

# 表面処理による微粒子の高機能化に関する検討

森川豊<sup>\*1</sup>、伊藤雅子<sup>\*1</sup>、阿部祥忠<sup>\*1</sup>

## Studies on Functionalization of Micro particles by Surface Treatments

Yutaka MORIKAWA<sup>\*1</sup>, Masako ITO<sup>\*1</sup>, and Yoshitada ABE<sup>\*1</sup>

Research and Development Division, AITEC<sup>\*1</sup>

微粒子吸着剤の開発を目的に、低温処理及びドライプロセスによる粒子表面の親・撥水化処理技術を検討した。疎水化処理には、フッ化アルキルシランによる自己組織化単分子膜 (SAM) 形成処理技術を用いた。この処理により結晶性セルロースの CEORUS (旭化成ケミカルズ(株)製)、シリカゲル Cariat (富士シリシア化学(株)製) の接触角が各々141°、154°で高い撥水性を示した。また、親水化処理には低温の大気圧プラズマ処理、真空紫外光処理を検討した。これらの処理を施した活性炭は、高い親水性を示した。さらに、シリカゲルフィルタを試作し空気清浄機の初期脱臭性能試験に供したところ、SAM 処理試験区はタバコ煙中の異臭物質除去率が 3.6 から 5.2%増加し、脱臭性能が向上した。

### 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性能が付与された高機能材料になる。高機能化された微粒子は、触媒、吸着剤、添加剤、複合材、顔料、医薬品、化粧品など多くの分野において活用されている。近年これら微粒子製品を他製品と差別化するために、処理技術の低環境負荷化や低価格化が望まれている。

一般的な表面処理方法には、熱処理、メカノケミカル処理及びプラズマ処理など表面構造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。多くの処理方法の中で、反応系がドライプロセスかつ低温処理技術を活用することは、低環境負荷化に繋がる。さらに、耐熱性の低い材料の処理が可能という利点もある。

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、真空紫外光処理<sup>1)</sup>、大気圧プラズマ処理<sup>2)</sup> 及び化学蒸着 (CVD) 処理<sup>1)</sup> を用いた自己組織化単分子膜 (SAM) 形成技術<sup>1)</sup> に着目し、吸着剤用微粒子の親・撥水化について基礎的な検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

微粒子の試料には、結晶性セルロースの CEORUS (旭化成ケミカルズ(株)製)、シリカゲルの CariatQ80、Cariat マクロ孔 (富士シリシア化学(株)製) 及び活性炭

(和光純薬工業(株)製クロマトグラフ用) を用いた。

### 2.2 表面処理

大気圧プラズマ処理はバリア放電式のトーチを試作し、パルス出力電圧 200V、パルス幅 2 $\mu$ s、繰り返し周波数 15kHz にてプラズマ発生の最適条件を検討した (図 1)。真空紫外光処理は、キセノンエキシマランプ (株式会社エム・ディ・エキシマ製) を搭載した VUV 照射装置 (株式会社エヌ工房製) を用いて 10 分間、常温処理した<sup>3)</sup>。SAM 形成は、デシルトリメトキシシラン (C10 : 関東化学(株))、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチルトリメトキシシラン (FAS13 : 和光純薬工業(株)) を用いて既報<sup>3)</sup> に準じた。

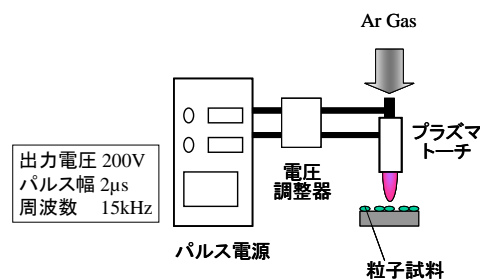


図 1 大気圧プラズマ処理装置の概要図

### 2.3 微粒子の測定及び試作フィルタ評価

親・撥水性は、接触角測定装置 (DropMaster-501 協和界面科学(株)製) により、純水 4 $\mu$ L を用いて測定した。官能基の測定には、赤外分光光度計 (FT-IR : IRAffinity-1(株)島津製作所製) を用いた。さらに、吸着による脱臭性能評価を行うために、シリカゲルを用いた 300mm

\*1 基盤技術部 (現工業技術部 環境材料室)

×160mm×20mm のフィルタを試作した。試作フィルタを EP-CZ30 ((株) 日立製作所製) の空気清浄機に取り付け、日本電機工業規格 JEM1467 家庭用空気清浄機に準じたタバコ 5 本分の臭気の初期脱臭性能試験を行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 大気圧プラズマ処理条件の検討及び温度測定

処理の耐熱性が低いことから、試作トーチによる 100℃以下の低温・安定処理条件を検討した。トーチには外径 8mm、内径 4mm のガラス管を用いた。電極間距離 20mm、アルゴン流量 5L/min の条件で、プラズマが安定に発生した。電極間距離 10mm 程度では電極間で放電が起こった。また、電極間隔の 5mm 拡張、ガス流量変動により、プラズマが不安定になり停止した。

上記プラズマ安定発生条件において、600 秒間のプラズマ処理部及び電極部の温度を測定した(図 2)。ノズル出口から所定距離に設置した厚さ 0.25mm、幅 15mm のアルミニウム板の温度を処理部温度として測定した。出口から 5mm の試験区で、600 秒後に 1℃の温度上昇となった。なお、電極部は放電 60 秒後に 56℃まで上昇し、その後緩やかな温度上昇を示し 64.5℃でほぼ安定した。

これらの結果から、以後の処理条件は電極間距離 20mm、アルゴン流量 5L/min とした。

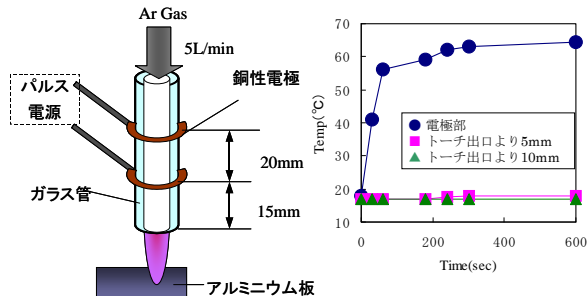


図 2 大気圧プラズマ処理温度の経時変化

#### 3.2 表面処理試料の FT-IR 及び接触角

CEORUS及びCariactに対し真空紫外光照射を10分間行って親水化した後、SAM処理を行い疎水化させた。Cariact は、18.6°の接触角が測定範囲外になるほど親水化したが、未処理時に親水性の大きいCEORUSに対するこれら処理の効果は確認できなかった。その後のSAM処理によりCEORUSは112°(C10)及び141°(FAS13)、Cariact は143°(C10)及び154°(FAS13)となり高い撥水性を示した。また、FT-IRを用いて両シラン剤の架橋を調べたところ、メチレン(-CH<sub>2</sub>-)及びメチル(-CH<sub>3</sub>)に由来する2950cm<sup>-1</sup>から2850cm<sup>-1</sup>の吸収帯を確認した。さらに、大気圧プラズマ処理、真空紫外光処理及び未処理の活性炭の官能基変化を調べたところ、炭素酸素の二重結合に由来すると思われる1700cm<sup>-1</sup>付近の吸収帯を

確認した(図 3)。未処理時に接触角22.8°であった活性炭は親水化し、測定不能となるほど吸水した。

#### 3.3 試作フィルタの脱臭性能

試作フィルタの JEM1467 に準じた初期脱臭性能試験結果を表に示した。SAM 処理後の Cariact を用いた試験区は、マクロ孔及び Q80 共に初期脱臭率が未処理の場合に比べて 3.6、5.2%それぞれ大きくなった。

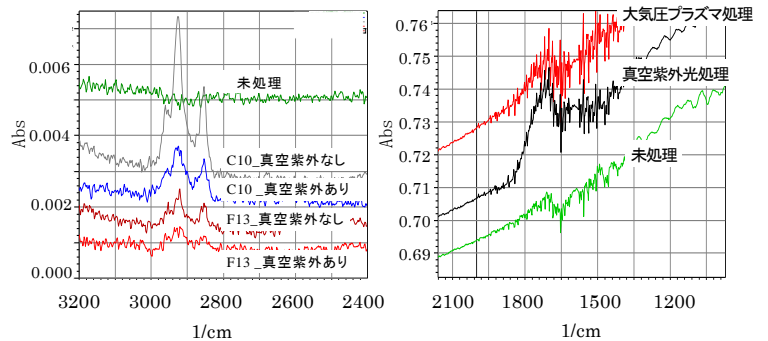


図 3 表面処理後の試料の FT-IR 測定結果

左: SAM 処理後の Cariact、  
右: 大気圧プラズマ処理、真空紫外光処理の活性炭

表 シリカゲル吸着剤を用いた試作フィルタの初期脱臭率

シリカゲル		使用量 (g)	初期脱臭率 (%)
Cariact	マイクロ孔 未処理	60	44.7
Cariact	マイクロ孔 SAM処理	52	49.9
Cariact	Q80 未処理	195	54.3
Cariact	Q80 SAM処理	195	57.9

## 4. 結び

微粒子表面の親水化及び疎水化に関して基礎的な処理方法及び評価法の構築を行った。これら成果を基に次年度は、微粒子の大気圧プラズマ連続処理技術の開発及びフィルタ脱臭率の向上を目指す。

## 謝辞

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。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)及び基盤技術部杉本主任に感謝いたします。

## 文献

- 1) N.SAITO, K.HAYASHI, H.SUGIYAMA, O.TAKAGI, N.NAKAGIRI : *Chemical Physics Letter*, **349**, 172-177 (2001)
- 2) J.S.CHANG : *Physics and Chemistry of Atmospheric Plasma*, **82**, 10, 682-692 (2006)
- 3) 杉本貴紀, 金山賢治, 村井美保, 吉村 裕 : 愛知県産業技術研究所研究報告, **8**, 108-111 (2010)