

高性能ポリマーナノコンポジットの実現に向けた 層状ケイ酸アイラアイトの有機ナノシート化

大阪府立大学 大学院工学研究科 岩崎智宏

Preparation of Organo-nanosheets from Layered Octosilicate for
Polymer-clay Nanocomposites with High Performance

Tomohiro Iwasaki

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

本研究では、高性能ポリマーナノコンポジットでフィラーとして使用する有機ナノシートを合成することを目的に、層状ケイ酸の水素置換アイラアイトをホストとして用い、これにゲストである第一級アルキルアミンをインターカレートした有機・無機ハイブリッド粒子を合成した。得られた有機・無機ハイブリッド粒子の構造は、アルキルアミンの鎖長によって著しく変化し、とくに、水に不溶のアルキルアミンを水中でインターカレートした場合、その構造は非常に規則的となり、ケイ酸層の層間距離が大きく拡大することを示した。さらに、ケイ酸層間の距離が最大となった有機・無機ハイブリッド粒子を用いることで、単層のケイ酸に相当する厚さの有機ナノシートの合成に成功した。

For preparing organo-nanosheets used as filler in polymer-clay nanocomposites with high performance, layered silicic acid (hydrogenated octosilicate) was used as the host material, and primary *n*-alkylamines as the guest molecules were intercalated into the interlayer spaces, which resulted in formation of organic-inorganic hybrid materials. The structure of organic-inorganic hybrid materials greatly changed depending on the length of alkylamine molecules; in particular, the intercalation of water-insoluble alkylamines in water resulted in formation of the organic-inorganic hybrid materials with well-ordered structures and highly expanded interlayer spaces. The exfoliation of organic-inorganic hybrid materials successfully provided the organo-nanosheets with a thickness of approximately 1 nm and a high aspect ratio of above approximately 1000. The organo-nanosheets are a promising candidate as filler in polymer-clay nanocomposites.

1. 緒言

無機および有機層状化合物(ホスト)の層間に、ゲストとなる分子あるいはイオンを挿入するインターカレーションは、触媒や吸着剤、ナノフィラーなどの機能性材料の合成で用いられている重要な技術の一つである。層状ポリケイ酸塩のアイラアイトは、アルキルアミンあるいは有機アンモニウムイオンをゲストとしたインターカレーション¹⁾が可能であり、例えばナノシートの作製²⁾やゼオライトの細孔分布制御³⁾に応用可能である。インターカレーションによって得られるアイラアイトの有機・無機ハイブリッド材料を機能性材料の中間体に用いる場合、ゲストの種類や導入量だけでなく、有機・無機ハイブリッド材

料の結晶構造が生成物の諸特性に大きな影響を与える場合がある。インターカレーションで合成される有機・無機ハイブリッド材料の構造はゲストの分子構造に加え、温度などのインターカレーション条件の影響を強く受けることが経験的に知られているものの、これまでに十分な検討は行われておらず、不明な点が多いのが現状である。

本研究では、分子長の異なる直鎖アルキルアミンをゲストに用いてアイラアイトのインターカレーションを行い、ゲストの分子構造が生成物構造に及ぼす影響を系統的に検討した。さらに、インターカレーションによってケイ酸層間が大幅に拡大した有機・無機ハイブリッド材料から有機ナノシートの調製を試みた。

2. 実験方法

4号水ガラスを 110°C で 12 日間加熱する水熱処理⁴⁾によりアイラアイトを合成し、これを 0.1 mol/L 塩酸に浸漬することでシリケート層間のナトリウムイオンを水素イオンで置換したアイラアイト(H アイラアイト、 $\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_2$ ⁵⁾)を調製した。ゲスト分子のモデルとしてデシルアミン(C10、Table 1)を用い、極性の異なる種々の溶媒 20 mL に H アイラアイト 0.1 g とデシルアミン 0.77 mmol (H アイラアイトの水酸基と当量)を添加し、室温で 30 分間激しく振盪した。このとき、水以外の溶媒ではデシルアミンは完全に溶解した。さらに、水を溶媒として Table 1 に示したアルキル鎖長の異なる第一級アミンを用いて実験を行った。このときの処理温度は、融点が 26°C 以下のアミン(C6~C12)では室温とし、これ以上の場合(C14~C18)はアミンを熔融するためにその融点に 10°C 加えた温度とした。固相を濾別した後、室温で乾燥させて得られた試料の構造を粉末 X 線回折により解析し、ブラッグの式によりシリケート層の底面間隔 d [nm] を算出した。

Table 1 Primary n-alkylamines with different chain lengths used in this work.

Guest amine	Formula	Symbol	Melting point [°C]	Water solubility
Hexylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	C6	-23	Soluble (12 g/L)
Octylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	C8	-1	Slightly soluble (0.2 g/L)
Decylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$	C10	13	Insoluble
Dodecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	C12	26	Insoluble
Tetradecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$	C14	37	Insoluble
Hexadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$	C16	44	Insoluble
Octadecylamine	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	C18	53	Insoluble

3. 結果と考察

3.1 溶媒の影響

極性の異なる溶媒中で C10 のインターカレーションを行ったところ、無極性溶媒ではインターカレーションは起こらず、極性が高い溶媒でインターカレーションが起こりやすい傾向が見られた(Fig. 1)。しかし、生成物のシリケート層底面間隔 d は、溶媒の極性の程度を表す物性やパラメータと明確な関係性は認められなかった。また、C10 が不溶の水を用いた場合はシリケート層間距離が大きく拡大するだけでなく、C10 分子がシリケート層間で規則的に配列した構造の生成物が得られた(Fig. 1i)。これに対して、C10 が溶

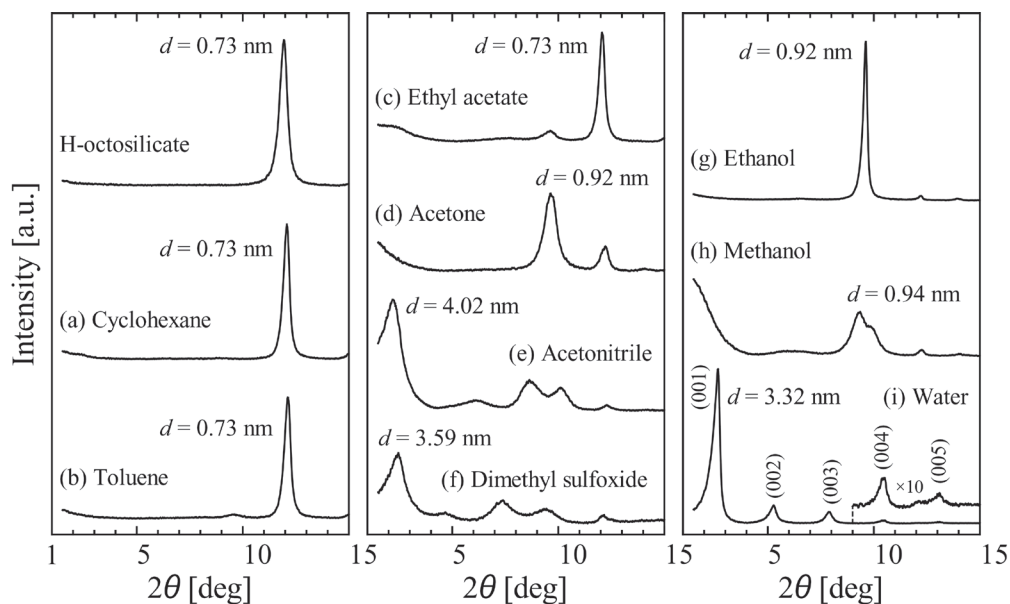


Fig. 1. XRD patterns of H-octosilicate and (a-i) decylamine-intercalated compounds prepared in different solvents. The d values indicate the representative basal spacing.

解するエタノールを溶媒に用いると規則構造となるものの、層間距離は大きくならず、C10分子がシリケート層間でシリケート層に沿ってインターカレートされていることが示唆された (Fig. 1g)⁶⁾。

3.2 アミン分子長の影響

アルキル鎖長が異なるアミンを用い、水中でインターカレーションを行った (Fig. 2)。水に可溶のC6ではシリケート層底面間隔の拡大はわずかであり、微溶のC8は底面間隔を大きくするものの、構造の規則性が比較的低くなった。これに対し、水に不溶のC10~C18では規則構造の生成物が得られ、底面間隔も十分に拡大した。この場合の底面間隔は、ゲストにアルキル鎖を1つもつ第四級アンモニウムイオンを用いた場合¹⁾に比べて非常に大きくなった (Fig. 3)。これらの第四級アルキルアンモニウムイオンは水に可溶であることから、ゲスト分子の溶媒和がシリケート層間での分子配列に大きく影響し、ゲストを溶解しない溶媒の使用が層間の拡大に有効であることが示唆された⁷⁾。

C10~C18の分子長を数値計算により求め、これらのアミンが二重層を形成した場合の厚さを推算し、水中でインターカレーションを行った場合のシリケート層間距離と比較した (Fig. 4)。これらはほぼ一致したが、アルキル鎖長の増加とともに層間距離が二重層厚さよりも

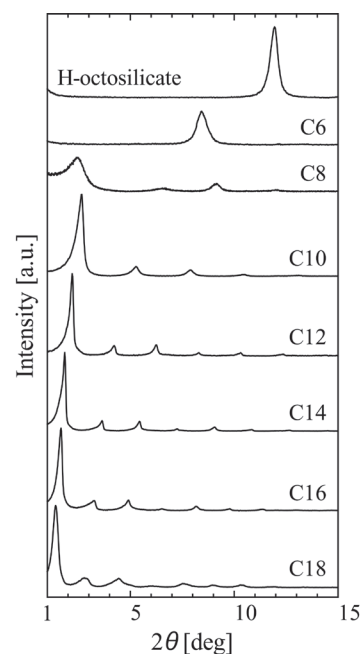


Fig. 2. XRD pattern of compounds intercalated with alkylamine with different alkyl chain lengths.

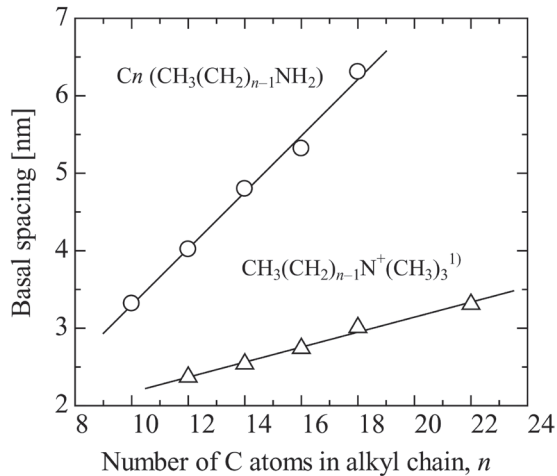


Fig. 3. Relationship between basal spacing of alkylamine-intercalated compounds and number of carbon atoms in alkyl chain.

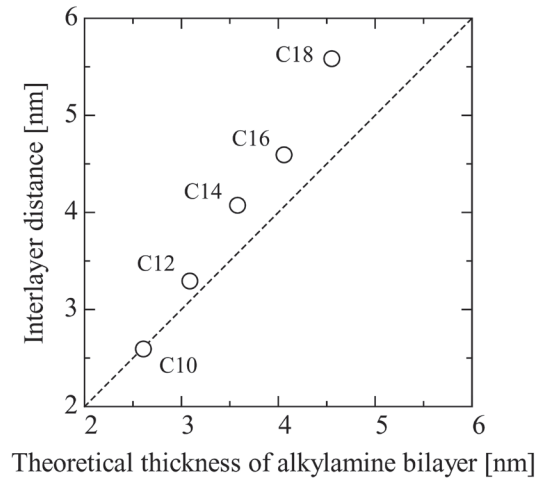


Fig. 4. Relationship between interlayer distance of alkylamine-intercalated compounds and theoretical thickness of alkylamine bilayer.

大きくなる傾向が見られたことから、シリケート層と結合しなかったアミン分子が層間を拡大したと推察される。

C18を水中でインターカレートしたアイラアイトを用いて有機化ナノシートを調製した。有機化アイラアイトを界面活性剤水溶液に分散して加熱することで、ケイ酸層の剥離を行った。得られた懸濁液にレーザー光を照射したところ、チンダル現象が観察され、ナノシートの生成が示唆された(Fig. 5)。さらに、得られたナノシートの形状と厚さを原子間力顕微鏡(AFM)で観察した。Fig. 6に例示したように、長辺が1 μm 以上の楕円形粒子が多数見られ、比較的大きなナノシートが生成した。厚さは1 nm程度であり、XRD解析より算出された単一ケイ酸層の厚さ(0.74 nm)より僅かに大きかったが、これはケイ酸層の表面にC18が付着したためと考えられる。また、ナノシートのアスペクト比(長径/厚さ)はおおむね1000以上であり、従来法に比べて大きい値であった。以上より、本手法で高アスペクト比の単一層有機ナノシートが合成できた。



Fig. 5. Photograph of aqueous suspension of organo-nanosheets.

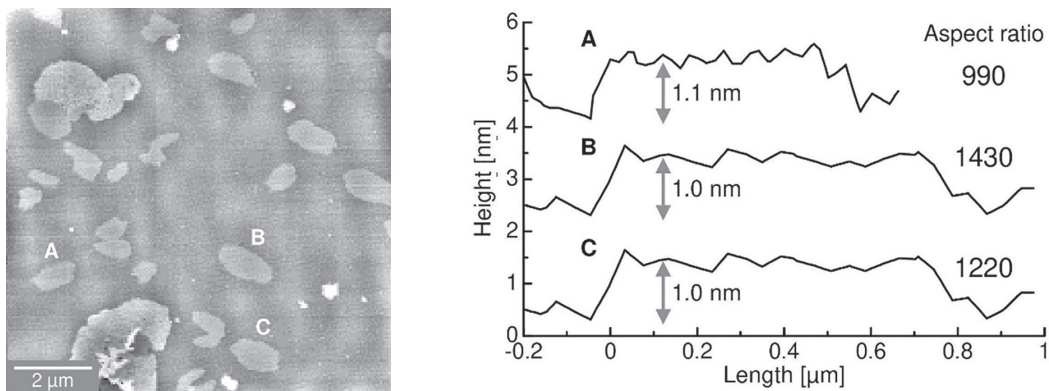


Fig. 6. Typical AFM image and short-axial cross section profile of organo-nanosheets.

4. 結言

水素置換アイラアイトのシリケート層間に第一級アルキルアミンをインターカレートする場合、生成物の構造は溶媒とアルキル鎖長に強く依存し、層間拡大には水を溶媒とし、ゲストにアルキル鎖の長いアミンを用いることが有効であることを明らかにした。さらに、層間が大きく拡大した有機・無機ハイブリッド材料から、アスペクト比の大きい有機ナノシートを調製することに成功した。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) M. Ogawa, D. Iwata, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 2068–2072.
- 2) S. Osada, et al., *Chem. Lett.* **42** (2013) 80–82.
- 3) T. Iwasaki, et al., Preprints of 80th Annual Meeting of SCEJ, Tokyo (2015) E 322.
- 4) T. Iwasaki, et al., *Chem. Eng. Commun.* **193** (2006) 69–76.
- 5) M. Borowski, et al., *Z. Kristallogr.* **217** (2002) 233–241.
- 6) T. Iwasaki, *Appl. Clay Sci.* **199** (2020) 105882.
- 7) T. Iwasaki, *J. Solid State Chem.* **290** (2020) 121545.