

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H01221

研究課題名(和文) 分子間相互作用の精密制御に基づく環境調和型ナノハイブリッドの創成

研究課題名(英文) Design of Environmentally Benign Nanohybrids through Precise Control of Intermolecular Interaction

研究代表者

高原 淳 (Takahara, Atsushi)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：20163305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,500,000円

研究成果の概要(和文)：天然アルミノケイ酸塩ナノチューブであるイモゴライトは内壁表面にSi-OH、外表面にAl-OH基を有し、一方、ハロイサイトは外表面にSi-O-Si、内孔壁にAl-OH基を有するナノチューブで、ナノチューブ表面あるいは内壁の選択的化学修飾がリン酸基で可能である。有機高分子成分にAl-OHと特異的に相互作用する官能基を有する天然由来の多糖類やオリゴペプチドを用い、無機ナノチューブと有機高分子の分子間相互作用を利用することにより、種々の環境調和型有機無機ハイブリッド材料を調製し、その構造と物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の実施により、これまで資源として有効活用されていなかったイモゴライトやハロイサイトが、多糖類などの生体高分子と複合化することにより新しい材料として活用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Imogolite, a natural aluminosilicate nanotube, has Si-OH on the inner wall surface and Al-OH groups on the outer surface, while halloysite has Si-O-Si on the outer surface and Al-OH groups on the inner lumen. With nanotubes, selective chemical modification of the nanotube surface or inner lumen is possible with organic molecule containing phosphate groups. Various (organic/inorganic) hybrids were prepared from polysaccharides and oligopeptides having functional groups that specifically interact with Al-OH. By utilizing the intermolecular interaction between inorganic nanotubes and organic polymers from natural origin, novel environmentally friendly hybrid materials were prepared and their structure-physical properties relationships were clarified.

研究分野：高分子化学、有機材料化学

キーワード：無機ナノチューブ イモゴライト ハロイサイト ハイブリッド化 サクラン セルロースナノ結晶  
セルロースナノファイバー キトサン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景<sup>1-7)</sup>

様々なナノマテリアルが(有機/無機)ハイブリッドに応用されてきた。図1にナノカーボンと天然無機ナノマテリアルの化学組成と形状をまとめた。カーボンナノチューブ(CNT)、フラーレン(C<sub>60</sub>)、グラフェンなどのナノカーボン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、C<sub>60</sub>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、ハロイサ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準鉱物であり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>1.3-2</sub>·(2.5-3)H<sub>2</sub>O の化学組成からなる。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Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>、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。ハロイサイトもナノチューブを形成し化学組成式は2Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oで表され、長さ1000nm、内径約15nm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。このような天然アルミノケイ酸塩のナノチューブに関しては研究代表者である高原らが系統的な研究を展開してきた。高原らは外壁にAl-OHを有する天然無機ナノチューブイモゴライト表面がリン酸基と選択的に相互作用をすることを見だし、

図2に示すような様々な材料とのハイブリッド材料を実現した。

これらの化学修飾手法をハロイサイトに適用し、ナノチューブ内孔の選択的修飾を行い内孔に疎水場を有する新規無機ナノチューブを設計し、その内孔に疎水性有機分子のフェロセンの選択的な収着、さらには放出制御を実現した。またカテコールとハロイサイト内孔のAl-OH基の選択的相互作用に着目し、ハロイサイトの内孔にカテコールを固定官能基とした表面開始原子移動ラジカル重合開始剤を固定し、内孔からのポリメタクリル酸メチルの重合に成功している。これまでの研究はナノコンポジットのバルクの性質を中心に議論した研究が

大部分で、界面レベルまで構造物性を理解し機能性の発現機構を議論する研究例はわずかであった。このようなハロイサイトあるいはイモゴライトの新しい(有機/無機)ハイブリッド材料の発展にはハロイサイトあるいはイモゴライトと高分子の界面分子間相互作用制御と特性解析が必要不可欠である。本研究では特に有機分子として天然由来のものを用いて、環境調和型の(有機/無機)ハイブリッド材料の構築を目指した。

2. 研究の目的

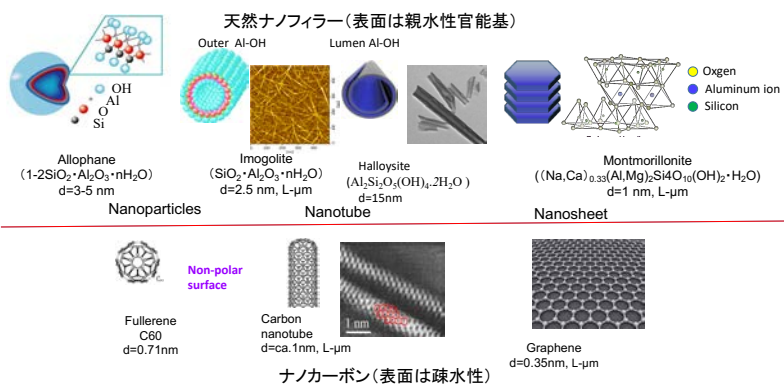


図1 ナノカーボンと天然無機ナノマテリアルの化学組成と形状

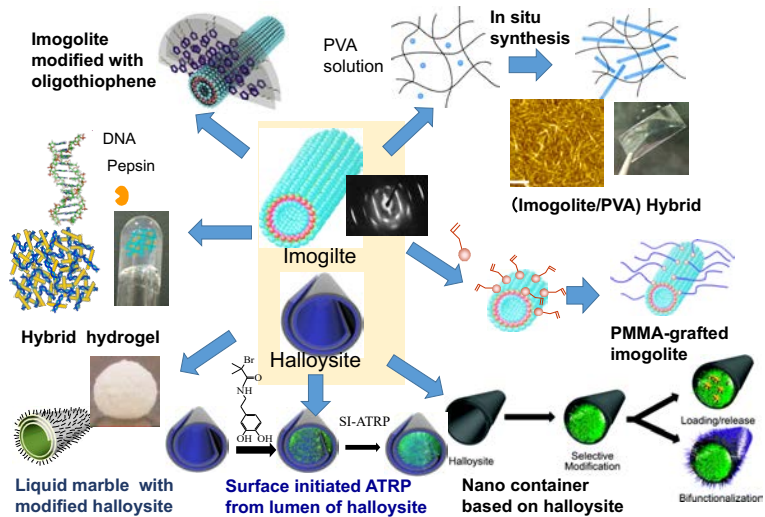


図2 イモゴライトあるいはハロイサイトをベースとした(有機/無機)ハイブリッド材料<sup>3, 4, 5, 7)</sup>

天然アルミノケイ酸塩のイモゴライトは風化した火山灰土から見いだされたナノクレイで外表面に Al-OH 基、内壁に Si-OH 基を有する非対称中空管状無機ナノチューブである。一方、ハロイサイトは外表面に Si-O-Si、内孔壁に Al-OH 基を有する非対称中空管状無機ナノチューブである。これらの天然無機ナノチューブの表面官能基と高分子マトリクスの相互作用を制御することにより、無機ナノチューブが高度に分散した機能性高分子ハイブリッド材料を構築することができる。さらに、天然無機ナノチューブとセルロースなどのバイオポリマーを複合化すれば環境に優しい「グリーンハイブリッド材料」の創製が可能である。天然無機ナノチューブとバイオポリマーを用いたハイブリッド材料の報告例は少なく、高分子/天然無機ナノチューブ間の界面相互作用制御によるハイブリッド材料の物性の向上が期待される。

### 3. 研究の方法

イモゴライトは既報に従って化学合成で調製した<sup>8)</sup>。ハロイサイトは Dragon Mine Co. あるいは Aldrich Co. の市販品を用いた。イモゴライトはリン酸基導入セルロースナノ結晶、サクラン、セルロースマイクロファイバー、オリゴペプチドとのハイブリッドを、ハロイサイトはキトサン、カテコール基含有モノマーとフルオロアクリレートからなる新規撥水性高分子とのハイブリッドを調製し、種々の特性解析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) (リン酸基導入セルロースナノ結晶/イモゴライト) ハイブリッド薄膜<sup>9)</sup>

イモゴライトとセルロースの相互作用を強化するためにセルロースナノクリスタル (CNC) にリン酸水素二アンモニウム ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) を用いて、CNC 表面にリン酸基を導入した。リン酸化の進行は赤外吸収分光などにより評価した。図 3 に示すスピニアシスト交互積層 (LBL) 法<sup>10)</sup> によってリン酸化 CNC (P-CNC) /イモゴライト および CNC/イモゴライト LBL 薄膜を調製した。P-CNC/イモゴライト LBL 薄膜の凝集構造を、赤外吸収分光法 (IR)、原子間力顕微鏡観察 (AFM)、走査電子顕微鏡観察 (SEM)、X 線回折 (XRD)、微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) などの手法によって評価した。その結果、図 4 に示すように P-CNC/イモゴライトの積層回数の増加とともに、LBL 薄膜の膜厚が直線的に増加することを明らかにした。このときイモゴライトと静電的な相互作用の強い P-CNC は CNC と比べて一層あたりの膜厚が厚い。また LBL 薄膜の表面は平滑で GIWAXD により薄膜中でイモゴライトナノチューブは膜面に平行に配向していることを観測した。さらに P-CNC のリン酸基とイモゴライトの Al-OH 基の間の強い相互作用により、水中において、広範囲の pH 領域で P-CNC/イモゴライト LBL 薄膜は CNC/イモゴライト LBL 薄膜に比べ、高い安定性を示すことを見いだした。また P-CNC/イモゴライト LBL 薄膜は高い親水性を示し、高湿度空气中で透明性が高く、防曇性の発現が観測された。

#### (2) (サクラン/イモゴライト) ハイブリッド薄膜<sup>11)</sup>

淡水のらん藻であるスイゼンジノリから抽出された巨大電解質多糖類のサクラン (図 5) とイモゴライトの交互積層ハイブリッド膜を図 5 に示すスピニアシスト交互積層 (LBL) 法により調製した。サクラン/イモゴライト LBL 薄膜の凝集構造を、IR、AFM、SEM、XRD などの手法によって明らかにした。サクラン/イモゴライト LBL 薄膜の厚さは、サクランの負に帯電した表面とイモゴライトの正に帯電した表面の相互作用により、積層回数に比例して増加した。また、サクラン/イモゴライト LBL 薄膜の表面は平滑であった。図 6 はサクラン/イモゴライト交互積層薄膜の透過率と応力-歪み曲線である。サクラン/イモゴライト交互積層薄膜はサクラン/イモゴライトブレンド

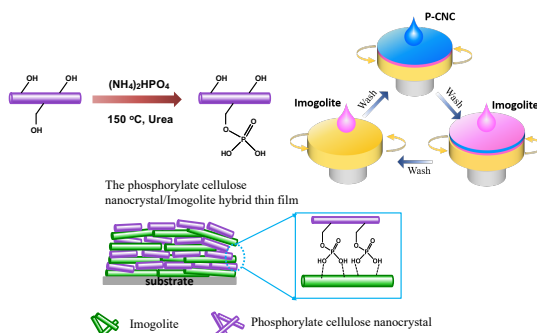


図 3 P-CNC とイモゴライトの交互積層薄膜調製の模式図

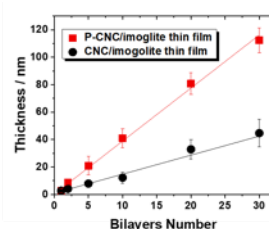


図 4 P-CNC とイモゴライトの交互積層薄膜膜厚の積層回数依存性

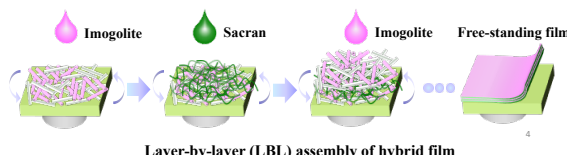
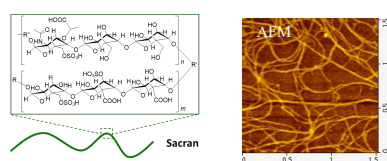


図 5 サクランの化学構造と AFM 像、(サクラン・イモゴライト) 交互積層薄膜の調製の模式図

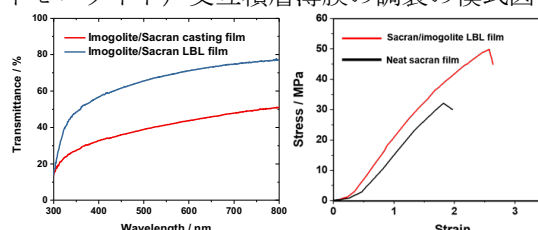


図 6 (サクラン/イモゴライト) 交互積層薄膜の光透過率と応力-歪み曲線



膜よりも透明性が高く、光の波長レベルで膜の構造が面内で均一である。さらに、サクラン/イモゴライト LBL 薄膜は引張試験により弾性率、破断強度、破断伸びがイモゴライトの添加により増大した。またサクラン/イモゴライト LBL 薄膜は高いガスバリアー性を示した。

(3) (セルロースマイクロファイバー/イモゴライト) ハイブリッド膜<sup>12)</sup>

図7の方法で150 nm程度の直径のセルロースマイクロファイバー(CF)とイモゴライトのハイブリッド膜をブレンド法により調製した。CF/イモゴライトハイブリッド膜の構造を、IR、AFM、SEM、XRD、動的粘弾性測定、引張試験などの手法によって検討し、ハイブリッド膜中でCFとイモゴライトがイモゴライトの重量分率で5%程度まで均一に分散することを確認した。CFとイモゴライトの相互作用は溶液のレオロジー測定により確認した。ブレンド膜の引張試験により、CF/イモゴライトハイブリッド膜の破断強度は、イモゴライトを添加することで向上し、低湿度で強度は200MPaに到達した。

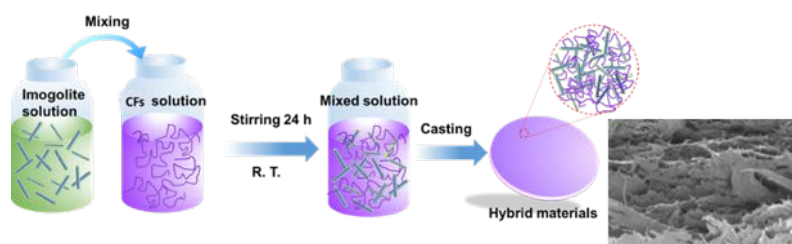


図7 セルロースマイクロファイバー/イモゴライトブレンド薄膜の調製法と破断面のSEM像

(4) (オリゴペプチド/イモゴライト) ハイブリッド水ゲル<sup>13)</sup>

$\beta$ -シートを形成しやすいフェニルアラニンを含むアニオン性のオリゴペプチドである FEFE を合成し、リン酸化セリン(pS)を介してイモゴライト表面と相互作用させた。(図8)ゲル化は倒置法により評価し、0.27 mg/mLという低い濃度でも水ゲル形成を確認した。乾燥後の試料のAFM観察により網目状の構造が確認された。ハイブリッドゲルのSFM観察およびCDスペクトルからイモゴライトをファイバーとする網目状構造が観測され、平行 $\beta$ -シート構造を持つオリゴペプチドがイモゴライト上に集積化されていることが示唆された。

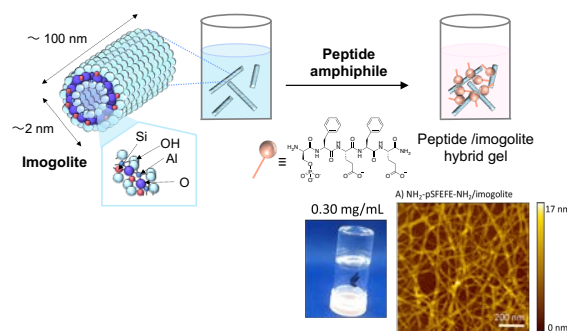


図8 アニオン性オリゴペプチドとイモゴライトのハイブリッド水ゲルの調製と乾燥後の水ゲルのAFM像

(5) (キトサン/イモゴライト) ハイブリッド膜<sup>14)</sup>

(キトサン/イモゴライト) ハイブリッドフィルムを界面修飾剤としてピリドキサル-5'-リン酸(PLP)を使用して調製した。(図9)熱重量分析と分光測定により、PLPのリン酸基がイモゴライトの表面に吸着していることが明らかになった。さらに、レオロジー測定により、PLP修飾イモゴライト(PLP-イモゴライト)は溶液中のキトサンと強い相互作用を示すことが明らかになった。さらに、ハイブリッドフィルムのUV吸収および蛍光スペクトルは、PLPとキトサンが Schiff塩基結合を形成することを示した。このため、ハイブリッドフィルムは、キトサンフィルムと比較して、力学的特性の大幅な改善を示した。

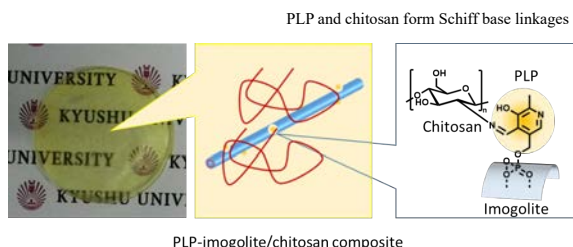


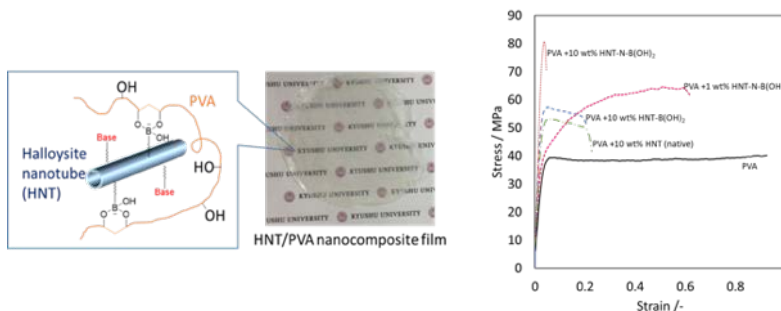
図9 界面修飾剤としてピリドキサル-5'-リン酸(PLP)を用いた(キトサン/イモゴライト)ハイブリッドフィルムの調製

(6) (ボロン酸修飾ハロイサイト/ポリビニルアルコール) ハイブリッド膜<sup>15)</sup>

ハロイサイトの表面のSi-O-Siを利用してシランカップリング

図10 (ボロン酸修飾ハロイサイト/ポリビニルアルコール)ハイブリッド膜とその応力-歪み曲線

反応を利用してボロン酸表面修飾ハロイサイト(B-HNT)を調製した。(図10)ボロン酸の導入はXPSやIRにより確認した。ボロン酸修飾HNTとポリビニルアルコール(PVA)とのハイブリッドを調製した。PVAは環境に優しい高分子として知られている。ボロン酸修飾HNT/PVAハイブリ



ッドはハロイサイトの微細分散により高い透明性を示し、PVA と HNT 上のボロン酸の相互作用により優れた力学的特性 (図 10) と熱的な安定性を示した。

(7) カテコール基含有モノマーとフルオロアクリレートからなる新規撥水性高分子とハロイサイトのハイブリッド化による撥水撥油表面の形成<sup>16)</sup>

2-(パーフルオロオクチル)エチル アクリレート (FAC8) と N-(3,4-ジヒドロキシフェネチル) (DOPAm) のラジカル共重合によって金属酸化物表面と選択的に相互作用するカテコール含有フルオロポリマー P(FAC8-co-DOPAm) を合成した。カテコール含有フル

オロポリマー P(FAC8-co-DOPAm) の結晶化度は、ポリ[2-(パーフルオロオクチル)エチル アクリレート] (PFAC8) の結晶化度よりも低かった。パーフルオロアルキル ( $R_f$ ) グループは、空気側に CF3 末端基が高度に配向し、表面自由エネルギーは  $\gamma = 7.32 \text{ mJ m}^{-2}$  と非常に低い値を示した。この共重合体を用いて図 11 に示すようなハロイサイトナノチューブとの有機/無機ハイブリッドコーティングを調製した。調製した表面では撥水、撥油性を同時に示し、濡れ挙動は、Cassie-Baxter の濡れモデルに従った。

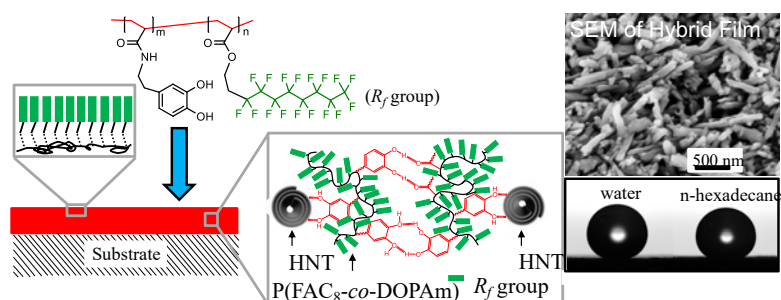


図 11 カテコール基含有モノマーとフルオロアクリレートからなる新規撥水性高分子とハロイサイトのハイブリッド膜の模式図とその SEM 像ならびに液滴の形状

#### <引用文献>

1. Cradwick, P. D. G.; Farmer, V. C.; Russell, J. D.; Masson, C. R.; Wada, K.; Yoshinaga, N., Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure. *Nat. Phys. Sci.* **1972**, 240 (104), 187-189.
2. Wada, K.; Yoshinaga, N., The Structure of "imogolite". *Am. Mineral.* **1969**, 54 (1-2), 50-71.14.
3. Takahara, A.; Higaki, Y., CHAPTER 4 Design and Physicochemical Characterization of Novel Organic-Inorganic Hybrids from Natural Aluminosilicate Nanotubes. In *Functional Polymer Composites with Nanoclays*, The Royal Society of Chemistry: 2017; pp 131-156.
4. W. Ma, W.; Yah, W.-O.; Otsuka, H.; Takahara, A. Application of Imogolite Clay Nanotubes in Organic/inorganic Nanohybrid Materials. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 11887-11892.
5. Ma, W.; Higaki, Y.; Takahara, A., Nanosized Tubular Clay Minerals: Imogolite Polymer Nanocomposites, Yuan, P.; Thill, A.; Bergaya, F. Eds., Elsevier 2016; pp. 628-671.
6. Yuan, P.; Thill, A.; Bergaya, F. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite Elsevier 2016, Vol. 7, pp 50-51.
7. Ma, W.; Wu, H.; Higaki, Y.; Takahara, A., Halloysite Nanotubes: Green Nanomaterial for Functional Organic-Inorganic Nanohybrids. *Chem. Rec.* **2018**, 18 (7-8), 986-999.
8. Farmer, V. C.; Fraser, A. R.; Tait, J. M.; Synthesis of imogolite: a tubular aluminium silicate polymer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 13, 462-463.
9. Li, L.; Ma, W.; Higaki, Y.; Kamitani, K.; Takahara, A. Organic-Inorganic Hybrid Thin Film Fabricated by Layer-by-Layer Assembly of Phosphorylated Cellulose Nanocrystal and Imogolite Nanotubes, *Langmuir*, **2018**, 34, 13361-13367.
10. Seo, J.-W.; Lutkenhaus, J. L.; Kim, J.; Hammond, P. T.; Char, K.-H., Effect of the Layer-by-Layer (LbL) Deposition Method on the Surface Morphology and Wetting Behavior of Hydrophobically Modified PEO and PAA LbL Films, *Langmuir* **2008** 24 (15), 7995-8000
11. Li, L.; Takada, A.; Ma, W.; Fujikawa, S.; Ariyoshi, M.; Igata, K.; Okajima, M.; Kaneko, T.; Takahara, A., Structure and Properties of Hybrid Film Fabricated by Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly of Sacran and Imogolite Nanotubes. *Langmuir* **2020**, 36 (7), 1718-1726.
12. Li, L.; Ma, W.; Takada, A.; Takayama, N.; Takahara, A., Organic-Inorganic Hybrid Films Fabricated from Cellulose Fibers and Imogolite Nanotubes. *Biomacromolecules* **2019**, 20 (9), 3566-3574.
13. Mukai, M.; Takahara, M.; Takaha, A.; Takahara, A., Preparation of (Inorganic/Organic) Hybrid Hydrogel from Peptide Oligomer and Tubular Aluminosilicate Nanofiber, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 4901-4905.
14. Mukai, M.; Takaha, A.; Takahara, A., submitted to RSC Adv.
15. Mukai, M.; Ma, W.; Ideta, K.; Takahara, A., Preparation and characterization of boronic acid-functionalized halloysite nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Polymer* **2019**, 178, 121581.
16. Ma, W., Ameduri, B.; Takahara, A. Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Biomimetic Catechol-Bearing Poly[2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate] and Its Application to Superamphiphobic Coatings, *ACS Omega*, **2020**, 5, 8169-8180.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Li Linlin, Takada Akihiko, Ma Wei, Fujikawa Shigenori, Ariyoshi Miho, Igata Kosuke, Okajima Maiko, Kaneko Tatsuo, Takahara Atsushi	4. 巻 36
2. 論文標題 Structure and Properties of Hybrid Film Fabricated by Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly of Sacran and Imogolite Nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 1718 ~ 1726
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b03626	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Igata Kosuke, Sakamaki Tatsunori, Inutsuka Yoshihiro, Higaki Yuji, Okajima Maiko K., Yamada Norifumi L., Kaneko Tatsuo, Takahara Atsushi	4. 巻 36
2. 論文標題 Cationic Polymer Brush/Giant Polysaccharide Sacran Assembly: Structure and Lubricity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 6494 ~ 6501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c00854	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mukai Masaru, Takahara Mari, Takada Akihiko, Takahara Astushi	4. 巻 11
2. 論文標題 Preparation of an (inorganic/organic) hybrid hydrogel from a peptide oligomer and a tubular aluminosilicate nanofiber	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 4901 ~ 4905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra09514a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Li Linlin, Ma Wei, Takada Akihiko, Takayama Nobuhisa, Takahara Atsushi	4. 巻 20
2. 論文標題 Organic/Inorganic Hybrid Films Fabricated from Cellulose Fibers and Imogolite Nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biomacromolecules	6. 最初と最後の頁 3566 ~ 3574
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.biomac.9b00881	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mukai Masaru, Ma Wei, Ideta Keiko, Takahara Atsushi	4. 巻 178
2. 論文標題 Preparation and characterization of boronic acid- functionalized halloysite nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 121581 ~ 121581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2019.121581	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Linlin Li, Wei Ma, Yuji Higaki, Kazutaka Kamitani, Atsushi Takahara	4. 巻 34
2. 論文標題 Organic - Inorganic Hybrid Thin Films Fabricated by Layer-by-Layer Assembly of the Phosphorylated Cellulose Nanocrystal and Imogolite Nanotubes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 13361-67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.8b03107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Park Kyung-Lynne, Ma Wei, Higaki Yuji, Takahara Atsushi	4. 巻 46
2. 論文標題 Mechanically Enhanced Hyaluronic Acid Hybrid Hydrogels with Halloysite Nanotubes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1217 ~ 1219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170484	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wei Ma Yuji Higaki Atsushi Takahara	4. 巻 4
2. 論文標題 Superamphiphobic Coatings from Combination of a Biomimetic Catechol-Bearing Fluoropolymer and Halloysite Nanotubes	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1700907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.2017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ma Wei、Wu Hui、Higaki Yuji、Takahara Atsushi	4. 巻 18
2. 論文標題 Halloysite Nanotubes: Green Nanomaterial for Functional Organic-Inorganic Nanohybrids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Chemical Record	6. 最初と最後の頁 986-999
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tcr.201700093	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ma Wei、Ameduri Bruno、Takahara Atsushi	4. 巻 5
2. 論文標題 Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Biomimetic Catechol-Bearing Poly[2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate] and Its Application to Superamphiphobic Coatings	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 8169 ~ 8180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c00439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 A. Takahara
2. 発表標題 Design of (polymer/tubular nano-clay) hybrids through precise interfacial structure control
3. 学会等名 The 4th -Asian Clay Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Takahara
2. 発表標題 Polymer Hybrids from Imogolite Nanofiber
3. 学会等名 261 ACS Meeting, PMSE-Nanoclays (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 A. Takahara
2. 発表標題 Design of (polymer/tubular nano-clay) hybrids through precise interfacial structure control
3. 学会等名 3rd A3 Foresight Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Takahara
2. 発表標題 DESIGN AND CHARACTERIZATION OF NOVEL (POLYMER/CLAY NANOTUBE) HYBRIDS
3. 学会等名 55th Annual Meeting of The Clay Minerals Societ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Takahara
2. 発表標題 Structure and functional properties of novel (natural clay nanotube/polymer) nanocomposites
3. 学会等名 256th ACS National Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Takahara
2. 発表標題 Surface and Interface Properties oif Polyelectrolyte Brushes
3. 学会等名 The 2nd symposium for A3 foresight program (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Linlin Li, Wei Ma, Yuji Higaki, Atsushi Takahara
2. 発表標題 Takahara transparent Organic-Inorganic Hybrid Thin Film Fabricated by Layer-by-Layer Assembly of Phosphorylated Cellulose Nanocrystal and Imogolite Nanotubes
3. 学会等名 第67回高分子年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wei MA, Yuji HIGAKI, Atsushi TAKAHARA
2. 発表標題 Catechol Bearing Polymers for Substrate Independent Adhesive Coatings
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Linlin Li, Wei Ma, Yuji Higaki, Atsushi Takahara
2. 発表標題 Preparation and Characterization of Cellulose Nanofiber/Imogolite Nanotubes Hybrid Films
3. 学会等名 The 12th International Polymer Conference (IPC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Linlin Li, Wei Ma, Yuji Higaki, Atsushi Takahara
2. 発表標題 Mechanical and Thermal Properties of Cellulose Nanofiber/Imogolite Hybrids
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masaru Mukai, Atsushi Takahara
2. 発表標題 Preparation of Boronic-Acid Modified Halloysite-Nanotube / Poly(vinylalcohol) Nanocomposites and Their Mechanical Properties
3. 学会等名 第28回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Linlin Li, Wei Ma, Atsushi Takahara
2. 発表標題 Transparent Organic-Inorganic Hybrid Thin Film Fabricated by Layer-by-Layer Assembly of Phosphorylated Cellulose Nanocrystal and Imogolite Nanotubes
3. 学会等名 The 2nd symposium for A3 foresight program
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Takahara
2. 発表標題 Design and Characterization of (Natural Clay Nanotube/Polymer) Hybrids
3. 学会等名 IUMRS ICMAT2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Takahara
2. 発表標題 Structure and properties (Imogolite/biopolymer) hybrids
3. 学会等名 International Clay Conference 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 A. Takahara
2. 発表標題 MOLECULAR AGGREGATION STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF (IMOGOLITE/POLYMER) HYBRIDS
3. 学会等名 255th ACS National Meeting & Exposition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高田 晃彦  (Takada Akihiko)  (20254427)	九州大学・先導物質化学研究所・助教   (17102)	
研究分担者	檜垣 勇次  (Higaki Yuji)  (40619649)	大分大学・理工学部・准教授   (17501)	
研究分担者	平井 智康  (Hitai Tomoyasu)  (60585917)	大阪工業大学・工学部・准教授   (34406)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------