

Title	4-アミノ桂皮酸からのバイオベースポリアミド誘導体の有機/無機複合体に関する研究
Author(s)	PHANTHUWONGPAKDEE, JAKKAPON
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17010
Rights	
Description	Supervisor:金子 達雄, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	PHANTHUWONGPAKDEE, Jakkapon		
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 501 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 2 年 9 月 24 日		
論 文 題 目	Studies on Organic/inorganic Composites of Bio-based Polyamide Derivatives from 4-aminocinnamic Acid		
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 教授
		松 見 紀 佳	同 教授
		松 村 和 明	同 准教授
		谷 池 俊 明	同 准教授
		Sandhya Babel	タマサート大学 教授

論文の内容の要旨

To expand the potential functions of high-performance bio-based polymers in the green society, organic/inorganic composites of these polymers were developed and tested for their suitable applications. The selected bio-based polymers in this study were biopolyamides (BPA) and biopolyimide (BPI). A multifunctional monomer, 4,4'-di(trimethylamino)- α -truxillic acid (Q-4ATA), was synthesized by the quaternarization of bio-based 4-aminocinnamic acid (4ACA) and was polymerized with various diamines to obtain a series of cationic BPA. All cationic BPA possessed high thermal properties, with 10% weight loss temperatures of 296 – 329 °C. One application of these cationic BPA bearing quaternary ammonium was the anion-exchange ability. They were employed to remove iodide (I^-) from the water. PA-R4 was highlighted as an entirely bio-based cationic polyamide as its precursors being Q-4ATA and the glucose diamine derivatives. It was calculated to have more than 95% use of renewable sources in the sustainability metric. With 120 min equilibrium time, more than 80% adsorption of 10 mg/L initial I^- concentration in 90 °C was confirmed. The ability of BPA to perform stable anion-exchange processes in various conditions has made them a new, sustainable, and promising system for anionic pollution remediation in water. For BPI, the flame retardant films having high optical transparency were developed from amino acid-based BPI salt with aluminum (BPI-COOAl) and copper ions (BPI-COOCu). The microscale combustion calorimetry analysis revealed that BPI-COOAl possessed high flame retardancy with 4.5 kJ/g total heat released and 427 s time to ignition. At the same time, high transparency of more than 80 % transmittance at a light wavelength of 450 nm and 64 MPa tensile strength were retained. The total heat released of 14.6 kJ/g and 47 MPa tensile strength were observed in BPI-COOCu. The char formation of Al₂O₃ and Cu₂O in their respective polymer complexes was deduced as main flame suppression mechanism. Comparing to the flame retardant films in the literature, the present films of BPI salts are advantageous in terms of flame retardancy and thermo-mechanical stability. Lastly, BPI complex

containing the carboxylate europium (BPI-COOEu) was produced with europium ions. Under 330 nm ultraviolet excitation, BPI-COOEu yielded emission bands at 579, 592, 616, 650 and 692 nm which were associated with the $5D_0 \rightarrow 7F_J$ ($J = 0 - 4$) transition of Eu^{3+} . The prominent band at 616 nm resulted in red emission that could be observed by naked eyes. The VOCs sensor application was tested, and the enhancements and quenchings in emission bands were detected after BPI-COOEu was left in contact with solvents.

Keywords: Polyamide; Polyimide; Ion-exchange; Flame Retardancy; Photoluminescent

論文審査の結果の要旨

生物資源の利活用やバイオ由来高分子材料の重要性はSDGs課題に対応するための重要課題である。一方、従来のバイオ由来高分子は脂肪族系ポリエステルがメインであり、官能基の導入が難しく機能性に乏しい。本論文では、遺伝子組み換え大腸菌により大量生産可能な希少アミノ酸である 4-アミノ桂皮酸の光二量体を題材に側鎖アミノ基の四級化修飾による新規モノマー合成および重合を行った。同時に、異なる側鎖部位であるカルボキシル基のアニオン化を進めることで、これらのバイオ由来芳香族ポリマーの水中からのアニオンまたはカチオン吸着を用いた有機無機複合体の作製とその高機能化を行うこと目的として研究を進め、以下のように纏めた。

第一章では、バイオ由来高分子、4-アミノ桂皮酸由来高性能高分子、有機無機複合体に関する研究背景を述べ、従来報告されてきた論文をレビューすることで、本論文の位置づけを行い、目的、意義を述べた。

第二章では、4-アミノフェニルアラニンの光二量体である 4,4'-ジアミノトルキシル酸のアミノ基の四級化と得られた新規カチオン性モノマーの重合ルートを構築した。得られたポリアミドのカチオン性4級アミンの側鎖を用いて、ヨウ素などのアニオン性物質の水中からの吸着力を持つことを示した。これは放射性ヨウ素の汚染水からの吸着に活用できるものと期待できる。

第三章では、第二章で利用した 4,4'-ジアミノトルキシル酸を異なる利用方法で合成したバイオ由来ポリイミドの側鎖官能基であるカルボキシル基を用いて、アルミニウムイオンなどのカチオン性物質の水中からの吸着力を明確にした。これにより得られたアルミニウム/ポリイミド複合体を中心に難燃性試験を行い、最も高い難燃指標である V-0 (UL94 垂直燃焼試験) の性能を持つことを証明した。

第四章では、第三章で合成した金属/ポリイミド複合体の中でも蛍光性金属であるユーロピウムおよびテルビウムを複合化させたものを題材にその発光機能を調べた。その結果、ポリイミド主鎖骨格が示す蛍光とこれらの金属が示す発光挙動が相関し、それぞれ単独では示し得ない特殊な発光挙動を示すことが分かった。

第五章では、全ての章を総括し、当該 4-アミノ桂皮酸由来高分子の吸着機能と、これを拡張して得た有機無機複合体の構造機能相関を纏めて説明した。以上、本論文は新規なバイオ由来高分子の設計と合成およびその物質吸着機能付与を行い、かつ得られた有機無機複合体の性能と機能を見出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。