

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05265

研究課題名(和文) 効率的な低分子紡糸技術の開発に向けた化学的・工学的手法の検討

研究課題名(英文) Chemical and Engineering Studies for Efficient Spinning of Small Molecules

研究代表者

吉田 裕安材 (Yoshida, Hiroaki)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：40727913

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：繊維材料は日常生活において身近な素材の一つであるが、繊維を形成させる過程(紡糸)には高分子化合物が利用されてきた。それとは異なり、私は高分子・繊維科学と超分子科学を最大限に融合させた新技術「環状低分子化合物の直接紡糸技術(低分子紡糸技術)」を提案し、ガーゼ様の繊維構造材料を構築することに成功している。本研究課題では、この技術の高効率化すべく、環状低分子化合物をベースとして誘導体への展開、低分子化合物間の相互作用の制御などについて検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子繊維材料が人類の生活を豊かにしてきたことは疑いようもないが、近年の合成高分子材料の非分解性への関心などからも、新たな高機能繊維材料の設計指針が望まれる。本研究課題で取り組む「低分子紡糸技術」は未だ学術的に芽生え期ではあるものの、これまでの常識とは全く異なる繊維材料を生み出す可能性を秘めており、新たな学術領域への発展可能性も期待できる。

研究成果の概要(英文)：Fiber/textile is one of the closest materials in our lives, and polymer-based spinning technology usually offers various fiber/textile materials. Different from them, I have demonstrated “direct electrospinning method of small cyclic molecules” to produce gauze-like fiber materials by combining polymer and textile science with supramolecular science. In this research project, in order to improve the efficiency in fiber production, we investigated various derivatives from cyclic molecules like cyclodextrins to control intermolecular interactions.

研究分野：高分子材料、ナノ・マイクロ化学

キーワード：エレクトロスピンニング 低分子紡糸 シクロデキストリン 不織布 分子間相互作用

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

繊維・ファイバー材料は化学・技術における中核材料と言っても過言では無い。最も一般的な繊維作製法は“紡糸”であり、様々な高分子溶液・融液が機能繊維材料の開発に利用されてきた。ここで、従来繊維作製の原料として高分子化合物が利用されてきた理由は、高分子化合物の絡み合いや結晶性であるが、こういった「高分子的な相互作用が繊維構築に不可欠なのか」。言い換えると、「低分子化合物が紡糸できないことが証明されたのか」。この学術的「問い」に一つの道を示したのが、米バージニア工科大の Long らによる、“エレクトロスピンニング (ES) によるリン脂質のナノファイバー化”であり、臨界ミセル濃度以上の濃度領域において低分子界面活性剤をファイバーへと紡糸できることが初めて示された。ここで、ES とは、広範な高分子溶液を高電圧下 (10 ~ 30 kV) で射出することでナノ~マイクロメートル径のファイバー・不織布を作製できる紡糸技術である。その後、幾つかの低分子化合物を用いて同様のファイバー化が報告されたが、適用可能な化合物は限られ、紡糸に必要な溶液濃度は非常に高く、またファイバーが形成する原理も明らかになっていない。これらの問いに一つずつ答えることで、低分子紡糸技術の実現可能性と適用範囲が明らかとなり、究極的には、望みの低分子化合物を複合化し、自在にファイバー化できれば、分子の組合せ次第で従来に無い多彩な機能ファイバー材料が創製できると考えられる。

最近研究代表者は、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) がシクロデキストリン (CD) の新規な良溶媒であり、わずか 10-15% の CD/HFIP 溶液を紡糸できることを見出した (T. Kida, H. Yoshida et al., *Chem. Commun.* **2014**). この濃度は、高分子 ES 濃度 (1-20%) と同等であり、紡糸技術において必ずしも分子の絡み合いや結晶性が必要ではないことを示している。また、平成 30.4~令和 2.3 科研費若手研究「環状低分子化合物の直接紡糸による機能ファイバー材料の創製」では、フラレンを均一に分散させた CD 不織布の作製 (H. Yoshida et al., *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**) や結晶性 CD ファイバー/不織布の作製 (H. Yoshida et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**) 複数の CD 分子が混合した不織布の作製 (未発表データ) に成功している。その他にも、多様な低分子化合物を用いた機能性繊維材料の開発を進めている。

上記若手研究において、多様な環状低分子化合物が紡糸可能であることをある程度明らかにできたと考えているが、それと同時に未解決な課題も多い。例えば、未修飾 CD の紡糸においては、得られるファイバーの直径が数 μm と非常に太く、また顕微鏡画像において末端がしばしば観察され、ファイバー長が短いことが課題となっている。より均一で長いナノファイバーが得られれば、ファイバー間の絡み合いが増え、不織布の強度の向上にも繋がると期待される。したがって、本申請課題では化学修飾 CD や新たな紡糸法の導入を試みる。

2. 研究の目的

本研究課題では、高分子・繊維科学と超分子科学を最大限に融合させた新技術「環状低分子化合物の直接紡糸技術 (低分子紡糸技術)」を高効率化させることを大目的とし、以下の 3 つの項目に主眼を置く。

(1) 化学修飾 CD を用いたファイバー形成挙動の評価

高分子・低分子に関わらず、溶液中における溶質間相互作用と溶質-溶媒間相互作用を適切に制御できれば、エレクトロスピンニングによる高効率なファイバー化が可能となると考えられるため、シクロデキストリン誘導体を利用することで、低分子ファイバー形成の高効率化を目指す。

(2) 安全な低分子紡糸技術の探索

低分子紡糸に関する最初の報告 (Long et al., *Science* **2006**) から 15 年以上が経過したが、未だエレクトロスピンニングを用いた成功例しか報告例が無い。上述の背景で述べたように、低分子化合物からなる会合体が真に高分子化合物と同様に扱えるのであれば、多様な紡糸法も適用できるはずである。また、エレクトロスピンニングは非常に高い電圧を利用することから、より危険性の低い紡糸法が利用できれば、今後の大量生産にも効果的である。

(3) 新たな会合体の適用可能性評価

低分子紡糸における機能ファイバーの作製は、その現象や得られる材料の機能など、依然として学術的・産業的に高い関心が持たれているが、依然として低分子紡糸に利用できる化合物の適用範囲は殆ど明らかになっていない。したがって、継続的に新たな分子群候補を探索していく必要がある。

3. 研究の方法

(1) 化学修飾 CD を用いたファイバー形成挙動の評価

多様な CD 誘導体（アルキルシリル化 CD、トシル化 CD、アジド化 CD、アセチル化 CD など）を合成し、各種溶媒への溶解性や粘度、誘電率などを評価した後で、エレクトロスピンニングにおける紡糸条件・環境条件を探索した。得られたファイバー材料の機能性についても適宜評価した。

(2) 安全な低分子紡糸技術の探索

エレクトロスピンニングのように非常に高い電圧を利用しない手法として関心を持ったのが、綿飴の製造法にも利用される「遠心紡糸法」であり、2000 年頃のエレクトロスピンニング研究が加速した折に、並行して安全なナノファイバー作製法として（特に産業界で）関心を集めた技術である。

遠心紡糸のための簡易のデモ機を設計・作製した。サンプルは CD/HFIP 溶液を用いた。装置の遠心速度やコレクター距離などの紡糸条件や温湿度などの環境条件に加えて、サンプル溶液の濃度などを種々変化させることで、紡糸の可否を評価した。

(3) 新たな会合体の適用可能性評価

低分子紡糸で利用できる化合物の種類は未だ少なく、その探索ならびに適用範囲の拡大は大きな課題である。新たな相互作用の系として、金属-リガンド配位ポリマー（MOF/PCP）に焦点を当てた。これまでの知見において、低分子紡糸で得られたファイバー材料は通常アモルファス材料になることから、従来の MOF/PCP 材料とは異なる物性を示すことと期待した。

また、環状構造を持たないオリゴ糖の紡糸についても検討し、紡糸可能な新たな化合物群の探索を目指した。

4. 研究成果

(1) 化学修飾 CD を用いたファイバー形成挙動の評価

研究代表者の先行研究において、HFIP に溶解させた未修飾 CD が紡糸でき、繊維ファイバー材料を回収できることを報告しているが、得られるファイバーの直径が数 μm と非常に太く、また顕微鏡画像において末端がしばしば観察され、ファイバー長が短いことが課題となっている。そこで、より長く、より細いファイバーを形成させるために、様々な CD 誘導体を合成し、直接紡糸を試みた。

一例として、*tert*-ブチルジメチルシリル化（TBDMS- β -CD）を合成し、これを用いた紡糸について検討した。種々の溶媒において溶解性や紡糸性を評価したところ、ジクロロメタンを用いた場合に直径 $5.3 \pm 2.3 \mu\text{m}$ のファイバーが形成することが明らかとなった。先の未修飾 CD のファイバー径が約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であるので、それと比較すると太い繊維であると分かった。この結果は低極性溶媒の高い揮発性に加えて、TBDMS 基のような疎水基の存在により、溶液中での分子の凝集が促進されたためだと考えられる。そこで、溶液の揮発性を低下させ、溶液の極性を増加させるために、メタノールの添加を検討したところ、最細で直径 300 nm 程度で、末端が確認できないほどの長いファイバーが回収できることも確認できた。この条件で不織布を回収したところ、得られた不織布はガーゼのように軽く伸縮できることも明らかとなった。また、ピンセットで摘んで振ったりしても千切れることも無く、これまでに得られた低分子ファイバー材料の中で最も力学的に強い材料であった。

(2) 安全な低分子紡糸技術の探索

紡糸に高電圧が欠かせないエレクトロスピンニングと比べる安全性が高い紡糸法として遠心紡糸法を検討した。簡易のデモ機として、3D プリンターにより作製したポリ乳酸樹脂部品、振動数を制御可能なモーターを組み合わせた装置を組み上げた。これを用いて遠心紡糸を行ったところ、CD/HFIP 溶液から綿状の CD 不織布を回収することに成功した。溶液濃度や遠心速度によりファイバー形成がある程度制御できることは確認したが、引き続き検討を進める予定である。

(3) 新たな会合体の適用可能性評価

金属-リガンド配位ポリマーについては、亜鉛やニッケルを含む錯体において、直接紡糸に成功したものの、再現性に乏しく、引き続き検討していく必要がある。

CD の環構造が紡糸性に与える影響を検討するため、環状構造を持たない CD 類似体として、ユニット数の異なる直鎖状オリゴグルコースやその誘導体を合成し、溶液レオロジーや繊維形成能を引き続き評価しており、現在のところ直鎖状化合物でも一定の紡糸性が見られることを確認している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 平野直登、吉田裕安材、網代広治
2. 発表標題 エレクトロスピンングを用いたトリアセチルシクロデキストリンの直接ファイバー化条件の探索
3. 学会等名 第37回シクロデキストリンシンポジウム(2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田裕安材
2. 発表標題 低分子化合物で糸を作る試み
3. 学会等名 2021年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野直登、吉田裕安材、網代広治
2. 発表標題 アシル化 シクロデキストリンを用いた低分子紡糸メカニズムの評価
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平野直登、吉田裕安材、網代広治
2. 発表標題 エレクトロスピンングによるトリアセチル シクロデキストリン不織布の開発とその表面濡れ性評価
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平野直登、吉田裕安材、網代広治
2. 発表標題 エレクトロスピンニングによるトリアセチル- β -シクロデキストリン不織布の作製ならびにその表面撥水性評価
3. 学会等名 第11回JACI / GSCシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平野直登、吉田裕安材、網代広治
2. 発表標題 アシル化オリゴ糖を用いた低分子紡糸の検討
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笹川雄斗・平野直登・吉田裕安材・網代広治
2. 発表標題 疎水化シクロデキストリン紡糸におけるエチル化体とアセチル化体の比較検討
3. 学会等名 精密ネットワークポリマー研究会 第16回若手シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 吉田裕安材	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 9
3. 書名 エレクトロスプレー / スピンニング法とその応用	

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------