

解説 これだけは押さえておきたい透明樹脂の基礎と技術動向

バイオマス由来芳香族物質を原料とした 高透明性樹脂の開発

北陸先端科学技術大学院大学
Kaneko Tatsuo
金子 達雄*2

Takada Kenji
高田 健司*1、

先端科学技術研究科 環境・エネルギー領域
*1 特任助教
*2 教授
〒923-1292 石川県能美市旭台1-1
☎0761-51-1637

❖背景

現在、プラスチックは衣類や容器、工業材料(自動車、建材、電子部品など)に至るまで幅広い目的で利用されており、我々の生活品質を維持するために欠かせないものとなっている。しかしながら、今後は石油に依存したプラスチック開発からの脱却が望まれており、天然由来材料(バイオベースプラスチック)の開発とその応用は、近年世界中で最も注目されている¹⁾。バイオベースプラスチックに代表されるセルロース(多糖類)やポリ乳酸は繊維からフィルムなど多岐にわたって使用され、現状においてもさまざまな分野で利用されている。一方で、これらバイオベースプラスチックは総じて耐熱性が低く、エンジニアリングプラスチックのような高耐熱かつ高強度を実現するのは困難であるという欠点が常々指摘されており、これら欠点を克服できる高性能なバイオベースプラスチックの開発もまた近年の重要な課題となっている。

❖バイオマス由来芳香族ジアミンの 生産について

耐熱性や強度の高い高性能プラスチックを得るためには、ベンゼン環のような高い分子対称性、強い分子間相互作用を示す官能基が要求され、一般的には芳香族ジアミンがこれらに該当する。先

述のエンジニアリングプラスチックの中でも、さらに高い性能(150℃以上で長時間使用できる性能)を示すスーパーエンジニアリングプラスチックはほとんどが芳香族ジアミンを原料として設計されている。目的の高分子設計で、高性能なバイオベースポリマーを得るには、自然界に存在するものを用いるのが最善であるが、ほとんどは天然には存在していない。この場合は、遺伝子組み換え細菌により、グルコースの代謝を利用した物質生産を行うことで解決できる。たとえば、放線菌の一種である*Streptomyces pristinaespiralis*が生産する抗生物質Pristinamycin Iの構造中には4-アミノフェニルアラニン(4APhe)に由来するユニットが含まれる[図1(a)]。この情報をベースにグルコースから4APheを生産する経路を設計することが可能である[図1(b)]。この4APheはヘテロな芳香族ジアミンとして利用できることに加え²⁾、さらにフェニルアラニンアンモニリアーゼ(PAL)によってこれを4-アミノ桂皮酸(4ACA)へと変換できれば、桂皮酸特有の光二量化が利用可能となり、対称性の高い芳香族ジアミンをバイオベースで得ることができる。これらの仮説をもとに共同研究者である筑波大学生命環境系の高谷直樹教授らの研究グループと連携することで、遺伝子組換え大腸菌による物質生産により、バイオマス由来グルコースからの4APheを経由した4ACA生産経路を確立した。4ACAは結晶状態で

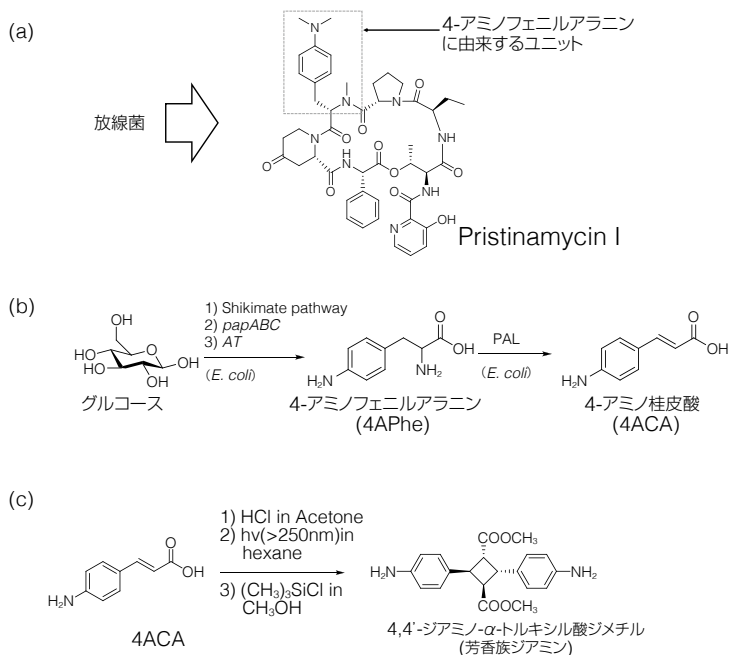


図1 (a)Pristinamycin Iの分子構造 (b)微生物のグルコース変換を利用した4ACAの生産 (papABC; アミノ酸合成酵素、AT; アシル基転移酵素、PAL; フェニルアラニンアンモニアリアーゼ) (c)4-アミノ桂皮酸の化学変換によるバイオベース芳香族ジアミンの合成

の[2+2]光二量化反応を行うことで芳香族ジアミンとすることが可能であった[図1(c)]。

❖バイオベースポリイミドの合成とその成果

ポリイミドは、さまざまな用途に応じた分子構造を有したものがあがるが、これらに共通する特徴は、芳香環を主鎖構造中に多量に含み、剛直かつ分子間相互作用の強いヘテロ環であるベンズイミド構造を主鎖に有していることである。このような構造的特徴から、ポリイミドは合成高分子の中でもトップレベルに高い耐熱性能を示す。

先述した通り、4ACAを光二量化させて得られた4,4'-ジアミノ- α -トルキシル酸ジメチル(芳香族ジアミン)は、各種テトラカルボン酸二無水物と反応させることで、従来法と同様にポリイミド化することが可能であった(図2)。得られたバイオベースポリイミドは、従来の石油ベースポリイミドとして知られるKapton[®]と同等の耐熱性・耐薬品性を示したことに加え、非常に高い透明性を有していた(表1)³⁾。

さらにフィルムの韌性を向上させるため、テト

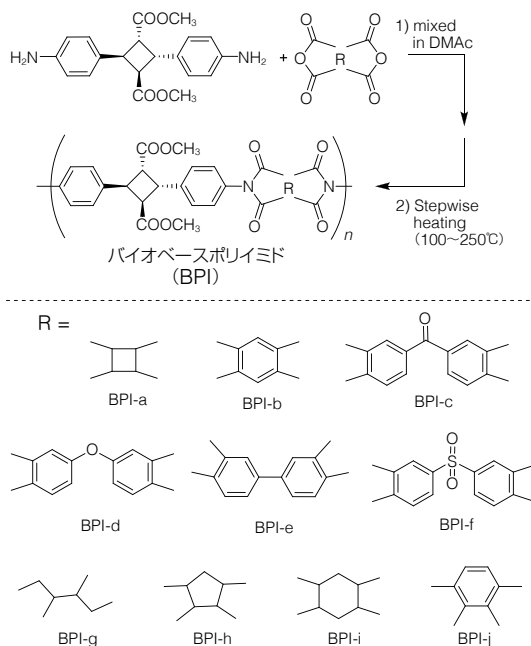


図2 各種バイオベースポリイミドの合成

ラカルボン酸二無水物を2種類使用してランダムコポリマーとすることで、伸び率を最大で9%ま

表 1 各種ポリイミドの熱物性と力学物性

ポリマー	$T_g/^\circ\text{C}$	引張強度 /MPa	ヤング率 /GPa	伸び率 / %	透過率(450nm) / %
Kapton	ND	63	2.8	12.8	0.7
BPI-a	390	75±6.62	10.01±3.68	1.82±0.28	88.2
BPI-b	425	89±9.24	8.02±1.19	2.48±0.12	80.1
BPI-c	420	48±0.75	4.24±0.18	1.72±0.33	79.1
BPI-d	410	98±5.71	13.39±3.03	4.49±0.43	68.9
BPI-e	410	71±2.14	4.36±0.55	2.42±0.43	65.4
BPI-f	425	90±5.30	4.77±0.75	3.31±0.32	82.2
coPI(c&d)	424	113±5.0	4.1±0.08	9.4±2.88	81.0

で改善させることも可能である(3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-オキシジフタル酸無水物を用いた場合)。この程度の伸び率を示せば、フィルムに折り目を付けても破断しない性質となる⁴⁾。

上記のバイオベースポリイミドはいずれもトリフルオロ酢酸や濃硫酸を除く有機溶媒に対して不溶であり、溶媒キャスト法などによる成形性に劣るという欠点があった。このように加工性や溶媒に対する溶解性、靱性が低下する場合は、ポリイミド構造中に屈曲した構造を導入し、主鎖の剛直性を乱すことで改善することができる。こうした手法をもとに、屈曲型テトラカルボン酸二無水物の利用に着目した。バイオベースジアミンの対モノマーとして*meso*-ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、さらには、バイオ分子であるフランやマレイン酸無水物から誘導できるメロファン酸二無水物を用いた(図2中のBPI-g~j)。得られた各種バイオベースポリイミドはトリフルオロ酢酸や濃硫酸に加え、*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)などに溶解性を示し、フィルム成形後も各種溶媒に溶解させて再キャストすることができるものであった^{5), 6)}。

❖バイオベースポリアミドの合成とその成果

ポリアミドは、主鎖中のアミド結合に由来する分子鎖間での強い水素結合によって高強度を示す。脂肪族ポリアミドに代表されるポリアミド66は衣服をはじめとした繊維として広く利用さ

れているほか、ヒマシ油から生産される完全バイオベースプラスチックであるポリアミド11は優れた耐衝撃性や耐熱性、低吸水性、寸法安定性を示すということが知られている⁷⁾。しかし、これらポリアミドは主骨格が脂肪鎖であるためガラス転移温度(T_g)は50℃程度であり、ポリアミド11であったとしてもバイオベースポリマー特有の低い耐熱性を示すという問題があった。一方で、芳香族のポリアミドの代表例として、アラミド繊維であるケブラー[®]がある。ケブラーは芳香環とアミド結合が連続した主鎖構造を有しており、高い結晶性や力学特性を示し、その熱分解温度は500℃を上回る。しかし、ケブラーは高い耐久性や耐薬品性のために溶解性に乏しく成形加工が困難で、黄色・褐色に着色している⁸⁾。

以上の背景から、微生物生産により得られた当該バイオベース芳香族ジアミンをモノマーとした芳香族ポリアミドの開発に着目した。先述の通り、バイオベースポリイミドは高い透明性を有していたことから、ポリアミドの場合においても高い透明性を発揮することが期待できる。さらに、芳香環を含んでいるため、ケブラーのようなアラミド繊維のように高い力学強度と耐熱性の付与が期待できる。4ACAを経由した化学修飾によりバイオベース芳香族ジカルボン酸を合成することで、先述のバイオベース芳香族ジアミンと組み合わせてバイオベースポリアミドを合成することが可能であった[図3(a)]⁹⁾。合成は一般的なポリアミド合成法(トリフェニルホスファイト/ピリジン系)を用いており、これにより十分な分子量を持つポリアミドを得ることができる[図3(b)]。また、このタイプのポリアミドは、桂皮酸のみからなる完全バイオベースポリアミドであるともいえる。こ