

R. eutropha によるポリ(3-ヒドロキシアлкаノエート)と ポリ(4-ヒドロキシアлкаノエート)からなるブロック共重合体の 生成と物性

(龍谷大理工)○中野元希, 中沖隆彦

【緒言】 Poly(3-hydroxybutyrate)(P(3HB))は炭素源にグルコースなどを用いることによって微生物 *Ralstonia eutropha*(*R. eutropha*)により生成される生分解性ポリエステルであるが、結晶化度が高く、脆いという性質がある。¹⁾そこで、ブレンドや共重合を行うことで物性の改善を試みる研究が行われている。炭素源として 1,6-ヘキサンジオールを用いると比較的柔軟で高い生分解性を持つ Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)(P(3HB-co-4HB))ランダム共重合体が生成されることが報告されている。²⁾また、本研究室では Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)(P(3HB-co-3HV))と P(3HB)のブロック共重合体を生成して物性についての報告をした。そこで、本研究では P(3HB-co-4HB)と P(3HB)の二元ブロック共重合体の生成を行い、その結晶化挙動について検討した。

【実験】 *R. eutropha*(GNC1MB:11599)によるブロック共重合体の生成は、第1の炭素源である 1,6-ヘキサンジオールで培養した後、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成を行った。1,6-ヘキサンジオールでの培養時間は 72 時間に固定し、グルコースの培養時間を変えた。ここで、グルコースで x 時間培養を行って生成したブロック共重合体を H72-Gx と表記する。DSC 測定は RIGAKU 8230D、XRD 測定は RIGAKU RINT2500 で測定を行った。

【結果と考察】 1,6-ヘキサンジオールでの培養時間を 72 時間に固定し、グルコースでの培養時間を 24, 48, 72 時間に変えて生成した。これらの試料の SEC 測定を行うと溶出曲線はほぼ 1 本であり、ブロック共重合体が生成されたと考えられる。また、¹H NMR 測定により 4HB 分率を求めた結果を Table 1 に示した。いずれの試料でも 4HB 分率は 10 %程度となった。

Fig. 1 は、得られた試料の結晶化挙動の検討を行うため DSC で P(3HB)の融点以上の 200 °Cからの降温したときのチャートを示した。P(3HB)では 60 °C付近に比較的にシャープな結晶化による発熱ピークが観測されたのに対し、H72-Gx では発熱ピークがブロードになったことから、ブロック共重合体によって結晶化速度が制限されたと考えられる。

Fig. 2 は、これらの融解徐冷試料の結晶構造を確認するために XRD 測定を行った結果を示した。H72-Gx は P(3HB)ブロックが存在するにも関わらず P(3HB)由来のピークがブロードになっていて結晶化が抑制されている。これらの試料では 4HB 分率が 10 %程度にも関わらず結晶化の抑制効果が確認された。

以上のことから P(3HB-co-4HB)と P(3HB)の二元ブロック共重合体では 4HB 分率が 10 %程度と低くても結晶化が抑制されることがわかった。

【参考文献】

- 1) K. Ishida, Y. Wang, Y. Inoue, *Biomacromolecules*, **2**, 1285 (2001).
- 2) Y. Saito, S. Nakamura, M. Hiramitsu, Y. Doi, *Polymer International*, **39**, 169 (1996).

Table 1. 4HB fraction of H72-Gx.

4HB fraction(%)	
H72-G24	12.6
H72-G48	10.2
H72-G72	11.4

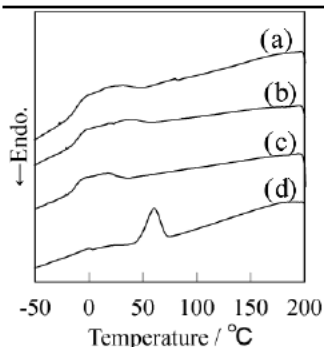


Fig. 1. DSC chart for cooling scan of H72-Gx and P(3HB) homopolymer chloroform cast film. (a) H72-G24 (b) H72-G48 (c) H72-G72 (d) P(3HB) homopolymer

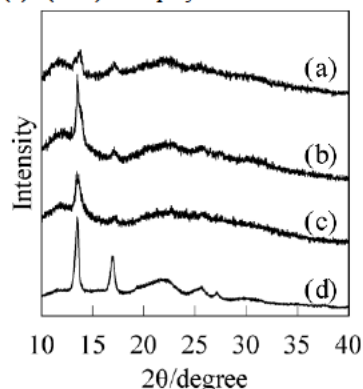


Fig. 2. XRD pattern of H72-Gx and P(3HB) homopolymer melt slowly cooled film. (a) H72-G24 (b) H72-G48 (c) H72-G72 (d) P(3HB) homopolymer

Biosynthesis and Physical Properties of Block Copolymers of Poly (3-hydroxyalkanoate) and Poly (4-hydroxyalkanoate) by *R. eutropha*.

Genki NAKANO, Takahiko NAKAOKI: Department of Materials Chemistry, Ryukoku University, Seta Otsu, 520-2194, Japan, Tel: 077-543-7661, Fax: 077-543-7483, E-mail: nakaoki@rins.ryukoku.ac.jp