件下では MrPTMS 処理系と同等であったが、pH 調整なし、酸性条件下の順に上昇した (b)。つまり、この順によりフレキシブルなシラン鎖となっていた。処理時の pH の影響は、Fig. 5 のグリシドキシ基含有系と大きく異なっていた。既報<sup>7,9)</sup> では、アルコキシ基の数に依存して分子運動性の異なるシラン鎖が形成されることを報告したが、条件によってはアルコキシ基の数が 2 でもリジッドなシラン鎖が形成されることが分かった。

酸性条件下ではチオール基 (-SH) が安定に存在しているのに対し、塩基性条件下ではチオラートイオン (-S-) を形成する<sup>21)</sup> ので、これがネットワーク形成に関与した可能性がある。

以上で検討したグリシドキシ基含有シランカップリング剤の 120°C での加熱は、文化財保存用の接着剤においては現実的ではない。しかしながら、官能基を有するシランカップリング剤を OH-100 のようなシラン化合物に導入する際は、その反応性に pH が影響することは十分に考慮する必要がある。



### 3.2 アミノ基含有シランカップリング剤

つぎに、アミノ基含有シランについて検討を行った。アミノ基はシリカ表面のシラノール基と強い水素結合を形成することが報告されている<sup>16-19)</sup>。これをうまく利用すると、既報<sup>1)</sup>で OH-100 による固化性が低かった炭酸カルシウムの固化も可能になる可能性がある。ただし、シラン処理層の分子運動性にも影響する可能性があるため、この可能性について検討した。

Fig. 7 には、APDES および APTES 処理系の FID カーブを示した。両系とも表面被覆比は約 4 であった。いずれも測定開始直後に急激な緩和が起こっており、アルコキシ基の数にかかわらずリジッドな処理層を形成していることを示している。上述のように、シリカ表面やシラン分子中のシラノール基とシランのアミノ基の水素結合により、シラン鎖の分子運動が強く拘束されたために、アルコキシ基の数が 2 の APDES 処理系でも 3 のネットワークと類似のリジッドなシラン鎖になったものと考えられる。

ただし、Table 1 のシランのみの重縮合反応を起こさせた場合は、APDES および APTES よりそれぞれ液体、固体が生じた。したがって、シリカ表面上の処理層がアルコキシ基の数に依存せずにリジッドになったのは、シリカ表面のシラノール基とシラン分子中のアミノ基の相互作用の影響が大きいことを示している。

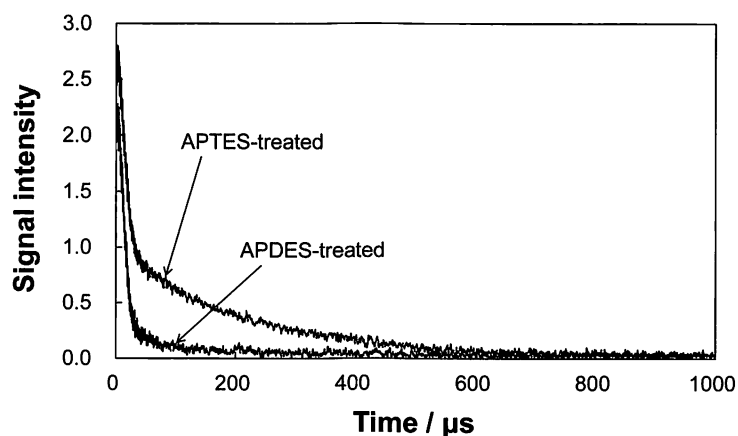


Fig. 7 FID curves of APDES- and APTES-treated silica particles in 2-PA solution and heated at 120 °C for 24 h after 2-PA evaporation measured by pulse NMR using solid echo method at 35 °C

Fig. 7 の両カーブを比較すると、測定開始直後の急激な緩和の後、50  $\mu$ s 以降に起こる緩和は、APDES より APTES 処理系の方がより緩やかであった。つまり、アルコキシ基の数が 3 の APTES 処理系の方が、より緩やかな緩和を起こすシラン鎖を一部含んでいることを示している。

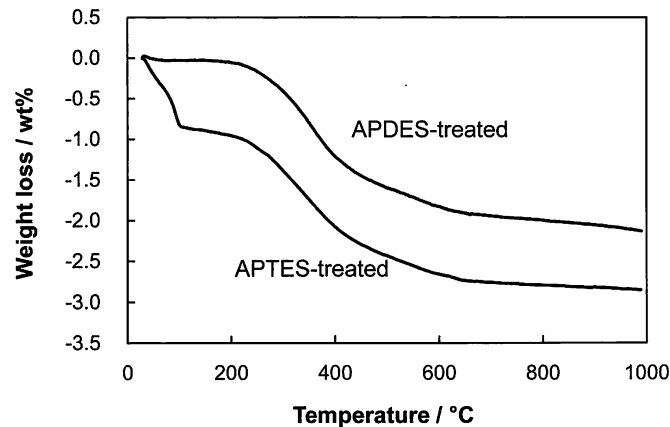


Fig. 8 TG curves of APDES- and APTES-treated silica particles in 2-PA solution and heated at 120 °C for 24 h after 2-PA evaporation

Fig. 8 には、APDES および APTES 処理シリカの TG 分析による重量減少を示した。APDES 処理系は、200°C 以上で重量減少が顕著になるのに対して、APTES 処理系は室温から 100°C 以下で減少が起っていた。これは、APTES 処理系が水分を含んでいたためであると推定した。表面処理後に 120°C で 24 h の加熱を行っているが、APTES 処理によるシラン鎖はアミノ基や未反応のシラノール基を含むために容易に吸湿が起こったものと考えられる。これに対して APDES 処理によるシラン鎖は、シラン分子にメチル基を含むので相対的に疎水性が高いのでこの吸湿が抑制された。Fig. 7 の緩和カーブの差は、水分により可塑化された一部のシラン分子鎖が、比較的高い運動性を示したためであると推定した。

以上の結果から、シランカップリング剤中のアミノ基は OH 基と強い相互作用を発現することが確認された。また、アルコキシ基の数が 3 の APTES の場合、吸水率を上昇させ、アルコキシ基の数が 2 の APDES はこれを抑制するようであった。つまり、メチル基 1 個の導入は吸水率低下に大きく貢献する。これは文化財保存用の接着剤に応用する際に十分に考慮する必要がある。

#### 4 結言

グリシドキシ基やアミノ基を含有するシランカップリング剤でシリカ粒子の表面処理を行い、パルス NMR によりシラン分子の運動性を評価した。以下の結果が得られた。

- i) グリシドキシ基含有シランで表面処理して 120°C で加熱した場合は、アルコキシ基の数にかかわらずリジッドな処理層を形成した。エポキシ基が開環し、シランのシラノール基による重縮合反応に関与するためにアルコキシ基の数が 2 の場合でもネットワーク構造を形成した。80°C での加熱や処理時の pH の調整でエポキシ基の開環が抑制され、アルコキシ基の数が 2 の場合にはフレキシブルなシラン鎖が得られた。
- ii) アミノ基含有シランで表面処理した場合もアルコキシ基の数にかかわらずリジッドな処理層を形成した。アミノ基とシリカ表面のシラノール基との水素結合形成により、分子運動性が低下したためであるとされる。アルコキシ基の数が 3 の場合、シラン処理層が吸湿し、一部のシラン鎖が可塑化して分子運動性がわずかに上昇した。

## 謝辞

シランカップリング剤およびシリカ粒子を提供して頂きました信越化学工業㈱、電気化学工業㈱に心から感謝します。

## 文献

1. 中村吉伸, 福田知由, 上田直幸, 藤井秀司, *Semawy Menu*, 3, 81 (2012).
2. Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobita, N. Yokouchi, H. Nigo and T. Iida, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 16, 523 (2002).
3. Y. Nakamura, N. Yokouchi, Y. Tobita, T. Iida and K. Nagata, *Composite Interfaces*, 12, 669 (2005).
4. Y. Nakamura, T. Usa, T. Gotoh, N. Yokouchi, T. Iida and K. Nagata, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20, 1199 (2006).
5. Y. Nakamura, A. Harada, T. Gotoh, N. Yokouchi and T. Iida, *Composite Interfaces*, 14, 117 (2007).
6. 中村吉伸, 五島卓海, 本田裕彰, 神山真理子, 中俣武士, 藤井秀司, 飯田健郎, 永田員也, 日本接着学会誌, 44, 341 (2008).
7. Y. Nakamura, H. Honda, A. Harada, S. Fujii and K. Nagata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 1507 (2009).
8. 佐々木眞利子, 本田裕彰, 仲野慎治, 藤井秀司, 中村吉伸, 永田員也, 日本接着学会誌, 45, 88 (2009).
9. Y. Nakamura, T. Gotoh, H. Honda, S. Fujii and K. Nagata, *Composite Interfaces*, 17, 395 (2010).
10. 中村吉伸, 西田祐詞, 本田裕彰, 藤井秀司, 佐々木眞利子, 日本接着学会誌, 46, 283 (2010).
11. Y. Nakamura, Y. Nishida, H. Honda, S. Fujii, M. Sasaki, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 25, 2703 (2011).
12. 中村吉伸, 西田祐詞, 藤井秀司, 佐々木眞利子, 日本接着学会誌, 48, 4 (2012).
13. Y. Nakamura, Y. Nishida, T. Fukuda, S. Fujii and M. Sasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2012). DOI: 10.1002/app.38442.
14. T. Fukuda, R. Yamazaki, S. Fujii, Y. Nakamura and M. Sasaki, *J. Adhesion Sci. Technol.*, (2012). DOI: 10.1080/01694243.2012.747734.
15. 中村吉伸, 福田知由, 藤井秀司, 日本接着学会誌, 48, 440 (2012).
16. S. Naviroj, J. L. Koenig and H. Ishida, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B22, 291 (1983).
17. D. Wang and F. R. Jones, *J. Mater. Sci.*, 28, 2481 (1993).
18. S.-S. Choi, I.-S. Kim, S. G. Lee and C. W. Joo, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, 42, 577 (2004).
19. H. Tanaka and T. Nishi, *J. Chem. Phys.*, 82, 4326 (1985).
20. H. Tanaka and T. Nishi, *J. Chem. Phys.*, 85, 6197 (1986).
21. J. McMurry 著, 伊東椒他訳, 有機化学 第6版, 682-687 頁 (2005).
22. H. Ishida and J. D. Miller, The 38th Annual Conf., Reinf. Plast. Compos. Inst., Session 4E, 1 (1983).

本研究は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成20年度～平成24年度）」によって行われた。