

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550136

研究課題名(和文) 生分解性を有する新規カチオン性アイオノマーの開発

研究課題名(英文) Development of new biodegradable cationic ionomers

研究代表者

中山 祐正 (Nakayama, Yuushou)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20273576

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：三級アミノ基を有するジオールを開始剤としてラクチドを開環重合し、ジソシアナートで鎖拡張することにより、三級アミノ基がほぼ等間隔に導入されたポリ(乳酸-ウレタン)を合成した。これをヨードメタンで処理することにより四級アンモニウム基を有するポリ(乳酸-ウレタン)を調製した。イオン化により弾性率の向上や生分解性の抑制が起こることを見出した。同様に四級アンモニウム基を導入したポリ(-カプロラクトン-ウレタン)やカルボキシラート基を導入したポリ(乳酸-ウレタン)を調製し、それらの性質を評価した。

研究成果の概要(英文)：The ring-opening polymerization of lactide by using a diol with a tertiary amino group followed by chain-extension with diisocyanate gave poly(lactide-urethane)s with equally spaced tertiary amino groups. Treatment of the poly(lactide-urethane)s with iodomethane afforded the polymers with quaternary ammonium groups. Ionization of the polymers was found to enhance their tensile modulus and to decelerate their biodegradation. Similar poly(-caprolactone-urethane)s with quaternary ammonium groups and poly(lactide-urethane)s with carboxylate groups were synthesized and their properties were evaluated.

研究分野：高分子化学

キーワード：アイオノマー 脂肪族ポリエステル ポリウレタン ポリ乳酸 ポリ(-カプロラクトン)

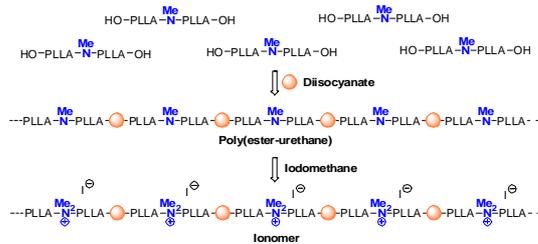
1. 研究開始当初の背景

脂肪族ポリエステルは生分解性を示すため、近年の環境意識の高まりの中で注目されている。中でも植物由来プラスチックであるポリ(L-乳酸) (PLLA)は石油由来プラスチックの代替材料として有望である¹。しかしながら、PLLAは、硬くてもろく(耐衝撃性が低い)、耐熱性が低いなどの欠点がある。前者を改善する目的で、他のモノマーとの共重合や、他のポリマーやフィラーの添加などが検討されている。

一方、高分子材料の力学的性質を効果的に改善する方法の一つとして、イオン基の導入(アイオノマー化)がある²。一般に導入するイオン基は少量でよく、疎水性ベースポリマー中でイオン基が凝集してミクロ相分離をおこすことにより架橋点として作用するため、力学的性質の改善をもたらすとされている。

2. 研究の目的

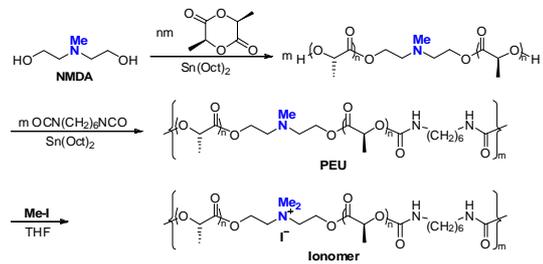
本研究では、環境調和高分子として注目されている脂肪族ポリエステルの物理的性質の改善や新機能付与を目的として、主鎖に四級アンモニウム基を導入した生分解性を有する新規カチオン性アイオノマーの開発を検討した(Scheme 1)。ベースポリマー中に導入されたイオン基がミクロ相分離を起こし凝集することにより、ベースポリマーの性質(生分解性など)を保ちつつ力学的性質を改善することが期待できる。四級アンモニウム基の導入により抗菌性などの新たな性質を付与することが可能となる。さらに、アンモニウム基の代わりにカルボキシ基を導入した同様なアイオノマーの調製を検討した。



Scheme 1. アンモニウム基が等間隔に配置された PLLA ベースのカチオン性アイオノマーの合成

3. 研究の方法

N-Methyl-diethanolamine (NMDA)を開始剤に用いてオクチル酸スズ (Sn(Oct)₂)触媒を用いてL-ラクチド (L-LA)を開環重合することにより主鎖の中央にアミン基を有する両末端水酸化 PLLA を調製し、それをジイソシアナートで鎖拡張することによりほぼ一定間隔に複数のアミン基を有する PLLA ベースの Poly(ester-urethane) (PEU)を合成し、ヨードメタンで処理して四級アンモニウム基に変換することにより、PLLA ベースのアイオノマーを調製した(Scheme 2)。



Scheme 2. PLLA ベースカチオン性アイオノマーの合成

Scheme 2 において、L-LA の代わりに (CL) を用いることにより、ポリ(ε-カプロラクトン) (PCL)ベースのカチオン性アイオノマーを同様に調製した。

また、NMDA の代わりに 2,2-dimethylolpropionic acid (DMPA)を開始剤に用いることにより、カルボキシ基を導入した PLLA ベースのポリ(エステル-ウレタン)を同様に調製し、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酢酸塩や水酸化物で処理することによりアニオン性アイオノマーを調製した。

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、核磁気共鳴分析(NMR)により得られたポリマーの構造を解析した。また、生成ポリマーの熱的性質、機械的性質、および親水性を、示差走査熱分析(DSC)、引っ張り試験、および水との接触角測定によって評価した。生分解性は試験片をコンポスト中に埋設し、一定時間置きに残存重量を測定することにより評価した。

4. 研究成果

4.1 PLLA ベースのカチオン性アイオノマーの合成と性質

NMDA を開始剤として Sn(Oct)₂ 触媒を用いて L-LA を開環重合することにより主鎖中央に三級アミン基を有する両末端水酸化 PLLA を得た(Scheme 2, Table 1)。これをヘキサメチレンジイソシアナート(HMDI)で鎖拡張することにより、主鎖に沿ってほぼ等間隔に三級アミン基を有する PEU を合成した(Table 2)。イオン基導入量は、仕込みの L-LA/NMDA 比(20-80)によって 1.2~4.5mol% の範囲で制御した。生成 PEU の分子量は L-LA/NMDA 比とともに増大し、 $M_n = 15,000 \sim 38,000$ のポリマーが得られた。これらの PEU を過剰の MeI で処理することにより、全ての三級アミン基が四級アンモニウム基に変化

TABLE 1 Polymerization of LA Initiated with NMDA in the Presence of Sn(Oct)₂^a

Sample	[LA] ₀ /[NMDA]	Yield (%)	M_n^b (kg/mol)	M_w/M_n^b
PLLA20	20	37	5.2	1.1
PLLA40	40	86	7.0	1.2
PLLA80	80	96	10	1.3

^a Polymerization conditions: [LA]₀/[Sn(Oct)₂] = 1000, [LA]₀ = 1.04 M, temperature = 100 °C, time = 24 h, solvent = 2 mL toluene.

^b Determined by GPC calibrated with standard polystyrenes.

し、アイオノマー (PEU-MeI) が得られたことが確認された。

TABLE 2 Synthesis of PEU by Polymerization of LA Initiated with NMDA Followed by Successive Chain Extension with HMDI in the Presence of Sn(Oct)₂^a

Sample	[LA] ₀ /[NMDA]	Yield (%)	M _n ^b (kg/mol)	M _w /M _n ^b
PEU20	20	93	15	1.5
PEU40	40	93	23	1.5
PEU80	80	95	38	1.8

^a Polymerization conditions: [LA]₀/[Sn(Oct)₂] = 1000, [LA]₀ = 1.04 M, temperature = 100 °C, time = 24 h, solvent = 2 mL toluene.

^b Determined by GPC calibrated with standard polystyrenes.

NMDA 導入量が増えるにつれて融点と融解エンタルピーは低下した (Table 3)。イオン化前後で熱的性質に大きな変化は見られなかった (Table 3)。

TABLE 3 Thermal Properties of the PEUs and the PEU-Mels

Sample	NMDA (mol %)	M _n (/10 ³)	T _g ^a (°C)	T _m ^a (°C)	ΔH _m ^a (J/g)
PEU20	4.5	15	40.4	119.1	24.6
PEU20-Mel			39.2	115.0	22.0
PEU40	2.4	23	43.7	142.4	26.8
PEU40-Mel			42.5	144.8	28.2
PEU80	1.2	38	49.2	156.2	33.7
PEU80-Mel			49.3	155.6	30.8

^a Determined by DSC analysis.

これらのポリマーの機械的性質を引っ張り試験により評価した (Table 4)。中性 PEU は NMDA 含有率が上がるに連れて柔軟な性質を示した。イオン化により、弾性率が大きく向上することが明らかになった。

TABLE 4 Mechanical properties of the PEUs and the PEU-Mels.

Sample	NMDA (th) mol%	M _n /10 ³	Tensile modulus MPa	Tensile strength MPa	Elongation at break %
PEU20	4.5	15	5	3.4	610
PEU20-Mel			660	7.0	410
PEU40	2.4	23	250	9.8	340
PEU40-Mel			1600	13	250
PEU80	1.2	38	1100	17	680
PEU80-Mel			2600	18	480

^a Determined by DSC analysis.

イオン基を導入したことによって親水性が向上することが考えられるので、水との接触角を測定することにより評価した (Table 5)。その結果、三級アミン基の含有率の増加に伴って接触角は低下し親水性が向上することが示され、また、三級アミン基を四級アンモニウム基に変換することにより接触角はさらに低下し、さらに親水性が向上したことが確認された。

TABLE 5 Contact angle of water of the PEUs.

Sample	Contact angle of water (°)
PEU40	82
PEU40-Mel	72
PEU80	85
PEU80-Mel	81
PLLA ^a	90

^a Determined by DSC analysis.

また、これらのポリマーの生分解性にイオン基が与える影響を明らかにするために、これらのアイオノマーのコンポスト分解試験を実施した (Figure 1)。その結果、PLLAU-Mel の分解は PLLAU よりも遅いことが明らかになった。この原因としては、分解を促進すると考えられる塩基性の三級アミン基が中和されたこと、四級アンモニウム塩の抗菌性により微生物の働きが阻害されたことなどが考えられる。

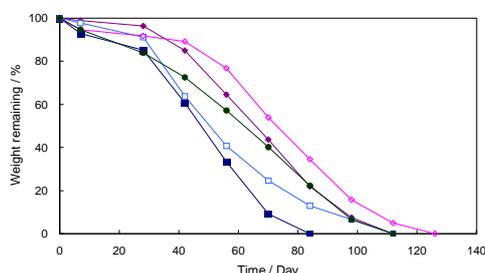
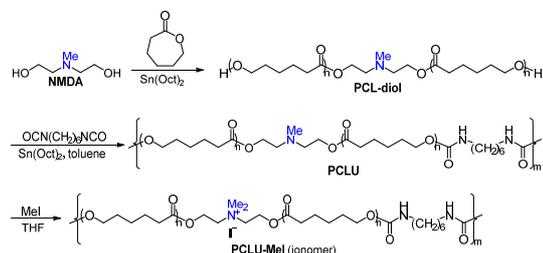


Figure 1. Biodegradation of the poly(ester-urethane)s by compost at 45 °C. Samples: PEU40 (□), PEU40-Mel (○), PEU80 (△), PEU80-Mel (◇), PLLA (▽).

4.2 PCL ベースのカチオン性アイオノマーの合成と性質

本手法の PLLA 以外のポリマーへの応用を実証することを目的として、代表的な生分解性ポリマーであるポリ(ε-カプロラクトン) (PCL) をベースとするアミノ基含有ポリ(エステル-ウレタン) (PCLU) を同様に調製し (Table 6)、アミノ基の四級アンモニウム化によってカチオン性アイオノマーへと誘導し、それらの性質について検討した (Scheme 3)。



Scheme 3. Preparation of PCL-based ionomers.

PCLU の熱的性質について検討したところ (Table 7)、イオン化後は熱分解温度がやや低下しているが、イオン化前後でガラス転移

点や融点には大きな変化は見られなかった。

Table 6 Synthesis of the PCLUs with NMDA units.

Sample	[CL] ₀ / [I]	Yield(%)	M _n ^{a)} × 10 ⁻³	M _w /M _n ^{a)}
PCLU40	40	98	59	1.6
PCLU80	80	>99	65	2.1
PCLU120	120	94	189	2.2

Polymerization conditions: [CL]₀/[Sn(Oct)₂] = 1000, [CL]₀ = 0.50 M, Initiator (I) = NMDA, Temp. = 100 °C, Time = 24 h, Solvent = 30 ml toluene. Chain Extension Conditions: [HMDI]/[NMDA] = 1.2, Temp. = 60 °C. a) Determined by GPC calibrated with polystyrene standards. b) Averaged number of combined prepolymer by chain extension.

Table 7 The effect of ionomerization on thermal properties.

Sample	M _n × 10 ⁻³	T _{gs} ^{a)} (°C)	T _g ^{b)} (°C)	T _m ^{b)} (°C)	H _m ^{b)} (J/g)
PCLU40	59	299.3	-64.1	48.4	68.6
PCLU40-Mel	-	275.1	-61.4	49.0	74.2
PCLU80	65	309.9	-63.7	51.8	87.7
PCLU80-Mel	-	292.6	-62.0	54.6	76.9
PCLU120	189	302.9	-62.1	53.7	60.1
PCLU120-Mel	-	294.7	-62.0	56.3	62.4

a) Determined by TG/DTA

b) Determined by DSC

PCLU の機械的性質について検討したところ (Table 8)、イオン化によって弾性率は大きく変化しなかったが、破断伸度が向上する傾向が見られた。

Table 8 Mechanical properties of the PCLU and ionomer films.

Sample	NMDA ^{a)} (mol%)	Tensile modulus (MPa)	Tensile strength ^{b)} (MPa)	Elongation at break ^{b)} (%)
PCLU40	2.4	900	31	2000
PCLU40-Mel	-	710	31	2500
PCLU80	1.2	1020	32	1900
PCLU80-Mel	-	620	28	2200
PCLU120	0.8	670	31	2100
PCLU120-Mel	-	740	36	2300
PCL ^{c)}	-	120	11	15

a) Theoretical values.

b) Determined on an Orientic universal testing machine RTC-1210A.

c) M_n = 10000 (*React. Funct. Polym.* **67**, 798-806(2007)).

PCLU およびそのアイオノマーのコンボス

ト中での分解挙動を調査した (Figure 2)。PLLAU の場合と同様に、イオン化によって生分解性が低下する傾向が見られた。

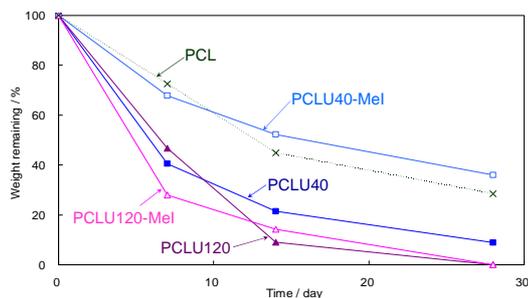
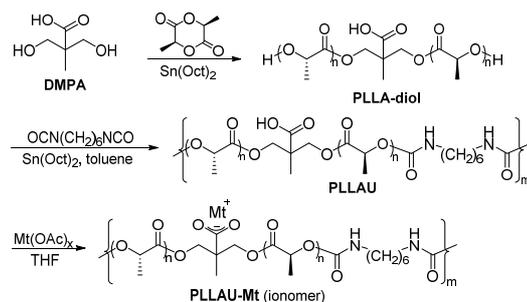


Figure 2. Biodegradation of the poly(ester-urethane)s in compost at 60 °C. Samples: PCLU40 (○), PCLU40-Mel (□), PCLU120 (●), PCLU120-Mel (△), PCL (x).

4.3. PLLA ベースのアニオン性アイオノマーの合成と性質

PLLA ベースのアニオン性アイオノマーの調製とその性質について検討した。2,2-ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) を開始剤として L-LA を重合し、HMDI で鎖拡張することにより、ほぼ等間隔にカルボキシ基を導入したポリ(エステル-ウレタン) を調製した (Scheme 4, Table 9)。これをアルカリ金属やアルカリ土類金属の酢酸塩や水酸化物で処理することにより、PLLA ベースのアニオン性アイオノマーとした。



Scheme 4. Synthesis of PLLA-based anionic ionomers.

Table 9 Synthesis of PLLAUs by chain extension of in situ generated PLLA-diols with HMDI.

Sample	[M] ₀ /[I]	Yield (%)	M _n ^{a)} / 10 ³	M _w /M _n ^{a)}
PLLAU40	40	98	20	1.8
PLLAU60	60	97	24	2.1
PLLAU80	80	99	29	2.3
PLLAU100	100	96	32	2.0

Reaction conditions: Common: [M]₀/[Sn(Oct)₂] = 200, Initiator (I) = DMPA, solvent = 2 ml toluene. Polymerizations: Temp. = 100 °C, Time = 24 h. Chain Extensions: [HMDI]/[I]₀ = 1.2, Temp. = 60 °C, Time = 24 h

a) Determined by GPC calibrated with polystyrene standard.

これらのサンプルを Na, K, および Mg の酢酸塩で処理することによりイオン化を行った。

これらのサンプルの熱的性質について検討した (Table 10)。DMPA 導入量が増えるにつれて融点と融解エンタルピーが低下した。イオン化の熱的性質に対する明確な影響は認められなかった。

Table 10 The effect of metal acetate on thermal properties of the PLLAU.

Sample	[Mt]/ [DMPA]	T_g ^{a)} (°C)	T_m ^{a)} (°C)	H_m ^{a)} (J/g)
PLLAU80	-	49.7	146.0 156.2	40.0
PLLAU80-Na1.0	1.0	48.9	145.9 156.5	40.0
PLLAU80-Na2.0	2.0	42.1	153.0	43.1
PLLAU80-K0.5	0.5	53.6	151.4 159.1	41.1
PLLAU80-Mg0.5	0.5	47.7	146.9 155.7	41.6
PLLAU80-Mg1.0	1.0	48.0	148.4 156.9	40.8
PLLAU80-Mg2.0	2.0	50.4	153.0 159.3	39.8
PLLAU40	-	42.8	134.9 140.5	6.8
PLLAU40-Mg1.0	1.0	43.4 56.6	138.1 144.1	4.8

a) Determined by DSC

b) $M_n = 71,000$, $M_w/M_n = 1.5$.

これらのサンプルの機械的性質を評価した (Table 11)。カルボキシ基導入量の低い PLLAU80 (1.2 mol%) は比較的高い弾性率を示すのに対して、カルボキシ基導入量の高い PLLAU40 (2.5mol%) サンプルは低い弾性率と高い破断伸度を示した。PLLAU80 への金属塩の添加により弾性率の上昇がみられ、今回検討した中では Mg が効果的であった。

4.4. まとめ

これまで脂肪族ポリエステルベースアイオノマーの研究例は非常に少ない。その原因としては、アニオン基前駆体であるカルボキシル基やスルホン基などの酸性基は、開環重合を阻害し重縮合においても反応点となり消費されるので、直接導入することは困難なことや、生成ポリマー中のエステル結合の加水分解を促進してしまうことなどが挙げられる。本研究ではカチオン基前駆体として三級アミン基を用いる点が特徴的であり、合成が比較的容易である。また、本手法ではカチオン基がポリマー鎖中に等間隔に配置される点が特徴的であり、均質性が高く優れた材料の生成につながることを期待される。

また、本手法により生成するアイオノマーは主鎖にアンモニウム基を有することから

Table 11. Mechanical properties of the PLLAU and ionomer films.

Sample	[Mt]/ [DMPA]	Tensile modulus ^{a)} (MPa)	Tensile strength ^{a)} (MPa)	Elongation at break ^{a)} (%)
PLLAU80	-	390	26	14
PLLAU80-Na0.5	0.5	480	21	4
PLLAU80-Na1.0	1.0	430	15	5
PLLAU80-Na2.0	2.0	160	5	3
PLLAU80-K0.5	0.5	530	21	5
PLLAU80-Mg0.5	0.5	560	39	8
PLLAU80-Mg1.0	1.0	630	24	5
PLLAU80-Mg2.0	2.0	530	13	4
PLLAU40	-	130	21	540
PLLAU40-Mg1.0	1.0	40	21	1020

a) Determined on an Orientic universal testing machine RTC-1210A.

b) $M_n = 71,000$, $M_w/M_n = 1.5$.

抗菌性を示すことが期待できる。そのアンモニウム基がポリマー鎖中に固定されているため、抗菌性の優れた長期安定性を示す可能性がある。

対応するアニオン性アイオノマーについても検討したが、イオン化の効果はカチオン性アイオノマーの場合ほど顕著ではなかった。

< 引用文献 >

- 井上義夫, in *Book グリーンプラスチック技術*, ed., ed. by Editor, シーエムシー出版, **2009**.
- 矢野紳一, 平沢栄作, in *Book アイオノマー・イオン性高分子材料の開発*, ed., ed. by Editor, シーエムシー出版, City, **2009**, Chap. Chapter.
- Y. Nakayama, R. Yamaguchi, C. Tsutsumi, T. Shiono, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 117-124.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

- Yuushou Nakayama, Keisuke Sakaguchi, Ryo Tanaka, Zhengguo Cai, Takeshi Shiono, Synthesis of Aliphatic Polyesters via Ring-Opening Polymerization of Macrocyclic Oligoesters, *Macromol. Symp.*, 査読有, 350, 2015, 7-13.
- Yuushou Nakayama, Kazuki Aihara, Hitomi Yamanishi, Hiroshi Fukuoka, Ryo Tanaka, Zhengguo Cai, Takeshi Shiono, Synthesis of Biodegradable Thermoplastic Elastomers from ϵ -Caprolactone and Lactide, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 53,

2015, 489-495.

3. Synthesis and Properties of Poly(lactide)-based Poly(ester-urethane)s with Ionic Groups

Yuushou Nakayama, Toshitaka Ohmori, Ryo Tanaka, Takeshi Shiono, Hiroyuki Shirahama, *J. Jpn. Inst. Energy*, 査読有, 93, 2014, 921-925.

4. Yuushou Nakayama, Naoki Matsubara, Ryo Tanaka, Zhengguo Cai, Takeshi Shiono, Hiroyuki Shirahama, Chikara Tsutsumi, Synthesis and Properties of Poly(epsilon-caprolactone)-based Poly(ester-urethane)s Having Quaternary Ammonium Groups, *J. Jpn. Inst. Energy*, 査読有, 93, 2014, 916-920.

5. 中山祐正, 田中亮, 塩野毅, 生分解性を備えた熱可塑性エラストマー, *Polyfile*, 査読無, 50, 2013, 28-32.

6. Yuushou Nakayama, Takamichi Inaba, Yosuke Toda, Ryo Tanaka, Zhengguo Cai, Takeshi Shiono, Hiroyuki Shirahama, Chikara Tsutsumi, Synthesis and properties of cationic ionomers from poly(ester-urethane)s based on polylactide, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 51, 2013, 4423-4428.

7. 中山祐正, 坂口圭祐, 田中亮, 蔡正国, 塩野毅, イタコン酸とイソソルビドの縮合重合によるポリエステルの合成とその性質, *高分子論文集*, 査読有, 70, 2013, 559-564.

〔学会発表〕(計35件)

1. Toshitaka Ohmori, Ryo Tanaka, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono, and Hiroyuki Shirahama, "Effect of Ionization on the Properties of Poly(lactide-urethane)" The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014), 2014年12月22日, マヒドン大学カンチャナブリキキャンパス(タイ).

〔図書〕(計1件)

Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono, "Coordination Polymerization (Olefin and Diene)" in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Kobayashi, S.; Mullen, K. Eds., Springer, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 祐正 (NAKAYAMA, Yuushou)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 20273576

(2) 研究分担者

白浜 博幸 (SHIRAHAMA, Hiroyuki)

広島大学・産学・地域連携センター・准教授

授

研究者番号: 60127660