

熱誘起相分離を伴うゾルゲル反応を利用したシリカ多孔材料の合成 (第2報)

飯塚真也*¹ 秋山稔*² 原田雅典*¹ 成澤朋之*¹

Synthesis of Porous Silica by Sol-Gel Process with Thermally Induced Phase Separation (Part 2)

IIZUKA Shinya*¹, MINORU Akiyama*², MASANORI Harada*¹, TOMOYUKI Narisawa*¹

抄録

ポリメタクリル酸メチルを添加したシリカゾルゲル系では湿潤ゲルを冷却すると熱誘起相分離が発生する。シリカ多孔構造に対する熱誘起相分離の影響を検証するため、塩基触媒を添加した系でシリカ多孔材料を合成し、水銀圧入法および窒素吸着法による評価を行った。焼成して得たシリカ多孔材料は熱誘起相分離による多孔構造への変化が現れなかったが、熱誘起相分離したシリカ湿潤ゲルは焼成・乾燥時の破損が回避された。

キーワード：ゾルゲル法，シリカ，シリカ多孔材料，相分離，熱誘起相分離

1 はじめに

シリカ多孔材料は触媒、分離、吸着、電気化学などの様々な分野で研究され材料の機能化に寄与している。シリカ多孔材料の合成法の1つであるゾルゲル法は、金属の有機および無機化合物の溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属化合物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルを、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる手法である。この手法を用いて様々なシリカ多孔材料の合成方法が提案されている^{1)~3)}。

我々は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) を添加したシリカゾルゲル系においてPMMA/シリカ湿潤ゲルを冷却すると熱誘起相分離が発生することを見出した⁴⁾。熱誘起相分離は、均一溶液を冷却して意図的に相分離を発生させる物理的冷却を利用しており、プロセスの制御が容易で再

現性が高く高分子多孔膜の合成などに応用される^{5)~9)}。この熱誘起相分離の発生によってシリカ骨格構造に影響が現れれば、熱誘起相分離の制御によるシリカ多孔構造制御が実現できる可能性がある。

前報⁴⁾ではPMMA/シリカゾルゲル系において酸触媒を用いてシリカ多孔材料を合成したが、反応中に熱誘起相分離および重合誘起相分離の異なる2つの相分離が発生した。そこで本研究では酸触媒の代わりに塩基触媒を選択し、反応中に熱誘起相分離のみを発生させて、熱誘起相分離がシリカ多孔構造へ与える影響を検証した。

2 実験方法

2.1 試薬

テトラエトキシシラン (TEOS、東京化成工業 (株))、エタノール (関東化学 (株))、アンモニア (関東化学 (株))、PMMA (東京化成工業 (株))、2.0~4.0 mPa·s、0.5 g/50 mL THF、20 °C) を使用した。H₂OはMilli-Qシステム (メルク) で

*¹ 北部研究所 食品プロジェクト担当*² 北部研究所 材料・機械技術担当

製造したものを使用した。

2.2 合成

シリカ多孔材料の合成は前報⁴⁾のとおり行った。ただし、触媒として酢酸の代わりにアンモニアを添加した。試料の添加量はモル比でTEOS : Ethanol : H₂O : アンモニア = 1 : 12 : 8 : 0.014とした。PMMAの添加量は換算SiO₂の重量比でそれぞれ25, 50, 75wt%とした。

2.3 評価

得られたシリカ多孔材料は走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-IT300LA, 日本電子 (株)) でスパッタリングをせずに観察した。また、水銀圧入法 (Pascal 140およびPascal 240, サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)) および窒素吸着法 (BELSORP-mini II, マイクロトラック・ベル社) によりシリカ多孔材料の細孔分布を評価した。

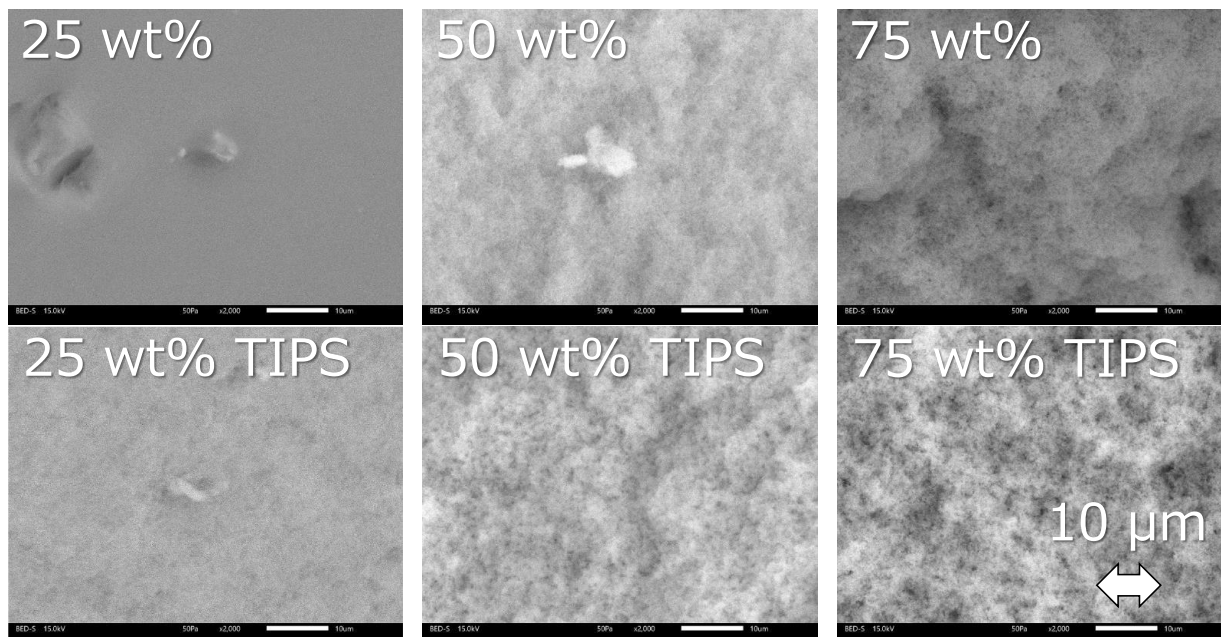
3 結果

PMMA/シリカゾルーゲル系で触媒にアンモニアを使用した場合において、65 °CのPMMA/シリ

カ湿潤ゲルを 25 °Cに冷却するとゲルの色は半透明から白色へと変化した。したがって、塩基触媒を用いた場合においても温度変化によって熱誘起相分離が発生することが示唆された。

湿潤ゲルを乾燥および焼成して得たシリカのSEM画像を図1に示す。酸触媒を添加した前報⁴⁾と比較して、塩基触媒を添加した場合にはシリカの孔のサイズが明らかに小さくなった。一方、熱誘起相分離の有無によるシリカ多孔構造への変化はSEM画像からは確認されなかった。

水銀圧入法で評価したシリカの細孔分布を図2に示す。孔のピーク半径は12~51 nmであり、前報 (約1000 nm) と比較して孔のサイズが大幅に小さくなった。この傾向は図1のSEM観察結果と一致した。また、PMMAの添加量を25, 50, 75%と増加させた場合、孔のピーク半径は12, 23, 51 nmと拡大した。PMMAの添加量によってシリカ多孔材料の細孔径が制御できることが示唆された。一方、熱誘起相分離の有無で細孔分布はほぼ一致しており、シリカ多孔構造への影響は水銀圧入法からは確認されなかった。



写真上段は 65 °Cで乾燥した。下段は熱誘起相分離 (TIPS) を発生させて 25 °Cで乾燥した。

SiO₂に対するPMMAの重量分率を左上に表す。

図1 シリカ多孔材料のSEM写真

分離したものは乾燥時に粉碎されにくく、焼成後も初期の形状を維持していた。

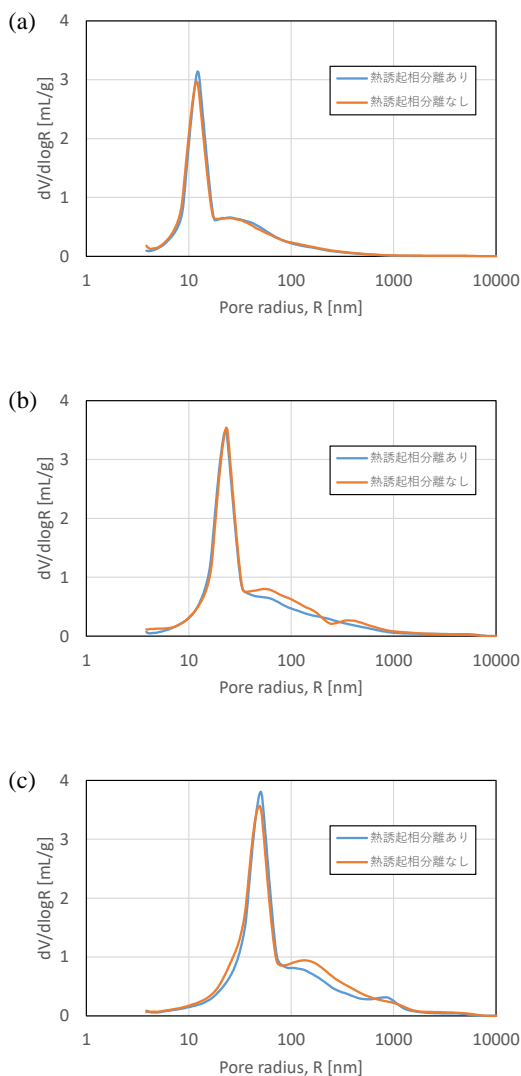


図2 シリカの水銀圧入法による細孔分布
シリカ中へのPMMAの添加量 (SiO₂重量比)
(a) 25 wt%, (b) 50 wt%, (c) 75 wt%

窒素吸着法によるシリカの細孔評価結果を表1に示す。熱誘起相分離の有無によってBET比表面積および細孔容積に変化は無く、吸着等温線もほぼ一致している (図示せず) ことから、熱誘起相分離の有無によるシリカ多孔構造への変化は窒素吸着法からも確認されなかった。

熱誘起相分離の効果は湿潤ゲルの乾燥および焼成時に現れた。焼成したシリカ多孔材料の外観写真を図3に示す。熱誘起相分離していないものは乾燥時に細かく粉碎されたのに対して、熱誘起相

表1 シリカの比表面積および細孔容積

PMMA添加量	熱誘起相分離	BET比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [mL/g]
25%	あり	185	0.46
	なし	176	0.41
50%	あり	129	0.26
	なし	127	0.24
75%	あり	89	0.17
	なし	94	0.18

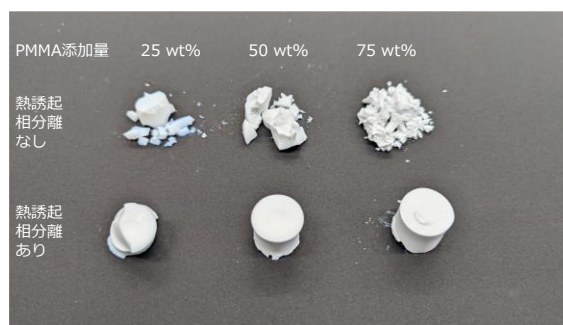


図3 シリカ多孔材料の外観写真

4 考察

4.1 熱誘起相分離による構造変化について

前報で酸触媒を用いた場合には、熱誘起相分離を発生させることでマクロ孔が縮小し、メソ孔が大幅に減少した。一方、塩基触媒を用いた場合には前述のとおり細孔構造に変化は現れなかった。酸触媒添加時は熱誘起相分離と重合誘起相分離の両方が発生し、塩基触媒添加時は熱誘起相分離のみが発生したものと推察されることから、前報の酸触媒での構造変化は熱誘起相分離によるものではなく、温度変化 (65 °C→25 °C) に伴う重合誘起相分離の変化によるものと予想される。したがって、本研究の組成及び条件において熱誘起相分離の発生自体がシリカの骨格構造へ与える影響は小さいと考えられる。

4.2 熱誘起相分離による破損回避について

熱誘起相分離を発生させた湿潤ゲルは、乾燥時に破損しにくくなり、焼成時にも破損が回避された。PMMA/シリカゾル系における熱誘起

相分離の発生の利点は、バルク体シリカの乾燥を容易にすることといえる。

ゲル化したばかりのゲルは隙間の多い構造をもち、その隙間の中にエタノールや水の溶媒および溶解したPMMAが含まれている。乾燥時にはエタノールと水が蒸発し、シリカとPMMAが残る。このとき、細孔中には毛管力が働き、シリカ骨格構造が破壊される¹⁰⁾。毛管力の大きさ ΔP は

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

で表され¹¹⁾、毛管の半径 r が小さいほど毛管力は大きい。したがって、シリカの破損を防止する1つの手法として湿潤ゲルの細孔を大きくすることが挙げられる。

PMMA/シリカゾルーゲル系において熱誘起相分離を発生させると、分散していたPMMAが凝集して湿潤ゲルの細孔が拡大した可能性がある。今後、焼成前のPMMA/シリカ複合材料に対して細孔分布評価を行えば、細孔が拡大した様子を確認できると考えられる。

5 まとめ

塩基触媒を添加した PMMA/シリカゾルーゲル系では熱誘起相分離のみが発生するが、熱誘起相分離はシリカの骨格構造に影響を与えないと考えられた。一方、熱誘起相分離を発生させた湿潤シリカは乾燥時に破損しにくくなり、バルク体の乾燥が容易になった。今後、焼成前の PMMA/シリカ複合材料の細孔評価を行い、熱誘起相分離が与える影響を評価する。

参考文献

- 1) K. Nakanishi, N. Soga, "Phase Separation in Gelling Silica–Organic Polymer Solution: Systems Containing Poly (sodium styrenesulfonate)" *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 2518-2530 (1991).
- 2) K. Nakanishi, N. Tanaka, "Sol–Gel with Phase Separation. Hierarchically Porous Materials Optimized for High-Performance Liquid Chromatography Separations", *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 863-873 (2007).
- 3) D. Enke, R. Glaeser, U. Tallarek, "Sol-Gel and Porous Glass-Based Silica Monoliths with Hierarchical Pore Structure for Solid-Liquid Catalysis", *Chem. Ing. Tech.*, vol. 88, pp. 1561-1585 (2016).
- 4) 飯塚真也, 秋山稔, 原田雅典, 成澤朋之, "熱誘起相分離を伴うゾルーゲル反応を利用したシリカ多孔材料の合成", 埼玉県産業技術総合センター研究報告, vol. 20 (2022).
- 5) J.H. Aubert, R.L. Clough, "Low-density, microcellular polystyrene foams", *Polymer*, vol. 26, pp. 2047-2054 (1985).
- 6) J.H. Aubert, "Structural coarsening of demixed polymer solutions", *Macromolecules*, vol. 23, pp. 1446-1452 (1990).
- 7) S.W. Song, J.M. Torkelson, "Coarsening Effects on Microstructure Formation in Isopycnic Polymer Solutions and Membranes Produced via Thermally Induced Phase Separation", *Macromolecules*, vol. 27, pp. 6389-6397 (1994).
- 8) F.J. Tsai, J.M. Torkelson, "The roles of phase separation mechanism and coarsening in the formation of poly (methyl methacrylate) asymmetric membranes", *Macromolecules*, vol. 23, pp. 775-784 (1990).
- 9) P.D. Graham, A.J. Pervan, A.J. McHugh, "The Dynamics of Thermal-Induced Phase Separation in PMMA Solutions", *Macromolecules*, vol. 30, pp. 1651-1655 (1997).
- 10) 作花済夫, "ゾルーゲル法の科学", アグネ承風社, p.35 (1988).
- 11) J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, "Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels", *J. Mat. Sci.*, vol. 17, pp. 3371-3379 (1982).