

# 酸化チタンの表面コーティングに関する基礎的研究

吉岡 啓夢 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, k0572963@kadai.jp)

森 力宏 (株式会社トクヤマ, k-mori@tokuyama.co.jp)

百田 潤二 (株式会社トクヤマ, j-momoda@tokuyama.co.jp)

大角 義浩 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, ohzuno@cen.kagoshima-u.ac.jp)

武井 孝行 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, takei@cen.kagoshima-u.ac.jp)

吉田 昌弘 (鹿児島大学 大学院理工学研究科, myoshida@cen.kagoshima-u.ac.jp)

## Fundamental research on surface coating of titanium oxide

Hiromu Yoshioka (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Katsuhiko Mori (Tokuyama Co., Ltd., Japan)

Junji Momoda (Tokuyama Co., Ltd., Japan)

Yoshihiro Ohzuno (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Takayuki Takei (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

Masahiro Yoshida (Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, Japan)

### 要約

有機-無機ナノ複合材料は、無機ナノ粒子および有機ポリマー両方の長所を取り込み、短所を可能な限り排除した材料である。無機ナノ粒子の特性が組み込まれたナノ複合材料は、塗料、光学デバイスおよび薬物担体など多岐に渡って利用されている。しかし無機ナノ粒子は、有機モノマーとの親和性が低いため、凝集体となり、有機ポリマーマトリックス中への分散が困難である。そこで有機ポリマーマトリックス中での無機ナノ粒子の分散性を向上させるため、シランカップリング剤を用いた無機ナノ粒子の表面コーティングに着目した。本研究では、無機ナノ粒子として酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を選択した。またシランカップリング剤としてビニルトリエトキシシラン (VTES)、モノマーとしてメタクリル酸エチル (EMA) およびメタクリル酸 (MA) を選択し、粒子の調製を行い、その特性評価を行った。FT-IR測定結果およびTG-DTA測定結果より、 $\text{TiO}_2$ 粒子表面が有機ポリマーでコーティングできており、そのコーティング率が9.2%であることがわかった。TEM観察結果から、有機ポリマーでコーティングした $\text{TiO}_2$ 粒子に約5 nmのポリマー層を付与することができた。粒度分布測定結果から、 $\text{TiO}_2$ 粒子を有機ポリマーでコーティングすることで、平均粒子径を著しく小さくすることができた。

### キーワード

有機-無機ナノ複合材料, 酸化チタン, シランカップリング剤, 有機ポリマー, コーティング

### 1. はじめに

近年、有機成分と無機成分がナノレベルで組み合わせられた有機-無機ナノ複合材料の研究が盛んに行われている。有機-無機ナノ複合材料の1つの形態として、無機ナノ粒子が有機ポリマー中に分散した系が挙げられる。その材料は、無機ナノ粒子および有機ポリマー両方の長所を取り込み、短所を可能な限り排除した材料である (Kchaou et al., 2017)。無機ナノ粒子の特性が組み込まれたナノ複合材料は、塗料、光学デバイス、触媒および薬物担体など多岐にわたって利用されている。しかし無機ナノ粒子は、有機モノマーとの親和性が低いため、凝集体となり、有機ポリマーマトリックス中への分散が困難である。その結果、複合材料の機械的強度や電気的特性の低下につながる。有機ポリマーマトリックス中での無機ナノ粒子の分散性を向上させるため、シランカップリング剤を用いた無機ナノ粒子の表面コーティングに着目した。シランカップリング剤とは分子内に有機材料および無機材料と結合する官能基を併せ持ち、有機材料と無機材料を結ぶ仲介役の働きをすることから、無機ナノ粒子の分散性を向上することができ、複合材料の機械的強度および電気的特性の向上

につながる。既往の研究として、無機ナノ粒子である酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) および $\text{TiO}_2$  (ルチル型) をシランカップリング剤でコーティングした報告がある (Esmail et al., 2017; Long et al., 2012; Mehdi et al., 2015; Peng et al., 2017; Youngchan et al., 2008)。

本研究では、無機ナノ粒子として酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を選択した。 $\text{TiO}_2$ 粒子は白色顔料として広く知られ、印刷物、塗料および包装フィルムなど身近な様々なものに使用されている。また優れた紫外線吸収能力を有することから、材料の退色を防止するために使用されている。しかしナノメートルサイズの $\text{TiO}_2$ 粒子は容易に凝集してしまうため、有機ポリマーマトリックス中の分散が困難である。そこでシランカップリング剤であるビニルトリエトキシシラン (VTES) を用いた $\text{TiO}_2$ ナノ粒子のコーティングを試みた。さらにモノマーとしてメタクリル酸エチル (EMA) およびメタクリル酸 (MA) を選択し、重合反応を利用して、その粒子表面を有機ポリマーでコーティングすることを試みた。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬

$\text{TiO}_2$  (アナターゼ型 純度98.5%)、2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (以下AIBNと略記)、は和光純薬工業株式会社製

のものを使用した。VTESは東京化成工業株式会社製のものを使用した。EMA、MAは関東化学株式会社製のものを使用した。

## 2.2 VTES コーティング TiO<sub>2</sub> 粒子の調製

調製スキームを図1に示す。分散相として、TiO<sub>2</sub>粒子にUVランプ (Riko製 UVL-100P) を用いて、UV (照射出力: 100 W) を1時間照射した。連続相としてVTES、超純水、ギ酸をエタノールへ溶解させ、室温にて30分間攪拌することで、加水分解反応を起こした。分散相と連続相を混合し、ジムロート冷却管を用いて、80 °C下で10時間還流することで脱水縮合反応を起こした。その後エタノールを用いて8000 rpm、15分間超遠心分離を3回行うことで未反応物の除去を行った。60 °C下で24時間乾燥させ、粒子を回収した。粒子の回収率を以下の定義式より算出した。

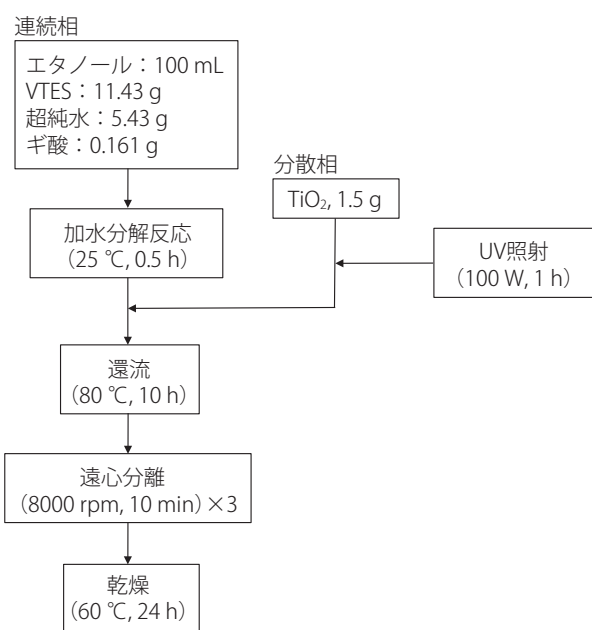


図1: VTES コーティングTiO<sub>2</sub>粒子調製スキーム

$$R_1 = (P_1 / W_1) \times 100 \quad (1)$$

ここで $R_1$ は回収率(%),  $P_1$ は粒子の回収量(g),  $W_1$ は仕込みのVTES重量(g)である。

## 2.3 (EMA-MA) VTES コーティング TiO<sub>2</sub> 粒子の調製

調製スキームを図2に示す。2.2で調製したVTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子をさらに有機ポリマーでコーティングする実験を行った。分散相としてVTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子、連続相として酢酸エチルを混合し、小型アナログ超音波ホモジナイザー (BRANSON製型式Sonifier 450A) を用いて超音波 (照射出力: 400 W) を30分間照射した。混合溶液を300 ml容ジャケット付きセパラブルフラスコに移した。その後EMA、MAおよびAIBNからなる添加相を添加し、窒素雰囲気、常温にて30分攪拌後、80 °Cに昇温した後7.5時間攪拌することで重合反応を行った。エタノールを用いて8000 rpm、15分間超遠心分離を3回行うことで未反応物の除去を行った。60 °C下

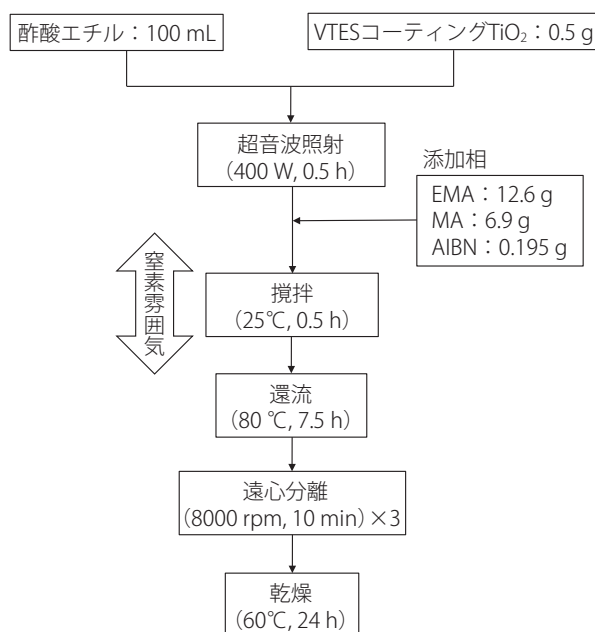


図2: (EMA-MA)VTES コーティングTiO<sub>2</sub>粒子調製スキーム

で24時間乾燥させ、粒子を回収した。粒子の回収率を以下の定義式より算出した。

$$R_2 = (P_2 / W_2) \times 100 \quad (2)$$

ここで $R_2$ は回収率(%),  $P_2$ は粒子の回収量(g),  $W_2$ は仕込みのVTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子、EMA、MA、AIBNの総重量(g)である。

## 2.4 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による構造解析

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR Perkin Elmer製 Spectrum One FT-IR Spectrometer) を用いて粒子の構造解析を行い、コーティングの確認を行った。測定範囲は600-4000 cm<sup>-1</sup>であり、積算回数は16回で行った。

## 2.5 熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) によるコーティング率の算出

熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA リガク製 TG-8220) を用いて粒子の重量減少率を測定し、VTESおよびEMA-MAとVTESのコーティング率の算出を行った。測定範囲は25 ~ 1000 °Cであり、リファレンスには $\alpha$ -アルミナを使用した。VTESおよびEMA-MAとVTESのコーティング率を以下の定義式より算出した。

$$C = (W_3 - P_3 / W_3) \times 100 \quad (3)$$

ここで $C$ はコーティング率(%),  $P_3$ は測定後粒子残存量(g),  $W_3$ は測定試料重量(g)である。

## 2.6 粒子の形態観察

透過型電子顕微鏡 (TEM 日本電子株式会社製 JEM-3010) を用いて粒子の形態観察を行った。

## 2.7 粒度分布測定

粒度分布装置 (Microtrac BEL 製 Nanotracs Wave II-UZ152) を用いて粒子の平均粒子径測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 粒子回収結果

VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子の回収率  $R_1$  は 74.7 %、(EMA-MA)VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子の回収率  $R_2$  は 52.0 % であった。それぞれ回収できなかった粒子に関しては、遠心分離の際、上澄み液として除去してしまったことが原因であると考察する。

### 3.2 FT-IR 測定結果

未コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子、VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子および (EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子の FT-IR 測定結果を図 3 に示す。(b) の VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子では、 $930\text{ cm}^{-1}$  でみられる Si-O-Ti 伸縮振動、 $1602\text{ cm}^{-1}$  でみられる C=C 伸縮振動が確認できた。これは加水分解後の Si-OH 基と  $\text{TiO}_2$  粒子表面の水酸基との縮合反応に起因すると考察する。この

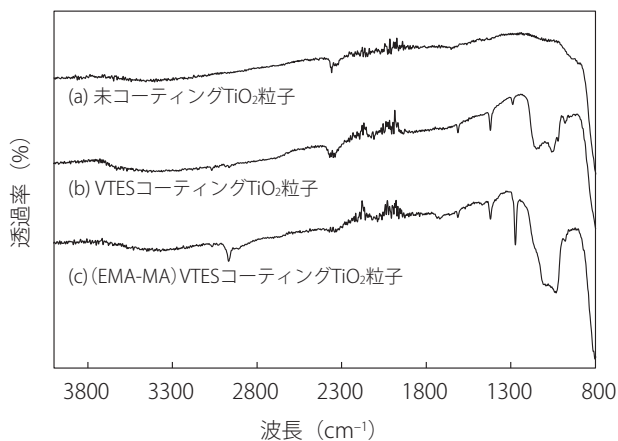


図 3：FT-IR 測定結果

結果から VTES が  $\text{TiO}_2$  粒子にコーティングしたことを確認した。また (c) の (EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子では、新たに  $1710\text{ cm}^{-1}$  でみられる C=O 伸縮振動、 $2963\text{ cm}^{-1}$  でみられる  $-\text{CH}_3$  ピークが確認できた。これは、EMA および MA が

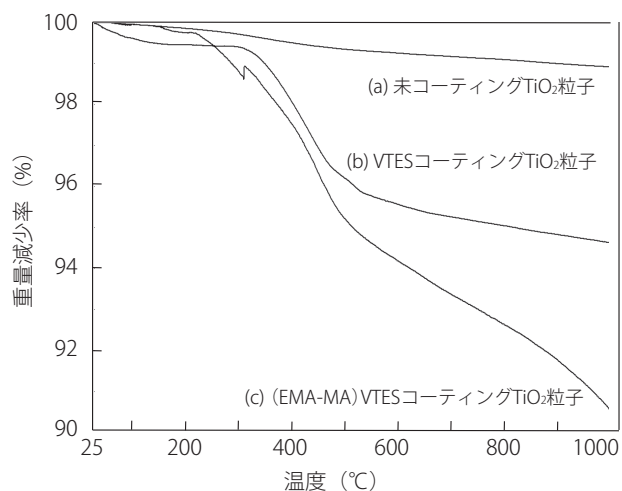


図 4：TG-DTA 測定結果

重合したことで新たにできたピークであると考察する。以上より、(EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子のコーティングに成功した。

### 3.3 TG-DTA 測定結果

未コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子、VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子および (EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子の TG-DTA 測定結果を図 4 に示す。0 ~ 100 °C 間の重量減少については、残留水分等の影響を考慮し、100 ~ 1000 °C 間の重量減少から VTES ならびに EMA-MA と VTES のコーティング率を算出した。(b) の VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子では、コーティング率が 4.5 % であった。これは、 $\text{TiO}_2$  粒子表面にコーティングした VTES の熱分解に起因すると考察する。また (c) の (EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子では、コーティング率が 9.2 % であった。これは  $\text{TiO}_2$  粒子表面にコーティングした VTES の熱分解ならびにコーティングされたポリマーである EMA や MA の熱分解に起因すると考察する。

### 3.4 TEM 観察結果

未コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子、VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子および (EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子の TEM 観察写真を

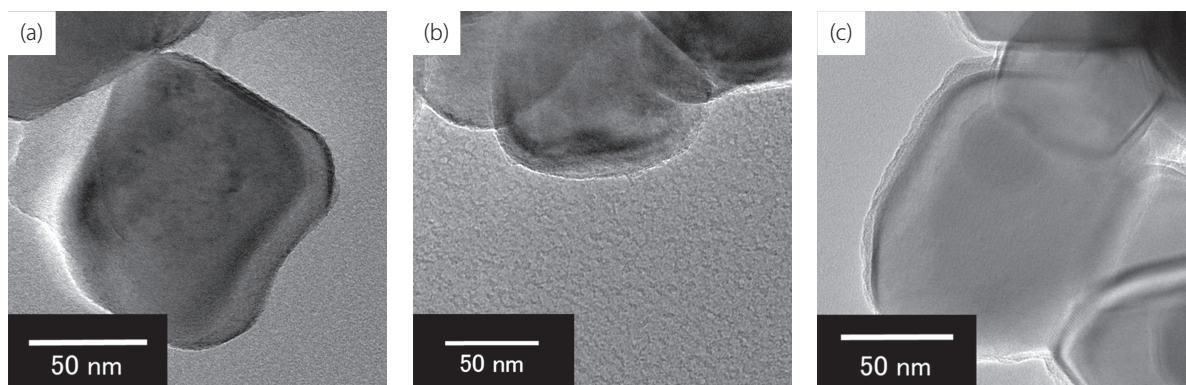


図 5：TEM 観察写真

注：(a) 未コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子、(b) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子、(c) (EMA-MA) VTES コーティング  $\text{TiO}_2$  粒子。

図5に示す。シランカップリング剤ならびに有機ポリマーでコーティングしたことによる粒子の形態には大きな変化は確認できなかった。(c)の(EMA-MA) VTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子では、粒子の周りに約5 nm程度の有機物と考えられる層が確認できた。これはEMAおよびMAが重合したことで生成したものであると考察する。

### 3.5 粒度分布測定結果

未コーティングTiO<sub>2</sub>粒子、VTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子および(EMA-MA) VTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子の粒度分布測定結果を図6に示す。未コーティングTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒子径は、631.5 ± 522.4 nm、VTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子の平均粒子径は154.8 ± 130.2 nm、(EMA-MA) VTESコーティングTiO<sub>2</sub>粒子は220.6 ± 39.9 nmであった。粒度分布測定結果から、未コーティングTiO<sub>2</sub>粒子をシランカップリング剤および有機モノマーでコーティングすることで、平均粒子径を小さくすることができた。

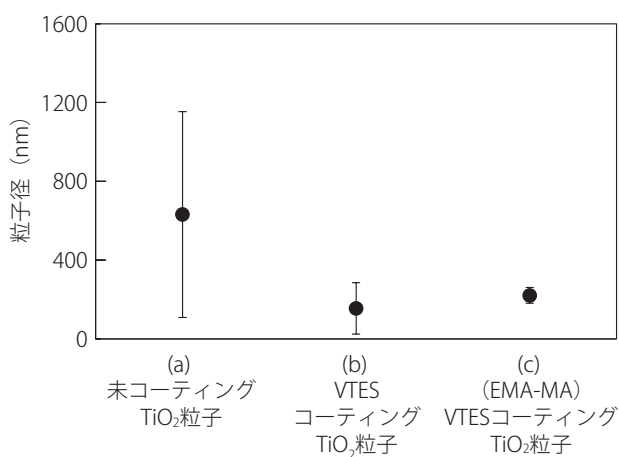


図6：粒度分布測定結果

## 4. まとめ

本研究では、TiO<sub>2</sub>粒子にシランカップリング剤および有機モノマーを用いたコーティング実験を行い、調製した粒子について特性評価を行った。特性評価結果から、TiO<sub>2</sub>粒子にシランカップリング剤であるVTESによるコーティングおよび有機モノマーであるEMAおよびMAがコーティングできていることがわかった。さらに有機ポリマーでコーティングすることで、平均粒子径を小さくすることができた。

## 引用文献

- Esmail, S. and Narges, Z. (2017). Surface modification of alumina nanoparticles: A dispersion study in organic media. *Acta Chimica Slovenica*, Vol. 64, 644-653.
- Kchaou, H., Karoui, K., Khirouni, K., and Ben, R. A. (2017). Optical and dielectric relaxation of transition metal-based organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 728, 936-943.
- Long, G. B., Md, R. I., Jong, T. K., SungYong, S., and Kwon, T. L.

(2012). Encapsulation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with poly (methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization. *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2959-2966.

- Mehdi, D., Nouredine, R., Lin-dan, G., Jun, W., Xiao-dong, X., Zai-wen, L., Abdelkhalek, H., and Wen-bin, L. (2015). Mechanical, thermal, and UV-shielding behavior of silane surface modified ZnO reinforced phthalonitrile nanocomposites. *Polymers Advanced Technologies*, Vol. 27, 882-888.
- Peng, Z., Bing, L., and Limin, B. (2017). Preparation of double-coating TiO<sub>2</sub> nanoparticles using an anchoring grafting method and investigation of the UV resistance of its reinforced PEI film. *Progress in Organic Coating*, Vol. 104, 81-90.
- Sarita, K., Susheel, K., Annamaria, C., James, N., Youssef, H., and Rajesh, K. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-A review. *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, 1232-1261.
- Youngchan, S., Deokkyu, L., Kangtaek, L., Kyung, H. A., and Bumsang, K. (2008). Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, 515-519.
- Xinxin, S., Delong, X., Chunling, W., Xinya, Z., and Li, Z. (2016). Synthesis and characterization of core/shell titanium dioxide nanoparticle/polyacrylate nanocomposite colloidal microspheres. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 294, 463-469.

(受稿：2017年11月18日 受理：2017年11月30日)