

内 22-21

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

Interlayer Organic Modification of 1:1 Type Clay
Mineral Kaolinite

1:1 型粘土鉱物カオリナイトの層間有機修飾

申 請 者

板垣 哲朗

Tetsuro ITAGAKI

応用化学 無機合成化学

2002 年 11 月



無機-有機ナノコンポジットは、無機物や有機物単独では得られない機能や物性を有する新規材料として多くの期待が寄せられている。無機層状物質層間（ホスト）に有機種（ゲスト）を挿入した無機-有機層間化合物は、無機層と有機種が交互積層した無機-有機ナノコンポジットである。この反応は温和な条件下で進行するため、ソフト化学的手法で高秩序性の無機-有機ナノコンポジットを得る方法として広く研究が行われている。無機-有機層間化合物の機能や物性は無機層状物質と有機種の相互作用に依存するため、無機層状物質の構造や性質を制御することは、機能材料を設計する上で極めて重要である。このような手法の一つとして無機層状物質の層間に有機基を固定化する有機修飾が挙げられる。有機誘導体化とも呼ばれる本有機修飾法は、無機層表面・層間の環境及び無機層状物質のインターカレーション能を変化させるだけでなく、ホスト-ゲスト相互作用を活用して無機層状物質に様々な機能を付与することも可能である。

本論文では1:1型粘土鉱物であるカオリナイトに着目した。カオリナイトは、 SiO_4 四面体シートと $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ 八面体シートから構成され、これらに囲まれた異方性のある層間を有している。この点が極めて独特で、他の無機層状物質とは異なる。インターカレート可能な極性分子は二種類の層表面と異なった相互作用をするため、層間でゲスト種が高い秩序構造を有する無機-有機層間化合物の合成に適している。しかし、層同士が水素結合しているためインターカレーション能が低く、ゲスト交換法などを用いても、カオリナイトにインターカレートできる有機種は依然制限されている。近年報告されたOH基の一部をメトキシ化したカオリナイトは従来の中間体よりも高いインターカレーション能を示し、この問題の解決法としてカオリナイト層間の有機修飾が有効であることが示されている。カオリナイトへの有機基の固定化は、層間の環境を変化させるだけでなく、OH基が減少するので層同士の結合力を弱めると考えられる。また、有機修飾は八面体シート側でのみ生じるため、有機修飾後も層間の異方性は保持され、異方性を有するナノ空間の設計、高秩序性の無機-有機ナノハイブリッドの合成という点からも非常に興味深い。

このような背景から本研究ではカオリナイトの持つ特徴的な構造を生かした物質設計を目的とし、有機修飾カオリナイトの合成とその性質を研究した。また、カオリナイト-有機層間化合物の応用という観点から、カオリナイト-ポリマー層間化合物を合成し、ポリマーとの複合体の物性を評価した。

本論文は全6章で構成されている。第一章では、無機層状物質の有機修飾の概略、従来の知見をまとめるとともに、応用可能性について述べ、本研究の意義・目的を示した。

第二章では、エステル交換によりプロパンジオールで修飾したカオリナイトを合成し、カオリナイトの有機誘導体のより汎用性のある合成法の確立と、固定化有機基の結合状態の制御を明らかにした。合成の中間体には反応性の高いメトキ

シ化カオリナイトを選択し、これを1, 2-及び1, 3-プロパンジオール中で還流してカオリナイトの有機修飾を行った。反応後、生成物の基本面間隔が増大し、固体 ^{13}C NMRで1, 3-(1, 2-)プロパンジオールの $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}_2$ ($\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{H}_3$) に帰属されるシグナルが観測されたことからプロパンジオールのインターカレーションを確認した。重量減少を伴う発熱ピーク(400℃)が出現し、反応後メトキシ基が消失したため、プロパンジオールがカオリナイト層表面のメトキシ基とのエステル交換反応によってグラフトしたことを明らかにした。また、カオリナイトのユニットあたりのアルコキシ基量は増大しており、プロパンジオールによる層間修飾はメトキシ基とのエステル交換反応だけでなく、カオリナイトのOH基との新たなエステル化反応によって進行したことが示された。IR分析ではグラフトしたプロパンジオールのOH伸縮振動が確認され、プロパンジオールの一つのOH基がカオリナイトをグラフトしたモデルを提案した。1, 3-プロパンジオールとの反応では反応時間を増加した場合、両方のOH基がカオリナイトと結合したサイトが存在が示し、反応条件によってプロパンジオールの結合状態を制御できることが明らかとなった。

第三章では、上記エステル交換反応を他の有機修飾カオリナイトの合成に応用し、グリセリン修飾カオリナイトの合成について記述した。カオリナイトの有機修飾は、層表面OH基の1/3以下しか利用できておらず、多価アルコールをカオリナイトに固定化し、複数のOH基を層間に導入することは、層間の環境を変化させるのに有効な方法であると考えられる。メトキシ化カオリナイトとグリセリンの反応後、基本面間隔の増大、重量減少を伴う発熱ピークの存在、メトキシ基の消失が確認され、グリセリンのグラフトがプロパンジオールの場合と同様にエステル交換反応で進行することを示した。グリセリン修飾カオリナイトのラマンスペクトルでは、グリセリンの1位の $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動のピークが、グラフト化していないカオリナイト-グリセリン層間化合物と比較してブロード化していたことから、グリセリンは1位のOH基でカオリナイトと結合したモデルを提案した。

また、有機修飾カオリナイトを、骨格構造に関する知見が得られる ^{27}Al MQ-MAS NMRを用いて検討した。カオリナイト-有機層間化合物のMQ-MASスペクトルではカオリナイトと同じ等方性化学シフトが12 ppm (Δ 106) のシグナルのみが観測された。1, 3-プロパンジオールによる有機修飾後はこの他に15 ppmにシグナルが出現した。メタノール・グリセリン修飾カオリナイトの場合にも同様の挙動が観測され、有機修飾カオリナイトの分析にMQ-MAS NMRが有効であることを示した。

第四章では有機修飾カオリナイトのインターカレーション挙動を調査した。メトキシ化カオリナイトをエチレングリコール中で還流することで、基本面間隔が大幅に拡大した生成物が得られた。生成物の基本面間隔は時間の経過と共に変化

し、洗浄、乾燥後はエチレングリコール修飾カオリナイトのみが確認されることから、エチレングリコール修飾カオリナイトがエチレングリコール中に膨潤していると考えられる。また、同様の挙動はエステル交換法で合成したエチレングリコール修飾カオリナイトとエチレングリコールの反応及びメトキシ化カオリナイトとプロパンジオール、ブタンジオール等の反応においても見られ、アルコール修飾によって非膨潤性粘土であるカオリナイトにアルコール膨潤性を付与できることを初めて明らかにした。

第五章では、メトキシ化カオリナイトを用いて層間重合法によりカオリナイトーナイロン6層間化合物を合成し、得られたカオリナイトーナイロン6層間化合物をナイロン6マトリックス中に分散させた複合体の物性を評価することでカオリナイトーナイロン6層間化合物のフィラーとしての性質を調査した結果を述べた。出発物質であるカオリナイトー6-アミノヘキサン酸(AHA)層間化合物は、メトキシ化カオリナイトとAHAの反応によって合成した。層間化合物のXRD、IR分析から、層間のAHAは両性イオンの状態で単分子層を形成していることを示した。カオリナイトーAHA層間化合物を窒素気流下250℃で加熱して、AHAは層間で重合し、基本層間隔が1.16nmのカオリナイトーナイロン6層間化合物を得た。

カオリナイトーナイロン6層間化合物あるいはカオリナイトをナイロン6と混練(250℃)して複合体(複合体1、複合体2)を得た。カオリナイトーナイロン6層間化合物はナイロン6と混練した後も剥離せず、層状構造を保持していることがXRD分析によって示された。カオリナイトーナイロン6層間化合物とカオリナイトの補強効果は、引張弾性率では殆ど差がなかったが、引張強度では複合体1の方が高く、カオリナイトーポリマー層間化合物の方がカオリナイトよりもポリマーと強く相互作用していると考えられる。また、スメクタイト族粘土鉱物由来のナノシートをポリマー中に分散させたナノコンポジットと本研究で得られた複合体1を比較すると、引張強度、引張弾性率では劣るものの耐衝撃性は高い値を示した。層間化合物の状態ではナノシートよりも一部優れた補強効果を示したことはカオリナイトーポリマー層間化合物、カオリナイトーポリマーハイブリッドのフィラーとしての有用性を示すことができた。

第六章では、本研究で得られた結果を総括した。本論文の成果はカオリナイトの有機修飾によって高い秩序構造を有するナノコンポジットの合成が可能であることを示しただけでなく、そのインターカレーション挙動を調査することで吸着材料への展開や従来不可能と考えられていたカオリナイトの剥離の可能性を示した。また、カオリナイトーポリマー層間化合物の合成と評価を通して、インターカレーション反応によるカオリナイトへの機能付与を示しており、応用面への展開にも貢献するものである。