

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14087

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Direct Electrospinning of Cyclic Small Molecules for Creation of Functional Fiber Materials

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：繊維材料は最も身近な素材の一つとして日常生活に寄り添っているが、繊維を作る過程(紡糸)には高分子化合物が利用される。近年、私はこの常識を打ち破るべく、低分子化合物の直接紡糸による繊維化に成功しており、本研究課題では更なる発展に挑んだ。具体的には、分子レベルでの複合したファイバーの作製やファイバー中の分子配列(結晶性)の制御に成功した。紡糸メカニズムは解明には至っていないが、継続して溶液状態の解析を進めていく。

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間の生活に与えた影響は計り知れず、依然として高機能繊維材料のニーズは大きい。本研究で進める「低分子紡糸技術」は学術的にも未だ芽生え期の研究課題ではあるが、これまで殆ど考えられたことの無いアイデアを含んでおり、新しい研究領域の種になる可能性が期待できる。天然化合物・非天然化合物に限らず、多種多様な原料から自在に繊維を得ることができるようになれば、従来にない画期的な新素材を生み出せると信じている。

研究成果の概要(英文)：Fiber/textile is one of the closest materials in our lives. Usually, spinning process using polymer can be applied to prepare fiber/textile materials. Recently, I found that even small molecules such as cyclodextrins can be spun into nano-/micro-fiber materials. Therefore, in this research project, a biggest purpose is to improve the direct spinning technique of small molecules. As a result of 2 years project, innovative fibers which molecularly mixed more than 2 different molecules were succeeded. And, molecular arrangement (crystallinity) in the fibers was controllable by precisely adjusting spinning conditions to get fibers or storage conditions to preserve fibers. Although the spinning mechanism is still elusive, detailed investigation on spinning solution are being continued.

研究分野：高分子化学、ナノ・マイクロ化学

キーワード：エレクトロスピンニング シクロデキストリン 不織布 結晶性 分子混合

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

繊維材料は化学・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、多様な高分子溶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」の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。これらの問いの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 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。

### 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分野の挑戦的創出に向け、最近我々が研究を進めている「ES による低分子化合物の直接紡糸技術」を大幅に発展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。

#### i) 複数の低分子化合物が“分子レベルで完全混合”されたファイバー材料の創製

低分子を用いる利点の一つとして、高分子のような大きな排除体積を持たないことが挙げられる。つまり、低分子紡糸技術を用いれば、この排除体積を限界まで無視できる、言い換えると、分子レベルで混合したファイバー材料が創製できると考えられる。

#### ii) 低分子紡糸技術による“結晶性”ファイバー材料の創製

低分子紡糸に関する既報の中で、結晶性ファイバーの作製例は未だ無く、低分子紡糸の過程で、得られるファイバーの結晶性を制御できれば、低分子ファイバー材料の機能や強度を向上できる可能性がある。

#### iii) 紡糸溶液中の CD・CB 会合体の小角 X 線散乱 (SAXS) 解析

低分子紡糸技術の成功例は、疎水性相互作用に基づく界面活性剤のような低分子化合物あるいは水素結合性の環状低分子化合物に限られる。特に前者の場合は、濃度増加に伴うミセル形成により、分子間相互作用が増加し、溶液粘度が上昇することが知られている。これは、古くは高分子研究において、溶液濃度の上昇に応じた分子鎖間の絡み合いが発生し、溶液粘度が上昇すること (4/3 乗則など) と類似と言える。一方で、後者の環状低分子化合物では、濃度 vs 粘度のグラフは指数関数的にはならず、ある濃度を境に一次式の傾きが変わる。このような特徴は、これまで取り組んできた全ての環状低分子化合物で一致しており、水素結合性の化合物に特徴的なものなのか、末端を持たない環状低分子化合物に特徴的なものなのか明らかになっていない。

### 3. 研究の方法

#### i) 複数の低分子化合物が“分子レベルで完全混合”されたファイバー材料の創製

これを実証するために、上記の CD ファイバーに着目した。既報の CD ファイバーはいずれも XRD 測定よりアモルファスであり、分子レベルで特定の CD 配列を有していない。つまり、CD の水素結合が不規則な状態でファイバーが形成しているためだと考えられるが、これを逆手に取ることで、複数の CD が分子レベルで混合したファイバーも作製できると考えた。

#### ii) 低分子紡糸技術による“結晶性”ファイバー材料の創製

これを実証するために、CD 紡糸における溶液条件 (粘度、濃度など) や環境条件 (温度、湿度など) を精密制御の検討を進める。

#### iii) 紡糸溶液中の CD・CB 会合体の小角 X 線散乱 (SAXS) 解析

そこで本項では、SAXS を用いて、溶液中での CD や CB の会合体を解析し、どの程度のサイズの会合体が形成すれば、低分子紡糸が可能であるかを溶液化学の面から明らかにする。な

お、SAXS 装置は所属機関にあり、専門家に意見を求めながら進める予定である。

#### 4. 研究成果

##### i) 複数の低分子化合物が“分子レベルで完全混合”されたファイバー材料の創製

最近研究代表者が報告した CD/HFIP 系では、HFIP は  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CD いずれに対しても良溶媒であるため、複数の CD/HFIP 溶液を単純に混合することも容易である。12.5%  $\alpha$ -CD/HFIP と 12.5%  $\gamma$ -CD/HFIP の単独・混合溶液から作製したファイバーに差は見られなかった。そこで、 $\gamma$ -CD を認識するピレンを包接させることで  $\gamma$ -CD を蛍光染色し、さらに  $\alpha$ -CD と  $\gamma$ -CD/ピレンを直列および並列で射出することで  $\gamma$ -CD の分布を蛍光観察したところ、混合した場合は全てのファイバーにピレン由来の蛍光が見られた(図 1)。これらの結果は、仮説通り低分子紡糸技術を用いれば、分子レベルで混合ファイバー材料が得られることを示している。同様の手法により、CD の組み合わせを種々変化させても分子混合ファイバーを作製することができた。これらのファイバーは XRD 測定においていずれも明確なピークを示さなかったことから、アモルファスファイバーであることが明らかとなった。一般的な高分子ファイバーの場合、異種の高分子をブレンドさせたファイバーでは必ず内部で相分離が生じ、アモルファスファイバー材料を作ることにはできないことから、本結果は低分子紡糸に特徴的なものだと考えられる。具体的に、どの程度のスケールで分子が混合できているのか明らかにするのは困難である。簡単な知見ではあるが、混合 CD ファイバーを高湿度環境で保存した後、ファイバーから結晶性の XRD パターンが確認されたことから、ある程度の分子混合は達成できているものの、特定の CD が集まっている箇所があることが示唆された。本結果は近く論文として発表する予定である。

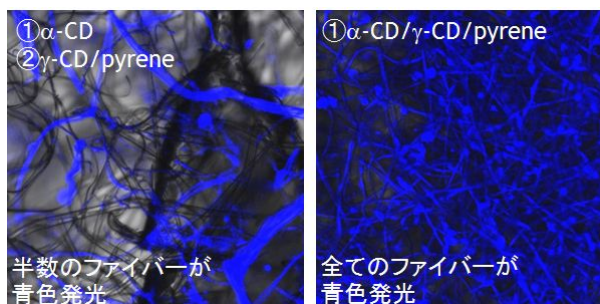


図 1 複数の CD を混合させたファイバー

##### ii) 低分子紡糸技術による“結晶性”ファイバー材料の創製

CD/HFIP 溶液 ( $\alpha$ -、 $\beta$ -CD: 12.5 wt%,  $\gamma$ -CD: 9.0 wt%) を調製した。電極間距離 (10 cm) と印加電圧 (25 kV) は一定とし、相対湿度 (6-80 %RH) または射出速度 (0.2-22.1 mL/h) を制御しながらエレクトロスピニングを行った。得られた CD ファイバーの構造は SEM 観察により、結晶性は XRD 測定により評価した。

$\alpha$ -CD の紡糸において、射出速度を 22.1 mL/h に固定した場合、56 %RH 以下で作製したサンプルはブロードな XRD パターンとなり、アモルファス不織布であったのに対し、68 %RH 以上で作製したサンプルは channel 型集合様式に特徴的な  $2\theta = 5.6^\circ, 11.2^\circ, 12.8^\circ, 19.8^\circ$  にピークが観測され、結晶性不織布であることが明らかとなった(図 2a-c)。これは高湿度になるほど溶媒揮発速度が遅くなり、紡糸過程において電荷を帯びたジェットが十分に引き伸ばされ、規則的な CD 分子配列が誘起されたと考えられる。次に、湿度を 45-60 %RH に固定し、射出速度を変化させた場合、射出速度 10 mL/h 付近を境に XRD パターンが明確に変化した(図 2d)。エレクトロスピニングにおいて、溶液射出速度を遅くすれば、噴霧される液滴中の電荷密度が大きくなることが知られており、低射出速度の場合、溶液中で形成された  $\alpha$ -CD 疑似ポリマーが引き伸ばされたために結晶化したものと考えられる。同様の手法で実験を行ったところ、 $\beta$ -CD 紡糸では紡糸湿度のみで結晶性の誘起に成功し、 $\gamma$ -CD 紡糸ではどちらの影響も受けず結晶性の誘起はできなかった。

また、CD 固体の水和が結晶性を誘起することが知られており、作製した CD 不織布を高湿

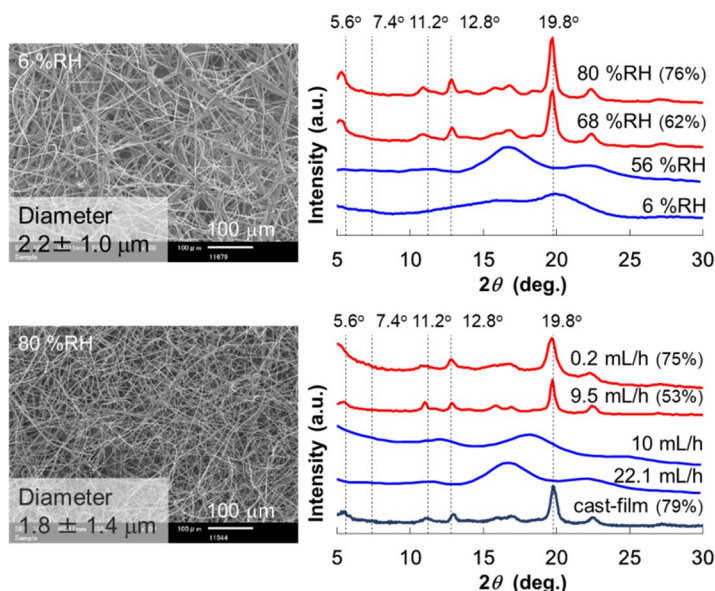


図 2 湿度と射出速度を変化させながらエレクトロスピニングすることで得られた  $\alpha$ -CD ファイバーの SEM 画像ならびに XRD 測定結果

度下で保存（エージング）し、水分吸着による結晶性変化についても調査した。その結果、アモルファス $\alpha$ -、 $\beta$ -CD 不織布に結晶性が誘起されることが確認された。これは、CD 水酸基間で形成された水素結合網が水分子の侵入によって切れ、水和状態となった CD 分子は移動の自由度を得たため起きたと考えられる。

以上の結果は、CD エレクトロスピニングにおける初めての結晶性の制御を示しており、低分子紡糸技術を語る上での大きな利点の一つになると期待される。なお、本結果は既に学術論文として出版済みである。

### iii) 紡糸溶液中の CD・CB 会合体の小角 X 線散乱 (SAXS) 解析

様々な濃度に調製した CD/HFIP 溶液を用いて、SAXS 測定を実施したものの、明確な散乱パターンは得られておらず、条件を変化させながら、継続して検討を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshida Hiroaki, Kikuta Ken, Kida Toshiyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Fabrication of supramolecular cyclodextrin-fullerene nonwovens by electrospinning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 89 ~ 95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.3762/bjoc.15.10	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 Yoshida Hiroaki, Sakuragi Kenta	4. 巻 92
2. 論文標題 Elicitation of Crystallinity in Cyclodextrin Electrospinning	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 927 ~ 929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi:10.1246/bcsj.20180362	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 吉田裕安材、宮澤幸樹
2. 発表標題 Cucurbit[n]uril Familyの直接電解紡糸によるナノファイバー材料の開発
3. 学会等名 第67回高分子年次大会, 3Pc093
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshihiro Ozawa, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Insolubilization of Cyclodextrin Nonwovens by Diisocyanate Crosslinker
3. 学会等名 NANOFIBERS2018, P-9 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuji Sugiyama, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Development of Superhydrophobic Cyclodextrin Nonwovens by Electrospinning
3. 学会等名 NANOFIBERS2018、P-10 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kenta Sakuragi, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Direct Electrospinning of Mixed Cyclodextrins
3. 学会等名 NANOFIBERS2018、P-12 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤吉弘、吉田裕安材
2. 発表標題 低分子紡糸技術により作製したシクロデキストリン不織布の不溶化
3. 学会等名 H30年度繊維学会年次大会、1D07
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田裕安材、杉山雄士
2. 発表標題 疎水化シクロデキストリンを用いた超撥水材料の開発
3. 学会等名 H30年度繊維学会年次大会、1D12
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤吉弘、吉田裕安材
2. 発表標題 シクロデキストリンファイバー材料のための新奇な後架橋法の提案
3. 学会等名 第7回 JACI/GSCシンポジウム、C-93
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Direct Electrospinning of Cyclodextrins for Fabrication of Functional Fiber Materials
3. 学会等名 TBIS2018 International Symposium, 2018-0046 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大澤吉弘、吉田裕安材
2. 発表標題 シクロデキストリン (CD) のみから構成される不織布の後架橋による不溶化
3. 学会等名 第67回高分子討論会、1K03
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫻木健太、吉田裕安材
2. 発表標題 液中エレクトロスピンニングによるシクロデキストリン不織布の作製
3. 学会等名 第67回高分子討論会、1K04
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉山雄士、吉田裕安材
2. 発表標題 シクロデキストリン誘導体からなる超撥水材料の開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会、1R18
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroaki Yoshida, Koki Miyazawa, Toshiyuki Kida
2. 発表標題 Fabrication of Polymer-free Cucurbit[6]uril Nonwovens by Electrospinning
3. 学会等名 IPC2018, 6C07 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuji Sugiyama, Hiroaki Yoshida
2. 発表標題 Development of Superhydrophobic Materials Composed of Cyclodextrin Derivative
3. 学会等名 IPC2018, 7C12 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大澤吉弘, 吉田裕安材	4. 発行年 2019年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 12
3. 書名 ナノファイバーの製造・加工技術とその応用事例	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 撥水加工材および加工製品	発明者 海老名亮祐, 林宏和, 吉田裕安材	権利者 帝人フロンティア、信州大学
産業財産権の種類、番号 特許、JP2018-214717	出願年 2018年	国内・外国の別 国内



〔取得〕 計0件

〔その他〕

吉田裕安材研究室HP  
<https://hyoshidalab.wixsite.com/home>

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