

1P222 β -1,3 グルカンプロピオネートの球晶成長観察と配向結晶化挙動の解析

(東大院農¹・理研播磨研²・JASRI³)

○甘弘毅^{1,2}、加部泰三^{1,2,3}、木村聡^{1,2}、引間孝明²、高田昌樹²、岩田忠久^{1,2}

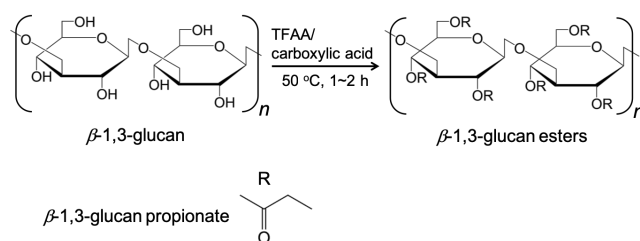
<緒言>

現在、セルロース (β -1,4 グルカン) をはじめとした多糖類が、バイオベースポリマーの原料としての利用が検討されている。当研究室では、その中でも β -1,3 グルカンであるパラミロンとカードランの利用を特に検討してきた。パラミロンは、微細藻類の *Euglena* が光合成により体内で重合する高分子多糖類であり、カードランは、*Agrobacterium* や *Alcaligenes* 等の細菌が発酵により培地中に生産する多糖である。これまで炭素数の異なるエステル基を導入することにより、熱可塑性を付与した β -1,3 グルカンエステル誘導体の調製に成功した^[1]。特に、 β -1,3 グルカンプロピオネートにおいて、高い結晶性と優れた成形加工性を見出した。高性能なプラスチック材料を創製するためには、結晶化速度や結晶形成機構の解明が必要である。本研究では、成形条件により 5 回らせんと 6 回らせんの異なる分子鎖構造をとる β -1,3 グルカンプロピオネートに対し、球晶成長観察と配向結晶化挙動を解析し、結晶成長について考察を行った。

<実験>

β -1,3 グルカンプロピオネートの調製は、 β -1,3 グルカン、トリフルオロ酢酸無水物(TFAA)、プロピオン酸を用いた不均一反応で行った(Scheme 1)。

¹H-NMR の結果により、全ての水酸基が置換されたことがわかった。キャストフィルムを作製し、偏光顕微鏡と温度ジャンプステージを用い、等温結晶化による球晶観察を行った。また、ガラス転移温度付近での熱延伸と結晶化温度でのアニーリング処理を行い、広角 X 線回折を用いた配向結晶化挙動について解析した。



Scheme 1. Preparation of β -1,3-glucan propionate.

<結果と考察>

球晶の観察では、ラメラ結晶のねじれから発現する消光リングは見られず、房状球晶が観察された(Figure 1)。球晶のサイズは、等温結晶化の温度が高いほど、大きくなる傾向を示した。また、半結晶化時間を求めた結果、いずれの結晶化温度においても、20 分近くであることがわかった。一方、配向結晶化挙動については、熱延伸とアニーリング過程をそれぞれ時分割 X 線回折測定により行った。熱延伸段階におけるフィルムの延伸倍率が大きいほど、顕著に配向由来の回折がみられ、配向結晶化が促進されることがわかった。また、結晶由来の回折ピーク強度を用いて、結晶化速度をプロットした結果、分子鎖配向したフィルムの結晶化速度が無配向のものより大きく増加することがわかった。

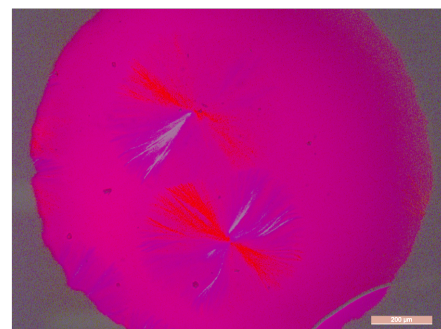


Figure 1. Spherulites of β -1,3-glucan propionate.

[1] Hongyi Gan et al. *Polymer Degradation and Stability*, **2017**,145, 142-149.

Evaluation of spherulites and orientation-induced crystallization of β -1,3-glucan propionate.

Hongyi Gan, Taizo Kabe, Satoshi Kimura, Takaaki Hikima, Masaki Takata, and Tadahisa Iwata: Graduate school of Agricultural and life Science. The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan,
Tel: 03-5841-5266, Fax: 03-5841-1304, E-mail: atiawata@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp