

課題名(タイトル):

バイオベースポリマーの構造形成に関する研究

利用者氏名:

○藤田 雅弘(1)、八木 清(2)

理研における所属研究室名:

(1) 環境資源科学研究センター バイオプラスチック研究チーム

(2) 開拓研究本部 杉田理論分子科学研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
プラスチック材料の自然界への流出とそれに伴う環境汚染が深刻な問題となっている。そのような状況で、微生物の働きによって分解される生分解性プラスチック材料の創製と普及が求められている。なかでも脂肪族ポリエステルであるポリ[(R)-3-ヒドロキシブタン酸] (P(3HB))とその共重合体は生合成されるバイオマス由来のプラスチック、すなわちバイオベースポリマーであり、カーボンニュートラルの観点からも大いに注目されている。しかしながら、P(3HB)やその共重合体の結晶化(高次構造形成)速度は遅いために成形加工時の生産性が良くなく、成形後の材料物性の経時劣化に至るという問題がある。このため、従来から、核剤を配合して結晶化を促進する試みがなされてきた。ペンタエリスリトール(PERT)は P(3HB)やその共重合体材料に対して結晶化を促進する効果を有していることが近年見出されている。本研究では PERT の核剤としての機能について調査することを目的としている。

2. 具体的な利用内容、計算方法

本年度は、PERT の (101)面と(001)面を表面にもつ核剤(基板)と P(3HB) 20 量体を対象に分子動力学(MD)シミュレーションを実行した。PERT 分子を、(101)面の時は 12×18 個、(001)面の時は 14×16 個配置し、それらを深さ方向に 4 層重ねた PERT 分子結晶を作成した。一方、P(3HB)分子鎖に関しては、その融点以上の温度で構造最適化した非晶鎖を作成し、それを PERT 結晶表面から約 $10 \text{ \AA}$ 離れたところに配置した。これを初期構造とし、P(3HB)結晶の融点以下の種々の温度にて 10 ns の NVT シミュレーションを実行した。力場には GAFF2 を使用し、MD 計算プログラムには GENESIS2.1 を使用した。

3. 結果

PERT 結晶の晶癖面は主に(101)面や(001)面と考えられている。そこで、昨年度に引き続き、PERT (101)面に対

して、種々の結晶化温度におけるシミュレーションと解析をおこなった。P(3HB)分子鎖が基板表面に吸着したのち、基板結晶のある特定の規則性(PERT 分子配列)に沿って引き伸ばされるようなコンフォメーションに変化していく様子がみられた。基板表面の分子鎖は、結晶状態における P(3HB)特有の 2_1 らせん構造というよりは、ジグザグ様のコンフォメーションであった。計算結果を解析すると、P(3HB)分子鎖内に存在するカルボニル基が基板表面に向きやすいことが示された。らせん構造を採るよりは、ジグザグ様のコンフォメーションを採ることで、分子鎖内のすべてのカルボニル基が PERT 分子と水素結合し易くなり、基板表面上で安定化できると考えられる。一方、PERT (001)面に対して同様の検討をしてみたところ、(101)面の時と同様に P(3HB)分子鎖は基板表面と平行になるように配向する傾向は見られるもの、P(3HB)分子鎖内のカルボニル基と PERT の水素結合形成を示唆する結果は得られなかった。PERT (001)面は疎水表面であるため、積極的な相互作用を示さないものと考えられる。この結果に基づくと、(101)面との相互作用が核剤として機能する原因と判断できる。

4. まとめ

P(3HB)の結晶化における PERT 結晶の核剤効果に関する MD シミュレーションを実行した。これまでの実験事実を強く支持する結果を得ることができた。種々の条件での検討をすることで、分子レベルでの相互作用メカニズムの理解に繋げることができた。

5. 今後の計画・展望

今後は、より長い分子鎖、複数の分子鎖と基板表面の相互作用に関する MD シミュレーションを実行し、さらに多くの知見を得ていきたい。また、他のバイオベースポリマーに関するシミュレーションも実行することで、核剤効果のメカニズムの全貌を明らかにしていきたい。

2024 年度 利用研究成果リスト

【雑誌に受理された論文】

なし

【会議の予稿集】

なし

【口頭発表】

第 73 回高分子学会年次大会

演題: PHA 結晶化における核剤効果

発表者名: 藤田雅弘、太田昇、八木清、阿部英喜

場所: 仙台国際センター(仙台市)

日時: 2024 年 6 月 6 日

第 73 回高分子討論会

演題: 生分解性ポリエステルの結晶化における核剤効果に関する研究

発表者名: 藤田雅弘、太田昇、八木清、阿部英喜

場所: 新潟大学五十嵐キャンパス(新潟市)

日時: 2024 年 9 月 26 日

The international Symposium on Biopolymers 2024 (ISBP2024)

演題: Effect of nucleating agent on PHA crystallization

発表者名: Masahiro Fujita, Hideki Abe

場所: Setia SPICE Convention Centre (Penang, Malaysia)

日時: 2024 年 10 月 22 日

【ポスター発表】

なし

【その他(著書、プレスリリースなど)】

なし