

# 層状複水酸化物の界面活性剤吸着特性および 乳化ゲル体の構造安定性

清田 佳美

## Adsorption Behavior of Layered Double Hydroxide for Surfactants during Reconstruction Process from Its Heat- treated Solid Solution and Structural Stability of Its Emulsion Gel

Yoshimi SEIDA

### Abstract

Adsorption behaviors of hydrotalcite (layered double hydroxide; LDH) and its heat-treated compound (the solid solution of metal oxides originated from the LDH) for the series of surfactants with various length of alkyl chain (carbon number) were investigated. The adsorption isotherms of the LDH and the heat-treated compound (HT-LDH) were obtained for the surfactants. The HT-LDH adsorbed the surfactants during the reconstruction process of its original LDH structure from its solid solution. The LDH and HT-LDH showed the specific adsorption properties depending on the alkyl chain length of the surfactants. The surfactant with short chain length was less adsorptive on the LDH and HT-LDH. The adsorption amount was much larger in the HT-LDH than the LDH due to the intercalation of the surfactants in the interlayer. The HT-LDH intercalating the surfactant was applied to emulsification of paraffin oil and thermally stable emulsion was obtained.

**Keywords:** layered double hydroxide, surfactant, adsorption, reconstruction, emulsification

## 1. 緒言

粘土に代表される層状無機化合物は、古くから吸着剤、増粘剤など、幅広い分野で利用されている。層状化合物の二次元的構造を特異な分子集合体を形成する場として利用することによって、新規な物質系（有機-無機複合体）を構築することが期待できることから特に工学分野で古くから研究されている（Fig.1 参照）。触媒、吸着剤、改質添加材などの多様な応用に向けて、層状構造、層間、層表面修飾分子の集合構造の創製・制御方法なら

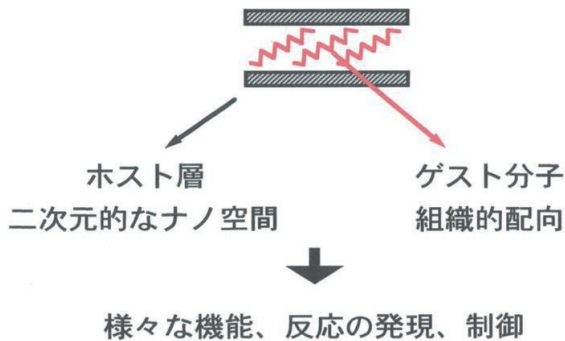


Fig. 1 Structural design of intercalation compound

の初期構造および界面活性剤の種類、濃度) と (2) 形成される複合体の界面特性について検討した。

## 2. 層状複水酸化物の構造と特性

ハイドロタルサイトに代表される層状複水酸化物 (Layered double hydroxides ; LDH) は  $M^{2+}_x M^{3+}_y (OH)_{2(x+y)} A^{n-}_{y/n} \cdot mH_2O$  で表される無機陰イオン交換体である。ここで、M は金属イオン ( $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}$  など ;  $M^{3+} = Al^{3+}, Fe^{3+}$  など), A は層間にインターカレートしたアニオン,  $H_2O$  は結合水を表す。ハイドロタルサイトの場合は,  $M^{2+} = Mg^{2+}, M^{3+} = Al^{3+}, A = CO_3^{2-}$  である。(Fig.2)。通常, 樹脂系アニオン交換体では得難い高アニオン交換容量と熱的安定性を兼ね備え, 高分子合成, ハロゲンスカベンジャー塗料, 医薬品における酸中和剤など多くの産業で利用されている (Cavani *et al.*, 1991)。LDH は構成金属イオン塩の

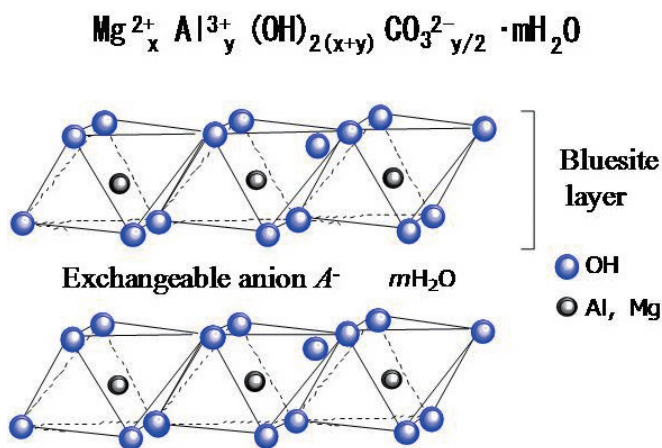


Fig. 2 Structure of Hydrotalcite

びに複合体の物性を明らかにする研究がなされている。

本論では, 層状無機化合物として層状複水酸化物 (以下, LDH と略す) をとりあげた。直鎖の脂肪族炭化水素鎖を有する界面活性剤の吸着特性および界面活性剤の吸着によって形成する有機-無機複合体 (界面活性剤吸着 LDH) の構造を調べ, (1) 複合体構造に及ぼす界面活性剤の吸着条件 (LDH

水溶液を用いた沈殿生成 (共沈) とその高温熟成操作により合成したり, これと等価なスプレードライ法により合成される。合成における溶液 pH, 温度, 金属イオン組成と生成相, LDH の物理化学的構造との関係は古くから非常によく調べられている (Allmann *et al.*, 1970; Cavani *et al.*, 1991; Feiknecht, 1942; Kukkadapu *et al.*, 1997;

Labajos *et al.*, 1992 ; Miyata 1980, 1983; Reichle *et al.*, 1986; Sato *et al.*, 1988; Taylor, 1969)。アニオン吸着剤としての特性についても LDH の物理化学的構造（構成金属イオン種とその組成や層間アニオン種）との関係で広く調べられている（Cavani *et al.*, 1991; Miyata 1983）。例えば、種々の LDH のフミン酸吸着特性（Amin and Jayson, 1996; Seida and Nakano, 2000）やモンモリロナイト層間におけるカチオン性界面活性剤の吸着挙動などが調べられている。

### 3. 吸着のモード

層状複水酸化物がアニオンを吸着（インターカレーション）するモードの概念図を Fig.3 に示す。LDH の吸着モードには、LDH 粒子の外表面に吸着すること以外に、① LDH をその合成母液から沈殿生成する際に層間に取り込む共沈法、② LDH を熱処理することによって得られる酸化物固溶体が水中で LDH 構造を再構築する際にアニオンを層間に取り込む再構築法、③ LDH の層間アニオンとイオン交換することによって吸着するイオン交換法の三つの基本モードがある。層間の無機アニオンに対する吸着選択性はアニオンのイオン半径および電荷

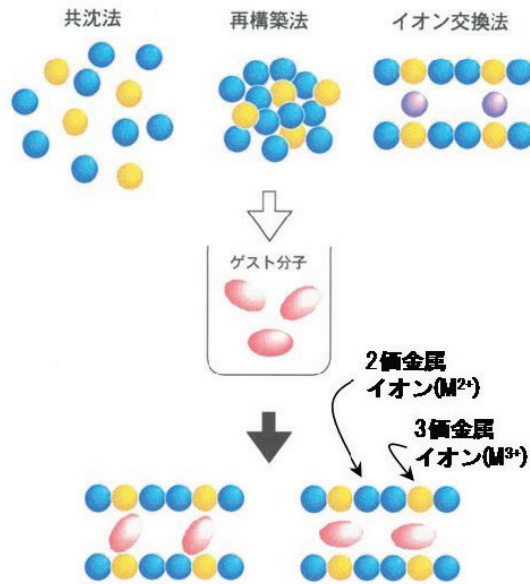


Fig. 3 Adsorption modes of the LDH

密度に依存し、イオン半径の小さいアニオンの選択性が高い。このことから、無機アニオンは水和水を伴わない裸のイオン状態で吸着されることが示されている（Miyata, 1983）。近年は疎水性相互作用の協同的寄与も吸着選択性に影響あることが報告されている（Hibino）。炭酸イオンに対する選択性は非常に高く、安定な LDH 構造を形成する。その安定性ゆえに層間サイズよりも大きなアニオン分子をイオン交換法で LDH 層間に吸着させることは困難となる。界面活性剤の吸着特性については、共沈法による層間化合物の合成という観点で多くの研究が報告されている（Narita）。本報では、操作の容易な再構築法によるアニオン吸着特性の検討を行った。

## 4. 試料ならびに実験方法

### 4.1 試薬

試薬はすべて市販の特級試薬を用いた。LDH 合成に用いる金属イオン塩は硝酸塩もしくは塩化物塩を用いた。いずれの場合も、結晶構造学的に同等の LDH (層間イオンは炭酸イオン) を形成することを粉末試料の X 線回折により事前に確認している。アニオン性界面活性剤としてアルキル鎖 (直鎖の炭化水素鎖) の鎖長の異なるドデシルベンゼンスルホン酸 (12C,  $-\text{SO}_3\text{Na}$  型イオン基), オクチルベンゼンスルホン酸 (8C,  $-\text{SO}_3\text{Na}$  型), オクチル安息香酸 (8C,  $-\text{COONa}$  型), プチル安息香酸 (4C,  $-\text{COONa}$  型) を用いた。括弧内の表記はアルキル鎖の炭素数および末端官能基構造を示している。以下, それぞれ SDBS, SOBS, SOBA, SBBA と略記する。乳化実験に用いる界面活性剤としてエチレングリコールノニルフェニルエーテル, 油分として流動パラフィンをそれぞれ用いた。乳化特性の比較のため, LDH と逆の層間電荷を有するカチオン交換性粘土を用いた乳化実験も行った。カチオン交換性粘土としてクニミネ工業株式会社製のモンモリロナイト (Na 型) を用いた。

### 4.2 LDH の合成

2 価金属イオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) と 3 価金属イオン ( $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ) の混合水溶液に, 窒素雰囲気下で攪拌しながら 10 wt% の NaOH 水溶液を pH=12 ~ 13 になるまで滴下した。この後, 333K まで昇温し, 一晚熟成させた。本操作により生成するゲル状スラリーを水洗・乾燥し, 篩により粒径を 40 ~ 70 $\mu\text{m}$  前後に調製した粉末 (以下, LDH と略記する) を実験に供した。各 LDH を空气中, 600 $^{\circ}\text{C}$  で加熱処理して熱分解物 (固溶体酸化物) を得た。以下, この熱処理して得られた固溶体酸化物を HT-LDH と略記する。

### 4.3 構造・特性分析

作製した LDH, HT-LDH および界面活性剤を吸着した LDH 並びに HT-LDH をそれぞれ粉末 X 線回折により構造分析 (層間距離  $d_{003}$  の測定) した。また, 界面活性剤を吸着した試料について, 粉末試料の平板状圧密試験片を作製して, 接触角を測定することにより表面特性の評価を行った。

### 4.4 界面活性剤吸着実験

LDH の界面活性剤の吸着実験では, LDH 層間および LDH 粒子表面に吸着しているアニオン (炭酸イオン) と界面活性剤間のイオン交換による吸着を想定した。HT-LDH を用いた吸着実験では, LDH の酸化物固溶体が水中で LDH 構造を再構築する際に層間に界面活性剤を取りこむ様式で吸着 (インターカレーション) すると想定した。

0.1g の LDH もしくは HT-LDH (いずれも粒径を 40~70 $\mu\text{m}$  に調整したもの) を, 0.01 ~ 100mM の各アニオン性界面活性剤水溶液 25ml 中に投入し, 振とうしながら 24h 室温

にて放置した。平衡吸着後の溶液中の界面活性剤濃度を紫外分光光度計にて測定し、吸着前後の濃度差に基づくマスバランスから界面活性剤吸着量を求めた。

#### 4.5 乳化実験

合成した有機粘土 (LC と略記する) を用い、乳化特性を調べた。乳化の方法は既報に従い (Yamaguchi, 1991), 有機粘土 (LC), 界面活性剤 (SF: エチレングリコールノニルフェニルエーテル), 流動パラフィン (LP), 水 (w) を所定の組成で混合 (乳化用インペラを用いた強撹拌) することによって乳化させた。比較のため、カチオン交換性粘土 (クニミネ工業 (株) 製, Na 型モンモリロナイト) の有機粘土を用いた同様の乳化物および有機粘土を用いない乳化物も作成した。各乳化物を, 333K, 24h, 恒温槽中で静置し, その形状 (熱安定性) を観察した。

### 5. 結果と考察

#### 5.1 吸着特性

Fig.4 に Mg/Al 型の LDH ならびに HT-LDH の界面活性剤吸着等温線を示した。界面活性剤の吸着量は, SBBA (4C) < SOBS (8C) ~ SOBA (8C) < SDBS (12C) の順に大きくなり、界面活性剤の直鎖が長いほど LDH に吸着し易いことが分かる (括弧内の記号は界面活性剤のアルキル鎖の炭素数)。炭素鎖が長くなるに従って吸着量が大きくなることから、炭素鎖間に働く疎水的な力が吸着に参与しているものと考えられる。SDBS(12C), SOBS(8C), SOBA(8C)

については、溶液濃度 0.3mM 付近前後で吸着挙動が異なり、0.3mM よりも低濃度域では等温線の傾きが大きい。0.3mM 以下の低濃度域では、水酸化物イオンとの競争吸着となるためと考えられる。このことは、平衡吸着後の溶液の pH が 9 前後であることから裏付けられた。一方、HT-LDH は、LDH に比べるとより低濃度の領域においても界面活性剤が多

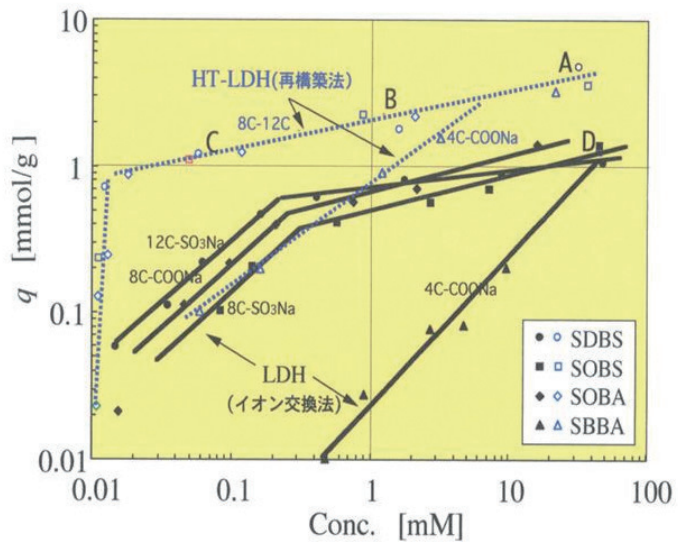


Fig. 4 Adsorption isotherms of the LDH and the HT-LDH for the series of surfactants

量に吸着した。この場合も、アルキル鎖の長い界面活性剤は吸着量が大きくなり、界面活性剤分子間の疎水性相互作用が吸着量の増加に協同的に寄与すると示唆される。LDHは吸着量が少ない事から、界面活性剤間の疎水の相互作用の協同効果の寄与もないと思われる。Mg/Fe型LDHもMg/Al型LDHと同様の吸着挙動を示した。

## 5.2 LDH 構造

Fig.5に、SDBSを吸着したLDHならびにHT-LDHのXRDパターンを示す (Fig.4中でA, B, C, D点の吸着量を示した試料にそれぞれ対応している)。Fig.6には、各試料の面間隔を示した。LDHは、いずれの界面活性剤濃度においても吸着前後における層間距離の大きな変化は見られなかった( $d_{003}$ は約0.77nmで炭酸イオンを吸着しているLDHと同じ)。すなわち、LDH層間には界面活性剤は吸着していない。一方、LDH構造の再構築過程で

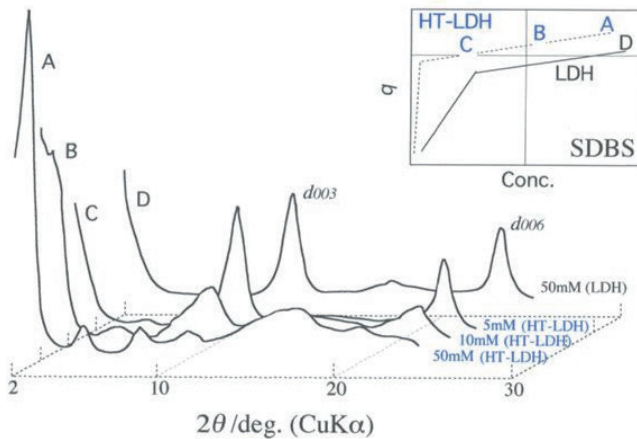


Fig. 5 Powder XRD pattern of the LDH and HT-LDH

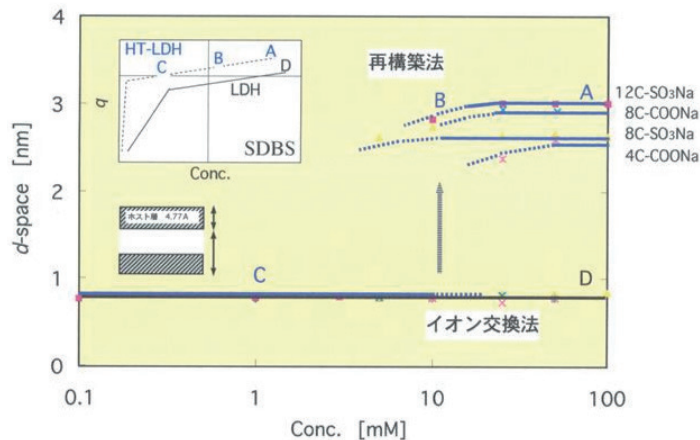


Fig. 6 Dependence of the layer distance of the LDHs that adsorbed the surfactants on the concentration of surfactance

界面活性剤を吸着するHT-LDHは、界面活性剤濃度に依存して異なるLDH層状構造を形成した。界面活性剤の鎖長および濃度が高くなるに従って、層間距離の長いLDHを形成した(C→B→A)。この様に、炭化水素鎖が長鎖であるほど多量に層間にインターカレーション(包括)されることは、アルキル鎖間の疎水性相互作用の協同的寄与によると考えられる。大量に包括(吸着)される場合にはパラフィンタイプの組織化された層間構造を形成するとともに、層間における立体的な空間配置の制約から界面活性剤の配向角が大きくなることによって包括量が増えている(Fig.7)。

### 5.3 界面活性剤吸着 LDH の表面特性

Table 1 に、SDBS を吸着した HT-LDH 乾燥試料の水に対する接触角を示した（表中の A~D の記号は、それぞれ Fig.4 に示した吸着等温線上の記号位置の条件と対応している）。LDH や HT-LDH は吸水性を呈し、本法の測定法による接触角の測定は困難であった。LDH に界面活性剤を吸着させた試料では、アルキル鎖の長い界面活性剤を吸着した試料においても吸着量の如何に係らず接触角の測定は困難であり、ぬれ性の高い表面を有する LDH のままであった (Figs. 4, 5 中の D 点に相当する LDH 試料に SDBS (12C, -SO<sub>3</sub>Na) を飽和吸着した場合など)。一方、再構築法によって SDBS(12C) を吸着した HT-LDH 試料の場合には、層間に界面活性剤がインターカレーションしており、その吸着量に応じて接触角は大きくなること分かる (Table 1)。すなわち、SDBS 吸着量に応じて表面疎水性が著しく増加する。以上の結果は、LDH の層状構造や表面特性を吸着条件の選択によって制御できることを示している

### 5.4 乳化と熱的安定性

Fig.8 に乳化物の熱安定性試験の結果を示す。カチオン交換性粘土を用いた乳化物は非常に安定したゲル体を形成しており (清田, 1998), 形態の変化は認められない (Fig.8)。一方、アニオン交換性粘土である LDH を用いた乳化物においても、カチオン交換性粘土に比べ劣るものの、比較的安定なゲル体を形成している。粘土の存在しない乳化物 (Fig.8 中の最右試料) は不安定な構造であり 24 時間後には油水分離により乳化物が壊れて液状化した。本実験の温度条件ではパラフィンおよび界面活性剤は揮発しない。有機粘土 (LP) + 界面活性剤 (SF) の存在により乳化物中の水分子を安定に固定し、このことが乳化物の熱的な安定性をもたらしていると考えられる。モンモリロナイトの有機粘土を用いた系 (同様の乳化物) では、有機粘土の粒子が乳化物の o/w 界面に分散した構造を形成することによって熱的にも構造的にも安定な乳化物を形成するものと考えられている。(Yamaguchi, 1991)

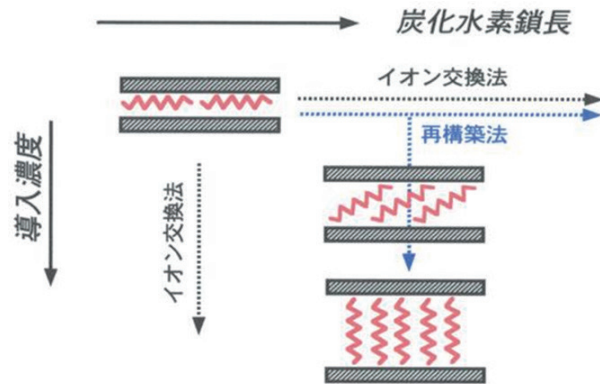


Fig. 7 The mode of adsorption and the structure of the compounds

Sample	$\theta$ /deg
LDH	0
HT-LDH	0
LDH (0.1mM 12C-SO <sub>3</sub> Na)	0
LDH(100mM 12C-SO <sub>3</sub> Na)	0 (D)
HT-LDH(0.1mM12C-SO <sub>3</sub> Na)	52 (C)
HT-LDH(1.0mM 12C-SO <sub>3</sub> Na)	138 (B)
HT-LDH(10mM 12C-SO <sub>3</sub> Na)	150 (A)

Table 1 Surface properties of the LDH and HT-LDH intercalation compounds

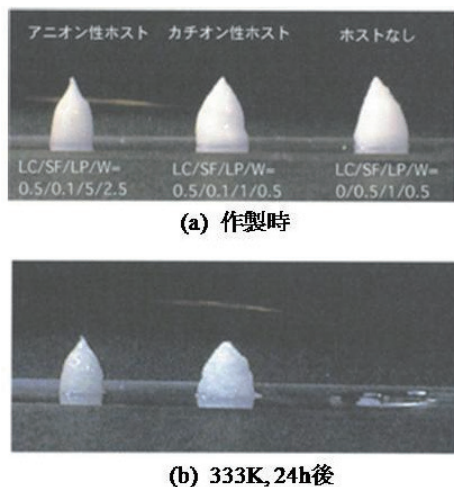


Fig. 8 Thermal stability of emulsions

乳化物の構造安定性は宿主粘土の電荷密度とも関連している。清田らは、電荷密度の異なるスメクタイトを用いて同様の有機粘土を種々作成し、そのパラフィン乳化物の構造と熱安定性を調べている (Seida, 1999)。電荷密度の高い粘土からなる有機粘土においてパラフィン乳化物の熱的安定性が高いこと、熱的な熟成操作によって乳化物の構造安定性がさらに向上することを報告している。熱的な熟成により粘土層間のパラフィンタイプの有機層の直鎖炭化水素間の疎水性相互作用に起因する、より秩序だった配列・配向が促進されるためと考えている。安定な配列は、界面活性剤の炭化水素鎖が長いほど、粘土層間における包括

量が多いほど、粘土の電荷密度が高いほど形成されやすいことになる。

## 6. 結論

層状複水酸化物 (LDH, 無機アニオン交換体) を宿主層とし、アルキル鎖長の異なる種々のアニオン性界面活性剤をゲストとする層間化合物について、層間構造ならびに表面特性におよぼす (1) 界面活性剤吸着法 (宿主の初期構造) と (2) 界面活性剤のアルキル鎖長の影響について検討した。その結果、以下の結論が得られた。

LDH および LDH を熱処理して得られる酸化物固溶体 (HT-LDH) を初期構造とする粒子を用いてそれぞれの界面活性剤吸着特性を検討したところ、吸着特性に及ぼす初期構造依存性が非常に大きい事を確認した。

低分子の界面活性剤 (4C) であっても LDH を初期構造とする吸着剤の層間には界面活性剤は吸着しない (初期配置の層間イオンである炭酸イオンとは室温ではイオン交換しない)。

一方、HT-LDH は LDH 構造の再構築過程で分子量の大きな界面活性剤 (12C) でも層間にインターカレーションする形で吸着し、界面活性剤の濃度に依存する特徴的な吸着等温線パターンを示す。鎖長の長いアルキル鎖を有する界面活性剤では、その濃度の増加により粘土層間で界面活性剤が秩序だって配向し、その配向角は吸着 (包括) 量の増加とともに増加する。

LDH の再構築法により、大きな分子の取込みとその層間における多様な配向角制御や界面特性制御 (濡れ性など) が可能である。本実験の系では、再構築法によって得られた層間化合物は疎水的な表面を呈し、その疎水度は包括 (吸着) する界面活性剤の量とアルキル鎖の長さに依存する。



## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、(株)資生堂中央研究所、山口道広氏に乳化手法の技術協力を賜った。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献：

- Allmann, R. (1970) Doppelschichtstrukturen Mit Brucitähnlichen Schichtionen  $[\text{Me(II)}_{1-x}\text{Me(III)}_x(\text{OH})^2]^{x*}$ . *Chimia* 24, 99-108.
- Amin, S.; Jayson, G.G. (1996) Humic substance uptake by Hydrotalcite and PLICs. *Water Res.*, 30, 299-306.
- Cavani F.; Trifir, F.; Vaccari, A. (1991) Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- Feitknecht, W. (1942) Über Die Bildung Von Doppelhydroxyden Zwischen Zwei- Und Dreiwertigen Metallen Helvetica, *Chimica Acta*, 25, 555-569
- Hibino, T.: Synthesis of Hydrotalcite and Its Application. <http://wwwsoc.nii.ac.jp/cssj2/seminar1/section21/text.html>
- Kukkadapu R. K.; Witkowski M. S.; Amonette J. E. (1997) Synthesis of a Low-Carbonate High-Charge Hydrotalcite-like Compound at Ambient Pressure and Atmosphere. *Chem. Mater.* 9, 417-419.
- Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A. (1992) Effect of Hydrothermal and Thermal Treatments on The Physicochemical Properties of Mg-Al Hydrotalcite-like Materials. *J. Mater. Sci.*, 27, 1546-1552.
- Miyata, S. (1980) Physico-chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition, *Clays and Clay Minerals*, 28, 50-56.
- Miyata, S. (1983) Properties and Adsorption Characteristics of Hydrotalcites. *Gypsum & Lime*, 187, 333-339.
- Narita, E.; Intercalation Properties of Layered Double Hydroxides and Their Applications. <http://wwwsoc.nii.ac.jp/cssj2/seminar1/section25/text.html?newwindow=true>
- Reichle, W.T. (1986) Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22, 135-141.
- Sato, T., H. Fujita, T. Endo, M. Shimada, A. Tsunashima. (1988) Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *React. Solids*, 5, 219-228.
- Seida, Y.; Nakano, Y. (1998) Adsorption Behavior of Layered Double Hydroxides for Alkyl surfactants. *Proc. 63th Annual Meeting of Chemical Engineer of Japan*, Book 2, O209, 167.
- Seida, Y.; Nakano, Y. (1999) Orientation Regulation and Emulsion property of Intercalation Compounds. *Proc. 64th Annual Meeting of Chemical Engineer of Japan*, 289.
- Seida, Y.; Nakano, Y. (2000) Removal of Humic Substances by Layered Double Hydroxide Containing Iron. *Water Res.*, 34(5), 1487-1494.

- Seida, Y.; Nakamura, Y.; Nakao Y. (2002) Preparation of Layered Double Hydroxide Under Ultrasound, *Clays and Clay Minerals*, 50(4), 525-532.
- Seida, Y. (2012) Adsorption and Desorption Behaviors of Rare Earth Elements onto Layered Double Hydroxides Conjugated with Carboxylate Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted.
- Yamaguchi, M.; Kamaru, K.; Tobe, N., (1991) Intercalation of Swellable Clay Compounds. *Abura Kagaku*, 40(6), 491-496.