

粉体の化学的表面改質とその性状

鈴木 昇

宇都宮大学工学部 321 宇都宮市石井町 2753

(1993年6月15日受理)

Chemical Surface Modification of Powders and the Surface Properties

Noboru SUZUKI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
2753, Ishii, Utsunomiya 321

(Received June 15, 1993)

アルコールやシラン系およびチタネート系カップリング剤を用いた表面官能基置換法による、固体特に粉体の化学的表面改質と、吸着特性を含めた表面性状の改質による変化について述べる。まず非酸化物粉体の表面酸化膜の性状を確認すると共に、表面改質手法を利用した酸化物との比較を行い、多くの非酸化物粉体の表面は酸化物とほぼ同じであり、かつ化学的表面改質が可能であることを示す。つぎに、酸化物のチタネートカップリング剤による処理と表面基の構造、およびメカノケミカル法による表面改質について述べる。さらに、表面改質された試料の吸着性に着目し、その水分吸着特性変化、細孔を有する試料の細孔構造を解析するための α_s 法、およびシリカゲルのマイクロポアに対するアルコール処理の影響を α_s 法で解析した例を紹介する。

1. 緒言

固体表面の性質は一般に、機械的・光学的・電気的性質などの物理的性質、吸着・表面エネルギーなどの物理化学的性質、および反応性・表面官能基などの化学的性質に分けることができる。これらの性質は、固体内部だけでなく表面が関与する分野、特に微細化・精密化の進んだファインケミカル分野では重要項目となる。粉体は、各種セラミックスの材料、吸着剤、触媒もしくはその担体、磁性材料、複合材料の充填剤、その他多くの分野で幅広く利用されている。また、粉体の場合には単位体積当りの表面積が大きく、固体としての種々な性質に対する表面の影響が相対的に大となる。このような固体・粉体材料に対して、近年その表面性状および機能に関する特別な要求が増しており、粉体表面の明確化と、適切な表面改質（表面処理）による表面性質の適度な制御に関心がもたれている。

表面、特に固体表面の改質とは、種々の物理的および化学的手段によって、固体表面のもっている性質を変化させることであり、その目的・方法によって非常に多く

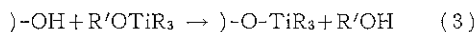
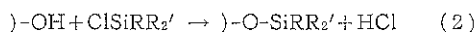
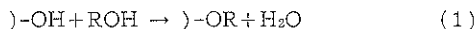
の系が考えられる¹⁾。一般には、PVD、CVD、イオン注入、イオンエッチング、サンドブラストなどの物理的改質と、グラフト化、カプセル化、紫外線照射、化学エッチング、化学処理などの化学的改質に分類される。特に化学処理に含まれ、カップリング剤などを用いて表面に存在する水酸基などの官能基を置換する方法は表面官能基置換法と呼ぶことができる。なお、カップリング剤の種類によっては単に吸着によって改質されるという説もあり、その場合は表面吸着法となる。

ここでは、アルコールやカップリング剤などによる一般的な化学的改質法、非酸化物系粉体の実表面（大気に晒された表面）の性状と表面改質、2~3の酸化物の表面改質、表面改質に伴う吸着性の変化、さらには、シリカゲルの表面改質に伴う比表面積および細孔構造変化について、筆者らの行った研究を中心に解説する。

2. 化学的表面改質法

表面官能基置換法による化学的表面改質は、表面に存在する水酸基と処理に用いられる試薬との反応によって行われるのが一般的である。以下にアルコール、モノク

ロロシラン系、およびチタネート系カップリング剤の反応様式の例を示す。



) - OH : 固体表面水酸基 R, R' : 有機基

このような反応を利用した表面改質のための処理法は一般に気相法、液相法、およびオートクレーブ法に分けることができる。また、新生表面の活性を利用した方法としてメカノケミカル法がある。気相法は、粉体と表面処理剤の蒸気とを所定温度にて接触させる方法であり、単に接触させるだけの静置法²⁾と、粉体上に処理剤蒸気を含んだ不活性気体を流通させる流通法³⁾がある。液相法は、所定濃度の処理剤溶液に粉体を投入し、所定温度(クロロシラン類は室温でも反応しやすい⁴⁾)で反応させる方法であり、アルコールやアルコキシシラン類では高沸点炭化水素を溶媒として、その沸点で反応させる還流法^{5,6)}が有効である。オートクレーブ法⁷⁾は、処理剤もしくはその溶液(ヘキサンなど)中、高温高圧下で反応させる方法であり、反応温度より低い沸点をもつ処理剤で表面改質するのに有効である。また、メカノケミカル法⁸⁻¹¹⁾は、反応性雰囲気(処理剤もしくはその溶液)中で、粉体を粉砕・磨砕することで生ずる化学的に活性な新生面と処理剤とを反応させる方法である。

3. 粉体の表面性状とその改質

非酸化物系のセラミックス粉体は、近年特に注目されており、その応用面への検討が盛んであるが、分散性(凝集性)・充填性・吸着性などの表面の関与する現象、およびそれに関連しての表面組成・表面構造などを十分理解する必要があるものの、実際に使用されている粉体材料の実表面についての詳細な検討は少ない。

非酸化物は通常、その作成段階あるいは保存の段階で大気に晒されるため、表面は大気中の水分あるいは酸素と反応して、酸化物で覆われていると考えるのが妥当である。そこで、各種非酸化物についてその表面をX線光電子分光法(XPS)で測定した。測定試料は、窒化けい素^{12,13)}、窒化アルミニウム¹⁴⁾、窒化チタン¹⁵⁾、ほう化チタン¹⁶⁾、ほう化ジルコニウム¹⁶⁾、炭化けい素¹⁷⁾、炭化チタン¹⁸⁾、および炭化タングステン¹⁹⁾である。図1に広領域スペクトルの例を示すが、すべての試料において O 1s ピークが顕著に認められ、表面に酸素を含む層が存在することが確認された。ここでほう化チタンにおいて B 1s ピークが検知されないことが注目される。ほう化ジルコニウムについても同様であり、ほう素は揮発性の物質となって大気中に飛散すると推定された。図1中にそれぞ

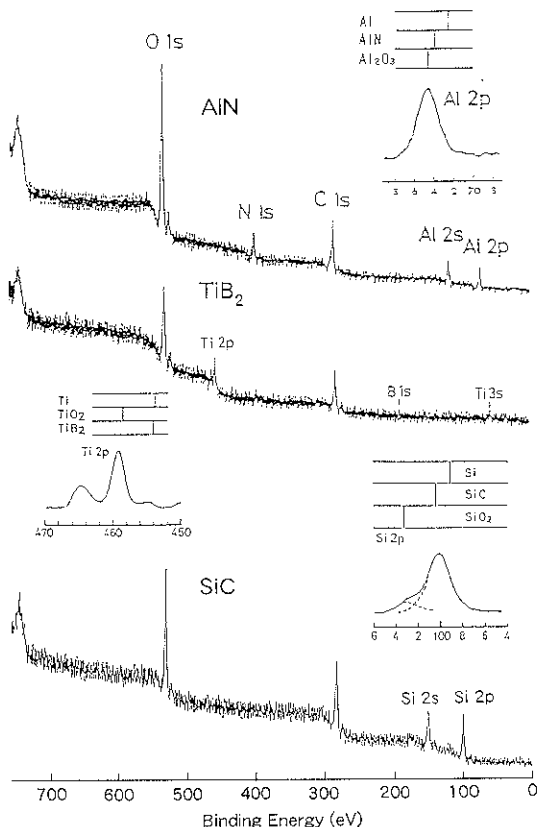


図1 広領域および狭領域X線光電子スペクトル

れの構成金属元素の狭領域スペクトルを併せて示す。それぞれのスペクトルには酸化物に相当する位置にピークが存在し、酸化物で表面が覆われていることが推定される。この狭領域スペクトルを非酸化物および酸化物に相当するピークに分割してその面積を求め、かつその他の情報を加味して、酸化物層の厚さについての情報を得た。大雑把ではあるが表1にその結果を示す。表より明らかなように、表面酸化物の生成しやすさは金属元素に支配されており、構成陰イオンは酸化に対して影響が少ないと考えられる。なお、Adnotら²⁰⁾は、炭化けい素市販品の表面に酸化けい素が存在すること、Rahamanら²¹⁾は、炭化けい素を空气中で1週間酸化させたときの表面酸化膜が SiO₂ に近い組成であり、その厚さは約 1.2 nm であることを報告している。

以上のように、非酸化物の表面にも酸化物層が存在することから、酸化物で化学的改質の可能な金属の非酸化物においても、酸化物と同様に改質が可能であり、その表面改質の状況と性状変化が同じであれば、酸化物と同様な表面を構成していると考えられる。

表2¹²⁻¹⁹⁾は、未処理およびオートクレーブ法あるいは

表 1 非酸化物粉体における表面酸化物層の厚さ (nm)

	窒化物 N 1s (1.2)	ほう化物 B 1s (1.4)	炭化物 C 1s (1.3)
Si Si 2p (1.5)	≪1.2		≪1.5
Al Al 2p (1.8)	~1.5		
Ti Ti 2p (1.2)	<1.2	~1.3	<1.2
Zr Zr 3d (1.4)		>1.4	
W W 4f (1.6)			<1.3

() 内の数値は光電子の脱出深さ (nm)

使用 X線源: MgK α

液相法によりアルコールもしくは有機クロロシランで表面処理した試料の比表面積, 処理により表面に形成される表面基 (ここではアルコキシル基, 有機シリル基など) の数, および処理試料表面の疎水化の程度を把握するための分散嗜好性試験の結果を示したものである。表面基の数は炭素の元素分析値と BET 表面積から求め,

分散嗜好性試験は水~ヘキサンの混合分散媒, 水, および種々の濃度のアセトン水溶液の入った試験管に試料を投入し, 震盪後の結果を観察したものである。水~ヘキサン系で水に分散するものが親水性であり, 水~ヘキサン系で界面あるいはヘキサンに分散するもの, 水に分散せず表面に浮くもの, さらにより高濃度のアセトン水溶液で分散しないものの順に疎水性の程度が高いことを示す²²⁾。炭化タングステンを除いた処理試料で, それぞれの酸化物と傾向はほぼ一致しており, この点からも表面が酸化物層で覆われていることが確認され, かつアルコールあるいは有機クロロシランと有効に反応しうる水酸基が表面に存在することが認められた。タングステン系については酸化物で処理されなかったが, これは有機物に対して非常に活性が高く, 炭素析出を起こす程度に分解が進行したためである。しかし, 炭化物で改質可能であり, 炭化物表面の酸化物層は酸化タングステンと同じ構造でないと推論され, 熱分解 (後述) により発生する気体状物質の質量分析結果を基に表面官能基について議論されている¹⁹⁾。なお, 表面処理試料の一部について

表 2 未処理および表面処理試料の表面性状

試料	比表面積 (m ² /g)	表面基数 (nm ²)	分散嗜好性					
			ヘキサン/水		容積比 水:アセトン			
			10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	
SiO ₂	521		×/○	○	○	○	○	○
Cet-SiO ₂	159	2.4	○/×	×	×	×	×	○
ODTEOS-SiO ₂	207	2.0	○/×	×	×	×	○	○
Si ₃ N ₄	9.7		×/○	○	○	○	○	○
Cet-Si ₃ N ₄	8.8	1.7	○/×	×	×	×	○	○
ODTEOS-Si ₃ N ₄	8.7	1.8	○/×	×	×	△	○	○
SiC	15.4		×/○	○	○	○	○	○
Cet-SiC	11.7	2.6	○/×	×	×	×	△	○
Al ₂ O ₃	5.7		×/○	○	○	○	○	○
Cet-Al ₂ O ₃	4.6	2.8	○/×	×	×	×	△	○
AlN	4.7		○/×	○	○	○	○	○
Cet-AlN	3.8	1.4	○/×	×	△	○	○	○
TiO ₂	10.6		×/○	○	○	○	○	○
Cet-TiO ₂	9.1	1.4	○/×	×	×	○	○	○
TiN	4.2		○/×	○	○	○	○	○
Cet-TiN	3.7	1.4	○/×	×	×	△	○	○
TiC	2.2		○/×	○	○	○	○	○
Cet-TiC	1.7	6.5	○/×	×	×	×	△	○
ZrO ₂	7.0		○/×	○	○	○	○	○
Cet-ZrO ₂	6.9	2.4	○/×	×	×	○	○	○
ZrB ₂	0.6		○/×	○	○	○	○	○
Cet-ZrB ₂	0.6	3.7	○/×	×	×	○	○	○
WO ₃	5.0		×/○	○	○	○	○	○
Cet-WO ₃	5.5	3.4	○/×	○	○	○	○	○
WC	1.9		×/○	○	○	○	○	○
Cet-WC	1.7	6.5	○/×	×	×	×	○	○

分散嗜好性 ○: 分散する, ×: 分散しない, △: 分散する傾向にある

Cet: セクノール処理 ODTEOS: オクタデシルトリエトキシシラン処理

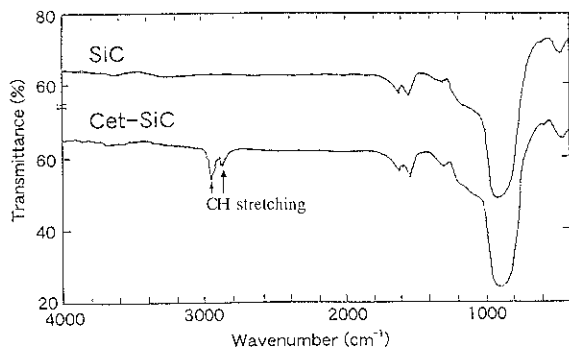


図2 未処理およびセタノール処理 (Cet) 炭化けい素の FT-IR スペクトル

は有機性表面基の確認を FT-IR で行っている。図2はその一例¹⁷⁾であり、CH 伸縮振動に帰属される吸収が現れている。

非酸化物でも窒化ほう素²³⁾は前出の化合物とは異なり、B 1s の狭領域 XPS スペクトルに B_2O_3 に帰属されるピークは存在せず、BN に帰属されるピークのみである (図3)。しかしこの試料をセタノール、オクタデシルトリエトキシシラン (ODTEOS)、アミノプロピルトリエトキシシラン (APTEOS)、およびイソプロピルトリオステアロイルチタネート (IPTIST) で表面処理すると、その表面は改質され疎水性に変化すること、および熱分解曲線、FT-IR、XPS、元素分析結果から、表面には処理剤に起因する有機基の存在することが確認された。図4は未処理および処理試料の熱分解曲線であり、試料を適量石英細管に充填し、ヘリウム気流中下、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、発生蒸気成分を四重極型質量分析計で分析したときの特定質量数のイオン電流値を加熱温度に対してプロットしたものである。300~550°C において有機蒸気成分のフラグメントイオンである質量数 15, 41, 43 などのイオンが認められ、この温度範囲で表面基が熱分解することを示している。また、質量数 2 および 17 はそれぞれ H_2 および NH_3 の生成を表わしている。以上のように用いた処理剤による表面改質が可能なことは、これらが表面水酸基との脱水あるいは脱アルコールによって反応が進行する処理剤であることから、BN 表面に水酸基が存在することを示すと考えられるが、BN 結合の開裂に伴う反応も考えられ、より詳細な検討を必要とする。

酸化物の表面改質についてはすでに数多く報告され、解説などもある²⁴⁻²⁶⁾ので、近年特に注目されているチタネートカップリング剤について以下に記す。

土屋らは、各種チタネートカップリング剤の処理効果を検討し、分子構造の違いにより処理効果が異なること

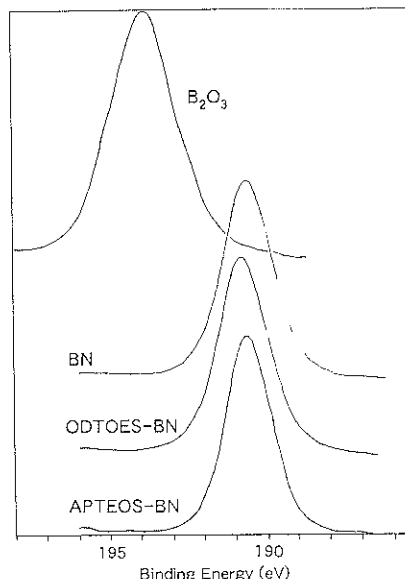


図3 狭領域X線光電子スペクトル (B 1s)

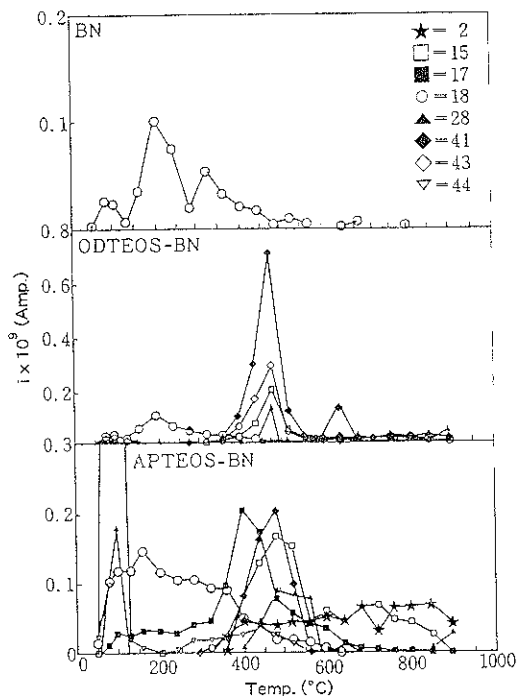


図4 未処理および表面処理した窒化ほう素の熱分解曲線

を示し²⁷⁾、また、無機充填剤との反応機構および各種用途における作用機構を明らかにしている²⁸⁾。筆者らも、アルミナ、チタニアおよびタルクの IPTIST 処理では、加熱の必要はなく室温での処理が可能であることを確認し、また表面基の数とその構造との関係から、表面基は

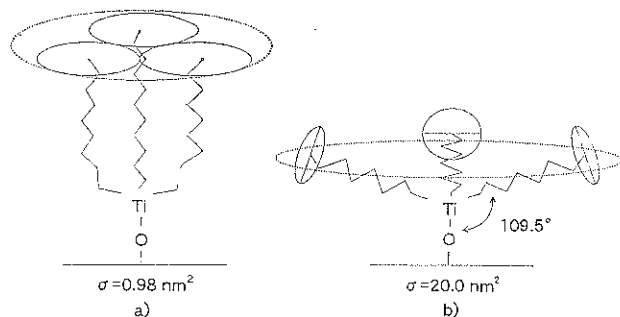


図 5 IPTIST 処理で形成される表面基のモデル図

図 5 b) のような形でなく、a) のような構造で表面に存在することを示した²⁹⁾。つまり、C₁₈ の炭素鎖はその疎水性相互作用により表面から垂直方向に配向している。その他、磁性粉体の特性向上³⁰⁾、ガスクロ充填剤としてのアルミナの改質³¹⁾、チタン酸バリウムの分散性向上³²⁾などへの応用が報告されており、また総説など^{33,34)}もあるので参照されたい。

なお、カップリング剤にはシラン系、チタネート系のほかに、ジルコネート系³⁵⁾、アルミネート系³⁶⁾のものも開発されており、その有効性の検討がなされている。

粉体を表面改質する一手段であるメカノケミカル法を利用した例を以下に記す。シリカ⁹⁾、アルミナ^{9,10)}、炭化けい素¹¹⁾をセタノールや ODTEOS などのヘキサン溶液中で粉砕すると、疎水化した表面をもつ微粉体を得られる。アルミナの粉砕¹⁰⁾では、粉砕処理試料の比表面積と炭素含量は粉砕時間に対してほぼ比例して増加し、また図 6 に示されるように、比表面積と炭素含量もほぼ比例関係を示す。したがって、表面改質における反応は新生面で起こっていると考えることができる。また、シリカをメタクリル酸メチル中で粉砕すると、重合反応が進行すると同時に粉体が表面改質される³⁶⁾。このメカノケミカル重合反応は新生面上に形成される表面ラジカルによって開始されると考えられている。

4. 改質試料の吸着特性

前述のように、表面改質はさまざまな目的で多くの材料に、また種々の処理剤を用いて検討が加えられているが、表面改質は吸着性に影響を与えることが常であり、前述の非酸化物を含めた多くの固体・粉体材料への水分吸着量は、表面改質によって大きく変化する。図 7 は未処理および表面処理した炭化チタン¹⁸⁾の熱分析（実験法および表示法は前述の熱分解曲線に同じ）の結果であり、未処理試料では 100℃ 付近で多量の物理吸着水が脱着しているが、表面処理して疎水性に改質した試料では水の発生量が少なくなっており、通常の大気中での保

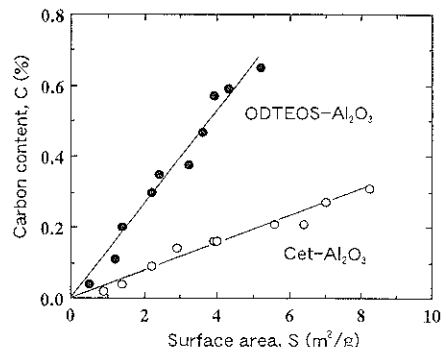


図 6 セタノール (Cet) および ODTEOS のヘキサン溶液中で粉砕した試料の比表面積と炭素含量の関係

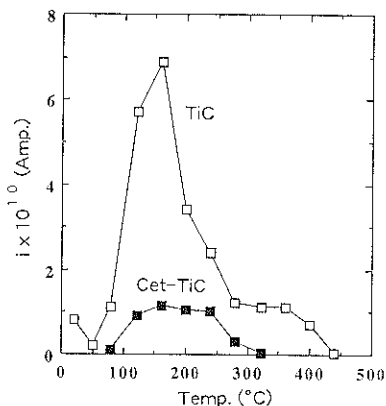


図 7 未処理およびセタノール (Cet) 処理試料の熱分析における水の脱離挙動

存、あるいは大気との接触による水分の吸着量はかなり減少する。しかし、水分吸着量が減少せずむしろ増加するような場合もあることを Angström³⁷⁾は報告している。彼らは、表面酸化したシリコンをオクタデシルトリクロロシランで完全に表面改質した膜 (self-assembled monolayer, 自己組織化単分子膜) を作成し、その表面がマクロ的には疎水性であることを接触角測定などから確認したが、この改質試料は、単に水和しただけの未改質の表面酸化シリコンよりも水分を多く吸着するという結果を得ている。これはトリクロロシラン処理の場合、3 個の反応性基のすべてが表面水酸基と反応するのではなく、一部水酸基として残り、水分子が有機膜を透過してその水酸基に吸着するためである。したがって、表面改質の応用を考えると処理法の詳細な吟味が必要となる。なお、彼らは特別に制作したセルを用いて、赤外全反射スペクトルの 3000~3600 cm⁻¹ における吸収バンドを測定し、相対的ではあるが平面試料への水分の吸着等温線を求めており、吸着量測定法といった点からまた

いへん興味深い。

また図4に示した熱分解曲線のように、末端に塩基性のアミノ基を有する APTEOS で改質した試料では、100℃ 付近で水のほかに CO₂ も多量に発生しており、この改質試料の表面には大気中の炭酸ガスが多く吸着していることを示している。

5. シリカゲルの表面改質と吸着特性

シリカゲルは吸着剤や触媒の担体として広く使用されている。特にクロマトグラフの充填剤としては細孔径の異なるもの、さらに種々の官能基を持たせるように表面改質したものがある。シリカゲルの表面改質に関してはすでに数多くの報告があり、また総説など^{7,34,38)}もあるもので、ここでは表面改質による吸着量、特に表面積および細孔 (pore) 構造の変化について、筆者らの最近の結果を含めて概説する。なお、IUPAC³⁹⁾によって細孔は、その直径 (円筒状) もしくは幅 (スリット状) を基に、マイクロポア (micropore, 約 2 nm 以下)、メソポア (mesopore, 約 2 nm~50 nm)、およびマクロポア (macropore, 約 50 nm 以上) の3種類に分類されている。また近年、マイクロポアがさらに 0.7~0.8 nm 以下のものと、それ以上で 2 nm 以下のものに区別されるという報告もある⁴⁰⁾。

シリカゲルをアルコールや各種カップリング剤で表面処理すると、その吸着特性は大きく変化する。水の吸着性に対する疎水化の影響についてはすでに記述したが、シリカゲルにおいても、物理吸着水が顕著に減少する。比表面積は通常吸着等温線から BET 式を用いて求められているが、表面改質した試料の比表面積は一般に減少する傾向にある。表2に示した比表面積は Ar 吸着等温線に BET 式を適用して求めたものであるが、無孔性 (non-porous) 粉体においても同様に表面改質した試料で小さくなっている。これは BET の c 定数が小さくなることで吸着等温線の形状が変化すること、吸着量も比圧の低い領域で減少すること、吸着等温線が BET 式からずれること (適応比圧範囲が狭まること) などによると考えられる⁴¹⁾が、詳細についてはさらなる検討を必要とするであろう。

シリカゲルのような細孔を含む吸着剤は表面改質によって、吸着質が Ar であってもその吸着容量がかなり減少する。これは無孔性粉体における同じ要因に基づくことも考えられるが、顕著な吸着量の減少は、細孔を表面基が覆うことで細孔内への吸着を阻害することによると考えられている⁷⁾。このような細孔についての検討は、さまざまな方法でなされているが、 α_s 法⁴²⁾もそのひとつである。 α_s 法は Lippen と Boer の t 法³⁹⁾に類

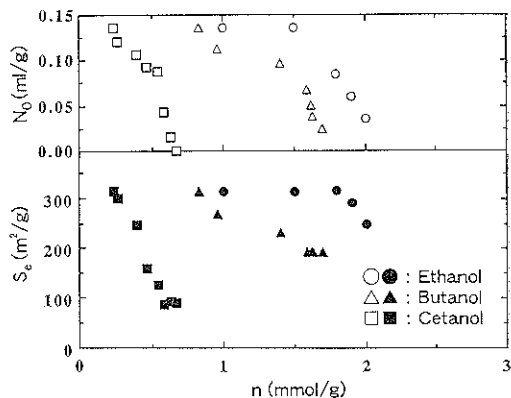


図8 アルコール処理シリカゲルの外部表面積 S_e とマイクロポア容量 N_0

似たものであるが、微細孔の解析が非常に簡便であることを特徴としている。 α_s 法は、まず基準となる無孔性試料の等温線 (標準等温線) を求め、その等温線から比圧 p/p_0 (p_0 は飽和蒸気圧) が 0.4 のときの吸着量で、それぞれの比圧における吸着量を除して α_s 値を求め、 α_s 値と比圧との関係を得る。そして、解析したい試料の等温線を求め、横軸に α_s 、縦軸に吸着量をプロットすると、縦軸との切片からマイクロポア容量が、直線の傾斜から (4) 式より外部表面積 (無孔性粉体の場合には比表面積となる) が求められる。

$$S_{\text{test}} = S_{\text{standard}} \times b_{\text{test}} / b_{\text{standard}} \quad (4)$$

ここに、 S_{test} は求める試料の外部表面積もしくは比表面積、 S_{standard} は標準試料の比表面積、 b_{test} および b_{standard} はそれぞれの試料の α_s -プロットの傾斜である。

図8は、エタノール、ブタノール、およびセタノールによって改質したシリカゲルの α_s -プロットから求めた外部表面積とマイクロポア容量である⁴³⁾。図の横軸は表面基数であり、改質試料を真空加熱処理することで表面基数を変化させている。炭素鎖の長いセタノールで表面改質した試料は、エタノールやブタノール改質試料と比較して、外部表面積 S_e およびマイクロポア容量 N_0 が小さく、130℃ 加熱 (この温度では表面基は除かれない) 試料では $N_0=0$ となる。また、200℃ 以上での加熱によって表面基を完全に除去すると、 S_e および N_0 は徐々に復活し、最終的に未改質試料の値とほぼ一致する。このことは、細孔容量の制御が表面改質によって可能であることを示している。さらに、種々のアルコールで改質した試料の吸着特性から、細孔分布を求める試みも行っている⁴⁴⁾。

6. おわりに

以上、化学的 surface 改質のほんの一例を述べてきたが、

無機系粉体の多くは種々の処理剤を用いた表面改質が可能であり、吸着性のみでなく、濡れ性、分散性、充填性、潤滑性なども大きく変化することから、その他多くの機能に着目したさまざまな応用が期待される。また、高分子・電子・機械・建設・医療材料などの分野を含めて、表面改質に関する研究および技術は今後ますます重要視されるべきものと考ええる。

文 献

- 1) 角田光雄：“化学総説，No. 44 (表面の改質)” (日本化学会編，学会出版センター，1984) p. 7.
- 2) Z. El Rassi and C. Gonnet: “Recent Development in Chromatography and Electrophoresis, 10” (Elsevier Sci., Netherland, 1980) p. 315.
- 3) 鈴木 昇，遠藤 敦，宇津木弘：粉体および粉末冶金 **31**, 202 (1984).
- 4) 宇津木弘，鈴木 昇：粉体工学会誌 **20**, 774 (1983).
- 5) 宇津木弘，松沢敏晴，阿子島明美：材料 **24**, 632 (1975).
- 6) R. Burwell and O. Lead: J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1974**, 342 (1974).
- 7) 宇津木弘：表面 **11**, 591, 654 (1973).
- 8) 宇津木弘，遠藤 敦，鈴木 昇，木村幸恵，郷 豊：粉体工学会誌 **26**, 646 (1989).
- 9) 宇津木弘，遠藤 敦，鈴木 昇，郷 豊，馬場憲之：粉体工学会誌 **27**, 664 (1990).
- 10) 鈴木 昇，郷 豊，馬場憲之，遠藤 敦，宇津木弘：粉体および粉末冶金 **39**, 630 (1992).
- 11) 鈴木 昇，郷 豊，馬場憲之，伊藤二郎，遠藤 敦，宇津木弘：粉体工学会誌 **28**, 670 (1991).
- 12) 宇津木弘，遠藤 敦，鈴木 昇，小野和也：粉体および粉末冶金 **31**, 260 (1984).
- 13) 宇津木弘，遠藤 敦，鈴木 昇，小野和也：粉体および粉末冶金 **32**, 43 (1985).
- 14) 宇津木弘，遠藤 敦，鈴木 昇，小野和也：日化 **1985**, 1265 (1985).
- 15) 鈴木 昇，小野和也，遠藤 敦，宇津木弘：色材 **58**, 455 (1985).
- 16) 鈴木 昇，遠藤 敦，宇津木弘：粉体および粉末冶金 **33**, 240 (1986).
- 17) 鈴木 昇，小森敦史，遠藤 敦，宇津木弘：材料 **36**, 1176 (1987).
- 18) 鈴木 昇，遠藤 敦，宇津木弘：色材 **59**, 741 (1986).
- 19) 鈴木 昇，遠藤 敦，宇津木弘：色材 **60**, 274 (1987).
- 20) A. Adnot, M. Baril and A. Dufresne: Springer Ser. Chem. Phys. **44**, 216 (1986).
- 21) M. N. Rahaman and L. C. De Jonghe: Am. Ceram. Soc. Bull. **66**, 782 (1987).
- 22) 宇津木弘，遠藤 敦，鈴木 昇，花岡信子，梅村光彦：粉体および粉末冶金 **28**, 245 (1981).
- 23) 鈴木 昇，馬場憲之，直井宏夫，小坂橋寿光，遠藤 敦，宇津木弘：粉体工学会誌 **29**, 185 (1992).
- 24) P. Plueddemann: “Silane Coupling Agents” (Plenum Press, New York, 1982).
- 25) 吉岡 博，池野正行：表面 **21**, 157 (1983).
- 26) 宇津木弘：顔料 **31**, 1889 (1987).
- 27) 土屋榮吾，竹原将博：色材 **57**, 363 (1984).
- 28) 土屋榮吾，岩月 誠：色材 **59**, 657 (1986).
- 29) 鈴木 昇，馬場憲之，遠藤 敦，宇津木弘：色材 **65**, 59 (1992).
- 30) S. Aoyama, K. Sumiya, M. Kishimoto and M. Amemiya: J. Appl. Phys. **63**, 3443 (1988).
- 31) K. Naito, S. Sumiya, K. Imamura and S. Takei: Anal. Sci. **2**, 375 (1986).
- 32) R. R. Landham, M. V. Parish, H. K. Bowen and P. D. Calvert: J. Mater. Sci. **22**, 1677 (1987).
- 33) 中尾 俊：熱硬化性樹脂 **9**, 149 (1988).
- 34) 青木恂次郎監修：“カップリング剤最適利用技術” (科学技術総合研究所，1988).
- 35) S. J. Monte and G. Sugerman: Prepr. Annu. Conf. Reinf. Plast. Compos. Inst. 41st, Session 26 B, 1 (1985).
- 36) 長谷川政裕，本間寅二郎，石山慎吾，神田良照：化学工学論文集 **17**, 1019 (1991).
- 37) D. L. Angst and G. W. Simmons: Langmuir **7**, 2236 (1991).
- 38) R. K. Iler: “Surface Chemistry of Silica” (John Wiley & Sons, New York, 1979).
- 39) IUPAC Manuals of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry: Pure Appl. Chem. **31**, 578 (1972).
- 40) P. J. M. Carrott, R. A. Roberts and K. S. W. Sing: Carbon **25**, 59 (1987).
- 41) S. J. Gregg and K. S. W. Sing: “Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition” (Academic Press, London, 1982) p. 45.
- 42) 文献 41) p. 98.
- 43) 投稿準備中
- 44) 鈴木 昇，古関雅文，酒井正浩，星野由美子，宇津木弘，遠藤 敦，加藤貞二：第6回日本吸着学会研究発表会講演要旨集 (宇都宮，1992) p. 108.