

Title	超高耐熱性と誘電性能を示す芳香族バイオポリベンザゾールの開発
Author(s)	鐘, 顕铸
Citation	
Issue Date	2022-06
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18031
Rights	
Description	Supervisor: 金子 達雄, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	ZHONG, Xianzhu			
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 542 号			
学 位 授 与 年 月 日	令和 4 年 6 月 24 日			
論 文 題 目	Development of aromatic biopolybenzazoles showing ultrahigh thermoresistance and dielectric performance			
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
		谷池 俊明	同	教授
		松村 和明	同	教授
		藤ヶ谷 剛彦	九州大学	教授

論文の内容の要旨

Bio-materials are of great significance for sustainable development of society due to the restriction of fossil fuel-based resources. Tremendous efforts have been focusing on developing bio-based materials have comparable performance with fossil fuel-based materials. Work in this thesis described the syntheses and characterizations of bio-based polybenzazoles with high thermal resistance and dielectric performance.

In chapter 2, conventional 2,5-polybenzoxazole and new 2,6-polybenzoxazole were synthesized from bioderived 3-animino-4-hydroxylbenzoic acid and 4-amino-3-hydroxylbenzoic acid respectively. There is no significant difference between there thermal resistance in homopolymer state. However, after copolymerized with polybenzimidazole, in the same molar composition, 2,6-polybenzoxazole-*co*-polybenzimidazole presents an obvious higher thermal decomposition temperature than 2,5-polybenzoxazole-*co*-polybenzimidazole, the highest 10% mass loss temperature reaches 740 °C, the obtained copolymer can be used to fabricate pliable film, suggesting this copolymer is promising to be utilized as thermoresistant materials.

In chapter 3, polybenzothiazole was synthesized from bio-based resources for the first time. The precursor monomer 4-amino-3-mercaptobenzoic acid was synthesized from bio-derived 4-aminobenzoic acid, and the obtained monomer was copolymerized with PBI and obtained a series of copolymers. The thermoresistance and dielectric properties were characterized. The copolymer presents an increasing thermal stability as increasing the amount of PBI, this is probably due to existence of hydrogen bond elevated the thermal stability. Besides, polybenzothiazole-*co*-polybenzimidazole presents dielectric around 3, lower than most of the dielectric polymers. This is probably due to the low-polar structure of thiazoles, enhanced the dielectric performance of the copolymers.

In chapter 4, terpolymer poly{benzimidazole-*b*-(benzoxazole-*r*-amide)} with a block structure was synthesized with a stepwise terpolymerization of 3 monomers. The obtained terpolymers present ultrahigh thermal resistance, and the thermoresistance increases with the increasing molar compositions of polyamide, the mechanism of this was revealed by DFT calculation, the result indicate that the appropriate amount incorporation of polyamide can impede the resonance effect and thus increase the molecular interaction enthalpy, as a result, the thermal stability is enhanced, the high thermoresistance is attributed to the hydrogen bonds. Besides, the dielectric constant of the terpolymers vary within 2.4 to 3, showing an outstanding dielectric performance. Considering the high

performance in both thermal and dielectric properties, the terpolymer was successfully utilized as a coating material for copper coil, indicating the terpolymer is promising to be used as thermostable insulating materials.

In conclusion, polybenzazoles having ultrahigh thermal stability were designed and synthesized bio derived resources. The obtained polymers exhibit outstanding performance in mechanical and dielectric properties besides thermal resistance, making them promising to be utilized as high-performance thermal dielectric material. The successful synthesis of polybenzazoles from bio resources provides an approach to offset the negative influence of the depletion of petroleum resources. The exploration of hydrogen bond interaction enthalpy revealed the impact of H-bond on thermal stability and this can be of great significance for the chemical design and construction of polymers.

Keywords: polybenzazoles, thermoresistance, low-k, copolymer, H-bond

論文審査の結果の要旨

バイオプラスチックの重要性は年々高まっている中で、耐熱温度などの性能は低く機能にも乏しいのが現状であり実用化された例はあまりにも少ない。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安息香酸誘導体をターゲットにポリベンズイミダゾールおよびその誘導体を合成し、高い熱的物性のフィルムを与えるための分子設計を行い、かつ低誘電率などの特徴を与えることを目的として研究を進め、以下のように纏めた。

第一章では、バイオプラスチック、高性能高分子の合成論と応用、安息香酸誘導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、目的と意義を述べた。

第二章では、最も効率よく微生物生産される 4-アミノ-3-ヒドロキシ安息香酸を出発物質として得られるバイオポリマーであるポリベンズオキサゾールとそのポリベンズイミダゾールとの共重合体を合成しその構造物性を他の類似構造高分子と比較することで議論した。

第三章では、4-アミノ安息香酸をポリベンズチアゾールのモノマーである 4-アミノ-3-メルカプト安息香酸へと変換する手法を確立し、その単独重合体およびポリベンズイミダゾールとの共重合体を合成した。これは第二章の高分子の O を S へと変換したものであるが、この変換によりフィルムの構造物性がどのように変化するかを調べ、結果として誘電率をある程度低く抑えたまま 10%重量減少温度を上昇させることに成功した。

第四章では、前勝までにポリベンズイミダゾールの周囲の環境が共重合体の分子間力に影響を及ぼすことが分かったため、イミダゾールユニットの環境をより大きく変化させるためアミドおよびオキサゼーの両方を導入することで三元系の共重合体を合成することとした。結果として、ポリベンズイミダゾールをある程度重合した後にコモノマーを導入する合成法を見出すことで、フィルム化の可能な高分子を得た、得られたフィルムの 10%重量減少温度は特定の組成に於いて 760℃にも達し、あらゆるプラスチックの中で最も高い熱分解温度となった。その理由を計算化学的に議論した。さらに低誘電率となる組成を明確にし、実際にコイルを作成することで高い電流値を流しても耐えられることを実証した。第五章では、全ての章を総括し、当該ポリベンズイミダゾール誘導体の構造物性相関を纏めて説明した。以上、本論文は最も高耐熱なプラスチックフィルムの作製と低誘電性を与える分子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。