

－ 連携プロジェクト研究 －

生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用

分担研究課題：生理活性ナノシート材料の開発及びその応用加工技術の研究

研究開発科 阿部久雄・高松宏行・木須一正

要 約

農作物鮮度保持、害虫忌避などの生理活性をもつ物質を徐々に放出する、粘土鉱物系の複合材料開発を目的として、熱処理により層間水を完全に除いたモンモリロナイトを、有機化合物と直ちに混合・接触させることにより、有機化合物／モンモリロナイト複合材料を作製した。シンナムアルデヒド、オイゲノール、シトラール、ゲラニオール、ヒノキチオールなど植物精油等を接触させて得られた試料の基底面間隔値は1.5～2.7nmと、層間水が無いときの0.95nm、層間に水分子が1枚入ったときの1.28nmのいずれよりも拡がり、試料の炭素含有量が15～20mass%であったことから、有機化合物がモンモリロナイトの層間に進入した複合材料が得られたものと考えられる。試料のCHN分析により、その炭素含有量は徐々に減少し、有機化合物を徐放することが分かった。炭素含有量の半減期を調べると、多くの試料が700hを超える一方、300hに満たないものもあった。示差熱分析により、供試有機化合物の脱離温度は、その原体の蒸発温度より30～60℃低くなることが分かった。試料を2～5mm径の造粒体に加工し、生理活性試験に供した。

キーワード：モンモリロナイト、インターカレーション、複合材料、精油、徐放、鮮度保持、害虫忌避

1. はじめに

国民の安全、清潔志向を背景に、抗菌製品市場は現在8,000億円超と云われており、繊維、樹脂、金属、建材などの多種・多様な民生品に応用されている¹⁾。無機系抗菌剤はガラス、ゼオライト、リン酸塩などの耐熱性の担体に、銀イオンなど金属イオンを担持したものが主流であるが、最近では光触媒系抗菌剤など脱臭、有機物分解などの多機能型のものが上市され、特徴ある抗菌剤の開発が求められている。著者らはこれまで、層間にイオン交換能をもつ粘土鉱物のモンモリロナイトに金属錯体²⁻⁵⁾、植物生長調節剤（植物生長ホルモン）、ポリフェノールなどを接触させ^{6,7)}、抗菌、防カビなどの生理活性をもつ複合材料開発が可能であることを明らかにしてきた^{2),8-10)}。その後、熱処理直後のモンモリロナイトを金属錯体に接触させると、短時間にインターカレーションが進行することを見出したが、この方法は多くの天然物精油（主にテルペノイド）に対して適用できることが明らかとなった⁹⁾。本稿では、上記の方法を発展させ、熱処理モンモリロナイトをテルペ

ン等有機化合物へ直ちに接触させることにより、有機化合物と粘土鉱物との複合材料を効率よく作製する方法を見出したので報告する。

2. 実験方法**2.1 テルペン等有機化合物とモンモリロナイトとの接触による複合試料の作製**

遊星ボールミル容器に所定量のテルペン等有機化合物を秤取し、これに230℃で3h熱処理を施して、その層間を完全に脱水したモンモリロナイト（以下粘土鉱物）粉体を加え、回転数500rpmで15分間混合し、有機化合物／粘土鉱物系複合試料を作製した。粘土鉱物層間への有機化合物の挿入による複合化は、薄膜X線回折、CHN分析により確認した。

2.2 試料の徐放性及び加熱変化の評価

上記試料をシャーレにとり、これをドラフトチャンバー内にて25℃のシリコンラバーヒーター上に置き、空気流と接触させることにより、試料から有機化合物蒸気を徐放させた。試料を所定時間毎に採

取し、試料中の炭素含有量をCHNコーダー（カルロエルバ社製元素分析計）で測定し、試料からの有機化合物の徐放性を評価した。また、試料の加熱変化を示差熱重量分析により調べた。

3. 結果及び考察

3.1 粘土鉱物系複合試料の生成

遊星ボールミル内での混合・接触によって得られた各試料のX線回折図形を図1に、また、初期炭素含有量（作製して風乾3h後の炭素含有量）を表1に示す。図1にはそれぞれのピークから計算した底面間隔値を記入している。各試料の底面間隔値を対応する有機化合物名に対して示すと、シンナムアルデヒド：1.51nm、オイゲノール：2.69nm、シトラール：1.63nm、ゲラニオール：2.33nm、ヒノキチオール：1.88nm、ベンジルイソチオシアネート：1.13nm、ローズ油：1.77nmであった。これらは粘土層間に層間水が無いときの基底面間隔値である0.95nmや、同じく水分子が1枚入ったときの1.28nmと比較して、いずれも大きな値であり、粘土層間に水分子以外の分子が進入していることを示

表1 粘土鉱物系複合試料の炭素含有量変化（徐放性、25℃）

試料名 (複合有機化合物)	初期炭素含有量 (mass%)	炭素半減期 (h)
シンナムアルデヒド	16.1	650
オイゲノール	16.9	400
シトラール	19.6	>>700
ゲラニオール	18.9	280
ヒノキチオール	15.4	>>700
ベンジルイソチオシアネート	16.5	140
ローズ油	17.3	600

唆する。また、風乾3h後の試料中の炭素含有量はいずれも15~20mass%となっていること（表1）と併せて考えると、有機化合物と粘土鉱物の接触により、層間導入（インターカレーション）による複合化が起こったものと考えられる（以下複合試料と記す。）。

3.2 複合試料からの有機化合物の徐放性

複合試料の炭素含有量の変化の例を図2に、また、試料中の炭素含有量が初期値の1/2になる時間（炭素半減期と定義）を前出の表1に示す。複合試料の炭素含有量は空気流中で徐々に減少し、概ね図2に示すような変化を示した。炭素含有量の減少は粘土層間の有機化合物が徐々に放出（徐放）されたことを示す。有機化合物の徐放性を炭素半減期の長さで表すと、ローズ油：600h、シンナムアルデヒド：650hのように比較的長期の値を示すものがある一方で、ベンジルイソチオシアネート：140h、ゲラニオール：280hのように比較的短いものもあった。実用的観点からみた炭素半減期は各試料の用途により様ではないが、実用的な徐放期間を仮に3カ月とすると、対応する炭素半減期は700h程度と考えられる。表1においてその条件を満たすものは数例であり、今後は徐放期間の延長が必要である。

3.3 粘土鉱物系複合試料の加熱重量変化

示差熱分析により求めた供試有機化合物原体と、その粘土鉱物系複合試料における有機化合物の加熱減量温度を表2に示す。また、示差熱分析の例（有機化合物：オイゲノール、チモール、シンナムアルデヒド）を図3に示す。ここで、加熱減量温度は、示差熱曲線の吸熱ピークトップの温度とした。表2によれば、粘土鉱物系複合試料における有機化合物の脱離温度は、元の有機化合物原体の沸点と比較し

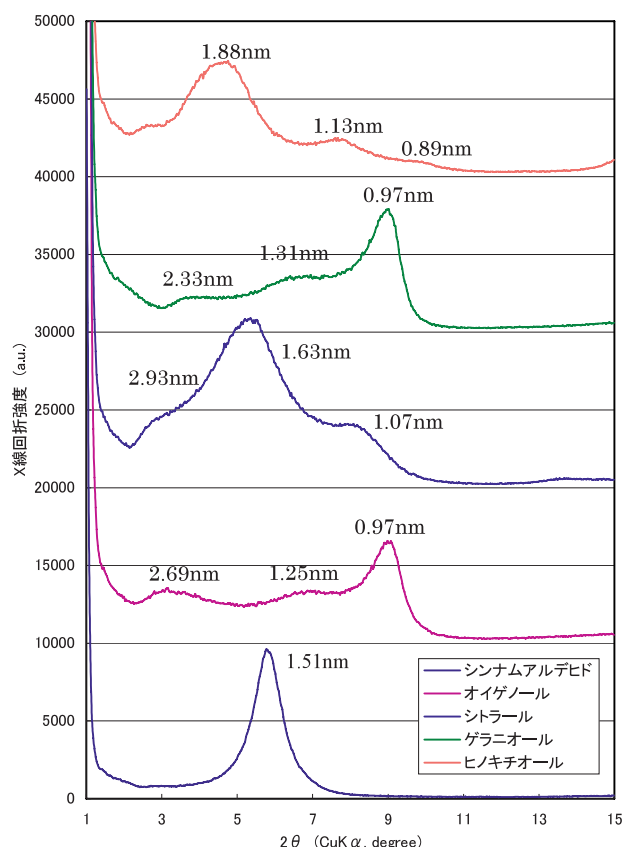


図1 有機化合物／粘土鉱物複合試料の薄膜X線回折図形

表2 有機化合物原体とその複合試料の加熱減量温度（℃）

粘土複合試料名 (有機化合物名)	原体	粘土複合試料
シンナムアルデヒド	220	180
オイゲノール	225	158
シトラール	153	-
ゲラニオール	172	140
ヒノキチオール	242	(165*)
ベンジルイソチオシアネート	200	165
ローズ油	173	142

(*大きな吸熱を認めなかった。)

ていずれも30～60℃低くなっていることが分かる。

オイゲノールは室温で液体であり、室温から150℃にかけて既にブロードな吸熱が見られ（図3-上）、蒸気の発生が起こったものと考えられるが、粘土鉱物との複合試料では、同じ温度域の蒸発は抑えられている。一方、175℃付近に吸熱のピークがあり、原体の相当するピークは225℃であることから50℃程度低下したと見る事が出来る。

チモールは室温で固体の物質であり、原体に見られる50℃付近の鋭い吸熱は融解によるものである（図3-中）。チモールと粘土鉱物との複合試料ではこの吸熱ピークは非常に小さい。複合試料の100℃付近の吸熱は昇華に伴うもので、チモール原体の159℃と比べて60℃低い。複合試料では150℃付近にも小さな吸熱があるが、これは層間に入っていないチモールの昇華によるものと考えられる。

このように、供試の有機化合物はモンモリロナイトとの複合化により、昇華が起こる温度がいずれも低くなる一方、低温度域の融解や昇華も抑えられる傾向にある。

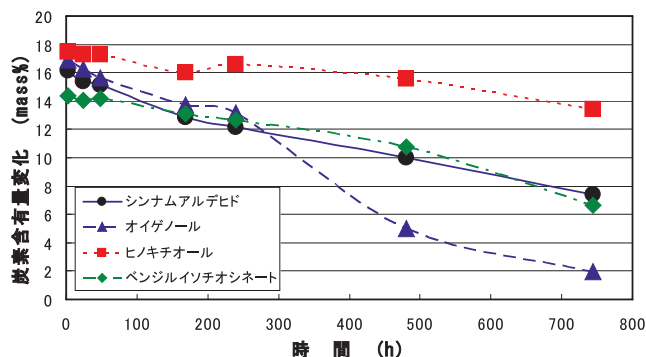


図2 有機化合物／粘土鉱物系複合試料の炭素含有量の変化（徐放性）

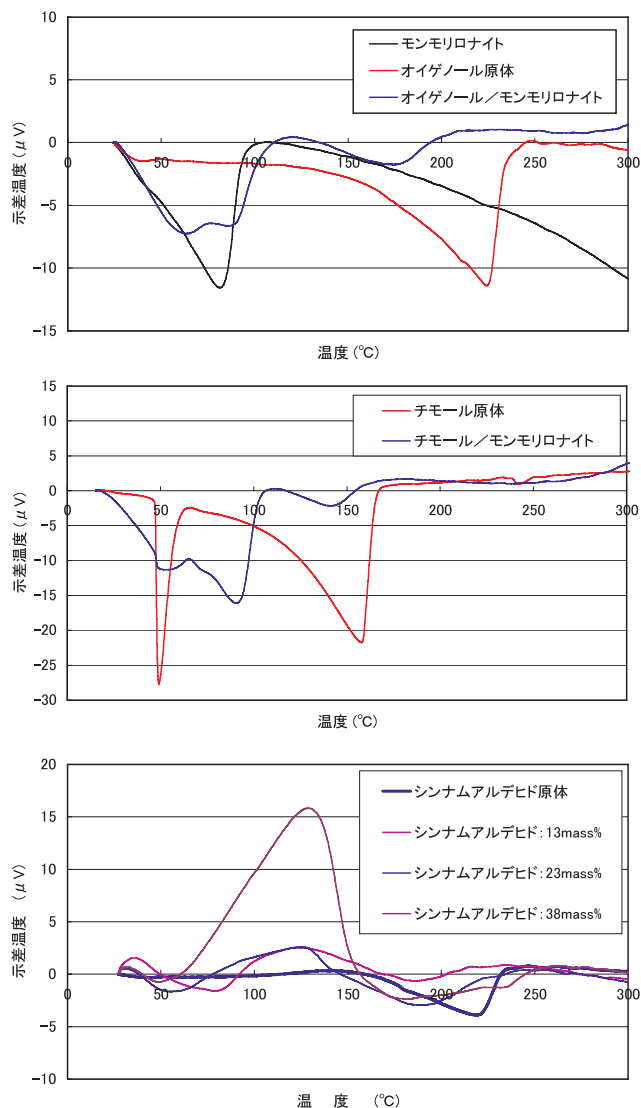


図3 有機化合物／粘土鉱物系複合試料の示差熱分析例（有機化合物は、上：オイゲノール、中：チモール、下：シンナムアルデヒド）

図3-下には、粘土鉱物に対して加えるシンナムアルデヒド量を段階的に増加していったときに得られる複合試料の加熱変化を示す。この実験は粘土鉱物層間への有機化合物の進入が起こる範囲を調べるために行った。この例では有機化合物添加量が13、23mass%までは、加熱減量温度は40℃程度低下する一方、38mass%では複合化前と同程度の200℃付近においても減量が起こっている。これは38mass%添加の場合、層間に入ることのできないシンナムアルデヒドが試料中に残存したためと考えられる。粘土鉱物の層間に導入された有機化合物の減量温度が、層間導入前のそれよりも低くなる原因は未だ不明であるが、有機化合物の蒸気圧が高められることになり、粘土鉱物との複合化は有機化合物



図4 粘土鉱物系複合試料の造粒体の外観

蒸気の徐放の点においては有利に働くものと考えられる。なお、シンナムアルデヒド／粘土鉱物複合試料の示差熱曲線において、50～150℃の範囲で発熱が認められるが、これは粘土鉱物の層間にないシンナムアルデヒドの酸化によるものと考えられる。

3.4 有機化合物／モンモリロナイト複合試料の生理活性と加工品試作例

ベンジルイソチオシアネート／粘土複合材料にイチゴ鮮度維持活性*が、また、シンナムアルデヒド及びヒノキチオール／粘土複合試料に防ダニ活性**がそれぞれ認められた。評価の詳細は本稿では割愛し別稿に譲る（*長崎県総合農林試験場の評価、**県立長崎シーボルト大学の評価）。造粒加工品の外観を図4に示す。

4. ま と め

熱処理によって層間水を完全に除いた粘土鉱物のモンモリロナイトを、テルペンなどの有機化合物と直ちに接触することにより、有機化合物／モンモリロナイト複合試料を作製した。本研究で得られた知見は次のとおりである。

(1) 熱処理モンモリロナイトと有機化合物を接触させて得られる試料の基底面間隔は、モンモリロナイトの脱水時の0.95nmから1.51～2.69nmへと、いずれの試料においても広がった。複合試料の炭素含有量が16.1～19.8mass%であったことと併せ、有機化合物がモンモリロナイトの層間に進入した有機化合物／モンモリロナイト複合試料が得られたものと考えられる。

(2) 得られた複合試料の炭素含有量は、空气中で徐々に減少する徐放性を示した。徐放性の程度を試料の炭素含有量が1/2になる炭素半減期で表すと、ベンジルイソチオシアネート複合試料のように140hと短命のものから、シトラール複合試料のように700hを超えるものもあり、有機化合物の種類によって一様ではなかった。

(3) 示差熱分析により調べた複合試料からの有機化合物の脱離温度は、有機化合物原体のそれよりも30～60℃低くなることが分かった。

(4) 本研究で得られた複合試料のいくつかは、イチゴ鮮度維持活性（ベンジルイソチオシアネート複合試料）、防ダニ活性（シンナムアルデヒド及びヒノキチオール複合試料）を示した。造粒加工などの形態に加工することが可能である。

文 献

- 1) 上田重晴、西野敦監修、抗菌・抗カビの最新技術とDDSの実際、エヌ・ティー・エス(2005) p.141.
- 2) 陶磁器製品用抗菌剤の製造方法、特許3579636
- 3) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、上田成一、平成11年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.68-83 (2000).
- 4) 阿部久雄、福永昭夫、田栗利紹、「粘土銀錯体複合材料の陶磁器製品における抗菌力」、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集、p.52 (2000).
- 5) 田栗利紹、阿部久雄、右田雄二、上田成一、「銀系抗菌加工陶磁器製品のATP法による迅速抗菌力試験」、防菌防黴誌、29(8)、pp.489-495 (2001).
- 6) 成田榮一、粘土科学 40(3)、pp.173-178 (2001).
- 7) 阿部久雄、木須一正、田栗利紹、平成14年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.1-5 (2004).
- 8) 生理活性機能をもつ粘土鉱物系複合材料の製造方法、特願2004-101529
- 9) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、「生理活性ナノシートの開発並びにその応用加工技術の研究」、平成17年度長崎県窯業技術センター研究報告、pp.8-12 (2006).

- 10) 阿部久雄、高松宏行、木須一正、田栗利紹、大橋文彦、浦川隆治、「有機金属錯体／モンモリロナイト複合材料の抗菌・防カビ特性」、平成18年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会、2006年12月15日、長崎市

「生理活性機能をもつ無機有機複合ナノシート材料の開発と応用」の中で、長崎県衛生公害研究所、長崎県総合農林試験場、長崎大学大学院、県立長崎シーボルト大学、産業技術総合研究所中部センター、及び（株）微研テクノスが共同で行った研究の一部である。

付記：本研究は長崎県産学官連携プロジェクト研究