

# 多糖由来の高性能バイオプラスチックの合成と材料化

榎本 有希子 (東京大学大学院農学生命科学研究科)

ayenomoto@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

天然には、グルコースなどの糖単位が様々な組成や結合様式でつながった多糖高分子が数多く存在する。多糖類は、そのままではグルコース単位に存在する水酸基を介した強固な水素結合に由来して、熱可塑性も持たず有機溶媒に不溶であるが、グルコース単位の水酸基をエステル化することで、熱可塑性や有機溶媒に対する溶解性を付与できる。本研究では、これまでプラスチックとしては未利用であった様々な天然多糖類や微生物産生の子多糖類を原料とする様々な多糖のエステル誘導体を合成し、その特性と化学構造との関係を明らかにするとともに、高性能バイオプラスチックとしての利用可能性を提案した。

## はじめに

近年、石油資源の枯渇問題や二酸化炭素排出削減などの社会的要請から、再生産可能な非可食バイオマス資源の材料としての有効利用の重要性が高まっている。木質材料の細胞壁を構成する主要成分には、セルロースや、キシランやグルコマンナンなどのヘミセルロースといった多糖類が存在する (図1)。最も豊富に存在するセルロースは、グルコース単位がβ(1→4)結合した多糖である。古くからその水酸基をエーテル化やエステル化などにより誘導体化することで熱可塑性化合物へと変換され、フィルムや繊維などのプラスチック材料として利用されてきた。

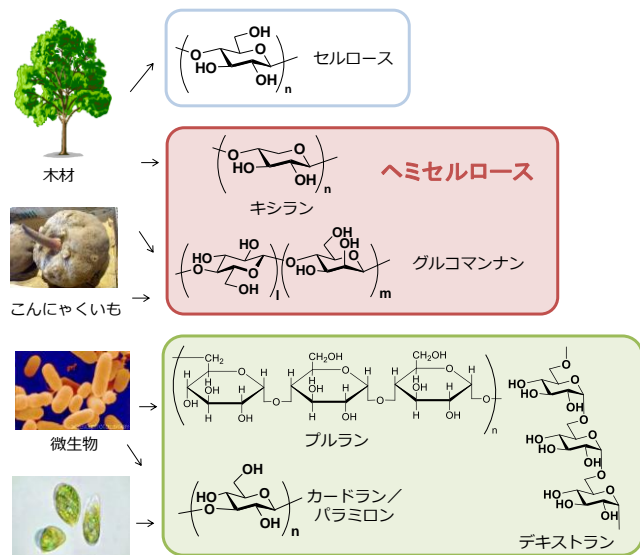


図1 バイオマス由来の多糖高分子

ヘミセルロースは、木材などからアルカリ抽出により得られる低分子量の多糖の総称であり、キシランやグルコマンナンなどが挙げられるが、分子量が数万程度と低く、分岐構造やアセチル基などで修飾されていて複雑な構造を有しているなど、材料として利用するには不十分と考えられ、プラスチックなどの材料としての利用はされてこなかった。また、天然には微生物が産生するプルラン、カードラン、デキストランなどの多糖も存在し、それぞれグルコースが異なる様式でグリコシド結合して構成される。緑藻(ミドリムシ)からもパラミロンとよばれる多糖が産生されている。これらは、食品添加剤や化粧品などとしての利用はされているが、プラスチック材料として利用された例はない。本研究では、これまでプラスチック材料としては未利用であった、様々な天然多糖類を原料として、その水酸基を種々のカルボン酸でエステル化した誘導体を合成し、それらの化学構造の同定、熱的機械的特性を明らかにするとともに、その構造に依存して様々な特徴を発現する高性能バイオプラスチックとしての利用可能性を提案した。

## キシランエステル誘導体

多糖類をプラスチックなどとして用いるためには、性質が均質で再現性のあるものでなければならない。そこで、パルプからアルカリ抽出した高純度のキシランを原料として用い、種々の方法でエステル化を行った。トリフルオロ酢酸無水物とカルボン酸の混合溶液中でキシランを 50°C で加熱攪拌し、炭素数 2 から 12 の種々のアシル基で置換されたキシランエステル誘導体を得た (図 2) <sup>12</sup>。NMR による化学構造解析の結果、キシロース単位中に二つ存在する水酸基がすべて置換された置換度 2 のエステルが得られたことがわかった。DSC 測定による熱的性質の解析により、キシランエステルは、セルロースエステルとは異なり、融点を持たない非晶性の化合物であることがわかった。炭素数 4 以上のキシラン

キシランエステルのクロロホルム溶液から、透明度の高いキャストフィルムを作製できた(図 3a)。また、置換基の炭素数の少ない誘導体でより高い強度(最大 30MPa)を、炭素数の多い誘導体はより高い伸び性(最大 47%)を示した。さらに、電解紡糸法(エレクトロスピンニング法)によりキシランエステルのナノファイバーを作製することにも成功した(図 3b)。さらに、キシランプロピオネートあるいはブチレートを 0.1%添加するだけで、生分解性プラスチックであるポリ乳酸の結晶化が促進され、キシランエステルが造核剤として機能する添加剤効果も見出した<sup>3</sup>。他にも、キシランの水酸基にポリ乳酸をグラフトさせたコポリマーの合成やその特異な結晶構造についても報告している<sup>4,5</sup>。

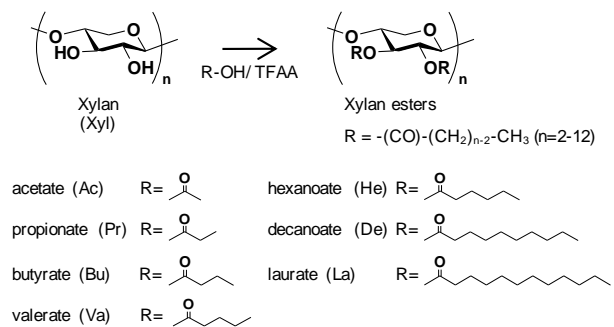


図2. キシランエステル誘導体の合成

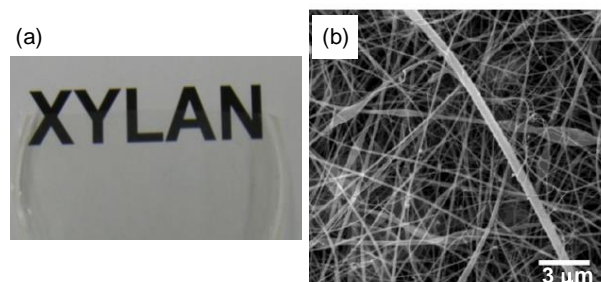


図3. キシランエステルのフィルムおよびナノファイバー

## グルコマンナンエステル誘導体

コンニャクグルコマンナンを原料にそのプラスチック材料化を試みた。トリフルオロ酢酸無水物とカルボン酸との混合溶液を用いて、グルコース及びマンノース単位あたりそれぞれ 3 つずつ存在するすべての水酸基を同一あるいは異なるアシル基で置換した、置換度 3 のグルコマンナンホモエステルあるいは混合エステルを合成した<sup>6-8</sup>。DSC 測定の結果、結晶由来の融点が見られなかったことから、これらのグルコマンナンエステルは、非晶性であることが分かった。アセテートおよびプロピオネート誘導体ではそれぞれ

174°C と 135°C と高いガラス転移点( $T_g$ )を有し、石油由来の非晶性ポリマーであるポリスチレン (PS) やポリメタクリル酸メチル (PMMA) より熱的に安定であることが分かった<sup>6,7</sup>。ホモエス

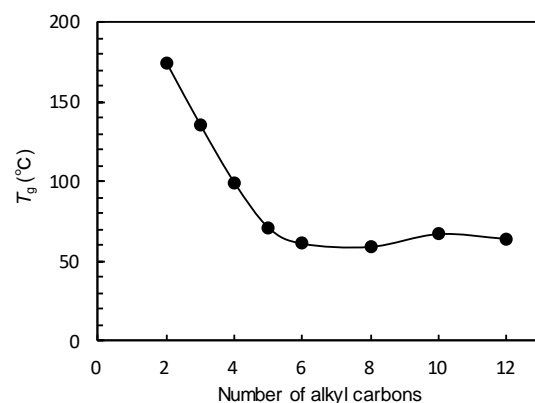


図4. グルコマンナンホモエステルのガラス転移点

テルの  $T_g$  は、アルキル基の炭素数の増加に伴い 174°C から 59°C に低下した (図 4)。また、これらのグルコマンナンエステルをガラス転移点以上の温度で熱圧加工することで、透明度の高い熱圧成形フィルムの作製にも成功した (図 5)。フィルムの引張試験から、短鎖のカルボン酸エステルでは高い強度 (約 40 MPa) を示し、長鎖のカルボン酸エステルでは軟質で高い伸び性 (約 450%) を有していた。また、混合エステルでは、置換基の構造や比率を変えることにより、その物性をより詳細に制御できることがわかった<sup>8</sup>。

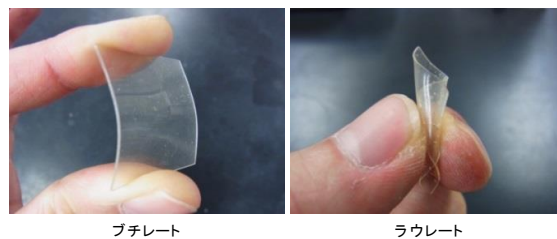


図5. グルコマンナンブチレートおよびグルコマンナンラウレートの熱圧成形フィルム

### 微生物産生多糖のエステル誘導体

ヘミセルロース以外にも、 $\beta$ -1,3-グルカンであるカードランやパラミロン、 $\alpha$ -1,4-マルトトリオースが $\alpha$ -1,6-結合でつながった多糖であるプルラン、 $\alpha$ -1,6-グルカンであるデキストランといった、構造の異なる様々な多糖のエステル誘導体化も行った。これらのエステル誘導体の重量平均分子量は、カードランで 60-160 万、プルランやデキストランエステルで 20-80 万とプラスチック材料として用いるのに十分な高い分子量を有していた。どのエステルからも透明度の高いキャストフィルムあるいは熱圧成形フィルムが得られた。また、カードランエステルは 200°C 以上の融点を有し、高い結晶性を有することがわかった。特にカードランプロピオネートとパラミロンプロピオネートはともに優れた結晶性を有し、フィルムや溶融紡糸繊維の作製にも成功している<sup>9,10</sup>。プルランエステルは非晶性であり、特にアルキル基の炭素数が 10 以上のとき、10 倍以上に延伸可能な柔らかく伸び性の高いフィルムが得られた<sup>11</sup>。プルランエステルについては、ゼロ複屈折性という、優れた光学特性を有することも報告している<sup>12</sup>。デキストランエステルは、非常に柔らかい性質を示し、環境負荷の小さいアルコールにも溶解し、優れた接着剤としての特性を有することを報告している<sup>13</sup>。

### 最後に

以上、ヘミセルロースおよびその他のバイオマス由来多糖誘導体の合成とその応用の可能性について示すことができた。ヘミセルロースや微生物産生多糖類を用いることで、これまでプラスチックとしては未利用であった多糖がセルロースと同様にプラスチック材料として利用できること、同時に、原料の多糖の構造を変えることで、これまでにない特性を持った多様な多糖プラスチック材料を作り出せることもわかった。また、置換基の種類、その組み合わせや置換度によっても、熱的及び機械的性質を制御できることが示された。また、ここでは紹介できなかったが、糖単位中のエステル基の置換位置によっても、結晶構造や生分解性などを制御することも見出している。今後、様々な結合様式を持つ多糖類に応用し、新規な構造や物性を有するポリマーの創製につながると期待している。さらにエステル化以外にも、様々な機能を有する官能基の導入や架橋などを行うことによっても、ゲルやエラストマーといったネットワークポリマーなど、これまでにない優れた材料を高分子多糖類から創り出すことを目指している。また、バイオマスには、多糖以外にも芳香族化合物や単糖類など、様々な構造の化合物が存在する。それらの特徴を活かし、これまでの石油由来プラスチックでは実現できなかった特性を発現する新しいバイオプラスチックを開発できるよう、今後の研究に励んでいきたい。

## 謝辞

本研究は、東京大学農学生命科学研究科生物材料科学専攻高分子材料学研究室にて行われたものです。本研究を進めるにあたり、多大なるご指導ご支援を賜りました岩田忠久教授にこの場を借りて心より感謝申し上げます。また、様々な場面でご指導・ご支援いただいた諸先生方、関係者の皆様、実験や研究生活を共に過ごした研究員、学生の方々のご支援・ご協力にも深く感謝いたします。

## 引用文献

- 1) Fundador, N.G.V., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Carbohydrate Polymers*, 87, 170-176, 2012.
- 2) Fundador, N.G.V., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Polymer*, 53, 3885-3893, 2012.
- 3) Fundador, N.G.V., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1064-1071, 2013.
- 4) Enomoto-Rogers, Y and Iwata, T., *Carbohydrate Polymers*, 87, 1933-1940, 2012.
- 5) Enomoto-Rogers, Y. and Iwata, T., *Journal of Wood Science*, 59, 489-498, 2013.
- 6) Enomoto-Rogers, Y., Ohmomo, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Carbohydrate Polymers*, 92, 1827-1834, 2013.
- 7) Enomoto-Rogers, Y., Ohmomo, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Carbohydrate Polymers*, 101, 592-599, 2014.
- 8) Danjo, T., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Polymer Degradation and Stability*, 109, 373-378, 2014.
- 9) Marubayashi, H., Yukinaka, K., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Carbohydrate Polymers*, 103, 427-433, 2014.
- 10) Gan, H., Enomoto, Y., Kabe, T., Ishii, D., Hikima, T., Takata, M., Iwata, T., *Polymer Degradation and Stability*, 145, 142-149 (2017).
- 11) Enomoto-Rogers, Y., Iio, N., Takemura, A., Iwata, T., *European Polymer Journal*, 66, 470-477, 2015.
- 12) Danjo, T., Enomoto, Y., Shimada, H., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., Iwata, T., *Scientific Reports*, 2017, 7, Article number: 46342.
- 13) 都甲梓、榎本有希子、竹村彰夫、岩田忠久、日本接着学会誌、vol55, No.9, 315-32.