

2019 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、石油由来のプラスチック廃棄物やマイクロプラスチックによる環境汚染や生体汚染などの問題が注目されるようになり、汎用合成プラスチックからバイオマスプラスチックあるいは生分解性プラスチックへの転換が急務になっている。バイオマスプラスチックの原料として有望視されているものとして、セルロースやデンプンなどに代表される多糖類が挙げられる。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、多様な由来や構造を有している。多糖類はそのままでは熱可塑性を有さないが、構成単位グルコースなどの水酸基をエステル化すると、熱可塑性を付与でき、プラスチック材料となり得る。

本研究では、パラミロンとよばれる緑藻(ユーグレナ)由来の多糖(β -1,3-グルカン)に着目した(図1)。パラミロンを構成するグルコース単位に存在する3つの水酸基をアセチル基やプロピオニル基でエステル化すると、高結晶性で強度にも優れたプラスチック材料となることが、我々の研究グループで見出されている。しかしながら、3つの水酸基が2つ以上エステル化されたパラミロンエステルは、優れた熱可塑性を示すが、酵素による生分解性や環境分解性は乏しい。一方、3つの水酸基のうち一部だけをエステル化したものは、多糖分解酵素により生分解を受けることが期待できるが、熱可塑性に乏しく、成形が困難であると考えられる。

そこで本研究では、熱可塑性と生分解性の両方を有する新規の生分解性バイオプラスチック材料の開発を目指し、パラミロンの水酸基を一部だけエステル化した低置換度のパラミロンプロピオネートとその残存水酸基に生分解性のポリエステルを導入したグラフトコポリマーの合成とその成形加工、生分解性評価を目的とした。

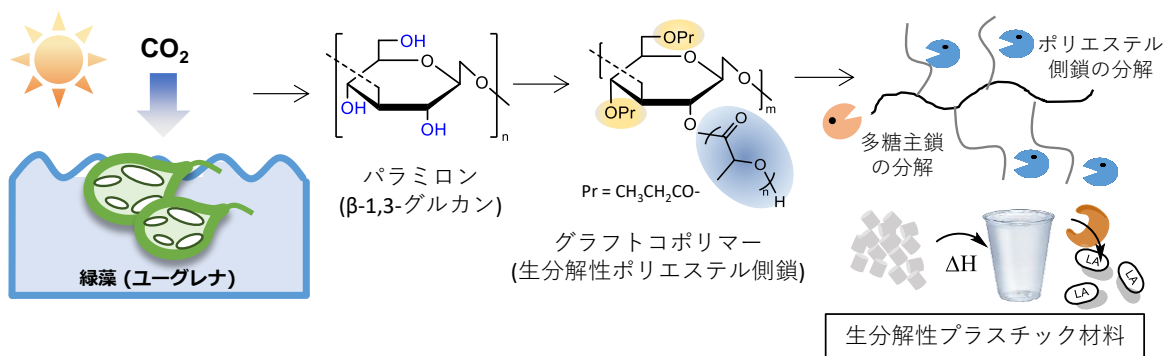


図1 多糖と生分解性ポリエステルからなるグラフトコポリマーと生分解性プラスチック材料化

【結果】

本研究では、まず、パラミロンの3つの水酸基を一部だけ置換したパラミロンプロピオネート(PaPr)(3つの水酸基に対するモル置換度(DS)=1.6あるいは2.0)を合成した。さらに、それぞれのパラミロンプロピオネートの残存水酸基を開始点として、L-ラクチドあるいは ϵ -カプロラクトンの開環重合を行い、パラミロンプロピオネート主鎖にポリ乳酸(PLA)あるいはポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)側鎖を導入した4種類のグラフトコポリマーを合成した。得られたコポリマーは分子量約30万であり、もとのパラミロンプロピオネートの分子量6万よりも大きく向上していることから、目的のグラフトコポリマーが得られていることが確認できた。また、化学構造の解析の結果、パラミロンプロピオネートに対し重合度約13程度の比較的分子量のポリエステル側鎖が導入されていることがわかった。得られたグラフトコポリマーの熱プレス成形を試みたところ、図2に示すように、自立フィルムを得ることに成功した。このことから、低置換度のパラミロンプロピオネートであっても、側鎖にポリエステルを導入することで、熱可塑性を付与でき、熱成形も可能であることが示された。また、グラフトコポリマーの側鎖末端に存在する水酸基を酢酸によりアセチル化したところ、アセチル化前後で熱分解温度が約50°C向上した。つまり、側鎖末端のアセチル化により、材料としての耐熱性も向上させられることがわかった。

以上から、低置換度のパラミロンプロピオネートと生分解性ポリエステルからなるグラフトコポリマーが熱可塑性を有し、バイオマスプラスチック材料として有望であることがわかった。今後は、得られたグラフトコポリマーあるいはそのフィルムの酵素分解性や環境分解性など、生分解性プラスチック材料としての機能性を評価する。

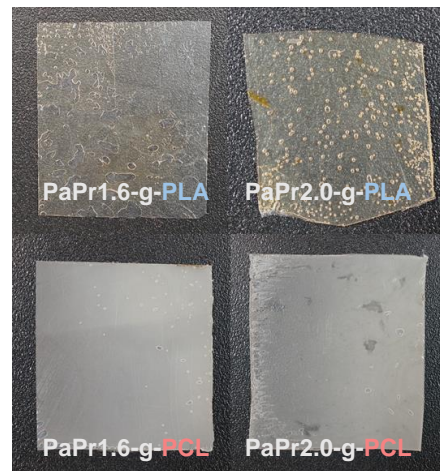


図2 パラミロンエステルと生分解性ポリエステルからなるグラフトコポリマーの熱成形フィルム

3. 研究成果

原著論文

1. Jinho Seok, Yukiko Enomoto, Tadahisa Iwata, Synthesis and characterization of paramylon propionate-graft-poly(lactic acid) and paramylon propionate-graft-poly(ϵ -caprolactone), *Polymer*, 2021, 228, doi:10.1016/j.polymer.2021.123922

学会発表

1. Seok Jin Ho, Yukiko Enomoto, Tadahisa Iwata, Synthesis and enzymatic degradation of paramylon propionate-graft-L-lactide, The 7th International Conference on Bio-Based Polymer, 2019, 11/11 ~ 11/13, Bangkok (Thailand).

2. 昔鎮浩、榎本有希子、岩田忠久、パラミロンプロピオネート-ポリ L-乳酸のグラフトコポリマーの合成と酵素分解性、2020年繊維学会年次大会、2020年6月10-12日

3. Synthesis and characterization of paramylon propionate-graft-poly(lactic acid) and paramylon propionate-graft-poly(ϵ -caprolactone), Jin Ho Seok, Yukiko Enomoto, Tadahisa Iwata, 高分子学会、2021年5月26-28日