

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550235

研究課題名(和文) ブルーサイト - 糖アルコールハイブリッド組織体の研究

研究課題名(英文) Study of brucite-sugar alcohol hybrids

研究代表者

田村 堅志 (Tamura, Kenji)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：80370310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：ブルーサイト(BR)と糖アルコール(キシリトール、ソルビトール)からなる有機-BRハイブリッドを調製した。水熱法と溶融混合法で合成検討した結果、溶融混合法によりハイブリッド化が達成された。XRD測定およびFTIR測定は、糖アルコール分子がブルーサイト層にインターカレートしていることを示した。XPS測定と熱分析の結果から糖アルコール分子がBR表面で脱水反応を経てMg-O-C共有結合を形成していることが明らかになった。さらに得られたハイブリッド粉末とセルロースのコンポジットを溶融混練により調製した。コンポジットの引張特性はハイブリッド粉末-セルロース間の相互作用に反映する物性向上を示した。

研究成果の概要(英文)：We report the preparation of organic-brucite hybrids using harmless sugar alcohols (xylitol and sorbitol). Since xylitol and sorbitol are solid materials at room temperature, the hybridization was investigated by comparing two separate methods, hydrothermal treatment and melt mixing. BR-sugar alcohol hybrids were successfully prepared by a melt intercalation method at 175°C. XRD and FTIR analyses indicated that organic molecules were intercalated into the brucite layers, overcoming the barrier of hydroxyl bonds between the BR layers. X-ray photoelectron spectroscopy and thermal analyses showed that the intercalated materials at 175°C resulted in the formation of covalent Mg-O-C bond linkages on the interlayer surface of BR. Moreover, the resulting organically modified brucite was melt-kneaded with cellulose in a twin-screw kneader. The tensile properties of the composite appeared to reflect the highly affinity between cellulose and the hybrid powder.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ハイブリッド材料 ブルーサイト 糖アルコール

1. 研究開始当初の背景

ブルーサイト $Mg(OH)_2$ は、地球上に豊富に存在するコピキタス物質であり、層状構造を持つ含水鉱物の1種である。その優れた吸着性、触媒活性、人体に無害であること(非毒性)、そして脱水時に吸熱反応を示すなどの特徴から、食品添加剤、蛍光体原料、プラズマディスプレイパネル用保護膜原料、二次電池原料、医薬品原料、化粧品原料、難燃剤など幅広い分野で利用されている。

ブルーサイトは層状含水鉱物の典型例の一つと考えられる構造であり、この表面は MgO の安定表面と考えられる水素終端された(111)面と等しい構造である。基本層(厚み約 0.5 nm)は電気的に中性であるため層間イオンをもつ必要がなく、層同士は水素結合による相互作用によって積層している。ブルーサイト構造中(層間)の水素結合は有機的な性質を示し、例えば高圧下においてはブルーサイト中の水素結合が強まり、温度上昇による脱水(OHの脱離)を阻害することが分かっている。このブルーサイト層間に有機物質をインターカレートしようとする、一旦層間の水素結合を切断する必要があり、ゲスト物質の選択や反応方法の制限が大きく、その研究例が非常に少ない。

2. 研究の目的

ブルーサイトのように非毒性であり、“ありきたりの物質”をホストとして糖アルコールのような人体にも無外な有機物質との新しい有機・無機ハイブリッドを創製することを目的とし、下記課題に取り組んだ。

- (1) ブルーサイト層間の「水素結合」に着目し、有機物質とのインターカレーション化学(反応機構)について明らかにする。
- (2) ブルーサイト/糖アルコールハイブリッドとポリマーとのコンポジット開発を実施する。ポリマーはバイオマス資源のセルロースをマトリックスとした。

3. 研究の方法

- (1) ブルーサイト/糖アルコールハイブリッドの合成

水酸化鉱物としてブルーサイト(BR)： $Mg(OH)_2$ 、ポートルンダイト： $Ca(OH)_2$ 、水酸化銅(II)： $Cu(OH)_2$ を使用した。糖アルコールとしてはキシリトール(XYL)： $C_5H_{12}O_5$ 、D-ソルビトール(SOR)： $C_6H_{14}O_6$ を使用した。1gの水酸化鉱物と10gの糖アルコールを混合し、温度・攪拌制御が可能な反応容器(Chemist Plaza, 柴田科学)に投入し、180℃で24時間溶融混合した(溶融混合法)。反応後、メタノールで洗浄、ろ過を繰り返し、最後に凍結乾燥して水酸化鉱物/糖アルコールハイブリッド粉末を得た。また、水酸化鉱物/糖アルコールの配合比を統一し、糖アルコール

20gを蒸留水20mlに溶かし、水酸化鉱物を加えた後、180℃で24時間処理をする水熱法を行った。

(2) 反応機構

示差熱重量測定(TG-DTA)、示差走査熱量(DSC)測定により、糖アルコールの融解挙動、熱分解挙動、ブルーサイトの脱水挙動を調べる。更にX線回折、分光測定の結果と対比してハイブリッド化のメカニズム、インターカレーション後の構造について考察する。

(3) 糖アルコール/ブルーサイト相互作用

フーリエ変換型赤外分光(FT-IR)スペクトル、X線光電子分光(XPS)測定により糖アルコールとブルーサイト間の相互作用について調べる。反応の中間生成物におけるIR吸収バンド(3690cm^{-1} 近傍のブルーサイトOHバンド)の強度変化からブルーサイトと糖アルコールとの間に生じる水素結合、共有結合について解析する。その一方で有機・無機ハイブリッドのXPS測定を実施する。XPS測定は主に炭素C、マグネシウムMg、酸素Oのエネルギー状態を調べ、分子間の結合状態について考察する。

(4) ポリマーナノコンポジット化

バイオマス物質であるセルロースのなかで熱可塑性のアセチルセルロース Cell (ダイセルファインケム製)をマトリックスポリマーとして溶融混練法によりコンポジット調製を実施した。

ハイブリッド粉末としてXYLをゲストとするキシリトール/ブルーサイト(XYLB)を使用した。比較資料としては層状複水酸化物(LDH)を塩化マグネシウムと塩化アルミニウムとから共沈法により調製し、ラウリン酸ナトリウム(C12)とイオン交換反応より調製したラウリン酸修飾LDH(C12LDH)を調製した。コンポジットは二軸ニーダーを用いて混練温度190℃で無機含有量5質量%のコンパウンドを調製した(C12LDH5.0-Cell, XYLB5.0-Cell)。得られたコンパウンドを温度200℃、金型温度60℃で射出成形し、引張試験片を調製した。

4. 研究成果

- (1) ブルーサイト/糖アルコールハイブリッド

溶融混合法及び水熱法で調製したBR/XYL、BR/SORのX線回折測定の結果をFig. 1に示す。溶融混合法の実験では、BRの底面距離(0.48 nm)は、XYLとの反応後0.87 nmに拡大し、SORに対しては1.09 nmに拡大していた(Fig. 1(A))。一方、180℃で24時間水熱処理をした試料では糖アルコールがBR層間にインターカレーションしなかった

(Fig.1(B))

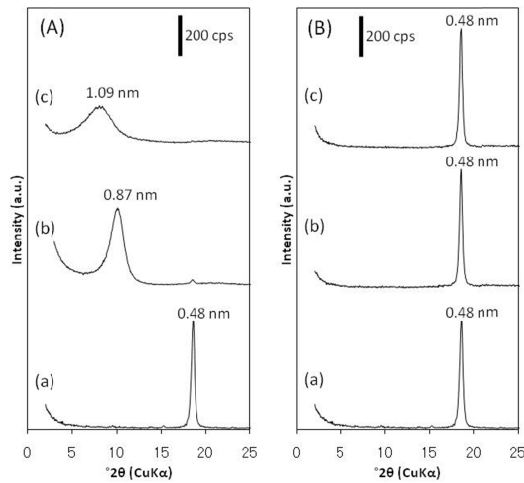


Fig.1 Powder XRD patterns of brucite with sugar alcohols prepared by (A) the melt intercalation method and (B) hydrothermal treatment. Profiles of: (a) starting brucite, (b) xylitol supplemented brucite, and (c) D-sorbitol-supplemented brucite

FT-IR 測定の結果、BR は双方の糖アルコールとの反応後、 3690 cm^{-1} 近傍の OH 伸縮振動が消失し、 2900 cm^{-1} 、 2840 cm^{-1} の CH 伸縮振動が現れ、糖アルコール分子のインターカレーションが確認された (Fig.2(A))。さらに金属アルコキシド (Mg-O-C) と C-C 結合に起因するピークが XYL-BR および SOR-BR について 830 cm^{-1} と 1070 cm^{-1} 近傍に認められる。水熱処理による試料では反応前後で変化が認められなかった (Fig.2(B))。

更にポートランドセメント $\text{Ca}(\text{OH})_2$ についても BR と同様の結果が得られた。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ では糖アルコールによって還元され金属銅が生成することが明らかになった。

Fig.3 に XYL-BR、SOR-BR ハイブリッドの XPS スペクトルの結果を示す。XYL-BR および SOR-BR の C_{1s} スペクトルは、C-C 結合 (284.5 eV)、脱水反応による C-O 結合 (285 eV)、そして C=O 結合 (288 eV) の 3 成分からなることが明らかになった。表面化学分析の結果と併せて考察すると糖アルコールは BR 表面に脱水反応を通じて Mg-O-C 結合を形成し複合化していると考えられる。

(2)セルロースナノコンポジット

ポリマーコンポジットの XRD 測定の結果、CeII-XYLBR の複合系ではポリマー由来のブロードなハローが重なり合ってブルーサイト層間が拡大したというはっきりした知見は得られなかった。一方、LDH 複合系では C12LDH 層間に CeII 分子がさらにインターカレートして 2.4 nm から 3.8 nm の底面間隔の拡

大が確認された。

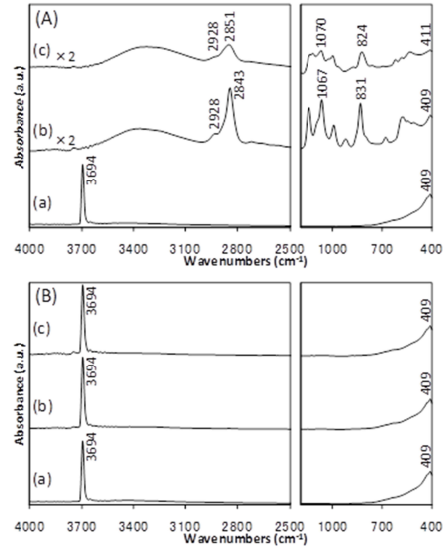


Fig. 2 The ATR-FTIR spectra of brucite with sugar alcohols prepared by (A) the melt intercalation method and (B) hydrothermal treatment: (a) starting brucite, (b) brucite with xylitol, and (c) brucite with D-sorbitol.

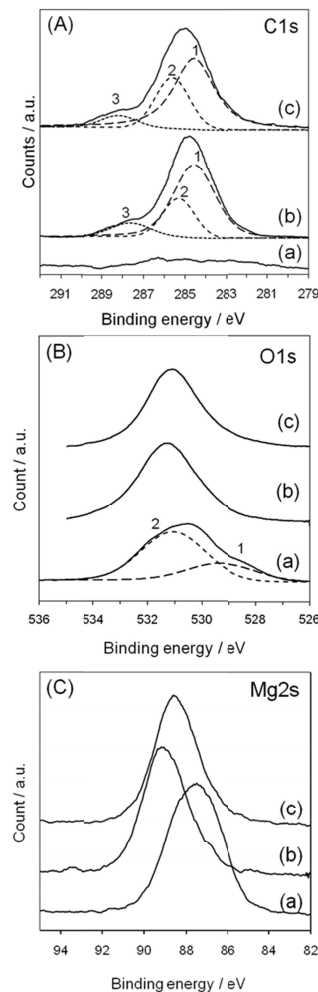


Fig. 3 XPS narrow spectra of (a) starting BR, (b) XYL-BR, and (c) SOR-BR: (A) XPS spectrum of C_{1s} , (B) XPS spectrum of O_{1s} and (C) XPS spectrum of Mg_{2s} .

Fig.4にCell、XYLBR5.0-Cell、C12LDH5.0-Cellの応力-歪曲線を示す。Cell単体ははっきりとした降伏値を示し、塑性変形領域を経て破断した。一方、XYLBR及びC12LDH強化系ではいずれも明確な降伏値を示さず、歪増加に対して強度を増加させて破断した。双方の破壊伸びはニートCellの340%に対し、約400%に増加した。さらにニートCellと比較して引張弾性率はCell単体の～20%増加、最大強度は1.5倍に増加しており、セルロース系材料との強い相互作用が示唆される。

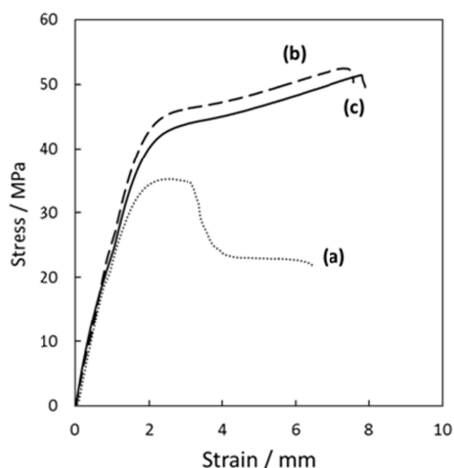


Fig.4 Stress-Strain curves of (a) Cell, (b) XYLBR5.0-Cell, (c) C12LDH5.0-Cell

本研究において糖アルコール分子に対するブルーサイト層表面の「水酸基の有機置換」および「インターカレーション現象」について詳細に調べた。そしてブルーサイト/糖アルコールハイブリッドの製造法として溶融混合法が有用であることが立証できた。更にバイオマス資源であるセルロースとの複合化によって人体に影響の少ない安全・安心な機能性複合材料開発の足がかりを得た。

5. 主な発表論文等

(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 4件)

田村堅志、森本和也、ブルーサイト 糖アルコールハイブリッドの合成、Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan、査読無、Vol. 20、2013、pp.414-417。
田村堅志：“有機物質と粘土鉱物のハイブリッド化：ナノコンポジット開発に向けて”粘土科学、査読無、Vol. 51、No.3、2013、pp.120-122。
森本和也、田村堅志、八田珠郎、根本清子、越後拓哉、葉金花、山田裕久、

Hybridization of sugar alcohols into brucite interlayers *via* melt intercalation process、Journal of Colloid and Interface Science、査読有、Vol. 368、2012、pp.578-583。
森本和也、田村堅志、井伊伸夫、葉金花、山田裕久、Adsorption and photo-degradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides、Journal of Physics and Chemistry of Solids、査読有、Vol. 72、2011、pp1037-1045。

[学会発表](計4件)

田村堅志、大山翔一、永井千恵美、山田裕久、“金属水酸化物-生体高分子複合材料の開発”第57回粘土科学討論会2013/09/04～2013/09/06(高知)
森本和也、田村堅志、八田珠郎、佐藤久子、山田裕久、“Incorporation of Sugar Alcohols into Brucite Interlayers via Melt Intercalation Reaction”The 2nd Asian Clay Conference、2012/9/6～2012/9/8 (KOREA)
田村堅志、森本和也、八田珠郎、山田裕久、“溶融混合反応によるブルーサイトへの糖アルコールのインターカレーション/ Intercalation of Sugar Alcohols into Brucite via Melt Compounding Reaction”第21回日本MRS学術シンポジウム2011/12/19～2011/12/21(神奈川)
田村堅志、森本和也、八田珠郎、越後拓也、山田裕久、“水酸化物鉱物/糖アルコールハイブリッドの調製”第55回粘土科学討論会2011/09/14～2011/09/16(鹿児島)

6. 研究組織

(1)研究代表者

田村 堅志 (TAMURA, Kenji)
 物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・主幹研究員
 研究者番号：80370310

(2)研究分担者

山田 裕久 (YAMADA, Hirohisa)
 物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・グループリーダー
 研究者番号：00343848

森本 和也 (MORIMOTO, Kazuya)
 愛媛大学・理工学研究科(理学)・助教
 研究者番号：10565683