

Title	4-アミノ桂皮酸から金属結合基を持つバイオベースポリマーの合成とクロミズム
Author(s)	Jin, Xin
Citation	
Issue Date	2015-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12973">http://hdl.handle.net/10119/12973</a>
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	金 鑫			
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384号			
学位授与年月日	平成27年9月24日			
論文題目	Syntheses and chromism of bio-based polymers with metal binding groups from 4-amino cinnamic acid (4-アミノ桂皮酸から金属結合基を持つバイオベースポリマーの合成とクロミズム)			
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
		前之園 信也	同	教授
		谷池 俊明	同	准教授
		松村 和明	同	准教授
		高谷 直樹	筑波大学	教授

#### 論文の内容の要旨

The research in this thesis focused on the synthesis of high performance polyamides derivatives from bio-based 4-aminocinnamic acid. The development of these high performance bio-based polymers was crucial to establish sustainable low-carbon society. The important and interesting results throughout this study are summarized in the following parts.

In Chapter 2, bio-based aromatic diamine 4,4'-diamino- $\alpha$ -truxillic acid was successfully prepared as a photodimer of 4-aminocinnamic acid, bioavailable from genetically-manipulated *Escherichia coli*, even though the direct biosynthesis of aromatic diamines have never been reported. Photo-irradiation was a good synthesis method because it can be accurately targeted and highly selective. The single crystal of 4,4'-diamino- $\alpha$ -truxillic acid dihydrochloride was used to confirm the *trans*-stereoisomer product after UV irradiation. It also indicated that 4, 4'-diamino- $\alpha$ -truxillic acid dihydrochloride and 4,4'-diamino- $\alpha$ -truxillic acid methyl ester had high purity because small needles of crystal were able to be prepared. The polyamides was prepared from 4, 4'-diamino- $\alpha$ -truxillic acid methyl ester and phthalate acids, both bioavailable compounds. The relationship of its molecular structure and properties was clarified. The polyamide showed high thermal stability and high  $T_g$ . Nevertheless, their hydrolyzability were the crucial problems when used as high performance polymer in manufacturing process.

Chapter 3 described the synthesis of high performance bio-based PU which were used in

place of the polyamide. The synthesis of PUs was classify and quick. The reaction time only needed 2 hours at 100°C. The PUs showed high molecular weight and good thermal properties. In case fo PUs, they showed ultra high thermal resistance of  $T_g$  over 300°C and the solubility of PUs showed improvement because polyureas can dissolve in DMF/water mixed solvent. Based on the carboxylic acid I have successfully modified polymer under the film formed by the metal cation. I confirmed the mechanism of the modified film by FT-IR and research the modified film from thermal, mechanical and optical properties.

Not only thermal and mechanical properties, but also degradations of PUs were studied in Chapter 4. Because there are fuctional group, cyclobutane, existed, it became possible that the degradation products completely broke into small molecules. For the degradation, the photolysis speed was fast, only 28-32hs and hydrolysis speed was slow, 7 days, and the products include the diamino which could be the renewable compound for methyl diphenyl isocyanate and from the photolysis the products also had the cinnamon compound.

In summary (Chapter 5), the development of aromatic polyureas not only showed good performance on the thermal and mechanical properties but also showed excellent degradation process by UV and hydrolysis. On one hand the polyureas' thermal property just was a little weaker than polyamides, on the other hand the mechanical property was stronger than the polyamides. The degradation products of the polyureas could be the renewable sources for the polymers, which was useful to establish sustainable green society. They could be used to reduce the serious problems of plastic waste and petroleum source.

Keyword: bioplastics, polyamide, polyurea, reinforcement, 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、その生分解性が見込まれる場合には二酸化炭素削減効果とプラスチック廃棄物処理の両方に有効であるとされている。一方、そのほとんどは力学強度、耐熱性、機能性の面で不十分である。本論文では、微生物由来芳香族性分子である 4-アミノ桂皮酸類の二量体を芳香族ジアミンとして活用することにより、従来のバイオプラスチックであるポリエステルよりも高い分子間力を持つと期待できるポリアミドやポリ尿素を設計し、それらの合成条件を明らかにすることと、機能付与を行うことを目的として研究を進めた。

第一章では、従来の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、同時にポリア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体である 4,4'-ジアミノ- $\alpha$ -トルキシリン酸ジエステルを用いた種々のポリアミドおよびポリ尿素の設計と合成方法を示した。同時に、各種熱力学測定を行い、これらの構造と物性の関係を議論した。ポリ尿素はポリアミドを比較し耐熱温度が低かったが、力学強度が高かったために材料としての利用価値が高いと結論づけた。

第三章では、前章で合成したポリ尿素と各種金属イオンとの複合化に関する研究を進めた。ポリ尿素はカルボン酸と尿素結合を持つが、金属イオンはこれら両方の官能基と相互作用し一定量の吸着が行われることを見出した。その結果、元来無色に近いポリ尿素透明フィルムが金属イオンの吸着後には黄色から緑色に変色する現象を見出した。さらに、力学強度、ヤング率、破断伸度の増加が確認された。これらの現象を金属イオンの架橋作用と関係づけて議論した。

第四章では、第二章で合成したポリ尿素の分解性に関し述べた。分解方法として加水分解、微生物分解、光分解を選択した。その結果、加水分解はスムーズに行われ、微生物分解に関しても認められた。光分解に関してはキセノンランプを用いた紫外線照射により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、バイオポリアミドおよびバイオポリ尿素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尿素を初めて設計・合成し、その構造と機能の相関を明確にすることで一般的なバイオポリエステルよりも高い耐熱性を持つバイオプラスチックを開発した。また、その金属吸着機能および分解性を明らかにする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。