

# 有機溶媒に分散したフッ素化粘土鉱物ナノシートの示す液晶相

(福岡工大院工) ○三原屋 淳史・宮元 展義

**【緒言】** 層状粘土鉱物は、天然に多く存在し、低毒性・低環境負荷のナノ構造物質として多くの応用が行われている。本研究室では最近、フッ素化された粘土鉱物である Na 型フルオロヘクトライト (Na-FHT) のナノシートが水に分散したコロイド系が液晶相を示すことを報告した<sup>1)</sup>。一方旭化成は、FHT ナノシートが *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF) に分散して液晶相を形成した系の調製に成功した<sup>2)</sup>。このような有機溶媒分散型のナノシート液晶を用いれば、疎水性高分子と粘土ナノシート液晶を複合化して、高い構造秩序と耐久性・高いガスバリア性などの特性もつナノコンポジットの合成が可能となる。しかし DMF は、沸点が高い・極性が高いなど工業プロセス化での問題がある。そこで本研究では、イオン交換樹脂を用いる独自の方法で粘土鉱物ナノシートの対カチオンを種々の有機カチオンと交換することで、より低沸点・低極性の有機溶媒にナノシートが均一分散した液晶性試料の合成を試みた。

**【実験方法】** 旭化成の方法<sup>2)</sup>で合成した  $\text{NH}_4^+$ -FHT/水コロイド溶液、または  $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF コロイド溶液に、あらかじめ有機カチオンを飽和吸着させたイオン交換樹脂を加えて攪拌することによってイオン交換を行った。目視によるクロスニコル観察、偏光顕微鏡観察、小角 X 線散乱法、原子間力顕微鏡により液晶性と分散性を評価した。

**【結果・考察】** Table 1. に結果の概要を示す。 $\text{NH}_4^+$ -FHT/水コロイド溶液を出発溶液として用いた場合(表中に Water と表記した列)、多くの有機カチオン系でナノシートが凝集し、その後 DMF 系を加えても再分散できなかつた。一方、 $\text{NH}_4^+$ -FHT/DMF コロイド溶液を用いた場合、検討したほぼ全ての系でナノシートがよく分散し、液晶性を示す試料が得られた。

次に、分散性が保持されていた有機カチオン-FHT/DMF コロイド溶液に、より低極性・低沸点の有機溶媒 (アセトンまたはエタノール) を体積比 1:1 で加えて、各混合溶媒中での挙動を観察した。その結果、 $n=1\sim 5$  のアルキルアミン系および  $n=3$  のテトラアルキルアンモニウムとベンジルトリアルキルアンモニウム系で、良い分散性と液晶性が観察された。

**【謝辞】** 本研究の一部は、キヤノン財団、科研費新学術領域分子ロボティクス、福岡工大エレクトロニクス研究所、および物質・デバイス領域共同研究拠点の助成により実施しています。ここに記して謝意を示します。

Table 1. Dispersibility of the FHT nanosheets ion-exchanged with organic cations.

n	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}$				$\begin{matrix} \text{R} & \text{Cl}^- \\   &   \\ \text{R}-\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{matrix}$				$\begin{matrix} \text{R} & \text{Cl}^- \\   &   \\ \text{R}-\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$			
	Water	DMF	DMF+Ethanol	DMF+Aceton	Water	DMF	DMF+Ethanol	DMF+Aceton	Water	DMF	DMF+Ethanol	DMF+Aceton
1	○	○	○	○	×	○	×	×	×	○	×	×
2	○	○	○	○	×	○	×	×	×	○	×	×
3	△	○	○	○	×	○	○	○	×	○	○	○
4	△	○	○	○	×	○	×	×	×	○	×	×
5	△	○	○	○	—	—	—	—	—	—	—	—
6	×	△	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

○よく分散し液晶性を示す、△時間が経つと凝集、×凝集

1) Miyamoto, N.; Iijima, H.; Ohkubo, H.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4166-4168.

2) 旭化成株式会社, 特開 2010-95440

Liquid Crystal Phase in the Fluorinated Clay Mineral Nanosheets Dispersed in Organic Solvents  
A.MIHARAYA, N.MIYAMOTO (Graduate School of Fukuoka Inst. Technol., miyamoto@fit.ac.jp)

We have recently reported liquid crystal (LC) phases in the aqueous colloids of the exfoliated nanosheets derived from a fluorinated layered clay minerals fluoroheterite (FHT). Here we investigated the preparation of non-aqueous LC colloids. By exchanging the counter cations of FHT to the alkylamine with the carbon number  $n = 1-5$ , benzyltripropylammonium, or tetrapropylammonium, stable and LC colloidal solutions of FHT nanosheets were obtained in the non-aqueous solvents of dimethylformamide (DMF), ethanol/DMF mixture, or acetone/DMF mixture.