機能性粘土材料の設計による環境配慮型ポリマーナノコンポジットと高性能吸着剤の開発

Developments of environment-friendly polymer nanocomposites and high-performance adsorption materials by designing functional clay materials

田村 堅志 (Kenji TAMURA)*

We can find various nano-scale materials and an abundance of recipes in nature, which offer many potential benefits in our life and contribute to create a sustainable society. Natural Clay minerals are known as safe substances with moderate stability even under the influence of various external environments such as temperature, pressure, and pH value. In addition, they have notable properties. They are ion-exchangeable, excellent adsorbents, and swellable, and thus have been used in various forms in society. This article introduces the development of environmentally friendly clay polymer nanocomposites and high-performance caffeine-adsorbing materials that skillfully utilize clay minerals.

Keywords: Montmorillonite, Sericite, Nanocomposite, Halogen-free, Flame-retardant plastic, Adsorption, Caffeine

I. はじめに

地球表層に多く存在する粘土鉱物は、有史以来、陶磁器、耐火物、鋳物、土木建築、石油精製(触媒)、紙、化粧品、医薬品への充填剤など広く利用されてきた。粘土鉱物は地球表層において絶対的に安定ではなく、酸やアルカリによる変質、崩壊を伴いながら環境の変化によって風化し、適度の安定性と規則性をもった微妙なバランスの上で形成されている。まさに地球の歴史をその身に刻んだ物質である。このような地球資源を上手に利用してその隠れた特性を賢く活かしていく知恵が我々には必要とされている。

粘土鉱物はさまざまな組成や結晶構造、物理化学的性質を有する。特に高い吸着力と異方性の大きな二次元空間を活用した材料研究は多岐に渡っており、その特性を活かした機能性材料がさまざまな分野で使われている。本稿では、我々がこれまで取り組んできた粘土/ポリマーナノコンポジット (Clay / Polymer Nanocomposite, CPN) 開発と、コーヒーや紅茶に含まれるカフェインを除去する粘土吸着剤の研究を紹介する。

II. ハイバリア性ナノコンポジット材料の開発：セリサイトのナノシート化技術

1990年代はじめ、粘土鉱物の一種であるモンモリロナイト (Mnt) を単層剥離してポリアミド 6 (PA6) マトリックスに分散した CPN が初めて自動車部材 (タイミングベルトカバー) に応用された (Kurauchi *et al.*, 1991)。その CPN は、重合法によって製造されたものであり、低比重 (自動車に代表される輸送用材料においては重要な特性) で、耐熱性、剛性が飛躍的に向上されていたため多くの注目を集めた。我々もこの CPN 開発に着手し、他の樹脂系にも広げるべく溶融混練という汎用小規模プロセス (押出機などを使用) で製造する技術を検討し、複数のポリマー系で特徴ある CPN を開発してきた (田村・中村, 1999)。CPN の特長として優れたバリア性が挙げられる。これはポリマー中の分子の拡散を粘土粒子が遮蔽する働きによるものであり、バリア性には粘土粒子のアスペクト比が影響していることがわかっていた (Fornes *et al.*, 2004)。従来の単層剥離型 CPN の分散粘土粒子 (主に Mnt) のアスペクト比は平均 70-80 であったが (Fornes *et al.*, 2004; Tamura *et al.*, 2009)、それよりもさらに大きなアスペクト比を有す

doi: 10.2465/gkk.220110

(令和 4 年 1 月 10 日受付, 令和 4 年 2 月 9 日受理, 担当編集委員: 高澤栄一)

* 国立研究開発法人物質・材料研究機構機能性材料研究拠点, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

* Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan
TAMURA.Kenji@nims.go.jp

る粘土鉱物で CPN を製造できれば、高いバリエーションをもつ CPN が得られるはずである。そこで我々は Mnt と同じ二八面体型粘土鉱物であり、雲母粘土鉱物に属するセリサイト (Ser) に着目した。Ser は Mnt に比べ、大きな一次粒子を有し (数十マイクロンレベル、Mnt より一桁大きい)、単層剥離すれば Mnt より大きなアスペクト比の粒子分散系が得られるので高バリエーション化が期待できる (Fig. 1)。

しかし、Ser は層電荷が高く、層間のカリウムイオンはシリケート層表面の酸素六員環にはまり込んでいる為、他の分子をインターカレートすることが非常に難しい。我々は平均粒子径 $13.6\ \mu\text{m}$ に調整した島根県斐川産セリサイト (Ser) 粉末を準備して、ドデシルアミン (DDA) 塩酸塩及びオクタデシルアミン (ODA) 塩酸塩の高濃度水溶液で繰り返しイオン交換処理をすることで層間化合物 (DDASer, ODASer) を調製した。Ser, DDASer 及び ODASer の XRD パターンを比較すると、001 反射は層間のイオンのサイズに応じて、それぞれ $d_{001} = 1.0, 2.3$ および $3.4\ \text{nm}$ に拡大した (Fig. 2)。この Ser は $2M_1$ ポリタイプであるが、 800°C で加熱した後、DDA によりイオン交換処理すると、カリウムイオンの溶脱が短時間で進み、この反応途中で DDA 分子が 1 層置きに置換した第 2 ステージ構造の形成が見出された (Fig. 2 の曲線 b) (Morimoto *et al.*, 2016)。これらの有機修飾 Ser は何れも CPN 技術に適用可能なナノフィラーとして利用できる。

ODASer と熱硬化樹脂のビスフェノール A 型エポキシ

とを複合化して、 180°C の加熱処理で熱硬化型 CPN を調製したところ、TEM 観察像から厚み $1\ \text{nm}$ (一層分の厚み) で断面長さが数マイクロン～数十マイクロンの高いアスペクト比 (5000 以上) のナノシート分散系が形成されていた (Fig. 3a) (Tamura *et al.*, 2008)。次に、マトリックスを熱可塑性樹脂の PA6 として DDASer とともに二軸押出機に投入して CPN のペレット試料を調製した (Uno *et al.*, 2009)。射出成形したダンベル試験片の TEM 観察像からは剥離した Ser 粒子が観測され、それらのアスペクト比分布を調べると数十から千オーダーの幅広い分布を有していた (Figs. 3b and 3c)。Figure 3d に粒子アスペクト比のヒストグラムを示すが、平均アスペクト比が 150 であった。高いアスペクト比のナノシート分散系が得られた熱硬化型 CPN とは明らかに異なる結果であるが、これは二軸押出機による混練や射出成形により、高い剪断応力が Ser シートにかかり、Ser シートが破壊されたためと考えられる。とはいえ Mnt 系 CPN と比較しておよそ 2 倍のアスペクト比の粒子分散系が得られた。押出機を用いた場合であっても、CPN の力学特性やバリエーション性は Mnt 系ナノコンポジットを超える性能を示すことがわかった。これまで Ser のような天然雲母粘土鉱物を使った CPN の報告はなかったが、これにより他の雲母粘土鉱物も CPN の製造に利用できるという可能性が示された (Yokoyama *et al.*, 2009)。

Fig. 1. Comparing the dimensions of clay nanolayers derived from (a) montmorillonite (Mnt) and (b) sericite (Ser).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) sericite (Ser), (b) an intermediated DDASer compound prepared by reaction between dehydrated Ser and DDA, (c) a completed DDASer compound, and (d) ODASer. Inset illustration shows the intercalation process from second stage structure to completely intercalated structure of DDA-Ser.

III. 非ハロゲン系難燃プラスチックへの応用

CPN の注目される特性に難燃性がある。一般に難燃性を付与する化合物として難燃剤をプラスチックに混合して使用するのだが、高い難燃性を求めると大量の難燃剤が必要になり、プラスチックのもつ成形加工性やさまざまな物性を低下させる恐れが生じる。また、近年、環境への配慮から電気・電子部品に使用されるプラスチックには、ハロゲン系難燃剤の使用が制限されるようになり、代わりに非ハロゲン難燃化技術の要望が高まっている。ハロゲン系難燃剤は気相中での酸化反応を抑制する作用をもち、効率的にプラスチックを難燃化することができる。CPN にみられる難燃効果は、粘土ナノ粒子が材料の燃焼表面に炭化層を形成して酸素や可燃性ガスの拡散を遮蔽することで発現される (Gilman *et al.*, 2000)。難燃効果としては CPN よりもハロゲン系難燃剤の方がはるかに大きい。また、高圧電源の電気製品に使用されるプラスチック製品には、UL-94 燃焼試験に合格することが求められるため、その対応も必要になってくる。UL-94 燃焼試験は規定の長さの短冊状試験片を垂直につるし、試料下方からメタンガスのバー

ナーで火を付けて、消火するのに要する時間に応じて難燃レベルが決定される。難燃性のランクは燃えにくい方から、5 V, V0, V1, V2, HB に分かれている。CPN 単独の難燃効果でこれらの高水準の難燃クラスに合格することは非常に困難であり、例えば、CPN にポリリン酸メラミンのような難燃剤を 20 wt% 以上併用しなければ V0 を達成できなかった (Fang *et al.*, 2011)。

我々は、電気製品にも使用されている熱可塑性樹脂であり、耐熱性に優れるポリアミド 66 (PA66) をマトリックスとして材料設計を行った。まず PA66 に親和性があり、難燃効果を有するメラミンをカチオン化して粘土鉱物の改質剤に利用した (Tamura *et al.*, 2016)。粘土鉱物には Na 型合成四ケイ素雲母 (NaTS) を使用したが、メラミンの複素環は粘土底面に対して並行に配向して層間にインターカレートした ($d_{001} = 1.26$ nm, Fig. 4)。我々のアプローチは、非ハロゲン系難燃剤としてメラミンシアヌレート (MC) を少量使用し、コンポジット全体の比重をニートポリマー (比重 1.14) の 5% 以内 (± 0.05 程度) に抑えるという条件で、粘土の分散状態の制御だけで力学特性のバランスを整え、難燃性を大きく変えようとするものである。具体

Fig. 3. TEM images of (a) ODASer-Epoxy (4 wt% on silicate basis) and (b) DDASer-PA6 nanocomposites (2.5 wt% on silicate basis), (c) binary image obtained from the TEM micrograph of DDASer-PA6 for determining lengths, thickness, and aspect ratio, and (d) histogram of aspect ratio of dispersed layers of DDASer-PA6.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) MTS, (b) S-3, (c) S-2, and (d) S-1 compounds.

的には原料の混合手順(溶融混練プロセス)を変えることでコンパウンドを調製した。代表的な混練手順を Table 1 に示す。試料 S-1 はメラミン改質四ケイ素雲母(MTS)と PA66 を 1 回混練(1-pass)したコンパウンドであり、試料 S-2 は、第一段階で PA66/MTS(10 wt%) 高濃度 CPN マスターバッチ(MB)を混練調製し、第二段階で MB/PA66/MC を配合して二度目の混練で製造したコンパウンドである。そして、試料 S-3 は PA66, MTS, MC の 3 成分をブレンダーで混合した後、1-pass で溶融混練したコンパウンドである。

Table 2 に各試料の比重、力学特性および UL94 燃焼試験の結果を示す。S-1, S-2, S-3 の比重は PA66 ニートポリマーと同レベルに抑えられている。S-1 は MTS が均一に層剥離した CPN になっており、PA66 と比較すると機械的性質は全般的に向上し、特に曲げ弾性率は約 1.8 倍、耐熱性の指標である荷重たわみ温度が約 2 倍に増加した。これにより製品を薄肉化しても十分な強度を付与できるので部品 1 個に対する省資源化が可能となる。また、S-2, S-3 の試料の順に剛性、耐熱性が徐々に低下したが、何れもニートポリマーの 1.4 倍の曲げ弾性率を有している。UL-94 難燃試験(試料厚み 0.5 mm)の結果、S-1 はフレイ

Table 1. Kneading process and formulation ratios for each component

Sample ID	Kneading process	Feed materials	Coposition (wt%)
S-1	1-pass kneading	PA66/MTS	PA66/MTS (95/5)
S-2	1st kneading	PA66/MTS (10 wt%) [MB]	PA66/MTS (90/10)
	2nd kneading	Mb + PA66 + MC	PA66/MLS/MC (93/3/4)
S-3	1-pass kneading	PA66 + MLS + MC	PA66/MLS/MC (93/3/4)

Table 2. Mechanical properties and UL-94 rating of PA66 and nanocomposite samples

Sample	clay wt%	Specific gravity	Tensile strength MPa	Tensile elongation %	Flexural modulus MPa	HDT °C	Izod J/m	UL-94 flame-retardant rating
PA66	—	1.14	83	20	2900	78	32	V2
S-1	4.7	1.17	85	5	5100	158	25	no rating
S-2	2.4	1.18	86	7	4200	145	28	V2
S-3	2.9	1.18	77	7	3900	105	26	V0

ミングによりクランプまで燃焼して HB 以下である難燃性評価なしと判定されたが、S-2 と S-3 については燃焼部の滴下によって標線まで燃焼が至らず消火した。それぞれ、V2, V0 クラスの難燃性と判定された。特に S-3 は MC の昇華により燃焼試料の小刻みな滴下が促進され、滴下直後の炭化層の形成効果により V0 を達成できたものと考えられる。

粘土の分散状態は、XRD, TEM 観察により比較できる。Figure 4 に S-1, S-2, S-3 の XRD パターンを示すが、S-1 では単層剥離型の CPN が得られており (TEM 観察でも確認された)、S-2 では、MTS 成分に起因する 2 つのブロード反射 (1.4 nm と 1.89 nm) が観測されており、1.89 nm の反射が強く観測された。S-3 ではこの 2 つの反射がさらにブロードになり、1.4 nm の成分がやや強く観測されていた。このように原料の混合手順を変えることで MTS の分散状態を変え、難燃性を制御することができた。結果を以下にまとめる。

(1) MTS 系 CPN は、優れた機械的性質を示し、コーンカロリメトリでは炭化層形成による難燃性が観測されたが、UL-94 燃焼試験では標線までフレイミングにより燃焼した。

(2) MC の併用と MTS の分散性制御が混練プロセスで可能となり、物性バランスを保ちながら V2-V0 クラスの難燃性を付与することができた。

(3) この材料は 600 V の耐トラッキング性を有しており、ハロゲンフリーが求められている電気・電子機器分野への応用が期待できる。また、過剰にフィラーや難燃剤が使用されていないので、成形加工性に優れ、製品の薄肉化 (省資源化) に寄与できる環境配慮型プラスチックといえる。

IV. 吸着材料としての粘土鉱物

粘土鉱物にはさまざまな物質を吸着する効果が知られており、古くから利用されてきた。とりわけ粘土鉱物の吸着能力にスポットライトが当たったのが、2011 年の東日本大震災に伴う福島第一原発事故である。事故の際に放出された、放射性元素のセシウム (Cs) は土壤に吸着したため、汚染土壤ごと取り去るという除染措置が取られたが、これも土壤中の粘土鉱物が Cs を吸着し、安定保持しているからである。我々もこの粘土鉱物の吸脱着に関する研究を進めてきた (Morimoto *et al.*, 2011, Tamura *et al.*, 2014, Tamura *et al.*, 2015)。一方、食品分野ではワインの澱取用吸着剤以外でも飲料 (茶、コーヒーなど) に含まれるカフェインを除去する吸着材料として注目されている。このカフェインの吸着剤に関しては、ベンジルアミンで修飾された粘土 (BAMnt) を使った先行研究があり、優れたカフェイン吸着性が示されている (Okada *et al.*, 2015)。また、未修飾の Mnt でもさまざまな茶 (緑茶、ウーロン茶、紅茶) からカテキンを取り過ぎずに選択的にカフェインを除去する吸着特性の報告がなされている (Shiono *et al.*, 2017)。このような選択性は吸着剤として極めて重要な機能といえる。

我々は未修飾 Mnt のカフェイン吸着能を BAMnt レベルに向上させることを目標として、Mnt 層間空間の環境を設計することにより吸着性能を向上することを試みた。層間環境を変えるため Na 型モンモリロナイト (NaMnt) の層間イオンをカルシウム (Ca) やアルミニウム (Al) といった多価の陽イオンに置き換えて (CaMnt, AlMnt)、層間イオン密度の異なる粘土を設計した (Sakuma *et al.*, 2020)。各試料のカフェインの吸着等温線を Figure 5 に示す。

Fig. 5. Adsorption isotherms for caffeine in aqueous solution adsorbed onto (circles) NaMnt, (diamonds) CaMnt and (squares) AlMnt. The initial concentrations of the aqueous caffeine solutions were 0.1, 1.5, 5, 10, and 30 mmol L⁻¹. Inset is a caffeine molecule.

AlMnt は、NaMnt と比較して低濃度領域の分配係数が高く(すなわち 0.1 mmol/L のカフェインに対し、NaMnt は K_d 2.0×10^2 , AlMnt は K_d 9.3×10^4 であった), 最大吸着量も BAMnt (0.74 mmol/g) を超えて 0.8 mmol/g に達した。

Mnt に備わる吸着能力は、主にその構造(層間の 2 次元空間)と層が持つ電荷の作用に起因するが、カフェインは中性分子であり、粘土鉱物への吸着機構は分かっていない。そこで NMR 解析と分子動力学(MD)シミュレーションから吸着機構を推定した。2.1 wt% のカフェイン濃度の NaMnt および AlMnt の MD シミュレーションのスナップショットとカフェイン分子の密度プロファイルを Figure 6a と 6b に示す。AlMnt の Al³⁺ イオンは層間空間の中心に位置しており、NaMnt の Na⁺ イオンはケイ酸塩層の近傍に位置していた。いずれの場合もカフェイン分子はその分子平面が Mnt 底面に対して平行に挿入され、層間の中心に位置していたが、カフェイン分子密度プロファイルは、NaMnt と AlMnt とで明らかに異なっていた。また AlMnt へのカフェイン吸着において、AlMnt の水和した層間 Al³⁺ イオンとカフェイン分子の酸素および窒素原子とが強い相互作用をもつことが示唆された(Fig. 6d)。実験の結果も踏まえると、Mnt へのカフェインの吸着力はカフェインと水和層間イオンとの相互作用から発生しており、層間イオンを Al³⁺ イオンにした場合、カフェイン分子が粘土層間で安定化しやすい層間空間が保たれるため、吸着率が増加したと考えられる。

V. おわりに

粘土鉱物は古くから人々によってさまざまな用途にうまく活用されてきた。産業利用のためには、“不均一”である粘土鉱物の本質的理解とその欠点を克服する高度な技術

が必要である。今回紹介した CPN 技術に関しては実用性が要求される分野なので物性バランスが常に求められる。使われてこそ材料といえるからである。また、優れた吸着剤が開発できたら、使いやすさの追求も不可欠になる。粘土鉱物は微粒子であり、固体と液体の分離工程が煩雑になるため、粒子の大きさと形状を整えて液体の通り道を確保し、ろ過性能を高めるという課題が生じてくるだろう。次はカラムやフィルター技術の研究が必要となってくる(Tamura *et al.*, 2019)。研究開発に終わりはないので、このような新たな知見を今後も追及していこうと思っている。

謝 辞 28 年前、粘土/ポリマーナノコンポジットの研究を始めるにあたり、粘土鉱物の基礎について物質・材料研究機構の中沢弘基先生(名誉フェロー(当時、無機材料研究所))にさまざまなご指導を頂きました。また、トピー工業株式会社マイカ部の方々には試料作製、物性評価など幾度となくご支援を頂きました。カフェイン吸着材料の研究に関しては、物質・材料研究機構の佐久間博博士との研究の成果です。その他多くの方々に協力、ご助言を頂きました。ここに深く謝意を示します。最後に日本鉱物科学会応用鉱物科学賞に関わる選考委員、関係各位の皆様に深く感謝申し上げます。

引用文献

- Fang, K., Li, J., Ke, C., Zhu, Q., Tao, K., Zhu, J. and Yan, Q. (2011): Intumescent flame retardation of melamine-modified montmorillonite on polyamide 6: enhancement of condense phase and flame retardance. *Polym. Eng. Sci.* **51**, 377–385.
- Fornes, T.D., Hunter, D.L. and Paul, D.R. (2004): Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, **45**, 2321–2331.
- Gilman, J.W., Jackson, C.L., Morgan, A.B., Harris, Jr. R., Manias, E., Giannelis, E.P., Wuthenow, M., Hilton, D. and Phillips, S.H. (2000): Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chem. Mater.*, **12**, 1866–1873.
- Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio, T., Saegusa, S. and Deguchi, R. (1991): Nylon 6-clay hybrid-synthesis, properties and application to automotive timing belt cover. *SAE Technical Paper*, **910584**, 1–7.
- Morimoto, K., Tamura K. and Sakuma, H. (2016): Generation of second stage structure in the alkyl-ammonium cation and potassium sericite mica system. *Chem. Lett.*, **45**, 336–338.
- Morimoto, K., Tamura K., Umemura, Y., Sato, H. and Yamagishi, A. (2011): Capture of iodine molecules and Cs⁺ ions from sea water by use of clay minerals. *Chem. Lett.*, **40**, 867–869.
- Okada, T., Oguchi, J., Yamamoto, K., Shiono, T., Fujita, M. and Iiyama, T. (2015): Organoclays in water cause expansion that facilitates caffeine adsorption. *Langmuir*, **31**, 180–187.
- Sakuma, H., Tamura, K., Hashi, K. and Kamon, M. (2020): Caffeine adsorption on natural and synthetic smectite clays: adsorption mechanism and effect of interlayer cation valence. *J. Phys. Chem. C*, **124**, 25369–25381.
- Shiono, T., Yamamoto, K., Yotsumoto, Y., Kawai, J., Imada, N., Hioki, J., Naganuma, H., Eguchi, T., Kurihara, M., Yoshida,

Fig. 6. Molecular dynamics simulation snapshots and density profiles of caffeine molecules intercalated in (a) NaMnt and (b) AlMnt. Snapshots of the stable configurations of caffeine molecules in the interlayer space of (c) NaMnt and (d) AlMnt.

- A. and Deuchi, K. (2017): Selective decaffeination of tea extracts by montmorillonite. *J. Food Eng.*, **200**, 13–21.
- Tamura, K., Kawashiri, R., Iyi, N., Watanabe, Y., Sakuma, H. and Kamon, M. (2019): Rosette-like layered double hydroxides: adsorbent materials for the removal of anionic pollutants from water. *ACS Appl. Mater. Interf.*, **11**, 27954–27963.
- Tamura, K., Kogure, T., Watanabe, Y., Nagai, C. and Yamada, H. (2014): Uptake of cesium and strontium ions by artificially altered phlogopite. *Environ. Sci. Tech.*, **48**, 5808–5815.
- 田村堅志, 中村純一 (1999): 押出機混練法によるナノコンポジット

- ト製造技術. プラスチックス・エージ, **45**, 106–113.
- Tamura, K., Ohyama, S., Umeyama, K., Kitazawa, T. and Yamagishi, A. (2016): Flame retardant polyamide 66 nanocomposite based on a melamine intercalated layered silicate with melamine cyanurate for thin wall molding. *Appl. Clay Sci.*, **126**, 107–112.
- Tamura K., Sato, H. and Yamagishi, A. (2015): Desorption of Cs⁺ ions from a vermiculite by exchanging with Mg²⁺ ions: effects of Cs⁺-capturing ligand. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **303**, 2205–2210.

- Tamura, K., Uno, H., Yamada, H. and Umeyama, K. (2009): Layered silicate-polyamide 6 nanocomposites: Influence of silicate species on morphology and properties. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **47**, 583–595.
- Tamura, K., Yokoyama, S., Pascua, C. and Yamada, H. (2008): New age of polymer nanocomposites containing dispersed high-aspect-ratio silicate nanolayers. *Chem. Mater.*, **20**, 2242–2246.
- Uno, H., Tamura, K., Yamada, H., Umeyama, K., Hotta, T. and Moriyoshi, Y. (2009): Preparation and mechanical properties of exfoliated mica-polyamide 6 nanocomposites using sericite mica. *Appl. Clay Sci.*, **46**, 81–87.
- Yokoyama, S., Tamura, K. and Yamada, H. (2009): Syntheses of new polymer nanocomposites with high aspect ratio nanolayers by use of non-expandable fluoro-mica. *Chem. Lett.*, **38**, 48–49.

Advance Publication