資 料

有機ベントナイトについて ^{667, 622, 32}
^{553, 611, 6:547}長 谷 川 博*
HASEGAWA Hiroshi

1. 緒 言

有機ベントナイトは粘土岩の一種であるベントナイト Bentonite と有機化合物との一種の包接化合物 Einschlussverbindung とも言うべきものである。ベントナイトが親水性であって水によく膨潤する性能を持っているのに対比して、有機ベントナイトには親水性がなく、むしろ有機液体によく膨潤する性能がある。例えば塗料や印刷インキのビヒクル、潤滑グリースに使われるモビル油、ペーストレジンに使われる可塑剤などの有機液体によく親和して膨潤する性質を持つようになるので、このような有機コロイド分散系の流動性質を改変するために、この種有機ベントナイトは甚だ便利な用途を持っているわけである。

2. ベントナイトについて

有機化合物、とくに高級の脂肪族アミンと包接化合物を作り、或いは塩基交換反応を行う性能を持っているベントナイトと言うのはどういう性質を持ったものであるか、このことを少し詳しく述べてみたいと思う。

ベントナイトは主にモンモリヨナイト Montmorillonite なる粘土鉱物 Clay mineral から成る粘土岩であって、夾雑する粘土鉱物以外の物質は最も普通には石英、長石、雲母等で普通モンモリヨナイト含有量は80%以上占めるものである。モンモリヨナイトに限らず、粘土鉱物は一般に結晶粒子が極めて細かく、水その他の溶媒と結合する力が強く、これらと混合するにつれて体積も増し泥塊ペーストとなったものは柔軟性があり、泥水となったものには塑性粘度を示すものである。ベントナイトはこれらの性質が一般粘土よりも

特に顕著なものだと言うことができる。

ベントナイトの化学成分は第1表のような値で、最も普通にはモンモリヨナイトの理想的組成である $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に対して一部 Na, K, Ca, Mg 塩と見做し得る形になっている。

構造的にいえば、ベントナイトは結晶水の多い複雑なケイ酸塩であって、イオンの配列層が平行に積み重なった構造をなし、いわゆるサンドイッチ構造をなしている。結晶構造をもう少し詳しく述べると第1図で表わすことが出来る。2枚の Si の四面体層 (T_t, T_t') が頂点方向を向い合わせて平行に配列しており、その

第1図 モンモリヨナイトの構造
(Hofmann, Endell, Wilm, Marshall and Hendricks)

第1表 ベントナイトの成分¹⁾

標準: Wyoming 産

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	L. ig.
上 限	69.70	26.58	3.52	3.97	2.90	3.61	4.33	2.34	11.91
標 準	60.18	26.58	—	—	0.23	1.01	—	1.23	10.26
下 限	53.30	11.84	0.12	1.79	0.23	1.01	0.66	0.14	3.92

* 白石工業株式会社本社研究所

間に出来る層状部分に Al の 8 面体層 (O_t) が介在する。このような三層構造をなしている 2 枚のケイ酸塩層が平行に配列するとその間に層間位置が出来る。サンドイッチでは此処はバターが塗られ肉がはさまれる部分である。モンモリヨナイトではこの層間位置にアルカリ金属、アルカリ土金属や水分子の層がはさまれている²⁾。

いまケイ酸塩層の面に垂直な方向の面間隙周期を d とすれば、この値は主として層間位置の物質の有無とその種類によって著しく異なってくる。モンモリヨナイトでは層間位置を占めるイオンとケイ酸塩層との間の結合が他より弱く、塩類溶液中に浸すと容易に常温で速やかに交換される。この塩類溶液の代りに脂肪酸アンモニウム塩基のような有機のカチオンが働くと、同じく塩基交換が行われていわゆる有機ベントナイトが生成されるわけである。これは有機アンモニウムカチオンとモンモリヨナイトの電荷との結合によるものである。

3. ベントナイトと有機化合物との反応

ベントナイトと有機化合物とが反応して有機ベントナイトを形造ることがいつ頃から見出されたか、その歴史をたどってみると、先ず Smith³⁾ が 1934 年に初めてベントナイトの塩基交換によって Organic compound を作り、1936 年には U.S. Patent を得ている。その後 Hauser⁴⁾ が有機液体中でゲルを形成するような有機ベントナイトを更に詳しく研究し、1946 年にはその U.S. Patent を出願している。Hendricks⁵⁾ は 1940 年にベントナイトと塩基交換によって反応した量の 80 % は basal plane (001) において行われ、残りの塩基交換部分は板状のベントナイト結晶の端 Edge で行われているものと報じている。

元のベントナイトの高度の親水性状態から有機ベントナイトの親油性状態に転換させる要因については詳細な研究が Jordan⁶⁾ によって為されている。即ち脂肪酸第一級アミンと Wyoming 産ベントナイトとを反応させて得た一連の有機ベントナイトについて研究を行い、モンモリヨナイトの basal plane に対して平行にアミンのジグザグな炭化水素鎖がはいっていることを主張し、このような脂肪酸アミンによって占められる面積と有機ベントナイトの空間的な構造関係を第 2 表と第 2 図に示した。炭素数 10 個までのアミンではベントナイト層間に一分子配列に、basal plane に平行にはいっていて、層間隔は炭化水素鎖 1 個の直径に相当する $4 \text{ \AA}$ になっている。更に炭化水素鎖の長いアミンになると、2 分子層にはいっていて $8 \text{ \AA}$ の間隔に

第 2 図 n -アルキルアンモニウムベントナイトの空間的な構造関係

なっていることを Geiger-Counter X Ray Spectrometer で測定している。

これらの有機アミンベントナイトの化学的安定性について調べられた所によると、そのうちの Dodecyl ammonium bentonite complex について 3 時間 Soxhlet で抽出し、残留物を乾燥して Kjeldahl 法で N を測定

第 2 表 n -アルキルアンモニウムベントナイトの空間的な構造関係

アミンの炭素数	001 面周期 Å	層間隔 Å	アミンの層数	アミンの面積計算値 Å ²	被覆率 %
0	9.6	0	0	0	0
3	13.5	3.9	1	38	23
4	13.4	3.8	1	44	27
8	13.3	3.7	1	69	42
10	13.6	4.0	1	81	49
12	17.4	7.8	2	94	57
14	17.4	7.8	2	106	64
16	17.5	7.9	2	119	72
18	17.6	8.0	2	131	79

した結果、蒸留水、10% NaCl 水、イソアミルアルコール、イソアミルアセテート、メチルエチルケトン、石油エーテルの各溶媒を使っても、全然アミンの損失は認められなかったと報じている。また 100 g の試料を 3 時間水蒸気蒸留に付したが窒素の含有量には何らの変化もなく、ニトロベンゼンに対する膨潤の状態にも変化は起らなかったと報じている。これらのことから Dodecyl ammonium 塩はベントナイトと相当強く結合しているものと結論づけられたのである。

4. オルベンについて

オルベン (Orben) はわれわれが研究し、白石工業で製造している有機ベントナイトにつけた商品名であって、organic のものとしては脂肪酸第四級アミンを使

用し、ベントナイトと塩基交換させたものであるが、その外にも特殊な工夫が加えられていて、極性有機液体はもちろん、非極性の有機液体に対してもよく膨潤を起す特長がある。

米国 National Lead 社の Bentone 34 は Dimethyldioctadecyl ammonium bentonite であるが、オルペンはこれとは異っているけれども、膨潤力とか粘性に与える効果とかは殆んど Bentone 34 に近く、有機液体の種類によっては Bentone 34 よりも上回った成績を示す場合もある。

オルペンは化学的に中性で、その中で膨潤を起すような有機液体であれば有機物との反応を示さないのが普通である。即ち遊離アミンは残っていないはずである。希薄な有機酸やアルカリ液には侵されないが、強酸や強アルカリの液に長時間接触させていると分解してゲル化能力が減少する。モンモリヨナイトの各粒子が長鎖パラフィン基で被覆されているから水には湿潤しないが、water in oil 型のエマルジョンに対してはよく湿潤して良好な分散剤としての役目を果たす。

5. オルペンの応用

オルペンは塗料、印刷インキ、潤滑グリース、ビニルペーストその他有機コロイド分散系に應用して粘度調整や流動特性の改良に用いられる。

塗料、印刷インキビヒクルのうち、3号ワニス、ロジン変性石炭酸樹脂ワニス、ロジン変性ペンタエリスリトール樹脂ワニスおよびアルキド樹脂に対して、オルペンが顕著なゲル化作用を呈し、降伏値を高めチキソトロピックな流動特性を与えることについては既に発表したのでここでは省略する。

次に一例としてアルキド樹脂に対して、オルペンがどのように流動性質を変え、また他の増粘作用をもったもの、例えばエロシル（無水ケイ酸）、ポリアマイド、ジステアリン酸アルミニウム等4種のゲル化剤と比較してどのような結果を示すかについて述べることにする。その方法はアルキド樹脂として日本ライヒホルドKKのアマニ油系ソリッドベッコゾール No. 18を用い、これに上記ゲル化剤を夫々3 PHR 配合し、ペイントミルに通して混練し真空脱泡を行った後、ユニバーサルレオメーターを使用して Green の急速ループ法⁸⁾によって流動特性を測定した。オルペンおよびジステアリン酸アルミニウムを3 PHR 配合するときは、特に80°Cに加熱して溶媒とさせた後にペイントミルを通し、他は加熱していない。ポリアマイドは日本ライヒホルドKK製 OD-153-ポリアマイドで65%溶液をそのまま使用した。また粘度、降伏値およ

びチキソトロピー構造解離恒数は夫々次式によって計算した値である。

$$\text{塑性粘度 } U = \frac{(\theta - \theta_0) \times 9.55 \times S \times h}{\text{rpm}}$$

$$\text{降伏値 } f = \frac{S \times K \times \theta_0}{\ln R_c / R_b}$$

チキソトロピー構造解離恒数

$$M = \frac{2(U_1 - U_2)}{\ln \omega_2^2 / \omega_1^2}$$

但し θ : ワイヤーの振れ角度

θ_0 : 降伏値に対応するワイヤーの振れ角度

S : $1/R_b^2 - 1/R_c^2 / 4\pi h$

R_b : ポップの半径

R_c : カップの半径

K : ワイヤー定数

h : ポップの有効長さ

ω : カップの角速度

第3表 アルキド樹脂の流動性質におよぼす各種ゲル化剤の影響 (30°C)

ゲル化剤	U_{200} (poise)	U_{400} (poise)	f_{400} (dyne/cm ²)	M (dyne/cm ² per dv/dr)
ブ ラ ン ク	173	138	100	50
オ ル ペ ン	246	176	1,250	101
エ ロ シ ル	175	136	460	56
OD-153 ポリアマイド	218	169	640	70
ジステアリン酸 アルミニウム	173	138	360	50

上記の実験方法によって得た結果を第3表にまとめてみたのであるが、この表から明らかなようにオルペンはこれらビヒクルの降伏値を高め、チキソトロピーを増大させる性質があり、極めてゲル化力が強いことがおわかりのことと思われる。

付記 以上は昭和33年4月3日、日本顔料技術協会第2回年会講演会において述べた内容を記したものである。

文 献

- 1) 内田: 膨潤土 p. 25(昭21年)
- 2) 須藤: 化学 13, [2], 96~105(1958)参照
- 3) Smith, C. R.: J. Am. Chem. Soc. 56, 1561~3(1934)
- 4) Hauser E. A.: U. S. Patent 2,531,427 Nov. 28(1950)
- 5) Hendricks, S. B.: J. Am. Chem. Soc., 62, 1457~64(1940)
- 6) Jordan, J. W.: J. Phy. and Coll. Chem., 53, 294~306(1949)

7) 長谷川, 近藤: 昭和 32 年 11 月 24 日 化学関係学協会連合昭和 32 年度秋季研究発表大会 (於中央大) で発表

8) Green, H.: Industrial Rheology and Rheological Structures(1949)

カドミウム顔料について ^{667.622.1} ^{:661.848}

西 隆 雄*
NISI Takao

1. ま え が き

白色以外の無機顔料の内、最近とみに需要の伸長が著しいカドミウム顔料について、生産者側の立場からこの顔料の紹介を兼ねて、その製造法、性質、使用上の諸注意並びに用途につき簡単にその概要を述べさせていただきますが、需要者側の御参考の一助になれば幸いです。

2. カドミウム顔料の種類

御承知の通りカドミウム顔料は淡黄色から赤色更に栗色にわたる多彩な色調と比較的大きな隠ぺい力と着色力を兼備した無機顔料であって、第 1 表の通りカドミウム・イエローとカドミウム・レッドの 2 種類に大別され、更に前者はパール、ミドル並びにオレンジの 3 種類に、後者はオレンジ、ライト、ミドル並びにマローンの 4 種類に普通分けられている。

カドミウム・イエローは硫化カドミウムそのもの又は硫化亜鉛、硫酸バリウム或は炭酸カドミウムとの混合物であって、換言すれば硫化カドミウムのみよりなるものはミドルだけで、パールは硫化亜鉛又は硫酸バリウム等との混合物であり、オレンジは炭酸カドミ

ウムとの混合物である。

カドミウム・レッドは硫化カドミウムとセレン化カドミウムとの固溶体であり、その比によって色調が異なるのであって、硫化カドミウムに対してセレン化カドミウムの割合が増加する程赤色が増して遂に栗色を呈する。

レッド・オレンジ	例 8.9 CdS·1.1 CdSe
レッド・ライト	7.5 CdS·2.5 CdSe
レッド・ミドル	6.9 CdS·3.1 CdSe
レッド・マローン	5.7 CdS·4.3 CdSe

3. カドミウム顔料の生産と需要

我国におけるカドミウム顔料の生産メーカは数社あり、その年産量は昭和 32 年度において約 65t と推定され、弊社大宮工場の生産量は約 21t で、全国の約 3 割に相当する。

これに対し需要量も大体生産量に見合うものである。第 2 表は昭和 32 年度におけるカドミウム顔料用途別需要量一覧表であって、これよりわかる通り、イエロー系が約 7 割、レッド系は約 3 割を占め、又合成樹脂用の需要が全体の半ば以上を占めている事は注目すべき事である。

第 1 表 カドミウム顔料の種類とその成分

種	類	色	水分 %	Cd %	Se %	Zn %	S %
カイ エ ミ ロ ウ ム ・	ペ ー ル (レモン又はシトロン)	淡 黄	0.5 以下	56~62	—	14~19 (又は Ba を含む)	残 部
	ミ ド ル	鮮 黄	"	77.5~78.0	—	—	"
	オ レ ン ジ	橙 黄	"	67~69	—	—	8~10
カ ド ミ ウ ム ・ セ レ	オ レ ン ジ	橙 赤	"	74~79	7~10	—	残 部
	ラ イ ト	赤	"	70~72	14~15	—	"
	ミ ド ル	濃 赤	"	69~71	15.5~18.5	—	"
	マ ロ ー ン	栗	"	68	20	—	"

* 三菱金属鉱業(株)冶金部化成課