ペントナイト中のオクタデシルアンモニウム-ステアリン酸アミド複合物の示差熱分析

(昭和 40 年 11 月 24 日 受理)

水 渡 英 二・荒 川 正 文・吉 田 募^{*1}

オクタデシルアンモニウムとステアリン酸アミドを、水溶液からナトリウム-ペントナイトに同時に吸着させた有機ペントナイトの吸着有機分子の状態について、示差熱分析と X 線回折法により研究した。

オクタデシルアミンおよびステアリン酸アミドのペントナイト層内表面からの脱離温度と、それぞれのピーク面積の検討から、ペントナイトの層内表面において、オクタデシルアンモニウムとステアリン酸アミドの 1:1 の会合が推定された。

1 緒 論

ペントナイトのイオン交換吸着、極性分子の吸着、および有機ペントナイト複合物の有機媒質中での膨潤性については古くより多くの研究がなされている。ペントナイト層間の吸着有機分子の状態についてはケトン-ペントナイト複合物に関する Hoffmann¹⁾らの研究がある。吸着分子第 1 層は液体状態よりもむしろ固体状態によく似ており、有機分子間の相互作用の方がペントナイトの層内表面と有機分子との相互作用よりも大きいと推察している。また最近になって Farmer²⁾らはペントナイトの層内でエチルアンモニウムとエチルアミンの水素結合を推定している。著者らは赤外吸収スペクトルによりオクタデシルアンモニウムと、ステアリン酸アミドのペントナイト層格子との結合機構について報告した³⁾。

イオンおよび極性分子とペントナイトの層内表面との相互作用の強さについても、その吸着過程の問題とともに興味あることである。このような観点からオクタデシルアンモニウム・ステアリン酸アミド複合物-ペントナイトの有機物の吸着状態について、主として示差熱分析法により研究した。吸着有機物の脱離温度とピーク面積の検討から、アンモニウムイオンとアミドの吸着モル比の違いにより吸着状態が異なることが推察された。

2 実 験

2.1 有機ペントナイトの調製方法

使用したペントナイトは群馬県産のナトリウム-ペントナイトであり、オクタデシルアミンとステアリン酸アミドは市販品である。

オクタデシルアミンとステアリン酸アミドの混合物に、イオン化試薬として 0.1 N の酢酸をアミンと等量加え、約 100°C で融解し、同温度のペントナイト水溶液（濃度：1.3 wt%^{*2}，イオン交換容量=90 meq/100 g-clay^{*3}）に加えてかきまぜながら反応させた。アンモニウム塩とアミドのモル比は 3:1 から 1:3 まで変え、両有機物の添加量の合計はどのモル比の場合も 100 meq/100 g-clay になるように加えた。またオクタデシルアンモニウ

ム-ペントナイト およびモル比が等しいオクタデシルアンモニウム-ステアリン酸アミド-ペントナイトにおいては有機物の添加量は 25 meq/100 g-clay から 200 meq/100 g-clay まで変えた。これらの反応生成物は一昼夜放置し沈殿物をろ過し、60°C で乾燥した。なおこのようにして調製した有機ペントナイト中で、どの程度までイオン交換により吸着されたかは不明であるが、調製試料の加熱減量より求めた有機物含有量は予定した量に等しく、添加有機物はロ液には含まれない。

ステアリン酸アミド-ペントナイトは、イソプロピルアルコールにステアリン酸アミドを溶解し、乾燥ペントナイト粉を加えて調製した。乾燥温度は 105°C で、その後室温、4 mmHg で 12 時間減圧乾燥した。

以後、オクタデシルアンモニウム-ペントナイトを ODA-Bt、モル比が等しいオクタデシルアンモニウム・ステアリン酸アミド-ペントナイトを (ODA+SA)-Bt、モル比が違うものを (nODA+mSA)-Bt ($n+m$)、ステアリン酸アミド-ペントナイトを、SA-Bt と略記する。

2.2 実験装置

使用した実験装置は島津製作所製、DT-2 A 形示差熱分析装置、および AX-2 A 形自記 X 線回折装置である。

2.3 実験方法

示差熱分析 (DTA) の昇温速度は適当なピークの大きさが得られるので 10°C/min とし、(Range: $\pm 50 \sim 100 \mu V$) 試料はできるだけ同容量になるように採取した。測定雰囲気は主に He または N₂ 雰囲気である。

DTA ピークの面積の測定は標準試料として用いた α -Al₂O₃ に試料を種々の割合に混合して得た検量線から求めた。この場合試料量が 30 wt% をこすと多くの場合、直線性からのずれが大きくなるのでそれ以下の混合比の範囲である。吸着水に対する補正は 200°C まで同じ条件で加熱したときの重量の減少から行なった。ピーク面積のとり方は Spiel-Ker⁴⁾ の方法によった。測定値のバラツキは数 % 程度である。添加有機物のみの DTA 測定は α -Al₂O₃ を混合せず単独で行なった。

3 実 験 結 果

3.1 示差熱分析曲線、X 線回折曲線および加熱減量曲線

吸着有機分子の脱離に基づく DTA ピークをみいだすための予備実験としての、DTA 曲線、加熱減量曲線および加熱による d (001) の変化を図 1 および 2 に合せて示す。約 300~400°C 間に現れる吸熱ピークが He 雰囲気中でも残ることなどから、このビ

*1 Eiji SUIITO, Masafumi ARAKAWA, Tsunoru YOSHIDA
京都大学化学研究所：高槻市大学町。

1) R. W. Hoffmann, G. W. Brindley, *J. Phys. Chem.*, **65**, 443 (1961).

2) V. C. Farmer, M. M. Mortland, *J. Phys. Chem.*, **69**, 683 (1965).

3) 水渡, 荒川, 近藤, 工化, **66**, 1618 (1963).

*2 120°C 乾燥物基準。

*3 イオン交換樹脂法。

4) W. J. Smothers, Y. Chiang, *Differential Thermal Analysis*, Chemical publishing Co., New York (1958).

図1 示差熱曲線，加熱減量曲線および加熱による有機ベントナイトの $d(001)$ の変化
(ODA+SA)-Bt 空气中
—●—: $d(001)$ 変化 —: 示差熱 —○—: 加熱減量

図2 示差熱曲線，加熱減量曲線および加熱による有機ベントナイトの $d(001)$ の変化
(ODA-Bt, 空气中)
—●—: $d(001)$ 変化 —: 示差熱 —○—: 加熱減量

ークが吸着有機分子の脱離に基づくことが確認された。

3・2 X線回折曲線

図3は $(n\text{ODA}+m\text{SA})\text{-Bt}$ の $d(001)$ と組成の関係である。SA とベントナイトの混合物のX線回折は図4に示すように加熱により明確な相違を示す (180°C まで 10°C/min で加熱)。(A) はベントナイトの $d(001)$, (B), (C) は SA 結晶による回折で，加熱により (A) は (A') と (A'') に分離し，(B) と (C) は消滅する。(D) はベントナイトによる回折である。(A) から (A'') への減少は層間吸着水の脱水を示し，(A') への増大は SA

図3 添加有機物の組成と $(n\text{ODA}+m\text{SA})\text{-Bt}$ の $d(001)$ の関係

図4 SA と Bt の混合物のX線回折図—加熱前後の変化
I: 加熱前 II: 180°C まで加熱 (10°C/min)

図5 SA-Bt のX線回折図—SA 添加量による変化
I: 60 meq/100 g-clay II: 80 meq/100 g-clay
III: 100 meq/100 g-clay

がベントナイト 層間に吸着されたことを示す。SA-Bt では図5のように SA の添加量が増すと (A') の強度が増すだけであり混合物を加熱したものと同様な回折図を与える。同様なことが，Green-Kely⁵⁾ によりピリジンを吸着させたときにみだされている。

3・3 添加有機物とその有機ベントナイトの示差熱分析曲線の

5) R. Green-Kely, *Trans. Faraday. Soc.*, 51, 412 (1955).

比較

オクタデシルアミン、等モル数の ODA-SA エマルジョンの風乾物、およびそれらの有機ペントナイトの DTA 曲線を図 6 に示す。オクタデシルアミンの場合、 370°C の吸熱ピークはその沸点に相当する。ODA-Bt の 420°C にあるピークはペントナイト層間に存在する ODA の脱離に基づくもので、オクタデシルアミンの沸点よりも高温側へ移るのは ODA が強いイオン吸着をしていることを示す。(ODA+SA)-Bt の場合は ODA+SA エマルジョンの風乾物に比べ低温側で現われる。 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 間に生じる吸熱ピークはオクタデシルアミンと SA の融点である。

図 6 添加有機物と、有機ペントナイトの示差熱曲線 (He 雰囲気中)

I : ODA, II : ODA-Bt, III : ODA-SA emulsion
IV : (ODA+SA)-Bt

3.4 有機物添加量による示差熱分析曲線の変化

図 7, 8 にそれぞれ ODA-Bt, (ODA+SA)-Bt のピークの有機添加量による変化を示した。共にピークの生じる温度に変化はなくピークの大きさだけが変化する (約 120°C のピークは吸着水の脱水による)。ODA-Bt では試料量 30 wt%, (ODA+SA)-Bt では 15 wt% で行なった。

SA-Bt では図 9 に示すように SA の脱離によると思われるピー

図 7 ODA-Bt の示差熱曲線—ODA 添加量による変化 (He 雰囲気中)

I : 25 meq/100 g-clay II : 50 meq/100 g-clay
III : 100 meq/100 g-clay

図 8 (ODA+SA)-Bt の示差熱曲線
(ODA+SA) 添加量による変化 (He 雰囲気中)
ODA : SA (meq/100 g-clay)
I 25 : 25 II 50 : 50 III 80 : 80

クが 330°C に生じ、別に約 450°C に弱い吸熱が見られる。SA とペントナイトの単なる混合物の場合も同じく 330°C に生じるが 450°C 付近のピークは明らかではない (80°C のピークは SA の融点)。

3.5 ODA と SA の添
加比と示差熱分析
曲線

図 10 は ODA と SA のモル比 $n : m$ を変えたときの $(n\text{ODA} + m\text{SA})$ -Bt の DTA 曲線である。いずれも ODA と SA のモル数の合計は 100 meq/100 g-clay である。ODA 量が SA 量よりも多い場合には 360°C のピークの他に高温側にショルダーが現われ、ODA 量が減少するにしたがい、ショルダーは小さくなる。ODA 量と SA 量が等しいときには 360°C の強いピーク (図 8 参照) が一つとなり、SA 量が ODA 量よりも多くなると $320\sim 330^{\circ}\text{C}$ に小さなピークが生じ、SA 量が増すにしたがい大きくなる。

図 7, 8, 9 より、ODA 量が多いときに生じるショルダーは ODA に基づくものであり、 360°C と

図 9 SA-Bt と SA, Bt の混合物の示差熱曲線 (N_2 雰囲気中)
I SA-Bt : 60 meq/100 g-clay
II SA-Bt : 40 meq/100 g-clay
III SA と Bt の混合物

図 10 $(n\text{ODA} + m\text{SA})$ -Bt の示差熱曲線—ODA と SA のモル比による変化 (N_2 中)
ODA : SA I 3 : 1, II 3 : 2, III 1 : 1,
IV 2 : 3, V 1 : 3

320~330°C に生じるピークはそれぞれ (ODA+SA), SA に基づくものであることは明らかである。すなわち (ODA+SA) に基づくものは ODA と SA のモル比に関係なく常にみられ、ODA または SA のどちらか一方が多い場合にはそれに基づくものが現われる。このことからベントナイト層内で ODA と SA の 1:1 の分子間会合が推察される。

3.6 吸熱ピーク面積

図 11 は図 7, 8 に示す ODA-Bt と (ODA+SA)-Bt の 420°C と 360°C の吸熱ピーク面積と有機物添加量の関係を示したものである。同様に図 10 の (nODA+mSA)-Bt の全ピーク面積と添加物組成の関係を図 12 に示す。

図 11 有機添加量とピーク面積の関係
I : (ODA+SA)-Bt II : ODA-Bt

図 12 (nODA+mSA)-Bt のピーク面積と
添加有機物の組成の関係

図 11 の ODA-Bt の場合 50 meq/100 g-clay における屈曲点は吸着 ODA の 1 分子層から 2 分子層に移る点に対応するが^{8,9)}, (ODA+SA)-Bt の場合は明確ではない。両曲線共に添加量が少ない方でピーク面積が大きく、添加量が増加するにつれて漸次減少する。(nODA+mSA)-Bt では SA の増加と共にだいたい直線的に増加する。

6) J. W. Jordan, *J. Phys. Colloid. Chem.*, 53, 294(1949).

4 考 察

n-アルキルアンモニウムイオンの水溶液からのベントナイト層間への吸着には、そのアルキル基の大きさが影響する。アルキル基のカーボン数が 6 以上になるとベントナイトのイオン交換容量以上の吸着がおこる⁷⁾。すなわち、交換吸着によってベントナイト層内表面の親油性はアルキル基が大きいほど増加し、アミンの溶解度は分子が大きくなるほど逆に減少する。一方、ファンデルワールス力は原子数が増加するにつれて大きくなるので、物理的な吸着は分子が大きいほどおきやすく、吸着の自由エネルギーの減少は、アルキル基が大きいほど大きくなることが知られている^{7,8)}。

図 11 の ODA-Bt のピーク面積曲線は

の反応熱曲線を表わしていると考えられる。ピーク面積は 120 meq/100 g-clay のところから再び減少をはじめ。ベントナイトのイオン交換容量が多い場合 100 meq/100 g-clay 前後であることを考慮すると物理的な吸着の影響と考えられる。50 meq の点は ODA の二分子層が形成され始める点であり、それは 100 meq で完成する^{8,9)}。この間のピーク面積のわずかな増加は ODA の配列の変化とベントナイトの膨潤エネルギーの差違に基くことは明らかである^{9,10,11)}。しかし (ODA+SA)-Bt, (nODA+mSA)-Bt の場合は明確ではない。

図 10 に示す (nODA+mSA)-Bt の $m > n$ のときの 330°C と 360°C のピークおよび $m < n$ のときの 360°C よりも高温側のショルダーはそれぞれ SA, (ODA+SA), および ODA の脱離に基づくことは図 7, 8, 9 より明らかであるが、これらのことをより明確にするためにピーク面積の検討をした。 $m \approx n$ のときの (nODA+mSA)-Bt のピーク面積と (ODA+SA)-Bt のピーク面積の差が過剰の SA または ODA のピーク面積に相当すると考えられる。計算結果を表 1 に示す。I 列は ODA と SA の (nODA+mSA)-Bt 中のモル数、II 列はそのモル数のときのピーク面積の測定値である。III 列は (ODA+SA)-Bt のピーク面積で、たとえば $n:m=25:75$ の場合は (25 ODA+25 SA)-Bt のピーク面積で、図 11 の曲線上の値から求めた。IV 列は (25 ODA+75 SA) 1 g 中の (25 ODA+25 SA) に相当するピーク面積を III 列から計算した値であり、II 列と IV 列の差が 50 SA に相当する V 列の値になる。VI 列の値は V 列の値を 1 g 当りの面積に換算した。 $n > m$ のとき VI 列の値は ODA によるピーク面積であり、カッコで示す図 11 の ODA-Bt のピーク面積とよく一致する。また VII 列は V 列の値と II 列の値の比で VIII 列の図 10 のピークの分割による実測値とよい一致を示す。すなわち 360°C の吸熱ピークは 330°C または 420°C の反応とは別の現象で (ODA+SA)-Bt の 360°C における反応と同じものである。

厳密には反応温度の違いによる装置定数などの補正も必要であ

- 7) C. T. Cowan, D. White, *Trans. Faraday. Soc.*, 54, 691 (1958).
- 8) W. H. Slabaugh, *J. phys. Chem.*, 58, 162 (1954).
- 9) A. C. Zettlemoyer, G. Y. Young, J. J. Chessik, *J. phys. Chem.*, 59, 962 (1955).
- 10) R. W. Mooney, A. G. Keenan, L. A. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1367 (1952).
- 11) C. S. Brooks, *J. Phys. Chem.*, 64, 532 (1960).

表 1 ピーク面積の比較
(ODA+SA)-Bt のピーク面積に基づく ODA または SA に対するピーク面積の
計算値と (nODA+mSA)-Bt のピークの分割による値の比較

I ODA : SA (n) : (m)	II cm ² g-(nODA+mSA)	III cm ² g-(ODA+SA)	IV cm ² (ODA+SA) (III) から	V cm ² ODA または SA (II-V)	VI cm ² g-ODA または SA	VII 比 V/II	VIII 比 [ピーク の分割]
27 : 75	139.1	131.1	64.6	74.5	146.9	0.54	
30 : 70	136.5	122.0	72.0	64.5	158.5	0.47	
40 : 60	130.0	112.0	89.0	41.0	200.0	0.32	0.33
50 : 50	121.8						
60 : 40	112.2	112	90.0	22.0	113.0	0.20	0.19
70 : 30	103.0	122.0	74.0	29.0	73.8 (78.5)	0.28	
75 : 25	96.2	131.1	66.0	30.2	61.2 (68.0)	0.31	0.4
	(M+C+N)	C'		(M または N)	(M または N)		

り直接の比較はできないが、表 1 の VII 列に示す SA に対する計算値は添加量が少ない方で大きく、図 11 の ODA-Bt のどの値よりも大きい。これに対し、吸熱化学反応の併発などが考えられるが、明確な説明はできない。しかし ODA と SA の同時吸着においては、ODA の層間吸着により SA の吸着は SA 単独の場合よりも促進されていることは図 3 と 5 および前報⁹⁾の $d(001)$ の変化からも明らかである。

以上のことから (nODA+mSA)-Bt からの ODA と SA の脱離温度について次のように考えられる。

$m > n$ のとき

約 330°C で脱離する SA は、(ODA+SA) がペントナイト層内表面へ吸着されて親油性に変わったために吸着され得た SA であろう。

$m < n$ のとき

イオン吸着をした ODA が約 420°C で脱離することを考慮すると、約 360°C で脱離する (ODA+SA) は層内表面においてそれらの活性基 $-\text{NH}_3^+$ と $\text{H}_2\text{NOC}-$ 間の 1:1 のイオン・分子間会合を成していることが推察される。

試料作製について御協力いただいた白石工業株式会社本社研究所、長谷川 博、近藤三二氏に感謝する。

図 13 示差熱ピークの分割
(a) : (nODA+mSA)-Bt (b) : (ODA+SA)-Bt