

## 層状粘土鉱物-NIPAAm 層間化合物の構造

(電機大工) ○佐藤佳那、石丸臣一、鈴木隆之

## 1. 序論

無機あるいは有機単独では得られない物性への期待から、無機有機複合物質系の構築が盛んに行われている。層状粘土鉱物は安価で無公害性、インターカレーションを行いやすい等の利点がある。一方、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)P(NIPAAm)は、32°Cで親水-疎水相転移を起こす機能性高分子である。そこで本研究では両物質の複合化を目指して、まず粘土鉱物と NIPAAm モノマーの相互作用を明らかにするために層間陽イオンとして Li、Na、K、テトラメチルアンモニウム(TMA)、トリメチルオクチルアンモニウム(C8TMA)及びトリメチルステアリルアンモニウム(C18TMA)を持つ種々のサポナイト(SP)に NIPAAm モノマーを液相および固相での導入することを試みた。得られた試料は熱重量法、粉末 X 線回折法によって吸着量および吸着状態の検討を行った。

## 2. 実験

## (1) サポナイトのイオン交換

合成Na型サポナイト (日本粘土学会標準粘土 JSCC-3501)  $\text{Na}_{0.4}\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{O}_{10}$ を交換するカチオンの塩化物水溶液に分散し、Li-, K-, TMA-, C8TMA-およびC18TMA-SPを合成した。

## (2) Na-SP、TMA-SP、C8TMA-SP 及び C18TMA-SP への NIPAAm の液相吸着

純水中にイオン交換をした粘土鉱物と NIPAAm を質量比(clay:NIPAAm)5:1、1:1、1:2 の割合で加え、それぞれ室温で1日攪拌した。得られた試料を乾燥後、700°Cで3時間煅焼し、煅焼後の重量変化から層間に吸着された NIPAAm の量を見積もった。

## (3) Na-SP、Li-SP、K-SP、TMA-SP、C8TMA-SP 及び C18TMA-SP の固相吸着

イオン交換をした粘土鉱物に NIPAAm を加え、室温にて約 20 分間乳鉢で混ぜ合わせ固相反応を行った。得られた試料は粉末 X 線回折測定にてインターカレーションを確認した。

## 3. 結果・考察

Na-SP と NIPAAm を純水中で混合すると溶液はゾル状となり層間化合物を単離することはできなかった。そこでこのゾルを乾燥し、残った固体を粉末にして粉末 X 線回折測定を行った(fig.1)。SP に対して NIPAAm4%では層間距離はほとんど変化しなかったが、10%、16%を加えたときには層間距離は 0.24 nm から 0.42 nm、0.45 nm に拡張された。NIPAAm の分子サイズを考慮すると、NIPAAm は SP 層間に長軸が平行になるようにインターカレーションされていると考えられる。

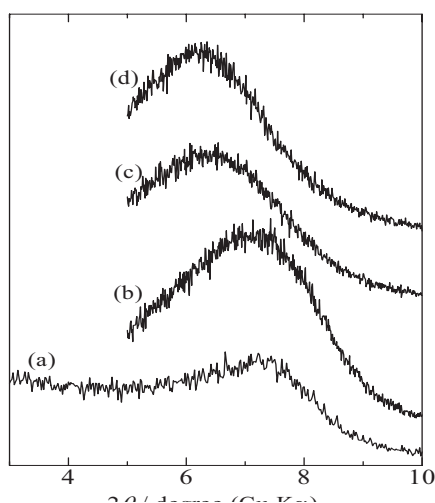


Fig.1 NIPAAm を液相吸着した Na-SP の粉末 X 線回折測定ピーク。  
NIPAAm 添加量 : (a)SP (b)4% (c)10% (d)16%

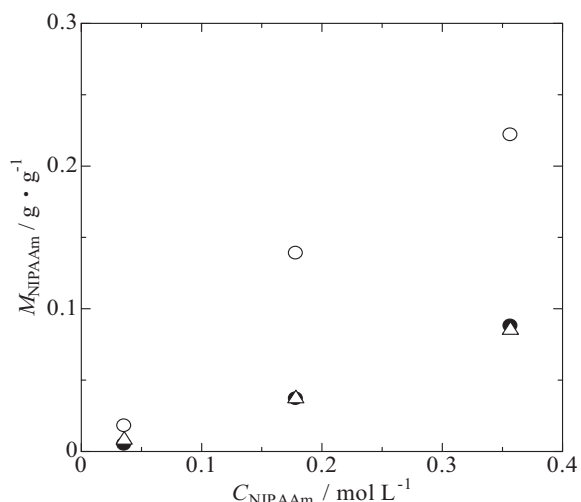


Fig.2 TMA-SP、C8TMA-SP 及び C18TMA-SP への液相による NIPAAm の吸着量

○:TMA-SP ●:C8TMA-SP △:C18TMA-SP

固相反応を行った試料の粉末 X 線回折測定の結果の一例を Fig.3 に示す。またそれぞれの粘土におけるインターカレーションの上限量と層間距離を Table.1 に示す。いずれの試料においても NIPAAm の結晶ピークが消失し、(001)面のピークが低角側にシフトしていることから層間に NIPAAm が導入されたと考えられる。カチオンがサイズの大きな有機物イオンとなっているものは液相吸着と同様に吸着量が少なく、カチオンによって NIPAAm 分子と層表面の相互作用が阻害されているものと考えられる。液相と固相での導入量を比べると、すべての SP に対して固相による導入量の方が多くなっている。これは固相での反応では水との親和性の高い NIPAAm の水溶液相との分配が無いと考えられる。NIPAAm が水との親和性が高いために、溶媒の水と相互作用し粘土表面に吸着しづらくなっていると考えられる。

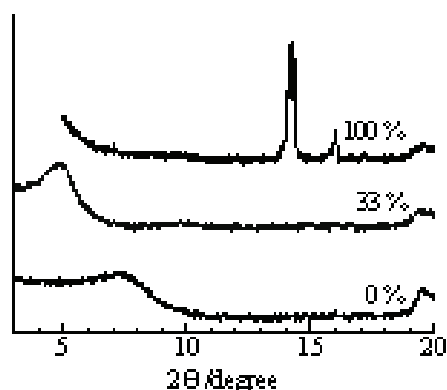


Fig.3 Na-SP による NIPAAm の固相吸着の粉末 X 線回折測定の結果

一方、NIPAAm 水溶液に TMA-SP、C8TMA-SP 及び C18TMA-SP を分散させた系では沈殿物として SP の回収をすることができた。沈殿物の煅焼によって得られた NIPAAm 吸着量の濃度依存性を fig.2 に示す。いずれの SP も NIPAAm の濃度が増えるとそれに伴い吸着量も増えていった。また、カチオンの大きな C8TMA-SP、C18TMA-SP は吸着量が低かった。このことから NIPAAm のインターカレーションは NIPAAm 分子と粘土層表面の相互作用に支配されていると考えられる。

Table.1 種々のカチオンに交換した SP による NIPAAm のインターカレーションの上限量、層間距離  $d$  及び層間拡張  $\Delta d$

cation	Upper limit of intercalation / %	$d$ / nm	$\Delta d$ / nm
Li	28	0.91	0.60
Na	33	0.92	0.68
K	28	0.86	0.67
TMA	25	0.87	0.4
C8TMA	20	0.47	0.03
C18TMA	14	0.84	0.16

尚、本研究の一部は科研費基盤研究 (B) No. 21350012 および、東京電機大学総合研究所研究 Q08E-03 として行なわれたものである。