

合成サポナイトと陽イオン界面活性剤の相互作用

村上良子*・縄田栄二*・田頭昭二*・佐々木義明*

Interaction between saponite and cationic surfactant

Yoshiko Murakami*, Eiji Nawata*, Shoji Tagashira* and Yoshiaki Sasaki*

1. はじめに

粘土鉱物は表面積が大きく、多くの無極性物質や極性物質を吸着することができるため、石油の脱臭・脱水や有害金属・放射性イオンなどの吸着除去等に利用されている。図1にスメクタイトなど陽イオン交換性粘土鉱物の結晶構造を示す。数オングストロームの層間には陽イオンだけでなく極性分子もインターカーレート可能であるが、無極性分子は層間にはほとんどアクセスできず、結晶表面のみに吸着可能である。一方、電荷を持った金属酸化物ポリマー等を層間イオンと交換させたものは架橋粘土化合物と呼ばれ、原料粘土鉱物にはない大きな BET 表面積を持つ¹⁾²⁾。架橋粘土化合物の層間は数10オングストローム程度に拡大しており、メソ細孔と呼ばれるこれらの微小空間には無極性物質でもアクセス可能となる。多くの物質の保持担体となりうることから触媒科学や材料科学の分野で注目を集めているほか、有害芳香族塩素化合物の吸着担体としての使用も試みられる³⁾など、環境化学の分野でも利用が期待されている。その中でも、界面活性剤を使用した架橋法によるメソ細孔は細孔分布幅が狭く均質な細孔を持つとされており⁴⁾、興味深い。

われわれは層状化合物と界面活性剤を用いるメソ細孔の形成とその分析化学的応用を目的として研究を行っているが、今回スメクタイト類の一つである合成サポナイトを使用し、まずサポナイトの界面活性剤との相互作用とその反応性について検討した。

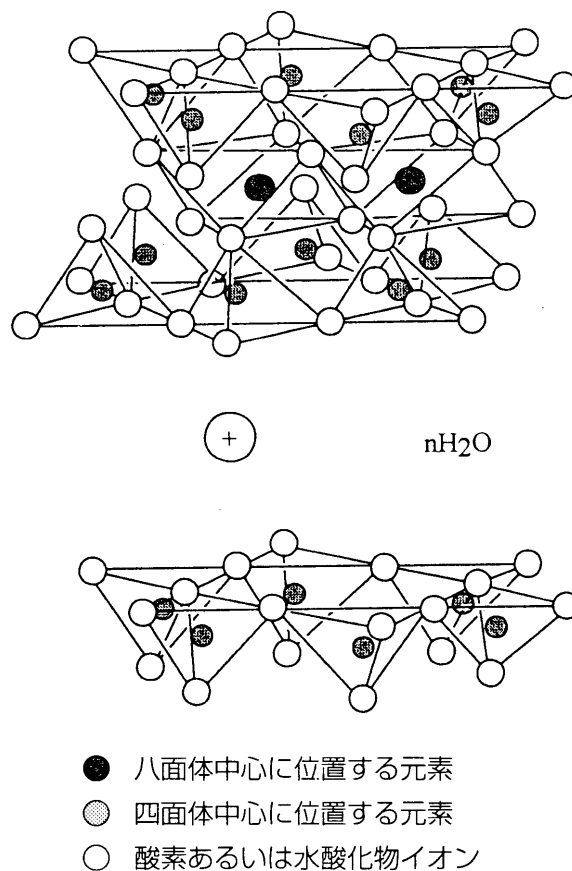


図1. 陽イオン交換性粘土鉱物の結晶構造

2. 実験

サポナイトの化学組成は Rh/W デュアルターゲットX線管球装着の理学製 RIX3000 による蛍光X線分析装置により測定した。今回使用したサポナイトは合成品であることから主成分のみの分析を行う事とし、測定にはサポナイトと10倍量の四ホウ酸リチウム及び微量のヨウ化リチウムを混合・溶解したガラスビードを用いた。

粉末X線回折は理学製18kW回転対陰極縦型X

* 理学部 化学・地球科学科 Faculty of Science

線回折装置を用い、線源としてCu-K α 線を使用した。

サポナイトはクニミネ工業製合成サポナイトをそのまま使用した。以後、このサポナイトをNa-型サポナイトと称する。

プロトン型サポナイトは、Na-型サポナイトを50倍量の水で懸濁しpH4となるよう塩酸を加え、1週間低温で保持することで得た。生成物は遠心分離の後さらに水で洗浄し、これを数回繰り返して沈殿物を取り出し、40℃で乾燥した。以後、これをH-型サポナイトと称する。

界面活性剤の吸着量の測定は以下のようにした。Na-型あるいはH-型のサポナイトの一定量を既知濃度の陽イオン界面活性剤溶液の一定量と混合した。使用した陽イオン界面活性剤はセチルトリメチルアンモニウムクロライド/ブロマイド (CH₃-(CH₂)₁₅-N(CH₃)₃·Cl/Br) で、界面活性剤のクラフト点を考慮し反応温度は40℃、また、吸着時間は2時間とした。反応後混合液を遠心分離し、その上澄み溶液に残存する界面活性剤の濃度を、ブロモクロロフェノールブルーを指示薬としポリビニル硫酸カリウムを用いるコロイド滴定により求め、吸着前後の濃度差により吸着量を求めた。

3. Na-型及びH-型サポナイトについて

合成サポナイトの蛍光X線分析による化学組成の定量結果をアルミニウムに対するモル比で表1に示す。Ti, Fe, Ca, およびKについては痕跡程度であり、組成には考慮しなかった。図1の四面体シートを形成する元素はケイ素とアルミニウムで、八面体シートを形成する元素はマグネシウムであるとした場合、ナトリウム原子数とアルミニウム原子数は同程度であるはずだが、このサポナイトはナトリウム含量が多い。過剰のナトリウムは不純物と見なし、アルミニウムの量を基準としてこの合成サポナイトの組成式をNa[Mg_{7.75}(Si_{9.33}Al)_{0.25.8}(OH)_{5.17}]と表すとサポナイトの純度は84%となった。ただし、ナトリウム以外の不純物のほとんどは水と考えた。

図2のaは合成サポナイトの粉末X線回折図である。結晶度が低いためピーク強度が小さく、また、幅も広い。最も低角側のピークは15から12Å

表1. サポナイトの組成分析値 (モル比)

Sample	Si	Al	Mg	Na
Na-saponite	9.33	1.00	7.64	1.18
H-saponite	11.76	1.00	4.48	0.02

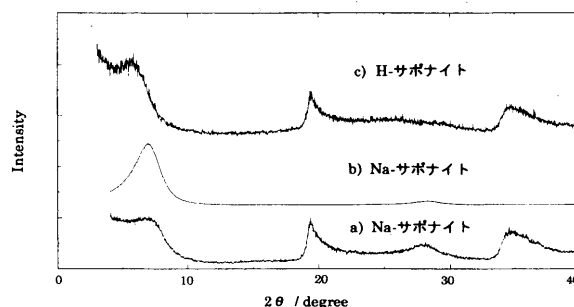


図2. Na-型及びH-型サポナイトのX線回折パターン

に対応し、このサポナイトの Basal Spacing である。層状構造を反映する(00 l)のピークより、hk反射に対応するピークが強い。結晶を無秩序に配向させず、積層配向させた試料により測定すると、図2のbとなる。これから Basal Spacing は平均12.6Åであることがわかった。層の厚みが9.6Åであるとする、層間隔は約3Å程度となり、ナトリウムの結晶イオン半径が1.2Å程度であることから、妥当な値と考えられる。

塩酸処理により合成したH-型サポナイトの組成も表1にあわせて示した。ナトリウムが結晶からほとんど消失しており、イオン交換されたことを示している。しかし、マグネシウムも処理前の60%程度に減少していることから、主にマグネシウム八面体の分解による一部のサポナイト基盤の破壊が起こったことが考えられる。

H-型サポナイトのX線回折図も図2cに示している。回折パターンがNa-型に類似していることより、H-型サポナイトの回折図を示していると判断した。また、他の層状構造をもつ物質の回折パターンは認められなかったため、サポナイト分解生成物は微結晶シリカであり、この実験に大きな影響はないと判断した。H-型サポナイトの Basal Spacing はナトリウム型より大きく、層間でプロトンが強く水和構造を保持していることが推定できる。基本結晶構造の変化を伴わないイオン交換と考えH-型についてもH[Mg_{7.75}(Si_{9.33}

$AlO_{25.8}(OH)_{5.17}]$ と表し、結晶水も不純物として取り扱えば純度は45%となった。

4. サポナイトへの界面活性剤の吸着

これらサポナイトへの陽イオン界面活性剤の吸着反応を定量化したのが、図3である。横軸はサポナイトに対する反応前の界面活性剤のモル比で、また、縦軸は吸着された界面活性剤のサポナイトに対するモル比を示している。なお、これらの計算には先に示したスメクタイトの組成式から計算される式量と純度を用いた。陽イオン界面活性剤とサポナイトのイオン交換反応は以下のように表される。

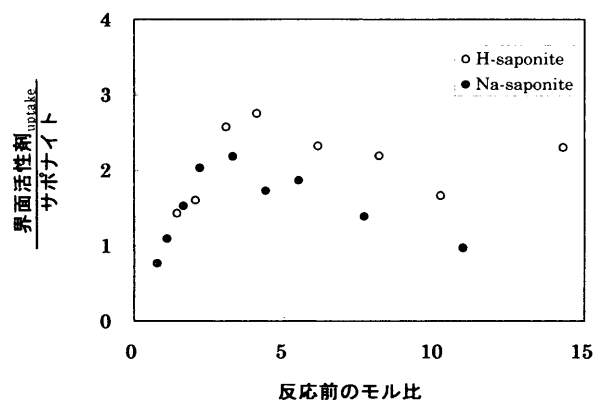
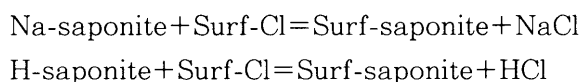


図3. H-及びNa-型サポナイトへの界面活性剤の吸着



ここで、Surf-Clはセチルトリメチルアンモニウムクロライドを、Surf-saponiteはセチルトリメチルアンモニウムでイオン交換されたサポナイトを示す。イオン交換反応であるならNa-型、H-型いずれも界面活性剤と1対1のモル比で反応し吸着量は1となるはずであるが、図3に示すように、どちらについても反応比が2程度となった。すなわち、陽イオン界面活性剤とサポナイトの反応をイオン交換反応で説明することはできない。

界面活性剤と反応した後のサポナイトを取り出し、X線回折を行ったのが図4aである。X線回折図からは、層間に界面活性剤が存在していることはもちろん、サポナイトの積層構造さえも確認されなかった。

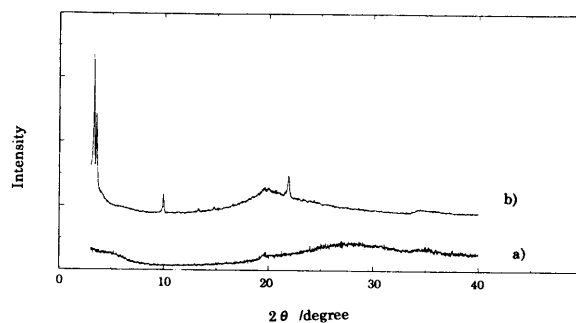
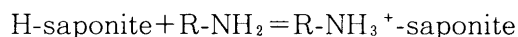


図4. 反応後のX線回折パターン

これまで、粘土化合物のイオン交換による層間距離の拡大が報告されている¹⁾⁻⁴⁾。しかし、今回の場合は層状構造自身が確認されなかった。これは界面活性剤の疎水性相互作用により疎水性部分が無秩序に集合しているか、あるいはサポナイトがカードハウス構造をとっているためだと考えられる。今回使用したサポナイトの結晶度が極めて低いことにも起因すると考えている。

5. サポナイトへのインターカーレーション

H-型サポナイトは陽イオンだけでなく中性アミンと次のように反応できる。



さらに過剰のアミンは層間にインターカーレートし、積層構造を補強する。アミンとしてオクチルアミンを用い、H-型サポナイトにインターカーレートさせたときのX線回折図を図4bに示す。この回折図は層状構造を示すものとなった。Basal Spacing 27 Å、つまり層間隔17 Åは、11 Åのオクチルアミンが互いにアミノ基を外側に向け末端のアルキル基を少し重ねて層間にインターカーレートしていることを示すものである。

最後に、界面活性剤と反応した後のサポナイトに各種アミンのインターカーレートを試みた。用いたアミンは、オクチル、デシル及びドデシル基を持つ一級アミンである。そのX線回折図を図5に示す。オクチルアミンとデシルアミンを用いた場合は層状構造の復元を示唆するものとなり、中でもデシルアミンの場合にBasal Spacingが32 Åと考えられる回折パターンが確認された。サポ

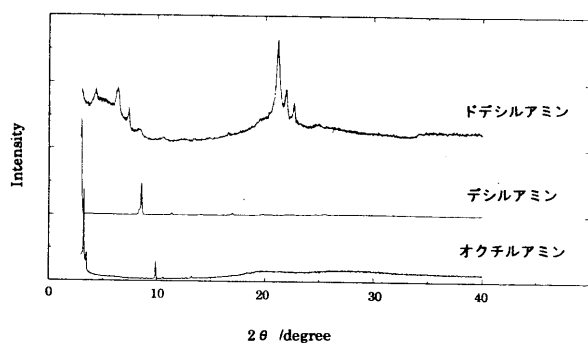


図5. サポナイトへのアミンのインターカーレーション

ナイト層が10Å程度であるとする、22Åの層間隔は界面活性剤のサポナイト層間へのインターカーレーションを示唆している。

6. おわりに

以上、合成サポナイトへの界面活性剤の吸着や、中性分子の相互作用を検討した結果、界面活性剤のみでサポナイトが積層する力は弱い、疎水性相互作用を利用し中性分子をインターカーレート

させることで、サポナイトの積層が復元し、層間隔20Åを実現した。この実験を踏まえて、今後メソ細孔形成のための検討を行っていく予定である。

謝辞：山口大学機器分析センター永尾隆志助教授には蛍光X線分析にあたり多大なご助力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) S.Yamanaka, G.Yamashita and M.Hattori; *Clays and Clay Minerals*, **28**, 281(1980)
- 2) L. Bergaoui, J. F. Lambert, M. A. Vicente-Rodriguez, L. J. Michot and F. Villieras; *Langmuir*, **11**, 2849(1995)
- 3) L. J. Michot and T. J. Pinnavaia; *Clays and Clay Minerals*, **39**, 634(1991)
- 4) A. Galarneau, A. Barodawalla and T. J. Pinnavaia; *Nature*, **374**, 529(1995)