

## The 13th SPSJ International Polymer Conference に参加して

折内 俊哉

Syunya ORIUCHI

物質化学専攻修士課程 2023 年度修了

### 1. はじめに

私は 2023 年 7 月 18 日から 21 日にかけ、札幌コンベンションセンターで開催された「The 13 th International Polymer Conference」に参加し、「Molecular mobility of *mcl*-poly(3-hydroxyalkanoate) by high resolution solid state  $^{13}\text{C}$  NMR」というタイトルでポスター発表を行った。

### 2. 発表内容

#### 2.1 研究背景

Poly(3-hydroxyalkanoate) (P3HA) はエネルギー貯蔵物質として様々な微生物中に蓄積されるバイオポリエステルである。その中で炭素数が 6-14 の中鎖長 P3HA (*mcl*-P3HA) はその長い側鎖のため結晶化が阻害され、低い結晶化度を示す。また短鎖長 P3HA である Poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) は融点が約 180℃ の高結晶化度を持つ熱可塑性ポリエステルであるが、硬くて脆い性質を持つ。しかしガラス転移温度以下で延伸された冷延伸 P3HB は引張強度が大きくなることが報告されている。本研究では固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR を用いて縦緩和時間を基に分子運動性を評価した。

#### 2.2 実験操作

*mcl*-P3HA は微生物 *Pseudomonas Putida* に炭素源としてノナン酸ナトリウムを与えることで得られた P3HA をメルトして用いた。この時試料中には炭素数が 9 の P3HA と 7 の P3HA の共重合体であることを液体  $^{13}\text{C}$  NMR から確認した。

P3HB はシグマアルドリッチから購入し、冷延伸

P3HB フィルムはメルト後氷水で急冷し、氷水中で手回し延伸器を用いて延伸、応力をかけたまま熱処理したものを試料とした。

延伸後 1 ヶ月以上経過したものを試料とし、固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR の飽和回復法 (SR 法) から分子運動性を評価した。

### 2.3 結果と考察

まず、*mcl*-P3HA の評価を行った。今回は *mcl*-P3HA のメチレン基をターゲットとして測定した。SR 法では磁化を飽和させて待ち時間を与えることで縦緩和時間を以下の式 (1) から算出できる。

$$\ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\tau}{T_{1C}} \quad (1)$$

ここで  $I$  がピーク強度、 $I_0$  が平衡磁化、 $\tau$  が待ち時間、 $T_{1C}$  が縦緩和時間を表す。

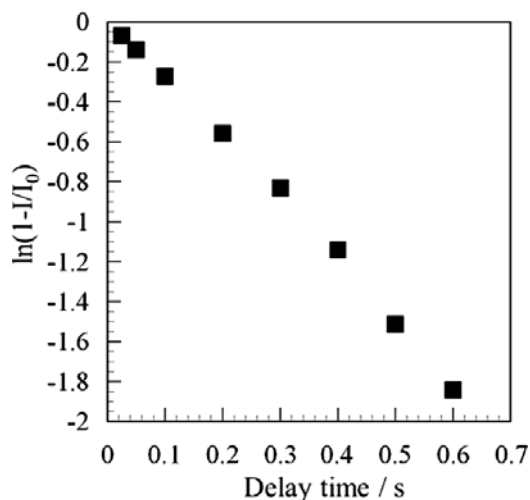


図1 *mcl*-P3HA の緩和プロット

この時、式 (1) より傾きから  $T_{1C}$  が得られる。

*mcl*-P3HA では  $T_{1C} = 0.34\text{s}$  であった。この値は非常に小さく、非常に分子運動性が良いことが示された。

次に冷延伸 P3HB のメチレン基について SR 法から検討した。

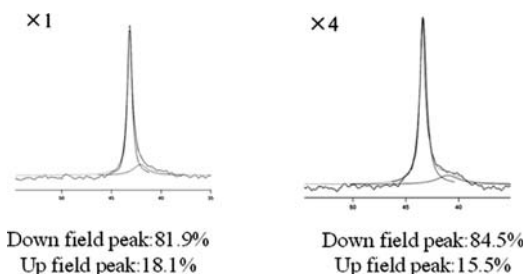


図2 無延伸 P3HB, 4倍延伸 P3HB の波形分離結果

メチレン基のピーク上にショルダーが見られたため、波形分離することでその分率を求めた。

またこのピークは短い待ち時間でも現れていたことから緩和の短い非晶相のものであると考えられる。

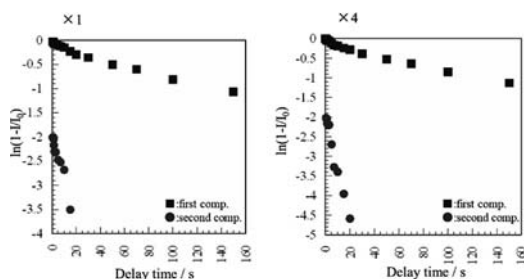


図3 無延伸 P3HB と延伸した P3HB の緩和挙動

P3HB のメチレン基の緩和プロットから二成分が一つのピークに含まれており、 $T_{ic}$  が長い成分を第一成分、短い方を第二成分とした。

第一成分と第二成分について式 (1) から  $T_{ic}$  を求めた。またプロットの切片からその成分の分率を算出した。

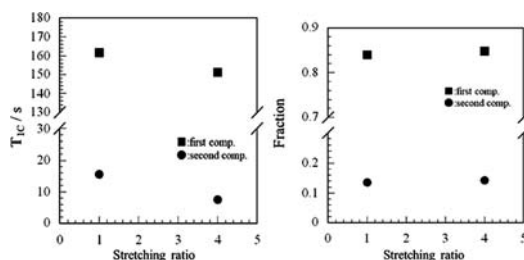


図4 P3HB の各成分の縦緩和時間と分率

第一成分、第二成分はそれぞれ  $T_{ic}$  の大きさから第一成分が結晶相、第二成分が中間相のものであると考えられる。

$T_{ic}$  については第一成分、第二成分共に延伸したことで小さくなった。このことから延伸したことで分子運動性がよくなったことが示された。

分率から延伸したことで結晶相の分率が大きくなっていったことから、中間相の一部が結晶相に変わりその結晶相が元々の結晶相に比べゆい結晶となったため延伸したことで分子運動性がよくなったことが考えられる。以下にそのスキームを示す。

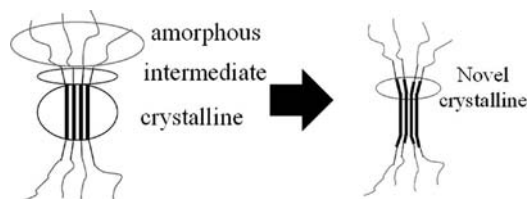


図5 延伸による新たな結晶相の形成

## 2.4 まとめ

mcl-P3HA は緩和が非常に早く小さい  $T_{ic}$  が得られた。P3HB は延伸したことで  $T_{ic}$  が小さくなったことから延伸により分子運動性がよくなったことが示された。結晶の分率が大きくなっていったことから新たに生まれた結晶が元々の結晶よりもゆい結晶となっている可能性がある。

## 3. おわりに

初めての国際学会で今までの日本語での学会とは違った緊張感があった。英語での説明は拙いながらも説明しきることができた。学外の発表としては最後にはなるが、一層気を引き締めて残りの研究生活を過ごしていきたい。