

Title	バイオベースポリウレアの合成とその実現
Author(s)	熊倉, 拓哉
Citation	
Issue Date	2023-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18433
Rights	
Description	Supervisor: 金子 達雄, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	熊倉拓哉		
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 557 号		
学位授与年月日	令和 5 年 3 月 24 日		
論文題目	Syntheses and Materialization of Bio-based Polyureas		
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
	谷池俊明	同	教授
	山口政之	同	教授
	松村和明	同	教授
	石毛亮平	東京工業大学	准教授

論文の内容の要旨

Due to the limited availability of products derived from oil fields and petroleum, biobased materials are essential for building a low-carbon society. Researchers are trying to reduce the consumption of non-renewable resources produced by synthetics by utilizing alternative materials such as natural biopolymers. The relationship between polymer structure and physical properties is critical in materials design. Engineering plastics from biomolecules are well suited for such materials in terms of available volume and cost. Development of such high-performance and high-performance biobased polymers is very important for building a sustainable low-carbon society. In this paper, we focus our research on the synthesis of high-performance polyureas from bio-based furan, aromatic, and heterocyclic compounds. The development of such high-performance biobased polymers is essential for the realization of a sustainable low-carbon society. Important and interesting results obtained through this research are summarized in the following parts.

In Chapter 2, syntheses of polyureas with furan as the main chain using AMF and the addition of sol-gel transition, self-healing, and cross-healing functionalities via the Diels-alder reaction. Bio-based polyureas with furan rings in the main chain were synthesized from 2,5-bis(aminomethyl)furan in DMAc and various diisocyanate compounds via a one-step solution polymerization route. The physical properties of the polyurea samples were determined by H-nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Thermophysical properties of polyurea samples have been investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. A reversible DA reaction between furan and maleimide was used to successfully crosslink furan polyurea and bismaleimide. The polyurea gel exhibited repair properties based on dynamic bond recovery and was found to adhere to the fracture site at 60°C. Reversible sol-gel transition based on DA reaction provided temperature-responsive gels.

In Chapter 3, aromatic diamine 2-(4-aminophenyl) ethylamine (4APEA) was produced by fermentation using genetically engineered *Escherichia coli* and its condition optimization was evaluated. The fermented 4APEA was purified from the medium and polymerized with methylene diphenyl diisocyanate and hexamethylene diisocyanate to produce polyureas. 10% weight loss temperature (T_{d10}) results were above 276°C, respectively, which is comparable to other heat-resistant aromatic temperatures of other thermostable aromatic polyureas. This study is the first to synthesize polyureas from microbial aromatic diamines. Their excellent thermal stability will be useful in the industrial production of heat-resistant polymeric materials.

Chapter 4 presents the synthesis of functional polymers that promote degradability by imparting photo-induced hydrophilicity to biobased polyureas. Itaconic acid, which can be produced from biological sources, is used to synthesize diamine oligomers. We will then synthesize various polyureas by reacting them with typical diisocyanates

and compare them with biogenic polyureas we have prepared so far and evaluate the structure-property relationship. The preliminary review will introduce the synthesis of new itaconic acid-derived polyurea and the evaluation of its thermophysical and photoresponsiveness properties.

As conclusions, the development of biologically derived polyureas showed good thermal and mechanical performance. The introduction of a furan ring into the main chain was accompanied by thermo-reversible reactions, enabling self-healing properties and controlled sol-gel transition. These polyurea materials are not only expected to be applied to temperature-responsive actuators, self-healing agents, and heat-resistant coatings, but also to help build a sustainable green society.

Keywords : bio-based monomer, polyurea, aromatics, self-healing, stimulus responsiveness

論文審査の結果の要旨

SDGs 課題に対応するため、バイオプラスチック開発の重要性は年々高まっている。しかし、耐熱温度等の性能は低く機能にも乏しいことに加え、その原料となるモノマーの種類も多くはないことが現状であり社会のニーズに答えられるレベルに至っていない。本論文ではグルコースより産生されるバイオベースジアミンをターゲットに、ポリウレアおよびその誘導体を合成することで、バイオプラスチックの太陽化に貢献する研究を展開した。さらに、主鎖構造の分子設計を行うことで、高い熱的物性および熱応答性・光応答性などの機能性を付与す研究を進めた。論文構成は以下の通りである。

第一章では、バイオプラスチック、各種バイオベースモノマーの性質、高性能高分子の合成論と応用、ポリウレアに関し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。

第二章では糖より誘導される 2,5-bis(aminomethyl)furan (AMF)を用いた新規ポリウレアを合成し、各ジイソシアネートの構造を組込むことで構造物性相関の評価および従来の芳香族ポリウレア等と比較することで議論した。また、ビスマレイミドの添加により熱応答性及び自己修復性ゲルを作製した。さらに、異なる網目構造を有するポリウレアゲルを Diels-Alder 反応によって異種接合する初の例を示した。

第三章では微生物より産生した 4-aminophenylethylamine (4APEA)を用いたポリウレアを合成した。遺伝子組み換え大腸菌の発酵生成物を重合に直接使用した例は初めてであり、また従来のポリウレアよりも高い耐熱性を達成した。第二章のポリウレアと構造物性相関の比較をし、物性の制御および複素環式芳香族の優位性を示した。

第四章では、植物を原料に発酵産生可能なイタコン酸を用いて、ピロリドン環を有するジアミンモノマーおよびそれを主鎖に有したポリウレアを合成し、光に対する応答性を評価した。結果、紫外光照射により、一定の崩壊性および親水性を付与することが可能であることを見出した。

第五章では、すべての章を総括し、当該バイオベースモノマーおよびポリウレアの合成およびその構造物性相関をまとめて説明した。

以上、本論文は、新規バイオ由来モノマーを利用したポリウレアの設計と合成およびその物性、機能の評価を行い、芳香族および複素環式、脂環式構造に起因する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。