

ひまし油由来エステル結合導入による化学分解・生分解性 ポリウレタンエラストマーの創製

菱輪 岳郎 漆崎 美智遠 阪口 壽一 橋本 保

福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻 〒910-8507 福井市文京 3-9-1

Synthesis of Chemo-Degradable and Bio-Degradable Polyurethane Elastomers Containing Castor-Oil Ester.

Takero MINOWA, Michio URUSHISAKI, Toshikazu SAKAGUCHI, and
Tamotsu HASHIMOTO

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering,
University of Fukui 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507

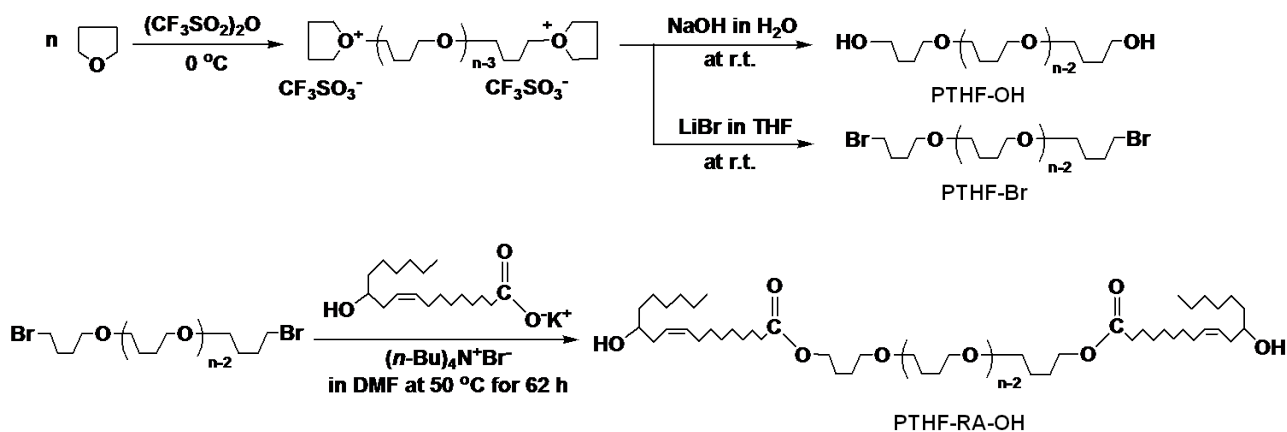
Ricinoleic acid derived from castor oil was utilized for the preparation of ester linkages-containing poly(tetramethylene ether) [or poly(tetrahydrofuran)] glycol {HO-CH[(CH₂)₅CH₃]CH₂CH=CH(CH₂)₇-C(=O)O-[(CH₂)₄O]_{n-1}-(CH₂)₄-OC(=O)-(CH₂)₇-CH=CH-CH₂CH[(CH₂)₅CH₃]-OH; PTHF-RA-OH}. This polyol was reacted with two-fold amount of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate followed by the chain-extension reaction with 1,4-butanediol to give a new polyurethane with degradable ester moieties. The obtained polyurethane (PTHF-RA-BD-PU) exhibited similar thermal and mechanical properties to those of the polyurethane (PTHF-BD-PU) prepared from poly(tetramethylene ether) [or poly(tetrahydrofuran)] glycol (PTHF-OH). The treatment of PTHF-RA-BD-PU with potassium hydroxide in tetrahydrofuran/ethanol (9/1 v/v) solvent in the presence of a small amount of water caused hydrolysis reaction of the recinolate ester linkages to give the mixture of PTHF-OH and the urethane oligomers capped with ricinoleic acid moieties. The extraction of PTHF-OH with methylene chloride from the mixture resulted in the recovery of PTHF-OH in over 90% yield based on the poly(tetrahydrofuran) segments of PTHF-RA-BD-PU. Enzymatic degradation of PTHF-RA-BD-PU was carried out with lipase as a catalyst. Both of the heterogeneous reaction with film specimens in water using phosphate buffer solution (pH 7.4) at 37 °C and the homogeneous reaction in *N,N*-dimethylformamide at 45 °C caused the decrease in the molecular weight of PTHF-RA-BD-PU. This is probably due to the lipase-catalyzed hydrolysis of the recinolate ester groups of PTHF-RA-BD-PU.

KEYWORDS : *Poly(Tetramethylene Ether) Glycol, Castor Oil, Ricinoleic Acid, Polymer Degradation, Chemical Recycling*

1. 緒 言

廃棄材料を化学反応により分解して原料や中間体を再生し、それらを再び材料合成に利用するのがケ

ミカルリサイクルである。高分子のケミカルリサイクルの克服すべき問題は、これまで製造されてきた一般の汎用高分子材料はもともと分解するようには設計されていないため、化学分解するには高温、高圧といった過酷な分解反応条件が必要なが多く、効率やコスト面で現実的でないことである。たとえば、フォーム材、ゴム・エラストマー、繊維、樹脂として多用されているポリウレタン材料をケミカル



Scheme 1. Synthesis of PTHF-based polyols (PTHF-OH and PTHF-RA-OH) and polyol precursor (PTHF-Br).

リサイクルするため、ウレタン結合を加水分解、アルコール分解、アミン分解し、原料であるポリオールを再生する試みは以前から活発に研究されている。^[1]しかし、化学的にも熱的にも安定なウレタン結合を分解するには過酷な反応条件が必要で、そのため原料ポリオールと同じポリオールを高収率で再生させることはできない。そのため、ポリウレタンのケミカルリサイクルはほとんど普及していない。

我々は、資源循環型社会に真に対応したリサイクルを実現するには、分解して原料分子を再生できる結合部位を分子構造中に有した高分子を、材料の設計の段階から意識して開発することが重要と考えた。^[2]このような高分子材料としてこれまでに、酸の作用により分解するアセタール結合を分子構造中に導入したポリウレタンエラストマーとポリウレタンフォームの開発を行った。^{[2]~[5]}その性能は従来のポリウレタン材料とほぼ同じレベルであり、適当な酸強度の酸性水溶液を作用させると、室温、常圧でアセタール結合が加水分解し、対応する原料ポリオールがもともと使われた重量に対して約80%の収率で再生されることを明らかにした。^{[2]~[5]}しかし、この分解可能なポリウレタン材料は、分解生成物として原料ポリオールとともにアセトアルデヒドを発生した。アセトアルデヒドは揮発性有機物質に当たり、たとえば自動車室内や建物の中で使用されるウレタ

ン材料^{[6], [7]}にとっては危険因子であると懸念され、現在のところ実用化が見送られている。

その点を踏まえ今回は、分解しても有害物質を発生しない分解性結合として、植物由来のリシノレイン酸エステル単位を有する汎用タイプのポリウレタン材料を開発することを目的とした。すでに、ポリウレタンの原料ポリオールの一つであるテトラエチレングリコールに、ひまし油を加水分解して得られるリシノレイン酸を用い、エステル結合を導入したポリオールとそれを原料に用いてポリウレタンを合成した。^[8]このポリウレタンは、アルカリの作用により室温という温和な条件下でエステル結合が選択的に加水分解され、原料であるテトラエチレングリコールとウレタンオリゴマーを生成した。^[8]本研究では、汎用ポリウレタンエラストマーの最も一般的な原料である、テトラヒドロフランの開環カチオン重合により得られるポリテトラメチレングリコールに、前報^[8]の研究と同様に植物由来で分解性のリシノレイン酸エステルを導入した新規のポリテトラメチレングリコール (PTHF-RA-OH; Scheme 1) を合成した。そしてこのポリオールを原料としてポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU; Scheme 2) を合成し、その物性を検討した。リシノレイン酸エステル構造を持つひまし油は自然界で分解する生分解性を有している。^{[9], [10]}一方、生物由来のリパーゼは代表的なエステ

Table 1. Characterization of PTHF-based Polyols (PTHF-OH and PTHF-RA-OH) and Polyol Precursor (PTHF-Br)

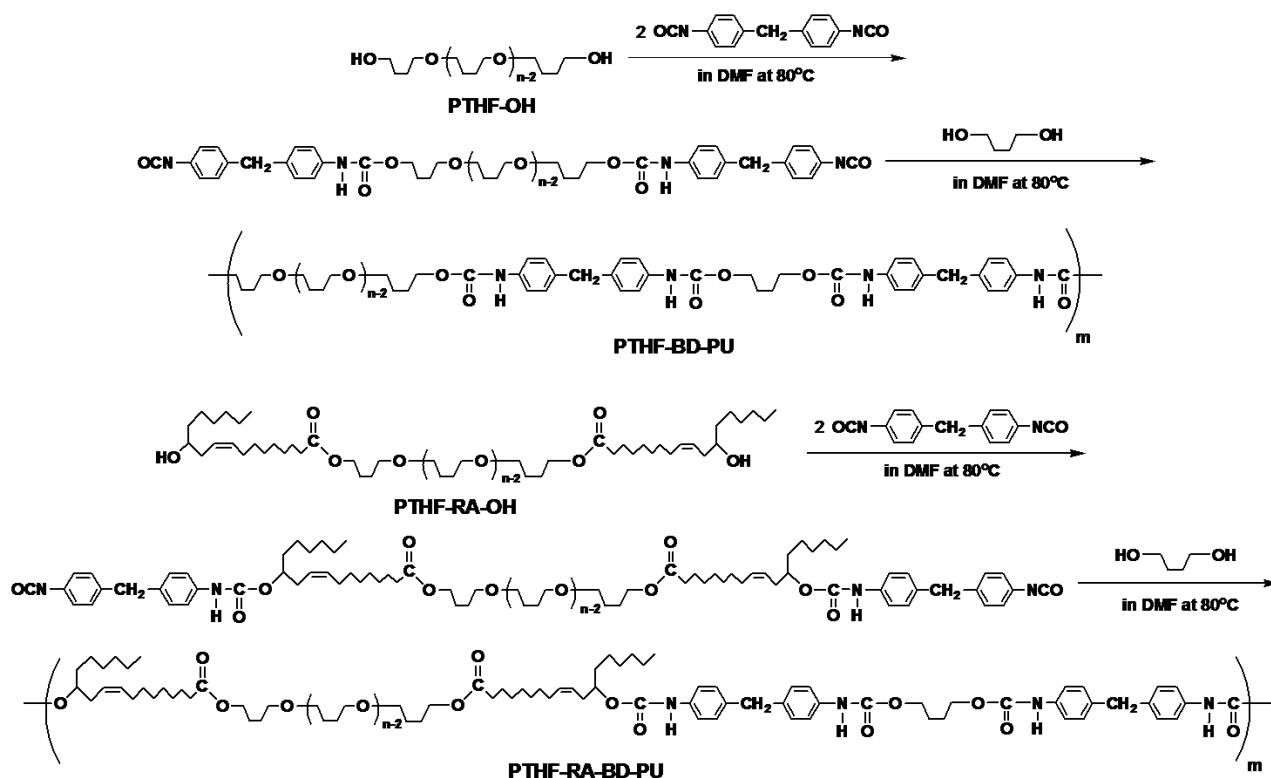
Polymer	$M_n(\text{GPC})^a)$	$M_w/M_n(\text{GPC})^a)$	$M_n(\text{Calc.})^b)$	$M_n(\text{NMR})^c)$	$M_n(\text{Titr.})^d)$
PTHF-OH	4030	1.35	2550	—	2690
PTHF-Br	4160	1.35	2690	2830	—
PTHF-RA-OH	5240	1.28	3120	3130	3420

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) Measured based on DP_n of PTHF segment = $[\text{THF}]_0 / [\text{Initiator}]_0 \times (\text{Initiator Efficiency})^{[16]}$.

c) Measured by ^1H NMR spectroscopy.

d) Measured by acetylation method.



Scheme 2. Synthesis of PTHF-based polyurethanes (PTHF-BD-PU and PTHF-RA-BD-PU).

ル加水分解酵素である。[11], [12] そこで今回は、前報[8]の研究で行ったアルカリ加水分解だけでなく、リパーゼを用いた酵素の作用による分解反応も検討した (Scheme 3)。

2. 実験

2.1 試薬

モノマーとして使用するテトラヒドロフラン (THF; 和光、一級) はモレキュラーシーブスで一晩予備乾燥し、水素化リチウムアルミニウム上で3回蒸留した。カチオン重合の開始剤として用いるトリフルオロメタンスルホン酸無水物は、市販のトリフルオロメタンスルホン酸 (和光、特級) に五酸化二りんを加えて90分放置して合成し蒸留した。[13]その後少量の五酸化二りんの存在下、再度蒸留し精製した。得られたトリフルオロメタンスルホン酸無水物はアンプルに詰め使用直前まで冷蔵庫で保存した。伊藤製油により製造されたひまし油由来リシノレン酸 (品番 H-1657) はそのまま使用した。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (和光、一級) はそのまま使用した。1,4-ブタンジオール (和光、特級) は水素化カルシウム上で2回蒸留し、アンプル詰めをして使用直前まで冷蔵庫で保存した。N,N'-ジメチルホルムアミド (DMF; 和光、特級) はモレキュラーシーブスで一晩予備乾燥し、水素化カルシウム上で1回蒸留した。酵素触媒としては、*Phycomyces nitens* 由来 Lipase (活性: 100~200 unit/mg; 和光、生化学用) と *Candida rugosa* 由来 Lipase AYS Amano (活性 30,000 unit/g 以上; 和光) を使用した。酵

素による加水分解反応に用いた緩衝溶液は、りん酸緩衝溶液 pH 7.4 (和光) を使用した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 臭素末端ポリ (THF) (PTHF-Br) の合成

開始剤にトリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いて THF を開環重合すると、二官能性の THF のリビングカチオンポリマーが生成する。[14]~[16]これに停止剤として臭化リチウムを反応させ、臭素末端のポリテトラヒドロフラン (PTHF-Br) の合成を行った。[14]

三方コックを備え付けた 200 mL ナス型フラスコに乾燥窒素を吹き込みながらヒートガンによりフラスコを外側より熱し (~450 °C)、フラスコ内部を乾燥した。THF 90 mL を注射器で入れ、氷浴して 0 °C にした。その後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を注射器で 1.2 mL (7.13×10^{-3} mol、反応溶液中で 0.080 mol/L) 加えて氷浴中で15分間かくはんした。その後反応溶液を、臭化リチウム 31.7 g (0.36 mol) を THF (200 mL) に溶かした溶液に注ぎ、重合反応を停止させた。その後、反応溶液からエバポレーターを用いて THF を除去し、生成物を塩化メチレンに溶解させ、ろ過により不溶な残存臭化リチウムを除去した。ろ液は 10 wt% 塩化ナトリウム水溶液で洗浄を行い、エバポレーターを用いて塩化メチレンを除去し、室温で真空乾燥して臭素末端の PTHF-Br を回収した。さらにそのポリマーの THF 溶液を冷水 (~0 °C) に注いで再沈殿して精製した。収量 13.1 g、重合率 16.4 %。

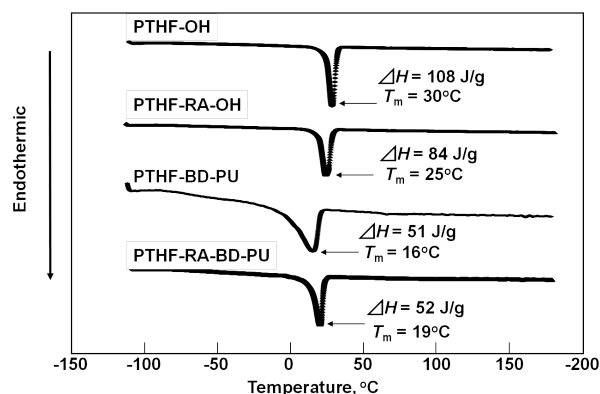


Figure 1. DSC thermograms of the polyols (PTHF-OH and PTHF-RA-OH) and the polyurethanes (PTHF-BD-PU and PTHF-RA-BD-PU) on second heating scan.

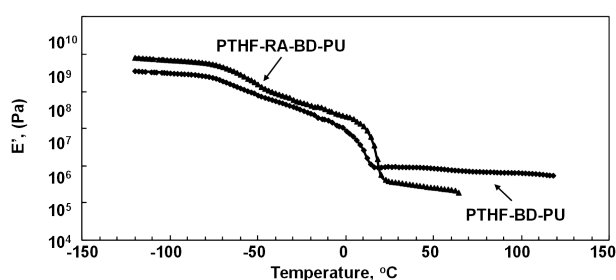


Figure 2. Temperature dependence of (E') for the polyurethanes (PTHF-BD-PU and PTHF-RA-BD-PU).

2.3 ヒドロキシ末端ポリ(THF) (PTHF-OH)の合成

PTHF-Br の合成と同様な方法で、まず THF の二官能性リビングポリマーを合成した。停止反応は、重合溶液を NaOH 14.6 g (0.36 mol) をイオン交換水 (100 mL) に溶かした水溶液に注いで行った。その後、エバポレーターにより THF を除去し、生成物を塩化メチレンに溶解させ、10 wt% 塩化ナトリウム水溶液で洗浄を行い、エバポレーターより塩化メチレンを

除去し、室温で真空乾燥してヒドロキシ末端の PTHF-OH を回収した。さらにそのポリマーの THF 溶液を冷水 ($\sim 0^\circ\text{C}$) に注いで再沈殿して精製した。収量 12.8 g、重合率 16.6 %。

2.4 リシノレイン酸エステル単位を有するヒドロキシ末端ポリ(THF) (PTHF-RA-OH)の合成

還流冷却管及び三方コックを備え付けた 200 mL の三つ口フラスコに、合成した PTHF-Br (NMR により求めた $M_n = 2830$; Table 1 参照) 9.9 g (3.46×10^{-4} mol) を入れ、DMF 100 mL に溶解させた。次いで、既報[8]の方法により得られたリシノレイン酸カリウム (3.5 g, 1.04×10^{-3} mol) と相間移動触媒として臭化テトラ α -ブチルアンモニウム (和光、特級) 3.3 g を加え、反応温度 50°C で 62 時間反応させた。その後、反応溶液をろ過し未反応のリシノレイン酸カリウムを除去し、ろ液からエバポレーターにより DMF を除去し、生成ポリマーを室温で真空乾燥した。さらにそのポリマーを THF (100 mL) に溶解させ、冷水 ($\sim 0^\circ\text{C}$) に注いで再沈殿して精製した。この再沈殿を 2 度行い、回収したポリマーを室温で真空乾燥した。収量 11.3 g、収率 93 %。

2.5 ヒドロキシ末端ポリ(THF)を用いたポリウレタン(PTHF-BD-PU)の合成

還流冷却管、三方コック、滴下漏斗を備えた 100 mL の四つ口フラスコに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート 0.8890 g (3.55×10^{-3} mol) を入れて乾燥窒素雰囲気下にした。そこへ、滴下漏斗を用いて PTHF-OH (ヒドロキシ含量により求めた $M_n = 2690$; Table 1 参照) 4.7828 g (1.78×10^{-3} mol) をゆっくりと滴下し、 80°C で 2 時間反応させ両末端にイソシアナート基を有するプレポリマーを合成した (Scheme 2)。次いで、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオール 0.1601 g (1.78×10^{-3} mol) とウレタン化反応触媒としてジラウリン酸ジ α -ブチル

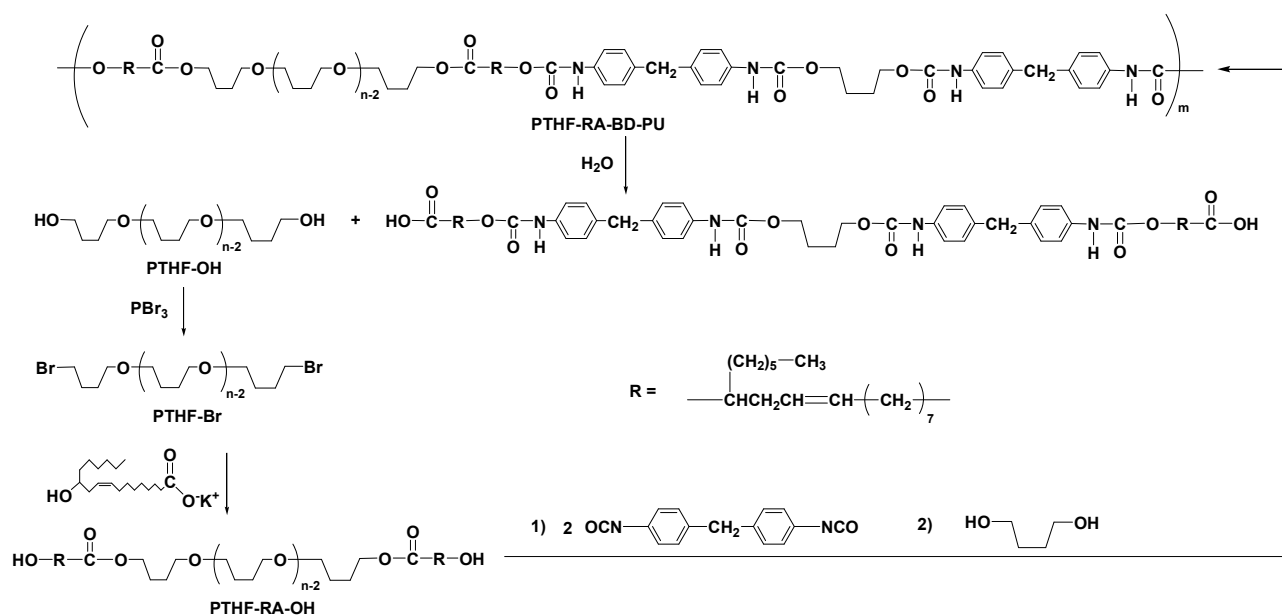
Table 2. Properties of the Polyols (PTHF-OH and PTHF-RA-OH) and the Polyurethanes (PTHF-BD-PU and PTHF-RA-BD-PU)

	$M_n^a)$	Viscoelastic Test	DSC	TG-DTA
		Rubbery Plateau Area, $^\circ\text{C}$	$T_m^{b)}$ of Soft Segment, $^\circ\text{C}$	$T_d^{c)}$, $^\circ\text{C}$
PTHF-OH	4030	-	30	262
PTHF-RA-OH	5240	-	25	355
PTHF-BD-PU	42600	20~120	16	327
PTHF-RA-BD-PU	36200	20~70	19	315

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) Melting temperature; on second heating scan.

c) Thermal decomposition temperature; 5% weight loss.



Scheme 3. Chemical recycling of PTHF-RA-BD-PU by hydrolysis of the recinolate units.

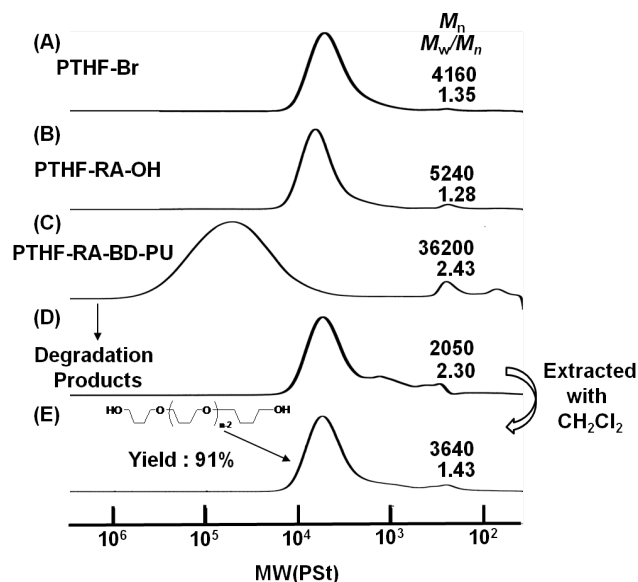


Figure 3. GPC curves of (A) PTHF-Br, (B) PTHF-RA-OH, (C) PTHF-RA-BD-PU, (D) the degradation products of PTHF-RA-BD-PU, and (E) the dichloromethane-soluble part of the degradation products of PTHF-RA-BD-PU: the degradation reaction was carried out by hydrolysis with 0.05 mol/L-KOH in ethanol/THF (9/1 v/v) solvent at room temperature.

スズ (Aldrich) を約 0.4 mg を加え、80 °C で 2 時間反応させポリウレタンを合成した (Scheme 2)。この時、反応が進むに従い粘度が上昇するため、適当量の DMF 溶媒を加えて反応溶液を希釈した。その後反応溶液を室温に戻し、メタノール中に注いで生成ポリマーを沈殿させ回収し、室温で真空乾燥した。さらにそのポリマーを THF (50 mL) に溶解させ、メタノール中に注ぎ再沈殿して精製した。収量 4.5 g、収率 77 %。

2.6 リシノレイン酸エステル単位を有するポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) の合成

還流冷却管、三方コック、滴下漏斗を備えた 100 mL 四つ口フラスコに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート 0.4317 g (1.73×10^{-3} mol) を入れて乾燥窒素雰囲気下にした。そこへ、滴下漏斗を用いて PTHF-RA-OH (ヒドロキシ含量により求めた $M_n = 3420$; Table 1 参照) 2.9528 g (0.86×10^{-3} mol) をゆっくりと滴下した後、ウレタン化反応触媒としてジラウリン酸ジ-*n*-ブチルスズを約 8 mg を加え、80 °C で 3 時間反応させ両末端にイソシアナート基を有するプレポリマーを合成した (Scheme 2)。次いで、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオール 0.0773 g (0.86×10^{-3} mol) を加え、80 °C で 6 時間反応させポリウレタンを合成した (Scheme 2)。この時、反応が進むに従い粘度が上昇するため、適当量の DMF 溶媒を加えて反応溶液を希釈した。その後反応溶液を室温に戻し、メタノール中に注いで生成ポリマーを沈殿させ回収し、室温で真空乾燥した。さらにそのポリマーを THF (50 mL) に溶解させ、メタノール中に注ぎ再沈殿して精製した。収量 3.0 g、収率 88 %。

2.7 リシノレイン酸エステル単位を有するポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) のアルカリ加水分解

50 mL ナス型フラスコにポリウレタン (PTHF-BD-PU 0.3 g; PTHF-RA-BD-PU: 0.3 g、エステル基含量 = 1.8×10^{-4} mol/g) を入れ、THF 9.0 mL を加えて溶解させた。次いで、0.5 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液 1.0 mL (5.0×10^{-4} mol) を加えた後、イオン交換水 0.1 mL (5.6×10^{-3} mol) を加え、室温にて 24 時間かくはんしながら反応させた。その後、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、生成物を室温で真空乾燥を行った。そして、その回収した分解

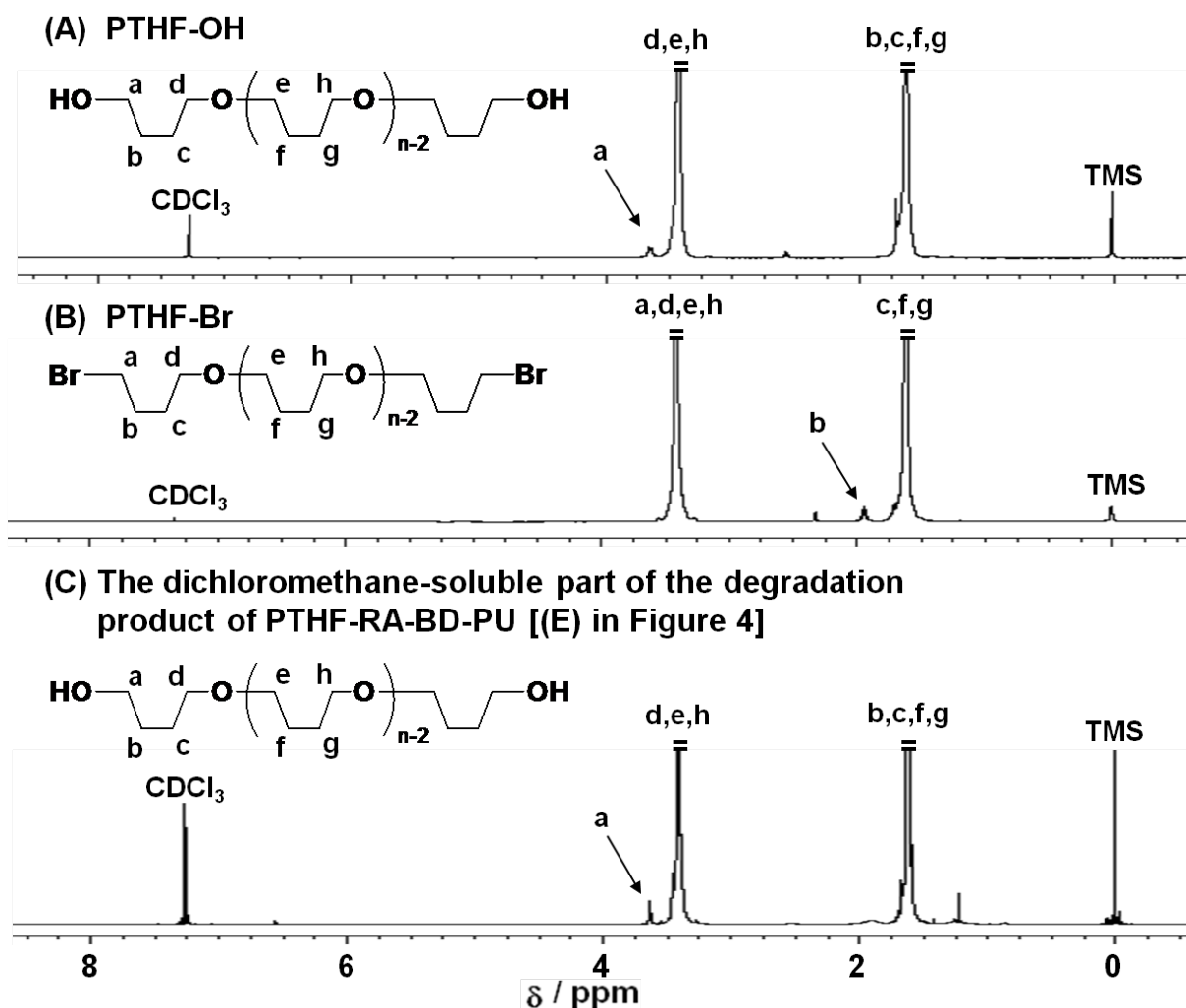


Figure 4. ^1H NMR spectrum of (A) PTHF-OH, (B) PTHF-Br, and (C) the dichloromethane-soluble part of the degradation product of PTHF-RA-BD-PU [(E) in Figure 3] in CDCl_3 .

生成物混合物から、塩化メチレンを溶媒として用いて原料ポリオールに相当するヒドロキシ末端ポリ(THF) (PTHF-OH) を抽出して回収した。

2.8 リシノレイン酸エステル単位を有するポリオール (PTHF-RA-OH) およびそのポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) の酵素による加水分解反応

酵素による加水分解反応は、緩衝溶液 (りん酸緩衝溶液 pH 7.4) 中の水系不均一反応と DMF 溶媒中の有機溶媒系均一反応により行った。水系不均一反応では、試験管にポリオールまたはポリウレタンを 40 mg 入れ、緩衝溶液 5 mL と *Phycomyces nitens* 由来 Lipase (活性: 100~200 unit/mg; 和光、生化学用) 30 mg を加えた。このとき酵素は溶解しているが、ポリオールは粉末状で、ポリウレタンはフィルム状で浮遊していた。この不均一溶液を 37 $^{\circ}\text{C}$ でかくはんした。所定時間経過後、ポリオールの反応生成物はジエチルエーテルで抽出し、エバポレーターを用いてジエチルエーテルを除去した後、室温で真空乾燥を行い、分析に供した。一方、ポリウレタンの反応では、ポリマーフィルムを反応溶液から取り出し、イオン交換水で十分に洗浄した後、室温で真空乾燥

した。フィルムを取り出した後の反応溶液は、エバポレーターを用いて水を除去した後、残さを室温で真空乾燥した。その後 THF に溶解させ、ろ過により不溶性の塩を除去した。そのろ液からエバポレーターを用いて THF を除去した後、室温で真空乾燥を行い、反応水溶液中に存在していたかもしれない分解生成物を回収した。回収したフィルムと反応溶液からの抽出物を一つにまとめて分析に供した。

有機溶媒系均一反応では、試験管にポリウレタンを 40 mg 入れ、DMF を 10 mL を加え溶解させ、*Candida rugosa* 由来 Lipase AYS Amano (活性 30,000 unit/g 以上、和光) 40 mg を加えた。このときポリウレタンは溶解しており、酵素の一部は溶解していると考えられるが大部分は不溶のまま浮遊していた。この反応溶液を 45 $^{\circ}\text{C}$ でかくはんした。所定時間経過後、反応溶液をろ過し、そのろ液からエバポレーターを用いて DMF を除去し、反応生成物を室温で真空乾燥した。

2.9 測定

ポリマーの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定し、標準ポリ

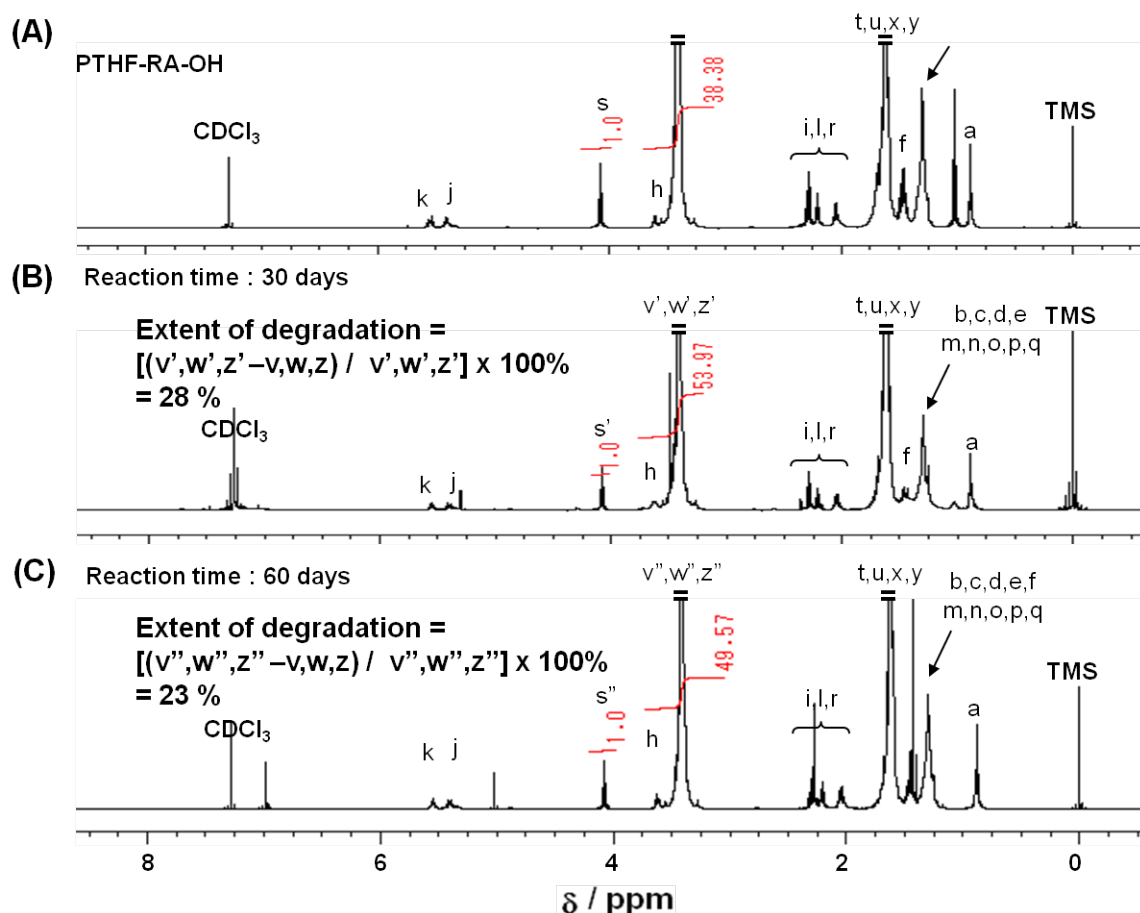


Figure 5. ^1H NMR spectra of (A) PTHF-RA-OH and (B), (C) the enzymatic degradation products of PTHF-RA-OH; the degradation reactions were carried out in heterogeneous system using powder sample with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.

スチレン (分子量: 8420000、775000、186000、50000、16700、2800) により作成した検量線を基に数平均分子量 (M_n) と多分散度 (M_w/M_n) をポリスチレン換算で求めた。GPC 本体に島津製作所製 LC-10AD、示差屈折計 (RI) に島津製作所製 RID-6A、プレカラムに昭和電工製 Shodex A-800P、カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラム Shodex A-80M を 2 本と Shodex KF-802.5 を 1 本を直列につないで使用した。カラム温度は 40 °C、溶媒には THF を用いて、0.5 wt/vol% に調製した試料溶液を装置に注入し、流速 1.0 mL/min で測定した。ポリマーの分子量分別は、分取用ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで行った。本体に日本分光製 Tri Rotar-II、示差屈折計 (RI) に昭和電工製 Shodex RI SE-31、プレカラムに昭和電工製 Shodex GPC K-LG、カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラム Shodex Megapac GEL201 を使用した。流速 3.0 mL/min、カラム温度は室温、溶媒にクロロホルムを使用した。核磁気共鳴スペクトルは、日本電子製 LA-500 FT-NMR スペクトロメーターを使用し、内部標準にテトラメチルシランを用いて、室温で測定した。フィルム状試験片はポリマーの 2~5 wt/vol% の THF 溶液をテフロンモールド内にキャストし、室温、常圧で 2~3 日かけて THF を自然蒸発させ所定の厚さのポリマーフィルムを作製し、その後、

フィルムを室温で真空乾燥した。ポリマーのガラス転移温度は、示差走査熱量測定 (DSC) によって求めた。本体にはリガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い、測定温度変化を昇降温速度 5 °C/min に設定し、窒素雰囲気下で測定した。動的粘弾性測定試験 (DMA) は、ユービーエム製 Rheogel-E4000 を使用し、試験片は幅 5 mm、長さ 20.0 mm、厚さ 0.5 mm のサンプルを用い、周波数 1.0 Hz、昇温速度 2 °C/min、温度範囲 -120~150 °C で、貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性を測定した。ポリマーの熱分解温度は、熱重量分析 (TG-DTA) によって求めた。本体にはリガク製 TG-DTA 8071G1 を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で昇温速度 10 °C/min の条件で測定した。熱分解温度 (T_d) は、サンプルの 5% 重量減少時の温度とした。

ヒドロキシ末端ポリマーのヒドロキシ基含量は、アセチル化法によって求めた。ヒドロキシ末端ポリマー 0.3 g を 100 mL のナス型フラスコに取り、そこにアセチル化試薬 (無水酢酸 1.5 mL をピリジン 48.5 mL に溶解させた溶液) をホールピペットを用いて 5.0 mL を加え、還流冷却管を備え付け、オイルバス

Table 3. Degradation of PTHF-RA-OH : Extent of Hydrolysis of the Ester Groups

	Reaction Time (day)	Hydrolysis In Buffer Solution ^{a)}	Enzymatic Hydrolysis in Buffer Solution ^{b)}	Enzymatic Hydrolysis In DMF ^{c)}
		Extent of Hydrolysis (%) ^{d)}		
PTHF-RA-OH	30	0	28	0
	60	0	23	0

- a) The degradation reaction was carried out in heterogeneous system using powder sample without lipase in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.
- b) The degradation reaction was carried out in heterogeneous system using powder sample with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.
- c) The degradation reaction was carried out in homogeneous system with lipase AYS Amano (source : *Candida rugosa*) in DMF at 45°C.
- d) Measured by ¹H NMR spectroscopy (see Figure 5).

により約 100 °C で 2 時間反応させた。室温に冷やしてからイオン交換水を還流冷却管の上から約 15 mL 加えて未反応の無水酢酸を完全に酢酸にした。その反応溶液に指示薬 0.1 wt% エタノール性フェノールフタレイン溶液を数滴加え、マグネットスターラーでかくはんしながらビュレットを用いて 0.05 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液により滴定した。同様にブランク試験も行い、両者の滴定値の差より求められたヒドロキシ基相当量とポリマーの重量から、そのポリマーのヒドロキシ基含量を求めた。

求めた分子量の計算値は、エステルに由来する ¹H NMR スペクトルにおけるプロトンピークから計算した分子量およびアセチル化法により求めたヒドロキシ基含量に基づく分子量と一致した。これらのことから、目的の各ポリ(THF)が合成できたことがわかった。これらのポリオールを過剰の 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと反応させプレポリマーを合成し、次いで 1,4-ブタンジオールにより鎖延長することでポリウレタンを合成した。得られたポリウレタンは、数平均分子量が約 3 万~4 万であった。

3. 結果と考察

3.1 ポリオール (PTHF-RA-OH) 及びポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) の合成

Table 1 に得られたポリオールの分子量及び分子量分布を示す。ポリオールのポリテトラメチレングリコール鎖長はいずれも約 2700 であり、ポリオールの本重合系の開始剤効率^[16]を考慮した重合度から

3.2 ポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) の熱的性質

Figure 1 に得られたポリオール及びポリウレタンの DSC サーマグラムを示す。ポリオールの融点(T_m)はいずれも同程度の値を示した。一方、ポリウレタンでは DSC の冷却過程でポリ(THF)ソフトセグメントが結晶化するためガラス転移温度は観測されなかったが、ソフトセグメントの T_m が観測され、いずれも同程度の値を示した。ポリウレタンの T_m はポリオ

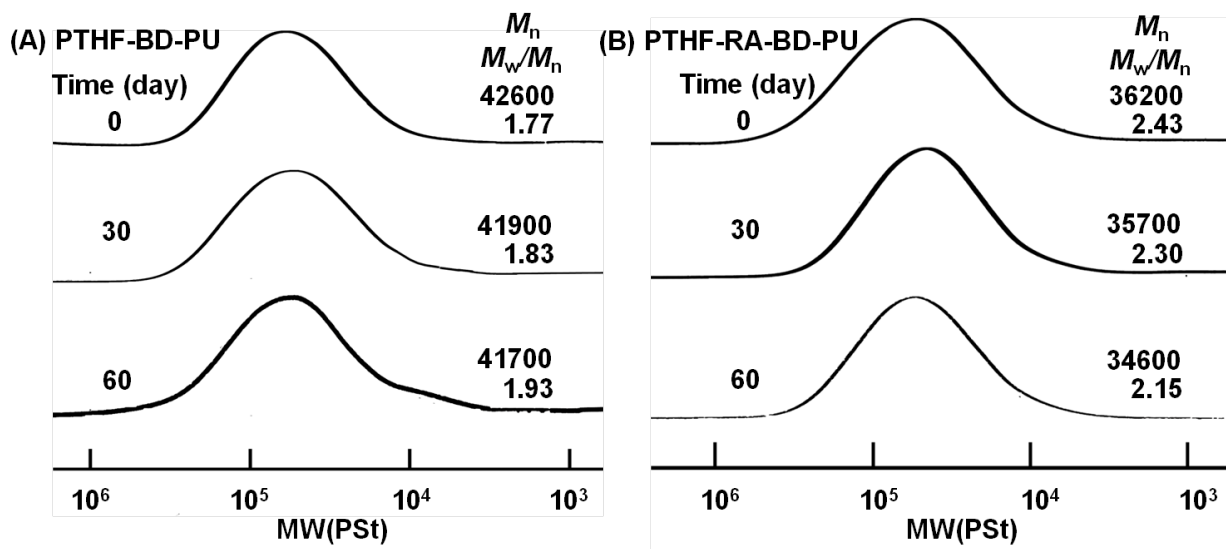


Figure 6. Change in molecular weight distribution curves of the polyurethanes measured by GPC; the degradation reactions were carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) without lipase in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.

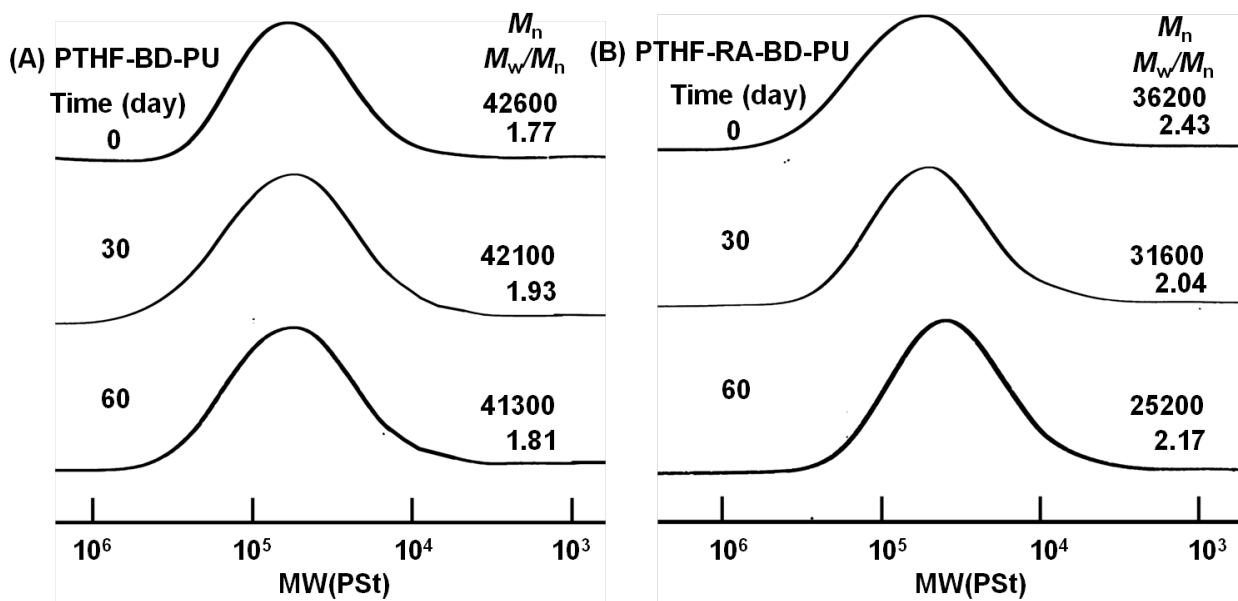


Figure 7. Change in molecular weight distribution curves of the polyurethanes measured by GPC; the degradation reactions were carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.

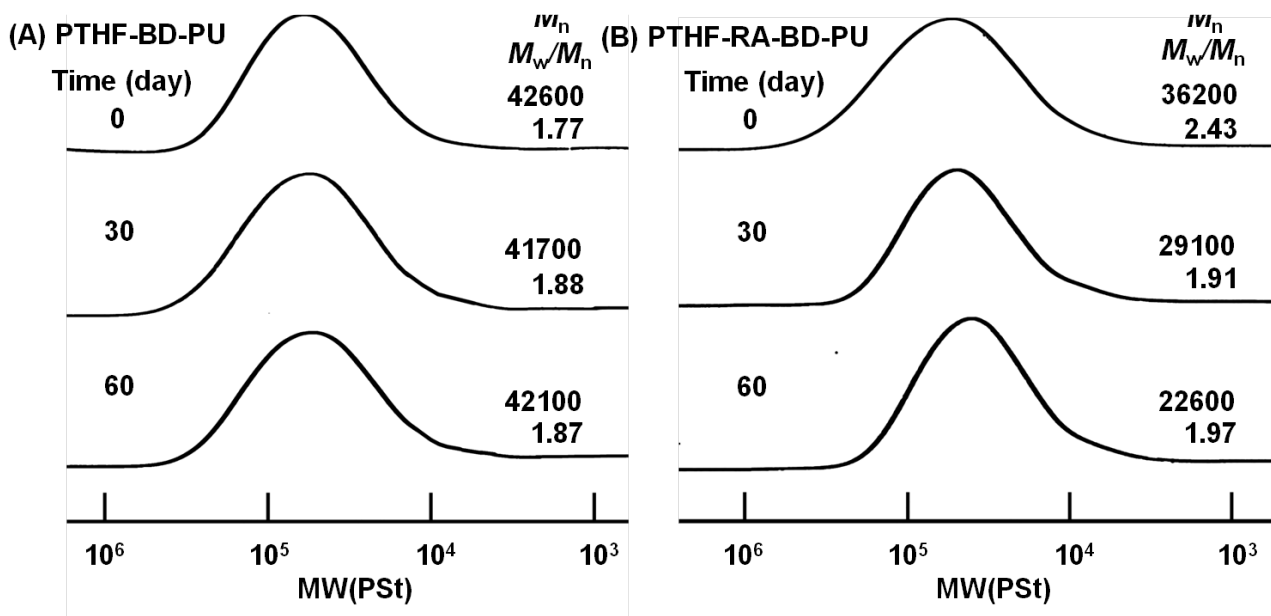


Figure 8. Change in molecular weight distribution curves of the polyurethanes measured by GPC; the degradation reactions were carried out in homogeneous system with lipase AYS Amano (source : *Candida rugosa*) in DMF at 45°C.

ールの T_m より低く、融解熱 (ΔH) も低かった。Table 2 に各ポリオール及びポリウレタンの熱的性質をまとめて示す。ポリウレタンの 5% 重量損失温度 (T_d) はいずれも 300 °C 付近であり熱的に安定であることがわかった。また、分解性エステル結合を周期的に導入した PTHF-RA-BD-PU の T_d が汎用ポリウレタン材料である PTHF-BD-PU と同程度であることがわかった。

3.3 ポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) の力学的性質

Figure 2 に各ポリウレタンの動的粘弾性試験による貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。

PTHF-BD-PU、PTHF-RA-BD-PU のどちらのポリウレタンも 20 °C 付近でポリ (THF) ソフトセグメントの結晶の融解による急激な貯蔵弾性率の減少が見られ、この温度領域は DSC により測定された各融点と一致した。また、分解性エステル結合を有するポリウレタンの 20 °C 付近からみられるゴム状平坦領域における貯蔵弾性率は、汎用ポリウレタンである PTHF-BD-PU の貯蔵弾性率とほぼ同じであった。

3.4 ポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) のアルカリ加水分解性

PTHF-RA-BD-PU を室温にて THF/エタノール混合溶

Table 4. Degradation of PTHF-BD-PU and PTHF-RA-BD-PU: Change in Number-Average Molecular Weight (M_n) and Polydispersity (M_w/M_n)

	Reaction Time (day)	Hydrolysis in Buffer Solution ^{a)}		Enzymatic Hydrolysis in Buffer Solution ^{b)}		Enzymatic Hydrolysis in DMF ^{c)}	
		$M_n^{d)}$	$M_w/M_n^{d)}$	$M_n^{d)}$	$M_w/M_n^{d)}$	$M_n^{d)}$	$M_w/M_n^{d)}$
PTHF-BD-PU	0	42600	1.77	42600	1.77	42600	1.77
	30	41900	1.83	42100	1.93	41700	1.88
	60	41700	1.93	41300	1.83	42100	1.87
PTHF-RA-BD-PU	0	36200	2.43	36200	2.43	36200	2.43
	30	35700	2.30	31600	2.04	29100	1.91
	60	34600	2.15	25200	2.17	22600	1.97

- a) The degradation reaction was carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) without lipase in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.
- b) The degradation reaction was carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37°C.
- c) The degradation reaction was carried out in homogeneous system with lipase AYS Amano (source : *Candida rugosa*) in DMF at 45°C.
- d) Measured by GPC with polystyrene calibration.

媒中、水の存在下で水酸化カリウムを 24 時間作用させた。Figure 3 (A)に PTHF-Br、(B)に PTHF-RA-OH、(C) に 分 解 前 の PTHF-RA-BD-PU、(D) に PTHF-RA-BD-PU の 分 解 生 成 物、(E) に 分 解 生 成 物 の 塩化メチレン可溶部の GPC により測定した分子量分布曲線を示す。(D) の GPC カーブでは、(C) でみられた高分子量のピークが完全に消失し、低分子量部に新たなピークが観測された。高分子量部の大きなピークは、流出位置からポリテトラメチレングリコールであり、それ以外のフラクションは PTHF-RA-BD-PU のハードセグメントであったウレタンオリゴマーと考えられる。

また、Figure 3 (E) の GPC カーブに示すように、塩化メチレン可溶部にはポリテトラメチレングリコールのみが 91%という高収率で回収された。その塩化メチレン可溶部の ¹H NMR スペクトルを Figure 4 (C) に示す。(A)の PTHF-OH と比較してほぼ同じで、すべてのピークが PTHF-OH のピークに帰属されることから、本分解反応条件において、ポリウレタン分子中のエステル結合のみがアルカリの作用により加水分解し、PTHF-OH を分離回収できたことがわかった。この PTHF-RA-BD-PU の分解反応での生成物は PTHF-OH であり、PTHF-RA-BD-PU の原料であった PTHF-Br ではない (Scheme 1、Scheme 2)。しかし PTHF-OH は三臭化りん (PBr₃) との反応により PTHF-Br に変換できる。^[8]

3.5 ポリオール (PTHF-RA-OH) の酵素による加水分解性

ポリウレタンの原料の PTHF-RA-OH を緩衝溶液中でリパーゼを作用させた。Figure 5 に分解前の PTHF-RA-OH と酵素分解による分解生成物の ¹H NMR スペクトルを示す。この ¹H NMR スペクトルのピーク強度比よりポリオール分子中のエステル結合の約 30%が分解していることがわかった。一方、Table 3 に示すように、酵素を含まない緩衝溶液中や DMF 中の酵素の作用では分解は進行しなかった。

3.6 ポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) の酵素による加水分解性

ポリウレタン PTHF-BD-PU 及び PTHF-RA-BD-PU について酵素分解挙動の検討を行った。Figure 6 に緩衝溶液中で処理した生成物の GPC により測定した分子量分布曲線を示す。この図より、PTHF-RA-BD-PU は反応時間にかかわらず分子量や多分散度には変化はなく、分解反応が進行していないことがわかる。このことより、PTHF-RA-BD-PU は水に対する耐性が優れていることがわかる。また、Figure 7 に緩衝溶液中において酵素を作用させた生成物の GPC により測定した分子量分布曲線を示す。この図より、PTHF-RA-BD-PU は反応時間が増加するに従い、高分子量部の流出位置が低分子領域にシフトしており、分子量が減少していることがわかる。一方、同条件下における PTHF-BD-PU の分解生成物の分子量分布曲線では、反応時間にかかわらず分子量や多分散度には変化はなく、分解反応が進行していないことがわかる。このことより、分解反応はポリウレタン分子中のポリエーテル鎖やウレタン結合部分で起こる

のではなく、エステル結合部分でのみ反応が起こると考えられる。またFigure 8に有機溶媒中において、酵素を作用させた生成物のGPCにより測定した分子量分布曲線を示す。この図より、PTHF-RA-BD-PUは反応時間が増加すると、高分子量部の流出位置が低分子領域にシフトしており、分子量が減少していることがわかる。一方、同条件下で処理したPTHF-BD-PUの分子量分布曲線では、分子量分布や多分散度には変化はなく、反応時間にかかわらず分解反応が進行していないことがわかる。従ってFigure 7に示す緩衝溶液中で酵素を作用させた加水分解反応と同様に、DMF中でも酵素の作用によりポリウレタン分子中のエステル結合部分が分解していると考えられる。Table 4にこれらの酵素による分解実験の結果をまとめて示す。

4. 結 論

汎用ポリウレタンの原料であるポリテトラメチレングリコールの分子中に植物由来のリシノレイン酸エステルを導入した新規ポリオールを合成し、得られたポリオールを用いて、分子中に周期的に分解性のエステル結合を有するポリウレタンを合成した。この分解性エステル結合を有する新規ポリウレタンは、従来の汎用ポリウレタンと類似の力学的性質を示し、熱的にも安定であることがわかった。

また、アルカリの作用による加水分解反応条件においてポリウレタン分子中のエステル結合が分解し、分解生成物より原料であるポリテトラメチレングリコールを高収率で回収することができた。したがってPTHF-RA-BD-PUはケミカルリサイクルが可能なポリウレタン材料と位置づけられ、汎用PTMG-PUの代替ポリマーとして期待できる。また、ポリウレタン材料の原料であるポリオールのリパーゼ酵素を用いた水中での分解試験においてPTHF-RA-OH分子中のエステル結合が分解することがわかった。ポリウレタンであるPTHF-RA-BD-PUは水に対する耐性は良かったが、水中およびDMF中でリパーゼ酵素を作用させると、分解反応が進行することがわかった。一方、同条件下でエステル結合を持たないPTHF-BD-PUの分解が起こっていないことから、酵素の作用によりエステル結合部分のみが分解していると考えられる。

参考文献

- [1] J. Scheirs: *Polymer Recycling*, John Wiley & Sons, Chapter 10, 339 (1998).
- [2] 橋本 保: 高分子, 57, 350 (2008).
- [3] T. Hashimoto, H. Mori, and M. Urushisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46, 1893 (2008).
- [4] T. Hashimoto, A. Umehara, and M. Urushisaki, and

- T. Kodaira: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 42, 2766 (2004).
- [5] 橋本 保, 三澤蔵充, 漆崎美智遠: 高分子論文集, 65, 178 (2008).
- [6] D. Randall, S. Lee: *The Polyurethanes Book*, Wiley & Sons, Chapter 1, 1 (1987).
- [7] 松永勝治 編: 最新ポリウレタン材料と応用技術ーポリウレタン創製への道ー, シーエムシー出版, 第2編 第2章, 145 (2005).
- [8] 蓑輪岳郎, 漆崎美智遠, 阪口壽一, 橋本 保: 福井大学大学院工学研究科研究報告, 58, 55 (2010).
- [9] 浜口隆司: 機能材料, 26, 45 (2006).
- [10] H. J. Wang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, J. Hu, H. W. Chen, and T. Czigani: *Biomacromolecules*, 9, 615 (2008).
- [11] J. Pan, G. Li, Z. Chen, X. Chen, W. Zhu, and K. Xu: *Biomaterials*, 30, 2975 (2009).
- [12] S. Li, M. Pignol, F. Gasc, and M. Vert: *Macromolecules*, 37, 9798 (2004).
- [13] J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey, and J. C. Tatlow: *J. Chem. Soc.*, 2574 (1957).
- [14] S. Smith and A. Hubin: *J. Macromol. Sci.*, A7, 1399 (1973).
- [15] S. Smith, W. J. Schultz, and R. A. Newmark: *Ring-Opening Polymerization, ACS Symposium Series.*, 59, 13 (1977).
- [16] T. Hashimoto, K. Takeda, and T. Kodaira: *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, A37, 293 (2000).