

プラズマ重合コーティングによる二酸化チタンの ハイブリッド化と表面性質

井原 辰彦・大戸 理雅・入山 裕*・木ト 光夫

近畿大学工学部工業化学科 729-17 東広島市高屋うめの辺 1
* 山梨大学教育学部化学教室 400 甲府市武田 4-4-37

(1993年8月9日受付, 1993年9月30日掲載決定)

Hybrid Surface Modification of TiO_2 Particle by Plasma Polymerization Coating and Surface Properties

Tatsuhiko IHARA, Rika OHTO, Yu IRIYAMA* and Mitsuo KIBOKU

Department of Industrial Chemistry, Kinki University

1 Umenobe, Takaya, Higashi-Hiroshima 729-17

* Department of Chemistry, Yamanashi University

4-4-37 Takeda, Kofu 400

(Received August 9, 1993; Accepted September 30, 1993)

Hybrid surface modification of TiO_2 by plasma polymerization coating was carried out using allylamine and tetraethoxysilane as monomers. In order to evaluate the adhesive strength between the TiO_2 surfaces and deposited polymers, composite specimens prepared with the plasma-coated TiO_2 and epoxy resin was subjected to the tensile strength measurement. The tensile strength of the allylamine-plasma-coated TiO_2 increased with the plasma energy density, and finally approached to the value for the original epoxy without TiO_2 . In the photo-reduction reaction of Ag^+ , the catalytic activity of rutyl-type TiO_2 , that is almost inert, was improved remarkably by the plasma surface polymerization with allylamine.

1. 緒 言

低温プラズマ重合法による成膜技術は、気相減圧下で扱える物質であればモノマーとして利用できることや、基質と密着性の良い超薄膜が容易に得られ、優れた特徴をもつことなどから、種々の分野で種々の応用例が報告されている。粉体表面への応用例はほとんどみられないが、この場合、いかに均一にコーティングを行うか、また、いかにコーティング膜の評価を行うかが問題となるであろう。しかし、ミクロ的に完全に均一なコーティング状態が得られなくても、種々の機能を有する顔料などの微粒子と、その表面に熱化学反応では進行させることが困難な反応によって形成された密着性の良い超薄膜とのハイブリッド化は、新たな機能を発現させる可能性を秘めており、興味もたれる。

ここでは、粉体として最もポピュラーな白色顔料であ

り光触媒活性をもつことでも知られている二酸化チタンを選び、この表面へのアリルアミンやトリエチルシランのプラズマ重合コーティングを行い、ハイブリッド化を試みた。二酸化チタンとプラズマ重合膜との密着性はアミン硬化型エポキシ樹脂との複合材を作成し、このものの機械的性質（静的引張強度）を調べることによって評価し、また、光触媒活性を調べることでより表面性質の評価を行った。

2. 実 験

二酸化チタンは和光純薬製試薬（ルチル型）、石原産業製表面無処理品 A-100（アナターゼ型）を 60°C で 24 時間減圧乾燥したものを用いた。また、比較としてアルミナ（和光純薬）も使用した。

モノマーにはアリルアミン（和光純薬製一級、以下 AA と略す）およびトリエチルシラン（Aldrich 製、以

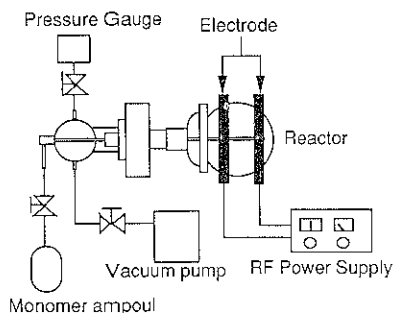


Fig. 1 Schematic drawing of plasma treating apparatus.

下 TES と略す) を脱気して使用した。プラズマ重合コーティングは、Fig. 1 に示したようなロータリーエバポレーター形式による回転によって試料のかき混ぜを行いながらコーティングが行える装置を用い、つぎのような手順で行った。すなわち、反応容器に二酸化チタンを 20g とり、所定の圧力になるまで減圧したのちモノマーを流し、所定の圧力になるようにモノマー流量をニードルバルブで調節し、平衡状態に達した後、反応容器を回転させながらプラズマを発生させ行った。なお、モノマーの流量および本装置のリーク量 (大気のもれ) は系内の圧力上昇速度から求める方法¹⁾によって求めた。この方法によって求めた系のリーク量は、 $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{min}$ (STP) 程度であったので、ほとんど無視できると考えられる。

コーティング膜の密着状態や表面性質を調べるために、エポキシ樹脂-二酸化チタン系複合材試験片の静的引張強度の測定や光触媒活性の評価を行った。また、水に対する湿潤熱、XPS による表面分析などについても検討した。これらの実験や測定の方法はつぎのとおりである。

引張強度の測定は試料の二酸化チタンをアミン硬化型エポキシ樹脂 (アラルダイト LY 560, チバガイギー) に混入し、自動乳鉢で 15 分間練り、減圧で脱気し、硬化剤 (ハードナー HY 560, チバガイギー) を所定量加えたものを型に流し、円柱状の試験片 (直径 0.6 cm, 長さ 12 cm) を作製し、インストロン材料試験装置 1195 型を用いて行った。すなわち、試料の充填量を 5% および 10% とし、引張試験を 5 回ずつ行い、断面積 (mm^2) と破断荷 (kgf) から引張強度 (Pa) を求め、平均値を求めた。

光触媒活性の評価は試料 100 mg を直径 13 mm, 長さ 155 mm の石英製試験管に入れ、純水 15 ml と硫酸銀の水溶液 (原子吸光用 1000 ppm 標準液) を 250 μl 加え、系内を窒素ガスで 20 分間置換し、シリコンゴム栓で密

封し、低圧水銀灯 SHL-100 UV (東芝製) を光源に用いて所定の時間光照射後、濾過し、濾液を原子吸光分析装置 (日本ジャーレルアッシュ製 AA-Mark II 型) を用いて濾液中に残存する銀イオン量を測定することによって行った。

水に対する湿潤熱の測定は双子型恒温壁熱量計 TIC-2C 型 (東京理工製) を使用し、 30°C で測定した。

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) による表面分析は ESCA-850 型 (島津製) を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 膜の生成速度

Fig. 2 は Table 1 に示したプラズマ条件で AA のプラズマ重合反応を行った場合に形成される膜の生成速度を反応容器内に試料が存在しない状態で求めた結果である。なお、測定は超音波式膜厚モニター JTM 200 R (日本電子製) と膜厚測定用クリスタルセンサーを用いて行った。Fig. 2 の縦軸は反応容器の底に置いたクリスタルセンサーの表面上に堆積するプラズマ重合体の生成量を単位面積および単位時間あたりの重量として示したものである。横軸 W/FM は高周波の出力 W を供給するモノマーの流量 $F (\text{cm}^3/\text{min (STP)})$ とモノマーの分子量 M の積で除したもので、プラズマのエネルギー密度を表わす²⁾。

この場合、膜の形成速度はプラズマのエネルギー密度 $W/FM (\text{J/kg})$ の増加とともに増大し、 W/FM が 0.4 GJ/kg 付近で最大となり、以後減少の傾向を示している。このような傾向が見られるのは、低エネルギー密度領域では重合反応に要するエネルギーが不十分ため重合が進行しにくく、高エネルギー領域になると過剰なエネルギーによる膜のアブレーションが優先し、結果として生成量が低下するためである。これはプラズマ重合においては一般的な傾向であるが、実際のコーティング処理ではプラズマ発生による二酸化チタン表面の電荷密度の形成も膜生成速度に影響を与える要因として考慮する必要があると思われる。したがって、AA モノマー単独でプラズマ重合を行った場合、 W/FM が 0.4 GJ/kg 付近となるようなプラズマ条件が最大の成膜速度を与えられと考える。

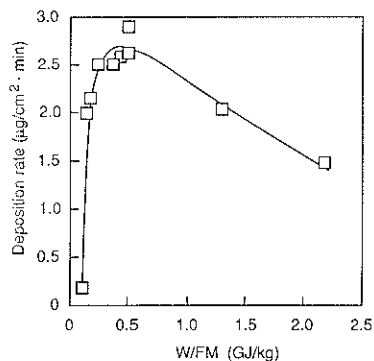
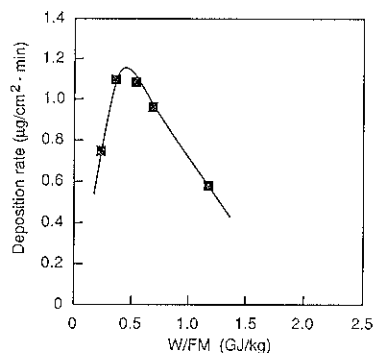
同様の方法でトリエチルシランをモノマーとした場合のプラズマのエネルギー密度と重合膜の形成速度との関係を Fig. 3 に示した。

AA とほぼ同様の傾向が見られ、膜形成速度の最大値が得られる W/FM も 0.5 GJ/kg 付近と近い値となっているが、最大値での生成速度は AA の約半分程度であった。また、膜が生成する W/FM 領域も TES のほ

Table 1 Conditions for plasma polymerization of allylamine and the deposition rate*

Exp. no.	RF power (W)	Press. (Pa)	Flow rate ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (STP))	W/FM (GJ kg^{-1})	Dep. rate ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$)
1	23.8	11.2	0.26	2.16	1.46
2	24.0	14.4	0.44	1.29	2.02
3	28.2	19.8	1.31	0.50	2.89
4	28.4	20.5	1.39	0.48	2.61
5	26.6	20.6	1.40	0.45	2.56
6	29.9	24.5	1.93	0.36	2.50
7	30.1	29.5	2.77	0.26	2.48
8	26.6	33.5	3.44	0.18	2.10
9	27.5	38.6	4.55	0.14	1.97
10	26.2	42.6	5.44	0.11	0.17

* Coating time was set to 60 min in all cases

**Fig. 2** Deposition rate of the plasma polymer obtained with allylamine as a monomer.**Fig. 3** Deposition rate of the plasma polymer obtained with triethylsilane as a monomer.

うが AA よりも狭くなっている。これは、モノマーの不飽和度など分子構造の違いが原因していると考えられる²⁾。

3.2 プラズマ重合コーティング

Fig. 2 および Fig. 3 の結果を考慮し、Table 2 に示した条件で二酸化チタンおよびアルミナへのプラズマ重合コーティングを行った。

プラズマ重合コーティングを行う場合、プラズマを発生させる前にモノマー流量をニードルバルブによって一

定にしておき、平衡状態に達してからプラズマを発生させるが、反応容器内に比較的比表面積の大きなこれらの粉体試料が存在する状態でモノマーを流すと試料表面へのモノマーの吸着が顕著に起こるため、前述した圧力法でのモノマー流量の測定ができなくなる。したがって、Table 1 および Table 2 の処理圧力はプラズマ重合コーティング中の平衡圧力を示し、その圧力は、Fig. 2 および Fig. 3 の W/FM と重合膜の形成速度の関係から、膜の生成速度が最大となる圧力に設定した。

Table 2 Conditions for plasma polymerization on TiO_2 and Al_2O_3

Sample no.	Specimen	Monomer*	Press. (Pa)**	RF power (W)
1	Rutyl	AA	13.8	29.2
2	Rutyl	AA	20.0	29.7
3	Rutyl	AA	25.9	32.8
4	Rutyl	AA	33.3	32.3
5	Rutyl	TES	28.2	33.5
6	Anatase	AA	20.3	28.5
7	Anatase	AA	26.6	27.5
8	Al_2O_3	AA	26.7	28.9
9	Al_2O_3	AA	13.7	27.7
10	Al_2O_3	TES	26.3	23.3

* AA: allylamine, TES: triethylsilane

** Equilibrium pressure during plasma treatment

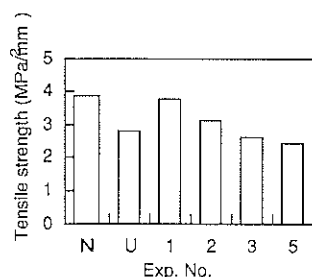


Fig. 4 Tensile strength for each epoxy resin-TiO₂ composite.
N: without TiO₂, U: with un-coated rutyl TiO₂

Fig. 4 は Table 2 で示した条件でプラズマ重合コーティングを行った二酸化チタンをアミン硬化型エポキシ樹脂へ 10% 充填して試験片を作製し、引張試験を行った結果の数例である。なお、アミン硬化型エポキシ樹脂を選んだ理由は、AA のプラズマ重合体はその表面にアミノ基やイミノ基などの塩基性基を含むと考えられるので、これらの塩基性基と強固な結合が期待できるアミン硬化型樹脂との複合材試験片であれば、その試験片の引張強度の比較から二酸化チタンとプラズマ重合体の密着性を評価できると判断したためである。

充填剤を入れないエポキシ樹脂だけの試験片の引張強度は 3.87 MPa であるが、未処理の二酸化チタンを充填した系では充填することによって強度は低下し、充填量を 5% よりも 10% としたときのほうが強度は低下した。このときの引張強度は 2.82 MPa であった (U)。一方、AA でプラズマ重合コーティングした系 (No. 1~3) では処理圧力が低いものほど引張強度が未処理試料と比べて回復しており、13.8 Pa の圧力で処理した試料 No. 1 の場合の引張強度は 3.76 MPa となり、未処理試料の値をはるかに上回り、エポキシ樹脂だけの試験片と同等の値となっている。このことは、前述したように、基質の二酸化チタンとプラズマ重合体との密着性が良好であることを示唆するものである。なお、TES でプラズマ重合コーティングした試料では未処理試料と同等あるいはそれ以下となり、強度の回復は認められなかった。これは、TES のプラズマ重合体表面にはエポキシ樹脂と強固に結合する官能基が存在しないためと考えられる。

著者らはガラス繊維に対して TES や AA の代わりにアンモニアガスのプラズマによる表面処理を行い、同じエポキシ樹脂との複合系における曲げおよび引張強度を調べているが、ガラス繊維表面の水に対するぬれが良くなる方向に改質されたガラス繊維ほど、複合系では強度が増大することを見出している³⁾。そこで、これらの二酸化チタンの水に対する湿潤熱および中和法によって求

Table 3 Surface characteristics of Un-coated and plasma coated TiO₂ particles

Sample no.	Sp. surface area (m ² g ⁻¹)	Base amount (μeq m ⁻²)	Heat of immersion in water (Jm ⁻²)
Un-coated	17.1	1.15	0.592
1	13.8	1.40	0.535
2	13.1	5.70	0.488
3	12.3	6.28	0.484
4	12.3	7.01	0.469
5	13.2	...	0.513

Table 4 Relative abundance of the elements on un-coated and plasma coated TiO₂ surfaces obtained by using ESCA

Sample no.	Binding energy (eV)	Assignment	Relative abundances* (%)
Un-coated	286.4	C	15.4
	401.1	N	0.9
	532.9	O	62.4
	460.0	Ti	21.3
1	286.0	C	22.4
	400.8	N	3.0
	532.2	O	54.9
	459.3	Ti	19.7
3	286.4	C	24.9
	401.1	N	4.1
	532.5	O	52.5
	459.8	Ti	18.5

* Calculated from peak height

めた表面塩基量を Table 3 に示した。

表からわかるように、比表面積はコーティングによって 25% 前後減少しており、減少の程度はモノマーの流量を多くするほど多くなっている。水に対する湿潤熱は処理圧力が高いほど、すなわち、モノマーの流量を大きくして処理したもののほど小さくなっており、ぬれが悪くなっていく傾向にある。また、表面の塩基量は湿潤熱の傾向とは逆に増加している。

このように、水に対する湿潤熱の値は未処理試料が最も大きな値を示したが、AA でプラズマ重合コーティングした試料では、湿潤熱が小さくぬれが悪い試料ほど引張強度が低くなる関係が見られ、前述のガラス繊維のアンモニアガスによるプラズマ処理の結果と一致した。

以上のことから、AA をモノマーとしてプラズマ重合コーティングを行った場合の表面性質の変化の傾向としてはプラズマのエネルギー密度を高くしてコーティングを行ったときは親水性が付与され、エネルギー密度を低くしてコーティングを行ったときは疎水性が付与されると考えられる。

Table 4 は未処理二酸化チタン (ルチル型) および

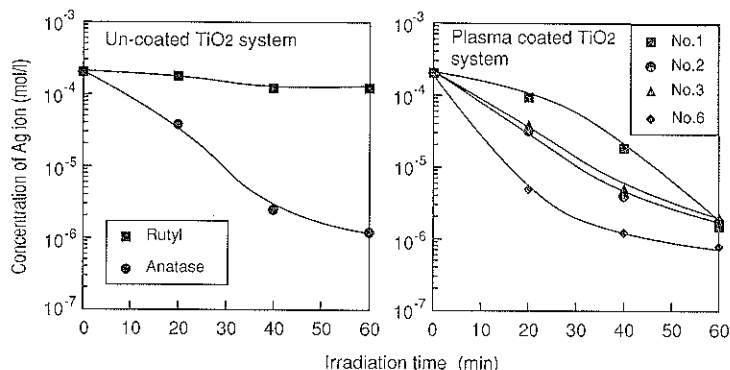


Fig. 5 Ag ion consumption in the un-coated TiO₂ system (left figure) and plasma coated TiO₂ system (right figure) by UV irradiation.

AA でプラズマ重合コーティングを行った試料番号 No. 1 と No. 3 の ESCA による表面分析の結果である。なお、表面元素濃度はピーク強度から算出した。

コーティングによって C および N が増加している。また、No. 1 および No. 3 の N/C はそれぞれ 0.13 および 0.16 と大差ない値が得られた。AA のモノマーの N/C の計算値は 0.33 であるのに対しプラズマ重合体ではそれよりも小さくなっているが、原因としては重合反応と競合して起るアブレーションによるアミノ基などの含窒素官能基の脱離が考えられる。

C1s, N1s および O1s ピークの波形解析の結果にはコーティング条件の違いによる差異はほとんど見られず、N1s ピークのシフト量も小さいことから ESCA による組成の詳細な分析は困難であると思われる。

Fig. 5 は未処理二酸化チタンおよびプラズマ重合コーティングを行った二酸化チタンの光触媒活性を評価する目的で、UV 照射をすることによって水溶液中の銀イオンがどの程度消費されるかを調べた結果である。

一般に二酸化チタンは光触媒活性が高く、その程度はルチル型のものよりアナターゼ型のほうが高いことが知られている。結果を見てみると、未処理二酸化チタンを用いた系（左図）では、ルチル型のほうは光触媒活性が小さく、UV 照射を 60 分行っても溶液中の銀イオン濃度はほとんど変わっていない。しかし、アナターゼ型では UV 照射時間の増加にともなって銀イオン濃度は減少し、光還元反応が進行している。UV 照射後の二酸化チタン表面を観察してみると、いずれも褐色に着色してい

たが、ルチル型ではわずかな着色であったのに比べ、アナターゼ型は濃い褐色を示していた。これは、光還元反応による銀の析出によるものと考えられる。一方、プラズマ重合コーティングした二酸化チタンを用いた系（右図）では、光触媒活性をほとんど示さなかったルチル型（No. 1~3）に活性が現れている。アナターゼ型では AA をコーティングすることによってさらに触媒活性が高まっているのがわかる（No. 6）。なお、図は省略するが、これらの実験を暗室で行った場合の反応量は極端に低く、また、試料 No. 8~10 のアルミナへプラズマ重合コーティングを行った試料を用いた系ではこのような光触媒活性は見られなかった。

このように、AA のプラズマ重合コーティングによって二酸化チタンの光触媒活性が高まる理由としては、アミン誘導体のプラズマ重合膜がドナーとして作用することが報告されていることから⁴⁾、AA のプラズマ重合膜も同様にドナーとして作用することが考えられるが、これについては現在検討中である。

文 献

- 1) B. Chapman: "Glow Discharge Process" (John Wiley & Sons, New York, 1980) p. 16.
- 2) H. Yasuda: "Plasma Polymerization" (Academic Press, 1985) p. 301.
- 3) 松岡 敬, 井原辰彦, 高井広行, 松富達夫: 材料 42 (478), 829 (1993).
- 4) 大西里実, 長田義仁: 高分子学会要旨集 39(9), 2875 (1990).