恒 松 絹 江¹ 立 山 博² 木 村 邦 夫³

Delamination of Kaolinite by Mechano chemical Grinding

by Kinue TSUNEMATSU¹, Hiroshi TATEYAMA¹ and Kunio KIMURA¹

1. Kyushu National Industrial Research Institute, 807 1 Shuku machi, Tosu shi, Saga 841 0052

Kaolinite was treated with urea to form urea kaolinite complex, then delaminated by grinding using a mechanical mortar. The delaminated products and their deintercalated products were characterized by specific surface area measurement, X ray diffraction and infrared absorption analysis. The results are summarized below.

The specific surface area of the kaolinite treated with urea remarkably increased by grinding for more than 3 h. The basal spacing of the treated kaolinite increased due to the intercalation of urea into the kaolinite structure, and the decrease in attractive force acting between silicate layers of kaolinite. It caused that kaolinite was easily delaminated by grinding. The basal spacing of urea kaolinite complex was decreased from 10.8 Å to 8.3 Å by boiling and washing. The 8.3 Å basal spacing is larger than the kaolinite (7.2 Å). This result indicates that a molecule decomposed from urea (NHCO) still remains in the kaolinite structure.

KEY WORDS : Delamination, Urea, Kaolinite, Intercalation, Grinding, Mechano chemical

1. 緒 言

陶磁器用配合原料としてカオリナイト質粘土を用いる場合、粘土特有の可塑性は、陶磁器の成形性や強度等に大きな影響を与えている。その可塑性を左右する因子の一つに粘土粒子の厚さがあり、粘土の分散・凝集性およびレオロジー特性等¹⁾の観点から、厚さは薄い方が可塑性は高いと考えられる。すでに、筆者らはカオリナイト粒子の薄層化方法について、カオリナイト層間に尿素をインターカレートさせ、湿式ボールミル粉碎することで比表面積の値を大きくできることを報告²⁾している。また、松井らも尿素-カオリナイト層間化合物を尿素溶液中で煮沸・攪拌して層間剥離させることで、比表面積の値を大きくできることを報告³⁾している。しかし、いずれの場合も比表面積の値は 20 m²/g 程度の増加しか認められていない。

本報告では、カオリナイト層間へ尿素をインターカレートさせた尿素-カオリナイト複合体をさらに乾式摩砕することにより、比表面積の値を著しく増加させる方法について述べる。さらに、X線回折法および赤外線吸収スペクトル測定の結果から、脱インターカレーションに伴う尿素の挙動およびカオリナイト構造の変化についても検討したので報告する。

2. 試料および実験方法

鹿児島県入来鉱山産のカオリン原料を粒度 44 μm 以下にふるい分け Fig.1 に示す方法で実験を行った。試料 5 g に対し、尿素をそれぞれ 0, 10, 20, 30 wt% 添加し、機械乳鉢で 1 時間摩砕した。摩砕後は尿素を短時間で十分にインターカレートさせるために、

各試料を密閉容器に入れ、95℃の乾燥器中で 48 時間保持した⁴⁾。得られた無添加試料および尿素-カオリナイト複合体の出発試料 (In44) は、機械乳鉢で 1, 3, 5 時間の乾式摩砕後、煮沸および遠心分離器による洗浄を繰り返した。また、44 μm 以下の試料をさらに 5 μm で粒度区分した細粒子 (InF) と粗粒子 (InC) の試料についても同様な乾式摩砕、煮沸・洗浄を行い、粒度の影響を比較した。

機械乳鉢は日陶科学 (株) 製の自動乳鉢 ANM 150 形を用いた。また、比表面積測定にはカンタクローム社製オートソープ 1 AG

Fig.1 Experimental method.

* 1999 年 5 月 10 日受付 9 月 27 日受理 資源・素材学会 1999 年春季大会にて一部発表

1. 正会員 九州工業技術研究所 主任研究官 ファイン素材部

2. 理博 九州工業技術研究所 研究企画官

3. 正会員 工博 九州工業技術研究所 粉体プロセス研究室長

〔著者連絡先〕 FAX 0942-83-0850 (九工技研)

キーワード: 薄層化, 尿素, カオリナイト, インターカレーション, 乾式摩砕

を用い、BET 法により測定した。X 線回折法による定性分析はフィリップス社製 APD15 を用い、電圧 30 kV、電流 20 mA、スリット幅 $1^\circ \times 1^\circ \times 0.3 \text{ mm}$ の条件で測定した。なお、尿素のインターカレーション (IC) 反応率は Weiss らの方法⁵⁾ に従い、カオリナイト (001) 反射 ($d = 7.2 \text{ \AA}$) の積分強度 ($I_{7.2\text{\AA}}$) と尿素のインターカレーションにより生じた (001) 反射 ($d = 10.8 \text{ \AA}$) の積分強度 ($I_{10.8\text{\AA}}$) を測定し、 $I_{10.8\text{\AA}} / (I_{7.2\text{\AA}} + I_{10.8\text{\AA}})$ の式により求めた。ついで、カオリナイトの結晶度を表す Hinckley 指数⁶⁾ も測定した。また、赤外線吸収スペクトルの測定にはパーキンエルマー社製 FTIR1760X を用い、臭化カリウム錠剤法により行った。

3. 結果と考察

3.1 尿素 - カオリナイト複合体の IC 反応率測定

In44 の尿素 - カオリナイト複合体を乾式摩砕し、IC 反応率に及ぼす尿素添加割合と摩砕時間の影響について調べた。結果を Fig. 2 に示す。尿素 10 wt% 添加試料の場合、0.80 の IC 反応率は 1 時間摩砕で 0.85、3 時間摩砕で 0.88 とわずかに大きくなっているが、5 時間摩砕してもその値はそれ以上に変化しなかった。また、尿素を 20 wt%、30 wt% 添加した試料の IC 反応率は 0.89 から、1 時間摩砕でともに 0.91、3 時間摩砕でそれぞれ 0.98、0.97 と大きくなった後、ほぼ一定となった。尿素添加割合および摩砕時間を増大しても IC 反応率に大きな変化が認められないのは、出発試料である尿素 - カオリナイト複合体のカオリナイト層間に、ほとんどの尿素が保持された状態にあるためと考えられる。

3.2 メカノケミカル摩砕

In44 を所定時間乾式摩砕した後、煮沸・洗浄して比表面積測定を行った。結果を Fig. 3 に示す。無添加試料の比表面積は摩砕時間の影響がほとんど認められないが、尿素添加試料の場合は、摩砕時間の増大とともにその値も増加している。尿素 10 wt% 添加試料の比表面積は 3 時間摩砕までは、初期の $16 \text{ m}^2/\text{g}$ から $27.9 \text{ m}^2/\text{g}$ まで徐々に増加しているが、5 時間摩砕ではほとんど変化しなかった。尿素 20 wt% 添加試料では、3 時間摩砕まで比表面積は徐々に増加しているが、5 時間摩砕で急激に増加し、 $65.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の最大値を示している。また、尿素 30 wt% 添加試料の場合は 3 時間摩砕まで急激な比表面積の増加が認められるが、その後は緩やかに増加している。

これらの結果については以下のように考察される。カオリナイト層間に尿素が十分にインターカレートすると、層間距離は拡大し、層間力は小さくなると考えられる。この状態で乾式摩砕を繰り返すと、インターカレートした尿素はカオリナイト単位層をお互いに滑りやすくし、カオリナイト粒子の薄層・微粒化を進行させるために、比表面積が大きくなると推察される。また、尿素添加割合が増加すると、インターカレートしていない過剰な尿素は粒子の回りに付着し、乾式摩砕する際に粒子同士を滑りやすくしていると考えられる。一方、無添加試料の場合、カオリナイト単位層は規則的な積層状態を保持しているために、カオリナイト

Fig. 2 Intercalation ratio of urea into kaolinite as a function of grinding time.

Fig. 3 Specific surface area plotted against grinding time and additive ratio of urea.

Fig. 4 X-ray powder diffraction patterns of In44 after grinding for five hours (Hi: Hinckley index, K: Kaolinite, Q: Quartz, I: Complex of NHCO and kaolinite).

単位層の乱れはなく、摩砕によるクラックが粒子表面に発生し、粒子がわずかに摩砕されると推察される。

以上のことは Fig. 4 に示した 5 時間摩砕後に煮沸・洗浄した試料の X 線回折パターンおよび Hinckley 指数からも類推できる。無添加試料の場合、(001) 反射ならびに (hkl) 反射ピークはシャープなパターンを示しているが、尿素添加試料は無添加試料に比べ (001) 反射ピークは小さくなり、(hkl) 反射ピークはブロードになっている。カオリナイトの積層不整の程度を表すと考えられる Hinckley 指数も 0.94 から 0.65 と小さくなっていることから、カオリナイト層間にインターカレートした尿素は、摩砕によりカオリナイト単位層を乱し、積層不整を生じさせていることがわかる。また、無添加試料と尿素添加試料の間で石英のピーク強度にほとんど変化がないことから、選択的にカオリナイトのメカノケミカル摩砕が行われていると考えられる。なお、 $2\theta = 10.6^\circ$ ($d = 8.3 \text{ \AA}$) に認められる新たなピークは、後述するように煮沸・洗浄により尿素の一部が分解し、新たに生成した NHCO からなる尿素分解

Fig. 5 Particle size distribution of samples after grinding for five hours.

Fig.6 Infrared absorption spectra of the sample after grinding for five hours (In44).

生成物によるものと考えられる。両試料の粒度分布を Fig.5 に示す。無添加試料の平均粒子径が 1.27 mm に対し、尿素 20 wt% 添加試料のそれは 0.97 mm と小さくなっている。

3・3 赤外線吸収スペクトル測定による尿素的挙動

5 時間摩砕した In44 について、尿素的挙動およびカオリナイト構造の変化を調べるために赤外線吸収スペクトル測定を行った。結果を Fig.6 に示す。(a) は無添加試料、(b) は尿素 20 wt% 添加試料、(c) は (b) を煮沸・洗浄した試料のスペクトルである。(a) と (b) からわかるように、尿素的のインターカレーションによって、カオリナイトの OH 伸縮振動に帰属される $3,698\text{ cm}^{-1}$ のピークと $3,620\text{ cm}^{-1}$ のピークの頂点を結ぶ直線の傾斜の向きが逆転し、尿素的の NH 伸縮振動に帰属される $3,438\text{ cm}^{-1}$ と $3,344\text{ cm}^{-1}$ のピークは、 $3,501\text{ cm}^{-1}$ と $3,392\text{ cm}^{-1}$ の高波数にシフトしている。また、尿素的の NH 変角振動に帰属される $1,609\text{ cm}^{-1}$ のピークは (b) では $1,591\text{ cm}^{-1}$ の低波数にシフトしている。

これらの結果は Ledoux らの実験結果⁷⁾ とほぼ一致している。すなわち、インターカレートした尿素的分子の NH_2 基はカオリナイトの層面にある O, OH と水素結合をしていると考えられる。しかし、尿素的の CN 伸縮振動に帰属される $1,468\text{ cm}^{-1}$ のピークは (b) において $1,477\text{ cm}^{-1}$ の高波数にシフトしており、Ledoux らの実験結果とは異なっている。NH 伸縮振動や CN 伸縮振動に帰属されるピークの高波数へのシフトは、インターカレートした尿素的の NH 結合や CN 結合が尿素的単味の場合より強くなったためと考えられる。つまり、尿素的分子同士が水素結合している尿素的単味に対し、カオリナイト層間にインターカレートしている尿素的が、尿素的分子間の結合を切断してカオリナイト層面と水素結合するために、尿素的単分子内の各原子間の結合が強くなっていると考えられる⁴⁾。

X 線回折パターンで $2\theta = 10.6^\circ$ ($d = 8.3\text{ \AA}$) の位置にピークが認められた。これは NHCO からなる新たな尿素的分解生成物が生じ、それが層間に残存していると考えられるため、無添加試料と尿素 20 wt% 添加試料について C と N の分析を CN コーダー法により行った。無添加試料の C と N はそれぞれ 0.07 wt%, 0.04 wt% に対し、尿素 20 wt% 添加試料のそれは 0.11 wt%, 0.30 wt% となり、尿素的分解生成物が残存していると推察される。

この現象については (b) を煮沸・洗浄した赤外線吸収スペクトル (c) から確認できる。カオリナイト層間に尿素的がインターカレートすると、尿素的とカオリナイトの $\text{Al}(\text{OH})$ とが水素結合して、

Al OH 伸縮振動に帰属される 914 cm^{-1} のピークは 904 cm^{-1} へシフトする。しかし、煮沸・洗浄した (c) では、このピークは 914 cm^{-1} と元の位置に戻っている。また、NH 変角振動に帰属される $1,591\text{ cm}^{-1}$ のピークは (c) では消滅している。これらの結果は、インターカレートした尿素的分子の NH_2 基とカオリナイトの OH の間で生じる $\text{N}\cdots\text{H}$ 結合が、煮沸・洗浄により切断されたことを示唆している。また、CO 伸縮振動に帰属されるピークが $1,655\text{ cm}^{-1}$ ¹⁸⁾ に認められ、NH 伸縮振動に帰属されるピークは $3,548\text{ cm}^{-1}$ に認められる。この $3,548\text{ cm}^{-1}$ のピークは尿素的の $3,501\text{ cm}^{-1}$ の NH 伸縮振動によるピークよりも高波数にシフトしている。さらに、CN 伸縮振動に帰属されるピークは $1,400\text{ cm}^{-1}$ に認められるが、尿素的中のそのピーク $1,477\text{ cm}^{-1}$ より低波数にシフトしている。このように、煮沸・洗浄によって NH 結合は強くなり、CN 結合は弱くなったことから、 $2\theta = 10.6^\circ$ ($d = 8.3\text{ \AA}$) の反射ピークは、 NHCO からなる尿素的分解生成物が残存していると考えられる。

3・4 粒度の影響

Fig.7 に 5 時間摩砕した InF と InC の比表面積測定結果を示す。InF の場合、Fig.3 で示した 5 時間摩砕後の In44 に比べ、無添加試料の比表面積は若干大きくなっているものの、尿素添加試料については両者の値はほぼ同じであり、尿素添加割合の増大に伴い類似の増加傾向を示している。これは In44 試料中の約 70 wt% が 5 mm 以下の粒度のためと考えられる。InC については尿素添加割合が増加するに従い比表面積が急激に増加することから、摩砕時間の影響についても調べた。なお、IC 反応率は尿素 10 wt% 添加試料で 0.89、尿素 20 wt%, 30 wt% 添加試料で 0.98 を示し、摩砕を繰り返してもその値は変化しなかった。これより、粗粒子であるカオリナイト粒子へは尿素的が短時間で容易にインターカレートしていることがわかる。

Fig.8 に摩砕時間を変化させたときの比表面積測定結果を示す。無添加試料の場合でも摩砕時間の増加とともに比表面積の値はわずかに大きくなっていることから、この粒度のカオリナイト粒子は摩砕されやすいことがわかる。また、5 時間摩砕後の比表面積は尿素 10 wt% 添加試料では初期の $16.0\text{ m}^2/\text{g}$ から $51.8\text{ m}^2/\text{g}$ と約 3 倍以上の増加を示し、尿素 20 wt% 添加試料では $84.9\text{ m}^2/\text{g}$ と約 5 倍になっている。さらに、尿素 30 wt% 添加試料では $115.9\text{ m}^2/\text{g}$ の最大値を示している。InC の場合、カオリナイト層間に容易にインターカレートした尿素的は、摩砕する際のカオリナイト単位層

Fig. 7 Specific surface area plotted against additive ratio of urea after grinding for five hours.

Fig. 8 Specific surface area plotted against grinding time and additive ratio of urea.

を大きく乱し、層間力を小さくして、単位層はさらに滑りやすくなったと推察される。

以上のことを確認するために、InF の無添加試料および尿素 30 wt% 添加試料を 5 時間摩砕後に煮沸・洗浄し、ふるい分けて得た 5 mm 以下の試料について SEM 観察を行った。試料の SEM 写真を Fig. 9 に示す。無添加試料(上)では六角板状の形態や、破碎された微粒子の凝集物が観察されるが、尿素添加試料(下)では粒子形態が不明瞭であり、フィルム状に連なったものが観察されることから、カオリナイト粒子は薄層・微粒子化していると考えられる。

4. 結 言

カオリナイト層間へ尿素をインターカレートさせた尿素・カオリナイト複合体をメカノケミカル摩砕し、比表面積の値を増加させる方法について述べた。また、X 線回折法および赤外線吸収スペクトル測定の結果から、脱インターカレーションに伴う尿素的挙動およびカオリナイト構造の変化についても検討した。結果を以下に要約する。

1) 尿素 カオリナイト複合体を乾式摩砕すると、比表面積の値は著しく増加した。カオリナイト層間に尿素が十分にインター

Sample with no additive

Sample with 30 wt% urea

Fig. 9 SEM photographs of samples sieved after grinding for five hours (InC).

カレートすると、層間距離は拡大し、層間力は小さくなると考えられる。この状態で乾式摩砕を繰り返すと、尿素がカオリナイト層をお互いに滑りやすくするために、粒子は薄層・微粒子化していくと推察される。

2) 尿素 カオリナイト複合体の面間隔は 10.8 Å を示すが、煮沸・洗浄により 8.3 Å に減少する。この 8.3 Å はカオリナイトの面間隔 (7.2 Å) より大きい。このことは、インターカレートした尿素分子の NH₂ 基とカオリナイトの OH の間で生じる N...H 結合が、煮沸・洗浄により切断され、カオリナイト層間に尿素の一部が分解して生成した NHCO が残存していることを示している。

終わりに、本研究を行うに当たり、粒度分布測定をしていただいた長崎県窯業技術センターの山口氏に感謝の意を表す。

引 用 文 献

- 1) Tateyama, H., Nishimura, S., Tsunematsu, K., Jinnai, K. and Imagawa, K.: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (John Wiley & Sons, New York), p. 453-462, (1988)
- 2) 恒松絹江・立山 博・西村 聡・陣内和彦: 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 100, p. 178-181, (1992)
- 3) 松井 明・石黒智明: 富山県工業技術センター研究報告, No. 7, p. 1-3, (1993)
- 4) 恒松絹江・立山 博・西村 聡: 粘土科学, Vol. 34, No. 4, p. 228-234, (1995)
- 5) Weiss, A., Thielepape, W., Ritter, W., Schäfer, H. and Göring, G.: *Zeit für anorg. und all. Chem.*, Vol. 320, p. 183-204, (1963)
- 6) 岩生周一・長沢敬之助・宇田川重和・加藤忠蔵・喜田大三: 青柳宏一・渡邊裕: 粘土の事典, 初版, 朝倉書店(東京) p. 375-376, (1985)
- 7) Ledoux, R. L. and White, J. L.: *Colloid Interface Sci.*, Vol. 21, p. 127-152, (1966)
- 8) 名取信策・千原呉郎: 赤外線吸収スペクトル入門, 化学同人(株)(東京), 90 p., (1966)