

令和元年6月17日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2018

課題番号：15K12313

研究課題名(和文)現在の機器分析で困難な分析を可能とする簡単な新繊維鑑別法

研究課題名(英文)A new identification method for fibers of which analysis is difficult by usual instrumental analyses

研究代表者

金澤 等 (Kanazawa, Hitoshi)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・客員教授

研究者番号：50143128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：高分子に対する有機化合物の吸着現象の解明から、高分子と低分子の相互作用を検討した。高分子材料に、各種有機化合物蒸気を吸着させて、吸着量をGC分析して求めた。通常の分析では識別困難な高分子が、特有の吸着傾向をした。(1)ポリアミノ酸(グリシン、L体のアラニン、バリン、ロイシン、イソロイシンの各ホモポリマー)に対するアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど)の吸着傾向が、それぞれ異なる事がわかった。ポリグリシンに対する吸着量は微量であったので、アミノ酸側鎖の構造が吸着を決定することがわかった。(2)ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610の吸着による識別も可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子と低分子の分子間相互作用は生命体における化学反応の基礎となる。しかし、あまりにも複雑であるので、その研究例はほぼ存在しない。本研究者は、絹と木綿に対する有機物の吸着が異なる事にヒントを得て、「高分子は分子構造や形状の違いで、吸着物質を分子間相互作用の違いで選択できる」という仮説をもった。各高分子(ポリアミノ酸、各繊維、各ナイロン、ポリオレフィン)に対する有機化合物の吸着傾向を観察して、違いを考察した。吸着現象が分子レベルで制御されるという事の発見で、この30年間、学会で同じ研究例はない。独創性があり、学術的意義は多いと思われる。生活に関わる身近な現象で、社会的意義もあると思われる。

研究成果の概要(英文)：The molecular interaction between polymers and organic compounds was investigated by the analysis of the adsorption of volatile organic compounds to various polymers. Various organic compounds were adsorbed to polymer materials (fiber or powder solid) and the adsorbed amounts were estimated by the GC analysis. Polymers of which identification are difficult by usual analyses showed each original adsorption tendency. (1) Each homopolymer of glycine, L-alanine, L-valine, L-leucine, and L-isoleucine showed each different adsorption pattern of alcohols (methanol, ethanol, propanol, 1 or 2-butanol). (2) The identification of nylon 6, nylon 66, nylon 610 was possible by the adsorption of organic compounds.

研究分野：高分子化学

キーワード：分子間相互作用 吸着 高分子 有機化合物 繊維 ナイロン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子と低分子の相互作用は、生命現象における化学反応の基礎となる事項であるが、あまりにも複雑で研究例がない。本代表者は、繊維が種類によって、生活の場において、油臭を吸着しやすいもの(例;羊毛)と、しにくいもの(例;木綿)がある事にヒントを得て、「繊維やその他の高分子は、その分子構造によって、吸着しやすい化合物としにくい物があるのではないか?」と考えた。吸着の研究の歴史は古い。「活性炭に対する臭気成分の吸着」、「シリカゲルに対する色素の吸着や物理化学的扱い」、「材料の炭化条件と吸着量」などの研究がある。これらには、分子論的な説明はみられない。2007年に、「タンパク質に対する分子の吸着の解明と選択的吸着剤の開発」で、タンパク質に対して吸着する分子は選択的である事を見出された(科学技術庁 COE 研究:金澤 等「昆虫機能を利用した新材料の創出に関する研究」、代表:農水省農業生物研究所所長)。そこで、「高分子物質に対する有機化合物の吸着を、分子間相互作用の観点から考察すること」を考えた。このような、単純な研究にもかかわらず、類似の研究は全く見られないので、オリジナルな研究となった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「繊維や各種プラスチック、その他の高分子材料の吸着現象の違いを解析して、材料鑑別や分子構造を識別できる簡便な新しい方法を確立すること」である。繊維や通常の高分子素材は、外見で識別することは不可能である。繊維には、燃焼法、溶解法、染色などの鑑別法があり、さらに、その他の高分子材料を含めると、赤外線吸収法は最も有効な分析法であるが、構造が類似している物質についての識別は難しい。本申請者は、合成ポリアミノ酸に対する有機化合物蒸気の吸着を検討した。その結果、アルコールの吸着傾向のみでも、構成アミノ酸によって異なることがわかった。そこで、「高分子材料の分子構造が、単純な吸着現象に反映されるかも知れない」という発想に至った。

3. 研究の方法

種々の検討で、簡便な実験法に到達した。

1)方法 特製の容器(Fig.1)に、複数、または単独の有機化合物液体を入れて、容器の中に、高分子試料(繊維、フィルム、合成ポリマーなど)を入れた。一定温度で、有機化合物の蒸気圧を一定にして、数時間放置後(見かけ上の平衡状態まで)、高分子試料を取り出して酢酸エチルで抽出した液をガスクロマトグラフで分析した。吸着物質は、トルエンなどの複数の混合物、または、エタノールのみ単一化合物等とした。

2)材料について

合成繊維、フィルム、セルロース繊維(木綿、レーヨン、麻等)、タンパク質繊維(絹、羊毛、カシミア、アルパカ等)は市販の材料を入手した。また、必要に応じて合成する。例えば、ナイロン6、66、610について、原料モノマーから合成すると、純粋で、似た形状のポリマーが得られる。ポリエチレン、ポリプロピレンのフィルムの比較によって、メチル基の影響を知る事ができる。材料の単純化が重要であった。

ポリアミノ酸 アミノ酸(グリシン、L-アラニン、L-バリン、L-ロイシン、L-イソロイシンな

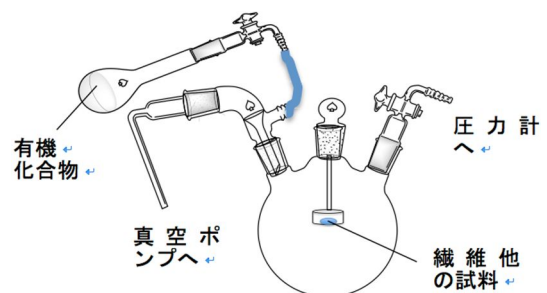


Fig.1 吸着実験装置 中央の試料入れに繊維他の試料を置く。全体を一定温度に保ち、フラスコ内を脱気してから、有機化合物蒸気を導入して、圧力を調整する。試料に蒸気を吸着させる。

ど)とトリホスゲンから、アミノ酸 *N*-カルボキシ無水物(アミノ酸 NCA)を合成、精製した。水の混入に注意して、アミン開始剤によってアミノ酸 NCA の重合(溶液または結晶状態)を行った。

各種ナイロン ナイロン 6: -カプロラプタムに金属ナトリウムを加え、加熱して合成した。ナイロン 66:塩化アジポイルとヘキサメチレンジアミンの界面重縮合で合成した。ナイロン 610:塩化セパコイルとヘキサメチレンジアミンの界面重縮合で合成した。:形状は繊維状固体。

吸着させる有機化合物:アルコール(メタノール、エタノール、1-プロパノール、1または3-ブタノール)、アセトニトリル、トルエン、ジオキサン、DMF、キシレンなどの汎用化合物とする。また、類似した一連の化合物を選んだ。

4. 研究成果

1) ポリアミノ酸に対する有機化合物混合物の競争的な吸着

各種ポリアミノ酸を一緒に入れて、9種の異なる有機化合物の混合物を同時に吸着させて、全体の傾向を見る実験を、繰り返して行った。Fig.2の結果を得た。各材料は同条件で存在するにもかかわらず、各ポリアミノの吸着量の傾向は、全く異なる事がわかった。

ポリグリシンのみ、各化合物の吸着量が最も少ないので、アミノ酸残基の側鎖のアルキル基が、吸着の主因子である事がわかった。有機化合物とポリアミノ酸の相互作用には、それぞれ、かなり大きな違いがある事がわかった。この結果から、混合物からの吸着パターンは、各ポリアミノ酸特有であり、各ポリアミノ酸の種類の鑑別法として、吸着の検討は有効であると見られた。

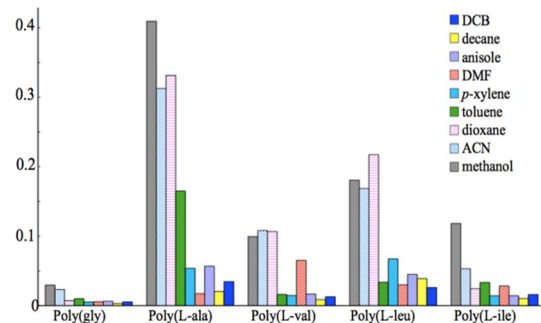


Fig.2 有機化合物の混合物からの混在ポリアミノ酸への吸着(40℃, 12h), 縦軸=吸着量 mmol/1個のアミノ酸残基

2) 1種類のアルコールの1種類のポリアミノ酸に対する吸着の比較

上記の現象を解明するために、「問題の簡素化」を図った。炭素数の異なるアルコール(メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール)の吸着に、ポリアミノ酸の構造の違いが反映されるか」という課題に取り組んだ。そこで、1種類のアルコール毎に、1種類のポリアミノ酸への吸着を検討した。その結果、Fig.3のように、各ポリアミノ酸の構造によって、炭素数の僅かに違うアルコールの吸着が異なる事が見出された。結果を分析すると、以下の傾向が見出された。

ポリグリシンのみ、各アルコールの吸着量が最も少ない。この事は、アミノ酸残基の側鎖のアルキル基が、吸着の主因子である事を示す。

ポリグリシン以外のポリアミノ酸に対して、2-プロパノールの吸着量が最も多い。このことは、2-プロパノールのイソプロピル基($(CH_3)_2CH-$)の相互作用の強さを示す。特に、ポリ(L-イソロイシン) > ポリ(L-バリン) ≈ ポリ(L-ロイシン)の順に、2-プロパノールの吸着量が多いことは、3種のポリアミノ酸のイソプロピル基と2-プロパノールのイソプロピル基間の相互作用が大きい結果と解釈される。

ポリアミノ酸の立体構造についてメタノールとエタノールの吸着は、β-シート構造(ポリ(L-バリン)、ポリ(L-イソロイシン))には、エタノールの方が多く、α-ヘリックス(ポリ(L-アラニン)、ポリ(L-ロイシン))に対しては、メタノールの方が多く、という傾向が見られた。ただし、このデータからだけでは、立体構造との関係を明確にはできない。

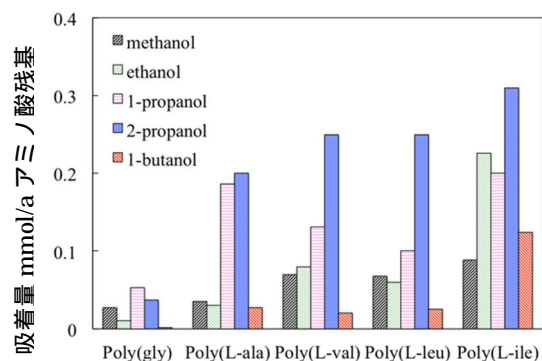


Fig.3 各アルコール(蒸気圧 10 kPa) 単独のポリアミノ酸への吸着

高分子と有機化合物のわずかな分子構造の違いが、吸着に反映される事が明確になった。

3) ナイロンの吸着特性

各種ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610 に対する 9 種の有機化合物(メタノール、アセトニトリル(ACN)、ジオキサン、トルエン、*p*-キシレン、DMF、アニソール、デカン、*p*-ジクロロベンゼン(DCB))の混合物からの各化合物の吸着量を求めた。次の結果が得られた。メタノールは全てに多く吸着したので特徴的ではない。メタノールの次に多く吸着した化合物は、ナイロン 6 には、アセトニトリル、ナイロン 66 にはトルエン、ナイロン 610 には DMF と、それぞれ異なった。2)ナイロン 6 には、ナイロン 66、ナイロン 610 に比べて、ACN 以外の化合物の吸着量が少なかった。このような結果は、ナイロン分子のメチレン鎖(-CH₂-)_n の長さの違いによるものであり、さらなる検討を要する。

4) 獣毛繊維の吸着特性

繊維は種類が豊富で、赤外吸収スペクトル測定等の成分分析だけでは判定が難しい。そこで、「有機化合物の吸着によって、識別が困難な獣毛繊維(羊毛、アルパカ、カシミヤ)の識別はできるだろうか?」という課題について、検討した。

【実験】1)材料:吸着媒:獣毛繊維(羊毛、アルパカ、カシミヤ)、吸着物質:各種有機化合物(ベンゼン置換体、アセトニトリル、ジオキサン、DMF、デカンなど)および炭素数の異なるアルコールを用いた。2)吸着:有機化合物の飽和蒸気に高分子材料を 40 で 24 時間(ほぼ平衡に達する時間)吸着させた。吸着された物質を酢酸エチルで抽出し、ガスクロマトグラフィ(GC)で分析した(装置:島津 GC2025)。

【結果】各種獣毛繊維に対して 9 種の有機化合物(メタノール、アセトニトリル、ジオキサン、トルエン、*p*-キシレン、アニソール、デカン、DMF、DCB)の混合物からの吸着を検討した。蒸気圧は、メタノール>アセトニトリル>ジオキサン>トルエン>*p*-キシレン>アニソール>デカン>DMF>DCB である。各種材料にはメタノールが、最も多く吸着したので、メタノールでは判別できない。メタノールの次に多く吸着したものを比較すると、羊毛には、*p*-キシレン、カシミヤとアルパカは、アセトニトリルとなった。また、カシミヤに対するデカンの吸着量は、羊毛とアルパカの吸着量の 2 倍となった。この結果から、これらの獣毛繊維は吸着から識別できること、吸着傾向は蒸気圧以外の因子に支配される事がわかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

- 1) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada, Crystal structure of β -benzyl DL-aspartate N-carboxy anhydride, Acta Cryst. (2017). E73, 445-447
- 2) Aya Inada and Hitoshi Kanazawa, Crystal structure of (S)-4-[4-(benzyloxy) benzyl] oxazolidine-2,5-dione, Acta Cryst. (2017). E73, 553-555
- 3) 金澤 等.「アミノ酸 NCA の結晶化と固相重合」、日本化学会 有機結晶部会ニューズレター, 38, 2016, 80-86
- 4) H. Kanazawa, A. Inada, A. Sakon, H. Uekusa, Structure of γ -methyl-L-glutamate N-carboxy anhydride”, Acta Crystallographica, Vol.E71, 2015, pp48-50
- 5) H. Kanazawa, A. Inada, “Crystal structure of γ -ethyl-L-glutamate N-carboxy anhydride“, Acta Crystallographica, E72 巻, 2015, pp110-112
- 6) A. Inada, H. Kanazawa, H. Uekusa, “Crystal structure of L-isoleucine N-carboxy anhydride”, X-ray structure analysis online, V.436, 2015, pp44-47

[学会発表](計 112 件)

- 1) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada “Modification of Chemically Stable Polymeric Materials 108. Improvement in the Adhesion of Dissimilar Materials. ”, Asian Workshop on Polymer Processing

- 2018 (AWPP2018), タイ王国 (チェンマイ), 2018.12.10-12.13
- 2) 稲田 文, 金澤 等, 「繊維・高分子材料と有機化合物の相互作用29. 有機化合物の吸着による各種ナイロンの識別ができるか?」, 平成29年度繊維学会年次大会, 東京都江東区船堀, 2018.6.13-15
 - 3) 稲田 文, 金澤 等, 「繊維・高分子材料と有機化合物の相互作用28. ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンの吸着特性の違い」, 第67回高分子学会年次大会, 愛知県名古屋, 2018.5.23-25
 - 4) 金澤 等, 稲田 文, 「アミノ酸NCA 重合の再検討86. 歴史的に見たアミノ酸NCA重合の誤解と真の反応性について」, 平成29年度繊維学会年次大会, 東京都江東区船堀, 2018.6.13-15
 - 5) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada “Modification of Chemically Stable Polymeric Materials 98. Improvement of the Adhesion Property of FRP and CFRP for Car/Aircraft-Use and the Preparation of FRP with a Strong Interface Adhesion ”, 6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-V), アメリカ合衆国 (サンディエゴ), 2018.2.25-3.1
 - 6) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada “Re-examination of the Polymerization of Amino Acid NCAs 81. Solutions to several problems in the polymerization of amino acid NCAs.”, 第64回高分子討論会, 愛媛県松山市, 2017.9.20-22
 - 7) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada “Modification of Chemically Stable Polymeric Materials 94. Improvement in the Adhesion Property of Silicone Resin and Fluorocarbon resin, and Preparation of FRPs.”, IUMRS-ICAM 2017, 京都府京都市, 2017.8.27-9.1
 - 8) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada, “Modification of chemically stable polymeric materials 88. Improvement in the adhesion property of polyolefin, silicone, and fluorocarbon resin.”, ICCM21(The 21st international conference on composites materials), 中華人民共和国・西安, 2017.8.20-25
 - 9) Hitoshi Kanazawa and Aya Inada, “Modification of Chemically Stable Polymeric Materials 85. Improvement in the Adhesion Property of Polymer Composites; CFRP and CFRTP, and Preparation of new FRP”, ATC14 (The 14th Asian textile conference), 香港, 2017.6.27-30
 - 10) 金澤 等, 稲田 文, 「化学的に安定な高分子の改質 86. FRP, CFRP 材料の接着性改良-車両や機器の軽量化を目指して」, 第 66 回高分子学会年次大会, 千葉県幕張市, 2017.5.29-31
 - 11) 稲田 文, 金澤 等, 「繊維・高分子材料と有機化合物の相互作用 25. ポリマーの有機化合物吸着特性」, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 江東区船堀, 2017.6.7-9
 - 12) Hitoshi Kanazawa, “Increase of the adhesion property of CFRP and CFRTP materials and preparation of new FRP using modified fiber.”, The fiber 2017 spring conference, アーヘン(ドイツ), 2017.5.17-19
 - 13) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “Re-examination of the Polymerization of Amino Acid NCAs. 75. Secondary-amine initiated polymerization of amino acid NCAs”, the 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016). 2016.12, (福岡).
 - 14) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, Modification of Chemically Stable Polymeric Materials 78. Modification of chemically stable polymeric materials 78. Preparation of silicone/fluorocarbon resins useful for PSA tape backing.”, 2nd International Pressure Sensitive Adhesive TechnoForum (IPSAT), 2016.12, (東京).
 - 15) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “Modification of chemically stable polymeric materials 80. Improvement in the adhesion property of GFRP and CFRP”, The 10th Asian-Australasian Conference on Composite Materials (ACCM-10), Pusan, Korea, (2016.10) 釜山(韓国).
 - 16) 稲田 文, 金澤 等, 「化学的に安定な高分子の改質 82. クルマなどの軽量化を目指した高分子・複合材料の接着性改良」, 繊維学会秋季大会, 2016.9. (米沢)
 - 17) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “A novel Technique to Increase the Adhesion Property of FRP and CFRP Materials, 24th Annual International Conference on Composites and Nano Engineering (ICCE-24). 2016.7. 海南島(中国).
 - 18) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, and Takuto Tanaka, “Modification of Chemically Stable Polymeric Materials 72. Improvement of the adhesion property of polyolefins, FRP and CFRP”, ACA (Asian Conference on Adhesion), 2016.6, (東京)
 - 19) Aya Inada , Hitoshi Kanazawa and Yuki Yamaguchi, “ Molecular interaction between polymers and low-molecular weight compounds. 20 Adsorption of organic compounds to polymer films”, ACA (Asian Conference on Adhesion), 2016.6. (東京)
 - 20) 稲田 文, 金澤 等, 「繊維・高分子材料と有機化合物の相互作用 21. ポリマーフィルムの吸着特性」, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016.5. (神戸)
 - 21) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, Re-examination of Amino Acid NCA Polymerization 64. Preparation of mono-dispersed high molecular weight polypeptides by the primary amine initiated polymerization of amino acid N-carboxy anhydride, PACIFICHEM, 2015.12. Honolulu (USA)
 - 22) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “Molecular interaction between polymers and low molecular weight compounds 19. Identification of poly(aminoacid)s”, PACIFICHEM, Honolulu (USA), 2015.12.

- Honolulu (USA)
- 23) H. Kanazawa, A.Inada and T.Tanaka, “Modification of chemically stable polymeric materials 60. Improvement in the adhesive property of polymeric and FRP materials”, PACIFICHEM, 2015.12. Honolulu (USA)
 - 24) H. Kanazawa, and A.Inada, “Modification of chemically stable polymeric materials 65. The improvement of adhesive property of polyolefins, PET, silicone and fluorocarbon resins, CFRP materials for car and aircraft use”, Asian Workshop on Polymer Processing 2015, 2015.12. Singapore (Singapore), (優秀ポスター賞 受賞)
 - 25) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “Modification of chemically stable polymeric materials 64. Improvement in the hydrophilic and adhesion properties of polymeric materials and FRPs,” Asian Workshop on Polymer Processing 2015, 2015.12. Singapore (Singapore),
 - 26) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “Modification of chemically stable polymeric materials 63. Improvement in the adhesion property of polymeric materials, FRP and CFRPs for car-use”, Asian Textile Conference, 2015.11. Geelong (Australia)
 - 27) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, “Re- examination of the Polymerization of Amino Acid NCA 68. Solutions to two problems in the solution polymerization and the availability of solid-state polymerizations”, 第64回高分子討論会, 2015.9. (仙台)
 - 28) 金澤 等, 稲田 文, 田中拓翔「化学的に安定な高分子の改質 63.炭素繊維複合材料の接着性強化」, ナノファイバー学会第6回年次大会, 2015.7. (東京)
 - 29) 稲田 文, 金澤 等, 山口裕貴「繊維・高分子材料への吸着特性 14. ポリペプチドの構造と有機化合物の吸着特性」, 繊維学会年次大会, 2015.6. (東京)
 - 30) 稲田 文, 金澤 等「繊維および他の高分子材料の吸着特性 12. ナイロン6とナイロン66の識別」, 第64回高分子学会年次大会, 2015.5. (札幌)
- * その他 82 件

〔 図書 〕 (計 2 件)

- 1) Hitoshi Kanazawa, Aya Inada, (分担執筆), “Topochemical polymerization of amino acid N-carboxy anhydrides in crystalline state”, Advances in Organic Crystal Chemistry, 706 pages, pp. 503-515, Springer, 2015
- 2) 金澤 等, 稲田 文, 「改質が難しい高分子材料の改質法」, コンバーテック(加工技術研究会), No.2, 2015 , pp48-50

〔 産業財産権 〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔 その他 〕

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：稲田 文

ローマ字氏名：Aya Inada

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、研究者個人に帰属されます。