

平成22年5月7日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2007～2010

課題番号：19205031

研究課題名(和文) 界面精密構造制御による高性能グリーンナノハイブリッド材料の構築

研究課題名(英文) Preparation of High-Performance Green Nanohybrids through Precise Interface Control

研究代表者

高原 淳 (ATSUSHI TAKAHARA)

九州大学先導物質化学研究所・教授

研究者番号：20163305

研究代表者の専門分野：高分子構造・物性

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：イモゴライト,有機無機ハイブリッド材料,ポリ乳酸,界面構造制御,生分解性ポリウレタン,ハイブリッドハイドロゲル

1. 研究計画の概要

本研究では環境適合型高分子と天然無機ナノフィラーを用いて、優れた力学特性と難燃性を有する高性能グリーンナノハイブリッド材料を構築するための基盤技術を確立する。このような材料を実現することにより環境破壊を抑制し、材料の軽量化を実現することが可能になる。具体的には土壌に含まれる天然アルミニウムシリケートナノファイバー“イモゴライト”あるいは“ハロイサイト”を環境適合型のナノフィラー強化材・難燃剤として用いる。また環境負荷の少ない高分子である植物原料由来のポリ乳酸(PLA)、あるいはリジンイソシアナートを用いた生分解性架橋高分子材料を環境適合型マトリクス高分子に用いる。これらのナノフィラーと環境適合型マトリクス高分子を用いて、界面構造・物性を精密制御したグリーンナノハイブリッド材料を調製し、高性能の環境低負荷型高分子ナノハイブリッド材料を開発する。

2. 研究の進捗状況

①天然イモゴライトの精製、イモゴライトの合成と表面処理

北上山系で採取した土より天然イモゴライトの精製を行った。また AlCl_3 とテトラエトキシシランからイモゴライトの合成を行った。大量合成のための条件を pH、溶液濃度、反応温度などを詳細に検討した。合成したイモゴライトは赤外吸収スペクトル測定、電子顕微鏡観察、広角 X 線回折に基づき特性解析した。また生成したイモゴライトの

長さの分布を、走査フォース顕微鏡より得られた顕微鏡像の画像解析に基づき評価した。イモゴライトとマトリクス高分子との界面相互作用はハイブリッド材料の物性を支配するため、イモゴライトにリン酸基を有する有機化合物による表面処理を行い、イモゴライトの有機溶媒への分散化、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)への修飾イモゴライトの分散化を実現した。

②新規環境調和型高分子の合成

環境調和型のマトリクス高分子として生体由来のリジンイソシアナート(LDI)あるいは 1,4-ブタンジイソシアナート(BDI)を用いた生分解性ネットワーク高分子(セグメント化ポリウレタン(SPUU))を合成した。得られたポリマーの構造と物性を、GPC、赤外吸収スペクトル、NMR、示差走査熱量分析(DSC)、動的粘弾性測定、SAXS 等を用いて解析し、マイクロ相分離構造を形成する事を明らかにした。また SPUU の生分解性を BOD 試験により確認した。

③イモゴライトナノフィラーへの表面グラフト重合

ナノハイブリッド中でのマトリクス高分子との界面相互作用制御を目的としたイモゴライト表面への高分子鎖の導入を検討した。イモゴライトの Al-OH 基と強い相互作用を示すリン酸基を片末端に、もう片末端に重合性官能基を有する有機低分子化合物をイモゴライト表面に導入した。表面への官能基の導入は赤外吸収スペクトル測定、X 線光電子分光測定、熱重量分析(TGA)測定に基づき評価した。さらにイモゴライト表面からの

PMMA 鎖あるいはポリスチレン(PS)鎖のグラフトを原子移動ラジカル重合により行った。この系ではイモゴライトにグラフトしたPMMA 鎖のガラス転移温度がバルクに比べて大きく上昇していることを見いだした。また PS 系のハイブリッドでは熱分解温度が大きく上昇することを見いだした。

④ (生分解性ポリウレタン/ポリ乳酸) ハイブリッド材料の調製とその物性と生分解性

環境調和型のマトリクス高分子としては市販のポリ乳酸(PLA)を用い生分解性ネットワーク高分子(セグメント化ポリウレタン(SPUU))のブレンドを調製した。PLA とSPUU の相溶性の制御により PLA のもつ脆性が改善された。また生分解性をブレンド後も維持していることを確認した。

⑤ 新規生体高分子系ハイブリッド材料の検討

DNA のリン酸基がイモゴライト表面の Al-OH 基と特異的な相互作用を示し、水溶液の混合のみでハイブリッドハイドロゲルが生成することを見いだした。その特異的な凝集構造を小角 X 線散乱、乾燥後の試料の FE-SEM 観察により確認した。またハイブリッドゲル中で DNA が安定に保持されることを明らかにした。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

(理由)火山灰土からのイモゴライトの収率がブレンド調製の障害となっていたので、イモゴライトの大量合成を検討した。これまでの研究で合成高分子も含めて種々の環境に優しい材料とのハイブリッドの開発を行うことに成功した。

4. 今後の研究の推進方策

(1) PLA と親和性が良いと報告されている PMMA をグラフトしたイモゴライトのハイブリッドを調製し、透明でかつ環境に優しい難燃性ハイブリッド材料を実現する。

(2) イモゴライトと管の内外の官能基が逆転した構造を有するハロイサイトを用いたハイブリッド系についての研究を進める。

5. 代表的な研究成果

(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 6 件)

① W.-O. Yah, K. Yamamoto N. Inoue., N. Jiravanichanun., H. Otsuka, A. Takahara, Imogolite Reinforced Nanocomposites: Multifaceted Green Materials, *Materials*, 3, 1709-1745 (2010). 査読有り

② 白波瀬朋子、波多野道子、大塚 英幸、高原 淳、生分解性セグメント化ポリウレタンとそのポリ乳酸ブレンドの構造

と物性, 日本ゴム協会誌, 82, 349-355(2009). 査読有り

③ T. Thimma Reddy, A. Kano, A. Maruyama, M. Hadano, A. Takahara, Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and N-isopropylacrylamide for wound dressing, *J. Biomed. Mater. Res.* 88B,32-40(2009). 査読有り

④ T. Thimma Reddy, A. Kano, A. Maruyama, M. Hadano, A. Takahara, Thermosensitive, Transparent Semi-Interpenetrating Polymer Networks for Wound Dressing and Cell Adhesion Control, *Biomacromolecules*, 9, 1313-1321 (2008). 査読有り

⑤ G. Park, Y.-H. Lee, B.-J. Kim, J.-S. Lee, Y.-D. Jeong, J.-G. Noh, A. Takahara, D. -W. Sohn, Two Dimensional Alignment of the Alumino-silicate Nanofiber, Imogolite, on a Solid Surface, *Chem. Comm.*, 2917-2919 (2007). 査読有り

[学会発表] (計 15 件)

① W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, A Novel Method towards Organically Modified Imogolite Nanofibers, 2nd Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-2), 2009.10, Shanghai, China

② W.-O. Yah, A. Irie, H. Otsuka, A. Takahara, Preparation and Characterization of Poly(3-hexylthiophene)/ Imogolite Nanofiber Composites, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009.10 名古屋.

③ 高原 淳, 天然無機ナノファイバー「イモゴライト」のハイブリッド材料への応用, 日本セラミック協会 第 21 回秋季シンポジウム, 2008. 9, 北九州.

[図書] (計 3 件)

① H. Otsuka, A. Takahara, Springer, Chapter 13, Structure and Properties of Imogolite Nanotubes and Their Application to Polymer Nanocomposites in Inorganic and Metallic Nanotubular Materials(2010)

② 大塚英幸、高原 淳, NTS, イモゴライトチューブ、「超分子サイエンス&テクノロジー」 pp.841-848 (2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

2008 年日本ゴム協会優秀論文賞「リジンジエソシアナートを用いたセグメント化ポリウレタンウレアの特性解析と分解挙動」