

内合 22-13

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

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

2003 年 2 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（ホスト）層間に有機種（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。これらのナノコンポジット作成は、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は、ゲスト間相互作用に加え、無機層状物質と有機種のホストゲスト相互作用に依存し、無機層状物質の構造や性質を制御することは、材料設計上重要である。この様な手法の中で有力な方法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ている。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る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、層同士の水素結合の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限られている。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他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。また、有機修飾は八面体シート側のみ生じるため、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。

この様な背景から本研究ではカオリナイトが有する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ており、ホストゲスト化学として意義深い課題である。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、ポリマーとのナノ複合体の物性を評価しており、今後の材料化学に大きく貢献する内容である。

本論文は全6章で構成されている。第1章では、無機層状物質の有機修飾の概略、意義、従来の知見をまとめるとともに、応用の可能性について述べ、本研究の意義・目的を明らかにしている。

第2章では、プロパンジオールで修飾したカオリナイトを合成し、カオリナイト有機誘導体の汎用性の高い合成法の確立と、固定化有機基の結合状態の制御を明らかにしている。合成の中間体として反応性の高いメトキシ化カ

カオリナイトを選択し、これを 1,3-(1,2-)プロパンジオール中で還流してカオリナイト層間を有機基で修飾することに成功している。生成物の基本層間隔の増大、プロパンジオールに帰属される固体 ^{13}C NMR シグナルの観測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ている。反応後メトキシ基が消失し、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示している。さらに、導入した有機基量の増大から、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を示している。また、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ている。しかし 1,3-(プロパンジオールとの反応では反応時間の増加により、両方の OH 基がカオリナイトと結合したサイトの存在を IR、NMR により明らかにし、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を明らかにしている。以上の結果はエステル交換を用いることで、カオリナイトの有機修飾が進行する事を初めて明らかにしており、インターカレーション化学に大きく貢献するものであり、高く評価できる。

第 3 章では、上記反応を他の有機修飾カオリナイトの合成に展開し、グリセリン修飾カオリナイトの合成について記述している。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。メトキシ化カオリナイトとグリセリンの反応後、基本層間隔の増大、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明らかにしている。修飾したカオリナイトのラマンスペクトルから、グリセリンは末端の OH 基でカオリナイトと結合したモデルを提案している。これらの結果は、エステル交換法が他のアルコールにも適応可能であることを示しており、今後のホスト・ゲスト化学の発展に資する重要な成果である。

第 4 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詳細に検討し、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、基本層間隔が大幅に拡大した生成物が得られることを明らかにしている。生成物の基本層間隔の変化などから、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で膨潤すると考察している。同様の挙動を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確認している。これらの結果は、非膨潤性粘土であるカオリナイトに膨潤性を付与できることを示唆した初めての成果として極めて重要な貢献である。

第 5 章では、層間重合法によりカオリナイト-ナイロン 6 層間化合物を合成し、得られたカオリナイト-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-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ている。メトキ

シ化カオリナイトとAHAの反応によって出発物質であるカオリナイト-6-アミノヘキサン酸(AHA)層間化合物を合成し、その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している。層間AHAを重合させ、基本面間隔1.16nmのカオリナイト-ナイロン6層間化合物を得ている。

カオリナイト-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と混練して得た複合体(複合体1、複合体2)の構造と物性を検討している。カオリナイト-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、層状構造を保持したことを示している。カオリナイト-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みられなかったものの、引張強度では複合体1の方が高く、カオリナイト-ナイロン6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察している。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を比較して、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ており、注目すべき結果である。

以上の結果はカオリナイト-ポリマー層間化合物、カオリナイト-ポリマーハイブリッドのフィラーとしての有用性を初めて明らかにしたものである。通常用いられるスメクタイト族粘土鉱物に比して、カオリナイトはアスペクト比も高くナノコンポジットの物性の更なる向上が期待されており、本研究の成果はカオリナイトを利用した新規ナノ複合材料開発に向けて重要な貢献である。

第6章では、本研究で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文はカオリナイトの層間を有機修飾することにより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、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ている。また、カオリナイト-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いる。これらの成果は、インターカレーション化学だけでなく、材料化学的にも大きく貢献するものである。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2003年1月

審査員	(主査)	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	黒田	一幸
		早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	逢坂	哲彌
		早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	菅原	義之