

研究ニュース (Research News)

 β -1,3-グルカントリエステル誘導体の基礎物性と結晶弾性率*Fundamental properties and crystalline elastic modulus of β -1,3-glucan triesters*

β -1,3-glucan is mainly produced from *Euglena* microalgae or soil bacterium, *Alcaligenes faecalis*. Linear and branched triester derivatives of β -1,3-glucan with different carbon number of ester groups were prepared and their thermal and mechanical properties were measured. Furthermore, molecular structure and crystalline elastic modulus of β -1,3-glucan triesters were revealed by using synchrotron radiation at SPring-8. Fundamental properties and crystalline elastic modulus were compared with oil-based common plastics and cellulose triesters.

東京大学大学院農学生命科学研究科

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

甘 弘 毅 ・ 岩 田 忠 久

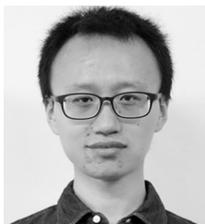
Hongyi Gan, Tadahisa Iwata

高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute

加 部 泰 三

Taizo Kabe



甘 弘 毅

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

博士課程 3年

〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

2014年 北京化工大学 材料科学・工学科学士卒業

2017年 東京大学 大学院農学生命科学研究科修士課程修了

専門：繊維科学、高分子構造

趣味：ホラー映画鑑賞

岩田忠久

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

〒113-8657 東京都文京区弥生 1-1-1

1994年 京都大学大学院農学研究科博士課程退学、京都大学博士（農学）

1995年 理化学研究所高分子化学研究室研究員・副主任研究員

2006年 東京大学大学院農学生命科学研究科・助教授

2012年 教授

2018年 総長補佐

専門：高分子材料学、環境関連高分子

趣味：1000円以下のおいしいワイン、水泳

1. はじめに

天然多糖類は、自然界から得られる再生産可能資源であり、それ自身が高い分子量を持つことから、プラスチック材料への変換がこれまで試みられている。多糖は、グルコース中に存在する水酸基が引き起こす分子鎖内および分子鎖間水素結合により熱可塑性を持たないことから、様々な形に熱成形加工することは困難である。したがって、熱可塑性を発現させるためには、エステル基をはじめとする官能基で水酸基を置換する必要がある。セルロースアセテートは、タバコのフィルターや



加部泰三

公益財団法人 高輝度光科学研究センター 回折・散乱推進室 研究員 博士（農学）

2012年 東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻博士課程修了（博士（農学））

2012年 同上 NEDO特任研究員、

2013年 同上 CREST特任研究員、2015年より現職

受賞：繊維学会奨励賞（2018年）、繊維学会論文賞（2011年）

専門：バイオマス由来プラスチックの繊維化・材料化、放射光X線実験法

趣味：食べること、ダイエット

Table 1. Fundamental properties of β -1,3-glucan esters.

Name	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n	DS	$T_{d,50\%}$ (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	σ_t^d (MPa)	ε_b^e (%)	E^f (MPa)
β -1,3-gluAc	- ^a	- ^a	3	364	168	281	— ^g	— ^g	— ^g
β -1,3-gluPr	3.4	1.8	3	371	112	221	31.4 ± 3.4	62 ± 6	597 ± 52
β -1,3-gluBu	5.8	1.8	3	370	76	207	16.8 ± 2.9	51 ± 31	355 ± 55
β -1,3-gluVa	8.1	2.1	3	371	— ^b	196	13.8 ± 2.2	364 ± 51	198 ± 22
β -1,3-gluHe	8.5	2.1	3	369	— ^b	114	8.9 ± 1.6	374 ± 44	49 ± 13
β -1,3-gluOc	8.9	1.9	3	370	— ^b	—	2.7 ± 0.3	415 ± 66	3 ± 1
β -1,3-gluDe	9.2	1.9	3	369	— ^b	—	2.8 ± 0.6	328 ± 48	12 ± 1
β -1,3-gluLa	9.6	1.8	3	371	— ^b	—	2.7 ± 0.5	529 ± 108	5 ± 1
β -1,3-gluIBu*	8.7	2.2	3	360	110 ^c	339	28.6 ± 2.0	68 ± 28	470 ± 170
β -1,3-gluIVa*	20.6	2.6	3	368	91 ^c	250	15.5 ± 1.4	52 ± 20	250 ± 56
β -1,3-gluIHe*	21.2	3.1	3	369	64 ^c	199	18.6 ± 2.1	180 ± 21	280 ± 50
β -1,3-gluIHep*	17.7	2.9	3	368	41 ^c	126	5.0 ± 0.6	349 ± 64	46 ± 14
β -1,3-gluPI*	14.3	2.1	3	360	173 ^c	337	35.7 ± 1.3	29 ± 5	580 ± 64

^a Not measured due to its insolubility in the GPC solution (CHCl₃).

^b Not detected by DSC measurement.

^c Determined by DMA (tan δ).

^d Tensile strength.

^e Elongation at break.

^f Young's modulus.

^g Not measured due to its brittleness of film.

* Zhai et al. *Journal of Polymer Research*, **2018**; 25: 181.

は約100万のものをそれぞれ使用した。導入した直鎖状エステル基は炭素数を2-12までの8種類、分岐状エステル基は2分岐のものを3種類、3分岐のものを1種類それぞれ選択した。

調製した β -1,3-グルカンエステルの置換度、分子量、熱物性とフィルムの引張特性をそれぞれTable 1に示す。¹H-NMRを用いて置換度(DS)を計算した結果、作製した全てのエステル誘導体において3であり、グルコースの水酸基が全て置換されたことがわかった。ポリスチレン換算で得ら

れた重量平均分子量は、20万-170万の範囲であった。DSCを用いた熱物性測定では、直鎖エステル基の炭素数が少ないもの(2-6)は、融点が観測され、結晶性であり、炭素数が多いもの(8-12)は、明瞭な融点は観測されないことから、非晶性であった。融点は側鎖の長さにより280°Cから120°Cの範囲で制御可能で、石油合成ポリマーのポリエチレンテレフタレート(PET)からポリエチレン(PE)までの全ての領域をカバーしている。

分岐エステルでは、本稿で使用したもの全てで

融点がみられ、結晶性であった。特に興味深いことは、2分岐のイソブチレート (iBu) と3分岐のピバレート (Pi) 誘導体の融点がそれぞれ340°C近くであるとともに、ガラス転移点がそれぞれ110°C、173°Cと非常に高い点である。これらの材料は、高融点かつ高ガラス転移点とこれまでの石油合成ポリマーとは全く異なる熱的性質を有しており、多糖類の特徴を活かした高耐熱性材料としての応用が期待される。現在、これらの分子鎖および結晶構造の解析を行っているが、分岐エステルの方が直鎖エステルに比べ、より分子鎖が最密充填されていると考えている。

2-2. 成形加工性と引張強度

アセテート誘導体は、融点が熱分解温度と近いため、熔融と同時に熱分解が若干生じるため、熱成形は困難であった。一方、プロピオネート (Pr) からヘキサノエート (He) 誘導体は、可塑剤を添加せずに優れた熱流動性を示し、熔融-急冷フィルムを作製することができた。また、結晶性の高いプロピオネート誘導体は、熔融紡糸による繊維化および射出成形によるバルク体の作製に成功するとともに (Figure 2)、X線回折よりせん断による配向結晶化が非常に起こりやすいこともわかった。

熔融-急冷フィルムあるいはソルベントキャストフィルムの引張試験の結果をTable 1に示す。直鎖エステル誘導体においては、側鎖の長さが短いものは比較的高い引張強度と弾性率を示しており、側鎖長が長くなるにつれ、破断伸びが向上する一方、引張強度と弾性率は下がる傾向にあった。これは、側鎖が長くなるにつれ、結晶性が低下するとともに、分子鎖間の相互作用が低下し、側鎖

同士の絡み合いも適度に生じることが原因と考えられる。一方、直鎖エステルと2分岐エステルを比較すると、側鎖の長さが同じ場合 (例えば β -1,3-gluPrと β -1,3-gluiBu) では、物性に大きな違いはみられなかった。3分岐の β -1,3-gluPiは、他のものに比べ高い引張強度を示した。これは3分岐末端により、直鎖よりも分子鎖中の空間がなくなり、より最密充填構造になったことによると考えられる。

2-3. 汎用プラスチックとの物性比較

β -1,3-グルカンエステル、汎用プラスチックおよび他のバイオベースポリマーとの物性比較をFigure 3に示す。融点 (Figure 3a) においては、特に分岐状のイソブチレート (iBu) およびピバレート (Pi) 誘導体が高く、共に335°Cを越えている。直鎖状エステルについては、置換基の種類によりポリエチレン (PE) からポリエチレンテレフタレート (PET) の領域を全てカバーしている。さらに特徴的なのは、いずれの場合においても、ガラス転移点が170°C近くと非常に高いことである。高融点かつ高ガラス転移点を持つポリマーは汎用高分子では存在せず、 β -1,3-グルカンエステル誘導体は非常に耐熱性に優れ、これまでにない分野での利用が期待できる。

フィルムの引張特性 (Figure 3b) では、側鎖が短く、硬質な β -1,3-gluPr、 β -1,3-gluiBu、 β -1,3-gluPiはいずれも30MPaほどの引張強度を示し、PETとポリ乳酸 (PLA) には劣れるものの、ポリプロピレン (PP) と同等な強度を有している。一方、側鎖が長い β -1,3-gluLaはPEに近い良好な破断伸びを有している。

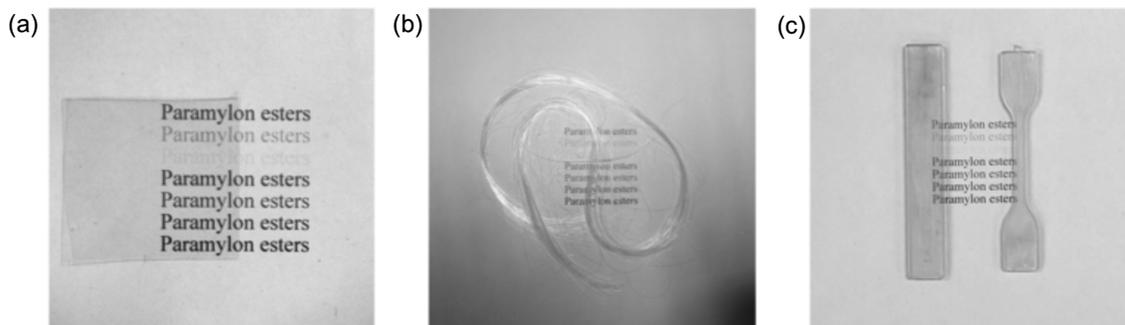


Figure 2. (a) Melt-quench film, (b) melt-spun fiber, and (c) injection specimen of β -1,3-gluPr.

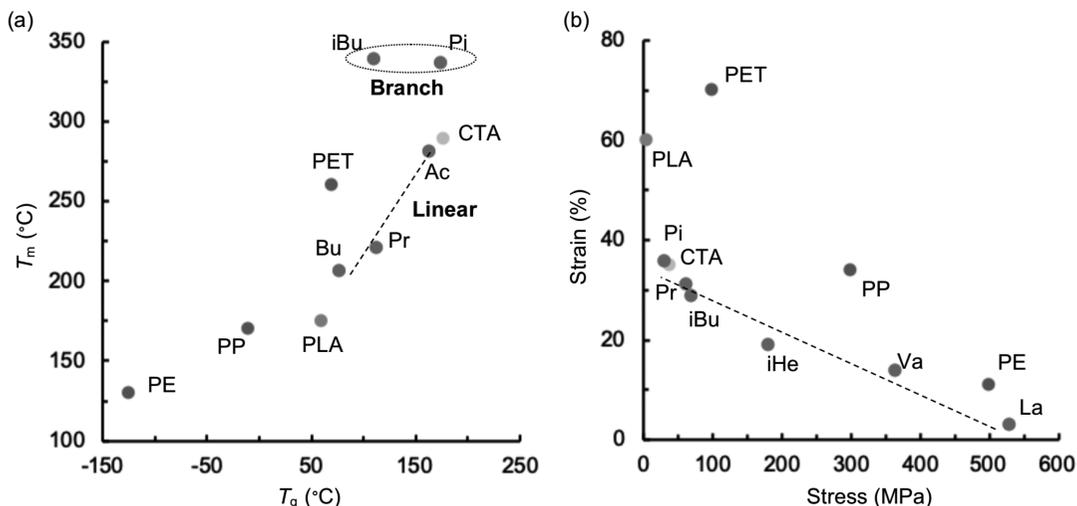


Figure 3. Summary of thermal properties and tensile properties of β -1,3-glucan esters.

以上から、側鎖の長さや分岐を調整することで耐熱性や強度、伸びをそれぞれ必要に応じて制御することができる。また、多糖のエステル誘導体は、異なる2種類の側鎖を一定の割合で組み合わせ、混合エステルを作製することで、両者の間の物性を示すように細かく物性を調整できることが報告されている⁶⁾。したがって、混合エステルを利用し、熱加工性を向上させることや、狙ったガラス転移温度、融点、引張特性をもつ材料へと設計することも期待できる。

3. 直鎖エステルの結晶構造と結晶弾性率

3-1. 分子鎖構造および結晶構造

高分子材料の分子鎖構造および結晶構造は材料

の物性に大きく影響し、構造と物性の相関を調べることは応用を考える上で必要不可欠である。

Okuyamaらは、 β -1,3-gluAcは、分子鎖が6回らせんの構造を有し、六方晶の結晶格子内 ($a=b=11.00\text{ \AA}$, $c=22.91\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$)⁷⁾で充填していることを報告している。Figure 4に β -1,3-gluPr、 β -1,3-gluBu、 β -1,3-gluVaのX線繊維図を示す。 β -1,3-gluPrはMarubayashiらにより解析され、6回らせんと5回らせんの2種類の分子鎖構造を有しており、安定性が高いのは、高温でアニーリングした5回らせん構造であり、疑似六方晶の結晶格子 ($a=b=11.54\text{ \AA}$, $c=18.59\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$)⁸⁾を報告している。 β -1,3-gluBu、 β -1,3-gluVaに関しては、いずれも β -1,3-gluPrに

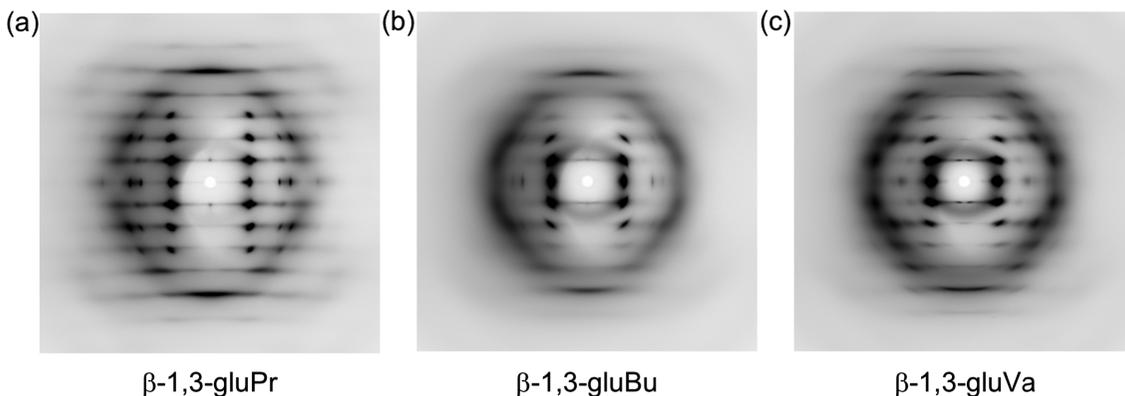


Figure 4. 2-D X-ray fiber diagrams of β -1,3-glucan esters.

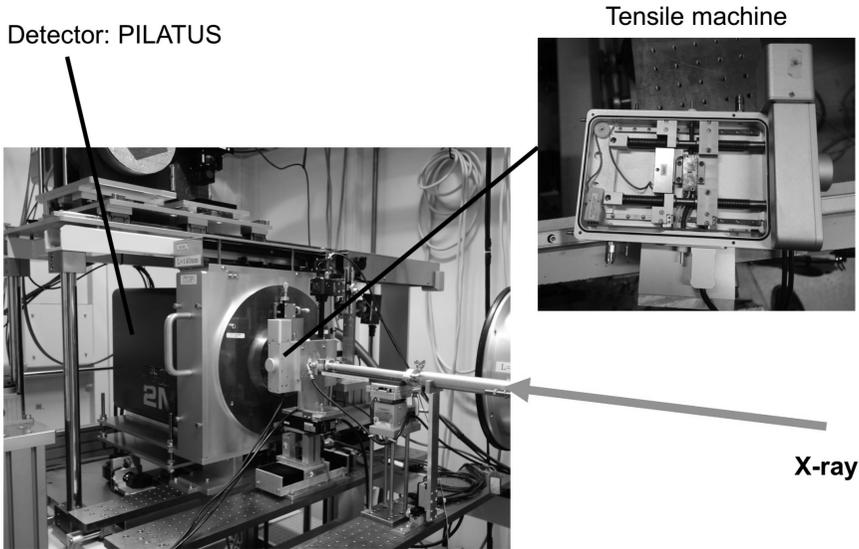


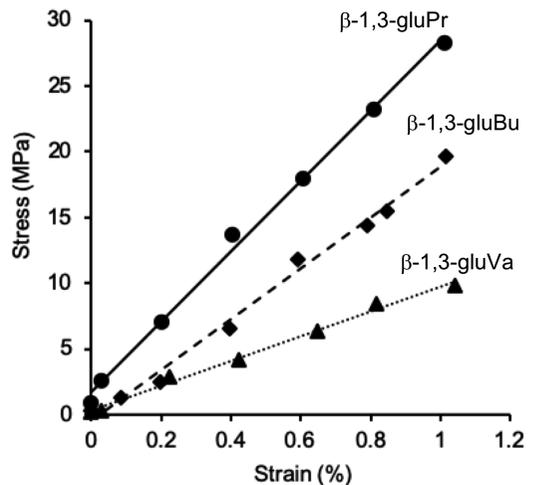
Figure 5. Time-resolved X-ray measurement.

似た回折パターンを示しており、第五層線の子午線付近に強い回折がみられ、 β -1,3-gluPrと同様に5回らせんの構造を有していることが示唆された。格子定数は、 β -1,3-gluBuが $a = b = 12.51 \text{ \AA}$, $c = 19.07 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 、 β -1,3-gluVaが $a = b = 13.84 \text{ \AA}$, $c = 19.57 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ であり、側鎖長が長くなるにつれ、格子定数が大きくなり、分子鎖間のパッキングが緩くなることがわかった。

3-2. 結晶弾性率

高分子の結晶弾性率は、結晶化度が100%と仮定した時の弾性率であり、材料として示しうる理論最大強度となっている。また、応力誘起による分子鎖の変形機構についても分析が可能である。我々は、 β -1,3-gluPr、 β -1,3-gluBu、 β -1,3-gluVaの3種類の直鎖エステルに対し、動的広角X線測定を利用し、結晶弾性率を測定した。

動的広角X線測定を、播磨の大型放射光施設SPring-8にて行った。熱延伸フィルムを顕微鏡用延伸機に取り付け、繊維軸方向に延伸しながら、X線を照射し、時分割測定を行った（装置図はFigure 5に示した）。結晶に付与した応力は、フィルムへの応力が均一に分散していると仮定し⁹⁾、結晶格子のひずみは延伸による格子面間隔の変化を用いて計算し、ひずみが1%になるまでを測定

Figure 6. Stress-strain curves of crystal regions of β -1,3-glucon esters.

した。結晶弾性率の計算に用いたひずみが1%までの応力-ひずみ曲線をFigure 6に、結晶弾性率をTable 2に示す。 β -1,3-gluPr、 β -1,3-gluBu、 β -1,3-gluVaの結晶弾性率は、それぞれ2.5GPa、1.9GPa、1.0GPaであり、側鎖が長くなるにつれ、分子鎖の断面積が上がり、結晶弾性率が減少することがわかった。この結果は、セルロースエステルの場合と同様である（Table 2）。

同じ側鎖を持つセルロースエステルの結晶弾性率と比較したところ、 β -1,3-グルカンエステルの

Table 2. Summary of crystalline elastic modulus of β -1,3-glucan esters.

	β -1,3-gluPr	β -1,3-gluBu	β -1,3-gluVa	CTP*	CTB*	CTV*
E_r (GPa)	2.5	1.9	1.0	21.6	17.6	17.9
Cross-sectional area ^a (nm ²)	1.208	1.355	1.659	0.865	0.970	1.132
f -value ^b (10^{-10} N)	0.30	0.26	0.17	1.86	1.71	2.03
Density (g/cm ³)	1.24	1.21	1.07	1.23	1.17	0.92
Fiber period (nm)	1.847	1.907	1.957	1.508	1.030	1.043
Molecular structure	5/1 helix	5 helix	5 helix	3/2 helix	2/1 helix	2/1 helix
Crystallinity of specimen (%)	61.4	47.6	39.1	—	—	—
Y_r^c (GPa)	1.2	0.8	0.4	—	—	—

^a Cross-sectional area: cross-sectional area of one molecular in the crystal lattice.

^b f -value: The force required to stretch a molecular by 1%.

^c Elastic modulus of the specimen.

* Nishino *et al*, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **1995**, 33, (4), 611-618.

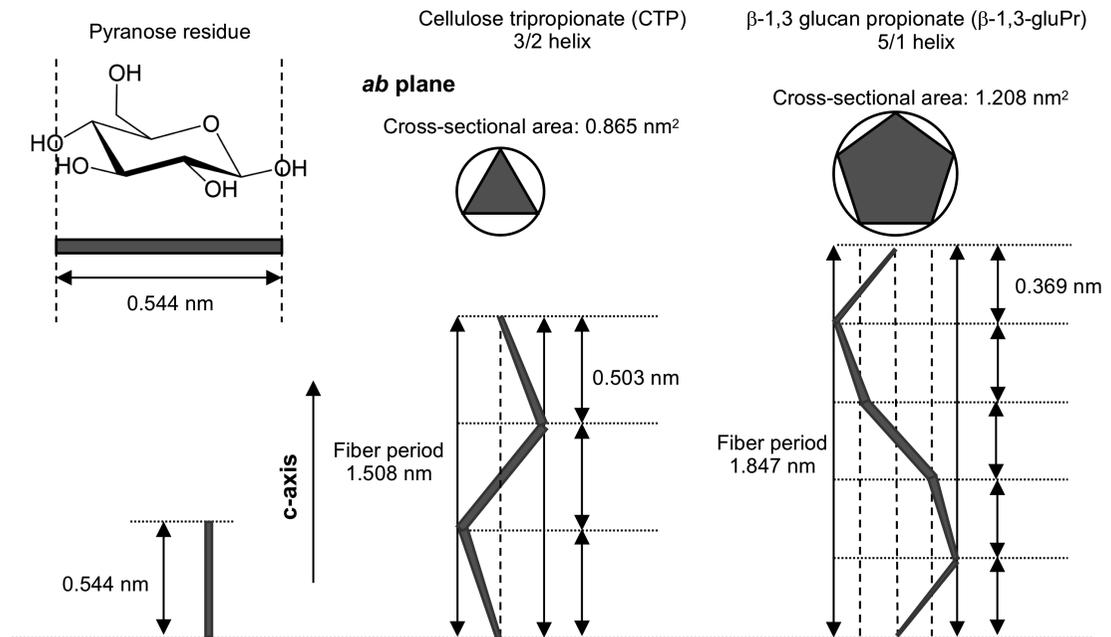


Figure 7. Schematic diagram of the molecular conformations and crystal structures of cellulose tripropionate and β -1,3 glucan tripropionate.

値は約10分の1であることがわかった。これは、 β -1,3-グルカンエステルが5回らせん構造と非常に緩やかならせん構造をとるのに対し、セルロースエステルが基本的に2回らせん構造と伸び切った分子鎖構造をとることに起因すると考えられる。Figure 7の模式図に示すように、 β -1,3-グルカンエステルの分子鎖はセルロースエステルに比べ、繊維軸方向に対し大きく傾斜している。セルロースエステルの分子鎖を繊維軸方向に変形させるには主に共有結合に起因する結合角や結合長を変形させる必要があるが、 β -1,3-グルカンエステルの場合はコンフォメーション角を回転させることで十分である。従って、 β -1,3-グルカンエステルの小さな結晶弾性率は、主鎖の大きならせん構造に大きく依存していると考えられる。

4. おわりに

β -1,3-グルカンエステル誘導体は、エステル基の長さを変えることにより、結晶性あるいは非晶性の性質を持たせることができる。短鎖の直鎖エステルおよび分岐エステル誘導体の場合は特に優れた熱的性質を示し、ポリエチレンテレフタレート (PET) を越える融点に加え、ガラス転移点が170°Cを超えることから、汎用プラスチックとは全く異なる領域の熱的性質を示し、新たな部材としての展開が期待できる。さらに、セルロースエステル誘導体とは異なり、外部可塑剤の添加なしに優れた熱流動性を示すことから、溶融紡糸繊維や射出成形が可能である。このようにセルロース以外にも、従来にない新たな性能を持ったバイオマスプラスチックが天然多糖類より創製できることから、今後も多糖類の持つ特徴的な構造を活かしながら優れた材料の開発に取り組んでいきたい。

謝辞

本研究はJST-ALCA「ホワイトバイオテクノロジー (JPMJAL1502)」の予算で行われている。また本稿における分岐エステルの研究成果は、当研究室のテキブンカ氏 (2018年博士課程修了) によるものである^{4,6)}。

文献

- 1) Barsanti, L., Vismara, R., Passarelli, V., Gualtieri, P., *J. Appl. Psychol.*, **13**, 59 (1956).
- 2) Harada, T., Misaki, A., Saito, H., *Arch. Biochem. Biophys.*, **124**, 292 (1968).
- 3) Gan, H. Y., Enomoto, Y., Kabe, T., Ishii, D., Hikima, T., Takata, M., Iwata, T., *Polym. Degrad. Stab.*, **145**, 142-149 (2017).
- 4) Zhai, W. J., Danjo, T., Iwata, T., *J. Polym. Res.*, **25**: 181 (2018).
- 5) Gan, H. Y., Kabe, T., Kimura, S., Hikima, T., Takata, M., Iwata, T., *Polymer.*, **172**, 7-12 (2019).
- 6) Zhai, W. J., Iwata T., *Polym. Degrad. Stab.*, **161**, 50-56 (2019).
- 7) Okuyama, K., Obata, Y., Noguchi, K., Kusaba, T., Ito, Y., *Biopolymers.*, **38**, 557-566 (1996).
- 8) Marubayashi, H., Yukinaka, K., Enomoto-Rogers, Y., Hikima, T., Takata, M., Iwata, T., *ACS Macro Lett.*, **5**, 607-611 (2016).
- 9) Nishino, T., Takano, K., Nakamae, K., Saitaka, K., Itakura, S., Azuma, J., Okamura, K., *J. Polym. Sci. PT B: Polym. Phys.*, **33**, 611-618 (1995).