

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：1 3 4 0 1

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：2 3 6 5 6 5 6 8

研究課題名（和文）化学分解・生分解性結合を導入したケミカルリサイクル可能なポリウレタン材料の開発

研究課題名（英文）Synthesis of Poly(Tetramethylene Ether) Glycol Containing Ester Linkages Derived from Castor Oil and Properties of Recyclable Polyurethanes Prepared Therefrom

研究代表者

橋本 保 (HASHIMOTO TAMOTSU)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：0 0 1 9 8 6 8 1

研究成果の概要（和文）: 本研究では、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てポリウレタン材料の原料のポリオールにエステル結合を導入し、分子構造内に分解性のエステル結合を導入した新規ポリオール(PTHF-RA-OH)を合成した。そのポリオールから分子構造内に周期的にエステル結合を有する新規ポリウレタン(PTHF-RA-BD-PU)を合成した。得られた PTHF-RA-BD-PU はポリテトラメチレングリコール(PTHF-OH)から合成される PTHF-BD-PU と類似の熱的性質と力学的性質を示した。PTHF-RA-BD-PU を 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作用させると、ポリウレタン分子中のエステル結合が加水分解して PTHF-OH とリシノレイン酸単位を含むウレタンオリゴマーが生成し、この混合物から塩化メチレンで抽出することにより PTHF-RA-BD-PU のポリ(テトラヒドロフラン)セグメントの原料となる PTHF-OH が 90%以上の高収率で再生した。さらに、PTHF-RA-BD-PU 酵素分解反応を、エステル加水分解酵素であるリパーゼを用いて行った。PTHF-RA-BD-PU の分子量は、緩衝溶液(リン酸緩衝溶液 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おいて減少した。これは、PTHF-RA-BD-PU の分子構造内のリシノレイン酸エステル部分がリパーゼの作用により加水分解したためと考えられる。

研究成果の概要（英文）: 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.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：

リサイクル 分解 化学分解 生分解 高分子合成 高分子材料 ポリウレタン エステル

1. 研究開始当初の背景

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になることが多く、効率やコスト面で現実的でないことである。たとえば、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、またはアミン分解し、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。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グレードのポリオールを再生させることは一般にできない。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。

本研究者は、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。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ゴムとポリウレタンフォームの開発を行った (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **46** 巻 5 号, 1893-1901 頁, 2008 年; 高分子 **57** 巻 5 号, 350-353 頁, 2008 年)。この研究の過程で、実用サイズの自動車用ウレタンシートを試作した。その性能は実用レベルであり、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。

しかし、この分解可能なウレタン材料は、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、自動車室内や建物の中で多用されるウレタン材料にとっては危険因子であると判断され、現在のところ実用化が見送られている。

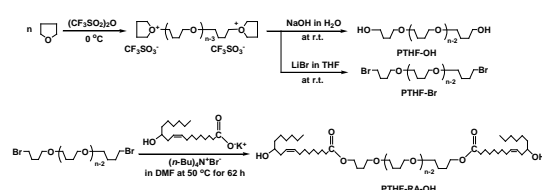
そこで今回の研究では新たに、分解しても有害物質を発生しない植物由来のエステル結合を分解性結合として利用することを考案した。植物由来リシノレイン酸エステルを有する汎用タイプのポリウレタン材料を合成し、その性能と分解性を明らかにした。

2. 研究の目的

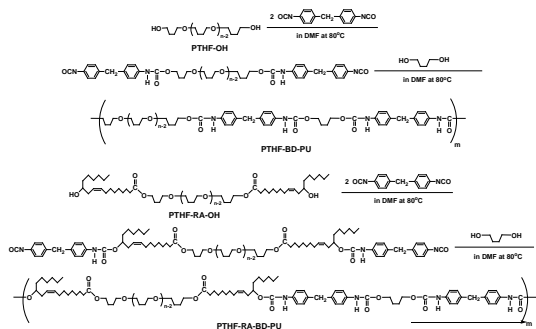
ケミカルリサイクルが困難なポリウレタン材料に、化学分解および生分解可能な結合を導入して、使用後は特定の処理条件下で分解してポリウレタンの原料であるポリオールを再生、回収できる新型の汎用ポリウレタン材料を開発することが本研究の目的である。持続可能な資源循環型社会をつくることは 21 世紀の最重要課題の一つである。プラスチック・繊維・ゴムなどの高分子材料のリサイクルの方法として、大きく分けてサーマル(熱)、マテリアル(材料)、ケミカル(化学)リサイクルがあるが、材料資源が真に循環するのはケミカルリサイクルのみである。本研究者は、これまでに“ケミカルリサイクルを前提とする高分子材料”の開発に取り組んできた。本研究では、植物由来の分解性エステル結合を汎用ポリウレタン材料に導入して目的を達成する。

3. 研究の方法

(1) 分解性エステル結合を有するポリテトラメチレングリコール (PTMG-RA-OH) を合成する。



(2) 分解性エステル結合を有するポリウレタン (PTMG-RA-BD-PU) を合成する。



(3) PTMG-RA-BD-PUの物性・性能を評価する。

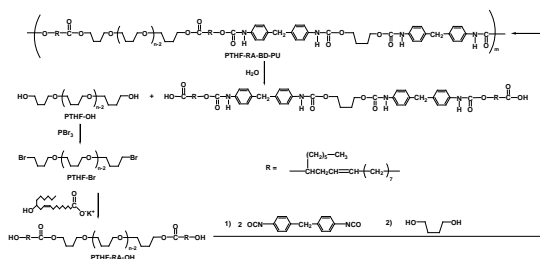
(4) PTMG-RA-BD-PUの化学分解を検討する。

(5) PTMG-RA-BD-PUの酵素分解を検討する。

4. 研究成果

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てポリウレタン材料の原料のポリオールにエステル結合を導入し、分子構造内に分解性のエステル結合を導入した新規ポリオール (PTMG-RA-OH) を合成した。また、そのポリオールから分子構造内に周期的にエステル結合を有する新規ポリウレタン (PTHF-RA-BD-PU) を合成した。得られた PTHF-RA-BD-PU はポリテトラメチレングリコール (PTHF-OH) から合成される PTHF-BD-PU と同等の熱的性質と力学的性質を示した。

PTHF-RA-BD-PU を 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作用させると、ポリウレタン分子中のエステル結合が加水分解して PTHF-OH とリシノレイン酸単位を含むウレタンオリゴマーが生成し、この混合物から塩化メチレンで抽出することにより PTHF-RA-BD-PU のポリ(テトラヒドロフラン)セグメントの原料となる PTHF-OH が 90% 以上の高収率で再生した。さらに、PTHF-RA-BD-PU 酵素分解反応を、エステル加水分解酵素であるリパーゼを用いて行った。PTHF-RA-BD-PU の分子量は緩衝溶液 (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おいて減少した。これは、PTHF-RA-BD-PU の分子構造内のリシノレイン酸エステル部分が、リパーゼの作用により加水分解したことによるとわかった。

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9件)

(1) K. Morita, T. Hashimoto, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, Cationic Cyclopolymerization of Divinyl Ethers with Norbornane-, Norbornene-, or Adamantane-Containing Substituents: Synthesis of Cyclopoly(divinyl ether)s with Bulky Rigid Side Chains Leading to High Glass Transition Temperature, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (査読あり), Vol. 51, pp.2445-2454 (2013).

(2) T. Imaeda, T. Hashimoto, S. Irie, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, Synthesis of ABA-Triblock and Star-Diblock Copolymers with Poly(2-adamantyl vinyl ether) and Poly(n-butyl vinyl ether) Segments: New Thermoplastic Elastomers Composed Solely of Poly(vinyl ether) Backbones, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (査読あり), Vol. 51, pp.1796-1807 (2013).

(3) T. Sakaguchi, M. Sato, T. Hashimoto, Synthesis of Silyl-disubstituted Poly(*p*-phenylenevinylene) Membranes and Their Gas Permeability, Polymer (査読あり), Vol. 54, pp.2272-2277 (2013).

(4) T. Hashimoto, H. Meiji, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, K. Kawabe, C. Tsuchida, K. Kondo, Degradable and Chemically Recyclable Epoxy Resins Containing Acetal Linkages: Synthesis, Properties, and Application for Carbon Fiber-Reinforced Plastics, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (査読あり), Vol. 50, pp.3674-3681 (2012).

(5) T. Namikoshi, T. Hashimoto, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, Synthesis of Poly(vinyl ether) Optical Plastics by Cationic Copolymerization of Tricyclodecane Vinyl Ether with

Functionalized Vinyl Ethers, Journal of Applied Polymer Science (査読あり), Vol. 126, pp.E307-E314 (2012).

(6) T. Sakaguchi, Y. Shinoda, T. Hashimoto, A series of Poly(diphenylacetylene)s Bearing Sulfonic Acids: Synthesis, Characterization, and Gas Permeability, Polymer (査読あり), Vol. 53, pp.5268-4274 (2012).

(7) T. Muroga, T. Sakaguchi, T. Hashimoto, Synthesis and Photoluminescence Properties of Heterocycle-containing Poly(disubstituted acetylene)s, Polymer (査読あり), Vol. 53, pp.4380-4387 (2012).

(8) T. Sakaguchi, M. Ohashi, K. Shimada, T. Hashimoto, Synthesis and Gas Permeability of Membranes of Poly(vinyl ether)s Bearing Oxyethylene Segments, Polymer (査読あり), Vol. 53, pp.1659-1664 (2012).

(9) T. Sakaguchi, Y. Hayakawa, R. Ishima, T. Hashimoto, Synthesis and Photoluminescence Properties of Poly(1-hexyl-2-aryl acetylene)s, Poly(1-phenyl-2-fluorenylacetylene), and Poly(1-fluorenyl-2-fluorenylacetylene), Synthetic Metals (査読あり), Vol. 162, 64-69 (2012).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 保 (HASHIMOTO TAMOTSU)

福井大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00198681