

## 第 64 回高分子学会年次大会 に参加して

道 下 武 尊

Takeru MICHISHITA

物質化学専攻修士課程 1年

### 1. はじめに

今回私は 2015 年 9 月 26 日から 28 日まで、北海道札幌市の札幌コンベンションセンターで開催された第 64 回高分子学会年次大会に参加し、研究成果をポスターにより発表した。タイトルは「*P. putida* による側鎖に不飽和結合を持つポリ 3-ヒドロキシアルカノエートブロック共重合の生合成とそのエポキシ化」であった。

### 2. 研究内容

#### 2.1 緒言

代表的な生分解性ポリエステルとして知られている Poly (3-hydroxyalkanoate) (PHA) は繰り返しユニットの炭素数によって 5 以下の短鎖長 sclPHA と 6 以上の中鎖長 mclPHA に分類することができ、その中でも菌体 *Pseudomonas putida* (*P. putida*) は mclPHA を蓄積することが知られている。炭素源として不飽和脂肪酸を用いると側鎖に二重結合をもつ PHA を生合成することができ、二重結合を利用して様々な化学的反応を行うことができる。1) 本研究では菌体 *P. putida* を用いてノナン酸 (NA)/9-デセン酸 (9-D (=)) のブロック共重合体を生合成し、さらにそのエポキシ化を行った。

#### 2.2 実験

有機培地で *P. putida* (JCM NO.6160) を 24 時間増殖させた後、窒素制限したノナン酸の入った無機培地に、微生物を加え、26°C、72 h で培養した。その後、培地を入れ替え 9-デセン酸の入った無機培地を加え、26°C で培養しブロック共重合体の生合成を行った。菌体内の PHA はクロロホルムで抽

出した。PHA の収率は乾燥菌体中に含まれている PHA の重量分率とした。エポキシ化は PHA をクロロホルムに溶解させ、m-クロロ過安息香酸を加え、20°C で反応を行った。

### 2.3 結果と考察

Fig. 1 はノナン酸を 72 h 培養した後 9-デセン酸を 24 h から 72 h まで培養し、その菌体重量と PHA 重量をプロットしたものである。

培養時間が長くなるにつれて、菌体重量および PHA 重量ともに増加した。このことはノナン酸の培養後に 9-デセン酸が代謝され 9-デセン酸由来の PHA が蓄積されていることに対応する。Fig. 2 はノナン酸を 72 h 培養した後 9-デセン酸をそれぞれの時間ごとに培養し、その収率をプロットしたものである。

ノナン酸だけで 72 h 培養した時の収率は 53% であったが、9-デセン酸を第二炭素源として培養する

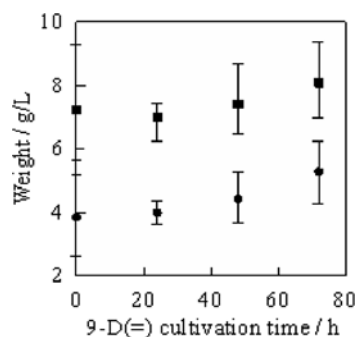


Fig. 1 Drycell weight (■) and polymer weight (●) from nonanoic acid and 9-decenoic acid.

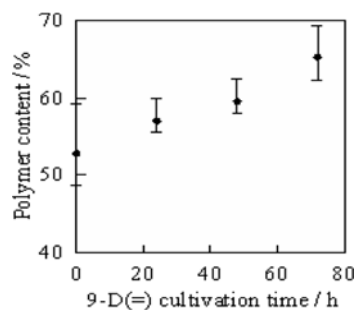


Fig. 2 Polymer content from nonanoic acid and 9-decenoic acid.

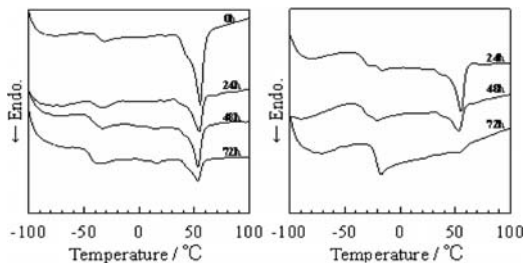


Fig. 3 DSC chart of PHA from nonanoic acid and 9-decanoic acid.  
(a) : Before epoxidation (b) : After epoxidation

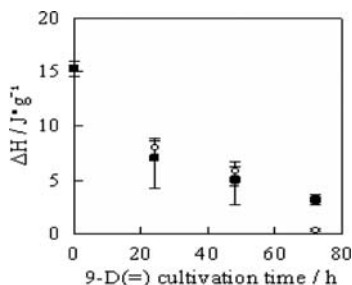


Fig. 4 Fraction of  $\Delta H$  depending on the 9-decanoic acid cultivation time.  
■ : Before epoxidation and ○ : After epoxidation

と収率は高くなり、培養時間が 72 h では収率は 65 % となった。

この生合成した試料をエポキシ化し、エポキシ化の前後で DSC 測定した結果が Fig. 3 である。

Fig. 3 (a) は 9-デセン酸の培養時間を変えて得られた試料の DSC チャートを示した。ガラス転移温度  $T_g$  は  $-45^\circ\text{C}$  付近で測定されている。Fig. 3 (b) はエポキシ化後の PHA の DSC チャートを示している。9-デセン酸の培養時間 24 h, 48 h ではガラス転移温度が約  $-37^\circ\text{C}$  と約  $-24^\circ\text{C}$  の 2 つ測定されている。これは、ノナン酸由来によるブロックのものと 9-デセン酸由来のブロックをエポキシ化したものによるものであると考えられる。また、ガラス転移温度が 2 つ確認されたことにより、各ブロックで相分離していることが考えられる。また、Fig. 3 の DSC チャートでは  $55^\circ\text{C}$  付近に吸熱ピークが見られる。この吸熱ピークはノナン酸由来の PHA の融点である。Fig. 4 はエポキシ化前後の融解エンタルピーを 9-デセン酸の培養時間に対してプロットした

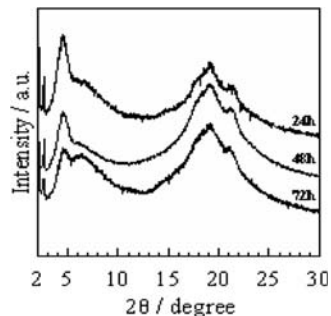


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of PHA of the block copolymer cultivated from nonanoic acid and 9-decanoic acid.

図である。9-デセン酸の培養時間が長くなるにつれてエポキシ化前の融解エンタルピーが減少した。これよりノナン酸由来ユニットのみが結晶化に参与していて、9-デセン酸由来ユニットは結晶化しないことが考えられる。また、エポキシ化後の融解エンタルピーもエポキシ化前と同様に減少し、エポキシ化前に近い値となった。このことより、9-デセン酸由来ユニットをエポキシ基に修飾してもエポキシ基による結晶性はないと考えられる。

Fig. 5 は X 線回折パターンを示したものである。

$2\theta$  が  $2.5$  および  $4.5^\circ$  付近にシャープなピークが確認された。これらのピークはノナン酸由来の PHA の (010) と (020) のピークに帰属される。これらは 9-デセン酸由来ユニットの培養時間が長くなるほど強度が小さくブロードになった。このことより、9-デセン酸由来ユニットはノナン酸由来ユニットよりも結晶性が低いことが考えられる。

以上のことからノナン酸由来ユニットの側鎖末端で水素結合により結晶化するが、9-デセン酸由来の側鎖末端およびエポキシ化後では水素結合はほとんどなく結晶化しないと考えられる。

## 2.4 結論

ブロック共重合体の側鎖のメチルが水素結合を形成しており、側鎖のメチレンやメチレンをエポキシ化しても水素結合は形成しない。また、エポキシ化したことにより相分離したと考えられる。