



# 光で合成、光で成形、光で分解する バイオプラスチック



金子 達雄 准教授  
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  
兼 高資源循環ポリマーセンター

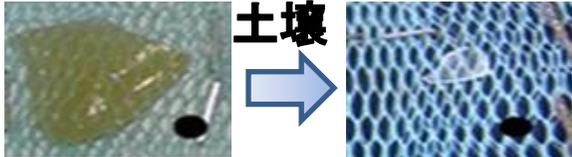
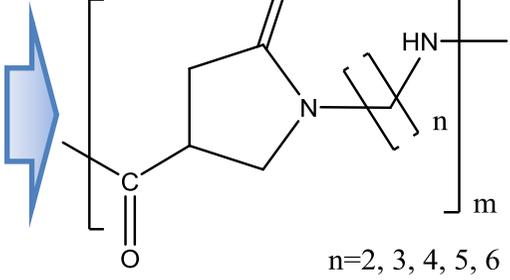
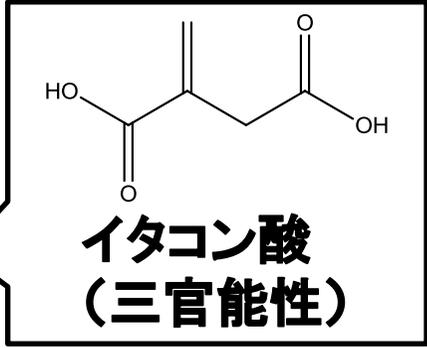
at NAIST

2015年5月21日

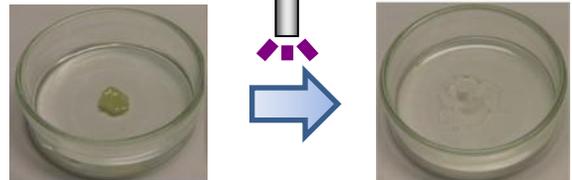
■多官能性バイオ分子の化学コントロールによる新規バイオプラスチックの開発（プロジェクト：科研費、 COI stream（継続中））



*Aspergillus terreus*

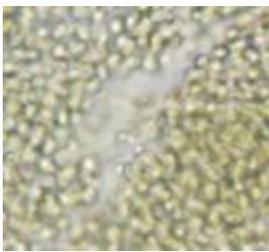


土壤中  
土壤中分解した



光照射により水可溶化した

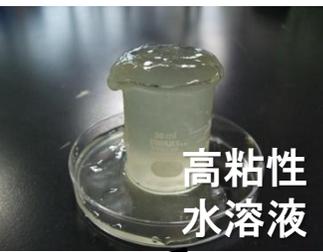
■超巨大バイオマスポリマーの抽出と医療用素材としての応用開発（プロジェクト：NEDO シーズ顕在化）



*Aphanothece sacrum*



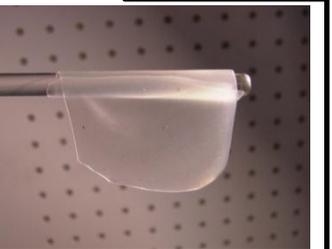
分子量1億程度

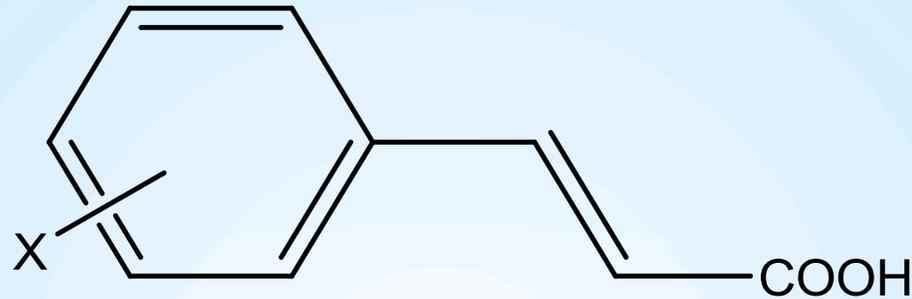


抗アレルギー薬として  
国際共同研究



キャストフィルムは、水に浸すだけで瞬時に自己支持性のゲル膜へと変化した





## Use of **cinnamate derivatives**

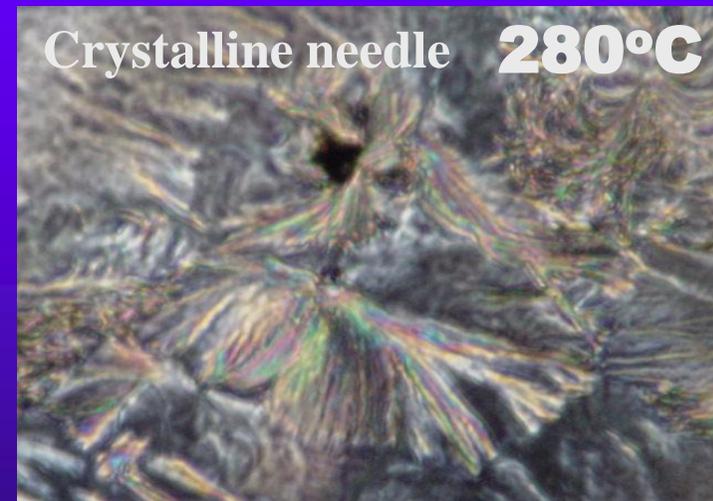
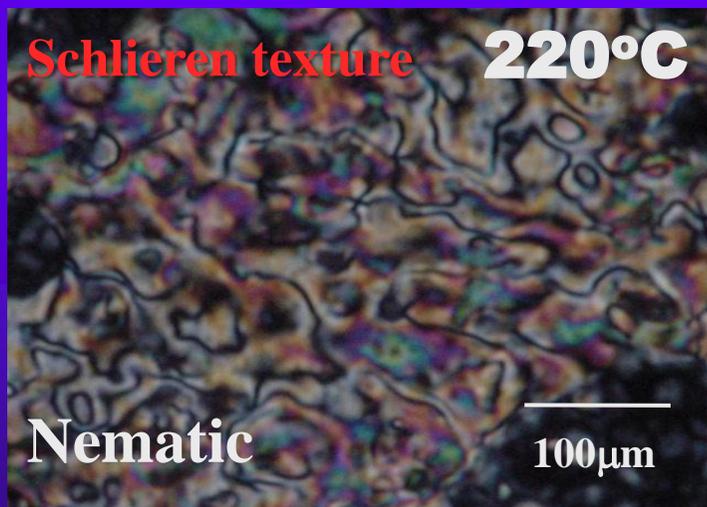
### 入手性:

芳香族アミノ酸からの明確な生合成経路(酵素反応)が判明している

### 構造的特徴:

- 1) 数少ない芳香族系バイオ分子であり、剛直バイオポリマーの **building block** として使用可能。
- 2) 高い光反応性を示す「シンナモイル基」を持つ
- 3) 種々の化学修飾が可能であり、これを出発物質とするバイオリファイナーを展開できる。

# 重合

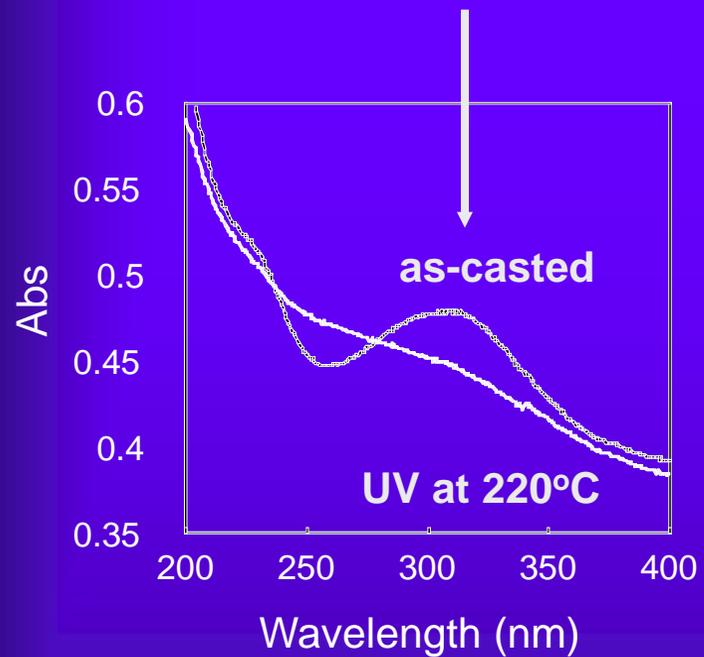


無溶媒アシドリシス法で容易に高分子の合成が可能であった

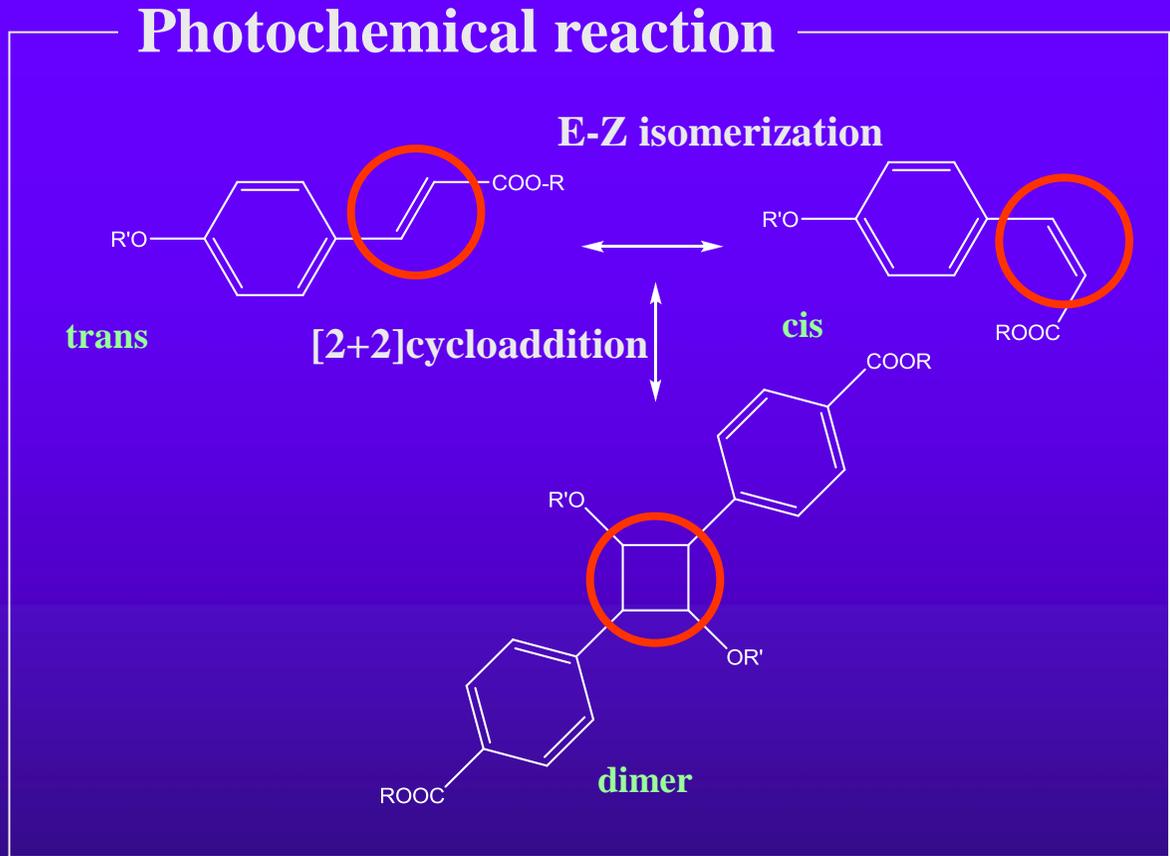
First finding of the LC polymers from biomonomers.

# 光反応

Peak of phenylene vinylenes



Light irradiation  
( $\lambda > 250\text{nm}$ )

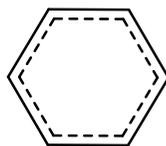


ポリ(4-ヒドロキシシ桂皮酸)は液晶状態でのみ  
光反応性を示した

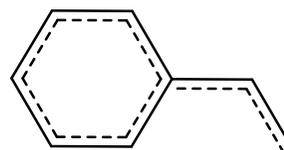
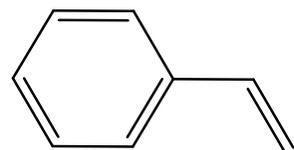
# 桂皮酸と光反応( $\pi$ 共役と吸収波長)



$\pi$ 共役構造

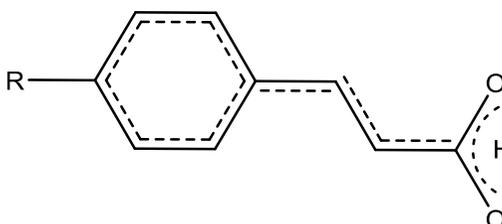
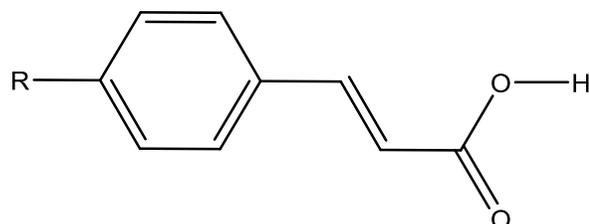


$\lambda_{\max}$  255 nm



$\lambda_{\max}$  244 nm, 282 nm

styrene derivatives



$\lambda_{\max}$  310 nm

cinnamic acid derivatives

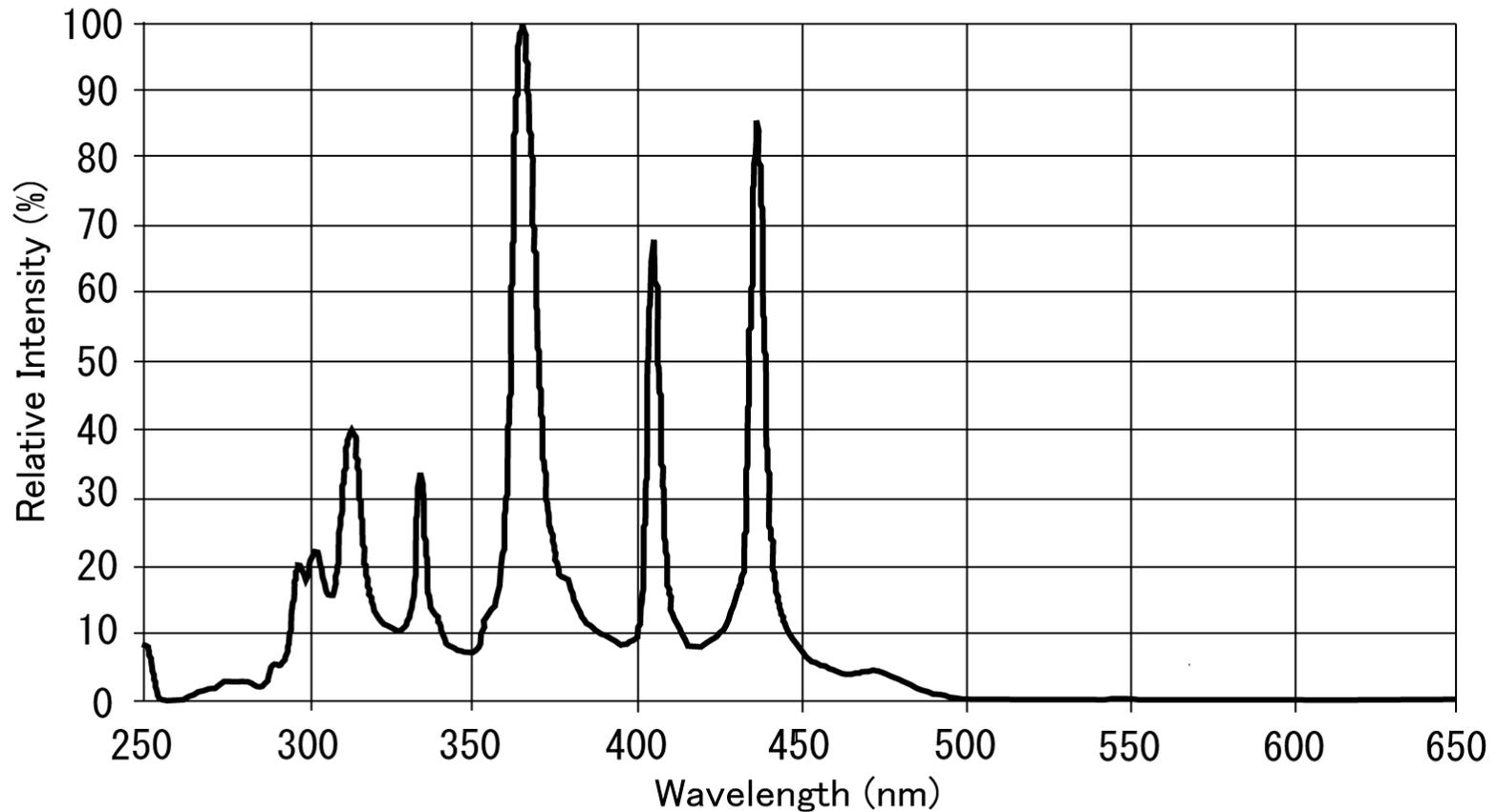
Rを選ぶことでより長波長になる

桂皮酸では、よりエネルギーの低い長波長の照射光により $\pi$ 電子を励起することが出来る。

# UV照射装置

## 高圧水銀灯 (例 OmniCure series 1000)

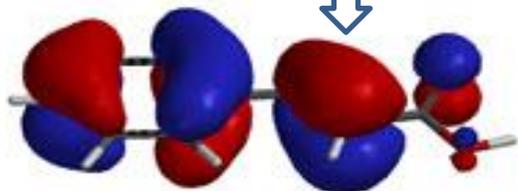
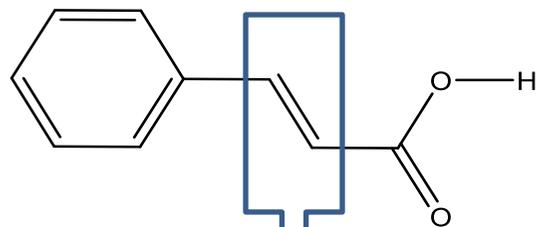
照射光スペクトル



低圧水銀等(254 nmが強いタイプ)

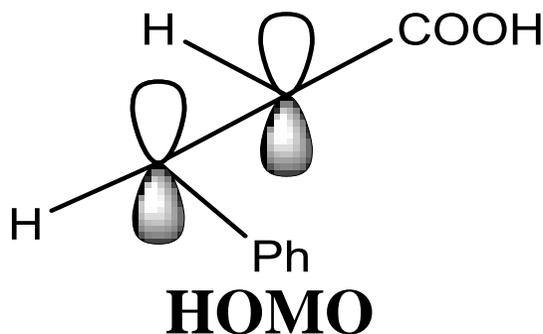
# 光二量化反応

光反応も化学反応の一種 → HOMOとLUMOの反応を考える

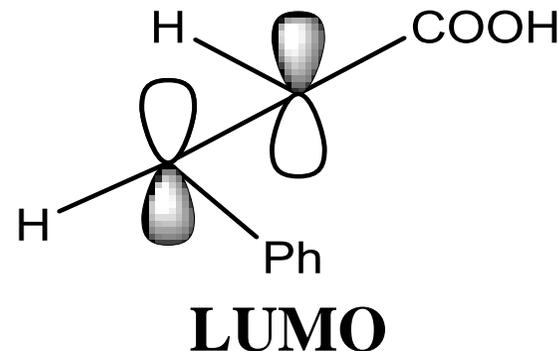


HOMO

(Wavefunction社HPより複写)

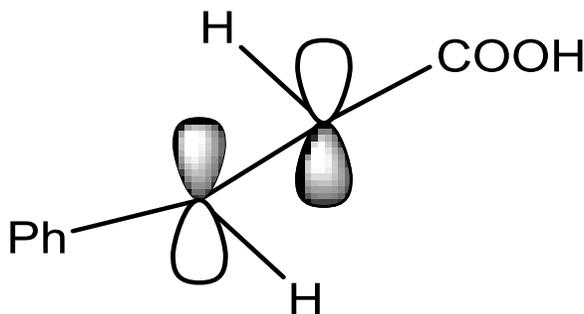


HOMO

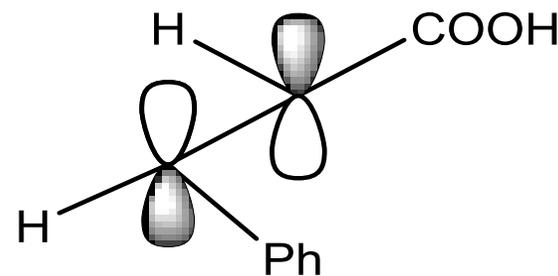


LUMO

反応できない(基底状態 Dark)



励起状態におけるHOMO



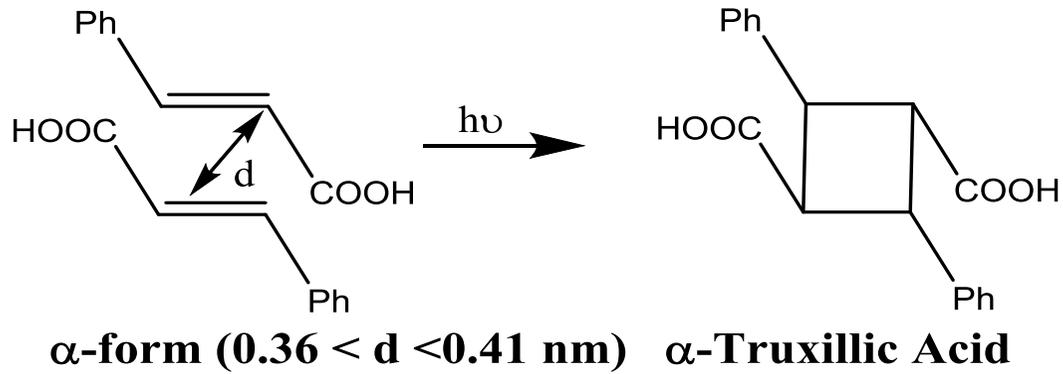
LUMO

反応する(光照射により初めて反応)

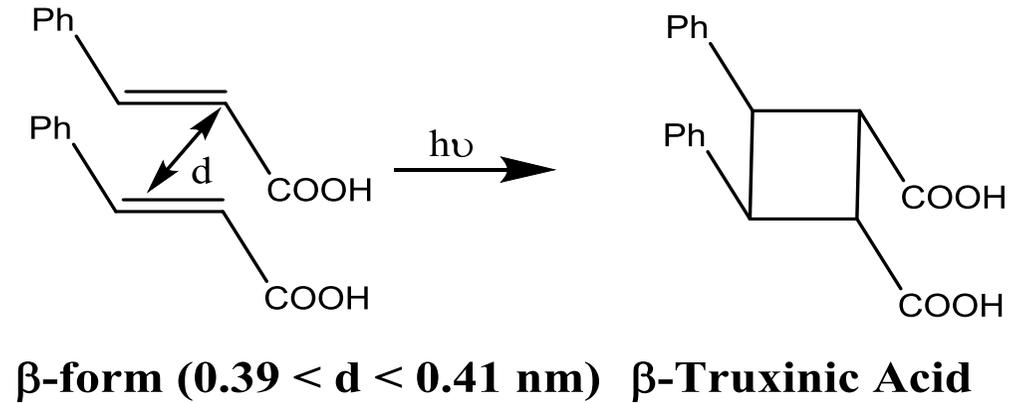
二重結合部分の二つのπ電子軌道の位相の向きは同じ

もう一つの条件: 二重結合間距離が0.42 nm以内 (Schmidt則)

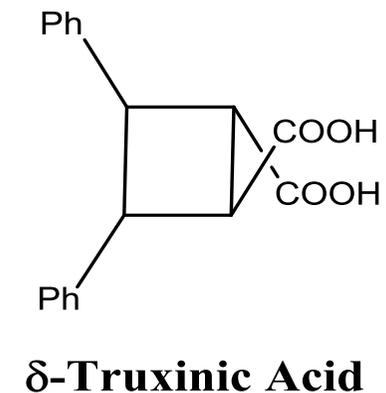
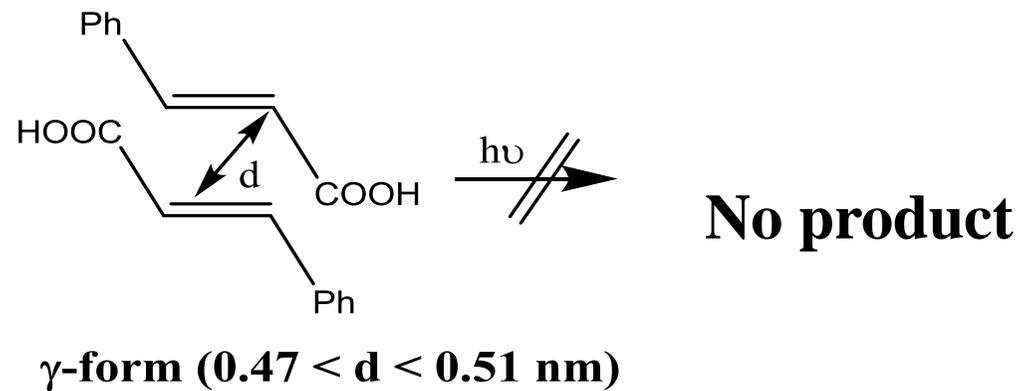
# 光二量体の構造



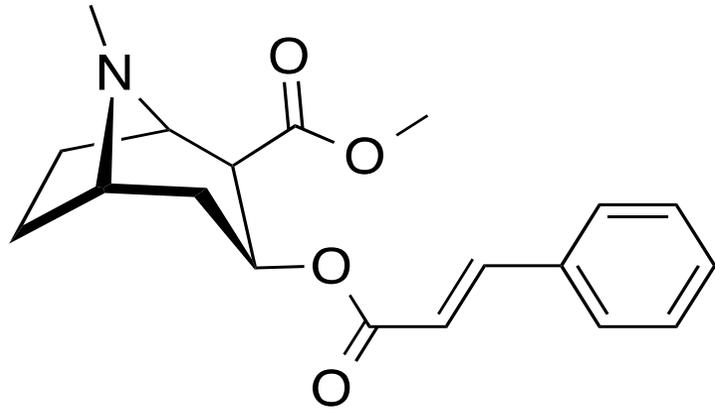
Head to Tail Type



Head to Head Type



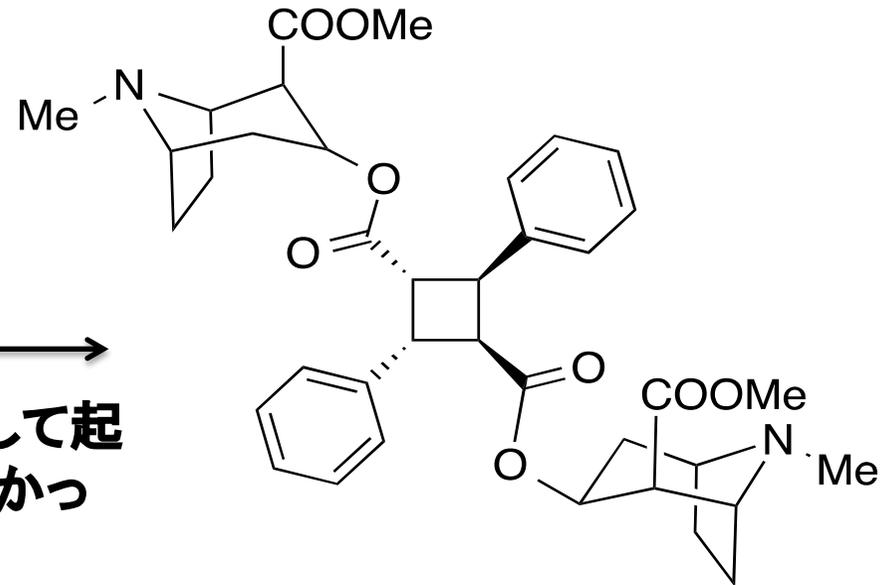
# 天然の光二量体



シンナモイルコカイン

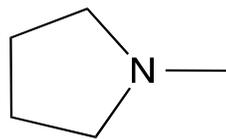


どのようにして起  
こるかはわかっ  
ていない



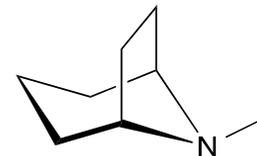
$\alpha$ -トルキシリン

コカアルカロイド: コカに含まれるアルカロイド  
ピロリジン型とトロパン型が大部分を占める



## ピロリジン型アルカロイド

- クスコヒグリン
- ジヒドロクスコヒグリン
- ヒグリン
- ニコチン



## トロパン型アルカロイド

- ベンゾイルエクゴニン
- コカイン ヒドロキシトロパコカイン
- エクゴニジン エクゴニン
- メチルエクゴニン **シンナモイルコカイン**
- トロパコカイン **トルキシリン**

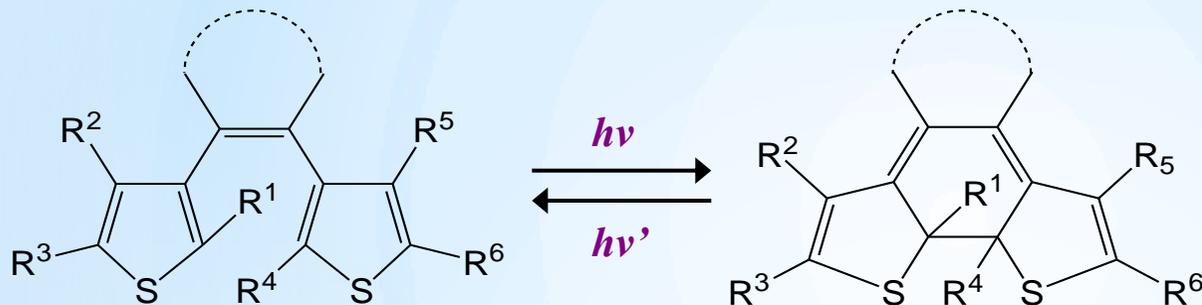


**光で成形**

# 広く研究されている光反応性分子分子種

## ジアリールエテン類

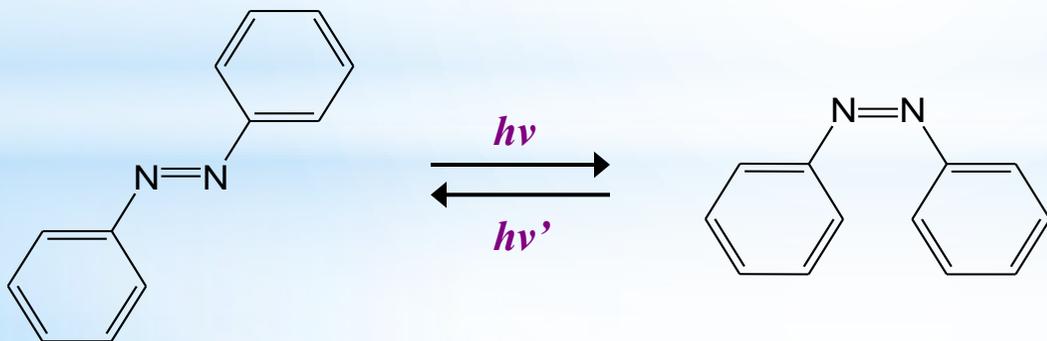
### 閉環・開環反応



M. Irie, et al. *Science* **291**, 1769 (2001)

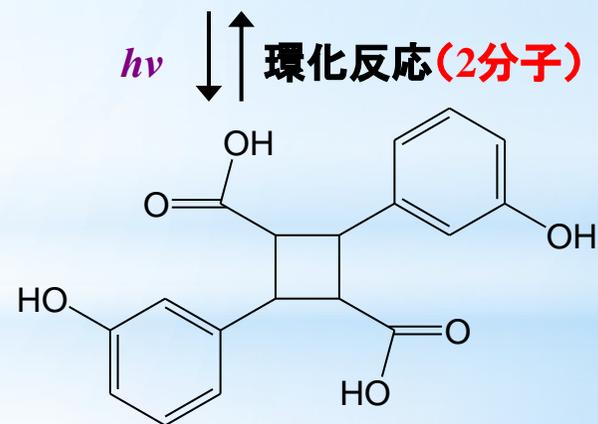
## アゾベンゼン類

### E-Z 異性化反応



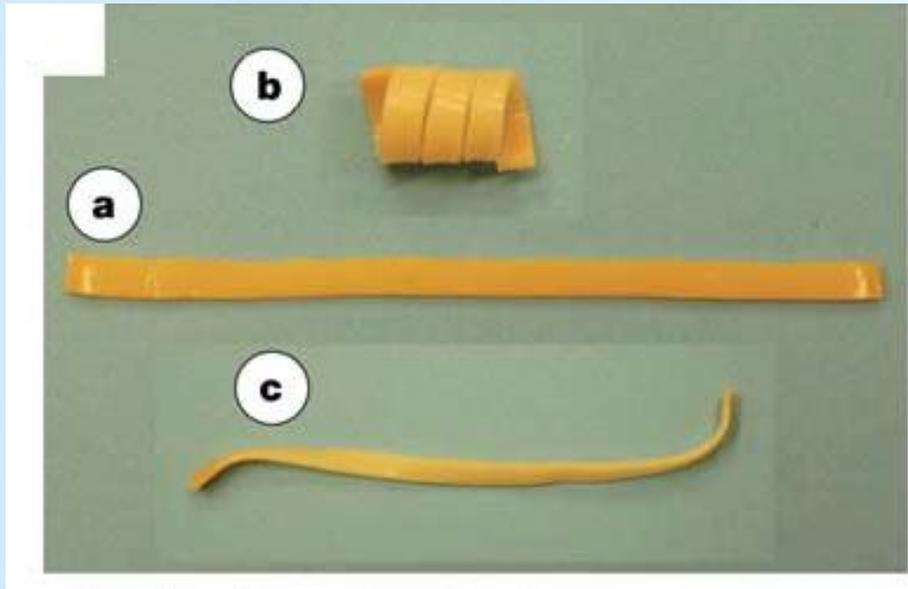
Y. Yu, et al. *Nature* **425**, 145 (2003)

## ケイ皮酸類

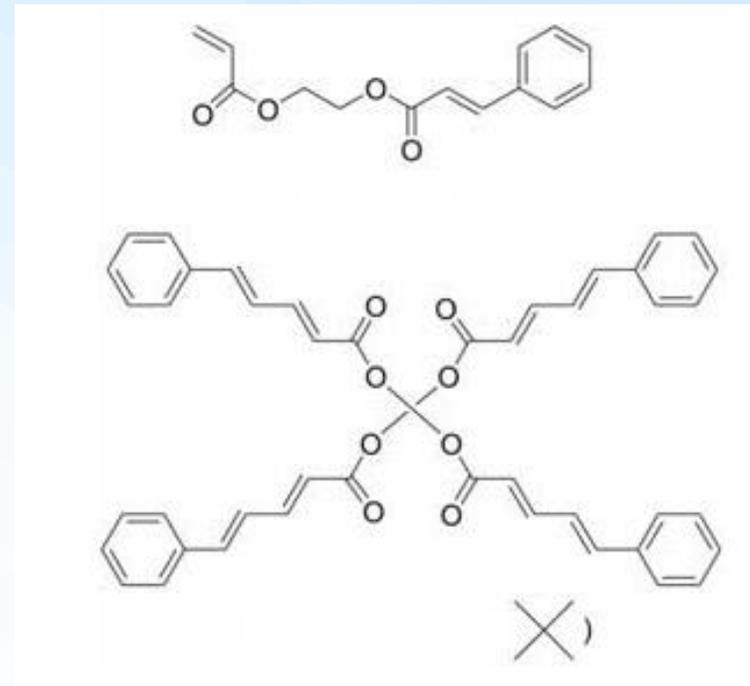


R. Langer, et al. *Nature*, **434**, 879 (2003)

# 形状記憶素子



## 光誘起形状記憶



R. Langer et al. *Nature*, 2003, 434, 879  
R. Langer et al. *Science*, 2002, 296, 1673

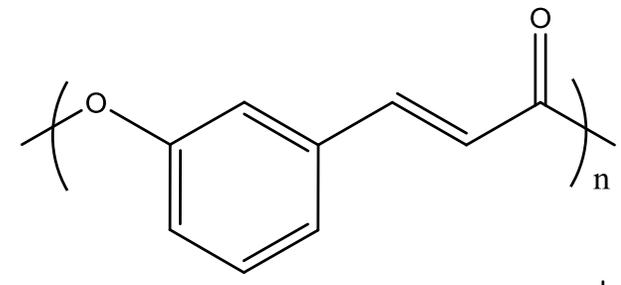
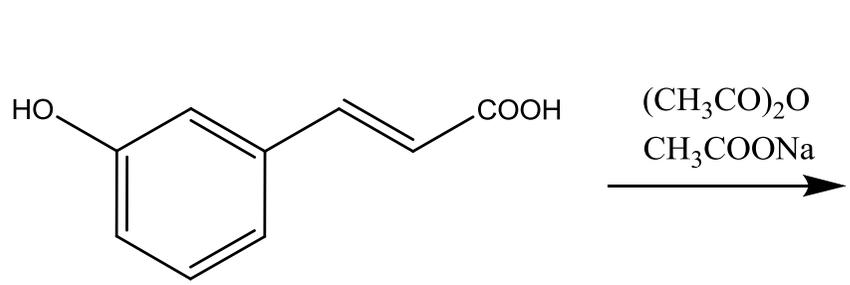
桂皮酸の可逆な**光二量化反応**を利用した例



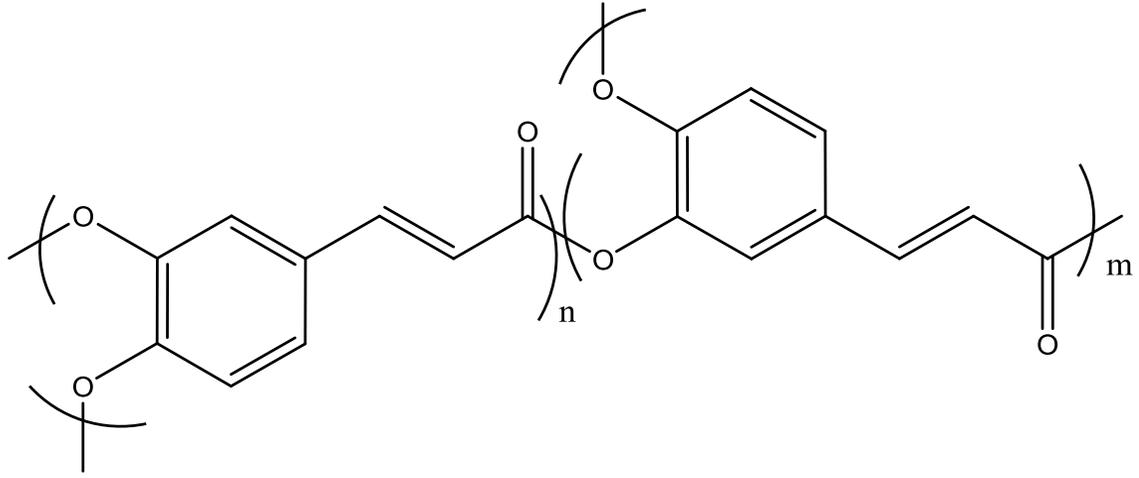
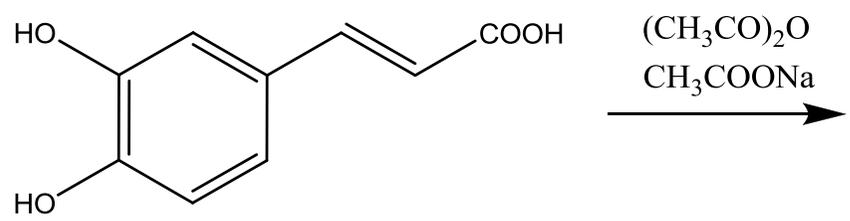
**架橋反応**

古くから、桂皮酸を**光架橋型の官能基**として高分子にぶら下げて架橋体をつくる研究はなされてきた

# メタクマル酸およびカフェ酸重合体（主鎖に桂皮酸）



**分子量**  
**Mw:27800**



同様のアシドリシス法で  
メタクマル酸(屈曲構造を誘起)  
および  
カフェ酸(分岐構造を誘起)  
の重合が可能であった

**しなやかな繊維・フィルムが得られた**

# UV-vis spectra

- The photoreactivity of poly(3HCA) confirmed by UV-vis measurement.
- Absorbance at a wavelength of  $\lambda_{\max}$  (= 288 nm) decreased with time.

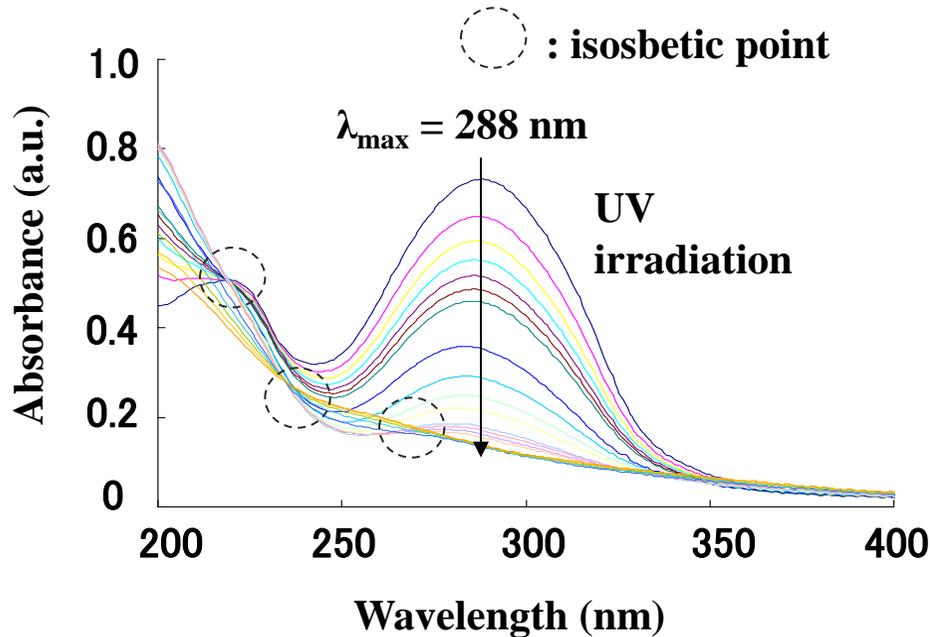


Figure UV-vis absorbance of poly(3HCA) film during UV irradiation.

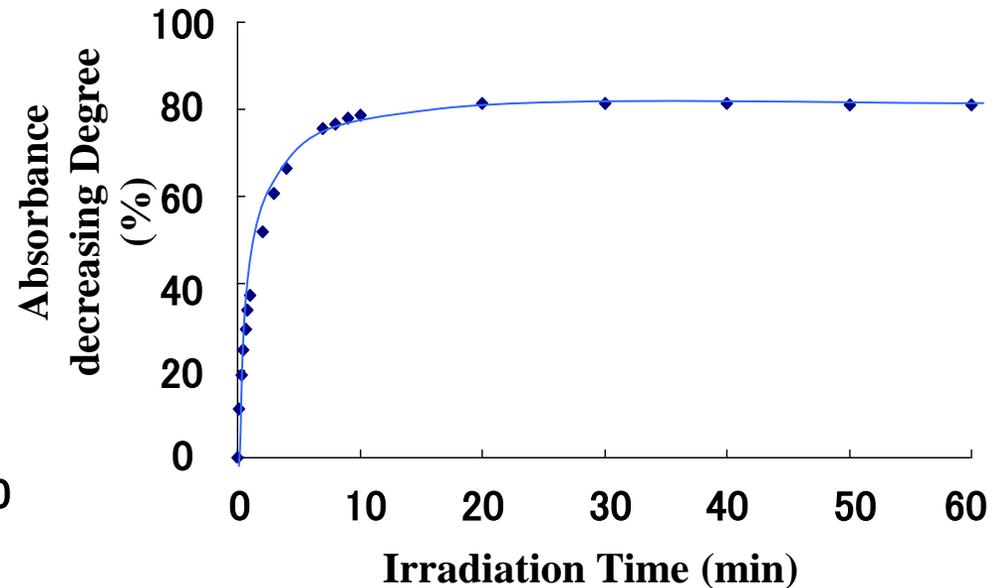
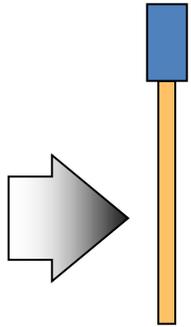


Figure The absorbance decreasing degree of poly(3HCA) film during UV irradiation.

The photoreactivity of poly(3HCA) film was confirmed but the process of absorbance change was complex.

# 光屈曲現象

UV  
照射



フィルム

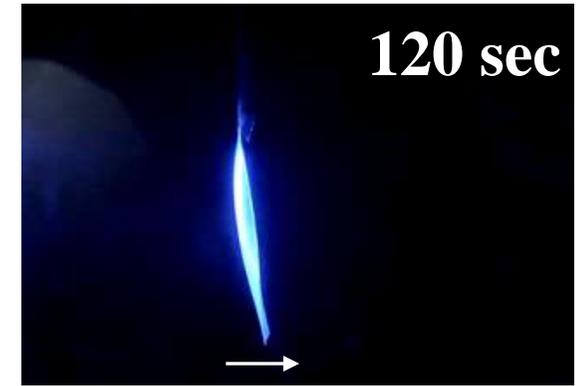
Wavelength: 250 - 450 nm

Wave strength: 70 mW / cm<sup>2</sup>

ポリメタクマル酸



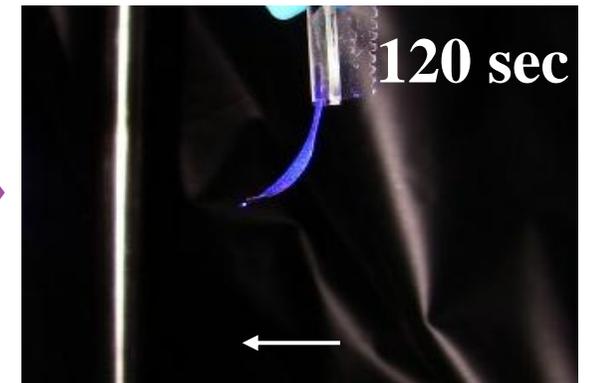
UV light



ポリカフェ酸



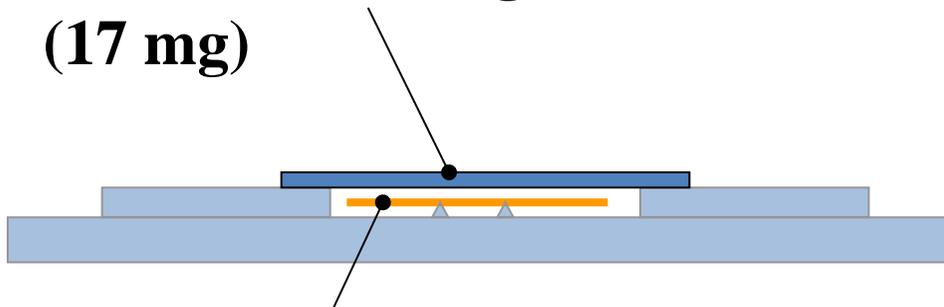
UV light



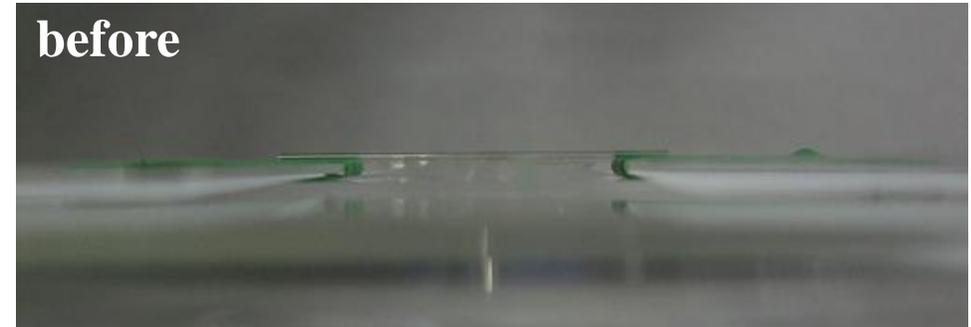
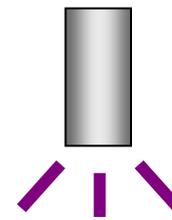
いずれのフィルムにおいても光屈曲性を示した。しかし、互いに逆方向へ屈曲することが分かった。

# Load lifting up by photomechanics

Glass tube as weight  
(17 mg)



poly(3HCA) film  
( $80 \times 200 \times 0.10 \text{ mm}^3$ )  
(Young's modulus: 5 MPa)



UV light



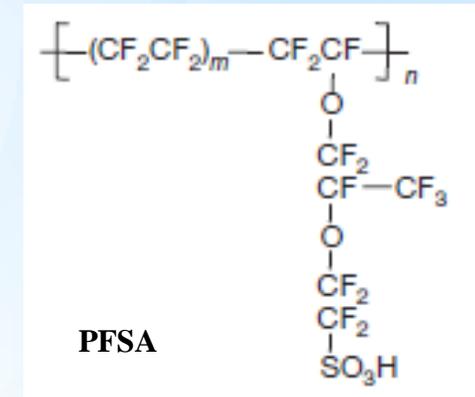
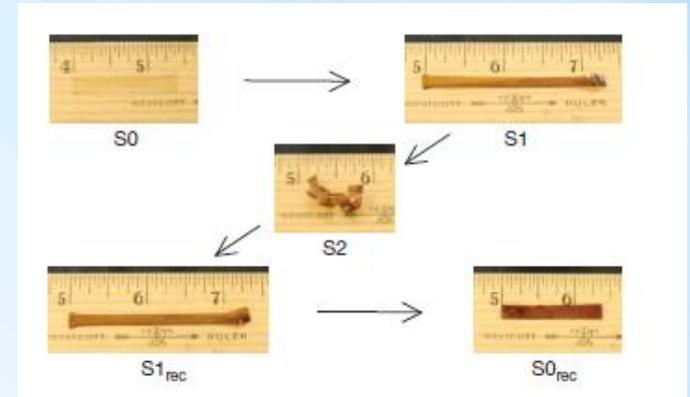
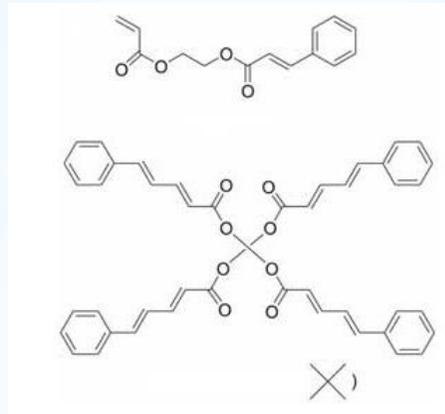
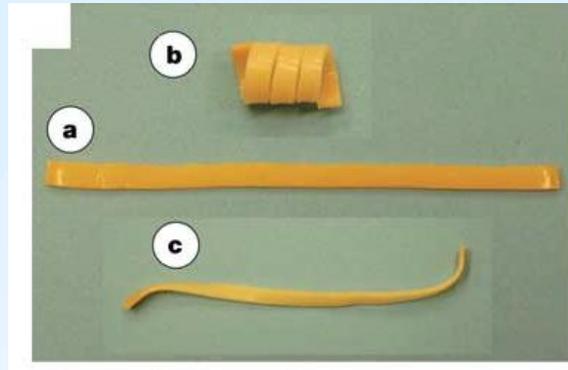
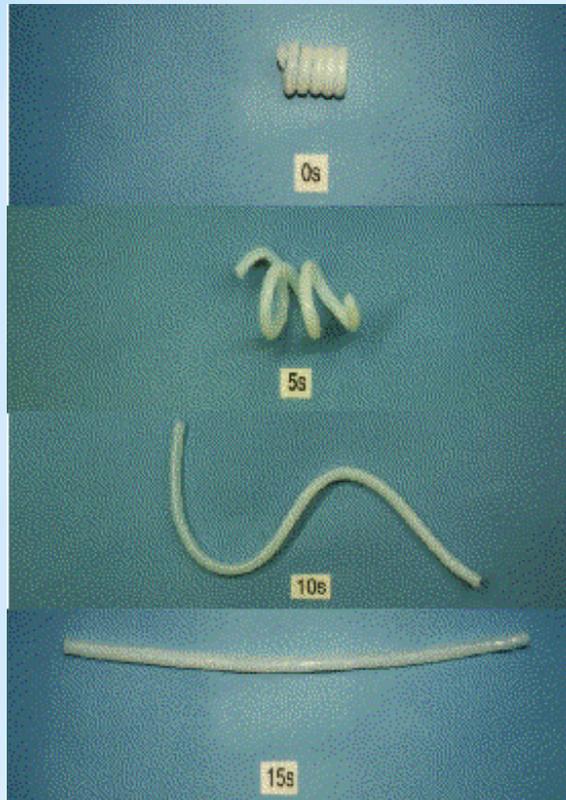
➔ Polymer film of poly(3HCA) lifted up the weight of glass tube to produce mechanical force (**170  $\mu\text{N}$** ).

✂ Conventional previous works reported pN order in polymer.<sup>1,2)</sup>

1) T. Hungel et al, *Science*, 2002, 296, 1103-1106.

2) N. B. Holland et al, *Macromolecules*, 2003, 36, 2015-2023.

# 形状記憶素子



Y. Osada, et al. *Nature*, 1995, 376, 219  
(T.Miyazaki, et al. *Macromolecules*,  
2001, 34, 6024 など)

**形状記憶ゲル**  
**(多重刺激形状記憶型)**

R. Langer et al. *Nature*, 2003, 434, 879  
R. Langer et al. *Science*, 2002, 296, 1673

**光誘起形状記憶**  
**生分解性形状記憶**

X. Tao et al. *Nature*, 2002, 296, 31

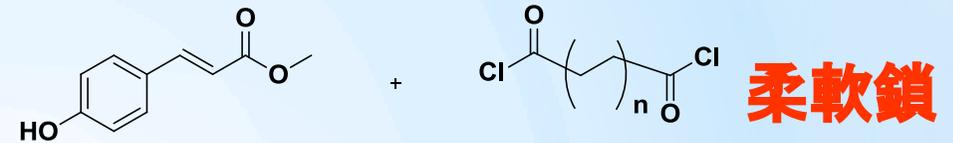
**二種類の形状を記憶**

**二種の刺激で二種類の形状をコントロールできる素子はない**

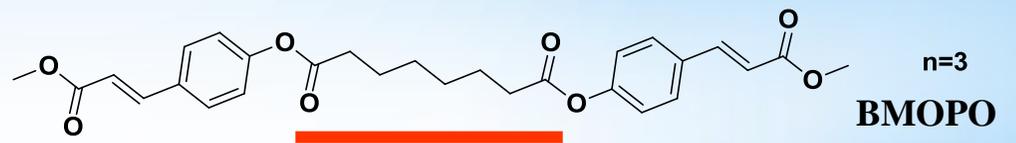
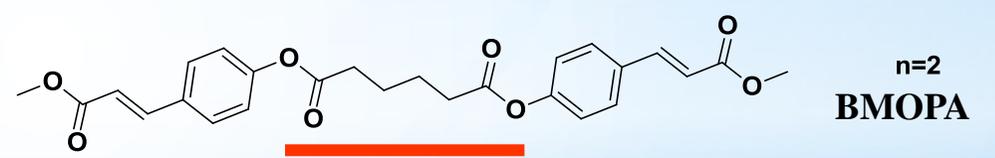
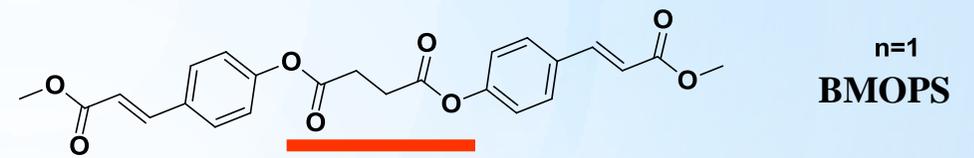
# 分子設計(二種類の形状を記憶するゲル)

比較的低温にガラス転移温度を持ちかつ光メカニカル現象を示す材料

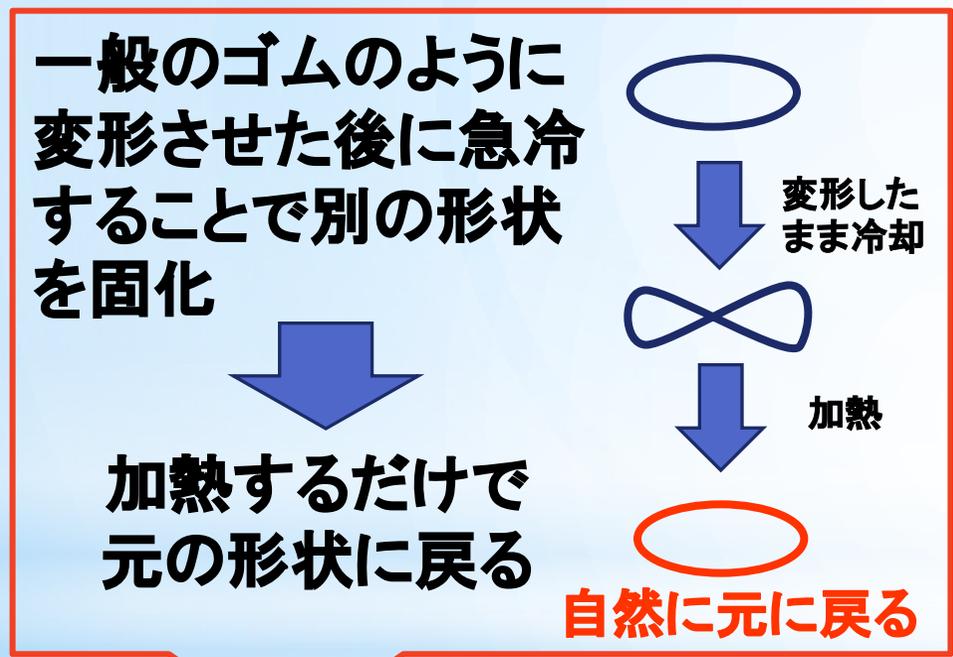
## 光反応性分子種



75%-86%  
Et<sub>3</sub>N  
THF

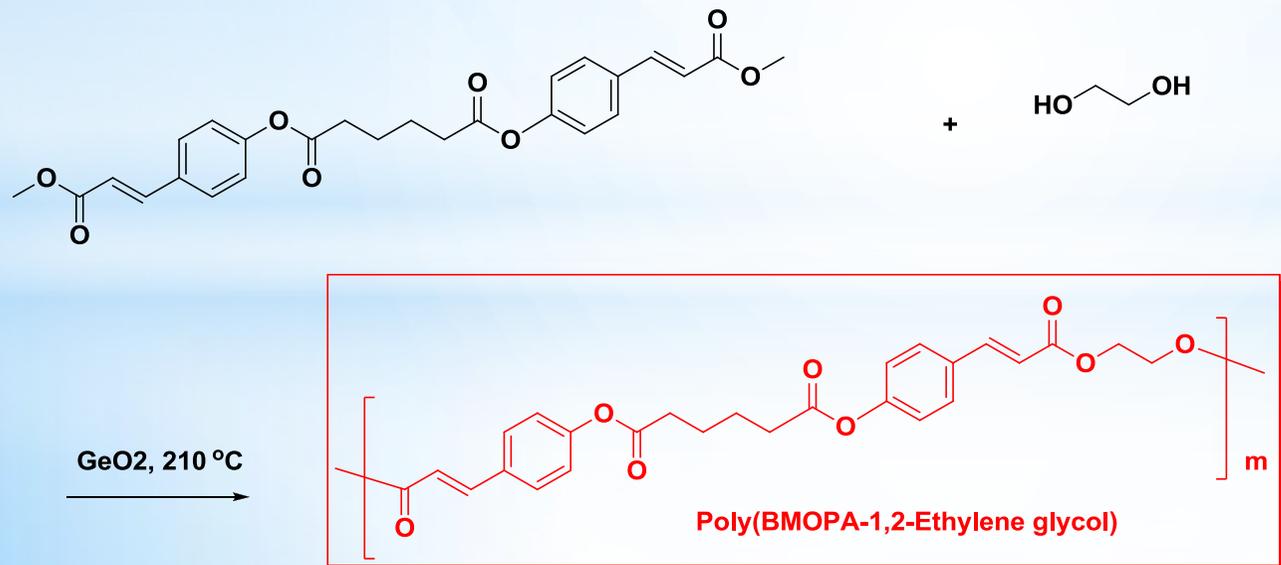
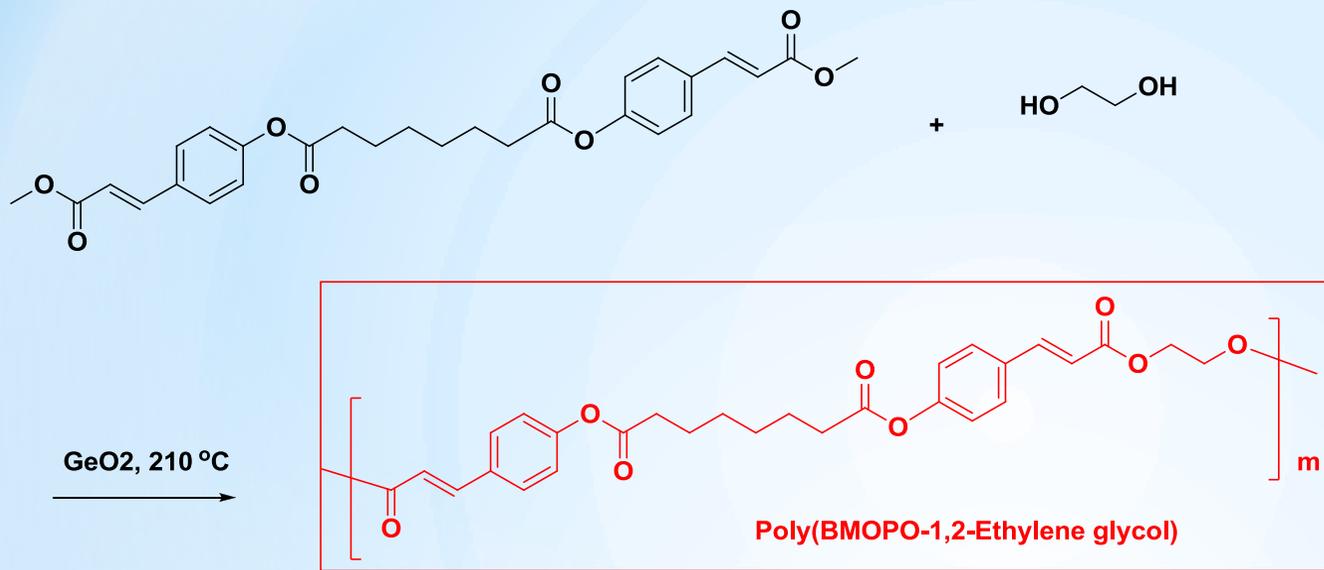


モノマー合成



熱刺激による形状記憶

# ポリマー合成



BMOPS or BMOPO or PMOPA

GeO<sub>2</sub> ↓ Diol

170-190°C, 2-3 hours

Vacuum ↓ 400 Pa

170-190°C, 12 hours

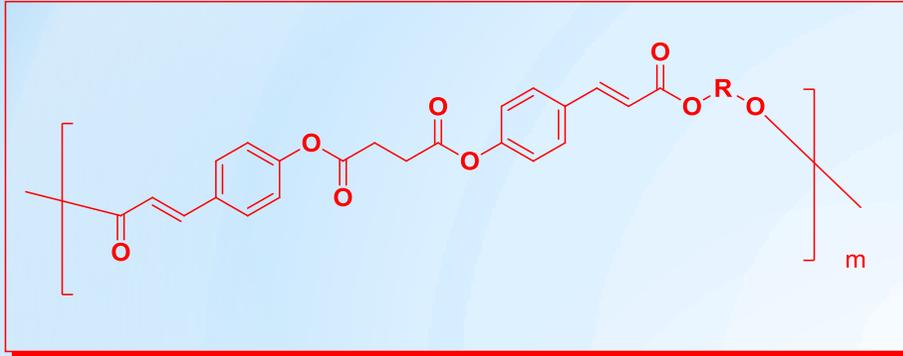
Vacuum ↓ 20 Pa

210°C for 4 days.

Table 2. GPC results

Mw	Mn	Mw/Mn	Yield %
48300	19400	2.49	81

# ガラス転移温度



$R=(CH_2)_2; (CH_2)_3; (CH_2)_4; (CH_2)_5; (CH_2)_6$

軟化温度は加熱制御の  
容易な範囲(室温より少  
し高温)にあった

分解温度は十分に高く安  
定なポリマーであった

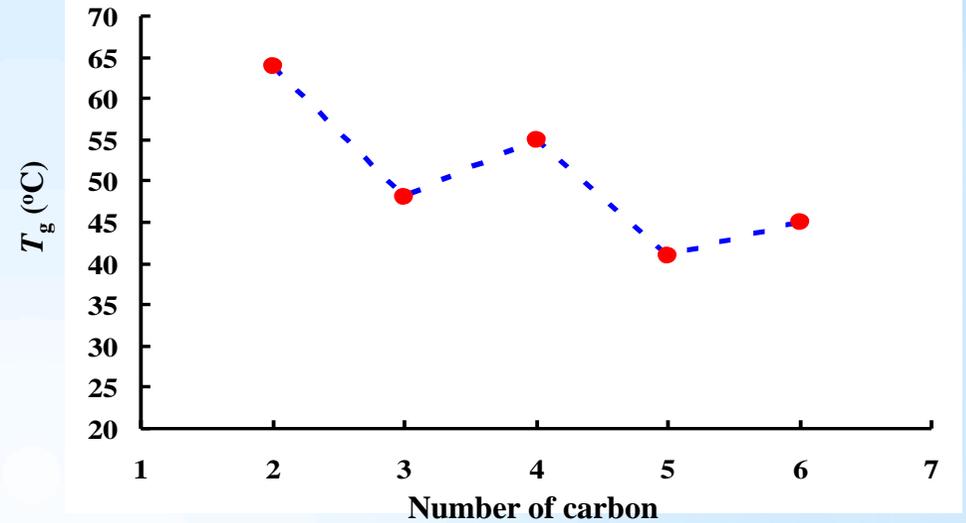


Fig. The influence of the number of methylene groups  $n$  in the flexible alkyl spacer on the glass transition temperatures  $T_g$ .

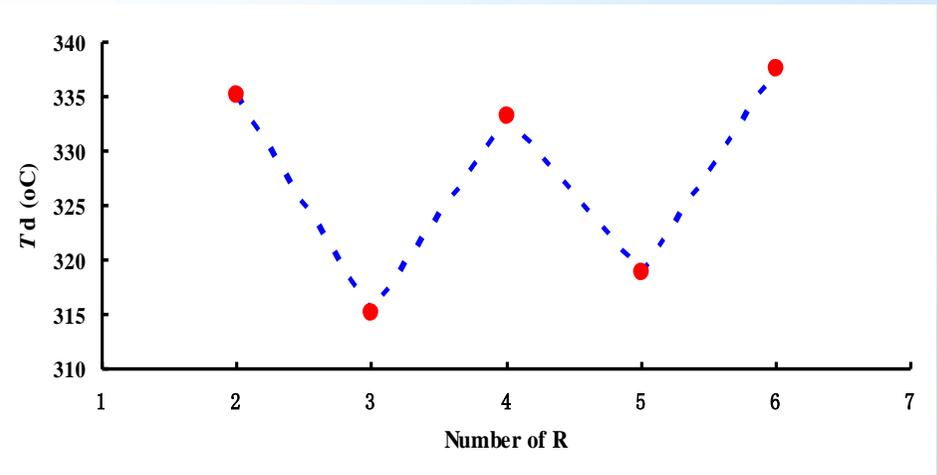
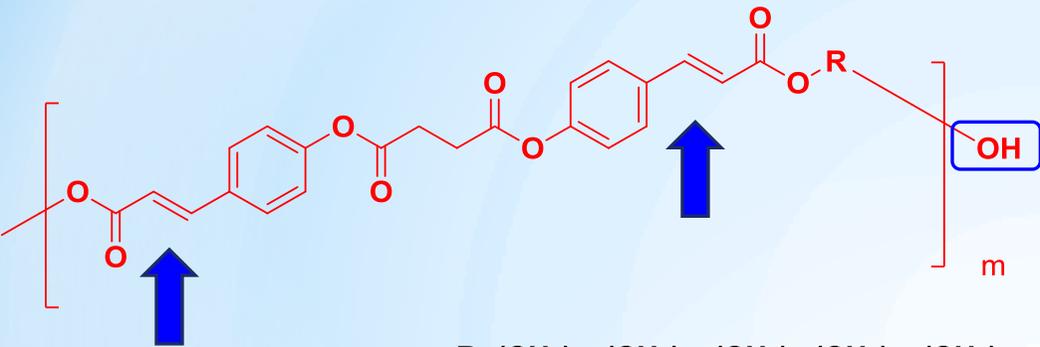


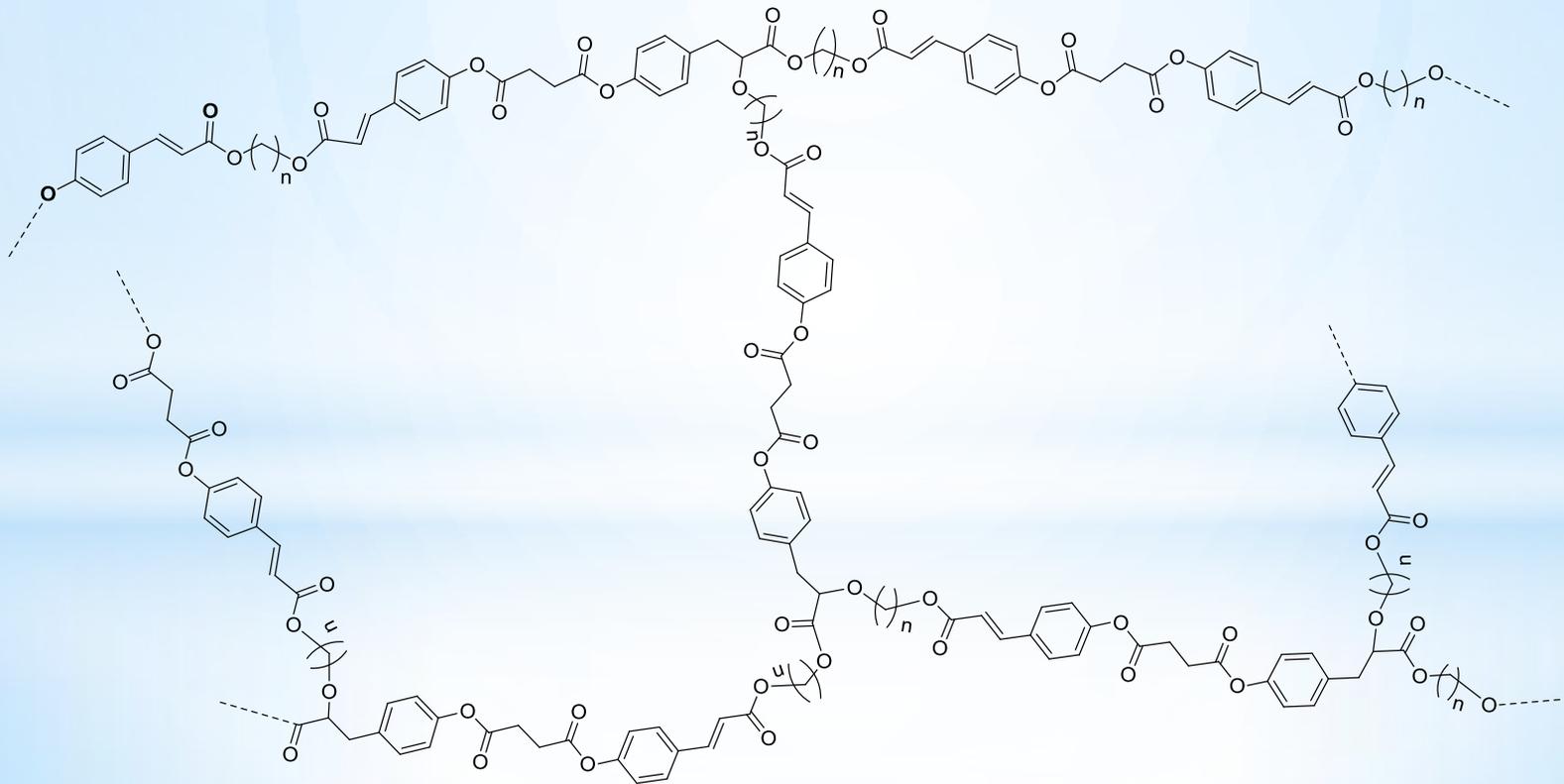
Fig. The influence of the number of methylene groups  $n$  in the flexible alkyl spacer on the decomposition temperatures  $T_d$ .

# Glass transition temperature



End **OH** groups partially react with **C=C** inducing branching.

$R=(CH_2)_2; (CH_2)_3; (CH_2)_4; (CH_2)_5; (CH_2)_6$



# ポリマーの性状

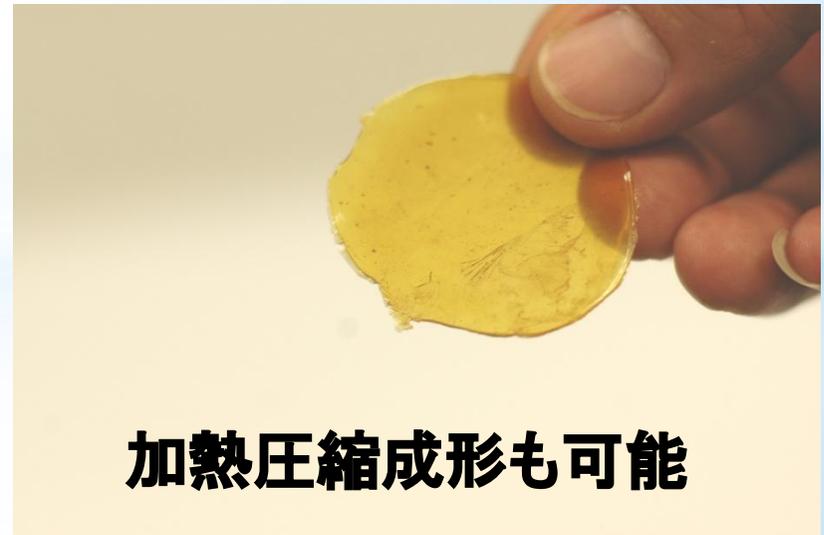
ゴム状の柔らかいポリマーが生成



Poly (butanediol BMOPS)

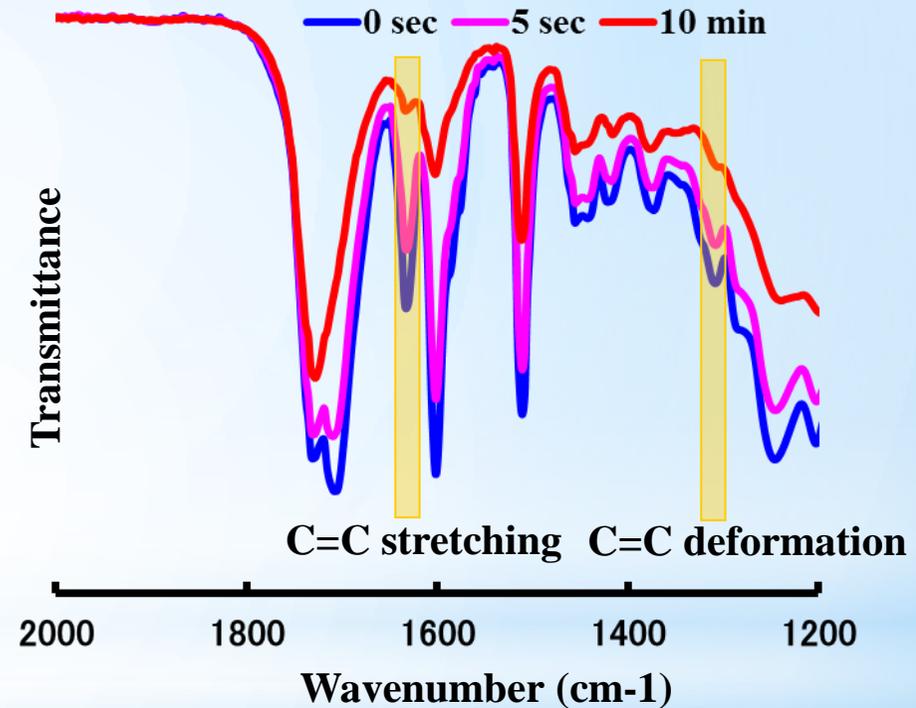
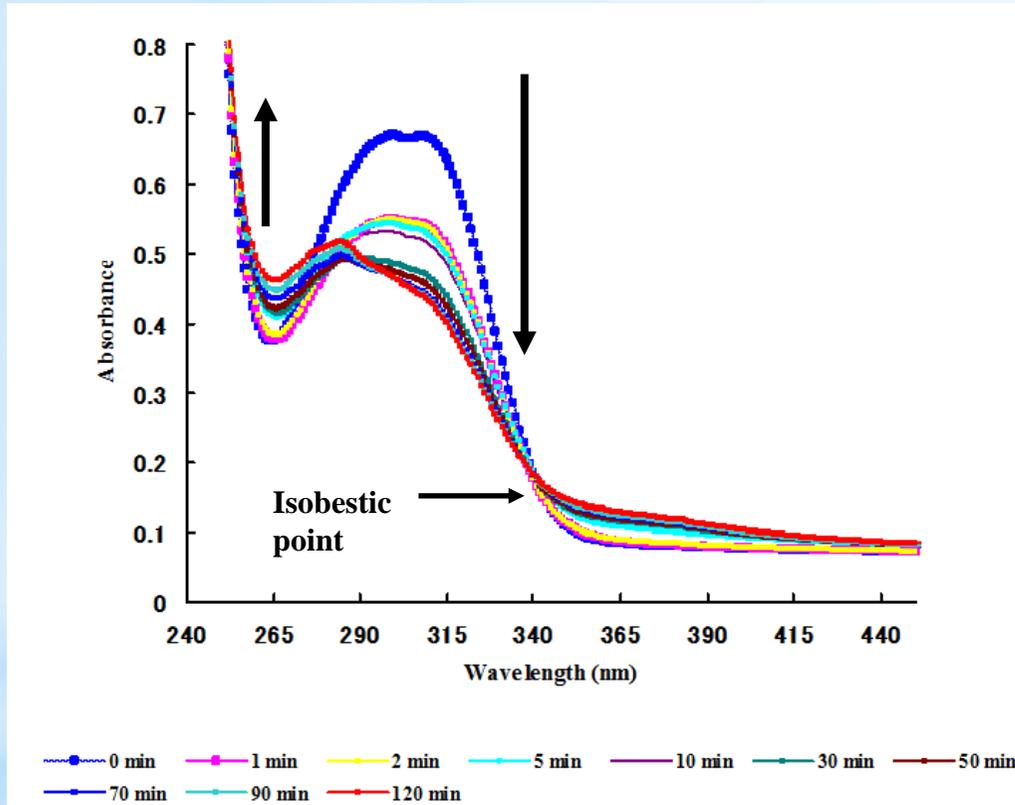


繊維化も可能



加熱圧縮成形も可能

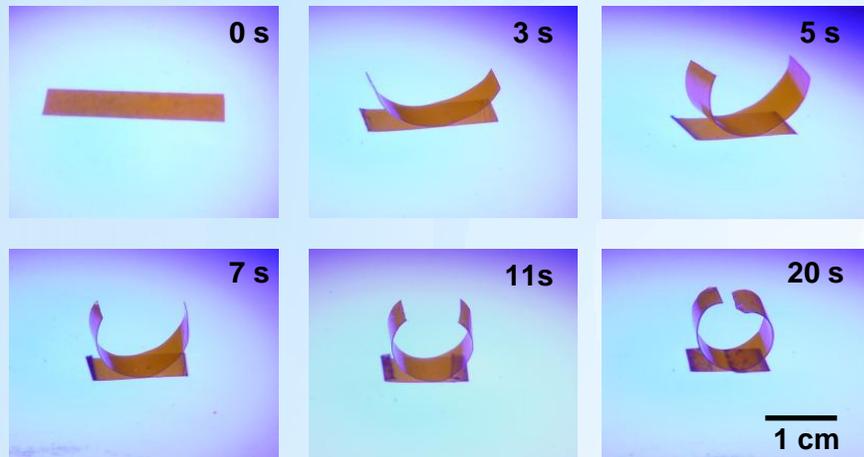
# 光反応性



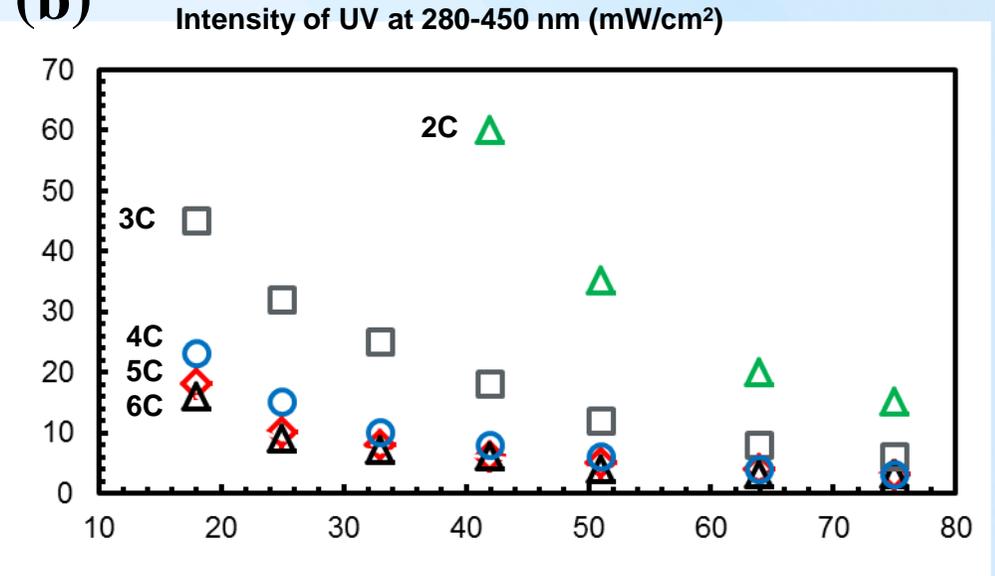
フィルムの表面で光反応  
光反応性を分光学的に確認した

# Photo-induced shape-memory

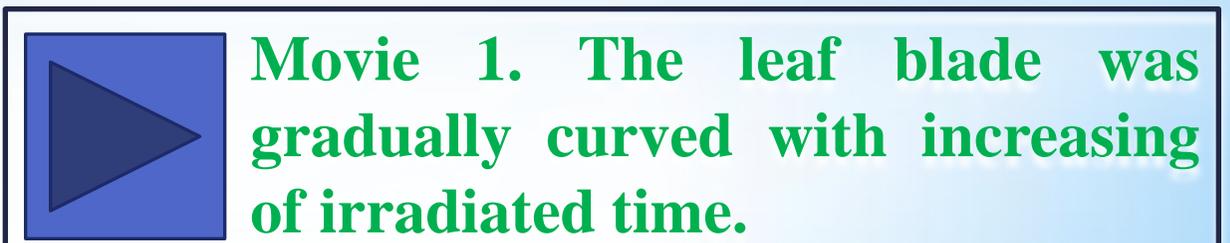
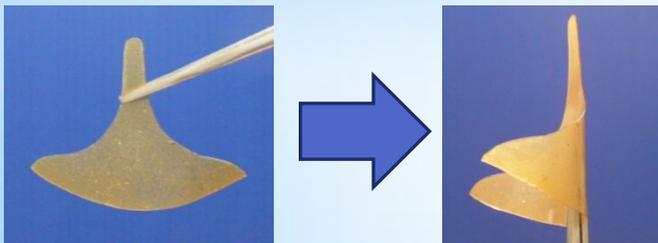
(a)

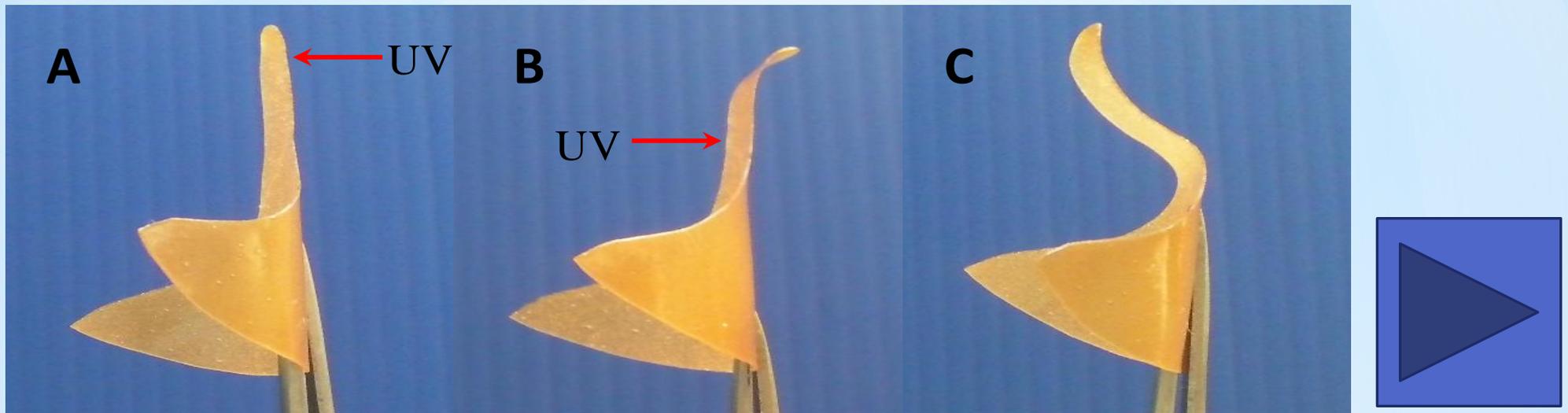


(b)



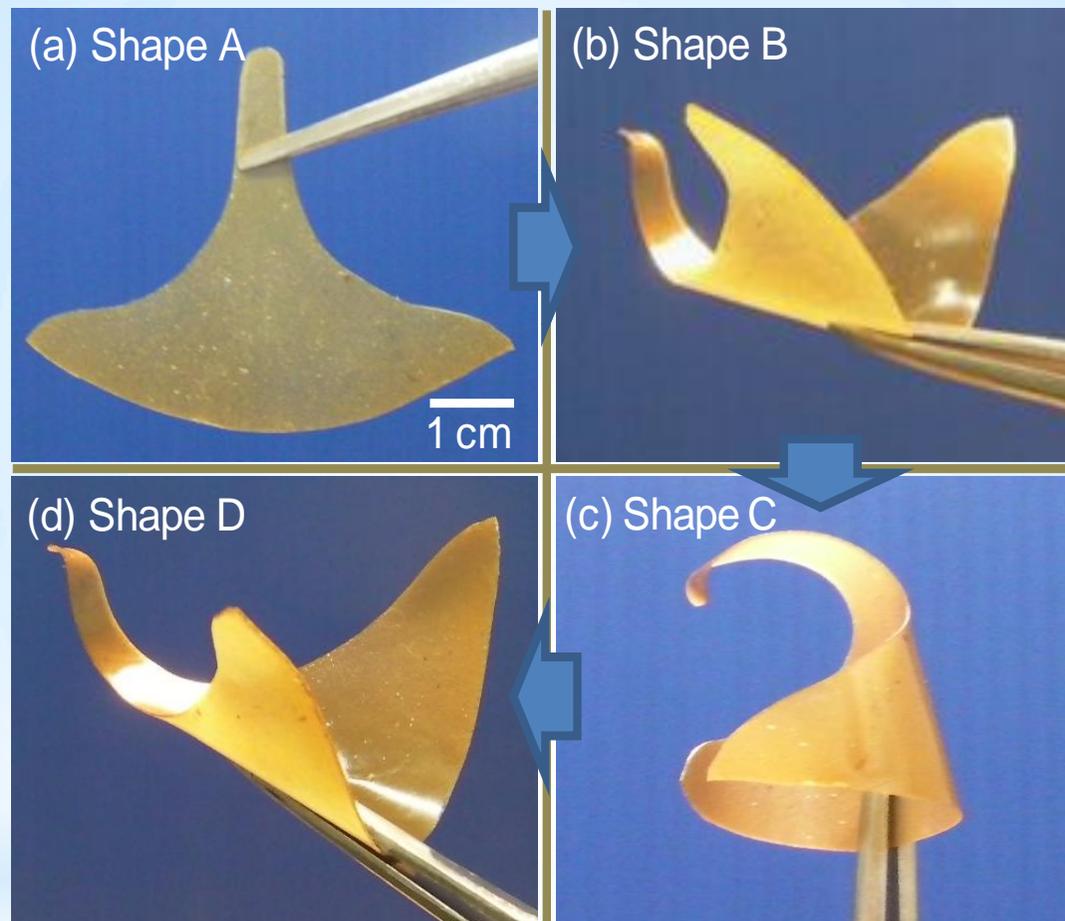
**Figure a)** A series of photographs demonstrating the macroscopic photo-induced bending of a poly2C film (25 mm x 10 mm x 0.2 mm) by UV-irradiation with  $\lambda = 280\text{-}450$  nm. The final shape remained stable after the light was off. **b)** Bending speeds increased with an increase in carbon chain number under the same UV irradiation conditions





**Movie 2** The top of leaf petiole was first irradiated by UV at  $\lambda = 280\text{-}450$  nm (red arrow direction) and gradually curved to form a swan head shape, as shown in B. Then the UV light was applied to the bottom of leaf petiole, which resulted in gradually forming curved neck shape (from shape B to C).

# Photo-induced shape memory



**Movie 3 (a) A poly4C film with a ginkgo leaf shape (shape A) processed by hotplate at 140 °C under a pressure of 2 MPa for 30 sec. (b) Flying swan shape (shape B) was processed from shape A by repeating irradiation of UV light at  $\lambda=280-450$  nm to the desired sides under different conditions. (c) Sleeping swan shape (shape C) was formed at 60 °C and was fixed by cooling to 20 °C with keeping the mechanical force. (d) The sample with the shape C was put into hot water at 60 °C and then the flying swan shape (shape D equal to shape B) was gradually recovered in 60 second.**

# Molecular weight and branching degree

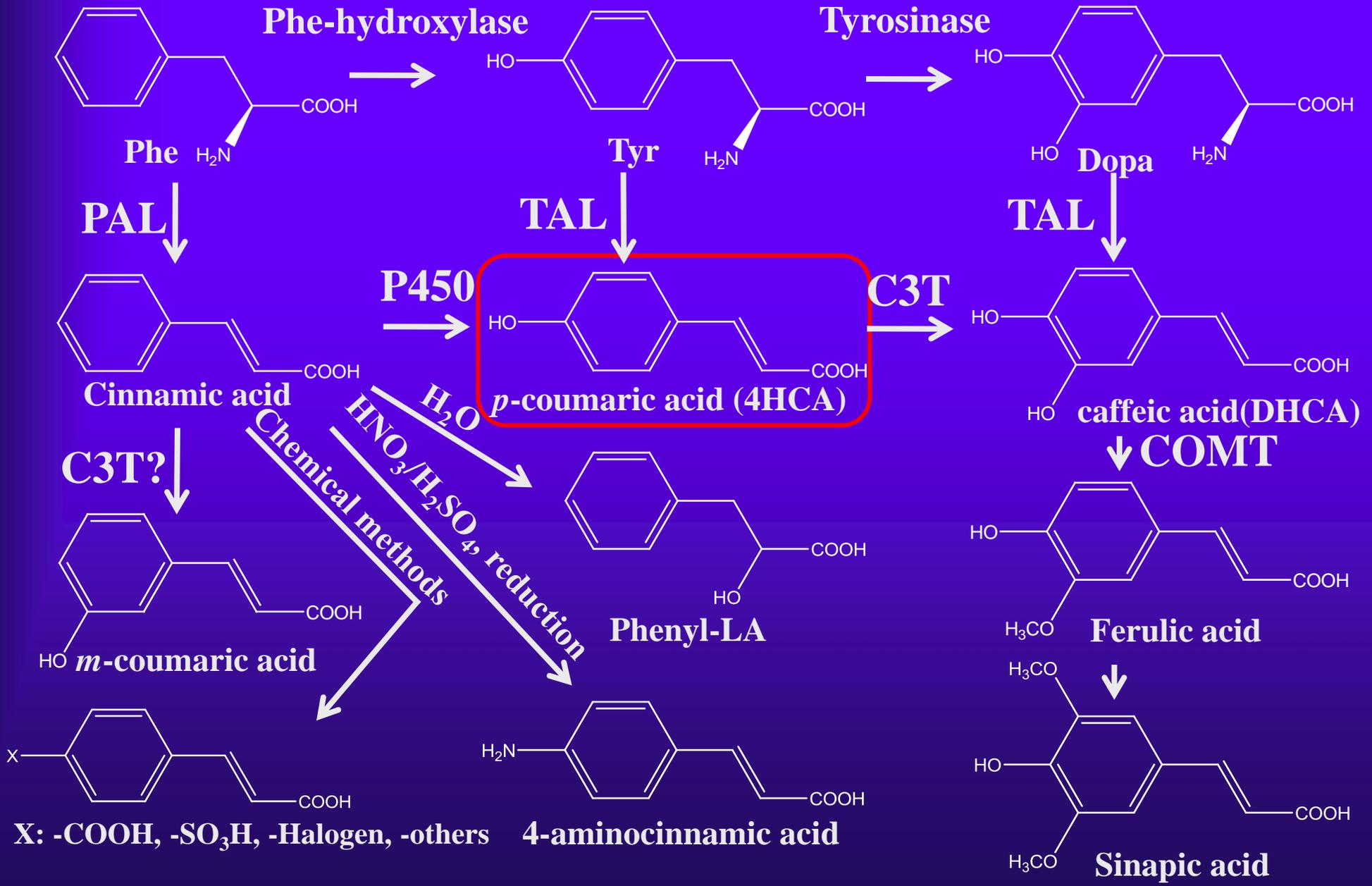
## Table Syntheses of various polyesters

Polymer	BD <sup>[b]</sup>		$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$M_w/M_n$	Yield (%) <sup>[c]</sup>	$R_f$ [%] <sup>[e]</sup>	$R_r$ [%] <sup>[e]</sup>
	P	F						
Poly2C <sup>[d]</sup>	11.9 (70h)	29.1 (90h)	48300	19400	2.49	86	93.4	95.2
Poly3C <sup>[d]</sup>	13.1 (70h)	32.3 (90h)	30600	13100	2.34	75	94.2	95.8
Poly4C <sup>[d]</sup>	12.5 (70h)	31.2 (90h)	30800	13500	2.38	83	93.0	95.1
Poly5C <sup>[d]</sup>	15.2(95h)	42.4(120h)	27400	12600	2.17	72	92.8	95.7
Poly6C <sup>[d]</sup>	12.3 (70h)	35.2 (90h)	33500	23000	1.95	81	90.6	91.6

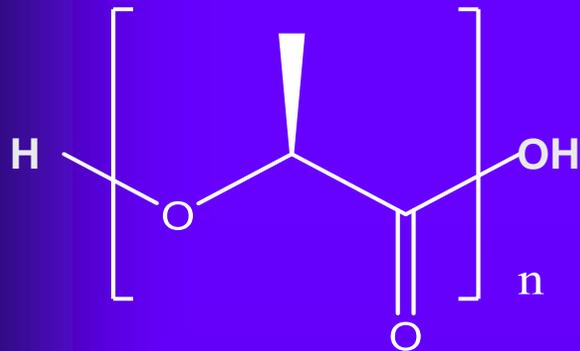
[a] Polymerizations of BMOPS (11.4 mmol, 1 Eq.) with diols (17.1 mmol, 1.1 Eq.) were carried out in the presence of GeO<sub>2</sub> (1 wt%) in a temperature range of 180-220 °C. [b] BD refers to the branching degree. “P” refers to the BD value of polymers processed for SMP, and “F” refers to the BD value of polymers packed together during polymerization. [c] The averaged values from three polymerizations. [d] The polymerization conditions were: 180 °C for 5 hrs under ambient pressure, 200 °C for 10 h under 14 KPa, and 220 °C under 10 Pa until the products became packed together. [e]  $R_f$  and  $R_r$  are averaged values from four times test.

**光で分解**

# 桂皮酸類縁体



# バイオプラスチックの代表例

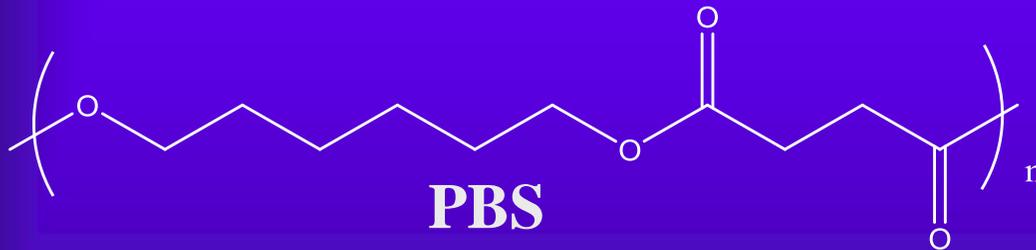


ポリ乳酸の構造  
(従来の代表的バイオプラ)



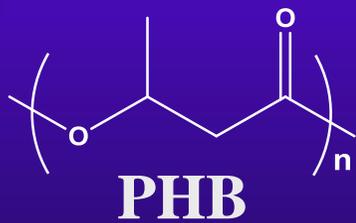
主に、室温付近での応用  
のみ(用途が狭い)

Natureworks社  
帝人  
ユニチカ  
など



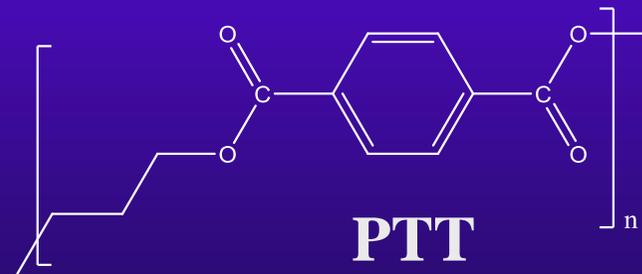
PBS

昭和電工  
三菱化学  
など



PHB

Metabolix社  
など



PTT

Dupont社

その他: バイオポリオレフィン、ナイロン11、バイオPETなども...

# 生分解性



バイオノーレ製ボトルの生分解

1) 生分解性を活用した応用は限られている

2) 家電などの用途には耐久性がなさすぎて、安心して利用出来ない

3) 機能性のものも殆ど無い



高性能・高機能なプラスチックが重要



農業用

# 合成系における高性能高分子の特徴

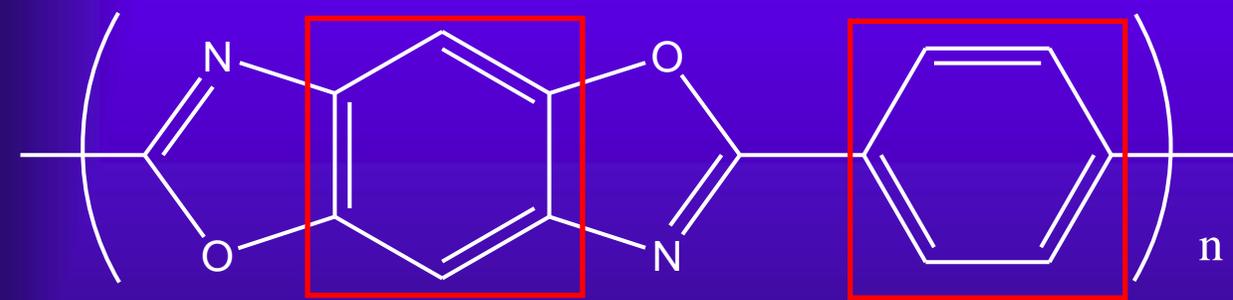


ナイロンにはベンゼン環は無い

軟化温度 = 49°C



針金のイメージ



ベンゼン環 を高濃度に含有

軟化温度 > 600°C



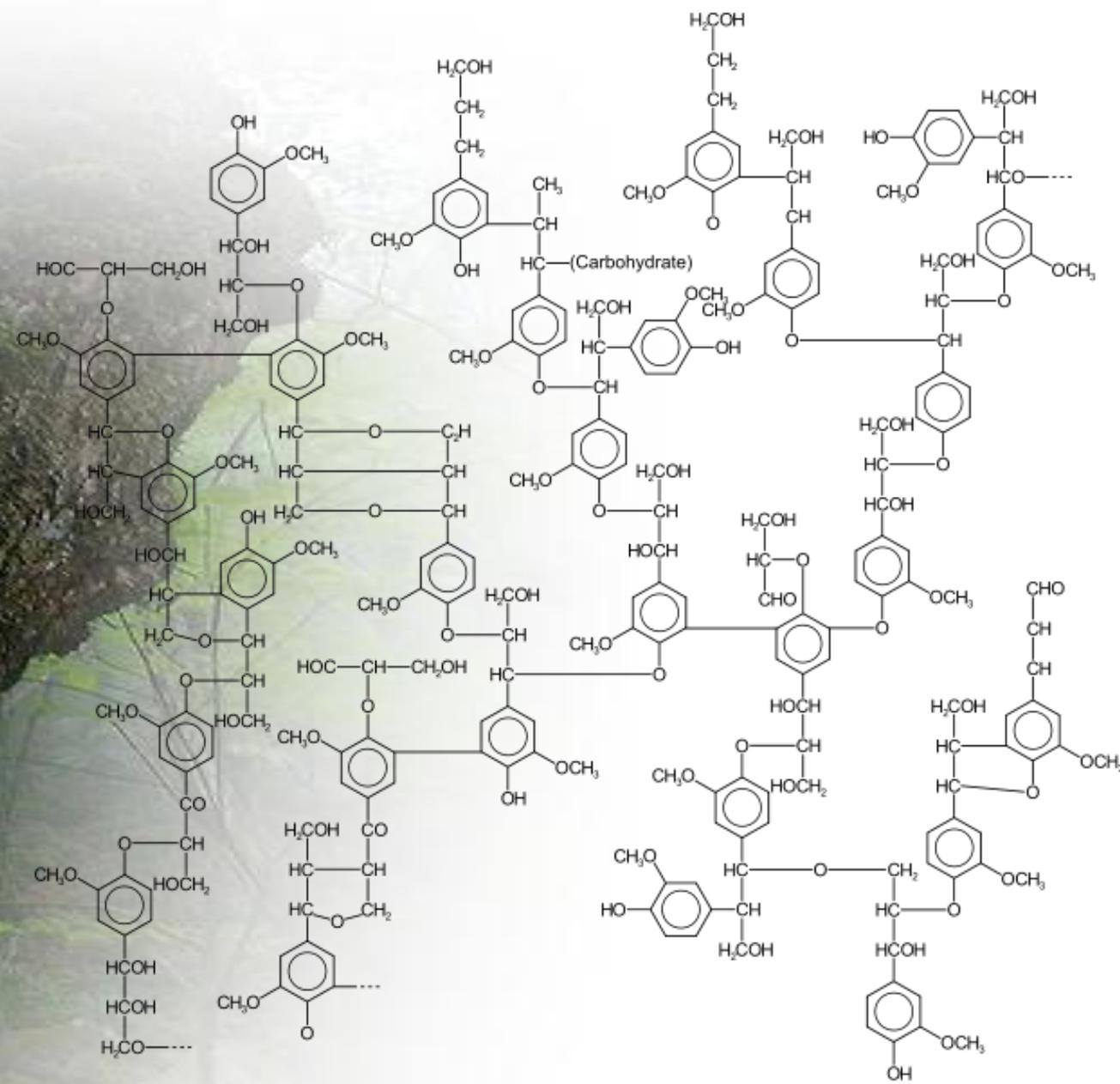
鉄板のイメージ

分子構造を硬くすればプラスチックも強くなり耐熱性もあがる  
一方、天然物で芳香環を持つものは少ない

# 芳香族系生体分子（リグニン）

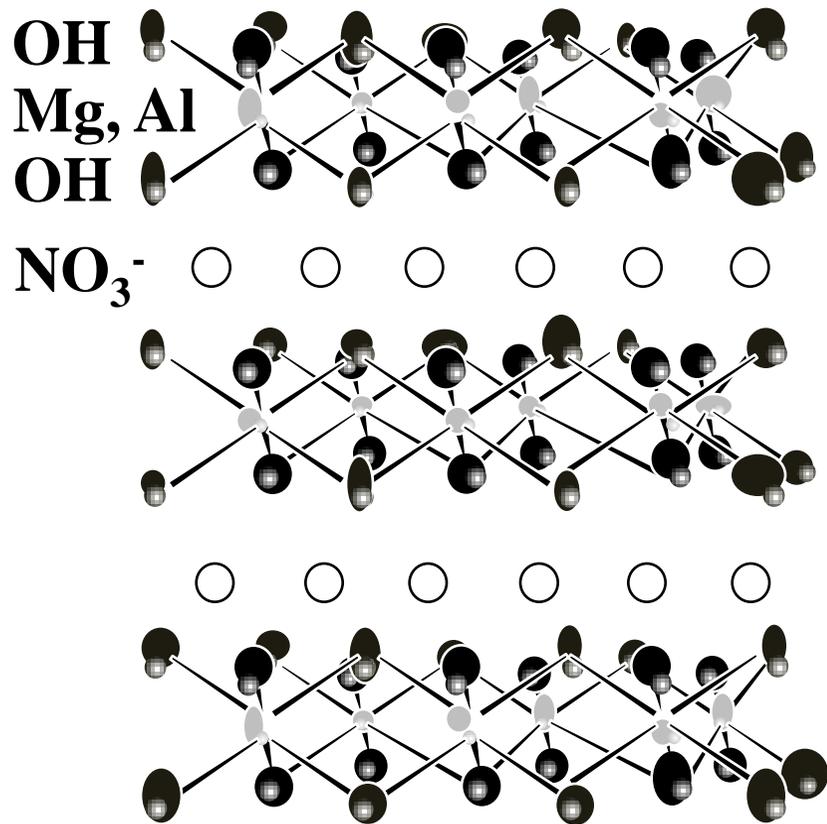


プラスチックの補強剤

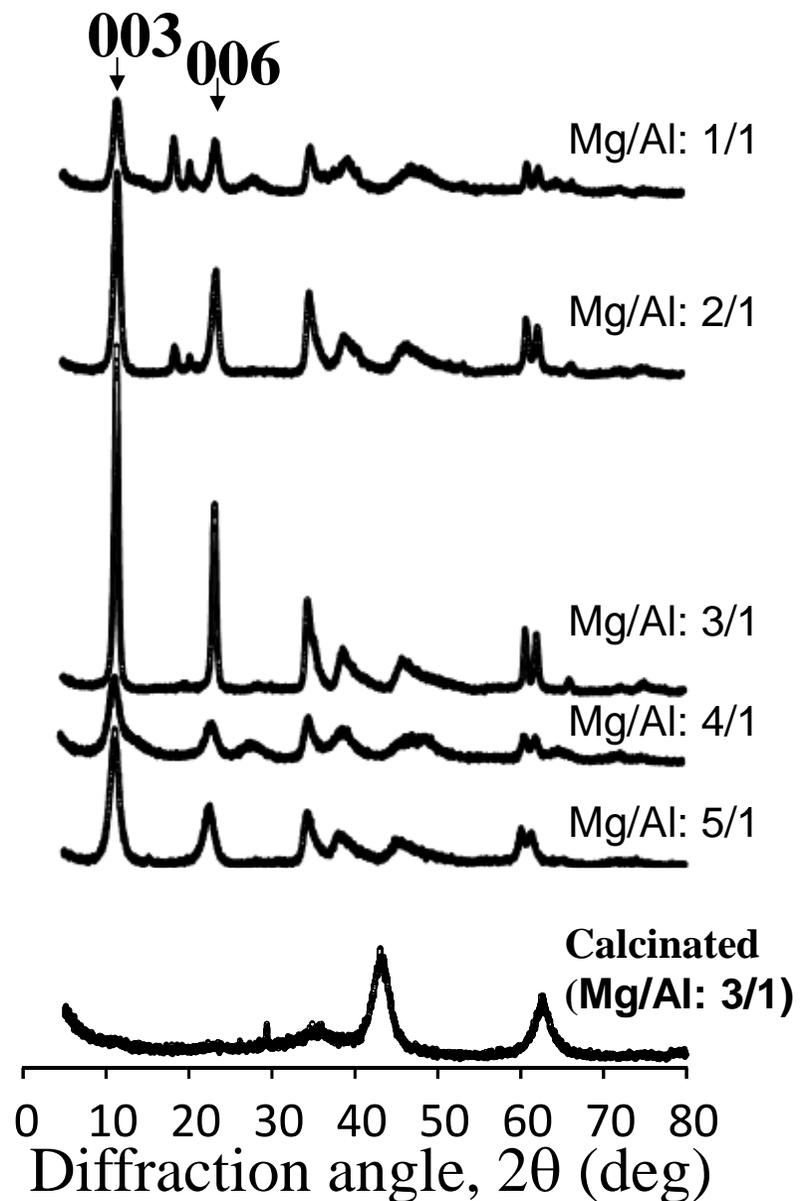


# ハイドロタルサイトを触媒に

## 安定なアルカリ性

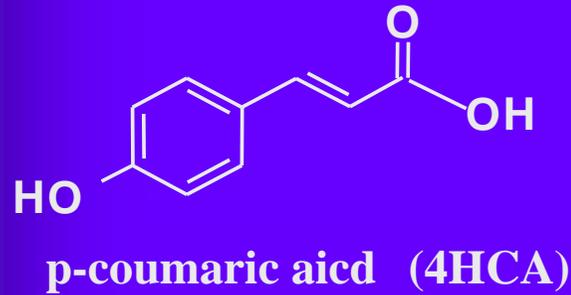


天然鉱物  
(実験室での合成も可能)



層構造がアシドリシス重合に非常に有効であった

# カフェ酸もモノマーとして利用

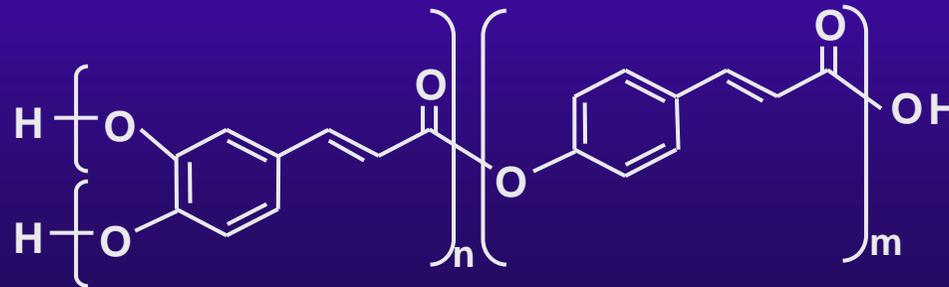


Sweet potato leaves and stalks

*Aspergillus awamori*

M. Yoshimoto et al., *Biosci. Biotech. Biochem.* (2004) 68, 2477-2483.

Acidolysis  
polymerization  
(cat: Hydrotalcite)

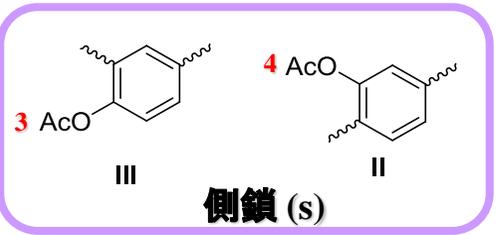
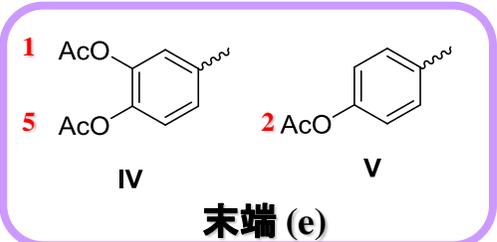


P(DHCA-co-4HCA)

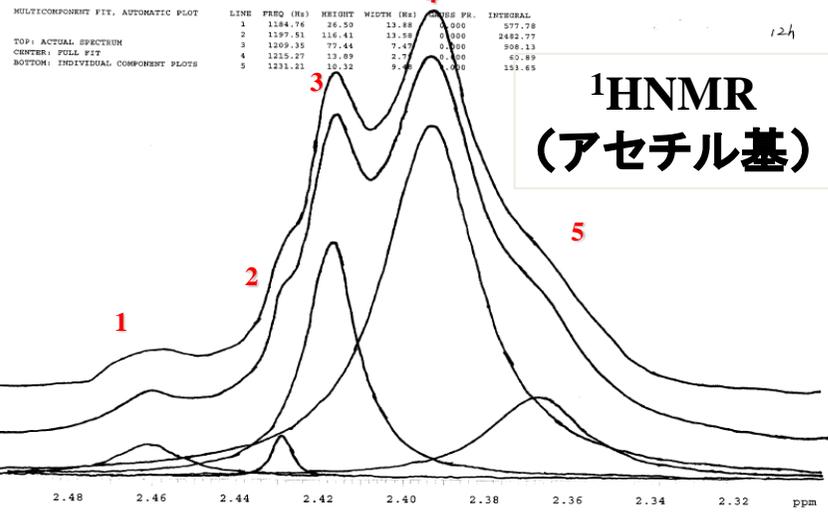
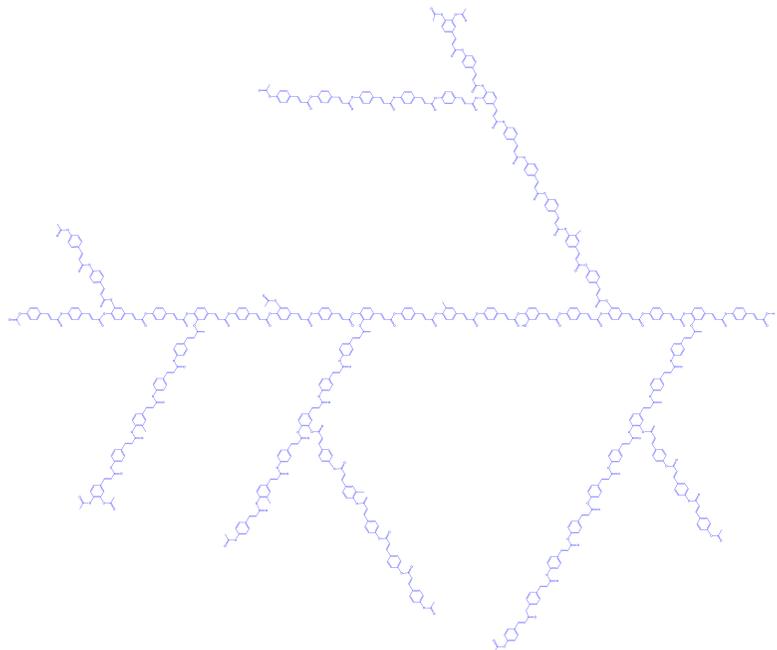


# 高分岐化挙動の解析

・末端アセチル基に注目  
 (両方のアセチル基が反応して初めて分岐点とみなせる)



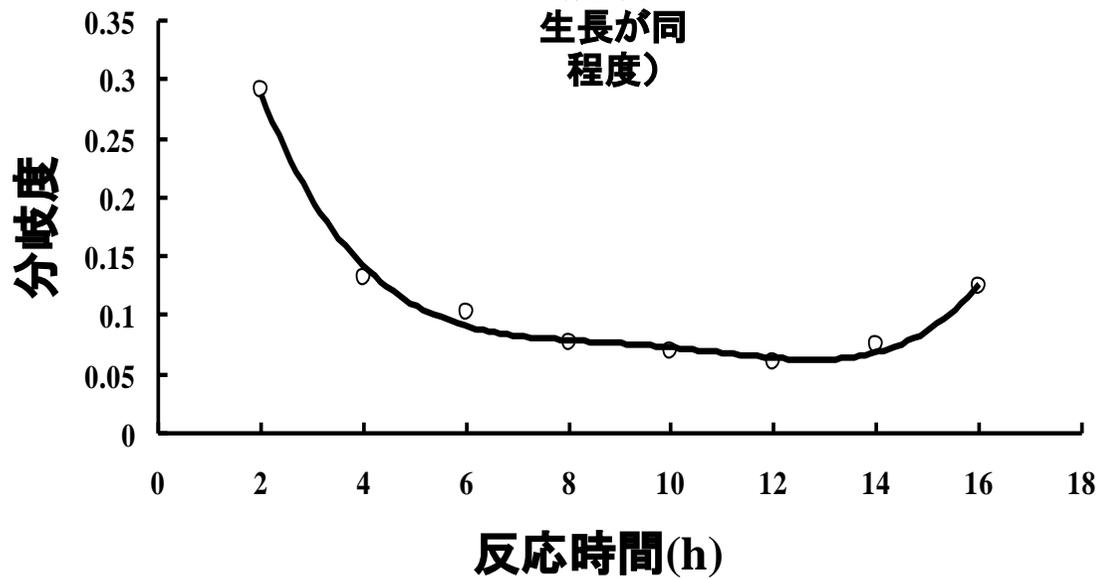
末端と側鎖  
 の積分比から計算



高分子鎖の成長  
 (分岐度の減少)

安定期  
 (分岐と  
 生長が同  
 程度)

分岐が促進



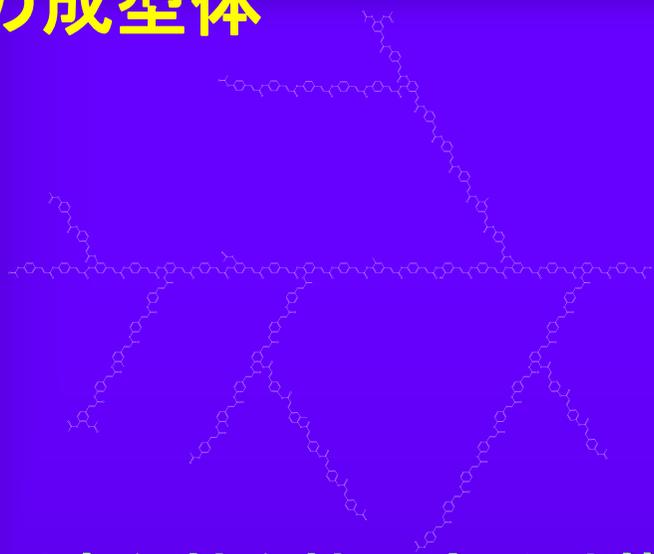
# **Artificial woods**

*One can confirm WOOD GRAIN*

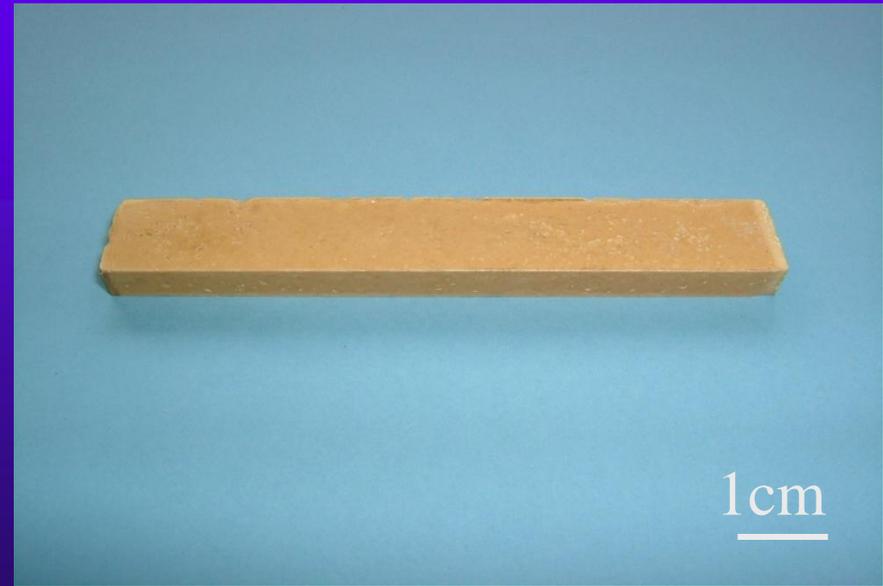
*Prepared plastics*



# 種々の成型体

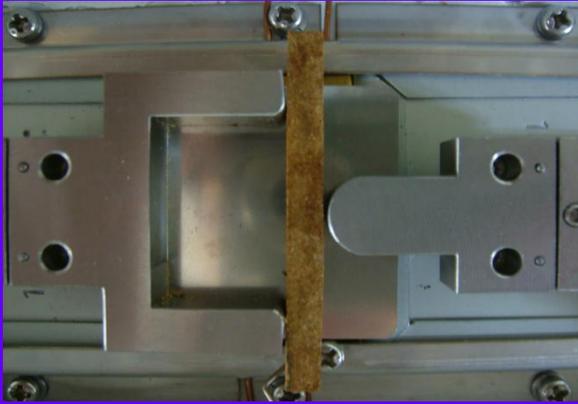


剛直な枝を持つ高分岐構造



圧縮成型や溶液からのキャストが可能であった  
力学強度: 30MPa程度までしか伸びなかった

# Mechanical properties



Mechanical strength: 25-60 MPa  
Young's modulus: 7.6-16 GPa

3 points bending test

Table. Synthetic conditions of poly(4HCA-co-DHCA)s, and their performance.

polymers <sup>b</sup> (mol%)	Mw (x10 <sup>4</sup> )	Mn/Mw	C in copolymer <sup>c</sup> (mol%)	Yield (wt%)	Degree of crystallization <sup>d</sup> (%)	$\sigma^e$ (MPa)	$E^e$ (GPa)	$\varepsilon^e$	Tg <sup>f</sup> (°C)	Tm <sup>f</sup> (°C)	T <sub>10</sub> <sup>g</sup> (°C)
0	-	-	0	84	91	X	X	X	N	220	300
25	4.4	2.4	21	80	38	38(64)	11(17)	1.3	169	225	290
40	4.8	1.6	38	79	10	63(88)	11(15)	1.3	157	250	305
50	9.1	2.8	45	80	9	50(104)	16(19)	1.2	124	260	310
75	8.0	2.6	77	79	0	25(29)	7.6(9.2)	1.2	115	220	315
100	7.0	2.4	100	69	0	X	X	X	114	N	320
PHB	-	-	-	-	-	40	4.0	-	-12	177	-
PCL	-	-	-	-	-	24	0.27	-	-60	57-60	-
PLA	-	-	-	-	-	68	2.1	-	55	149	-
PC	-	-	-	-	-	55	2.0	-	157	225	-

Extremely high mechanical properties

# Mechanical properties

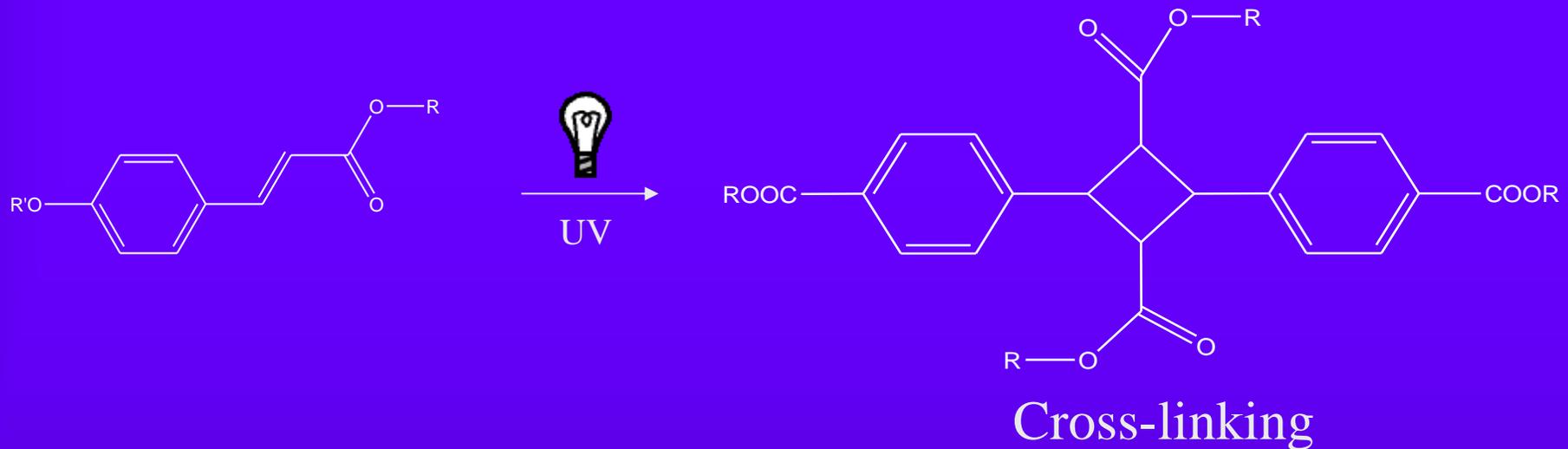


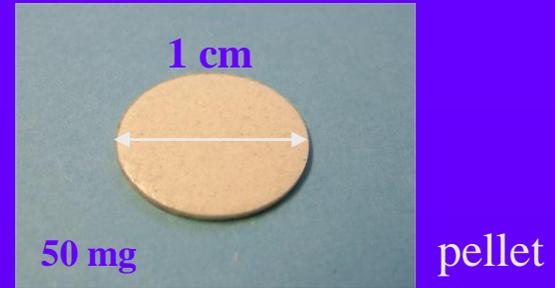
Table Mechanical properties of various 4HCA/DHCA copolymers

CA comp <sup>a)</sup> mol%	Mechanical strength		Young's modulus			
	MPa		GPa			
21	38	→	64	10.6	→	17.1
38	63	→	88	11.4	→	15.2
45	50		104	15.5		18.6
PC	70			3.6		

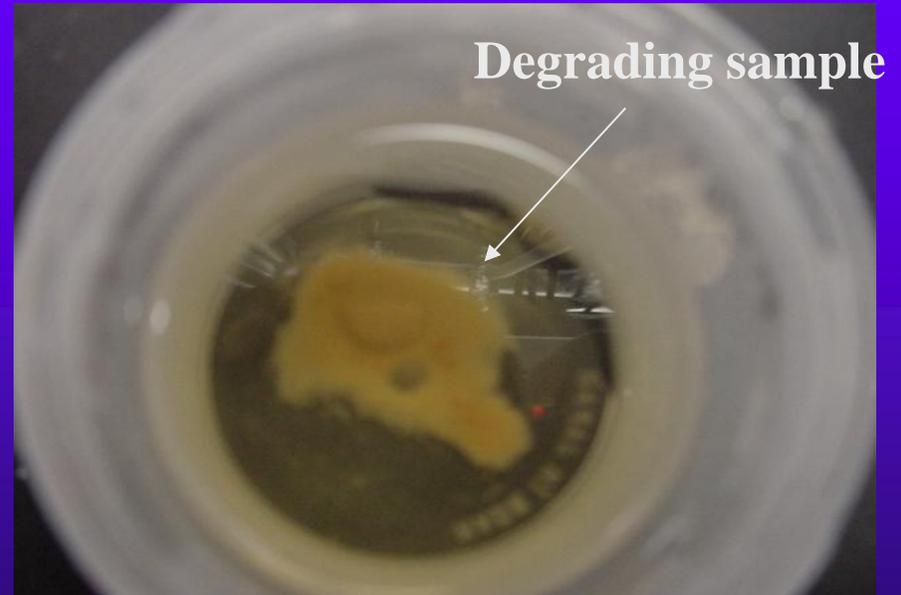
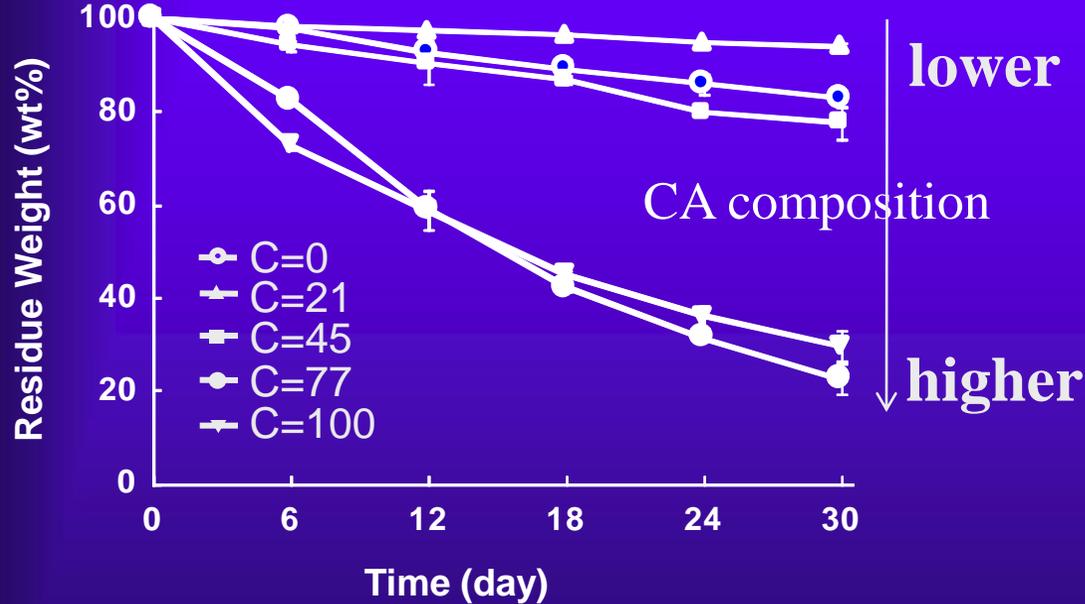
<sup>a)</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR, PC: polycarbonate

Mechanical properties were enhanced by UV-irradiation.  
Comparable with engineering plastics

# Chemical recycle after use



Residual weight ←

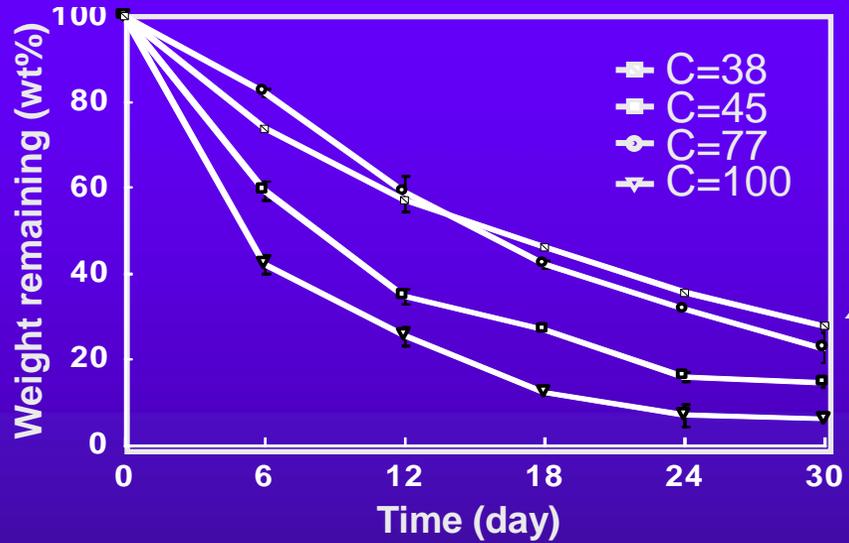
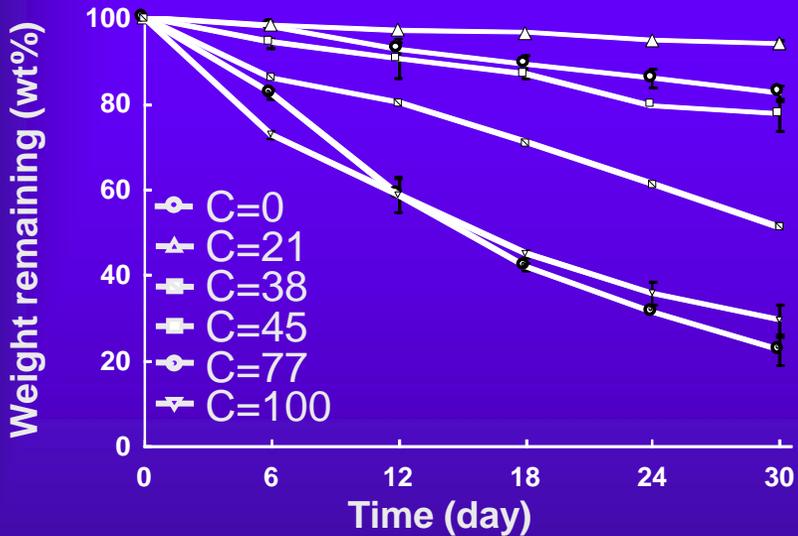


**Polymers with higher composition of caffeic acid showed more efficient hydrolysis.**

# Photoreaction and chemical recycles

UV irradiation  
Temp: r.t.  
Strength: 130 mWcm<sup>-2</sup>

pH=10, 60°C



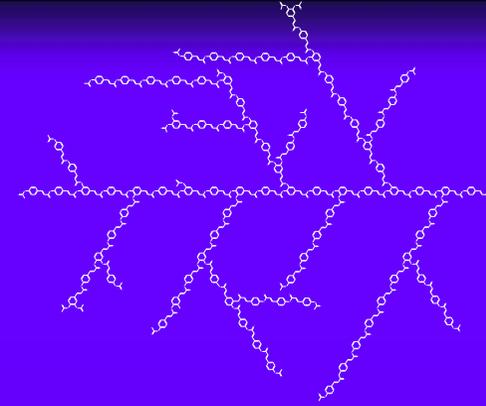
**UV-irradiation triggered hydrolysis!**

This is very important to prepare **the materials degradable only after use.**

# Possible mechanism



$\lambda=313\text{nm}$



Polyarylates (high durability)  
(when use)

hydrolysis



(after use)  
aliphatic esters (efficient hydrolysis)

254nm



Inverse photoreaction  
to produce original monomers

Aromatic to aliphatic  
photoconversion  
induced the hydrolyses.

# Papers for bio-based polyarylates

## Original Papers

S. Wang T. Kaneko et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52(42), 11143-11148 (2013)

M. Chauzar, T. Kaneko, et al. *Adv. Funct. Mater.* 22, 3438 (2012)

T.Kaneko, *Nature Mater.* 5(12), 966-970 (2006). (cover introduction)

T.Kaneko, *Chem.Mater.*, 18(26), 6220-6226 (2006).

T.Kaneko, *Macromol.Rapid Commun.*25,673-677,2004

M.Matsusaki, *Biomaterials*, 26(32),6263-6270,2005.

M. Chauzar, *Adv. Funct. Mater.* 22(16), 3438-3444 (2012)

S. Wang, *Pure Appl. Chem.* 84(12), 2559-2568 (2012).

S.Wang, *Polym. Degrad. Stabil.* 96(12), 2048-2054 (2011)

D.Kaneko, *Polym. J.* 43, 944-947 (2011)

D.Kaneko, *Polym. J.* 43, 855-858 (2011)

K. Kan, *Polymers*, 3(2), 861-874 (2011)

K. Yasaki, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 49(5), 1112-1118 (2011)

D.Kaneko, *Plant Biotech.* 27, 293-296 (2010)

D.J.Shi, *Langmuir*, 25(5), 3321-3322 (2009).

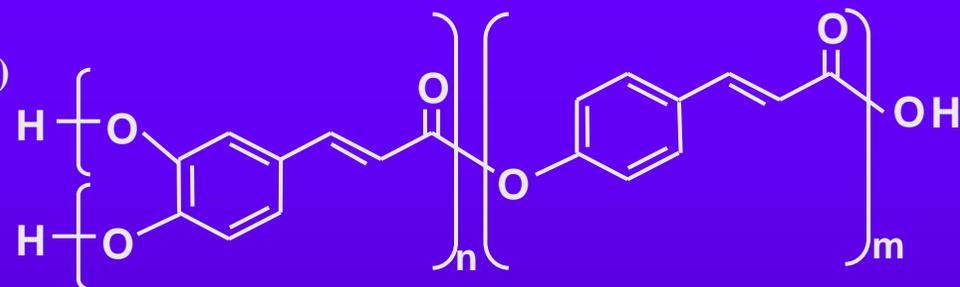
D.J.Shi, *Macromolecules*, 41(21), 8167-8172 (2008)

T.Kaneko, *MRS-J.*, 33(2), 501-504 (2008).

H.T.Tran, *J.Biomater.Sci.Polymer Ed.*, 19,75-85 (2008).

D.J.Shi, *Langmuir*, 23(7), 3485-3488 (2007).

T.Shimokuri, *Macromol. Biosci.* 4,407-411,(2004).



P(DHCA-co-4HCA)

## Reviews

T.Kaneko, *Plant Biotech.* 27, 243-250 (2010)

T.Kaneko, *Chemical Record*, 7(4), 210-219 (2007).

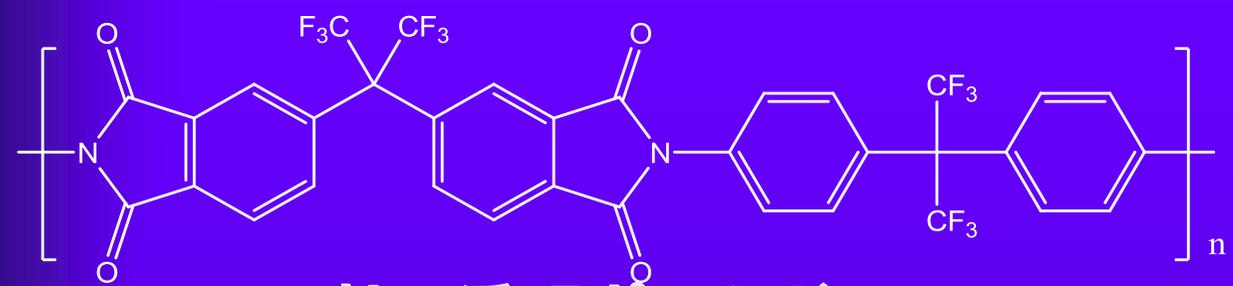
T.Kaneko, *Green Polymerization Methods* (R.T.Mathers et al eds) Chapter 12, WILEY-VCH, Weinheim

**光で作る**



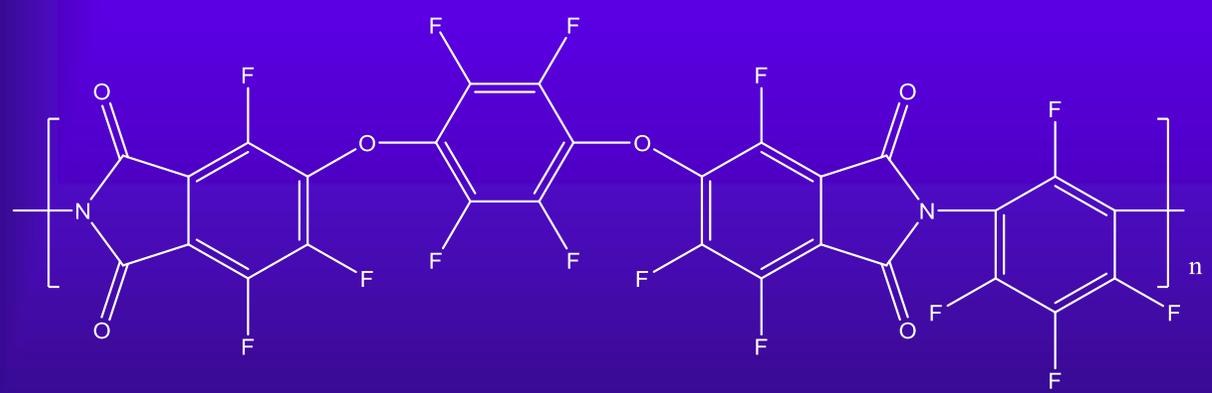
# ヘテロ元素を含有する透明プラスチック

C-H 結合に起因する高調波吸収を小さくすれば可視域～近赤外域の吸収が大きく低減(D化やF化など)

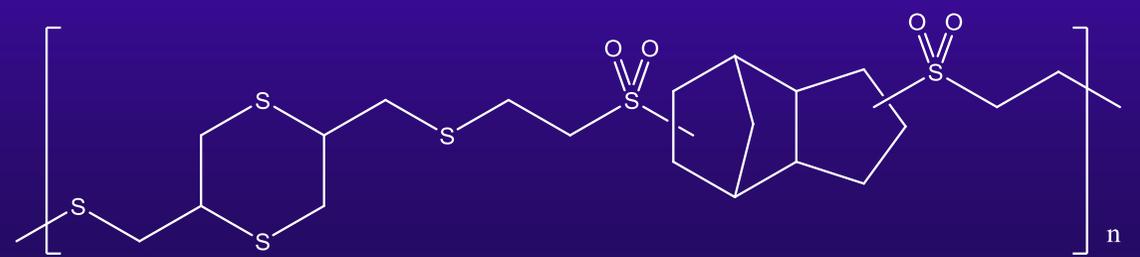


IBM社の透明ポリイミド(6FDA)

Tg (256-308°C)  
屈折率:1.55  
低複屈折



全フッ素化ポリイミド  
低吸水性



含硫黄系の分子設計で  
高複屈折  
高アツベ数

# 透明プラスチックの代表例

## ポリメチルメタクリレート(PMMA)

### 特徴:

非結晶性ポリマーであり、最も代表的  
可視光の透過率が最も高い

表面硬度が高い

耐候性にも優れる

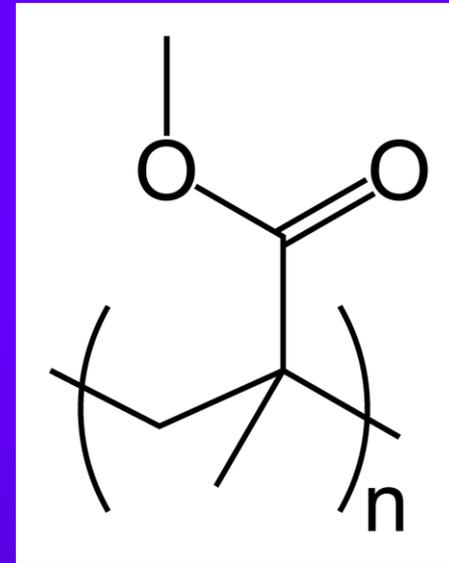
屈折率:1.49

### 用途例:

航空機の風防、光ファイバー、光学レンズ、各種機器類  
の表示板、液晶表示用の反射板、拡散板、導光板、照  
明機器カバー、そして自動車の各種ランプカバー、その  
他メーター類のカバー、ケース類、包装フィルム、文具、  
雑貨、室内間仕切りその他の建材

### 特殊用途:

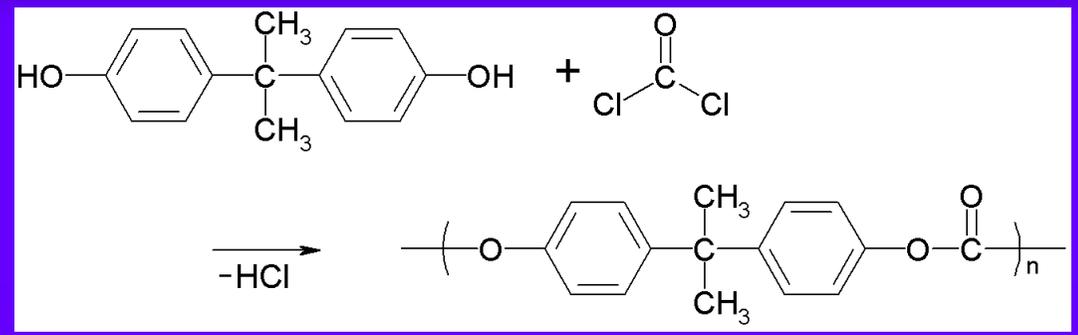
水族館の大型水槽用



# 透明プラスチックの実用例

## ポリカーボネート(PC)

**特徴:**  
非結晶性ポリマー  
(結晶化も起こりうる)  
であり、PMMAとともに代表的  
高強度(約60 MPa)  
高耐熱性(150°C)  
屈折率:1.59



**用途:**  
DVD等の光ディスク、自動車窓ガラス代替用、ヘッドランプレンズ、テールランプカバー、室内ランプカバー、メーターカバー等々あらゆる透明部材、各種表示板、反射板、拡散板

**特殊用途:**  
薄肉大型ディスプレイ用導光板用超高流動品、LED照明のカバー

# 透明プラスチックの実用例

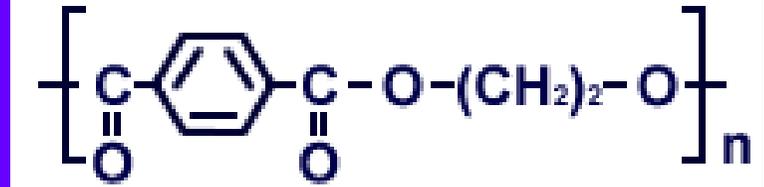
## ポリエチレンテレフタレート(PET)

特徴:

結晶性ポリマー(実用時は非結晶化)  
配向結晶化により高強度で透明なフィルム  
結晶化処理により弾性率の制御可能  
形状回復製  
柔軟性  
リサイクル性  
(酸素透過性、アルコールは不向き、

用途:

ボトル、包装用、装飾用、電気・電子機器の  
表示板関連部品用、  
食品その他の包装用、各種ケース、ICキャ  
リヤー等



## その他の透明プラスチック

### ポリスチレン(PS)

特徴: 非結晶性ポリマー

用途: 包装や簡易食器フィルムやケース、簡易弁当箱、コップなど

### ポリプロピレン(PP)

特徴: 結晶性ポリマー(実用時は非結晶化)、配向結晶化により高強度化、高強度や高耐熱性、特にシール特性、耐ブロッキング性、耐溶剤抽出性、

用途: 食品包装用など

### ポリエチレン(PE)

特徴: 結晶性ポリマー(低密度PE(LDPE)は非結晶化可能)、耐水性、柔軟性、ヒートシール性、複合フィルム化しやすい

用途: 包装材料用

### ナイロン

特徴: 結晶性ポリマー、高耐熱性、酸素バリアー性、複合フィルム

用途: 包装用フィルム

その他: ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリビニルアルコール(PVA)、

エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂(EVOH)(透明かつ酸素バリアー性)

## 環状ポリオレフィン(COP)

### 特徴:

高耐熱性(135-171°C)

屈折率:1.51-1.54

アッベ数:54-57

低複屈折

飽和吸水率:0.01

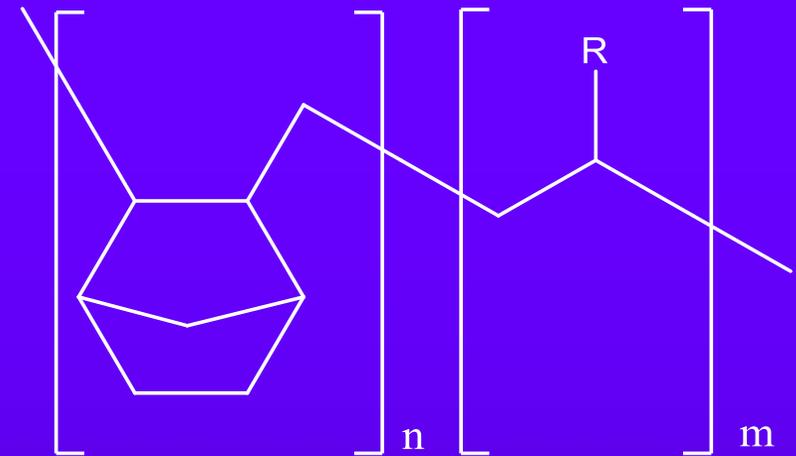
低比重:1.0-1.08

光線透過率:90-92%

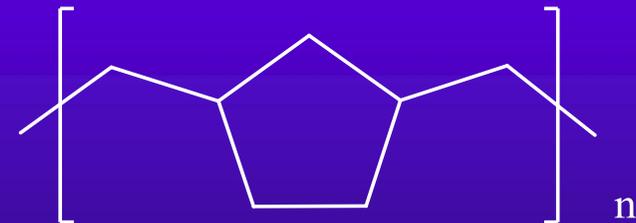
ガスバリア性良

### 用途:

光学部品、医薬品包装用途、半導体容器、  
自動車ヘッドランプなど



COC



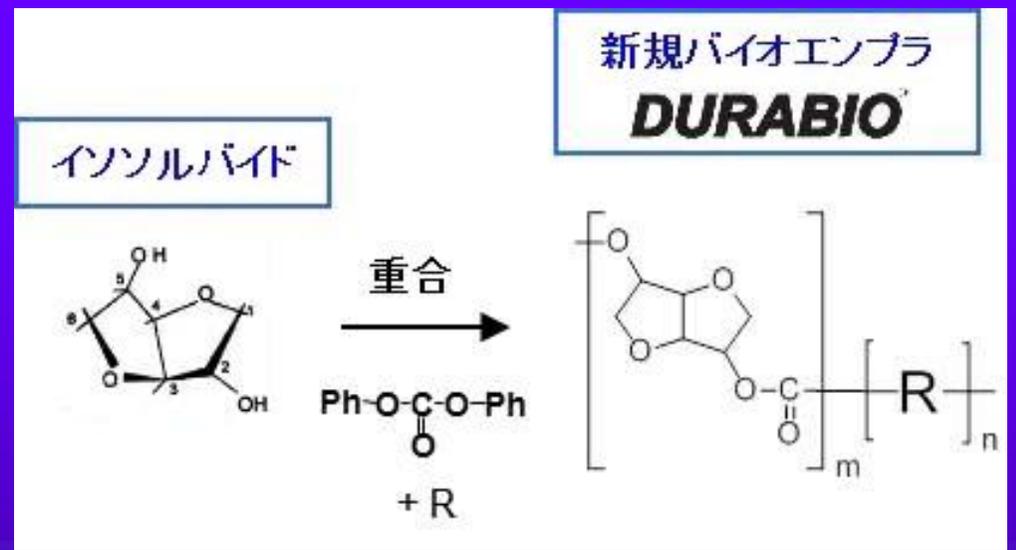
COP

ヘテロ元素を含まず、構造を複雑化することで結晶化を抑制し、  
環状構造により熱力学性能を上げる分子設計

# 最新の透明プラスチック

ポリイソソルバイトカーボネートは植物由来のイソソルバイド  
(イソソルビド)を主原料としたバイオポリカーボネート系樹脂

- 特徴:
- 耐熱性(118°C)
  - 屈折率:1.5
  - 比重:1.31-1.37
  - 光線透過率:92%
  - 延伸配向性が良い



イソソルバイドをアミノ化しナイロンの原料  
へと展開

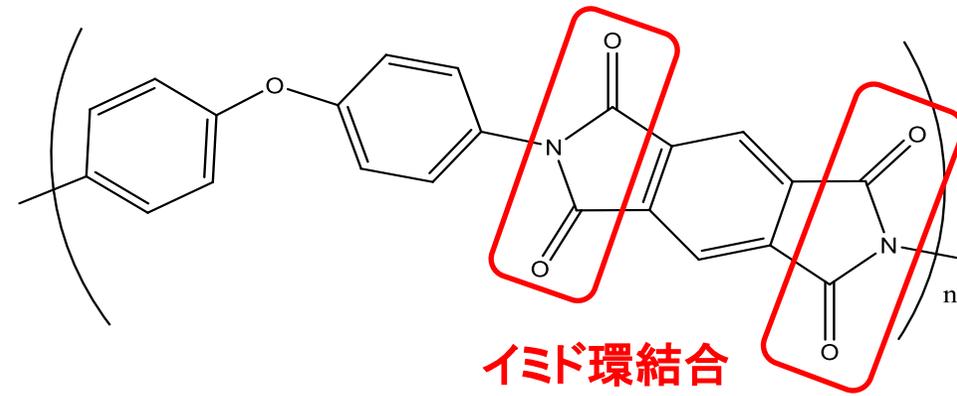
TU Eindhoven大学(オランダ)  
DSM社(オランダ)

# ポリイミド

## 工業用プラスチックの代表格

芳香族ポリイミドは最も広く  
利用されるスーパーエンジニアリン  
グプラスチック

一方、バイオ由来のものは無い



石油由来の現用ポリイミドは高価で生産量も比較的低い

**芳香族ポリイミド 生産量8700t/年 平均価格11494円/kg**

汎用エンブラ:ポリカーボネート 39万トン/年 430円/kg

汎用プラ:ポリエチレン 200-300万トン/年 146円/kg

**人工甘味料の原料(フェニルアラニン) 20-70万トン/年 2,000円/kg**

フェニルアラニン生産は日本のお家芸

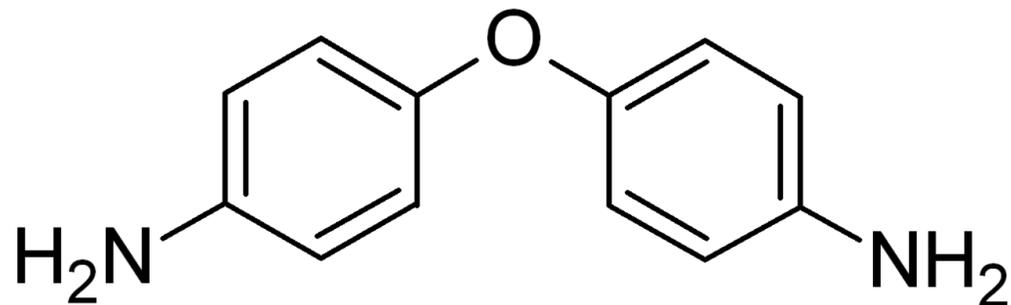
**ポリイミドを低コストで生産出来る可能性がある**

# Aromatic diamines



srichem.en.alibaba.com

**Main Product** ✓



FOB Price:	US \$25 - 30 / Kg
Min.Order Quantity:	1 Kilogram/Kilograms
Supply Ability:	10000 Kilogram/Month
Port:	SHANGHAI
Payment Terms:	L/C,T/T

**Aromatic diamine is as expensive as aspartame.**

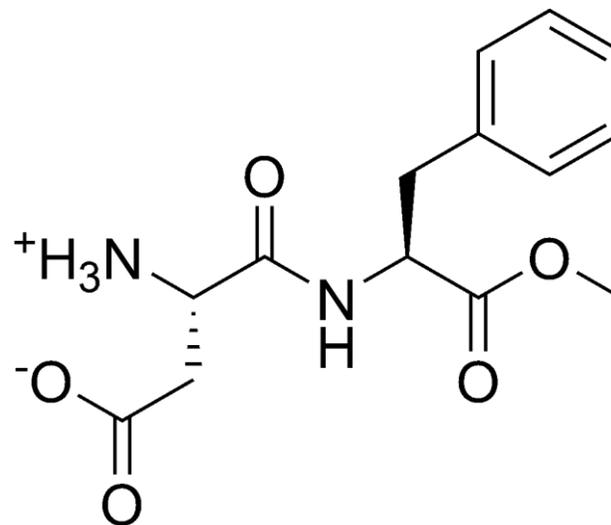
# Aspartame



[www.wz-kp.cn](http://www.wz-kp.cn)



Aspartame

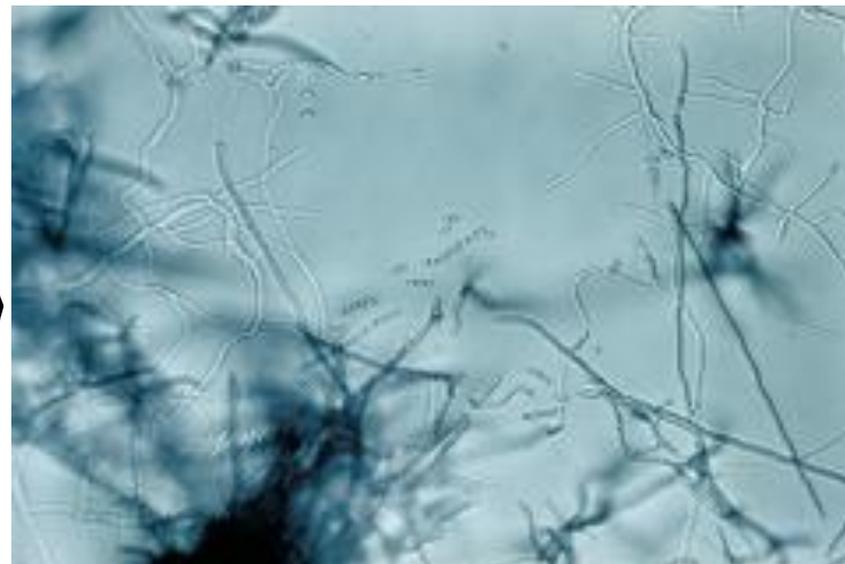
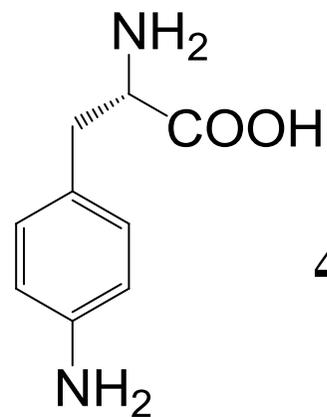
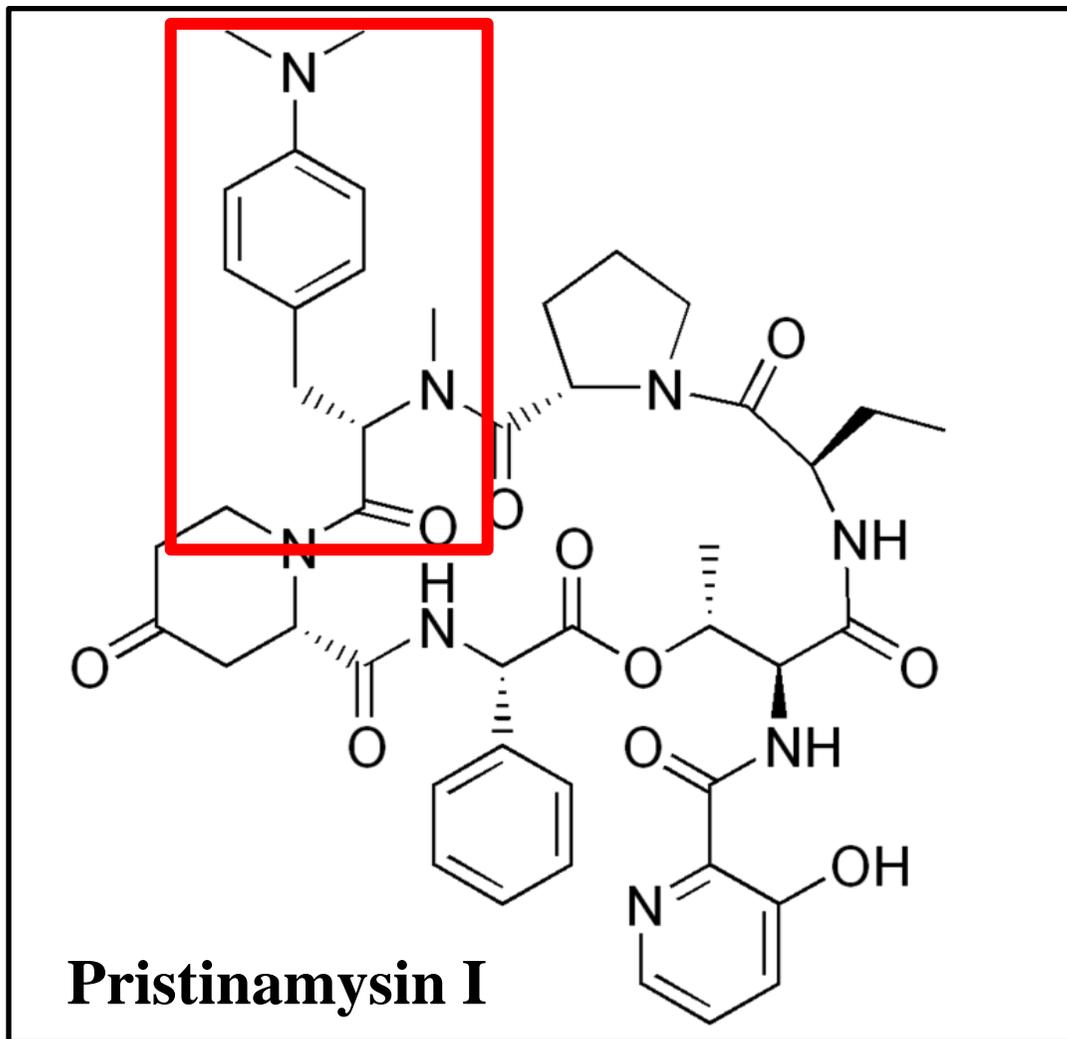


FOB Price:	US \$11.5 - 13 / Kg
Min.Order Quantity:	1 Kilogram/Kilograms
Supply Ability:	500 Mt/per Month
Port:	ShangHai/QingDao
Payment Terms:	L/C,D/A,D/P,T/T,Western Union,MoneyGram

From Alibaba.com

**By fermentation + simple chemical modification, aspartame is produced and sold at ca. 12 USD/kg**

# Antibiotics

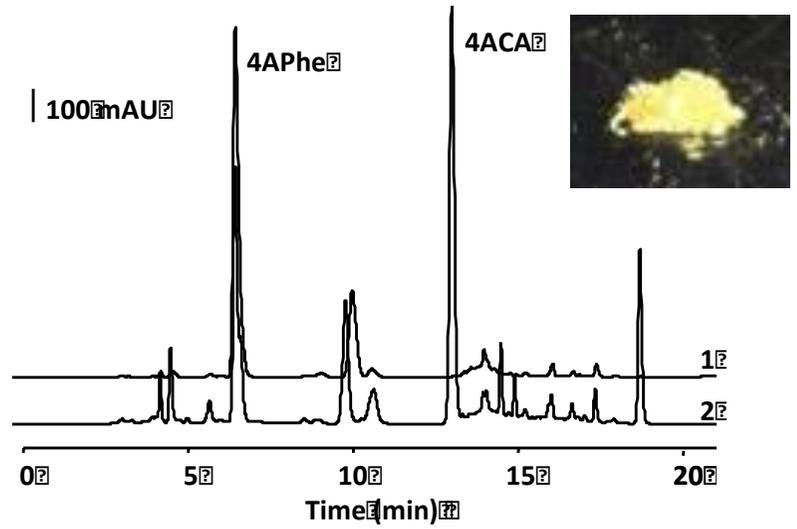
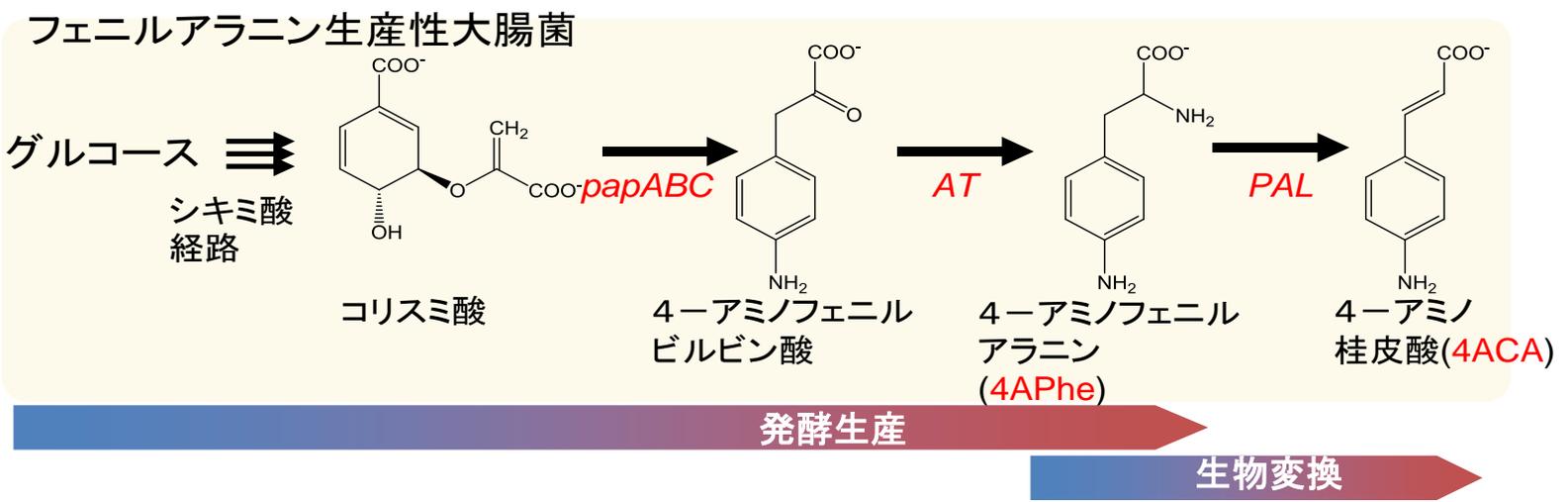
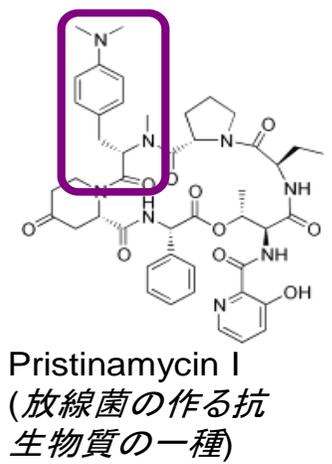


*Streptomyces pristinaespiralis*

**If this is efficiently dimerized, aromatic diamine will be produced from biochemicals, but how???**

# 芳香族アミンの微生物生産(高谷教授との共同研究)

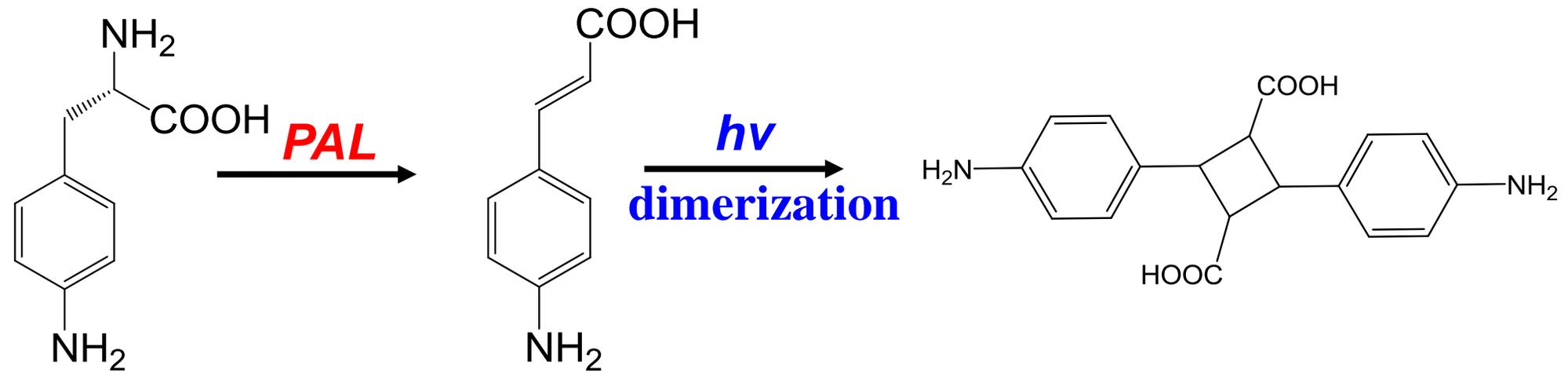
## 遺伝子操作により日本のお家芸をさらに発展



4-アミノ桂皮酸(4ACA)は左上に示したように放線菌が産生する抗生物質の構成要素として知られていますが、大腸菌を用いた高効率な生産方法は無かった。

今回、遺伝子群を旨く組み合わせることで左下のクロマトグラムのように4ACAが得られることを見いだした。

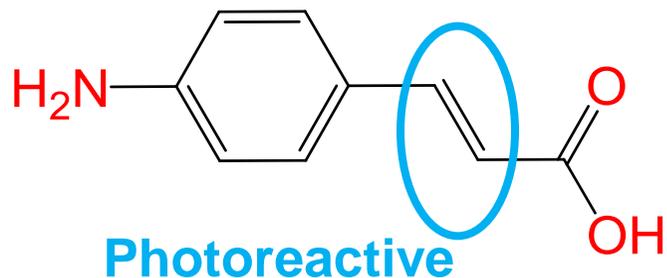
# Our strategy



If we find some PAL working for this reaction, 4-aminocinnamic acid will be produced.

**Aromatic diamine**

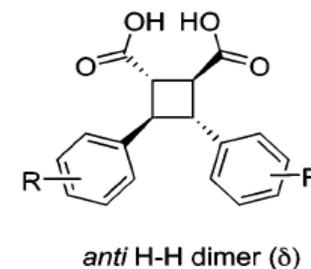
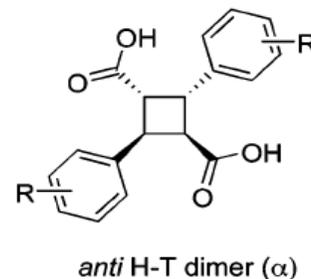
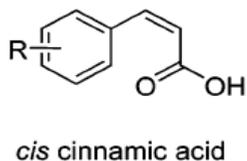
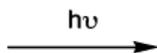
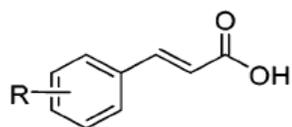
# 4-aminocinnamic acid



**Polymerizable**

4-aminocinnamic acid (4ACA)

**Cinnamoyl photoreaction is very famous and widely studied.**



(a) R = H

(e) R = 3-OCH<sub>3</sub><sup>Cat.</sup>

(b) R = 4-OH

(f) R = 3-CH<sub>3</sub>

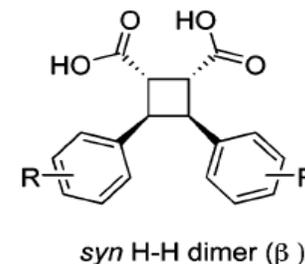
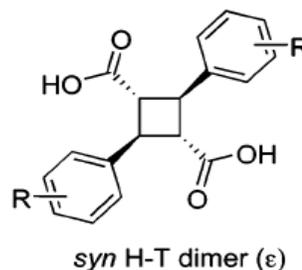
(c) R = 4-CH<sub>3</sub>

(g) R = 4-OCH<sub>3</sub>

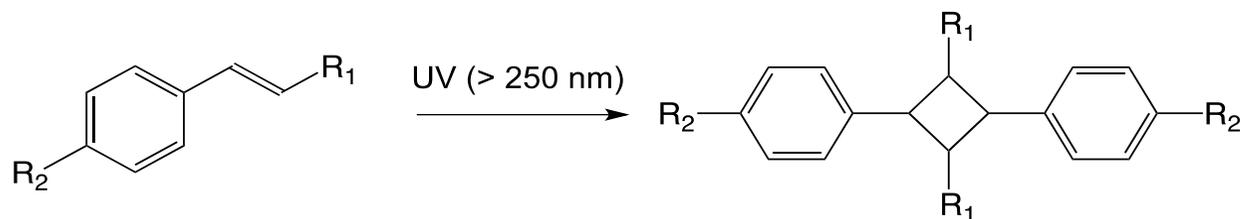
(d) R = 4-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

(h) R = 4-NO<sub>2</sub>

(i) R = 3-NO<sub>2</sub>

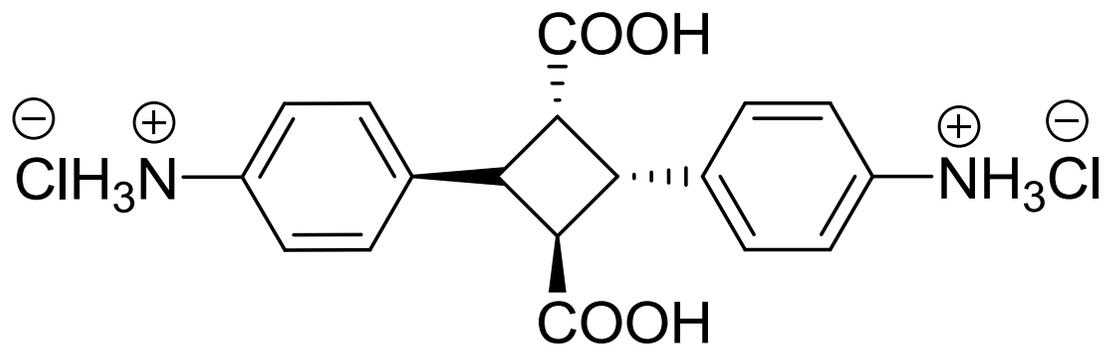


# Photoreactivity of 4-aminocinnamic acid

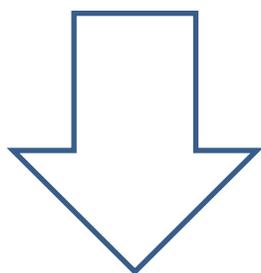


R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Time	Solvent	Solubility	Conv. (%)			Products by cycloaddition
					trans	cis	cycloaddition	
COOH	NH <sub>2</sub>	2 h	Benzene	-	100	0	0	
		2 h	Dichloromethane	-	82.4	17.6	0	
		2 h	Acetonitrile	+	54.2	45.8	0	
		2 h	DMSO	+	47.3	52.7	0	
COOCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	2 h	Benzene	-	83.2	16.8	0	
		2 h	Dichloromethane	+	50.0	50.0	0	
		2 h	Acetonitrile	+	45.9	54.1	0	
		2 h	DMSO	+	46.7	53.3	0	
COOH	NHCOCH <sub>3</sub>	2 h	Benzene	-	0	0	100	 <b>DNAC-DATXA</b> <b>Conversion 100%</b>
		2 h	Dichloromethane	-	0	0	100	
		2 h	Acetonitrile	-	38	47	15	
		2 h	DMSO	+	48	52	0	
COOCH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	2 h	Benzene	+	63.4	36.6	0	
		2 h	Dichloromethane	+	55.6	44.4	0	
		2 h	Acetonitrile	+	51.7	48.3	0	
		2 h	DMSO	+	56.0	44.4	0	
COOH	NH <sub>3</sub> Cl	12 h	Hexane	-	0	0	100	 <b>DATXA-HCl</b>

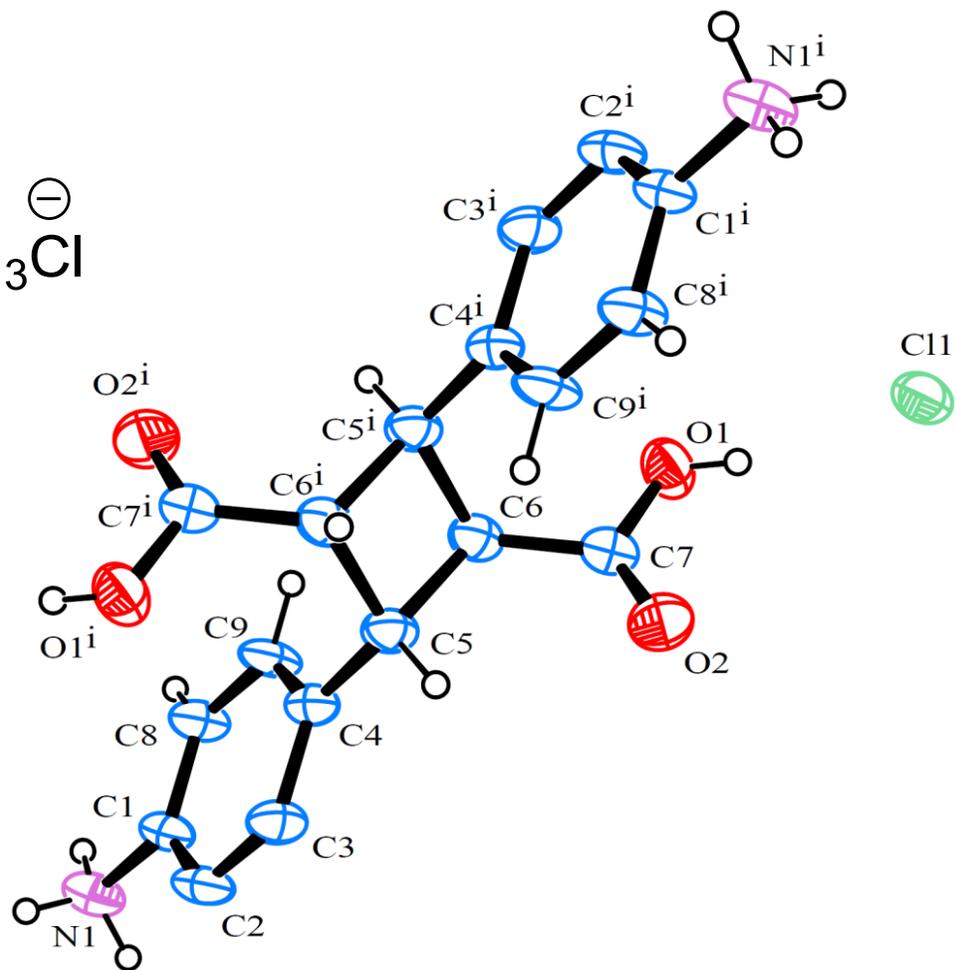
# Single crystal analyses



濃塩酸



単結晶

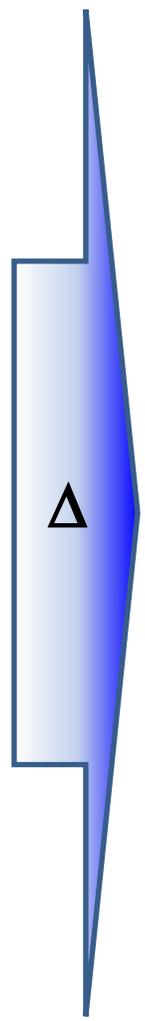
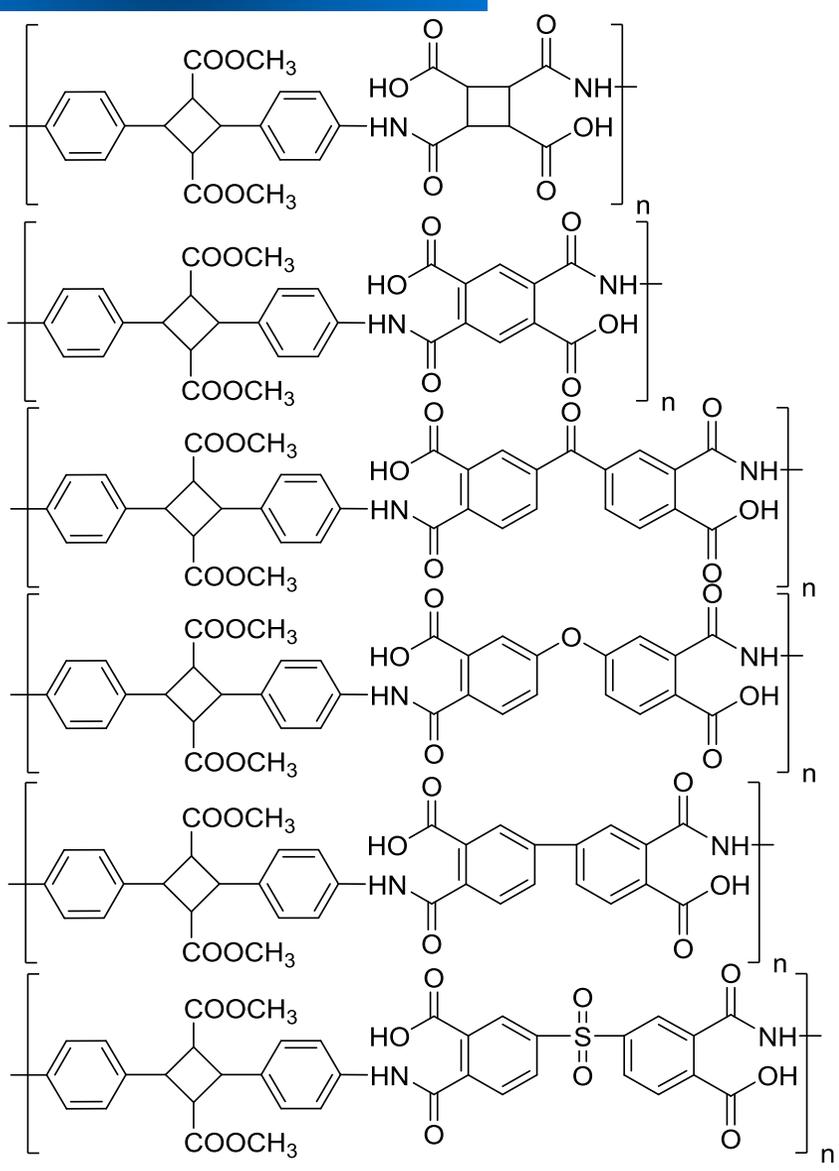


$\alpha$ -トルキシル酸  
(anti H-T dimer)

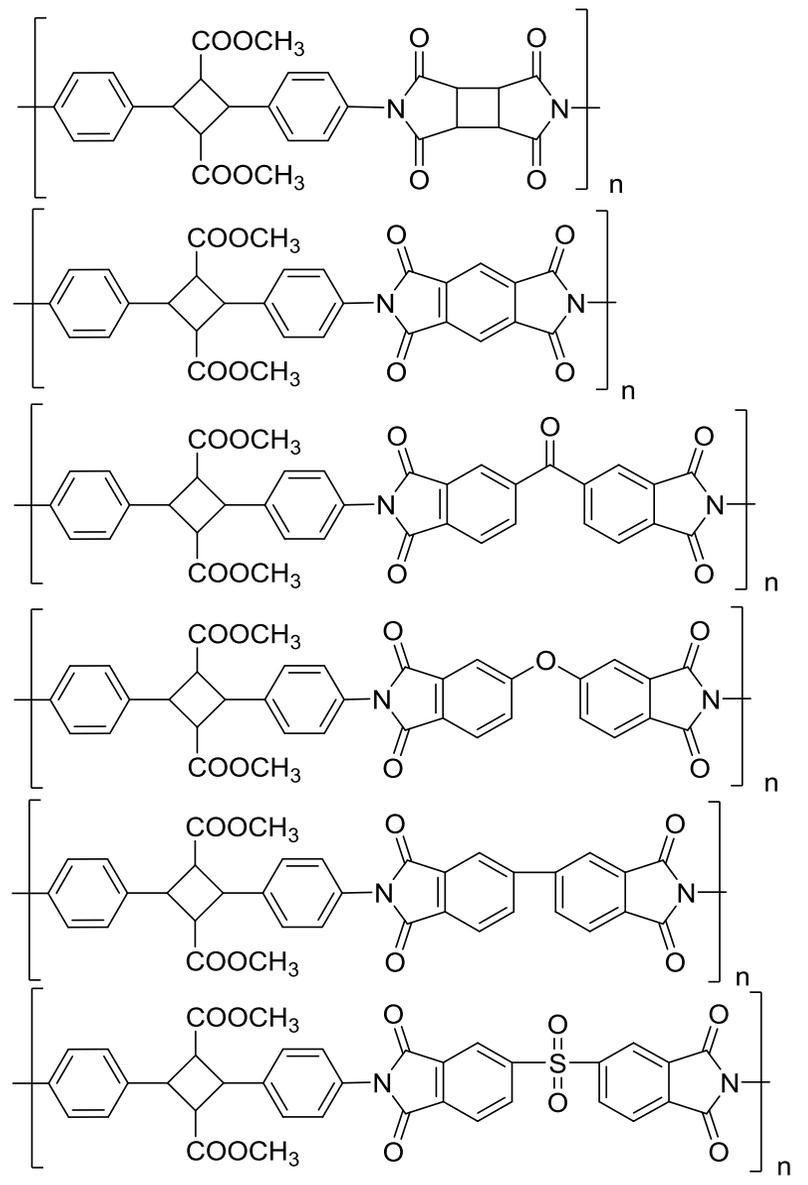
4軸X線回折により得られた構造

# より高耐熱を目指して

PAA



PI



様々なポリイミドも合成できた

# 溶解性(耐薬品性)

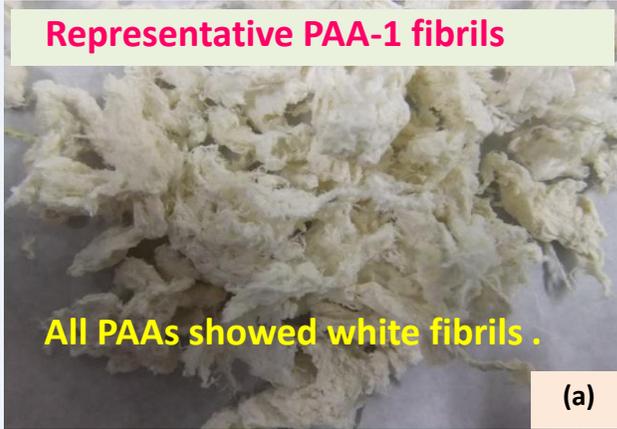
Polymer	Solvent																	
	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CN	DMF	NMP	DMAc	DMSO	toluene	hexane	THF	CHCl <sub>3</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOAc	Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TFA
PAA-1	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PAA-2	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PAA-3	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PAA-4	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PAA-5	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±	±
PAA-6	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PAA-7	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PAA-8	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+
PI-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+

0.001 g polymer/1 mL solvent

+, soluble at RT - , insoluble on heating at 60 ° C, ±, partially soluble at RT

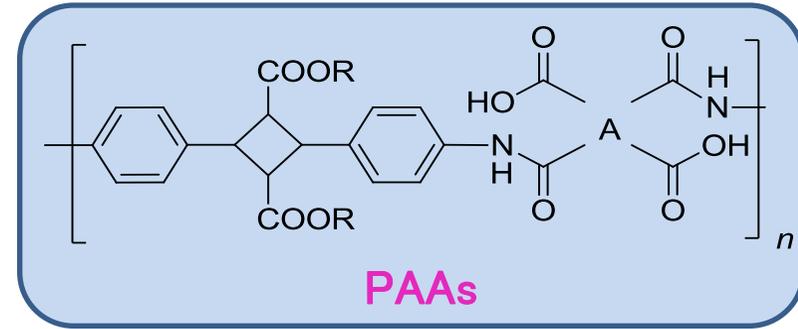
# Polyimides

Representative PAA-1 fibrils



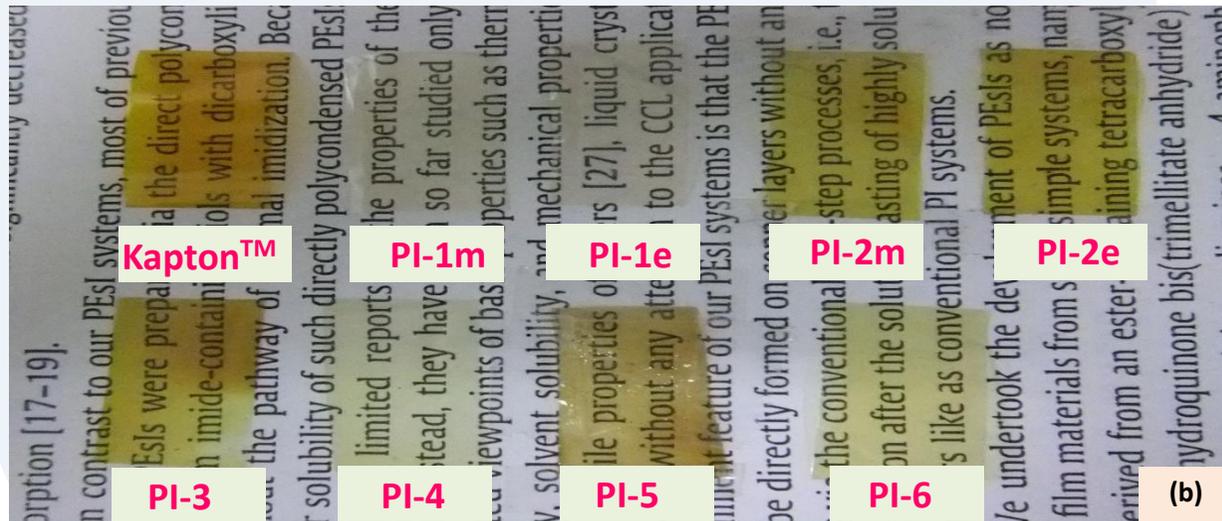
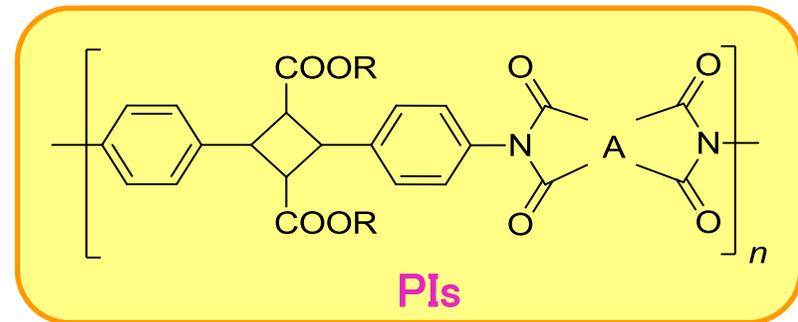
All PAAs showed white fibrils.

(a)



• PI films showed no color to dark yellow.

• PI-1 derived from fully bio-based cyclobutane showed no color and high transparency.



(b)

フィルムだけでなく、加熱プレス成型も可能であった。

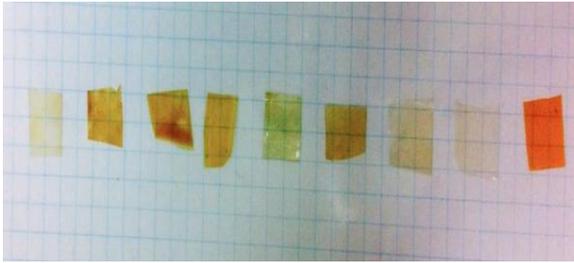
# バイオポリミドの諸物性

PI	密度 (g.cm <sup>-3</sup> )	破断強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	破断伸度 (%)	ガラス転 移温度 (°C)	軟化温度 (°C)	屈折率 (アッペ数)	透明度 (%T)	線熱膨 張係数α (ppm/K)	絶縁破壊 (kV/cm)
PI-1m	1.20	75 ±6.62	10.01 ±3.68	1.82 ±0.28	>350	310	1.60 (Ve 27)	89	10	119
PI-1e	1.26	81 ±7.67	4.33 ±1.13	2.07 ±0.01	>350	296	1.65 (ND)	88	1.9	390
PI-2m	1.15	89 ±9.24	8.02 ±1.19	2.48 ±0.12	>350	346	1.65 (Ve 20)	83	-9.8	343
PI-2e	1.21	96 ±3.38	5.65 ±0.98	4.59 ±0.66	ND	246	ND	ND	ND	ND
PI-3	1.32	48 ±0.75	4.24 ±0.18	1.72 ±0.33	260	264	1.65 (Ve 46)	79	-8.3	272
PI-4	1.23	98 ±5.71	13.39 ±3.03	4.49 ±0.43	250	244	1.64 (Ve 18)	70	9.3	318
PI-5	1.24	71 ±2.14	4.36 ±0.55	2.42 ±0.43	240	288	1.65 (Ve 19)	66	-24	164
PI-6	1.31	90 ±5.30	4.77 ±0.75	3.31 ±0.32	275	281	1.64 (Ve 22)	64	-6.3	83
Kapton™	1.46	65 ±8.14	2.84 ±0.31	13.93 ±3.14	190	171	1.66(-)	0.7	ND	109

軽い 強い 硬い 伸びない 高耐熱 高屈折 透明 低膨張 良絶縁性

# 絶縁破壊測定

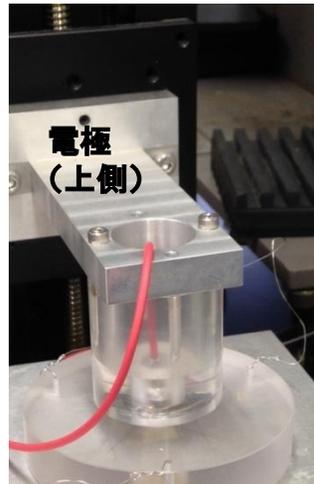
使用したフィルム



厚みの測定  
(レーザー法)



絶縁破壊測定装置



挟み込んだ時の様子

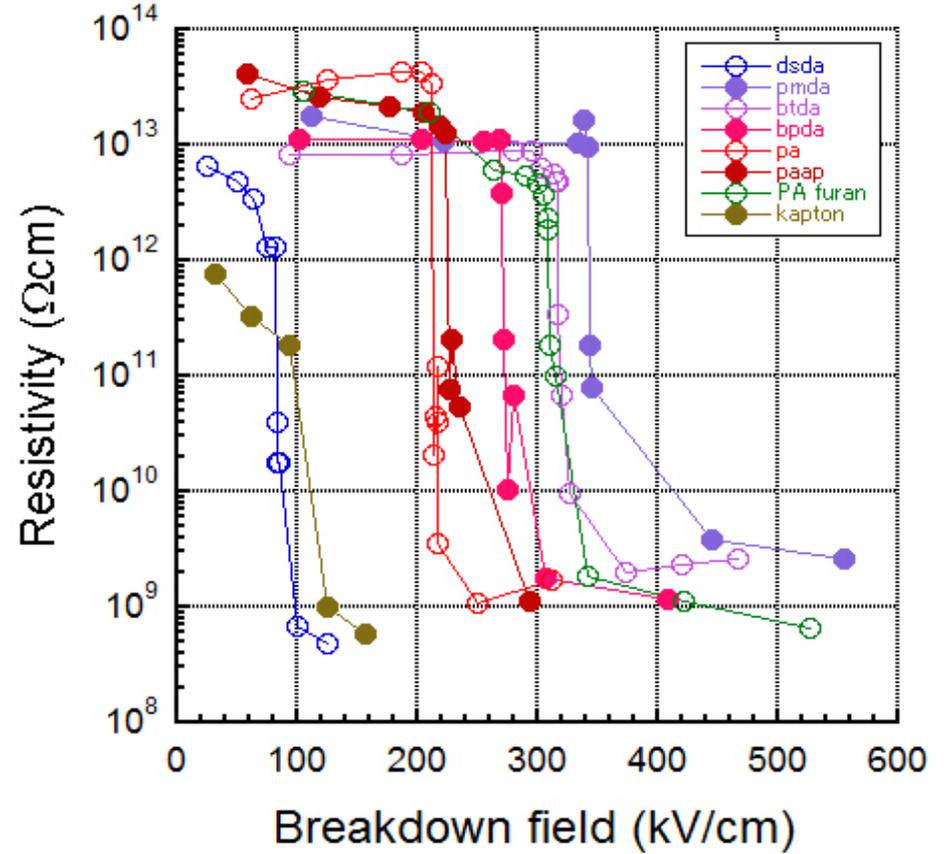


Fig : 絶縁破壊する際の低効率の減少度

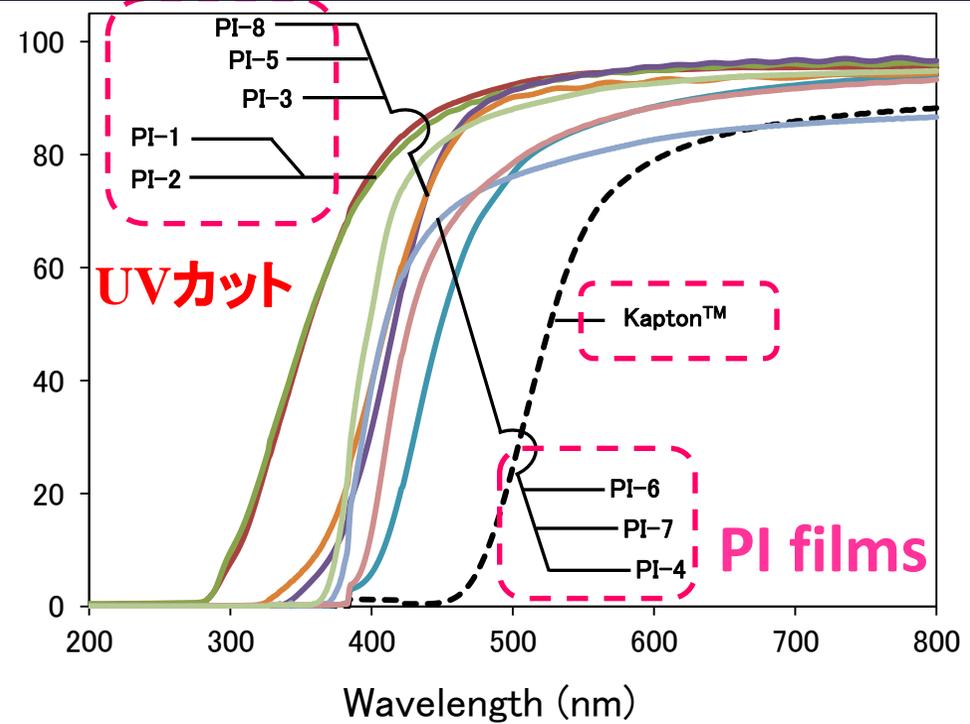
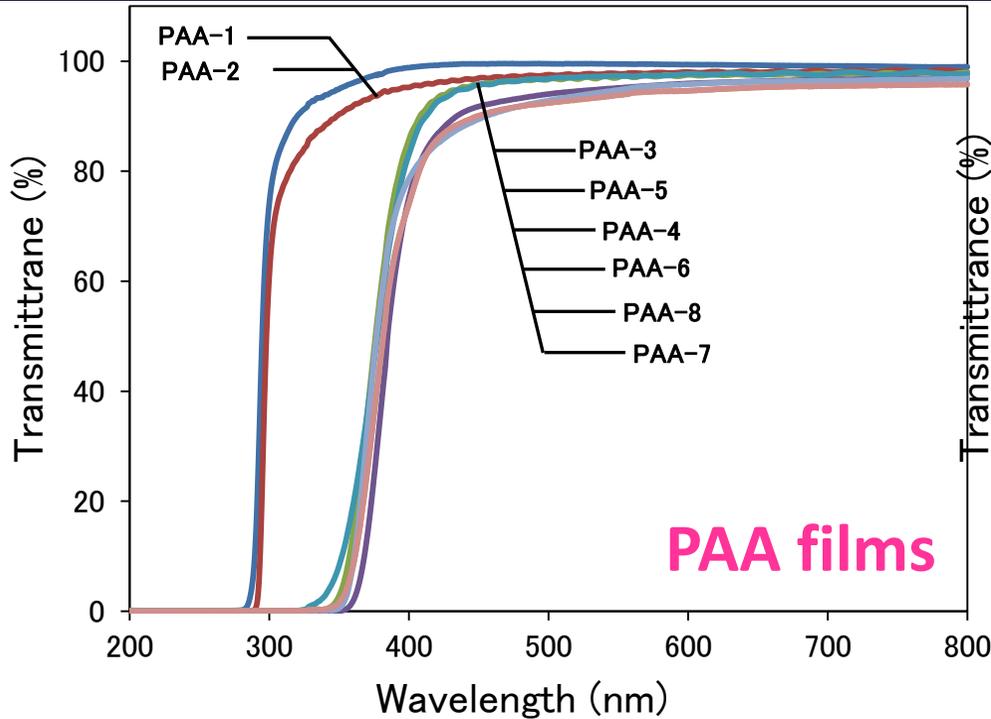
抵抗率が4桁ほど落ち込む電圧が見出された。値としては2桁落ち込んだ時点の電圧をとった

表 各種ポリイミドフィルムの絶縁破壊時の電圧値

Polymers		Thickness (cm)	Area (cm <sup>2</sup> )	Resistance at break (Ω)	Resistivity (Ωcm)	Breaking voltage (V)	Critical electric field (kV/cm)
Polyimides	CBDA-Me	0.0068	1	6.70E+08	9.85E+10	810	119
	CBDA-Et	0.00214	0.8	2.06E+08	7.70E+10	835	390
	PMDA	0.0018	0.9	3.72E+08	1.86E+11	617	343
	BPDA	0.00196	0.5	8.07E+08	2.06E+11	533	272
	BTDA	0.00214	0.7	6.98E+08	2.28E+11	680	318
	OPDA	0.00403	0.4	9.83E+08	9.76E+10	660	164
	DSDA	0.00797	0.7	4.59E+08	4.03E+10	665	83
Polyamides	PA-TX	0.0032	1	6.93E+07	2.17E+10	690	216
	PAA-PC	0.0017	0.5	4.24E+10	1.25E+13	380	224
	PAA-FR	0.0019	0.4	8.68E+08	1.83E+11	590	311
Control	Kapton <sup>TM</sup>	0.0064	1	1.20E+09	1.88E+11	700	109

ほとんど全てのポリイミドにおいてカプトン<sup>TM</sup>を超える絶縁破壊耐性を持つことが判明(カプトンのカタログ値は約300kV/mmと示され、上記数値とは異なるが、これは湿度など測定環境に大きく依存するためである)

# Transparency of polyimides



**PAA films:** no color or pale yellow colors ( $T_{450} = 88-100\%$ )

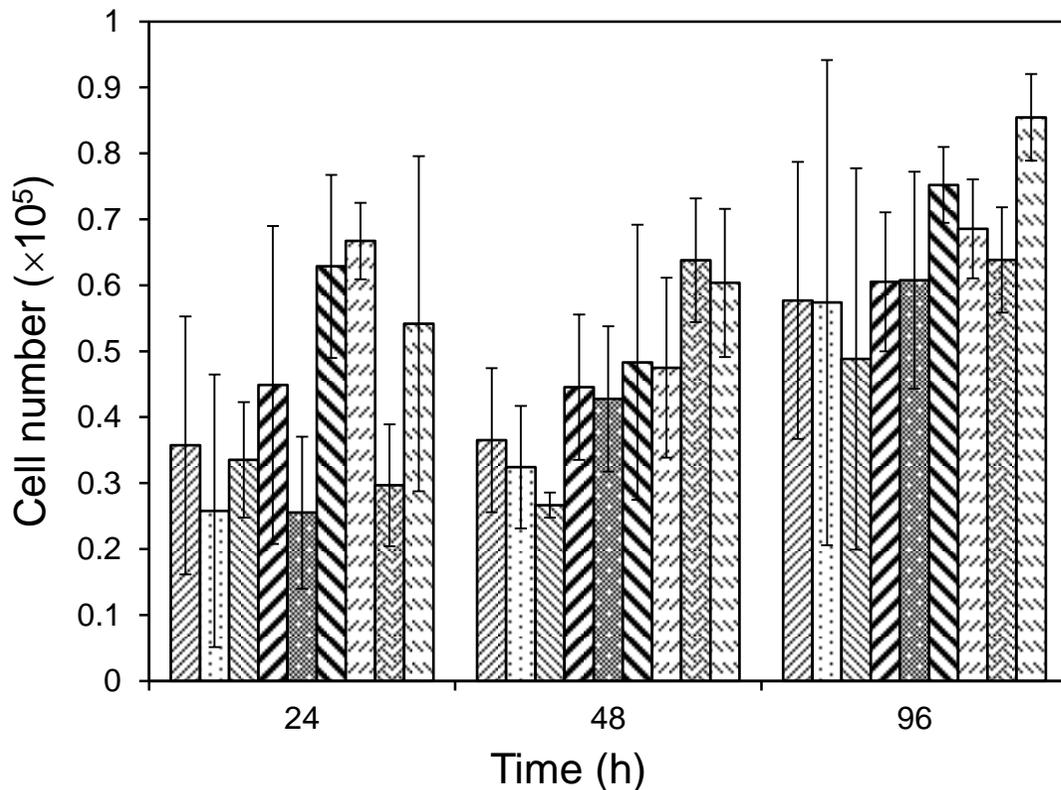
**PI films (PI-1, PI-2, PI-3, PI-5 and PI-8):** normal yellow colors ( $T_{450} = 79-88\%$ )

**(PI-4, PI-6 and PI-7):** normal yellow colors ( $T_{450} = 50-69\%$ )

**All films:** much more transparent than commercial Kapton™.



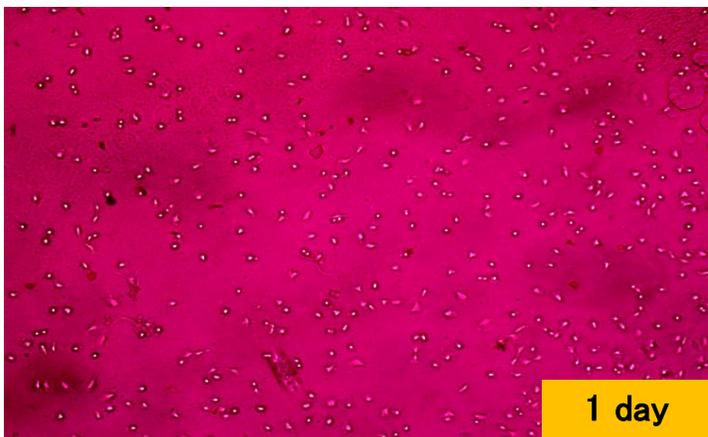
# 細胞接着性



- ▨ PI-1/control
- ▤ PI-2/control
- ▧ PI-3/control
- ▩ PI-4/control
- PI-5/control
- PI-6/control
- ▬ PI-7/control
- ▭ PI-8/control
- Kapton/control

- L 929 cell line (mouse fibroblast) was selected for biological assay.
- The number of cell adhering on film surface was counted.
- PI-6 as representative of PI, the number of cell increased on 4<sup>th</sup> day of incubation.

ガラスより柔軟性のあるプラスチック人工水晶体への可能性



# 土壌分解性：無し



大学内の一般の土、火山灰、バンコク市内の土、いずれの場合においても4ヶ月-1年間の埋め立てにより分解が認められなかった。



# 二酸化炭素削減効果

**輸送機器の  
軽量化はCO<sub>2</sub>  
削減に必須**

自動車(ホンダ・フィット換算)で**15 kg** (1.8%重量減)  
軽量化すると、燃費効率**8%上昇**  
これにより、**国内でCO<sub>2</sub>排出 1,360万t/年の削減**  
(国内運輸部門でのCO<sub>2</sub>排出23,000万t/年の**6.0%** > **国内目標3.8%減**)

表 軽量化を目指した金属代替材料に期待される性能

金属代替要素	求められる性能	軽量化の目標
強化ガラス	耐衝撃性、高弾性率、透明性、難燃性	<b>15 kg (部品総重量30 kg全て代替)</b>
ボディ(鉄製)	力学強度、高弾性率、耐衝撃性、難燃性	<b>100 kg (部品総重量260 kg一部代替)</b>
電子周り部品	力学強度、絶縁性、高耐熱性	<b>5 kg (部品総重量25 kg一部代替)</b>

出典) 高行男『アルミvs鉄ボディ』山海堂、2002年

**強化ガラス代替**: 既存のポリマー(PMMAやポリカーボネート)は、耐熱性・力学強度などの諸性能が不十分であり実用化が困難である。

既存の透明ポリイミド:  
芳香環密度が低く非晶性であるため、他のポリイミドよりも弾性率とガラス転移温度(300度以下)が低い。また、構造が特殊で値段が高い



# コストに関して

## 自動車の強化ガラスをターゲットにすればどうか

■要求性能は全て満たす。

- ・光透過率>85%
- ・耐熱温度>90℃
- ・ヤング率>現在代替候補の  
ポリカーボネート2.3GPa
- ・降伏強度>65MPa



■コスト面(強化ガラス:3,500円/kg 程度)

- ・石油由来の透明ポリイミドの価格: **10,000~40,000円/kg** のためコスト的には[代替不可](#)
- ・石油由来4-アミノ桂皮酸の末端価格:24,400円/25 g(試薬ベースの価格:kgあたり100万円程度)  
大量生産しても**kgあたり1万円は下らない**ため[代替不可](#)

## ガラスを芳香族系透明プラスチックに変えれば

- 1)車体の軽量化
- 2)断熱効果によりエアコンがすぐに効く(省エネ)
- 3)紫外線を遮断

# まとめ

## 「光で作る」

桂皮酸の光二量化により、官能基の数を二倍にすることが可能となるため、モノマーとしての利用価値のある物質へと変換される。

## 「光で成形」

桂皮酸光二量化をポリマーフィルムの表面で起こすと、表面の収縮によりフィルムが変形する。中には光異性化により逆の方向に曲げることも可能となるフィルムもある。同時に、光が媒介する形状記憶効果も誘起することが出来る。

## 「光で分解」

桂皮酸二量化によりカルボン酸周辺の電子環境が変化することを利用し、その加水分解性をコントロールすることが可能である。

**太古の昔から利用されている桂皮酸誘導体は最先端のバイオプラスチック原料となることが判明した。**