

地球環境親和型材料としての 粘土・有機複合新素材の研究

1 9 9 8

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第105号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究グループの構成員	2
1.4 執筆担当	2
2. 地球環境親和型素材の概念	3
3. 粘土／天然有機物複合多孔体	6
3.1 はじめに：粘土多孔体	6
3.2 粘土／天然有機物複合多孔体に関する研究	7
3.3 冷凍機による粘土／天然有機物複合多孔体の製造法に関する研究	11
4. 粘土／フミン酸相互作用と粘土／フミン酸複合多孔体に関する研究	14
4.1 はじめに	14
4.2 pH及び濃度に依存したフミン酸 モンモリロナイト複合体の形成	14
4.3 スメクタイト・フミン酸複合多孔体：圧縮強度の組成及びpH依存性	15
5. 粘土複合化による熱可塑性樹脂の高機能化	17
5.1 緒 言	17
5.2 実 験	17
5.3 結 果	18
5.4 議 論	20
5.5 まとめ	20
6. 残された問題と将来展望	22
7. 研究成果	23
7.1 発表(論文, 解説)	23
7.2 特許および特許出願	23
7.3 受賞・表彰	24

Abstract

To minimize the ecological change due to the human activities, is a current consensus of the world. The man-induced flow of materials, i.e. from the earth's crust to surface by mining, utilizing, and abandoning of metals and petroleum, is the original sin for the earth's ecology. It is, therefore, required presently for science and technology to find probable method of recycled use of metals and petroleum and probable substitutes produced by some constituents of the natural environment of the earth's surface. Clays and clay minerals are the attractive materials from such an ecological point of view, because they have many utilizable properties and return again to the earth when they are abandoned after use. Natural organics produced by biological activities are also attractive for their reproducibility and abundability in the natural cycles of materials.

Based on such concept and some previous works ourself, we have studied in the project to create a substitute of polystyrene foam, a popular petroleum product widely used as packing and insulating buffer material. The principle was a lyophilization of a thixotropic sols of clays and bio-organic compounds,

which make porous composites having similar nature to those of polystyrene foam.

Finally, we are successful in producing a porous clay/bio-organic composite having suitable properties as a substitute of polystyrene foam and in developing a method of its industrialization. Its compression strength is rather better than that of the latter. A problem is, however, remained for its practical production, i. e. its cost of production is still higher than that of polystyrene foam in the present market.

During the study, humic acid, a common and complex organics in soil, has also been tried to use in forming clay/organic composites. Humic acid/clay interactions are studied as a fundamental for that purpose. Moreover, as plastics having longer span of life may decrease use of petroleum and of their abundance, n-alkyltrimethylammonium intercalation into swelling fluoro-mica has also been studies as fundamental study for industrial processing of inorganic particle reinforced plastics, such as polyolefin, polypropylene and polyethylene. Those are all described in the present report.

第1章 研究概要および構成

1. 1 はじめに

大気中のCO₂増加，地球温暖化，環境ホルモン，等々，環境変化の諸現象が顕著になってきて，「自然環境の持続的発展(Sustainable development)」は，世界共通の認識になりつつある。自然科学としては，例えば，地球上の炭素の大循環の中で大気中のCO₂増加が本当に人間由来なのか，気温の上昇を招いたのか，あるいは地球の脈動の一つなのか？等にはそれぞれ異論もあって，必ずしも因果関係が明快ではない。しかし，産業革命以降の大量生産・大量消費の文明が，良好な自然環境を消費(破壊)し続け，その影響が量質転化を経て顕在化してきたことは確かであろう。

人間生活に密着した材料科学やその周辺諸科学にとって，正面から取り組まなければならない，重要な研究テーマの一つであるが，これまで鉱工業の経済活動を背景として発達してきたそれら諸科学は，容易に対応をしかねている。CO₂の吸着材とか太陽電池を用いた省エネルギーなど，環境問題に対応した研究努力の中には，いかにも対症療法的で生産から消費の全工程の総和は必ずしも地球環境親和的でない場合も多い。根本まで遡れば，余計なエネルギーや資源消費を必要とする都市構造や市場経済自体，あるいは生活利便性など，科学の枠外の近代文明自体が主因であるかも知れない。いわゆる先進6～7カ国の資源・エネルギー消費がその他の全ての国の総和の数倍になっていることが，それを示している。材料および物質科学の国立研究所として，私達は当然取り組まねばならない問題であるとしても，何をしなければならないか，具体的には複雑で難しい問題である。

本特別研究では，まずこの点を考察した(第2章)。第五研究グループでは，本邦で環境問題が顕在化する以前に，天然素材である粘土鉱物の，環境親和的側面にも注目した粘土多孔体の研究実績を有していたので(研究報告書モンモリロナイト，1985～1989)，粘土に加えて生物有機物との複合化で，石油製品の発泡ポリスチレンを代替する可能性の追及を研究テーマの中心に据えた(第3章)。関連する基礎研究(第4章)，および石油製品である熱可塑性樹脂に粘土鉱物を加えて高強度化，長寿命化する研究(第5章)を加えて，将来の石油消費の低減に寄与することを目指した。

1. 2 研究概要

「地球環境親和素材」とはどんな素材であるか，の定義は必ずしも明瞭ではない。多様な視点もあり，民族や宗教や政治・経済的な色彩によっても変わってくる。そこで，人間社会の諸関係を一切無視して，地球および地球史45億年の規模で考察して，「地球史の太古より生態系の構成要素として存在し，人間がそれらを利用して廃棄しても，環境や地球の物質大循環の中に組み込まれる物質」と定義した。粘土鉱物および生物有機物は生態系を構成する地球表層物質でその範疇に入り，多様な物性は材料として人間が利用することができる。

一方，金属および石油製品は，人類が人為的に地殻より採掘し利用して地表に廃棄することで，天然の物質循環を破壊または阻害するものである。その使用量は産業革命以降の近代文明の中で，急速に増大した。したがって，金属や石油製品を地球表層物質で代替したり，再利用や長寿命化で，少しでも使用量を低減する研究や工夫が要請される。

この定義に基づき，代表的な石油製品である発泡ポリスチレンを粘土と生物有機物で代替することを試みた。粘土鉱物のうちスメクタイトは，水に分散すると膨潤して，チクソトロピーをしめすゾルとなる。同ゾルを凍結乾燥すると，凍結した氷晶の跡が空洞となって粘土多孔体が生ずる。天然の水溶性高分子(デンプン，カンテン，ゼラチン，アルギン酸)も同様の性質を有する。両者のゾルを混合して，凍結乾燥することで，粘土／天然有機物複合多孔体の創出を試みた。複合化によって，多孔体の高強度化を図り，実用性を追及した。凍結前の混合ゾルに表面活性剤を添加し，攪拌発泡させることで，さらなる高強度化に成功した。凍結は急速を要するので，実験室では液体窒素への浸潤で行っていたが，平板の凍結機を工夫し，同機での低コスト化，大量処理が実現した。

スメクタイトとの複合化の対象として，土壌有機物フミン酸の利用を図り，フミン酸のスメクタイトへの吸着のpH依存性を調べると共に，スメクタイト／フミン酸複合ゾルの凍結乾燥による多孔体の製造も試みた。

ポリプロピレン，ポリアミド，ポリカーボネートな

ど熱可塑性樹脂は、繊維状・板状無機結晶の混煉によって耐衝撃性が向上し、長寿命化することは知られている。結晶粒が小さい程その効果は大きいので、比較的高結晶性の粘土鉱物テニオライトを有機溶媒で劈開し、プラスチックの製造過程で混煉することも試みた。

研 究 員	藤井和子	
外来研究員	田村堅司	(昭和電工),
同	太田俊一	(クニミネ工業),
同	大橋弘子	(筑波大学大学院),
同	下条芳範	(JSP)

1. 3 研究グループの構成員

課題責任者：総合研究官 中沢弘基

課題担当者：主任研究官 山田裕久,

同 下村周一,

同 橋爪秀夫,

同 藤田武敏

1. 4 執筆担当

第1章 中沢弘基

第2章 中沢弘基

第3章 中沢弘基

第4章 橋爪秀夫

第5章 山田裕久

第6章 中沢弘基

第2章 地球環境親和型素材の概念

人間らしく生きるために自然環境の永続可能な社会を、という認識は遅ればせながら少しずつ世界の共通認識になりつつある。とは言え多数で多様な人間の集団では、先進の認識と現実はなかなか一致しない。経済や政治、思想や宗教、歴史や価値観など、正義を規定する背景が異なることに依っている。環境問題で先進的な国家努力が始められる一方で、破壊や汚染でしかあり得ない核実験や軍事演習が続けられ、時には事を構えて人命を含む大規模で無惨な“戦果”が挙げられている。営々とした文明の創出や、ましてや環境保全の努力など易々と無にする愚行も共存するのが人類社会である。環境コストを考慮した様々な市民レベルの運動が展開される一方、自由競争の経済原則の中では企業や国の大規模な環境破壊も進行する。そういう矛盾を抱えた複雑な社会の中であって、エコマテリアルが何であり、それをどう開發生産して現実に普及させるか、具体的にしなければなるほど短視野的な利害得失が絡んで意見の一致を見るのは難しい。もっと遡れば、余計なエネルギーや資源消費を必要とする都市構造や市場経済自体、あるいは生活利便性など、人類が獲得してきた人類のための近代文明自体が、問題とされなければならない場合もある。エコマテリアルは科学技術の課題であるとともに、優れて社会の在り方への課題である。

複雑な一切合財を横に置いて、ここでは純粋に科学技術の課題として考える。地球史45億年の中で地球表層は無機界から有機界、さらに生物界に進化した。地球表層と生物群が相互作用しながら進化する過程の中

には、多量の金属イオンや炭酸ガスを地殻に固定したことも、オゾン層をつくって紫外線を遮蔽したこともあった。それらはすべて天然の物質循環系すなわち生態系の中で行われてきた。歴史の最後になって登場した人類も生態系内の一生物種として活動してきた。熱力学的考察に基づいた一説では、江戸時代の生活様式であればその範疇に入り環境問題は生じないと言う(植田, 1994)。ところが大量生産の経済活動の時代に至って、天然の物質循環とは異なる人為的な物質移動の量が急速に拡大した。地殻に眠っていた金属や化石燃料を採掘して結局は地表に投棄する、物質の不可逆的な垂直移動である。人類に因る人類だけのための物質移動の量はすでに地球表層の環境を変える域に達し、その結果人類だけの爆発的な増殖が予測される事態になっている。地球規模の物質流動の視点から見れば環境問題の本質は、天然の物質流動とは異質の、地殻から地表への人為的な物質移動にあると言えよう(図2.1)。地球を開放系と見做し、その熱力学的考察から、「環境破壊とは、自然の循環を破壊または劣化すること」であると定義できる、との考え方(植田, 日本物理学会誌, 53, 616-617, 1998)は、別の視点から、同じ結論を導いたものと言えよう。

地殻から地表への人為的な物質移動が生態系の永続保全を損なうものであるという認識に立てば、地球環境の問題に応じた研究目標は容易に具体化できる。思想・信条による異論もないであろう。第一は大量な地下資源の利用を低減するために、地球表層にある物質で大量生産品を代替する研究であり、第二には利用せ

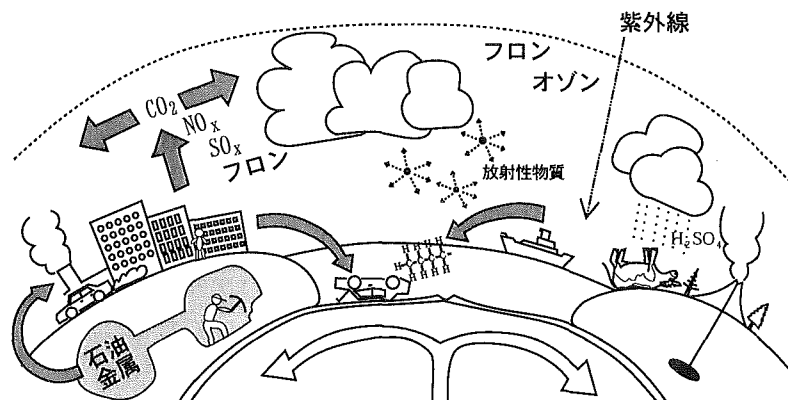


図2.1 天然の物質循環を劣化させる人為的物質移動

ざるを得ない地下資源物質の徹底した再利用および高効率長寿命利用のための研究であろう。エコマテリアルはそれらに資する物質・材料である。こう言う視点に立つと、例えば、地球温暖化を防止するためのCO₂“除去剤”であるとかシリコン太陽電池を利用した“省エネルギー”であるとかの研究や商品が、資源の採掘、生産、利用、廃棄の全工程の総和において本当にそうなのか、疑問のある場合も多い。地球環境親和が水戸黄門の印箋であってはならない。自然科学としては、「海と大気と陸を回る炭素の大循環」の視点から本当に大気中のCO₂が人間活動で増加しているのか見極める必要があるであろうし、その対応も対症療法的な、あるいは見掛け上の数値を減少させる対応ではなく、文字通り全地球的で全地球史的でなければならないであろう。その時、「地殻から地表への人為的な物質移動が生態系の永続保全を損なうものであるという認識」は、基本的な視座である。

ここでは、経済・社会の諸々の要素を取り敢えず除外して考えた。しかし、素材・材料とは、「物質」を、何等かの人間生活に利用しようとする立場から見た時の、物質の側面であるから、材料科学は経済・社会の要請から無縁では在り得ない。したがって、経済コストの問題も避けては通れない。「地殻から地表への人為的な物質移動が生態系の永続保全を損なうものであるという認識」に立つと、これまでの経済コストの算出では顧慮されてこなかった「環境コスト」(自然を資産、負の影響をその消費と考える)の算出法が必要となってくる。経済や社会科学の問題であるが、その確立も果たさなければ、闇雲にCO₂除去剤であるとか、省エネルギー材であるとかが研究され生産されても、宣伝や見掛け上の効果以上は望めなくなってしまう。環境破壊の負担や課税の仕方など政治・経済の問題であると共に、材料科学の問題でもある。

地球環境親和素材としての粘土および粘土／生物有機複合体

生態系を構成する無機化合物は岩石やその風化物であるが、後者は特に地球表層にのみ存在して、水や有機物とも反応する独特の無機化合物群である。45億年の地球史の当初、隕石の衝突で地表がマグマの海となり、その後冷却して水が出現しプレートテクトニクスが開始されたと推定されているが、粘土鉱物は岩石の風化が開始されれば即存在し得る。生命の起源は粘土鉱物の出現以降であるから、粘土は生命の進化と共に

に存在し続け、歴史的にも生物と共に生態系をつくり上げてきた物質であると言える。したがって、全地球的な物質循環を考慮すると、最も地球環境に親和的な物質群である。

人類との関係を見ても、物質科学的には他の鉱物群や金属に比べると未知の部分のはなはだ多い物質であるにもかかわらず、卑近な物質であるので古くから、また近代工業の中でも一部は利用されてきた。

エコマテリアルの要請に依って、金属や石油製品を代替する材料として、もっともっと材料開発を進めなければならない対象である。しかし応用範囲の飛躍的な拡大は、その資になる物質科学上の研究が進展しなくては望めない。物質科学は自然科学の一分野として直接エコマテリアルへの材料応用を目的とするものではないが、その基礎として未知を既知に変える努力が社会から要請されていると言えよう。

現状の知識レベルで、エコマテリアルとしての利用を試みた。様々な粘土鉱物のうちスメクタイトと呼ばれる一属は水を吸って膨潤したり有機物を吸着するなど有機高分子と似た性質をもっている。陶磁器に使われるカオリナイトとは別種の粘土鉱物で、関東ロームなど風化した火山灰に含まれ、雨で泥土となる主成分鉱物である。泥土状態のスメクタイトをそのまま凍結乾燥すると、菓子のマシュマロのような感触の多孔体が得られる。約10年ほど前(1989年)、国際会議で展示発表したところ、当時まだ日本で環境問題は現在ほど重視されていなかったが、既に関心の高かった欧州の研究者の注目を集めた。発泡ポリスチレンを代替できるのではないかと、期待されたわけである(研究報告書モンモリロナイト、あとがき、1989)。この粘土多孔体は脆弱で、実用に供するのは難しいが、地球環境親和素材の一つの示唆となつて、本特別研究の提案に到った。

一方、スメクタイトや類縁の鉱物が水を吸って膨潤する機構は鉱物が分子レベルで劈開することであるが、条件によっては水を有機溶媒に替えられることも知られている。劈開し分散した鉱物片をプラスチックの製造過程で混練すれば、石油系高分子樹脂の高強度化、長寿命化に寄与することができる。間接的ではあるが、これも地球表層物質の現在の知識レベルでのエコマテリアル利用である。

粘土や生物有機物およびそれらの複合体は地球・物質科学のみならず化学や工学、土壌を通じて農学など、広い学問領域で多数の研究者群を擁しているの、それらの知恵をあつめれば現状の物質科学の知識

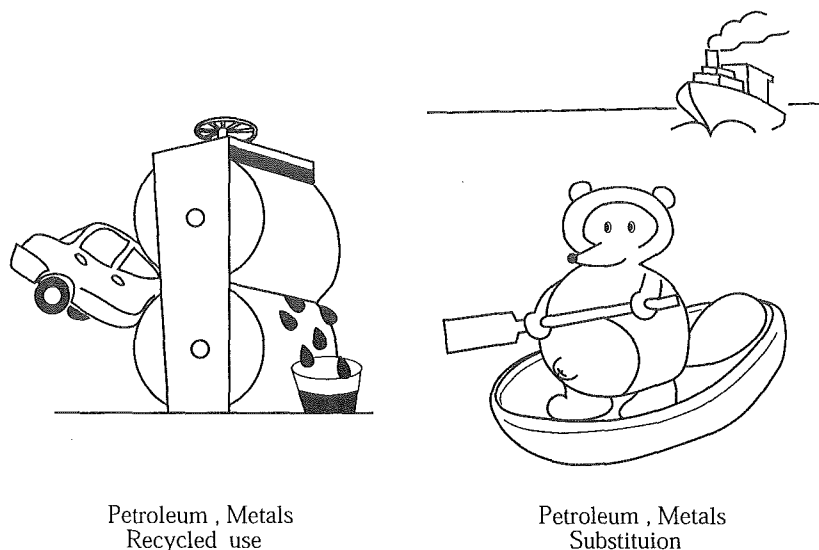


図2.2 地球親和型素材の研究：(1)地球表層物質による金属・石油製品の代替，(2)徹底した金属・石油製品の再利用および(3)長寿命化

でもエコマテリアル開発のためにできることは沢山あるものと考えられる。

しかし、それら地球表層物質は一般に微細で、多様な構造で、混合物で…など混沌とした性質を有し、精度の高い物質科学の研究対象とし難い物質である。綺麗な現象や単純な物質から研究対象となる自然科学の手順では取り残されている物質である。とすれば地球表層物質の分離精製を極めて、個々を単離し、合成し、綺麗な物質として物質科学の対象としなければならない。粘土鉱物の中でアロフェンとかイモゴライトと呼ばれる一群は比較的最近まで非結晶質のガラスの仲間として取り扱われてきた。日本の研究者も大きく寄与して、それらはそれぞれC60やカーボンナノチューブのような球状と繊維(管)状の構造を有していることが判明した。筆者らの研究グループはそれらを、スメクタイトも含めて珪酸塩の無機巨大分子として見直すことを始めている。地球表層物質は多様な無機巨大分子群あるいはそれと生物有機物の複合体群であることが予想される。物質科学的研究によりそれら

個々の性質が判明して未知が既知になるとともに、新しい機能が見出され、金属や石油製品の果たしてきた役割を代替したりや高効率長寿命利用化などの材料として役立つことが期待される。

参考文献

- 1) Royal society of Canada, C. Mungall and D. J. McLare ed., Planet Under Stress, Oxford University Press, Toronto, 1991
- 2) 中沢弘基, 「地球表層物質の材料化, 粘土・繊維複合多孔体」まてりあ(日本金属学会会報)33, 72-73, 1994
- 3) 中沢弘基, 「珪酸塩マクロモレキュル：環境に優しい素材」エコマテリアル, 11, 6-8, 1996
- 4) 植田 敦, 「熱学外論—生命・環境を含む開放系の熱理論—」朝倉書店, 1992
- 5) 植田 敦, 「地球は興味深い熱学系」日本物理学会誌, 53, 616-617, 1998
- 6) 日本粘土学会編, 「粘土の世界」KDD クリエイティブ, 1997

第3章 粘土／天然有機物複合多孔体

3.1 はじめに：粘土多孔体

粘土の懸濁液を凍結した後、氷を昇華除去すると氷の部分空洞となり、クロワッサン(パン)の様な組織になることは、古くから知られていた(Weiss et al., 1952; Weiss, 1962; Van Olphen, 1977)。この凍結乾燥法は、粘土ゾル中で粘土粒子が相互に面と稜の接触した、いわゆるカードハウス構造を観察することを目的として始められたが、凍結では氷の成長のためにゾル中の固体粒子の配列が維持されないことが判明してきて、以来研究の進展はなかった。

本研究所のグループ研究課題としてでモンモリロナイトを取り上げた時(1985～1989)、天然のモンモリロナイトの最小単位を分離する目的で、極端に希薄な分散液(<0.001%)の凍結乾燥を試みた。極端に希薄な分散液であれば、モンモリロナイトの結晶片が水中で単離し、凍結乾燥によって粉体として取り出すことが可能であろうと予測したわけである。氷の粒成長を抑えるために、凍結は分散液をアルミニウム製の小缶(径15mm, 長さ30mm)に容れて液体窒素に浸潤させる方法を採用した。しかし、真空乾燥後得られた試料は、肉眼観察不能の薄片が三次元網目状に連なった計量不能の重さのエアロゾルであった。凍結のプロセスを考察すれば当然であるが、急速凍結ではあっても非晶質の水ができるわけではないので、多核発生した氷の結晶が相互に接触して、その界面に析出されたモンモリロナイトが濃集し、相互に繋がって三次元の網目状のエアロゾルをつくるものと解釈された。

単離結晶片の摘出法としての凍結乾燥の研究は失敗に終わったが、エアロゾルの生成機構が判明したので、脆弱ではあるが軽量で極端に多孔質なエアロゾルの組織を制御して、粘土多孔体として何等かの実用性をもとめる研究に、方針を転換した。粘土が天然の無機素材であるので、無害・不燃など有用な性質を有することが魅力であった。モンモリロナイトゾルの凍結の速度、同ゾルの濃度の両者に依存して、生成する粘土多孔体の組織は大きく変化し、低濃度で低速凍結であるほど、クロワッサン状の積層組織となり、高濃度、高速凍結ほど微細(～径数ミクロン)で均質で三次元的な空孔を有する多孔体となることが判明した(図3.1.1)。同じゾル濃度(従って同じ空隙率)の多孔

体であれば、空孔の大きさと多孔体の圧縮強度にははっきりした相関関係があつて、空孔径が小さいほど圧縮強度が大きくなることも判明した。実用強度を得るためには、空孔径を小さくする工夫が必要となる(研究報告書62号、モンモリロナイトに関する研究; Nakazawa et al., 1987)。

これらの研究成果を1989年、フランスのストラスブールで開かれた国際粘土学会で発表した。ポスター発表を選んで、実験的につくった粘土多孔体の実物を展示し、実際に手に取って見て貰ったところ、参加者の非常に強い関心呼んだ。当時本邦では未だ、地球環境の変化に対する関心は薄く、発表者自身、粘土多孔体の有用性について、天然素材であるので無害、無機物であるので不燃、の漠然とした認識しか持っていなかった。ヨーロッパでは既に、廃棄物や地球環境問題に対応した行政や市民レベルの行動が起こされ、研究者達も当然強い関心を持っていた。発表した粘土多孔体が、若し実用に供されることができて、利用後廃棄しても、自然環境に悪い影響を及ぼさないであろう点に、彼等は注目した(研究報告書62号、モンモリロナイトに関する研究、あとがき)。このヨーロッパの研究者達に触発されて、第2章の考察をし、発泡ポリスチレン代替を目指すことを中心にした本特別研究「地球環境親和型素材としての粘土鉱物の研究」を行った。

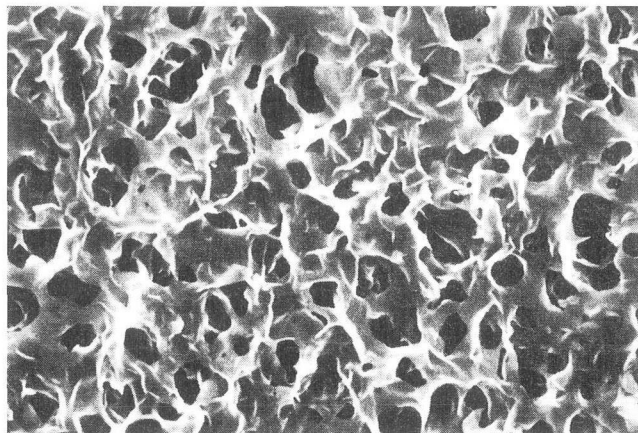


図3.1.1 粘土多孔体(空隙率95%)のSEM像

3. 2 粘土／天然有機物複合多孔体に関する研究

3. 2. 1 粘土／植物繊維複合多孔体

はじめに：

粘土多孔体は、3～10重量%の粘土(スメクタイト)ゾルを急速凍結および真空乾燥することで、均質な微細空孔(径～5ミクロン)を有するスポンジ状の組織となり、若し実用に耐え得る強度を有するならば、発泡ポリスチレンを代替する梱包材、断熱材になる可能性がある。これまでの研究で、スポンジ状組織の粘土多孔体を得るためには、10重量%の粘土ゾルについては $>1.5 \times 10^{-2}$ ml/secの凍結速度が必要であることが判明している(Nakazawa et al., 1987)。生成した空隙率90%の粘土多孔体の圧縮強度は、500g/cm²であるから、市販の発泡ポリスチレンの圧縮強度、1000g/cm²に比べて半分の強度しかなく、このままでは実用に供し得ない。本実験では、繊維強化プラスチックの成功例を参考に、再利用紙の繊維を添加することで、その強化を試みた。再利用紙の繊維を用いる理由は、当然、地球環境親和素材としての性質を考慮した。

実験および結果：

粘土鉱物スメクタイトは、市販の精製試料であるが、天然の第三紀海底火山砕屑流の風化生成物で、水箴により精製したものである(クニピア-F, クニミネ工業製)。X線粉末回折では、ほとんどモンモリロナイトであり、結晶性の不純物は石英(<5%)だけであった。粘土ゾルは、水と1：9に混合して準備した。

植物繊維は市販の牛乳用の紙製容器を再利用した：同容器を洗浄後、小片に切断しポリビニールの被服を剥離除去して約30分煮沸して、調理用の粉碎機で粉碎した。同繊維を乾燥して計量後、再び定量の水を加えて攪拌し、1：9のゾルとした。

両ゾルを混合して、スメクタイト：繊維=85：15、同90：10、同95：5の複合ゾルとした。同複合ゾルを、粘土多孔体の製法と同様、アルミニウム製の小缶(径19mm、長さ30mm)に詰めて、液体窒素に浸潤させて凍結し、真空乾燥した。凍結速度は 1×10^{-1} ml/sec程度であった。生成した粘土／植物繊維複合多孔体の空隙率は90%、感触は粘土多孔体と同様、菓子のマシュマロに類似した。

組織および圧縮挙動：

得られた粘土／植物繊維複合多孔体を図3.2.1に、その断面の走査型電子顕微鏡(SEM, AKASHI DS130C)像を図3.2.2に示す。植物繊維が、いわゆ

る“カードハウス”状のスメクタイトの組織のなかに埋没しているのが判るであろう。スメクタイトと植物繊維の接触は滑らかで、スメクタイトが無機化合物であっても有機物と親和性が高い特徴が見てとれる。スメクタイトで囲まれた空孔は、凍結乾燥で生じて昇華した氷の骸晶である。

この粘土／植物繊維複合多孔体を正確に径19mm長さ30mmの円筒状に成型し、圧縮挙動を機械試験機(INSTRON model 1123)で調べた。荷重／圧縮曲線を図3.2.3に示す。曲線は、試料を1mm/minで連続的に圧縮するように荷重を増加させた時の、必要な荷重を示している。本実験では、試料が元の2/3まで圧縮されたところで荷重を解除し、1mm/minで回復する時の荷重も測定した。図3.2.3は、粘土／繊維=85/15の試料についての測定であるが、他の同90/10および95/5も大差のない曲線を示した。

検討および結論

粘土／植物繊維複合多孔体の圧縮挙動は、これまでの粘土多孔体とも類似している。一定の荷重(図3.2.

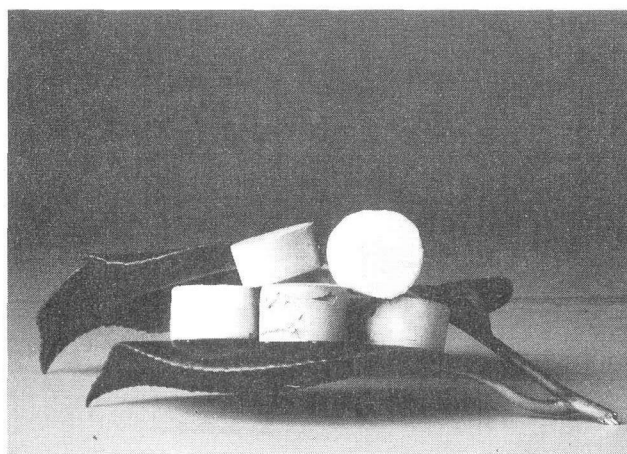


図3.2.1 粘土／植物繊維複合多孔体

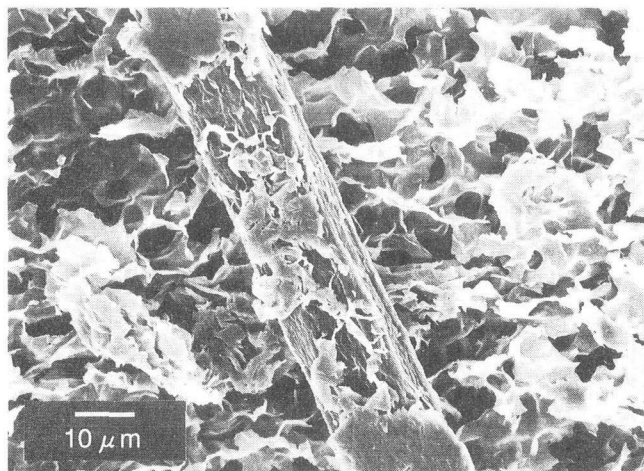


図3.2.2 粘土／植物繊維複合多孔体の断面, SEM

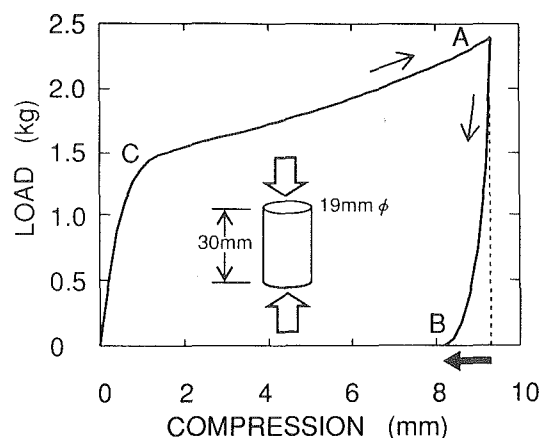


図3.2.3 粘土／植物繊維複合多孔体の圧縮挙動

3のC点)まで荷重に耐えた後、容易にしかし徐々に圧縮され、一般のセラミックスのように破壊することはない。容易に圧縮されはじめる点(図3.2.3, C)を圧縮強度と定義すれば、本試料の圧縮強度は $550\text{g}/\text{cm}^2$ であって、粘土だけの粘土多孔体に比べると、若干の強度増である。従って、植物繊維を添加することでの増強効果は大きいとは言えない。ただし、粘土多孔体に土壌有機高分子のフミン酸を添加すれば、圧縮強度は $1280\text{g}/\text{cm}^2$ になることは以前の研究で判っているので、植物繊維およびフミン酸の混合で、市販の発泡ポリスチレンの圧縮強度($1000\text{g}/\text{cm}^2$)は凌駕して、一定の実用利用の可能性はあるものと考えられる(Fujita et al., 1990)。

本実験で興味深いのは、図3.2.3のAからB点まで、荷重の解除に伴って約10%ほど圧縮を回復することである。疑似的な弾力性である。繊維添加の効果と考えられるが、本実験では繊維の質、例えばアスペクト比や長さなど、については変数としていない。従って、弾力性の所以を含めて、増強効果など、より詳細に検討すべきことは未だ多く残されている(図3.2.4)。

参考文献

- 1) Fujita, T., Sugiyama, H., Adachi, M. and H. Nakazawa, Proc 9th Int. Clay Conf., 56-61 (1990)
- 2) Nakazawa, H., Yamada, H., Fujita, T., Hashizume, H. and S. Shimomura, Advanced Materials 93, V/A: Ecomaterials, R. Yamamoto ed., 157-160 (1994)

3. 2. 2 粘土／天然水溶性高分子複合多孔体

はじめに：

粘土多孔体の圧縮強度は約 $500\text{g}/\text{cm}^2$ であって、市販

の発泡ポリスチレンは約 $1000\text{g}/\text{cm}^2$ であるので、代替のためには、少なくとも倍またはそれ以上の強度増を果たさなければならない。粘土多孔体の組織と強度の関係から、同じ空隙率の多孔体であれば、空孔の径が小さい程、高強度になることは判っている。粘土細片の剪断応力のためと考えられる。前節で植物繊維を添加して機械的に高強度化することを試みたが、期待した程の効果はなく、むしろ土壌有機高分子であるフミン酸の添加の方が有効であった。フミン酸には、空孔の径を小さくする効果があった。

フミン酸は複雑な高分子で分子構造の詳細は不明であるが、水溶性であるので、同分子の周辺の水分子と相互作用して、氷が結晶する際には、同分子から遠く離れた自由な水分子と近傍の水分子が異なった挙動をすることは充分考えられる。すなわち、近傍の水分子は自由な水分子より結晶化のために余分なエネルギーを要し、そのために遅れて結晶化すると共に、より微細な氷結晶になると推定された。そこで、高強度化のための添加物として、水溶性の天然有機高分子一般に、対象を広げることとした。

一方、第2章で考察した「地球環境に親和的な素材」の視点からすると、金属や石油製品を代替すべき素材は生態系を構成する「地球表層物質」であるべきである。その意味では、土壌有機高分子や生物が再生産する生物高分子は、粘土と主従／正副の関係にはない。粘土に天然有機物を「添加」すると考えるより、粘土と天然有機高分子を等分に考えて、適当な比率の複合体で多孔体をつくり、発泡ポリスチレンを代替する目的を果たすべきであろうと考えた。

実験および結果：

粘土／寒天、デンプン、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、およびカルボキシルメチルセルロース複合多孔体
スメクタイトは前節で記述したのと同じく、天然の粘土を水簾によって精製した市販品(クニピアF, クニミネ工業製)を用い、水と重量比で1 : 9のゾルとした。寒天は分析級(Nakarai Chemicals)を用い、約 60°C の温湯に溶いて、1 : 9のゾルとした。両者を、0 : 100, 10 : 90, 20 : 80, 30 : 70, 40 : 60, 50 : 50, 60 : 40, 70 : 30, 80 : 20, 90 : 10, 100 : 0の比で混合して、複合ゾルとした。同複合ゾルをアルミニウム製の小缶(径19mm, 長さ30mm)に詰めて、液体窒素に浸潤させて急速凍結し($1 \times 10^{-2}\text{ml}/\text{sec}$ 程度)、真空乾燥して多孔体とした。

上記と同様に、デンプン(工業用コーンスターチ、

牛乳パックから新素材

—無機材質研究所—

環境にやさしい水溶性 読先(タリ)

95%が空気の多孔体(天びんの重さは7円)

初刊号

牛乳パックの廃棄問題は、環境と生活の大きな問題です。牛乳パックは、水溶性の無機質でできているため、水に溶け、自然に分解されます。この特性を利用して、多孔体の新素材を開発しました。この新素材は、95%が空気であり、天びんの重さはわずか7円です。これは、従来の多孔体材料と比べて、大幅に軽量化された点です。また、水溶性であるため、環境にやさしいと評価されています。

組と粘土原料に発泡材

ポリスチ代替に有望

無機材質研

10/2 日刊工業新聞

組と粘土原料に発泡材を開発し、ポリスチ代替に有望と評価されています。この発泡材は、組と粘土を原料とし、発泡剤を加えて作られています。その結果、軽量で、強度があり、ポリスチ代替に有望とされています。

粘土と牛乳パックで断熱・緩衝材を開発

発泡スチロールの代替に

92-01-008-06

Packing and Insulating Buffer Material of Clay and Milk Pack Fiber

H. Nakazawa and his research team of the National Institute for Research in Inorganic Materials have developed a heat-shielding buffer material made of clay and milk pack fiber which does not pollute the natural environment.

This new material, called clay-fiber composite porous material, has a very low density of 0.1, decomposes into the original clay when discarded, and can be regenerated after dispersal in water. The water resistance of the material can be used as a promising alternative material for a variety of applications.

この新素材は、粘土と牛乳パック繊維の複合多孔体で、密度が0.1と非常に低く、廃棄時に元の粘土に戻ります。また、水に分散すると再生可能であり、さまざまな用途に有望な代替材料として期待されています。

粘土と牛乳パックで発泡スチロール代替品

水に溶け再利用可能

10/5 朝日新聞

粘土と牛乳パックで作った発泡スチロールに似た多孔体を開発し、水に溶け再利用可能とされています。この代替品は、環境にやさしいと評価されています。

土から生まれて土に返る 軽く強い無公害素材

発泡スチロールの代替に

緩衝材、吸音材など

粘土・繊維複合多

この素材は、土から生まれ、土に返るという循環型です。軽く強い無公害素材として、発泡スチロールの代替に利用されています。また、緩衝材や吸音材などにも応用されています。

粘土と牛乳パックで作った発泡スチロールに似た多孔体

水に溶け再利用可能

10/5 朝日新聞

粘土と牛乳パックで作った発泡スチロールに似た多孔体を開発し、水に溶け再利用可能とされています。この代替品は、環境にやさしいと評価されています。

粘土と牛乳パックで作った発泡スチロールに似た多孔体

水に溶け再利用可能

10/5 朝日新聞

粘土と牛乳パックで作った発泡スチロールに似た多孔体を開発し、水に溶け再利用可能とされています。この代替品は、環境にやさしいと評価されています。

図3.2.4 粘土／植物繊維複合多孔体への社会的関心

クニミネ工業), ゼラチン(分析級, Kanto Chemicals), アルギン酸ソーダ(工業用, Kimitsu Chemical Ind.), およびカルボキシルメチルセルロース(工業用, Telnite)をそれぞれ水または温湯に溶いて, スメクタイトゾルと混合して, 複合多孔体を作製した。

多孔体組織および圧縮挙動

得られたそれぞれの, 粘土/水溶性生物高分子複合多孔体の組織を SEM で観察すると共に, 機械試験機 (INSTRON model 1123) で圧縮挙動を調べた。図 3.2.5 に, 代表的な SEM 像(粘土/寒天 = 0/100, 50/50, 100/0)を示す。粘土多孔体に比べて, 寒天との複合化で空孔の径が小さくなり, 寒天だけの多孔体では明瞭に, 自由水の氷の跡とは別に, ずっと径の小

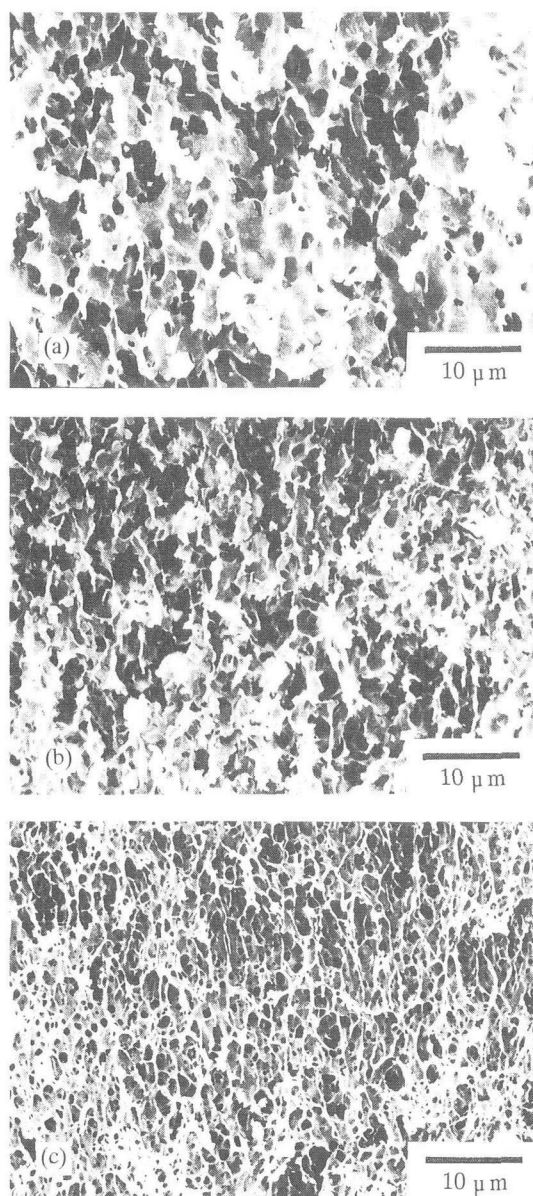


図3.2.5 粘土/寒天複合多孔体の組織 (SEM 像)
(a) 粘土多孔体 (b) 粘土/寒天複合多孔体 (粘土/寒天=50/50) (c) 寒天多孔体

さい微細孔ができています。図 3.2.5 C の写真コントラストが小さいことで見てとれるであろう。水溶性有機高分子との複合化で, 多孔体の強度が増すことが期待される。

図 3.2.6 は, 粘土/寒天比と生成した多孔体の平均孔径との相関を示す。孔径の測定は水銀ポロシメーター (Carlo Erba, Model PO-200) を用いた。寒天の増量に従って, 孔径の減少が明らかであろう。ただし, その効果は直線的ではないので, 粘土/寒天比が 50/50 程度以上寒天が増量しても効果は乏しい。

同多孔体を正確な円筒状(径19mm, 長さ30mm)に成型し, 圧縮挙動を調べた結果のうち粘土/寒天比 = 50/50 の例を図 3.2.7 に示す。圧縮速度は 0.5 mm/min。試料が元の長さの 90% に圧縮した時点で荷重を取りさり, 逆に回復する弾力性も調べた。圧縮強度の定義は難しいが, これまでどうり, 圧縮が急に進

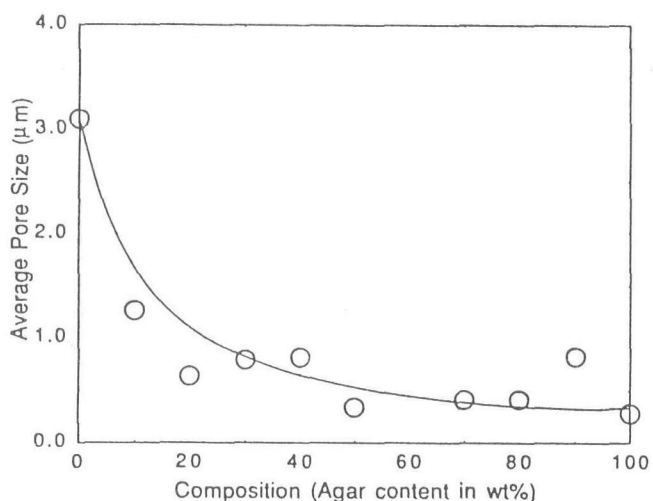


図3.2.6 組成比の異なる粘土/寒天複合多孔体の平均孔径の変化

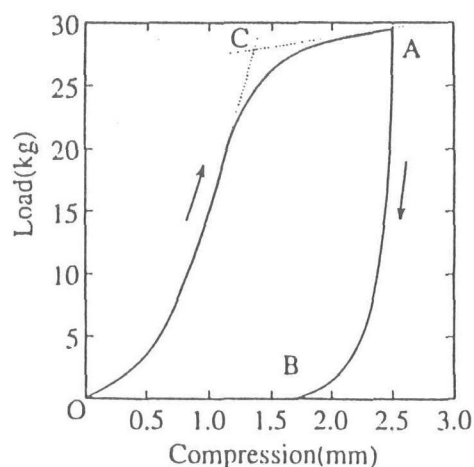


図3.2.7 粘土/寒天複合多孔体の圧縮挙動(粘土/寒天比=50/50, 空隙率90%)

行する図3.2.7C点に対応する荷重をもって圧縮強度とした。デンプン、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、およびカルボキシルメチルセルロースと粘土の複合多孔体もおおむね同じ圧縮挙動をとる。

検討および結論：

荷重／圧縮曲線は、粘土／天然水溶性高分子複合体が圧縮後に一定の回復力のあることを示している(図3.2.7, A から B)。試料の元の長さに比べて、約30%の疑似的な弾力性である。同図は粘土／寒天の例であるが、粘土／ゼラチン複合多孔体(粘土／ゼラチン=50/50)の場合は、約65%の回復が認められた。緩衝材としての応用にとって重要な機能が付加されたわけである。

多孔体の圧縮強度の定義は難しいが、これまでの一連の研究では、「荷重の増加に対して急激な圧縮が開始される点(図3.2.7, C)の単位面積あたりの荷重または力」と定義してきた。多孔体は急激な破壊を生じないのでもっと現象論的に、「圧縮方向に、元の長さの10%まで縮むのに必要な単位面積あたりの荷重または力」と定義することもできる。粘土／寒天比を変えた同複合多孔体の圧縮強度を測定し、粘土／寒天比で整理したのが、図3.2.8である。圧縮強度の定義で若干の数値的な差はあるが、組成比に対しては同様の関係を示す。圧縮強度は単位面積あたりの力、 N/mm^2 、で示してある。この単位では、市販の発泡ポリスチレンは約 0.22N/mm^2 の圧縮強度を有する。

粘土／寒天複合多孔体の圧縮強度は、明瞭に直線的ではないが、寒天の組成比が大きくなる程上昇する(図3.2.8)。約20%の添加で市販の発泡ポリスチレン

と同程度となり、50%では約5倍の強度を有する。複合化による高強度化は当初予想したように、寒天高分子の親水基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、と周囲の水分子との相互作用により、自由水とは異なった氷の結晶化が生じ、より微細な氷が生成して、結果として微細な空孔が生成するものと理解できる。

デンプン、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、およびカルボキシルメチルセルロースなど寒天以外の水溶性有機高分子を粘土と複合化することでも、多孔体の高強度化に効果があり、それぞれに数値上の差はあるが発泡ポリスチレンを凌駕する圧縮強度を有する。実用化に際しては、原料の前処理やコストあるいは工程の容易さなどを考慮して、実用化のための開発をすべきである。

参考文献

- 1) Ohta, S. & H. Nakazawa, Applied Clay Science, 9, 425 (1995)
- 2) Nakazawa, H., Yamada, H., Fujita, T. & Y. Ito, Clay Science, 6, 269, 1987)
- 3) Fujita, T., Sugiyama, H., Adachi, M. and H. Nakazawa, Proc 9th Int. Clay Conf., 56-61 (1990)
- 4) Nakazawa, H., Yamada, H., Fujita, T., Hashizume, H. and S. Shimomura, Advanced Materials 93, V/A: Ecomaterials, R. Yamamoto ed., 157-160 (1994)

3. 3 冷凍機による粘土／天然有機物複合多孔体の製造法に関する研究

はじめに：

実用に供し得る圧縮強度を有する粘土および粘土／水溶性有機高分子複合体を製造する鍵点は、凍結乾燥に際してできるだけ急速に凍結して氷結晶の粒成長を抑えることであった。そのため実験室規模では熱伝導のよい金属小缶にゾルを容れて液体窒素に浸潤させる方法を採用した。しかし、液体窒素は低温の良好な寒剤である反面、凍結物(この場合は小缶)の表面で沸騰するので多量の窒素の気泡が生じ、そのため熱の伝導を阻害して、水の“急速”凍結にとっては必ずしも最も適した方法ではない。水の凍結温度より低ければ、寒剤の温度自体より熱伝導の良否が“急速”の条件を支配するであろう。また、本特別研究は、発泡ポリスチレンの代替を目指しているの、量産や製造の低コスト化も視野に入れなければならない。

本節では、試料と寒剤間の熱伝導と量産の両者を考慮して、平板状の冷凍機を製作し、それを用いた粘土

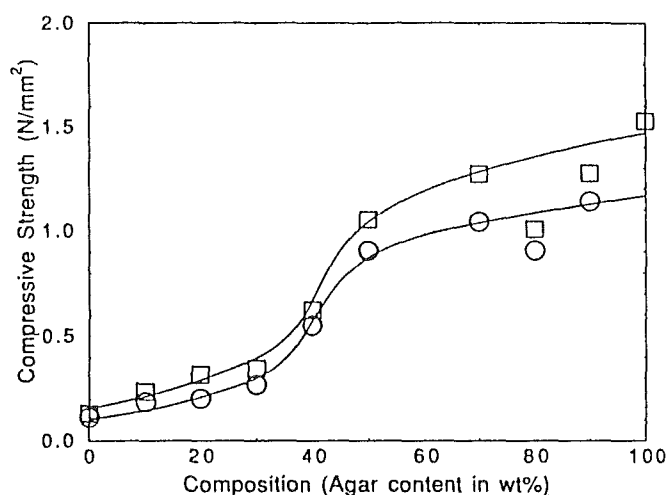


図3.2.8 組成比の異なる粘土／寒天複合多孔体の圧縮強度。ちなみに市販の発泡ポリスチレンの圧縮強度は 0.22N/mm^2

および粘土／水溶性高分子複合多孔体の製造を試みた。

凍結実験装置による粘土／水溶性高分子複合多孔体の試作：

試作した凍結実験装置(パネルフリーザー)の概念図を図3.3.1に示す。本装置は通常の冷凍機と同じ機構で、冷却部と放熱部よりなる。冷却部(図3.3.1右半分)は298mm×500mm×22mmの平板状で、平板の内部を冷媒が流れて冷却し-50℃まで任意の温度設定が可能である。設定温度を保持するための断熱材の配置など詳細は省略するが、総じて一般的な冷凍機である。

粘土原料は、実用性を考慮してこれまで用いたスメクタイトほど純度の高いものではなく、天然のベントナイト(スメクタイトを多量に含む岩石、山形産)を径5ミクロン以下に粉碎し、イオン交換でナトリウムイオンを富化したものを用いた。同原料に水を加えて固液比1：9のゾルとし、一昼夜放置して熟成した。

水溶性高分子としては、量産を考慮して原料の入手が容易なデンプン(工業用コーンスターチ、クニミネ工業製)を選び、温湯に溶いて1：9のゾルとした。粘土とデンプンの両ゾルを、100/0、80/20、50/50、20/80、0/100の比で混合して、複合ゾルとした。

同ゾルを、平板状冷凍機(-30℃に設定)上の100mm×100mm×5mmの枠内に流延して凍結し、真空乾燥後、組織観察と圧縮強度測定を行った。凍結速度は、約 5.0×10^{-1} ml/secであったので、液体窒素に浸潤させた場合の 1×10^{-1} ml/secに比べて、約5倍であった。

結果：

SEMによる組織観察

組成比の異なる粘土／デンプン複合多孔体の破断面のSEM像では、前節で記述した水溶性有機高分子の効果で、デンプンの比率が大きい程、空孔径が小さく

なる傾向を再確認した。典型的なSEM像(粘土／デンプン比=100/0、50/50、0/100の)を図3.3.2に示す。

圧縮強度特性

冷凍機を用いて製造した粘土／デンプン複合多孔体は板状であるので、50mm×50mmに切断し、積み重ねて厚さ25mmに成型した。この試料を圧縮強度試験機(島津AGS-100A、ロードセル1000kg、ヘッドスピード0.5mm/min)で、試料が10%(25mm)圧縮される時の荷重を測定し、その値を圧縮強度とした(前節参照)。

粘土／デンプン比の異なる試料の圧縮強度の変化を

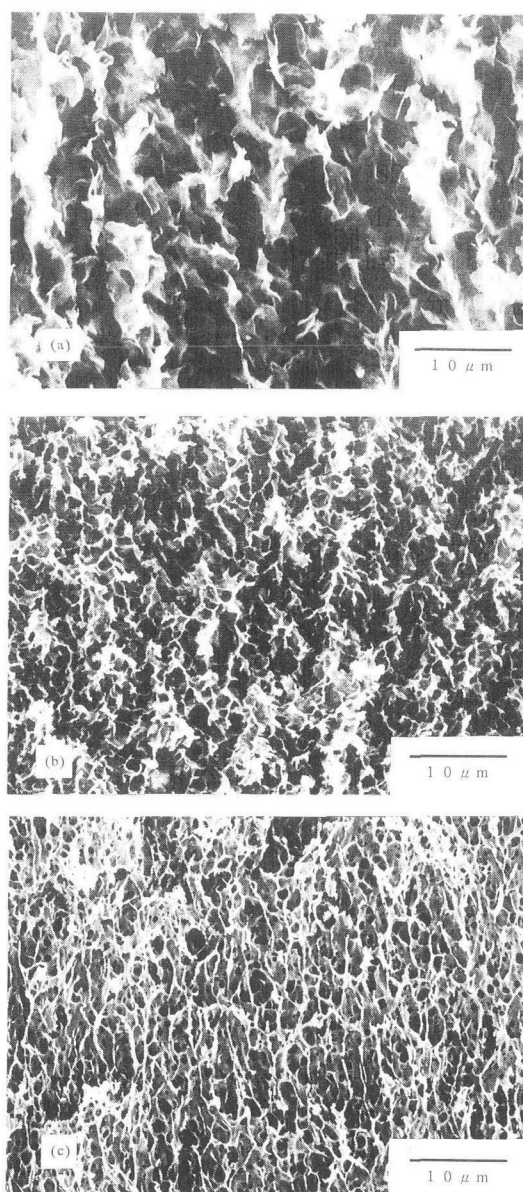


図3.3.2 冷凍機を用いて凍結乾燥した粘土／デンプン複合多孔体の組織(SEM像) (a)粘土 (b)粘土／デンプン複合多孔体(粘土／デンプン比=50/50) (c)デンプン

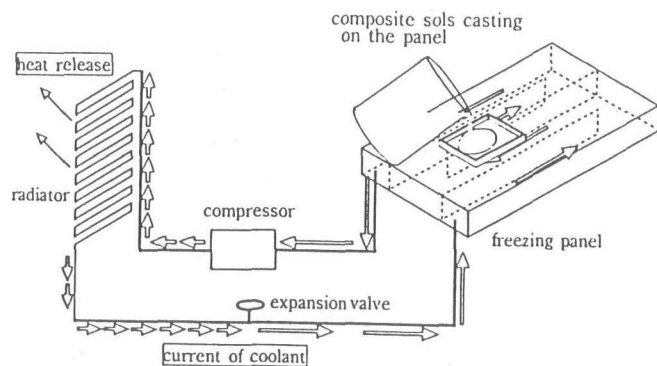


図3.3.1 急速凍結用平板型冷凍実験機(概念図)

図3.3.3に示す。同図には比較のために、同様の組成で液体窒素に浸潤させてつくった多孔体の圧縮強度（前節記述），および市販の発泡ポリスチレンの圧縮強度も直線で描き入れてある。

液体窒素にゾルを浸潤させる実験室の方法から本冷凍機による方法への，凍結法の変更は大きく圧縮強度の改善に寄与したことは明瞭である。前節でのべたように，デンプンの比率の増加に伴って多孔体の圧縮強度が増加することは予測されていたが，冷凍機を用いることで，粘土だけを用いた粘土多孔体でも，市販の発泡ポリスチレンの強度を凌駕し，粘土／デンプン比＝50/50では約6倍以上の圧縮強度になったのは大きな進歩であった。

本実験の結果，粘土または粘土／有機水溶性高分子複合多孔体が，市販の発泡ポリスチレンより数倍の圧縮強度を有するための製造方法が確立され，少なくとも凍結プロセスでは，量産化が可能であることが実証され，発泡ポリスチレン代替の目的に大きく前進した。

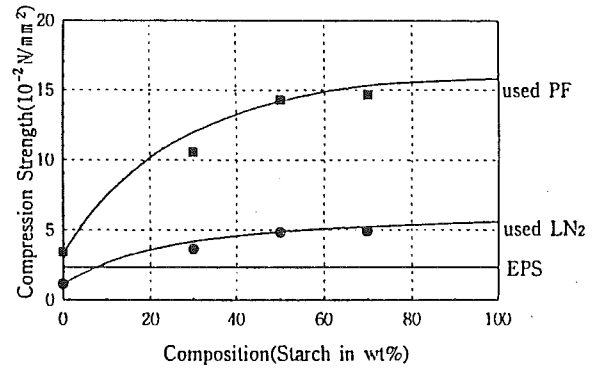


図3.3.3 組成比の異なる粘土／デンプン複合多孔体の圧縮強度。PF：平板型冷凍機法，LN2：液体窒素浸潤法，EPS：市販発泡ポリスチレン

参考文献

- 1) 太田俊一，中沢弘基，粘土科学35，165(1996)

第4章 粘土／フミン酸相互作用と粘土／フミン酸複合多孔体に関する研究

4. 1 はじめに

粘土や砂など鉱物の粉末とは異なり、「土壌」には生物起源の黒褐色の腐植物質と呼ばれる、複雑で不均質な有機高分子が含まれている。そのため土壌中の鉱物粒子は相互に粘結して独特の塊粒組織を有する。地球環境親和型の材料を研究する上では、生態系を構成する物質として最も基本的な土壌を無視することはできない。土壌は、勿論農学分野の研究対象で、そのマクロからミクロの構造や物性もこれまで、農業生産や農学の視点から研究されてきた。その知識や経験が活用されれば、新しい地球環境親和型の材料や技術が生まれるであろうと期待される。

土壌中の腐植物質は、土壌に含まれる全有機物質のうちの65～75%を占め、(1)フミン(pH 全域で水に不溶)、(2)フミン酸(>pH=2で水に可溶)、(3)フルボ酸(pH 全域で水に可溶)に大別される。それらは金属イオンや酸化物、水酸化物、珪酸塩鉱物、あるいは他の有機物、例えば有害物質など、相互作用してキレート・錯化合物をつくることも知られている。天然の土壌は、腐植物質と微細鉱物の複合体があることも知られている。

本特別研究では、地球環境親和型素材の開発の基礎研究の一環として、典型的な粘土鉱物、モンモリロナイトとフミン酸の相互作用のpH依存性や生成する複合体の微細組織の関係を調べると共に、pHの異なる条件で粘土／フミン酸複合多孔体をつくり、その圧縮強度を調べて、同多孔体で発泡ポリスチレン代替の可能性を追及した。

4. 2 pH 及び濃度に依存したフミン酸 モンモリロナイト複合体の形成

腐植物質中のフミン酸と、モンモリロナイトとの吸着関係のpH及び濃度依存性を調べ、フミン酸／モンモリロナイト複合体についてX線回折及び電子顕微鏡により調べた。

モンモリロナイトは、天然のナトリウムモンモリロナイトを用いた。フミン酸はアンモニウム塩のものを使用した。

ナトリウムモンモリロナイト40mgに対してフミン酸4～100mgを加え、15mlの蒸留水を加え、pHを3

～14に調整した。試料は24時間攪拌し、その後遠心分離により固液分離した。液相中のフミン酸量を紫外可視分光器の254nmの吸収量により求め、フミン酸の吸着量を求めた。沈澱物は蒸留水により洗浄し、凍結乾燥試料は温湿度制御X線回折装置及び電子顕微鏡により調べた。

フミン酸のモンモリロナイトに対する吸着関係は、すべてのフミン酸濃度で、酸性側ではフミン酸は多くモンモリロナイトに吸着し、アルカリ側では吸着量が少ないという傾向を示した(図4.2.1)。複合体のX線回折では、pH4～5では特に複合体のピークプロファイルから相対強度の低下と鈍化を示した。アルカリ側では上記の傾向は示さなかった。pH4の複合体の電子顕微鏡観察から、複合体は球状の凝集体となることが分かった(図4.2.2)。また得られた回折パターンにはハローあるいは弱い回折点が小数現われた。アルカリ側の複合体は、平板またはリボン状であり、回折パターンは六方対称上に強度を持つリングが現われた(図4.2.3)。

電子顕微鏡による観察及びX線回折分析から複合体の形態については、酸性側で作成した複合体を形成するモンモリロナイトは薄い珪酸塩シートに剥離して

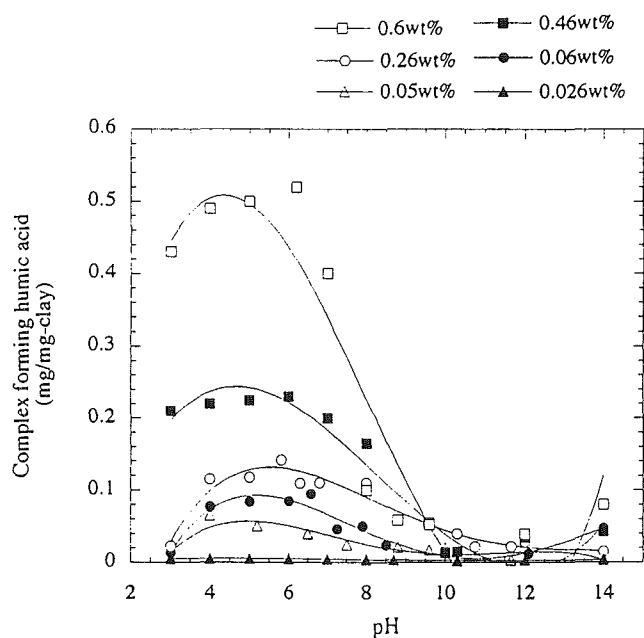


図4.2.1 フミン酸のモンモリロナイトに対する吸着等温線

おり、回折で小数のスポットしか現われないことから、モンモリロナイトの平面構造が歪んでいると考えられる(図4.2.2)。アルカリ側の複合体は電子顕微鏡、X線回折の結果からモンモリロナイトの構造に変化はないことが分かった(図4.2.3)。アルカリ側でのモンモリロナイトの変化が少ない点については、アルカリ側ではフミン酸のモンモリロナイトに対する吸着量が少ないことに依ると言える。

フミン酸は酸性側ではファンデルワールス力などにより凝集体を形成し、高いpHではコイル状の形態をとることが知られている。このことから、pH4で形成した複合体の球状形態は明かにフミン酸が酸性領域で

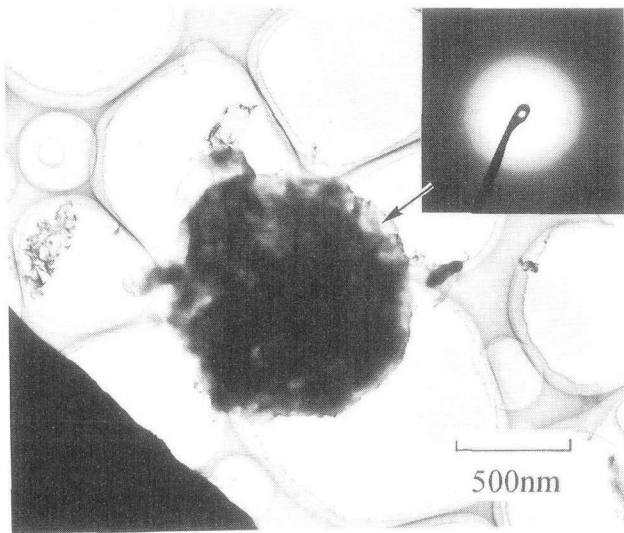


図4.2.2 pH4でのモンモリロナイト／フミン酸複合体の電子顕微鏡写真とX線回折図

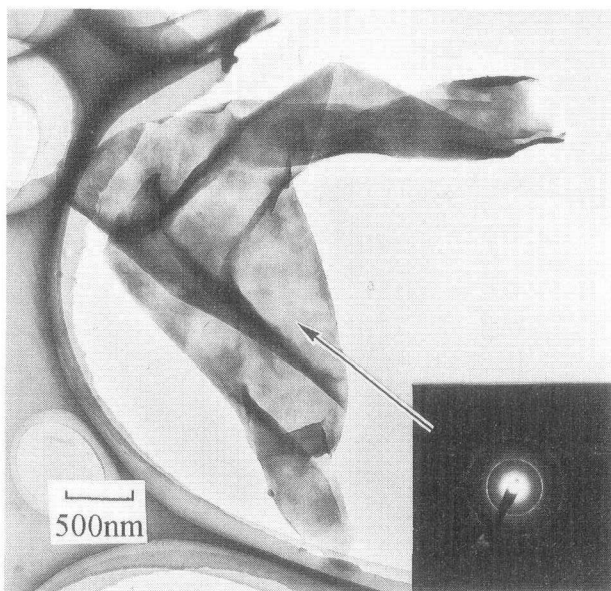


図4.2.3 pH12でのモンモリロナイト／フミン酸複合体の電子顕微鏡写真とX線回折図

凝集体となることより生じたものであり、側鎖が正に帯電しているためにモンモリロナイトと多く複合体を形成しうると解釈できる。

4.3 スメクタイト・フミン酸複合多孔体：圧縮強度の組成及びpH依存性

スメクタイト多孔体は、フミン酸を添加することで強度がアップすることは知られている。しかしながら、スメクタイトとフミン酸の組成比による圧縮強度の変化についての十分な研究がなされていなかった。スメクタイトとフミン酸の組成比と圧縮強度の関係について、さらに混合ゾルのpHと圧縮強度の関係について調べた。

(1) 圧縮強度の組成依存性

多孔体作成は、粘土ゾル、フミン酸水溶液の濃度を10wt%とし、混合比を粘土ゾル：フミン酸=10：0から1：1で変化し、多孔体の比重が $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ となるように調整した。そして、10%圧縮強度を測定した。圧縮強度は組成比=70/30あたりで最高値($3700\text{gf}/\text{cm}^2$)を示した(図4.3.1)。

(2) 圧縮強度のpH依存性

上記と同様なスメクタイト：フミン酸比のゾルを0.1、と0.05Nの塩酸、または0、1Mと、0.2Mの水酸化ナトリウム溶液を用いて多孔体を作成し、pH値依存性を調べた。

図4.3.2に示すようにスメクタイトーフミン酸系多孔体の圧縮強度は組成及び、pHに依存しており、スメクタイト／フミン酸組成比=80/20~60/40、出発ゾルのpH=6~9の範囲で圧縮強度が最高となることが判った。また、各pH値での多孔体の平均細孔径

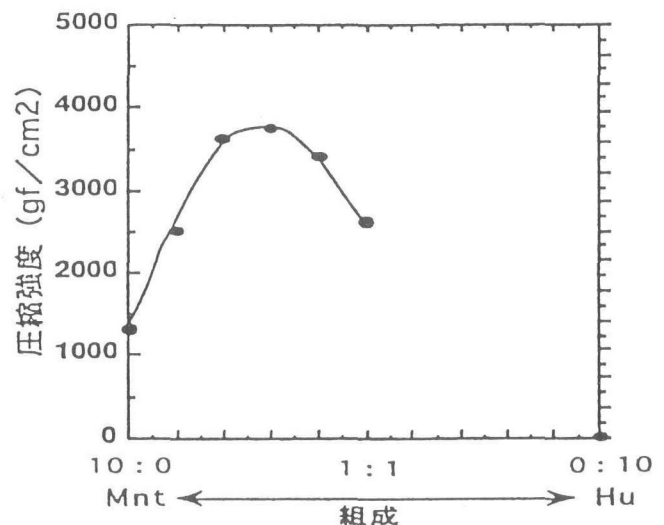


図4.3.1 組成による圧縮強度変化

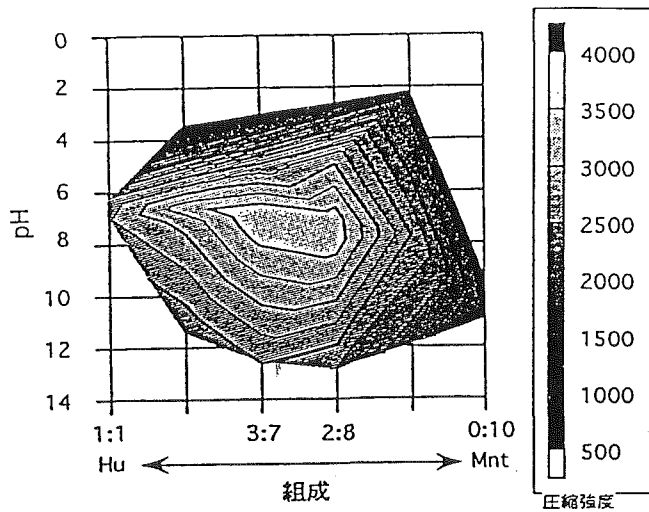


図4.3.2 圧縮強度の組成及びpH依存性

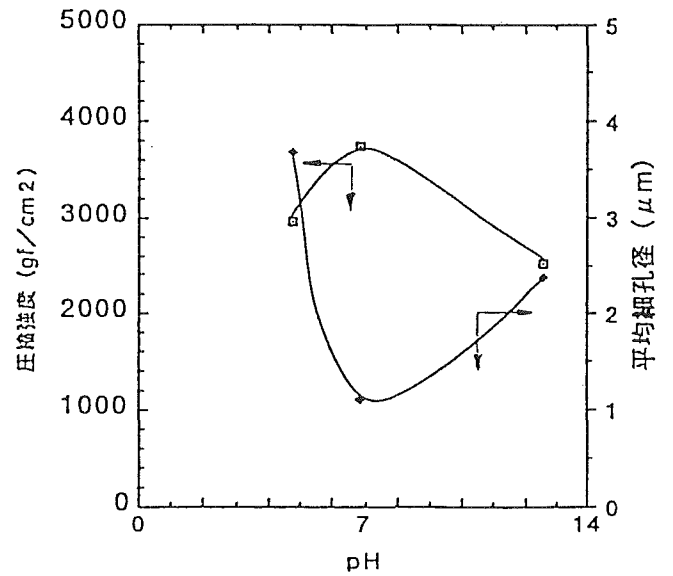


図4.3.3 圧縮強度と多孔体の平均細孔径

を測定した結果、圧縮強度と負の相関が見られ(図4.3.3)、フミン酸添加により細孔径が小さくなることで圧縮強度が上昇したと考えられる。

参考文献

- 1) Ohashi, H. & H. Nakazawa, Clay Minerals, 31, 347-354 (1996)
- 2) 中沢弘基, 下条芳範 特許第2691696号(1995)

第5章 粘土複合化による熱可塑性樹脂の高機能化

5.1 緒言

地球環境親和型材料の創製に関しては、大きく2つの戦略が考えられる。1つは、石油化学製品代替品の創出である。他の一つは、現在用いられている石油化学製品の長寿命化・高剛性化・高耐熱性化等の高機能化である。後者の開発により、現材料の省資源化、軽量化が可能になる。従って特に自動車分野等では、低燃費化等による地球環境改善にも貢献できる材料になる。この一つの候補として、ナノコンポジットが注目されている。

ナノコンポジットとは、無機成分をポリマーマトリックス中にナノメートル次元で分散制御させた超微細分散複合系(1~100nmの大きさのもの)の総称であり、国内外において研究開発が盛んに進められている¹⁻³⁾。1970年代後半、国内の化学メーカーでモンモリロナイト層間にアミンをインターカレート(包接)した層間化合物とエポキシを混合した後、加熱硬化させることでナノコンポジットの製造に成功している⁴⁾。このエポキシ系ナノコンポジットは、カメラ一体型VTRのアルミダイカスト代替材料として実用化されている。また、層状珪酸塩をナイロン6中に均一に分散させたナイロン6-粘土ハイブリッド(NCH)は、 ϵ -カプロラクタムを珪酸塩層間において重合させることによって得られている⁵⁾。NCHは、厚さ1nmのシリケートシートがナイロン6中で分子レベルで分散しているために、機械的特性、耐熱性、ガスバリア性に優れており、自動車のタイミングベルトカバーや包装材料等に実用化されている⁶⁻⁸⁾。

上に述べたNCHの出現に触発され、国内の樹脂・コンパウンドメーカーなどが相次いで特許出願している⁹⁻¹⁴⁾。その殆どは、珪酸塩の層間にモノマーをインターカレートして重合するという方法を採用している(図5.1a)。しかし、層間重合によるナノコンポジットの製造は、工業的視点からみると以下のような欠点が挙げられる。

- 1) プロセス上の制約が大きいので材料設計の自由度が狭い。
- 2) 重合系が限定される。
- 3) 製造プロセスの省エネルギー化・省工程化が難しい。

従ってより簡便な化学工学的プロセスでナノコンポジットを製造することが望まれていた。

層状珪酸塩は、様々な分子、イオン、クラスターをインターカレートして独自の性能をもつ層間化合物を形成する。親有機物化された層間化合物は、高分子材料との親和性が良好のため、融解した樹脂材料と混合することによってナノコンポジットを製造することが可能になる。本研究においては、層間化合物の基盤技術の構築の一つとして、混練法ナノコンポジット開発に取り組んだ(図5.1b)。混練法ナノコンポジットは、種々の熱可塑性樹脂に応用でき、幅広い用途展開が可能になる。本研究により、層状珪酸塩の親有機物化、熱可塑性樹脂/層間化合物の物性・構造・インターカレーション過程、複合化プロセスが明らかとなった。

5.2 実験

5.2.1 層状珪酸塩の親有機物化

層間化合物は、層状珪酸塩の交換性カチオンと有機カチオンのイオン交換反応によって調製した。層間化合物の物理化学的性質は、ナノコンポジットの力学的特性に大きく影響すると考えられる。そこで、二つの異なる性質の層状珪酸塩について有機分子のインターカレーション性について調べた。層状珪酸塩には、Li型テニオライト(Li-TN, トピー工業)とLi型ヘクトライト(Li-HT, トピー工業)を使用した。それぞれの化学組成式は、 $\text{Li}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ 及び $\text{Li}_{0.33}(\text{Mg}_{1.67}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ である。イオン交換容量(CEC)は、それぞれ215(meq/100g)

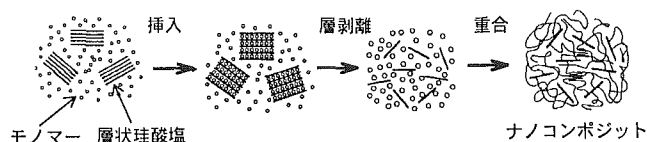


図5.1a 層間重合法によるNCH合成のプロセス

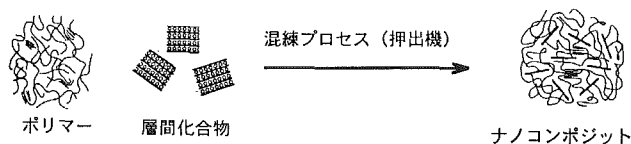


図5.1b 層間化合物の最適化による押出機を用いたナノコンポジット製造プロセス

及び58(meq/100g)である。有機カチオンは、化学式 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$, $n=4\sim 22$ で表される鎖長の異なる n -アルキルトリメチルアンモニウムクロライド(TMA)を用いた。層間化合物は、カチオン濃度比が $\text{TMA}^+/\text{Li}^+=0.5, 1.0, 2.0$ で混合し、60℃の水溶液中でのイオン交換反応の後、洗浄、乾燥、粉碎して調製した。得られた粉末試料は粉末X線回折(XRD)法及び熱重(TGA)法を用いて解析した。

5. 2. 2 混練法によるナノコンポジットの合成

5. 2. 2. 1 試料

溶融法で合成したLi-TN(トピー工業)、水熱法で合成したNa-HT及び固相反応法でタルクから合成した四珪素マイカNa-TSM(コープケミカル)をそれぞれ化学式 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ で表されるジステアリルジメチルアンモニウムイオン(DSDMA)で処理して層間化合物DSDMA-TN, DSDMA-HT, DSDMA-TSMを調製した。DSDMA-TNの有機処理量は、 $\text{DSDMA}^+/\text{Li}^+$ 比が0.7, 1.0, 1.5である。それぞれを以下では、0.7DSDMA-TN, 1.0DSDMA-TN, 1.5DSDMA-TNで表す。これらの層間化合物をポリアミド6(PA6, ノバミッド1010J, 三菱エンジニアリングプラスチック), ポリアミド66(PA66, システムA216, 昭和電工), ポリプロピレン(PP, ショウアロマーSMA810B-3, 昭和電工)に配合して同方向二軸押出機で溶融混練してコンパウンドを作成した。

5. 2. 2. 2 サイドフィードプロセス

層状珪酸塩の分散状態を改善するために、DSDMA-TSMゾルをキシレンで膨潤させ、押出機サイドからプランジャーポンプを使ってフィードし、溶融PPと複合化した。膨潤促進剤としてのキシレンは押出機途中のベント口から真空脱気した。

5. 2. 2. 3 評価

コンパウンドは75t型締圧の射出成形機で試験片を成形し、曲げ弾性率(ASTM 790)及び加重たわみ温度HDT(ASTM D684)の測定を行った。樹脂中での珪酸塩の分散状態は、クライオミクロトームで超薄切片をサンプリングし、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により検討した。

5. 3 結果

5. 3. 1 層間化合物のインターカレーション性¹⁵⁾

溶融法で合成したLi-TNとLi-HTをTMAでイオ

ン交換処理し、その層間化合物としてのインターカレーション性について調べた。ドコサイルトリメチルアンモニウム(TMA(C22))でイオン交換処理したTN(TMA(C22)-TN)及びオクタデシルアンモニウム(TMA(C18))でイオン交換処理したHT(TMA(C18)-HT)のXRDパターンを図5.2aと5.2bにそれぞれ示す。異なるTMA濃度($\text{TMA}^+/\text{Li}^+=0.5, 1.0, 2.0$)で処理された試料のXRDパターンは、それぞれ曲線

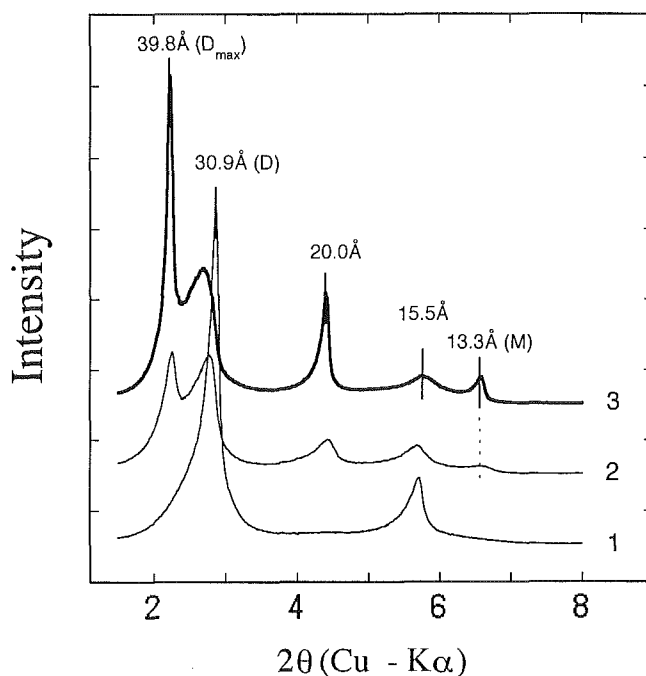


図5.2a TMA(C22)/TN 層間化合物の XRD パターン

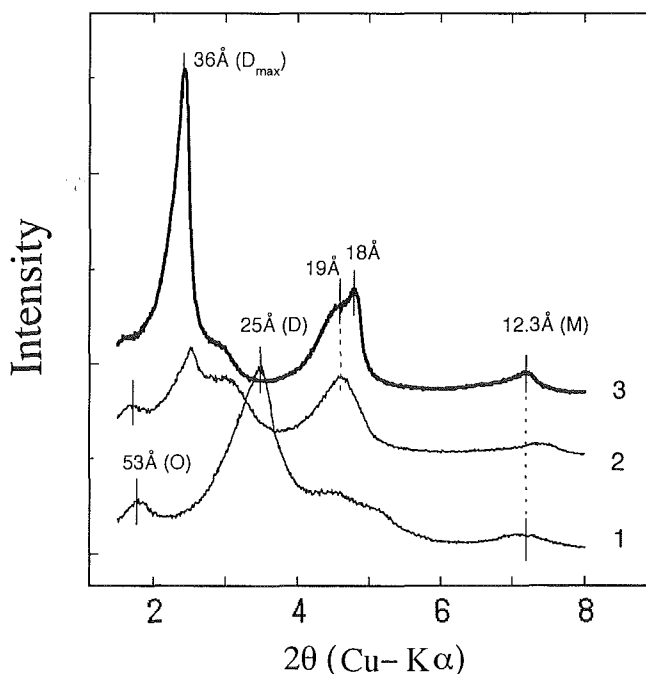


図5.2b TMA(C18)/HT 層間化合物の XRD パターン

1, 2, 3として示されている。図5.2aで観察されたXRDピークのd値は、39.8, 30.9, 20.0, 15.5そして、13.4Åである。その中で20.0, 15.5Åのピークは、それぞれ39.8, 30.9Åの002反射に対応する。更に、幾つかの試料において低角度側に非常に強度の弱いブロードなピークが観測された。TMA⁺濃度を变化させることによって、それぞれに異なるXRDパターンが観測された。曲線1のピークの半価幅は、曲線3の約1.5倍以上ある。曲線2は、曲線1と3の中間的な状態を示しており、これはインターカレーションの中間状態を示唆するものである。TMA-TN及びTMA-HTの観測された全てのピークのd値をTMAの炭素数に対してプロットした(図5.3a, 5.3b)。黒点(●, ▲)は、過剰のTMA処理(TMA⁺/Li⁺=2.0)のときの最

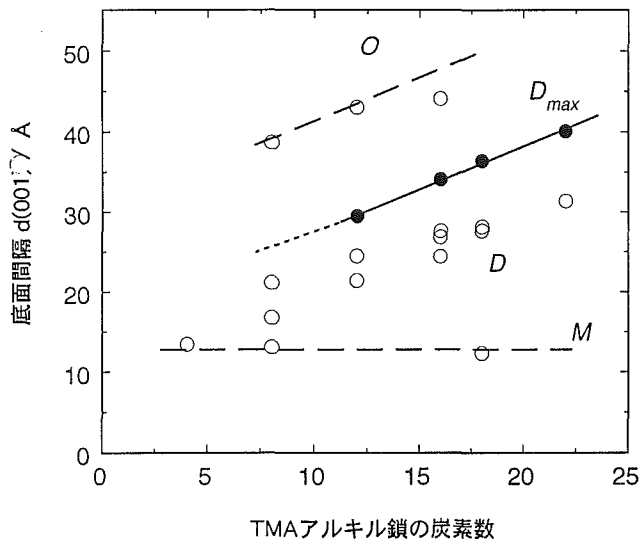


図5.3a TMA/TN層間化合物の底面間隔とTMAアルキル鎖長との関係

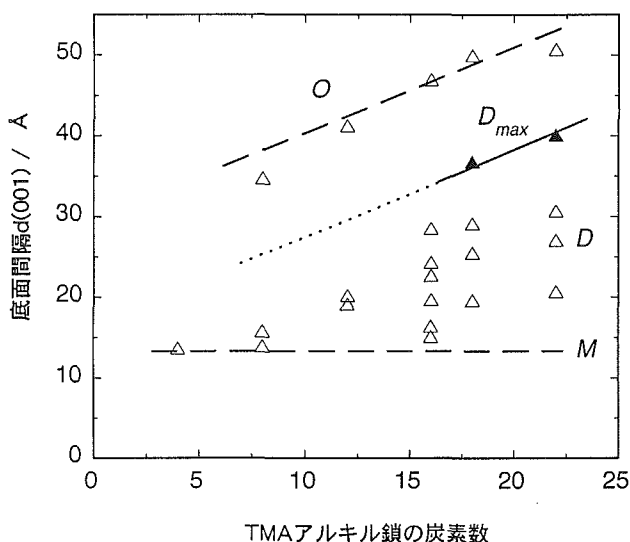


図5.3b TMA/HT層間化合物の底面間隔とTMAアルキル鎖長との関係

大の底面間隔であり、炭素数に伴って増加している(実線D_{max})。白抜き点(○, △)は、その他全ての観測ピークのd値である。双方の層間化合物について炭素数8から22までの領域で3つの直線関係が示されている(図5.3a, 3.3b)。最小のd値は約13Åであり、これは炭素数に対して変化していない(破線M)。TMA処理量がTMA⁺/Li⁺=0.5, 1.0の試料では、長周期ピークのd値が炭素数に伴って増加した(破線O)。

5. 3. 2 ナノコンポジットの力学的性質と分散性

DSDMA-TSM/PA66ナノコンポジットの曲げ弾性率及びHDTの結果を示す(図5.4a)。DSDMA-TSMを5%添加したPA66は、曲げ弾性率は約5GPa, HDTは145℃に大幅な物性改善を示した。これは、DSDMA-HT, 未処理Na-TSM添加系と比較しても大きな差異である。これに対してPP/DSDMA-TSM系では、十分な補強効果がみられなかった(図5.4b)。

DSDMA-TSMを5%添加したPA66では、層状珪酸塩がほぼ1nmの厚みで単層剥離していた(図5.5)。それに対してDSDMA-TSMを5%添加したPPでは、十数枚重なった珪酸塩シートが、300から500nmのドメインとして分散していた。サイドフィード法で作成したDSDMA-TSM/キシレンゾルと熔融PPの複合系では、層状珪酸塩の薄片化(厚み方向10~30nmで分散している)が進み、曲げ弾性率を2.30GPaから2.53GPaに増加することができた(図5.4b)。

また、PA6と有機カチオン濃度の異なるDSDMA-TNとDSDMA-HTを熔融混練し、曲げ弾性率とHDTへの影響を調べた(図5.6)。DSDMA量の増加によって曲げ弾性率及びHDTは、低下する傾向にあることがわかった。特にDSDMA-TNは、DSDMA濃度に

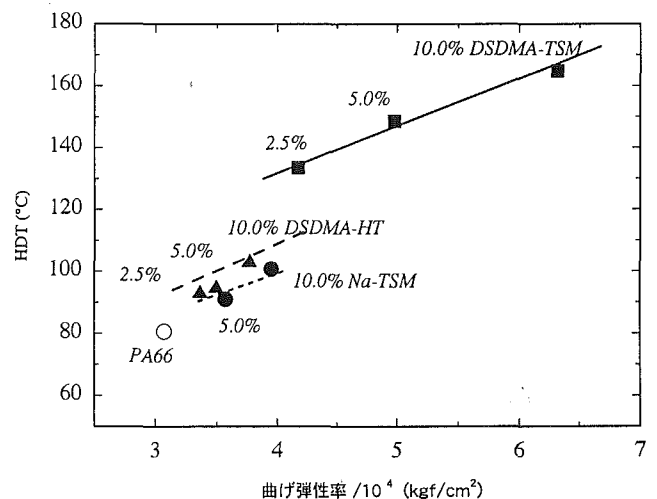


図5.4a PA66ナノコンポジットの曲げ弾性率及びHDTの関係

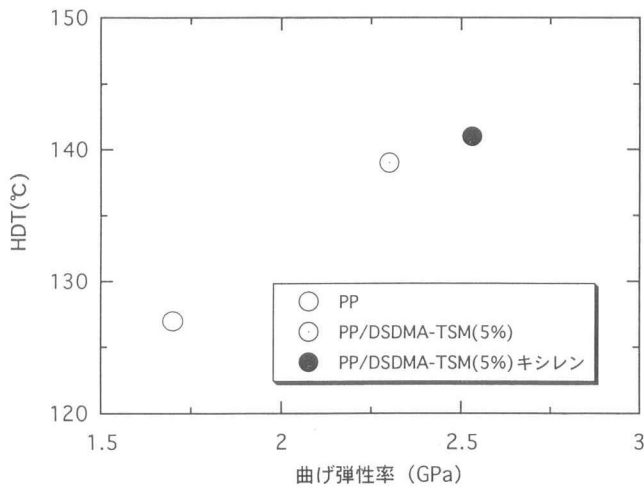


図5.4b PP ナノコンポジットの曲げ弾性率及び HDT の関係

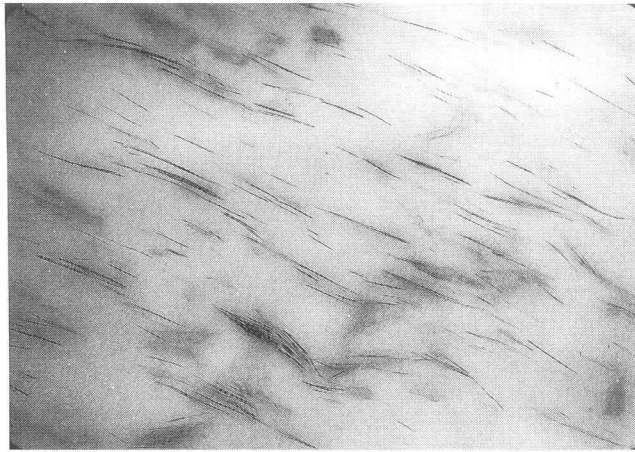


図5.5 PA66ナノコンポジットの透過電子顕微鏡像

よって HDT を著しく変化させた。

5. 4 議 論

図 5.2 a, 5.2 b で示された XRD パターンを比較すると、TMA/TSM の 001 反射は、半価幅が狭く、TMA の増加に伴う低角度側へのピークの転移が明確であった。TSM は、HT に比べ二次元的に大きなシートであり、有機カチオンを高密度で配列させることを示唆している。この二つのタイプの珪酸塩を比較すると、結晶性の高いマイカ (TSM や TN) の方が、ナノコンポジットにしたときに大幅な物性改善を見込むことができる。この様な層間化合物の特性は、PA66/DSDMA-TSM と PA66/DSDMA-HT の物性結果と矛盾していない (図 5.4)。

PA をマトリックスとした場合、層状珪酸塩中の有機カチオン量を増加することによって薄片化 (ナノメートルレベルの分散) が進行するが、一方で過剰量

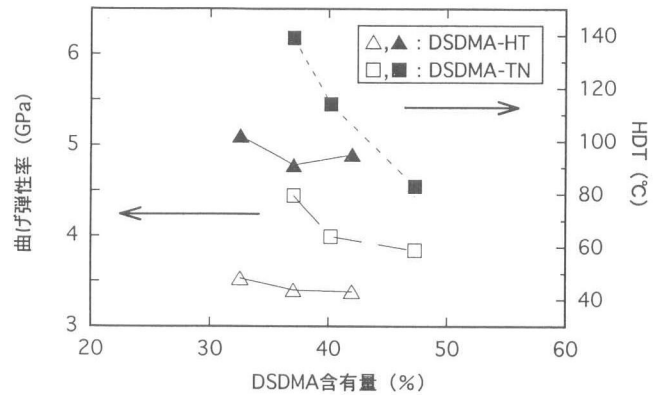


図5.6 層間化合物の有機処理量と PA6系ナノコンポジットの諸特性

の有機カチオンが材料の物性値を低下させる一因にもなっている。これは、DSDMA が TSM の分散剤としてのみ作用しているだけで、PA と相互作用を持たないことが原因であると考えられる。従って、DSDMA 濃度には、最適値が存在する。

キシレン溶媒で膨潤化させた DSDMA-TSM と PP とを混練することによって、DSDMA-TSM の薄片化が達成できた。その結果、曲げ弾性率を向上させることができた。HDT は、DSDMA-TSM の分散状態よりも有機カチオン量に依存している。しかし、サイドフィード法で作成した PP 複合系中の TSM の分散状態は、PA ナノコンポジットのレベルには及ばない。恐らく 190℃ の PP 混練場に DSDMA-TSM キシレンゾルを注入したときに TSM シート間の溶媒が揮発して再積層したものと考えられる。層間化合物及び PP 樹脂の改質による非溶媒プロセスの検討が今後の課題である。

5. 5 ま と め

ナノコンポジットの特徴は、低比重で高剛性、高耐熱性を発現する。従来のガラス繊維強化グレードに比べ、比重換算で高剛性化が達成できる (図 5.7)。また、無機成分が従来の複合系に比べて特に少ないのでベース樹脂のもつ流動性を損なうことないので薄肉成形にも適している。これらの材料は、長寿命化、省資源化、軽量化が可能になり、地球環境親和型材料のひとつとして自動車産業分野等において用いられる可能性が高くなった。

参考文献

- 1) S. Komarneni, J. Mater. Chem., 2, 1219(1992).
- 2) H. Gleiter, Adv. Mater., 4, 474(1992).

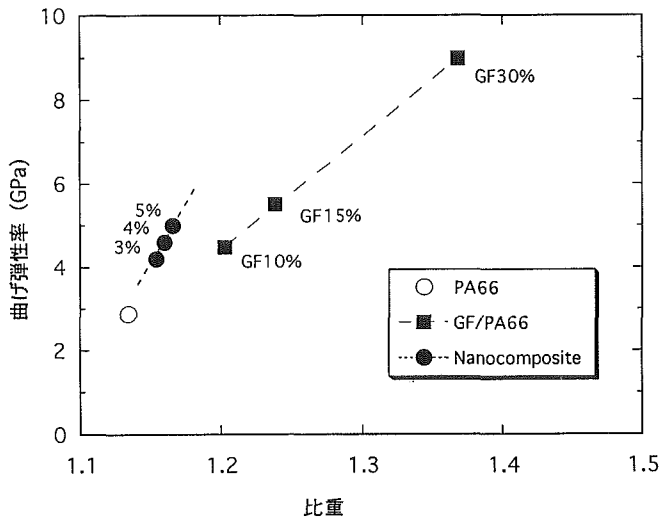


図5.7 PA66ナノコンポジット，ガラス繊維強化PA66及びPA66の曲げ弾性率と比重の関係

3) R.F. Ziolo, E.P.Gennelis, B.A.Weinstein, M.P.O'Horo, B.N.Gangly, V.Mehrotra, M.W.Russell and D.R.Hoffman, Science, 257, 219 (1992).

- 4) 日特公 昭56-46492(安藤新産業)
- 5) Y.Fukushima and S.Inagaki, J. Incl. Phen., 5, 473 (1987)
- 6) Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, Y.Fukushima, T.Kurauchi and O.Kamiga-ito, J. Mater. Res., 8, 1185 (1993).
- 7) 岡田 茜, 高分子, 42, 589 (1993).
- 8) T.Kurauchi, A.Okada, T.Nomura, T.Nishio, S.Saegusa and R.Deguchi, SA E Technical Paper, 910584 (1991).
- 9) 日特開 平5-58241(クラレ)
- 10) 日特開 平5-194851(東ソー)
- 11) 日特開 平5-306370(三菱化成)
- 12) 日特開 平6-41346(カルプ工業)
- 13) 日特開 平6-248176(ユニチカ)
- 14) 日特開 平7-26123(東洋紡)
- 15) K.Tamura and H.Nakazawa, Clays & Clay Miner., 44, 501 (1996).
- 16) B.K.G.Theng, 1974, Intercalations with organic Compounds of Biological Importance. In The Chemistry of Clay-Organic Reactions, New York: Jhon Wiley & Sons, 136-210.

第6章 残された問題と将来展望

本特別研究では、地球環境の永続保全のために、材料科学の取り組む方向を考察・提案し(第2章)、これまでの研究実績を背景に、具体的な地球環境親和型材料として、生態系の構成物質で石油製品の発泡ポリスチレンを代替させる粘土／天然有機高分子複合多孔体の創出することを主眼とした(第3章)。関連する基礎研究(第4章)、および石油製品である熱可塑性樹脂に粘土鉱物を添加して高強度化、長寿命化する研究(第5章)を加えて、将来の石油消費の低減に寄与することを目指して5年間研究した。

環境の永続保全は人類文明の直面する大問題であるので、一研究グループの努力で大きな寄与は望むべくもないが、少なくとも材料科学に一つの具体的な提案をすると共に、発泡ポリスチレンを代替し得る粘土／天然有機物複合多孔体の開発も果たした。環境コストの算出法がなく、廃棄処理の負担が製品に付加されない現状では、市場原理の前で同多孔体の実用化は立ち往生せざるを得ないが、役立つ材料を目指す以上は、社会進歩を待つだけでなく、市場競争に勝つ努力も続けられなければならない。同多孔体の製法のうち、

凍結工程の量産化の方法は開発し得たが、乾燥工程が未だコスト高となっている。また、同多孔体が水溶性で再利用が容易である長所は、逆に水に弱い短所ともなり実用に制限が加わっている。発泡ポリスチレンとの市場競争に勝つためには、これらの点の改善が必要であろう。

環境の永続保全に寄与する材料科学として、生態系を構成する「地球表層物質」による金属や石油製品の代替、再利用、長寿命化技術の開発を提案したが、地球表層物質は粘土や土壌や生物有機物などで、それらの構造や物性は、ダイヤモンドや高純度シリコンあるいは石油有機化合物に関するわれわれの知識に比べると、ほとんど判っていないに等しい程、われわれの知識は乏しい。本特別研究では、粘土の既知の性質を利用した材料開発を試みたが、可能性の極く一端に触れたに過ぎない。将来もっと強く要請されるであろう、地球環境に親和的な材料開発のためには、粘土鉱物やそれらと有機化合物の複合体を中心とした地球表層物質の、詳細を明らかにする大掛かりな物質科学的研究が望まれる。

第7章 研究成果

7. 1 発表(論文, 解説)

Nakazawa, H., H. Yamada, T. Fujita, H. Hashizume & S. Shimomura: Porous clay-fiber composite: a potential substitute for foamed styrol. Advanced Materials '93, V/A: Ecomaterials, ed. Yamamoto, R et al., Trans. Mat. Res. Soc Jpn., vol 18A, Elsevier Science (1994)

Ohta, S. & H. Nakazawa: Porous clay-organic composites: Potential substitute of polystyrene foam. Applied Clay Science, 9, 425-431 (1995)

Yoshioka, K., M. Matsukawa & H. Nakazawa: Intercalation of hinokitiol in montmorillonite and its extraction behavior to aqueous solutions. Clays Controlling the Environment, CSIRO Publishing, Melbourne, ed. Churchman, G.J., R. W. Fitzpatrick and R. A. Eggleton, 169-172 (1995)

Ohashi, H. & H. Nakazawa: Microstructure of the humic acid and montmorillonite complex. Clay Minerals, 31, 347-354 (1996)

Tamura, K. & H. Nakazawa: Intercalation of N-alkylpolymethyl ammonium into swelling fluoro-mica. Clays and Clay Minerals, 44, 501-505 (1996)

太田俊一, 中沢弘基 パネル型凍結装置による粘土・有機複合多孔体の製作 粘土科学, 35, 165-169 (1996)

中沢弘基 地球表層物質の材料化; 粘土/繊維複合多孔体 まてりあ(日本金属学会会報), 33, 72-73 (1994)

中沢弘基 珪酸塩マクロモレキュル: 環境に優しい素材 エコマテリアル(Ecomaterials Forum News), 11, 6-8(1996)

中沢弘基 粘土・天然有機物複合多孔体—発泡ポリスチレン代替の試み— 粉体と工業, 30, 47-51(1998)

発表(口頭)

中沢弘基, 山田裕久, 藤田武敏, 下村周一, 橋爪秀夫 Porous clay-fiber composite: A potential substitute for famed styrol. エコマテリアル国際会議, 東京, (1993年8月)

大橋弘子, 中沢弘基 フミン酸の Na-モンモリロナイ

トへの吸着 日本鉱物学会, 1994年6月(早稲田大)
太田俊一, 中沢弘基 モンモリロナイト/天然有機高分子フィルムの製作 第38回粘土科学討論会, 1994年9月(岩手大)

太田俊一, 中沢弘基 高強度粘土/寒天複合多孔体 日本鉱物学会, 1994年6月(早稲田大)

大橋弘子, 中沢弘基 Microstructure of humic acid/Na-montmorillonite complex. Euroclay'95 (ヨーロッパ粘土会議)1995年8月(Leuben 大, ベルギー)

太田俊一, 中沢弘基 Porous clay-organic composites prepared by conventional lyophilization. Euroclay'95 (ヨーロッパ粘土会議)1995年8月(Leuben 大, ベルギー)

田村堅志, 藤田武敏, 中沢弘基, 井上浩文, 細川輝夫 Intercalation of N-alkylammonium chloride into swelling fluoro-mica. Euroclay'95(ヨーロッパ粘土会議)1995年8月(Leuben 大, ベルギー)

太田俊一, 中沢弘基 パネル型フリーザーを用いた粘土多孔体の製作 第39回粘土科学討論会, 1995年9月(高知大)

大橋弘子, 中沢弘基 酸およびアルカリ条件下におけるフミン酸/モンモリロナイト複合体の構造変化 第39回粘土科学討論会, 1995年9月(高知大)

大橋弘子, 中沢弘基 フミン酸/モンモリロナイト複合体の形態とその pH 依存性 第10回日本腐植物質研究会, 1995年11月(京都府立大)

太田俊一, 中沢弘基 粘土多孔体の加熱による耐水化 第40回粘土科学討論会, 1996年9月(早稲田大)

田村堅志, 佐々木高義, 山田裕久, 中沢弘基 膨潤性テニオライトの水中剥離: ラウエ関数解析 第40回粘土科学討論会, 1996年9月(早稲田大)

太田俊一, 中沢弘基 粘土多孔体の圧縮強度の濃度依存 日本鉱物学会1996年度年会, 1996年6月

7. 2 特許および特許出願

中沢弘基, 太田俊一 カンテン/粘土複合体またはカンテン/粘土/繊維複合体とそれらの製造方法 特許第2611181号(1994)

中沢弘基, 太田俊一 カンテン/粘土複合多孔体とそ

の製造方法 特開7-286060号(1994)
中沢弘基, 太田俊一 粘土／ゼラチン複合多孔体およびその繊維体とそれらの製造方法 特許第2636185号(1994)
中沢弘基, 太田俊一 多糖類／粘土複合体とその製造方法 特許第2636187号(1994)
中沢弘基, 太田俊一 多糖類または多糖類／粘土複合多孔体とその製造方法 特許第2636186号(1994)
中沢弘基, 下条芳範 粘土／フミン酸複合多孔体およびその製造方法 特許第2691696号(1995)
中沢弘基, 藤田武敏, 細川輝夫, 井上浩文, 田村堅志 無機質フィラー含有エラストマーの製造方法および複合樹脂材料 特願平7-108668号(1995)
山田裕久, 中沢弘基, 田村堅志, 細川輝夫, 井上浩文, 茂木義博 親油性無機充填材および複合樹脂組

成物 特願平7-248167号(1995)
中沢弘基, 太田俊一 粘土多孔体の製造方法 特願平7-314868号(1995)
中沢弘基, 太田俊一 粘土複合多孔体とその製造方法 特願平7-314869号(1995)
中沢弘基, 太田俊一, 黒坂恵一 粘土多孔体の製造方法 特願平8-136612号(1996)
中沢弘基, 太田俊一 曲面を構成する多孔質セラミックス体の製造方法 特願平9-23455号(1997)

7. 3 受賞・表彰

中沢弘基, 下条芳範 注目発明選定証(科学技術庁)
粘土／フミン酸複合多孔体およびその製造方法(特許第2691696号)

発 行 日 平成10年11月30日

無機材質研究所研究報告書第105号
地球環境親和型材料としての粘土・有機複合新素材の研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
