

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

液晶性無機ナノシート/ポリウレタン複合エラストマー膜の合成

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-12-10 キーワード (Ja): キーワード (En): nanosheet, polyurethane, nano-composite film 作成者: 宮元, 展義, 諸岡, 時希, 大背戸, 豊 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001696

液晶性無機ナノシート/ポリウレタン複合エラストマー膜の合成

宮元 展義 (工学部生命環境化学科)

諸岡 時希 (大学院工学研究科生命環境化学専攻)

大背戸 豊 (奈良女子大学大学院生活環境科学系)

Synthesis of Liquid Crystalline Nanosheet/Polyurethane Composite Elastomer Films

MIYAMOTO, Nobuyoshi (Department of Life, Environment, and Applied Chemistry, Faculty of Engineering)

MOROOKA, Toki (Graduate School of Engineering, Department of Life, Environment, and Applied Chemistry)

OHSEDO, Yutaka (Faculty of Human Life and Environment, Department of Computer Science and Clothing Environment, Nara Women's University)

Abstract

Inorganic nanosheet/polyurethane nanocomposite elastomers were synthesized in the form of thin films. To synthesize the composite film, layered clay mineral fluorohectorite was first exfoliated into single-layer nanosheets in *N,N*-dimethylformamide/water mixture added with the prepolymer, isocyanate-terminated low-molecular-weight poly(ethylene oxide). The mixture was then contacted with the solution of four-functional crosslinker molecule, triethylenetetramine, resulting in the formation of urethane bonds that crosslink the prepolymers. The obtained composite elastomer films showed largely improved mechanical property compared to the elastomer without the nanosheets. The composite elastomer film will be applicable in many fields such as dielectric elastomer generator.

Keywords : nanosheet, polyurethane, nano-composite film

1. 緒言

無機層状結晶を剥離・分散して得られる無機ナノシートは厚さ 1nm、縦横幅数十 nm～数 μm という極めて大きな比表面積とアスペクト比を有す微粒子である。無機ナノシートは高分子とナノコンポジット化¹することで低濃度でも大きな強度²や熱物性³の向上が期待できるため、これまでに多くの研究がなされている。しかし、従来報告されているナノコンポジットでは、ナノシートの配向や空間分布が十分に制御されていないものがほとんどであり、また無機ナノシートが完全に単層に剥離していないものも多い。

一方ナノシートは、その極めて大きなアスペクト比を有する形状のため、溶媒に分散した状態で自発的に配向し液晶相を形成する⁴⁻⁶。そこで我々は、これまでに、液晶状態の無機ナノシート/水コロイドと親水性モノマーを均一に混合してから重合する *in-situ* 合成法によって、無機ナノシート/親水性高分子ナノコンポジットゲルを報告してきた⁷⁻⁹。これらのゲルではナノシートが単層で高度に分散しており、液晶構造を保持し、外場によるナノシートの配向制御もなされている。これらのことによって、強度の大幅な向上のみならず、さまざまな興味深い異方的な特性が見られた。しかしながら、一般に無機ナノシートは親水性であ

り有機溶媒への分散が困難であるため、工業的に重要な疎水性高分子からなるエラストマー材料にこの手法を応用展開するのは難しかった。

そのような中で我々は一部のナノシートが水と有機溶媒の混合溶媒中で単層剥離し液晶相を形成することを見出した。このことを利用し、水/有機溶媒混合溶媒を用いて液晶状態の無機ナノシートとイソシアネート基を末端に導入したプレポリマーを混合し、4官能の架橋剤であるトリエチレンテトラミン(TETA)の溶液中に押し出すという新しい方法により、ファイバー形状の複合エラストマーを合成することに最近成功した¹⁰。このファイバー内では、ナノシートの液晶状態に起因するメゾスケールの構造と、押し出し時に形成される巨視的な配向が保持されており、力学強度も大きく向上することが見出された。しかしながら、種々の応用にあたっては、ファイバー以外の形態に成形されたエラストマーが必要となってくる。そこで本研究では、上記の合成手法に基づいて、薄膜形態の複合エラストマーの合成を試みた。

2. 実験方法

2.1. ナノシートコロイドの調製

トピー工業社製のフルオロヘクトライト (FHT、商品名 NHT-B2 ゼル) を、既報に従って遠心分離によって精製して、石英などの不純物を除去し、濃度調整を行い、1wt%のナノシート分散液を得た。さらに、イオン交換樹脂を用いて、ナノシートの対カチオンを Na^+ から NH_4^+ に交換した。この NH_4^+ 型ナノシート/水分散溶液を濃縮した後、*N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF) を加えて濃度調整し、ナノシート/水/DMF コロイドを得た。

2. 1. プレポリマー溶液と架橋剤溶液の調製

プレポリマー溶液と架橋剤溶液は、既報¹⁰に基づき以下の手順で得た。窒素雰囲気下で 4 mL の超脱水 DMF に 1.9 g (1.9 mmol) のポリエチレングリコール (PEG; $M_w=1,000$) を加え、マントルヒーターで 60 °C に加熱して PEG を溶解させた。その後、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンを 0.7840 g (4 mmol) 加え、さらに触媒として 0.027 g (0.043 mmol) のジラウリン酸ジブチルスズを添加し 60 °C で約 2 時間攪拌することで、PEG の両末端にイソシアネート基が導入されたプレポリマーの溶液を得た。さらにプレポリマー溶液 1 g にナノシート/水/DMF コロイド (0.0941, 0.491, or 1.04 g) を加えてよく攪拌し、反応前駆溶液とした。また架橋剤 (TETA) 20 g と DMF 20 g を混合したものを架橋剤溶液とした。

2. 2. エラストマー膜の合成 1

シャーレの中にシリコンゴム製の型を入れ、その型の中にプレポリマー溶液またはナノシート/プレポリマー混合溶液を 0.5 g 入れた。その後、真空オーブンに入れて、40°C で 30 分、さらに 60°C で 1 時間乾燥させ、プレポリマー膜を作成した。その後、この乾燥したプレポリマー膜に架橋剤 (TETA) の DMF 溶液を加えて一日放置したのち、真空オーブンで 100°C・1 時間乾燥させ FHT/ポリウレタン複合エラストマー膜を作成した。

2. 4. エラストマー膜の合成 2

硝子板の上にシリコンゴムの型をのせ、型の中をプレポリマー溶液で充たした後に、型ごと架橋剤溶液に浸漬することで、エラストマー膜の合成を試みた。まず、ナノシート/プレポリマー溶液 0.5 g をガラス板の上にのせたシリコンゴムの型に流し込んだ。その後、100°C に加熱した、架橋剤 (TETA) の DMF 溶液 (5wt%) に 10 分浸した。その後、DMF で膨潤した FHT/ポリウレタンエラストマーを真空オーブンで 75°C・1 時間乾燥させることで、ナノシート/ポリウレタン複合エラストマー膜を作成した。

2. 5. キャラクターゼーション

ナノシート/水/DMF コロイドおよびプレポリマー溶液を乾燥させたサンプルおよびファイバーをフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, Agilent Technologies, Cary670) で測定した。引張試験は Shimadzu 社の EZ-L を用いて行った。

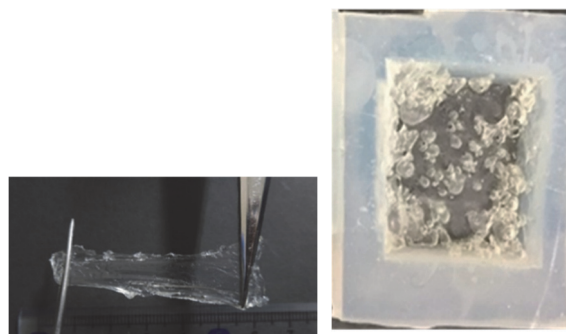


図 1. 乾燥プレポリマー膜から作製した(左)ポリウレタン膜および(右)ナノシート/ポリウレタン複合膜の写真。

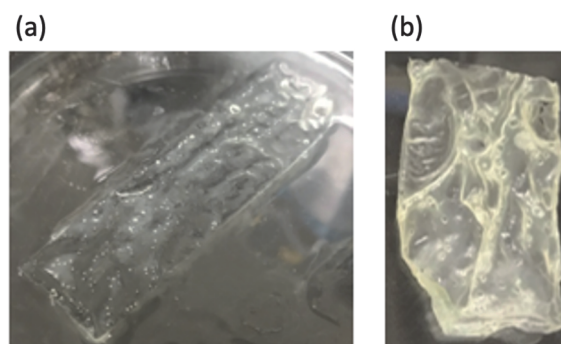


図 2. プレポリマー溶液を型枠ごと架橋剤溶液に浸漬して得られたナノシート/ポリウレタン複合エラストマー膜の写真。(a)は作製直後の膨潤試料、(b)は乾燥したエラストマー試料。

3. 結果及び考察

まず乾燥プレポリマー膜を作製してから、架橋剤に浸漬して架橋を行う方法でのエラストマー膜の作製を試みた。ナノシートを加えずに作製した膜は均一で透明で弾力があり、3 倍程度まで引っ張ることの出来る強度を有していた (図 1 左)。一方、ナノシートを 1.5 wt% 含有するプレポリマー膜を架橋した場合、サンプル内部に気泡が多数生じた (図 1 右)。これは、ナノシート溶液とプレポリマー溶液を混合した際に、ナノシート溶液に含まれる水とプレポリマー末端のイソシアネート基が反応し、二酸化炭素が生成したためであると考えられた。2 液を混合してから乾燥プロセスに進むまでの時間を短くした場合、発泡が抑制されることもわかってきたので、今後、合成プロセスのさらなる最適化を行うことでより、均一なサンプルが得られるのではないかと考えられる。

次に、型枠にプレポリマー溶液を充たし、その型枠ごと架橋剤溶液に浸漬する方法でのエラストマー膜の作製を試みた。この方法で得られたナノシート/ポリウレタン複合エラストマー膜のサンプルの写真を図 2 に示す。この方法では、プレポリマー溶液が架橋される前に拡散してしまうこ

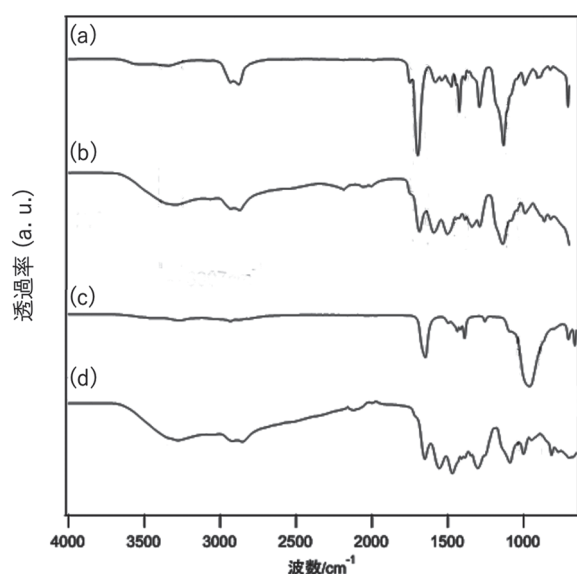


図 3. (a)プレポリマー、(b)ポリウレタンエラストマー、(c)ナノシート、(d)ナノシート/ポリウレタン複合エラストマーの FTIR スペクトル

となどが懸念されたが、そのような現象は起こらず、泡の発生も抑制され、比較的均一なサンプルが得られた。

さらに合成の確認を行うため、ポリウレタンエラストマー、ナノシート、ナノシート/ポリウレタン複合エラストマーの FT-IR スペクトル測定を行った (図 3)。ポリウレタンエラストマーまたはナノシート/ポリウレタンエラストマーでは、ウレタン結合(-NH-COO-)の存在を示す 1713 cm^{-1} (C=O 伸縮振動) の弱いピークと 1553 cm^{-1} (amide II) の強いピークがあらわれている。また、高分子の内に多く存在する C-H 結合による、 2918 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} (C-H 伸縮振動) と 1454 cm^{-1} (C-H 変角振動) のピークも見られる。 1651 cm^{-1} のピークはナノシートのみの場合でも見られており、これはナノシートの対カチオンであるアンモニウムイオンに起因する N-H 変角振動に帰属される。

このようにして得られた、ナノシート/ポリウレタン複合エラストマー(ナノシート 10wt% 含有) は優れた力学強度を示した。図 4 に引張り試験の結果を、図 5 には破断点付近でのサンプルの写真を示した。この結果より、ナノシートを複合化していないポリウレタン膜に比べ、破断伸び、破断応力とも大きく向上したことが明らかとなった。これは、均一に導入されたナノシートによる補強効果が大きく作用したためであると考えられる。

4. 結論

薄膜状に成形したナノシート液晶/ポリウレタン複合エラストマーの作製に成功した。複合エラストマーはナノシート不混合していないエラストマーと比較して高い力学特性を示した。今後、さらに合成条件や合成プロセスを最適化す

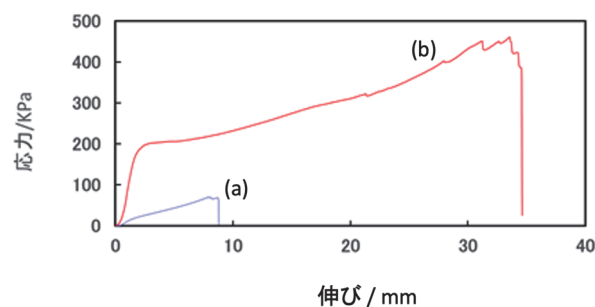


図 4. (a)ポリウレタン膜および(b)ナノシート/ポリウレタン複合膜の引張り試験結果。

ることによって、構造材料や、誘電エラストマー型発電デバイス等に幅広く応用されることが期待される。

5. 謝辞

本研究の一部は、福岡工業大学 2019 年度研究高度化支援制度および、物質エネルギーデバイス研究センター(文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業#S1511036L)の支援を受けて実施されました。ここに記して、御礼申し上げます。

文 献

- (1) Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Synthesis of of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* **8**, 1179-1184 (1993).
- (2) Liff, S. M.; Kumar, N.; McKinley, G. H., High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing. *Nat. Mater.* **6** (1), 76-83 (2007).
- (3) Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Jr., R. H.; Wuthenow, E. M. E. P. G. M.; Hilton, D.; Phillips, S. H., Flammability Properties of Polymer - Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chem. Mater.* **12**, 1866-1873 (2000).
- (4) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y., Liquid crystal phases in the aqueous colloids of size-controlled fluorinated layered clay mineral nanosheets. *Chem. Commun.* **46**, 4166-4168 (2010).
- (5) Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K., Formation of extraordinarily large nanosheets from $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ crystals. *Chem. Commun.*, 2378-2379 (2002).
- (6) Miyamoto, N.; Nakato, T., Liquid crystalline nature of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ nanosheet sols and their macroscopic alignment. *Adv. Mater.* **14** (18), 1267-1270 (2002).
- (7) Shintate, M.; Inadomi, T.; Yamamoto, S.; Kuboyama, Y.; Ohseido, Y.; Arimura, T.; Nakazumi, T.; Hara, Y.; Miyamoto, N., Anisotropic self-oscillating reaction in liquid crystalline nanosheets hydrogels. *J. Phys. Chem. B* **122**, 2957-2961 (2018).
- (8) Inadomi, T.; Ikeda, S.; Okumura, Y.; Kikuchi, H.; Miyamoto, N., Photo-Induced Anomalous Deformation of Poly(N-Isopropylacrylamide) Gel Hybridized with an Inorganic Nanosheet Liquid Crystal Aligned by Electric Field. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 1741-1746 (2014).

(9) Miyamoto, N.; Shintate, M.; Ikeda, M.; Hoshida, Y.; Yamauchi, Y.; Annaka, M., Liquid Crystalline Inorganic Nanosheets for Facile Synthesis of Polymer Hydrogels with Anisotropies in Optical Property, Structure, Swelling/Deswelling, and Ion Transport/Fixation. *Chem. Commun.* **49**, 1082-1084 (2013).

(10) Morooka, T.; Ohsedo, Y.; Kato, R.; Miyamoto, N., Structure-regulated tough elastomer of liquid crystalline inorganic nanosheets/polyurethane nanocomposite. *Mater. Adv.* **2**, 1035-1042 (2021).