

N-10

大気圧プラズマ法を用いた炭酸カルシウム粒子の親水化

Hydrophilic of calcium carbonate particles by atmospheric pressure plasma method

○進藤大輝¹, 遠山岳史²Hiroki Shindo¹, Takeshi Toyama²

Abstract: Calcium carbonate is widely used in various industrially fields, and surface modification treatment is necessary for use. Generally, an organic solvent is used for the surface modification treatment. However, it becomes impurity contamination. Therefore, we focused on plasma irradiation method. These can improve the surface of the materials. In the present study, we investigated about the hydrophilic of calcium carbonate particles by atmospheric pressure plasma method. The contact angle of after plasma irradiation became smaller than before plasma irradiation. That is, this result means hydrophilization of samples, it was confirmed from Raman spectroscopy that hydroxyl group was formed on the surface of calcium carbonate particles.

1. 目的

プラズマとは原子が陽イオンと電子とに分離して運動している状態で、物質の第4の状態とも呼ばれている。プラズマは自然界には雷やオーロラとして存在しているが、物質に熱や電気エネルギーを与えることで人工的に生成することも可能である。近年では、プラズマにより生成したイオン・ラジカルを利用した試料の微細加工、プラズマ化したイオンを固体表面に衝突させ原子を積層させる薄膜形成、蛍光灯やディスプレイ、環境浄化など様々な分野で用いられている。さらに、Si 基盤表面に大気圧プラズマ照射を行うことで表面に Si-OH が生成することにより超親水化処理ができることが報告されているが¹⁾、その対象はバルク体を中心である。一方、粉体に対してはダイヤモンド微粒子にプラズマ照射することで溶液中の分散性が改善できる²⁾、などの研究が一部行われているが、報告例がほとんどないのが現状である。粉体は表面積が大きいので、プラズマ照射による表面改質効果はバルク体よりも大きくなることが期待される。

一方、炭酸カルシウムはプラスチック、ゴム、塗料、製紙などのフィラーとして幅広い分野で用いられており、工業的に使用するためには基材との親和性を向上させるための表面処理が必要不可欠である。たとえば、ゴムの充填剤に用いる場合、炭酸カルシウムと有機材料の結合力を高めるためにシランカップリング剤を炭酸カルシウム粒子表面にコーティングすることが必要であり³⁾、また製紙充填用炭酸カルシウム粒子は表面処理剤の添加により、紙との親和性を向上させている⁴⁾。ここで炭酸カルシウム粒子の表面処理にプラズマ照射を用いることができれば、不純物となる表面処理剤などが不必要となる。

プラズマ発生装置は真空プラズマ、水中プラズマ、大気圧プラズマ発生装置などに大別できる。しかしながら、真空プラズマはチャンバー内を真空にするため装置が大型化してしまい、また水中プラズマは試料を液中に浸漬させる必要がある。そのため、本研究では乾式で使用できる大気圧プラズマ照射装置に注目した。本装置はキャリアガスにバリア放電して別途生成させたプラズマを試料に照射するため、材料の損傷は起こりにくいが、プラズマのエネルギー密度は低い。また、照射はペン型ノズルで行うため、任意の場所にプラズマ照射をすることができるという特徴がある。そこで、本研究では大気圧プラズマ照射装置を用いることによる炭酸カルシウム粒子の親水化について検討を行った。

2. 方法

大気圧プラズマ照射はキャリアガスとして He を用い、7kV でバリア放電を行うことでプラズマを生成させ、各種試料にプラズマ照射を行った。また、試料には天然の方解石結晶、試薬炭酸カルシウム粒子、エポキシ樹脂に包含させた炭酸カルシウム粒子を研磨機によって切断した切断面を用いた。プラズマ照射による効果は、各種試料に純水を滴下し接触角を測定することで、濡れ特性の評価を行った。さらに、ラマン分光法による試料表面の官能基の評価を行った。

3. 結果

はじめに、大気圧プラズマ照射による効果を見るために、大気圧プラズマ照射前後の方解石結晶の接触角写真を Fig.1

1 : 日大理工・院・応化 2 : 日大理工・教員・応化

に示す。大気圧プラズマ照射前の方解石に純水を滴下した際の接触角は 82° であった。接触角は一般的に大きく分けると 90° 以上が撥水性、 90° 未満 60° 以上が疎水性、 60° 未満が親水性に区分される。すなわち、大気圧プラズマ照射前の方解石は疎水性であることがわかる。しかし、大気圧プラズマ照射後では接触角は 28° まで低下しており、大気圧プラズマ照射により方解石表面の親水化が起こっていることが確認できた。つぎに、エポキシ樹脂に包含した炭酸カルシウム切断面に対し、大気圧プラズマ照射時間を変化させることによる接触角の変化を Fig. 2 に示す。大気圧プラズマ未照射の場合、樹脂のみの接触角は 75° 、炭酸カルシウムを包含した樹脂の接触角が 84° と疎水性を示したが、大気圧プラズマ照射時間の増加に伴い、いずれの試料ともに接触角が低下し、120 秒照射では 30° 程度まで減少していることが確認された。20 秒照射で比較すると、エポキシ樹脂単独の接触角は 63° であるが、炭酸カルシウムを包含した樹脂の接触角は 36° と後者の方が小さいことから、大気圧プラズマ照射によりエポキシ樹脂だけでなく炭酸カルシウム粒子自身が親水化しているといえる。そこで、これらの炭酸カルシウムの親水化がどのように引き起こされているかを明らかにするために、ラマンスペクトルから検討を行った結果を Fig. 3 に示す。大気圧プラズマ照射前の試料には、300、700 および 1100 cm^{-1} 付近に炭酸カルシウムの CO_3^{2-} 由来のピークが確認された。一方、大気圧プラズマ照射後の試料には、これら 3 つのピークのほかに OH 由来の 3500 cm^{-1} 付近のピークが観察された。このことから、大気圧プラズマ照射による炭酸カルシウムの親水化は炭酸カルシウム粒子表面に OH が付与されることによるものと考えられる。

4. まとめ

大気圧プラズマ照射前の天然の方解石結晶および炭酸カルシウム粒子を包含した樹脂の接触角は 80° 程度と疎水性を示した。しかしプラズマ照射後では、いずれの試料ともに接触角が 30° 程度まで減少し親水性を示したため、大気圧プラズマ照射により炭酸カルシウム粒子を親水化することが可能であった。また、ラマンスペクトルから、この親水化の原因は試料表面に OH が付与されることによるものと考えられる。

5. 参考文献

- 1) Hiroki Kuwahata, Takeshi Haraki, Ikko Mikami, *J. Surf. Sci. Nanotech*, **11**, 36-39 (2013).
- 2) Qingsong Yu, Young Jo Kim, Hongbin Ma, *Applied Physics Letters*, **88**, 231503 (2006).
- 3) 山崎 諒太, 藤井 秀司, 中村 吉伸, 永田員也, *日本接着学会誌*, **50**, 131-135 (2014).
- 4) 畠中 宏道, *HARIMA TECHNOLOGY REPORT*, **121**, 1-4 (2014).

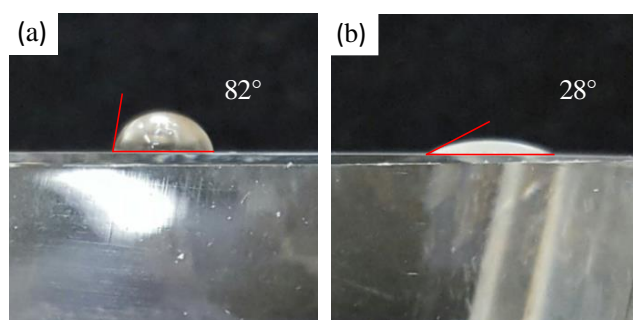


Fig.1 Change in contact angle of calcite crystal surface by plasma irradiation.

(a): Before plasma irradiation, (b): After plasma irradiation

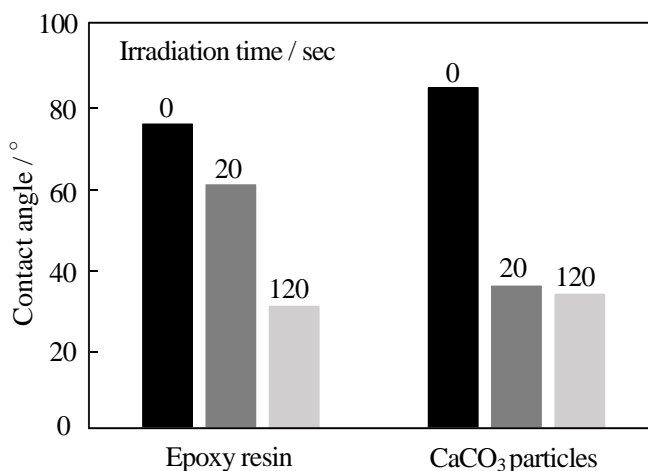


Fig.2 Change in contact angle of calcium carbonate particles by plasma irradiation.

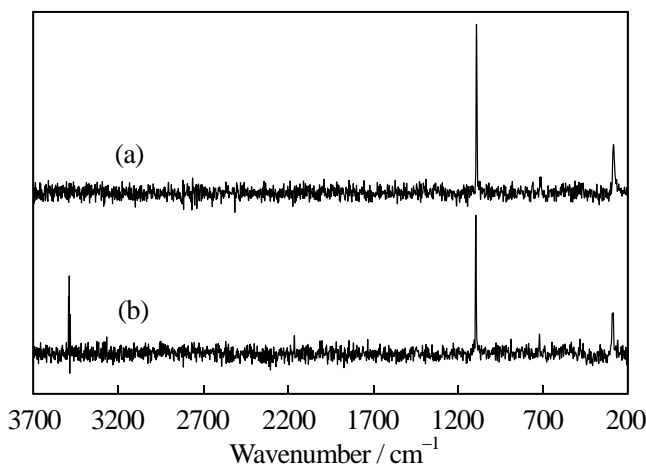


Fig.3 Raman spectrum of calcium carbonate particles.

(a): Without plasma, (b): Plasma irradiated