

《解説》

モンモリロナイト／ナイロン複合化合物

(株)豊田中央研究所 福嶋喜章

1. はじめに

インターカレーションを自分のテーマとして取り組もうと思って勉強し始めた時、興味が引かれたのは結晶の膨張という点であった。ゼオライトを始めとする空隙を有する化合物は、その空隙に種々のゲストを取り込み、いわゆる包接化合物を形成する。インターカレーションもこの包接現象の一つである。しかし、この場合には決められた空間が用意されているのでは無く、ゲストの大きさに応じて必要最小限の空間が創造される。構造のこのような柔軟性がインターカレーションの重要な特徴の一つであるはずである。

ゲストに応じてその空間が変化するのであれば、ゲスト分子の数、あるいは分子量を無限に大きくすれば、それに応じて空間の大きさは無限に広がるのであろうか。具体的には、ホストが粘土鉱物のような層状物質である層間化合物で、その層間距離が無限に大きい化合物は合成出来るのであろうか。このような単純な発想でこの仕事は始まった。

2. 層間の凝集力

モンモリロナイトのような粘土鉱物では、その層内での結合力に比較して、層間の結合力は極めて弱い。そのために、層間化合物を形成しやすい。しかし、それらが結晶として存在する以上、層間に凝集力があることも事実である。層間化合物を形成するには、この凝集力に抗して層間を押し広げる力を最低与えなければならぬ。また、層間に侵入した分子は、これに対応した圧力を常に受けていることになる。

物質間に普遍的に働く力として、ファンデルワールス力を考えてみる。板状粒子間に単位面積当りに働くエネルギー； V_a は、

$$V_a = -\frac{A}{48\pi} \left\{ \frac{1}{h^2} + \frac{1}{(h+\delta)^2} - \frac{2}{(h+\delta/2)^2} \right\} \quad (1)$$

で表わされる¹⁾。ここで δ は板状粒子の厚さ、 h は

粒子壁間の距離、 A はHamaker定数とよばれる物質特有の定数である。層間隔を Δh だけ広げるのに必要な力； F_a は(2)式で与えられる。

$$F_a = \frac{dV_a}{dh} = \frac{A}{24\pi} \left\{ \frac{1}{h^3} + \frac{1}{(h+\delta)^3} - \frac{2}{(h+\delta/2)^3} \right\} \quad (2)$$

これらの式に $\delta=1\text{nm}$ 、 $A=9.5 \times 10^{-20}\text{J}$ を代入して h の関数として V_a および F_a を求めると図1のようになる。ここではHamaker定数； A 、の値として真空中の理論値¹⁾を用いたが、これは実験値²⁾とも

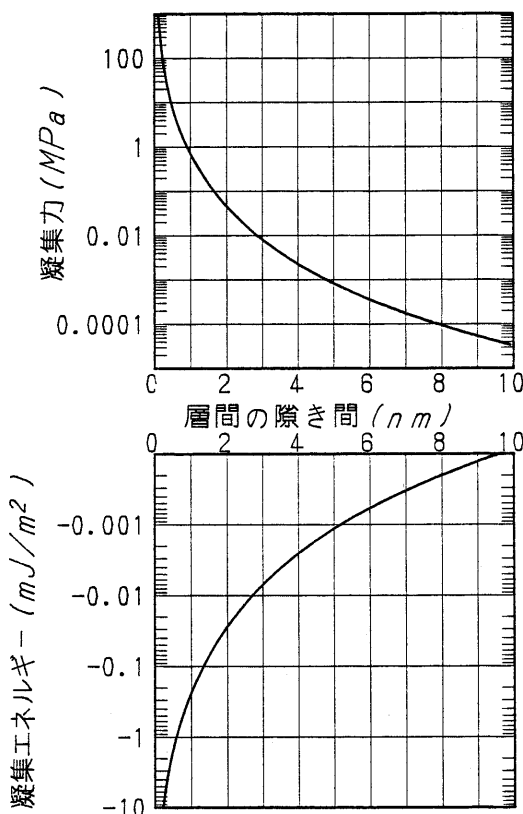


図1 雲母層のファンデルワールス相互作用による凝集エネルギー(下図)および凝集力(上図)の(1)および(2)式による計算値

良く一致している。

実際にはこの力の他に層の持つ負電荷と層間陽イオンによる静電相互作用も無視し得ない。しかし、ファンデルワールス力だけでも、層間距離が2.0 nmの時には約7気圧、1.5 nmでは80気圧、1.2 nmでは1,500気圧にまで達する。粘土鉱物の層間距離を押し広げて層間化合物を形成するには、かなりの量のエネルギーが必要とされるようである。それと同時に、層状物質の層間領域は我々に高圧反応容器を提供してくれていたことも、このような簡単なモデルから推測される。

3. モンモリロナイトの水による膨潤

層間の凝集力は意外に大きな値である。しかし、それに対抗して層間を広げて層間化合物を形成する駆動力も身近に多くある。その代表が粘土鉱物の水による膨潤現象である。

モンモリロナイトを始めとするスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト等では湿度40~60%の大気圧下で1~2分子層の水が層間に存在していることが多い。水分子の侵入の駆動力は層間陽イオンの水和エネルギーが主であると考えられる。陽イオン交換容量(CEC)が92ミリ当量/100gのNa型モンモリロナイトでは層間領域の0.68nm²の面積に1個の割合でNa⁺が存在する計算になる⁸⁾。Na⁺の水和エネルギーを404kJ/molとすると、層間Na⁺の水和エネルギーの総和は約1J/m²となる。これは、図1に示した層間の凝集力の対抗するには十分なエネルギーである。さらにシリケート表面の酸素イオンの配列の中に生成する六員環空隙の大きさは水分の大きさにフィットし、そこへの吸着エネルギーは90kJ/molと見積られている⁴⁾。これらのエネルギーも加わるため、層間に水が侵入する時は前述の層間凝集エネルギーを差し引いても、まだ多くの仕事をするだけのエネルギーが発生する。モンモリロナイトに第一層目の水が侵入して層間距離が1nmから1.25nmに増大する時に発生する膨潤圧は約1000MPaにも達することが知られている⁵⁾。

このような駆動力により、層間に1~2分子層のゲストが入り込んだ層間化合物の例は多く報告されている。しかし、それ以上に分子が入り込んだ例；すなわち4分子層以上のゲストが層間に入った層間化合物の例は極めて少ない。Na⁺型モンモリロナイトでは、図2に示したように水の添加量の増大に伴ない、その層間距離は連続的に増加する^{6,7)}。こ

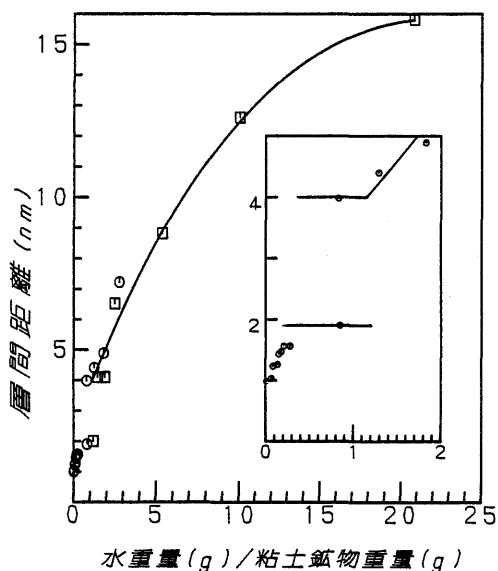


図2 Na⁺型モンモリロナイトの水による膨潤挙動

○; Norrish⁶⁾による, □; Fukushima⁷⁾による実験値

の場合も低水分領域では水分子層はシリケート層に平行に1, 2, あるいは3層配列している⁶⁾。しかし、それ以上に水が増加すると層間距離は連続的に増加する⁷⁾。それは、各々のケイ酸塩層が水中に分散した状態、言いかえるとNa⁺(ケイ酸塩層)⁻が液体の水に溶解した状態と考えられる。このような無限膨潤が実現するのは、陽イオンやシリケート層に吸着した水分子の分極により、次の水分子を層間へ引き込みこれを分極させる、という連鎖が長範囲に及ぶためであると考えられる。

有機陽イオン系界面活性剤でイオン交換したモンモリロナイト；有機モンモリロナイト、でも有機溶媒による膨潤が観測されている⁸⁾。しかし、この場合も溶媒分子と有機陽イオンとの直接の相互作用のみが膨潤の駆動力である。そのため、層間への溶媒分子の侵入には限界がある⁸⁾。水以外の、しかも固体のゲストを用いて、無限膨潤が実現し得ないであろうか。

4. 有機高分子との複合化

ほとんどの有機高分子の重合エンタルピーは50kJ/mol以上あり、膨潤を実現させるには充分である。アクリロニトリルやメタクリル酸メチルなど双極子モーメントの大きいモノマーは、モンモリロナ

イトと層間化合物を形成する⁹⁾。また、直接層間化合物を形成しない、スチレンやイソブレンなど⁹⁾も、有機陽イオンでイオン交換したモンモリロナイトの層間に侵入することが出来る¹⁰⁾。このモノマーとの複合体に γ 線を照射^{10,11)}したり、重合開始剤を加えて加熱¹¹⁾したりすることにより、モンモリロナイトと有機高分子との層間化合物が得られる。しかし、得られた化合物の層間距離は、モノマーを過剰に加えた場合でも、モノマーとの化合物と同じで2分子層までしか層間に侵入しない。

ナイロンのモノマーであるアミノ酸も、モンモリロナイトと容易に層間化合物を形成する。これを窒素気流中で250℃に加熱することにより脱水縮合して、ナイロンとの化合物が得られる。この場合も、ナイロン量の増加に伴ない、図3に示したように分子層が1→2→3層と増加する¹²⁾。しかし、それ以上はモノマー量を増加させても層間距離は増加せず、過剰な有機分子は層外で重合するだけであった。

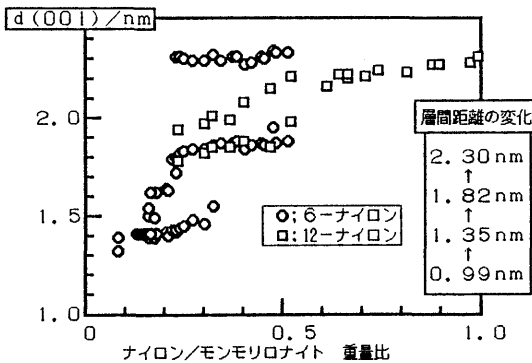
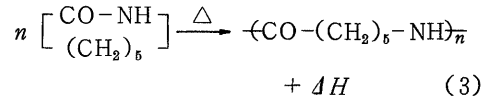


図3 アミノ酸をモノマーとして用いた場合のモンモリロナイトの膨潤挙動¹²⁾

このような方法では、予め層間に侵入したモノマーは、そこで重合させポリマーとの層間化合物が得られる。しかし、層外に存在したモノマーも同時に重合が開始される。そのため、エネルギー的に不利な層間で重合反応を進行させるよりは、層外で行った方が有利である。したがって、この方法では重合エネルギーは層間を押し広げる仕事には使われなかったと考える。

5. ナイロンによる膨潤

重合反応を駆動力とした膨潤は、モノマーに環状分子である ϵ -カプロラクタムを利用することにより実現した。 ϵ -カプロラクタムは(3)式の反応；



により、6-ナイロンとなる。その際の重合エンタルピー； ΔH 、は約-14 kJ/molである。この重合反応を開始するには、 ϵ -カプロラクタムの開環が必要であり、それには酸触媒が有効である。 Cu^{2+} 等の無機イオン、水分子あるいはカルボキシル基がこのような触媒として働くことが期待される。このような開環触媒が粘土鉱物の層間に存在し、そこから重合反応が進行すれば、重合エネルギーは膨潤のための仕事に有効に利用出来るはずである。

種々の層間陽イオンを持つモンモリロナイトの共存下でのカプロラクタムの重合速度の測定結果¹³⁾を図4に示した。このような開環重合開始作用は粘土鉱物が持つ特徴では無く、陽イオンのものであることは、単に $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ や $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ をカプロラクタムと混合しただけでも重合反応が進むことで確認された。このモンモリロナイトに対して重量で4倍のカプロラクタムを混合後、80℃でカプロラクタムを融解させ両者を均一に混合し、これを263℃で5時間処理した。この各段階での層間距離を測定値^{13,14)}を表1に示した。重合反応が進行した系では層間距離も増大したことが図4および表1の結果は示している。特に層間イオンに12-アミノカプロン酸イオン； $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ を用いた時には、カプロラクタムを融解させるだけで、層間距離が4.9 nmに増大している。これにより、予め多くのモノ

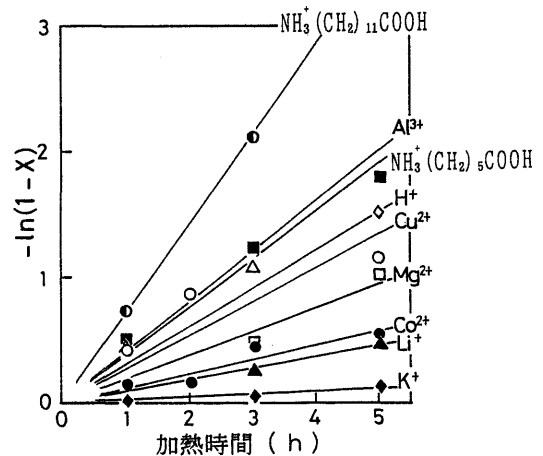


図4 263℃での ϵ -カプロラクタムの開環重合速度に及ぼす、モンモリロナイトの層間陽イオンの影響

X；反応率

表1 カプロラクタムの重合前後のモンモリロナイトの層間距離^{13,14)} (モンモリロナイト含量 20 wt%)

層間イオン	未混合	カプロラクタム混合		
		20℃	80℃	重合後
Na ⁺	0.99	1.51	1.53	—**
H ⁺	1.32*	1.51	—	10以上
Cu ²⁺	1.22*	1.51	—	10以上
N ⁺ (CH ₃) ₃ ·C ₁₄ H ₂₉	1.92	2.97	3.15	—**
N ⁺ H ₃ C ₅ H ₁₀ COOH	1.30	1.53	1.51	10以上
N ⁺ H ₃ C ₁₁ H ₂₂ COOH	1.65	2.85	4.90	10以上

* ; 未乾燥 (層間水あり)

** ; 未重合

(nm)

マーが層間領域に侵入し、層間での重合を起りやすくしている。それと同時に、層間隙を予め広くすることは、シリケート層間の引力を著しく減少させ、その後の膨潤をさらに起りやすくする効果も期待される。表1の層間距離を用いて(2)式で計算すると、Cu²⁺型やNH₃⁺(CH₂)₅-COOH型モンモリロナイトを用いた場合、膨潤を始めるには約800気圧の力を与えなければならない。これに対して、NH₃⁺(CH₂)₁₁COOH型を用いると、わずかに0.2気圧で良いことになる。この程度の力であれば、重合エネルギーに頼るまでもなく、例えば機械的混合でも膨潤が実現しそうである。しかし、カプロラクタムの重合エネルギーは、上記圧力に抗して層間距離を広げる仕事量に比較して充分大きいので、Cu²⁺型モンモリロナイトでも膨潤が実現したと推測される。しかしながら、NH₃⁺(CH₂)₁₁COOH型モンモリロナイトは、カプロラクタムを原料として、6-ナイロンとの複合化合物を合成するためには最適の化合物であることも以上の考察から判る。

6. ナイロン/粘土鉱物ハイブリッド材の特性

このようにして得られた複合体では、図5に示したようにナイロンの母相にシリケート層が均一に分散している。しかも、図5において黒い線は粘土鉱物を構成している厚さ約1nmのシリケート層一枚と考えられる。実際、TEM写真から測定される層間距離と、XRDの低角のピーク位置から求めたそれとは良く一致した¹⁵⁾。

ナイロンは、エンジリアニアリングプラスチックの代表として、多く利用されている。しかも、その分子構造から明らかなように無機物での補強効果が

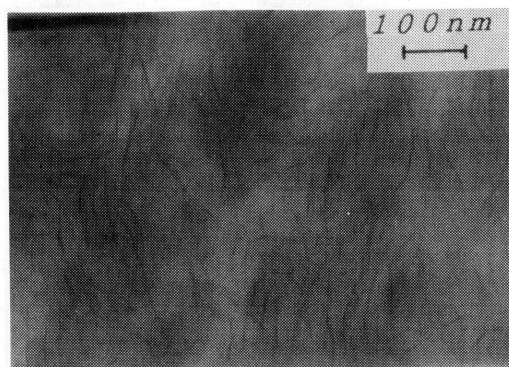


図5 ε-カプロラクタムをモノマーとして用い、NH₃⁺(CH₂)₁₁COOH型モンモリロナイト5 wt%共存下で重合して得られた複合化合物の透過電顕写真

表2 6-ナイロン+4.7 wt%モンモリロナイト複合体の特性¹⁷⁾

		6-ナイロンのみ	複合体
引張強さ	23℃	68.6 MPa	97.2 MPa
	120℃	26.6 MPa	32.3 MPa
引張弾性率	23℃	1.11 GPa	1.87 GPa
	120℃	0.19 GPa	0.61 GPa
シャルピー衝撃値		6.21 kJ/m ²	6.06 kJ/m ²
吸水量(100℃ 30分)		2.31 %	1.36 %
光透過率(700 nm, 1mmt)		9.2 %	37.5 %

大きい材料として知られている。そのため、鱗片状無機粒子である雲母等を混入した複合材料が多く開発されている¹⁶⁾。図5に示したような複合体は、このような複合材が目指していた材料の一つと言える。モンモリロナイトを4.7 wt%含む複合体の特性を表2に示した¹⁷⁾。わずかのモンモリロナイトの添加で、機械的特性が著しく向上している。無機物質がナノメートルレベルで分散し、しかも母相との結合も充分であるため、このような結果が得られたと考えられる。表2に示してある特性の中で、最下段に示した光の透過性に関する結果は、特に興味深い。すなわち、結晶性ポリマーであるナイロンは、その結晶子による散乱のため、不透明であることが多い。これに対して、前述の方法で合成すると透明性が向上した。これは、シリケート層の共存下での合成により、生成したナイロンの結晶子の大きさが影響を受けたことを示唆しており、興味深い。

7. 複合化合物の構造

Cu^{2+} 型モンモリロナイトを用いた層間重合法により合成した複合体の XRD 像を図 6 に示した。層間距離が 10 nm 以上、すなわちシリケート層の影響がほとんど無い領域では、通常の重合法で得られるものと同じ α 型ナイロンが観測された。層間距離が 2~4 nm の領域では γ 型ナイロンが観測されるようになる。この程度の層間距離ではゲストは、1~10 気圧の圧力を受けていることが、図 1 から読み取れる。すなわち、やや圧力を受けた状態では γ 型ナイロンが得られると言える。

それより、ナイロンの量が少ない領域では、図 3 の結果と同様に、層間距離は 1.37 nm と 1.83 nm となる。これらの試料では、通常のナイロンに対応する XRD ピークは全く観測されず、わずかの非晶質ピークが $2\theta=23^\circ$ ($\text{Co-K}\alpha$) 付近に観測された。このピーク位置は、ホストのモンモリロナイトの (02) ピーク位置と重なり合っていて明確では無いが、図 6 の最下段に示したほとんど粘土鉱物だけの試料で観測される、二次元結晶特有の非対称なピークに、それより上の回折像では幅広いピークが重なっている。この (02) ピークは、図 7 に示したようにシリケート層表面の酸素イオンの配列を反映している。このように、ホストであるモンモリロナイトの表面のイオン配列に関連して、ゲストであるナイロンの分子鎖が配列していることを示唆する結果が得られたことは興味深い。粘土鉱物の膨潤現象を考察する際には、イオン交換、水和等の極性結合あるいは重合エネルギーがその駆動力として必要であることをこれまで述べて来た。しかし、層表面でのゲスト分子の配列を考える場合は、シリケート層表面酸素とのファンデルワールス力が重要となることをこの結

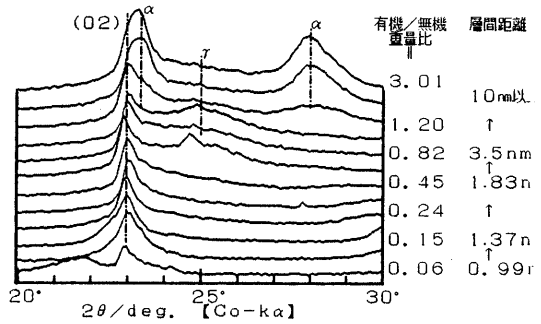


図 6 Cu^{2+} モンモリロナイト共存下で合成した、ナイロン/モンモリロナイト複合化合物の粉末 X 線回折像

一点鎖線は、モンモリロナイトの (02) ピーク、 α 型ナイロンおよび γ 型ナイロンのピーク位置を示す。

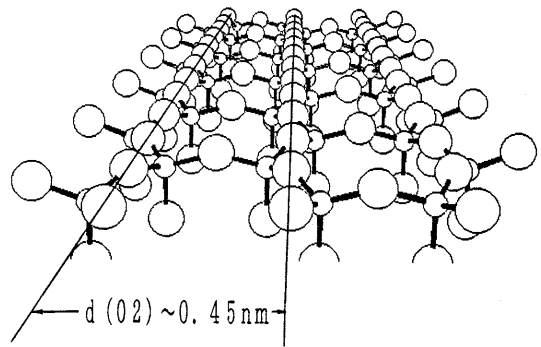


図 7 モンモリロナイト c 面の酸素の配列のモデル図 (結晶構造作図ソフト¹⁹⁾ を用いて作図)

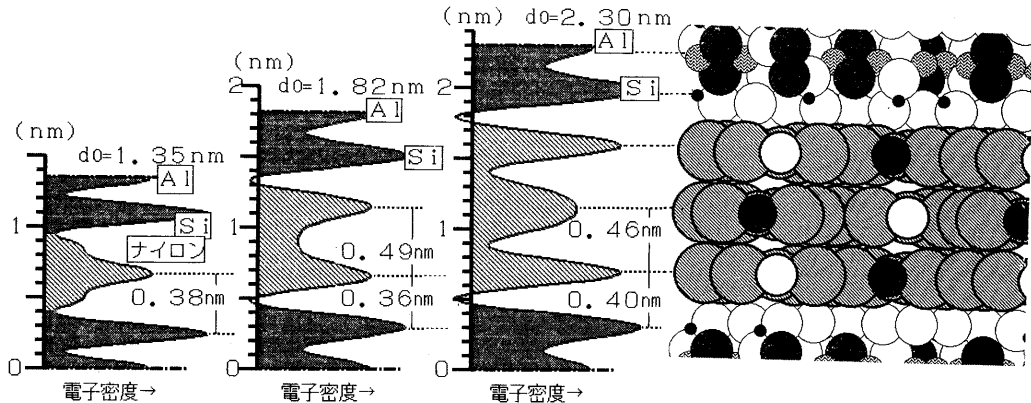


図 8 XRD の一次元フーリエ合成結果および $d=2.30$ nm の複合化合物の構造モデル

果は示している。XRDの一次元フーリエ合成結果もこれを支持する。図8には図3のアミノ酸をモノマーとして用いて合成した試料のXRDのフーリエ合成結果と、層間にナイロン層が3層存在する場合のモデル図を示した。層間にナイロン分子は、そのジグザグ面を層に平行に配列している。これは、2節で考察した層間でうける圧力の影響から容易に推測出来る。すなわち、ゲスト分子は層間では出来るだけ平らに、しかもホスト層に平行に配列しようとする。しかし、シリケート層表面とゲスト層との距離が、ゲスト層間のそれより大きい。そのため、この濃度領域での層間距離の変化は、最初の第一層が侵入する時のみ0.3 nmで、つづいて起こる増加分0.5 nmに比較すると明らかに小さい。この事実も、シリケート層とナイロン分子間のファンデルワールス力の重要性を示唆している。

シリカゲルへの脂肪族化合物の吸着エンタルピーの実測値¹⁸⁾から推測すると、メチレン基一個あたりがシリケート表面から受けるファンデルワールス引力は7 kJ/mol程度である。したがって、6-ナイロンの場合約 $5 \times 7 = 35$ kJ/molの引力をシリケート表面から受ける計算になる。それに対して、水素結合は大きく見積っても10 kJ/mol程度である。このように、シリケート表面でのゲスト分子の構造を決めているのは、ファンデルワールス力であると考えられる。

8. むすび

ここで主題とした膨潤現象は、インターカレーションにしか無い興味ある現象である。それにもかかわらず、それに着目した材料開発は意外に少なかったように思われる。膨潤、あるいは層間隙の変化は当然仕事を伴うものであり、ゲスト分子はそれなりの束縛を受けるのも事実である。この束縛力ある

いはホスト/ゲスト・相互作用には弱い物理相互作用が最も重要なのではないかと私は今感じている。このような弱い相互作用と、構造の柔軟性の利用、これらが、本稿のキーワードである。

参考文献

- 1) 日本化学会編；“化学便覧，基礎編”，pp. II 98~100，丸善，1984.
- 2) D. Tabor and R. H. S. Winterton, *Proc. Roy. Soc. London, A.*, **312**, 435 (1969).
- 3) H. van Olphen; “An Introduction to Clay Colloid Chemistry”, A Wiley-Interscience Publication New York, 1976, Appendix II-a, pp. 254.
- 4) N. T. Skipper, K. Refson and J. C. D. McConnell, *Clay Miner.*, **24**, 411 (1989).
- 5) G. Kahr, F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli and M. Muller-Vonmoos, *Clay Miner.*, **25**, 499 (1990).
- 6) K. Norrish, *Disc. Faraday Soc.*, **18**, 120 (1954).
- 7) Y. Fukushima, *Clays Clay Miner.*, **32**, 320 (1984).
- 8) Y. Fukushima, “Surfactant in Solution”, Vol. 6, Ed. by K. K. Mittal and P. Bothorel, Plenum Pub., (1986), 1697.
- 9) A. Blumstein, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 2653 (1965).
- 10) C. Kato, K. Kuroda and H. Tanaka, *Clays Clay Miner.*, **29**, 294 (1981).
- 11) A. Blumstein, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 2665 (1965).
- 12) Y. Fukushima and A. Usuki, Abstracts 9th Inter. Clay Conf., Strasberg, France, 1989.
- 13) Y. Fukushima and S. Inagaki, *J. Incl. Phen.*, **5**, 473, (1987).
- 14) 福嶋喜章, 岡本篤彦, 稲垣伸二; 粘土科学, **26**, 187 (1986).
- 15) Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *Clay Miner.*, **23**, 27 (1988).
- 16) 例えば, (株)クラレ; クラレMRP[®]カタログ.
- 17) 小島由継, 岡田 茜, 臼杵有光, 川角昌弥, 倉内紀雄, 上垣外修己, 出口隆一; 高分子学会予稿集, **39**, 2430 (1990).
- 18) 文献1)に同じ. pp. II-327.
- 19) 金沢康夫, 「実例パソコン, 結晶の構造と形」講談社サイエンティフィック, 1990.