

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

研究成果の概要（和文）：

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高性能グリーンナノハイブリッド材料を構築のための基盤技術を確立する。得られた成果は(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法の確立、(2)イモゴライトナノフィラーへの表面グラフト重合法の開発、(3)新規環境調和型エラストマーの合成、(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の検証、(5)新規生体高分子系ハイブリッド材料の調製、(6)PMMAグラフト化イモゴライトとポリ乳酸のハイブリッドの調製し、新規高性能グリーンナノハイブリッド材料の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to develop novel high-performance green nanohybrids from environmentally friendly polymers and natural inorganic nanofiller. The obtained results from this project are as follows: (1) Purification of imogolite, synthesis of imogolite and its surface modification, (2) surface-initiated controlled radical polymerization from imogolite surface, (3) design of novel environmentally friendly elastomer, (4) design of (biodegradable polyurethane/poly lactic acid) hybrids and their characterization and biodegradability, (5) preparation and characterization of novel (biopolymer/inorganic nanotube) hybrids, (6) preparation and characterization of (PMMA-g-imogolite/poly (lactic acid)) hybrids.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2008年度	12,600,000	3,780,000	16,380,000
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
年度			
総計	38,400,000	11,520,000	49,920,000

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：環境適合型高分子、天然無機ナノフィラー、表面開始ラジカル重合、高性能グリーンナノハイブリッド材料、イモゴライト

1. 研究開始当初の背景

自動車・航空機などの構造材料では高強度かつ軽量の高分子材料がエネルギー消費の低減のために必要不可欠である。石油などを原料とする合成高分子は我が国では年間1,200万トン以上も消費されており、その環境に対する負荷は社会的に大きな問題となり、環境負荷は増大する一方である。これらの問題を解決するアプローチとして軽量・高強度で低環境負荷の高分子材料の開発が求められている。しかしながら、環境負荷を低減させるために用いられる生分解性高分子材料は、一般に衝撃強度、疲労強度、熱変形温度が現在の汎用高分子材料に比べて著しく劣っている。米国 FAA は 1994 年から先端航空難燃材料プログラムを実施し、2001 年 9 月 11 日の同時多発テロ以降、その研究はさらに集中的に進められているが、航空機内装材料の難燃性は汎用高分子系でさえも目標値に到達していない。低環境負荷型高分子材料をエンジニアリングプラスチック分野の用途へ展開するためには、強化材とのハイブリッド化による材料の物性の改良が緊急の課題となっている。

一方、グリーンプラスチックとは、通常のプラスチック製品と同じように使えて、しかも使用後は、自然界の微生物や分解酵素によって水と二酸化炭素に分解されて行く、“自然に還る”プラスチックである。このため、廃棄物の処理に際しても、地中への埋め立てが可能で、燃焼させても発生熱量が低くダイオキシン等の有害物質が放出されることないという特徴を有している。このように、地球環境への負荷を軽減できるグリーンプラスチックは、様々な応用が期待され、市場も拡大しつつある。しかしながらグリーンプラスチックの大部分は凝集構造の観点から考えると本質的に脆いものが多く、その高性能化は、地球環境を保全するためにも重要な課題である。このようなグリーンプラスチックの物性向上に関しては種々の手法が展開されている。その一つの手法としてポリ乳酸とモンモリロナイトのナノコンポジット化が、国内外の研究者によって提案されている。この手法ではモンモリロナイトを有機アンモニウム塩などで層間剥離させ、ポリ乳酸の中にナノ分散させ、優れた物性を実現している。しかしながら、脱離したアンモニウム塩の存在によりポリ乳酸の分解が起こりやすくなり、安定性の問題がある。一方、ケナフのような天然繊維とポリ乳酸を複合化した材料も神戸大の西野ら、トヨタ自動車により研究が進められている。これらの系ではマクロな複合系であるためにマクロな欠陥が存在する可能性があり、疲労特性の向上の実現は困難であり、本質的にはすべて有機化合物であるために難燃性の向上は期待で

きない。難燃剤に関しては環境への配慮から、非ハロゲン化合物へ移行しており、さらに添加物ではなく材料固有の特性を利用した難燃化の実現が求められている。そこで本研究では、無機ナノフィラーが比較的軽重量分率で連続層を形成することに着目した。

2. 研究の目的

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、高性能グリーンナノハイブリッド材料を構築の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”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)、あるいはリジントリ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、高性能の低環境負荷型高分子ナノハイブリッド材料を開発する。

3. 研究の方法

(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

グリーンハイブリッドに用いるイモゴライトとして、以下の2種類の方法を検討した。一つ目は、採取した土壌から天然イモゴライトの精製する方法、二つ目は $AlCl_3$ とテトラエトキシトシランからのイモゴライトの合成する方法である。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、TEM, SEM, IR などにより得られたイモゴライトの特性解析を行った。さらに新規アルキルリン酸化合物によりイモゴライトの表面化学修飾を行った。

(2)新規環境調和型エラストマーの合成

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ジイソシアナート(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、その特性解析を行った。

(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。官能基の導入はIR, TGA などにより確認し、高分子鎖 (PMMA) 導入後のイモゴライ

トの構造解析と特性解析を行った。

(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ウレア(SPUU))のブレンドを調製した。DSC, DMA 測定により PLA と SPUU の相溶性評価を行い、加水分解試験で分解性の評価を行った。

(5) 新規生体高分子系ハイブリッド材料の検討

DNA とイモゴライトのハイブリッドハイドロゲルを調製し、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。

(6) 高分子グラフト化イモゴライトとポリ乳酸のハイブリッド材料の調製

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) をグラフトしたイモゴライトをリビングラジカル重合により調製し、さらに PLA とのハイブリッド化を行い、動的粘弾性測定等を用いて特性解析を行った。

4. 研究成果

(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

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 (Fig.1)。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

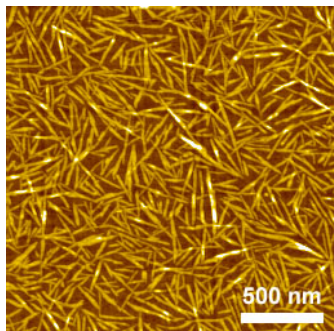


Fig.1 TEM image of imogolite

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)新規環境調和型エラストマーの合成

リジンジイソシアナート(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ウレア(SPUU))を合成した。得られたポリマーについて、GPC、赤外吸収スペクトル、NMR、WAXD 測定 (Fig.2) にて構造解析を行い、SAXS 等を用いて、マイクロ相分離構造を形成する事を明らかにした。また、示差走査熱量分析(DSC)、動的粘弾性測定を行い、引張試験により力学特性を評価した。その結果、700%以上の非常に高い破断歪を示す SPU も得られた(Fig.3)。また SPUU の生分解性を BOD 試験により確認した (Fig.4)。

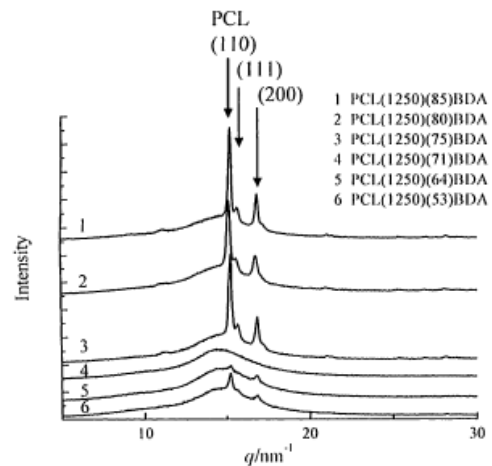


Fig.2 WAXD patterns for SPUU with various soft segment contents

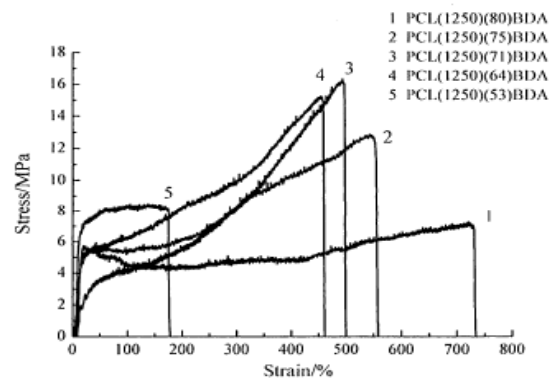


Fig.3 Stress-strain curves for SPUU

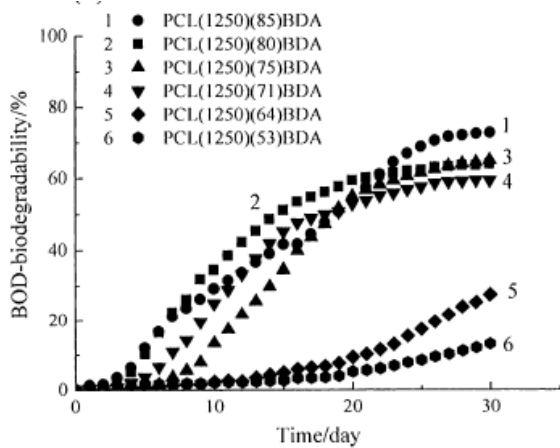


Fig.4 Degradation behavior for SPUU

(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イモゴライトナノフィラーの良好な分散を目的として、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。さらに原子移動ラジカル重合により、イモゴライト表面からの PMMA 鎖あるいはポリスチレン(PS)鎖のグラフトを行った。表面グラフト化イモゴライトの PS 系へのハイブリッドでは、熱重量分析測定により熱分解温度が大きく上昇し、耐熱性が向上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

PLA と SPUU (セグメント化ポリウレタン) ブレンド材料を調製し、その相溶性を評価した。PLA と SPUU は基本的には相分離構造を有しているが、DSC 測定によるガラス転移温度 (T_g) が、PLA, SPUU 単体の T_g からわずかにシフトしていることから、部分相溶であると考えられる。力学特性として引張試験を行った結果、PLA を SPUU とブレンドすることより PLA の課題であった脆性が大きく改善された。特に PCL 重量分率が 71% の SPUU は PCL の結晶化が抑制され、優れた力学特性を示し、PLA とのブレンドにおいて良好な結果が得られた (Fig.5)。さらにリン酸緩衝液を用いた加水分解試験により、ブレンド後も加水分解特性を維持しており、SPUU を添加するほど加水分解速度は促進されることを確認した (Fig.6)。

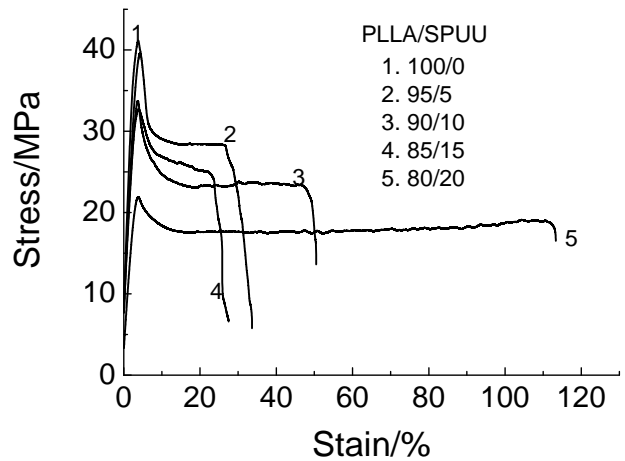


Fig.5 Stress-strain curves of PLA/SPUU blend

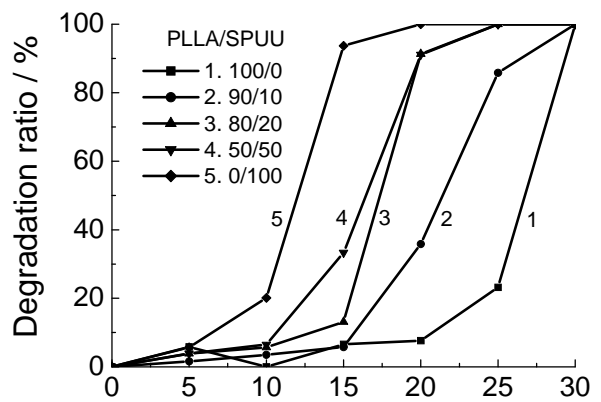


Fig.6 Degradation behavior of PLA/SPUU blend

(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に着目し、DNA とイモゴライトの水溶液の混合のみでハイブリッド水ゲルが生成することを見いだした。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 TEM 観察 (Fig.7) と種々の溶液条件でのハイブリッド水ゲルからの放出挙動により明らかにした。

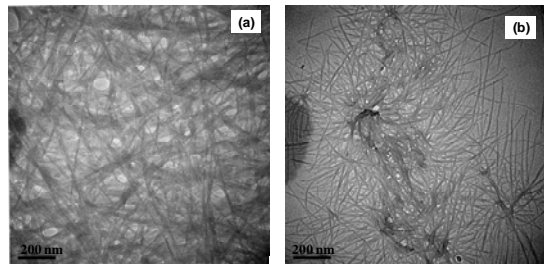


Fig.7 TEM images of (a) imogolite, (b) (DNA/imogolite) hybrid gels

(6)PMMA グラフト化イモゴライトとポリ乳酸のハイブリッド材料の調製

PLA と親和性が良いと報告されているポリメタクリル酸メチル (PMMA) をグラフトしたイモゴライト (PMMA-*g*-imogolite) を調製し、PLA とのハイブリッド材料を調製した。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有する開始剤を固定化し、ARGET ATRP 法により PMMA 鎖をイモゴライト表面に導入した (Fig.8)。表面への開始剤および PMMA の導入は赤外吸収スペクトル測定、熱重量分析(TGA)測定により評価した。PLA/PMMA-*g*-imogolite のハイブリッドでは、動的粘弾性測定での貯蔵弾性率 (E') が上昇し力学的特性が改善されることを見いだした(Fig.9)。

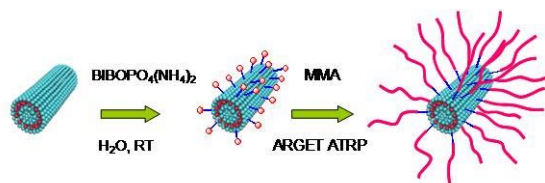


Fig.8 preparation of PMMA-*g*-imogolite

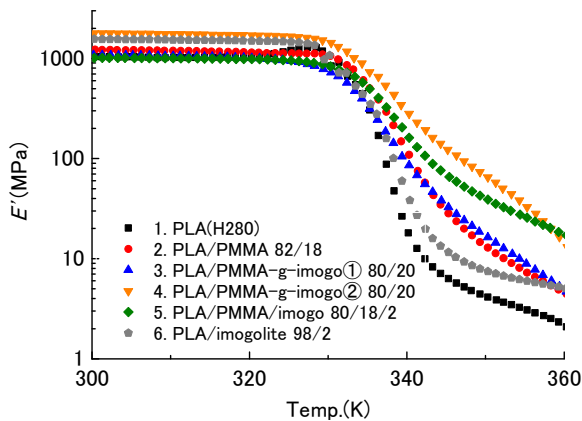


Fig.9 Dynamic storage modulus for PLA/PMMA-*g*-imogolite hybrids

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 9 件)

- ① W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, Chemical Communications article 'Poly(methyl methacrylate) Grafted Imogolite Nanotubes Prepared through Surface-Initiated ARGET ATRP, *Chem. Comm.*, 47,5813-5815,2011
- ② W. Ma, Jungeun Kim, H. Otsuka, A.

Takahara, Surface Modification of Individual Imogolite Nanotubes with Alkyl Phosphate from an Aqueous Solution, *Chemistry Letters*, 40, 159-161, 2011

- ③ W.-O.Yah, A. Irie, H. Otsuka, S. Sasaki, N. Yagi, M. Sato, T. Koganezawa, A. Takahara, Molecular Aggregation States of Imogolite/P3HT Nanofiber Hybrid, *J. Phys. Conference Series*, 272, 012021,2011
- ④ W.-O. Yah, K. Yamamoto, N. Jiravanichanun., H. Otsuka , A. Takahara, Imogolite Reinforced Nanocomposites: Multifaceted Green Materials, *Materials*, 3, 1709-1745,2010
- ⑤ 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
- ⑥ T. -T. Reddy, A. Kano, A. Maruyama, 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
- ⑦ S. Park, Y. Lee, B. Kim, J. Lee, Y. Jeong, J. Noh, A. Takahara, D. Sohn, Two dimensional alignment of the aluminosilicate nanofiber, imogolite, on a solid surface, *Chem. Comm.*, 2917-2919,2007

〔学会発表〕 (計 25 件)

- ① A.Takahara, Imogolite Clay Nanotubes for Polymer Nanohybrids, ACS national Symposium, March 31, 2011, Anaheim, U.S.A.
- ② W.-O. Yah, W. Ma, A. Takahara, Y. Lvov., Functionalization and Hybridization of Tubular Clay-like Material for Versatile Nanohybrids, South East/South West Regional ACS Meeting, December 1, 2010, New Orleans, USA.
- ③ W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, Dispersion of imogolite nanotubes into organic solvents by surface modification, The 3rd International Kyushu Colloid Colloquium, September 23, 2010, Fukuoka, Japan
- ④ W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, Fabrication of Polymer Grafted Imogolite Nanotubes, SIMS 2010, April

- 23, 2010, Miyazaki, Japan
- ⑤ W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, Preparation and Characterization of Polystyrene/Imogolite Nanocomposites, PP'2010, June 9, 2010, Ji'nan, China
- ⑥ W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, Fabrication and characterization of PMMA grafted imogolite nanotubes, ACS National Meeting & Exposition, August 24, 2010, Boston, U.S.A.
- ⑦ W.-O. Yah, A. Irie, H. Otsuka, A. Takahara, Preparation and Characterization of Poly(3-hexylthiophene)/Imogolite Nanofiber Composites, The 1st FAPS Polymer Congress, 2009.10.20-23, 名古屋国際会議場
- ⑧ W. Ma, H. Otsuka, A. Takahara, A Novel Method towards Organically Modified Imogolite Nanofibers, 2nd Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-2), 2009.10.11-14, Fudan University, China
- ⑨ 葉 永安, 王 哲, 大塚英幸, 増永啓康, 佐々木園, 坂田修身, 高田昌樹, 高原淳, (ポリヘキシルチオフェン/無機ナノファイバー)ハイブリッドの結晶化挙動, 平成22年度繊維学会年次大会, 2009.6.16-18, タワーホール船堀
- ⑩ 白波瀬朋子ら, (ポリ乳酸/セグメント化ポリウレタンウレア)複合材料の特性解析と分解挙動, 第57回高分子討論会, 2008.9.24, 大阪市立大学
- ⑪ 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. 9.18, 北九州国際会議場
- ⑫ A. Takahara, Surface Modification of silica nanoparticle and Si-wafer through surface-initiated controlled radical polymerization, Particle 2008, 2008.5. 10, Wyndham Orlando Resort
- ⑬ 波多野 道子ら, 環境低負荷型セグメント化ポリウレタンウレアの分子設計とその特性評価, 第56回高分子討論会, 2007.9.19, 名古屋工業大学

[図書] (計5件)

- ① H. Otsuka, A. Takahara, Structure and Properties of Imogolite Nanotubes and Their Application to Polymer Nanocomposites in Inorganic and Metallic Nanotubular Materials, Springer (2011).
- ② 大塚英幸, 高原 淳, 18 イモゴライトチューブ、「超分子サイエンス&テクノ

ロジー」, NTS (2009)

- ③ 高原 淳, 山本 和弥, イモゴライトナノチューブの構造・特長とポリマーナノコンポジットへの応用, 「有機・無機・金属ナノチューブ」フロンティア出版(2008)

[その他]

ホームページ等

<http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp>

ひらめき☆ときめきサイエンス

平成20年11月

平成23年10月(開催予定)

平成20年日本ゴム協会優秀論文賞「リジンジイ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」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高原 淳 (TAKAHARA ATSUSHI)

九州大学先端物質化学研究所・教授

研究者番号: 20163305

(2) 研究分担者(H19のみ)

大塚 英幸 (OTSUKA HIDEYUKI)

九州大学先端物質化学研究所・准教授

研究者番号: 00293051

和田 信一郎 (WADA SHIN-ICHIRO)

九州大学農学研究院・准教授

研究者番号: 60108678

山本 和弥 (YAMAMOTO KAZUYA)

九州大学先端物質化学研究所・特任助教

研究者番号: 10437759