

(信州大繊維) ○吉田裕安材、柳澤和宏

【緒言】 ハスの葉に代表される自然界の超撥水現象に魅了され、人工的な超撥水材料の開発・研究が進められてきた¹。中でも、近年注目を集めているのが、天然由来高分子を利用した超撥水材料であるが、これまでに、ポリ(ϵ -カプロラクトン)²やポリ乳酸³といった生分解ポリエステルを用いた超撥水材料が報告されているのみである。このような安全・安心な超撥水材料は環境・生医学分野を含め、様々な応用が期待されるため、ポリペプチドや多糖など多様な分子設計が検討されるべきである。

近年我々は、ポリ(γ -グルタミン酸)(γ -PGA)にL-フェニルアラニン(Phe)を修飾させたポリアミノ酸誘導体(γ -PGA-Phe)からなる不織布が、水接触角154°の超撥水性を示すことを報告している⁴。これはアミノ酸ベースの材料の新たな応用可能性を示しているものの、超撥水材料に強く求められる高い化学安定性の点で十分とは言えなかった(pH 12, 5日で加水分解)。そこで本研究では、アミノ酸100%から構成され、且つ高い化学的安定性を有する超撥水性不織布を開発すべく、最も疎水性の高いアミノ酸⁵であるPheのホモポリマー、ポリフェニルアラニン(PolyPhe)に着目した。エレクトロスピニングによりPolyPheを作製し、その撥水性や酸・塩基条件下での化学安定性についても報告する。

【実験と結果・考察】 PolyPheの合成は近年報告されたホスゲンフリーの重縮合法⁶により行い、重量平均分子量が3850(Phe 26mer)であり、TFAとCHCl₃(9/1 v/v)の混合溶媒に最大で32 w/v%まで溶解した。この溶液を用いてエレクトロスピニングを行ったものの、分子量や溶液粘度の低さのためか、ファイバーの形成は見られなかった。そこで、近年報告された液体中でのエレクトロスピニング法⁷に着目した。この方法は、従来の気中でのエレクトロスピニング法とは異なり、溶液の射出からサンプルの回収までの全過程を非極性溶媒(例:ヘキサン、シクロヘキサンなど)中で行う。これにより、貧溶媒による溶質析出効果が期待され、低濃度溶液からのファイバー化や結晶性ファイバーの構築が期待される。

32 w/v%のPolyPhe溶液を用いて、雰囲気溶媒をヘキサンのみにし、パラメータを電圧5 kV、溶液の押し出し速度0.5 mL/hour、電荷間距離3-5 cmの状態でエレクトロスピニングしたところ、若干のファイバー形成が確認された。しかし、この雰囲気溶媒では溶質の析出が早くなってしまったことで、ファイバーだけでなく、多くの凝集体が形成してしまった。そこで、雰囲気溶媒にPolyPheの良溶媒成分であるCHCl₃を、ヘキサン/CHCl₃(9/1 v/v)となるように加えて同様にエレクトロスピニングを行った。すると、シリジの先で溶質が固まることなく、スムーズにファイバー化ができ、PolyPhe不織布の作製に成功した。その表面における接触角は160°に迫り、その超撥水性はバラの花びらのように水滴が吸着したPetal型を示した(Fig. 1a)。また、その接触角の値は、5分後もさほど変わらず、安定した超撥水性を維持することが分かった(Fig. 1b)。

発表では、酸・塩基に対する不織布の化学安定性も示す。

【参考文献】 1) L. Jiang et al., *Adv. Mater.*, **18**, 3063 (2006). 2) S. Osawa et al., *Polymer*, **47**, 3711 (2006). 3) J. F. Mano et al., *Bioinsp. Biomim.*, **3**, 034003 (2008). 4) H. Yoshida et al., *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 6359 (2014). 5) S.H. White et al., *Biochemistry*, **28**, 3421 (1989). 6) T. Endo et al., *J. Polym. Sci. B Polym. Chem.*, **46**, 2525 (2008). 7) A. Wakisaka, M. Tsuchiya, JP Patent, 5845525B2 (2015).

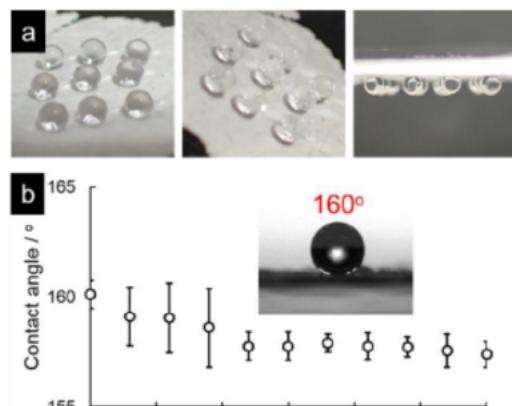


Fig. 1 (a) Photographs of water droplets onto PolyPhe nonwovens with a tilt angle of 0°, 45°, and 180°. (b) Water contact angle change on PolyPhe nonwovens prepared by electrospinning of 32 w/v% PolyPhe into hexane/CHCl₃ (9/1 v/v) ($n = 3$). The inset in (b) shows a photograph of water droplet on the nonwoven.