受賞記念講演

微粉体の表面処理とその応用—アルコールによる 酸化物粉体の表面処理*

宇 津 木 弘**

Hiroshi Utsugi: The Surface Treatment of Fine Powders and its Application—
Surface Treatment of Oxide Powders with Alcohols.

The surface-treatment of the oxide powders, especially, the surface-treatment with the various kinds of alcohol and the surface properties of the surface-treated oxide powders has been reviewed on the following point of view: 1. the procedure of the surface-treatment and their examples, 2. the extent of surface-treatment and its effect, 3. the effect of surface-treatment on the surface properties of the substrate i.e., original silica gel, 4. the thermal properties of the surface groups, 5. the reaction mechanism of alcohol with the surface silanol and 6. possibility of application of the procedure of surface-treatment and of the application of oxide powders treated with alcohol.

(Received March 9, 1981)

I 緒 論

シリカゲルとか金属酸化物粉体は通常親水性であるが、これは表面水酸基に起因するとされている。これら酸化物粉体を種々な化学的手法で表面処理すると、表面性状は処理の程度（表面付着基数）あるいは表面付着基の性質に応じて表面性状は親油性を示すようになる^{1,2)}。基体の性質は変化させず表面性状のみを変化させた粉体の用途は多岐に亘るであろうし、その機構の検討は興味深い。種々な酸化物粉体特に表面積の大きなシリカゲルを対象とし、同族体を多岐に亘り選べるアルコールで表面処理し、その処理程度、付着基の性状、表面処理に用いた反応の反応機構を検討し、かつこれら表面処理或いは表面処理微粉体の応用例について検討した結果を概説する。

II 表面処理法

アルコールによる表面処理は酸化物粉体の表面水酸基とアルコールとの縮合脱水によるから、付着水或いは物理吸着水はこの反応の進行を遮げるので予め除去しておく必要がある。これを考慮した表面処理法としては次の方法が有効と認められた。即ち、(i)酸化物粉体をアルコール又はアルコールのヘキサン溶液に浸し、これをアルコール又はヘキサンの臨界点付近で反応させ、反応後蒸気成分を受容器に凝縮させるオートクレープ法^{1,3,4)}、(ii) Fig. 1 に示した装置を用い酸化物粉体を高沸点飽和炭化水素（例えば $C_{14}H_{30}$, b.pt., 253°C）中で煮沸還流するこ

Fig. 1 The apparatus for the surface-treatment of silica gels by means of reflux method.

とで付着水を除去した後アルコールを添加し同様な手法で反応させ、発生した水を除去し、未反応アルコールを還流する還流法⁵⁾、(iii)石英粉体などのように単位粒子径の大きな粉体では、アルミナボール、粉体及び反応液をオートクレープに充填し、これを廻転させ高温高圧下で粉碎磨砕して表面処理するメカノケミカル法⁶⁾とである。(iii)の方法ではこの目的に適うように工夫したボールミル型廻転式オートクレープ (Fig. 2) が用いられた。これらの処理の一例としては(i)については Table 1 に示されるように、処理温度、圧力増加に伴ない付着基数は

* 昭和54年度（第18回）研究功績賞受賞，昭和56年3月9日受理

** 宇都宮大学工学部環境化学科，〒321 宇都宮市石井町2753

Table 1 The extent of surface-treatment of silica gel, SV2, treated with ethanol under various conditions.

Sample	T (°C)	P (kg/cm ²)	Surface Area* (m ² /g)	Microanalysis C (%) H (%)		No. of Surface Group × 10 ⁻¹⁴ (cm ⁻²)
SiO ₂ gel SV2**			541			
HSV2 (20)	160	20	509	2.46	2.02	1.24
HSV2 (40)	200	41	443	6.06	1.62	3.38
HS9	240	70	551	7.34	1.92	3.32
HSV2 (80)	250	80	471	8.42	1.93	4.47
HSV2 (114)	298	114	461	8.59	1.79	5.12

* BET surface area obtained from 77K Argon adsorption isotherm.

** Silica gel prepared by the method proposed by Holmes: FeCl₃ aq. solution was added into sodium silicate aq. solution. The mixed aquogel of silica and ferric hydroxide was aged to complete gelation thereafter the ferric hydroxide was dissolved by HCl. This aquogel after washing by water completely was dried in vacuo.

Fig. 2 Rotating microautoclave.

大となるが、臨界点（エタノールでは 240°C, 65気圧）付近で処理したものは付着基数も大であり、表面積も未処理のそれにはほぼ等しく有効な表面処理を行うことができた。従ってオートクレーブ中臨界点付近での表面処理は有効と認め得るであろう。

Ⅲ 表面処理程度の判定及び処理例

これらの方法で表面処理した酸化物粉体の表面処理程度の判定は元素分析による炭素含量、赤外線吸収スペクトル^{1,4,6}、示差熱・熱重量分析^{1,7} などからなされた。より簡単に水又は水～油のように2相に分離する混合分散媒に粉体を投入振盪し、静置後その分散嗜好性を観察することから判定された。この手法による検討特に種々な混合比となるように調整したアセトン水溶液への疎

水性（親油性）粉体の分散性を検討し、粉体が濡れ始める溶液の表面張力から疎水性粉体の表面エネルギーを推算することがなされた⁸。種々なアルコールのヘキサン溶液で表面処理したシリカゲルの処理の程度の一例を Table 2 に¹、赤外線吸収スペクトル^{1,4} 及び示差熱・熱量分析^{1,7} の一例を Fig. 3 及び 4 に示した。表示されるように付着基数は $2 \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ であり、十分に表面処理されていること（表面シラノール数は $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ と推算されている⁹）及び Fig. 3 に示されるようにシリカゲルの赤外線吸収スペクトルは使用したアルコールのアルコキシ基の特性吸収が認められる。またこれらシリカゲルの空気中での示差熱・熱重量分析ではこれら付着基の燃焼酸化が 200～400°C で起り、Fig. 4 に示されるように発熱ピークは付着基により異なる、特徴のある形

Table 2 The conditions of the surface-treatment of silica gel, SK3 and the microanalysis, surface areas and the numbers of surface group of silica gels treated with alcohols with linear or branched carbon chain, diols and aromatic alcohols.

Sample	Alcohol	SiO ₂ gel (g)	alcohol (ml)	hexane (ml)	condition of surface treatment P (kg/cm ²) T (°C)		microanalysis C (%) H (%)		Surface Area (m ² /g)	No. of Surface Group × 10 ⁻¹⁴ (cm ⁻²)
SK3							0.07	2.07	561	
SK3 (n-hexane)		4		71	30	233	1.79	1.00	521	
OSK31	C ₈ H ₁₇ OH	4	10	60	26	237	10.78	2.55	287	2.08
DSK31	C ₁₀ H ₂₁ OH	4	12	60	25	235	13.53	3.08	291	2.36
DDSK31	C ₁₂ H ₂₅ OH	2	4.5 (g)	71	28	234	8.61	2.73	380	0.95
MySK31	C ₁₄ H ₂₉ OH	5	6 (g)	71	30	233	15.07	3.59	288	1.90
1.4BGSK31	CH ₂ OH(CH ₂) ₂ CH ₂ OH	4	9	62	26	228	10.18	2.36	391	3.27
1.3BGSK31	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₂ OH	4	16	54	29	235	9.93	2.82	268	4.27
2.3BGSK31	CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	4	16	54	19	236	10.89	2.38	362	3.76
1.2PrGSK31	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	4	10	60	31	235	9.28	1.98	277	5.60
BZSK31	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	4	13	61	28	240	17.68	2.11	169	8.50
1.PhESK31	C ₆ H ₅ CH(CH ₃)OH	4	10	65	30	250	6.51	1.68	355	1.16
2.PhESK31	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ OH	4	10	65	28	238	15.55	2.13	314	3.10
3.PhPrSK31	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ OH	4	10	65	30	235	17.64	2.37	241	4.26

Fig. 3 Infrared spectra of silica gels treated with aromatic alcohols. Reagents for surface-treatment are (9) phenol, (10) benzyl alcohol, (11) m-cresole, (12) Glycerine and (13) mixed alcohol (octanol and benzyl alcohol), respectively.

Fig. 4 DTA and TGA of surface-treated silica gels. Reagents for surface-treatment are (25) 1-phenethyl alcohol, (26) 2-phenethyl alcohol, (27) 3-phenyl propanol, respectively. A, DTA; B, TGA

状を示す。これらの結果からシリカゲルの表面処理程度はこれらの方法で検討可能と認められた。次にこのような表面処理条件で第1, 第2アルコールでは表面処理が可能であるが, 第3級アルコールでは反応し難く, 又これら処理条件で分解するようなアルコール(ニトロアルコール等)では反応しない。多価アルコールでは水酸基1コが表面シラノールと反応し, 残余のアルコール性水酸基が新たな表面を形成するので親水性を示すが, これも水~油のように2相に分離する混合分散媒には界面に集まり, 未処理シリカゲルのそれとは異なることが認められた。又シリカゲル表面水酸基は分子内にアルコール性水酸基を持つ酒石酸ジエステルも反応するが, 酒石酸とは反応しないことが認められた。これも親水性であるが2相に分離する混合分散媒では界面に集まり, 未処理シリカゲルより親水性と認められた¹⁰⁾。シリカゲルを混合アルコールで表面処理すると付着基は成分アルコールのアルコキシ基より成り, 成分付着基数の大小はアルコールの酸性度の強さに関係することが認められた¹¹⁾。親油基を持つアルコールで処理したシリカゲルは常温では水に浮いて疎水性を示すが, 沸騰水中では容易に水になじみ親水性となる。これは付着基の加水分解によるとして説明された。このような加水分解反応或いは表面処理反応に有機アミンは触媒として有効であることが認められた^{12,13)}。後者については下図のような反応機構が提出されている。

Table 3 The surface area of the original or surface-treated oxide powders and microanalysis and number of surface group of surface-treated oxide powders.

Sample	Surface Area (m ² /g)	C (%)	H (%)	No. of Surface Group $\times 10^{-14}(\text{cm}^{-2})$	reference
SO1 silica gel	282				
HS6 SO1 treated with ethanol	286	4.45	1.17	3.9	
SV2 Silica gel (Holmes type)	541				
HS9 SV treated with ethanol	551	8.17	1.82	3.70	
HBS1 SV treated with n-butanol	369	17.14	3.60	5.79	
F1 Fe ₃ O ₄ (magnetite)	97				
HF1 F1 treated with ethanol	82	1.99	0.56	6.07	
Z1 ZnO	50				
HZ1 Z1 treated with ethanol	54	0.25	0.11	1.15	
A1 Al ₂ O ₃	44				
HA1 Al treated with ethanol	40	0.35	0.11	2.40	
BF1 BaO 6Fe ₂ O ₃ Barium Ferrite	42				
HBFI BF1 treated with ethanol	43	0.28	0.71	1.63	
F71 γ -Fe ₂ O ₃	12				
HF71 F71 treated with ethanol	12	1.34	0.25	27.6	Carbon deposit
A1 Al ₂ O ₃	44				
ACC11 Al treated with carbon tetrachloride	32	1.68	0.09	26.3	Carbon deposit

種々な金属酸化物をアルコールで表面処理した結果は、Table 3 に示されるようにシリカゲル、酸化亜鉛、バリウムフェライト、マグネタイト等には有効と認められた。これは表面水酸基の酸性度に影響されるようであり、酸性度の高いアルミノシリケート、カオリナイト、モンモリナイト等はアルコールと反応しないことが認められた³⁾。これら酸性粘度鉱物に対しては基体酸化物表面水酸基を中和するような予備処理を行い、次いでアルコールなどの有機処理剤と反応させる方法も考察されている¹⁴⁾。

Fig. 5 The surface areas of silica gel, SK 6 against the calcination temperature.

IV 表面処理の基体表面特性に及ぼす影響

表面処理としては粉体の表面性状のみを変化し基体の基本的表面特性（表面積、毛管分布など）には変化を与えないことが望ましい。シリカゲルは 500°C 以上の温度での加熱では固結又は焼結により表面積、毛管容積が減少する。併し 500°C 以下の温度では Fig. 5 に示されるように表面積は変化しない。77°K アルゴン吸着等温線もほぼ一致するから、この温度範囲での加熱処理では毛管分布なども変化のないことが認められた^{15,16)}。処理シリカゲルの付着基は Fig. 6 の熱分解曲線に示されるように 450°C 程度の温度での加熱で殆んど除去されることが認められた¹⁷⁾。Fig. 6 にはセチルアルコール処理シリカゲルの場合を示したが、これより短い炭素鎖を持つアルコールで処理したもので、メタノール処理以外

Fig. 6 Pyrolysis curves of silica gel treated with cetyl alcohol.
m/e, ○, 18; ×, 27; ●, 29; ▲, 41; △, 43; □, 55

Fig. 7 The adsorption isotherms of argon at 77K on silica gels after evacuation of CetSK6—silica gel treated with cetyl alcohol at 130, 250, 350 and 450°C, respectively.

のものはほぼ同程度で付着基の熱分解は終了する^{15,16)}。表面処理シリカゲルの表面積は未処理シリカゲルのそれより小さく、その程度は付着基数の大きい程又付着基炭素鎖の長い程著しい。これは付着基がミクロ孔を塞ぐことによるとして説明された^{1,18,19)}。これを 450°C 真空中で加熱すると、オートクレーブ法で処理したものでは 77K アルゴン吸着等温線は全比圧範囲で未処理シリカゲルのそれにほぼ回復する。この一例は Fig. 7 に示し

た。還流法は油中脱水と油中表面処理の 2 段階で進行するが、付着基の除去は等温線を油中脱水シリカゲルのそれに回復することが認められ、油中脱水を適当に行うならば未処理のそれにまで回復することが認められた。これらのことからオートクレーブ法或いは注意して行われた還流法はシリカゲルの表面性状には著しい変化を与えるが基体の表面特性（表面積或いは毛管分布）には変化を与えないことが認められた^{15~17,20)}。

V 表面処理シリカゲルの熱的性状

直鎖飽和アルコールで表面処理したシリカゲルをヘリウム気流中で昇温加熱し、発生する蒸気成分を四重極質量分析計—ガスクロマトグラフで同定することから、付着基の熱的性状及び熱分解機構を検討した。その一例としてイソプロパノールの気相或いはシリカゲル上での熱分解曲線及びイソプロパノール処理シリカゲルの熱分解曲線^{21,22)}を Fig. 8 に示した。図示されるように付着基の熱分解は気相、シリカゲル上での熱分解より低い 300~450°C で起きる。分解生成物は C_3H_6 , H_2O であるが、その量比は分解温度に対して一定ではない。これらのことから C_3H_6 , H_2O の生成はシリカゲルに化学吸着したアルコールの脱離に伴う脱水反応ではなく、これらはそれぞれ別な機構即ち $\geq SiOCH<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \rightarrow \geq SiOH +$

Fig. 8 Pyrolysis curves of isopropanol in gaseous phase or on silica gel and that of the silica gels treated with isopropanol.

(1) Gaseous phase; (2) on silica gel; (3) silica gel treated with isopropanol

●, 16(CH_4); ○, 18(H_2O); ◊, 45(isoPrOH); △, 41(C_3H_6); ⊙, 28($CO + C_2H_4$); ▲, 43($\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} CO$)

Table 4 The number of surface group of silica gels treated with the optically active secondary alcohols and the specific rotation of the solution after hydrolysis of surface-treated silica gels.

Sample	Alcohol used	Specific Rotation solution after hydrolysis			Alcohol
d- α phE*SK41	d- α phenylethyl alcohol	+28.52	+37.93	+37.27	+42.86
d-2B*SK4R1	d-2.butanol	+16.00			+13.89
d-2A*SK4R1	d-2.pentanol	+19.48			+13.70
1-2A*SK4R1	1-2.pentanol	-17.24			-13.70
1-20*SK4R1	1-2.octanol	-17.98			-9.76

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 及び $2\geq\text{SiOH} \rightarrow \geq\text{SiOSi}+\text{H}_2\text{O}$ で発生するものと考えられる。このことは付着基は化学結合したアルコキシ基であることを示していると認められた^{21~24)}。

VI 表面シラノールとアルコールとの反応機構

表面処理シリカゲルの加水分解は 80~100°C の熱水で容易に起り、シリカゲル表面の親油性が親水性に変る。赤外線吸収スペクトル及び元素分析から確められた光学活性 2 級アルコールで処理されたシリカゲルを加水分解した溶離液は光学活性を示し、Table 4 に示すように反応に用いたアルコールの比旋光度を示す²⁴⁾。又酒石酸ジエステル処理シリカゲルの加水分解溶離液も同じ傾向を示す¹⁰⁾。これらの結果は下記のような機構の比較からエステル及び加水分解反応は何れも Silyl 開裂で進行するとした反応機構で進行すると認めることができた。又アルコール処理シリカゲルをこれと異なるアルコールで処理すると付着基は両アルコールのアルコキシ基より成ることが赤外線吸収スペクトルから認められた^{24, 25)}。これ

エステル化

加水分解

らのピーク強度から求められる混合付着基の成分付着基数を Table 5 に示した。これらの結果も下記のような比較から反応は Silyl 開裂で反応が進行していることを示すと考えられる。

VII 表面処理法並びに処理粉体の応用例

このような酸化物表面に対するアルコールによる表面処理は酸化物粉体のみではなく、粉体が金属或いは珪素であっても表面にこれらの酸化物層（薄膜）が形成されている場合、この酸化物層がアルコールと反応する場合には表面処理の可能であることが認められた。

防蝕塗料に用いられる濃厚亜鉛ペイントは金属亜鉛粉末の沈降が速く、亜鉛末が固結し使用に際し困難を生じる。このような亜鉛粉末表面は酸化物層で掩われているから、これをアルコールで表面処理すると疎水性となり、空気中或いは分散媒中での固結防止に役立ちかつこれを分散媒中に分散してペイントにすると沈降速度は遅くなり分散性の良くなること及びこの塗膜は耐蝕性に富むことが塩酸による耐蝕試験から認めることができた (Fig. 9)²⁶⁾。

LSI などの電子素子製造工程でシリコン単結晶に生成した SiO_2 薄膜に感光膜を塗布する工程がある。 SiO_2 薄膜は親水性であり、感光膜は有機性であることから、これらの密着性が問題となることがある。このような SiO_2 薄膜をアルコールで表面処理すると、使用したアルコールのアルコキシ基の性質に応じた撥水性を示すようになることが水滴接触角の測定から認められ²⁷⁾、親油性に表面改質した SiO_2 薄膜への有機性感光膜の密着性が改善されることが認められた²⁸⁾。

種々なアルコール又は酒石酸ジエステル、*l*-メントールで表面処理したシリカゲル（表面処理程度は Table 6

Table 5 The number of surface group of silica gel treated with alcohol and that of the silica gels after further treatment of surface-treated silica gel with different kind of alcohol from the initially used.

Surface-treated silica gel	alcohol used for initial treatment	alcohol used for secondary treatment	No. of surface group (m mole/g)	
OSK41	octanol		0.86	
(O)BZSK41		benzyl alcohol	0.56 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$)	0.29 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$)
CyHexSK41	cyclohexanol		0.89	
(CyHex)PhOSK41		phenol	0.59 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$)	0.59 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$)
CyHexMSK41	cyclohexanemethanol		0.63	
(CyHexM)BZSK41		benzyl alcohol	0.32 ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$)	0.71 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$)

Table 6 The conditions of surface-treatment of silica gel, KG-10 and the argon surface areas, microanalysis and the number of surface group of surface-treated silica gels.

Sample	Alcohol used	SiO ₂ (g)	Alcohol (ml)	n-hexane (ml)	P (kg/cm ²)	T (°C)	Surface Area (m ² /g)	C (%)	H (%)	no. of surface group $n \times 10^{-14}$ (cm ⁻²)	$n \times 10^{-21}$ (g)
*KG10							144				
OKG-10	C ₈ H ₁₇ OH	4	20	50	19	240	121	3.77	1.69	2.0	
secOKG-10	CH ₃ (C ₆ H ₁₃)CHOH	4	10	65	28	250	100	1.57	0.60	1.0	
HMKG-10	CH ₃ OH	4	69	—	76	243	108	1.12	1.88	4.4	
(O-M)KG-10	C ₈ H ₁₇ OH	4	20	—	55	236	105	4.34	2.64	3.6	0.17
	CH ₃ OH		62								0.35
1-Tart*JinBKG-10	$\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	5	14 (ester)	60	34	232	111	3.46	1.13	1.0	
1-MenKG-10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CHOH} \end{array}$	4	5 (g)	65	31	235	97	4.95	1.22	2.1	
**RBZKG-10	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	4	10	30 (C ₁₄ H ₃₀)		233	97	2.88	1.22	2.1	
RCetKG-10	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ OH	4	10 (g)	30 (C ₁₄ H ₃₀)		258	86	9.81	1.42	3.6	
R1.4BKG-10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	4	10	40 (C ₁₀ H ₂₂)		170	106	1.76	0.63	1.0	
*, autoclave method **, reflux method

Fig. 9 Dissolution of zinc-rich paint film into dil. HCl, which was prepared by suspending zinc powder into epoxy-organic vehicle.

(a) surface-treated zinc powder; (b) original zinc powder

(I) Film before soak into acid (II) 1 hr. after soak (III) 24 hr after soak (IV) 10 days after soak

Fig. 10 The gas chromatograph of several kinds of mixture in use of the surface-treated silica gels as the supports. (1) the mixture of benzene, hexene and cyclohexane (2) the mixture of cis- and trans-1,2-dimethyl cyclohexane

に示した)を充填剤とし、(A)ベンゼン、1,2ジメチルシクロヘキセン、シクロヘキサン混合物及び(B) cis-及び trans-1,2 ジメチルシクロヘキセン混合物のガスクロマトグラフを Fig. 10 に示した^{29,30)}。同図には未処理シリカゲル KG-10 を充填剤とした場合も比較のため併示した。図示されるように何れも未処理シリカゲルの場合より保持時間は短く、分離の良くなることが示された。特に炭素鎖の長いもの、セチルアルコール処理のものは分離の難かしい、cis-, trans-1,2 ジメチルシクロヘキセンの分離にも良好な結果を示した。このように表面処理に用いるアルコールを変えることで表面特性は種々に変わり、付着基と溶質との相互作用が変わるのであるから表面処理により溶質の分離能を調整することの可能性が認められた。

次に表面シラノールを種々な有機官能基で置換すると特徴のある触媒として有効に作用することが報告されている。例えば小西、木地等³¹⁾はシリカゲル表面を修飾して $[\text{SiO}]_3\text{SiCH}_3\text{NHCOAr}$ とするとアルキルベンゼンの塩素化反応に対し位置選択的に進行させる選択触媒作用を有することを認め報告している。又篠田、徳重、斉藤³²⁾はシリカゲルを $\text{Ar}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Et})_3$ で表面処理し、これを更に Rh(II) 錯体で処理して固定化すると、2-プロパノールの脱水素反応が選択的に促進され、反応の様相は錯体のみを均一触媒として使用した場合と比較して著しく異なることを見出した。このようにシリカゲルを表面処理しその表面性状に応じて触媒として用いることは有効であり、かつ特異な反応の進行を促進することが考えられ興味深い問題である。今後の問題としてその可能性の検討は興味深い。

エポキシ系樹脂への円形ガラス盤及び表面を親油化したものを混練した複合樹脂片の張り応力に対する偏光縞模様は著しく異なる傾向を示し、前者で認められる表面より生じる歪の異方性は後者では消失することが認められた³³⁾。このことも表面処理した充填剤が複合材料の特性に著しい影響を与えることを示唆するものであり、充填剤表面が複合材料特性に及ぼす影響の検討はこの機構の解明といった点からも興味深いので現在検討を行っている。

文 献

- 宇津木：表面，**11**，(1973)，591，653.
- R. H. Iler: Chemistry of Silica, John-Wiley, New York, (1979), 689.
- 宇津木，渡辺，伊藤，西村：日化，**91**，(1970) 431.
- 宇津木，西村，加野：日化，(1972)，1557；材料，**21**，(1972)，528.
- 宇津木，遠藤，嘉松；浅野：材料，**28**，(1979)，810.
- 宇津木，西村，堀越：材料，**22**，(1973)，673.
- 宇津木，堀越：日化，(1972)，2244.
- 宇津木，遠藤，鈴木，花岡，梅村：昭和55年度秋季大会(仙台)昭和55年10月発表；粉体粉末冶金投稿中，表面処理微粉体の濡れと表面エネルギー。
- M. L. Hair: Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, (1967)，84.
- 宇津木，阿子島，三平：材料，**25** (1976)，653.
- 宇津木，堀越，松沢：材料，**23** (1974)，541.
- 宇津木，松沢，阿子島：色材，**48** (1975)，372.
- R. G. Azrac, C. L. Angel: J. Phys. Chem., **77**，(1978)，3048.
- D. H. Solomon: 色材，**47**，(1974)，75.
- 宇津木，遠藤，柏木，市村：粉体及び粉末冶金，**27** [3]，(1980)，88.
- 宇津木，遠藤，岡本，小松：色材，**53**，(1980)，257.
- 宇津木，遠藤，鈴木，花岡，曾場，菅野：粉体および粉末冶金，**28** [6] (1981) 掲載予定.
- 宇津木，西村，島崎：日化，(1972)，2007.
- 宇津木，西村：材料，**22**，(1973)，680；色材，**48**，(1975)，2.
- 宇津木，遠藤，鈴木，花岡，菅野，曾場：材料 **30** (1981) 掲載予定.
- 宇津木，遠藤，岡本，大貝，深見：日化，(1980)，537.
- 宇津木，遠藤，岡本：色材，**53**，(1980)，2.
- 宇津木，遠藤，岡本，小松，深見：粉体および粉末冶金，**28**[5] (1981)，183.
- H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa: J. Colloid & Interf. Sci. **50**，(1975)，154.
- 宇津木，堀越，松沢：材料，**23**，(1974)，541.
- 宇津木，西村，高平，加藤：材料，**20**，(1971)，732.
- H. Yanazawa, H. Utsugi, N. Hashimoto, M. Ashikawa: Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2 part 1, (1974)，753.
- N. Hashimoto, H. Yanazawa, M. Ashikawa, K. Douta, H. Utsugi: Extended Abstract of 145th Meeting of Electrochem. Soc., May 12~17 (1974), San Francisco, 145.
- 宇津木：材料，**27**，(1978)，647；表面，**16**，(1978)，525.
- H. Utsugi: British Industrial & Scientific International Translation Service (BISI), 18931, Jan. (1980).
- 小西，市橋，横田，岡野，木地：第33回コロイド及び界面化学討論会(札幌)昭和55年10月講演予稿集，p. 256.
- 篠田，徳重，斉藤：第46回触媒討論会(仙台)昭和55年10月，講演予稿集，p. 150.
- 山口：表面，**13**，360 (1975).