

シリカ表面のシラノール基の定量

有機分析化学研究部 島岡 千喜
無機分析化学研究部 上田 重実

要旨 シリカ表面にはシラノール基と呼ばれる水酸基が結合したケイ素 (Si-OH) が存在しており、撥水、親水といった物理的特性の大きな一因を担っている。また、シランカップリング剤を結合させることで表面の化学的特性を改良し、樹脂充填材として汎用されている。したがって、このシリカ表面シラノール基は、シリカ単体の性質に留まらず、材料全体の性能を左右する重要な因子である。本稿では、精度および感度が高く、安定的にシラノール基を定量する手法を紹介する。

1. はじめに

樹脂に強度、屈折率などの物性を付与する場合、シリカ (二酸化ケイ素) 粒子、ガラス繊維 (二酸化ケイ素)、チタニア (二酸化チタン) 粒子などを充填材としてカップリング剤を介して樹脂に分散、結び付ける。充填材がシリカの場合、表面のシラノール基とシランカップリング剤が反応して、強固なシロキサン結合を形成し表面が修飾される。その後、この修飾基と樹脂の官能基同士が化学結合や相溶することから、これら充填材を含む複合材料の強度は、シランカップリング剤と反応するシラノール基の密度に大きく依存するといっても過言ではない。

シラノール基を定量する方法として、近赤外線吸収分光分析法¹⁾、固体²⁹Si NMR²⁾、加熱水分減量³⁾、重水素置換¹H NMR⁴⁾、滴定⁵⁾、TOF-SIMS⁷⁾、化学修飾XPS⁸⁾、グリニャール試薬法およびジメチルジクロロシラン法¹⁰⁾、水素化リチウムアルミニウム法などの多岐に渡る手法がある。しかし、絶対定量ができないこと、煩雑な処理 (脱水や液性調整) が必要であること、水分が妨害すること、反応性而非反応性のシラノール基が識別できないこと、感度や精度が低いことなど多くの問題点があり、これまで確定した手法もなく充分なデータを提供できていなかった。

そこで、これらの難点を克服すべく、化学修飾法を中心としたシラノール基の定量法の技術開発を行った。その結果、シランカップリング剤と反応する有効シラノール基の絶対量を算出可能な上、煩雑な操作が不要な、非常に有用な手法を確立するに至った¹¹⁾。

2. 原理

シラノール基 ($\equiv\text{Si-OH}$) は、クロロシランのラベル化剤 ($\equiv\text{Si-Cl}$) と、塩基 (B) を反応促進剤および酸捕捉剤として定量的に反応し、シロキサン結合 ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) を形成する (図1)。

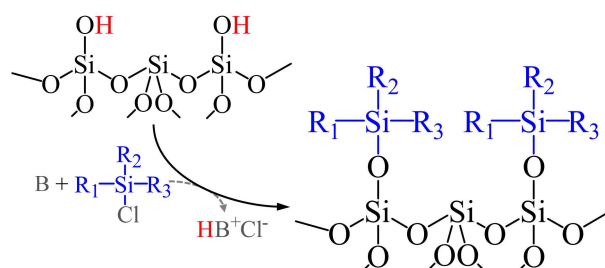


図1 シラン処理の模式図

形成されたシロキサン結合は、非常に強固で安定なため、酸素や水分を含む通常の大気下であってもハロゲン化シラン ($\equiv\text{Si-X}$) やアルコキシシラン ($\equiv\text{Si-OR}$) のように分解することはない。また、シラノール基の