

Title	4 - アミノ桂皮酸二量体をモノマーとするバイオベースポリアミド/イミドの合成
Author(s)	Kumar, Amit
Citation	
Issue Date	2016-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/13524
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	AMIT KUMAR
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 399 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 28 年 3 月 24 日
論 文 題 目	Syntheses of bio-based polyamide/imides derived from 4-aminocinnamic acid dimer as a monomer (4-アミノ桂皮酸二量体をモノマーとするバイオベースポリアミド／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 山口 政之 同 教授 松見 紀佳 同 教授 谷池 俊明 同 准教授 芝崎 祐二 岩手大学 准教授

論文の内容の要旨

Due to limitation of oil-field and hence petroleum-derived products, bio-based materials are indispensable in low-carbonation society establishment. Super engineering plastics from biomolecules are suitable for the materials in terms of available amount and cost. The development of these high performance bio-based polymers is crucial to establish sustainable low-carbon society. The syntheses of high performance bio-based polymer including polyamide and polyimides (PI)s with photofunction properties derived from bioavailable starting material was the uttermost focus of this research.

The bio-based monomers of polyamide and polyimide such as diamine and diacid were synthesized along with the synthesis of total bio-based polyamide. The detailed syntheses are discussed in Chapter 2. New route for the synthesis of monomer diamines 4,4'-diaminostilbene (DAS), 4,4'-(ethane-1,2-diyl)dianiline (EDDA) and diacid N,N'-diacetyl-4,4'-diamino- α -truxillic acid (DADTA) from bio-derived 4ACA was explored. The prepared monomers were characterized using ^1H NMR and ^{13}C NMR. A novel diamine i.e. 3,6-bis(4-aminobenzyl) piperazine-2,5-dione (BAPD) was prepared by a series of chemical modification starting with 4-aminophenylalanine (4APhe) by optimizing each step and the synthesis route was established. The prepared diamine DAS and diacid DADTA were employed to react in presence of TTP in DMAc to form total bio-based polyamide which was characterized by FT-IR, GPC and TGA. From TGA it was observed that the polyamide showed high T_{d10} at 367 °C.

In Chapter 3, fully bio-based and semi-bio-based PIs were synthesized and characterized w.r.t their thermal and mechanical properties. DAS and EDDA were synthesized from bioavailable molecule

via Grubb's coupling reaction. PAAs were synthesized by condensation polymerization of DAS with dianhydrides (yields: 90-98%). PAA films were prepared by spin-coating which were then thermally imidized to prepare PIs film. Molecular weights ranged $2.2 \times 10^5 - 4.0 \times 10^5$ g/mol for M_w . Inherent viscosities ranged 0.41-6.62 dl/g (PAA-1f highest). PIs showed high degradation temperatures of T10 ranging 500-600 °C. The tensile strength of PI-1f^{##} was found to be 132 MPa higher than that of KaptonTM. Thus every biopolyimide prepared here showed high thermal and mechanical properties. The effect of various factors such as polymerization time and mixture of dianhydride were carried out. As per GPC the 32 h polymerization time was found to be good, however, 24 h polyimides gave good thermal and mechanical properties. The polyimide from mixture of dianhydride possesses the properties lying from the polyimide from pure dianhydride.

Chapter 4 deals with the photo-functional properties of PAAs and PIs. All the PAAs synthesized from amine DAS were found to be UV-vis active and the fluorescence studies revealed the effect of UV-vis irradiation on PAAs. UV-vis irradiation was found to control the fluorescence intensity due to the crosslinking of PAA chains which was proved by ¹H-NMR hence UV-vis irradiation can help in modifying the polymers fluorescence properties to the desired one. The crosslinking and inter conversion of *trans* to *cis* to cyclobutane was proposed and confirmed.

KEYWORDS: stilbenes, polyimides, high performances, photofunctions, aromatic diamines.

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耐熱性の面で従来のプラスチックより劣る。本論文では、最近注目されている未利用資源である 4-アミノ桂皮酸 (4ACA) の新規利用方法を示したものであり、熱分解温度の高いバイオプラスチックを開発する分子設計指針を構築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-アミノ桂皮酸のメタセシス反応による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'-ジアミノスチルベンおよびその水素化体の合成方法を示した。また、その反応性を調べるために 4ACA の光二量体誘導体である 4,4'-ジアセトアミドトルキシル酸と重縮合を行うことでポリア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'-ジアミノスチルベン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アミド酸を合成し、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、10%重量減少温度が最大 587 °C、ガラス転移温度が 250 °C以上、最大 132 MP a の破断強度、最大 4.3 G P a 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。特に熱分解の指標である 10%重量減少温度は今まで報告されたバイオプラスチックの中で最高値である。

第四章では、前章で合成したバイオポリイミドの光機能性を調べた。紫外線を照射することで光反応を起こし、かつ蛍光強度が光照射により制御出来ることを見出した。

第五章では、全ての章を総括し、本論文で作成した一連の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、本論文は未利用資源でアル 4ACA のバイオ由来ポリイミドの原料としての新しいルートを示したものであり、最も高い熱分解温度を示すバイオプラスチック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。