

平成30年 5月28日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248044

研究課題名(和文) 非可食系原料からの新規バイオマスプラスチックの創製と構造制御による高機能化

研究課題名(英文) Synthesis of novel biomass-based plastics from non-edible biomass and high-functionability by structural control

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) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非可食系バイオマスから新規で高性能なバイオマスプラスチックの合成と基礎物性評価を目的とした。木材抽出成分のキシランからポリ乳酸ステレオコンプレックス用の結晶核剤の開発に成功した。バイオマスベース基幹物質の一つであるグルカル酸を出発原料として、結晶性を有するグルカル酸エステルとグルカル酸アミドの合成に成功した。さらに、米ぬかから抽出されるフェルラ酸から2種類の共重合体の合成にも成功した。一方、微生物により生合成された超高分子量バイオポリエステルを、低分子量バイオポリエステルに少量混ぜることで、高強度繊維が作製できることを見出すとともに、その構造を大型放射光のX線回折により解明した。

研究成果の概要(英文)：The aims of this study are the production of new biomass-based plastics from non-edible biomass and the high-functionability of these plastics. A new crystal agent was developed for poly(lactic acid) stereocomplex. Novel crystalline polyesters and polyamides were succeeded to synthesize from glucalic acid, one of fundamental bio-based monomers. Furthermore, two kinds of copolymers were synthesized from ferulic acid. On the other hand, ultra-high-molecular-weight microbial polyesters have been synthesized and succeeded to process the high tensile strength fibers by blending to normal molecular weight microbial polyesters. The molecular and crystals structures were analyzed by the X-ray diffraction at synchrotron radiation.

研究分野：高分子材料学

キーワード：バイオマスプラスチック グルカル酸 フェルラ酸 微生物産生ポリエステル 物性 繊維 構造解析

## 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枯渇問題から、再生可能資源(バイオマス)を用いたエネルギー生産やプラスチック材料などの物質生産に関する研究が世界各国で行われている。現在、バイオマスから合成されるバイオマスプラスチックは、大きく分けて3つに分類できる。

バイオエタノールを経て製造されるバイオポリエチレンなど、石油合成高分子と全く同じ構造を有するプラスチック

ポリエチレンやポリプロピレンなどの石油合成高分子と同じような性質を持つプラスチック

バイオマスからでしか合成されない全く新たな構造および性質を有するプラスチック

現在研究されている主なバイオマスプラスチックは、*Ⅰ*の категорияに入り、トウモロコシなどから製造されるポリ乳酸、糖や植物油を炭素源とし微生物により合成される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、これからのバイオマスプラスチックは、食糧と競合する可食系バイオマスの利用から脱却し、木質バイオマス構成成分や農産廃棄物抽出成分などの非可食系バイオマスから生産される必要がある。

さらに、これまで開発されてきたバイオマスプラスチックは、デンプンを始めとする様々な多糖類を一旦糖化してグルコースにしたのち、発酵により乳酸などのモノマーを生合成し、その後、化学合成の手法によりプラスチック化している。しかしこの方法では、せっかく自然界が作り出したバイオマスが持つ様々な特徴的で優れた構造を活かすことが出来ない。これからはバイオマスの持つ特徴的な構造を活かしたバイオマスプラスチック(*Ⅱ*の categoria)を開発することで、これまでにない新しいプラスチックの世界が展開されると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、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、非可食系バイオマス(ヘミセルロース、多糖類、農産廃棄物抽出成分など)から新規なバイオマスプラスチックを創製することを目的とする。

特に、化学構造を制御することにより、機

械的性質や熱的性質などの様々な物性が制御された高性能プラスチックの開発を行う。さらに、得られた各々のプラスチックに適した新規な成形加工・複合材料化技術を開発することにより、高強度・高弾性率繊維、高耐熱性フィルム、光学特性フィルムなどの部材化を行う。本研究では、新たなバイオマス化学産業創出に向けての基礎及び応用研究を総合的に推進する。

## 3. 研究の方法

### (1) キシランエステルの合成とポリ乳酸への結晶核剤効果

キシランをトリフルオロ無水酢酸(TFAA)とプロピオン酸あるいはブタン酸を用いてエステル化した。合成した2種類のキシランエステルをL体、D体、ステレオコンプレックスポリ乳酸に添加し、DSCによる半結晶化時間の測定と偏光顕微鏡による結晶核形成の観察を行い、結晶核剤効果を検討した。

### (2) グルカル酸からのバイオポリマーの合成と基礎物性評価

グルカル酸に存在する4つの水酸基をアセチル化することによりグルカル酸アセテートを合成した。さらに、両末端に存在するカルボキシル基を用いて、ジオールまたはジアミンとの重縮合を行い、グルカル酸エステルおよびアミドの合成を行った。合成物の化学構造の確認はNMRを用いて、熱物性および結晶性については、DSCおよびX線回折により解析した。

### (3) 農産廃棄物抽出成分を用いた新規バイオポリマーの合成

米ぬかには、フェルラ酸と呼ばれる芳香族を含む化合物が存在する。本研究ではフェルラ酸を用いて、縮合重合の手法により耐熱性に優れた新規な含芳香族バイオポリエステルを創製を行う。具体的には、フェルラ酸をアセチル化および酸クロリド化した後、グリコール酸メチルまたは6-ヒドロキシカプロン酸メチルとのエステル化を行った。モノマーに少量の*p*-トルエンスルホン酸一水和物を加え、温度と時間、圧力を変えて、加熱攪拌により重縮合を行った。得られた重合物を、クロロホルムに溶解または懸濁させ、メタノール中で再沈殿させて回収した。

### (4) 微生物産生ポリエステルの高強度繊維化と大型放射光を用いた構造解析

微生物が糖や植物油から生合成するポリ

ヒドロキシブチレート (P(3HB)) およびその共重合体から溶融紡糸繊維の作製を行うとともに、SPring-8・BL45XU の広角および小角 X 線回折により構造解析を行った。

高強度繊維には、従来の結晶構造である結晶 (分子鎖: 2 回らせん構造) と新たに発見し、高強度化に貢献する構造 (分子鎖: 平面ジグザグ構造) の 2 種類が存在する。本研究では、高速 DSC 測定と X 線回折により構造の融点の解明を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) キシランエステルの合成とポリ乳酸への結晶核剤効果

広葉樹パルプからアルカリ水溶液を用いて抽出したキシランを TFAA と各種カルボン酸を用いてエステル化した。キシランエステルは分子量があまり高くないことから、高強度フィルムを作製することは難しいことが分かった。そこで、キシランエステル誘導体を他のバイオマスプラスチックの結晶核剤として利用できないか、検討を行った。

ポリ乳酸、微生物産生ポリエステルなど様々なバイオマスプラスチックに 1wt% で添加し、半結晶化時間を DSC を用いて測定した。その結果、ポリ乳酸に添加したときに劇的に半結晶化時間が短くなることを見出した。

ポリ乳酸の半結晶化時間は通常 120 秒程度で、実材料として利用するには非常に遅いことが大きな欠点である。今回、キシランエステルをわずか 0.1wt% 添加するだけで、その半結晶化時間は 18 秒にまで短くなることがわかり、この値は石油合成プラスチックの代表であるポリプロピレンと同程度であることが分かった。さらに、このキシランエステルはポリ乳酸ステレオコンプレックスにも非常に有効であることがわかった。

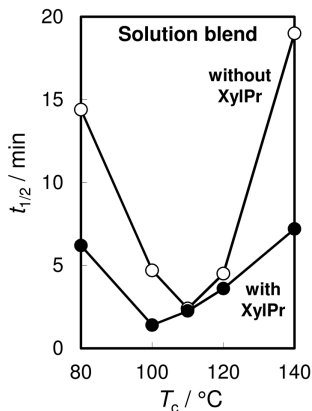


図1 ポリ乳酸ステレオコンプレックスの半結晶化時間 ( $t_{1/2}$ ) に対するキシランエステル誘導体の添加効果

##### (2) グルカル酸からのバイオポリマーの合成と基礎物性評価

下記に示す方法にて、グルカル酸アセテートを合成した。合成物は NMR にてその構造を確認した後、次の反応に用いるために、両末端をクロリド化した。

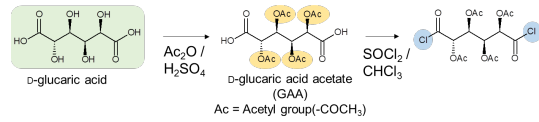


図2 グルカル酸アセテートクロリドの合成

グルカル酸アセテートクロリドを用いて、様々な条件を検討し、3 種類のエステル共重合体と 3 種類のアミド共重合体を合成することに成功した。

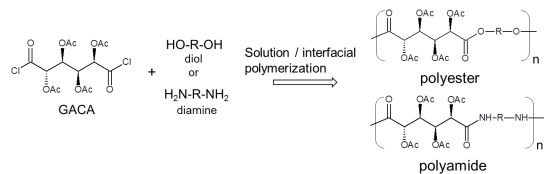


図3 グルカル酸アセテートエステルとグルカル酸アセテートアミドの合成

合成したエステルおよびアミドの分子量は 10,000 ~ 15,000 程度とあまり高くはなかったが、融点を 120 ~ 150 に持つことがわかり、熱可塑性プラスチックの合成に成功した。

##### (3) 農産廃棄物抽出成分を用いた新規バイオポリマーの合成

フェルラ酸から合成した 2 種類のポリマー (Poly(ferulic acid-co-glycolic acid) (PFG) と Poly(ferulic acid-co-6-hydroxycaproic acid) (PFC)) の数平均分子量は、1800 と 7,500 であった。DSC 曲線を図 4 に示す。PFG では融点が 276 に、PFC では融点が 92 に観測された。5% 重量減少温度はどちらも 300 付近であった。フェルラ酸と共重合するヒドロキシ酸の種類を変えることで、融点が 100 付近のポリマーから融点が 270 以上のポリマーまで、幅広く熱物性を制御することが可能になることが期待される。

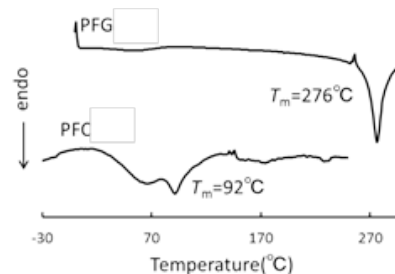


図4 フェルラ酸共重合体の DSC 曲線

#### (4) 微生物産生ポリエステルの高強度繊維化と大型放射光を用いた構造解析

P(3HB)は熔融加工範囲が狭く、また、熔融中に分子量の低下が進行することから、これまで繊維化は困難とされていた。一般的に、製品として使われる繊維(たとえば不織布など)は400-700MPaの引張強度が必要である。我々は遺伝子組み換え大腸菌を用いて、培地のpHを酸性側にシフトすることにより超高分子量 P(3HB)の生産に成功している。さらにこれまで、この超高分子量 P(3HB)に新たに開発した冷延伸法および二段階冷延伸法を用いて破壊強度1GPaを越える高強度繊維の作製に成功している。このように、高強度化が達成される超高分子量 P(3HB)であるが、超高分子量 P(3HB)は生産量が少なく、有効に利用することが望まれる。今回我々は、超高分子量 P(3HB)を通常分子量 P(3HB)に5%程度ブレンドした繊維を作製し、二段階冷延伸を施した結果、引張強度は730MPaまで上げることができた。

P(3HB)において通常の熱処理で現れる最も普遍的な結晶構造は、分子鎖軸方向に2回らせんの対称性(構造)を有する分子鎖から構成される結晶である。今回、高強度化が達成された繊維においては新たな分子鎖構造(平面ジグザグ構造、構造)の存在が示唆された。図5に構造と構造を有しているフィルムの広角X線回折図とこの二つの分子鎖モデルを示す。

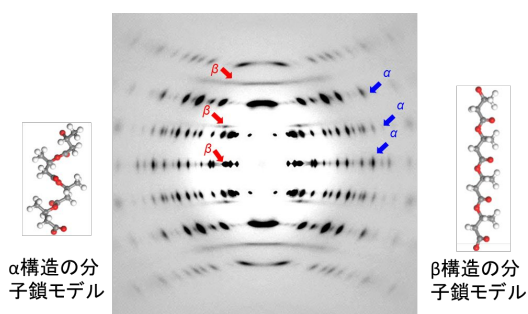


図5 高強度繊維のX線回折図と2種類の分子鎖構造

構造の発現を報告した論文の多くは、「配向結晶が存在する状態での多段延伸」工程を経ていることから、構造はラメラ結晶とラメラ結晶の間に存在するタイ分子鎖が引き伸ばされることで形成されていると考えられる。今回我々は、高強度フィルムの引張過程における大型放射光X線によるリアルタイム測定に成功した。さらに、高速DSC測定により、構造の融点が幅広い温度範囲

で出現することなどを明らかにした。さらに、通常分子量 P(3HB)とブレンド繊維の広角X線測定の結果から、ブレンドのほうがより低延伸倍率で構造の発現が生じることもわかった。これら一連の結果より、高強度繊維中における構造の発現機構を予想することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計27件)

C. Chien, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura and T. Iwata: Synthesis and characterization of regioselectively substituted curdlan hetero esters via an unexpected acyl migration; Carbohydrate Polymers, 155, 440-447 (2017), 査読有, DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.08.067.

T. Danjo, Y. Enomoto, H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi and T. Iwata: Zero Birefringence Films of Pullulan Ester Derivatives; Scientific Reports, 7, 46342 (2017), 査読有, DOI: 10.1038/srep46342.

S. Puanglek, S. Kimura, T. Iwata: Thermal and Mechanical Properties of Tailor-Made Unbranched  $\alpha$ -1,3-glucan Esters with Various Carboxylic Acid Chain Length; Carbohydrate Polymers, 169, 245-254 (2017), 査読有, DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.04.015.

D. Ishii, M. Kimishima, K. Otake and T. Iwata: Enhanced crystallization of poly(lactide) stereocomplex by xylan propionate; Polymer International, 65 (3), 339-345 (2016), 査読有, DOI: 10.1002/pi.5061.

N. Takeda, Y. Enomoto-Rogers, A. Takemura and T. Iwata: Synthesis and enzymatic degradation of randomly substituted 2,3,6-O-cellulose acetate and regioselectively substituted 2,3-O-cellulose acetate; Polymer Degradation and Stability, 129, 125-132 (2016), 査読有, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.008.

T. Kabe, T. Tanaka, H. Marubayashi, T. Hikima, M. Tanaka, and T. Iwata: Investigating thermal properties of and melting-induced structural changes in cold-drawn P(3HB) films with  $\alpha$ - and  $\beta$ -structures using real-time X-ray

measurements and high-speed DSC; *Polymer*, 93, 181-188 (2016), 査読有, DOI: 10.1016/j.polymer.2016.04.028.

Y. Enomoto-Rogers, H. Masaki, T. Ito, K. Furihata and T. Iwata: Conformation analysis of D-glucaric acid in deuterium oxide by NMR based on its JHH and JCH coupling constants; *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54 (7), 561-567 (2016), 査読有, DOI: 10.1002/mrc.4396.

H. Marubayashi, K. Yukinaka, Y. Enomoto-Rogers, T. Hikima, M. Takata and T. Iwata: Crystal Polymorphism of Curdlan Propionate: 6-Fold versus 5-Fold Helices; *ACS Macro Letters*, 5 (5), 607-611 (2016), 査読有, DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00186

Y. Wu, Y. Enomoto-Rogers, H. Masaki, and T. Iwata: Synthesis of Crystalline and amphiphilic Polymers from D-Glucaric Acid; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (7), 3812-3819 (2016), DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00530.

S. Puanglek, S. Kimura, Y. Enomoto-Rogers, T. Kabe, M. Yoshida, M. Wada and T. Iwata: In vitro synthesis of linear  $\alpha$ -1,3-glucan and chemical modification to ester derivatives exhibiting outstanding thermal properties; *Scientific Reports* 6, Article number:30479 (2016), 査読有, DOI: 10.1038/srep30479.

Y. Enomoto-Rogers, S. Kimura and T. Iwata: Soft, tough, and flexible curdlan hydrogels and organogels fabricated by covalent cross-linking; *Polymer*, 100, 143-148 (2016), 査読有, DOI: 10.1016/j.polymer.2016.08.032

T. Kabe, K. Matsumoto, S. Terai, T. Hikima, M. Takata, M. Miyake, S. Taguchi and T. Iwata: Co-crystallization phenomena in biosynthesized isotactic poly[(R)-lactate-co-(R)-2-hydroxybutyrate]s with various lactate unit ratios; *Polymer Degradation and Stability*, 132, 137-144 (2016), 査読有, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.005

Y. Enomoto-Rogers, N. Iio, A. Takemura, and T. Iwata: Synthesis and Characterization of Pullulan Alkyl Esters; *European Polymer Journal*, 66, 470-477 (2015), 査読有, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.007.

T. Kabe, C. Hongo, T. Tanaka, T. Hikima, M.

Takata and T. Iwata: High tensile strength fiber of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate] processed by two-step drawing with intermediate annealing; *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 41258-41265 (2015), 査読有, DOI: 10.1002/app.41258.

S. Nobukawa, Y. Enomoto-Rogers, H. Shimada, and T. Iwata, and Masayuki Yamaguchi: Effect of acetylation site on orientation birefringence of cellulose triacetate; *Cellulose*, 22 (5), 3003-3012, 査読有, DOI: 10.1007/s10570-015-0730-z.

P. Naito, Y. Ogawa, S. Kimura, T. Iwata and Masahisa Wada: Crystal transition from hydrated chitosan and chitosan/monocarboxylic acid complex to anhydrous chitosan investigated by X-ray diffraction; *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics Edition*, 53, 1065-1069 (2015), 査読有, DOI: 10.1002/polb.23748.

【日本語の総説・解説：11】

〔学会発表〕(計 37 件)

T. Iwata, High Performance Bio-Based Plastics from Microbial Polyester and Polysaccharide Ester Derivatives, CU-JAPAN Southeast Asia Collaboration Hub of Bioplastics Study (JSPS-Core-to-Core Program), 2017

T. Iwata, High performance bio-based plastics from natural and unnatural polysaccharide, Japan-South-East Asia Collaboration Hub of Bioplastics Study (JSPS-Core-to-Core Program) Kick-off Symposium, 2017

T. Iwata, High-Performance Polysaccharide Ester Derivatives, The 6th International Conference of Bio-based Polymers (ICBP2017), 2017

岩田忠久、多糖類から高性能なプラスチックはつくれるか? - 虫歯菌の酵素から高耐熱性プラスチックをつくる -、高分子学会 第116回プラスチックフィルム研究会、平成29年

岩田忠久、高分子多糖類の特徴を活かした新しいバイオプラスチックの創製と構造制御による高性能化、第66回高分子学会年次大会、平成29年

岩田忠久、高分子多糖類の特徴を活かし

た新しいバイオプラスチック、"未来へのバイオ技術"勉強会 バイオ素材百花繚乱11～強く、やさしく、うつくしく～、平成29年

岩田忠久、多糖が拓く新しいバイオプラスチックの世界、ファインケミカルジャパン、公開セミナー「ゲームチェンジングマテリアルの創製」、平成29年

T. Iwata, Challenge of Eco-friendly Plastics -For the establishment of a sustainable society-, The 1st International Symposium of Energy & Environment in JAIST, 2016

T. Iwata, High-performance Microbial Polyesters and Polysaccharide Derivatives, 3rd International Symposium on Advances in Sustainable Polymers (ASP-3), 2016

T. Iwata, High Performance Polysaccharide: From Synthesis to Property Control, The 11th SPSJ International Polymer Conference (S-7), 2016

岩田忠久、微生物産生ポリエステル及び高分子多糖類からの高性能バイオプラスチックの創製、繊維学会東海支部講演会; 2016年

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、16-2 ポリマーフロンティア21 バイオベースポリマーの開発と実用化; 2016年

岩田忠久、生分解性バイオポリエステルの高性能化を見ることから考える、日本真空学会関西支部 & 日本表面科学会関西支部合同セミナー2016; 2016年

【一般発表：24件】

〔図書〕(計2件)

岩田忠久: 進化する医療用バイオベースマテリアル ~ 第1章 バイオポリエステルの基礎物性 ~ ; シーエムシー出版、監修: 大矢裕一, 相羽誠一, pp.13-20, 2015年発行.

岩田忠久、斉藤幸恵、矢野浩之: 新たな木の時代 未来への道標、第7章 新素材の開発; 日本木材学会編, pp.167-189, 講談社, 2015年発行.

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<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

### (2)研究分担者

中島 将博 (NAKAJIMA, Masahiro)

東京理科大学・理工学部・助教

研究者番号: 60580727