

世界最高の耐熱性を持つバイオプラスチック —芳香族バイオポリイミド—

立山誠治^{1,3}・高谷直樹^{2,3}・金子達雄^{1,3}

¹ 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科

² 筑波大学大学院生命環境科学研究科

³ 科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発 (JST-ALCA)

要旨

放線菌が生産するカチオン性芳香族アミノ酸の合成酵素を組み込んだ大腸菌により芳香族アミンを生産し、微生物光学的手法と光科学反応を組み合わせることで初めて芳香族ジアミンを得、高耐熱バイオプラスチックを作成した。

1. 緒言

1-1. バイオプラスチック

持続可能社会の実現には、再生可能資源から作成される材料の開発技術を確立することが必須であり、特にバイオプラスチックに対する注目度が年々高まっている¹⁾。例えば、ポリ乳酸は最も有名かつ産業的に成功しているバイオプラスチックの一つであり、医学的な分野からも注目されている重要な高分子である。その他に、植物由来セルロース類やその他の微生物産生高分子、合成系のポリブチレンスクリニートなど、様々な手法で数多くの環境循環型脂肪族系高分子の研究がなされてきた²⁾。しかし、現存のバイオプラスチックのほとんどは柔軟なポリエステルからなり、耐熱性の点で問題があるため、その用途は限られ、主に使い捨ての材料として使用されている。例えばポリ乳酸のガラス転移温度は60℃程度であり、工業用プラであるポリカーボネートのガラス転移温度(約150℃)と比較しても低い値である。

もし高耐熱で軽量のバイオプラスチックが得ることができれば、その用途として自動車などの運送機器の軽量化に貢献することが可能と考える。自動車は2万点以上もの部品から構成されているが、エンジン周り用のポリアミド系材料の生産量は、エンブラ総生産量の1位、2位を占めている。これら高分子材料は金属に比べて軽く、リサイクル可能であることから、車体軽量化や温室効果ガス排出量削減につながる材料として注目を浴びており、金属部品の代替材料として採用が進んでいる。またハイブリッド型自動車や電気自動車では、エンジンからモーターへの転用により、高分子系部品へ要求され

る耐熱温度が下がり、今後ますます樹脂への代替が加速すると考えられる。そのような中、筆者らは超高性能ポリマーの特徴である芳香環に注目し、この構造を有するポリマーをバイオ由来物質から得る方法を数年掛けて検討してきた³⁻⁵⁾。本報では、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発（ALCA）の助成の下で、高谷直樹教授（筑波大学生命環境系 教授）らと共に「微生物バイオマスを用いたスーパーエンジニアリングプラスチックの創出」に関する研究成果の一部を紹介する。

1-2. バイオポリイミド

芳香族ポリイミドは芳香環とヘテロ環を高度に含み極めて剛直な構造を持つ。そのため、最も高耐熱なプラスチックの一つとしてその地位を確実なものとしている。これを合成するためのモノマーのほとんどは芳香族ジアミンである。当初はこの芳香族ジアミンを微生物に作らせようと考えたが、あらゆる角度から生合成経路を探索しても合成法のアイデアを出すことは出来なかった。これは、芳香族ジアミンは微生物にとって非常に毒性が高いことが原因である。一方で、アミノ基が一つ少ない芳香族モノアミンであれば数種の生体分子が存在する。数年前に東京大学と東洋紡が共同で出願している特許の中には、3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸という芳香族アミンがあり、これを重縮合することでポリベンズオキサゾールを合成する試みがある^{6,7)}。しかし、これらのモノアミンを効率よく二量化する手法は見出されていない。そのような中、ある放線菌 *S. pristinaespiralis* が作る抗生物質 Pristinamycin I の中に 4-アミノフェニルアラニン (4APhe) という芳香族アミン誘導体が含まれるという情報を得た。4APhe を直接二量化することは困難であるが、もし、4APhe を特別な酵素処理により 4-アミノ桂皮酸へと変換できれば、桂皮酸の光二量化という最も効率の良い化学反応の一つが利用可能となる⁸⁾。つまり、4-アミノ桂皮酸を遺伝子組換え微生物により大量合成し、続く光反応によりバイオ由来芳香族ジアミンを得るという企てである。このプロジェクトは筑波大の高谷直樹教授とともに進め、理想的にバイオポリイミドが得られることが分かった。以下にその方法論を述べる。

2. 結果と考察

2-1. 4-アミノ桂皮酸由来芳香族ジアミンの合成

図1に 4-アミノ桂皮酸由来芳香族ジアミンの合成経路を示す。桂皮酸は光反応性化合物として古くから知られており、特に桂皮酸誘導体の結晶状態における[2+2]光二量化反応は Schmidt らにより体系的な研究がなされている⁹⁾。そこで著者らは生物学的手

法により得られた 4-アミノ桂皮酸の光反応を行い、ポリイミドの作成に必要な芳香族ジアミン化合物の合成を試みた。その結果、4-アミノ桂皮酸自体は光二量化しないが、塩酸塩の状態ではヘキサン又はベンゼン中に分散して UV 照射することで光二量化が進行し、4,4'-ジアミノ- α -トルキシル酸二塩酸塩が転化率 99%以上で得られることが分かった。続いて、合成物をトリメチルクロロシランの存在下でメタノール中に分散し、数時間エステル化反応を行った。この反応の際にエタノールを用いて、高温条件にすることでエチルエステルの導入も可能である。これらの反応はいずれも定量的に進行し、且つ分散系であるため回収も容易であり、ほとんどロスのない優れた反応系であった。最終的に得られた塩酸塩を中和し、ソックスレー抽出するだけでモノマーである 4,4'-ジアミノ- α -トルキシル酸ジメチルの結晶を高収率で得ることが出来た。これは、初めてのバイオベース芳香族ジアミンである。

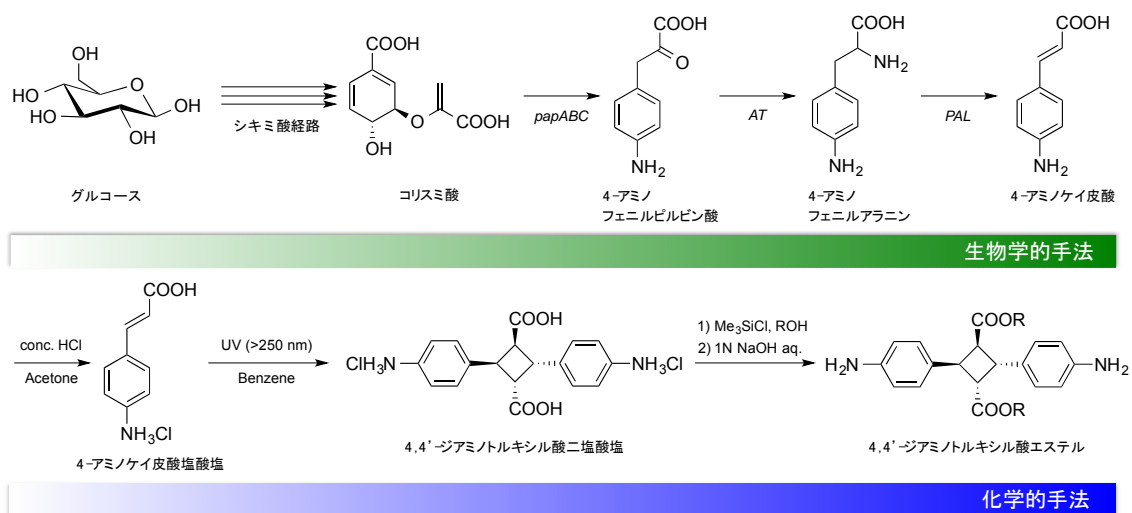


図1 4-アミノ桂皮酸由来芳香族ジアミンの合成ルート

2-2. ポリイミドの合成と物性

この芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を反応させることで種々のポリイミド前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を得た。次いで、PAA を 150~250°C へと段階的に加熱してポリイミド (PI) を合成した。フィルム等の成形体を作成する場合には PAA の状態で成形し加熱処理を行う。図2に合成した PAA と PI の構造式を示す。この中でも特に、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物は生体分子であるフマル酸の光二量化により得られる化合物であり、この組み合わせで得られるポリイミド (PI-1) は完全バイオベースである。

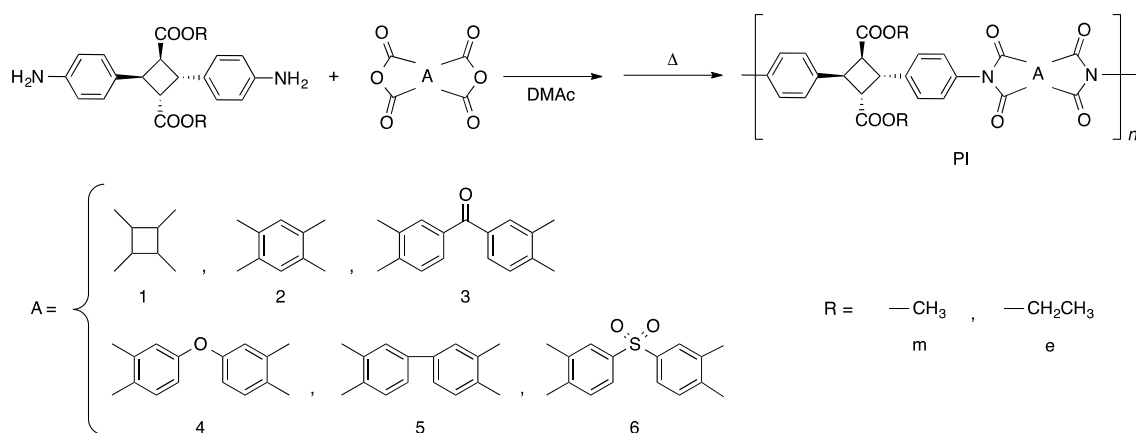


図2 バイオポリイミドの合成ルートと構造式

分子量は前駆体ポリアミド酸を用いた測定により数平均で $1.7 \times 10^5 - 4.6 \times 10^5$ g/mol、重量平均で $2.1 \times 10^5 - 4.0 \times 10^5$ g/mol であり十分に高いと言える。 T_g は 240°C 以上、 T_{10} は 390°C 以上であり極めて高い耐熱性を持つ (表 1)。さらに図 3 中の写真から、いくつかのポリイミドは透明性が高いことがわかる。これはモノマーである 4,4'-ジアミノ- α -トルキシル酸がパラフェニレンをシクロブタン環で連結した剛直構造で且つ非共役な構造であるため、高い熱力学的特性を維持しつつ、吸収波長のレッドシフトを抑制したためと考えられる。その中でも特に 4,4'-ジアミノ- α -トルキシル酸ジメチルとシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (PI-1)、ピロメリト酸二無水物 (PI-2)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (PI-3)、またはジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (PI-6) を用いて得られた 4 種のポリマーフィルムは 450 nm の波長の光を 80% 以上透過する透明ポリイミドであった⁹⁾。上記の耐熱温度はバイオベースに限らず透明プラスチック全体で見ても極めて高い。

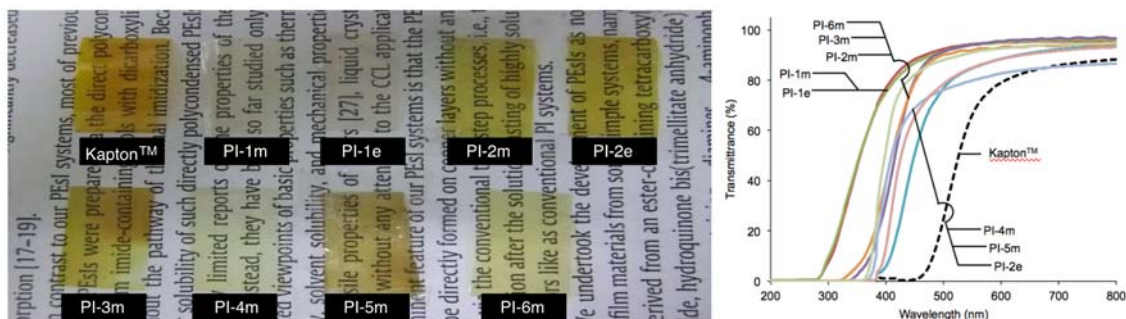


図3 ポリイミドフィルムの外観と透過率

表 1 各種バイオポリイミドの熱力学的物性と光学的性質

サンプル	M_n ($\times 10^5$ g/mol)	M_w ($\times 10^5$ g/mol)	ガラス転移温度 (°C)	10%重量減少温度 (°C)	引張強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	屈折率	$T_{450\text{ nm}}$ (%)
PI-1m	2.78	3.99	ND	390	75±6.6	10.01±3.68	1.60	88.2
PI-1e	2.54	3.57	ND	394	81±7.7	4.33±1.13	1.65	86.9
PI-2m	3.19	4.61	ND	425	89±9.2	8.02±1.19	1.65	80.1
PI-2e	1.68	2.09	ND	394	96±3.4	5.65±0.98	1.65	50.7
PI-3m	2.25	3.06	260	420	48±0.8	4.24±0.18	1.65	79.1
PI-4m	2.20	3.15	250	410	98±5.7	13.39±3.03	1.64	68.9
PI-5m	1.70	2.56	240	410	71±2.1	4.36±0.55	1.65	65.4
PI-6m	1.97	2.78	275	425	90±5.3	4.77±0.75	1.64	82.2
Kapton™	ND	ND	180	590	135±12.5	4.60±0.79	1.65	0.7

3. おわりに

芳香環を積極的に導入する分子設計を行うことで高性能なバイオプラスチックを開発することが可能であることが分かった。今回の得られたバイオポリイミドは 390°C を超える耐熱温度を示すため、自動車のエンジンまわりで使用できるレベルになったと考えられる。また、透明性、高力学特性など種々の特徴を持つため、今後、輸送機器や電装材料を視野に入れ、社会実装を目指して ALCA プロジェクトのもと鋭意研究を進める所存である。

謝辞：本研究は科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業・先端的低炭素化技術開発（ALCA）の研究助成のもとで行われた。

参考文献

- 1) R. T. Mathers, M. A. R. Meier, *Green Polymerization Methods: Renewable Starting Materials, Catalysis and Waste Reduction* (Wiley-VCH, 2011).
- 2) 白石信夫, 谷吉樹, 工藤謙一, 福田和彦, 実用化進む生分解性プラスチック (工業調査会, 2000).
- 3) T. Kaneko, T. H. Thi, D. J. Shi, M. Akashi, Environmentally degradable, high-performance thermoplastics from phenolic phytomonomers. *Nat. Mater.* **5**, 966–970 (2006).
- 4) M. Chauzar, S. Tateyama, T. Ishikura, K. Matsumoto, D. Kaneko, K. Ebitani, T. Kaneko, Hydrotalcites Catalyze the Acidolysis Polymerization of Phenolic Acid to Create Highly Heat-Resistant Bioplastics. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 3438–3444 (2012).
- 5) S. Wang, D. Kaneko, M. Okajima, K. Yasaki, S. Tateyama, T. Kaneko, Hyperbranched Polycoumarates with Photofunctional Multiple Shape Memory. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 11143–11148 (2013).
- 6) R. Sharma, K. Kan, S. Tateyama, T. Kaneko, Preparation of novel bio-based polybenzoxazole via polycondensation of wholly aromatic-microbial aldehyde and conventional amino acids. *International Symposium on Advanced Materials 2013*, P-17, Ishikawa, Japan, Oct. 17-18, 2013
- 7) 堀之内末治, 大西康夫, 鈴木宏和, 曾我部敦, 北川優, 阿部幸浩, 久保田冬彦, 3-アミノ-4-ヒドロキシベンズアルデヒドの製造に用いられる新規微生物、該微生物を用いて3-アミノ-4-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する方法および該3-アミノ-4-ヒドロキシベンズアルデヒドにより得られたポリマー. 特開 2008-29325.
- 8) P. Suvannasara S. Tateyama, A. Miyasato, K. Matsumura, T. Shimoda, T. Ito, Y. Yamagata, T. Fujita, N. Takaya, T. Kaneko, Biobased Polyimides from 4-Aminocinnamic Acid Photodimer. *Macromolecules* **47**, 1586–1593 (2014).
- 9) G. M. J. Schmidt, 385. Topochemistry. Part III. The crystal chemistry of some trans-cinnamic acids. *J. Chem. Soc.*, 2014–2021 (1964).