

研究論文

表面処理による微粒子吸着剤の開発

森川 豊^{*1}、伊藤雅子^{*1}、阿部祥忠^{*1}

Study of Particulate Adsorbents by Surface Treatments

Yutaka MORIKAWA^{*1}, Masako ITO^{*1} and Yoshitada ABE^{*1}Industrial Research Center^{*1}

吸着剤表面処理の安価なドライプロセスを確立する目的で、シリカゲルを表面処理した。安価な5種の低分子アルコールを撥水化用処理剤に用い、1時間の処理では n-プロパノールを用いたシリカゲルが83.3°と最も高い撥水材料となった。n-プロパノールで処理したシリカゲルを用いて空気清浄機のフィルタを試作した。試作フィルタを日本電機工業会規格 JEM1467 家庭用空気清浄機に準ずる初期脱臭性能試験に供したところ、n-プロパノール処理によりアセトアルデヒド、アンモニアに対して除去率が向上した。このことにより、初期除去率 (η_t) は38.9%から59.5%と大きく向上した。

1. はじめに

各種有機材料、無機材料の微粒子は、その表面を改質することにより、分散性、吸着性及び反応性など新たな機能性を付与することが可能となる。高機能化された表面改質微粒子は、吸着剤、触媒、添加剤、複合材、顔料、医薬品及び化粧品など多くの業界において開発が行われ、低環境負荷や低下コスト化による既存製品との差別化を目的とした有効な処理技術の開発が望まれている。

一般的な表面処理方法として、熱処理、メカノケミカル処理及びプラズマ処理など表面を変化させる方法とメッキやゾルゲル法などにより表面を被覆する方法が知られている。中でも表面を変化させる方法は、吸着剤用多孔剤の表面処理を行う場合、孔を塞ぐことなく、比表面積変化が小さい処理ができる。一方で、加熱温度が高く多くの熱エネルギーを要する。また、局所加熱が起こるために湿式処理を行うことがあり、使用した有機溶媒の処理による環境負荷の問題が起こっている。これらのことから、吸着剤用多孔剤の表面処理において、ドライプロセスかつ低温処理の技術であることは、有意義な処理方法として着目されている。

そこで本研究では、低温環境下でドライプロセスによる処理が可能な、化学蒸着 (CVD) 処理を用いた自己組織化単分子膜 (SAM) 形成技術¹⁾ について検討を行った。表面処理に用いる薬剤は、一般的に用いられるシランカップリング剤と安価なアルコールを用い、用いる薬剤の違いによる撥水効果の違いを調べた。なお、応用例として、吸着剤用微粒子に本技術を適用し、表面の親水性、疎水性を変化させた時の、タバコ煙の吸着性能を向

上させる基礎的な検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

吸着用の微粒子には、富士シリシア化学(株)のシリカゲルを用いた。表1に使用したシリカゲルの物性値を示した。

表1 シリカゲルの物性値

平均粒子径	平均細孔径	細孔容積	比表面積
59 μ m	65nm	1.7mL/g	100m ² /g

富士シリシア化学(株)による分析値

表面処理剤に用いたシランカップリング剤は、信越工業化学(株)製のフッ化アルキルシラン (FAS13 ; 1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン) 及びオクタデシルトリメトキシシラン (C18) を用いた。また、表面処理用の低分子のアルコールとして、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール及びt-ブタノール (全て和光純薬工業(株)製) を用いた。

2.2 シリカゲルの表面処理

微粒子の表面処理は、試料約10gを0.5mLの表面処理剤と共に500mL容の容器に投入後密閉し、加熱した。加熱温度は120°Cとし、加熱時間は特に述べない限り1時間とした。

2.3 シリカゲルの物性評価

粒子の外観観察は、位相差顕微鏡 (BX-43 オリンパス(株)製) を用いた。表面処理による親水性・撥水性の変化は蒸留水 4 μ L を用いた接触角測定を接触角測定装

*1 産業技術センター 環境材料室

置 (DropMaster-501 協和界面科学(株)製) により行った。なお、接触角測定試料はスライドガラス上に縦、横約 1 cm にシリカゲルを敷き詰めて、表面を平らな状態に圧縮して調製した。各々約 10 回の測定を行い、平均値を接触角の値とした。処理後の官能基変化を FT-IR (IRAffinity-1 (株)島津製作所製) によって解析した。

2.4 表面処理剤の加熱耐久性評価

表面処理剤の加熱耐久性評価をキュリーポイントパイロライザー (JCI-22A 日本分析工業(株)製) を用いて行った。微粒子約 5mg をパイロライザーに投入し、加熱した際に発生する気体成分をガスクロマトグラフィー (GC-15A (株)島津製作所製) で測定し、表面処理剤の加熱脱離温度を調べた。なお、パイロライザーの加熱温度は 160℃、280℃、386℃、及び 590℃とし、ガスクロマトグラフィーの検出器には、水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた。

2.5 フィルタの試作及び初期脱臭試験

また、シリカゲルの粒子を用いて空気清浄機フィルタ (300mm×160mm×20mm) を試作し、日本電機工業会規格 JEMA1467 家庭用空気清浄機の脱臭性能試験 (以下、JEMA1467 規格) に準じて、空気清浄機 (EP-CZ30 (株)日立製作所製) にフィルタを取り付けて、タバコ 5 本使用時の脱臭性能試験を行った。なお、初期除去率の算出は、JEMA1467 規格に記載の式により行った。

$$\eta_t = \frac{\eta_1 + 2\eta_2 + \eta_3}{4}$$

η_t = 初期除去率 (%)

η_1 = アンモニア除去率 (%)

η_2 = アセトアルデヒド除去率 (%)

η_3 = 酢酸除去率 (%)

3. 実験結果及び考察

3.1 シランカップリング剤による表面処理

試験に供した試作シリカゲルの位相差顕微鏡像を図 1 に示した。



図 1 試作シリカゲルの位相差顕微鏡像 (×200)

顕微鏡像が示すとおり、ランダムな角形状が確認された。

試作シリカゲルに対し、表面処理剤にシランカップリ

ング剤 C18、または FAS13 を用いて表面処理を行った。表面処理後の試作シリカゲルの撥水性向上について、接触角を測定した (表 2)。

表 2 シランカップリング剤処理したシリカゲルの接触角

表面処理剤	接触角(°)
無し	N.D.
C18	96.9
FAS13	142.1

N.D. 吸水により角度の測定不可

表面処理剤無しの試料では、即時に吸水し接触角の測定ができなかった。一方、シランカップリング剤を用いた試験では、各々 96.9° 及び 142.1° (図 2) という撥水性を示した。なお、接触角がおおよそ 80° 以上の場合に水滴を上面から見ると、試験体に滲むことなく球形に見える撥水材料となった。また、おおよそ 140° を越えると、水滴が試験体の上を弾み転がるような、超撥水材料となった。

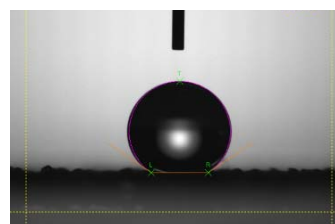


図 2 シリカゲル接触角測定時の画像
FAS13 処理試料

未処理及びシランカップリング剤で処理したシリカゲルの官能基変化を FT-IR で調べた。既報²⁾と同様に 2900cm⁻¹ から 3000cm⁻¹ 付近にシランカップリング剤の結合によると思われる、メチレン (-CH₂-) 及びメチル (CH₃-) に由来すると思われる赤外線の吸収が確認された。

3.2 アルコールによる表面処理

SAM 処理の多くはシランカップリング剤を用いるが、高価であり、処理品の値段が高くなる。そこで、シランカップリング剤より安価なアルコールでシランカップリング剤と同様の撥水化処理効果を得るために、試作シリカゲルに対し、表面処理剤に各種アルコールを用いて表面処理を行った (図 3)。

各種アルコールで表面処理を行った試料は、撥水性が向上した。中でも低分子でエタノール及び n-プロパノールを用いた試験は接触角が大きくなった。

さらに、処理時間の最適化を図るために、エタノール及び n-プロパノールを用いて、試作シリカゲルを 120℃ で 30 分、60 分及び 90 分間処理を行い、処理後の接触角

を調べた (図4)。未処理のシリカゲルは吸水で角度の測定が不可であったが (表2)、エタノール、*n*-プロパノール共に30分の処理で接触角が大きくなり、撥水性を示した。その後エタノールは90分の処理で最大値を示したが、60分処理からの増加率は小さかった。また、*n*-プロパノールは60分の処理で最大値83.3となったことから、60分の処理が最適であると判断した。

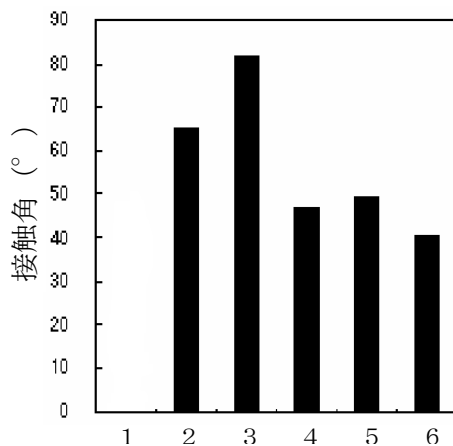


図3 各種アルコールで表面処理したシリカゲルの接触角 (120°C、60分処理)

1 : 対照 (未処理)、 2 : エタノール
3 : *n*-プロパノール、 4 : *i*-プロパノール
5 : *n*-ブタノール、 6 : *t*-ブタノール

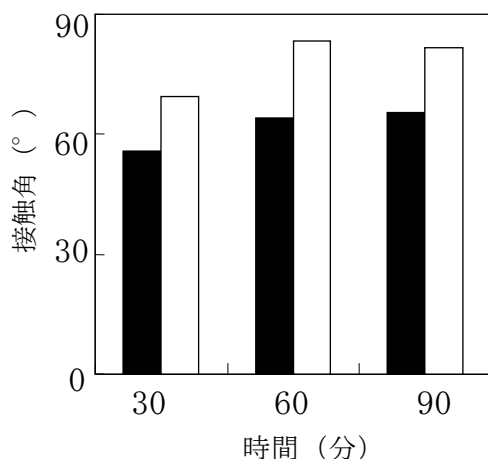


図4 様々な処理時間で表面処理したシリカゲルの接触角 (120°C)

■ : エタノール、 □ : *n*-プロパノール

図5に、*n*-プロパノールによる120°C、1時間処理後の接触角測定時の画像を示した。安価な*n*-プロパノールを用いることにより、撥水処理を行うことができた。

なお、今回の処理は、表面処理剤を液で投入することから表面処理剤の加熱気化に時間を要している。表面処理剤を気化させて投入することにより、処理時間の短

縮化の可能性が考えられた。

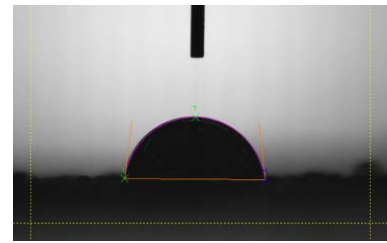


図5 シリカゲル接触角測定時の画像
n-プロパノール処理試料

未処理及び*n*-プロパノール処理したシリカゲルの官能基変化をFT-IRで調べた (図6)。

シランカップリング剤の際と同様に、2900 cm^{-1} から3000 cm^{-1} 付近に*n*-プロパノールのメチレン ($-\text{CH}_2-$)及びメチル (CH_3-)に由来すると思われる赤外線の吸収が確認された。

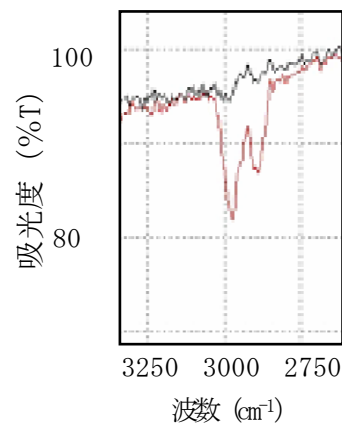


図6 *n*-プロパノール処理したシリカゲルのFT-IR

上 : 未処理、下 : *n*-プロパノール処理

3.3 表面処理剤の加熱耐久性評価

n-プロパノールで表面処理を行った試作シリカゲルをパイロライザーにより加熱分解し、加熱温度の違いで発生するガス組成の変化を分析した (図7)。280°C以下の温度では、FIDにより検出されるガス発生はなかった。一方、386°C以上の加熱で *n*-プロパノールと同じ保持時間 (7.1分) にガスが検出された。さらに、加熱温度を590°Cに上げることにより、*n*-プロパノール以外のピークが検出された。

n-プロパノールの沸点は97.15°Cと280°Cよりかなり低い。このことから、表面処理に用いた*n*-プロパノールは、試作シリカゲルの表面に吸着しているのではなく、化学的な結合をしていると考えられた。これらの結果より、*n*-プロパノールを用いて表面処理したシリカゲル吸

着材は、ガス発生が確認されなかった 280℃以下の条件で使用することが望まれた。

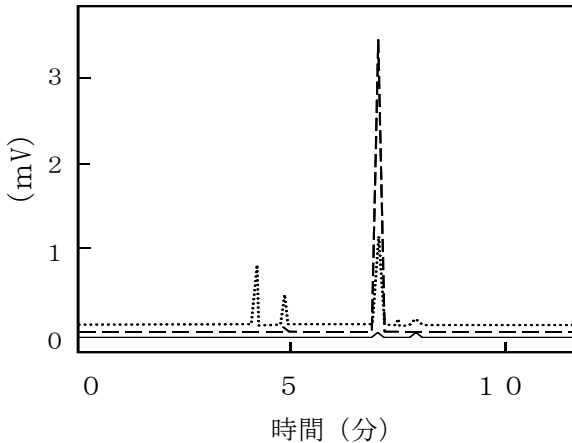


図7 n-プロパノール表面処理シリカゲルを加熱した際に発生したガスの分析
 — : 280℃、 - - - : 386℃、
 : 590℃

3.4 試作フィルタの脱臭性能

シリカゲルを用いて300×160×20mmのフィルタを試作した(図8)。試作フィルタをJEMA1467規格に準じて、脱臭性能試験性能を行った(表3)。なお、試作に用いた表面処理剤はn-プロパノールとした。

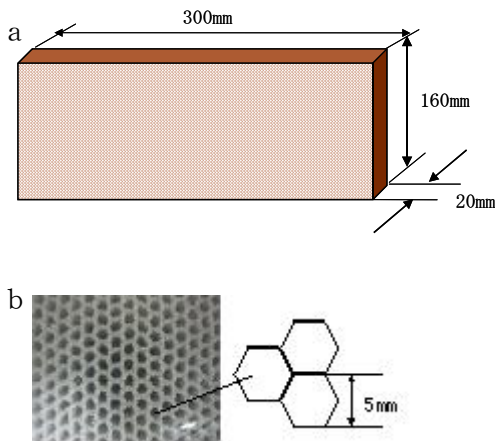


図8 試作フィルタの概要図
 a: 全体概要図、b: ハニカム面拡大図

シリカゲルを、フィルタの基材に用いたペーパーハニカムコアに対し接着し、フィルタ1枚あたり3.3gから3.5g付着させた。除去対象物質の内、酢酸は表面処理の有無

にかかわらず100%の除去率を示した。

未処理のシリカゲルを用いたフィルタは、アセトアルデヒドを全く除去することなく、アンモニアに対しては、55.6%の除去率となった。一方、n-プロパノール処理を行ったシリカゲルを用いたフィルタは、両物質に対して除去率が向上した。このことにより、初期除去率(η_1)は38.9%から59.5%と大きく向上する結果となった。

4. 結び

シリカゲル微粒子を低温(120℃)のドライプロセスで表面処理を行い、撥水化を行った。処理剤は、シランカップリングに比べ安価なn-プロパノールでも撥水化が可能であることを確認した。処理後のシリカゲルは、280℃の加熱ではn-プロパノールが検出されず、386℃の加熱で検出された。このことから、n-プロパノールはシリカゲルの表面に吸着しているのではなく、化学的な結合をしていると考えられた。

今後、処理の効率化を行うために、表面処理剤を液で投入して試料と共に加熱するのではなく、既に気化したガスとして投入し処理時間の短縮化を検討する予定である。また、試作したフィルタの初期除去率向上には、アルデヒドの除去率改善が課題である事が解ったことから、表面処理により、アルデヒドに吸着性能が向上するアミド基などの導入を検討する。

付記

本研究は、愛知ナノテクものづくりクラスター成果活用促進事業の研究開発にて実施した内容の一部である。

謝辞

ご助言・ご協力をいただいた名古屋大学エコトピア科学研究所齋藤永宏教授、富士シリシア化学(株)、三喜ゴム(株)に感謝いたします。

文献

- 1) N.SAITO, K.HAYASHI, H.SUGIYAMA, O.TAKAGI, N.NAKAGIRI: Chemical Physics Letter, **349**, 172 (2001)
- 2) 森川豊, 伊藤雅子, 阿部祥忠: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 18 (2011)

表3 試作フィルタのJEM1467 家庭用空気清浄機の脱臭性能試験結果

表面処理剤	シリカゲル 付着量(g)	初期除去率 (%)	対象物質の除去率 (%)		
			アンモニア	アセトアルデヒド	酢酸
無し	3.3	38.9	55.6	0.0	100
n-プロパノール	3.5	59.5	71.4	33.3	100