

アセタール結合を有する 三官能性ポリプロピレングリコールの合成と それによる分解・リサイクル可能な架橋ポリウレタンの合成と性質

水口 順子* 中野 宏美* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Trifunctional Poly(propylene glycol) with Acetal Linkages and Properties of Chemically Recyclable Crosslinked Polyurethanes Prepared Therefrom

Junko MIZUGUCHI*, Hiromi NAKANO*, Michio URUSHISAKI*, Toshikazu SAKAGUCHI*
and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 29, 2013)

The synthesis and characterization of chemically recyclable crosslinked polyurethanes were studied in this work. Acetal units were introduced into polypropylene glycol having three hydroxyl terminal groups (PPG) by the reaction of the hydroxy groups of PPG with 4-acetoxybutyl vinyl ether followed by conversion of the acetate groups into hydroxy groups. Crosslinked polyurethanes were prepared by the reaction of the acetal-containing polyols (PPG-acetal-OH) with tolylene diisocyanates (TDI) at 120 °C under vacuum. The obtained polyurethanes formed elastomeric films and exhibited good mechanical properties. The treatment of the polyurethane films with aqueous acid at room temperature caused smooth hydrolysis of their acetal units to give PPG as a degradation product.

Key Words : Polyurethane, Polyol, Poly(propylene glycol), Degradable Polymer, Acetal,
Chemical Recycling

1. 緒言

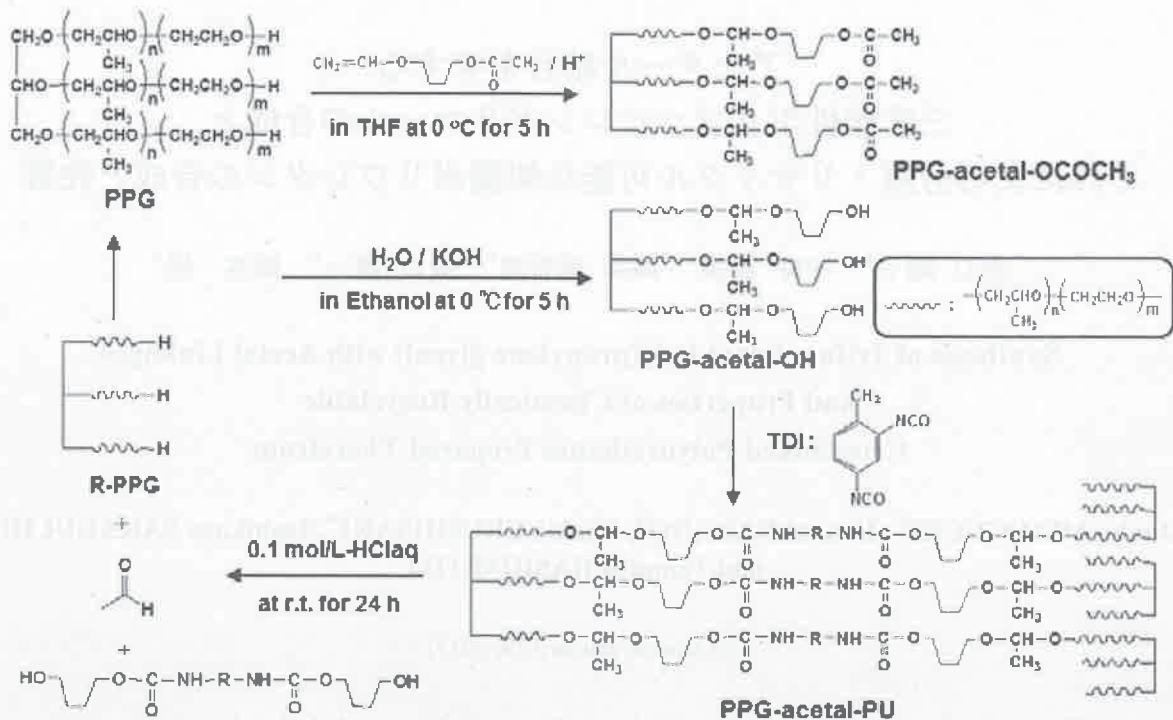
汎用高分子材料の一つであるポリウレタンは自動車のバンパーやシート, クッション材, 断熱材, ゴム材料, 弾性繊維などとして工業的に広く利用されている。^[1] 最も広く用いられているポリオールである三官能性のポリプロピレングリコールから合成される架橋ポリウレタンは, その三次元の分子構造ゆえに不溶, 不融であり, 熔融再成形に基づくマテリアル(材料)リサイクルができない。^{[2],[3]} 一方, 化学的に分解して原料のポリオールを再生させ, 再び

原料としてポリウレタンを合成するケミカル(化学)リサイクルするには, 熱的にも化学的にも安定なウレタン結合を分解する必要がある。たとえば, ポリウレタンのウレタン結合を加水分解, アミン分解, アルコール分解等により切断して原料ポリオールなどを再生するケミカルリサイクルが検討されているが, 通常かなりの高温(～200 °C以上)で分解反応を行わなくてはならない。^{[4],[5]} さらに様々な分解生成物の混合物よりポリオールを分離回収するのも容易ではない場合が多い。また, 回収されるポリオールは反応試剤の付加物の状態が一般的で, 再びポリウレタンの合成に使用できたとしても同じ種類やグレードの製品にはならない。

本研究では, 温和な条件下での分解が可能で原料ポリオールを再生できるポリウレタンの開発を目指し, 酸の作用により室温で加水分解可能なアセター

* 大学院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 chemical recycling of acetal-containing crosslinked polyurethanes.

ル結合を導入した三官能性のポリプロピレングリコールを合成した。^[6]そして、この分解性基含有ポリプロピレングリコールを用いて架橋ポリウレタンを合成した。さらに、その性質と分解して原料ポリオールを再生するケミカルリサイクルについて検討した (Scheme 1)。

2. 実験

2.1 試薬

4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (丸善石油化学) は、無水炭酸カリウムで一晩乾燥して使用した。ポリプロピレングリコール (トリオール型、分子鎖末端にオキシエチレン単位を数量体含む (含量約 13 mol%); 三洋化成工業) は、乾燥窒素を導入しながら、80 °C、2 mmHg の減圧下で 6 時間乾燥した。テトラヒドロフラン (THF; 純正化学、一級) は、モレキュラーシーブスで一晩乾燥させ、水素化リチウムアルミニウム上で 2 回蒸留して使用した。その他の試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 4-アセトキシブチルビニルエーテル (AcBVE) の合成^{[6],[7]}

NaOH 乾燥管を取り付けた 1 L の 3 つ口フラスコに、シクロヘキサンを 500 mL、トリエチルアミンを 205 mL (1.48 mol)、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (HBVE) を 100 mL (0.80 mol) を入れた。そ

して氷浴中で約 0 °C に冷やし、かくはんしながら塩化カルシウム乾燥管を備えた滴下漏斗より塩化アセチル 86 mL (1.2 mol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、そのまま 30 分かくはんした。その後、反応溶液を 1 L の水に注ぎ、分液ロートに移して有機層を水で 4 回洗浄した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで一晩乾燥した。そして、残存するシクロヘキサンとトリエチルアミンをエバポレーションによって取り除き、残留物を水素化カルシウム上で減圧蒸留し (61 °C/5 mmHg)、AcBVE を得た。収量は 95 g (0.60 mol)、収率は 75% であった。

2.3 アセタール結合を介して末端にアセトキシ基を有する PPG (PPG-acetal-OCOCH₃) の合成^[6]

三方コックを取り付けた 500 mL のナス型フラスコに窒素雰囲気下、PPG を 100 g (0.019 mol)、AcBVE を 16.9 mL (0.11 mol)、THF を 63 mL を入れ、モレキュラーシーブスを加え一晩乾燥させた。別に、50 mL のナス型フラスコに *p*-トルエンスルホン酸一水和物 (TSAM) を 0.24 g、THF を 25 mL を入れて触媒溶液を調製した。先に調製した PPG の溶液に触媒溶液を 23 mL を加え、0 °C で 5 時間反応させた。その後、アンモニア水を含むメタノールを添加し反応を停止した。そしてエバポレーターを用いて揮発成分をすべて取り除き、PPG-acetal-OCOCH₃ を含む残液を真空で乾燥した。

2.4 アセタール結合を介して末端にヒドロキシ基を有する PPG (PPG-acetal-OH) の合成⁶⁾

2.3 の反応で得られた PPG-acetal-OCOCH₃ に、水を含む 0.5 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液を PPG-acetal-OCOCH₃ のアセトキシ基に対して 5 倍等量加え、0 °C で 5 時間かくはんして、アセトキシ基の加水分解を行った。反応溶液からエバポレーターを用いて溶媒のエタノールを取り除いた後、残留物をジエチルエーテルに溶かし、その溶液を塩化ナトリウム飽和水溶液で数回洗浄した。その後、ジエチルエーテルをエバポレーターを用いて取り除き、得られた PPG-acetal-OH を乾燥窒素を導入しながら、80 °C、2 mmHg の減圧下で 6 時間乾燥した。

2.5 架橋ポリウレタン (PPG-acetal-PU) の合成

PPG-acetal-OH 3.5 g を 2 mL の THF に溶かした溶液と 2.4-トリレンジイソシアナート (TDI) 0.22 g を 1 mL の THF に溶かした溶液を三方コックを取り付けたナス型フラスコに入れ ([OH] : [NCO] = 1 : 1.2)、乾燥窒素雰囲気下でスターラーによってかくはんした。その溶液をテフロンシートのモールドにキャストし、塩化カルシウムの乾燥管を備えたデシケター中で、溶媒を蒸発させた。その後、バキュームオーブンをを用いて真空中、120 °C で 15 時間加熱して架橋ポリウレタン PPG-acetal-PU を得た。

2.6 PPG-acetal-PU の酸分解反応

PPG-acetal-PU 0.135 g を 0.1 mol/L の塩酸水溶液中 (3 mL) に浸し、不均一系で、室温で 42 時間かくはんした。その後、ジエチルエーテル (25 mL) を加え、スターラーでかくはんした。ろ過により不溶部を取り除いた後、有機層を取り分け、有機層からエバポレーションでジエチルエーテルを除去し、分解生成物を回収した。

2.7 測定

核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定は、核磁気共鳴測定装置に日本電子製 LA-500 FT-NMR と AL-300 FT-NMR を使用した。内部標準にテトラメチルシラン (TMS)、溶媒に重水素化トルエンを用いて、室温で測定した。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、標準ポリスチレンにより作成した検量線を基に数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) 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、ポリスチレンゲルプレカラムに昭和電工製 Shodex A-800P、ポリスチレンカ

ラムに昭和電工製 Shodex A-80M を 2 本、Shodex KF-802.5 を 1 本直列に接続して使用した。カラム温度は室温、溶媒に THF を用い、流速 1.0 mL/min で測定した。赤外吸収スペクトル (IR) 測定は、Nicolet MAGNA IR-560 を用いて行った。熱分解温度 (T_d) は、熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA) により検討した。本体には、リガク製 TG-DTA 8078G1 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、5% 重量損失時の温度とした。ガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量測定 (DSC) により検討した。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、窒素雰囲気下で測定した。ポリウレタンは、室温から昇温速度 10 °C/min で 150 °C にした後、昇温、降温速度 5 °C/min で -120 °C から 150 °C の範囲で測定した。ポリオールのヒドロキシ基の定量は、アセチル化法⁸⁾ によって行った。引張試験は、テンシロン UMT-III-100S 型引張試験機を用い、試験片は幅 5 mm、長さ 20 mm のサンプルを使用し、引張速度 10 mm/min、室温 (25 °C) で行なった。

3. 結果と考察

3.1 PPG-acetal-OH の合成

合成した PPG-acetal-OH の ¹H NMR スペクトルを Figure 1 に、原料や前駆体とともに示す。原料の PPG の NMR スペクトルにおいて、1.2 ppm 付近にメチル基 (-CH₃) e, 3.4 ppm 付近にメチン基 (>CH-O-) d, 3.6 ppm にメチレン基 (-OCH₂-) c, f, g, 3.7 ppm 付近に他の基のピークが見られる。PPG-acetal-OCOCH₃ のスペクトルでは、ポリプロピレングリコール鎖などのピークのほかに、アセタール結合のメチン基 h とメチル基 i, 末端アセトキシ基のメチル基 q, およびエステルメチレン基 p のピークが観測された。Table 1 に示すように、このメチン基 h と側鎖のメチル基 e のピーク強度比より、ポリプロピレングリコール鎖の重合度を求めると 70 であった。PPG-acetal-OH のスペクトルでは、PPG-acetal-OCOCH₃ のスペクトルで見られた末端アセトキシ基のメチル基の q とエステルメチレン基 p のピークが消失し、アセタール結合のメチン基 h, メチル基 i のピークはそのまま観測された。アセタール結合のメチン基 h と側鎖のメチル基 e のピーク強度比よりポリプロピレングリコール鎖の重合度を求めると 70 となり、加水分解前の PPG-acetal-

Table 1. Characterization of PPG, PPG-acetal-OCOCH₃ and PPG-acetal-OH

	$M_n^a)$	$M_w/M_n^a)$	M_n (titration) ^{b)}	DP_n of PPG chain (NMR) ^{c)}
PPG	6410	1.14	5210	-
PPG-acetal-OCOCH ₃	7810	1.12	-	70
PPG-acetal-OH	7500	1.10	5090	70

^{a)} Measured by GPC, polystyrene calibration.

^{b)} Measured by acetylation method.

^{c)} Based on ¹H NMR peak intensity ratio: peak e/peak h in the spectra of PPG-acetal-OCOCH₃ and PPG-acetal-OH (Figure 1).

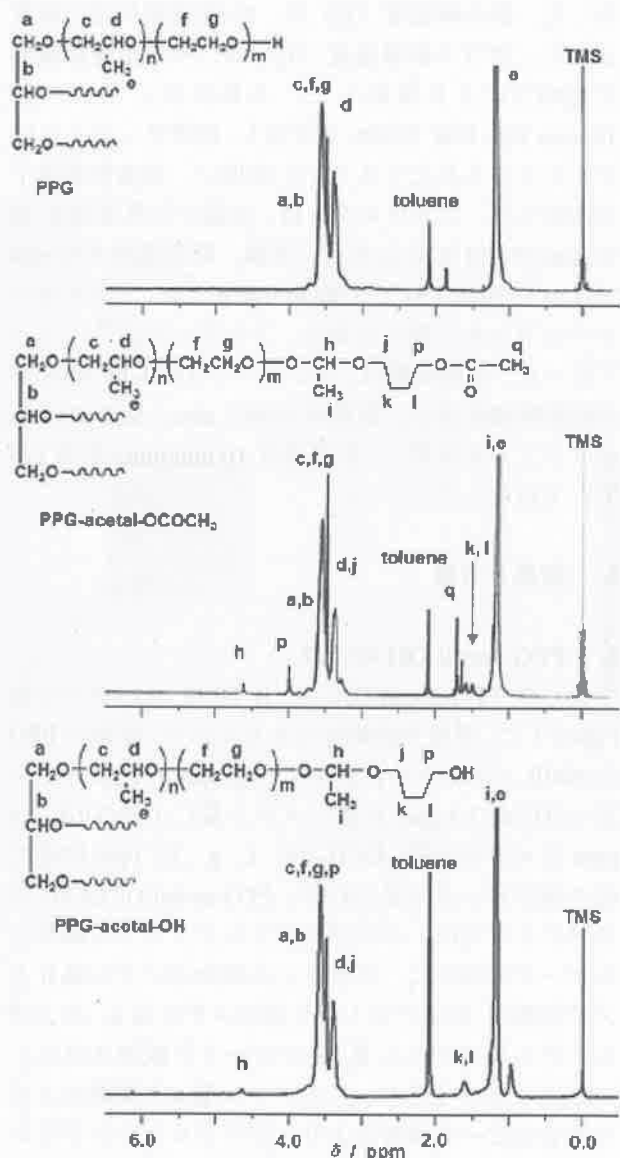


Figure 1. ¹H NMR Spectra of PPG, PPG-acetal-OCOCH₃ and PPG-acetal-OH in C₆D₅CD₃.

OCOCH₃ のポリプロピレングリコール鎖の重合度と一致した。これらのことより、PPG-acetal-OCOCH₃ のアセトキシ末端基が加水分解してヒドロキシ末端基に変換され、なおかつアセタール結合は全く分解することなく、PPG-acetal-OH が生成したことがわ

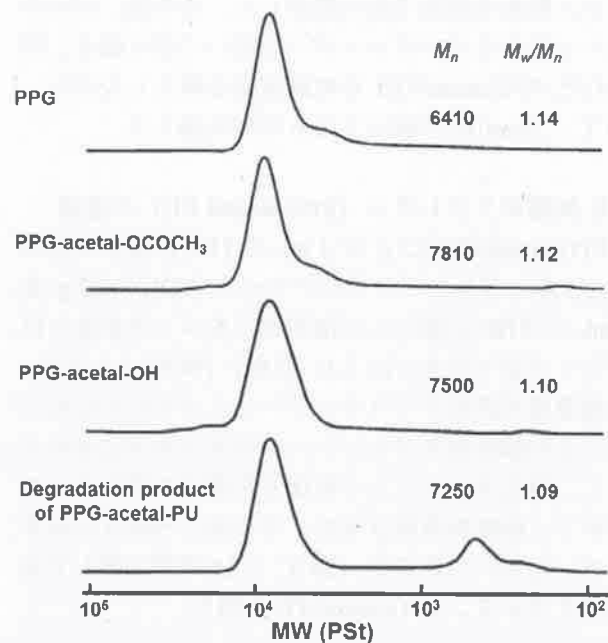


Figure 2. MWD curves of PPG, PPG-acetal-OCOCH₃, PPG-acetal-OH, and degradation product of PPG-acetal-PU.

かった。GPCによる分子量分布曲線を Figure 2 に示す。ポリスチレン換算で求めた分子量は、PPG の末端をアセタール化、さらにヒドロキシ化する過程で、末端基の変化に対応して増減するが、分子量分布はほとんど変化しなかった。また、アセチル化法により水酸基価は、PPG が 5.92×10^{-4} mol/g であり、PPG-acetal-OH が 5.90×10^{-4} mol/g であり、三官能性ポリオールとして水酸基価から求めた分子量は、それぞれ 5210, 5090 となった。

3.2 PPG-acetal-PU の合成と性質

PPG-acetal-OH と TDI との反応により、フィルム状に成形された架橋ポリウレタンが得られた。こうして得られたポリウレタン PPG-acetal-PU の IR スペクトルには、架橋前の PPG-acetal-OH には見られなかったイソシアナートとヒドロキシ基が反応して生成するウレタン結合 (-NHCOO-) の吸収が見られた。

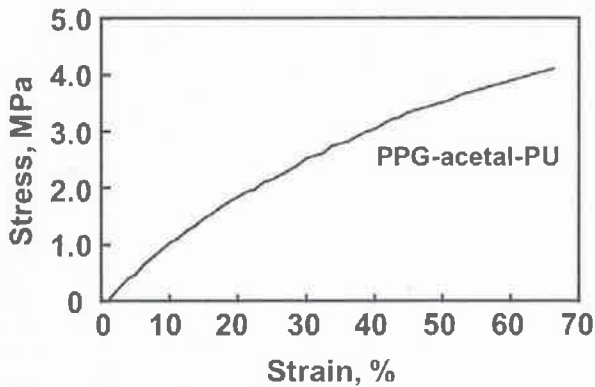


Figure 3. Stress-strain curve of PPG-acetal-PU.

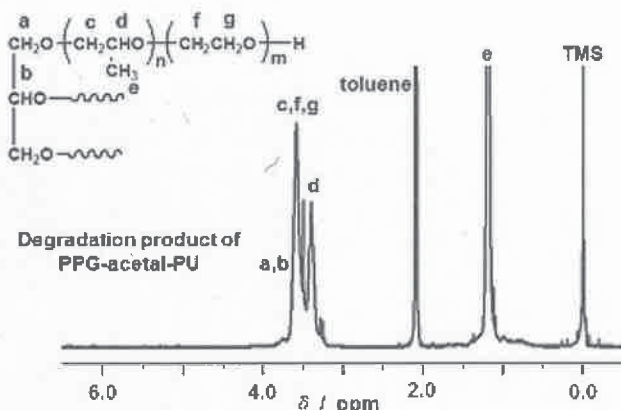


Figure 4. ^1H NMR Spectrum of degradation product of PPG-acetal-PU in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$; the degradation was carried out by the treatment with 0.1 mol/L aqueous HCl (THF/ H_2O (v/v) = 9/1) for 42 h at room temperature.

例えば、 1700 cm^{-1} に -C=O 基の吸収と 3300 cm^{-1} 付近に -NH- 基の吸収が観測された。PPG-acetal-PU の熱分解温度は $314\text{ }^\circ\text{C}$ であり、アセタール分解性基が導入されても比較的高かった。また、ガラス転移温度は $-59\text{ }^\circ\text{C}$ であり、室温で柔軟性を持ったポリマーであった。Figure 3 に PPG-acetal-PU の引張試験における応力-歪み曲線を示す。引張強さは 4.1 MPa 、破断時の伸びが 66% であり、良好な引張物性を有していた。

3.3 PPG-acetal-PU の酸分解性

PPG-acetal-PU の分解反応を、塩酸水溶液中、不均一系、室温で行った。分解生成物の ^1H NMR スペクトルを Figure 4 に示す。アセタール結合のピークは全く見られず、PPG の構造に帰属できるピークのみが見られた。したがって、Scheme 1 で示した分解反応が起こり、原料の PPG が再生されたことがわかった。回収された PPG の収率は 45% であった。分解生成物の分子量分布曲線は、Figure 2 に示すように、

もともとの原料の PPG と分子量と多分散度がほとんど変わらないことがわかった。したがって、PPG へのアセタール結合の導入、末端エステルの加水分解、ウレタン化反応、ポリウレタン中のアセタール結合の分解のプロセスを経ても、使われた PPG はダメージを受けず、高純度で再生、回収されることがわかった。

4. 結論

アセタール結合を有する三官能性のポリプロピレングリコールから架橋ポリウレタン PPG-acetal-PU を合成することができた。PPG-acetal-PU は、熱的に安定で、良好な力学的性質を示した。さらに、PPG-acetal-PU は、酸の作用によりアセタール結合が選択的に分解し、原料である PPG を再生した。

参考文献

- [1] D. Randall and S. Lee: *The polyurethanes book*, John Wiley and Sons: The United Kingdom, Chapter 1, pp 1-8, Chapter 6, pp 89-112 (2002).
- [2] 安井 至, 他 編: *リサイクルの百科事典*, 丸善, p 60, p 679 (2002).
- [3] 橋本 保: *高分子*, **57**, pp 350-353 (2008).
- [4] J. Scheirs: *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons: New York, Chapter 10, pp 339-377 (1998).
- [5] K. K. Zia, H. N. Bhatti, and I. A. Bhatti: *Reac. Funct. Polym.* **67**, 675-692 (2007).
- [6] 橋本 保: 特開, 2005-307083 (2005).
- [7] T. Hashimoto, H. Mori, and M. Uruchisaki: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1893-1901 (2007).
- [8] 有機微量分析研究会懇談会編: *有機微量定量分析*, 南江堂, 東京, pp 452-454, pp 513-515 (1969).

