

整理番号	2021-J-015	報告者氏名	高田 健司
------	------------	-------	-------

研究課題名

高靱性バイオポリアミドを用いた自己支持性ナノ薄膜の作製と有機 EL デバイスへの応用

<代表研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：助教 氏名：高田健司

<共同研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：博士後期課程 氏名：舟橋靖芳

機関名：国土舘大学 職名：准教授 氏名：酒井平祐

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

バイオ生産可能な 4-アミノ桂皮酸を用いて合成されたバイオポリアミドは、バイオ由来でありながら高い耐熱性と強度を発揮するエンジニアリングプラスチックに相当する性能を有することから循環型社会の構築に資する材料である。このポリアミドの高透明性と高い熱安定性を生かせば、有機エレクトロニクスデバイスの基材を作製することが可能となる。有機 EL 照明への活用は、点光源である LED 照明と比較して面光源であるため広範囲に光を照射することが可能となり高い省エネルギー効果が期待される。現在、透明樹脂基板としてはポリエチレンテレフタレート (PET) を用いることがほとんどであるが、デバイスの配線処理過程において 150 °C 以上の高温による焼成により変性・変形してしまう。さらに酸化インジウムスズ (ITO) をスパッタ法で成膜するには 250 °C が必要とされ、既存の透明樹脂ではまず達成不可能である。また、自己支持性を発揮するナノ薄膜は、デバイスの小型化などのナノテクノロジー分野において、革新的な技術開発であるとして注目されている。

本研究では、超高強度バイオポリアミドを新たに設計し、それらの薄膜化技術を検討することで、自己支持性のナノ薄膜を開発し、有機デバイス応用の可能性を検討した。バイオポリアミドは、わずかに曲がったジフェニルシクロブタンを有した 4,4'-ジアミノ- $\alpha$ -トルキシル酸 (4ATA) の 2 つの誘導体と脂肪族ジカルボン酸の 3 元系の重縮合によって合成された。適切な脂肪族ジカルボン酸の組成を有するバイオポリアミドの力学的評価により、最大で 231 MJ m<sup>-3</sup> という高い歪エネルギー密度 (タフネス) を示し、これはクモの糸よりも著しく強靱であることが明らかになった。干渉縞を示す数百ナノメートルの厚さのナノ薄膜は、その高いタフネスおよびヤング率により、ガラス基板から破れることなく剥離することができた (Takada, K. and Kaneko, T. *et al.*, *Langmuir*, 2022, 38, 5128-5134)。また、このナノ薄膜は単一でも自立できる (自己支持性がある) ことが分かり、フレキシブルデバイスへの応用が期待される。フレキシブルデバイスへの応用として有機発光デバイスの作製を行い、得られたデバイスが他の材料を用いたときと同様に発光することが分かった。しかし、最適な光取りだし効率を示すためのバイオポリアミドの複屈折率の制御は達成できていないため、引き続き分子設計を最適なものと変更し、有機デバイスの開発へとつなげたい。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表：3件

- 1) Yasuyoshi Funahashi, **Kenji Takada**, Amit Kumar, Tatsuo Kaneko, Preparation of 4-aminocinnamic acid based polyamides and their self-standing nano-films, Pacificchem 2021, 2021年12月
- 2) 舟橋靖芳、吉中陽平、**高田健司**、金子達雄、「4-アミノ桂皮酸由来バイオポリアミド共重合体の合成および高力学物性ファイバーと薄膜の作製」、第71回 高分子討論会、2022年9月
- 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年度高分子学会北陸支部若手研究会、2022年11月 (招待講演)

ポスター発表：0件

誌上発表：1件

- 1) Yasuyoshi Funahashi, Yohei Yoshinaka, **Kenji Takada\***, Tatsuo Kaneko\* “Self-standing Nanomembranes of Super-Tough Plastics (Open access)” *Langmuir*, **2022**, 38, 17, 5128-5134. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02193>.

\*Corresponding author、Supplementary Journal Cover 採択、Most read articles@JAN.

2022



<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

## 【目的】

有機ガラスと言われるアクリル樹脂やポリカーボネートなどの透明樹脂は、無機ガラスとは異なり、軽量であり、加工性に優れるなど利点が多くある。これら有機ガラスは、我々が装着する眼鏡やディスプレイパネルを筆頭に広く普及しており、近年の材料開発においては必要不可欠である。一方で材料の透明性を高く維持するには、非晶性の高分子でなければならず、それゆえに破壊強度、弾性率、靱性(タフネス)などの力学物性が低いことが有機ガラスの欠点であり、高い透明性を維持しながらも高い力学強度を発揮する材料の開発は急務の課題である。特に、有機エレクトロルミネッセンス(EL)型のフレキシブルデバイスは、フィルムの柔軟性に加え、光取り出し効率に関連する屈折率の制御が重要でありこれら要求を満たした高分子材料の例は数少ない。申請者らは、これまでにバイオ由来であるトルキシル酸という特殊な構造を持つポリイミドやポリアミドが高い透明性と高い力学物性、高耐熱性を示すことを先に見出してきた。しかしながら、これらポリアミドの詳細な光学物性は明確ではないことに加え、薄膜化の技術も確立されておらず、デバイスへの応用を考えた場合、これらの解決が重要であるといえる(図1)。

以上のことから本研究では高い靱性(タフネス)を有するポリアミドを合成し、その薄膜の作製技術の確立を目指し、発光有機ELデバイスの試作検討を目的とする。

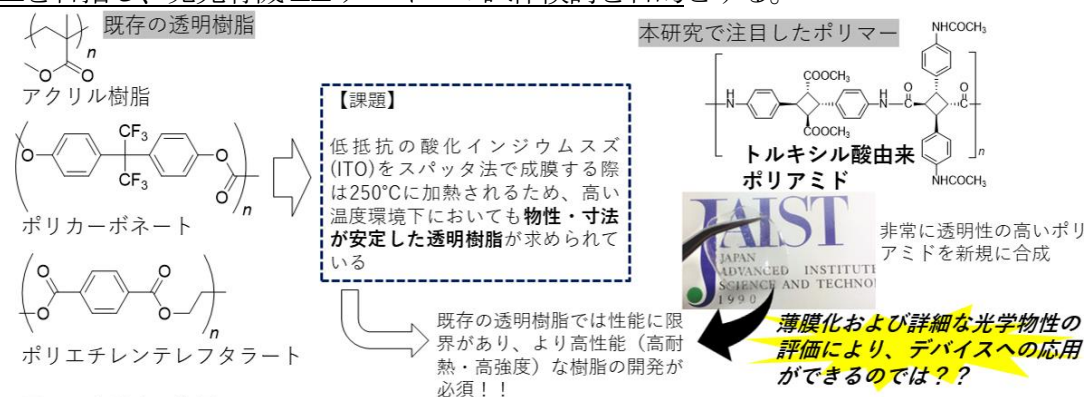


図1 本研究の背景

## 【経過】

下記の【結果・考察】の項目に示す通り、高靱性バイオポリアミドの共重合組成比や成膜技術を検討することで自己支持性ナノ薄膜の作製に成功している。また、これらのナノ薄膜を用いてデバイス作製できることを示した。これら成果を、アメリカ化学会の *Langmuir* 誌 (Impact Factor, 4.331) にて発表し、同誌の Supplementally Journal Cover に採択された。

一方で、本研究で目指すポリアミド薄膜の屈折率等の制御に関してはいまだ検討中の段階であるが、当該研究課題終了後も引き続き検討を進めこれら光物性の制御系統を確立する予定である。

## 【結果・考察】

### 1. バイオポリアミド共重合体の合成とその物性評価

4-アミノ桂皮酸 (4ACA) 誘導体に対し高圧水銀灯 (波長 250-450 nm、照度 100 mW cm<sup>-2</sup> 以上) を用いた [2+2] 環化付加反応を行うことで所定の 4ACA 二量体としてトルキシル酸 M1、M2 を合成した(図2)。得られたトルキシル酸誘導体は、亜リン酸トリフェニルピリジン系の重縮合を行うことでポリアミドとすることが可能である。これらのバイオポリアミドのガラス転移温度 ( $T_g$ ) はいずれも 150°C 以上、 $T_{d10}$  はほとんどが 350°C 以上を示し、高い耐熱性能を有していた。さらに、得られたバイオポリアミドのフィルムは非常に高い透明性を示し、光の波長 450 nm の時、透過率は約 90% を示した。これらバイオポリアミドをジメチルホルムアミド (DMF) などの溶媒に溶解

させることで、それぞれ、フィルム及びファイバーにすることが可能であった。また、本バイオベースポリアミドの共重合体として、各種脂肪族ジカルボン酸を用いると、耐熱性の若干の低下は見られるものの、強度が大きく向上し、引張強度は、最大で 400 MPa

を示し、伸び率は 36 % まで向上した。この数値は、既存の透明樹脂である、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチル、さらにはセルロースナノファイバーのものを大きく超えるものであり、タフネスにして高強度バイオ繊維の代表である蜘蛛の糸にも匹敵するものであることが分かった。さらに、高い透明性についても、主鎖中に組み込まれたシクロブタンと側鎖のエステル部位が起因していることが考えられ、高い透明性と強度が、トルキシル酸独自の構造にもとづくものであることが確認された。

## 2. 高強度発現のメカニズム解析とナノ薄膜の作製

ナノ薄膜は、外部刺激から材料等を保護するために、建築、電子、および生物医学のアプリケーションでコーティング材料として使用されている。こうしたナノ薄膜は、巨視的な表面積と厚さが 10 ~ 数百 nm の範囲の準 2 次元構造とすることができ、フィルムサイズと厚さのアスペクト比は  $10^6$  を超えており、このような高いアスペクト比を達成することができれば、ナノ薄膜の取り扱いが容易になると言われている。しかしながら、機械的特性を維持しながらナノ薄膜を支持基板から物理的に除去することは非常に困難なことであり、それを達成するには樹脂のタフネスが重要になる。前述のバイオポリアミドは、従来の有機ガラスと比較して高い熱的、機械的安定性およびタフネスを有していることから、ナノ薄膜を作製するうえで最適なものであると着目した。高強度ナノ薄膜にするにあたり、その高タフネス化のメカニズムを解析した。所定の伸び率における分子構造の変化を赤外分光測定により確認したところ、当該ポリアミドの主鎖を構成するトルキシル酸由来の芳香環に挟まれたシクロブタン部位が、外部応力に応じて互変異性化を起しシクロブタジエン構造となり、高分子の剛直性を向上させ配向性を示すような性質を発揮していることが明らかにされた (図 3)。

高タフネスを有するバイオポリアミドの合成結果および、その高タフネス化のメカニズムを基に、ガラス基板へのスピんキャストを行うことでナノ薄膜の作製及びその単離を行った。

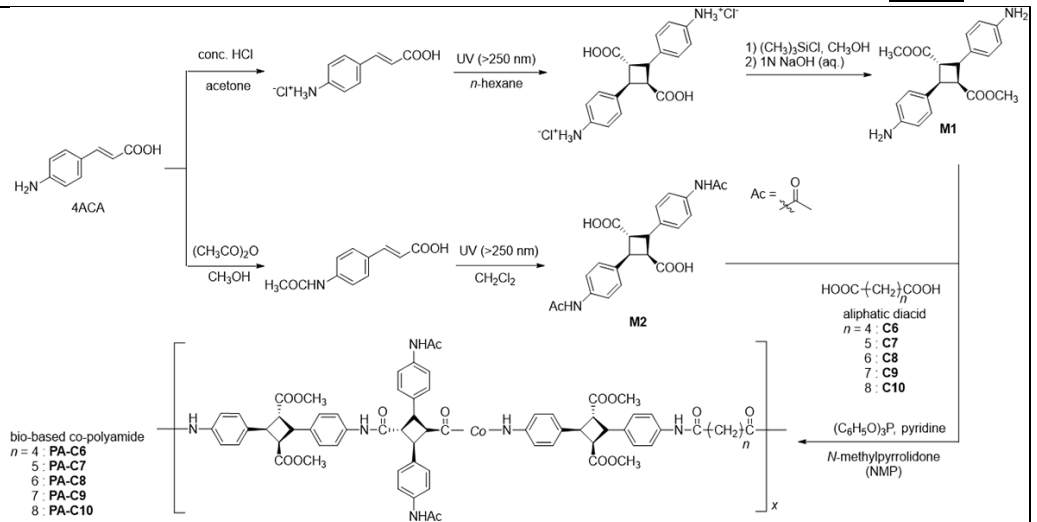


図 2 バイオポリアミド共重合体の合成

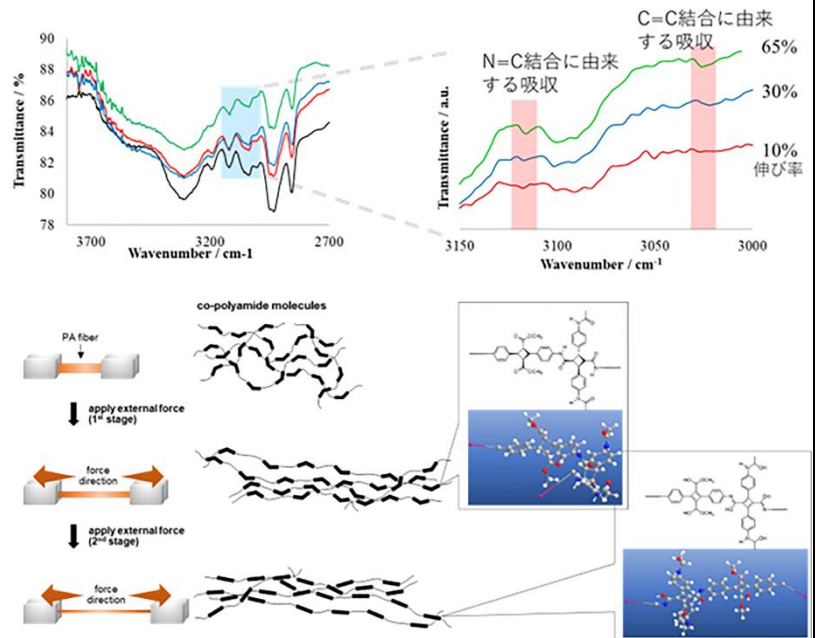


図 3 バイオポリアミド共重合体の引張試験中における互変異性化メカニズム



得られたバイオポリアミド共重合体のうち、最も高いタフネスを示したもの（炭素数 8 のジカルボン酸 75 % 含有、タフネス  $231 \text{ MJ m}^{-3}$ ）を用いてスピンキャスト法によりガラス基板にナノ薄膜を形成

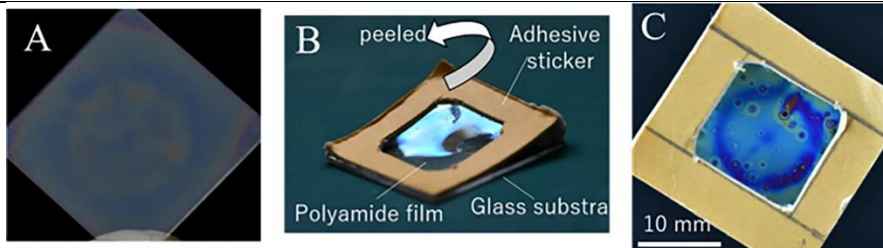


図4 ナノ薄膜の作製とその単離

させた（図4）。これに厚紙を張り付け、厚紙を剥がすようにしてガラス板から剥離することで、ナノスケールでコーティングされたバイオポリアミドを剥離することが可能であった。この時得られたバイオポリアミドの厚みは約  $200 \text{ nm}$  であった。

### 3. バイオポリアミド共重合体を用いたデバイス作製の検討

得られたバイオポリアミドの屈折率  $n$  は光の波長に依存して  $1.64 \sim 1.87$ （アッペ数  $\nu_d = 43$ ）であり、可視光下でのガラス板（ $n = 1.55 \sim 1.62$ ）よりもはるかに高い値を示した（図5）。先述の結果より、当該バイオポリアミドナノ薄膜が、フレキシブルデバイスや小型化デバイスの自己支持性ナノ材料として十分なタフネスを有していることは明らかである。この屈折率の結果は、バイオポリアミドから作製したナノ薄膜が、電子ディスプレイ、有機メモリ、およびその他のデバイス用の薄い柔軟な材料の新しい分野を開くとともに、ナノスケールでの生体内で動作するマイクロロボットなどの小型化された機械に貢献する上でも革新的なものであるといえる。しかしながら、当該ポリアミド薄膜を用いて有機 EL デバイスの作製を行ったところ、既存の有機 EL と比較しても光取りだし効率に大きな変化は見られなかった。これら光取りだし効率を改善するためには屈折率の制御が重要であることが改めて確認された。現在は、当該ポリアミドの構造的特徴を利用して側鎖のエステル基変換により金属酸化物などを導入することで、屈折率の制御を行い、有機デバイス利用に最適な数値を有したバイオポリアミドの合成を進めている。また、現在は有機 EL への応用以外にも、有機電界効果トランジスタへの利用も検討が進められており、当該ポリアミドの有機デバイスの今後の展開が期待できる。

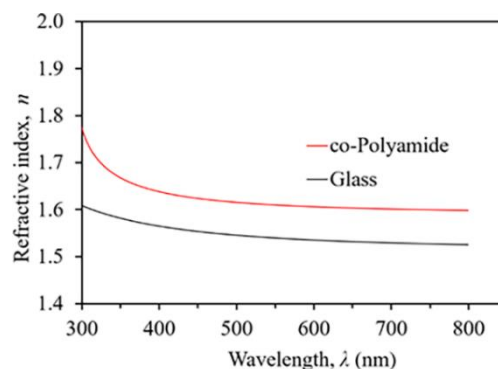


図5 バイオポリアミド共重合体ナノ薄膜とガラス基板の屈折率曲線

#### 【総括】

バイオ由来で得られる桂皮酸を用いることで、高いタフネスを有したポリアミドを合成することに成功した。当該バイオポリアミドは、ベンゼン環に挟まれたシクロブタンが外部応力によって互変異性化を起こすことで高タフネスを示すことが明らかとなり、その高い機械強度に起因して自己支持性のナノ薄膜として単離することが可能であった。また、当該ポリアミドは既存の材料と同様にデバイス作製することが可能であった。本研究期間では、理想の光取りだし効率を発現するには至らなかったが、当該バイオポリアミドが様々なフレキシブルデバイス応用への可能性を示す結果を多く得られたことから、引き続き当該桂皮酸系ポリマー開発を継続してさらなる研究の展開を行いたい。

#### 【謝辞】

本助成により桂皮酸系のポリマーが秘める特徴的な性質を見出すことができ、新たな研究シーズの創出ができたと考えています。本研究に多大なるご支援をいただいた公益財団法人泉科学技術振興財団ならびに選考委員の先生方に改めて御礼申し上げます。また、本研究は金子達雄研究室（北陸先端科学技術大学院大学・教授）および、共同研究者である酒井平祐研究室（国土舘大学・准教授）にて遂行されたものであり、ここに感謝申し上げます。