

Title	4-アミノ桂皮酸光二量体由来バイオベースポリイミドの合成
Author(s)	Phruetchika, Suvannasara
Citation	
Issue Date	2014-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12098
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	PHRUETCHIKA SUVANNASARA		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 342 号		
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日		
論文題目	Bio-based high performance polymers from 4-aminocinnamate photodimers (4-アミノ桂皮酸光二量体由来バイオベースポリイミドの合成)		
論文審査委員	主査	金子 達雄	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		寺野 稔	同 教授
		山口 政之	同 教授
		松見 紀佳	同 教授
		柿本 雅明	東京工業大学 教授

論文の内容の要旨

The development of bio-based polymers is indispensable for the establishment of a sustainable low-carbon society. A number of aliphatic bio-based polymers such as polyesters and polyamides have been developed, but their low glass transition temperature, T_g , limited their use for various applications. From this point of view, a high mechanical strength and Young's modulus are also necessary. One of the most advanced classes of high-performance polymeric materials is the polyimides (PIs), with excellent thermo-mechanical performance, high chemical stability, etc. However, bio-derived PIs were very difficult to be prepared since the aromatic diamines cannot be made using biosynthesis because they are incompatible with microorganisms and plant cells. Not only the development of high-performance but also degradable bioplastics are significant for sustaining a low-carbon society. PIs generally show excellent durability but less environmentally degradability which may sometimes induce the negative effects on establishment of green-sustainable society. Hence, the degradability under specific condition is strongly requested. The PIs should potentially be applied as super-engineering plastics that are highly durable under useful lifetime but degradable after usages.

Here, we used the photodimer of a microorganism-derived aromatic monoamine, 4-aminocinnamic acid (4ACA), to prepare bio-derived PIs based on its reaction with various tetracarboxylic dianhydrides. The high performance PIs are high thermo-mechanical properties, high transparency, good cell-compatibility, and UV degradation.

論文審査の結果の要旨

バイオプラスチックは、植物などに由来する再生可能資源を原材料とするプラスチックで、二酸化炭素削減と廃棄物処理に有効であるとされている。一方、そのほとんどは柔軟なポリエステルであり力学強度、耐熱性、機能性の面で従来のプラスチックより劣る。本論文では、光反応性を持つ微生物由来芳香族性分子である桂皮酸類に注目し、特に高反応性のアミノ置換基を持つ 4-アミノ桂皮酸に焦点を当て、この分子種から最も高熱力学的性能を持つとされるポリイミドを合成する条件を明らかにすることを目的として研究を進めた。

第一章では、従来報告されてきたバイオプラスチックをレビューすることで構造と物性の相関を解説し、同時にポリイミドの構造的特徴やこれらの応用例を説明することで、本論文の研究背景と目的を述べた。

第二章では、4-アミノ桂皮酸の光二量化条件を見出すことで、芳香族ジアミンモノマーである 4,4'-ジアミノ- α -トルキシリン酸ジエステルの合成方法を示した。同時に、単結晶 X 線構造解析によりトランス型の立体配座を持つことを明らかにした。また、その反応性を調べるためバイオ由来ジカルボン酸であるジピコリン酸と重縮合を行うことでポリイミドが合成できることを示した。

第三章では、前章で合成した 4,4'-ジアミノ- α -トルキシリン酸ジエステルと種々のテトラカルボン酸二無水物を反応させることで一連のポリイミド酸を合成し、そのキャストフィルムを熱処理することでポリイミドを得る条件を明らかにした。得られたポリイミドの物性を図った所、熱分解温度が 390–425°C、ガラス転移温度が 240°C 以上、最大 98 MPa の破断強度、最大 13 GPa の高ヤング率を示し、極めて高い熱力学的性能を示すことを見出した。

第四章では、前章で合成したバイオポリイミドの細胞適合性、透明性、屈折率、紫外線分解性などの機能性を確認し、当該バイオプラスチックが透明材料として強化ガラス代替となりうることを示唆し、かつ安定なプラスチックでありながらも UV-C という特別な紫外線を照射することで容易に分解できることを明らかにした。

第五章では、全ての章を総括し、バイオポリイミドの構造物性相関を纏めて説明した。

以上、本論文はバイオ由来ポリイミドを初めて設計・合成し、その構造物性相関を明確にすることで最も高い耐熱温度を持つバイオプラスチックを開発し、かつ機能性と分解方法を示すなど学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。