モンモリロナイトナノシートが形成する 巨大ネマチックドメインを利用した複合材料

〇加藤利喜¹、稲富巧¹、末嶋紗理¹、宮元展義¹ (¹福岡工業大学)

[緒言]

溶液中で層状粘土鉱物などを剥離することによって得られるナノシートコロイドは、一定濃度以上で自発的に配向して液晶相を形成する 1.2。その液晶相を高分子中に固定化することで、力学特性の向上だけでなく、異方的な力学特性 3 や物質拡散 4 などの性能を付与することができる。一般的なコロイドの液晶は濃度の上昇と共に、粒子が自由回転する等方相から等方相/液晶相の 2 相共存状態になり、さらに濃度を上げると液晶相になる。2 相共存状態では、目視では均一な状態に見えるが、マクロスケールでは分離しており、それは時間と共に大きな相分離を引き起こす。この相分離を利用することで特異的な組織化も可能ではあるが 5.6、その不均一さは一般的な複合材料として欠陥となり得る。また、完全に液晶相を形成している場合であっても数十~百 μm の液晶 ドロップレットの集合体であり、この状態で外場による配向を施してもドロップレットが配向するだけで、それもまた欠陥となり得る。我々は、精製したモンモリロナイトナノシートが特異的な粘弾特性により、相分離しない cm スケールの巨大液晶性ネマチックドメインを形成することを明らかにした。本研究ではこのドメインを利用して、ナノシートが自発的に水平配向した複合ゲルの合成、電場印加でのさらなる配向制御を試みた。

[実験]

月布産モンモリロナイト粉末(クニピア F)20 g を 0.2 M NaCl 水溶液 1 L 中に分散させ 1 日攪拌した。その後、遠心分離による不純物の除去を行い、回収したゲルに純水を加えて再度遠心分離を繰り返すことによって洗浄した。この分散溶液をエバポレータで濃縮し、その後 10^{-4} M NaCl 水溶液で透析を行い、モンモリロナイトナノシートコロイドを得た。

高分子複合ゲルは光重合によって合成した。モノマーとして N-イソプロピルアクリルアミド、架橋 剤として N-N-メチレンビスアクリルアミド、光重合開始剤として 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンを含んだ 2 wt%モンモリロナイトコロイドを調製し、30 mm $\times 30$ mm $\times 0.3$ mm のシリコンゴムの型に流し込み、ガラスで封をした。冷却しながら紫外光を 30 分照射することで、高分子複合ゲルを得た。また既報 5 にならい、5 kV/mm、10 kHz の交流電場を面内方向に印加しながら重合を行うことによって、ナノシートの配向制御を行った。

得られたゲルを、偏光顕微鏡でナノシートの配向の確認と、引張試験機で力学特性の評価を行った。

[結果]

モンモリロナイトナノシートが自発的に均一水平配向し、それを高分子ゲル中に固定化することに成功した(図1a)。この複合ゲルをレターデーション 530 nmの波長板を取り付けた偏光顕微鏡で観察すると、断面観察(side)では青色の、上部からの観察(Top)では紫色のムラのない干渉色が観察された。この結果は、モンモリロナイトナノシートが、上下のガラス界面の相互作用によって自発的に均一配向していることを示唆している。この複合ゲルの引張試験を行うと、破断ひずみ815 %、破断応力1.34 MPa、弾性率68.8 kPaの高い力学特性を示した(図 2a)。モンモリロナイトナノシートが複合されていないゲル(図 1d)より、破断ひずみは40倍、破断応力は1000倍、弾性率は10倍程度高い数値を示した。

モンモリロナイトナノシートが水平配向して形成したモノドメイン内でのナノシート配向は電場印加によってさらに制御され、異方的な力学特性の付与に成功した(図1b)。このゲルを偏光顕微鏡で観察すると、Topでは青色のムラのない干渉色が観察された。、sideでは、電場配向しない場合と同様であった。この結果はモンモリロナイトナノシートの水平配向を崩すことなく電場方向を軸にモンモリロナイトナノシートが僅かに傾いていることを示唆している。この複合ゲルを水平方向引っ張ると、モンモリロナイトナノシートの僅かな傾きによって電場に対して並行軸に引っ張ったときの破断ひずみ(図2b)は、垂直軸(図2c)に比べて約2倍の数値となった。

[参考文献]

- 1. J. C. P. Gabriel, et al., Nature, 2001, 413, 504.
- 2. N. Miyamoto, et al., Adv. Mater. 2002, 14, 1267.
- 3. T. Inadomi, et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, 35, 1741.
- 4. M. Shintate, et al., J. Phys. Chem. B, 2018, 122, 2957.
- 5. T. Nakato, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 955.
- 6. T. Inadomi, et al., ACS Appl. Polym. Mater., 2022, in press.

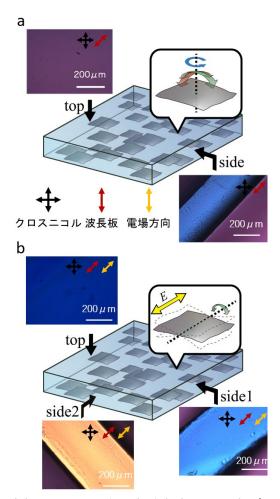


図 1 モンモリロナイトナノシート/高 分子複合ゲルのモデル図と偏光顕微鏡 像。 \mathbf{a} :電場印加なし、 \mathbf{b} :電場印加あり。

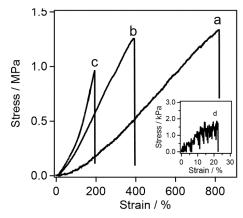


図 2 各ゲルを水平方向に引っ張ったときの応力ひずみ曲線。a:電場印加なし。電場印加ありで、引っ張り方向は電場方向に対してb:平行、c:垂直。d:モンモリロナイトナノシート無し。