

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4年 5月31日

研究課題	自然と調和した社会を促進する バイオポリマーフィルムの創成と多機能化		助成金額
			500万円
ふりがな	かしま けいた	研究助成申請年度	
研究者氏名	加島 敬太	2019年度 ・ 2020年度	
所属機関	小山工業高等専門学校	研究期間	
役職	准教授	令和2年4月1日～令和3年3月31日	
連絡先	〒323-0806 栃木県小山市大字中久喜771番地 TEL 0285 ( 20 ) 2808 E-mail keitakashima@oyama-ct.ac.jp		

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、環境負荷が少なく再生可能な生物資源を由来とする新規な材料の開発に需要が高まり続けている。本研究では、褐藻類の細胞間物質として海洋中に豊富に存在する高分子多糖であるアルギン酸塩に着目し、生体適合性と環境適応性に優れた **Environmentally-friendly** なフィルムの創成と多機能化に取り組んだ。アルギン酸塩は食品添加物としても使用される安全性に優れた高分子であり、多価金属イオンの添加により高分子鎖同士が架橋されることで安定なゲルを形成する。本研究ではカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )を架橋剤として形成したアルギン酸カルシウムを基材として平膜を調製し、表面修飾による疎水化と生分解性、ナノスケールの構造制御、並びに微粒子の固定化による多機能化を見出した。

1) 疎水性生体ポリマー膜の創成

アルギン酸ナトリウム水溶液を電気乾燥で徐々に乾燥することで薄膜を調製し、塩化カルシウム水溶液の添加によって、親水かつ水に不溶なアルギン酸カルシウム膜(CA)を調製した。このCA膜を乾燥し、エタノール水溶液中にて tetraethylorthosilicate (TEOS) と trimethoxyoctadecylsilane (TMOS) の加水分解反応を進行させながら振とう攪拌することで、有機シリカによる表面修飾を施したアルギン酸カルシウム膜 (OsCA) を調製した。電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた膜の構造観察から、アルギン酸カルシウムで調製したCA膜は極めて平滑な表面を有している(Fig. 1a)のに対して、表面修飾を施した OsCA 膜の表面は微粒子

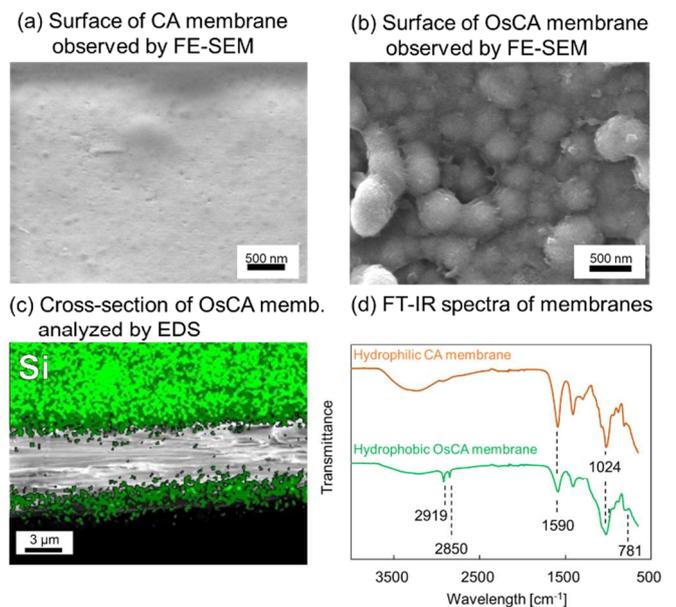


Fig. 1 Characterization of the calcium alginate membranes

積層を有していることを明らかにした(Fig. 1b)。OsCA 膜のエネルギー分散型 X 線分析による元素マッピングでは、Si は膜表面に集中して分布していることを明らかにした(図 1c)。また、フーリエ変換赤外分光光度測定(FT-IR)から、CA 膜、OsCA 膜ともにアルギン酸カルシウムに由来する-C=O に帰属される  $1590\text{ cm}^{-1}$  のピーク、並びにグリコシド結合中の-CO に帰属される  $1024\text{ cm}^{-1}$  のピークが確認された。一方、OsCA 膜においては、有機シリカに由来する Si-O-Si に帰属される  $781\text{ cm}^{-1}$  のピーク、並びに-CH<sub>2</sub>に帰属される  $2919\text{ cm}^{-1}$  と  $2850\text{ cm}^{-1}$  のピークが検出されたことから、膜表面に有機シリカ層が形成されたことを確認した。

疎水化性能を評価するため、液体に対する接触角を測定した。CA 膜に対する水の接触角は  $50^\circ$ 以下となり、親水的な表面を有することを確認した(Fig. 2a)。一方、OsCA 膜における水の接触角は  $130^\circ$ 以上となり、疎水化の効果が顕著に現れた(Fig. 2b)。さらに、種々の液体における接触角を測定することで、疎水化処理によって極性と水素結合による相互作用による表面自由エネルギーが低下することを明らかにした。有機シリコン微粒子層の形成によって、アルギン酸のヒドロキシ基が効果的に被覆され、高い疎水性が発揮されると考えられる。また、フィルム性能の評価として、温度と湿度を制御した環境試験器内における水蒸気透過試験を行った。全ての試験条件で、疎水化した OsCA 膜における水蒸気透過速度は、親水性の CA 膜と比較して低く、フィルム性能の向上に成功した。特に高温高湿度の条件において疎水化による水蒸気の透過阻止性能は顕著に発揮された。

## 2) アルギン酸ポリマーの生分解試験

海洋性高分子であるアルギン酸は、原料となる褐藻類を食料とする生物の代謝によって自然界で分解される。本研究では草食性巻貝であるアワビに着目して、アルギン酸分解成分の抽出に成功した。アワビ粉砕物を純水で抽出した試料液を添加した系では、アルギン酸ナトリウムの分子量が 48 時間で約  $570\text{ kDa}$  から  $8\text{ kDa}$  まで低下し、顕著な生分解性を示した(Fig. 3)。一方、アワビのエタノール抽出物と純水を添加した系では分子量の低下は緩慢であった。水相への抽出条件、並びに特性解析を進めることで、より高度な生分解の制御が期待できる。

## 3) 構造制御と機能性の付与

空隙形成剤としてオリゴエチレングリコール、及びポリエチレングリコールを用いた製膜により、膜内の構造をナノスケールで制御する手法を見出した。これにより膜を透過する分子群を選択的に制御することが可能となり、合目的な包装材としての用途開発が期待できる。

また、吸着機能を有する粘土鉱物のモンモリロナイト、並びに活性炭を膜に固定化することに成功した。モンモリロナイト固定膜にモデル分子として Methylene Blue を吸着させたところ、顕著な吸着が生じた。膜に対する平衡吸着量( $q_e$ )と溶液の平衡濃度( $C_e$ )との関係は、単分子吸着に基づく Langmuir 理論に従った。また、膜への固定化によってモンモリロナイトの吸着能が高い水準で維持されていることを明らかにし、生体高分子フィルムの多機能化を見出した (Fig. 4)。

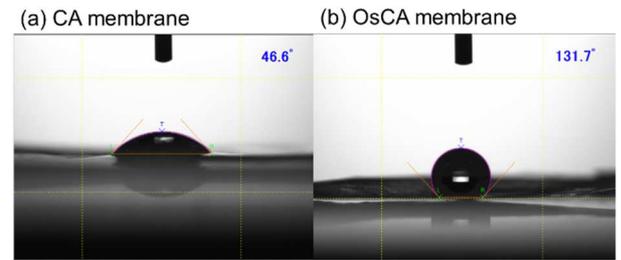


Fig. 2 Contact angles of water on the membrane surface

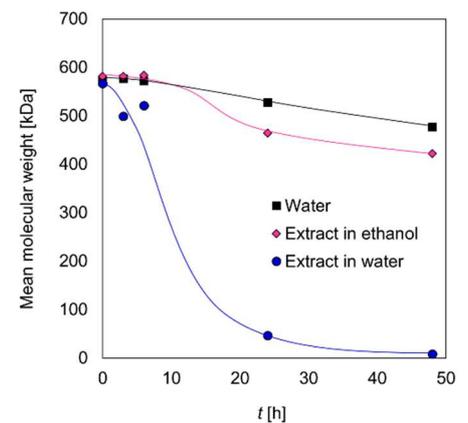


Fig. 3 Biodegradation of alginate polymer by abalone extracts

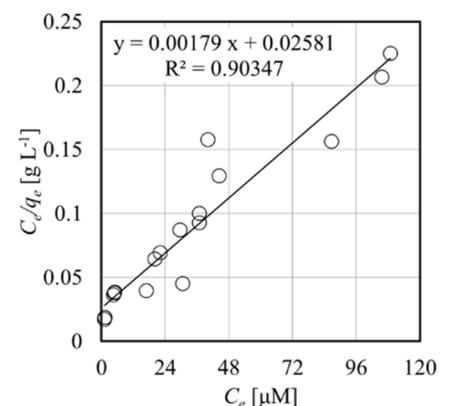


Fig. 4 Langmuir plot obtained from Methylene Blue adsorption on the alginate-montmorillonite membrane

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。）

本研究で見出した機能性アルギン酸膜は、コンブやワカメ等の褐藻類から抽出される高分子多糖を基材として選択することで、生体適合性と環境適応性に優れた Environmentally-friendly なフィルム材料の新領域を拓き、幅広い利用が期待できる。

多糖の高分子鎖を主体とした材料群の課題であった疎水性表面の形成に成功した点は、生物資源由来の包装材を実用に結び付けるアプローチであり、パッケージ産業に大きく貢献すると考えられる。自然界で生分解性が担保されている生物資源材料の産業利用は、環境中での環境負荷に対する懸念を低減するだけでなく、工業的な分解処理プロセスの構築にも有利である。また、製膜に用いる溶媒が水である点は、安全性が重要視される昨今の社会に適応し得る大きな利点である。本研究で主たる膜基材として選択したアルギン酸カルシウムは可食性高分子であり、安全性の高い材料であるだけでなく、実用に供し得る強度と熱耐性を有する。伸張性の付与を中心とした機械的強度の更なる向上によって、社会実装の実現が期待できる。

また、アワビ抽出物によるアルギン酸塩の分解・低分子量化に成功した点は、本研究で開発したフィルム材料の実用化を推し進めるうえで重要な成果である。高分子フィルム材の廃棄時における環境負荷の最小化は世界的な課題であり、新素材の開発において重要な要件となっている。フィルム材料としての研究開発とともに、生分解性を実証した点は、環境適合性に優れたパッケージの創成に向けて有益な成果である。

生体高分子膜の内部構造をナノスケールで制御する技術を確認した点は、材料の化学的組成だけでは成し得ない物理的な構造による特性の付与を可能にする。水や酸素などの低分子量成分は透過させつつ、タンパク質やウイルスといった巨大成分は透過させないといった、合目的な透過性を付与することが期待できることから、様々なニーズに応えるパッケージ材として、開発の基盤となり得る知見である。

さらに、アルギン酸カルシウム膜に機能性微粒子を包括固定する手法を見出した点は、フィルム素材自身が有する生体適合性に加えて、多種多様な機能を簡便に付与できる優位性を有する。この特徴は、包括固定する微粒子の選択によって要求される機能を付与するものである。したがって、フィルム材自身の開発プロセスから機能の付与に関する開発を分離することができ、従来の研究開発を飛躍的に加速することができる。

多糖の高分子鎖を主体とした材料の中でも、海藻由来のアルギン酸は再生産性が高く、資源として安定な供給が見込める材料である。特に、世界6位の排他的経済水域を有し、海藻の利用に歴史的背景が深い日本が世界を先導し得る可能性に富んでおり、パッケージ産業が自然と調和する未来型社会の形成を促進し得る点で、大いに貢献が期待できる。

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（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。）

【原著論文】

Keita Kashima, Tatsuro Inage, Yuko Yamaguchi, Masanao Imai, Tailorable regulation of mass transfer channel in environmentally friendly calcium alginate membrane for dye removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105210.

【国際会議 Proceedings】

Keita Kashima, Superior hydrophobic biopolymer membrane prepared from calcium alginate with surface hydrolysis with organosilicon, The 24th International Congress of Chemical and Process Engineering, Virtually (CHISA2021), March 15 – 18, 2021, (Prague, Czech Republic), Best Poster Award 受賞