

グリコール酸エステル結合を有したポリテトラメチレングリコールの合成と それを用いた分解性ポリウレタン材料の合成と性質

小笹 太寛* 橋本 保* 漆崎 美智遠* 阪口 壽一*

Synthesis of Glycolate-Containing Poly(tetramethylene glycol)s and Properties of Degradable Polyurethanes Prepared Therefrom

Takahiro OZASA*, Tamotsu HASHIMOTO*,
Michio URUSHISAKI* and Toshikazu SAKAGUCHI*

(Received September 30, 2016)

Glycolate-containing poly(tetramethylene glycol)s (PTHF-GA-OH) were prepared by the reaction of bifunctional living poly(tetrahydrofuran) with lithium bromide followed by the substitution reaction of the produced bromide end groups with potassium glycolate. The obtained polyols were reacted with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and then with 1,4-butanediol to give a polyurethane with degradable ester moieties. The treatment of the obtained polyurethane (PTHF-GA-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 glycolate ester linkages to give the mixture of PTMG and the urethane oligomers. The extraction of PTMG with methylene chloride from the mixture resulted in the recovery of PTMG in over 70% yield based on the poly(tetrahydrofuran) segments of PTHF-GA-BD-PU. Enzymatic degradation of PTHF-GA-BD-PU was carried out with lipase as a catalyst. The heterogeneous reaction with film specimens in water using phosphate buffer solution (pH 7.4) at 37 °C caused the decrease in the molecular weight of PTHF-GA-BD-PU. This is probably due to the lipase-catalyzed hydrolysis of the glycolate ester groups of PTHF-GA-BD-PU.

Key Words : Ester Bond, Glycolic Acid, Polyol, Polyurethane, Degradable Polymer, Chemical Recycling

1. 緒言

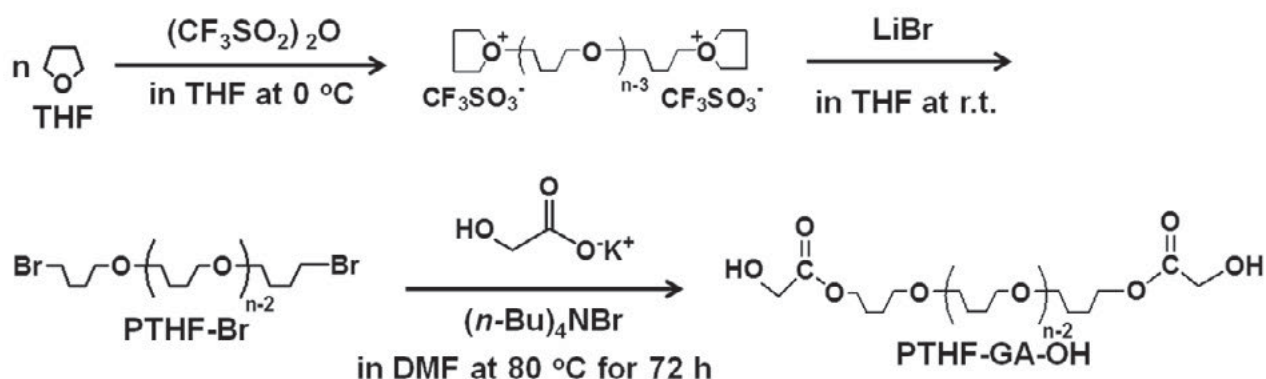
廃棄材料を化学反応により分解して原料や中間体を再生し、それらを再び材料合成に利用するのがケミカルリサイクルである。高分子のケミカルリサイクルの克服すべき問題は、これまで製造されてきた一般の汎用高分子材料はもともと分解するようには設計されていないため、化学分解するには高温、高压といった過酷な分解反応条件が必要となることが多く、効率やコスト面で現実的でないことである。例えば、フォーム材、ゴム・エラストマー、弾性繊維、樹脂、塗料として幅

広く利用されているポリウレタン材料をケミカル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、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内に組み込んだ高分子を、材料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内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

* 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 of glycolate-containing poly(tetramethylene glycol) (PTHF-GA-OH) and polyol precursor (PTHF-Br).

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あたり、例えば自動車の内装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.

その点を踏まえ本研究では、分解しても有害物質を発生しないエステル結合を分解性結合として、サトウキビなどの天然物から得られることも知られているグリコール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. まず、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、分解性のグリコール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-GA-OH) 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-GA-BD-

PU) を合成し、その物性を検討した. また、ポリテトラメチレングリコール鎖長が熱的性質や力学的性質に及ぼす影響についても検討した. さらに、アルカリ加水分解とエステル加水分解酵素であるリパーゼによる生分解を検討した.

2. 実験

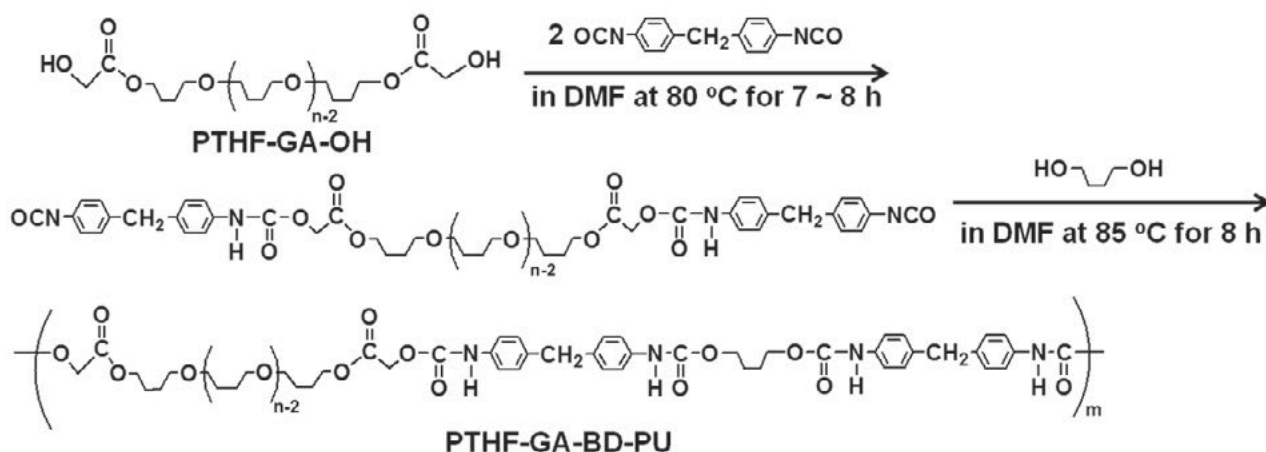
2.1 試薬

テトラヒドロフラン (THF; キシダ化学, 一級) は、モレキュラーシーブス 3A 1/16 を加えて一晩予備乾燥し、水素化リチウムアルミニウム上で 3 時間還流後、蒸留を行った (bp 66 °C). 以上の操作を 2 回行い、重合日に同様の操作により 3 回目の蒸留を行い、使用した. *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF; キシダ化学, 特級) は、モレキュラーシーブス 3A 1/16 を加えて一晩予備乾燥して水素化カルシウム上で 1 回減圧蒸留 (70 °C / 40 mmHg) し、褐色アンプルに入れ、使用前まで冷蔵庫で保存した. トリフルオロメタンスルホン酸無水物は、以下のように合成した. アンプルに入ったトリフルオロメタンスルホン酸 25 mL をドライアイスメタノールで凍らない程度に冷やしておき、これを 100 mL ナス型フラスコに入れた. かくはんしながらそこに五酸化二

Table 1. Synthesis of Glycolate-containing Poly(tetramethylene glycol)s (PTHF-GA-OH) with Polyol Precursor (PTHF-Br) of Different Molecular Weights

Time, min	M_n (NMR) ^{a)}	Feed, g (Feed, mmol)			Yield, g	Yield, %
		PTHF-Br	GA-K	(<i>n</i> -Bu) ₄ NBr		
10	2380	20.0 (8.40)	2.88 (25.2)	8.13 (25.2)	20	89
15	3100	25.0 (8.07)	2.76 (24.2)	7.80 (24.2)	25	97
30	5780	27.0 (4.67)	1.60 (14.0)	4.52 (14.0)	27	90

a) Number-average molecular weight of PTHF-Br measured by ¹H NMR spectroscopy.



Scheme 2. Synthesis of glycolate-containing polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU).

りん 4 g を加え、さらに 20 分後に 25 g 加えて 90 分放置した。その後、ミクロの蒸留装置を組み、オイルバス温度 130 °C で生物物の蒸留を行った。その後、同様な装置を組み、100 mL ナス型フラスコに生成物と少量の五酸化二リンを加え 2 回目の蒸留を行った。全ての蒸留物を回収して褐色アンプルに入れ、使用直前まで冷蔵庫で保存した。ベンゼン(和光、一級)は 2 つ口丸底フラスコに入れ、水素化カルシウムを少量加え、3 時間還流後、蒸留(bp 78 °C)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 臭素末端ポリ (THF) (PTHF-Br) の合成

Scheme 1 に PTHF-Br の合成方法を示す。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 を開環カチオン重合すると、二官能性の THF のリビングカチオンポリマーを生成する。これに停止剤として、臭化リチウムを反応させ、臭素末端ポリテトラヒドロフラン (PTHF-Br) の合成を行った。

三方コックを備え付けた 500 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部より熱し (~450 °C)、フラスコ内部を乾燥した。THF 180 mL (2.22 mol, 反応溶液中 12.17 mol/L) をシリ

ンジに入れ、ドライアイスメタノールバス中に 1 時間入れて 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シリンジで 2.4 mL (1.46×10^{-2} mol, 反応溶液中 0.080 mol/L) 加えてメタノールバス中で所定の時間かくはんした。その後反応溶液を、臭化リチウム 63.5 g (0.36 mol; $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ に対して 25 倍過剰) を THF (400 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、溶液を濃縮した。その後、その濃縮したポリマー溶液をイオン交換水 (~0 °C) に注いでポリマーを沈殿させた。

2.3 グリコール酸エステル単位を有するヒドロキシ末端ポリ (THF) (PTHF-GA-OH) の合成

Scheme 1 に PTHF-GA-OH の合成方法を示す。グリコール酸カリウムを合成するため、ナス型フラスコにグリコール酸 9.78 g (0.129 mol) と、エタノール 200 mL に水酸化カリウム 6.02 g (0.107 mol) を溶かした溶液を加え、かくはんしながら室温で 1 時間反応させた。反応後、ガラスフィルターを用いたろ過によりグリコール酸カリウムを回収し、メタノールで洗浄し、未反応のグリコール酸を除去した後、室温で真空乾燥を行った。

Table 2. Synthesis of Glycolate-containing Polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU) with Glycolate-containing Poly(tetramethylene glycol)s (PTHF-GA-OH) of Different Molecular Weight

M_n (Titr.) ^{a)}	Feed, g (mmol)			Yield, g	Yield, %
	PTHF-GA-OH	MDI	BD ^{b)}		
2800	12.0 (4.29)	2.15 (8.57)	0.913 (3.91)	10.9	79
3140	13.2 (4.20)	2.10 (8.41)	0.328 (3.64)	12.5	84
7510	21.0 (2.80)	1.40 (5.60)	0.173 (1.92)	13.6	63

a) Molecular weight of PTHF-GA-OH measured by acetylation method.

b) The feeds were determined by amine addition method.

還流冷却管および三方コックを備え付けた 300 mL の 3 つ口丸底フラスコに、合成した PTHF-Br を入れ、DMF 200 mL に溶解させた。次いで、合成したグリコール酸カリウムと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加え、反応温度 80 °C で 72 時間反応させた。それぞれの PTHF-GA-OH の合成に用いた PTHF-Br の分子量および試薬の仕込み量を Table 1 にまとめて示す。その後、反応溶液をろ過し未反応のグリコール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、ポリマーを THF 100 mL に溶解させ、イオン交換水(〜0 °C)に注いで再沈殿して精製した。その後、回収したポリマーを室温で真空乾燥した。

2.4 グリコール酸エステル単位を有するポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) の合成

Scheme 2 に PTHF-GA-BD-PU の合成方法を示す。還流冷却管、三方コック、滴下漏斗を備え付けた 4 つ口セパラブルフラスコに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) 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-GA-OH をゆっくり滴下し、80 °C で 7~8 時間反応させイソシアナート末端プレポリマーを合成した。次に、反応系中に存在するイソシアナート基をアミン当量法により定量し、加える鎖延長剤である 1,4-ブタンジオール (BD) の量を正確に決定した。それぞれの PTHF-GA-BD-PU の合成に用いた PTHF-GA-OH の分子量と試薬の仕込み量を Table 2 にまとめて示す。原則的な仕込みモル比は、ポリオール : MDI : BD = 1 : 2 : 1 である。また、イソシアナート基の定量では、イソシアナート基の量が半分以下になっていないとき、ポリオールと MDI の反応を続け、再度、イソシアナート基の定量を行った。その後、残存するイソシアナート基と当量のヒドロキシ基量に対応する BD を 0.5 時間ごとに全量を 3 回に分けて加えた。この時、反応が進行するに伴い、粘度が上昇するため、DMF により希釈しながらかくはんした。BD をすべて加え終わってから 9 時間反応させた。反応終了後、大量のメタノールに生成物を沈殿させ、メタノールで洗浄した後、真空乾燥させた。生成したポリマーをさらに精製するため、その THF 溶液をメタノールに投入して再沈殿を行い、室温で真空乾燥した。

2.5 グリコール酸エステル単位を有するポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) のアルカリ加水分解

Scheme 3 に PTHF-GA-BD-PU のアルカリ加水分解反応式を示す。ナス型フラスコにポリウレタンを約 0.4 g を入れ THF 9.0 mL を加え溶解させた。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した。そして、その回収した分解生成物混合物から、塩化メチレンを溶媒として原料ポリオールに相当するポリテトラメチレングリコール (PTMG) を抽出して回収した。

2.6 グリコール酸エステル単位を有するポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) の酵素による加水分解

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により行った。試験管にポリウレタンを約 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 °C でかくはんした。所定時間経過後、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、室温で真空乾燥を行った。その後 THF に溶解させ、ろ過により不溶な塩を除去した。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。

2.7 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、標準ポリスチレン(分子量: 842000, 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, プレカラムに昭和電工製 Shodex A-800P, 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。核磁気共鳴スペクトルは、核磁気共鳴測定装置に日本電子製 LA-300 FT-NMR スペクトロメーターおよび JNM-ECX500 FT-NMR スペクトロメーターを使用し、溶媒にメタノール- d_4 , クロロホルム- d , 重水, 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。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^[8]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

Table 3. Characterization of Glycolate-containing Poly(tetramethylene glycol) (PTHF-GA-OH) and Polyol Precursor (PTHF-Br)

	M_n (GPC) ^{a)}	M_w/M_n (GPC) ^{a)}	M_n (Calc.) ^{b)}	M_n (NMR) ^{c)}	M_n (Titr.) ^{d)}
PTHF-Br(2410)	2410	1.51	2430	2380	-
PTHF-Br(2930)	2930	1.44	2780	3100	-
PTHF-Br(7810)	7810	1.31	5670	5790	-
PTHF-GA-OH(2800)	2580	1.45	2420	2580	2800
PTHF-GA-OH(3140)	3480	1.39	2770	3190	3140
PTHF-GA-OH(7510)	6410	1.53	5660	7500	7510

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) PTHF-Br of $M_n(\text{Calc.}) = 72.12 \times DP_n(\text{Calc.}) - 16.00 + 79.00 \times 2$

$DP_n(\text{Calc.}) = [\text{THF}]_0 / \{[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}]_0 \times 0.72 (\text{Initiator Efficiency})\} \times \text{Conversion} (\%) / 100$;

PTHF-GA-OH of $M_n(\text{Calc.}) = \text{PTHF-Br of } M_n(\text{Calc.}) - 79.90 \times 2 + 75.04 \times 2$

c) Measured by ¹H NMR spectroscopy.

d) Measured by acetylation method.

をピリジン 48.5 mL に溶解させた溶液)を 5.0 mL, ホールピペットを用いて正確に加えて, 還流管を備え付け, オイルバスで約 100 °C, 1 時間反応させ, 室温に冷ましてからイオン交換水を還流冷却管の上から 15 mL 加えて未反応の無水酢酸を完全に酢酸にした. こ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そのポリマーのヒドロキシ基含量を求めた.

アミン当量法によるイソシアナート基の定量は, 以下のように行った. まず, 塩酸エタノール溶液(塩酸 2 mL エタノール 200 mL をメスシリンダーで調製)を, ビュレットを用いて 0.05 mol/L 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定を行い, その濃度を求めた. また, ジブチルアミンベンゼン溶液は 200 mL のメスフラスコにジブチルアミン 2.6 g を加えて, ベンゼンを用いて調製した. イソシアナート末端プレポリマーを約 0.2 g

をナス型フラスコに取り出し, ジブチルアミンベンゼン溶液をホールピペットで 10 mL を加え, その溶液を 60 °C で 30 分間温め, 室温まで冷却した後, 指示薬 BPB を一滴加えて, ビュレットを用いて塩酸エタノール溶液で滴定した. また, ブランク試験も行い, 両者の滴定値の差を基にイソシアナート基を定量した. 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, 測定温度変化を昇温速度温度 5 °C/min に設定し, 窒素雰囲気中で測定した. 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. 本体にはリガク製 TG-DTA8078G1 を使用し, 標準サンプルにはプラチナパンに入ったアルミナを用い, 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. 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, 厚さ 0.7~0.8 mm のものを使用し, 引張速度 10 mm/min, 室温(25 °C)で, 100%伸張時の弾性率(M_{100}), 引張強度(T_B), 破断時の伸び(E_B)を測定した. 動的粘弾性試験(DMA)は, 本体に UBM Rheogel-4000 を用い, 試験片は幅 5 mm, 長さ 10 mm, 厚さ 0.8~1.0 mm のものを使用し, 周波数 1.0 Hz, 昇温速度 2 °C/mm, 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.

Table 4. Characterization of Glycolate-containing Polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU)

	M_n ^{a)}	M_w/M_n ^{a)}	M_n of Soft Segment ^{b)}
PTHF(2800)-GA-BD-PU	20400	2.29	2800
PTHF(3140)-GA-BD-PU	30100	2.19	3140
PTHF(7510)-GA-BD-PU	25700	1.86	7510

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) Measured by acetylation method.

3. 結果と考察

Table 5. Properties of Glycolate-containing Polyurethane (PTHF-GA-BD-PU)

	Hexane	Toluene	CHCl ₃	AcOEt	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetone	DMF	DMSO	Et ₂ OH
PTHF-GA-BD-PU	×	×	○	○	○	○	×	○	×	×

a) Polymer concentration, 1 wt/vol%; ○: soluble, ×: insoluble.

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

Table 3 に得られた PTHF-Br と PTHF-GA-OH のキャラクタリゼーションの結果を示す. PTHF-Br において ¹H NMR のプロトンピーク強度比より求めた分子量は、本重合系の開始剤効率^[9] を考慮した計算値とほぼ一致した. また、PTHF-GA-OH において ¹H NMR スペクトルにおけるエステル結合に由来するプロトンピークを基に求めた分子量と、アセチル化法による滴定より求めた末端 OH 基含量分析に基づく分子量を比較した. その値はおよそ一致した. また、これらの末端基分析により求められた分子量と本重合系の開始剤効率を考

慮して求められた重合度より計算された理論分子量が、末端基分析の精度が低下する高分子量体サンプル [PTHF-GA-OH(7510)] を除いてほぼ一致した. 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の数平均分子量を Table 4 に示す. その値は、約 2 万~3 万であった.

3.2 ポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) の溶解性

合成したポリウレタンの溶媒への溶解性を Table 5 に示す. 代表サンプルとして PTHF(3140)-GA-

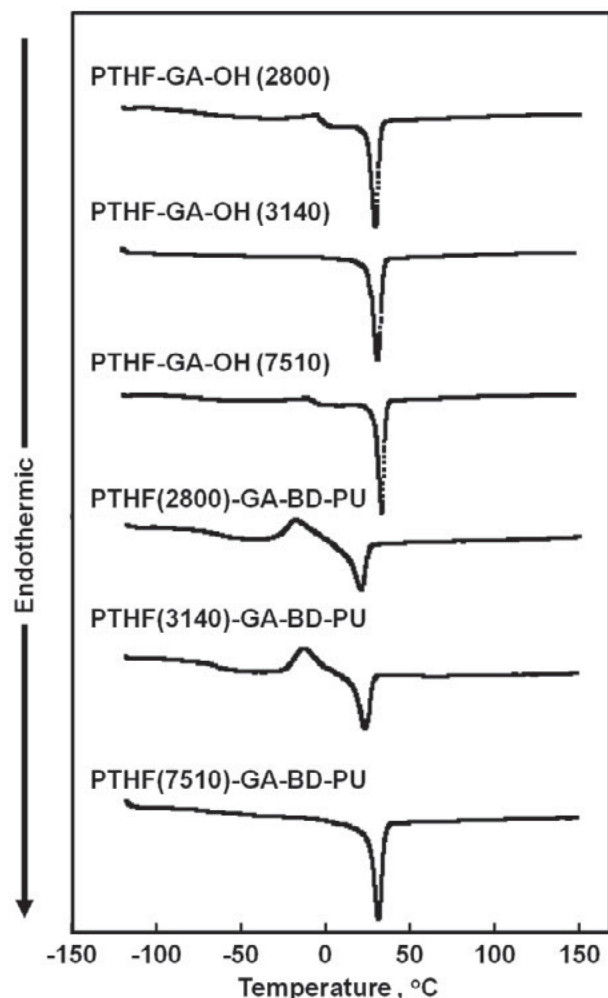


Figure 1. DSC thermograms of the polyols (PTHF-GA-OH) and the polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU) on second heating scan.

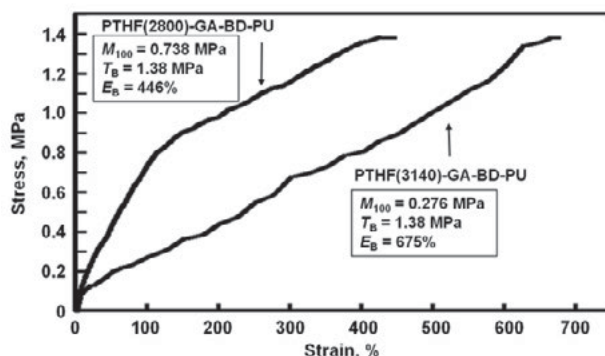


Figure 2. Tensile stress-strain curves of PTHF(2800)-GA-BD-PU and PTHF(3140)-GA-BD-PU.

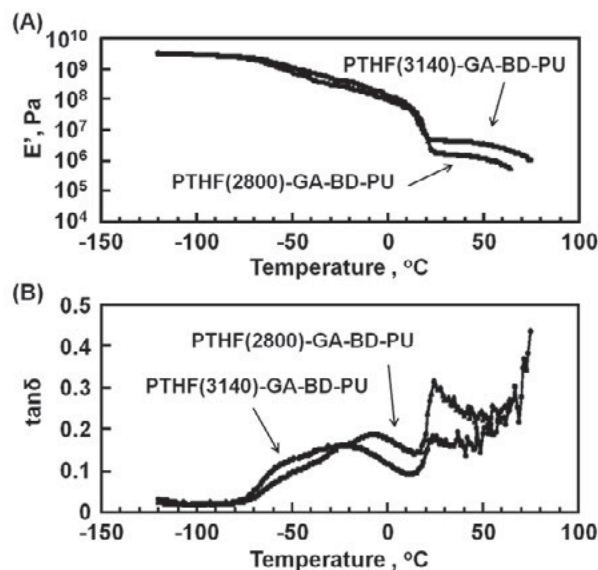


Figure 3. Temperature dependent of (A) E' and (B) $\tan \delta$ for PTHF(2800)-GA-BD-PU and PTHF(3140)-GA-BD-PU.

Table 6. Properties of Glycolate-containing Polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU)

	$M_n^{a)}$	Tensile Test			Viscoelastic Test		DSC		TG-DTA
		$M_{100}^{b)}$, MPa	$T_B^{c)}$, MPa	$E_B^{d)}$, %	Rubbery Plateau Area, °C	$\tan\delta$ Peak Temp., °C	$T_g^{e)}$ of Soft Segment, °C	$T_m^{f)}$ of Soft Segment, °C	$T_d^{g)}$, °C
PTHF(2800)-GA-BD-PU	20400	0.738	1.38	446	24 ~ 64	-	-63	21	327
PTHF(3140)-GA-BD-PU	30100	0.276	1.38	675	22 ~ 76	-	-66	23	332
PTHF(7510)-GA-BD-PU	25700	-	-	-	-	-	-71	31	346

a) Measured by GPC ; polystyrene calibration. b) Tensile modulus 100% elongation. c) Tensile strength. d) Elongation at break. e) Glass transition temperature; on second heating scan. f) Melting temperature; on second heating scan. g) Thermal decomposition temperature; 5% weight loss.

BD-PU を用い、1 wt/vol% の濃度で、室温にて溶解試験を行った。PTHF(3140)-GA-BD-PU はクロロホルム、酢酸エチル、塩化メチレン、THF、DMF に可溶であった。

3.3 ポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) の熱的性質

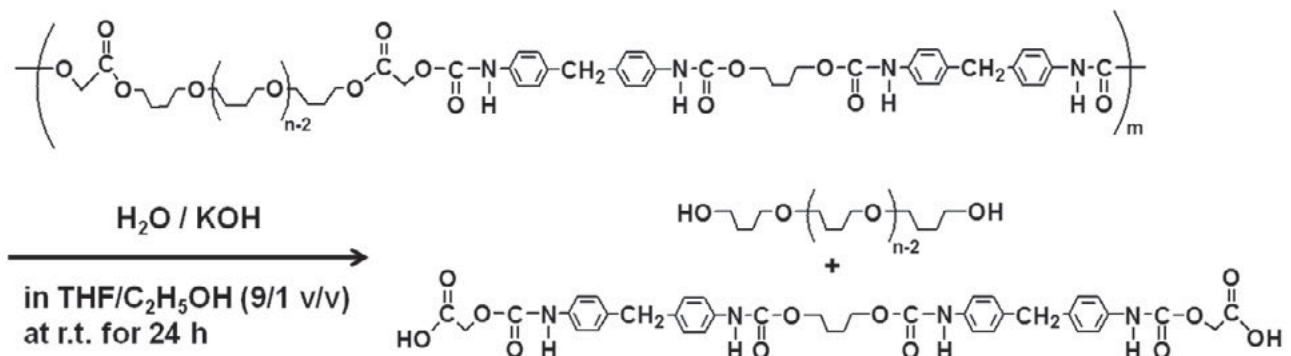
Figure 1 に分子量 2800 ~ 7510 の分子量を持った PTHF-GA-OH とそれぞれの PTHF-GA-OH をソフトセグメントとして有する各ポリウレタンの DSC による第 2 昇温過程のサーモグラムを示す。PTHF-GA-OH の基本構造である PTMG は結晶性なので、分子量 2800 ~ 7510 のいずれのポリマーでも結晶の融解に由来する吸熱のピークが観測された。一方、これらのポリオールを用いて合成されたポリウレタンでは、PTHF(2800)-GA-BD-PU は -63 °C、PTHF(3140)-GA-BD-PU は -66 °C、PTHF(7510)-GA-BD-PU は -71 °C で T_g が観測され、ソフトセグメントの分子量が増加すると、 T_g が低くなる傾向を示した。これは、ソフトセグメント鎖長が長い方がウレタン結合単位の凝集により形成されるハードセグメントドメインの束縛を受けにくくなり、ガラス転位温度が低くなったと考えられる。また、ソフトセグメントの分子量が 2800 と 3140 を有するポリウレタンでは、再配列による結晶化とその融解に由来する発熱と吸熱のピークが観測された。また、ソフトセグメントの分子量が 7510 のポリウレタンにおいても、ソフトセグメント鎖の結晶の融解のピークが観測された。

また、Table 6 にそれぞれのポリウレタンの 5% 重量損失温度 (T_d) を示す。それぞれの T_d は PTHF(2800)-GA-

BD-PU は 327 °C、PTHF(3140)-GA-BD-PU は 332 °C、PTHF(7510)-GA-BD-PU は 346 °C であった。このように、合成されたポリウレタンの T_d はいずれも 330 °C 前後であり、熱的に安定であることがわかった。

3.4 ポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) の力学的性質

Figure 2 に PTHF-GA-BD-PU の引張試験の結果を示す。PTHF(2800)-GA-BD-PU は 100% 伸張時の弾性率 (M_{100}) は 0.738 MPa、破断時の強度 (T_B) は 1.38 MPa、破断時の伸び (E_B) は 446 % であった。PTHF(3140)-GA-BD-PU は 100% 伸張時の弾性率 (M_{100}) は 0.276 MPa、破断時の強度 (T_B) は 1.38 MPa、破断時の伸び (E_B) は 675 % であった。PTHF(7510)-GA-BD-PU はアニーリング操作後において膜の形状を維持できないほど軟化してしまったため測定はできなかった。この図から PTHF-GA-BD-PU はソフトセグメント鎖長が長くなるに従い、弾性率が減少する傾向を示した。次に、Figure 3 に PTHF-GA-BD-PU の動的粘弾性試験による貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性を示す。PTHF(2800)-GA-BD-PU では 18 °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、24 °C ~ 64 °C 付近までゴム平坦領域を示した。PTHF(3140)-GA-BD-PU は 16 °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、22 °C ~ 76 °C 付近までゴム平坦領域を示した。また、それぞれの PTHF-GA-BD-PU におけるポリ (THF) ソフトセグメントの結晶の融解に

**Scheme 3.** Alkaline hydrolysis reaction of polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU).

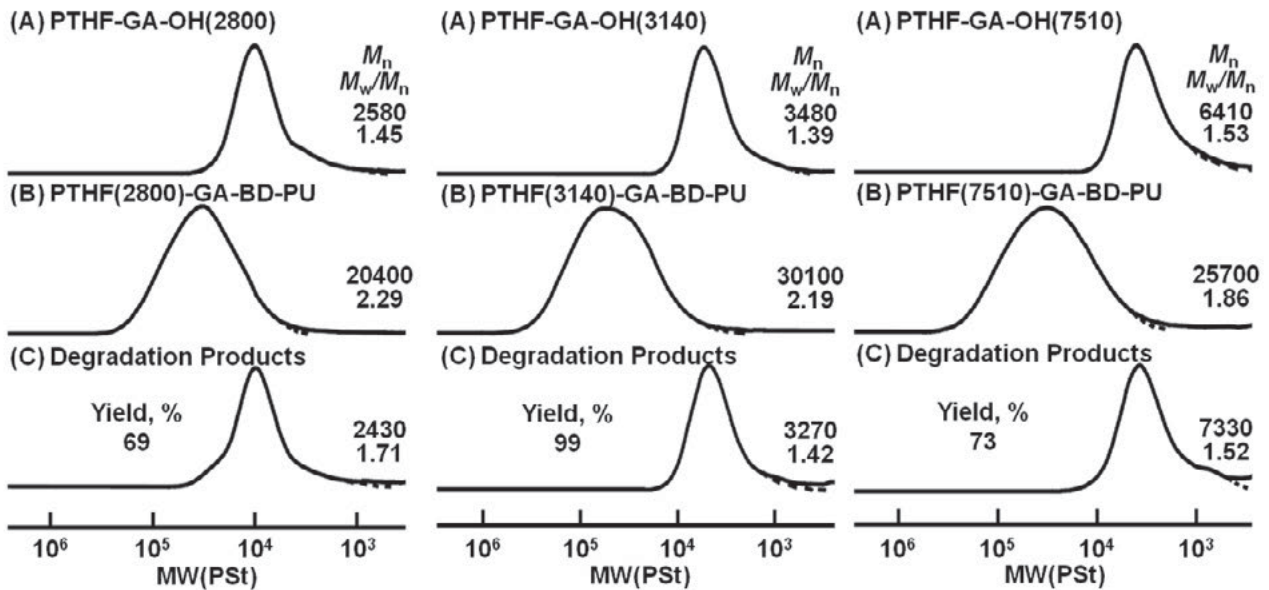


Figure 4. GPC curves of (A) Glycolate-containing poly(tetramethylene glycol)s (PTHF-GA-OH), (B) glycolate-containing polyurethanes (PTHF-GA-BD-PU), and (C) CH_2Cl_2 -soluble part of the degradation products.: the degradation reaction was carried out by hydrolysis with 0.05 mol/L-KOH in ethanol/THF (1/9 v/v) solvent at room temperature for 24h.

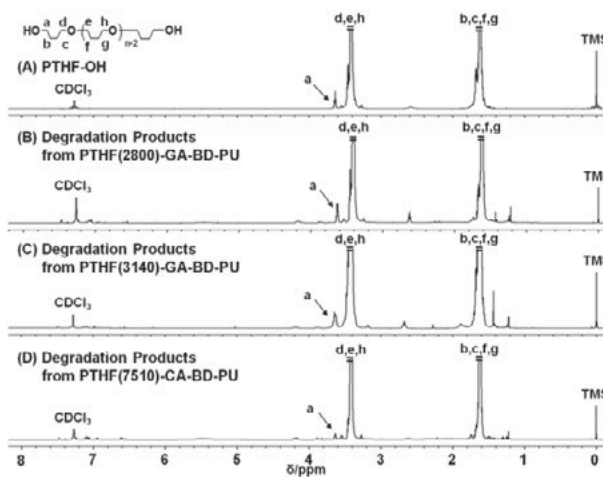


Figure 5. ^1H NMR spectrum of (A) PTHF-OH, (B) the dichloromethane-soluble part of the degradation products of PTHF(2800)-GA-BD-PU, (C) the dichloromethane-soluble part of the degradation products of PTHF(3140)-GA-BD-PU, (D) the dichloromethane-soluble part of the degradation products of PTHF(7510)-GA-BD-PU in CDCl_3

よる急激な貯蔵弾性率の減少の温度領域は、Table 6 に示す DSC により測定された融点とおおよそ一致した。

3.5 ポリウレタン (PTHF-GA-BD-PU) のアルカリ加水分解性

PTHF-GA-BD-PU を室温にて THF/エタノール混合溶液中 (9/1 v/v), 水の存在下で水酸化カリウムを 24 時間

作用させた。Figure 4 にそれぞれの PTHF-GA-OH (A), PTHF-GA-BD-PU (B), そして PTHF-GA-BD-PU 分解の分解生成物の塩化メチレン可溶部 (C) の GPC により測定した分子量分布曲線を示す。Figure 4 の GPC カーブに示すように、塩化メチレン可溶部にはポリ (THF) のみが 70% 以上という高収率で回収された。Figure 5 にそれぞれの塩化メチレン可溶部の ^1H NMR スペクトルを示す。いずれの分子量の抽出物においてもポリテトラメチレングリコールの特徴的な 3.64 ppm のピーク a が観測された。また、その他の構造由来のピークが観測されたことから、グリコール酸エステル結合を有するポリウレタンのエステル結合部位が加水分解し、ポリウレタンの原料ポリオールとなるポリテトラメチレングリコールが分離、回収できたと考えられる。

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

ポリウレタン PTHF-GA-BD-PU の酵素分解挙動の検討を行った。Figure 6 (A) 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。代表試料として PTHF(3140)-GA-BD-PU を用いた。この図より、PTHF-GA-BD-PU は反応時間が経過するにつれて分子量の減少が見られ、わずかに加水分解反応が進行していることがわかった。また、Figure 6 (B) 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-GA-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量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。このことより、PTHF-GA-BD-PU は酵素によるエステル結合部位の加水分解反応が進行することがわかった。比較のため、Figure 7 に同条件下におけるリシノレイン酸エステル結合を有するポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU^[10]) の酵素分解挙動を、Figure 8 にエステル結合を有していないポリウレタン (PTHF-BD-PU) の酵素分解挙動を示す。PTHF-RA-BD-PU は PTHF-GA-BD-PU と同様に反応時間が増加するに従い、分子量が減少していることがわかる。一方、PTHF-BD-PU においては酵素の有無にか

かわらず分子量分布の大きな変化は見られなかった。Table 7 にこれらの酵素分解の結果をまとめて示す。また、各条件における分解反応において、分子量の減少率 ($M_{n,d}$) を求めた。この減少率は、反応前のポリウレタンの数平均分子量に対する、分解反応による数平均分子量の減少量の割合より計算された値である。PTHF-GA-BD-PU における $M_{n,d}$ は、90 日で 30.6%であった。一方で、PTHF-RA-BD-PU における $M_{n,d}$ は、60 日で 30.4%であった。このことより、グリコール酸エステル結合を有するポリウレタンは、リシノレイン酸

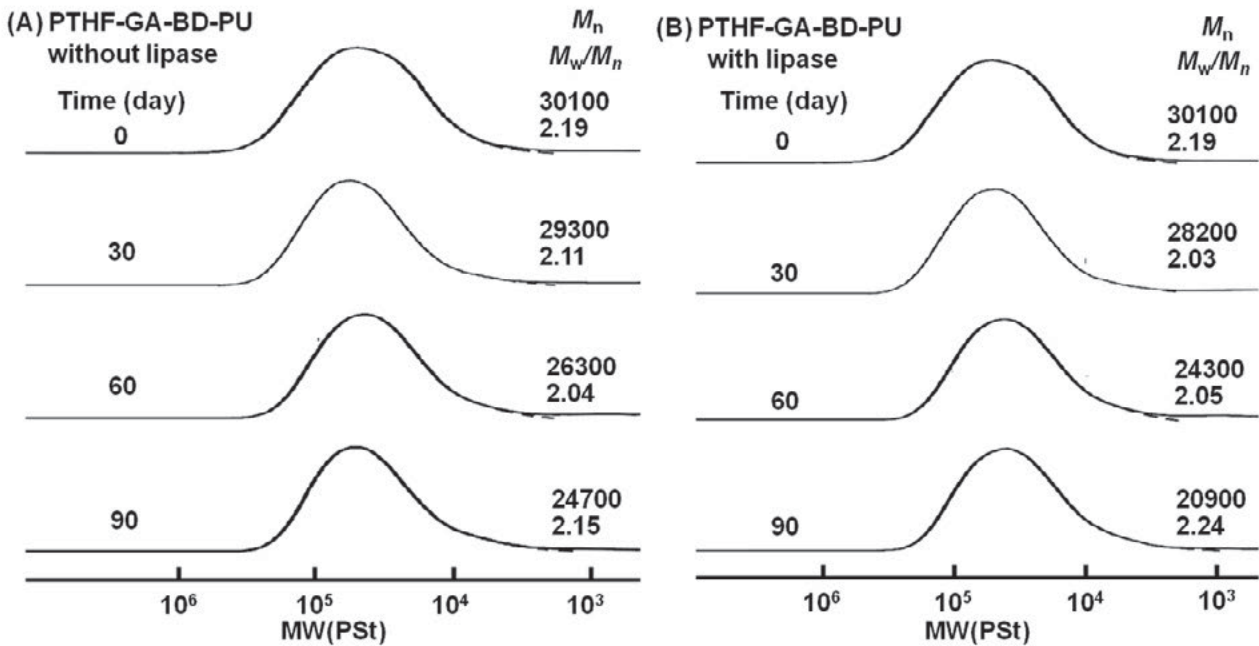


Figure 6. Change in molecular weight distribution curves of the PTHF-GA-BD-PU measured by GPC; the degradation reactions were carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37 °C.

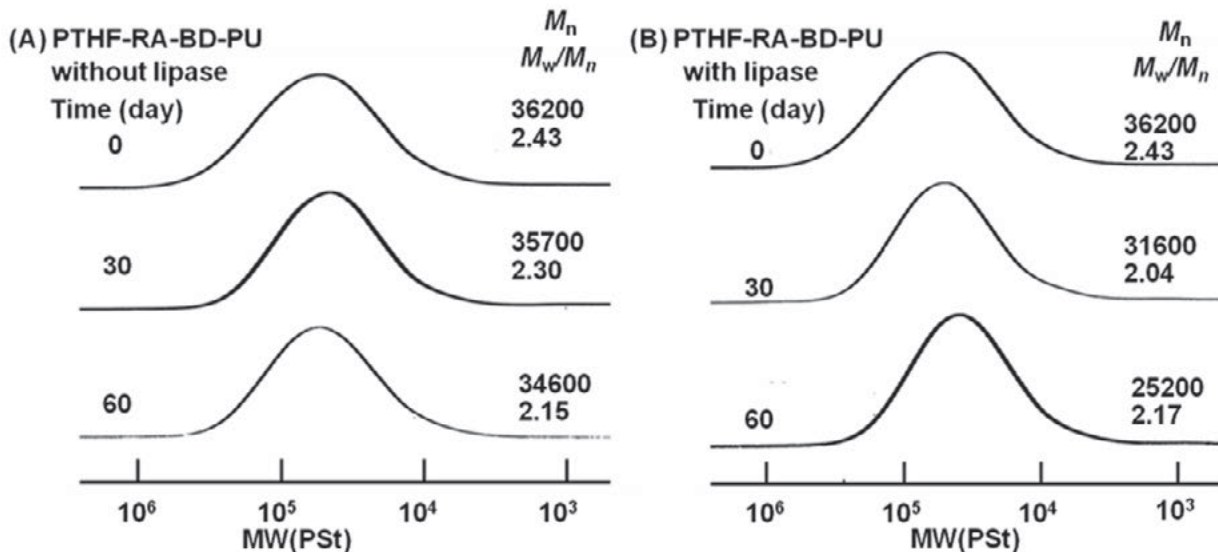


Figure 7. Change in molecular weight distribution curves of the PTHF-RA-BD-PU measured by GPC; the degradation reactions were carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4)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

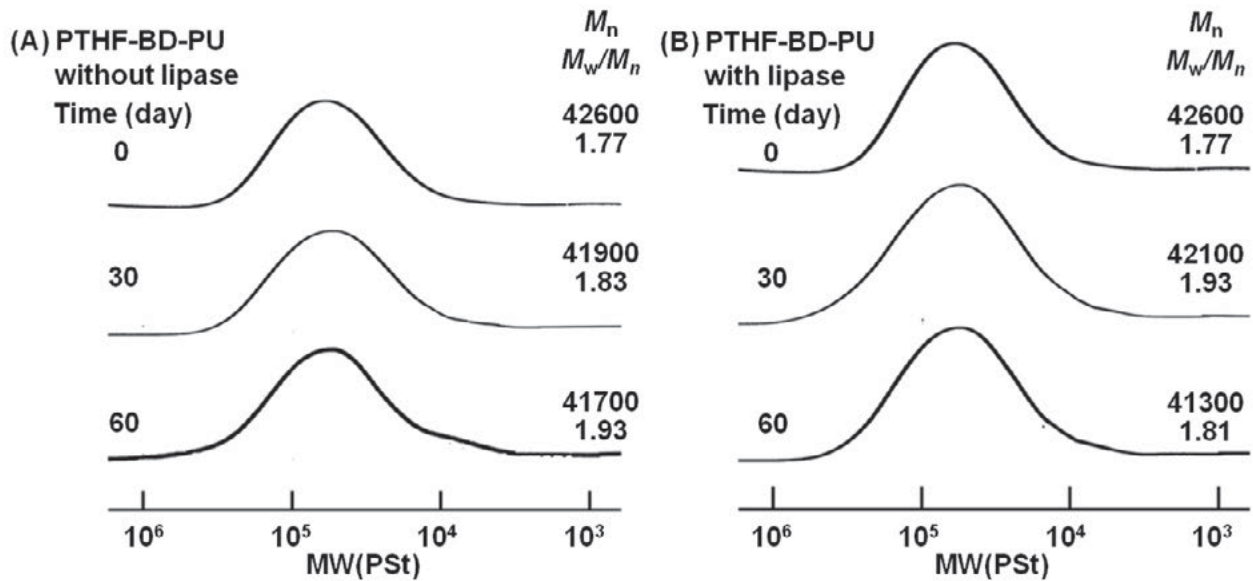


Figure 8. Change in molecular weight distribution curves of the PTHF-BD-PU measured by GPC; the degradation reactions were carried out in heterogeneous system using film specimens (10 mm x 10 mm; 1 mm thickness) with lipase (source : *Phycomyces nitens*) in phosphate buffer aqueous solution (pH 7.4) at 37 °C.

エステル結合を有するものよりも酵素による加水分解反応が遅く進行することがわかった。

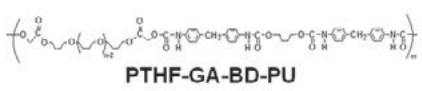
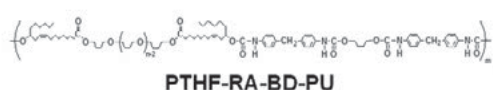
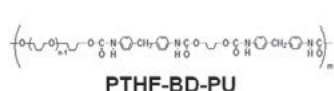
4. 結論

汎用ポリウレタンゴム・弾性繊維の原料ポリオールとして広く利用されているポリテトラメチレングリコールの分子中にグリコール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。分解性エステル結合を有する新規ポリウレタンは高い熱的安定性を有することがわかった。

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、分解生成物から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-GA-BD-PU はケミカルリサイクルが可能なポリ

Table 7. Degradation of PTHF-GA-BD-PU, PTHF-RA-BD-PU, and PTHF-BD-PU: Change in Number-Average Molecular Weight (M_n), Polydispersity (M_w/M_n) and Decreasing ratio of M_n ($M_{n,d}$)

	Reaction Time (day)	Hydrolysis in Buffer Solution ^{a)}			Enzymatic Hydrolysis in Buffer Solution ^{b)}		
		M_n ^{c)}	M_w/M_n ^{c)}	$M_{n,d}$ ^{d)}	M_n ^{c)}	M_w/M_n ^{c)}	$M_{n,d}$ ^{d)}
 PTHF-GA-BD-PU	0	30100	2.19	0	30100	2.19	0
	30	29300	2.11	2.7	28200	2.03	6.3
	60	26300	2.04	12.6	24300	2.05	19.3
	90	24700	2.15	17.9	20900	2.24	30.6
 PTHF-RA-BD-PU	0	36200	2.43	0	36200	2.43	0
	30	35700	2.30	1.4	31600	2.04	12.7
	60	34600	2.15	4.4	25200	2.17	30.4
 PTHF-BD-PU	0	42600	1.77	0	42600	1.77	0
	30	41900	1.83	1.6	42100	1.93	1.2
	60	41700	1.93	2.1	41300	1.83	3.1
	90	-	-	-	42500	1.82	0.2

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) Measured by GPC with polystyrene calibration.

d) $M_{n,d} = (M_{n0} - M_{nx})/M_{n0} \times 100$ [%], M_{n0} : Sample's M_n before degradation, M_{nx} : Sample's M_n after degradation.

ウレタン材料として期待される。また、水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。この分解反応の進行はエステル結合を持たない従来のポリウレタンでは見られない挙動であることから、酵素の作用によりエステル結合部位のみが分解していると考えられる。また、PTHF-GA-BD-PU は、PTHF-RA-BD-PU と比較すると酵素による加水分解反応が遅く進行することがわかった。

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, 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 and S. Lee: *The polyurethanes book*, Wiley, 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—ポリウレタン創製への道—*, シーエムシー出版, 第2編 第2章, 145 (2005).
- [8] 有機微量分析研究懇談会編, *有機微量定量分析*, 南江堂, 452 (1969).
- [9] T. Hashimoto, K. Takeda and T. Kodaira: *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, A37, 293 (2000).
- [10] 蓑輪岳郎, 漆崎美智遠, 阪口壽一, 橋本 保: *福井大工報*, 59, 61 (2011).

