

アンチ共鳴安定化による超高耐熱性有機フィルムの作製

(江南大院化学材料/JAIST) [○]金子達雄, Zhong Xianzhu, Zhou Jiabei, Md Asif Ali

【要旨】

ポリベンズイミダゾール (PBI) などの芳香族の連続構造を持つ高分子は、1980 年以降理想構造の超耐熱有機材料とされてきた。PBI が類似の超剛直系高分子の中でも特に高い耐熱性を示すのは、芳香族構造に加え分子鎖間の強力な水素結合が理由の一つである。本報では、高耐熱化には芳香環連続構造が最理想構造ではなく分子鎖の剛直性と分子鎖間力のバランスが重要であることを示し、アンチ共鳴安定化という新しい分子設計指針を提案する。

【緒言】

近年、持続可能な開発目標 (SDGs) を達成するため、再生可能な生物資源からのバイオ由来プラスチック生産に関する分野が注目を集めている[1]。世界のプラスチック年間需要 3 億 6000 万トンの中で、植物原料を用いたプラスチックの生産量が 1%未満 (211 万トン) しかない[2]。その生産量が低い理由としてポリ乳酸 (PLA)、ポリブチレンサクシネート (PBS)、ナイロン 11 などの主なバイオ由来プラスチックの耐熱性があまりにも低く、応用範囲が制限されることが挙げられる。また、従来のバイオプラスチックに用いられるモノマーの多くは食用の糖やデンプンによって生産されており、食料資源との競合という新たな問題も取り上げられている[3]。そこで、非可食の再生可能原料を発酵することで生産されるモノマーが注目されている[4]。例えば、セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど生物圏に最も多く存在する植物原料は、非可食かつ再生可能であり、石油由来原料の代替品として注目されている[5-7]。その中で、超剛直系高分子に直接関係するモノマーは 3-アミノ-4-ヒドロキシ安息香酸 (AHBA) であり、東京大学の大西教授らにより発酵生産方法の基礎が確立された[8]。さらに、これを用いたポリベンズオキサゾール (PBO) に関する特許も出願された[9] (図 1 a)。我々の論文が発表されるまではこの PBO がバイオベース高分子の中で最も高耐熱な有機材料であったと考えられる (10%重量減少温度 T_{d10} : 622°C)。ここで、この種の高分子のガラス転移温度は分解開始温度以下では検出されることは無く、耐熱温度は熱分解温度と同等とみなされる。

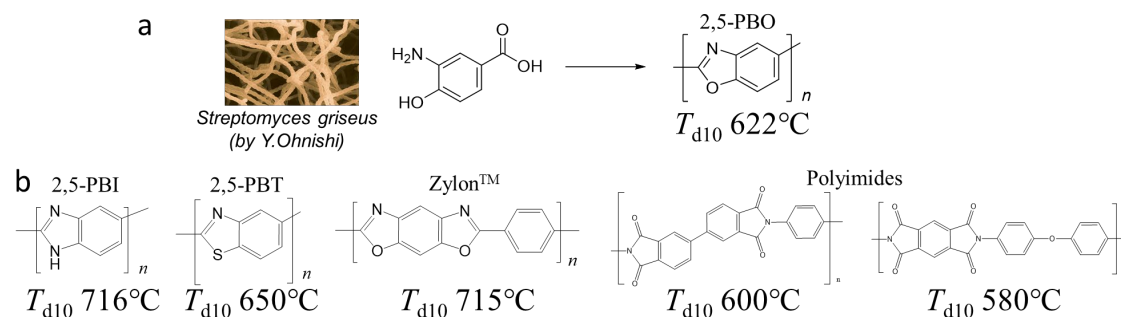


図1 超剛直系高分子の代表的構造 (10%重量減少温度 T_{d10} を併記した a) 放線菌由来モノマーからの 2,5-PBO の合成 b)その他の代表的超高耐熱高分子

一方、石油化学系プラスチックも含めて鑑みると、2,5-ポリベンズイミダゾール (PBI: T_{d10} 716°C) が、1980 年以降有機材料の中で最も優れた耐熱性を示すと考えられてきた[10-12]。PBO も PBI も芳香環の連続構造をもち基本的にはナフタレンが連続的につながったのと同様の剛直性を持ちながらも、ヘテロ環側が開環構造をとるために成型加工可能な前駆体を経由することが出来ることが特徴である。これにより繊維やフィルムなどの材料として活用できる。従って、より熱安定性の高いポリパラフェニレン、アセン、ナノカーボン類は成型加工性が無いために単独では材料とみなすことが出来ず、今回の比較対象とはしていない。PBI が PBO よりも高耐熱となるのは、分子鎖内の芳香環の共役連続構造があるだけでなく、水素結合や π - π スタッキングなどの強い分子鎖間相互作用があるためである[13,14]。もちろん、有機材料としての耐熱温度を上げるには無機充填材との複合化が常套手段となる[15]。しかし、有機材としての最も優れた機能である軽量性を維持するには、重い充填材を用いなくても高耐熱となるプラスチックが重要であり、これにより、部品の軽量化、エネルギー消費量の削減など持続可能社会構築への貢献度は高い。本稿では、大西教授に加え高谷教授（筑波大学）、荻野教授（神戸大学）らとの共同研究により得られた非可食セルロース系植物からの芳香族アミノ酸原料を出発物質として得られた PBI 系の超高耐熱性材料に関し報告する。結果として、アンチ共鳴安定化という新しい高耐熱高分子設計指針を提案することで史上最高耐熱プラスチックの開発に成功した。非可食セルロース系原料を用い、新規な分子設計により耐熱性バイオプラスチックを開発することは、SDGs のうち、SDG9（産業と技術革新の基盤）、SDG2（飢餓ゼロ）、SDG13（気候変動対策）への貢献が期待できる。

表 1 超高耐熱プラスチックの熱的力学的諸物性と市販のプラスチックとの比較

ポリマー ^a	η_{inh}^b (dLg ⁻¹)	T_{d1}^c (°C)	T_{d10}^c (°C)	T_g^d (°C)	CTE ^d (°C)	最大強度 ^e (MPa)	ヤング率 ^e (GPa)	破断歪み ^e (%)
2,5-PBI (DABA/ABA: 100/0)	2.3	475	700	ND	17.8	75±3.5	3.6±0.5	2.6
Bio-2,5-PBI (100/0)	—	470	716	ND	18.1	68	3.3	2.6
Ami-PBI (95/5)	2.4	495	720	295	21.0	71±2.9	3.1±0.7	3.1
Ami-PBI (90/10)	2.5	520	735	288	23.4	69±3.4	3.1±1.2	3.3
Ami-PBI (85/15)	2.6	575	745	313	15.4	68±1.7	3.2±0.3	3.4
Bio-Ami-PBI (85/15)	—	580	743	307	15.6	66	3.2	3.0
Ami-PBI (80/20)	2.4	440	697	279	17.9	63±2.4	2.8±0.9	3.6
Ami-PBI (60/40)	2.2	435	683	237	24	52±2.7	2.1±0.6	3.8
Ami-PBI (50/50)	2.1	430	640	223	32	42±3.2	1.8±1.1	4.7
<i>para</i> -Aramid (0/100)	1.9	370	485	ND	ND	33±1.4	1.4±0.2	5.5
Zylon™	—	565	715	315	-6	5800	180	3.5
Kevlar49™	—	275	585	~300	8.37	3000	112	2.4
Kapton™	—	500	580	380	32	231	2.5	72
Celazole™	—	165	570	427	23	100	5	2.2
PEEK	—	525	570	143	55	98	4	45
PPS	—	495	530	85	50	93	3.5	15
Nylon6™	—	390	415	47	80	75	2.4	15

a) PBI 誘導体 (Ami-PBI は ABA と AHBA との共重合体 ; Bio-はセルロース原料由来) と市販エンジニアリングプラスチック b)固有粘度 (濃硫酸) c)熱重量分析による (窒素雰囲気下) d) 線熱膨張係数 (熱機械分析) e) 引張試験による

【実験】

原料となる AHBA および 4-アミノ安息香酸 (ABA) は大西教授および荻野教授より提供されたセルロース由来品のものを用いた。セルロース原料としては製紙業の分別工程で回収されるクラフトパルプを用いた[16-18]。ただし、これらの原料は少量しか得られないために実験条件の最適化を行い段階ではアルドリッチ製のものを用いた。3,4-ジアミノ安息香酸(DABA)は 34AHBA から Smiles 転位を用いて合成されたものおよびアルドリッチ製のものを用いた。4-アミノ-3-メルカプト安息香酸 (AMBA) は ABA から誘導されたものを用いた。その他、溶媒、試薬は東京化成などから購入したものをそのまま用いた。これらのモノマーを用いて一般的な重合条件で各高分子を得た。具体的には、イートン試薬 (五酸化ニリン/メタンスルホン酸) およびポリリン酸を種々の割合で混合することで縮合剤兼重合溶媒としてとして用い、PBI 前駆体ポリアミドを得た。すべての PBI 誘導体前駆体ポリアミドを 400 °C に加熱することで、アミドアミン部位の閉環反応によるイミダゾール環形成を行った (図 1)。その結果、薄茶色粉末が得られた。いずれの PBI 誘導体粉末に対しても、濃硫酸を用いた粘度測定により高い固有粘度 η_{inh} が確認され十分に高い重合度の生成物が得られたと判断した (表 1)。

【結果と考察】。

1.1 バイオ由来 PBI 誘導体の設計

高い耐熱性の理由となるベンズイミダゾール結合は、芳香族オルトジアミンと一つのカルボン酸から得られる。最も単純な PBI のモノマー DABA で、2,5-ベンズイミダゾールを与える (図 1)。ジ (オルト-ジアミノ) アリール化合物と芳香族ジカルボン酸の重縮合物である別の PBI と比較すると、ポリ (2,5-ベンズイミダゾール) (2,5-PBI) は、一つのモノマーのみから単純な重縮合で合成できるため、バイオ由来プラスチック生産に適している。オルトジアミノ安息香酸を骨格とする天然化合物は存在しないため、(i) 複雑な化学反応を用いずにオルトジアミノ安息香酸へと変換でき、(ii) 微生物によって大量に生産できる化合物を探した結果、DABA の理想的な前駆体として AHBA を選択した (図 1) AHBA の中心の芳香環への求核反応性を高める簡単な化学修飾を行った後、Smiles 転位を用いてヒドロキシ基をアミノ基へと変換することで DABA を得た。続いて DABA のホモポリマーおよび ABA との共重合を行った。すべての PBI 重合体は 2~3%(v/v) のメタンスルホン酸を含むトリフルオロ酢酸で溶解が確認できた。PBI 溶液をキャストすることで透明性を持つ緑色/茶色のフィルムとなった (図 1、右の写真) [16]。

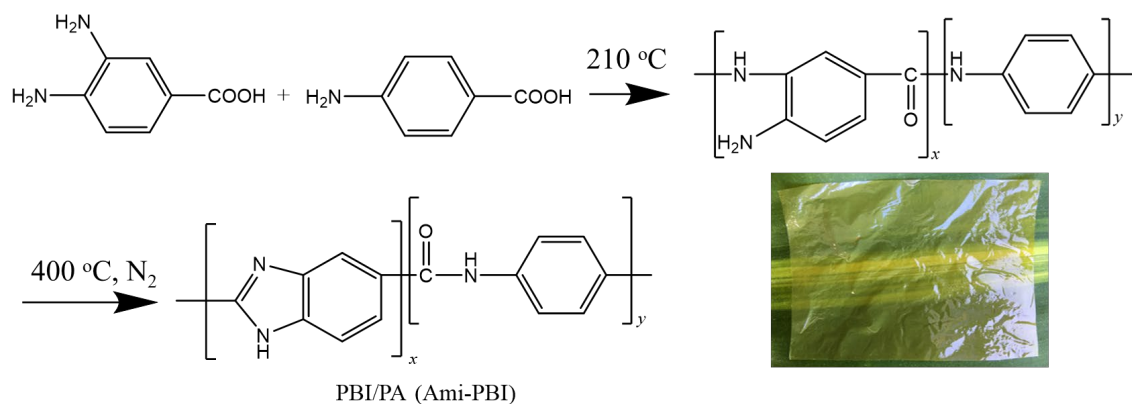


図 1 AHBA および ABA からの PBI アラミド共重合体の合成 (右写真: PBI ホモポリマーフィルムの写真)

1.2 熱物性分析

AHBA と ABA を共重合して得られる PBI アラミド共重合体フィルム (Ami-PBI) の熱的・機械的特性を TGA により調べた (図 2)。PBI フィルムでは 430°C 以上、アラミドでは 370°C 以上で質量損失が観察された (図 2 左)。1% と 10% の質量損失が観測された温度 (T_{d1} , T_{d10}) を表 1 にまとめ T_{d10} を PBI 含有量に対してプロットした (図 2 右) Ami-PBI の窒素雰囲気下および空気中における T_{d1} および T_{d10} の値は他の高性能プラスチックの T_{d1} 値よりもかなり高く、ABA を導入しても超高耐熱性を維持していることが分かる (表 1)。空気中における T_{d1} 値は 420°C 以上であり安全に実用に供することが可能と考えられる。これらの熱分解温度はいずれ DABA 含有量によって変化した。DABA 含有量 85% (ABA 15mol%) の時、最も高い値を示した。ABA ホモポリマーは PBI よりも遥かに耐熱性が低いにも関わらず、比較的少量の ABA を PBI 骨格に組み込むことで、Ami-PBI フィルムの熱安定性を高めたことは特筆に値する。

ポリマーの線熱膨張係数 (CTE) は、熱機械分析 (TMA) 法により解析した (表 1)。ABA の導入量が増加するにつれて、Ami-PBI の CTE 値は増加したが、ABA の導入量が少ない ($\leq 20\%$) ホモポリマー PBI およびコポリマー Ami-PBI の CTE 値は 17-20 ppm/K であった。この低い CTE 値 (~ 20.0 ppm/K) は、アルミニウム、銅、銀を含む特定の金属の CTE 値と同等であり、異種接合系材料の開発に関し非常に重要である。また PBI フィルムの引張試験を行った結果 (表 1) DABA ホモポリマーフィルムは、今回作製した PBI フィルムの中で最も高い引張強さ (75MPa) およびヤング率 (3.6 GPa) を示した。Ami-PBI フィルムの引張強さは 73~42 MPa, ヤング率は 3.4~1.8 GPa であり、いずれも ABA 含有量が増加するにつれて低下した。一方、DABA ホモポリマーフィルムは、最も低い破断伸び (2.6%) となった PBI 主鎖の高い剛直性は、高い破断強度と低い破断伸びの原因となる。本稿で作製した PBI フィルムのほとんどは、従来のバイオプラスチックであるポリブチレンサクシネート (34 MPa), ポリ 3-ヒドロキシブチレート (40 MPa), ポリ乳酸 (60 MPa) よりも高い引張強度であり、ポリイミドやポリアリレートのような芳香族バイオプラスチックと同程度であった[16]。

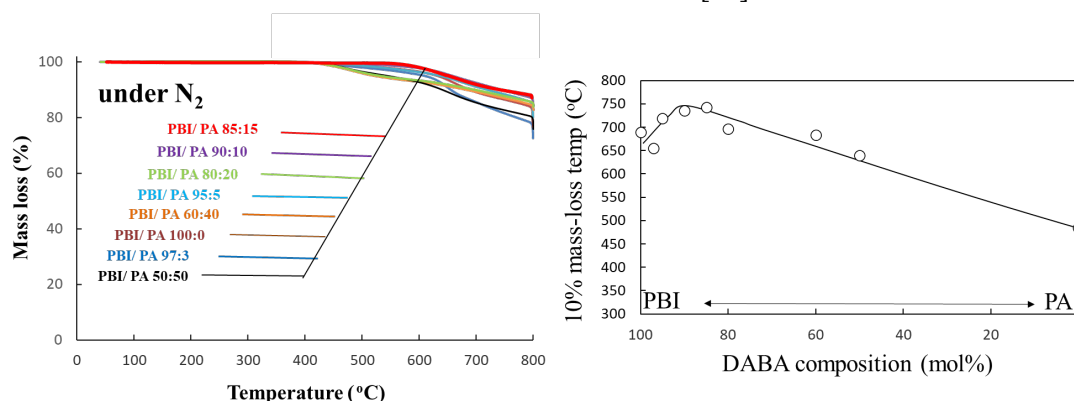


図 2 PBI アラミド共重合体の熱重量曲線と 10%重量減少温度の組成依存性

1.3 密度汎関数理論に基づく異常な熱分解温度上昇の説明

以上のように優れた熱的力学的物性を示すプラスチックフィルムが得られたが、熱分解温度の異常な上昇のメカニズムを説明する必要がある。これは、必ずしも芳香環のみからなる超剛直構造のみが耐熱性を高めるとは言えないことを意味し俄かには信じがたい。そこで、適切な説明を行うために計算化学を用いることとした。プラスチックの

熱分解開始はもっとも不安定と考えられる非晶領域において始まり、この部分の熱安定化はフィルム総体の熱安定性向上につながる。ABA 導入は一分子鎖の剛性が下がりエントロピー的には損失する方向の設計である。しかし、この損失を超えるエンタルピー増加が生じればエネルギー的に安定となるはずである。そこで、分子鎖間力の強弱を密度汎関数理論 (DFT) に基づいて算出した。まず、PBI の分子鎖間力は水素結合が支配していると考えられるため初期計算として以下を行った。PBI のイミダゾール N-H 基は、隣接する PBI 鎖の-N=基と水素結合を介して結合することができる (図 3)。一方、PBI にアミド結合を組み込むと、アミド結合の周囲にアミド-イミダゾールおよびアミド-アミドの新たな水素結合を導入することができる。そこでイミダゾール-イミダゾール、アミド-イミダゾール、アミド-アミドの水素結合エネルギーを比較するため、ベンズイミダゾール部分は2-フェニルベンズイミダゾール (2BI)、ABA 由来の部分はベンズアニリド (BA) を低分子量モデルとして DFT 計算を行った。2BI または BA の N-H (水素ドナー) と 2BI の-N=または BA の O=C (水素アクセプター) の間の相互作用を調べるため、2つの分子モデルを直交させて水素結合の部位を 2 Å に近接させて配置し (図 3A)、両モデル間相互作用を最適化した。この時、直交させるのは並行させると芳香環の水素原子がぶつかるのを避けるために2つの分子間にはある角度を持たせて近接させる必要があるからである。今回は単純化のために直交とした。2つの 2BI モデル、2BI と BA モデル、2つの BA モデル間の水素結合エネルギーは、それぞれ-13.32、-10.64、-6.85 kcal/mol と算出された。すなわち、3つの水素結合を作用させた分子鎖間力のうち、2つのイミダゾール環の水素結合を作用させた分子鎖間力が最も強いことが分かった。この結果は、PBI ホモポリマーの高い熱分解温度は2つのイミダゾール環間の強い水素結合に基づくものであり、イミダゾール-アミド間とアミド-アミド間の弱い水素結合相互作用フィルムを不安定化する方向となるため、実験結果とは逆であった。そこで、2BI などの単量体モデルではなく、中央にイミダゾール基を配置した3量体モデルで分子鎖間力を算出することとした (代表例図 3B)。具体的には(i) 2-フェニル(2,5-ターベンズイミダゾール) (BI-BI-BI)、(ii) 5'-ベンズアミド-2'-(2-フェニルベンズイミダゾール)ベンズイミダゾール(BA-BI-BI)、(iii) 2'-(4-ベンズアミドフェニル)-5'-ベンズイミダゾール)ベンズイミダゾール(BI-BI-BA)の3つの三量体モデルを用いて、中央の BI ユニットのイミダゾール N-H (水素ドナー) とイミダゾール-N= (水素アクセプター) を近接させて、単量体モデルと同様に直交するように配置して分子鎖間相互作用を調べた。これにより中心のイミダゾール環間の水素結合に対するベンズアミド導入の影響が推定できる。まず、2つの BI-BI-BI モデル間の分子鎖間相互作用は、-4.77 kcal/mol と見積もられた。一方、BI-BI-BI (水素ドナー) と BA-BI-BI (水素アクセプター) 間、BA-BI-BI (水素ドナー) と BI-BI-BI (水素アクセプター) 間の分子鎖間相互作用はそれぞれ-10.01 および-10.58 kcal/mol と算出された。同様に、BI-BI-BI (水素ドナーおよび水素アクセプター) と BI-BI-BA (水素アクセプターおよび水素ドナー) の間の分子鎖間相互作用は、それぞれ-12.68 および-12.46 kcal/mol と見積もられた。したがって、PBI モデルと2つの Ami-PBI モデルのどちらかの間の分子鎖間相互作用の絶対値は、2つの PBI モデル間の分子鎖間相互作用の絶対値よりもはるかに高かった (図 3B 表)。これは、PBI 鎖に少量の ABA ユニットの組み合わせることで、2つのイミダゾール環 (そのうちの1つは、得られるアミド結合の隣に位置する) の間の鎖間水素結合の相互作用が高まることを示すものであった。ベンズアミドを導入することは根本的に耐熱温度を下げるものであるが、ベンズアミドに隣接するイミダゾール環の水素結合を高める役割が

あると考えられ、これにより分子鎖間相互作用を上げる働きがあるために、ABA の少量導入においてはフィルム全体として安定化し耐熱温度が上昇すると考えられる。

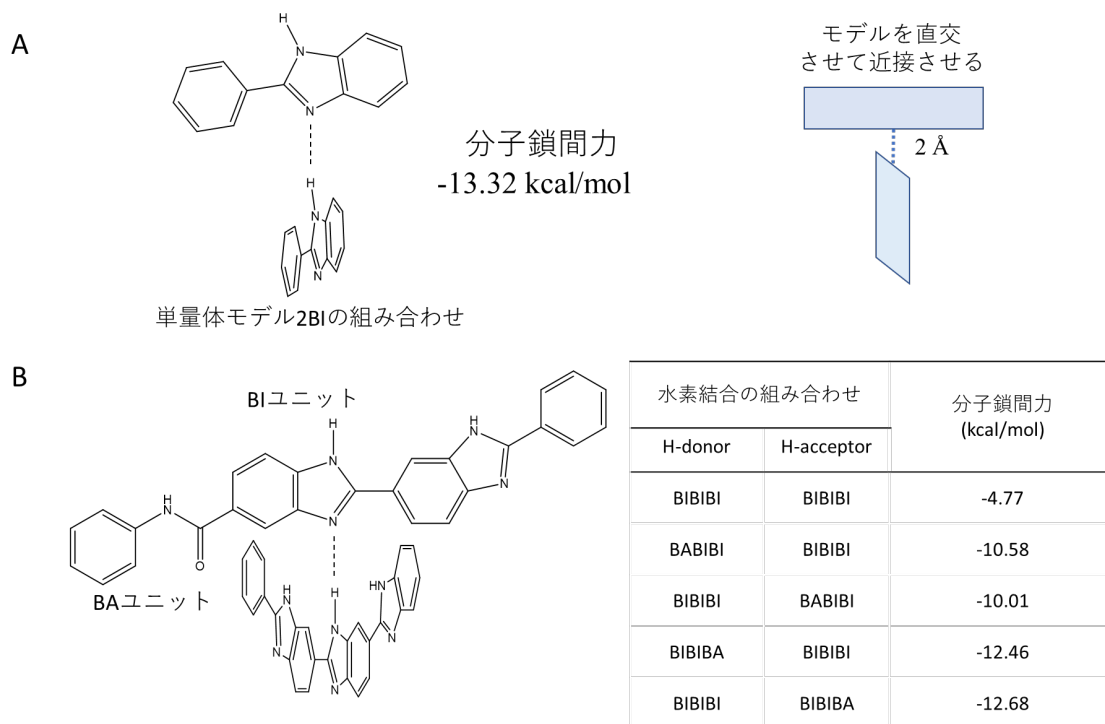


図3 DFT 計算に用いたモデルおよび算出された分子鎖間力 A) 単量体モデルの代表例 B) 三量体モデルの代表例 (表はベンズアミドを6単位中1つ導入した時の結果)

この結果は、隣接するイミダゾール環に対するアミド基の誘導 (I) 効果と共鳴 (R) 効果という観点から議論することが可能である。I 効果は、中央のイミダゾール上の N-H の水素ドナーおよび N= の水素アクセプターの両方に効果を引き起こし、諸刃として機能するため水素結合エネルギーに大きな影響を与えないはずである。したがって R 効果を議論したい。ここで、2つの三量体モデル BI-BI-BI の中央イミダゾール間を近接させたときの分子鎖間相互作用の絶対値 (-4.77 kcal/mol) は、2BI モデルのそれ (-13.32 kcal/mol) と比較して遥かに低いことから (図3B表)、R 効果は水素結合エネルギーに大きな影響を与えたと考えられる。そこで、イミダゾール環の鎖内共役長の増加による共鳴安定化が鎖間水素結合を弱めたものと考えた。BA-BI-BI および BI-BI-BA のいずれにおいても、BA ユニットの末端の BI ユニットの置換すると、R 効果が減少し、中央のイミダゾール間の水素結合能力が強まる。水素結合は一種の化学反応であり共鳴安定化が過度に起こると、電子的環境によってその芳香族性が変化するはずである。ヘテロ環の存在により芳香族性の変化しうるイミダゾール環は、これにより大きく安定化し水素結合能力は下がる。つまり、PBI の連続構造の伸長はその分子鎖間力を下げる方向にはたらくことを意味する。一方でプラスチックとして機能させるためには十分に高い分子量が要求される。そこで、共役長を下げる働きを持つ共重合ユニットの導入が意味をなす考察した。これを我々は「アンチ共鳴安定化」と呼ぶことで新しい高耐熱化法として提案する。ベンズアミドはそれ自体が水素結合能力を持つ一方、 π 共役の伸長は基本的には誘導しないためアンチ共鳴安定化には都合が良いユニットである[16]。

1.4 その他の共重合

上記で提案したアンチ共鳴安定化の拡張性を見極めるためにいくつかのコモノマーを用いて検証した。まず、AHBA と DABA の共重合を行った。つまり PBI に PBO を導入した場合である。これは極めて近い構造の3つの構造を共重合することで共鳴構造を若干乱すことでどの程度の効果があるかという視点である。しかし、これに関しては PBI と PBO のそれぞれの熱分解温度を直線的につなげただけの結果となり、アンチ共鳴安定化は起こらなかった[19]。しかし、PBO の導入にはフィルムの誘電率を極端に下げる効果があることが分かり、このメリットを維持するために、この共重合体にさらに第三成分として ABA を共重合する試みを行った（図4）。しかし、3つのモノマーを単純に混合して重縮合するだけでは十分に良いフィルムが得られなかった（図4A）。これは PBO もともとフィルム成型には向かないことが起因していると考えられる。そこで、フィルム成型性の高い PBI をある程度重合し、そこに AHBA および ABA を導入する方法を考案した。これにより、図4Bの右下に示すような強靱なフィルムを得るに至った。しかも、この系では ABA の少量導入によりアンチ共鳴安定化がみられ、最高で T_{d10} が 760°C にまで上がることが分かった。当初の目的である低誘電率化（k 値 2.4）に関しても達成された[20]。

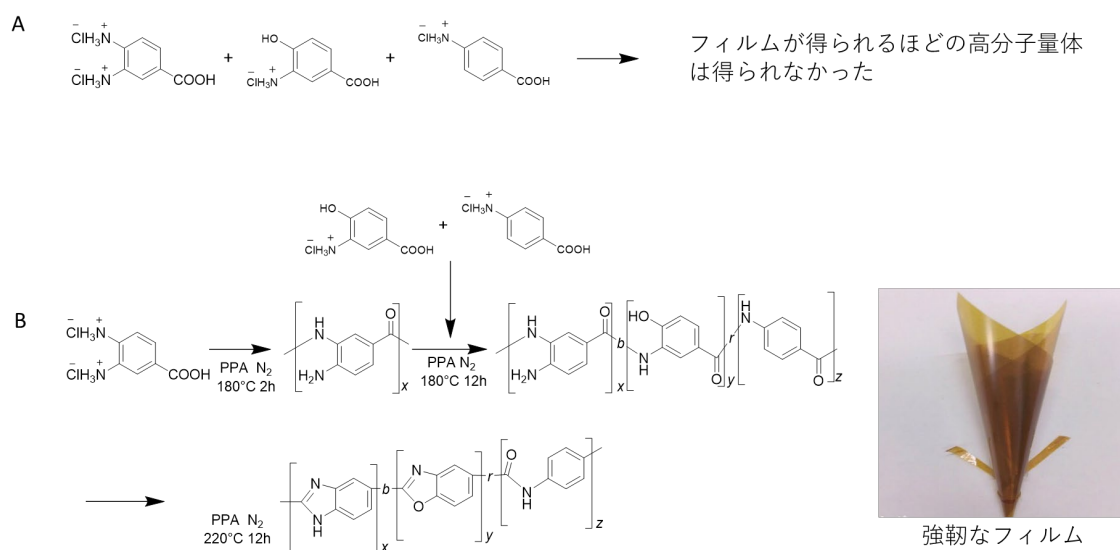


図4 AHBA、DABA、ABA の三元共重合による低誘電率かつ高耐熱な強靱フィルムの作製

PBI と PBO の共重合体に関してはアンチ共鳴安定化が確認されなかったが、極端にサイズの異なるヘテロ環を形成するポリベンズイミダゾール (PBT) と PBI との共重合に関しても検証した[21]まず、ABA の誘導体化によりバイオ由来の AMBA を合成した。これを DABA と共重合した結果、アンチ共鳴安定化がみられ AMBA の 10%導入により T_{d10} が 768°C になることが分かった。これは小生の一連の研究で最も高い熱分解温度であった。これにより、アンチ共鳴安定化は構造の大きく異なる芳香環の連続構造においても、適度に構造を乱す効果があれば高耐熱化することを示している。その他、多孔質かによる力学物性の向上や[22]、水素部位を重水素に置換することによる高耐熱化[23]など幅広く研究展開している。

【結論】

バイオプラスチックの使用と製造において現在直面している課題と機会を解決するため、持続的に再生可能な超高耐熱高分子の設計を行ってきた。これらのバイオプラスチックは、モノマー組成間の構造バランスと少量の異種モノマーの導入によるアンチ共鳴安定化による分子鎖間水素結合強化により、既存の超高耐熱プラスチックを超える高耐熱性（最高の T_{d10} : 768°C）を示した。無機材料にも匹敵するレベルの超高耐熱性は、有機プラスチックの耐熱性の上限を上げ、次世代有機無機複合材料への展開へとつなげる重要な一步となると期待したい。

本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金（基盤 A）（22H00332）、戦略的イノベーション創造推進事業（SIP2）「スマートバイオ」（バイオテクノロジー研究推進機構、NARO）の助成を受けて実施したものである。また、微生物生産において貢献頂いた東京大学大西康夫先生、筑波大学高谷直樹先生、神戸大学荻野千秋先生、誘電率評価において貢献頂いた新潟大学三俣哲先生、計算化学においてご指導いただいた東京大学岡崎進先生に感謝申し上げたい。

【参考文献】

- [1] Q. Xia, C. Chen, Y. Yao, J. Li, S. He, Y. Zhou, T. Li, X. Pan, Y. Yao, L. Hu, *Nat. Sustain.*, 4, 627, (2021).
- [2] EUBIO Admin, European Bioplastics e.V. <https://www.european-bioplastics.org/market/> February (2020).
- [3] R. P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram, *Prog. Biomater.*, 2, 8, (2013).
- [4] N. Peelman, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42305, (2015).
- [5] H. Kawaguchi, C. Ogino, A. Kondo, *Biores. Tech.*, 245, 1664, (2017).
- [6] J. C. Philp, R. J. Ritchie, J. E. M. Allan, *Trends in Biotech.*, 31, 219, (2013).
- [7] M. Winnacker, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.*, 37, 1391, (2016).
- [8] H. Suzuki, Y. Ohnishi, et al. *J. Biol. Chem.* 281, 36944 (2006).
- [9] S. Horinouchi, Y. Ohnishi, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 283163, (2004).
- [10] G. M. Wu, C. H. Hung, *J. Achieve. Mater. Manufactur. Eng.*, 17, 6, (2006).
- [11] Celazole® PBI <https://pbipolymer.com/celazole-pbi-products/t-series/>.
- [12] J. Yang, D. Aili, Q. Li, Y. Xu, P. Liu, Q. Che, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, R. He, *Polym. Chem.*, 4, 4768, (2013).
- [13] V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, *J. Macromol. Sci., C: Polym. Rev.*, 5, 409, (1971).
- [14] A. A. Izyneev, et al., *Russ. Chem. Rev.*, 36, 912, (1967).
- [15] A. Choudhury, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, 10, 5056, (2010).
- [16] a) A. Nag, T. Kaneko, Y. Ohnishi, et al. *Adv. Sus. Sys.* 5, 2000193 (2021); b) 大西康夫、金子達雄ら バイオサイエンスとインダストリー 79, 226 (2021)
- [17] Q. Xu, Y. Gao, M. Qin, K. Wu, Y. Fu, J. Zhao, *Int. J. Bio. Macromol.*, 60, 241, (2013).
- [18] M. Marinova, E. Mateos-Espejel, N. Jemaa, J. Paris, *Chem. Eng. Res. Design*, 87, 1269, (2009).
- [19] A. Nag, T. Kaneko, et al. *Polym. Degrad. Stabil.* 162, 29 (2019)
- [20] X. Zhong, T. Kaneko, et al. *RSC Adv.*, 12, 11885, (2022).
- [21] X. Zhong, T. Kaneko et al. *Macromolecules*, 57, 356 (2024)。
- [22] J. Zhou, T. Kaneko, et al. *Polym. Chem.*, 13, 4086 (2022)
- [23] X. Zhong, T. Kaneko, et al. *Chem. Lett.*, 52 819 (2023)