

藤森科学技術振興財団
研究実施概要報告書

(西暦) 2023 年 3 月 13 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 北陸先端科学技術大学院大学

職 名 助教

氏 名 高田 健司



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

バイオ由来ヒドロキシ酸とイタコン酸をベースとした環境分解型光変形材料の開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2022年4月 ~ 2023年3月

(3)本研究の目的

本研究では、天然に広く存在する桂皮酸と、微生物が生産するイタコン酸に着目し、光(紫外線)によって構造変化する部位を有した分子設計を基に、新規な環境分解性光変形材料となるポリアミドエステルを開発を目的とする。

光に応答して物性を変化させる材料は、駆動力となる電源設備の簡略化ならびに小型化に大きく貢献でき、省エネルギー化の観点から持続可能な社会の実現のための重要な材料とされている。同時に、近年はポリマー材料がバイオ由来であり、かつ環境に残存しにくい(分解されやすい)材料の開発が急務の課題として挙げられている。桂皮酸は天然に広く存在し、これを用いたポリマーは、紫外線に対して物性を変化させる性質を有するため、古くから機能性バイオベースポリマーとして注目されてきた。中でも我々は、これまでに桂皮酸を主鎖に配したポリエステルを合成し、これらの時間分解スペクトル解析をすることで、紫外線応答挙動のメカニズムを解明してきた。しかしながら、当該ポリエステルは剛直な主鎖構造を有していたため材料の強靭性に欠けるという問題があり、光応答材料としての普遍性の確立は達成されていない。

以上の背景から本研究では、バイオ由来材料である桂皮酸系ポリエステルを強靭化させるために、イタコン酸系ポリアミドとの共重合手法を新たに開発し、環境低負荷な高機能材料の開発を目的とする。

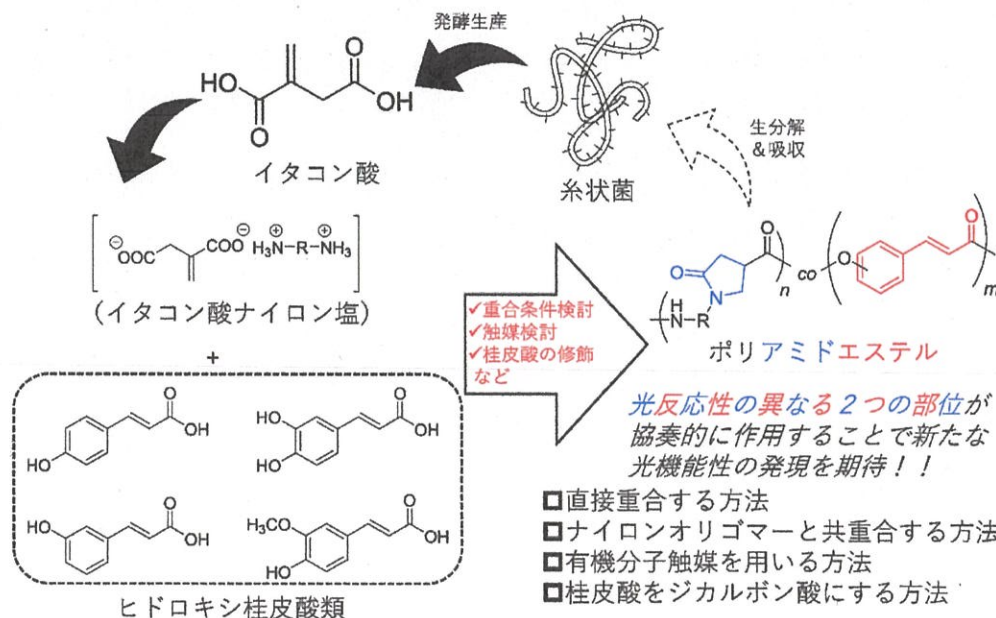


図1 糸状菌などの菌類によるグルコースの発酵で得られるイタコン酸をベースとしたバイオベースポリアミドに光反応性のヒドロキシ桂皮酸を組み込み重合し、新たな光応答 & 分解が制御されたプラスチックを開発

(4) 本研究の概要

桂皮酸およびイタコン酸ベースのポリアミドエステル(PAE)を合成し、その光応答性を評価するために、以下の2つのテーマに沿って研究を進めた。

① イタコン酸+アルキルジアミンナイロン塩への桂皮酸の導入(PAEの合成)

イタコン酸とヘキサメチレンジアミンのようなアルキルジアミンを用いてナイロン塩モノマーを合成し、これにヒドロキシ酸である桂皮酸を第3のモノマーとして加えて PAE の合成を試みた。合成系の確立および評価は下記の項目に従って行った。

- ✓ 桂皮酸を直接使用して重合を試みた。縮合反応を促進させるために、桂皮酸のヒドロキシ基のアセチル化(工業的にも適用される脱酢酸重合への切り替え)を試みた。
- ✓ 桂皮酸の重合触媒の選択や、重合手順の検討を通してポリエステル重合と、アミド-エステル交換反応の両方の反応を進行させるような重合条件の探索を行った。
- ✓ ポリマー構造の評価は、 ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR スペクトル解析により行い、共重合化が行われていることを確認した。また、サイズ排除クロマトグラフィー測定によりPAEの分子量や分子量分散度を観測することで、本ポリマーが共重合化されていることを確認した。
- ✓ 熱、力学物性などの基礎的な材料性能の評価に加え、紫外線を照射した際の樹脂の物性変化を観測した。

② 光反応性のメカニズム解析とその実用性検討

当該ポリエステルアミドの光応答性の評価とその応答メカニズムの解明を行い、実用レベルの物性並びに分解性を発揮する分子設計の確立を目指した。具体的な手法を下記に示す。

- ✓ PAE 成型体に光(紫外線)を当てることでその変形挙動の調査を行った。先行研究において桂皮酸を主鎖に有するポリマーは紫外線変形性があることが分かっており、当該ポリマーにおいても同様の挙動があるか明らかにすることを目的としている。これらの紫外線応答試験は、紫外線照射によるフィルム形状の変化(目視)により行い、桂皮酸導入率によるポリマーの変形性の関係性を検討した。
- ✓ 当該ポリマーのどの部位(官能基)が紫外線によって反応しているのかを、光変形前後のFT-IR測定および ^1H NMR測定により解析した。これにより、その光反応性を評価することができ、これが光反応のメカニズム解明につながる。このメカニズム解明は、将来的な材料実用化における普遍性の確立という点において重要であると同時に、メカニズムに基づき光応答性を精密制御することにつながる。
- ✓ 紫外線による、イタコン酸部位の水溶化と桂皮酸部位による変形(もしくは架橋)の、異なる光応答性を有する本ポリマーの物性には興味もたれる。本研究ではその実用性検証として、海洋環境を模した条件での紫外線分解性試験を行い、樹脂片がどのような挙動を示すのか評価を行った。

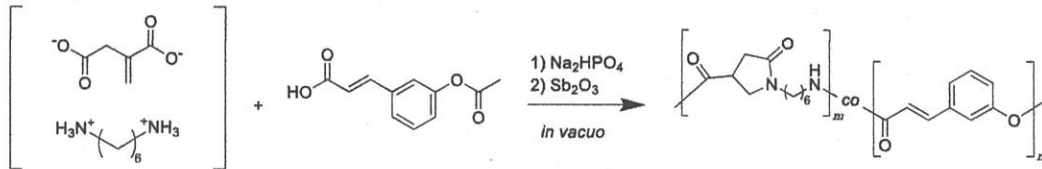
以上を通して、バイオ由来で得られる環境分解型光変形材料の開発を目指した。

(5) 本研究の内容及び成果

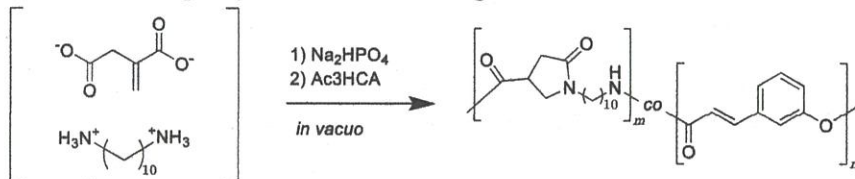
① PAEの合成

PAE 合成の確立を行った。まず、イタコン酸(ジカルボン酸)+各種ジアミン+桂皮酸(ヒドロキシ酸)を混合するだけでは、目的のポリアミドエステルを得ることはできなかった。その一方で、イタコン酸+ジアミンの塩を形成させ、それとアセチル化桂皮酸を混合させる重合を行いオリゴマー化させた後、そのオリゴマーを精製して触媒系を変更させて重合を行う2ステップ法(Scheme 1)、もしくはイタコン酸+ジアミンの塩モノマーを予備加熱しオリゴマー化させたのちにアセチル化桂皮酸を反応系に添加して重合を行うワンポット法(Scheme 2)により所定の共重合率の PAE を合成することが可能であった。

Scheme 1. Two-step syntheses of polyamide-ester (PAE)s using hexamethylenediamine-itaconic-acid-salt and 3-acetoxy cinnamic acid



Scheme 2. One-pot syntheses of PAE using decanediamine



これら重合法により分子量1万以上の PAE を合成することが可能であった。また、当該 PAE は、ジアミンや桂皮酸の種類を変えても合成可能であることも見出している(例えば、ヘキサメチレンジアミンやデカンジアミン、3-ヒドロキシ桂皮酸や3, 4-ジヒドロキシ桂皮酸など)。特に、イタコン酸+デカンジアミン+3-アセトキシ桂皮酸を用いて合成された PAE は強靱性に優れたフィルムとして成型することができ、続く光変形性の検討を安定して行えるほど大量(数 g~数十 g スケール)に合成できることを明らかにした。

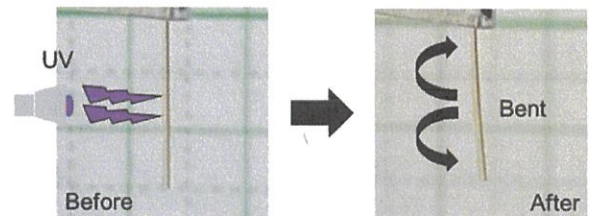


図2. ポリアミドエステルの紫外線応答の様子

② 光反応性のメカニズム解析とその実用性検討

光応答性の評価にはフィルムとして成型可能であることが必須であるため、上述の通り、イタコン酸+デカンジアミン+3-アセトキシ桂皮酸を用いて合成された PAE を用いて、このフィルムの光変形性を評価した。その結果、PAE フィルムはファイバー状、フィルム状どちらの場合においても紫外線に対して変形する挙動を示した(図2)。

なお、ナイロン 66 にも使用されているようにヘキサメチレンジアミンを用いたポリアミドが一般的であるが、当該 PAE の分子設計では、ヘキサメチレンジアミンを用いた場合は固くもろい成型体になってしまい、強靱性に優れたフィルムを得ることはできなかった(脆性なフィルムであったがこの破片に対して紫外線を照射した場合でも、上記と同様の変形挙動を示した)。

さらに、PAE 樹脂片を水中に静置し上方から紫外線を照射したところ、約11時間で表面が白化し、やや軟化する現象が観測された(図3)。

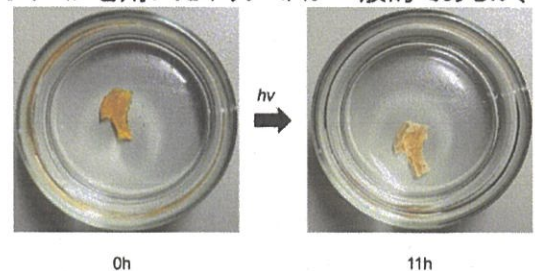


図3. 水中での紫外線応答

(6) 本研究の考察

PAEの合成

それぞれの重合法により得られたPAEは、分子量の観点からはそこまで大きな相違は見られなかったが、熱物性に関しては合成法によって異なる値を示した。

2ステップ法とワンポット法でポリアミド部位及び桂皮酸成分の仕込み比が等しいものを比較すると、2ステップ法で合成したものの方が高いガラス転移温度(T_g)を示した。これは、2ステップ法で得られたPAEの分子鎖におけるポリアミド成分及びポリエステル成分が主鎖中にランダムに配列されているためと考えられる(図4)。どちらの方法でもPAEを合成することが可能であったが、重合の簡便さと時間の短さから、ワンポット法による合成が適していると判断し、続く光変形性の検討に関してもワンポット法により合成したPAEを用いた。

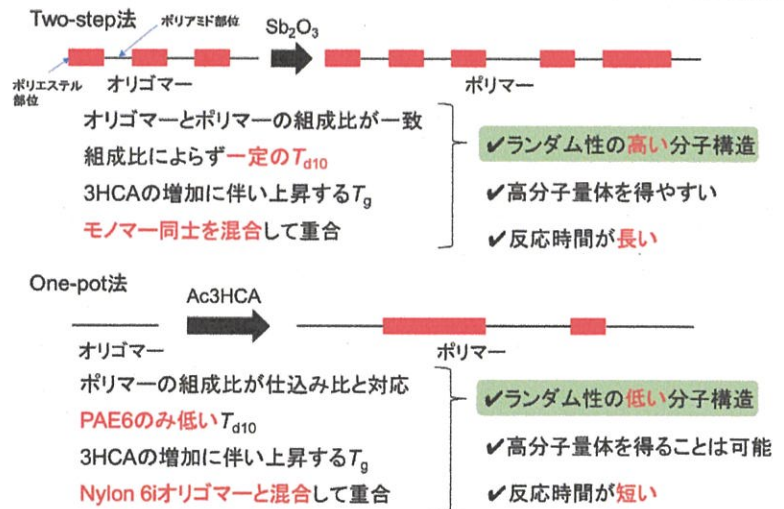


図4. ポリアミドエステルの合成法による構造配列の考察

① 光反応性のメカニズム解析とその実用性検討

紫外線照射によりPAEフィルムが照射方向に対して凸に変形することが分かった。紫外線に対する凸変形は我々が過去に報告した主鎖型ポリ桂皮酸の持つ固有の特徴の一つである。また、図5の¹H NMRスペクトルより、紫外線照射後において6.0 ppm付近にZ体ビニレンに由来するピークが確認された。これにより、PAEの凸変形が主鎖型ポリ桂皮酸と同じくE-Z異性化による光膨張からなるものであることが確認された。

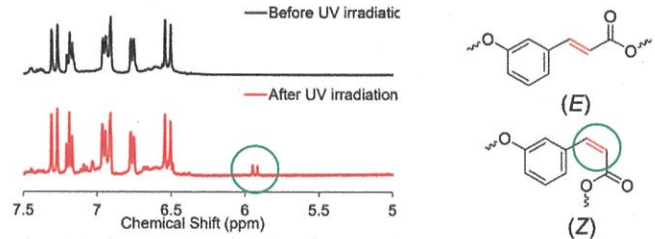


図5. 紫外線照射時のPAEの構造変化

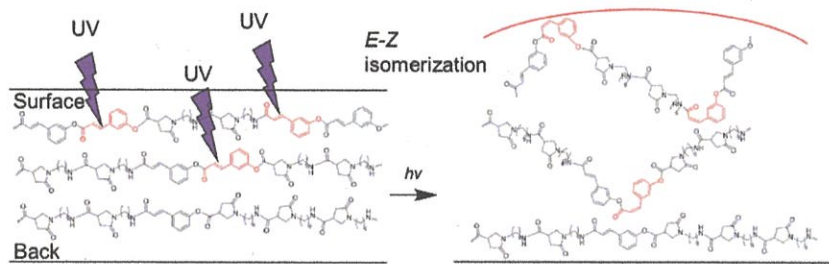


図6. 紫外線照射による構造変化モデル

さらに、PAEに対する紫外線照射試験に際してフィルムを吊るして固定していることから、今回確認された凸変形は熱及び重力の影響によらないものであることも確認された。興味深い結果として、今回のPAEのようにポリマー主鎖構造に一部でも桂皮酸ユニットが導入されることで、樹脂が変形性を示すということは本研究によって初めて明らかになったことであり、引き続きポリマー主鎖への桂皮酸導入とその変形性に関する検討事項として評価を進める。

一方で、¹H NMRスペクトルにおいて4.0 ppm付近に現れるはずであった、[2 + 2]環化付加反応による光二量化で形成されるシクロブタン環のピークが確認できなかった。これは光二量化が生じたことで部分的にゲル化したためと考える。この結果は、図3における水中での白化とも関係していると考えており、今後の研究の展開として引き続き調査を進めていく予定である。

最後に、本研究助成を通して、バイオプラスチックの新たな機能を見出すことができました。本研究をご支援いただきました公益財団法人藤森科学技術振興財団関係者の皆様に改めて御礼申し上げます。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

なし

(8)本研究の成果の公表先

発表論文・・・なし(投稿準備中)*

※ 本研究テーマをメインとした論文を *Macromolecules* 誌(米国化学会)や *Polymer Chemistry* 誌(英国王立化学会)などの高分子化学系の専門誌へ投稿予定である。

出願済み特許・・・1件

学会発表・・・4件

- 1) Kenji Takada, Tatsuo Kaneko “Photoexpansion: Mechanistic Analysis for Photodeformation of Polycinnamates by Time-Resolved Measurements(PMC15)” International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK) 2022, Magellan Sutura Resort, Kota Kinabalu (Malaysia), 22nd-27th, November 2022 (招待講演、オンライン参加)
- 2) 柿崎翔、Yin Hongrong、高田健司、金子達雄「イタコン酸/桂皮酸からなる光応答性を有したポリアミドエステル合成(P-33)」第 30 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、東邦大学習志野キャンパス(千葉県)2022/12/10
- 3) 高田健司「桂皮酸の光反応性を利用した材料開発」令和 4 年度北陸地区高分子若手研究会(特別講演)富山県立大学射水キャンパス(富山県)2022/11/19
- 4) 玉垣里菜、柿崎翔、Yin Hongrong、高田健司、金子達雄「イタコン酸/クマル酸由来の光応答性バイオポリアミドエステル合成(A-05)」第 71 回高分子学会北陸支部研究発表会、富山県立大学射水キャンパス(富山県)2022/11/20
- 5) 柿崎翔、高田健司、金子達雄「光応答性を有したイタコン酸/桂皮酸からなるポリアミドエステル合成(3D15)」第 71 回高分子討論会、北海道大学札幌キャンパス(北海道)2022/9/7

受賞・・・1件

- 1) **優秀ポスター賞** (学生受賞)、「イタコン酸/桂皮酸からなる光応答性を有したポリアミドエステル合成」第 30 回日本ポリイミド・芳香族系高分子会議、2022/12/10

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。