

Title	トルキシル酸由来高性能フォトニクスバイオポリ アミド材料の開発
Author(s)	舟橋, 靖芳
Citation	
Issue Date	2023-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18442
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, 先端科学技術研究科, 博 士

氏名	舟橋 靖芳		
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 566 号		
学位授与年月日	令和 5 年 3 月 24 日		
論文題目	Development of high performance photonic biopolyamides using 4,4'-diamino- α -truxillic acid		
論文審査委員	金子 達 雄	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	山口 政 之	同	教授
	松 村 和 明	同	教授
	谷 池 俊 明	同	教授
	石 毛 亮 平	東京工業大学	准教授

論文の内容の要旨

Bioplastics have been the subject of much research in recent years in the interest of a sustainable society. Bioplastics are also expected to contribute to transparent materials, one of the most important applications of plastics. In order to apply bioplastics as transparent materials, in addition to high transparency, it is desirable for bioplastics to have mechanical, thermal, and moldability properties. In this study, the other focused on biopolyamides derived from 4-aminocinnamic acid as high-performance transparent bioplastics.

This thesis is composed of following five chapters: Chapter 1 describes the background and objectives of this research.

Chapter 2 describes the synthesis of co-polymers with aliphatic dicarboxylic acids and the preparation of tough fibers and self-standing thin membranes. The mechanical properties of biopolyamides were controlled by selecting the type and quantity ratio of 4-aminocinnamic acid-derived diamines and dicarboxylic acids and aliphatic dicarboxylic acids for the synthesis of co-polymers.

In Chapter 3 describes controlling the solubility of biopolyamides and their composites with cellulose nanofibers. The methyl esters in the side chains of biopolyamides were hydrolyzed by alkali to give the polyamides water solubility. Further insolubilization was achieved by doping divalent metal ions into the prepared films. The toughness of the water-soluble polyamide was improved by compositing it with cellulose nanofibers while maintaining its transparency.

In Chapter 4 describes the control of refractive index by compositing with metal oxides. Composite membranes were prepared by sol-gel reaction of titanium or zirconium alkoxides. The refractive index of the resulting membranes was measured, and an increase in the refractive index was observed as the amount of metal oxide increased.

Composite films of titanium dioxide and biopolyamide were also prepared. The obtained films were transparent and flexible. Further TEM observation showed that titanium dioxide particles of a few nm in size were uniformly dispersed in the film.

Chapter 5 summarizes the design of optical materials based on 4-aminocinnamic acid-based biopolyamides.

In this study, the author focused on the main and side chain structures of biopolyamides. Since the structure of biopolyamides has many parts in common with other polymers, I believe that it can be expanded to design materials based on other polymers.

Keywords: Biobased polymers, Polyamide, Cinnamic acid, Cellulose nanofibers, Nanocomposites.

論文審査の結果の要旨

バイオプラスチックの重要性が高まり、その生産量が増加しているなかで、耐熱性の低さや機能性の乏しさから、実用されている範囲は広いとは言い難い現状である。本論文では、遺伝子組み換え大腸菌により生産可能なバイオ分子である 4-アミノ桂皮酸をターゲットにバイオポリアミドおよびその誘導体の合成と、高屈折率などの光学的特徴を与えることを目的としたバイオポリアミド複合体の調製を行い、以下のように纏めた。

第一章では、バイオプラスチックの現状と機能性高分子材料に関する研究背景を述べ、従来の研究例をレビューすることで、本研究の位置付けを行い、目的と意義を述べた。

第二章では、4-アミノ桂皮酸から光二量化反応により合成される α -トルキシル酸誘導体と、脂肪族ジカルボン酸をモノマーとしてポリアミド共重合体を合成し、そのファイバーおよび薄膜の力学物性と分子構造の相関関係について議論した。

第三章では、第二章のバイオポリアミドが側鎖にメチルエステルを有することに着目し、アルカリによる加水分解と対イオンの置換により種々のポリアミド塩を合成することで溶解性を制御する手法を確立し、さらに水系のフィラーであるセルロースナノファイバーとのコンポジット化を行い、その物性について側鎖構造の違いに着目して議論した。対イオンの価数を選択することによりバイオポリアミドに水またはメタノールに対する溶解性、または高い溶剤耐性の付与が可能となった。またバイオポリアミドのコンポジットのマトリックスとしての有用性も示唆された。

第四章では、第三章のポリアミド塩をマトリックスに、ゾルゲル法による酸化チタンまたは酸化ジルコニウムとのナノコンポジットを合成し、その屈折率を制御する手法を確立した。得られたコンポジットはいずれも高い透明性と屈折率を有し、中でも酸化チタンを 40wt% 導入したものは可視光域での屈折率が 1.7 を上回った。また、酸化チタンを導入したコンポジットフィルムにおいて、酸化チタンが直径数ナノメートル程度の非常に微細な粒子として分散していることが明らかとなった。

第五章では、全ての章を総括し、当該バイオポリアミドおよびコンポジットの構造と物性の相関を纏めて説明した。

以上、本論文は、透明プラスチック材料の高機能化における材料設計指針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。