

シリカ、アルミナ、炭酸カルシウムへの シランカップリング剤の反応性

中村 吉伸* 山崎 諒太** 下嶋 康平** 藤井 秀司*

Reactivity of Silane Coupling Agent on Various Inorganic Surface

Yoshinobu NAKAMURA*, Ryota YAMAZAKI**, Kohei SHITAJIMA** and Syuji FUJII*

[Abstract]

Reactivity of a silane coupling agent with various inorganic particles was investigated. For this purpose, surface treatment of silica, alumina and calcium carbonate particles with a silane coupling agent having glycidoxy and amino groups was carried out by a wet-treatment method using 2-propanol as solvent. Physically adsorbed molecules were removed by alcohol washing, and the adsorption percent was measured by thermogravimetric analysis (TGA). In the case of glycidoxy functional silane, the adsorption was about 35% for silica, and about 5% for alumina and calcium carbonate each. In the case of amino functional silane, the adsorption was about 60% for silica, about 35% for alumina, and about 40% for calcium carbonate. Judging from the electronegativity (as originally proposed by Linus Pauling), silica tends to form a covalent bond with the silanol group of silane, which is why the adsorption of silica is highest. The amino group of silane adsorbs to the hydroxy group on an inorganic particle surface by ionic interaction. An ionic interaction occurs easily in the order of calcium carbonate > alumina > silica. For this reason, the adsorption increased for amino functional silane, and was more remarkable for calcium carbonate and alumina.

* 大阪工業大学工学部応用化学科

(Department of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology, Japan)

** 大阪工業大学大学院工学研究科博士前期課程

(Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology, Japan)

1 緒言

既報¹⁾において、文化財保存や土壌の固化に実績のある一液室温硬化型エポキシ樹脂、Wacker OH100、Nanorestore、Seven Parma Guardの豊浦標準砂に対する浸透性や固化性等の特性を評価した。シラン化合物であるOH100は、浸透性、固化性ともに適度でもっともバランスがよかった。ただし、シリカ主成分の豊浦標準砂に対しては固化性が優れていたが、炭酸カルシウムに対しては固化性が低かった。Nanorestoreは逆で、炭酸カルシウムに対して高い固化性を示し、豊浦標準砂に対する固化性は低かった。Nanorestoreは、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)のアルコール溶液で、使用時に二酸化炭素と反応して炭酸カルシウム(CaCO₃)になる。つまり、同一の化学構造の炭酸カルシウムの固化性が優れているのは当然であるが、OH100のようなシラン化合物の反応性がシリカと炭酸カルシウムで異なる理由は十分には分っていない。

著者ら²⁻²³⁾は、シラン化合物であるシランカップリング剤の反応性や、これを高分子複合材料に用いた場合の力学特性への効果について一連の研究を行っている。これらの研究はおもにシリカ粒子について行ってきたが、本研究ではシリカと炭酸カルシウム粒子に対するシランカップリング剤の反応性を検討した。さらにアルミナ粒子も比較に加えた。有機官能基としてグリシドキシ基とアミノ基を有するシランカップリング剤を用いた。得られた結果から、シリカと炭酸カルシウムに対してシラン化合物の反応性が異なる原因について考察した。

2 実験方法

2.1 試料

無機粒子としてシリカ粒子(SFP-30M、電気化学工業(株))、アルミナ粒子(AL-170、昭和電工(株))、炭酸カルシウム粒子(#800、三共精粉(株))を用いた。レーザー回折散乱式粒度分布測定装置(CILAS社製)により測定した平均粒子径(メジアン径)、および自動比表面積測定装置(ジェミニVII 2390、(株)島津製作所)を用いてN₂ガスをBET法にしたがって吸着させて測定した比表面積をTable 1に示した。市販品の炭酸カルシウムは、ステアリン酸等の高級脂肪酸で表面処理されたものが多いが、本研究で用いたものは未処理品である。

シランカップリング剤として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS、KBM-403、信越化学工業(株))、および3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES、KBE-903、信越化学工業(株))を用いた。溶媒として2-プロパノール(2-PA)、エタノールおよびメタノール(すべてシグマアルドリッチジャパン(株))を用いた。

2.2 無機粒子の表面処理

2-PAを溶媒とした湿式処理法により、無機粒子の表面処理を行った。シランカップリング剤の添加量と処理法について、それぞれ2種類の条件で行った。

Inorganic particle	Mean particle diameter (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Shape
SiO_2	1.3	5.63	Spherical
Al_2O_3	1.5	2.90	Crushed
CaCO_3	4.1	1.40	Crushed

Table 1 Some properties of inorganic particles used

2.2.1 シランカップリング剤の処理量

一定濃度処理 無機粒子 10g に対してシランカップリング剤 1g とした。これに 20mL (15.6g) の 2-PA を加えた。

一定表面被覆比処理 まず、無機粒子の単分子層被覆に必要なシランカップリング剤の量を、無機粒子の比表面積とシランカップリング剤 1 分子の占有面積から既報¹⁹⁻²²⁾と同様に算出した。これを表面被覆比 (Surface Coverage) = 1 とし、表面処理時のシランカップリング剤の添加量はこの倍数で示した。

2.2.2 表面処理の方法

エバポレータ法 (E 法) 無機粒子とシランカップリング剤の 2-PA 溶液をナスフラスコ中に加え、エバポレータで室温で 5 分間混合した後、40°C、減圧下で 2-PA を蒸発させた。目視で 2-PA がなくなるまでの時間は約 20 分であった。その後、処理粒子を 24 時間室温で静置した。

濾過法 (F 法) 無機粒子とシランカップリング剤の 2-PA 溶液をナスフラスコ中に加え、エバポレータで室温で 3 時間混合した後、吸引濾過により 2-PA を除去した。その後、処理無機粒子を 24 時間室温で静置した。

上記の過程の終了後、以下の 3 種類の後処理を行った。

- ① 室温乾燥後の処理粒子を乾燥機中で 120°C、24 時間加熱した (Heating)。
- ② ①の過程の後の処理粒子とメタノール (GPTMS の場合) あるいはエタノール (APTES の場合) をナスフラスコに加え、エバポレータを用いて減圧せずに室温で 30 分間攪拌し、洗浄を行った。洗浄後、吸引濾過でアルコールを除去した。その後 24 時間室温で静置し、さらに乾燥機中で 120°C、24 時間加熱した (Heating → Washing)。
- ③ 室温乾燥後の無機粒子とメタノール (GPTMS の場合) あるいはエタノール (APTES の場合) をナスフラスコに加え、エバポレータを用いて減圧せずに室温で 30 分間攪拌し、洗浄を行った。洗浄後、吸引濾過でアルコールを除去した。その後 24 時間室温で静置し、さらに乾燥機中で 120°C、24 時間加熱した (Washing)。

2.3 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吸着量は、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

600℃まで昇温速度 10℃ /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。

3 結果および考察

本研究では、表面粒子のアルコール洗浄で除去されるシラン分子を“物理吸着”した分子、除去されないものは粒子表面に共有結合で固定化されていると判断して“化学吸着”した分子とする。

E法（エバポレータ法）とF法（濾過法）の2つの表面処理法を用いたが、F法は濾過により未吸着のシラン分子が除去されるので、溶液状態でのシランカップリング剤と粒子表面の相互作用の比較に適している。E法はエバポレータによる2-PAの蒸発にともなって溶液中のシラン分子の濃度が上昇するので、吸着量はF法より多くなる。E法は、既報¹⁰⁻¹⁹⁾で著者らが行っているシリカの処理方法であり、F法はこれよりガラス繊維の表面処理方法²⁴⁾に近い。

また、3種類の後処理、Heating、Heating → Washing、Washingを行った。Heatingは、無機粒子表面に吸着したシラン分子を加熱によって十分に反応させる。アミノ基含有シランカップリング剤によるシリカ粒子処理の系で、この条件で吸着したシラン分子がほぼすべて反応・固定化することを既報^{3,4)}で確認している。Heating → Washingは、Heatingの効果の確認である。Heatingとの差は加熱処理後も残る物理吸着した分子の量を示す。Washingは、溶液中の反応で化学吸着した量を示す。Heatingとの差は加熱処理前の物理吸着した分子の量を示す。吸着率を比較するのにWashingがもっとも適している。

3.1 一定濃度処理によるシランカップリング剤の反応性

3.1.1 GPTMS

Fig. 1には、E法およびF法によるGPTMS処理の吸着率を示した。E法では、シリカの吸着率が高かった。HeatingとHeating → Washingの差はなかった。加熱により反応が促進され、すべて化学吸着分子になったためである。HeatingとWashingの差の45%が加熱前に存在した物理吸着分子である。これに対してアルミナおよび炭酸カルシウムでは、Heating、Heating → Washing、Washingの差がなかった。一部、HeatingよりもHeating → Washingの値が高いのは測定誤差である。Washingの値の比較からのGPTMSの反応性は、シリカ >> アルミナ ≈ 炭酸カルシウムであった。E法に対してF法は低かった。吸引濾過時に、未反応のシラン分子が溶媒とともに取り除かれるためである。WashingからGPTMSの反応性は、やはりシリカ >> アルミナ ≈ 炭酸カルシウムであった。

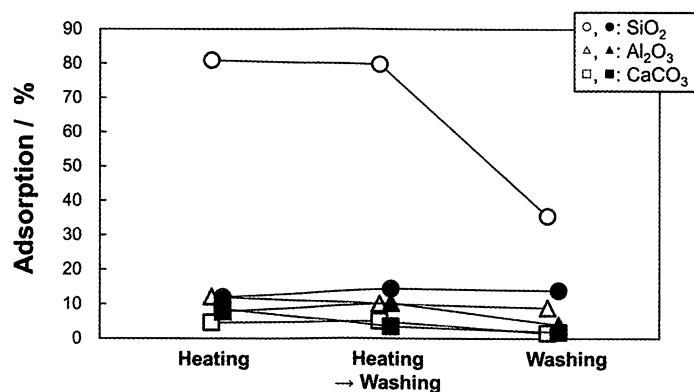


Fig. 1 Adsorption percent of GPTMS on the treated silica (○, ●), alumina (△, ▲) and calcium carbonate (□, ■) particles by E (○, △, □) and F (●, ▲, ■) methods under the condition of constant solution concentration

3.1.2 APTES

Fig. 2 には、E 法、F 法による APTES 処理の吸着率を示した。E 法では、GPTMS より全体に吸着率は上昇していた。特にアルミナと炭酸カルシウムで顕著であった。つまり、APTES の反応性は、シリカ > アルミナ ≈ 炭酸カルシウムであった。F 法でも傾向は類似であったが、炭酸カルシウム > アルミナであった。

Fig. 3 には、Washing の吸着率を比較した。吸着率は、APTES > GPTMS、E 法 > F 法で、粒子の種類の影響はシリカ > アルミナ ≈ 炭酸カルシウムであった。

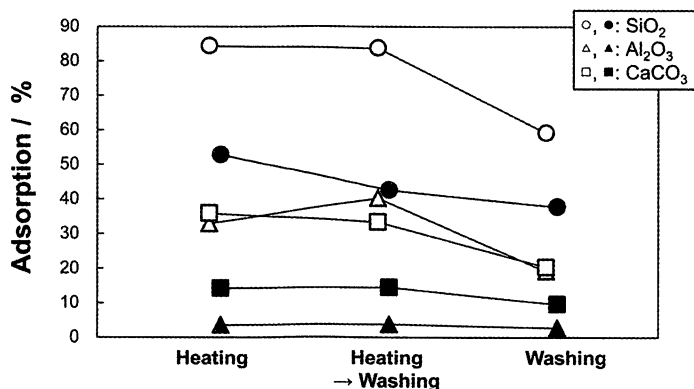


Fig. 2 Adsorption percent of APTES on the treated silica (○, ●), alumina (△, ▲) and calcium carbonate (□, ■) particles by E (○, △, □) and F (●, ▲, ■) methods under the condition of constant solution concentration

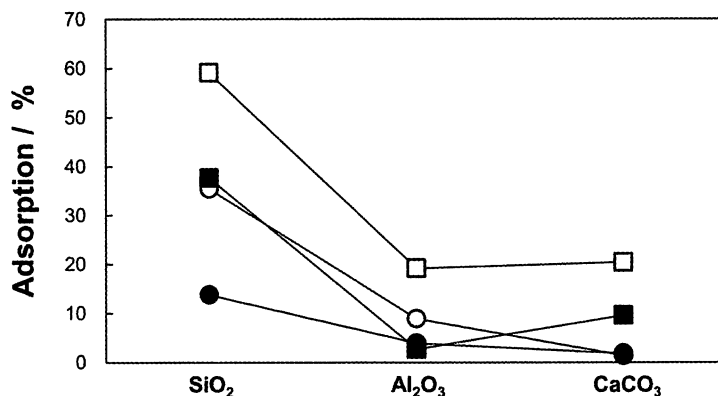


Fig. 3 Adsorption of GPTMS (○, ●) and APTES (□, ■) on the treated silica, alumina and calcium carbonate particles by E (○, □) and F (●, ■) methods under the condition of constant solution concentration after washing

3.2 一定表面被覆比処理によるシランカップリング剤の反応性

3.1 では、一定濃度処理による無機粒子とシランカップリング剤の反応性を評価した。しかし、粒子サイズ（比表面積）が異なるので同一吸着量でも表面の積層シラン層数が異なる。層数が小さい場合は界面の吸着の効果が大きい、層数が大きい場合はシラン層のネットワーク形成による吸着の効果が強く出る。そこで、一定表面被覆比添加による検討を行った。添加したシランの表面被覆比は、GPTMS では 4.82、APTES では 3.89 とした。処理は E 法のみで行った。

Fig. 4 には、GPTMS 処理粒子の検出されたシランの層数と吸着率を示した。吸着率は、シリカ >> アルミナ ≈ 炭酸カルシウムの順であった。つまり、一定濃度処理の場合と傾向は同じであった。

Fig. 5 には、APTES 処理粒子についての結果を示した。吸着率はシリカ > アルミナ ≈ 炭酸カルシウムであった。これも一定濃度処理と同じ傾向であった。炭酸カルシウムの Washing の吸着率が Heating より高いのは、測定誤差である。

一定表面被覆比で処理した Washing の吸着率を Fig. 6 にまとめた。GPTMS 処理では、吸着率はシリカ > アルミナ ≈ 炭酸カルシウムの順であった。APTES 処理では、吸着率が GPTMS の場合より増加し、特にアルミナ、炭酸カルシウムでこれが顕著であった。つまり、前項の一定濃度処理と同様の傾向が得られた。

3.3 シランカップリング剤の反応性におよぼす因子

これまでの結果から、シランカップリング剤の反応性は、シリカ > アルミナ ≈ 炭酸カルシウムであった。シランカップリング剤と無機粒子の反応機構は、シランカップリング剤のアルコキシ基が加水分解してシラノール基が生じ、無機粒子表面のヒドロキシ基と脱水縮合反応することで共有結合する¹⁷⁾。つまり、シランカップリング剤の反応性は、これらの共有結合の形成のしやすさに依存するはずである。そこで、シランの反応部位である加水分解基の Si-O 結合、および無機粒子表面の反応部位であるヒド

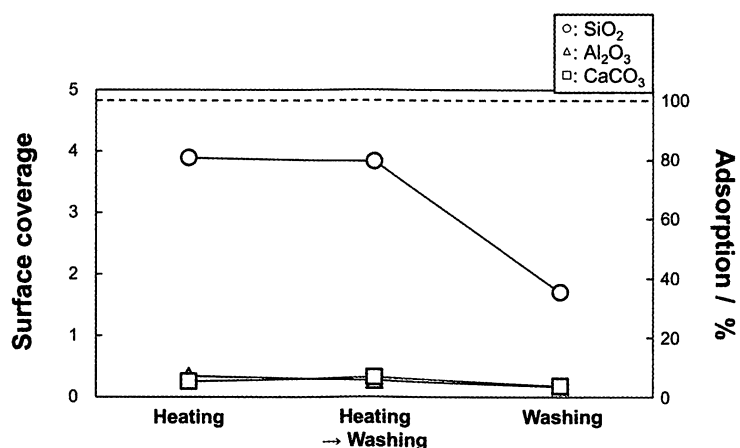


Fig. 4 Surface coverage and adsorption percent of GPTMS on the treated silica (○), alumina (△) and calcium carbonate (□) particles by E method under the condition of constant surface coverage [The broken line indicates the surface coverage calculated by loaded silane.]

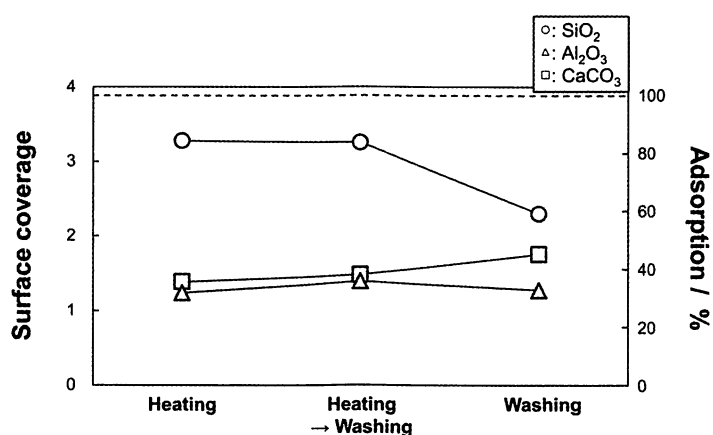


Fig. 5 Surface coverage and adsorption percent of APTES on the treated silica (○), alumina (△) and calcium carbonate (□) particles by E method under the condition of constant surface coverage [The broken line indicates the surface coverage calculated by loaded silane.]

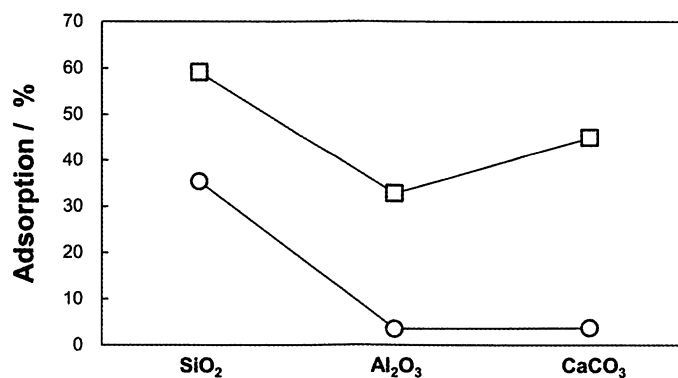


Fig. 6 Adsorption percent of GPTMS (○) and APTES (□) on the treated silica, alumina and calcium carbonate particles by E method under the condition of constant surface coverage after washing

ロキシ基の金属原子-O結合の共有結合性をポーリングの電気陰性度^{25, 26)}から算出し、Table 2に示した。シリカ>アルミナ>炭酸カルシウムの順で共有結合性が高かった。シランカップリング剤のシラノール基の共有結合性は、シリカと同じである。つまり、シラノール基の共有結合性との差はシリカでは0、アルミナ、炭酸カルシウムの順に大きくなった。シランカップリング剤と各無機粒子との反応性は、各無機粒子の金属原子-O結合の共有結合性の高さ、つまりポーリングの電気陰性度から算出した共有結合性が近い場合に高くなる。

Inorganic particle	Electronegativity		Percent of	
			Covalent bond	Ionic bond
SiO ₂	Si-O		49%	51%
	1.8	3.5		
Al ₂ O ₃	Al-O		37%	63%
	1.5	3.5		
CaCO ₃	Ca-O		21%	79%
	1.0	3.5		

Table 2 Percent of covalent bond for some chemical bond in inorganic particles calculated using electronegativity

APTESの場合の吸着率もシリカとの反応性をもっとも高く、しかもすべての粒子でGPTMSの場合より高くなった。特にアルミナや炭酸カルシウムで顕著であった。これには2つの因子が考えられる。

まず、第1にAPTESのアミノ基と無機粒子とのイオンの相互作用による吸着が考えられる。Navirojら²⁷⁾は、アミノ基含有シランカップリング剤がガラス繊維表面のシラノール基とアミノ基との水素結合で吸着していることをFT-IRによる分析から明らかにしている。Table 2で、イオン結合性は炭酸カルシウム>アルミナ>シリカの順になる。GPTMSと比較してAPTMSの吸着がアルミナ、炭酸カルシウムで大きく増加したのはこの理由による。

このアミノ基によるイオンの相互作用によるAPTESの吸着を確認するため、3.1で行ったE法、APTES系の洗浄をエタノールから水に変更した。この結果をFig. 7に示した。加熱後洗浄した系の吸着率は、エタノール洗浄では約40%であったのに対して水洗浄では約5%まで低下した。この値は、加熱なし洗浄系の値とほぼ同じであった。つまり、吸着分子は炭酸カルシウム表面とのイオンの相互作用によることが示された。

第2にシリカの場合のシラノール基相互の縮合反応のアミノ基による促進である。シリカのシラノール基は弱酸性でもっとも安定であるが、APTESが近傍に存在すると塩基性雰囲気下となり縮合反応が促進される²⁸⁾。シリカに対するAPTESの吸着量がGPTMSより多かったのは、この因子も寄与しているものと考えられる。

シランカップリング剤の炭酸カルシウムへの吸着率を高めるためには、アミノ基によるイオンの相互作用の活用が必要である。

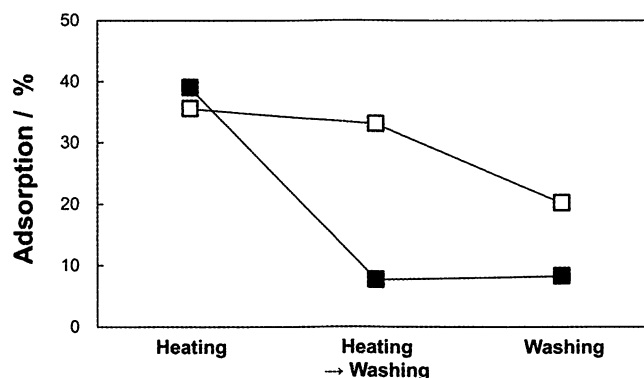


Fig. 7 Adsorption percent of APTES on the treated calcium carbonate particles by E method under the condition of constant solution concentration after washing with ethanol (□) and water(■)

4 結言

シリカ、アルミナ、炭酸カルシウムに対する GPTMS と APTES の反応性を検討した。以下の結果が得られた。

- 1) GPTMS の処理量に対する吸着率は、シリカ約 35%、アルミナと炭酸カルシウム約 5%であった。
- 2) シランカップリング剤のシラノール基は、無機粒子表面のヒドロキシ基と脱水縮合して共有結合する。ポーリングの電気陰性度からこの反応はシリカで起こりやすい。
- 3) APTES の吸着率は、シリカ約 60%、アルミナ約 35%、炭酸カルシウム約 40%であった。
- 4) APTES 吸着率が GPTMS より高くなったのは、アミノ基と無機粒子表面とのイオンの相互作用による。この吸着量の増加がアルミナ、炭酸カルシウムで特に顕著であったのは、ポーリングの電気陰性度からイオン結合性が、炭酸カルシウム > アルミナ > シリカの順に高いためである。
- 5) APTES 処理した炭酸カルシウムにおいて、エタノール洗浄で除去されない吸着物が、水洗により除去された。イオンの相互作用による吸着であることを示している。

文献

- 1) 中村吉伸、福田知由、上田直幸、藤井秀司、セマウイ・メヌ、第 3 号、81 (関西大学文化財保存修復研究拠点) (2011)。
- 2) 中村吉伸、岡部誠司、塩田勝基、森誠治、飯田健郎、永田員也、兒子英之、日本接着学会誌、35、426 (1999)。
- 3) 中村吉伸、永田員也、吉本規寿、奥村浩史、岡部誠司、兒子英之、飯田健郎、日本接着学会誌、36、53 (2000)。
- 4) Y. Nakamura, H. Okumura, N. Yoshimoto, T. Iida, K. Nagata, H. Nigo, H. Yoshitani, T. Nishino, and K. Nakamae, *Polym. Polym. Compos.*, **8**, 123 (2000)。
- 5) Y. Nakamura, K. Nagata, Y. Tobita, N. Yokouchi, H. Nigo, and T. Iida, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16**, 523 (2002)。

- 6) K. Nagata, H. Nigo, Y. Nakamura, H. Okumura, A. Nishimura, Y. Tobita, T. Iida, H. Yoshitani, T. Nishino, and K. Nakamae, *Composite Interfaces*, **9**, 273 (2002).
- 7) Y. Nakamura, N. Yokouchi, Y. Tobita, T. Iida, and K. Nagata, *Composite Interfaces*, **12**, 669 (2005).
- 8) Y. Nakamura, T. Usa, T. Gotoh, N. Yokouchi, T. Iida, and K. Nagata, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **20**, 1199 (2006).
- 9) Y. Nakamura, A. Harada, T. Gotoh, N. Yokouchi, and T. Iida, *Composite Interfaces*, **14**, 117 (2007).
- 10) Y. Nakamura, H. Honda, A. Harada, S. Fujii, and K. Nagata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1507 (2009).
- 11) 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)。
- 12) 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)。
- 13) Y. Nakamura, Y. Nishida, H. Honda, S. Fujii, and M. Sasaki, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **25**, 2703 (2011).
- 14) Y. Nakamura, Y. Nishida, T. Fukuda, S. Fujii, and M. Sasaki, *Composite Interfaces*, **19**, 353 (2012).
- 15) 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)。
- 16) 中村吉伸、福田知由、藤井秀司、日本接着学会誌、**48**、440 (2012)。
- 17) Y. Nakamura, Y. Nishida, T. Fukuda, S. Fujii, and M. Sasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 2548 (2013).
- 18) T. Fukuda, R. Yamazaki, S. Fujii, Y. Nakamura, and M. Sasaki, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **27**, 1641 (2013).
- 19) 福田知由、山崎諒太、青木美波、藤井秀司、中村吉伸、佐々木眞利子、日本接着学会誌、**49**、4 (2013)。
- 20) 福田知由、藤井秀司、中村吉伸、佐々木眞利子、日本接着学会誌、**49**、112 (2013)。
- 21) T. Fukuda, S. Fujii, Y. Nakamura, and M. Sasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 322 (2013).
- 22) T. Fukuda, S. Fujii, Y. Nakamura, and M. Sasaki, *Composite Interfaces*, **20**, 635 (2013).
- 23) 中村吉伸、藤井秀司、化学、**68**、70 (2013)。
- 24) 瀧田泰以、前川善一郎、幾田信生、市橋秀樹、西尾悦雄、日本機械学会論文集 (A)、**57**、927 (1991)。
- 25) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570 (1932).
- 26) A. Sherman, S. Sherman, and L. Russikoff 著、石倉洋子、石倉久之訳、化学 基本の考え方を中心に、東京化学同人 (1990)。
- 27) S. Navroij, J. L. Koenig, and H. Ishida, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B22**, 291 (1983).
- 28) J. D. Miller, K-P. Hoh, and H. Ishida, *Polym. Compos.*, **5**, 18 (1984).

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 25 年度～平成 29 年度）」によって行われた。