

(様式11)

論文審査の要旨 (課程博士)

生物システム応用科学府長 殿

審査委員 主査 荻野 賢司 ⑩

副査 中田 宗孝 ⑩

副査 富永 洋一 ⑩

副査 赤井 伸行 ⑩

副査 稲澤 晋 ⑩

学位申請者	物質機能システム学 専修 平成 25年度入学 学籍番号 13701104 氏名 孫 洪
申請学位	博士(工学)
論文題目	Synthesis and characterization of aromatic polymers from vanillin derivatives (バニリン誘導体を由来とした芳香族ポリマーの合成と評価)

論文審査要旨 (2,000字程度)

第一章では環境に関わる背景やバイオベース高分子の現状についてまとめている。さらにバニリン誘導体に関して概説し、それらを出発原料として利用して高分子を合成することの必要性、意義を述べ、本研究の目的としてまとめている。

第二章ではバニリンからポリ(エーテルベンゾオキサゾール)の合成について述べている。バニリンから4段階の反応でAB型モノマーを合成し、縮合剤を用いて前駆体のポリ(エーテルヒドロキシアミド)を合成している。その後、塗膜後熱閉環脱水反応により目的とするポリ(エーテルベンゾオキサゾール)への変換した。モノマー、ポリマーは核磁気共鳴等の分光学的手法で構造解析し、DSC、TG-DTA等で熱特性について解析している。得られたポリマーは柔軟で自立できるフィルムを与えた。得られたポリ(エーテルベンゾオキサゾール)は分解温度までガラス転移温度が観察されなかった。機械的強度を評価したところ、ヤング率が5.2 GPa、引張強度が117 MPaと市販ベースのエンジニアプラスチックと同等以上の特性を示すことがわかった。

第三章ではバニリン誘導体から4段階の反応でシッフ塩基タイプのモノマーを合成し、エステル交換反応により芳香族ポリエステルを合成している。同じくバイオベースのフェルラ酸やクマル酸との共重合反応についても検討している。それぞれ核磁気共鳴等の分光学的手法で構造解析した。また、ガラス転移温度は100℃程度であることがわかった。それぞれの高分子は青色の蛍光を示したが、対応するモノマーと比較して長波長シフトとピークの広幅化が観察された。構成単位が分子内電荷移動型の発光色素であり、それらを一方向に配列した形式のポリマーでは、単位同志の相互作用が働いたことが原因と考えられる。

第四章では、フェルラ酸誘導体のラジカル共重合体について検討している。フェルラ酸は1,2-二置換タイプのエチレン性化合物であり、単独重合は難しい。しかしながら、スチレンまたはフェルラ酸の脱炭酸反応で合成した、4-アセトキシ-3-メトキシスチレンとは共重合が進行することを見出し、フィンマン-ロス法により、それぞれのモノマーの共重合反応性を求めた。一方、メタクリル酸メチルとは共重合が進行しなかった。メタクリル酸メチルは1,1-二置換モノマーであり、成長末端のラジカル周りの立体障害が大きいことが原因と考えられる。¹³C核の核磁気共鳴法により合成したスチレンとの共重合体のマイクロ構造を解析した。スチレンが95%以上含まれる共重合体においてフェルラ酸誘導体由来のカルボニル基のシグナルは174 ppm付近に現れる。このシグナルは2本に分裂して観察された。フェルラ酸誘導体の成長末端

が芳香環が置換された炭素上ラジカルであることと、2重結合の開裂様式がトランスであると仮定するところのシグナル分裂はフェルラ酸誘導体の隣接したスチレンの立体配置に依存することが推定された。

第五章では本研究の成果をまとめ、さらに将来の展望についても記述している。

本論文は、バイオベースの材料であるバニリン及びバニリン誘導体を原料に芳香族高分子を合成し、詳細に構造解析、特性解析をしている。これらは工学的、工業的に寄与するものであり博士(工学)の学位論文としての十分な価値があると認めた。