

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 2021年 5月 20日

研究課題	環境応答性ナノファイバー被覆による微生物定着制御	助成金額
		300万円
ふりがな	ひがき ゆうじ	研究助成申請年度
研究者氏名	檜垣勇次	2019年度 ・ 2020年度
所属機関	大分大学工学部	研究期間
		2020年4月～2021年3月
役職	准教授	
連絡先	〒870-1192 大分県大分市大字旦野原700番地 TEL 097 ( 554 ) 7895	

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

【緒言】

プラスチックは、成形加工性に優れ、耐久性が高く、ガス透過性が低いために、包装材料として幅広く利用されており、テイクアウト、デリバリー等の業態拡大や保存期間の延長による食品廃棄物低減に大きく貢献してきたが、自然環境中で分解されにくい環境問題として取り上げられている。特に、海洋哺乳動物が海洋に流出したプラスチックを餌と間違えて摂取したり、漁網やロープに絡んだりする生物被害が数多く報告されており、社会問題となっている。こうしたプラスチックによる海洋汚染の対策として、これまでに数多くの生分解性プラスチックが開発されているが、プラスチックの長期耐久性と生分解性はトレードオフの関係にあるため、既存プラスチックと同等の性能を示す生分解性プラスチックの開発だけでは問題の根本的な解決には至らず、**定常状態では従来のプラスチックと同等の高度な耐久性を維持しつつ、海洋環境に流出すると急速に生分解される環境応答性を材料設計に組み込む必要がある。**生分解性プラスチックの微生物分解では、微生物が分泌する分解酵素により高分子鎖が有機酸へと分解され、この有機酸を微生物が摂取して水と二酸化炭素にまで分解される。すなわち、定常時に微生物の定着を阻害する抗菌性、防汚性を示し、**海洋環境においてプラスチック分解微生物の定着を促進する分子システムを考案することで、持続可能な材料設計となりうると着想した。**本研究では、水溶液の塩濃度に応じて界面張力が変化する**光架橋性ナノファイバー皮膜の創成と環境応答性界面張力変化の評価**を目標とした（図1）。

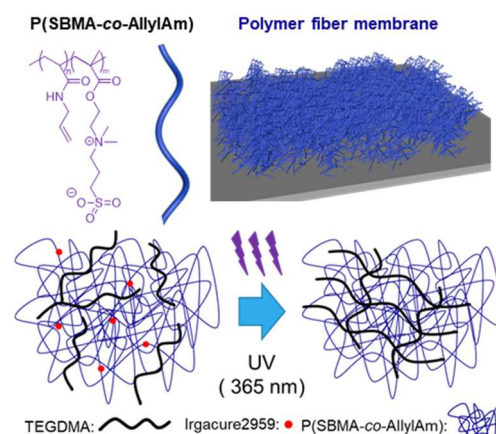


図1. 双性イオン共重合高分子の電界紡糸繊維皮膜と光架橋反応の模式図

## 【実験】

スルホン酸アニオンと四級アンモニウムカチオンで構成されるスルホベタイン基を有するメタクリル酸エステル (SBMA) とアクリル酸 (AA) からなるランダム共重合体 P(SBMA-co-AA) をフリーラジカル重合により合成し、カルボジイミド架橋反応により AA のカルボン酸とアリルアミンを縮合させることで共重合体側鎖にアリル基を導入した P(SBMA-co-AllylAm) (図 2)。合成した共重合体の分子構造は核磁気共鳴分光 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 測定と赤外吸収分光 (FT-IR) 測定により計測し、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定により計測した。P(SBMA-co-AllylAm) 濃度 12 wt% の 2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE) 溶液に光開始剤 (Irgacure 2959) と架橋剤 (トリエチレングリコールジメタクリレート, TEGDMA) を加えて、シリコンウエハにスピンコート製膜したポリメチルメタクリレート (PMMA) 薄膜上に電界紡糸した。電界紡糸は NANON-04 (MEC 製) にて 18G フラットニードルを用いて印加電圧 23 kV で紡糸した。紫外線照射装置 LA-410UV-5 (HAYASHI-REPIC CO., LTD) を用い、石英ロッドレンズにより点光源を拡張し、電界紡糸繊維に波長: 240-400 nm, 紫外線照射強度: 3,500 mW/cm<sup>2</sup> の UV 光を 10 分間照射した。走査型電子顕微鏡 TM-3030 (SEM, 日立製作所製) により、繊維形態を観察した。PMMA 薄膜と架橋前後の P(SBMA-co-AllylAm) 繊維不織布の水/NaCl 水溶液中油滴接触角は、CCD カメラとゴニオステージで構成される自作接触角測定装置を用い、薄膜を水中に固定化して下方からヘキサデカン滴を着滴させた側面画像を解析ソフト ImageJ により、画像解析して計測した。

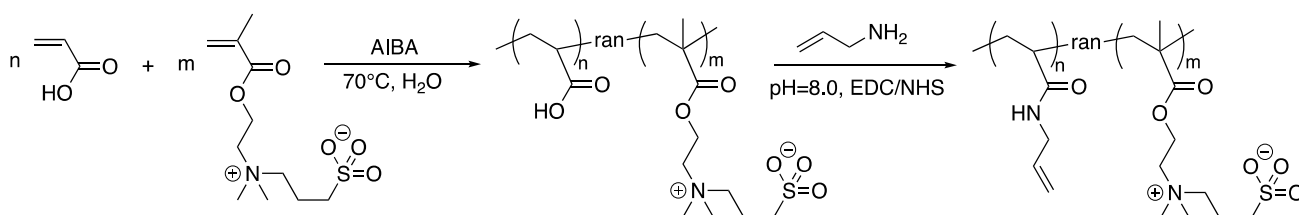


図 2. 光架橋性双性イオン高分子 P(SBMA-co-AllylAm) の合成スキーム

## 【結果・考察】

合成した P(SBMA-co-AA) は、 $M_w$ : 282,000,  $M_w/M_n$ : 2.02 であり、分子量が正規分布であることから顕著な副反応を起こすことなく十分に分子量の高いポリマーが得られた。P(SBMA-co-AllylAm) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにおいて 5.44 ppm と 5.94 ppm にアリル基の不飽和二重結合に帰属されるシグナルが観測され、IR スペクトルにおいて 1568 cm<sup>-1</sup> に二級アミドに帰属されるピークが観測されたため、アミド化によるアリル基の導入が確認された。

溶媒に低表面張力でありながら親水性高分子を高度に溶解する TFE を溶媒に用い、高濃度溶液から紡糸することで安定したポリマージェットが形成され、平均繊維径約 6  $\mu\text{m}$  の均質で繊維表面が平滑なナノファイバー不織布膜が製膜された (図 3)。架橋剤と分子鎖に導入されたアリル基との光架橋反応によるネットワーク構造形成により、繊維が水溶液に不溶化した。水中、500 mM NaCl 水溶液中における未架橋 P(SBMA-co-AllylAm) 繊維不織布膜の油滴接触角はそれぞれ 147°, 127° であり大きく変化した。500 mM NaCl 水溶液中ではスルホベタイン基に対するイオン凝集による静電遮蔽により未架橋は水溶液に溶出する。その結果、疎水性の PMMA 薄膜が露出することで油滴接触角が増大している。水中撥油性は微生物の定着性と関連しており、水溶液中での油滴接触角が高いほど表面に微生物が付着しにくい。すなわち、500 mM NaCl 水溶液中で微生物の定着が促される状態に変化しているとみなすことができる。一方、水中、NaCl 水溶液中における光架橋 P(SBMA-co-AllylAm) 繊維不織布膜に対する油滴接触角はそれぞれ 170°, 168° であ

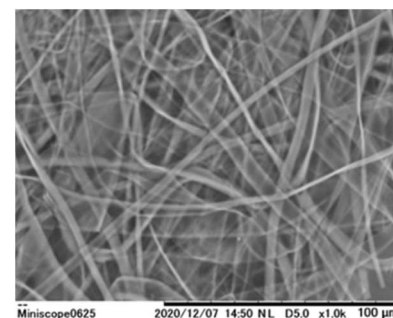


図 3. P(SBMA-co-AllylAm) 電界紡糸不織布の SEM 観察像

った (図 4)。P(SBMA-co-AllylAm)繊維が高度に水和膨潤し、油滴／繊維界面の界面自由エネルギーが高くなるため高度な撥油性を示したが、電解質濃度による劇的な濡性 (接着性) の変化は発現しなかった。

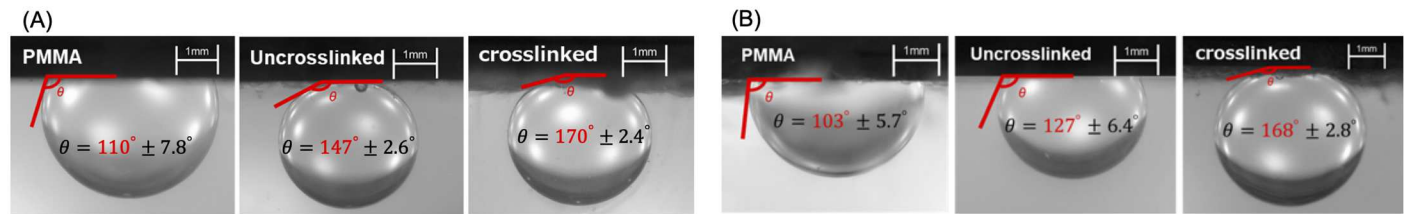


図 4. (A) 水中, (B) 500 mM NaCl 水溶液中における PMMA 薄膜 (左端), 未架橋 P(SBMA-co-AllylAm)繊維不織布膜 (中央), 架橋 P(SBMA-co-AllylAm)繊維不織布膜 (右端) に着滴したヘキサデカン滴の側面像と接触角

### 【結言】

双性イオン高分子に光架橋ユニットを導入した共重合体 P(SBMA-co-AllylAm)の電界紡糸繊維不織布皮膜を創成することができた。架橋 P(SBMA-co-AllylAm)繊維は水溶液中で溶出することなく、水中、NaCl 水溶液中において繊維形状が維持され、高度な撥油性を示した。一方、未架橋 P(SBMA-co-AllylAm)繊維は NaCl 水溶液中で直ちに溶解し、下地の疎水性 PMMA が露出することで表面の濡れ性が変化した。すなわち、海洋環境 (高 NaCl 濃度水溶液) において海洋細菌の定着性が変化する環境応答性皮膜を構築することができた。海洋環境におけるプラスチック分解微生物の定着試験、皮膜の密着性、定常時における触感、意匠性などの課題は山積しているものの、環境応答性微生物定着許容分子システムの実現に向けた材料設計指針を提供することができた。

## 2. 研究成果のパッケージ産業への貢献の可能性

海洋プラスチック問題の顕在化を受け、新たな生分解性プラスチックの開発や、生分解性プラスチックの結晶状態と生分解挙動の相関解明などの材料化学的アプローチと、生分解性プラスチック分解微生物の特定とその分解機構などの生物工学的アプローチの両面から、問題解決に向けた研究が盛んに行われている。一方、生分解性プラスチック成形品表面の微細構造による微生物の付着性制御と分解活性制御についても、既に先行研究が報告されている。使い捨てが想定される包装用プラスチック資材はプラスチック用途の大部分を占めており、その多くは適切に廃棄されサーマルリサイクルに供されるものの、環境中への流出も少なくない。また、漁網や漁具などの海洋資材には、強靱で耐久性の高いプラスチック材料が広く普及しているが、意図せず海洋に投棄される可能性が高い。これらのプラスチック製品を生分解性プラスチックに代替することで、環境中に滞留するプラスチックの削減が可能であるが、従来材料と同等レベルの性能 (気体透過性や強度、耐久性など) と生分解性を兼ね備える必要があるため普及していない。加えて、微生物の定着を抑制することが求められる包装資材や、海洋中で長期間利用されることが想定されている海洋資材の生分解性制御は困難を極める。本研究で提案した環境応答性皮膜は、既存の包装材料による高強度・高耐久性パッケージングに対して皮膜するだけで、海洋環境下でのみ表面の濡れ性を変化させ微生物の定着を促進しうる材料設計に応用できる。微生物の定着性と海洋環境における選択的剥離性を高度に設計することができれば、海洋環境下でのみ生分解が促される包装資材、操業される浅海域では生分解せず、海洋流出して海底に沈んだ後に深海域において急速に生分解される海洋資材の実現も期待される。

## 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

なし