

研究成果報告書

所属機関
関西大学 化学生命工学部

職名
准教授

氏名
曾川 洋光

研究テーマ

海藻バイオマス由来接着剤の水中での可逆的接着能制御

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年、申請者らはバイオマス資源を活用することで、アルギン酸(Alg)由来の水溶性接着剤の開発に成功している。この接着剤はマイカやプラスチック樹脂に対して優れた接着強度を示すとともに、簡便な水洗浄により被着体からの接着残渣の除去が可能であった。しかしながら、水溶性があるが故に湿潤下、水中下においては、十分な接着能を発現しない問題点もあった。そこで本研究では、Algが塩化カルシウム等の添加に伴いゲル化反応が進行する特徴を活用し、水存在下でも十分な接着能を示し、且つそれを可逆的に制御可能な接着剤の開発を目的とした。本目的達成のため、以下の2点に注力して実験を実施した。

- ・優れた接着能を示すAlg由来水溶性接着剤の開発
- ・Alg由来水溶性接着剤のゲル化

2. 研究成果および考察

- ・優れた接着能を示すAlg由来水溶性接着剤の開発

これまでAlgにドーパミンを修飾したAlgDAが優れた接着能を示すことが分かっていた。ドーパミン中に含まれるカテコール構造はイガイ等の接着タンパク質中にも多く含まれ、その高い接着能の鍵構造と知られている。一方、カテコール構造より一つヒドロキシ基の少ないフェノール構造を含有するポリマーは、概してその接着能が低下する。そこで本項目では、チラミン (TA)、ホモベラトリルアミン (HVTA)および2-フェニルエチルアミン (PA)を導入したAlgTA, AlgHVTA, AlgPAをそれぞれ合成し (図1), AlgDAと接着能を比較した。各誘導体の生成は¹H NMRおよびIRスペクトルにて確認し、側鎖官能基の導入率はUV-visスペクトル測定にて算出した。次いで、各Alg水溶液 ($c = 10 \text{ mg/mL}$)を調製し、マイカ基板に塗布して貼り合わせ、24時間乾燥させた後、引張せん断強度を測定した。AlgTA, AlgHVTA, AlgPAいずれもAlgDAと同様にマイカ基板に対して良好な接着性を示した (図2)。官能基の導入率が同程度の場合、接着性はAlgPA < AlgHVTA < AlgTAの順に大きくなる傾向が認められた。ヒドロキシ基を有するAlgTAは、有さないAlgHVTA, AlgPAと比較して

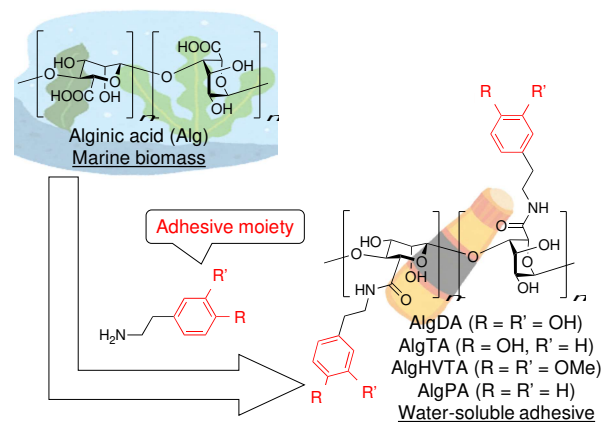


Figure 1. Chemical structures of Alg-based adhesives

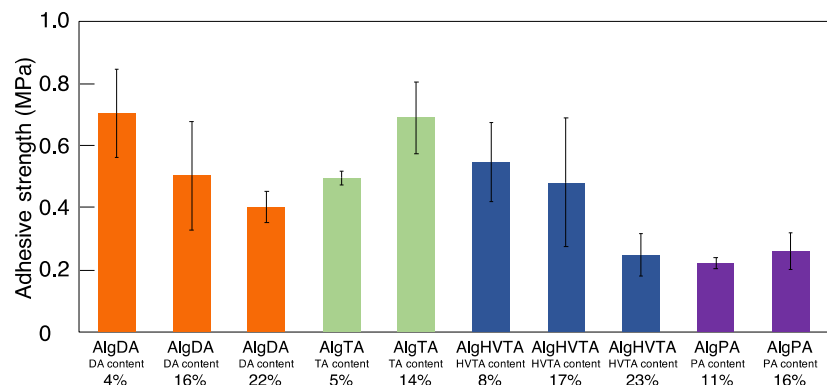


Figure 2. Adhesive strength of AlgDA (DA content = 4, 16, 22%), AlgTA (TA content = 5, 14%), AlgHVTA (HVTA content = 8, 17, 23%) and AlgPA (PA content = 11, 16%) for mica substrates.

マイカ基板との水素結合能が高く、より良好な接着性を示したと考えられる。一方で、AlgPAも一定の接着性を示したことから、ベンゼン環とマイカ間の疎水性相互作用も接着性発現に寄与していることが確認された。また、ヒドロキシ基の数が異なるAlgTAとAlgDAについて、その接着性を導入率に応じて比較した。AlgTAはTA導入率の高いものが高い接着性を示した一方、AlgDAはDA導入率が高くなるにつれて接着性が低下した。Algの側鎖に導入されたDA部位同士は、高導入率では凝集しやすく、マイカ表面との相互作用が阻害されたと推測される。結果として、4-5%の導入率ではAlgDA、14-16%の導入率ではAlgTAがより良好な接着性を示した。AlgHVTAもAlgDAと同様にHVTA導入率が高くなるにつれて接着性が低下する傾向が観測され、これもHVTA部位同士の凝集に起因していると考えられる。

またAlgDAを用いた際の被着体（マイカ基板）を引張試験により剥離後、接着部位を水に2時間浸漬して洗浄し、顕微鏡で観察した（図3）。未利用のマイカおよび剥離後すぐのマイカ表面についても同様に観察し、その状態を比較した。剥離後すぐの表面には残存するAlgDAが確認された一方で、洗浄後のマイカにはAlgDAの残存は確認されなかった。IR、XPS測定でも同様の結果が確認され、洗浄後のマイカ表面にはAlgDAが残存していないことが明らかとなった。これらの結果は、被着体のリサイクル、リユースが可能であることを示唆するものであり、Alg由来接着剤は環境調和型接着剤としての応用が期待される。

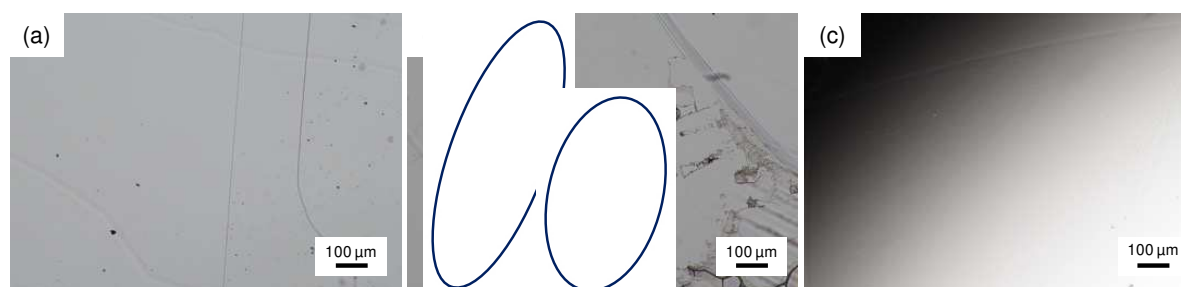


Figure 3. Photographs (gauge length = 100 μm) of mica substrates: (a) pristine mica, (b) soon after tensile tests using AlgDA (DA content = 4%), and (c) after washing with H₂O for 2 h.

先述のように、AlgDAでは導入率が高くなるにつれDA部分の凝集が促進され、接着能が低下する傾向が観測された。そこで導入率が低い場合において、局所カテコール濃度が高い分子を用いた場合はどのような挙動を示すかについて知見を得るため、一分子内に複数のカテコール基を有するアミン誘導体を新たに合成し、これをAlgに置換することでAlg-1を得た（図4）。

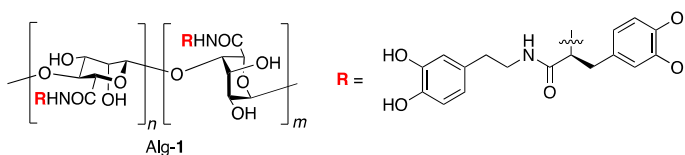


Figure 4. Chemical structure of Alg-1

1の導入率が33%の場合において、これまでと同様の手法によってマイカ基板に対する接着強度を評価した結果、0.32 MPaと算出された。同程度の導入率のAlgDAは合成されておらず、現状では局所的なカテコール濃度の増大が及ぼす影響は不明確なままである。今後、反応条件を種々検討し、1の導入率がより低いAlg-1を合成し、その接着強度を評価していくことで、これを明らかにできると期待される。

・Alg由来水溶性接着剤のゲル化

ゲル化後の接着能を評価するため、マイカ基板にAlgDAを塗布した試験片を1.0 M CaCl₂水溶液に24時間浸漬し、水で洗浄後、乾燥することで接着強度の評価を試みた。しかしながら、乾燥後の試験片はすぐに剥がれてしまい、接着強度を定量的に評価することができなかった。CaCl₂水溶液の濃度と浸漬時間をいくつか検討したが、いずれの場合も試験片は弱い力で剥がれてしまった。剥離後の試験片を観察したところ、AlgDAを塗布した場所は白く白濁していたことから、接着基板間でのゲル化は進行していると考えられる。しかしながら、CaCl₂水溶液を用いることでゲル化が瞬時に進行し、AlgDAが凝集収縮してしまうことで十分な接着能が発現していないと推測される。そこで文献（M. Dalheim *et al.* *Gels*, 2019, 5, 23）を参考にCaCO₃とグルコノデルタラク톤（GDL）を用いたゲル化を検討した。まず、AlgNaをφ 25 mmのウェルプレート中にCaCO₃とGDLを添加し、終夜静置したところ、自立可能な円筒状のゲル化サンプルが得られた（図5a）。次いで、同様の条件でAlgDAのゲル化を試みたところ、粘度の増加は確認されたが、ウェルプレートから取り出すことは困難であっ

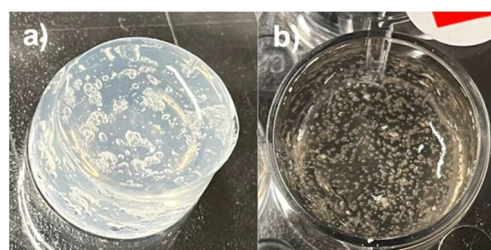


Figure 5. Appearance of samples. (a) Gelled AlgNa and (b) CaCO₃-treated AlgDA.

た (図5b)。Algのゲル化にはカルボン酸部分がCa²⁺とキレート配位することが肝心であり、AlgDAはそのカルボン酸部分が一部アミド結合に変換されていることで、ゲル化が進行しにくくなったと考えられる。

3. 将来展望

本研究では、湿潤条件で接着能が発現するAlg由来バイオ接着剤の開発に取り組んだ。乾燥条件においては、カテコール構造を有するAlgDAだけではなく、その誘導体であるAlgTAやAlgHVTAも良好な接着能を発現することが明らかとなり、高導入率条件ではAlgTAの接着能がAlgDAよりも優れていることも確認された。これらの挙動は湿潤条件での接着能を評価する上でも参考になると考えられる。CaCl₂水溶液を用いて調整されたAlgDAのゲル化サンプルは十分な接着能を発現しなかったが、ゲル化条件を変更したサンプルでは異なる結果を示すと推測される。今後、そのゲル化条件をより詳細に検討し、湿潤条件でも機能するAlg由来接着剤が得られると期待される。これらの成果は、サステイナブル社会の実現に大きく貢献すると予想される。

4. 研究発表

[1] S. Inata, H. Sogawa, F. Sanda, *Polym. J.* **2023**, DOI: 10.1038/s41428-023-00770-z.

[2] S. Inata, H. Sogawa, F. Sanda, *Chem. Lett.* **2023**, in revision.

[3] 稲田壮偉・曾川洋光・三田文雄, "カテコール基を有するアルギン酸の合成と接着能", *日本接着学会第59回年次大会*, B-5, **2021**.

[4] 稲田壮偉・曾川洋光・三田文雄, "藻類バイオマス由来水溶性接着剤の開発", *日本接着学会第60回年次大会*, P19A, **2022**.

[4] 稲田壮偉・曾川洋光・三田文雄, "アルギン酸由来水溶性接着剤の開発", *日本ゴム協会2022年年次大会*, A-3, **2022**.