

新しい触媒概念に基づく新規有機・無機繊維材料の創出

村上 泰・高須芳雄

信州大学 繊維学部 精密素材工学科

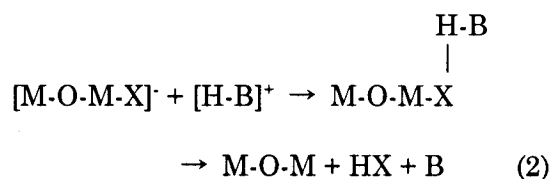
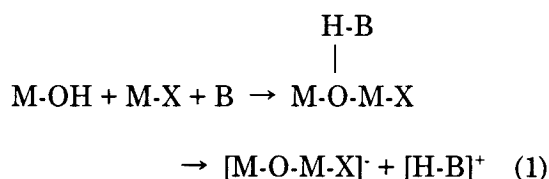
1. 緒言

ゾルーゲルプロセスは加水分解と重縮合からなる。重縮合反応を促進するには、酸-塩基対触媒として弱酸と弱塩基からなる塩が触媒として有効であることを報告してきた。¹⁻⁴

本年は、より高活性な触媒であるヒドラジン-塩酸塩とアセトアミジン塩酸塩の触媒作用を明らかにするとともに、昨年に引き続き、オイル分散酸化チタンゾル、多孔性酸化チタンについて検討した。

2. 高活性触媒の機構⁵

金属アルコキシドから金属酸化物へのゾルーゲルプロセスは加水分解と重縮合から成り立っている。重縮合反応は SN_2 反応によって進行すると考えられている。



ここで M は Ti のような金属種を、B は塩基を、 $[\text{H-B}]^+$ は共役酸を、X は OH 基または OR 基を示している。

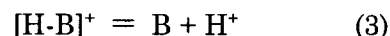
反応(1)では、触媒である塩基 B が水酸基中の H を攻撃して引き抜いて酸 $[\text{H-B}]^+$ となる。この結果、水酸基中の O は別の金属種を攻撃して中間体 $[\text{M-O-M-X}]$ を生成する。反応(2)では、触媒である酸、 $[\text{H-B}]^+$ が中間体中の X を攻撃して引き抜いて塩基 B に戻り、重縮合反応が完結する。

塩基 B の濃度が酸 $[\text{H-B}]^+$ の濃度より高いとき、反応(1)によって中間体 $[\text{M-O-M-X}]$ が生成する方が、反応(2)によって重縮合反応が完結するより速い。したがって 重縮合反応は反応(1)

によって容易に開始するが、重縮合反応の完結は遅く中間体を多く生成する。したがって、たくさんの金属酸化物粒子が形成される。すなわち核生成が有利になる。

一方、酸 $[\text{H-B}]^+$ の濃度が塩基 B の濃度より高いとき、反応(1)によって中間体 $[\text{M-O-M-X}]$ が生成するのは遅いが、反応(2)によって生成した中間体はすみやかに重縮合反応を完結する。したがって、金属酸化物粒子の数は少ないが、粒子の成長ははやく、核成長が有利になる。

$[\text{H-B}]^+$ と B の共役酸-塩基対は相互に変換する。



塩基である B の共役酸は $[\text{H-B}]^+$ である。もし、反応(3)が速く、平衡状態に到達するならば、 $[\text{H-B}]^+$ と B の濃度は、酸解離定数 K_a にしたがって決定する。

プロトン化したヒドラジニウムイオンの pK_a の値が 7.94 と高いために酸である $[\text{H-B}]^+$ の濃度が塩基である B の濃度より高い。この場合には、塩基が少ないために粒子の核生成が促進されないが、酸が存在するために成長は促進されると考えられる。

一方、プロトン化したアセトアミジニウムイオンの pK_a の値は 1.60 と低いために塩基である B の濃度が酸である $[\text{H-B}]^+$ の濃度より低い。この場合には、塩基の存在によって粒子の核生成が促進されると考えられる。

ゾルーゲル法による酸化チタンの粒子の生成と成長は、ヒドラジン-塩酸塩やアセトアミジン塩酸塩のような共役酸-塩基対触媒を用いることによって制御できた。粒子の生成は塩基の濃度に依存し、粒子の成長は酸の濃度に依存すると考えられる。共役酸-塩基対触媒中の塩基に対する酸の濃度は、酸または塩基を添加することによって調整できる。粒子の生成を抑制し、成長を促進すれば、繊維材料に適した無機高分子化合物が合成できる。

共役酸-塩基対触媒の中でも、電荷を有する種が対称的な構造を有し、電荷が構造中に非局在化できるようなものが、高い触媒活性を示すと考えられる。

3. オイル分散酸化チタンゾル

昨年度は、オイル中で触媒を用いて酸化チタンを成長させる手法について報告した。本年度は、触媒であるステアリン酸ナトリウムや添加剤であるイソステアリン酸の役割を明らかにし、さらに、生成したゾルをガラスにコーティングすることによって薄膜作製を試みた。

ステアリン酸ナトリウムを触媒として用いた場合、ステアリン酸を加えない場合と比べて、粘度の上昇が向上した。ステアリン酸ナトリウムを用いた場合も酸化チタンのネットワークの形成が促進されていると考えられる。

また、添加剤としてイソステアリン酸を加えない場合は、溶液が白濁することから、イソステアリン酸の添加によって、チタンアルコキシドがオイル中に分散したまま、ネットワークが形成されると考えられる。

溶媒のオイルに揮発性のイソオクタンを用いた。得られた酸化チタンゾルは低粘度であったので、これを加熱すると、加熱時間の増加にともない増粘した。これは加熱することにより溶媒が揮発し、加えて酸化チタンのネットワークの形成がより進行し、高分子量の酸化チタンが得られたためと推察される。この黄色透明なゾルの紫外線吸収能を調べた。紫外領域の光を吸収する一方、可視領域において高い透過率を示した。

加熱する前の酸化チタンゾルをスライドガラスに塗布・被覆した後、90℃で3時間乾燥、350℃で1時間焼成した。均一な黄色透明の薄膜が形成された。90℃で3時間乾燥後のものに比べ、さらに350℃で1時間焼成したものは、機械的強度が著しく向上した。

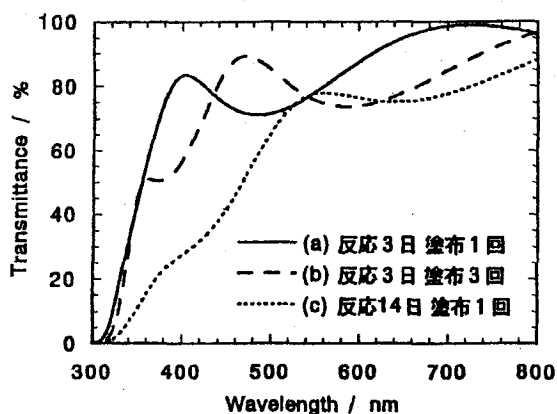


Figure 1. UV-visible absorption spectra of a thin film of titanium oxide on the glass plate.

- (a) coating: 1 time, reaction: for 3 days,
- (b) coating: 3 times, reaction: for 3 days,
- (c) coating: 1 time, reaction: for 12 days.

作製条件の異なる薄膜の透過スペクトルを測定した(Figure 1)。前駆体溶液を3日反応させた後に、1回塗布した試料と3回塗布した試料を比較すると、光干渉による波の様子が異なった。波の周期性から、1回塗布の試料よりも3回塗布の試料の方が膜厚が増加していると推察される。1回塗布の試料で、前駆体溶液を3日反応させた後に作製した薄膜と、12日反応させた後に作製した薄膜を比較すると、12日反応させてから作製した試料の方が、紫外領域の吸収が増加した。これは、前駆体溶液中で酸化チタンのネットワークが生成したためと考えられる。

4. 多孔性酸化チタンの作製

昨年度は、酸化チタンを触媒を用いて合成するときに、ランタン塩を複合化させ、焼成した後に酸処理をして、ランタン成分を溶出すると、高表面積の多孔性酸化チタンが得られることを報告した。本年度はより詳細に検討し、触媒の役割などを明らかにした。

触媒を用いない場合、ランタンイオンは酸化チタンと結合せず、合成後の水洗ですべて溶出した。一方、触媒量をTi量の2倍モル量にした場合、通常の等モル量の場合と異なり、焼成後の酸処理のときに、ランタンが溶出しなくなった。触媒が少ないとランタンが活性化されず、触媒が多すぎるとランタンが活性化されすぎて、チタンネットワークの中に取り込まれてしまうと考えられる。触媒によって各素反応の速度をかえることによって、複合酸化物の構造を制御できる可能性を示した。

文献

- 1) Y. Murakami, T. Matusmoto and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1836 (1999).
- 2) T. Matusmoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *Chem. Lett.*, 177 (1999).
- 3) T. Matusmoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- 4) T. Matusmoto, Y. Murakami and Y. Takasu, *Chem. Lett.*, in press.
- 5) Y. Murakami, T. Matusmoto, Y. Watana and Y. Takasu, *Trans. MRS-J*, 24, 425 (1999).