

無機固体の表面官能基とその性質

堤 和 男*

Surface Functional Groups and Their Properties
of Inorganic Solids

Kazuo TSUTSUMI

Institute of Industrial Science
University of Tokyo

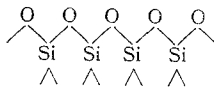
I まえがき

固体の表面現象を解釈する場合、表面官能基について知ることは不可欠である。表面官能基については多くの固体について取上げられているがここでは金属酸化物について簡単に記したあと、粘土鉱物の表面、粘土鉱物の表面官能基とポリマーとの相互作用などを中心にして述べる。紙数も限られてることもあり、最近のトピックス中心になるので、詳細は別の総説などを参照されたい¹⁾~⁴⁾。

II 固体の表面官能基

固体の表面は、結晶不整の極端な場合と考えることが出来る。表面に異種原子が存在しない場合でも、表面では原子の規則的な結合が切断されているため、原子の配位状態は内部のそれとは異っているはずである。また、時には表面に存在する原子は他の元素あるいは化合物と反応し得る不飽和な結合手を有している。大気中には反応性の高い物質、特に水と酸素が存在しているために、これらの結合手と速やかに反応が起り、表面には内部とは全く異った化学種(官能基)が存在することが多い。

一つの例として、シリカ(SiO_2)を考えるとその構造は二次元的に描くと



となり、本来は水酸基は存在しない。しかし、シリカの赤外吸収スペクトルをみると図-1のように、水酸基(Si-OH , シラノール)の伸縮振動が観察される^{5,6)}。詳細な研究によれば、この水酸基も single, paired, geminal, H-bonded と種々の種類があることが知られている⁷⁻⁹⁾。

表面官能基という概念が登場したのはここ20年位のことであり、従来の化学分析の手段が固体表面に適用されるようになってからである。もちろん、その際対象とされる固体は、

反応量が十分に確認される必要上、大きな表面積、例えば $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上を有するような微粉体であることが重要であっ

た。しかし、近年の機器の発達により、表面積の小さいものについても表面官能基の情報が得られるようになった。

表面官能基は、固体表面に結合している故に、時に通常の官能基と異なることがある。そして、その反応性は次のような特性を有す。

- ・不均一反応である。
- ・表面の受け入れ易さに依存
- ・表面構造に敏感
- ・表面及び隣接サイトとの相互作用が重要
- ・不純物あるいは異種原子の存在に敏感

固体の触媒、吸着、付着、充填特性などは、表面官能基により著しく支配されることが知られ、その量、反応性などを知ることは、固体の活性を解析するのに重要な因子である。

III 表面官能基の分析

表面官能基の分析は、通常化合物の官能基の分析と

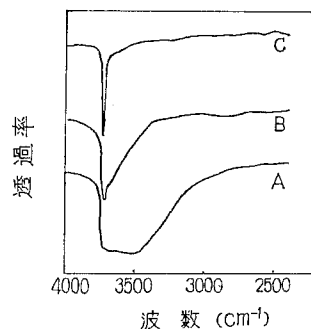


図-1 シリカの赤外吸収スペクトル
A: 30°Cで排気, B: 400°Cで排気, C: 電気炉中800°Cで加熱後30°Cで排気

* 東京大学生産技術研究所

表-1 シラノールの同定

試薬反応	反 応 式
アルカリ 金属	$K + \text{>Si-OH} \rightarrow \text{>Si-OK} + \frac{1}{2}H_2$ $K + \text{>Si-OH} \rightarrow \begin{matrix} \text{>Si} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{>Si-OH} \end{matrix} + KOH + \frac{1}{2}H_2$
中 和	$\text{>Si-OH} + NaOH \rightarrow \text{>Si-ONa} + H_2O$ $\text{>Si-OH} + Ca(OH)_2 \rightarrow \begin{matrix} \text{>Si-O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Ca} \end{matrix} + 2H_2O$
クロル化	$\text{>Si-OH} + SOCl_2 \rightarrow \text{>Si-Cl} + SO_2 + HCl$ $\text{>Si-OH} + Cl_2 \rightarrow \text{>Si-OCl} + HCl$ $\text{>Si-OH} + HCl \rightarrow \text{>Si-Cl} + H_2O$
活性水素 としての 反応	$\text{>Si-OH} + LiCH_3 \rightarrow \text{>Si-OLi} + CH_4$ $\text{>SiOH} + D_2O \rightarrow \text{>SiOD} + HDO$ $2\text{>SiOH} + B_2H_6 \rightarrow 2\text{>SiOBH}_2 + 2H_2$ $\text{>SiOH} + B_2H_6 \rightarrow \text{>SiOB}_2H_5 + H_2$ $\text{>SiOH} \cdots \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix} + B_2H_6 \rightarrow \text{SiOH} \cdots \begin{matrix} \text{BH}_2 \\ \\ \text{BH}_2 \end{matrix} + 2H_2$ $\text{>SiOH} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{matrix} + B_2H_6 \rightarrow \begin{matrix} \text{SiOB-H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{SiOB-H} \end{matrix} + 4H_2$
クロル化 合物	$n\text{>SiOH} + BCl_3 \rightarrow (n\text{>SiO})-BCl_{3-n} + nHCl$ $n\text{>SiOH} + AlCl_3 \rightarrow (n\text{>SiO})-AlCl_{3-n} + nHCl$ $n\text{>SiOH} + TiCl_4 \rightarrow (n\text{>SiO})-TiCl_{4-n} + nHCl$ $n\text{>SiOH} + SiCl_4 \rightarrow (n\text{>SiO})-SiCl_{4-n} + nHCl$ $\text{>SiOH} + R_3SiCl \rightarrow \text{>SiOSiR}_3 + HCl$ $\text{>SiOH} + R_2SiCl_2 \rightarrow \text{>SiO}_2SiR_2Cl + HCl$ $\text{>SiOH} + R_2SiCl_2 \rightarrow \begin{matrix} \text{>SiO} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{>SiO} \end{matrix} \begin{matrix} \text{R} \\ \\ \text{R} \end{matrix} + 2HCl$ $2\text{>SiOH} + R_3SiNHSiR_3 \rightarrow 2\text{>SiOSiR}_3 + NH_3$
エステル 化 塩 基	$\text{>SiOH} + ROH \rightarrow \text{>SiOR} + H_2O$ $\text{>SiOH} + NH_3 \rightarrow \text{>SiOH} \cdots NH_3$ $\text{>SiOH} + N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \rightarrow \text{>SiOH} \cdots N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$
フルオロ 化 金属イオ ンの吸着	$\text{>SiOH} + BF_3 \rightarrow \text{>SiOBF}_2 + HF$ $Z_n^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} \text{ etc}$

同じ手法が適用されるが、前述のように反応性が異なることが多いので、試薬、方法の選択が重要である。古くから最も多く行われているシラノールについて適用される方法を表-1に示す。

これらの方法から官能基の存在が明らかにされるが、van der Plas がカーボンブラックの官能基の同定で明らかにした¹⁰⁾と同様、すべての方法で一致した量が同定されるわけではない。勿論、異なった方法で製造したシリカにおいて、シラノールの密度、熱的安定性、吸着水の

表-2 Aerosil (Degussa社シリカゲル) のシラノールの同定

試料表面積	同 定 法	シラノール量
180m ² /g	カールフィッシャー	102meq/100g
178	有機金属	122
178	塩化チオニル	62
145	重水素交換	113
145	中和	57
145	BCl ₃	56
145	CH ₃ OH	55
145	Al ³⁺	60
145	赤外	115

量などが異っているし、同試料についても分析法により表-2のように異った値が示される。これは試薬の反応性、分子径などの差異による所が多い。

以上は、表面官能基の化学反応性を利用して分析する方法だが、近年は機器の測定精度の向上により一般化合物の分析に利用される機器が特に表面状態についての情報をもたらすようになった。測定にあたっては、固体内部からの情報と表面による情報とを別個に得ることが重要であり、各機器により独自の工夫がなされている。測定機器としては、赤外スペクトル、電子スペクトル、電子スピン共鳴吸収、核磁気共鳴吸収、熱量計、X線光電子分光などが適用されているが、詳細は別の総説を参照されたい^{3),4)}。

IV 固体表面の改質

固体表面の活性は、吸着特性、触媒特性、付着特性などが利用されることが多いが、その性質を決める因子として表面官能基は重要なものである。従って、表面官能基の種類と量をコントロールすることにより表面の性質を改質することが可能である。改質の手法としては、化学的処理(化学反応、吸着など)、物理的処理(放射線照射など)、機械的処理(メカノケミカル処理)などが行なわれるが、ここでは主に化学反応を利用した改質を取上げる。これは、前述の官能基の同定反応を利用することにほかならない。

図-2は、シリカのシラノールとエタノール及びトリフルオロエタノールとの反応性を調べたものである⁶⁾。シラノールはアルコールによりエステル化し、水酸基はアルコキシ基に変化するるのでその赤外吸収強度が減じていくことが明らかである。この反応は通常のエステル化反応と同様に塩基が触媒となり、図-2中、C、D、Eで明らかのようにアンモニア、ピリジンの添加により反応が促進される。

このように表面水酸基がアルコキシ化した試料は表面

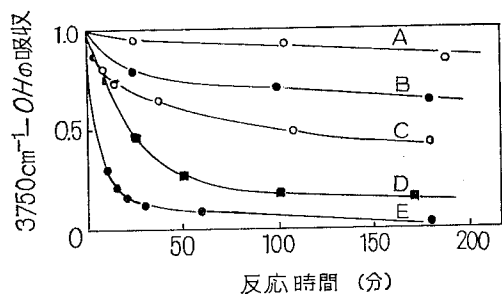


図-2 シラノールのエステル化反応 (30°C)
 A: エタノール (7.0トール) との反応
 B: トリフルオロエタノール (11.3トール)
 C: エタノール (7.8トール)+アンモニア(0.2トール)
 D: トリフルオロエタノール (11.2トール) + ピリジン (0.3トール)
 E: トリフルオロエタノール (10.8トール) + アンモニア (0.2トール)

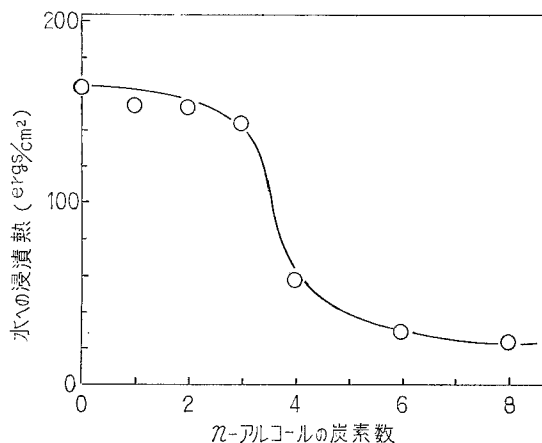


図-3 シリカのアルコール処理による水への浸漬熱の変化

の活性が変化する。図-3は、シリカを種々の炭素鎖のアルコールでエステル化したものの水への浸漬熱の変化を示す。水への浸漬熱は表面の親水性を示す度合と考えられるが¹¹⁾、C₄以上のアルコールによるエステル化で疎水化が進んでいる¹²⁾。この傾向はチタニアでも同様である¹²⁾。

シラン系試薬は水酸基の同定にも使えるが、ガスクロ充填剤、ガラス繊維の表面処理に利用される。通常は二官能基を有すシランを用いるが、一官能基のシランによりシリカの表面を処理すると、例えば、トリメチルクロ

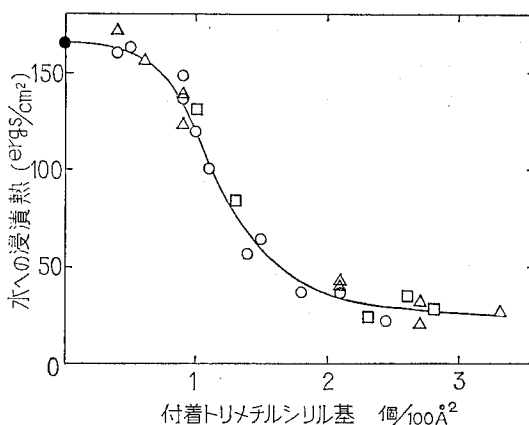
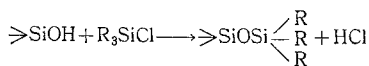
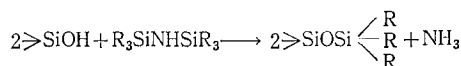


図-4 トリメチルシリル化したシリカの水への浸漬熱



の反応により、シリカ表面は「umbrella構造」といわれる $\text{>SiOSi} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$ 基に変化する。図-4は、シリカを上記試薬で種々の条件下で処理した際に、表面に付着したトリメチルシリル基 $\text{—Si} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$ の付着量に対して試料の水への浸漬熱を示したものである。トリメチルシリル基の占有面積は約 60Å² といわれ、100Å² に約 2個付着することにより、表面は完全に「umbrella構造」で被覆され、その試料の示す浸漬熱は無極性ポリマーの浸漬熱の値に近く、活性なシリカ表面が疎水性の低エネルギー表面になっていることを示している。

このような化学反応を利用した表面の疎水化は水の吸着量からも推定される。図-5は、ジアゾメタン CH₂N₂ により表面の -OH を -OCH₃ 化した試料と原試料との

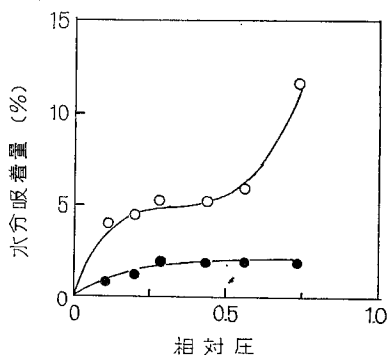


図-5 シリカへの水分吸着
 ○: 原試料, ●: ジアゾメタン処理シリカ

水分吸着能を比較したもので、ジアゾメタン処理により表面の親水性が失われていることがわかる。更にこの試料では、表面でジアゾメタンの分解が起り表面にポリエチレン膜が形成されていることが赤外吸収より明らかになっている¹³⁾。

V 固体表面とポリマーとの相互作用

ポリマーは土壌改良剤としての特性を有することが知られているので、土壌中にポリマーを有効に保持させることが重要な課題の一つであろう。又、顔料、吸着剤、充填剤などに利用される粉体もしばしばポリマーとの複合系とすることがあるので、固体表面-ポリマーの相互作用を知ることが必要である。

ガラス繊維表面とポリマーの相互作用は、FRPとの関連で数多く研究されている。Lipatovaらはガラス繊維表面にTiCl₄を反応させると表面のSi-O結合が分極され、そこへスチレンが近付くと次式のような反応が起

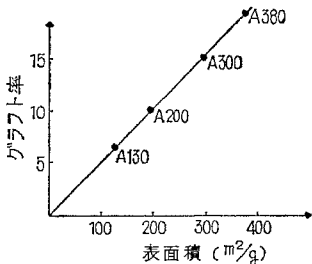
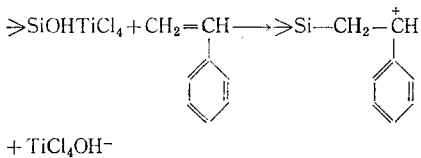
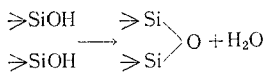
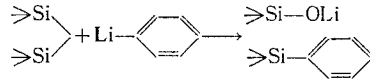


図-6 シリカへのスチレンのグラフト率の表面積による変化

り、強いSi-C結合が生成することを示した。更に表面には重合の活性点が残るのでスチレンのカチオン重合が進み、ガラス表面にポリマーがグラフトされる。



表面へのグラフトのもう一つの可能性は、リビングポリマーを直接結合させることである。シリカのシラノールは対になってると加熱脱水縮合により、シロキサン結合が生成する。このシロキサン結合は加熱が450℃以下なら再水和により開環するが(歪みシロキサン)、800℃以上だと安定化して再水和しない。この歪みシロキサンにフェニルリチウムを反応させると、Si-C結合が生成する¹⁴⁾。



同様に、BuLiを開始剤として生成したリビングポリスチレンとも反応する。



図-6は、種々の表面積を有すシリカゲルを750℃で処理した後に上記方法でスチレンをグラフト重合させた場合のグラフト量が表面積に比例することを示している¹⁵⁾。

VI 粘土鉱物の表面

粘土鉱物の大部分は層状構造を有しその構造単位はSi⁴⁺とこれを囲むO²⁻から成る四面体層およびAl³⁺(またはMg²⁺, Fe²⁺など)とこれを囲むOH⁻あるいはO²⁻とから成る八面体層とがある。層と層との組合せは、一つの四面体層と一つの八面体層とが組合さったもの、二つの四面体層の間に一つの八面体層とが組合さったものの二種類がある。これらの単位の結合において間に他物質たとえば水分子を有する場合もある¹⁶⁾。したがって、粘土鉱物の表面には層方向では-O、-OHが活性サイトとして働さる。この時、-Oは負荷電を帯びているので通常は-OHとして存在する。層方向と垂直な面を切断する部分には金属酸化物と同じく末端に-OHが生成する。結晶度の高い粘土鉱物では末端の-OH濃度は小さいが結晶度が低くなると表面の反応性も高くなる。

粘土鉱物で特徴的なことは、粘土をイオンを含む水溶液に浸漬すると表面にイオンの集積が起りイオン交換が行われることである。これは四面体層Si⁴⁺の代りにAl³⁺

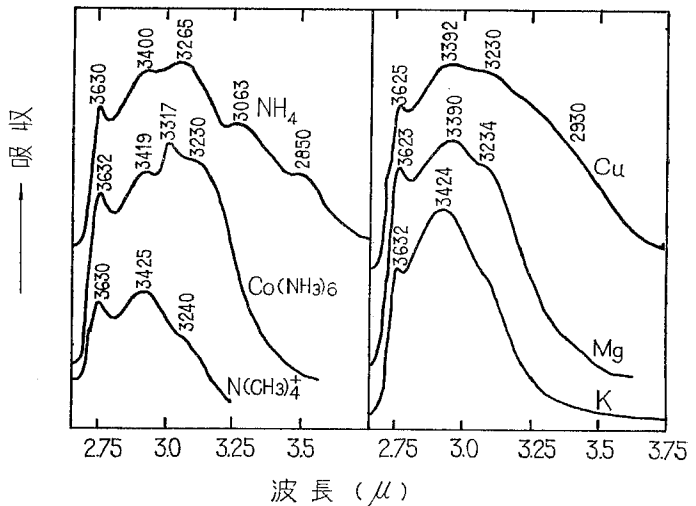
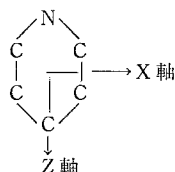


図-7 ヘクトライトの水酸基の伸縮振動の交換陽イオンによる変化

が入ったり、八面体層 Al^{3+} の代わりに Mg^{2+} 、 Fe^{2+} が入ることにより負荷電が生じてそれを電気的に補うために陽イオンが入ることによる交換能の発生と考えられる。

このように粘土鉱物の官能基には幾つかの可能性がある。赤外吸収でみられる水酸基もその種類により幾つかあることが明らかにされている。粘土鉱物は層状構造を有する為に赤外測定試料の調整を適当に行くと入射角の変化により吸収が変化することが特徴的である¹⁷⁾。層に垂直な方向に配向する OH があるとした際、赤外線ビームが層に垂直に入射すればその吸収は出ない筈なのでこのことから水酸基の配向を決めることが出来る。又、交換性陽イオンの種類によっても水酸基の挙動が変わることが知られ、図-7は hectorite での陽イオンによる水酸基吸収の変化を示す¹⁷⁾。

粘土鉱物のうちモンモリロナイト群は上記の活性基をすべて有し、有機複合体を形成したりするので大変興味深い。層間への分子の吸着も容易に起りその配向性も種々の性質と関連するので上記と同様な方法で解明が為されている。ピリジンをモンモリロナイトに吸着させるとピリジンの6員環の面外振動がその対称性の差により種々の吸収を示す。1443 cm^{-1} の吸収は双極子モーメントがピリジンのX軸に対し平行に変化するものであり、この吸収が入射ビームの角度により図-8のような配向をして吸着していることを示す¹⁸⁾。



モンモリロナイトの層間吸着特性は層間の結合力が層に配列する酸素分子を介在している為に弱いからとされて

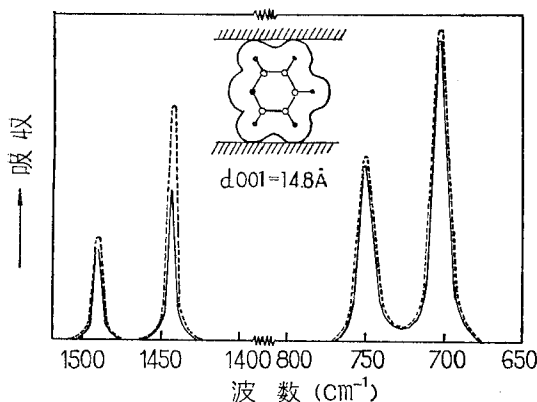


図-8 Na-モンモリロナイトに吸着したピリジンの赤外吸収帯の入射角による変化
— 0°,40°

いる。したがって、水中に懸濁させると水分子が配列して、この水分子層に更に水分子が配列する結果、水の多分子層となり水中によく分散し、膨潤していく。一方、ある種の有機極性分子で吸着させると極性基を層面に付け、外側は疎水基になるので水中に分散せず有機溶媒に分散し易くなる。

VII 粘土鉱物とポリマーとの相互作用

粘土鉱物は前述のように種々の異った活性官能基を有するので他物質との反応性が高い。粘土表面でビニル系のモノマー $CH_2=CXY$ の重合反応を行うと表-3のように2つの極端な場合が生ずる¹⁹⁾。カチオン、アニオン

表-3 カオリナイト上でのメチルメタアクリレートとスチレンの重合

系	ポリマー収率(%)
スチレン/ベンゼン	0.9
スチレン/ベンゼン/カオリナイト	100
メチルメタアクリレート/ベンゼン	0.9
メチルメタアクリレート/ベンゼン/カオリナイト	0.1

又はフリーラジカル機構で重合するといわれるスチレンは粘土が触媒として働き重合するのに対し、カチオン又はフリーラジカル機構で重合するメチルメタアクリレートは重合が起らない。重合の活性点としては結晶面のアルミニウムがきいているといわれている。通常は図-9のようにルイス塩基である水が配位しているが、加熱により脱離しルイス酸点が残る。そこへスチレンが近付くと二重結合より

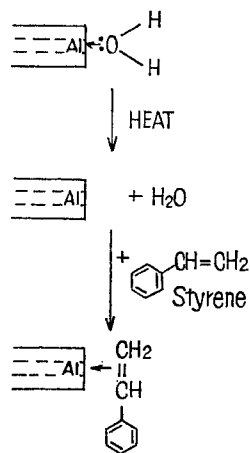
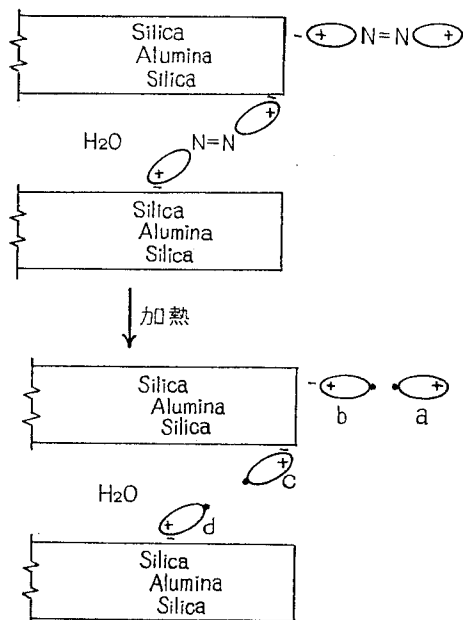


図-9 粘土鉱物の加熱による活性点の発現とスチレンとの相互作用

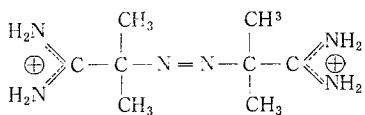
これが重合の開始サイトになる。もし、極性溶媒が存在するとスチレンより強く活性点に配位するために重合は阻害される。このような電子の引抜きは電子供与体であるベンジジン、1,1-ジフェニルエチレン、アントラセンなどを共存させた時に対応するカチオンラジカルが生成することからも確認される。一方、メチルメタアクリレートでは、活性点と相互作用を有するのが酸素であり、酸素からの電子移動はあ



図—10 モンモリロナイトと AIBA との相互作用

ってもカチオン重合が進行しない。フリーラジカル機構の重合も進行しない。

モンモリロナイトに重合反応の開始剤の一種である AIBA (2,2'-azobisisobutyramide) を添加 (イオン交換



で導入) すると, AIBA カチオンはモンモリロナイトの層間に位置するか, エッジに吸着する。又, 一部は2つの粘土粒子の結合体になっている。これを加熱して脱窒素が起るとフリーラジカルが生成し (図—10), a 以外のラジカルは粘土表面に結合している。そこでモノマーが存在すると, このラジカルが開始剤となってホモポリマーを生じ, このホモポリマーはイオン反応により粘土に結合していることになる。特に c, d 型の存在により層間にポリマー層が生成し層間距離の拡大が起る。このように開始剤ラジカルの結合により, メチルメタアクリレート, スチレン, 醋酸ビニル, アクリルアミド, アクリロニトリルなどのポリマーを粘土表面に結合し得る^{20), 21)}。

VIII あとがき

固体表面官能基はさまざまな観点から解明されつつあ

るが, 未だに試料あるいは実験者に依存しない統一的な結論が出ないことが多い。これは均一な表面を作り得ないことが主原因の一つであるが, 更に測定精度の向上によって, よりミクロな現象の観察が可能になることを期待したい。

参 考 文 献

- 1) H. P. Boehm : Adv. Catalysis, 16, 179 (1966)
- 2) J. B. Donnet, Carbon, 6, 161 (1968)
- 3) 堤 和男, 高橋 浩 : 表面の構造 (表面工学講座 I) p. 149, 朝倉書店 (1971)
- 4) 堤 和男, 固体の化学 (現代無機化学講座 4) p. 122, 技報堂 (1974)
- 5) 堤 和男, 高橋 浩 : 日化誌, p. 1800 (1972)
- 6) K. Tsutsumi, H. Emori & H. Takahashi : Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2613 (1975)
- 7) M. L. Hair & W. Hertl : J. Phys. Chem, 73, 4269 (1969)
- 8) J. B. Peri & A. L. Hensley : Jr., *ibid.*, 72, 2926 (1968)
- 9) C. G. Armisted : A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell & J. A. Hockey : *ibid.*, 73, 3947 (1969)
- 10) W. J. de Bruin & T. van der Plas : Rev. Gén. Caout., 41, 453 (1964)
- 11) 堤 和男, 高橋 浩 : 生産破究 23, 368 (1971)
- 12) 村上宏治, 堤 和男, 高橋 浩 : 第26回コロイドおよび界面化学討論会 (1973)
- 13) 堤 和男, 萩原茂示, 高橋 浩 : 日化誌, p. 1374 (1973)
- 14) H. P. Boehm, M. Schneider & H. Wistuba : Angew. Chem., 77, 622 (1965)
- 15) E. Papirer & V. T. Nguyen : Polymer Letters, 10, 167 (1972)
- 16) J. J. Fripiat : Proc. 12th Conf. Clays Clay Min., p. 327 (1968)
- 17) V. C. Farmer & J. D. Russell : Proc. 15th Conf. Clays Clay Min., p. 121 (1968)
- 18) J. M. Serratos : Proc. 14th Conf. Clays Clay Min., p. 385 (1966)
- 19) D. H. Solmon : Clays & Clay Min., 16, 31 (1968)
- 20) H. G. G. Dekking : J. Appl. Polym. Sci, 9, 1641 (1965)
- 21) H. G. G. Dekking : *ibid.*, 11, 23 (1967)

コ メ ン ト

農技研 渡辺 裕

土壌が、気・液・固の3相から成っているのは衆知のことであるが、このうち固相は有機質と無機質の2成分に大別されよう。土壌の有機質は生物遺体の分解・生成物で比較的消長が著しい。一方無機質は土壌の骨格を形成するもので、そのほとんどが鉱物の形態で存在する。すなわち、①酸化物および加水酸化物（石英、ゲイサイト、ヘマタイト等）、②ケイ酸塩、③炭酸塩、④硫酸塩、⑤ハロゲン化物、⑥硫化物、⑦リン酸塩、⑧硝酸塩等として存在する。そしてこれらの鉱物の表面官能基とその性質は必ずしも同一ではない。したがって或る土壌の無機固体の表面官能基とその性質を考える場合には、その土壌中に存在する鉱物の種類と含量を問題にする必要がある。

土壌の鉱物のうちで、表面官能基の活量から見て重要なものは、上記の①の加水酸化物と②のうちの粘土鉱物であろうと思われる。土壌の物理的性質および物理化学的性質は、これらの鉱物表面の官能基の性質とその働ら

ぎのいかんによって大きく変化する。また土壌中では無機固体の表面官能基同志の相互作用もあるものと考えられる。

土壌中には多少なりとも有機物が存在しているが、土壌有機物の分解と集積過程および結果産物の性状に対しても無機固体の表面官能基の性質が直接間接に関与しているものと思われる。この問題に関連して、土壌中の生物の活動に対する無機固体の表面官能基の作用が重要と考えられるが、今後この分野の研究が進められることを期待する。

このように土壌の無機固体の表面官能基は土壌の諸性質に深くかかわっており、したがって土壌を作物生産の場として見た場合、その官能基の性質を好ましいものに改良しようという試みが当然生まれる。たとえば親水性の高い干拓地土壌に合成高分子系資材を施用して、土壌の疎水化を図るとともに耐水性団粒の形成を促がそうという試みがある。

土壌の無機固体の表面官能基は、有機固体のそれと並んで土壌の機能に重要に関与するものであるから、その研究は今後ますます進められる必要がある。