

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248053

研究課題名(和文) 界面精密構造制御による高性能(高分子/天然無機ナノチューブ)複合材料の創成

研究課題名(英文) Preparation of High Performance (Polymer/Natural Inorganic Nanotube) Composites by Precise Interfacial Structure Control

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 25,900,000円

研究成果の概要(和文)：天然アルミノシリケートナノチューブの界面を精密構造制御し、新規な物性を示す(ポリマー/天然無機ナノチューブ)ナノハイブリッド創成のための基礎的知見を得ることを目的として研究し、次のような成果を得た。(1)ハロイサイトを精製し、内壁を疎水化、外壁を表面開始重合で双性イオンモノマーをグラフトし、無機ミセルを調製した。(2)ハロイサイト系高分子ハイブリッド材料を調製し、その構造と物性を解析した。(3)カチオン性高分子電解質表面修飾ハロイサイトを調製し分離材料への応用に成功した。(4)イモゴライトあるいはハロイサイトを表面修飾し無機ナノチューブを含むハイブリッドハイドロゲルの調製と特性解析を行った。

研究成果の概要(英文)：Surface functionalization of tubular nano-clays of imogolite and halloysite using the selective surface modified nanotubes in polymer hybrids were studied and precise characterization was carried out. (1) Inorganic micelles were prepared from immobilization of hydrophobic molecule in the lumen of halloysite and grafting of zwitter ionic polymer from the outer surface of halloysite. (2) Segmented polyurethane/modified halloysite with flameretardant nanohybrids were prepared. It showed good mechanical properties as well as excellent thermal stability. (3) Electrospun poly(glycolic acid)/halloysite nanotube hybrid fibers was prepared and structure-property relationship has been revealed. (4) Halloysite nanotubes/ polyelectrolyte hybrids as adsorbents for dyes from aqueous solution was designed. (5) Hybrid hydrogels were prepared from imogolite fibrous nanotubular clay and hyaluronic acid. (6) Hybrid hydrogels were also prepared from halloysite and hyaluronic acid.

研究分野：高分子構造、高分子物性、複合材料、高分子界面科学

キーワード：イモゴライト ハロイサイト ハイブリッド材料 界面構造制御 ハイブリッドゲル 分離材料 難燃性

1. 研究開始当初の背景

(有機/無機) ナノハイブリッド材料に関して主として層状のモンモリロナイトなどの粘土鉱物を中心に多くの研究が展開されて、軽量で高性能の材料が開発されてきた。その典型例がナイロンクレイハイブリッドである。一方、繊維状のナノ材料については炭素系ではカーボンナノチューブ (CNT) など多くの研究例があるが、天然に見いだされる無機ナノチューブを用いた例は少ない。

カーボンナノチューブ (CNT)、フラーレン (C₆₀)、グラフェンなどのナノカーボンには様々な機能材料としての応用展開が進んでいる。ナノカーボンの表面の極性は低いので極性物質との親和性は低い。一方、天然には CNT、C₆₀ に対応するようなナノマテリアルとしてアルミニウムケイ酸塩のアロフェン、イモゴライト、あるいは平板状のモンモリロナイトが存在する。これら表面は高い極性を有している。アロフェン、イモゴライトは火山灰性土壌存在する粘土鉱物であり、アロフェンは単粒子の直径が、**3.5-5nm** で表面に孔の空いた不完全な中空のボール状でアモルファスまたは結晶化度の低い水和アルミニウムケイ酸塩でできた粘土鉱物であり、**Al₂O₃·(SiO₂)_{1.3-2}·(2.5-3)H₂O** の化学組成からなる。図 1 に示すようにイモゴライトは、直径 **1.8 - 2.2nm**、長さは数十 nm - 数 μm で化学組成は **Al₂SiO₅(OH)₄**、結晶系は擬六方晶系のアルミノケイ酸塩ナノチューブである。このナノチューブは 1961 年に九大農学部の研究グループにより発見された。図 1 に示すようにハロイサイトもナノチューブを形成し化学組成式は **2Si₂O₅(OH)₄·2H₂O** で表され、長さ **1000 nm**、内径約 **15 nm** の大きさの中空管状構造を持つ 2 層のアルミノケイ酸塩で、化学的にはカオリンに似ている。隣り合ったアルミナとシリカの層は、秩序性の低い結晶構造のために湾曲して多層チューブを形成する。イモゴライト、アロフェンは外表面が **Al-OH**、内表面が **Si-OH**、ハロイサイトは内表面が **Al-OH**、外表面が **Si-O-Si** である。これら天然アルミノシリケートナノチューブは古くから知られているものの有機無機ハイブリッド材料への応用は限られている。

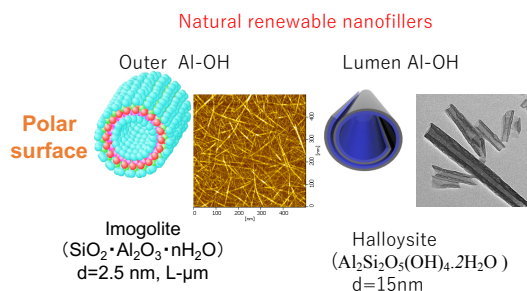


図 1 イモゴライトとハロイサイトの構造の模式図と顕微鏡像

2. 研究の目的

本研究ではハロイサイトあるいはイモゴライトなどの天然アルミノシリケートナノチューブの界面を精密構造制御し、新規な物性を示す (ポリマー/無機ナノチューブ) ナノハイブリッド創成のための基礎的知見を得ることを目的とする

3. 研究の方法

(1) ハロイサイトを精製し、内壁をアルキルリン酸で疎水化、外壁を表面開始重合で双性イオンモノマーをグラフトし、無機ミセルを調製した。

(2) ポリ乳酸、ポリウレタン、ポリグリコール酸よりハロイサイト系高分子ハイブリッド材料を調製し、その構造と物性を解析した。

(3) カチオン性高分子電解質表面修飾ハロイサイトを調製し分離材料への応用を検討した。

(4) イモゴライトあるいはハロイサイトを表面修飾し無機ナノチューブを含むハイブリッドハイドロゲルの調製と特性解析を行った。

4. 研究成果

(1) ハロイサイトの無機ミセル化

ハロイサイト外壁に固定したリビングラジカル重合開始剤より表面開始原子移動ラジカル重合により、親水性・防汚性・生体適合性を有する両性高分子電解質ブラシをハロイサイト表面に化学修飾することで、ハロイサイトの表面特性を改質した。また、ハロイサイト内壁をアルキルリン酸により疎水



化することで、内壁の疎水化、表面の親水化による無機ナノチューブミセルを設計した。ポリ(3-(N-2-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル)アンモナートプロパンスルホナート)鎖を修飾したハロイサイトは脱塩水中で凝集するのに対し、塩溶液中で分散することを見いだしている。すなわち、塩濃度による HNT の凝集状態制御を実現している。また、無機ナノチューブミセルの利用による疎水性薬剤の担持・放出に成功した。

図 2 表面グラフト重合によるハロイサイト無機ミセルの調製

(2) ハロイサイト系高分子ハイブリッド材料の調製と特性解析

結晶性の生分解性高分子であるポリ乳酸 (PLA) にハロイサイトナノチューブ (HNT) を核剤として添加した際の結晶化挙動を評価した。添加したハロイサイトナノチューブとして、未修飾ハロイサイトとポリエチレングリコール (PEG) で修飾した HNT-PEG を用いた。

熔融状態から種々の冷却速度で結晶化した試料の示差走査熱量(DSC)測定の結果より、①HNTの添加により結晶化速度の上昇、②DSC測定時の再配列結晶化温度の低下、③高融点の結晶の形成が確認され、添加効果を示すことが明らかとなった。

リン酸化合物およびシランカップリング剤を用いたハロイサイト内孔および外部表面の選択的化学修飾を行った。ハロイサイトナノチューブ内孔及び外部表面の疎水化後、難燃剤であるリン酸エステル化合物を内包し、かつ高分子樹脂マトリックスへの分散性の優れた機能性ハロイサイトを調製した。(図3)表面修飾ハロイサイト/ポリウレタン複合材料におけるハロイサイトの分散状態と力学物性・熱物性の評価、ならびに難燃剤徐放複合ポリウレタンの調製を検討した。この難燃剤内包ハロイサイトをポリウレタンに分散させることで、力学物性を損なうことなく熱安定性を向上させることが可能であることを見出した。

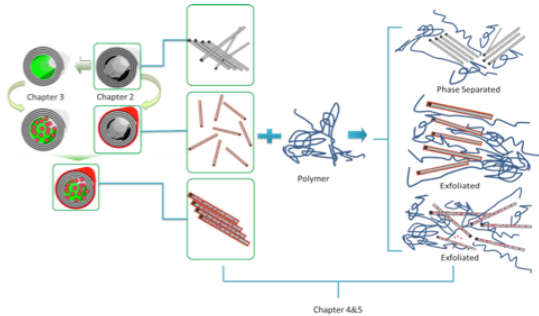


図3 難燃性ハロイサイト/ポリウレタンハイブリッドの調製

生分解性結晶性ポリグリコール酸(Polyglycolic Acid, PGA)とHNTの配向複合繊維を電界紡糸法により調製(図4)し、広角X線回折法(WAXD)と顕微偏光赤外吸収分光法により、その分子鎖凝集状態とHNT添加量との関係を明らかにした。WAXD測定より、PGAの(020)結晶面の回折ピークから分子鎖の配向度を評価した。また、顕微偏光赤外吸収分光測定より、カルボニル伸縮振動の吸収ピークから分子鎖の配向度を評価した。HNT添加量の増加に伴い、PGA結晶、分子鎖の配向度はいずれも増大した。これはHNTの外表面に存在するSi-OHとPGAのエステル部位が水素結合を形成するため、HNT長軸の繊維軸方向への配向が誘起され、結晶、分子鎖の配向度が増大したためと考えられる。その結果、繊維軸方向の弾性率が向上した。

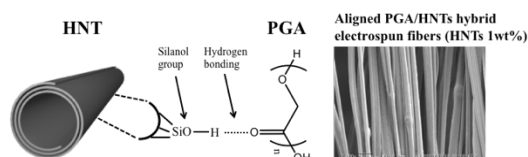


図4 ハロイサイト/ポリグリコール酸電界紡糸繊維

(3) 表面修飾ロイサイトの分離材料への応用

カチオン性高分子電解質とハロイサイトの複合化により、ハロイサイト凝集ネットワーク構造を形成した選択的物質透過性を有する高分子複合材料を調製した。走査型電子顕微鏡観察により、HNTの凝集による粒子状複合体微粒子の形成を確認した。従来のHNT充填カラムと異なり、複合材料充填カラムは濾過物質の自重による低圧濾過が可能となった。また、複合体粒子が水中に安定分散せず、迅速に凝集沈殿するため、遠心分離やフィルター濾過が不要であり、分散液中で色素を吸着した複合体微粒子を容易に回収することができるを見いだした。定量的実験結果に基づき、HNTへの色素吸着のメカニズムを明らかにした。

(4) 無機ナノチューブを含むハイブリッドハイドロゲルの調製と特性解析

イモゴライトを均一分散したヒアルロン酸(HA)水溶液を調製し、ヘキサメチレンジアミンとの縮合反応により化学架橋構造を形成することで、イモゴライトネットワークと架橋ヒアルロン酸からなる相互侵入網目型ハイブリッドハイドロゲルの調製を行った。(図6)イモゴライトの高度な分散性と縮合反応の進行を同時に達成することが可能なpH条件で架橋反応を行うことで、水和膨潤特性を損なうことなくハイブリッドハイドロゲルの力学物性が向上し、酵素による分解速度が低下することを見いだした。また、過剰なイモゴライト分率では、イモゴライトの不均質凝集の形成によりハイブリッドハイドロゲルの破断歪みが低下することも明らかにしている。

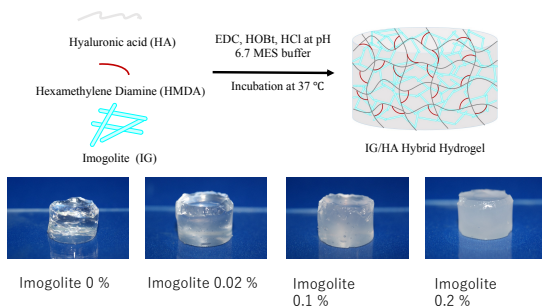


図5 イモゴライト/ヒアルロン酸複合ハイブリッドハイドロゲルの調製法とその膨潤挙動

アクリル酸エステル基修飾ハロイサイトとアクリル酸エステル基を側鎖に導入したHAを光誘起ラジカル重合開始剤水溶液に分散させ、紫外光照射することで、力学物性の優れたハイブリッドハイドロゲルを調製した。

表面に導入したラジカル反応性基からの連鎖反応によりハロイサイトと HA の相互作用が増大し、力学物性が向上することを明らかにしている。また、過剰な HNT 分率では、HNT の不均質凝集体の形成により、破断歪み、破断応力が低下した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- ① Halloysite Nanotubes/ Polyelectrolyte Hybrids as Adsorbents for Quick Removal of Dyes from Aqueous Solution, D. Tao, Y. Higaki, W. Ma, A. Takahara, Chem. Lett. (2015), 11, 1572-1574.
<https://doi.org/10.1246/cl.150727>
- ② Chain Orientation in Poly(Glycolic Acid)/Halloysite Nanotube Hybrid Electrospun Fibers, D. Tao, Y. Shinohara, T. Yano, A. Takahara, Polymer (2015), 60, 284-291.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.048>
- ③ Design and Characterization of Hybrid Hydrogels Composed of Imogolite Fibrous Nanotubular Clay and Hyaluronic Acid, K.-L. Park, W. Ma, Y. Higaki, A. Takahara, Polymer (2016), 100, 238-243.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.018>
- ④ 天然無機ナノチューブを用いた(有機/無機)ハイブリッド材料、高原淳、繊維学会誌 (2017)、73 (5) 197.
- ⑤ Mechanically Enhanced Hyaluronic Acid Hybrid Hydrogels with Halloysite Nanotubes, K.-L. Park, W. Ma, Y. Higaki, A. Takahara, Chem. Lett. (2017), 46(8), 1217-1219.
<https://doi.org/10.1246/cl.170484>
- ⑥ Superamphiphobic Coatings from Combination of a Biomimetic Catechol-Bearing Fluoropolymer and Halloysite Nanotubes, W. Ma, Y. Higaki, A. Takahara, Adv. Mater. Interfaces, (2017) 4, 1700907.
<https://doi.org/10.1002/admi.201700907>
- ⑦ Halloysite Nanotubes: Green Nanomaterial for Functional Organic-Inorganic Nanohybrids, W. Ma, H. Wu, Y. Higaki, A. Takahara, Chemical Record (2018), 18, in press.
<https://doi.org/10.1002/tcr.201700093>

〔学会発表〕(招待講演のみ計 12 件)

- ① A. Takahara, Design and Characterization of Hybrid Materials

from Natural Inorganic Nanotubes, Japan-Taiwan Joint Workshop on Nanospace Materials, Fukuoka, March, 2014

- ② A. Takahara, Design and Characterization of Hybrid Materials From Natural Inorganic Nanotube "Hallosite", 51st Annual Meeting of The Clay Minerals Society, Session 1a. Functional clay nanoparticles, College Station, May, 2014.
- ③ A. Takahara, Characterization and Functional Properties of (Organic Material/Halloysite Nanotube) Hybrids, The 4th Federation of Asian Polymer Societies International Polymer Congress (4FAPS-IPC 2015), October, 2015
- ④ A. Takahara, Design of (Organic Material / Halloysite Nanotube) Hybrids through Selective Modification of Nanotube Surface and Lumen, IUPAC 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015), Yokohama, October, 2015
- ⑤ A. Takahara, Design and Characterization of (Polymer/Natural Inorganic Nanotube) Assemblies, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Hawaii, December, 2015
- ⑥ A. Takahara, Design and characterization of (Organic Material/Halloysite nanotube) Hybrids, 251st ACS National Meeting & Exposition, San Diego, March, 2016
- ⑦ A. Takahara, Design of (Organic Material/Halloysite Nanotube) Assemblies through Precise Interfacial Structure Control, 21st International Symposium on Surfactants in Solution (SIS2016), Jinan, June, 2016.
- ⑧ A. Takahara, Design of Novel Polymer Nanohybrids from Natural Aluminosilicate Nanofillers, 10th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-10), Pusan, October, 2016.
- ⑨ A. Takahara, Design of Organic Material/Tubular Clay Assemblies through Precise Interfacial Structure Control, The 3rd Asian Clay Conference 2016 (ACC-2016), Gouanzhou, November, 2016.
- ⑩ A. Takahara, Design and Characterization of (Natural Clay Nanotube/Polymer) Hybrids, 9th

International Conference on Materials for Advanced Technologies (IUMRS/ICMAT2017), Singapore, June, 2017.

- ⑪ A. Takahara, Structure and Properties (Imogolite/Biopolymer) Hybrids, The 16th International Clay Conference (ICC2017), Granada, July, 2017.
- ⑫ A. Takahara, Molecular Aggregation States and Physicochemical Properties of (Imogolite/Polymer) Hybrids, ACS National Meeting, New Orleans, March, 2018

[図書] (計 2 件)

- ① Design and Physicochemical Characterization of Novel Organic-Inorganic Hybrids from Natural Aluminosilicate Nanotubes, A. Takahara, Y. Higaki, Functional Polymer Composites with Nanoclays, Chapter 4 (Editors: Y. Lvov, B. Guo, R. F Fakhruddin), 131-156 (2016)
- ② Imogolite Polymer Nanocomposites, W. Ma, Y. Higaki, A. Takahara, Nanosized Tubular Clay Minerals (Editors: P. Yuan, F. Bergaya, A. Thill) Chapter 24, Elsevier, 628-671 (2016)

6. 研究組織

(1) 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

(2) 連携研究者

檜垣 勇次 (Yuji Higaki)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：40619649

平井 智康 (Tomoyasu Hirai)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：60585917