

# ひまし油由来リシノレイン酸を用いた化学修飾による 分解・リサイクル可能なポリウレタンの合成

養輪 岳郎\* 漆崎 美智遠\* 阪口 壽一\* 橋本 保\*

## Synthesis of Degradable and Recyclable Polyurethanes Using Polyols Modified with Castor Oil-Based Ricinoleic Acid

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

(Received February 3, 2010)

Ricinoleic acid derived from castor oil was utilized for the preparation of the ester linkages-containing tetraethylene glycol {HO-CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]CH<sub>2</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-C(=O)O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OC(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>CH[(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]-OH}. This polyol was reacted with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate followed by the chain-extension reaction with 1,4-butanediol to give new polyurethanes with degradable ester moieties. The alkaline treatment of the obtained polyurethanes caused hydrolysis reaction of the ester linkages to give the mixture of tetraethylene glycol and urethane oligomers as degradation products.

**Key Words :** Castor Oil, Ricinoleic Acid, Polyol, Polyurethane, Degradable Polymer, Chemical Recycling

### 1. 緒言

地球環境に調和した高分子材料開発には少なくとも二つの大きな課題がある。一つは、現在合成高分子材料の原料はほとんどが石油や石炭などの化石資源由来のものであるため、今後化石資源が枯渇する観点から、できる限り植物などの再生可能な資源へと転換することである。<sup>[1]</sup> もう一つは、使用された高分子材料を分解し、再び高分子材料の原料として利用して、材料合成に使われる資源を循環させるケミカルリサイクルを実施することである。<sup>[2]</sup>

汎用的な合成高分子材料の一つであるポリウレタン材料は、ウレタン結合以外の化学構造を変えることにより広範囲の性質を持つように設計でき、樹脂、ゴム・エラストマー、繊維、塗料など幅広い分野で使用されている。<sup>[3]</sup> ポリウレタンは通常、複数のヒ

ドロキシ基を有する化合物（ポリオール）と多官能性のイソシアナート（二官能性ならジイソシアナート）の重付加反応により合成される。<sup>[3]</sup> 本研究では、植物成分由来のエステル結合を有するポリオールの合成と、それを用いた分解可能な新規ポリウレタン材料の開発を目的とした (Scheme 1)。Scheme 1 に示すように、ポリウレタン材料の原料のポリオールに、ひまし油<sup>[4]</sup> を加水分解して得られるリシノレイン酸を用いてエステル結合を導入し、そのポリオールから合成されるポリウレタンの熱的性質などの基本的物性を検討した。さらに、分子中のエステル結合をアルカリ加水分解して、もとの原料ポリオールの再生を検討し、この新規ポリウレタンのケミカルリサイクル性を検討した。

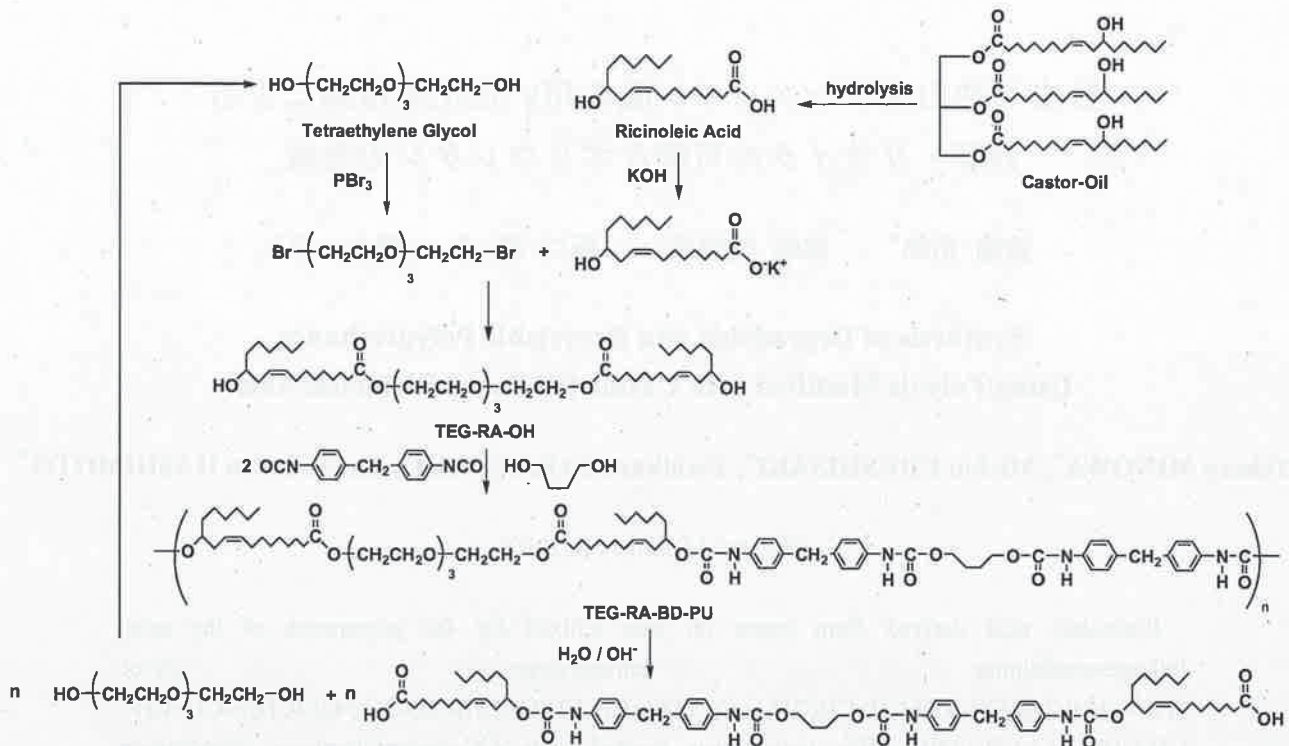
### 2. 実験

#### 2.1 試薬

伊藤製油により製造されたひまし油由来リシノレイン酸 H-1657 は、そのまま使用した。伊藤製油によ

\* 工学研究科材料開発工学専攻

\* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering



Scheme 1 Synthesis and degradation of ricinolate-containing polyurethane.

り製造された変成ひまし油ポリオール URIC PH-5001 は、減圧下(6 mmHg)、キャピラリーにより窒素を導入しながら 90 °C で 6 時間乾燥した。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。テトラヒドロフラン (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 2 回蒸留した。N,N-ジメチルホルムアミド (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。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

## 2.2 ポリオールの合成

還流冷却管, 滴下漏斗をとりつけた三つ口丸底フラスコにテトラエチレングリコール 100 g (0.52 mol) とジクロロメタン 200 mL を加え, 塩化ナトリウムを加えた氷で冷却した。その混合物の中へ三臭化りん 140 g (0.52 mol) を攪拌しながらゆっくりと滴下した。滴下終了後, 室温に戻し, 20 時間攪拌した。反応後は上記と同様に冷却し, イオン交換水を徐々に加え反応をとめた。その後再び室温に戻し, 分液漏斗を用いて, 生成物をヘキサンにより抽出し, その有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し, 硫酸ナトリウムで乾燥した。その後エバポレーターによりヘキサンを除去し, 得られたテトラエチレングリコールジブROMAイドを室温で真空乾燥した。

丸底フラスコにリシノレイン酸 140 g (0.47 mol) とジクロロメタン約 300 mL を加え, そこに 0.5 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液 940 mL (0.47 mol) をホールピペットを用いて当量加え攪拌しながら室温にて 2 時間反応させた。反応後はエバポレーターによりジクロロメタンとエタノールを除去し, 得られたリシノレイン酸カリウム塩を室温で真空乾燥した。

丸底フラスコにテトラエチレングリコールジブROMAイド 46 g (0.14 mol) とリシノレイン酸カリウム塩 145 g (0.43 mol), 溶媒として DMF を約 300 mL 加えた。また, 相間移動触媒として臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムを 2.0 g 加え, 攪拌しながら反応系の温度を 50 °C にし 20 時間反応させた。その後, 多量の水を加え, さらにジエチルエーテルを加え, 有機層をシリンジにより採取した。回収された有機層からエバポレーターによりジエチルエーテルを取り除いた。生成物をジクロロメタンに溶解し, その溶液を飽和塩化ナトリウム水溶液により洗浄した。その後エバポレーターによりジクロロメタンを除去し, 得られたポリオール (TEG-RA-OH) を室温で真空乾燥した。

## 2.3 ポリウレタンの合成

還流冷却管, 三方コックを備えたフラスコにポリオール (TEG-RA-OH : 5.4012 g, 8.91 × 10<sup>-3</sup> mol ; OH 含量 = 1.65 × 10<sup>-3</sup> mol/g ; 水酸基価 = 92.8

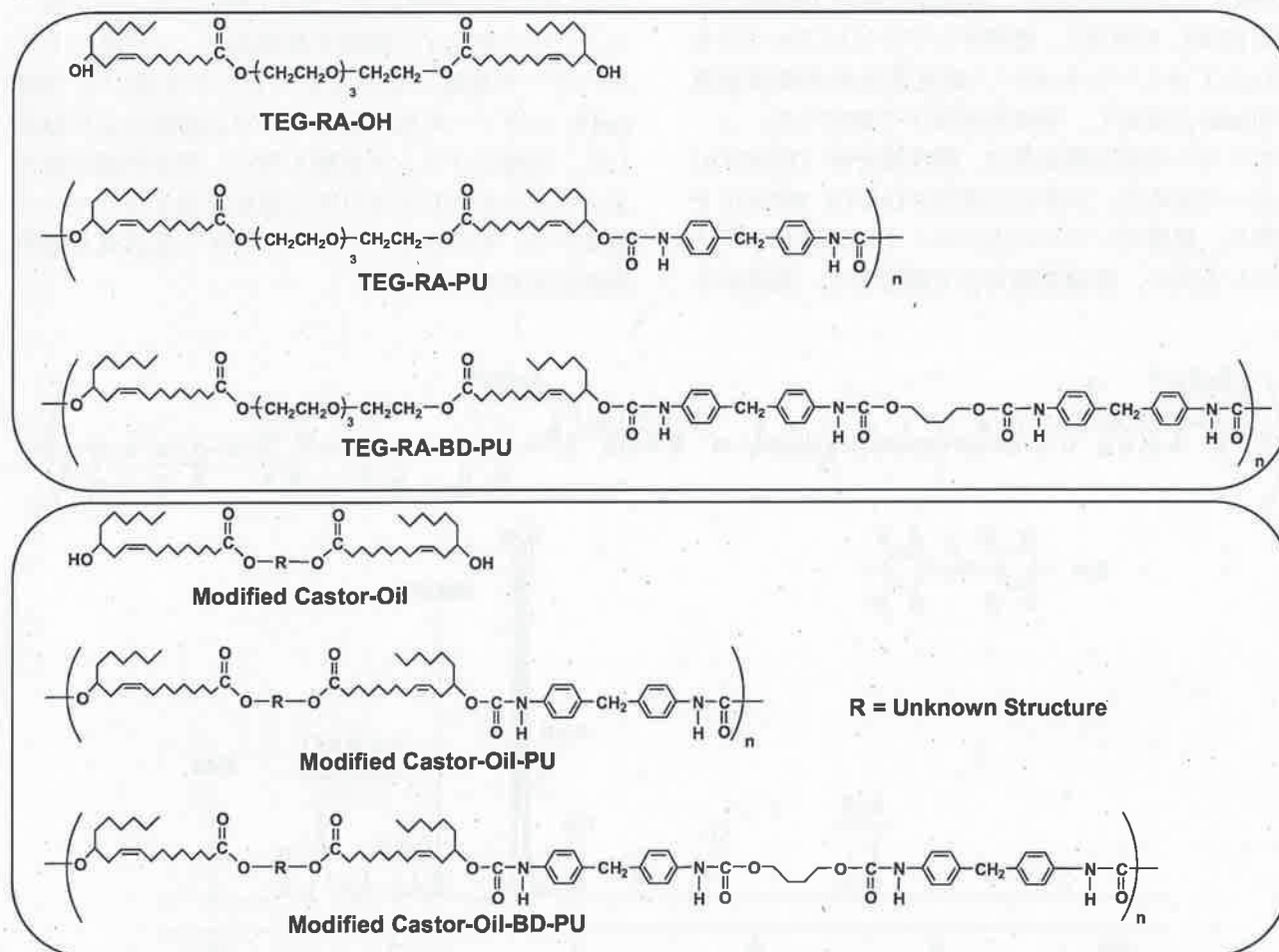
mgKOH/g; 変成ひまし油ポリオール: 2.8050 g,  $2.21 \times 10^{-3}$  mol; OH 含量 =  $7.90 \times 10^{-4}$  mol/g, 水酸基価 = 44.3 mgKOH/g) を入れて乾燥窒素雰囲気下にした後, 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MW = 250.25) を等モル (TEG-RA-OH の場合: 2.2432 g,  $8.96 \times 10^{-3}$  mol; 変成ひまし油ポリオールの場合: 0.5574 g,  $2.21 \times 10^{-3}$  mol) 加えて反応させポリウレタンを合成した. この時, 反応が進むにつれて粘度が上昇するため, 65 °C に加熱し, THF 溶媒を加えて反応溶液を希釈しながら撹拌した. その後生成したポリマーをメタノールに沈殿させ回収し, 室温で真空乾燥した.

また, ポリウレタン分子中のウレタン結合濃度を高めるため, ポリオールに対して2等量のジイソシアネートを用いてポリウレタンを合成した. 還流冷却管, 三方コック, 滴下漏斗を備えたフラスコに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (TEG-RA-OH の場合: 3.6557 g,  $1.46 \times 10^{-2}$  mol; 変成ひまし油ポリオールの場合: 1.9940 g,  $7.87 \times 10^{-3}$  mol) を入れて乾燥窒素雰囲気下にした. そこへ, 滴下漏斗を用いてポリオール (TEG-RA-OH: 4.4120g,

$7.28 \times 10^{-3}$  mol; 変成ひまし油ポリオール: 5.0480 g,  $3.93 \times 10^{-3}$  mol) をゆっくりと滴下し, 2時間反応させ両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを合成した. 次に, ブタンジオール (MW = 90.12) (TEG-RA-OH の場合: 0.6582 g,  $7.35 \times 10^{-3}$  mol; 変成ひまし油ポリオールの場合: 0.3642 g,  $3.95 \times 10^{-3}$  mol) を反応させポリウレタンを合成した. この時, 反応が進むにつれて粘度が上昇するため, 65 °C に加熱した後, THF 溶媒を加えて反応溶液を希釈しながら撹拌させた. その後生成したポリウレタンをメタノールに沈殿させ回収し, 室温で真空乾燥した.

## 2.4 エステル結合を有するポリウレタンの分解反応

フラスコにポリウレタン (TEG-RA-PU: 2.3 g, エステル基含量 =  $2.2 \times 10^{-3}$  mol/g; TEG-RA-BD-PU: 5.0 g, エステル基含量 =  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/g) を入れ, 溶媒 (TEG-RA-PU の場合: アセトン 100mL; TEG-RA-BD-PU の場合: THF 180 mL) を加えて溶解させた. 次に, 0.5 mol/L エタノール性水酸化カリウム溶液 20 mL ( $1.0 \times 10^{-2}$  mol) を加えた後, イオ



Scheme 2 Synthesized ester linkages-containing tetraethylene glycol and polyurethanes with degradable ester moieties.



ン交換水 0.2 mL ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) を加え、室温にて 24 時間攪拌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。

## 2.5 測定

生成ポリマーの分子量は、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、標準ポリスチレン (分子量: 840000, 775000, 186000, 50000, 16700, 2800 または 8420000, 775000, 186000, 50000, 10300, 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 本体には島津 LC-10AD, 屈折率検出器には島津 RID-6A を使用した。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。

得られたポリマーの構造は、核磁気共鳴スペクトルにより解析した。本体には、LA-500FT-NMR スペクトロメータを使用し、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。

ポリマーのガラス転移温度は、示差走査熱量分析 (DSC) によって求めた。本体には理学 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、温度変化を昇降温速度  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  に設定し、窒素雰囲気下で測定した。

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。本体には理学 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

**Table 1** Characterization of the Obtained Polyurethanes

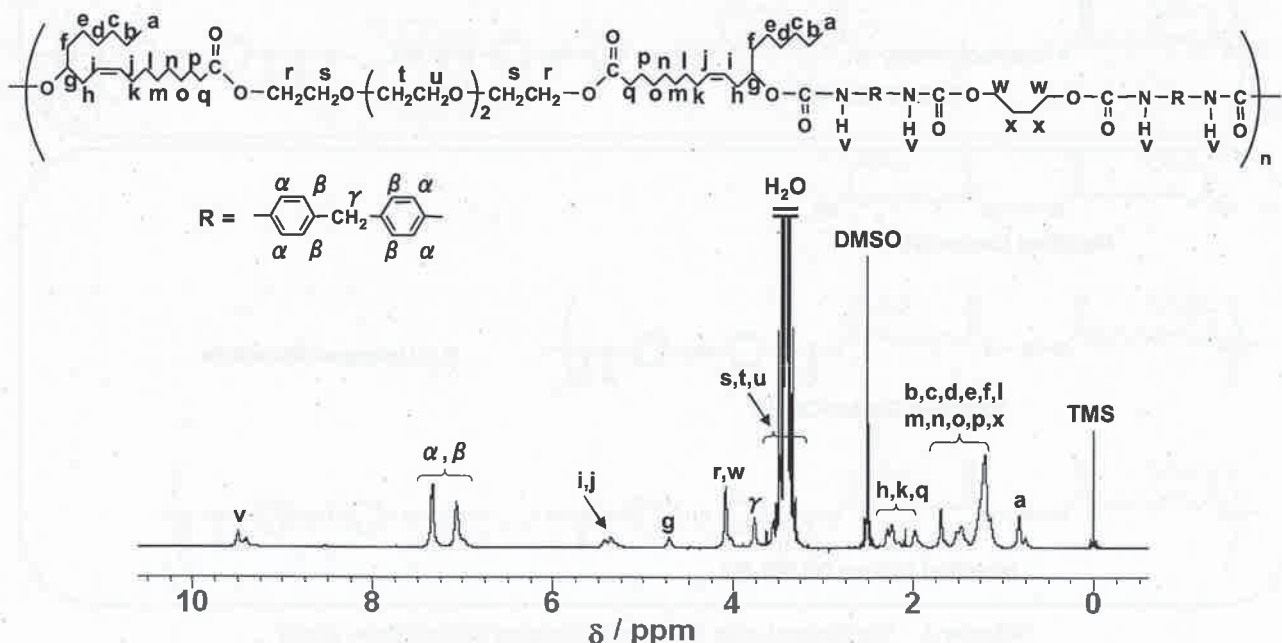
Polymer	$M_n(\text{GPC})^a$	$M_w/M_n(\text{GPC})^a$	$M_n$ of Soft Segment <sup>a,b</sup>
TEG-RA-PU	10400	2.92	730
TEG-RA-BD-PU	11500	2.33	730
Modified Castor-Oil-PU	23600	13.71	3540
Modified Castor-Oil-BD-PU	22700	7.50	3540

a) By GPC with polystyrene calibration.

b)  $M_n$  of the used polyols.

$650^\circ\text{C}$  までの温度範囲で昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件で測定した。熱分解温度 ( $T_d$ ) は、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及び水酸基価は、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、オイルバスにより約  $100^\circ\text{C}$  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攪拌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と水酸基価を求めた。



**Figure 1**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of TEG-RA-BD-PU in  $\text{DMSO}-d_6$ .

Table 2 Solubility of Polyurethanes<sup>a)</sup>

Polymer	hexane	toluene	Et <sub>2</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	acetone	ethanol	methanol	DMSO	H <sub>2</sub> O
TEG-RA-PU	×	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×
TEG-RA-BD-PU	×	×	×	×	○	×	×	×	×	○	×
Modified Castor-Oil-PU	×	△	×	△	△	△	×	×	×	△	×
Modified Castor-Oil-BD-PU	×	×	×	△	○	△	×	×	×	△	×

a) Polymer concentration, 1 wt/vol%

○: soluble, △: partly soluble, ×: insoluble.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ポリオール及びポリウレタンの合成

Table 1 に合成したポリウレタンのキャラクターゼーションの結果を示す。まず、TEG-RA-PU 及び TEG-RA-BD-PU のプレポリマーグリコールとして  $M_n$  が約 700 の TEG-RA-OH が合成できた。得られた TEG-RA-PU 及び TEG-RA-BD-PU は、分子量が 10000 程度のポリマーであった。また、変性ひまし油ポリオールをソフトセグメントとする Modified Castor-Oil-PU 及び Modified Castor-Oil-BD-PU は、分

子量が 20000 以上のポリマーであった。Figure 1 に TEG-RA-BD-PU の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。9.5 ppm 付近にポリウレタンの生成を示すウレタン結合の水素のピーク  $\nu$  が明確に観測され、その他のピークも目的の構造に帰属できた。

#### 3.2 ポリウレタンの溶解性

合成した 4 つのポリウレタンの溶媒への溶解性を検討した。ここでは 1 wt/vol% の濃度で、室温にて測定した。Table 2 に示すように、TEG-RA-OH と等モルの MDI を反応させて得られたポリウレタンは、ト

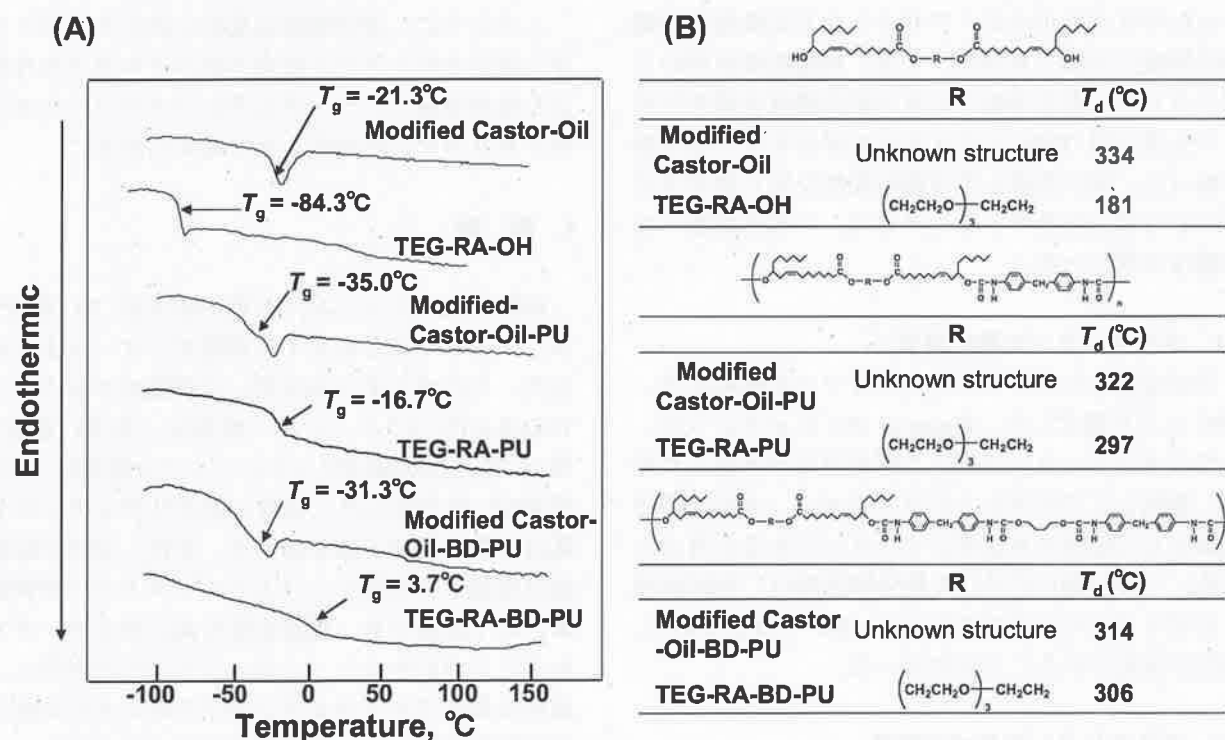
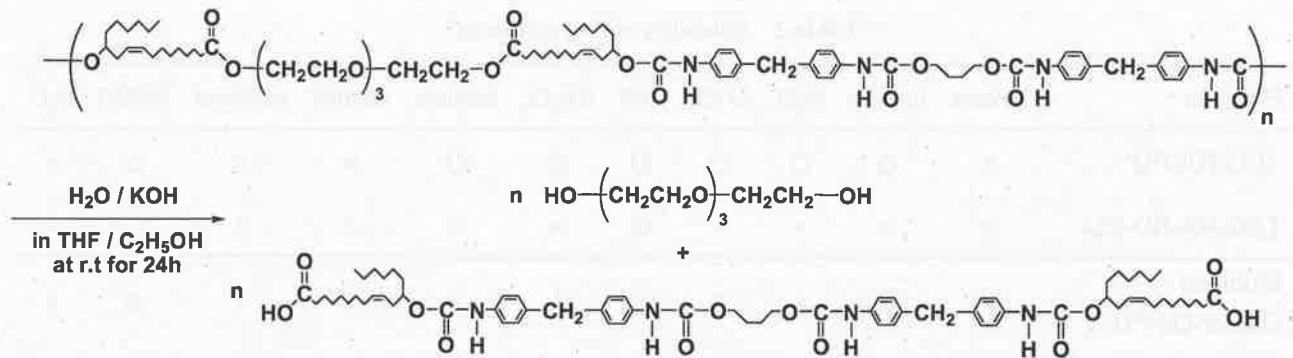


Figure 2 DSC thermograms of the polymers during the second heating scan.

$T_g$ : glass transition temperature measured by DSC; second heating scan.

$T_d$ : thermal decomposition temperature measured by TG-DTA; 5 % weight loss.



Scheme 3 Alkaline-induced degradation of TEG-RA-BD-PU in THF.

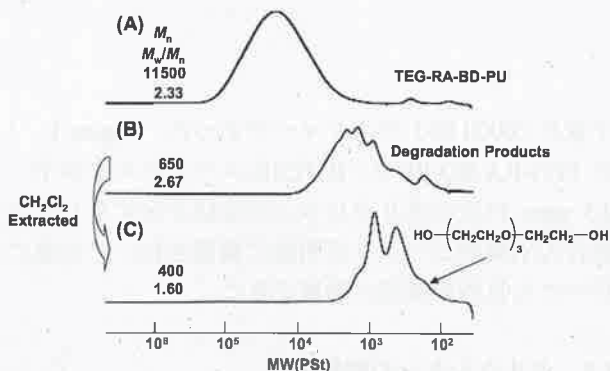


Figure 3 GPC curves of (A) TEG-RA-BD-PU, (B) degradation products of TEG-RA-BD-PU, and (C)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -soluble part of the degradation products.

ルエンやクロロホルム、アセトンなど比較的広い範囲の溶媒に可溶であった。一方、鎖延長剤を用いてポリウレタン分子中のウレタン結合濃度を高めたポリウレタンは THF とジメチルスルホキシドに可溶であった。別に合成した市販の変性ひまし油ポリオールから得られたポリウレタンは、一般に溶媒への溶解性は低かった。

### 3.3 ポリウレタンの熱的性質

今回合成したポリウレタンのガラス転移温度を、DSC により測定した。Figure 2 (A) に示すように、全てのポリウレタンでガラス転移温度が室温より低く、素材としてはゴム・エラストマー、または弾性繊維として使用できるポリウレタンであると考えられる。一方、(B) に示した熱分解温度は、今回合成したポリウレタン全てにおいて 300 °C 付近であり、熱的に安定であることがわかった。

### 3.4 ポリウレタンの加水分解性

Scheme 2 に示すように、TEG-RA-BD-PU を室温にて THF/エタノール混合溶媒中、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) に分解

前の TEG-RA-BD-PU, (B) に TEG-RA-BD-PU の分解生成物, (C) 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。(B) の GPC カーブでは, (A) で見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。最も低分子量体は, 流出位置からテトラエチレングリコールであることがわかり, それ以外のフラクションは TEG-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 (C) の GPC カーブに示すように, 塩化メチレン可溶部にはテトラエチレングリコールとともに依然としてウレタンオリゴマーが含まれていた。しかし, ウレタンオリゴマーの高分子量部のフラクションはかなり減少していた。

このように, 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, テトラエチレングリコールとウレタンオリゴマーが生成したと考えられる。

## 4. 結論

植物由来のリシノレイン酸単位を約 78 重量%含み, エステル結合を有する新規ポリオールを合成できた。このポリオールを用いて新規のポリウレタン TEG-RA-PU (リシノレイン酸単位: 約 59 重量%), 及び TEG-RA-BD-PU (リシノレイン酸単位: 約 44 重量%) を合成した。合成したポリウレタンの分子量は比較的高分子量であった。また, ガラス転移温度は室温よりも低く, ゴム・エラストマーや弾性繊維として使用でき, 熱安定性も高いポリウレタンであることがわかった。一方, アルカリの作用により温和な条件でポリウレタン分子中のエステル結合のみが加水分解して, 原料であるテトラエチレングリコールが再生したことがわかった。

## 参考文献

- [1] 福嶋 邦彦 編：植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル技術，サイエンス&テクノロジー (2007)
- [2] 橋本 保：高分子，57-5，350 (2008)
- [3] 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 (2005)
- [4] 浜口 隆司：機能材料，26-4，45 (2006)

