

The 12th International Polymer Conference (IPC 2018) に参加して

小前田 智

Tomoto KOMAEDA

物質化学専攻修士課程 2018 年度修了

1. はじめに

私は今回、2018 年 12 月 4 日から 7 日にかけて広島市の広島国際会議場にて開催された高分子学会の「The 12th International Polymer Conference」に参加した。今回は「*R. eutropha* によって生合成された PHBV-*b*-PHB-*b*-PHBV 三元ブロック共重合体の結晶化」と題して、ポスター発表を行った。

2. 緒言

微生物の菌体内で蓄積されるバイオポリエステルである poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) は結晶化度が高く、脆いという性質があり、ブレンドや共重合により物性の改善を試みる研究が数多く行われている。微生物 *Ralstonia eutropha* (*R. eutropha*) による poly(3-hydroxyalkanoate) (PHA) の生合成では、偶数炭素脂肪酸やグルコースを炭素源に用いると PHB が奇数炭素脂肪酸を炭素源に用いるとバリレートとの共重合体である poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) が菌体内に蓄積される。

本研究室ではペンタン酸を用いた培養後に培地を入れ替え、グルコースによる培養を行うことで生合成した P(3HBV-*b*-3HB) 二元ブロック共重合体の生合成を報告している。本研究ではさらにペンタン酸に培地を入れ替え培養を行うことで生合成した P(3HBV-*b*-3HB-*b*-3HBV) 三元ブロック共重合体の生合成および物性評価を行った。

3. 実験操作

PHA ブロック共重合の生合成は *R. eutropha* によって、第 1 の炭素源であるペンタン酸、その後培

地を入れ替え第 2 の炭素源であるグルコースで培養を行った。そして、再び第 1 の炭素源であるペンタン酸を用いて窒素フリーの条件下で振とう培養することで行った。今回、ペンタン酸で X 時間、グルコースで Y 時間、ペンタン酸で Z 時間培養を行って生合成した三元ブロック共重合体を PX-GY-PZ と表記する。¹³C NMR 測定は JEOL-ECA 400 を用いた。DSC 測定は Rigaku 8230D を用いて、昇温速度・冷却速度を 5°C min⁻¹ で、XRD 測定は RIGAKU X 線回折装置 RINT 2500 を用いた。

4. 結果と考察

¹³C NMR を用いて作製した P72-G24-Pz を測定した結果をスタックさせたものが Fig. 1 である。中でも注目するのは 169 ppm 付近に見られるカルボニル基のピーク強度比を算出し、ランダム値を求める式を用いることで P3HBV および PHB の分率を求めることが出来た。

¹³C NMR を用いて測定した結果をグラフにした結果が Fig. 2 である。P72-G24 のものは 24 から 48 時間では P3HBV の分率が増加しているが 48 から 72 時間にかけて分率にあまり変化が見られなかった。P72-G48 のものでは 24 から 48 時間以降の分率の変化はあまり見られなかった。これは蓄積する速度と最初に蓄積した P3HBV の代謝される速度が同じまたは上回ったためであると考えられる。

生合成によって得られた三元ブロック共重合体の DSC 測定結果が Fig. 3 である。Fig. 3 は P72-G24 固定しペンタン酸を 24, 48, 72 時間の試料である。

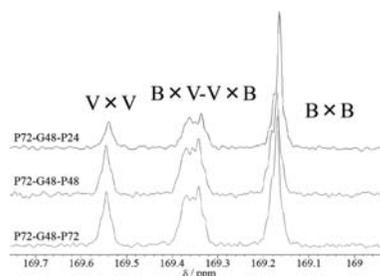


Fig. 1 ¹³C NMR spectra of PHA triblock copolymer by *R. eutropha*.

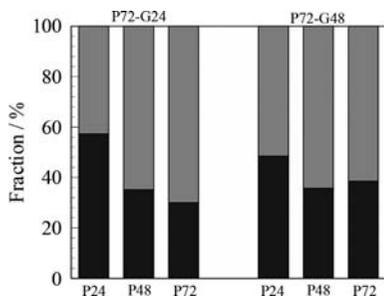


Fig. 2 Fraction of biosynthesized ternary block copolymer.

■ : P3HBV, ■ : P3HB

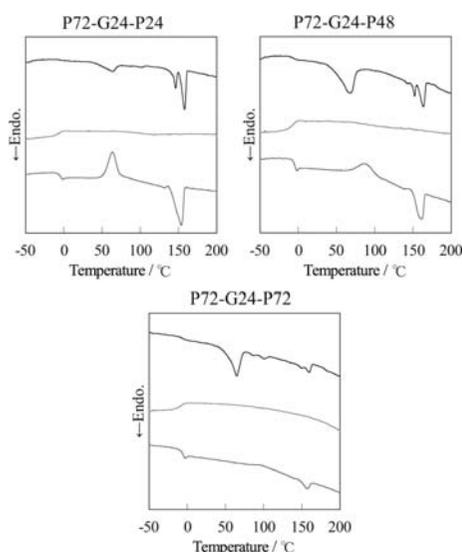


Fig. 3 DSC measurement result of P72-G24-Pz triblock copolymer.

■ : 1st heating, ■ : Cooling, ■ : 2nd heating

1st heating では以前の報告と同様に 50℃ 付近に P3HBV 由来および 160℃ 付近に P3HB の融解ピークが確認された。しかし、cooling チャートを見てみると P72-G24 および P72-G48 すべての試料で結晶化のピークが見られなかった。それに加えて 2nd heating では 0℃ 付近に大きなガラス転移が確認された。その後、60℃ に結晶化のピークが確認され、150℃ 付近に融解ピークが確認された。このことから三元ブロック共重合体にして熱処理を行うことで P3HB の結晶化を抑制できることが示唆された。この結果は P72-G24-Pz の試料だけでなく P72-G48-Pz

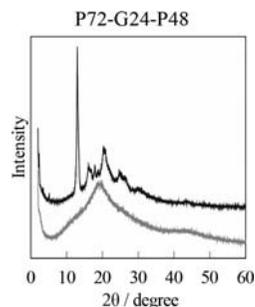


Fig. 4 XRD measurement result of P72-G24-P48.

■ : Chloroform cast, ■ : Melt slow cooling

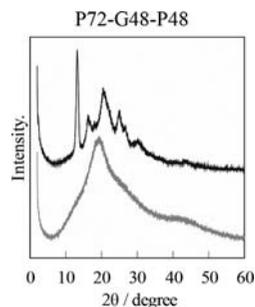


Fig. 5 XRD measurement result of P72-G48-P48.

■ : Chloroform cast, ■ : Melt slow cooling

の試料も同様の結果であった。

Fig. 4 および Fig. 5 は P72-G24-P48 と P72-G48-P48 のキャストフィルムおよびメルト徐冷試料の XRD 測定結果である。キャストでは共に結晶化していることが分かる。それに対し、メルト徐冷試料ではキャストと比べて非常にブロードになっていることから、非結晶状態であると示唆される。

5. 評価

これまでに何度か学会発表をしてきましたが今回は初めての国際学会ということで少し緊張しました。今までで一番ためになった学会発表でした。外国の方にも聞いていただきましたが発音や言い回しなどが難しく非常に苦労しました。ただ、相手の方々とはとてもやさしく頑張って聞いてくださり、とても嬉しかったです。今後も英語を使う機会はあると思うので、研究だけでなく英語の勉強にもより一層力を注いでいきたいと思います。