

虫歯菌がつくる高分子多糖類からの 高耐熱性バイオプラスチック

岩田 忠久^{1,2}, サーカリン プアンレック¹, 木村 聡^{1,2}, 吉田 誠³

¹ 東京大学 大学院農学生命科学研究科 生物材料科学専攻 高分子材料科学研究室

² 国立研究開発法人科学技術戦略推進機構 JST-ALCA

³ 東京農工大学 農学研究院 環境資源物質科学部門

1 はじめに

現在、石油を原料とせず、再生産可能な植物バイオマス为原料とした、高強度で耐熱性に優れたバイオマスプラスチックの開発が求められている¹⁾。

今回我々は、虫歯菌が合成する歯垢（バイオフィルム）が多糖類であることに着目し、虫歯菌が持つ合成酵素を利用することにより、セルロースでもデンプンでもない、極めて珍しい結合様式である α -1,3結合を有する高分子多糖類（ α -1,3-グルカン）を試験管内で、酵素重合させることに成功した（図1）。合成に成功した α -1,3-グルカン自体は熱可塑性を持たないが、分子構造中に存在する3つの水酸基をエステル基に置換することにより熱可塑性を発現し、その熱的性質はナイロンやポリエチレンテレフタレートよりも優れていた。本稿では、虫歯菌を用いた新規な高分子多糖類の試験管内合成と高耐熱性バイオマスプラスチック化について紹介する²⁾。

2 虫歯菌の酵素を用いた α -1,3-グルカンの試験管内合成

虫歯菌は、口内で自らが増殖・生息する場所として歯垢を作っている。この虫歯菌が作る歯垢はバイオフィルムとも呼ばれ、主に多糖類からなるゲル状の物質である。虫歯菌は砂糖をグルコース（ブドウ糖）とフルクトース（果糖）に分解し、グルコースのみを結合することにより歯垢を作る（図2）。一般に歯垢を構成している多糖類は、グルコースが α -1,3結合や α -1,6結合などにより連結した非常に複雑な構造をとっている。今回我々は、虫歯菌が持つ合成酵素を利用し、 α -1,3結合のみで構成される完全直鎖状の高分子多糖類（ α -1,3-グルカン）を試験管内で、酵素重合させることに成功した（図3）。

具体的には、まず、虫歯菌（*Streptococcus salivarius*）から α -1,3-グルカン合成酵素（GtfJ）遺伝子をクローニングし、大腸菌に組み込み、これを宿主として組み換

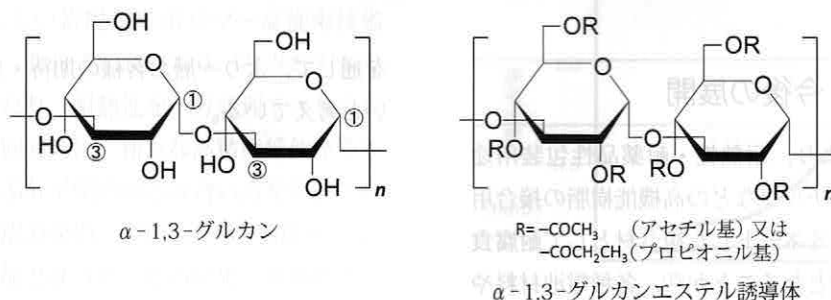


図1 α -1,3-グルカンの構造と α -1,3-グルカンエステル誘導体（例えば、全てのRがアセチル基に置換された場合は、 α -1,3-グルカントリアセート）

～耐熱 200℃以上を実現する～ ポリマー材料における耐熱性向上技術

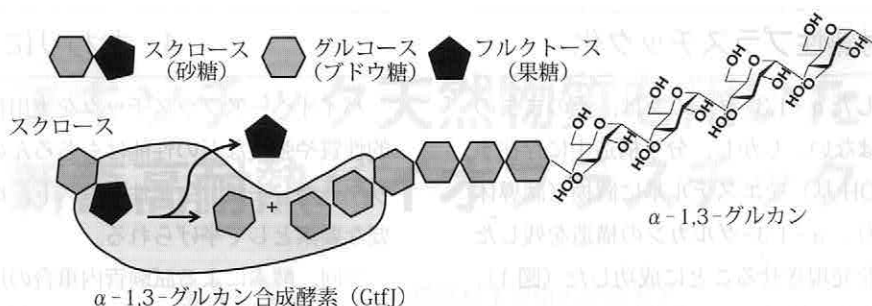


図2 虫歯菌の酵素による α -1,3-グルカンの合成：スクロースをグルコースとフルクトースに分解して、グルコースのみを結合して α -1,3-グルカン进行合成

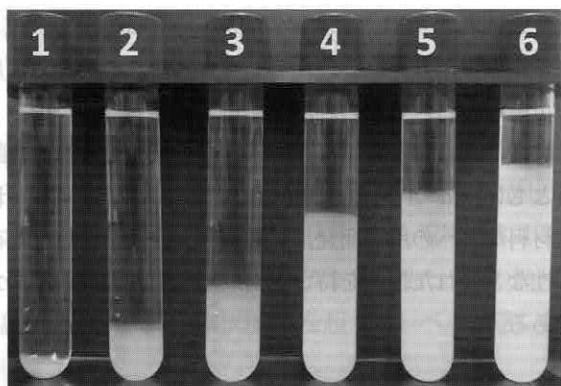
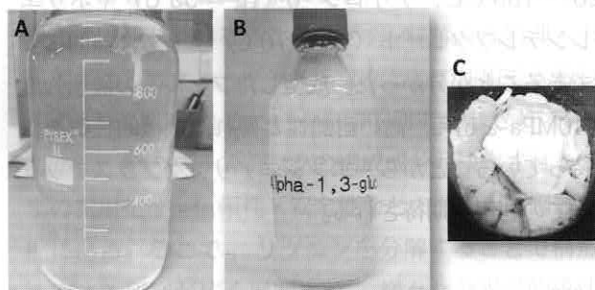


図3 α -1,3-グルカンの試験管内合成 (図中の1～6は、反応日数を示す)

え酵素を大量生産した。この組み換え酵素を、砂糖水に加えるだけの水系・ワンポット合成により、グルコースが α -1,3結合のみで連結した、分岐のない完全直鎖状の α -1,3-グルカン进行合成することに成功した。分岐がなく、構造の規則性が非常に高いことは、高機能化成品を製造する上において非常に重要な要素である。さらに、生合成された α -1,3-グルカンは、水に不溶であることから、有機溶媒を用いた沈殿回収が不要であり、ろ過や簡単な遠心分離の方法で回収でき、環境にも、エネルギー的にも非常に優れたポリマー合成法といえる (図4)。

通常、人間の口腔温度は37℃であるため、この酵素の活性も37℃が最も適しているが、試験管内重合において、反応温度を15℃にまで下げると、合成されるポリマーの分子量が劇的に増大し、70万を超える巨大なポリマーを生合成することにも成功した (図5)。また、多分散度が反応温度を下げると2.3から1.9へと小さく

なることも明らかとなった。高い分子量は、プラスチックの機械的性質の向上、あるいは繊維などへの成型加工性の向上には必要不可欠な要素であり、今後培養条件を詳細に検討し、さらなる高分子量ポリマーの合成を目指している。



A：反応開始30分後 (白くもやも見えるのがポリマー)
B：反応開始3時間後 (約50g/L)
C：乾燥後の α -1,3-グルカン

図4 α -1,3-グルカンの大量合成

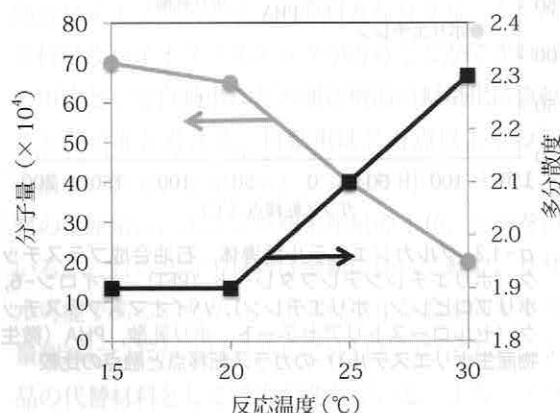


図5 反応温度による α -1,3-グルカンの分子量と多分散度

3 高耐熱性プラスチック化

今回合成に成功した α -1,3-グルカン、そのままの状態では熱可塑性はない。しかし、分子構造中に存在する3つの水酸基(OH基)をエステル基に置換(誘導体化)することにより、 α -1,3-グルカンの構造を残したまま、熱可塑性を発現させることに成功した(図1)。 α -1,3-グルカントリアセテート(融点=340℃)や α -1,3-グルカントリプロピオネート(融点=300℃)は、石油合成プラスチックの代表であるポリエチレン(融点=120℃)、ポリプロピレン(融点=175℃)、ナイロン-6(融点=225℃)、ポリエチレンテレフタレート(融点=270℃)よりも、はるかに熱的に優れていることが分かった(図6)。さらに、分子鎖が運動をはじめ、ガラス状態からゴム状態へと変化するガラス転移点(Tg)も α -1,3-グルカントリエステル誘導体の場合は120~180℃と、ナイロン-6(Tg=55℃)やポリエチレンテレフタレート(Tg=70℃)よりも、熱的に安定であることが分かった。成型したフィルムの破壊強度は40MPaを超え、高い耐熱性と優れた機械的性質を併せ持っていることから、エンジニアリングプラスチックとしての利用も期待される。

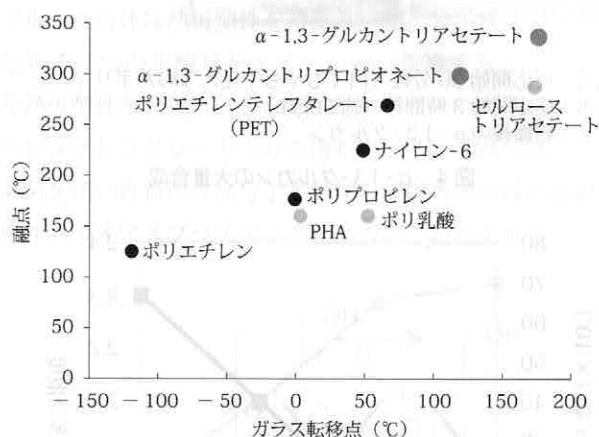


図6 α -1,3-グルカンエステル誘導体、石油合成プラスチック(ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン-6、ポリプロピレン、ポリエチレン)、バイオマスプラスチック(セルローストリアセテート、ポリ乳酸、PHA(微生物産生ポリエステル))のガラス転移点と融点の比較

4 おわりに

バイオベースプラスチックを実用化するためには、熱的性質や強度などの性能はもちろんのことであるが、ポリマーの分子量、生産性、コスト、成型加工性なども重要な要素として挙げられる。

今回、酵素による試験管内重合の反応温度を下げると分子量が増加することは分かったが、残念ながら生産性が落ちることも同時に明らかになった。高分子量体を、いかに高効率で生産できるかが今後の課題である。一方、合成した α -1,3-グルカンは、元々口腔内で合成される歯垢であり、飲み込んで安全であることから、経口可能な素材としての利用も期待できる。

今後は、高分子量ポリマーの大量合成法の確立を行うとともに、 α -1,3-グルカン自体の経口可能な素材・医療材料などへの用途開発、誘導体を用いた高強度・高耐熱性など優れた性能を持つ射出成型品の開発を行う予定である。

謝辞

本研究は、JST-ALCA「ホワイトバイオテクノロジー」の「革新的合成法による高性能な高分子多糖類バイオプラスチックの創製と高機能部材化」(代表:岩田忠久)の予算で行われた。

参考文献

- 1) T. Iwata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 3210-3215 (2015)
- 2) S. Puanglek, et al., *Scientific Reports*, 6, Article number 30479 (2016)