

Title	微生物由来フェニル乳酸誘導体からのバイオベースポリエステルの合成と物性評価
Author(s)	Nguyen, Hieu Duc
Citation	
Issue Date	2015-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12974
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	HIEU DUC NGUYEN		
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 387 号		
学位授与年月日	平成 27 年 9 月 24 日		
論文題目	Syntheses and characterization of bio-based polyester from microbial phenyllactate derivatives (微生物由来フェニル乳酸誘導体からのバイオベースポリエステル の合成と物性評価)		
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
		篠原 健一	同 准教授
		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

Suitable syntheses to apply bio-based compounds in producing polymer are earnestly desired in the field of bio-related materials. Microbial lactate derivatives phenyllactic acids PhLAs and D-hydroxyphenyllactic acid were used to synthesize bio-based polymers with various architecture and properties.

In chapter 2, optimization of a direct melt polycondensation in the presence of stable Lewis acids such as $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ resulted in poly(phenyllactic acid)s (PLPhLAs) with high molecular weight. As a result, the homo poly(L-phenyllactic acid), PLPhLA, with a number-average molecular weight (M_n) more than $100,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ were obtained and showed specific optical rotation α_D^{25} of 46° and the glass-transition temperature (T_g) of 55°C whose absolute values were higher than the reported values and was comparable with T_g of chiral-homopolyester poly(L-lactic acid). The properties of resulted PPhLAs were characterized in relation with their structure by nuclear magnetic resonance analyses.

In chapter 3, melt polycondensation reaction with tin metal catalyst under reduced pressure for branched polyester from DHPA and glycolic acid. The copolyester of DHPA with glycolic acid resulted in significantly high T_g polyesters of maximum 110°C . By spectroscopy study, we found that high T_g value of copolyester should be the result of hyperbranching property supported by trifunctional structure of DHPA as well as the addition of DHPA benzene ring into the branched polymer structure. Branching process of polymer is observed through gel-permeation chromatograph and nuclear magnetic resonance analyses showed the role of DHPA as branching generating point at each course of polymerization time. Thermal properties of branched polymer were records in relation with branching degree and architecture development of polymer chain.

In chapter 4, the trifunctional characteristic of DHPA is modified with the aim to increase thermostability of bio-based polylactate derivatives. I used modified microbial D-hydroxyphenyllactic acid (DHPA) as a monomer to produce polyester having benzene ring in its backbone. Several surveys of polymerization of DHPA's precursor were conducted with aliphatic and aromatic diacyl chloride. Firstly a reactivity of methylated DHPA in polycondensation with a series of aliphatic diacid chloride was confirmed to give semi-aromatic polymers. Next I prepared thermally-stable DHPA-based Polymers by polycondensation with aromatic diacylchlorides such as terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride. As a consequence, the polylactate derivatives showing a glass-transition temperature (T_g) as high as 130 °C without any additives was synthesized.

Keyword: bio-based polymer, lactate derivatives, glass-transition temperature, polymer architecture, polymer synthesis.

論文審査の結果の要旨

ポリ乳酸は再生可能資源を原材料としたプラスチックで既に実用化され、その二酸化炭素削減効果と生分解機能を活用した種々の用途が見出されている。しかし、その耐熱性が低いために工業用途に使用するのは困難な状況である。本論文では、ポリ乳酸に剛直な芳香環を導入した新しい分子設計を行うことにより、従来のポリ乳酸よりも高い耐熱性を持つと期待できるポリエステルを設計し、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、従来のポリ乳酸とその他のバイオポリエステルをレビューすることで構造と物性の相関を解説し、同時にこれらのポリエステルの合成方法や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、微生物由来のフェニル乳酸をモノマーとし、水の存在下でも安定に存在できるルイス酸を用いた新しい重合方法を述べ、分子量が10万を超えるポリフェニル乳酸を初めて合成した。これにより、本ポリマーのガラス転移温度と分子量の関係や旋光度の高分子鎖長との関係を明確にした。また、芳香環を側鎖に導入してもガラス転移温度はポリ乳酸と変わらないことが分かった。

第三章では、第二章の結果を受けて、芳香環を主鎖に導入する分子設計を提案した。用いたモノマーは三官能性の4-ヒドロキシフェニル乳酸であり、微生物生産により得られるフェノール酸である。本モノマーとグリコール酸を、第二章と同じルイス酸を用いて共重合することで高分岐高分子を得た。その結果、ガラス転移温度が80度前後のより高耐熱性のポリ乳酸誘導体を得るに至った。これにより、芳香環を主鎖に導入することが耐熱性向上に効果的であることを示した。

第四章では、主鎖により多くの芳香環を導入するために、第三章で使用した4-ヒドロキシフェニル乳酸のカルボン酸部位を保護し、代表的なバイオ由来芳香族物質であるテレフタル酸およびイソフタル酸を重合させた。その結果、ガラス転移温度が110°Cから130°Cにも上るバイオポリエステルを合成する条件を明らかにした。

第五章では、全ての章を総括し、フェニルポリ乳酸誘導体の構造物性相関を纏めて説明した。

以上、本論文は芳香族を導入したポリ乳酸を系統的に初めて設計・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フェニルポリ乳酸誘導体を開発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。