

# 球状メソポーラスシリカ粒子を含有したナノファイバーの調製と機能評価

## Fabrication and Evaluation of Nanofibers Containing Spherical Mesoporous Silica Particles

Sitthirat Kroekkiat<sup>1)</sup>, 土屋 笙子<sup>2)</sup>, Jawad Sarwar<sup>2)</sup>, 樋口 昌史<sup>1-3)</sup>, 長瀬 裕<sup>1-3)</sup>, 小口 真一<sup>3,4)</sup>, 伊藤 建<sup>3,4)</sup>, 岡村 陽介<sup>1-3)</sup>

<sup>1)</sup>東海大学工学部応用化学科, <sup>2)</sup>東海大学大学院工学研究科応用理化学専攻,

<sup>3)</sup>東海大学先進生命科学研究所・化粧品部門, <sup>4)</sup>東海大学理学部化学科

Sitthirat Kroekkiat<sup>1)</sup>, Shoko Tsuchiya<sup>2)</sup>, Jawad Sarwar<sup>2)</sup>, Masashi Higuchi<sup>1-3)</sup>, Yu Nagase<sup>1-3)</sup>, Shinichi Koguchi<sup>3,4)</sup>, Takeru Ito<sup>3,4)</sup>, and Yosuke Okamura<sup>1-3)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Applied Chemistry, School of Engineering, <sup>2)</sup>Course of Applied Science, Graduate School of Engineering, <sup>3)</sup>Division of Cosmetic Science, Institute of Advanced Biosciences, <sup>4)</sup>Department of Chemistry, School of Science, Tokai University.

### [要旨]

球状メソポーラスシリカ粒子を含有したナノファイバーを創製し、におい分子包接能を付与した化粧品部材への応用の可能性を検証した。シリカ粒子を分散させたポリマー水溶液を電界紡糸法にて紡糸したところ、200 nm程度の繊維径をもつ均一なファイバーが得られた。におい分子としてリナロールを選定しその包接能を評価したところ、残念ながらシリカ粒子を含有させた効果は発揮されなかった。しかし本成果は、シリカ粒子のメソ孔を活用する新たなファイバーの設計方針に繋がる重要な知見である。

### [Abstract]

Mesoporous silica particles have attracted much attention due to their unique properties such as ordered pore structures and high specific surface area. We herein fabricated nanofibers containing the spherical mesoporous silica particles for fragrance materials. The silica particles were suspended into a solution of water soluble polymer, followed by an electrospinning. The diameter of the obtained nanofibers was *ca.* 200 nm. Their inclusive ability of linalool as a model fragrance was unfortunately comparable to control nanofibers without silica particles.

### [Key Words]

nanofiber, spherical mesoporous silica particle, linalool, NMR

## 1. はじめに

「におい」は我々の日常生活に密接に関わっている。

「におい」によって気分がリラックスする、逆に不快な悪臭が人体に悪影響を及ぼすなど、「におい」は生活の質(QOL)の向上を指向する上で重要な因子のひとつといえる。近年、「におい」をコントロールするために、芳香・消臭機能を有する化粧品が市場で多く出回っており、好みの香りを付与して個性を演出している。しかし、におい成分は揮発性が高い他、汗などで有効成分が流れてしまうため効果の持続性が課題となっている。

電界紡糸法によって紡糸される高分子ナノファイバーは、繊維の細さ故の高い比表面積を活かして環境や医療分野への応用が期待されているナノ材料のひとつである[1]。他方、メソポーラスシリカ粒子は、均一なメソ孔(2-50 nm)を有する非結晶の二酸化ケイ素からなり、高い比表面積と細孔容積を有するため、種々のガスの吸着が可能である[2]。

本研究では、メソポーラスシリカ粒子を含有したナノ  
東海大学先進生命科学研究所紀要 第2巻 2018年3月

ファイバーを創製し、におい分子包接能を付与した化粧品部材としての可能性を探る。

## 2. 結果の概要

### 1) 球状メソポーラスシリカ粒子の合成

既報[3]に従い、有機テンプレートとしてドデシルアミン(DDA)をエタノール(EtOH)に溶解させた後、蒸留水(H<sub>2</sub>O)を加えて攪拌した。この溶液にシリカ原料であるオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を添加して攪拌し反応させた(25°C, 18 h)。この時、各組成比はTEOS:DDA:EtOH:H<sub>2</sub>O = 1.0:0.3:130:120とした。合成後、遠心分離にて沈殿物を回収し乾燥させた(60°C, 24 h)。得られた合成物を焼成(700°C, 5 h)し、球状メソポーラスシリカ粒子を得た。走査型電子顕微鏡(FE-SEM S-4800, 日立ハイテック社製)ならびに粉末X線回折装置(D8, ブルカー社製)を用いて、粒子径 *ca.* 200 nm、d 値 *ca.* 3.0 nmの球状粒子であることを確認した。

## 2) 球状メソポーラスシリカ粒子含有ファイバーの調製

1)で得られた球状メソポーラスシリカ粒子 (25, 50, 100 mg : それぞれ PVA に対して 5, 10, 20%) を PVA 水溶液 (重合度: 1,500, 10 wt%, 5 mL) 中に分散させ、シリンジ (ノズル径: 27G) に注入した。アルミホイルをターゲットとし、電界紡糸装置 (NANON-03, メック社製) を用いて 1 時間紡糸した (ノズル-ターゲット間距離: 150 mm, 送り速度: 1.0 mL/h, 印加電圧: 30 kV)。得られたナノファイバーを走査型電子顕微鏡 (FE-SEM S-4800) にて観察し、繊維径を測定した。PVA のみの場合、平均繊維径が  $185 \pm 8$  nm の均一な PVA ナノファイバーとなった (図 1a)。そこで、球状メソポーラスシリカ粒子を含有させたところ、仕込量に比例してファイバー内に多くの粒子が存在していた (図 1b-d)。また、粒子を含有させることにより繊維径はわずかに増大していた (*ca.* 200 nm)。以上より、球状メソポーラスシリカ粒子含有 PVA ナノファイバーを創製した。

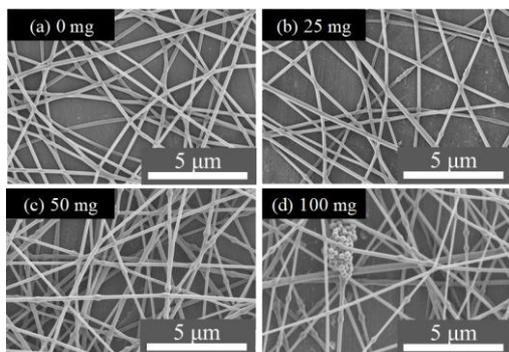


図 1. 球状メソポーラスシリカ粒子を含有させた PVA ファイバーの走査電顕像

## 3) におい分子包接能評価

におい分子として、ラベンダーの香気主成分であるリナロール (シグマ・アルドリッチ社製) を選定した。密閉容器 (容量 100 mL) 中にリナロール (200  $\mu$ L) とナノファイバーを入れて密封し、静置 (rt., 2 h) した。次いで、ナノファイバーを重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 700  $\mu$ L) に溶解させ、静置 (rt., 6 h) した。溶液を回収し希釈後、核磁気共鳴分析 (NMR, AVANCE 500, ブルカー社製) に供した。リナロールの包接量は、リナロール由来の 2 位プロトン (5.9 ppm 付近) と、PVA 由来の 1 位プロトン (4.0 ppm~3.7 ppm 付近) の積分値の比から算出した。ナノファイバーの単位重量あたりのリナロール包接量を図 2 に示す。球状メソポーラスシリカ粒子を含有させたファイバーは、未含有体と比較しても顕著な包接能を示さなかった。これは、ファイバーを調製する際、PVA 自体が粒子のメソ孔に入り込んで包接能が失われた可能性が考えられる。

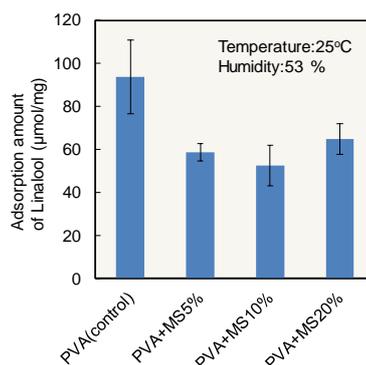


図 2. 球状メソポーラスシリカ粒子含有 PVA ファイバーのリナロール包接能評価 (MS: メソポーラスシリカ粒子の略)

## 3. 展望

今回、球状メソポーラスシリカ粒子を含有したナノファイバーを創製したが、残念ながらメソポーラスシリカ粒子を含有させた効果は発揮されなかった。しかし本成果は、シリカ粒子のメソ孔を活用する新たなファイバーの設計方針に繋がる重要な知見である。

## 4. 引用文献

- [1] S. Thakkar *et al.*, *Eur. J. Pharm. Sci.* **107**, 148 (2017)
- [2] T. Wagner *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 4036 (2013)
- [3] 白鳥裕子他, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110**, 304 (2002)

## 5. その他の業績

### 【論文発表】

該当なし

### 【特許出願】

特願2017-169144, 「芳香分子を担持でき該担持した芳香分子を徐放できる担体が固定された薄膜」, 発明者: 岡村 陽介, 中川 篤, 土屋 笙子, 長瀬 裕, 樋口 昌史, 伊藤 建, 小口 真一, 出願人: 東海大学, 出願日: 2017年9月4日。

### 【学会等発表】

- 1) S. Tsuchiya, A. Nakagawa, and Y. Okamura. Fabrication and evaluation of polysaccharide nanosheets carrying cyclic oligosaccharides. MNTC International Symposium 2017 (MNTCIS2017), August 27th 2017, Kanagawa/Japan.
- 2) 土屋笙子, 中川篤, 岡村陽介: におい分子吸脱着能を有する多糖超薄膜の創製と機能評価. 第 66 回高分子討論会, 2017.9. 愛媛大学城北キャンパス

### 【受賞】

- 1) Best Poster Award. S. Tsuchiya, A. Nakagawa and Y. Okamura. MNTC International Symposium 2017 (MNTCIS2017), August 27th 2017, Kanagawa/Japan.