

第 69 回高分子討論会に参加して

中野 元希
Genki NAKANO

物質化学専攻修士課程 2020 年度修了

1. はじめに

私は、2020 年 9 月 16 日から 18 日にかけてオンラインにて開催された高分子学会の高分子討論会に参加した。今回は「*R. eutropha* による P(3HB-co-4HB) と P(3HB) からなるブロック共重合体のブロック長と結晶化挙動の関係」と題して、ポスター発表を行った。

2. 研究概要

Poly(3-hydroxybutyrate) (P(3HB)) は微生物 *Ralstonia eutropha* (*R. eutropha*) により生合成される生分解性ポリエステルの 1 つであるが、結晶化度が高く、脆いという性質がある。そこで、P(3HB) との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。そして、微生物 *R. eutropha* により炭素源として偶数炭素数のアルカンジオールを用いると柔軟性の高い Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P(3HB-co-4HB)) ランダム共重合体が生合成されることが報告されている。また、本研究室では炭素源にペンタン酸を用いて培養を行った後、培地を完全に分離し、第 2 の炭素源にグルコースを用いて培養し、さらに再び炭素源にペンタン酸を用いて培養することにより、P(3HB) と Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (P(3HB-co-3HV)) からなる三元ブロック共重合体が生合成され、溶融後徐冷した時結晶化が抑制されることを報告している。そこで、本研究では P(3HB-co-4HB) と P(3HB) からなる二元ブロック共重合体の生合成を行い、結晶化挙動の検討を行った。

3. 実験操作

R. eutropha (NCIMB : 11599) によるブロック共

重合体の生合成は、第 1 の炭素源である 1,6-ヘキサジオールで培養した後、炭素源を分離して第 2 の炭素源であるグルコースの培地に入れ生合成を行った。グルコースの培養時間を 72 時間として、1,6-ヘキサジオールでの培養時間を変えた。ここで、1,6-ヘキサジオールで x 時間培養を行って生合成した試料を H_xG_{72} と表記する。

4. 結果と考察

まず、 $H_{72}G_{72}$ の 4HB 分率を求めるために 1H NMR 測定した結果を Fig. 1 に示した。5.2-5.4 ppm に見られるピークは (3HB) のメチン基のピークであり、4.0-4.2 ppm に見られるピークは P(4HB) のメチレン基のピークである。これらのピークの積分強度比から H_xG_{72} のそれぞれの P(4HB) 分率を算出した結果を Fig. 2 に示した。1,6-ヘキサジオールによる培養時間が長くなるほど P(3HB-co-4HB) が生合成されたため、 H_xG_{72} の 4HB 分率が高くなった。

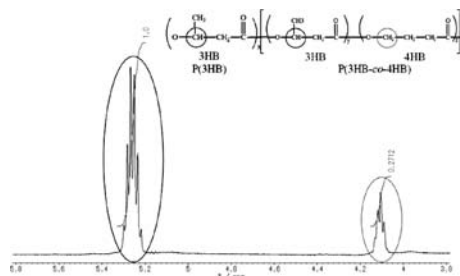


Fig. 1 1H NMR spectra of $H_{72}G_{72}$

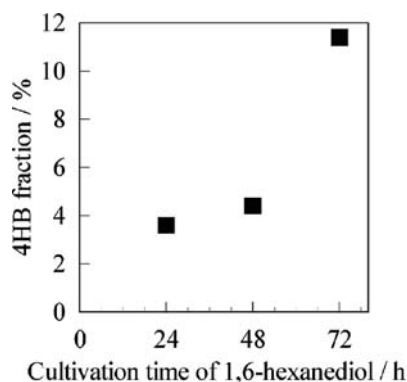


Fig. 2 4HB fraction of H_xG_{72}

続いて、 H_xG_{72} の融解挙動について確認するためにクロロホルムでキャストした試料を -50°C から 200°C まで heating した DSC 測定の結果を Fig. 3 (A) に示した。それぞれのチャートから、 170°C 付近に P(3 HB) 結晶の融解に伴う吸熱ピークが観測された。さらに、この P(3 HB) の融解ピークから次式を用いて H_xG_{72} の結晶化度を求めた結果を Fig. 3 (B) に示した。

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100$$

4 HB 分率が高くなるにつれ 4 HB が結晶化を阻害したため、結晶化度が減少した。

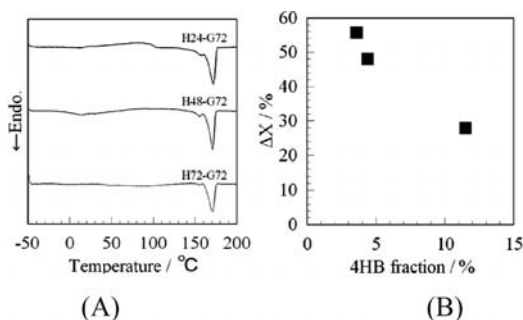


Fig. 3 DSC first heating chart of H_xG_{72} (A)
Crystallinity of H_xG_{72} (B)

さらに、 H_xG_{72} キャストフィルム試料を 200°C まで heating したのち -50°C まで cooling した DSC 測定の結果を Fig. 4 (A) に示した。それぞれのチャートから、 60°C から 50°C に P(3 HB) の結晶化

による発熱ピークがそれぞれ確認された。また、これらのピークの結晶化エンタルピーを Fig. 4 (B) に示した。4 HB 分率の増加に伴い結晶化エンタルピーは減少し、特に $H_{72}G_{72}$ では 4 HB 分率が 11.6% で、かつ P(3 HB-co-4 HB) ブロックにしか 4 HB が含まれていないにもかかわらず、結晶化が抑制されることが分かった。

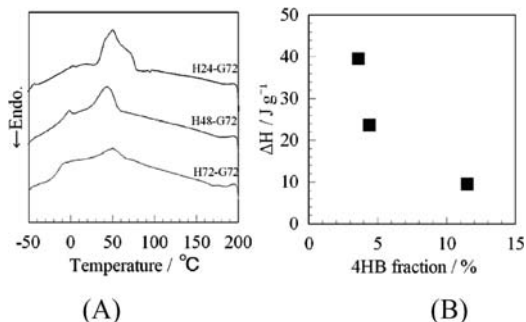


Fig. 4 DSC cooling chart of H_xG_{72} (A)
Exothermic enthalpies for cooling processes of H_xG_{72} (B)

5. おわりに

修士最後の学会発表だったが、新型コロナウイルスの影響によりオンラインになってしまったが、3日間ずっとポスターを見られる状態だったので、普段のポスター発表よりも多くの方に見てもらえたのではないと思う。また、これまでの学会発表で学んだことを活かして、今後の研究活動に取り組んでいきたいと思っている。