アルキルトリメトキシシランによる TiO_2 の 乾式疎水化における固着に及ぼす熱処理の影響

佐貫須美子*, 星 哲也*, 好永 俊宏**

*富山大学 工学部物質生命システム工学科(〒930-8555 富山県富山市五福 3190)

**チタン工業(株) 研究開発部(〒755-8567 山口県宇部市大字小串 1978-25)

Effect of Thermal Treatment on Fixation of Alkyltrimetoxysilane (ATMS) for the Endowment of Hydrophobic Property to TiO_2 Powder by Dry Method

Sumiko SANUKI*, Tetsuya HOSHI* and Toshihiro YOSHIMOTO**

*Department of Material Systems Engineering and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)

**Titan Kogyo K. K., R&D Department(1978-25, Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi 755-8567)

In the present work, the authors studied the effects of thermal treatment temperature and thermal treatment duration on endowment of a hydrophobic property to TiO_2 treated with alkyltrimethoxysilane solutions by a dry method. Also, the relationship between M value, a parameter of hydrophobic property, and fixation of ATMS onto TiO_2 was examined. The main results obtained are as follows:

- (1) M values of TiO_2 treated with *n*-BTMS and *n*-PTMS solutions increase with the increase in time elapsed, in another words, average polymerization degree, and finally reach a stagnant stage. The elevation of thermal treatment temperature and its duration also positively affect the M value of TiO_2 . On the other hand, the M value of TiO_2 treated with *n*-DTMS was kept constant despite the change in thermal treatment conditions.
- (2) Amounts of fixed *n*-BTMS or *n*-PTMS onto TiO_2 treated with these solutions increase with the increase in average polymerization degree. Since M value increases with the elevation of temperature even at the same level of fixation amount of coupling agent, it is assumed that the elevation of temperature affects the condensation onto the TiO_2 surface.
- (3) ATMS Oligomer of lower molecular weight evaporated during the mixing and thermal treatment processes of TiO_2 and ATMS solutions. This phenomenon was suppressed with the increase in average polymerization degree, resulting in the increase of fixed amount of ATMS onto TiO_2 . The decreasing sequence is expressed as *n*-PTMS > *n*-BTMS > *n*-DTMS. However, thermal treatment temperature is almost independent of vaporization amount.

Keywords: Fixation of Alkyltrimetoxysilane, Thermal Treatment, Hydrophobic Property, TiO_2 Powder, Dry Method

1. はじめに

シランカップリング剤は、一般的に1分子中に少なくとも疎水基と親水基の2種類を持ち、有機材料と無機材料とを化学的に結合する働きのある有機ケイ素化合物である。シランカップリング処理された無機材料は、有機材料との結合性が向上するのみならず、親水基で無機材料表面に固着し、疎水基を外側に向けるため疎水性などの機能性が付与された材料として利用されることも多い^{1),2)}。

無機材料に対するシランカップリング剤の処理方法の一つである乾式カップリング処理法は、シランカップリング剤またはシラン溶液と無機材料との混合過程ならびに乾燥熱処理過程で構成されているが、その適用に關しての基礎となるデータは未だ十分ではない。

佐貫³⁾は、これまでにアルキルトリメトキシシラン(ATMS)による酸化チタン(TiO_2)の乾式カップリング処理を検討し、予めエタノール溶液中でATMSを少量の水と混合して、加水分解・縮合によりオリゴマーを形成すると、カップリング処理に効果的であることを示し、オリゴマーがカップリング処理効果に關する成分であることを明らかにした。オリゴマー生成反応については、シラン溶液の組成や反応時間が大きな影響を与えることを明らかにした。しかし、その後の熱処理過程によるオリゴマーの固着反応および疎水性の向上に対する溶液組成や時間の影響に關しては未だ明確となっていないのが現状である。

アルコキシシランカップリング剤は X-Si(OR)_3 の化学式で示される。Xは有機材料と結合性をもつ官能基であり、アルコキシ基ORは加水分解・縮合反応をすることによりオ

リゴマーを生成すると同時にシラノールを生成し、無機材料に結合をもたらすものである。また有機官能基 X の疎水性の差異により無機材料に付与される疎水化度が変化する。一方、TiO₂ は顔料として多く用いられている極めて安定な無機酸化物であり、シランカップリング処理過程の基礎データを得るため、本研究では無機材料として TiO₂ を選んだ。

本論文では効果的な乾式疎水化条件に関する知見を得ることを目的として、有機官能基としてアルキル基を有する ATMS をカップリング剤として選び、熟成時間の異なる ATMS 溶液、すなわち分子量の異なるシランオリゴマー溶液を用いて TiO₂ 粉末の乾式カップリング処理を行い、TiO₂ に付与される疎水性に及ぼす熱処理温度および熱処理時間の影響を明らかにした。また TiO₂ の疎水化度と TiO₂ 上のカップリング剤固着量との関係についても研究を行い、カップリング処理過程におけるシランカップリング剤の気化蒸発の挙動を明らかにした。

2. 実験方法

2. 1 供試試料

本研究で供試した無機材料は平均粒径 0.39 μm、比表面積 9.1 m²/g、など等電点 4.1 のアナターゼ型 TiO₂ 粉末である。一方、用いたカップリング剤は表 1 に示した有機官能基 X が *n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-デシルである 3 種類の ATMS である。カップリング剤の無機粉末に対する理論必要量は無機材料の表面に理想的な単分子層が形成されると考えると、式(1)で求められる。なお、シランカップリング剤 1 分子が占める面積は、無機材料に対して SiO_{2/3} が垂直に配列していると考え、回転可能な有機官能基 X が被覆できる面積を無視して、13×10⁻²⁰ m² とした⁴⁾。

シランカップリング剤の
理論被覆面積
(m²/g)

=

$$\frac{6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20}}{\text{シランカップリング剤の分子量}}$$

シランカップリング剤の
理論必要量 (g)

=

$$\frac{\text{無機材料の比表面積 (m}^2\text{/g)} \times \text{無機材料の重量 (g)}}{\text{シランカップリング剤の理論被覆面積 (m}^2\text{/g)}} \dots (1)$$

式(1)より ATMS の理論被覆面積および本供試料 TiO₂ 1

g に対する理論必要量は表 1 で示した値となる。

2. 2 ATMS 溶液の調製

ATMS 溶液は、酢酸を用いて pH 3.3 に調整した水溶液とエタノール(EtOH)およびカップリング剤を、表 2 に示した組成で混合し調製した。この溶液を 298 K に保持した恒温槽中でマグネチックスターラーを用いて攪拌し熟成した。ATMS を完全に加水分解するに要する水分量は、ATMS に対してモル比で 3 であることから、本実験ではモル比 3.2 の一定値とした。

2. 3 GPC による ATMS 溶液中のオリゴマー分析

上述の ATMS 溶液を所定の熟成時間で採取し、ATMS の濃度が 1 % になるように試薬特級テトラヒドロフラン (THF) で希釈し、東ソー製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析装置 (CO-8000) により、加水分解・縮合反応を追跡し、平均重合度を求めた。なお、検出器は示差屈折計 (RI-8020) を使用し、THF を溶離溶液とするカラム TSKgelG 1000 H を 1 本用いた。

2. 4 TiO₂ のカップリング処理

TiO₂ のカップリング処理は、ATMS 溶液と TiO₂ をメノウ乳鉢により混練した後、363, 403 および 423 K の恒温乾燥機中で 0.5, 1, 2 および 3 h 熱処理して行った。

TiO₂ 粉末に対するカップリング剤の必要添加量は、表 1 で示した理論必要量とした。

2. 5 カップリング処理した TiO₂ の表面固着量の測定

カップリング処理した TiO₂ は、沸騰湯浴上の 8 kmol/m³ の NaOH 水溶液に入れ、表面の *n*-ATMS 縮合物を溶解した。3h 溶解し冷却した後遠心分離し、溶解した TiO₂ 表面の *n*-ATMS 縮合物中の Si 濃度を日本ジャーナルアッシュ製原子吸光光度計 AA-880 mark II により定量し、*n*-ATMS 換算量を求めた。なお、この操作を 2 回繰り返し、1 回のアルカリ溶解で TiO₂ 上の *n*-BTMS および *n*-PTMS の固着物はすべて脱離溶解することを確認した。一方、*n*-DTMS の場合は本実験アルカリ条件下では *n*-DTMS 縮合物を溶解できず、固着量の測定はできなかった。

2. 6 ATMS 溶液の気化蒸発量の測定

乾式カップリング処理の熱処理過程における ATMS 溶液の気化蒸発量の測定は、理学電機製差動型示差熱天秤

Table 1 Characteristics of silane coupling agents used.

Coupling agent (short form)	Structural formula	Molecular weight	Theoretical area required for surface coverage* (m ² /g)	Theoretical amount of silane coupling agent for surface coverage on TiO ₂ 1 g** (g)
<i>n</i> -propyltrimethoxysilane (<i>n</i> -PTMS)	CH ₃ (CH ₂) ₂ Si(OCH ₃) ₃	164.3	476.3	1.91×10 ⁻²
<i>n</i> -butyltrimethoxysilane (<i>n</i> -BTMS)	CH ₃ (CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	178.3	438.9	2.07×10 ⁻²
<i>n</i> -decyltrimethoxysilane (<i>n</i> -DTMS)	CH ₃ (CH ₂) ₉ Si(OCH ₃) ₃	262.5	298.1	3.05×10 ⁻²

* Theoretical area required for surface coverage with silane coupling agent (m²/g)
= (6.02×10²³×13×10⁻²³)/Molecular Weight of silane coupling agent

** Theoretical amount of silane coupling agent for surface coverage on TiO₂ 1 g (g)
= Specific surface area of inorganic substrate/Theoretical area required for surface coverage with silane coupling agent

Table 2 Constituent of initial ATMS solutions.

Coupling agent	ATMS : EtOH : Aq. CH ₃ COOH (pH 3.3) (mass ratio)	H ₂ O/ATMS (molar ratio)
<i>n</i> -PTMS	10 : 6.53 : 3.47	3.2
<i>n</i> -BTMS	10 : 6.80 : 3.20	3.2
<i>n</i> -DTMS	10 : 7.83 : 2.17	3.2

(TG-8120)を用いて行った。また混練時のそれは精密天秤(METTLE TOLEDO AB 204-S)を用いて行った。なお、この実験に使用した ATMS 添加量は、重量変化量の測定精度を上げるため、TiO₂ に対して表 1 に示した理論質量%に 5 質量%を加えた量とした。

2. 7 疎水化度の測定

カップリング処理した TiO₂ の疎水化度は、メタノール水溶液を 5 % 刻みで準備し、その液にカップリング処理した TiO₂ 粉末を少量添加して沈降の有無を測定することで評価した。沈み始めたメタノール水溶液のメタノールパーセントを M 値として、これを疎水化の指標とした。M 値は、平衡論に立脚したぬれ現象の評価基準である接触角、湿潤張力や沈降容とは異なった立場で、粉体の疎水化の評価を直裁的に表す有益・簡便な指標として工業的に広く用いられており、微小時間における沈降の有無で評価するため、重力沈降の効果が無視できる評価値と考えてよいと判断した。

3. 実験結果および考察

3. 1 TiO₂ の疎水化に及ぼす乾式カップリング処理の熱処理温度と熱処理時間の影響

TiO₂ のカップリング処理における熱処理過程を詳細に検討するに先立ち、本実験で使用する ATMS 溶液の加水分解・縮合反応を GPC で追跡した。ATMS の加水分解・縮合反応の反応機構は式(2)のように示される。

図 1 は、供試 ATMS 溶液の熟成過程におけるオリゴマー変化を ATMS 溶液調製後の経過時間、すなわち熟成時間に対してプロットしたものである。オリゴマー変化は GPC 曲線から求められる重量平均分子量を平均重合度に換算して表わした。いずれの場合も熟成過程の初期段階では、熟成時間の増大とともに平均重合度は急激に増加し、その後平均重合度の増加傾向は緩やかになる。平均重合度の増加が緩やかになった熟成時間で、種々の ATMS オリゴマーの平均重合度を比較すると、*n*-DTMS>*n*-PTMS>*n*-BTMS の順に大きくなる事が分かる。

次に、オリゴマー平均重合度が図 1 に示したように異なっている ATMS 溶液を TiO₂ に混練した後、363, 403 および 423 K で 0.5, 1, 2 および 3 h 熱処理を施し、TiO₂ の乾式カップリング処理を行った。ATMS オリゴマーと TiO₂ の結合反応は式(3)のように示される。

図 2 は *n*-BTMS 溶液によってカップリング処理した TiO₂ の疎水化度 M 値と *n*-BTMS 溶液の熟成時間および平均重合度の関係を示したものである。図(a), (b)および(c)はそれぞれ 363, 403 および 423 K の熱処理温度で処理した場合である。カップリング処理した TiO₂ の M 値は、いずれの熱処理温度でも *n*-BTMS 溶液調製後の熟成時間が経過するにともなって増大し、やがて停滞傾向を示す。すなわち *n*-BTMS 溶液中のオリゴマー平均重合度が増大するほど M 値は増大し、一定値に達することが分かる。

図(a), (b)および(c)を比較すると、同一平均重合度の *n*-BTMS 溶液を用いた場合でも、熱処理温度が高いほど TiO₂ に付与される M 値は高くなる。たとえば平均重合度 3.0 の *n*-BTMS 溶液を用いた場合、熱処理時間 1 h で比較すると 363 および 403 K で処理した TiO₂ の M 値はそれぞれ 50 および 55%であるが、423 K では最高 M 値 60%である。また熱処理温度が低いと熱処理時間の増加とともに M 値は増大する。すなわち 363 K では、平均重合度 3.8 および 4.0 の溶

Fig. 1 Time variation curves of polymerization degrees of various ATMS solutions.

液を用いた場合最高 M 値を付与するのに必要な熱処理時間は 3h であり、平均重合度 4.1 の溶液を用いても 2h 以上の熱処理時間を要する。熱処理温度 403 K で最高 M 値 60% を付与するためには、平均重合度 3.0 および 3.5 の溶液を用いた場合は熱処理時間 2 および 1 h 以上を要し、それ以上のオリゴマーを用いた場合は 0.5h 以上の熱処理時間で最高 M 値を付与できる。熱処理温度 423 K では、熱処理時間の影響は見られず、平均重合度 3.0 以上の溶液を用いて最高 M 値を付与できる。

したがって n -BTMS 溶液による TiO_2 の疎水化は熱処理過程において進行し、熱処理温度が高いほど短時間で TiO_2 に最高 M 値を付与できる。また、熱処理温度が低い場合は熱処理時間の増加により M 値は増大し最高 M 値を付与できる。

図 3 は n -PTMS 溶液を用いてカップリング処理した TiO_2 の疎水化度 M 値と n -PTMS 溶液の熟成時間および平均重合度の関係を示したものである。 n -PTMS 溶液を用いた場合も n -BTMS 溶液の場合と同様に、いずれの熱処理温度においてもカップリング処理した TiO_2 の M 値は n -PTMS 溶液の熟成時間、すなわち平均重合度の増大とともに増大し、やがて停滞傾向を示す。 n -BTMS 溶液の場合と同様、熱処理温度が高いほど付与される M 値は高くなり、熱処理温度が低いほど熱処理時間の増大により M 値は高くなる。図 2 と図 3 を比較すると、平均重合度 3.8 以上の n -BTMS 溶液を用いた場合は、363 K と低い熱処理温度でも 3 h 以上の熱処理により最高 M 値を付与することができるが、 n -PTMS 溶液では 363 K で熱処理時間を増大させても最高 M 値には到達しない。

一方、図 4 は n -DTMS 溶液でカップリング処理した TiO_2 の M 値と n -DTMS 溶液の熟成時間および平均重合度

の関係を示したものであるが、 n -BTMS 溶液ならびに n -PTMS 溶液で処理した場合と異なり、熟成時間 3 h、すなわち平均重合度 2.1 で最高 M 値 75% が付与され、それ以上の重合度でも一定 M 値を示す。著者らの既報³⁾ に示したように、熟成しない n -DTMS 溶液を用いた場合においても TiO_2 に最高 M 値 75% が付与できる。また、図から分かるように、熱処理温度ならびに熱処理時間が増大しても付与される M 値は 75% と一定であった。

Fig. 3 Effect of polymerization degree, χ and drying temperature on M value of TiO_2 treated with n -PTMS solution.

Fig. 2 Effect of polymerization degree, χ and drying temperature on M value of TiO_2 treated with n -BTMS solution.

Fig. 4 Effect of polymerization degree, χ and drying temperature on M value of TiO_2 treated with n -DTMS solution.

アルキル基の炭素数の小さい n -BTMS 溶液ならびに n -PTMS 溶液を用いた場合は、熱処理温度が高くなるほど疎水化は促進されて最高 M 値に到達し、熱処理温度が低くても熱処理時間の増加で疎水性は上昇した(図2および3)。しかし炭素数の大きい n -DTMS 溶液(図4)では本実験条件下では熱処理温度ならびに熱処理時間の増大は疎水化に影響を与えない。このことは n -DTMS の場合、アルキル基の相互影響が大きく働きオリゴマーの生成速度(図1)を極めて速くし、かつ形成するオリゴマー構造が n -BTMS および n -PTMS と異なっていることが考えられる。

3. 2 乾式カップリング処理した TiO_2 の疎水化と ATMS の固着量の関係

前節で TiO_2 の疎水性付与には、用いる ATMS 溶液がオリゴマーを形成している必要があり、同じオリゴマーを用いた場合でも熱処理時間や熱処理温度が疎水性付与に影響することを明らかにした。

杉村ら^{5),6)}は、最近、シランカップリング剤が気相中で半導体シリコンやアルミ板表面に自己組織化単分子膜(SAM)形成を行うことを報告し注目を集めている。彼らはシランカップリング剤が大気圧下で加温・気化することを利用して

いるが、比較的分子量の小さいカップリング剤は常温下でも気化蒸発し、熱処理過程においてさらに飛散するため無機材料表面に固着できないことも考えられる。

そこで、 n -BTMS 溶液および n -PTMS 溶液を用いてカップリング処理した TiO_2 を用い、表面固着量を測定し、図5および図6に、固着量と TiO_2 の疎水化に用いた n -BTMS および n -PTMS 溶液の平均重合度の関係を示した。図から明らかのように、いずれのカップリング剤においても平均重合度の増大にともなって TiO_2 表面上への n -BTMS および n -PTMS の固着量は大きく増大し、重合度の小さいオリゴマーは固着せず系外に気化飛散してしまったことが分かる。また、熱処理温度が 363 K および 423 K と変化しても、平均重合度 2.5 の n -PTMS 溶液を用いてカップリング処理した場合の固着量(図6)を除いては、固着量はいずれも大きくは変わらない。図5および図6に示した固着量をそれぞれ図2および図3に示した M 値と比較すると、平均重合度 3.5 以上の n -BTMS 溶液を用いた場合には、添加量の約 85% 以上の n -BTMS が TiO_2 上に固着し、最高 M 値に到達

Fig. 5 Effect of polymerization degree, χ on amount of n -BTMS fixed onto TiO_2 . (Duration of heat treatment : 1 h)

Fig. 7 Relationship between M value of TiO_2 and amount of n -BTMS fixed. (Duration of heat treatment : 1 h)

Fig. 6 Effect of polymerization degree, χ on amount of n -PTMS fixed onto TiO_2 . (Duration of heat treatment : 1 h)

Fig. 8 Relationship between M value of TiO_2 and amount of n -PTMS fixed. (Duration of heat treatment : 1 h)

する。また、平均重合度 2.5 以上の n -PTMS 溶液では、熱処理温度 423 K の場合は 50% 以上、363 K の場合は 75% 以上が固着して最高 M 値が得られている。

図 7 および図 8 は、その関係を明確にするため、 TiO_2 に付与される M 値と TiO_2 表面に固着する n -BTMS および n -PTMS の量の関係を示した。いずれのカップリング剤においても固着量および固着率の増大にともなって疎水化度 M 値は上昇する。また、同一 M 値における TiO_2 上の ATMS 固着量は、熱処理温度が低いほど多い。さらに熱処理温度が高いほど同じ固着量でも TiO_2 に付与される M 値は高くなり、 TiO_2 表面上での縮合反応が進行していると考えられる。

次に乾式カップリング処理法の熱処理過程における ATMS オリゴマーの固着反応を検討するため、差動型示差熱天秤を用いて重量減少を測定した。TG 曲線の測定は 363, 403 および 423 K に到達する時間が約 35 min と一定になるように昇温速度を決定し、それぞれの温度に到達した後、60 min そのまま保持した。図 9 に一例として n -DTMS 溶液と混練した TiO_2 の TG 曲線を示した。図から用いた n -DTMS 溶液の平均重合度の増大すなわち熟成時間の増大にともない、重量減少率は小さくなること分かる。重量減少は気化蒸発によるものであり、気化蒸発する成分は、

ATMS 溶液の組成ならびに (2) および (3) 式から、水、エタノール、ATMS 加水分解・縮合物および加水分解・縮合反応から生成したメタノールと考えられる。

TG 曲線の重量減少率から添加した ATMS 溶液の重量減少量を算出し、気化蒸発率として平均重合度に対してプロットし図 10 に示した。気化蒸発率は n -DTMS 溶液の場合は平均重合度の増大にともなって減少するが、 n -PTMS 溶液ならびに n -BTMS 溶液の場合は平均重合度 2.5 ならびに 2.2 まで増加し、その後、緩やかに減少する。

オリゴマーを形成した ATMS 溶液は、式 (3) で示したように、 TiO_2 と混練、熱処理することにより、 TiO_2 上に固着・縮合する。ATMS が TiO_2 上で完全に固着・縮合し、ATMS 溶液中の溶媒エタノール、生成した水およびメタノールが気化蒸発したとすると、それらの量は添加量に対し n -PTMS, n -BTMS および n -DTMS 溶液でそれぞれ 69, 68 および 62% となる。しかしながら、図 10 に示した値はいずれもそれより遙かに小さい値(ほぼ 10% 以下)を示し、熱処理前に気化蒸発していることが考えられる。また、熱処理過程における重量減少率は平均重合度の小さい低分子オリゴマーの n -PTMS および n -BTMS 溶液を用いた場合に小さいことから、常温での混練時にもまた気化蒸発していることが予想される。

Fig. 9 TG curves for TiO_2 mixed with n -DTMS solution.

Fig. 10 Effect of polymerization degree, χ on evaporation of ATMS solutions during drying process.

そこで室温 298 K, 相対湿度約 24% の雰囲気中で 3 min 混練時の重量変化すなわち気化蒸発量を精密天秤を用いて測定した。図 11 は混練時における ATMS 溶液の気化蒸発率と平均重合度の関係を示したものである。 n -BTMS 溶液および n -PTMS 溶液の気化蒸発率は、平均重合度の増大にともなって減少するのに対し、 n -DTMS 溶液は平均重合度の増大に関わらずほぼ一定値を示す。また、2.5 および 2.2 より小さい平均重合度の n -PTMS 溶液および n -BTMS 溶液を用いると、混練時に添加した量の 80% 以上が気化蒸発し、そのため続く熱処理過程の気化蒸発率は低くなるものと考えられ、図 9 に示した熱分析結果の解釈が妥当であることが理解できる。

次に、気化蒸発に関する大略の考察のため、恒温乾燥機中での熱処理と熱天秤での重量減少のデータとは異なるものであるが、図 10 と図 11 の気化蒸発率を合計し、平均重合度に対してプロットし図 12 に示した。点線は、それぞれの ATMS が完全に加水分解・縮合し TiO_2 表面の水酸基と結合した場合の気化蒸発率を表している。したがって、この点線の値より気化蒸発率が大きければカップリング剤自身も気

化蒸発していることになる。気化蒸発率はいずれのカップリング剤溶液においても点線の値より多く、カップリング剤が気化蒸発していることが分かる。また、気化蒸発率は ATMS 溶液の熟成時間すなわちオリゴマー平均重合度の増大にともない減少し、点線に近い値となる。また、 n -PTMS 溶液および n -BTMS 溶液の場合の気化蒸発率は平均重合度の増加にともない極めて急激に減少するが、 n -DTMS 溶液の場合は緩やかである。また、同一重合度では、カップリング剤の気化蒸発率は n -PTMS > n -BTMS > n -DTMS の順に ATMS の分子量の増大にともない小さくなることが分かる。

以上のことから、ATMS オリゴマーの平均重合度の増大により混練時の ATMS の気化蒸発を抑制でき、ATMS は熱処理過程で無機材表面と固着化できることが明らかとなった。一方、いずれの ATMS においても熱処理温度の差異による気化蒸発率の差異はほとんどなく、このことは理論添加量を用いたカップリング処理における TiO_2 上の ATMS 固着量の実測結果(図 5 および 6)とも一致している。

以上述べたように、開放系で乾式カップリング処理を行う場合は混練時ならびに熱処理過程で ATMS が気化蒸発し、特に分子量の小さい ATMS オリゴマーほど混練過程で気化蒸発する割合が大きくなり、 TiO_2 上への ATMS の固着量が少ない。したがって密閉系でカップリング処理を行えば、気化蒸発しやすい低分子オリゴマーを用いた場合でも、無機材表面への固着反応を促進し、疎水性付与に有効であることが考えられる。このことに関しては別報で明らかにする予定である。

4. 結 論

3 種の ATMS を用いて TiO_2 の疎水性付与に及ぼす熱処理温度および時間の影響について検討するとともに、 TiO_2 の疎水化とカップリング剤の基体表面への固着化との関係についても研究を行い、カップリング処理過程におけるシランカップリング剤の気化蒸発の挙動を明らかにした。

大略次の諸点を明らかにした。

(1) 炭素数の少ない n -PTMS や n -BTMS でカップリング

Fig. 11 Effect of polymerization degree, χ on evaporation of ATMS solutions during mixing process.

Fig. 12 Effect of polymerization degree, χ on overall evaporation of ATMS solutions during mixing and drying processes.

処理した TiO_2 の疎水化度 M 値は、カップリング剤溶液の熟成時間の増大すなわちオリゴマー平均重合度の増大にともない増大し、やがて停滞傾向を示す。また、 TiO_2 との混練後の熱処理温度の上昇や熱処理時間の経過によっても、M 値は増大する傾向を示す。これに対し、*n*-DTMS 溶液を用いた本実験範囲での M 値はそれらに無関係に一定値を示した。(2) *n*-PTMS または *n*-BTMS 溶液で処理した TiO_2 表面へのカップリング剤の固着量は平均重合度の増大にともない増大する。平均重合度がほぼ同じ場合には熱処理温度の上昇によって縮合反応の進行にともなう疎水性向上が見られる。(3) ATMS 溶液中の低分子オリゴマーは TiO_2 との混練時ならびに熱処理過程で気化蒸発する。気化蒸発率はいずれの ATMS 溶液においても平均重合度の増大にともなって減少し、 TiO_2 表面上に固着する ATMS 量は増加する。同一重合度の ATMS 溶液の気化蒸発率は *n*-PTMS > *n*-BTMS >

n-DTMS の順に ATMS の分子量の増大にともない小さくなるが、いずれの系でも熱処理温度の違いによる影響はほとんど見られない。

(Received December 22, 2005 ; Accepted April 17, 2006)

文 献

- 1) 吉岡 博, 池野正行; 表面, **21**, (3), 157 (1983)
- 2) 富永建治; ポリマーダイジェスト, **34**, (3), 23 (1982)
- 3) 佐貫須美子, 宮野真英, 好永俊宏, 真嶋 宏; 表面技術, **53**, 688 (2002)
- 4) 永江利康; 顔料, **28**, (2), 1595 (1985)
- 5) A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura and O. Takai; *Langmuir*, **15**, 7600 (1990)
- 6) H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama and O. Takai; *Surf. Interf. Anal.*, **34**, 601 (2002)