

インターカレーション法による高純度雲母の合成と その商品化

立山 博*¹（九州工業技術研究所）

要旨

九州地域に賦存する地域未利用資源の有効活用の研究からスタートし、その成果をヒントに、企業との共同研究で、インターカレーション法という省エネ型の新規な合成法を開発し、高純度雲母の合成に成功した。各種分析機器を用いてその生成プロセスを解析した結果、タルクの端面から層間に Na イオン或いは K イオンがインターカレーし、膨潤性 Na 雲母と非膨潤性 K 雲母が生成すること、特に、膨潤性 Na 雲母については、Na イオンが特異な挙動を示す結晶構造を有すること、また、水溶液中での無限膨潤機構、膨潤性 Na 雲母の界面化学的特性、並びに水溶液中での規則的長周期構造とるメカニズム等を明らかにした。

これらの基礎研究をベースに、非膨潤性 K 雲母は、高純度で純白、ソフト（低硬度）等の特色を生かして、化粧品、電子機器用基板、高精度塗料等の各種の製品化に成功し、販売が続いている。また、膨潤性 Na 雲母に関しては、ナイロンやポリエチレンテレフタレート（PET）とのナノコンポジット化に成功し、ナイロン系ナノコンポジットは、高耐熱性やリサイクル性など特色を生かして、各種の高精度エンジニアプラスチックとして製品化され、販売が続いている。

本研究開発において、商品化まで進んだ最大のポイントは、共同研究企業の研究者の方が、自分の研究内容に惚れ込んでいただいたこと、さらに、現在の産総研のコーディネータのように、共同研究企業の技術者の方々が多くのユーザ企業を回り、各分野のマーケティング調査を実施し、さらに、そのニーズ情報を収集していただいたことである。

1) はじめに

本研究開発は、研究の立案段階、実施段階、発展段階と 3 段階に分けられる。そこで、本研究の立案段階で、どのようにして本研究開発のテーマを見出したかを紹介する。次に、研究の実施段階で、実験室レベルから工業生産レベルへの移行の困難さ、また、製品の販売には、以外にも、しっかりとしたメカニズムの解明など、基礎的研究が重要であることを紹介する。最後に、発展段階で本研究成果である各ユーザへの商品化への道のりを紹介する。

2) 研究の立案段階

(1) 立案の経緯

○九州内に賦存する未利用資源の有効利用は、当時、地域研究機関の重要なミッションであった。

九州地域には、シラス、サンゴ石灰岩、風化花崗岩、低火度天草陶石等、未利用資源が多く賦存するため、その有効利用を図って、九州地域の産業の高度化と新たな産業を生み出すことが地域試験所の重要なミッションであった。私は、風化花崗岩の有効利用と未利用天草陶石の有効利用に関するプロジェクトに参画した。

(A) 風化花崗岩の有効利用

○風化花崗岩を工業原料として有効利用するための研究の実施

風化花崗岩は、九州地域から中国地域に広く分布し、大雨の時には、土砂崩れの大きな原因となる厄介者であるが、これが、工業製品となれば、地域の産業に大きく貢献することは、間違いなく、「地域未利用資源の活用化技術に関する研究」として、昭和 52 年度から昭和 55 年度までの 4 年間実施された。選択粉碎等の新しい技術開発により、石英、長石、雲母、粘土鉱物と分離することに成功した。私は、雲母の高度利用に関する研究を実施した。

○風化雲母の高性能化に成功

風化花崗岩中から風化した雲母の分離回収は、対局磁選機で行った。風化雲母は構造中に水分子を含むため、低絶縁性であった。そこで、絶縁性を向上させるために、KF と風化雲母を混合し、高温下で反応させ、 H_2O 分子を K イオンに置換し、さらに、風化雲母の OH イオンを F イオンに置換することにより、風化雲母の高性能化に成功した。

(B) 未利用天草陶石の有効利用

○世界的に有名な有田焼の原料の枯渇化への対処として未利用天草陶石の有効利用に関する研究を実施

九州は、有田焼、伊万里焼、薩摩焼等、焼き物の産地として江戸時代から有名である。しかし、焼き物の原料となる陶石や粘土鉱物が枯渇化しており問題視されていた。そこで、昭和 57 年度から昭和 62 年度まで、重要地域技術「低品位窯業原料の有効利用技術の研究開発」が実施された。浮遊選考法により、長石の除去、高勾配磁選機により鉄分の除去により、高品質の陶土の作成に成功した。また、X 線回折法や、蛍光 X 線法を用いる均質化技術のソフトの開発により配合陶石の開発にも成功した。

○セリサイトを界面化学的に検討し、可塑性の原理を明らかにするとともに、次への研究展開の可能性を見出した。

有田焼は、瀬戸の焼き物と違って、可塑性原料を混合しないで陶土が作成される。天草陶石の可塑性を左右しているのは、セリサイトであり、その原因は、セリサイトの層の厚さが原因であることを、X線回折及び界面化学的手法を用いて突き止めた¹⁾。さらに、理論的に層状結晶に関する界面化学的解析を進めた結果²⁻⁵⁾、層状構造の厚さを人工的に制御できれば、新規な材料の合成法になるのではと次期研究への可能性を見出した。

(2) 研究開発当時の思い

○天然鉱物を人工的に合成するには高温・高圧が必要であり、その結晶構造をそのまま利用できれば優れた方法である。しかし不純物の問題があり地域資源の利用に限界を感じた。

雲母の構造は、図1に示すSi-Oからなる4面体層と、図2に示すMg-Oの八面体層から構成される。この8面体層のMg(水色)イオンの一部をFe(黄色)イオンが置換している。

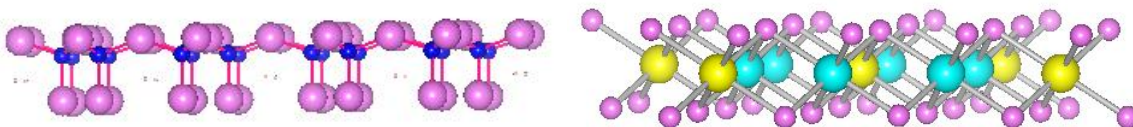


図1. Si-O 面体層 (Si:青色、O:ピンク) 図2. Mg(Fe)-O 八面体層 (Mg:水色、Fe:黄色)

このため、東工大の先生に、鉄イオンが含まれていて電子材料として製品化できるかと指摘された。酸処理による脱鉄も考えられたが、高コストとなり、製品化は断念せざるを得なかった。また、天草陶石から分離されたセリサイトに関しても、結晶構造中に鉄イオンが含まれていたため、白磁用の可塑性原料としての展開は困難であった。しかし、風化雲母やセリサイトのような天然資源は、すでに、高温・高圧下で生成された結晶であり、その構造を利用する点は優れている。しかし、鉄等の不純物を結晶構造中に含有しているため、これらの原料を、地域資源として活用するには限界を感じた。

○純度の高い層状結晶から、使用用途に合わせて厚さを調整できる合成方法はないか？

例えば、層状ケイ酸塩結晶のシートが1～10枚程度(厚さ数nm)であれば、可塑性原料へ、10～50枚程度であれば(厚さ数十nm)、化粧品用へ、さらに50～100枚程度(厚さ:0.1μm)であればパールマイカ用の原料或いは電子材料用の充填剤へと展開が可能になる。当時、粘土学会の会長の発言に、「層状物質を一枚一枚剥がしてみたいのが夢である」との話を聞いた。また、当時の九州工業技術研究所の炭素の研究者からグラファイトを一枚一枚剥がしたいとの話を聞いた。現在のグラフェンである。

○合成原料として純度の高い天然タルクを用いる方法の検討

層状構造を有する物質で、不純物の少ない原料の探索を始めた。有望な材料はタルク（滑石）であった。タルクの結晶構造を図3に示す。Mg イオンと酸素イオンから構成される8面体層を、Si イオンと酸素イオンから構成される2枚の4面体層でサンドイッチされた構造を基本としている。タルクは、赤ちゃん用のベビーパウダーとして、また、女性のメイク用として使用されており、さらに、製紙用の充填剤やコーティング剤としても、多量に使用されているため、原料の安定供給や純度、コスト面で優れていた。早速、タルクとKFで加熱処理を行ったが、固相反応となり、純粋な雲母の合成には成功しなかった。ただ、上司の指導で、風化雲母及びタルクから雲母の合成に関する特許は出願しておいた。

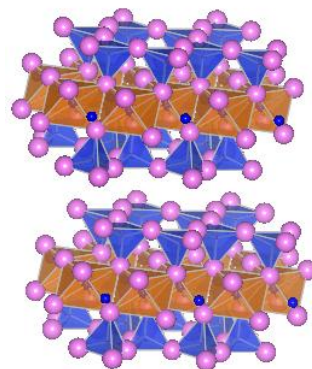


図3 タルクの結晶構造

○研究開発当時、工業製品としての雲母は天然産や合成品が使用されていたが問題点も指摘されており、産業界から、省エネ型の高純度雲母の合成法の開発が強く要望されていた。

当時、雲母はマダガスカルやインド、カナダから輸入されており、現在でも、工業原料として、粉碎後製品として出荷されている。欠点として、微粉碎時に異物が混入することが問題視されていた。また、純粋な雲母の合成法としては、熔融法という1400℃程度で原料を熔融して、徐冷して合成雲母を生産する方法があり、現在も生産されている。ただ、この方法も、高温で長時間の合成時間が必要であった。そのため、産業界より雲母の工業原料としての利用に関して、より省エネルギー的な合成方法と高純度化が求められていた。

3) 研究の実施段階

（1）企業との共同研究の開始

○特許出願の内容を見て企業から共同研究の依頼があり、やはり、特許・論文等の情報は発信しておくべきであると確信した。

特許が公開になってから、コープケミカル株式会社（現在、片倉コープアグリ株式会社に社名変更、本稿では旧社名を使用する。）という会社の方からお手紙をいただいた。コープケミカル株式会社は、肥料製造メーカーで、肥料製造時に副産物としてケイフッ化アルカリが生成し、アルミニウム製錬時用の原料として使用されていたが、新規用途として、ケイフッ化アルカリを利用して雲母が合成できないかとの相談であった。早速、共同研究契約を結んだが、同時に、研究者も派遣していただいた。派遣された研究者は、非常に研究熱心で、2人で、夜遅くまで、試行錯誤を繰り返しながら実験を行い、インターカレーション法という新規な合成法を開発した。その後も、研究者を毎年派遣していただいたので、研究の遂行に大きな支援となった。

○インターカレーション法という高温を必要としないソフト化学的合成法(省エネルギー型合成法)で高純度雲母を合成する方法を開発。

インターカレーション (IC) 法とは、図 4 に模式的に示すように、層状構造を有する結晶の層間に、ハンマーでアルカリイオンを打ち込み、目的とする物質を合成する方法である。タルクは、図 3 に示したようにケイ酸塩層が、フ

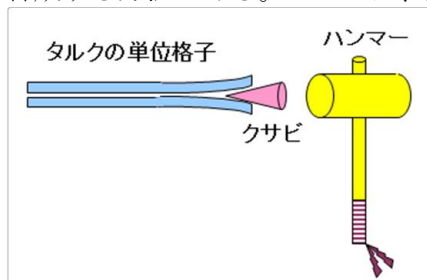


図 4 IC 法の概念図

ァンデルワールス力で強固に結合された物質である。もし、 1cm^2 のタルクを物理的に剥がそうとすると、図 5 に模式的に示すように 10t トラックをぶら下げてやっと剥がれる程度である。前述のグラフェンを剥がす大変さが良く理解できる。

原料タルクの塊
(1cm^2 の大きさ)



10tonトラック

図 5 タルクを剥がすに必要な力の概念図→

(A) 膨潤性 Na 雲母の合成

○合成後、空気中に放置すると、ただちに、空気中の水分を吸収する特性がある。

合成用の原料としてケイフッ化ソーダを用いると、図 6 に示すように、タルク (A) から Na イオン(緑丸)が層間にインターカレートした非膨潤性 Na 雲母 (B) が合成される。その後、空気中の水分子を吸収して層間に水分子(青丸)を配位した構造 (C) となる^{6~7)}。

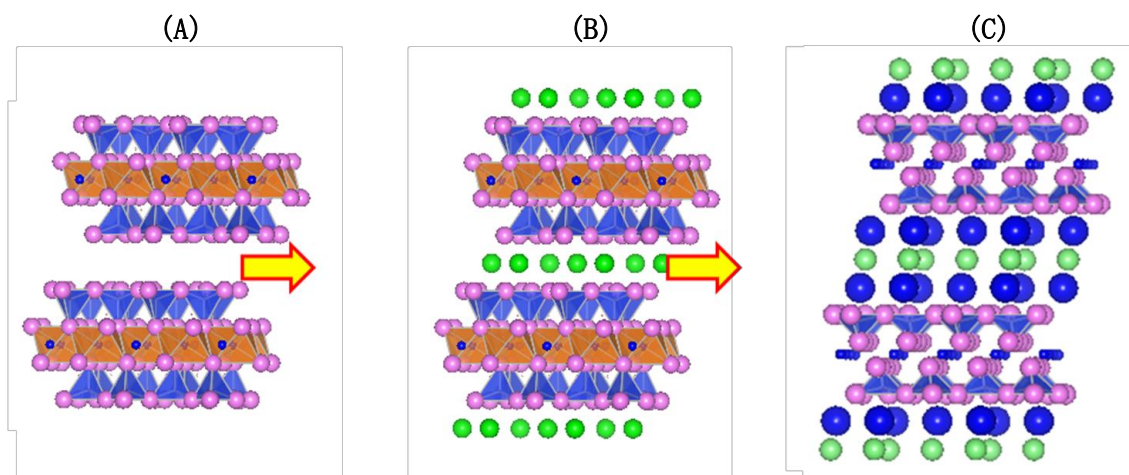


図 6. タルク (A) から非膨潤性 Na 雲母 (B) 水分子を吸着した膨潤性雲母 (C)

○水溶液中で無限膨潤し、ゲルになる膨潤性雲母

この空気中の水分を容易に層間に吸着する膨潤性 Na 雲母を水溶液中に投入し、すぐに取り出して乾燥した後の膨潤性雲母の SEM 写真を図 7 に示す。水溶液中の水分を多量に吸収して、アコーディオンの蛇腹が開いたように膨潤している様子が良くわかる。水と混合す

る前の膨潤性 Na 雲母を図 8 (左)に示す。膨潤性雲母は、真っ白な粉体であることがわかる。膨潤性 Na 雲母 (4 g) と図 8(右)の水 (46 g) を混合して、攪拌すると図 9 に示すように、無限膨潤してゲル状となる⁸⁾。固体に対して約 9 割が水であるが、このようにゲル状になるのは、膨潤性 Na 雲母が水溶液中でカードハウス構造を保持しているためである。後述するように、分散剤と混合するとサラサラの水溶液となり、水溶液中で非常に規則的な積層構造をとる。

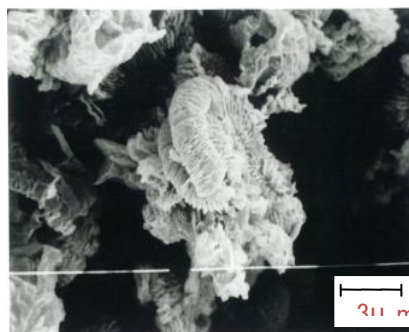


図 7．膨潤性雲母の SEM 写真



図 8．水と混合前の膨潤性 Na 雲母



図 9．ゲル状になった膨潤性 Na 雲母

(B) 非膨潤性 K 雲母の合成

○新しい構造を持つ非膨潤性 K 雲母合成に成功

原料としてケイフッ化カリウムを用いると、図 10 に示すようにタルクから層間に K イオン (赤丸) が配位した K 雲母が合成される。この雲母は水溶液中では膨潤しない。その理由は、後述する分子動力学法による解析で明らかになる。また、この雲母は天然の雲母と異なり、Mg イオンが Si イオンを置換して 4 配位をとるため全く新しい構造を持つ雲母である。非膨潤性 K 雲母の SEM 写真を図 11 に示す。六角板状の形態を有しており、K イオンのインターレーションと同時に、固相反応も関与していると思われる。

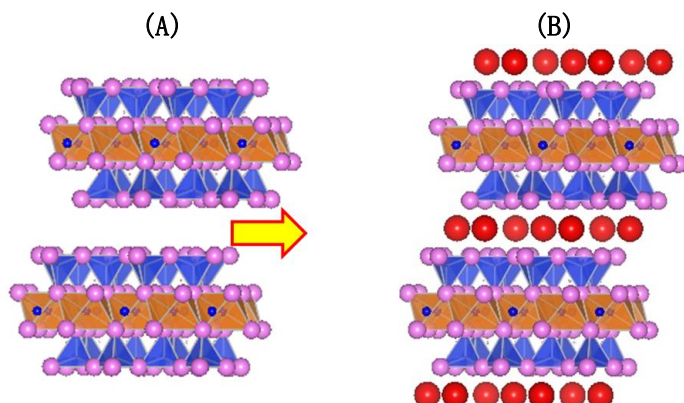


図 10 タルク (A) と非膨潤性 K 雲母の結晶構造 (赤丸 : K イオン)

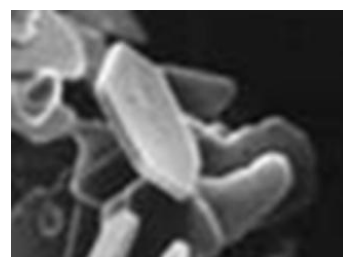


図 11 K 雲母の SEM 写真

（２）合成雲母のマーケティングから官民連帯共同研究へ

○晴海でのイベント会場に合成雲母を展示した結果、反響が大きく、市場規模は大きいとの判断から、官民連帯共同研究プロジェクトを開始した。

合成雲母を晴海会場での展示会に数回出展したら大きな反響があり、さらに、企業の方に、各方面へマーケティング活動をしてもらった結果、興味を示す企業が非常に多かった。そこで、コープケミカル株式会社としても、合成雲母の商品化を進めたいとのことで、３社と官民連帯共同研究（平成２年度～平成５年度）をスタートさせた。三菱ガス化学株式会社は、合成雲母を衛星放送用アンテナやスーパーコンピュータ用基板の開発、テイカ株式会社は、パールマイカと呼ばれる真珠光沢顔料の開発、コープケミカル株式会社は合成雲母の連続生産システムの開発、九工研は、合成雲母の生成プロセス、表面状態の解析等の研究を進めた。

○官民連帯共同研究実施の際、共同研究者の技術者の方の一言が印象的であった。本当に自分の研究にはれ込んでもらっている幸せを感じた。

官民連帯共同研究の会議の時、合成雲母の実用化に非常に熱心な企業の方が、「本日、九州での会議に、東京から飛行機で来ましたが、その時、飛行機が雲の中に入るときに、インターカレーションを思い出し、自分がイオンの気持ちになりました。」と言われ、いろいろなアイデアを出していただいた。自分以上に、良く考えておられて、共同研究を進めていることに幸せを感じた。

（３）連続生産法の開発

○実験室レベルから工業生産レベルへのハードルは非常に高く、挫折の連続であった。

合成雲母の製造は、最初、大きな磁性坩堝を用いて、大型の電気炉で連続合成のための条件を種々検討した。その結果、炉内の温度分布、炉内の雰囲気、原料の種類により、性能が大きく変化することが判明した。最初、連続生産に最適と考えたロータリーキルン方式を採用したが、合成用原料に吸着している水分等の影響で、ロータリーキルンの管の出口が閉塞して連続生産ができず、ロータリーキルン方式は、断念した。そこで、焼き物の製造に利用されている、トンネル釜方式を採用し、磁性坩堝の代わり匣鉢（こうばち）を用いた。しかし、匣鉢の形状や材質、炉内の温度分布、原料の種類により、物性が一定せず、挫折の連続であった。ただ、悪戦苦闘の末、一定の物性の合成雲母を製造することに成功し、現状では、完全自動で、高品質の安定した雲母が生産されている。

○材料関連の研究成果の実用化には量産化を進めてくれる企業が必要不可欠。また、安価に合成・製造・商品化できる方法など無い。

材料関連の研究者は、実験室レベルで成功すると安価に製造できる方法と宣伝する。しかし、実際に、企業が利益を得るためには、連続生産のための設備投資の費用、生産設備

の維持・管理等を考慮すると、どうしても製品コストは高くなる。当時の企業の担当部長より、「安価にできる方法である」とは言わないで欲しいといわれた。今回の合成雲母の製品化には、数億円以上の投資がかかり、利益を出すためには、年間数百トンの雲母の製造が必要とのことであった。材料研究の実用化には、このように自分の合成した物質を、設備投資までして、製造してもらえる企業を見出すことが最大のポイントである。

(4) メカニズム解明の必要性

○共同研究企業の技術者の方からメカニズム解明の基礎研究を実施して欲しいとの要望

企業の研究者、営業の方が、合成雲母販売のために、アチコチのユーザ企業を回ると、多くの企業から合成雲母の特性には興味があり、製品として使用したいが、どのようなメカニズムで雲母が合成できているのかメカニズムを知りたいとの要望が強いとのことであった。ユーザ企業としては、氏素性がはっきりしていないと使用できないとのことであった。そこで、工技院特別研究（平成7年度～平成9年度）で基礎研究を実施した。

(A) 電子顕微鏡による格子像の観察

○Na イオンがタルクの端面から各層間にインターカレーとしていく様子がよくわかる。

膨潤性 Na 雲母の生成プロセスは、前述のように Na イオンのタルクの層間へのインターカレーションと推測していたが、その根拠はなかった。そこで、タルクから雲母への変換過程の試料をマイクロトームでカットし、電子顕微鏡での格子像観察を行った。数百枚のフィルムの中から図 12 に示す写真が見つかった。まさしく、インターカレーションのプロセスを示しており、この写真にはとても感激した⁹⁾。

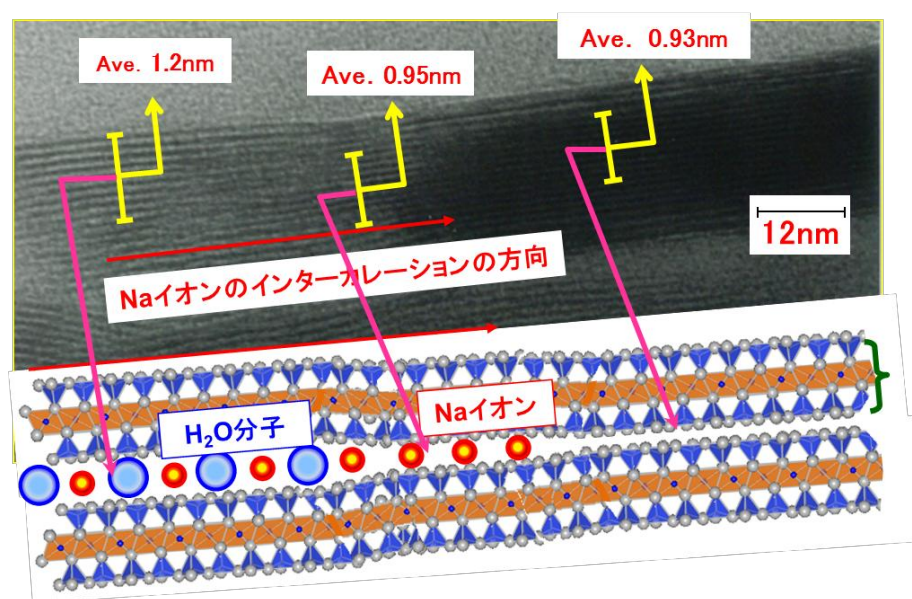


図 12 Na イオンのタルク層間へのインターカレーションのプロセスを示す電子顕微鏡写真（格子像）とそのモデル図（左から水和雲母→非膨潤 Na 雲母→タルク）

(B) 分子動力学法による膨潤性 Na 雲母の結晶構造シミュレーション

○水分子を吸着する前の Na 雲母の構造は非常に不安定な構造をしていることが判明

膨潤性 Na 雲母の特色は、合成後、空气中に放置すると、空气中の水分を吸収して膨潤することである。このような結晶は X 線回折法での構造解析は無理である。そこで、この膨潤機構を推定するため、分子動力学法を用いた膨潤性雲母の構造解析を行なった¹⁰⁾。その解析結果のモデル図を図 13 に示す。膨潤性雲母を構成する各イオンの移動軌跡は大きく、特にナトリウムイオンは、層間内で、激しく位置を変えていることがわかる。この理由は、ナトリウムイオンが、ケイ酸塩層の 6 印環の大きさに対して、イオン半径が小さいため、層間内を自由に移動でき、明確な位置が定まらないことにある。

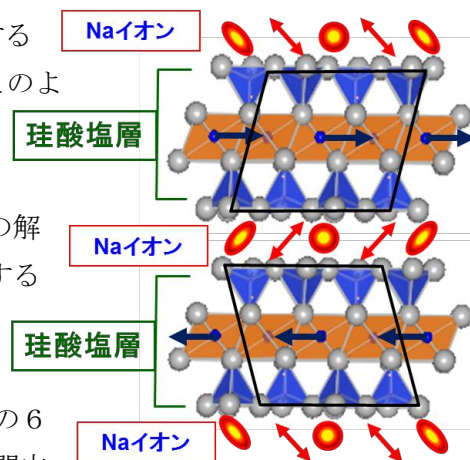


図 13 Na 雲母の推定構造

○層間の Na イオンにはイオン交換可能なイオンと不可能なイオンが混在することが判明

同じナトリウムイオンでも、図 14 に示

すように、マグネシウムイオンの欠損のある八面体層中のフッ素イオン(1)は、ナトリウムイオン(1)の方向へ移動しており、ナトリウムイオン(1)とフッ素イオン(1)がお互いに強く引き合っていることがわかる。この Na イオン(1)はイオン交換されにくい。それに対して八面体

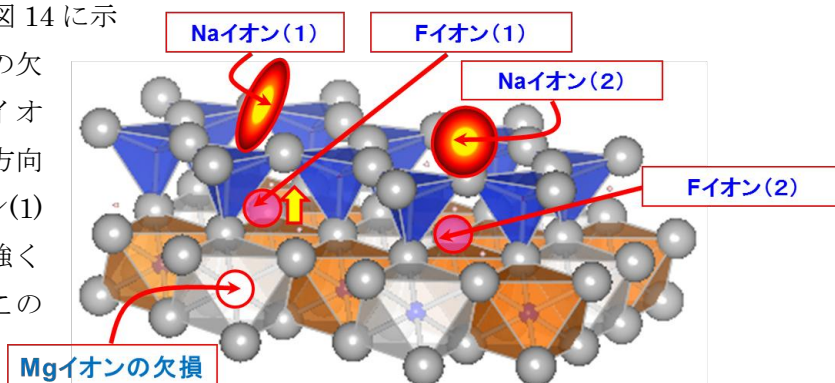


図 14 2 種類の Na イオンの挙

動。Na イオン(2)は、層間の中間位置にあり、同時に、フッ素イオン(2)も定位置にあることがわかる。この Na イオンは容易にイオン交換される。この結果は膨潤性雲母のプロトンの挙動と一緒に NMR でも確認された^{10~11)}。

(C) 何故、上記の不安定な構造の Na 雲母は空气中の水分を吸着するかの理論的な検討

膨潤性 Na 雲母の膨潤挙動に関して、ナトリウムイオンの水和力の観点から、水分子の双極子モーメントとナトリウムイオンとの相互作用を基に、図 15 に示すように検討した¹²⁾。一般に双極子は 3 次元的に自由に回転できるが、負の電荷を有する層状ケイ酸塩の層間に水分子は位置するため、自由に回転できず、層面に平行に二次元的にのみ運動できる。膨潤性 Na 雲母の層間にナトリウムイオンが単位格子当たり 0.6 個存在すると仮定し、Na イオンと水分子間の総エネルギーを計算すると $53 \times 10^{19} \text{ kT}$ となる。膨潤性雲母の層間距離

を 0.3nm と仮定してファンデルワールス力を計算すると約 10^{18} kT となる。定性的な計算であるが、Na イオンは、水和したほうが安定であることがわかる。

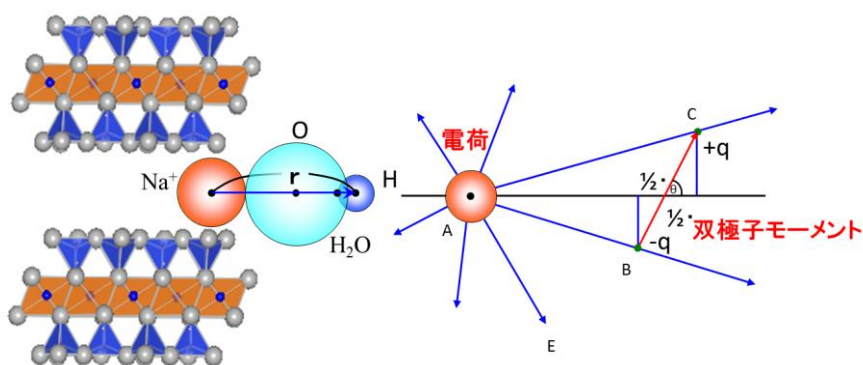


図 15 Na 雲母層間への水分子の吸着挙動

(D) 膨潤性 Na 雲母の界面化学的検討

○AFM 装置を用いて水溶液中で膨潤性 Na 雲母間の相互作用を計測する手法を開発。

水溶液中で雲母間に働く相互作用は、大きな雲母の結晶を用いて、精密に計測された事例はあったが、膨潤性 Na 雲母のように非常に小さな粒子を用いて、粒子間に働く力を測定した事例はなかった。そこで、AFM 装置を用いて水溶液中で膨潤性 Na 雲母間の相互作用を直接測定するためセルを作成した。セルの概念図を図 16 に示す。^{13~15)}。水溶液の組成も種々変更可能である。

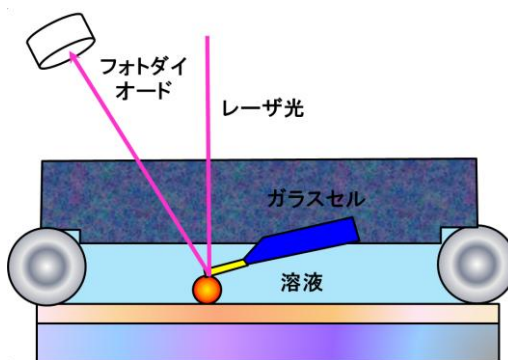


図 16. 膨潤性雲母間の相互作用を計測する AFM 用セル

○膨潤性雲母間の相互作用力がわかり、次期プロジェクトの無機・有機ナノコンポジット開発のための重要な基礎情報となった。

電解質溶液中で、膨潤性雲母間の相互作用は、図 17 の①に示すように、静電的反発で、雲母間の距離が近づくと徐々に大きくなる、1 nm の距離となると非常に大きな反発力が生じている。それに対して、雲母の表面の Na イオンを界面活性剤 (DTAB) で置換させた場合、ある程度の距離までは、②に示すように反発力が働いているが、5 nm

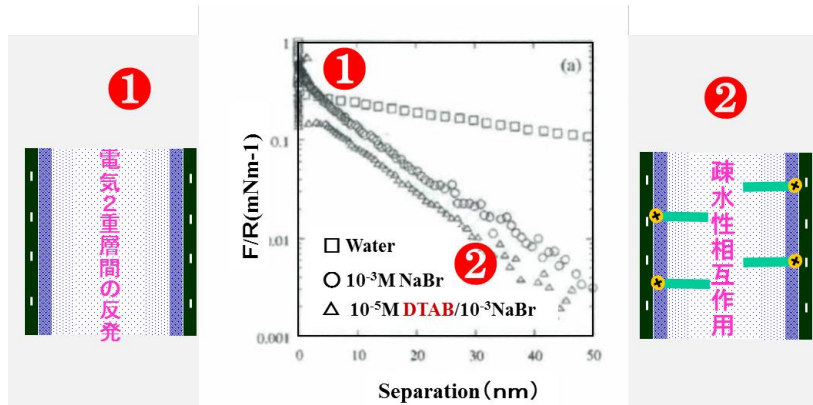


図 17. AFM による膨潤性雲母間の相互作用力の測定

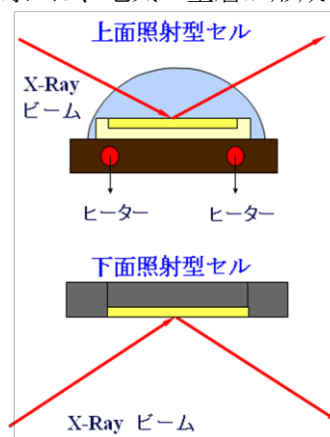
近傍から疎水性相互作用力により、大きな引力が働いている。これらの情報は、膨潤性 Na

雲母と高分子とのナノコンポジット開発の時に、その基礎的情報として役立った。

(E) 水溶液中での挙動

膨潤性 Na 雲母水溶液に分散剤を添加すると、膨潤性雲母は、水溶液中で長周期の規則構造を形成し、水分子の神秘性に惹かれた。

膨潤性 Na 雲母を水中に投入すると、膨潤性 Na 雲母の平板間には、電気 2 重層が形成され、平板間に浸透圧が発生する。この浸透圧は約 17 気圧となり、ファンデルワールス力は 0.3 気圧となるため、浸透圧のほうが大きく、膨潤性雲母は、一枚一枚分散することになる^{1 2)}。ただ、水溶液中で、膨潤性 Na 雲母がどのような構造を取っているか不明のため、図 18 に示す X 線回折用溶液ホルダーを試作した。分散剤であるトリポリリン酸ナトリウムを添加すると、膨潤性雲母は、溶液中でも、8.5nm の長周期の規則構造をとり、さらに、特殊な粘性特性も示した^{1 6-2 1)}。この膨潤性 Na 雲母の厚さを 1nm と仮定すると、7.5nm の水分子が膨潤性雲母間に規則的に存在するが、その構造は未解明である。図 18 溶液型 X 線回折セル



4) 研究成果の普及段階

○共同研究の企業の研究者や技術者の方々が、現在の産総研のコーディネータのようにユーザ企業をマーケティング調査し、各種情報を収集することができ、非常に役立った。

非膨潤性 K 雲母に関しては、企業の方々が、ユーザ企業に合成雲母の製品化を検討してもらい、いろいろな用途展開が図られた。代表的な例として、以下に、化粧品と電子材料部品の事例を紹介する。膨潤性 Na 雲母に関しては、当時、ナノテクノロジーという用語が頻繁に用いられるようになり、樹脂メーカーから多くのサンプル依頼がきていたため、ナノコンポジットの製品化を進めた。

(1) 非膨潤性 K 雲母を使用した製品化

(A) パールマイカへの展開から化粧品の製品化へ

非膨潤性 K 雲母の平滑化に種々取り組んだが、天然雲母と比較して、パールマイカ用としての性能が十分でなかった。しかし、非膨潤性 K 雲母の特色として、ほんのりとした光しか通さない半透明性、純白性、ソフト（低硬度）な感触等の特徴を生かして化粧品として採用された。天然の雲母より、地肌がみえにくいとのことで、日本の大手の化粧品メーカーから高級化粧品として販売されている。

(B) 合成雲母の低誘電率性や低硬度を生かした超平滑な IC 基盤の製品化へ

IC 基盤は、回路の微細化が進み、超平滑な基板が求められていた。当時、誘電率の低い

図 19 相溶化剤の分子モデル図

シートを結合させるための相溶化剤を新しく開発した^{2 2)}。さらに、各種方法で PET とのナノコンポジット化^{2 3-2 5)}、さらに他の高分子とのナノコンポジット化も試みた^{2 6-2 7)}。

○ペット系ナノコンポジットの物性

新しく開発された相溶化剤を用いて、PET とナノシートのナノコンポジットが合成された。

その結果を図 20 に示す。相溶解剤を吸着したナノシートの量が増加すると曲げ弾性率は向上した。8wt%で現状の PET 単体よりも約 2.2 倍の弾性率の向上が認められた。この製品は、8 w t %のナノシートを混合しているにも関わらず、透明であり、ガスバリア性もあり、かつリサイクル性も確認され、満足できる結果であったが^{2 2)}、この相溶化剤の製造コストが高く、PET ナノコンポジットの製品化まではいかなかった。

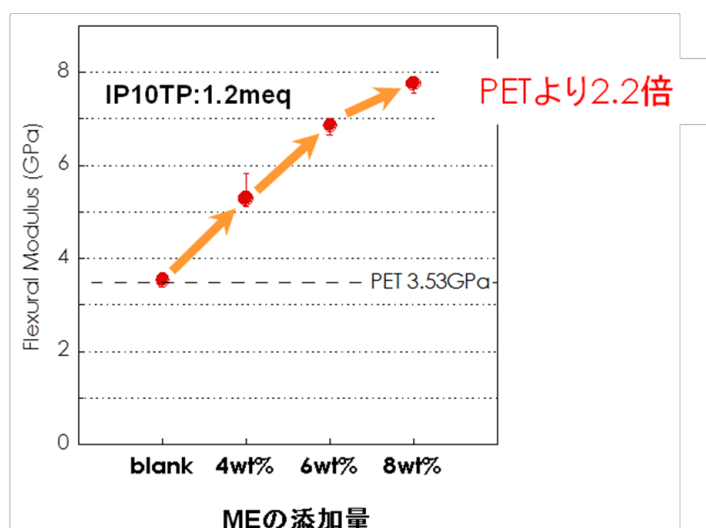


図 20 PET ナノコンポジットの物性

5) まとめ

地域未利用資源の研究開発からスタートし、その後、企業との共同研究でインターカレーション法という新規な合成法を開発し、高純度の雲母の開発に成功した。各種基礎研究の実施により、Na イオンがタルク（滑石）の端面の層間部分からインターカレートすること、Na イオンをインターレートした雲母の結晶構造を分子動力学法により解析した結果、非常に特異な不安定構造を有することを明らかにした。また、AFM による雲母の界面化学的特性の解明、水溶液中での雲母の粒子配列の解析を進めながら、多くの企業と一緒に合成雲母の商品化まで進むことができた。商品化まで進んだポイントは、企業の研究者の方々が、研究の内容にほれ込んでいただいたこと、さらに、各種応用分野へマーケティングをしていただいたことである。

6) 謝辞

本研究開発を遂行するにあたり、地域資源の有効利用の観点、並びに、本研究開発の総合的観点から、陣内和彦氏（元九州工業技術研究所所長）、理論的側面から、廣末英晴氏（前：

資源開発部長)、連続生産法に関して、木村邦夫氏(元:資源開発部、現 KMR)、各種物性測定に関して、恒松絹江氏(元:資源開発部、現:産学官連携部門)、AFM の測定に関して西村聡氏(元:資源開発部、現:機能化学研究部門)、NMR の測定に関して、野間弘昭氏(元:資源開発部、現:製造技術研究部門)、分子動力学法に関して、井上耕三氏(元:資源開発部)、PET とのナノコンポジット化に関して、今井祐介氏(元:資源開発部、現:構造材料研究部門)他、九州工業技術研究所の多くの皆様に協力をいただき深く感謝致します。界面化学の理論的観点から、メルボルン大学の、T.W.Healy 教授、P.J.Scales 準教授の丁寧な指導に感謝致します。また、コープケミカル(現:片倉コープアグリ株式会社)様には、研究者の九州工業技術研究所への派遣から、連続生産法の開発、マーケティング等をしていただき、本研究開発に関連した研究者、技術者の皆様に深く感謝致します。三菱化学株式会社の電子材料の製品化に関連した技術者の方々、テイカ株式会社のパールマイカ製造に関連した技術者の方々、東洋紡株式会社総合研究所の PET とのナノコンポジット化に関連した研究者・技術者の方々に深く感謝致します。また、その他の多くの合成雲母の製品化に関しては、企業名は控えさせていただきますが、協力していただいた皆様に感謝致します。また、本報告で使用した結晶構造のモデル作成には産総研の結晶構造ギャラリー^{2,8)}を使用させていただいた。非常にわかりやすく作成されており、使用に関して深く感謝致します。

7) 参考文献

- 1) 立山博、廣末英晴、西村聡、恒松絹江、鍛冶茂樹(1986), 粘土科学、Vol.26(1)、pp29-40
- 2) H.Tateyama,H.Hirosue,S.Nishimura,T.Tsunematsu,K.Jinnai and K.Imagawa (1988) Ultrastructure of Processing Advanced Ceramics, pp453-462
- 3) 立山博、鍛冶茂樹、廣末英晴 (1990) 粘土科学 Vol.30(3)、pp171-177
- 4) H.Tateyama, K.Kaji and H.Hirosue (1990), J.Ceram.Soc.Japan Vol.98,pp687-692
- 5) 立山博 (1994) 粘土科学 Vol.34(3), pp157-164
- 6) H.Tateyama,K.Tsunematsu,H.Hirosue,K.Kimura, and T.Furusawa (1991), Pro. 9th. Int. Clay confer. Vol.2, pp43-50
- 7) H.Tateyama, K.Jinni, K.Tsunematsu, Y.Adachi and K.Kimura (1992), Clays and Clay Minerals Vol.40, pp180-185
- 8) H.Tateyama, S.Nishimura, K.Tunematsu and M.Kimura (1992) Clay Science, Vol.8, pp241-255
- 9) H.Tateyama, K.Tunematsu, H.Noma, Y.Adachi,H.Takeuchi and N.Koyama (1996) J. Am. Ceram. Soc. Vol.79, pp3321-3324
- 10) K.Inoue, H.Tateyama, H.Noma and S.Nishimura (2001) Clay Science, Vol.4, pp391-404
- 11) H.Noma, H.Tateyama, S.Nishimura, K.Inoue(1997) Chemistry Letters pp199-200

- 12) 立山博 (2000) 須藤談話会 粘土科学への招待 55-60 頁、三共出版、東京
- 13) S.Nishimura, M.Kodama, H.Noma, K.Inoue and H.Tateyama (1998) Colloids and Surfaces A, Vol.143, pp1-8
- 14) S.Nishimura, M.Kodama, K.Yao, Y.Imai and H.Tateyama (2002) Langmuir, Vol.18, pp4681-4688
- 15) F.Grieser, T.W.Healy, S.Nishimura and H.Tateyama (2001) J .Colloid & Inter. Sci.Vol.11 pp1305-1312
- 16) H.Tateyama, P.J.Scales, M.Ooi, S.B.Jhoson and K.Rees (1997) Langmuir Vol.13 pp6393-6399
- 17) H.Tatayama, P.J.Scales, M.Ooi, S.Nishimura and K.Rees (1997) Langmuir Vol.13, Pp2240-2446
- 18) M.Okamoto, H.Taguchi, H.Sato, Y.H.Kim, T.Kotaka and H.Tateyama (2000) Langmuir Vol.16 pp4055-4058
- 19) S.Kuwaharada, H.Tateyama and S.Nishimura (2002) Clays and Clay Minerals Vol.50, pp18-24
- 20) S.Nishimura, Y.Inukai and H.Tateyama (2003) Clays and Clay Minerals Vol.51, pp 162-167
- 21) T.Watari, T.Torikai, K.Suehiro and H.Tateyama (1996) Mater. Res. Bull. Vol.32, pp 719-724
- 22) Y.Imai, S.Nishimura, E.Abe and H.Tateyama (2002) Chemistry Material, Vol.14, pp477-479
- 23) C.Saujynya, Y.Imai and H.Tateyama (2002) Polymer Bulletin Vol. 49, pp69-76
- 24) C.Saujynya, Y.Imai and H.Tateyama (2002) Polymer Bulletin Vol. 51, pp85-92
- 25) Y.Imai, Y.Inukai and H.Tateyama(2003) Polymer Journal, Vol.35, pp230-235
- 26) M.Okamoto, S.Morita H.Taguchi, Y.H.KIM, T.Kotaka and H.Tateyama (2000) Polymer, Vol.41 pp 3887-3890
- 27) M.Okamoto, S.Morita, Y.H.KIM, T.Kotaka and H.Tateyama (2001) Polymer Vol.42 pp1201-1206
- 28) 産業技術総合研究所 研究情報公開データベース 結晶構造ギャラリー

8) 著者略歴

1977 年 10 月 通商産業省 工業技術院 九州工業技術試験所入所

2007 年 4 月 独立行政法人 産業技術総合研究所 九州センター所長

*¹2016 年 4 月 (現在) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所
製造技術研究部門 名誉リサーチャー 客員研究員

受理日：2016年4月1日
