

# 層状無機化合物の層間有機分子配向と乳化特性 — エマルションの構造安定性に及ぼす層間電荷密度の影響 —

清田 佳美\*

## Organo intercalation clay compounds and its emulsification properties — Influence of layer charge density of host clay on the stability of emulsion —

Yoshimi SEIDA \*

### Abstract

Intercalation clay compounds of alkylammonium and ethleneglycol-nonylphenylether was synthesized using montmollironite and saponite with different charge density. The characterization of synthesized organo-clay compounds was performed in terms of produced phase using XRD and thermal property using TG-DTA. The emulsification properties of organo-clay compounds were evaluated based on the viscosity of emulsion prepared using paraffin oil and water. The influence of charge density of the host clay on both the structure of intercalation compounds and the stability of their emulsion were investigated. The clay with large charge density is effective to produce the thermally stable emulsion

**Keyword:** Organo-clay, Intercalation, Charge density, Emulsion, Stability

## 1. 緒言

粘土に代表される層状化合物の層間に有機分子やコロイドを導入することによって様々な機能(吸着、分子認識、活性化)を発現する新規な層間化合物を創製することに期待が寄せられている。ホスト層ならびにその層間に導入する有機分子の選択および有機分子の層間に於ける配向調整が新機能発現の要となる。これまで、有機分子を層間に導入した層状無機化合物の層間における有機分子の配向形態と発現物性について体系的な研究がなさ

\*<sup>1)</sup> 東洋大学自然科学研究室 112-8606 東京都文京区白山 5-28-20

\*<sup>2)</sup> Natural Science Laboratory, Toyo University, 5-28-20 Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8606, Japan

れている（高橋、2006；上田、2008、小川、2010、柴田、2012）。本研究では、アルキルアンモニウムと中性界面活性剤を導入した粘土化合物の層間分子配向調整と層内に形成されるパラフィン形態の分子層を利用した流動パラフィン（パラフィンオイル）の乳化について検討を行った。界面活性剤である乳化剤の構造的安定性は、乳化物の構造安定性に直結する（Fig.1）。乳化物形成時の乳化剤構造の影響が大きいと考えられるものの、そのメカニズムは依然不明の点がある。そこで、本報では乳化物の安定性に及ぼす粘土層間化合物の層電荷の影響を調べた。

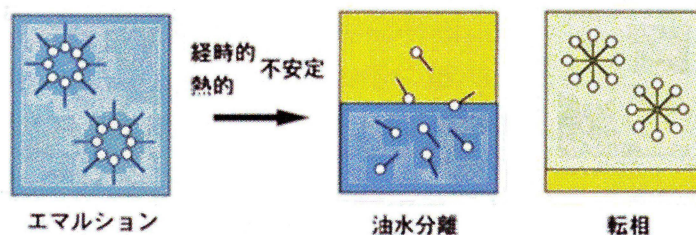


Fig.1 エマルジョンの不安定挙動の例

## 2. 試料ならびに実験方法

層状無機化合物としてクニミネ工業株式会社製のモンモリロナイト (Mont) およびサポナイト (Sapo) を用いた。それぞれ層電荷は 1.0meq/g, 0.8meq/g である。有機分子の導入方法は山口らの方法に従った（山口、1997）。所定量のモンモリロナイトもしくはサポナイトをジメチルジステアリアルアンモニウム (DSDMAC) 水溶液中に分散し、イオン交換法により層間に DSDMAC を導入した (有機変性粘土: Organo-clay)。モンモリロナイトを用いた試料は MontDSDMAC, サポナイトを用いた試料は SapoDSDMAC と略記する。本誌料を洗浄、乾燥、粉碎したのち、流動パラフィン (LP) の乳化を行った。この際、中性界面活性剤であるポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル (PEG-NPE:PN) を少量添加し、さらに乳化用のインペラを用いて強撹拌しながら試料に水を徐添することによって乳化を行った。上記操作の各段階で得られる層間化合物の構造 (面間隔) を X 線粉末回折 (XRD) により分析した。層間に導入した有機物の安定性について、示差熱重量天秤 (TG-DTA) を用いた熱分析による評価を行った。さらに、乳化物の構造を透過型ノルスキー式微分干渉顕微鏡にて観察した。Fig.2 に乳化物の作製手順を示した。

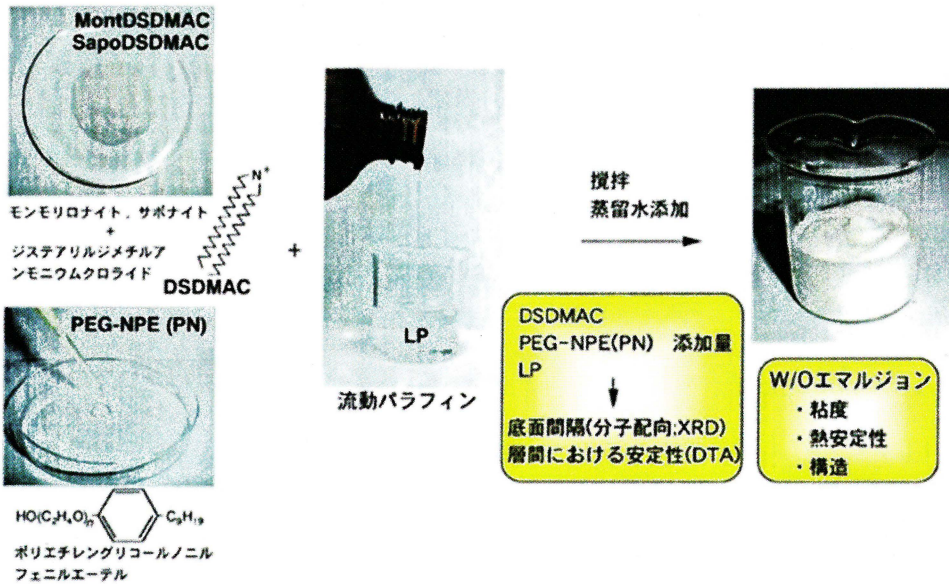


Fig.2 粘土層間化合物およびこれを用いた乳化物の作製手順

### 3. 結果と考察

#### 3.1 粘土層間化合物 (Organo-clay) の構造

Fig.3に粘土試料100gに対するDSDMACの交換量と得られた粘土層間化合物(MontDSDMAC, SapoDSDMAC)の面間隔の関係を示した。100mg/100g付近の交換量までは面間隔がほぼ直線的に増大し、その後、一定の値となっている。これは、導入するDSDMAC量に応じて、層間に配向角度の異なる分子層が形成されることを示している。DSDMACの導入量に対する面間隔の増加は、層電荷の大きなモンモリロナイト(電荷密度1meq/1g)の方が層電荷の小さなサポナイト(電荷密度0.8meq/1g)よりも大きいことがわかる。面間隔の大きな領

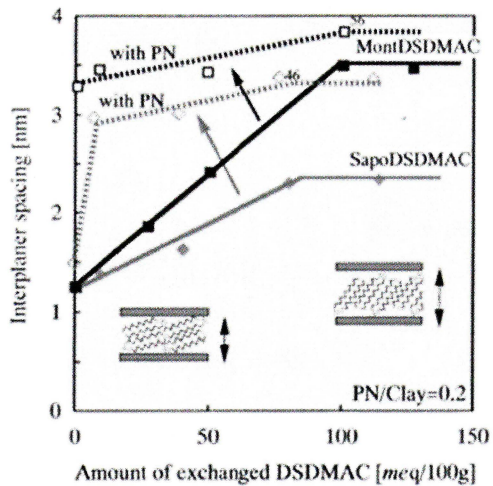


Fig.3 界面活性剤(DSDMAC, PN)導入量と粘土の面間隔の関係。(DSDMAC導入量は、粘土100gあたりに換算して表示、PN導入量はPN/粘土比率=0.2の条件)

域では、DSDMACはパラフィンタイプの分子層を形成することが報告されている（山口、1997）。アルキルアンモニウムは粘土層間でアルキル鎖間の疎水性相互作用によってアルキル鎖同士がバンドルする形で配向規制される。その配向角はアルキルアンモニウムの導入量に依存することが特徴である。PEG-NPE(PN)の導入(PN/Clay=0.2)によって、粘土の底面間隔はいずれもさらに増加し、高角度の配向が得られている (Fig.3)。DSDMAC導入量の少ない試料において、PNの添加による著しい面間隔の増加が認められた。これにより、PN自身も粘土層間にインターカレーションすることが示された。PNはDSDMACを導入していない粘土にも吸着するが、PNのみを吸着した粘土を用いた場合のパラフィン乳化物はDSDMACを導入した有機粘土と比べ構造的に不安定なものであった。

### 3.2 熱的構造安定性

Figs.4, 5にモンモリロナイトおよびサポナイト有機変性粘土のDTA曲線を示す。PNは粘土に吸着することにより熱的安定性が高くなることがDTA曲線の高温側シフトにより確認できる。また、DSDMACのインターカレーションによってできた有機変性粘土(MontDSDMAC, SapoDSDMAC)のDTA曲線との比較により、有機変性粘土に吸着したPNの熱安定性はさらに向上していると考えられる。面間隔の変化や吸着したPNが熱的に安定になるという事実から、粘土層間で配向規制されたDSDMAC上に吸着したPNの配向も規制され、足場にしっかり固定された状態で層間内に存在するものと考えられる。

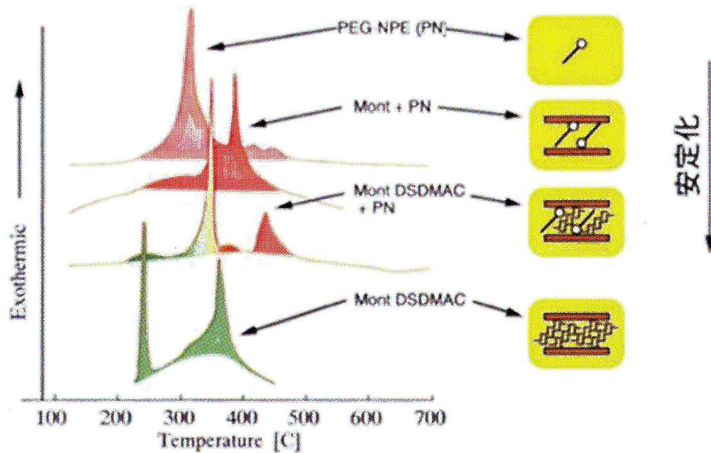


Fig.4 モンモリロナイト層間化合物のDTA曲線 (PEG-NPE: NP単独, Mont+PN:PNをインターカレーション (PN/Clay=0.2) したモンモリロナイト, MontDSDMAC: DSDMACを飽和インターカレーションしたモンモリロナイト, MontDSDMAC + PN: PN吸着したMontDSDMACでPN/Clay=0.2)



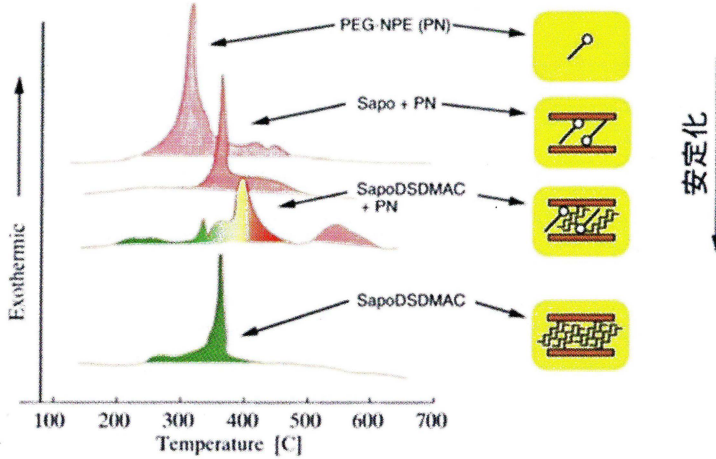


Fig.5 サポナイト層間化合物のDTA曲線 (PEG-NPE : NP 単独, Sapo+PN:PN をインターカレーション (PN/Clay=0.2) したサポナイト、SapoDSDMAC : DSDMAC を飽和インターカレーションしたサポナイト、SapoDSDMAC + PN : PN 吸着した Sapo DSDMAC で PN/Clay=0.2)

### 3.3 乳化特性と構造

PNを吸着した各有機変性粘土に流動パラフィンを追加し、乳化用インペラを用いて高速攪拌することによりクリーム状の粘度の高いエマルジョンを得た。DSDMACをインターカレーションしてパラフィン様構造の分子層を粘土層間に形成している面間隔の大きい試料すなわちDSDMACの多い有機変性粘土は、粘度の高いエマルジョンを形成した。乳化物の各作製段階に於ける試料の透過型微分干渉顕微鏡写真をFig.6に示す。乳化物では $10\ \mu\text{m}$ 程度の水滴が分散したW/O型のエマルジョンを形成している様子が観察された。また、モンモリロナイトを用いた試料のエマルジョンは、サポナイトを用いたエマルジョンに比べ、液滴のサイズが大きく均一に連続相中に密に分散している様子が観察された。この密に分散する構造がエマルジョンの構造安定性に係っていると考えられる。また、この結果は、電荷密度の高いモンモリロナイトに於いて安定なエマルジョンを形成することを示唆する。

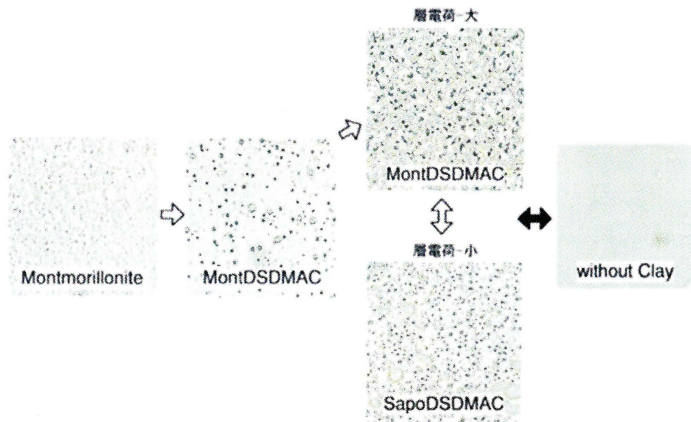


Fig.6 透過型微分干渉顕微鏡像

流動パラフィン混合割合と有機変性粘土(MontDSDMAC)の面間隔の関係をFig.7に示した。有機変性モンモリロナイト単独では面間隔の変化は認められないが、PEG-NPE(NP)を吸着させた試料では面間隔がさらに増加している。すなわち、NPの添加によってさらにパラフィンのインターカレーションが誘発されることを示している。パラフィンがインターカレーションする際、既に層間で吸着したPNと相互作用してパラフィンも組織化する。その結果、脂肪族アルキル鎖からなる流動パラフィンをインターカレートしてバルクのパラフィンと接続する界面を生み出していると考えられる。有機変性粘土自体は疎水性であり、これにPNを吸着した粘土は親水性を呈することから、PNは足場を有機変性粘土にすえて、油相と水相を接続する安定な界面活性剤として機能している。PNが吸着すると流動パラフィンを多量に収着するように変化するメカ

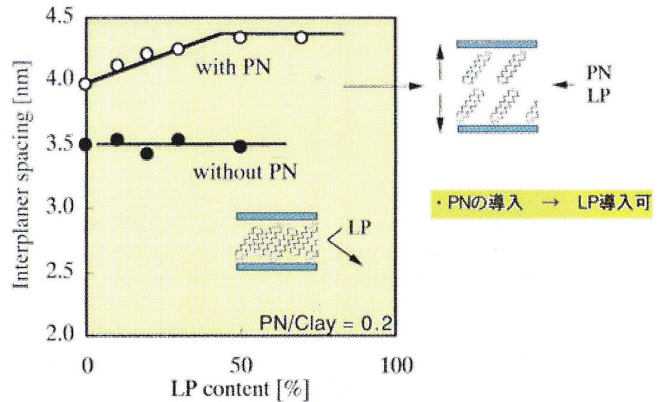


Fig.7 乳化物の面間隔 (MontDSDMAC 試料に PN を吸着させた試料と未吸着の試料の XRD パターンから算出)

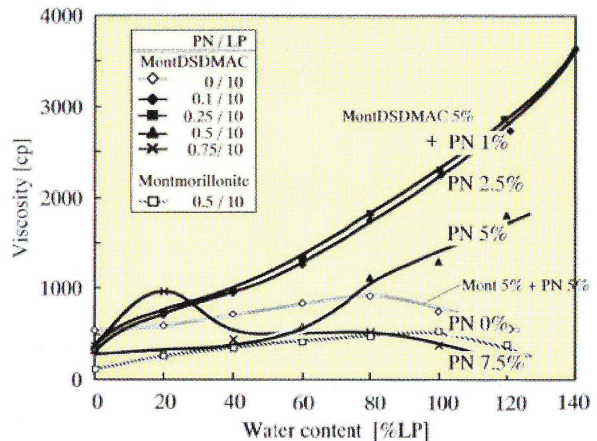


Fig.8 乳化物の組成と粘度の関係 (モンモリロナイト)

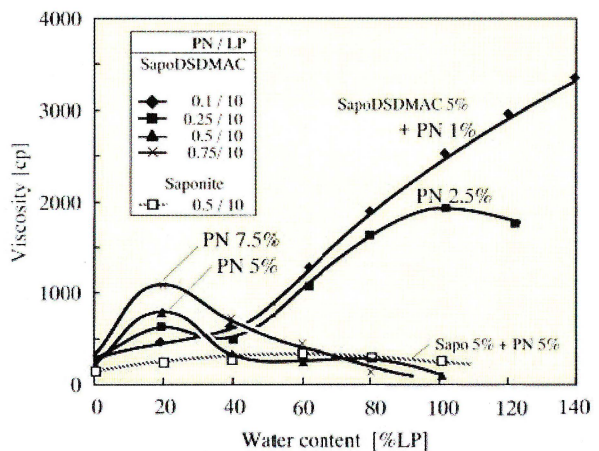


Fig.9 乳化物の組成と粘度の関係 (サポナイト)

ニズムの詳細は不明確であるが、PNが吸着することによってさらに層間が開くことから、タイトに組織化している層間有機層にはパラフィンは入りにくい、PNによって広がった層間には入り易いと考えられる。また、PNの相溶性という化学的な親和性によりパラフィンが導入されると考えられる。

Figs.8,9に、MontDADMACおよびSapoDSDMACを用いて調整した乳化物の粘度に及ぼす含水率、PN導入量の影響を示す。いずれも流動パラフィン(LP)10gに対するPNおよび水の添加量の関数として表している。PNを添加していない有機変性粘土からなる乳化物は、粘性が低く構造的に不安定（時間が経過すると二相分離してエマルションは壊れる）である。PN量が～2.5%程度までは、含水率の増加とともに乳化物の粘度も単調に増加する。PNの添加量が増加すると（5%）、含水率20%付近で粘度ピークが観察されるが、再度、含水率の増加とともに乳化物の粘度は上昇する。一方、PNをさらに多量に添加すると乳化物の粘度はあがらなくなってしまう。これらの挙動はモンモリロナイトよりもサポナイトに於いてPN吸着量に敏感であることが分かる（Fig.9）。クリーム様の固い乳化物を得る場合にはPN添加量は2%程度であることが望ましいと分かる。また、乳化物の粘度は層内電荷密度の高いモンモリロナイトにおいて高い。

Fig.10に乳化物における有機変性粘土添加割合と乳化物の粘度の関係を示す（MontDSDMAC + PN, LP=10g, PN/LP = 0.01に固定）。当然であるが、添加する粘土層間化合物の量が増加するにつれてエマルションの粘度は増加する。特に、粘土量が多い10%以上の条件では、水の添加により急激に粘度が上昇する傾向が見られた。

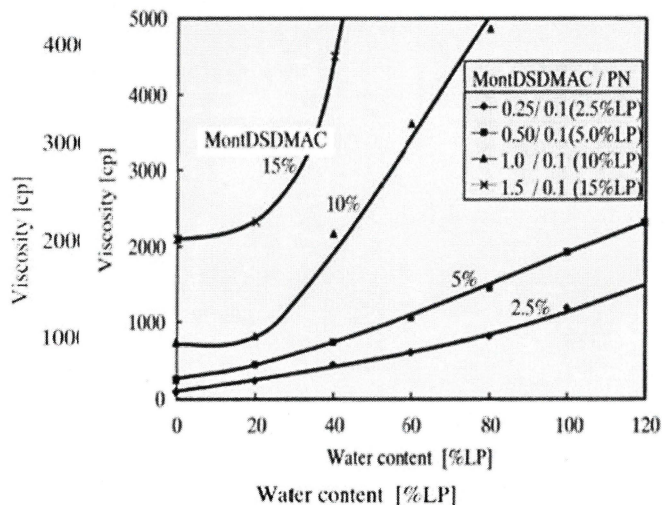


Fig.10 乳化物の粘度に及ぼす粘土添加量

### 3.4 乳化物の熱的安定性

Fig.11に作製した乳化物の熱安定性を示した。所定温度において保存した乳化物の粘度を測定した結果を示している。本エマルションは熱的に高い安定性を示した。高い粘度を有する乳化物（PN=～4%（モンモリロナイト）、～2%（サポナイト）は高温でアニーリングするとより粘度の高い乳化物を生成する。アニーリングにより、層間の界面活性剤の配向秩序が高まり一層構造的に安定化する（熱処理によるエントロピー効果）ためと考えられる。また、エマルションの均一化が見られた。本結果からも、層電荷密度の高いモ



ンモリロナイトを用いた乳化物の方が層電荷密度の小さなサポナイトよりも粘度の高いエマルジョンを生成しており、安定なエマルジョン形成において、粘土の層電荷が重要な因子であると分かった。

### 3.6 乳化物の構造

Fig.12に本研究で用いた粘土層間化合物からなる乳化剤のエマルジョン形成機構の模式図を示した。山口らが提案しているように、層間化合物は水滴の周りを囲むように界面を形成していると考えられる(山口, 1997)。特に、層状無機化合物に固定された界面活性剤であることによって、この界面構造は力学的に安定なものが形成されていると考えられる。そのため、非常に高い粘度のエマルジョンが形成できると考えられる。

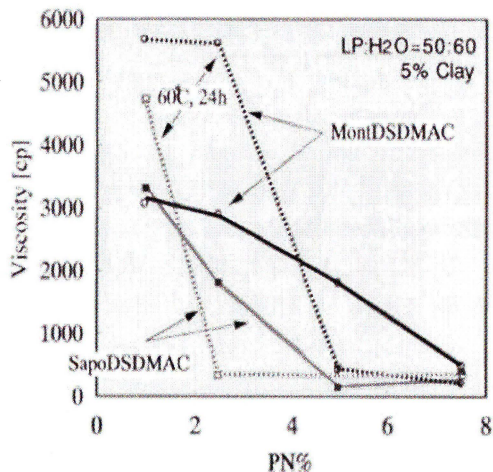


Fig.11 乳化物の熱安定性

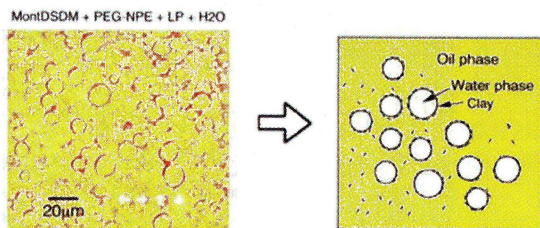


Fig.12 粘土化合物の乳化構造模式図

## 4. 結論

山口らが報告しているように、粘土により配向制御した界面活性剤を用いることによって、少量の界面活性剤によりパラフィンオイル-水系の乳化(安定なW/Oエマルジョンの形成)が可能である。熱分析の結果、この乳化物は、界面活性剤を粘土層間に包括することによって、その構造的安定性をえていると考えられる。界面活性剤の包括によってパラフィンオイルを粘土層間に安定的に導入することが可能となる。その乳化物は、界面活性剤/粘土=0.2付近において安定な乳化物を形成する。乳化特性は、粘土の層電荷に依存し、層電荷の大きな粘土のほうが安定な乳化物を形成する。



## 謝辞

本研究において、クニミネ工業株式会社より粘土試料を提供して頂いた。エマルジョン試料の撮影はオリンパス工業株式会社にて透過型微分緩衝顕微鏡を使用させていただいた。高粘度試料の乳化手法については山口道広氏（元株資生堂中央研究所）にご教示いただいた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- 上田英人 (2008) 板状粒子構造を有する有機変性粘土鉱物を含む油性ゲル組成物、およびそれを用いたW/O型乳化組成物、特開2008-63331 (P2008-63331A)
- Ogawa M., Wada T., Kuroda K. (1995) Intercalation of pyrene into alkylammonium-exchanged swelling layered silicates: the effects of the arrangements of the interlayer alkylammonium ions on the states of adsorbates, *Langmuir*, 11, 4598-4600
- 小川誠 (監修) (2010) 機能性粘土素材の最新動向、シーエムシー出版、320
- 柴田雅史 (2012) 化粧品におけるオイルの固化技術, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85[8], 339-342
- 高橋 俊 (2006) 有機変性粘土鉱物及びその製造方法、特開2006-1759 (P2006-1759A)
- 山口道広 (1997) 粘土鉱物を利用した新しい乳化技術、*表面*, 35(5), 233-238