



平成26年2月14日

科学技術振興機構 (JST)

Tel : 03-5214-8404 (広報課)

北陸先端科学技術大学院大学

Tel : 0761-51-1030 (企画広報課)

筑波大学

Tel : 029-853-2039 (広報室)

### 390度超、世界最高耐熱のバイオプラスチックを開発 ～金属代替による軽量化に期待～

#### ポイント

- 低炭素社会の構築に必須のバイオプラスチックには耐熱性や力学物性に問題点があった。
- 天然には微量にしか存在しないアミノ桂皮酸（シナモン系分子）の微生物生産の手法を遺伝子組み換え法により開発。
- アミノ桂皮酸の光二量化により世界初のバイオ由来芳香族ジアミンを合成。
- 得られた史上最高耐熱のバイオプラスチックシートは、透明性、低熱膨張率などの高い機能を持ち、電装部品や自動車部品などのガラスや金属の代替として期待される。

JST 課題達成型基礎研究の一環として、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の金子 達雄 准教授と筑波大学の高谷 直樹 教授らは、遺伝子組み換えをした微生物から得られるシナモン類に光化学的手法を用いて、世界最高耐熱性のバイオプラスチック<sup>注1)</sup>を開発しました。

バイオプラスチックは、植物や動物など生物に由来する再生可能な有機性資源（バイオマス）を原材料とするプラスチックで、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）削減と廃棄物処理に有効であるとされていますが、そのほとんどは柔軟なポリエステルであり力学強度に加えて耐熱性の点で問題があります。このため用途は限られ、主に使い捨て分野で使用されているのが現状です。

研究チームは今回、バイオプラスチックの材料として、堅い構造の天然物で香辛料の成分でもあるシナモン系分子に注目しました。シナモン系分子を多く生産する微生物を遺伝子組み換えにより構築することでその生産性を証明しました。さらに光反応と高分子量化を行い、微生物由来のバイオプラスチックであるポリイミド<sup>注2)</sup>を世界で初めて作成しました。

このポリイミドは、耐熱温度が従来報告されている最高耐熱の芳香族バイオポリエステル<sup>注3)</sup>の305℃を超える390-425℃を達成しました。これは鉛フリーはんた<sup>注3)</sup>の融点（最高378℃）を超えているため、電装部品での使用が見込まれます。また、線熱膨張係数（熱によるサイズの変化率）が40ppm/K以下と金属並みに低く、金属代替材料として自動車のエンジン周りに使用することで、自動車の軽量化も期待できます。さらに、10GPaを超える高ヤング率（剛性の指標）、難燃性（自己消火性）、細胞適合性、透明性、高屈折率、紫外線分解性も確認しています。

今後、自動車部品などの金属やガラスを代替する物質として設計する予定です。将来的には、大気中のCO<sub>2</sub>削減、運送機器の軽量化、産業廃棄物削減など、さまざまな応用展開が期待できます。

本成果は、アメリカ化学会誌「Macromolecules」のオンライン版で近く公開される予定です。

本開発成果は、以下の事業・開発課題によって得られました。

事業名：戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）

開発課題名：「微生物バイオマスをういたスーパーエンジニアリングプラスチックの創出」

研究開発代表者：金子 達雄（北陸先端科学技術大学院大学 准教授）

研究開発期間：平成22～27年度（予定）

JSTは本事業において、温室効果ガスの排出削減を中長期にわたって継続的かつ着実に進めていくために、ブレークスルーの実現や既存の概念を大転換するような『ゲームチェンジング・テクノロジー』の創出を目指し、新たな科学的・技術的知見に基づいて温室効果ガス削減に大きな可能性を有する技術を創出するための研究開発を実施しています。

## ＜開発の背景と経緯＞

植物などの生体に含まれる分子を用いて得られるバイオプラスチックの中には、材料中にCO<sub>2</sub>を長期間固定できるため、持続的低炭素社会の構築に有効であるとされています。しかし、バイオプラスチックのほとんどは柔軟なポリエステルで耐熱性や力学物性が劣るため、その用途は限られ、主に使い捨て分野で使用されているのが現状です。例えば、ポリ乳酸は代表的なバイオポリエステルですが、その主骨格は一般的な工業用プラスチックに用いられる高分子に比べて柔軟であり、そのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)<sup>注4)</sup>は60℃程度です(参考・各種プラスチックのT<sub>g</sub>:ポリエチレン-110℃、塩ビ82℃、ポリスチレン100℃、ポリカーボネート(DVD)145℃、透明ポリイミド<sup>注2)</sup>310℃)。この克服のために強化剤の添加や結晶化処理などをした材料が使われてきました。しかし、根本的なT<sub>g</sub>上昇には至っていません。

研究チームはこれまで、剛直な構造の桂皮酸(シナモン系分子)から得られるバイオポリエステルにガラス繊維を混ぜ込むことで、305℃の耐熱温度を持つバイオプラスチックを作成してきました。しかし、「銅食われ」対策用の高性能鉛フリーはんだの融点を超えるものではなく、また自動車エンジン周りで使用できるレベルの低い線熱膨張係数(250℃までで50ppm/K以下)を持つものではありませんでした。

自動車は2万点以上もの部品から構成されていますが、中でも樹脂に代表される高分子系材料は、金属に比べ軽くリサイクル可能であることから、自動車の軽量化、温室効果ガス抑制につながるため、金属部品の代替材料として注目されています。特に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部品への要求耐熱条件が下がり、金属材料はあまり使われなくなりつつあります。そこで、剛直構造で高性能なスーパーエンジニアリングプラスチック(スーパーエンブラ)<sup>注5)</sup>を微生物から開発し金属部品を代替すれば、生産時のCO<sub>2</sub>固定化と自動車の軽量化に伴う大規模なCO<sub>2</sub>排出削減のできる理想的なバイオスーパーエンブラが可能です。

今回のプロジェクトでは、天然にはほとんど存在しないシナモン類であるアミノ桂皮酸(特別な放線菌が作る抗生物質に含まれる)を大腸菌で生産する手法を開発しました。これは、石油化学的にも生産できますが工程数が多く極めて高い価格(約10万円/kg)となります。一方、遺伝子工学<sup>注6)</sup>的手法で作成すれば食品添加物並(約2~4千円/kg)となると予想できます。さらにこの物質に光を照射し、化学重合することで耐熱温度390~420℃の高耐熱ポリイミドを得ました。この値は高性能鉛フリーはんだの融点(最高378℃)を超えるものです。従って、電装部品で従来はバイオ由来品への変換が不可能であったものが変換可能となります。同時に、エンジン周りの耐用温度である250℃までの線熱膨張係数が金属並みの40ppm/K以下となりました。さらに透明性も高く(透過率88%@波長450nm)、すべての透明プラスチックの中で最高レベルの耐熱温度(390℃以上)と剛性の指標であるヤング率(10GPa)に達することも分かりました。そのほかにも、高屈折率(1.6)、紫外線分解性、自己消火性などの特殊な機能も持ちます。

## ＜作成方法＞

遺伝子工学的技術を用いて、大腸菌をpapABCとPALという変換酵素の遺伝子群で操作し、適切な培養条件で培養することで、天然にはほとんど存在しない4-アミノ桂皮酸の微生物生産を行いました。また、4-アミノ桂皮酸を塩酸塩化した後、高圧水銀灯で照射することにより光二量化<sup>注7)</sup>し4,4'-ジアミノトルキシリン酸という芳香族ジアミンが得られました。これをモノマー材料として用い、さまざまなテトラカルボン酸二無水物と反応させて各種ポリアミド酸を得ました。さらに、これらをキャスト法<sup>注8)</sup>によりフィルム化して150~250℃の真空下で加熱処理することにより6種類のポリイミドフィルムを得ました。

## <今回の成果>

今回の成果は大きく分けて以下の3つに分けることができます。

### 1) 天然には微量にしか存在しない4-アミノ桂皮酸を遺伝子組み換え大腸菌から産出する条件を確立

4-アミノ桂皮酸は図1の左端に示したように抗生物質の構成要素として特殊な菌（放線菌）が産生することが知られていますが、この大腸菌を用いた高効率な生産方法や条件は見つかっていませんでした。そこで、一般に甘味料のアスパルテームの合成の際に使用される生合成経路であるシキミ酸経路を、papABCやPALという遺伝子群を用いた遺伝子組み換えにより制御（ATは大腸菌が持つ遺伝子）し、図1の中央から右に向かって反応するように誘導しました。その結果、芳香族アミンである4-アミノフェニルアラニン（4Aphe）の生産と4Apheの4-アミノ桂皮酸（4ACA）への変換が可能であることが判明しました（図2）。

### 2) 微生物からは得ることの極めて困難な芳香族ジアミンを紫外線を利用して合成

芳香族アミン類は一般に微生物に対する毒性が高いためにその微生物生産は困難であり、アミノ基の2つ置換された芳香族ジアミン類は微生物生産されたことがありません。一方、この芳香族ジアミンはポリイミド開発において必須のモノマーです。今までバイオポリイミドが開発することができなかった根本的な理由はここにあります。そこで、桂皮酸の光二量化という極めて効率の高い反応を利用することにしました。1)の方法で生産できる4-アミノ桂皮酸を塩酸塩状態で紫外線照射を行うとほぼ100%の変換効率で4,4'-ジアミノトルキシリン酸が得られることが分かり、これをエステル化することで芳香族ジアミンとして利用できることを見いだしました（合成ルート：図3）。

### 3) 史上最も高耐熱のバイオプラスチックを分子設計

2)で得られたバイオモノマーである芳香族ジアミンと種々のカルボン酸類を反応させることで6種類のポリイミドを合成しました（合成ルート：図4）。中でもPI-1と記述したポリイミドで用いたカルボン酸類である1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物も天然分子であるマレイン酸の光二量化により得られることを確認したため、このポリイミドは完全なバイオポリイミドです。このPI-1の物性を以下に列挙します。

- ・ 10%重量減少温度：390℃
- ・ 引っ張り強度：75MPa
- ・ ヤング率：10GPa
- ・ 屈折率：1.60
- ・ 光透過率：88%（光の波長450nm）
- ・ ガラス転移温度：350℃以下で観察されず
- ・ 線熱膨張係数：40ppm/K以下

つまり、この耐熱温度は390℃といえます。これはバイオプラスチックの中で最も高耐熱なものであり、さらに50ppm/K以下の低い線熱膨張係数を示したものとして世界初の成果といえます。また、ヤング率および引っ張り強度も実用に耐えるに十分高い値です。また、透明なプラスチックの中でも最高レベルです。その透明性が分かるように撮影した写真が図5の左にあります。図5の中央の従来の石油由来のポリイミドと比較すると色の違いがよく分かります。

他方、そのほかのポリイミドは部分的にバイオベースのポリイミドです。これらのバイオポリイミドの物性を調べたところ、

- ・ 10%重量減少温度：394－425℃
- ・ 引っ張り強度：71－98MPa
- ・ ヤング率：4.3－13.4GPa
- ・ 屈折率：1.64－1.65
- ・ 光透過率：50－86%（光の波長450nm）
- ・ ガラス転移温度：240℃以上
- ・ 線熱膨張係数：80ppm/K以下－20ppm/K以下

という数値となりました。特にPI-2とPI-6は透明度80%以上と耐熱温度425℃を確保した優れた透明材料であり、比較的高い屈折率も持ちます。

さらに、これらのポリイミドに播種した細胞は死滅せず大きく伸展する様子が見られ高い細胞適合性（図5写真右）を持つことも分かりました。また、難燃性（自己消火性）、紫外線分解性を持つことも確認しました。

### ＜今後の展開＞

今回の成果により、4-アミノ桂皮酸の二量体である4,4'-ジアミノトルキシリン酸がバイオ由来芳香族ジアミンモノマーとして有効であることが証明されました。今後、この芳香族ジアミンとほかの種々のカルボン酸誘導体を反応させることでポリイミドだけでなくほかのさまざまな高耐熱バイオプラスチックを合成します。また、今回のバイオポリイミドは高耐熱で高ヤング率を持つだけでなく透明性も高いことが分かったため、レンズやガラス代替材料などの透明素材として有効利用できると考えられます。そして、自動車部品などの金属やガラスを代替する物質として設計する予定です。将来的には、運送機器の軽量化によるCO<sub>2</sub>排出量削減、産業廃棄物削減など、さまざまな効果や展開が期待できます。

<参考図>

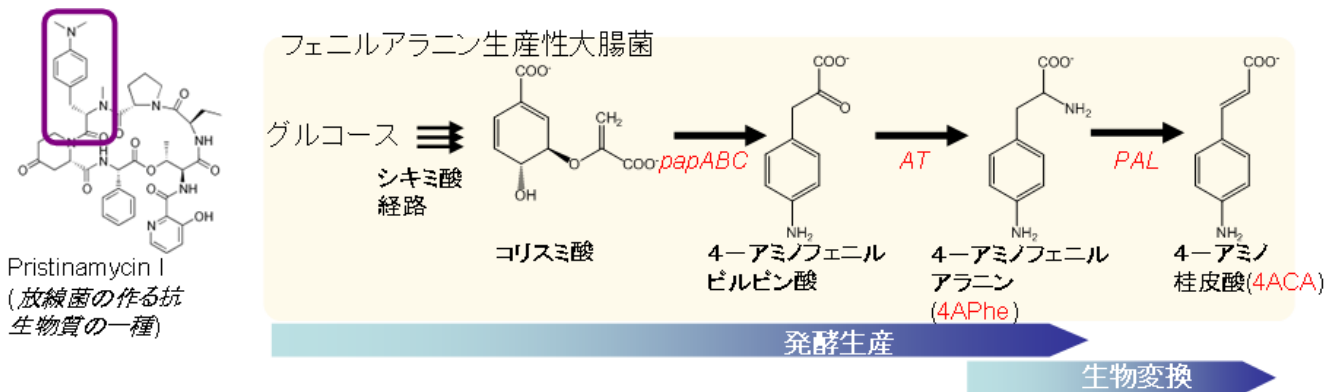


図 1

天然中に含まれる 4-アミノ桂皮酸の形態（左）と大腸菌中での 4-アミノ桂皮酸の合成ルート（グルコースから 4-アミノ桂皮酸を合成する経路を確定）。

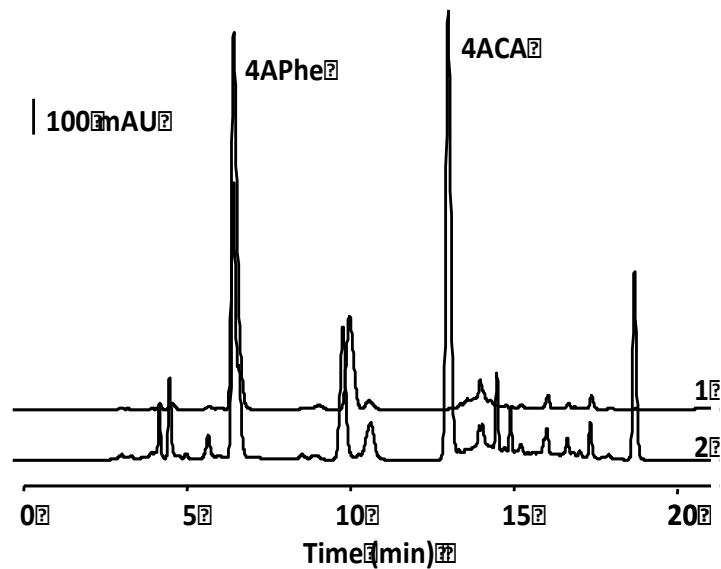


図 2

得られた 4-アミノフェニルアラニン（4APhe）と 4-アミノ桂皮酸（4ACA）の HPLC クロマトグラム。

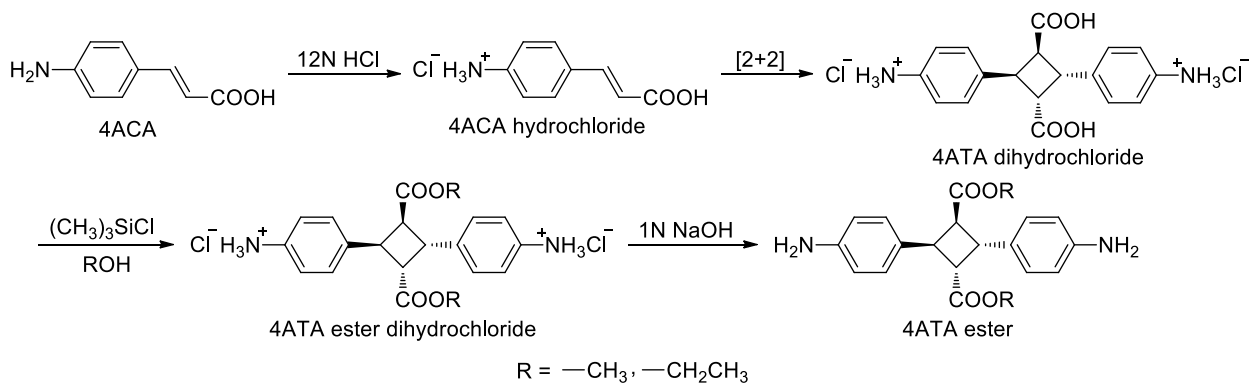


図 3

4-アミノ桂皮酸からの4-アミノトルキシリン酸ジメチルまたはジエチル（バイオ由来芳香族ジアミンとして世界初）の光反応による合成ルート。

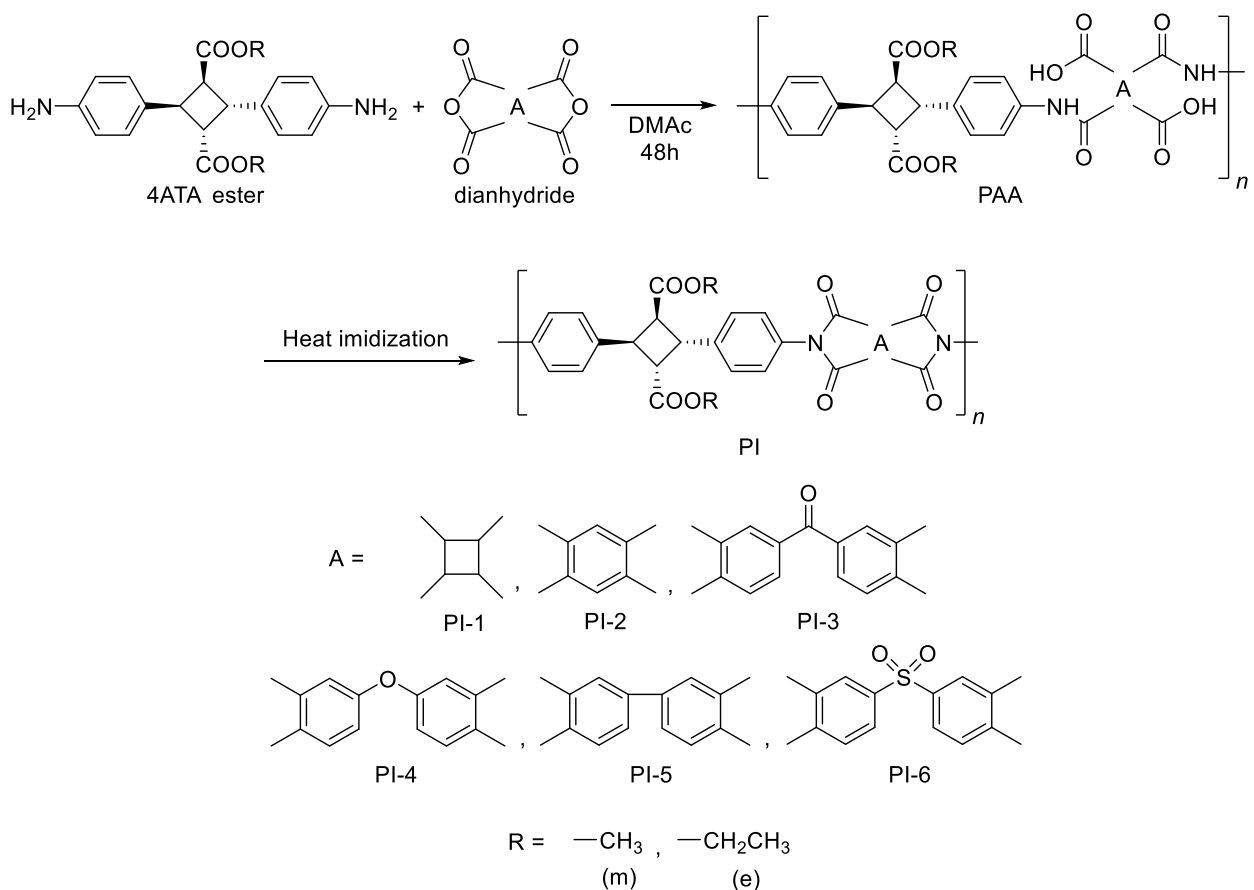


図 4

図 3 で得られたバイオ由来芳香族ジアミンと各種テトラカルボン酸二無水物との重縮合によるポリアミド酸およびポリイミドの合成ルート。

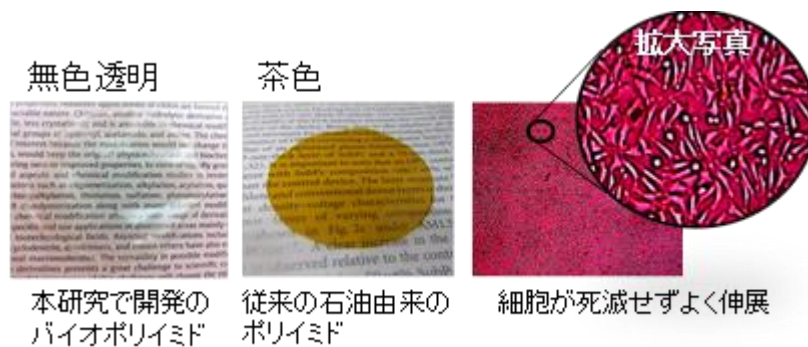


図5

バイオポリイミドフィルム（PI-1）の写真（左：高い透明性）と従来の石油由来のポリイミド（カプトン）の写真（中央：茶色のフィルム）、バイオポリイミドに播種したL929マウス線維芽細胞の写真（右：フィルム上で良く伸展することを確認）。

参考 一般的な物質の線膨張率

金属種	線膨張率 (ppm/K)	物質(プラスチック)	線膨張率 (ppm/K)
白金	9	汎用ポリイミド(カプトン)	16-27
鉄	12.1	ポリエチレン	110-200
コバルト	12.4	ポリプロピレン	58-102
ニッケル	12.8	ポリスチレン	60-80
金	14.3	ポリ塩化ビニル	50-170
銅	16.8	ABS 樹脂	60-130
ステンレス鋼 (SUS304)	17.3	ポリ塩化ビニリデン	190
アルミニウム	23	ポリカーボネート	56
マグネシウム	25.4	アクリル樹脂	45-70
亜鉛	30.2	ポリアミド6	59-100
スズ	26.9	PET	171-394
鉛	29.1	PPO	27-31

## <用語説明>

### 注1) バイオプラスチック

植物や動物など生物に由来する再生可能な有機性資源（バイオマス）を原材料とするプラスチック。生体分子であれば石油由来でも、安全性、生分解性の意味で同等であるために広義のバイオプラスチックとされており、実際に流通している。これと区別する意味でバイオマスプラスチックという名称もあるが、バイオ燃料とは異なりカーボンを材料中に長期にストックすることが可能である。

### 注2) ポリイミド

ポリイミド（polyimide）とは、繰り返し単位にイミド結合を含む高分子の総称。通常は芳香族化合物が直接イミド結合で連結された芳香族ポリイミドを指す。芳香族ポリイミドは芳香族と芳香族がイミド結合を介して共役構造を持つため、剛直で強固な分子構造を持ち、さらにイミド結合が強い分子間力を持つためにすべての高分子中で最高レベルの高い熱的、機械的、化学的性質を持つ。中でも透明性を持った透明ポリイミドは、光学素子やエレクトロニクス最先端の分野で注目されている。

### 注3) 鉛フリーはんだ

電子回路などの基板に電子部品を搭載するはんだの中で、鉛を含まないもの。従来、鉛とスズの合金が大量に使用されていたが、鉛は人体に有害であり、また廃棄物として自然環境に対する悪影響も懸念されたためこのタイプのはんだが使用されている。一方、従来のはんだよりも融点が高く、電子部品の高耐熱化が求められている。もう1つの欠点として、銅パターンが鉛フリーはんだにより溶解される銅食われといわれる深刻な現象が発生することがある。この現象の起こりにくい高性能なタイプもあるが、その融点は378℃にも上る。

### 注4) ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）

物質中で、乱れた分子構造を持つ部分（非晶）が加熱により軟化する温度。プラスチックなどと総称される一連の化合物である合成高分子のほとんどは、ひもや鎖のように長い規則正しく並ぶことが難しく非晶部分を持つ。そのため、加熱により軟化する温度はこのガラス転移温度が支配することが多い。しかし、結晶化度が高く軟化しても物質としては変形しない場合もあり、ポリ乳酸の加熱変形温度はこの方法で高められる。また、ガラス転移温度が高すぎるために、加熱による分解温度を超えてしまう場合には検出不可能となる。今回のポリイミドはこのケースである。

### 注5) スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンプラ）

特に強度に優れ、耐熱性のような特定の機能を強化してあるプラスチックの一群。耐熱温度が150℃以上であるものをスーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンプラ）と呼ぶことが多く、その最もポピュラーなものがポリイミドである。

### 注6) 遺伝子工学

遺伝子を人工的に操作する技術。特に生物の自然な生育過程では起こらない人為的な型で行うことを意味している。遺伝子導入や遺伝子組み換えなどの技術で生物に遺伝子操作を行うことを一般に指す。甘味料であるアスパルテームは遺伝子工学的技術により大量生産したものであることから分かるように、生産物はすでに世の中で流通している状態にあり、プラスチックに用いても何の問題もない。

### 注7) 光二量化

光を吸収した結果、2つの分子が結合し1つの分子となる化学反応。2つの分子が十分近い距離にあり、かつ反応点の位置や向きが適切な状態にある必要があり、この反応を示す分子種は少ない。一方、桂皮酸類の光二量化は効率よく起こるため最も古くから知られる。特に、適切な結晶構造を持つ桂皮酸類はほぼ100%の反応効率を示す場合がある。今回はこのケースである。



#### 注8) キャスト法

フィルムとして得たい物質を溶媒に溶かして得られた溶液を基盤の上に垂らすか吹き付けた後に乾かす方法。ポリイミドフィルムを得るためには、前駆体であるポリアミド酸の溶液を本方法で得たフィルムを熱処理によりイミド化するのが一般的である。ポリイミドそのものは高耐熱であり成形加工も困難であるが、前駆体のポリアミド酸の成形加工性が高いためにキャスト法によりフィルムを得ることができる。

#### <論文名>

“Biobased Polyimides from 4-Aminocinnamic Acid Photodimer”  
(4-アミノ桂皮酸光二量体からのバイオベースポリイミド)

#### <お問い合わせ先>

##### <開発内容に関すること>

金子 達雄 (カネコ タツオ)

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 准教授

高谷 直樹 (タカヤ ナオキ)

筑波大学 生命環境系 教授

##### <JSTの事業に関すること>

保坂 真一 (ホサカ シンイチ)、古賀 明嗣 (コガ アキツグ)

科学技術振興機構 環境エネルギー研究開発推進部 低炭素研究担当

#### <報道担当>

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

北陸先端科学技術大学院大学 企画広報課

〒923-1292 石川県能美市旭台1-1

Tel : 0761-51-1030 Fax : 0761-51-1025

E-mail : kouhous@jaist.ac.jp

筑波大学 広報室

〒305-8577 茨城県つくば市天王台1-1-1

Tel : 029-853-2039 Fax : 029-853-2014

E-mail : kohositu@un.tsukuba.ac.jp