

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13778

研究課題名(和文)ミドリムシから生合成された 1,3-グルカンを用いた高強度・高性能繊維の開発

研究課題名(英文)High-tensile strength fibers produced from beta-1,3-glucan synthesized by Euglena

研究代表者

岩田 忠久 (Iwata, Tadahisa)

東京大学・大学院農学生命科学研究科(農学部)・教授

研究者番号：30281661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラスチック生産における石油依存および可食系原料の利用から脱却し、真の持続的な物質循環型社会を構築するために、二酸化炭素と水からミドリムシにより生合成される多糖類の一種であるパラミロン(β-1,3-グルカン)を用いて、グルコース単位当たり3つ存在する水酸基をエステル基で化学修飾することにより熱可塑性を付与し、熔融紡糸法により高強度繊維を作製することに成功した。さらに、大型放射光を用いて、パラミロンエステル誘導体の分子鎖構造の解析に成功した。

研究成果の概要(英文)：In recent years, environmental friendly bio-based plastics have attracted a lot of attention because the manufacturing process of plastics derived from petroleum will accelerate global warming. Paramylon, which is a beta-1,3-glucan extracted from Euglena, was chemically modified by esterification. Various paramylon triesters with different alkyl chain lengths were successfully prepared. All of the paramylon triesters have higher thermal decomposition temperatures than that of neat paramylon. Paramylon triesters could shape self-sustaining films and melt-spun fibers. Well-oriented X-ray fiber diagrams of the stretched and crystallized films and melt-spun fibers indicate that all of the paramylon triesters have 5-fold screw symmetry in the molecular chains.

研究分野：環境関連高分子材料学

キーワード：バイオベースプラスチック 多糖類 β-1,3-グルカン エステル誘導体 繊維 フィルム パラミロン  
ミドリムシ

### 1. 研究開始当初の背景

近年、石油を始めとする化石資源の有効利用の観点から、再生産可能資源であるバイオマスを出発原料とした新規バイオベースプラスチックの創製と高性能化に関する基礎及び応用研究が必要とされている。これまで精力的に研究開発がされてきたバイオベースプラスチックは、トウモロコシやサトウキビから抽出されるデンプンを単糖であるグルコースにまで分解し、それを炭素源として製造されるポリ乳酸や微生物産生ポリエステルであるが、バイオエタノールと同様、出発原料に食糧を用いていることから新たな社会問題を引き起こしつつある。したがって、これからのバイオベースプラスチックは、非可食系バイオマスから生産されることが必要不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究では、ユーグレナ藻(ミドリムシ、図1)が二酸化炭素と水から光合成により生合成する高分子多糖類であるパラミロン( $\beta$ -1,3-グルカン)を用い(図2)、単糖にまで分解することなく、化学修飾の手法により熱可塑性プラスチックへと変換する手法の開発を目的とした。さらに、新たな溶融紡糸法と延伸法を開発することにより高強度繊維を作製すると共に、大型放射光を用いた構造解析を行うことを目的とした。

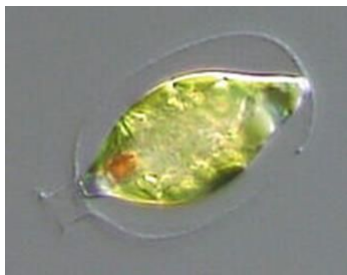


図1 パラミロンを蓄積したミドリムシ

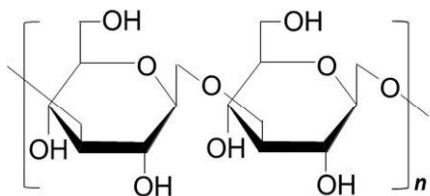


図2 パラミロンの化学構造

### 3. 研究の方法

パラミロンエステルの合成は、パラミロン(株式会社ユーグレナより供試された)トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、カルボン酸

を用いた不均一反応で行った(図3)。<sup>1</sup>H-NMRの結果により、いずれの合成物も置換度が3と算出され、反応が完全に進行したと考えられた。得られたポリマーの分子量は、GPCを用いて算出した。熱特性はTGAとDSCを用いて測定した。また、キャストフィルムを作製し、引張試験を行った。さらに、キャストフィルムから、溶融クエンチ法で、非晶質のフィルムを作製し、オープンの中で熱延伸を行い、配向結晶性フィルムを作製した。パラミロンエステル誘導体の繊維化は、溶融紡糸法を用いて行った。作製した熱延伸フィルムと溶融紡糸繊維のX線回折は、大型放射光施設SPring-8のBL45XUビームラインにて行った。

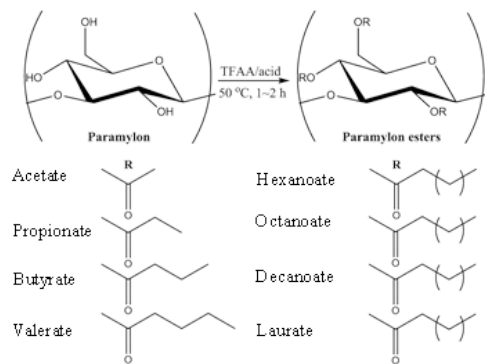


図3 パラミロンエステル誘導体

### 4. 研究成果

#### (1) パラミロンエステル誘導体の熱的性質

TGA測定において、パラミロンエステル誘導体の5%質量減少温度が元のパラミロンの280°Cより約50°C高い値(330°C)を示したことから、エステル化によりパラミロンの熱安定性を向上させることができた。パラミロンエステル誘導体のDSCチャートを図4に示す。

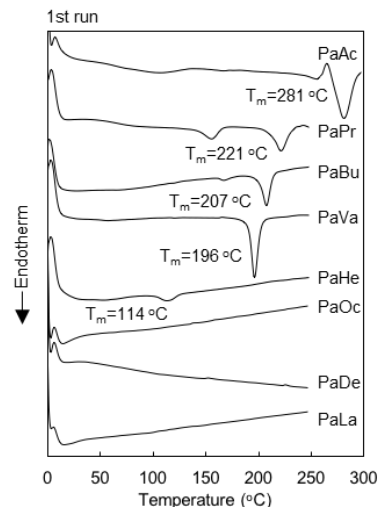


図4 DSCチャート

DSC 測定では、側鎖長の短いパラミロンエステル(PaAc から PaHe)においては結晶融解由来とみられる吸熱ピークが現れたが、側鎖長の長いもの(PaOc から PaLa)では現れなかった。したがって、PaAc から PaHe までの試料は結晶性であり、PaOc から PaLa までは非晶質であると考えられた。結晶性を示したものは側鎖長が長くなるにしたがって融点が低下した。このように導入するエステル基の長さにより結晶性と非晶性、融点を制御することが可能であった。

## (2)キャストフィルムの力学物性

キャストフィルムの引張試験においては、側鎖長の短いものでは伸びは小さいが高い強度を示し、一方で側鎖長が長いものでは破断伸びは増大し、柔軟性が向上する傾向が見られた(図 5)。また、全てのエステル誘導体の最大応力の値が比較的低いため、延伸配向による物性向上が必要と考えられた。

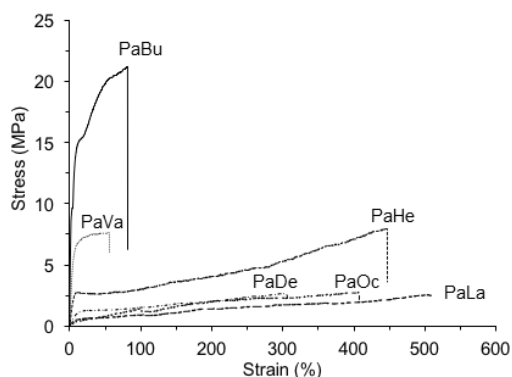


図 5 応力-ひずみ曲線

## (3)パラミロンプロピオネート溶融紡糸繊維

自作の溶融紡糸装置を用いて、パラミロンプロピオネート(PaPr)の溶融紡糸を行った。PaPr は、可塑剤などを加える必要もなく、180m/min の巻取り速度で連続紡糸に成功した(図 6)。これまで多糖類誘導体で溶融紡糸に成功した例はなく、非常に画期的な結果が得られた。



図 6 PaPr の溶融紡糸繊維

## (4)X線回折と分子鎖構造

溶融紡糸に成功した PaPr 繊維の X 線回折を行った。得られた X 線繊維図を図 7 に示す。

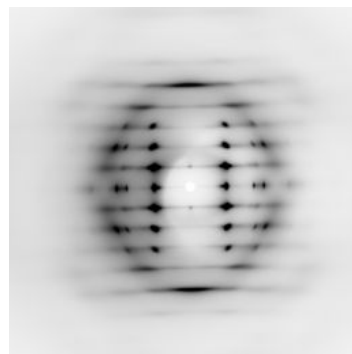


図 7 PaPr 繊維の X 線繊維図

非常に明瞭な回折点が多数観測されたことから、PaPr 繊維は高い結晶性を有していることがわかった。子午線上の第 5 層線に明瞭な回折点が見られることから、PaPr 分子鎖は分子鎖軸方向に 5 回らせんの対称性を有していると考えられる。

本研究では、ミドリムシが二酸化炭素と水から光合成により合成する高分子多糖類の一つであるパラミロンをエステル誘導体化することにより、熱的および機械的性質に優れた熱可塑性プラスチックを創製することに成功した。さらに、可塑剤等を添加することもなく、溶融紡糸繊維を作製することができ、パラミロンのプラスチック材料化に向けて大きく前進した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

原著論文

1. Properties and enzymatic degradation of poly(acrylic acid) grafted polyhydroxyalkanoate films by plasma-initiated polymerization: Jiaqi Zhang, Kenichi Kasuya, Akio Takemura, Akira Isogai, and Tadahisa Iwata; *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 1458-1464 (2013). Synthesis, properties and molecular conformation of paramylon ester derivatives: Hongyi Gan, Yukiko Enomoto, Taizo Kabe, Daisuke Ishii, Takaaki Hikima, Masaki Takata, Tadahisa Iwata; *Polymer Degradation and Stability*, in press (2017). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.011>. (査読有)

〔学会発表〕(計 13 件)

招待講演

1. Tadahisa Iwata, High performance polysaccharide derivatives: From synthesis to property control, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), 13-16 December, 2016, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka, Fukuoka).
2. 岩田忠久, 高分子多糖類の特徴を活かした新しい高性能バイオプラスチック, 第 25 回ポリマー材料フォーラム, 2016 年 11 月 10-11 日, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)
3. 岩田忠久, 多糖類の特徴をいかした新しい高性能バイオプラスチック, ポリマープロンティア 21 バイオベースポリマーの開発と実用化, 2016 年 6 月 10 日, 積水化学工業株式会社 京都研究所(京都府・京都市)
4. 岩田忠久, 多糖類の特徴を活かした新しい高性能バイオプラスチックの開発, 日本生物工学会北日本支部 2016 年度生物工学会北日本支部札幌シンポジウム「低炭素化社会に資する最先端バイオリアイナリー研究」, 2016 年 9 月 2 日, 北海道大学工学部(北海道・札幌市)
5. Tadahisa Iwata, High-performance Microbial Polyesters and Polysaccharide Derivatives, 3rd International Symposium on Advances in Sustainable Polymers, 4-5 August, 2016, Kyoto Institute of Technology (Kyoto, Kyoto)
6. Tadahisa Iwata, Challenge of Eco-friendly Plastics -For the establishment of a sustainable society-, The 1st International Symposium of Energy & Environment in JAIST, 26-29 February, 2016, JAIST (Ishikawa, Komatsu)
7. Tadahisa Iwata, High performance bio-based materials from polysaccharides, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), 15-20 December, 2015, Honolulu, Hawaii (USA)
8. Tadahisa Iwata, Challenge of Eco-friendly Plastics -For the establishment of a sustainable society-, BASF Science Symposium: Sustainable Urban Living, 10-11 November, 2015, Shanghai (China)
9. Tadahisa Iwata, High-Performance Microbial Polyesters and Polysaccharide

Derivatives, 5th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-5), 1-4 November, 2015, Pusan National University, Busan (Korea)

一般発表

1. 甘弘毅、加部泰三、石井大輔、竹村彰夫、引間孝明、高田昌樹、岩田忠久、パラミロンエステル誘導体の合成およびフィルム物性の評価, エコマテリアル研究会, 2017 年 3 月 3 日, 理化学研究所(埼玉県・和光市)
2. 甘弘毅、加部泰三、石井大輔、竹村彰夫、引間孝明、高田昌樹、岩田忠久、 $\beta$ -1,3-グルカンエステル誘導体の合成と繊維化及び物性評価, 第 65 回高分子討論会, 2016 年 9 月 14-16 日, 神奈川大学横浜キャンパス(神奈川県・横浜)
3. 甘弘毅、ロジャース有希子、加部泰三、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久、パラミロンエステル誘導体の合成及び物性解析, 平成 28 年度繊維学会年次大会, 2016 年 6 月 8-10 日, タワーホール船堀(東京・江東区)
4. 甘弘毅、ロジャース有希子、加部泰三、石井大輔、竹村彰夫、岩田忠久、パラミロンエステルの合成及び物性評価、15—3 エコマテリアル研究会、2016 年 3 月 4 日, 東京大学生産技術研究所(東京・目黒区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

〔その他〕

東京大学・大学院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 HP  
<http://www.fp.a.u-tokyo.ac.jp/lab/polymer/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩田 忠久 (IWATA, Tadahisa)

東京大学・大学院農学生命科学研究科・  
教授

研究者番号: 30281661