# PRESS RELEASE 2025/11/6

5/11/6 常 北海道大学





# キトサンとカテコールから高強度バイオ接着剤を開発

~湿潤環境での接着で医療材料への応用に期待~

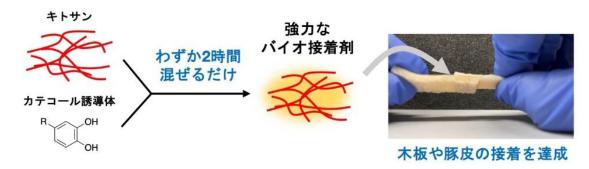
#### ポイント

- ・キトサンとカテコール誘導体の単純な混合で、強力なバイオ接着剤を製造。
- ・木材や豚皮への接着強度をキトサンの化学構造の選択により調整可能。
- ・水中でも豚皮への接着力を保持するため湿潤環境での接着剤やコーティング材の利用に期待。

## 概要

北海道大学大学院地球環境科学研究院の小野田晃教授、北海道立総合研究機構の瀬野修一郎主査、 苫小牧工業高等専門学校の甲野裕之教授、ラ・セレナ大学のマルティネス・ロニー准教授からなる国 際共同研究チームは、多糖キチン\*1 から得られるキトサン\*2 とムラサキイガイの接着タンパク質に由 来するカテコール\*3 基を持つ 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド (DB) \*4 を混ぜ合わせるだけで高性 能なバイオ接着剤\*5 を得る新手法を開発しました。本法は添加剤を一切必要とせず、2 時間の反応で 高強度接着剤を調製でき、従来法と比較して資源循環型社会に適したプロセスです。キトサンと DB の複合接着剤は木板同士を最大 3.12 MPa、豚皮同士を最大 0.55 MPa の強度で接着し、既報の接着 剤に匹敵する性能を示します。 さらに、水中に浸した環境でも 0.09-0.13 MPa の強度を維持すること が明らかとなり、湿潤条件での利用可能性が実証されました。また、摩耗試験では木材表面の耐摩耗 性を大幅に向上するため、接着剤だけでなくコーティング材にも応用できます。加えて、重量平均分 子量  $(M_{M})^{*6}$  や脱アセチル化度  $(DDA)^{*7}$  の異なるキトサンを用いた比較から、木材への接着強度は 分子量に依存し、豚皮への接着は脱アセチル化度に依存する傾向も見出されました。この知見は、対 象物に応じて接着特性を設計する指針となり、幅広い応用展開に役立つと期待されます。本研究は、 天然資源であるキトサンを起点とした高機能性材料開発に新たな道を拓く成果であり、産業利用や医 療応用への展開が期待されます。簡便・持続可能・高性能という三拍子を兼ね備えた次世代接着剤と して、持続可能な社会の実現に大きく貢献することが見込まれます。

なお、本研究成果は、2025 年 10 月 6 日 (月) 公開の ACS Omega 誌にオンライン掲載されました。



キトサンとカテコール誘導体の単純な混合で強力なバイオ接着剤を製造。わずか 2 時間撹拌するだけで、手でカー杯引っ張るくらいでは離れないほどの接着力を示した。 1/5

# 【背景】

環境に優しく生体適合性にも優れた「バイオ接着剤」は、建築、木工、医療の分野において持続可能な材料として注目を集めています。特に、カニやエビの殻に多く含まれるキチンを原料とする多糖「キトサン」は、生体適合性に優れ、ヒドロキシ基やアミノ基を介して様々な材料表面と結合できることから、環境調和型の接着素材として期待されています(図 1)。しかし、キトサン単独の接着力は十分とは言えず、用途拡大には性能の強化が不可欠でした。この課題を解決するため注目されてきたのが、ムラサキイガイの接着タンパク質に含まれる「カテコール基」です。カテコール基は親水性・疎水性を問わず多様な表面と結合でき、キトサンとの複合化によって強力な接着剤を形成できることが知られています。これまでにも、カテコール誘導体とキトサンを化学修飾や縮合剤を用いて結合させる研究が進められてきましたが、複雑な合成操作や残留試薬による不純物の混入など、産業規模での応用には依然として課題が残されていました。このような背景のもと、本研究ではキトサンとカテコール誘導体を添加剤なしで単純に混合するだけで、強力な接着能を持つ材料を合成する新手法の開発に成功しました(p1 図)。

# 【研究手法】

本研究では、自然由来の多糖であるキトサンとカテコール誘導体の一つである 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド (DB) を研究対象としました。まず、重量平均分子量 ( $M_W$ ) や脱アセチル化度 (DDA) の異なる 6 種類のキトサンを用意しました。これらを DB と水溶液中で混合し、外部試薬や触媒を一切使用せずに反応させることで、シッフ塩基形成\*8 に基づくキトサンと DB の複合接着剤(キトサン-DB 接着剤\*9)を作製しました。得られた接着剤の接着性能を評価するため、木材試験片及び豚皮試料を用いたせん断試験\*10 を行い、 $M_W$  や DDA が接着強度に及ぼす影響を比較しました(図 2)。さらに、水中環境下での接着試験により、湿潤条件における性能保持を検証しました。加えて、木材表面にキトサン-DB 接着剤をコーティングした試料については、テーバー摩耗試験\*11 により耐摩耗性を測定し、接着剤としての利用に加えコーティング材としての有効性も評価しました。

### 【研究成果】

木板を対象とした接着試験では、1.50 MPa の接着強度を示し、未修飾キトサンに比べて 70%以上の向上が確認されました(図 3)。特に高分子量のキトサンを用いた場合には最大 3.12 MPa の強度が得られ、分子量の増加が接着性能を大きく高めることが明らかになりました。この結果は、木の主成分であるセルロースのヒドロキシ基とキトサンのアミノ基の水素結合が接着に重要であることを示唆しています。豚皮に対する接着試験では、0.55 MPa の接着強度となり、従来の縮合剤を用いた方法に比べて 5 倍以上の性能を発揮しました(図 3)。豚皮は木板とは逆の傾向が見られ、低分子量のキトサンを用いた接着剤でより高い強度を示しました。この結果は、接着剤の溶解性が豚皮の接着を大きく左右することを示唆しています。豚皮では水中における接着試験でも 0.13 MPa の強度を保持し、湿潤環境での安定性も実証されました。さらに、摩耗試験では、キトサン-DB 接着剤を塗布した木材の摩耗量が非処理木材に比べて約 40%低下し、耐摩耗性の顕著な向上が確認されました。以上の結果から、単純混合で得られるキトサン-DB 接着剤は、多様な条件下で高い接着性能と耐久性を示し、環境調和型の新しいバイオ接着剤として大きな可能性を持つことが明らかになりました。

#### 【今後への期待】

本研究は、キトサンとカテコール誘導体を混合するだけで高強度接着剤を得る簡便な技術を確立し

ました。添加剤や精製を必要とせず環境負荷が小さいため、産業応用に向けた展開が期待されます。 今後は分子量や脱アセチル化度を調整することで素材ごとの接着力を最適化でき、木材や皮膚に加え、 プラスチックやガラスなど多様な材料への応用が見込まれます。湿潤環境下での安定性は医療利用に も有望であり、豊富なキチン資源を活用する本成果は、持続可能な社会に資する新しい接着技術の基 盤となることが期待されます。

# 【謝辞】

本研究は、JST/JICA 地球規模課題対応国際科学技術協力プログラム SATREPS「持続可能な漁業を実現する高付加価値バイオ素材の有効利用(ReBiS)」(JPMJSA2206)、文部科学省・日本学術振興会科学研究費助成事業 学術変革領域研究 A「化学構造リプログラミングによる統合的物質合成科学創成」(JP24H02213)、ノーステック財団(R4 S-3-5 and R5 H-5-3)、池谷科学技術振興財団の支援のもとで行われました。

# 論文情報

論文名 Facile and Additive-Free Synthesis of Chitosan-Catechol Adhesives with Enhanced Adhesive Strength: Performance Evaluation for Wood and Skin Binding(簡便かつ添加剤 フリーなキトサン・カテコール接着剤の合成と木材・皮膚への高強度接着評価)

著者名 小島摩理子 <sup>1</sup>、野田純希 <sup>2</sup>、瀬野修一郎 <sup>3</sup>、Gloria Kamwezi <sup>2</sup>、長岡佑哉 <sup>2</sup>、甲野裕之 <sup>4</sup>、 Ronny Martinez<sup>5</sup>、小野田晃 <sup>1</sup>(<sup>1</sup>北海道大学大学院地球環境科学研究院、<sup>2</sup>北海道大学大学院環境科学院、<sup>3</sup>北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 工業試験場、<sup>4</sup>苫小牧工業高等専門学校、<sup>5</sup>ラ・セレナ大学)

雑誌名 ACS Omega (化学及び関連分野の専門誌)

DOI 10.1021/acsomega.5c06017

公表日 2025年10月6日(月)(オンライン公開)

# お問い合わせ先

北海道大学大学院地球環境科学研究院 教授 小野田晃(おのだあきら)

TEL 011-706-2257 FAX 011-706-2257  $\times$  - $\nu$  akira.onoda@ees.hokudai.ac.jp URL https://onoda-lab.jp

#### 配信元

北海道大学社会共創部広報課(〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp 北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 ものづくり支援センター(〒060-0819 札幌市北区 北 19 条西 11 丁目)

TEL 011-747-2354 FAX 011-726-4057 メール iri-shien@ml.hro.or.jp 苫小牧工業高等専門学校 総務課企画調査係(〒059-1275 苫小牧市字錦岡 443 番地)

TEL 0144-67-8901 FAX 0144-67-0814 メール kikaku@tomakomai-ct.ac.jp

# 【参考図】

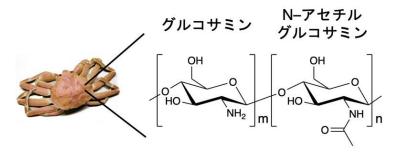


図1. キトサンの分子構造。グルコサミンと N-アセチルグルコサミンがランダムに結合した構造を持つ。

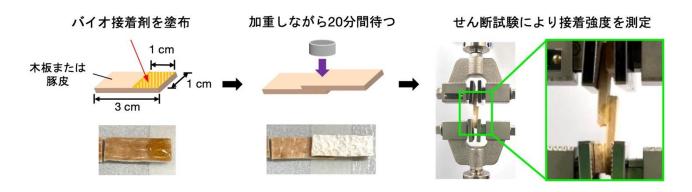
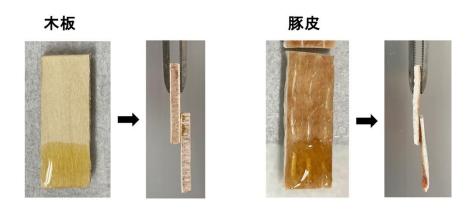


図2. 合成したバイオ接着剤の接着試験の流れ。バイオ接着剤(50 μL)を木板や豚皮の 1cm² 領域に塗布し、一定時間加重した後に接着強度を評価した。



木板と豚皮で強力な接着を達成

図3. バイオ接着剤によって接着された木板と豚皮の様子。

# 【用語解説】

- \*1 キチン … セルロースに次いで多く存在する天然多糖で、甲殻類の殻、昆虫の外骨格、キノコの細胞壁などに豊富に含まれる。N-アセチルグルコサミンが直鎖状に連なった構造を持ち、強度や耐久性に優れる。脱アセチル化によりキトサンとして多用途に活用できる。
- \*2 キトサン … カニやエビなど甲殻類の殻に含まれる多糖類キチンを脱アセチル化して得られる多糖類。分子内にアミノ基やヒドロキシ基を多数含むため、水素結合や静電相互作用を形成しやすい。 生体適合性や抗菌性、生分解性を併せ持つことから、創傷被覆材やドラッグデリバリー材料、農業資材など幅広い分野で利用されている。
- \*3 カテコール … 芳香環に隣接した二つのヒドロキシ基を持つカテコール基を含む化合物の総称。水素結合、 $\pi-\pi$  相互作用など多様な相互作用を示す。
- \*43,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド(DB) … 芳香環に二つのヒドロキシ基と一つのアルデヒド基を持つ化合物。ヒドロキシ基は表面との非共有結合的相互作用を促進し、アルデヒド基はキトサンのアミノ基と反応してシッフ塩基を形成するため、接着剤の合成に適している。
- \*5 バイオ接着剤 … 生物由来の原料や仕組みを利用して作られた接着剤。石油由来の合成接着剤に比べて生分解性に優れ、環境への負荷が小さい。さらに、生体親和性を持つため、創傷閉鎖材や組織接着剤などの医療用途や食品、木材建材など幅広い分野で応用が期待されている。
- \*6 重量平均分子量(M<sub>W</sub>) … 高分子材料において分子量の分布を加味した平均値を示す指標。分子量が大きいと分子同士の絡み合いや分子間相互作用が増し、粘度や機械的強度、接着力などに直接影響する。
- \*7 脱アセチル化度(DDA) … キトサン中に含まれる *N*-アセチル基がどの程度取り除かれているかを示す割合。DDA が高いほどアミノ基が多くなり、水素結合や静電的相互作用の能力が高まる。一方、DDA が低いと疎水性が強まり、水中での溶解性や相互作用様式が変化する。
- \*8 シッフ塩基形成 … アミノ基とアルデヒド基が縮合して生成する C=N 結合(イミン結合)の形成 反応。可逆的でありながら安定な結合を作れる点が特徴。
- \*9 キトサン-DB 接着剤 … キトサンと 3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド (DB) を単純混合して得られる接着剤。
- \*10 せん断試験 … 接着剤で固定した試料に対し、接着面と並行方向に力を加えて接着面が滑るように破壊する試験方法。得られる値は接着剤の性能比較や実用性評価に用いられる。
- \*11 テーバー摩耗試験 … 材料の耐摩耗性を評価する国際的に標準化された試験方法。円盤状の試料を回転させ、その表面に研磨ホイールを押し当てて摩耗させることで、摩耗量を定量的に測定する。