

フジシール財団 研究助成事業
成果報告書

公益財団法人フジシール財団
理事長 岡崎 裕夫 殿

報告日 令和3年5月31日

研究課題	マイクロプラスチックによる海洋汚染低減を指向した 海水応答型自己修復性高分子材料の開発		助成金額 300万円
ふりがな	えじま ひろたか		研究助成申請年度
研究者氏名	江島 広貴		2019年度 ・ 2020年度
所属機関	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻		研究期間
役職	准教授		2020年4月1日～2021年3月31日
連絡先	〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 TEL 03 (5841) 7170		

下記の通り、研究成果を報告いたします。

記

1. 研究成果の概要（こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。）

近年、マイクロプラスチックによる海洋汚染が社会問題として大きくクローズアップされている。この課題を解決するにはプラスチック材料のライフサイクルマネジメントや法規制が重要であり各所で進められている。一方で、脱プラスチックは生活の質を低下させるため環境調和型高分子材料開発による解決法も併せて模索すべきである。そこで本研究では、地球環境と調和しながら長年進化してきた海洋生物の生体材料（e. g. ムール貝の足糸）に着目し、海洋調和型高分子材料の新たな設計指針を得ることを目的とした。

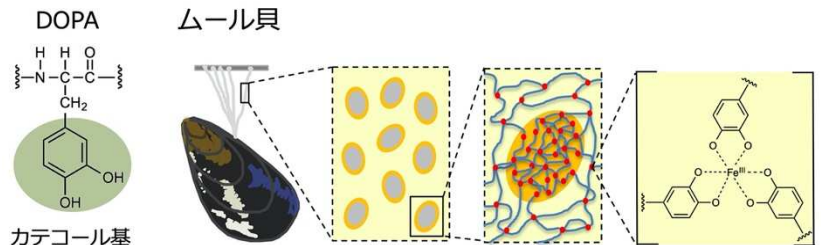


図1. ムール貝の足糸は自己修復性を示す。足糸は芯鞘繊維状でCore部位は主にコラーゲン、Clad部位にはジヒドロキシフェニルアラニン（DOPA）含有タンパク質を多く含む。DOPA側鎖のカテコール基が鉄イオンと錯形成をし、犠牲結合としてふるまう。足糸のClad部位は海島構造を取り、犠牲結合の粗密ドメインが自発的に形成している。

ムール貝（図1）は接着の難しい海水中であっても、岩に強固に付着し、波にさらわれることはない。この事実は生物学者の興味を惹き、詳しく研究されてきた。これまでにチロシンが翻訳後修飾されてできるDOPAを多量に含む6種類の特殊なタンパク質（mfp1-6）が同定されており、mfp2-6は接着部位である足糸のみで発現している。そのためDOPA側鎖のカテコール基が岩石表面と水素結合することで強固に接着していると考えられるようになった。さらに、ムール貝の足糸中のカテコール基は接着性に寄与しているだけでなく、海水中の金属カチオンと配位結合して架橋点としても働いていることがわかってきた。足糸を電子顕微鏡で観察してみると、この架橋が密なドメインが自己組織的に形成されている（図1）。架橋密度が高い島状ドメインはヤング率が大きく、足糸の力学強度を高める役割を果たす。引張応力が加わると架橋密度が疎な海状マトリックス中で架

橋が優先的に切れて応力を分散させる。しかし切断された架橋は、海水中から金属イオンが補われることで再形成する。これによって応力を散逸し、クラックが小さい段階で自発的に修復することで決定的な破断を未然に防いでいる。そこで本研究ではこのムール貝足糸の力学物性向上かつ海水応答型自己修復性を両立する材料設計指針を人工ポリマーに転用可能かどうか検討した。

まず、ムール貝の足糸に豊富に含まれるカテコール基(図1)を側鎖に修飾したアクリル系ポリマーを図2に示した経路で重合した。アクリル酸と塩化アクリロイルをトリエチルアミン存在下、THF中で反応させることでアクリル酸無水物を得た。このアクリル酸無水物とドーパミン塩酸塩をトリエチルアミン存在下ピリジン中で反応させることで、カテコール基をもつモノマーであるドーパミンアクリルアミド(DA)を得た。最後にDAを*n*-ブチルアクリレート(BA)と共重合し、カテコール基を側鎖にもつポリ(ドーパミンアクリルアミド-*co*-*n*-ブチルアクリレート)(P(DA-*co*-BA))を合成した。P(DA-*co*-BA)の生成はNMRとFT-IRによって確認し、GPCから数平均分子量は(M_n)は78,000、多分散度(M_w/M_n)は2.1であった。

カテコール基は金属イオン種によって mono 錯体から tris 錯体まで形成できるが、本研究では金属イオン種の結合力の比較を単純化するために用いる金属イオンを 2

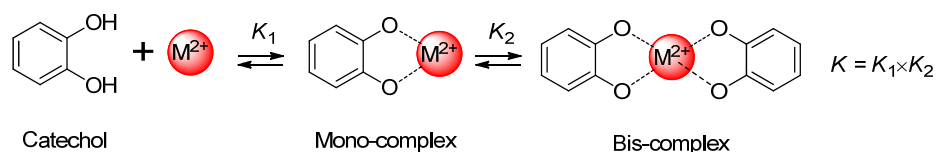


図3. カテコールと2価の金属イオンとの錯形成。

価に固定し、その候補として比較的硬い塩基であるカテコールに対して硬い酸である Ca^{2+} 、比較的軟らかい酸である Ni^{2+} を主に用いた。また、2価の金属イオンの他にカテコールとボロン酸エステルを形成する 1,4-benzenediboronic acid (B)も用いることにした。結合定数 K は図3に示すように $K_1 \times K_2$ で表され、 K_1 及び K_2 はUV-vis測定から求めた。結合定数を算出するに当たり、溶媒としてメタノール、錯形成に必要な塩基としてトリエチルアミンを用いた。カテコール基と Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、B間の結合定数はそれぞれ 4.0×10^6 、 1.6×10^8 、 $6.6 \times 10^5 M^{-2}$ であった。

P(DA-*co*-BA)中のカテコール基が全て消費する当量の架橋剤 M^{2+} (0.67 mmol) をメタノール (5 mL) に溶解した後に P(DA-*co*-BA) (1.80 g, 1.34 mmol catechol group) 及びトリエチルアミン (0.19 mL, 1.34 mmol) を溶解させたクロロホルム (60 mL) 溶液と混合し、室温で3時間攪拌した。混合溶液を直径75 mmのテフロンシャーレに注ぎ、室温で一晩静置した。その後、50℃で3時間真空乾燥することで溶媒を揮発させた。得られたキャストフィルムをテフロンシート及びアルミ板で挟み、60℃、12.5 MPaの条件で30分間熱圧縮した。フィルムを室温まで冷却した後、デシケーター内で保存した。二種類の架橋剤を混合する系においても合計で0.67 mmolになるように調製してサンプルフィルムを作製した。作製したサンプル名は架橋剤Mを用いて PM_x と省略する。

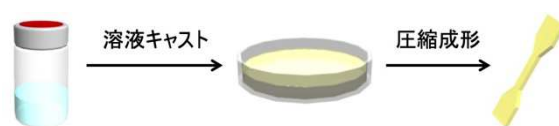


図4. P(DA-*co*-BA)試験片の調製。

得られたフィルムをダンベル状に打ち抜き引張り試験を行った所、その靱性 (MJ/m^3) は0.52 (PNi₁₀₀)、0.67 (PCa₁₀₀)、0.76 (PB₁₀₀)であった。サイクル試験においてはPB₁₀₀が最も大きいヒステリシスを示した。ダンベ

ル状フィルムを中央で切断し、海水中で接触させて所定時間静置した。その後、引張り試験を行い靱性を基準として修復性を評価した (図 5)。最も修復率が高かったのは PB₁₀₀ であり、3 日で元の 91% まで靱性が回復した。PCa₂₀ は 78% の修復率を示した。一方で PFe₁₀₀ や PNi₁₀₀ は修復しなかった。カテコール基と B の結合定数は 10 の 5 乗オーダーであり、適度な結合強度であることが優れた修復率につながったと考えられる。また透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡でフィルムのナノ構造を観察すると PB は架橋点がフィルム全体に均一に分散していたが、PCa では架橋が密な島状ドメインが観察された。ムール貝の足糸に見られるのと類似の組織構造が自発的に形成したことは興味深い。この組織構造が海水修復性能に影響している可能性があるが、今後更なる検討が必要である。

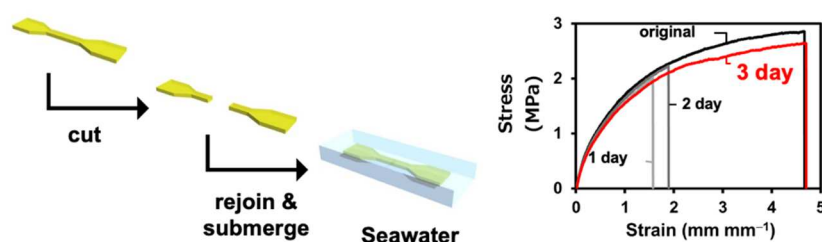


図 5. 海水中での自己修復性評価。

2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性 (こちらに報告いただいた内容はそのまま当財団ホームページ上で公開します。)

プラスチック材料は現代の生活に欠かせない。生産量は約 3 億トン/年で、そのうちの約 8000 万トンが包装用途である。使用後ほとんどは焼却および埋立処理されるが、約 1000 万トンが海洋中に流出していると見積もられている。海に流出したプラスチックは紫外線によって劣化し、波や風などの物理的力で砕かれていく。5 ミリメートル以下のものはマイクロプラスチックと呼ばれ、世界中の海で漂っているマイクロプラスチック片は 5 兆個以上と言われる。これらの表面に有害物質が吸着して濃縮し、様々な生物の体内に取り込まれていることが近年明らかになってきた。我々が食べる魚介類にも含まれており、マイクロプラスチックによる海洋汚染が社会問題として大きくクローズアップされるようになった。この課題を解決するにはプラスチック材料のライフサイクルマネジメントや法規制が重要であり各所で進められている。脱プラスチックは生活の質を低下させるため、環境調和型高分子材料開発による解決法も同時に模索すべきである。

一方で、海洋生物の一種であるムール貝が長年の進化の過程で最適化してきた足糸に目を向けてみると、繰り返し波にさらされる過程で生じるクラックを未然に自己修復することで決定的な破断を防いでいる。本研究課題ではこの足糸の材料設計指針にヒントを得ると、海水中で自己修復する高分子材料を調製できることを示した。更に研究が進めば、完全な破断に至る前に小さなクラックを未然に修復することで、プラスチック材料の海水中における細分化を防ぐことができるようになるだろう。2050 年には海洋に漂うマイクロプラスチックの総重量が魚の総重量を超えると予測されている。後世への負担を最小化し、持続可能な社会を構築するには、長年の進化の上で環境に適応してきた海洋生物の材料設計指針に学ぶ姿勢が有効だろう。

3. 学会発表、学会誌等への論文掲載、産業財産権出願などの実績 (現時点で未発表・未掲載・未出願のため、上記「1. 研究成果の概要」、「2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性」の当財団ホームページ上の公開の延期を希望される場合、その旨 記載してください。)

(1) 学会発表, Hiroataka Ejima “Adsorption and adhesion properties of bioinspired polyphenolic molecules” The 48th IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2020+), 3IS8-19 (May 16-20, 2021)

(2) 産業財産権出願, 江島 広貴, 程 博涵, 特願 2020-196223