

# 2020 年度 研究助成報告書

## 1. 申請者

- 1) 氏名 榎本有希子
- 2) 所属・身分 東京大学大学院農学生命科学研究科 准教授

## 2. 研究報告

### 【研究背景と目的】

近年、石油資源の枯渇や二酸化炭素排出削減の解決策の一つとして、植物などを原料とするバイオマスプラスチックの注目が集まっている。セルロースやデンプンなどに代表される多糖類は、グルコースなどの構成多糖が様々な結合様式で結合した高分子で、その糖単位の水酸基をエステル化した誘導体は、優れた熱物性や機械物性を有し、プラスチック材料として非常に有望である。また、多糖由来プラスチックのさらなる高機能性材料への展開が期待される中、材料表面の濡れ性を制御する技術を開発することは非常に重要である。従来の表面改質の方法はプラスチック表面への塗布などの物理的な吸着により行われているが、脱離や劣化など耐久性に課題がある。そこで多糖の水酸基に導入する官能基として高い反応性を有する炭素-炭素二重結合を有するエステル基を導入し、二重結合とチオール基で速やかに起こるチオール-エン反応を利用して化学的な表面修飾を行うことを計画した。本研究では、表面改質可能なバイオマスプラスチックの創製およびその表面濡れ性の制御を目的として、優れた材料特性を示すことが知られている微生物産生の  $\alpha$ -1,3-グルカンと緑藻(ユーグレナ)由来の  $\beta$ -1,3-グルカンという多糖に対し、炭素-炭素二重結合を有するエステル基を導入した誘導体の合成と、そのフィルムや電解紡糸ナノファイバーマットの表面改質を行った。

### 【結果】

炭素炭素二重結合を有するエステル基として 3-ブテン酸を選択し、 $\alpha$  および  $\beta$ -1,3-グルカンのエステル誘導体を合成した(図 1)。 $\alpha$  および  $\beta$ -1,3-グルカンエステルのキャストフィルムに対し、疎水性のパーフルオロデカンチオール (PFD) と *n*-ドデシルメルカプタン (NDM)、親水性の 3-メルカプト-1,2-プロパンジオール (MPD) を作用させ、チオール・エン反応により、フィルムの表面改質を試みた。

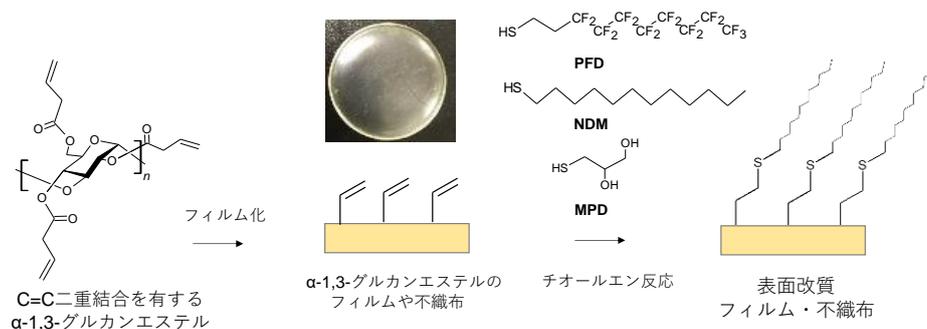


図 1. C=C二重結合を有する $\alpha$ および $\beta$ -1,3-グルカン誘導体の合成とフィルムの表面改質

電子顕微鏡観察の結果、 $\alpha$ -1,3-グルカンエステルフィルムでは、硫黄原子に由来する赤い点がフィルムの表面に多く観察され、表面でチオール・エン反応が起こったことがわかる(図2)。 $\beta$ -1,3-グルカンエステルのフィルムでは赤の点が少なく、反応性が低いことがわかった。熱的性質の解析などから、 $\beta$ -1,3-グルカンエステル

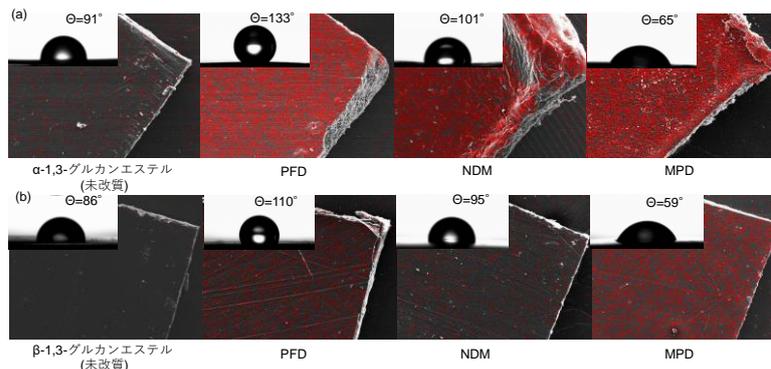


図2 (a)  $\alpha$ および (b)  $\beta$ -1,3-グルカンエステルフィルムの電子顕微鏡写真と種々の化合物による表面改質の様子と撥水性の変化

では二重結合間で架橋反応が起こっていることがわかり、これにより二重結合の反応性が低下したものと考えられた。また、表面濡れ性を接触角測定により評価したところ、 $\alpha$ -1,3-グルカンエステルでは、疎水性が高い PFD 基で改質したもので 133 度と高い撥水性を示し、親水性が高い MPD 基で改質したもので 65 度となり親水性となったことから、改質試薬の親水・疎水性により表面濡れ性を制御できることがわかった。 $\beta$ -1,3-グルカンでも同様の表面特性の変化が確認できた。

炭素炭素二重結合を有するこれらのエステル誘導体は熱圧成形をすると分子鎖間で架橋が起こることがわかったため、熱を加えない成形加工法として電解紡糸ナノファイバーマットの作製を試みた。ジクロロメタン溶媒を用い、電解紡糸を行うことで、図3に示すようなナノファイバーマットの作製に成功した。ナノファイバーマットについても各種試薬で表面改質を行うことが可能であることが電子顕微鏡観察により確認でき、とくに疎水性が高い PFD 基で表面改質したナノファイバーマットでは、接触角の向上も見られた。

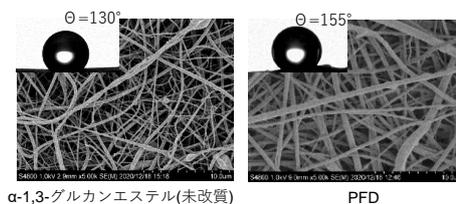


図3  $\alpha$ -1,3-グルカンエステルのナノファイバーマットの作製と表面改質後の撥水性の変化

以上、炭素-炭素二重結合を有するエステル誘導体が高い反応性を有し、表面特性の制御が可能であることがわかった。今後は二重結合間の架橋も利用した材料開発も目指す。

### 3. 研究成果

原著論文

1. Yuki Hori, Yukiko Enomoto, Satoshi Kimura, Tadahisa Iwata, Synthesis of  $\alpha$ -1,3-and  $\beta$ -1,3-glucan esters with carbon-carbon double bonds and their surface modification, Polymer International, 2020, 70, 573-581.
2. Yuki Hori, Yukiko Enomoto, Satoshi Kimura, Tadahisa Iwata, Electrospun nanofiber mat of  $\alpha$ -1,3-glucan butenoate and its surface modification *via* thiol-ene reaction, the Journal of Fiber Science and Technology, 2021, 77(5), 157-165.

学会発表

1. 堀 雄貴、榎本 有希子、岩田 忠久、炭素-炭素二重結合を有する  $\alpha$  および  $\beta$ -1,3 グルカンエステル誘導体の合成と表面改質、第 69 回高分子学会年次大会、2020 年 5 月 27-29 日
2. 堀雄貴、榎本有希子、木村聡、岩田忠久、炭素-炭素二重結合を有する多糖エステルの合成およびチオール-エン反応による表面改質、高分子材料フォーラム、2020 年 11 月 26-27 日