

有機系人工原料

- 金属アルコキシド
- 粉体のスラリー化のための各種成形助剤
 - 溶剤 濡れ性、溶解性、消泡性
 - 界面活性剤(分散剤) 濡れ性、分散性
 - 結合剤 結合力、分解性、骨格構造 構造、残留物
 - 可塑剤 柔軟性、表面析出性

ゾルゲル反応過程

加水分解触媒



酸触媒: HCl , HNO_3

プロトン H^+ がOR基のOを攻撃する親電子機構

Si上のORの数が減少すると電子密度が低下するので反応性が低下する。このため全ての分子で $n=1$ の反応は即座に進行するが $n=2-4$ の反応は遅い。従って水が少ないと加水分解前に架橋して高分子にすることができる。

塩基触媒: NH_4OH

OH^- が Si(OR)_4 のSiに結合し、ORが $(\text{OR})^-$ としてSiから遊離する親核機構

全ての分子で反応が起こりにくい、 $n=1$ の反応が起こると迅速に $n=2-4$ の反応も進行する。その結果加水分解が完了したケイ酸塩分子と全く加水分解できていない Si(OR)_4 分子との共存状態となる。架橋結合の著しい重合体になり、丸みを持ったSi-Oクラスターが生成し、これがゲル化する。→微粒子合成に効果的

溶解パラメータ(1)

$$\delta = [\Delta E/V_m]^{1/2}$$

$\Delta E/V_m$: 単位体積あたりの蒸発エネルギー

溶解パラメータが近い溶剤

- 性質が類似
- 水素結合性の強いものに対してズレが大きい
- 成分分離

$$\delta = \{(\delta_d)^2 + (\delta_p)^2 + (\delta_h)^2\}^{1/2} = [(\Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h)/V_m]^{1/2}$$

δ_d : 分散力項(全ての分子に働く分子間引力項)

δ_p : 極性項(分子の極性による相互作用引力項)

δ_h : 水素結合項(水素結合引力項)

分散剤(界面活性剤)(2)

HLB (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) 値:

(親水基の基数の総和) - (親油基の基数の総和) + 7

HLBが大きいほど親水性が強く、小さいほど親油性が強い
基数は経験的に決められた表から換算する。

オレイン酸ナトリウム $C_{17}H_{33}COONa = 19.1 - 17 \times 0.475 + 7 = 18.025$

混合界面活性剤のHLB = $(W_a HLB_a + W_b HLB_b) / (W_a + W_b)$

原子団の基数

親水基

$-SO_4^-Na^+$ (38.7) $-COO^-Na^+$ (19.1) $-SO_3^-Na^+$ (11) $-COOH$ (2.1) $-OH$ (1.9) $-O-$ (1.3)

親油基

$-CH_2-$ (-0.475) $-CH_3$ (-0.475) $=CH-$ (-0.475)

HLB 13> 水に溶解

10-13 水に半透明で溶解

8-10 水に対して乳濁

6-8 水に対し振り混ぜると乳濁

3-6 水に僅かに分散

1-3 水に不溶

分散系の熱力学(1)

スラリー中の粒子間に働く全相互作用

$$G_T = G_E + G_A + G_S$$

G_T :全自由エネルギー、

G_E :電気二重層の重なりによる静電反発の相互作用エネルギー

G_A :van der Waals引力の相互作用エネルギー

G_S :有機吸着層による立体安定化の相互作用

分散条件: $G_T > 0$

一般的な手法: 表面電荷の付与、有機吸着層形成

分散系の熱力学(5)

高分子による立体安定化(2)

G_M は $h < 2\delta$ で、 G_{VR} は $h < \delta$ で作用する。ただし δ は吸着層の厚さ。

$$G_M/kT = \{4\pi v^2/(3V_1)\}(1/2-X)(\delta-h/2)^2(3a+2\delta+h/2)$$

v : 吸着層における有機物の体積分率

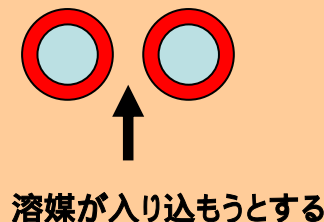
V_1 : 溶剤分子の体積

X : 有機分子鎖-溶剤間の相互作用パラメータ

$X < 0.5$ の時、 $G_M > 0$ であり、分子鎖は良溶媒条件

$X = 0.5$ の時、 $G_M = 0$ であり、分子鎖は θ 条件

$X > 0.5$ の時、 $G_M < 0$ であり、分子鎖は貧溶媒条件



$$G_{VR} = N_S kT \theta_\infty [1 - (h/\delta)]$$

N_S : 単位面積あたりの吸着分子鎖の数

θ_∞ : 吸着層で覆われた表面の割合

