

IPC 2016 に参加して

道下 武尊

Takeru MICHISHITA

物質化学専攻修士課程 2016 年度修了

1. はじめに

今回私は 2016 年 12 月 14 日から 16 日まで、福岡県福岡市の福岡国際会議場で開催された IPC 2016 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「Biosynthesis of block copolymer for Poly (3-hydroxyalkanoate) with Saturated and Unsaturated side chain by *P. putida*」であった。

2. 研究内容

2.1 緒言

菌体 *Pseudomonas putida* (*P. putida*) は、窒素が培地中に存在しない場合、エネルギー源として体内に中鎖長ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) (mclPHA) を蓄積する。脂肪酸が炭素源として使用される場合、側鎖に飽和アルキル基を持つ mclPHA を蓄積する。しかし、不飽和脂肪を使用した場合、側鎖に二重結合を有する mclPHA を蓄積する。この二重結合は、PHA の蓄積後の様々な化学反応に使用することができる。この研究では、*P. putida* による飽和および不飽和側鎖を有する PHA のブロックコポリマーを生合成し、ヘキサメチレンジアミンで架橋した。

2.2 実験

有機培地で *P. putida* (JCM NO.6160) を 24 時間増殖させる。その後、ブロック共重合体を生合成する場合、窒素制限した培地にノナン酸を加え、26℃、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℃ で培養し PHA の生合成を行った。ランダム共重合体を生合成する場合、窒素制限した培地にノナン酸と 9-デセン酸を加え 26℃ で培養した。生合成した PHA

はエポキシ化し、その後ヘキサメチレンジアミンを用いて架橋を行った。

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。また、Fig. 2 はそれらの PHA の収率である。9-デセン酸の培養時間が長くなるにつれて、菌体重量、PHA 重量及び収率が増加した。これ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よるものだと考えられる。

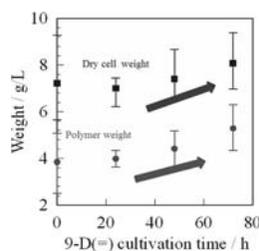


Fig. 1 Dry cell weight (■) and polymer weight (●) from nonanoic acid and 9-desenoic acid in block copolymer and random copolymer.

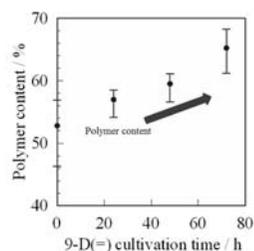


Fig. 2 Polymer content of PHA from nonanoic acid and 9-desenoic acid in block copolymer and random copolymer.

Table 1 に生合成した PHA のノナン酸由来のユニットの割合と 9-デセン酸由来のユニットの割合を示した。N72/D24, N72/D 48, N72/D72 では 9-デセン酸の培養時間が増加すると 9-D (=) 由来のユニットの蓄積と増加が確認された。

Table 1 Composition of PHA from nonanoic acid and 9-desenoic acid.

	NA fraction (%)	9-D(=) fraction (%)
N72/D24	81.2	18.8
N72/D48	69.5	30.5
N72/D72	66.1	33.9
N72/D0	100	0
ND72	51.7	48.3

Fig. 3 は生合成した PHA とエポキシ化した PHA のブロック共重合体とランダム共重合体の DSC チ

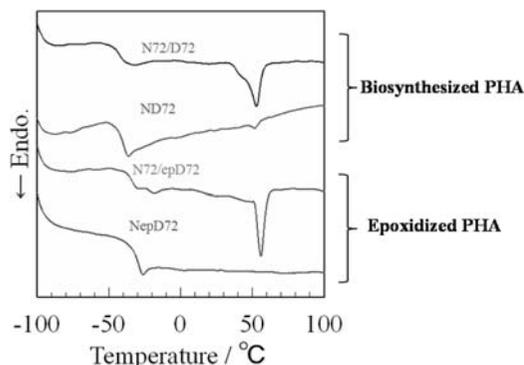


Fig. 3 DSC chart of block copolymer and random copolymer before epoxidation and after epoxidation.

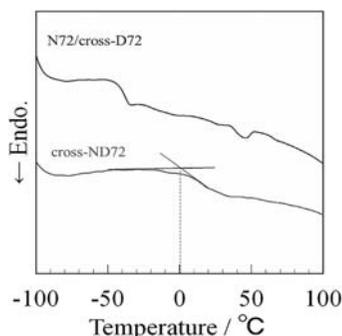


Fig. 4 DSC chart of block copolymer and random copolymer with cross-linked PHA.

チャートを示したものである。N72/D72のチャートでは53℃に吸熱ピークが確認された。N72/D72ではピークが大きいが無ランダム共重合体のND72では小さかった。このことはN72/D72ではノナン酸由来のユニットのブロックが結晶化するのに十分な大きさであったことを示していると考えられる。エポキシ化したブロック共重合体であるN72/epD72のDSCチャートの56℃に大きな吸熱ピークが確認されたが無ランダム共重合体であるNepD72にはピークは確認されなかった。このことはエポキシ化前と同様にN72/epD72ではノナン酸由来のユニットのブロックが結晶化するのに十分な大きさがあったと考

えられる。

Fig. 4は架橋したブロック共重合体PHAと架橋したランダム共重合体PHAのDSCチャートを示している。ブロック共重合体N72/cross-D24はエポキシ化したPHAに見られた2つのガラス転移温度が1つになった。ランダム共重合体cross-ND72は架橋することによってガラス転移温度が高くなった。

また、ブロック共重合体の9-デセン酸の培養時間の変化によるDSCチャートも作成した。生合成PHAでは、吸熱ピークは9-デセン酸の培養時間の増加に伴って減少した。エポキシ化PHAと架橋PHAも小さくなった。これは、ノナン酸由来のPHAユニットは結晶化したが、9-デセン酸由来のPHAユニットは結晶化しなかったためである。

さらに、上述のDSCチャートの各融解ピークの融解エンタルピーも調べた。エポキシ化PHAの融解エンタルピーは、生合成PHAの値とほぼ同じであった。これは、PHAをエポキシ化しても9-デセン酸由来の単位が結晶性を有していないためである。架橋PHAの融解エンタルピーは架橋前よりも低くなった。架橋すると分子鎖が束縛されるため、9-デセン酸由来のユニットのTgが観測されなかったためである。

2.4 結論

生合成PHAとエポキシ化PHAの両方でブロック共重合体の結晶性を確認したが、ランダム共重合体では確認できなかった。ノナン酸由来のPHAユニットが結晶化した。しかし、9-デセン酸由来のPHAユニットは結晶化しなかった。架橋を行うとブロック共重合体ではガラス転移温度が1つになり、ランダム共重合体ではガラス転移温度は大きく上昇した。