

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完

2025年 6 月 25 日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 関西大学化学生命工学部

氏 名 曾川 洋光



【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

易解体性と強接着性を兼備するアルギン酸由来接着剤の開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024年 4月 ~ 2025年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

【本研究の成果】

本研究では、易解体性と強接着性を兼備するアルギン酸 (Alg) 由来接着剤の開発を目的とし、研究を推進した。申請者はこれまで海藻由来の多糖類である Alg にドーパミン (DA) を化学修飾した修飾 Alg (AlgDA) が、修飾前と比較して大幅に向上することを見出している^{1,2)}。AlgDA は水溶性があり、界面に残存した接着残渣を単純な水洗浄により簡便に除去可能でもあった。一方で、水溶性を維持しているが故に、湿潤下で十分な接着強度を維持できない問題点を抱えていた。そこで本研究では、Alg が元来有するイオン応答的なゾル-ゲル転移挙動を易解体性と強接着性のスイッチング機構として利用することで、従来は兼備が難しい二つの背反する特性を兼ね備えたサステナブルバイオ接着剤の開発に取り組んだ。

まず、粘度の異なる AlgNa ($\eta = 80-120, 300, 500, 1,000$ cps) の水溶液に、0.1–1.0 等量の DA・HCl を縮合剤とともに加え、室温で終夜撹拌した。反応溶液を多量のエタノールに投入し、析出した固体を濾別することで DA 導入率、粘度の異なる 20 種類の AlgDA を収率 9–79% で得た。その生成は ¹H NMR および IR スペクトルにて確認し、側鎖置換基の導入率は UV-vis スペクトルにて算出した。次いで、AlgDA 水溶液 (AlgDA_{sol}) に炭酸カルシウム (CaCO₃) とグルコノ- δ -ラクトン (GDL) を加えて AlgDA_{gel} を調製し、完全にゲル化する前にマイカ基板に塗布して貼り合わせ、室温で 24 時間乾燥させた後、せん断接着強度を引張試験により測定した (Fig. 1)。比較のため、CaCO₃ や GDL を添加せずに調製した AlgDA_{sol} ならびに未修飾の AlgNa_{sol} および AlgNa_{gel} でも同様に試験片を作成し、接着強度を測定した。また、他の材質の基板 [銅: C1020P, ステンレス: SUS304, アルミニウム: A1050P, スチレンブタジエンゴム (SBR), ポリ塩化ビニル (PVC), ポリメタクリル酸メチル (PMMA), テフロン (PTFE), 高密度ポリエチレン (HDPE), ガラス板, 木片: ラワンベニヤ] を用いて、同様の実験を実施した。

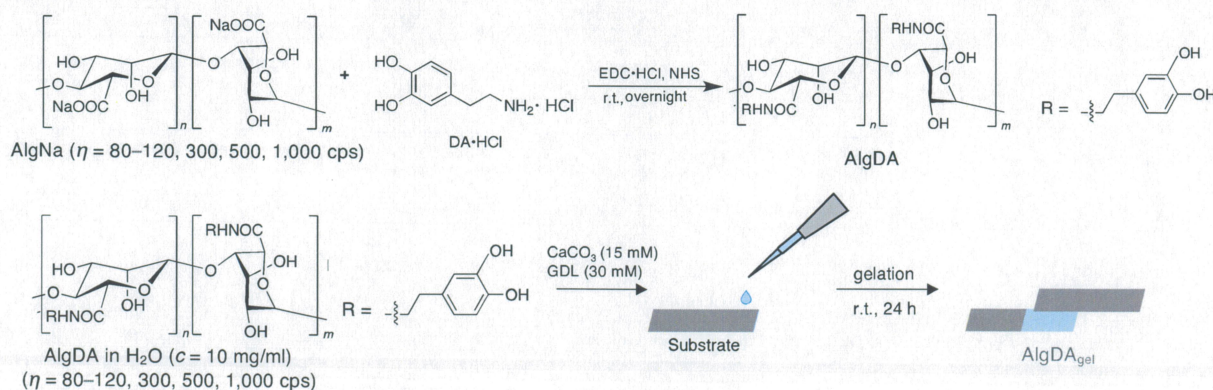


Fig. 1 Synthesis of AlgDA and schematic protocol for the preparation of AlgDA_{gel} test pieces.

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

Fig. 1 上段に示した反応において、DA を 1.0 等量用いた際の DA 導入率は 31–33% であり、用いる DA の等量数を 0.7, 0.5, 0.25, 0.1 と減らすにつれて DA 導入率はそれぞれ 19–24%, 9–18%, 6–9%, 2–6% に低下した。これに対し、AlgNa の粘度と DA 導入率には明確な傾向は見受けられなかった。

Fig. 2 には、Fig. 1 に示した各種条件と同じまま別途調製した円筒状 ($\Phi = 16$ mm) の AlgNa_{gel} および

AlgDA_{gel} サンプルの弾性率の周波数依存性 ($f = 0.1$ – 10 Hz) を測定した結果を示す。いずれの場合も貯蔵弾性率 (G') は損失弾性率 (G'') よりも大きくなり、ゲル化していることが確認された。また、AlgDA_{gel} の G' は AlgNa_{gel} の G' よりも低くなった。これは、DA の導入に伴い、架橋構造形成に重要なカルボキシ基がアミド結合に変換され、 Ca^{2+} との Egg-box 構造の形成³⁾ が不利となり、架橋密度が下がったためと考えられる。

続いて、被着体にマイカ基板を用いて AlgDA_{sol} および AlgDA_{gel} の接着試験を行なったところ、粘度の違いによる接着強度への影響が顕著に現れた (Fig. 3a)。これは粘度、すなわち分子量の増大に伴い、接着層における分子鎖同士の絡まり合いが増加したためと考えられる。一方で、DA 導入率と接着強度には、明確な傾向が確認されなかった。また全体的に AlgDA_{sol} の接着強度 (Fig. 3a) が、AlgDA_{gel} (Fig. 3b) よりも高い傾向が認められた。AlgDA_{gel} ではマイカのヒドロキシ基と Alg のカルボキシ基やヒドロキシ基、カテコールのヒドロキシ基がゲル化の際に網目構造の形成を阻害し、カテコール基の凝集が起こりやすくなり、接着強度が下がったと推測される。今回合成した AlgDA_{gel} 中、最も高い接着強度を示した試料 (AlgNa の $\eta = 1,000$ cps, DA 導入率 = 19%) を用いて、種々の基板に対する接着強度を評価した (Fig. 4)。AlgDA_{gel} は、PVC, PMMA, PTFE および HDPE 基板に対し、対応する AlgDA_{sol} よりも高い接着性を示し、その優位性が示された。これらの疎水性の基板の表面と AlgDA_{gel} との相互作用は小さく、接着層でのゲル化に伴う網目構造の形成が接着力発現に効果的に作用したと推測される。

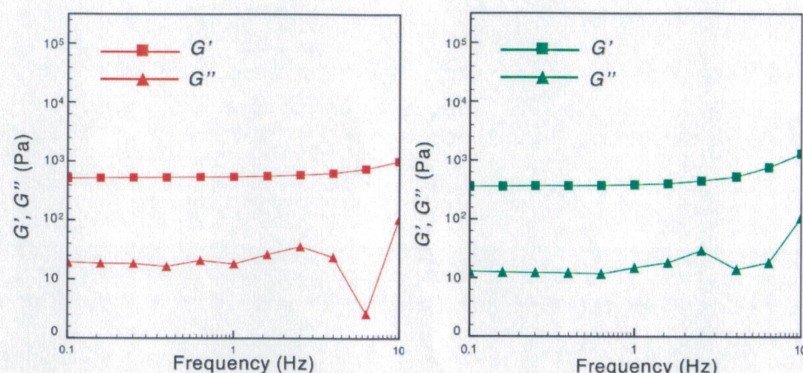


Fig. 2 Frequency dependency of G' and G'' of AlgNa_{gel} (left) and AlgDA_{gel} (right). The strain was fixed at 0.1 % and the measuring temperature was set at 25 °C.

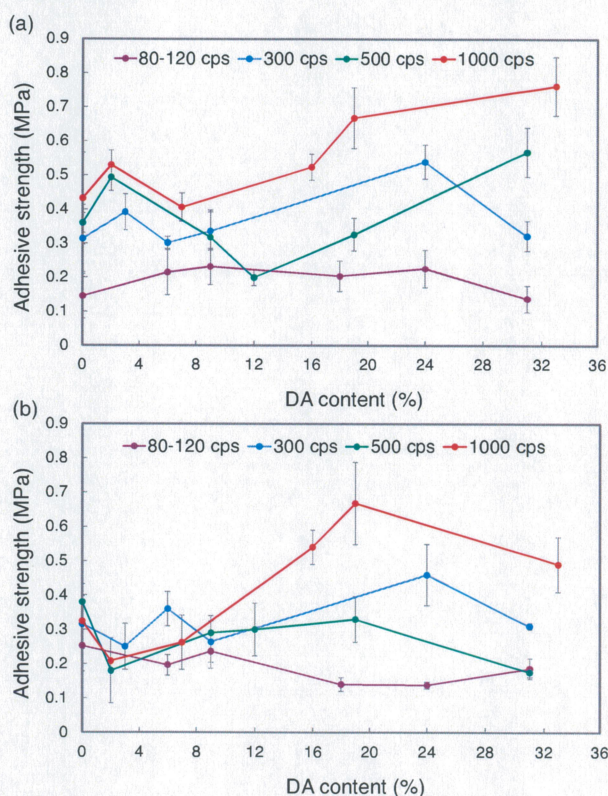


Fig. 3 Adhesive strengths (substrate: mica) of (a) AlgDA_{sol} and (b) AlgDA_{gel} prepared from AlgNa's with various viscosities. The data point with 0% DA content in (a) and (b) corresponds to AlgNa_{sol} and AlgNa_{gel}, respectively.

Fig. 5 には接着試験片作製時の GDL 濃度を変化させた際の, AlgDA_{gel} の接着強度を評価した結果を示す。GDL 濃度が 90 mM の時に接着強度は最大値を示し, それ以降は濃度上昇に伴って低下した。GDL 濃度の増加は, ゲル化の進行をより強く誘起していると推察されることから, 接着層における過度なゲル形成が, 接着強度の向上を阻害する可能性が示唆された。

最後に, 接着基板からの AlgDA_{gel} の除去について検討を行った。AlgDA_{sol} は簡便な水洗浄によって基板表面から除去できることが, これまでの検討により明らかとなっている¹⁾。同様の検討を AlgDA_{gel} で実施したところ, 5 分間の超音波洗浄により, 洗浄前には光学顕微鏡観察で確認されていた AlgDA_{gel} 残渣 (Fig. 6a) が除去されたことが示唆された (Fig. 6b)。また, 洗浄前後の基板に対して ATR-IR 測定を実施した結果, 洗浄前に観測されていた Alg 由来の C=O 伸縮振動は, 洗浄後には消失していた (Fig. 6c)。これらの結果から, AlgDA_{sol} のみならず AlgDA_{gel} においても水洗浄による除去が可能であることが明らかとなった。AlgDA_{gel} は水には不溶であるものの, 膨潤は可能であるため, 簡便な除去に寄与したものと考えられる。

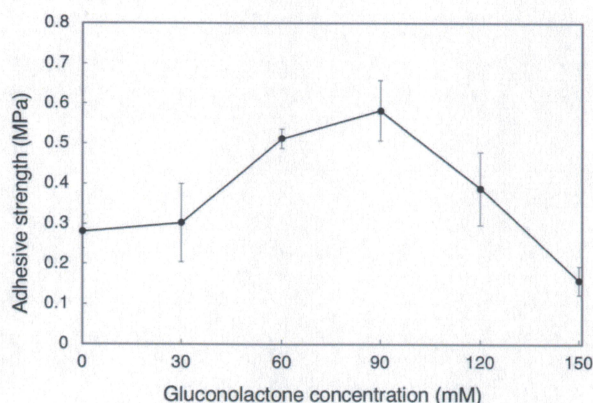


Fig. 5 Adhesive strengths of AlgDA_{gel} prepared with different GDL concentration for mica substrate. The samples were prepared from AlgNa with $\eta = 1,000$ cps, DA content =19%.

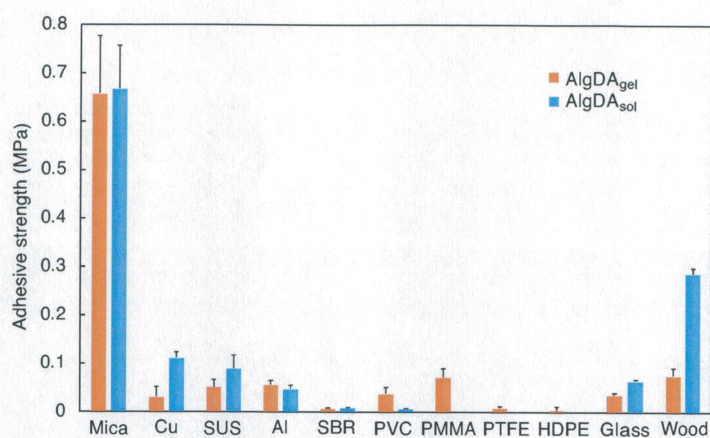


Fig. 4 Adhesive strengths of AlgDA_{sol} and AlgDA_{gel} for various substrates. The samples were prepared from AlgNa with $\eta = 1,000$ cps, DA content =19%.

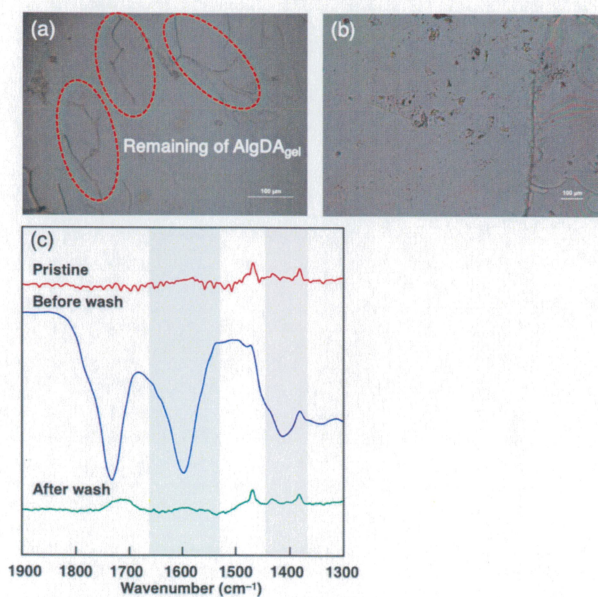


Fig. 6 Photographs (gage length= 100 μ m) of mica substrate: (a) soon after tensile tests using AlgDA_{gel}, and (b) after washing with H₂O for 5 min under ultrasonication. (c) ATR-IR spectra of mica substrates before and after washing.

【本研究のまとめと今後の課題】

本研究では、易解体性と強接着性を兼ね備えたサステイナブルバイオ接着剤の開発を目的として、AlgDA_{gel}を用いた検討を行った。原料として用いる AlgNa の溶液粘度や DA 導入率、ゲル化を誘起する GDL 濃度、さらに使用する接着基板が接着強度に与える影響について系統的に明らかにし、接着強度向上に向けた一定の指針を得た。また、AlgDA_{gel} が水洗浄によって除去可能であることを見出し、易解体性と強接着性の両立を実現するサステイナブルバイオ接着剤としての高い可能性を示した。

一方で、その接着性能のさらなる向上は今後の課題である。現時点では、最適化条件においても、せん断接着強度は 1.0 MPa を上回っておらず、実用化を見据えると十分とはいえない。また、マイカ以外の基板に対する適用性も限定的であり、高湿潤環境下における接着挙動の検討も十分に行えておらず、これらは今後の検討課題である。ビスカテコール型アミンの導入やゲル化条件のさらなる最適化などが、改良のための有望な方策として挙げられる。先述の課題を解決していくことで、当初の目的であるサステイナブル材料の実用的な開発に大きく近づくことを期待される。

参考文献

- 1) Inata, S.; Nakanishi, S.; Sogawa, H.; Sanda, F. *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upae062. DOI: 10.1093/chemle/upae062/7637767
- 2) Inata, S.; Sogawa, H.; Sanda, F. *Polym. J.* **2023**, *55*, 785–795. DOI: 10.1080/00218464.2016.1209114
- 3) Draget, K. I.; Østgaard, K.; Smidsrød, O. *Carbohydr. Polym.* **1990**, *14*, 159–178.

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

該当無

(5) 本研究の成果の公表先

・学術論文

- 1) “ビスカテコール含有アミンを縮合したアルギン酸の合成と接着性評価”, 中西祥吾・曾川洋光*・三田文雄*, 日本接着学誌, 2025 年, in press.
- 2) “Catechol-containing alginate adhesives: Effect of alginate viscosity and Ca^{2+} addition for their adhesion properties”, Gakuto Kitajima, Hiromitsu Sogawa*, Fumio Sanda*, under preparation.

*責任著者

・学会発表

- 1) “カテコール誘導体を置換したアルギン酸の接着能とカルシウム添加が及ぼす影響”, 曾川洋光・中西祥吾・北島岳人・三田文雄, 日本接着学会第 62 回年次大会, B-8, 2024 年 6 月
- 2) “アルギン酸由来接着剤: 合成, 接着性およびイオン応答性”, 曾川洋光・北島岳人・中西祥吾・三田文雄, 第 73 回高分子討論会, 2S04, 2024 年 9 月
- 3) “天然高分子の機能化による環境調和型接着剤の開発”, 曾川洋光, 日本接着学会関東支部第 280 回関東支部月例講演会, 2025 年 1 月 (招待講演)
- 4) “カテコール含有アルギン酸接着剤のカルシウム添加によるゲル化と接着特性”, ○北島岳人・曾川洋光・三田文雄, 日本接着学会第 63 回年次大会, C-4, 2025 年 6 月
- 5) “アルギン酸由来の環境調和型材料の開発 (仮)”, 曾川洋光, 繊維学会西部支部若手講演会・高分子学会九州支部若手研究者創発フォーラム 合同開催, 2025 年 10 月 (招待講演)

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。