TiO₂の効果的な疎水化付与に必要な VTES および VTMS の適正オリゴマーの生成条件[†]

佐貫須美子*, 西 佳彦*, 好永俊宏**, 真嶋 宏***

*富山大学 工学部 (〒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)

***京都大学名誉教授, チタン工業(株)特別顧問

Conditions of the Oligomer Formation of VTES and VTMS Suitable for the Donation of Effective Hydrophobicity to TiO₂

Sumiko SANUKI*, Yoshihiko NISHI*, Toshihiro YOSHIMOTO** and Hiroshi MAJIMA***

*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)

***Professor Emeritus, Kyoto University, and Special Advisor, Titan Kogyo K.K.

Conditions that afford effective hydrophobicity to a dry process were examined by preliminarily treating coupling agents, VTES and VTMS, under various conditions and the correlation existing among oligomer formation, water consuming rate and hydrophobicity M value were considered. The main findings obtained are as follows: 1) Hydrophobicity M values increase with the preliminary treatment time of the coupling agent, and the time required for the stand up of M value was shortened by increasing initial water concentration, decreasing the initial solvent alcohol concentration, lowering of the pH value of aqueous phase and elevation of the temperature. 2) The behavior of the M value of TiO₂ was greatly affected by oligomer formation in the solution of preliminary treatment. and 3) The existence of an intimate relationship between the half-life of VTES or VTMS monomer in the solution of preliminary treatment and hydrophobicity M value of TiO₂ determined at the same preliminary treatment duration was found, thus the half-life was considered an important parameter for establishing conditions that afford effective hydrophobicity to TiO₂.

Key Words: Vinyltriethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, Oligomer Formation, Hydrophobicity, TiO₂, Coupling Treatment

1. はじめに

シランカップリング剤で表面処理改質された無機材料は有機材料との結合性強化のみならず機能性付与を目的にその適用範囲は近年顕著に拡大している^{1),2)}。

乾式処理法は無機材料を攪拌しながらシランまたは、シラン溶液を滴下あるいはスプレーにより添加した後乾燥固着させる方法で、簡便さの点で工業的に優れた方法といわれている³⁾。

著者らは前報^{4),5)}で乾式処理法は、シランカップリング剤を予め加水分解・縮合させた溶液を用いると効果的であり、このような予備処理はシランカップリング剤のオリゴマー生成反応に起因するものであることを明らかにした。また、オリゴマー生成反応に影響する種々の因子について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下 GPC と略記)分析およびカルフィッシャー水分定量法を用い詳細に検討した⁶⁾。

本研究では、工業的立場からカップリング処理を効果的に行うための基礎的資料を得る目的で、種々の条件下で予備処

理したシランカップリング剤ビニルトリエトキシシラン(以下 VTES と略記)およびビニルトリメトキシシラン(以下 VTMS と略記)を用いて TiO₂ のカップリング処理をするとともにシランカップリング剤のオリゴマー反応について検討を加え、TiO₂ の効果的な疎水化付与に必要なカップリング剤の適正オリゴマー生成条件を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試試料

本研究における供試無機材料は、比表面積 9.1 m²/g、平均一次粒径 0.17 μm のアナターゼ型 TiO₂ である。

一方、カップリング剤としては分子量 190.3 の VTES および分子量 148.2 の VTMS を用いた。

2.2 シランカップリング剤の予備処理

VTES および VTMS の予備処理は、pH 3.0, 3.3 および 4.0 に調製した酢酸水溶液とカップリング剤をアルコール(CH₃OH, C₂H₅OH および iso-C₃H₇OH)を溶剤とし表 1 に示した所定の組成で混合し、ねじ口瓶に封入し 298, 303 および 313 K に保持した恒温水槽中でマグネチックスター

[†]カップリング剤処理による無機酸化物の疎水化に関する研究(第4報)

Table 1 Conditions of preliminary treatment of VTES and VTMS

Test No.	silane coupling agent	VTES or VTMS : Alcohol : H ₂ O(pH) (mass ratio)	Alcohol	Temp(K)	H ₂ O/VTES or VTMS (molar ratio)	Half-life of Monomer : τ/ks
1	VTES	10 : 7 : 3 (3.3)	EtOH	298	3.2	7.01
1'	VTES	10 : 7 : 3 (3.3)	EtOH	303	3.2	6.13
1''	VTES	10 : 7 : 3 (3.3)	EtOH	313	3.2	2.19
2	VTES	10 : 5 : 5 (3.3)	EtOH	298	5.3	1.44
3	VTES	10 : 6 : 4 (3.3)	EtOH	298	4.2	1.74
4	VTES	10 : 8 : 2 (3.3)	EtOH	298	2.1	23.30
5	VTES	10 : 4 : 3 (3.3)	EtOH	298	3.2	2.30
6	VTES	10 : 10 : 3 (3.3)	EtOH	298	3.2	8.93
7	VTES	10 : 7 : 5 (3.0)	EtOH	298	3.2	5.67
8	VTES	10 : 7 : 3 (4.0)	EtOH	298	3.2	9.18
9	VTES	10 : 7 : 3 (3.3)	MeOH	298	3.2	1.24
10	VTES	10 : 7 : 3 (3.3)	<i>i</i> -PrOH	298	3.2	17.53
11	VTMS	10 : 6.1 : 3.9(3.3)	MeOH	298	3.2	1.48
12	VTMS	10 : 6.1 : 3.9(3.3)	EtOH	298	3.2	3.26
13	VTMS	10 : 6.1 : 3.9(3.3)	<i>i</i> -PrOH	298	3.2	6.68

ラーを用いて撹拌した。

なお、VTESおよびVTMS中のアルコキシ基を完全に加水分解するのに要する理論水分量はVTESおよびVTMSに対しモル比で3.0であり、予備処理液組成はこの値を基準にして設定した。また、シランカップリング剤の濃度は50 mass%を標準になるように43から59%の範囲で調製した。さらに、溶剤として用いたアルコールは予備処理液中の各成分が均一に混ざり合うような濃度範囲に限定した。

2. 3 TiO₂ のシランカップリング処理

TiO₂ のカップリング処理は、所定時間を経過した予備処理液と無機材料をメノウ乳鉢を用いて混練し、恒温乾燥機中で403 Kで1時間焼成して行った。VTESおよびVTMSの無機材料に対する最小被覆面積は下記の(1)式から、それぞれ410 m²/gおよび528 m²/gであり、本供試料TiO₂に対する最適添加量の計算値はそれぞれ2.2 mass%および1.7 mass%である。本実験のVTESおよびVTMS添加量はTiO₂に対して最適添加量とした。

$$\frac{\text{シランカップリング剤の}}{\text{最小被覆面積 (m}^2\text{/g)}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 13 \times 10^{-20}}{\text{シランカップリング剤分子量}} \cdots (1)$$

$$\frac{\text{シランカップリング剤の}}{\text{最適添加量 (\%)}} = \frac{\text{無機材料の比表面積 (m}^2\text{/g)}}{\text{シランカップリング剤}} \times 100$$

最小被覆面積 (m²/g).....(2)

2. 4 疎水化度の測定

カップリング処理したTiO₂の疎水化度は、粉末をそのまま評価する方法として、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無機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、その指標を疎水化度とした。

3. 実験結果

3. 1 予備処理したVTESおよびVTMSによるTiO₂の疎水化

表1の条件で調製したVTESおよびVTMSの予備処理

Fig. 1 Effect of water content on M value of TiO₂ treated with VTES, which was preliminarily treated at different duration.

液を経過時間 3, 6, 12, 18, 24, 48, 72, 96 および 120 hr(432 ks)でTiO₂と混練し、403 Kで1時間熱処理し、TiO₂のシランカップリング処理を行った。同表には、GPC 分析から求めたオリゴマー生成反応におけるモノマーの半減期を併せ示した。

図1は、VTES:EtOH:H₂O質量比が10:8:2, 10:7:3, 10:6:4および10:5:5でVTESに対するH₂Oのモル比を2.1から5.3の範囲で変化させた予備処理液を用いてカップリング剤処理したTiO₂のM値と予備処理時間の関係を示したものである。

予備処理時間の経過とともにM値は増大し、M値の立ち上がりが見られる予備処理時間は、VTESに対するH₂Oのモル比が減少するに従い短くなる。一方、表1に示したTest No.1.2.3および4から明らかなように、VTESモノマーの半減期はVTESに対するH₂Oのモル比が減少するに従い増加し、半減期の減少はM値の立ち上がりが見られる予備処理時間を短くする。このことはVTES処理したTiO₂に疎水化をもたらすためには、モノマー消失に続くオリゴマー生成が必要であり、既報で述べたようにモノマー消失速度がオリゴマー生成反応と深く関わるとする考え方を支

持するものであろう。また M 値の立ち上がりの早い組成 10 : 5 : 5 では、M 値 30%に達した後、345.6 ks(96 hr)以降は M 値 25%にまで減少する。一方、立ち上がりの遅い 10 : 8 : 2 では、172.8 ks(48 hr)後に M 値 25%になり 345.6 ks(96 hr)で M 値は 30%に達し、その上昇は極めてゆるやかである。10 : 6 : 4 および 10 : 7 : 3 の場合において VTES 処理 TiO₂ の M 値は最高 35%に達する。しかし、10 : 6 : 4 では予備処理時間 64.8 ks(18 hr)および 86.4 ks(24 hr)で 35%に達した後、再び 30%に低下するのに対し、10 : 7 : 3 では 259.2 ks(72 hr)以降は最高 M 値の 35%を持続する。

図 2 は、VTES : H₂O の比を一定に保ち、溶媒エタノール量を変化させた組成の予備処理液(Test No.1,5 および 6)で処理した TiO₂ の M 値におよぼす予備処理時間の影響を示す。VTES 処理した M 値の立ち上がりは溶媒量が増大する程遅く、この傾向は表 1 における VTES モノマーの半減期の増大に対応する。溶媒量の多い 10 : 10 : 3 の条件では 10 : 7 : 3 の場合に比べ最高 M 値 35%に達するまでの予備処理時間は長い。一方、溶媒量が少ない 10 : 4 : 3 の場合、86.4 ks(24 hr)以降 M 値 30%が持続して最高 M 値 35%に達することはない。

Fig. 2 Effect of EtOH content on M value of TiO₂ treated with VTES, which was preliminarily treated at different duration.

Fig. 3 Effect of pH of aqueous phase on M value of TiO₂ treated with VTES, which was preliminarily treated at different duration.

図 3 および図 4 は VTES : EtOH : H₂O 質量比が 10 : 7 : 3 の条件で、それぞれ用いた酢酸水溶液の pH および予備処理温度の異なる場合を図示したものである。VTES 処理した TiO₂ の M 値の立ち上がりは、用いた酢酸水溶液の pH が低いほど、また予備処理反応温度が高いほど早く、この場合もその傾向は VTES モノマーの半減期と良く対応している。また、M 値の立ち上がり早い場合、VTES 処理 TiO₂ の疎水化は M 値 30%にとどまりその後さらに長時間の予備処理で低下する傾向は組成を変化して行った実験の場合と同様である。

図 5 および図 6 はそれぞれ予備処理組成 10 : 7 : 3 (pH 3.3)で溶媒アルコールとして MeOH, EtOH および *i*-PrOH を用いた場合、VTES および VTMS で処理した TiO₂ の M 値におよぼす予備処理時間の影響を示したものである。VTES の場合、MeOH, EtOH, *i*-PrOH の順に VTES 処理 TiO₂ の M 値の立ち上がりは遅くなる。一方、VTMS の場合、いずれの溶媒でも立ち上がりは非常に早く、分子量の大きい *i*-PrOH の場合のみわずかに遅れる。いずれのシランカップリング剤においても立ち上がりが早い、極端に遅い場合には、M 値は 30%にとどまり、さらに最も速い MeOH 中での VTMS 予備処理液を用いた VTMS 処理 TiO₂ の M 値は 259.2 ks(72 hr)以降で 25%に減少する。ま

Fig. 4 Effect of temperature of preliminary treatment of VTES solution on M value of TiO₂ treated with VTES.

Fig. 5 Effect of identity of alcohol on M value of TiO₂ treated with VTES, which was preliminarily treated at different duration.

Fig. 6 Effect of identity of alcohol on M value of TiO_2 treated with VTMS, which was preliminarily treated at different duration.

た、VTES-EtOH 系でのみ最高 M 値 35%に達する。

4. 考 察

VTES および VTMS で処理した TiO_2 の疎水性は、用いた VTES および VTMS の予備処理条件に大きく影響される。予備処理条件は加水分解・縮合反応による VTES および VTMS オリゴマーの重合度と構造に影響をおよぼし、生成するオリゴマーが TiO_2 の疎水性を決定する大きな因子と考えられる。

前報⁶⁾では GPC 分析がオリゴマーの生成反応の進行状態に対する知見を与え得ることを示した。しかし、定量的な検討は GPC の分解能の点、ならびに示差屈折計を検出器とした場合には、各オリゴマーの屈折率に関するデータ不足から不可能であった。しかし、本論文では、加水分解・縮合反応の指標としては単量体の消失速度を有効と考え、工業的には無機材料のカップリング剤処理を有効に行うための条件を知る方法として、それが有用な手段になると判断した。

図 7 は、表 1 に示したすべての条件において、同一予備処理時間でカップリング剤処理した TiO_2 の M 値を GPC 分析による VTES および VTMS モノマーの半減期 τ に対してプロットしたものである。 $\log \bar{k}_{50}$ は半減期の逆数で、本研究においては単量体消失速度として適用したものである。図中の曲線は VTES の予備処理を pH 3.3 の酢酸水溶液を用いて行った場合のデータをすべてプロットし、それらを結んだものである。図から明らかなように予備処理時間 43.2 ks (12 hr) では、半減期 15 ks 以上の極めて遅い VTES モノマー消失速度の場合、M 値は 0 で TiO_2 に疎水化の効果は得られない。VTES モノマー消失速度の増大すなわち半減期の減少とともに M 値は増加し、半減期 3 ks 以下で M 値 30%の疎水化度が得られるようになる。

また、予備処理時間の経過とともに半減期 5 ks 以上の遅いモノマー消失反応の場合には、M 値は徐々に増加するが、半減期 5 ~ 2 ks の範囲では一時的に M 値 35%をとることもあるが、その値はほぼ 30%を維持している。半減期 2 ks 以下の早いモノマー消失反応では予備処理時間 259.2 ks (72 hr) までは M 値 30%を維持するが、さらに予備処理時間が

Fig. 7 Relationship between half-life of VTES or VTMS monomer and M value.

長くなり 432 ks (120 hr) では M 値は 25%に減少する。一方、中程度の VTES モノマー消失速度、すなわち半減期 5 ~ 8 ks の場合、予備処理時間 72 ks 以上で最高 M 値 35%を長時間維持するようになる。

このように用いた水溶液の pH が同一の場合、VTES モノマー消失速度と TiO_2 の疎水化度 M 値の間には明らかに相関性が認められる。

一方、用いた酢酸水溶液の pH が 3.0 および 4.0 の場合すなわち Test No. 7 および 8 の場合、短い予備処理時間では曲線の上、すなわち高い M 値が得られ、予備処理時間 259.2 ks (72 hr) および 432 ks (120 hr) では曲線より下の低い M 値となる。したがって pH 3.0 および 4.0 の場合はモノマー消失に続く縮合反応が pH 3.3 の場合とは異なるものと考えられる。

また、アルコキシ基の異なる VTMS の予備処理 (Test No. 11, 12, および 13) における VTMS モノマーの消失速度と TiO_2 に付加する疎水化は VTES の場合と異なっていることが図からわかる。すなわち本実験条件範囲では VTMS モノマーの消失速度は半減期 7 ks 以下を示し、同一条件における VTES に比べて速い。また、VTMS 処理 TiO_2 の M 値は、VTMS モノマーの減少速度が最も速い MeOH を溶媒アルコールとした場合 (Test No. 11) に予備処理時間 259.2 ks (72 hr) 以降 25%に低下する以外は、他の溶媒を用いた場合も含めて M 値 30%へ立ち上がり後はすべての測定点で 30%の M 値を示した。このことは VTES およ

び VTMS のアルコキシ基がメトキシ基の場合は、エトキシ基の場合と比較してモノマー消失に続く加水分解・縮合反応の進行状態が異なることを示唆するものと考えられる。

図 8 はそれぞれの条件下で 432 ks(120 hr) 予備処理した予備処理液の GPC 溶出曲線を示したものである。最高 M 値 35% を示す VTES : EtOH : H₂O = 10 : 7 : 3 組成の予備処理液の GPC 溶出曲線と 10 : 5 : 5 のそれを比較すると、後者の縮重合化合物はやや高分子側に位置している。また、10 : 8 : 2 の GPC 曲線は 10 : 7 : 3 や 10 : 6 : 4 に比べ明らかに縮重合の進行が遅いことがわかる。

したがって、縮重合反応の進行が M 値に反映していることは明らかである。しかし、10 : 5 : 5 の場合、縮重合の度合いの低い予備処理時間においても M 値は 35% に到達してない。このことは、縮重合反応の進行が極めて速い場合、縮重合反応は直線的に進行せず、得られた縮重合生成物の無機材料への配向性が劣ることに起因するためと考えられる。

液組成 10 : 7 : 3 (pH=3.0) の条件では、図から明らかに予備処理時間 432 ks(120 hr) での縮重合の度合いは、10 : 7 : 3 (pH 3.3) に比べ小さい。一方、モノマー消失速度は大きく、両者は相反する。したがって pH の低下は配向性の劣る分子量の比較的小さい縮重合生成物を早い速度で生成し、その後の反応はゆるやかになると考えると、M 値の測定結果とよく符合する。また、組成 10 : 7 : 3 (pH 3.3) で溶媒アルコールとして MeOH を用いた場合の縮重合生成物は、EtOH を用いて得られたそれより縮重合の度合いの小さい低分子のものであることが図から明らかである。モノマー消失の半減期は MeOH および EtOH 中で、それぞれ 1.48 および 7.01 ks と大きく異なり、モノマー消失速度は

MeOH 中の方が大きい。したがって、MeOH 中でのオリゴマー生成反応もまた、分子量の小さい縮重合物を早い速度で生成するが、その後の縮合反応はゆるやかで、縮合物の TiO₂ への配向性も悪いと考えられる。

図には、MeOH 中での VTMS の予備処理液について予備処理時間 432 ks(120 hr) の GPC 溶出曲線も併記した。VTMS では縮重合反応が VTES の場合に比べ極めて早いことが分かる。したがって VTMS を用いる場合、カップリング処理した TiO₂ の M 値を本系での最高値である 35% に到達させるためにはアルコール濃度の増大ならびに水濃度の減少など VTMS モノマーの消失を大きく抑制させる方策が必要と考えられる。

以上の考察はオリゴマー形態のみを考慮して TiO₂ 疎水化の有効性を評価したものであるが、固着に対する最適 pH や、焼成時におけるオリゴマー、アルコールおよび酢酸の揮発など、無機材料との固着に際しての諸因子が関与している可能性も無視できない。

5. 結 論

予備処理条件の異なる VTES および VTMS 予備処理液を用いて、TiO₂ に乾式でカップリング処理を施し、効果的な疎水性を得る条件を検討するとともに、GPC 分析によるオリゴマー生成反応ならびに単量体消失速度とカップリング処理した TiO₂ の疎水化度 M 値との相関性について考察した。本研究で得た主な知見は大略次の通りである。

- (1) TiO₂ に付与した疎水化度 M 値は予備処理時間の経過とともに増大し、予備処理液中の初期水分量の増大、初期溶媒量の減少、酢酸水溶液の pH 値の減少、温度の上昇により、M 値の立ち上がる予備処理時間は短い。
- (2) TiO₂ に付与される M 値の挙動は、用いられる予備処理液中のオリゴマー反応に大きく関与していることを GPC 溶出曲線の変化にもとづき明らかにした。
- (3) 予備処理液中の VTES および VTMS 単量体消失速度を表す半減期と、同一予備処理時間における TiO₂ の疎水化度 M 値との間には相関性が認められ、この半減期が TiO₂ の効果的な疎水化条件を知る重要な指標になることを明らかにした。たとえば、pH 3.3 の酢酸水溶液を用いた VTES の予備処理においては、半減期約 8 ~ 5 ks を示す予備処理条件が長時間にわたりカップリング処理した TiO₂ に最高 M 値を付与できる。

(Received August 22, 2001 ; Accepted February 12, 2002)

文 献

- 1) 吉岡 博, 池野正行; 表面, 21, (3), 157 (1983)
- 2) 富永健治; ポリマーダイジェスト, 34(3), 23 (1982)
- 3) 材料技術研究協会編集委員会編; 複合材料と界面, p. 137 (総合技術出版, 1986)
- 4) 佐貫須美子, 本吉史武, 長岡 茂, 真嶋 宏; 表面技術, 50, 84 (1999)
- 5) 佐貫須美子, 西 佳彦, 中原 清, 真嶋 宏; 表面技術, 51, 828 (2000)
- 6) 佐貫須美子, 西 佳彦, 好永 俊宏, 真嶋 宏; 表面技術, (投稿中)

Fig. 8 Elution curves determined by GPC for VTES or VTMS polymer preliminarily treated at 432 ks (120 hr).

*This data was quoted from ref. 6)