

平成21年5月15日現在

研究種目：若手研究 (B)	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19750189	
研究課題名 (和文)	エントロピー誘起のメソ構造を有する無機ナノシート-高分子複合機能材料の合成
研究課題名 (英文)	Synthesis of functional hybrid materials of inorganic nanosheet and organic polymer with entropy-driven meso-structure
研究代表者	
宮元 展義 (MIYAMOTO NOBUYOSHI)	
福岡工業大学・工学部・講師	
研究者番号：80391267	

## 研究成果の概要：

粘土鉱物系の2種類のナノシート液晶系を新たに見だし、これらをポリ N-イソプロピルアクリルアミドと複合化したゲルを合成した。得られたゲルには、マクロ配向した巨大メソゲンの無機ナノシート液晶が埋め込まれているため、屈折率異方性や異方的な熱誘起体積相転移などの興味深い物性が発現した。低分子液晶を用いて得られる従来の液晶ゲルとは原理的に大きく異なった新しいタイプの液晶ゲルが得られた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,800,000	0	2,800,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	210,000	3,710,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：ブレンド・複合材料、無機層状物質

## 1. 研究開始当初の背景

無機微粒子、なかでも層状構造を有するモンモリロナイトなどの粘土鉱物をその構成要素である「ナノシート」の状態にして分散させた複合高分子材料は、ガスバリア性、耐熱性、機械的強度等の物性に優れていることから、工業材料として広く用いられその性能向上をめざして多くの検討がなされている (例：季刊化学総説 No 42, 1999臼杵有光

「無機有機ナノ複合物質-高分子粘土ナノコンポジット」)。粒子の分散度やポリマーと粒子の相互作用は、このような複合高分子材料の物性を左右する重要な因子とされており、粘土鉱物系が高い性能を示すのは、ナノシートが非常に高い均一な分散性とポリマーと強い相互作用を兼ね備えているからであると考えられている。

しかしながらこれらの検討では、無機物は

高分子材料を改質するための「混合物」であるという認識が強い。したがって分散した粒子が形成するメソ構造の制御や同定にまで踏み込んだ例はほとんどなく、無機粒子の分散度を電子顕微鏡等で観察して定性的に把握するにとどまっている。また、無機粒子自体の機能面や性質を意識した研究も少ない。粘土鉱物系と類似の形態を示す無機層状物質には、半導体的性質を有する酸化ニオブや酸化チタン、磁氣的性質を有するマンガン酸など様々なものがあり、そのイオン交換性やイオン選択性、疎水性など違いがある。無機粒子が高分子中で形成するメソ構造を制御しつつ、無機粒子独特の電子物性や光物性を積極的に利用することができれば、例えば燃料電池用の分離膜や光学材料として応用可能な高度な機能を付与した材料を構築できるものと考えられる。にメソスケールの規則構造（ラメラ構造の液晶相）が自発的に形成されることを見いだした(Adv. Mater. 2002)。無機ナノシートがわずか0.01%（体積分率）しか存在していない場合でも、マクロスケールで配向したメソ構造を形成し複屈折異方性というマクロ物性を発現するという事実は驚異的と言うほかないが、これはこのニオブ酸化物ナノシートが従来の粘土鉱物に比べて数桁大きなアスペクト比を有することが大きな要因である。さらに特性の異なる2種のナノシートを混合した場合、それぞれのナノシートがマイクロドメイン構造を形成し、それぞれのドメインに選択的吸着や光活性など別個の機能を付与することに成功した(Langmuir 2003; Angew. Chem. Int. Ed. submitted)。これらのメソ構造形成は、混合・回転・並進のエントロピーのバランスによって誘起されると言われており、実際に理論予測と実験が一定の条件下で一致することを確かめた(J. Phys. Chem. B 2002)。

このように、新しいナノシートは従来の粘土鉱物に代わって高分子と複合化するための材料として極めて有望である。

エントロピー誘起の構造形成はナノシートに限るものではなく、むしろ球状粒子や棒状粒子の分散系についてOnsager(Ann. NY Acad. Sci. 1949)やPusey(Nature 1986)によって古くから検討されているソフトマター物理の重要なトピックである。最近では, Adamsら(Nature 1998)、van der Kooijら(Langmuir 2000)、Leunissenら(Nature 2005)が、棒状粒子-球、球-球、ポリマー鎖-棒状粒子などの混合コロイド系において、マイクロドメイン構造の形成を伴ったバラエティに富んだメソ構造が形成されることを報告し、注目を集めている。一方ナノシートに関連するこのような構造形成について、本申請者ら以外の報告はほとんどないが、ナノシートの特異的な形状によって様々な構造形成が期待できることは、上述の実験的・理論的な背景から明らかである。このような状況を突き詰めれば、先に述べたような無機粒子-ポリマー複合系に「エントロピー誘起の構造形成」という新たな設計パラメータを導入し、ナノ、メソ、マクロスケールで構造が制御された高分子-ナノシート複合体を形成することが可能であるように思われる。しかしながら、そのような検討は現在のところ皆無であり、本研究計画を着想するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では無機ナノシートとポリマーを混合した時のエントロピー誘起の構造形成を念頭においた物質設計を行うことで、ナノ、メソ、マクロに至る広い空間スケールで階層的に構造が制御された無機ナノシート-高分子複合体を合成することを目的とした。このような複合体の合成は、ソフトマター物理と

密接に関連した層状物質の応用という新しい学術的な切り口を提示するものであり、また高機能な複合高分子材料や生体モデルなどさまざまな機能性材料の創製の足がかりとなるなど、学術・応用の両面において価値があるものである。

### 3. 研究の方法

#### (1) 新規ナノシート液晶の同定

遠心分離により不純物を除去したフルオロヘクトライトおよびフッ素四ケイ素雲母のコロイドに超音波処理を行い、平均粒子系の異なる一連のゾルを得た。適量の水を加えることでゾルの濃度を調整し、光学顕微鏡および目視によるクロスニコル観察で液晶転移挙動を同定した。キャピラリーに封入した試料の観察により、ゾル中に現れる液晶相の体積分率 $\phi$ を測定した。また中性子小角散乱による構造解析を行った。

#### (2) ナノシート液晶-ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)複合ゲルの合成と異方的物性

液晶性のフルオロヘクトライトナノシートコロイドに NIPA 粉末を混合して攪拌し、均一な溶液を得た。液晶性を持たない他の層状粘土鉱物コロイド (サポナイト、ヘクトライト) も比較のために用いた。これに開始剤 (過硫酸アンモニウム) と重合促進剤 (*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン) を加え 10°C、窒素雰囲気下 24 時間のラジカル重合により行い複合ゲルを得た。ゲルの合成はキャピラリー中で行った。クロスニコルを用いた目視または光学顕微鏡によるゲルの観察により、温度誘起体積相転移挙動および光学異方性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 新規ナノシート液晶の同定

フルオロヘクトライトおよびフッ素四ケイ素雲母という、2種類のナノシート液晶系を新たに見いだした。ナノシート液晶としては、世界で8および9例目となる発見である。

フルオロヘクトライトコロイド (超音波処理なし、6 wt.%) を偏光顕微鏡観察したところ、液晶に特徴的な種々のテクスチャや様々な干渉色が確認された。様々な濃度のコロイドについて液晶相の体積分率 $\phi$ を測定したところ、0.2 wt.%付近から液晶相が出現し始め、3.7wt.%付近で試料全体が液晶相となることがわかった。さらに、平均粒径の影響を検討したところ、平均粒径が小さい場合、液晶相はより高濃度で出現しはじめた。類似の挙動はフッ素四ケイ素雲母系でも観察された。これらの結果は、排除体積効果に基づくナノシートゾルの液晶転移を裏付けるものである。

中性子小角散乱では、ナノシートの自己組織化によって、フラクタル構造およびラメラ構造の共存する特異な構造が存在することが明らかとなった。

#### (2) ナノシート液晶-ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)複合ゲルの合成と異方的物性

熱応答性の高分子であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)とナノシート液晶を複合化した新規ゲル物質を合成し、異方的な物性の発現を確認した。これまでに報告されている、高分子側鎖や主鎖に低分子液晶を組み込んだ系や、低分子液晶でゲルを膨潤した系とは、原理的に異なった新しいタイプの液晶ゲルが得られた。

フルオロヘクトライト系 (3 wt.%) の複合ゲルをクロスニコル観察したところ、ゲル全

体にわたって強い干渉色が観察され、屈折率異方性を有することが分かった。キャピラリー管中で合成したゲルでは、管壁に沿ってマクロスコピックな配向が見られた。複屈折率  $D_n$  は約  $3 \times 10^{-4}$  であった。一方、同濃度のサポナイト系、ヘクトライト系では干渉色はほとんど観察されなかった。

屈折率異方性を示したフルオロヘクトライト系複合ゲルは体積相転移においても強い異方性を示した。複合ゲルは通常の化学ゲルと同様に  $34^\circ\text{C}$  付近で急激な体積相転移（体積収縮）を示した。しかし、その収縮率はゲルの光軸と平行な方向と垂直な方向で異なっており、平行方向で 15 %、垂直方向では 25 % となった。

観察された異方的な体積応答は、液晶状態となった無機ナノシートがゲル全体で配向して存在していることが原因であると考えられる。無機ナノシート自体が極めて巨大なサイズと一定の強度を有するため、ナノシート自体の変形を伴う配向方向への体積収縮が阻害されているものと推測される。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- ① N. Miyamoto, H. Ohkubo, H. Iijima, “Isotropic-Liquid Crystal Transition of Fluorohectorite Colloid”, 福岡工業大学環境科学研究所所報, 第 2 巻, 2008, 17-20, 査読無し

〔学会発表〕（計 9 件）

- ① 宮元展義、飯島宏和、山口大輔、「中性子小角散乱法による粘土鉱物ナノシート液晶の構造解析」、日本化学会第 89 春季年会、日本大学理工学部・船橋キャンパス、2009年3月29日

- ② Nobuyoshi Miyamoto, Morio Shintate, Yasutomo Hoshida, Ryuhei Motokawa, “Anisotropic Volume Phase Transition of Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogel Hybridized with Inorganic Nanosheet Liquid Crystal”, The 4th LSW Symposium on Soft and Wet Matter, Hokkaido Univ., January 9, 2009
- ③ N. Miyamoto, M. Shintate, Y. Hoshida, R. Motokawa, “Anisotropic Volume Phase Transition of Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogel Hybridized with Inorganic Nanosheet Liquid Crystal”, International Union of Materials Research Science- International Conference in Asia (IUMRS-ICA2008), Nagoya (名古屋国際会議場), Dec. 12, 2008
- ④ N. Miyamoto, H. Iijima, and H. Ohkubo, “Liquid Crystal Transition of Clay Mineral Nanosheet Colloids”, International Union of Materials Research Science- International Conference in Asia (IUMRS-ICA2008), Nagoya (名古屋国際会議場), Dec. 12, 2008
- ⑤ 宮元展義、新立盛生、元川竜平、「無機ナノシート液晶-ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)複合ゲルの合成と異方的な体積相転移」、第57回高分子討論会、大阪市立大、2008年9月24日
- ⑥ 宮元展義、飯島宏和、「無機ナノシートコロイドの液晶相転移挙動」、第61回コロイドおよび界面化学討論会、九州大学(福岡)、2008年9月7日
- ⑦ 飯島宏和、宮元展義、「層状粘土鉱物コロイドの液晶転移」、第52回粘土科学討

論会、沖縄ポートホテル（沖縄）、2008  
年9月5日

- ⑧ 宮元展義、星田泰智、元川竜平、「粘土  
鉱物ナノシート液晶/ポリN-イソプロ  
ピルアクリルアミド複合ゲルの合成」、  
第57回高分子学会年次大会、横浜、  
2008年5月

- ⑨ 宮元展義、大久保浩一、「フルオロヘク  
トライトコロイドのゲル化を伴わない  
液晶転移」、日本化学会第88春季年会、  
立教大学、2008年3月

〔その他〕

<http://www.fit.ac.jp/~miyamoto/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮元 展義 (MIYAMOTO NOBUYOSHI)

福岡工業大学・工学部・講師

研究者番号：80391267

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし