

主論文

主鎖に植物由来成分を導入したポリウレタンの研究

平成 27 年

愛知工業大学大学院 工学研究科 材料化学専攻

機能材料研究室

木塚 一憲

目次

第1章 緒論

参考文献および脚注

第2章 ポリウレタンエラストマーの合成

2.1 緒言および背景

2.2 実験

2.2.1 試薬

2.2.2 主鎖にスクロース，トレハロース，酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの合成

2.2.2.1 主鎖にスクロースおよびトレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの合成

2.2.2.2 主鎖に酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの合成

2.2.3 主鎖にジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの合成

2.2.3.1 ジヒドロキシアセトンの化学的性質

2.2.3.2 主鎖にジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの合成

第3章 主鎖にスクロースおよびトレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

3.1 特性評価

3.1.1 赤外分光法 (Fourier Transform Infrared; FTIR)

3.1.2 核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)

3.1.3 化学的性質

3.1.4 機械的性質

3.1.5 熱的性質

3.1.6 表面測定

3.2 スクロースを導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

3.2.1 FTIR

3.2.2 NMR

3.2.3 化学的性質

3.2.4 機械的性質

3.2.5 熱的性質

3.2.6 表面測定

3.2.7 スクロースを導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

3.3 トレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

3.3.1 FTIR

3.3.2 NMR

3.3.3 化学的性質

3.3.4 機械的性質

3.3.5 熱的性質

3.3.6 表面測定

3.3.7 トレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

3.4 スクロースおよびトレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの物性の比較

3.5 結 論

参考文献

第 4 章 主鎖に L(+)-/D(-)-/meso-酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

4.1 特性評価

4.1.1 旋光度測定 (Optical Rotation measurement)

4.1.2 分子構造計算

4.2 酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

4.2.1 FTIR

4.2.2 NMR

4.2.3 化学的性質

4.2.4 機械的性質

4.2.5 熱的性質

4.2.6 旋光度

4.3.7 酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

4.4 結 論

参考文献

第5章 主鎖にジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

5.1 特性評価

5.2 ジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

5.2.1 FTIR

5.2.2 NMR

5.2.3 化学的性質

5.2.4 機械的性質

5.2.5 熱的性質

5.2.6 ジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

5.3 結 論

参考文献

第6章 総 轄

謝 辞

論文リスト

第1章 緒論

ポリウレタン (PU) とはウレタン結合により構成されたポリマーの総称であり、イソシアネートとポリオールとの共重合体である。PU は 1849 年にフランスの化学者 A. Wurtz によって紹介され、その後、1937 年にドイツの I.G. Farben 社の O. Bayer らによって、イソシアネートを原料とした PU の開発および実用化が行われた [1, 3]。しかし、1940 年代に PU は大きな発展をすることなく、接着剤、塗料、断熱材への応用に留まっている。この頃、I.G. Farben 社は可紡性樹脂および繊維を商業展開するが、その規模は大きなものではなかった。その後、1951 年に I.G. Farben 社はいくつかの会社に分割されたが、1952 年にそのうちの一つである Bayer AG 社において、トルエンジイソシアネート (TDI) とポリオールとを用いた PU 軟質フォームであるモルトプレンが開発され、Bayer および Monsanto 社の共同企業体である Mobay Chemical 社が設立され、PU の大規模な原料生産が行われるようになった。そして軟質フォームがアメリカに伝わると、Bayer, ICI, Du-Pont, Wyandotte 社などにより、PU の新技術が次々と開発されることになる。この頃、わが国でも 1954 年に井上護膜工業 (現在の株式会社イノアックコーポレーション) が PU の製造販売に着手し、翌年 9 月に大型プラントを完成させ、本格的な製造が始まった。1957 年には井上護膜工業が Bayer AG 社から、1960 年には東洋ゴム工業株式会社がアメリカの General Tire 社から、ブリヂストンタイヤ株式会社 (現在の株式会社ブリヂストン) が Bayer AG 社からそれぞれ技術導入を行い、PU フォームの開発を開始し、そして製造販売を展開した。また、日清紡績株式会社では自己技術によって PU フォームの開発を開始し、そして製造販売を展開した。その後、横浜ゴム株式会社、日本アスベスト株式会社、興国化学工業株式会社 (現在のアキレス株式会社)、倉敷紡績株式会社、積水ウレタン工業株式会社などが、次々と PU フォームの開発および製造販売に参入していくことになる [1]。フォーム以外の分野においても、PU は幅広く使用されるようになっていく。PU エラストマーは 1940 年

代に発明されるが、本格的な技術開発が始まったのは1950年代で、主にドイツの Bayer AG 社およびアメリカの du-Pont 社によってプレポリマー法をベースとした熱硬化エラストマーが開発された [1-4]。1952年に Mueller らによって熱可塑性エラストマーが紹介され、わが国では1963年に保土谷化学株式会社が独自の技術により開発および商品化したことで、成形技術が格段に向上した [1]。PU 塗料は第二次世界大戦中に、ドイツで有毒ガス防衣材あるいは航空機の塗料として開発され、アメリカでもアルキッド樹脂塗料としての開発が進められた。1960年代になると無黄変ポリイソシアネートの開発が進められ、それらを使用した塗料が製品化され始めた。1970年代に脂肪族および脂環族イソシアネートから作られた PU 塗料が市場で見られる様になった [1]。PU 接着剤も PU 塗料と同様に第二次世界大戦中に開発が始まり、1950年代後半に塗料の発展とともにゴム、プラスチック、金属などの広い分野に用いられた。PU 皮革は1953年にドイツで起毛布にポリマーを塗布するものが開発され、わが国でも1965年から1970年にかけて非常に多くの製品が作られた。1970年頃から、一液型 PU エラスチック材料によるコーティングレザーが開発されると、その品質は大きく向上した。このように、PU は数多くある有機高分子材料の中でも飛躍的にその存在を大きくしていった。近年においても、これらの技術は更なる発展を遂げている [1]。PU フォームは低反発フォームが開発され、主に枕あるいはマットレスなどの寝具として広く使用されている。また、導電性材料を混合させた導電性フォーム、抗菌・抗カビ剤を混合させた抗菌・抗カビ性フォーム、難燃剤を混合した難燃フォームなど、様々な改良 PU フォームが登場している [5]。PU エラストマーにおいてはアミンを加えることでウレタンウレアを生成するウレア系熱硬化エラストマーが発展する。4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン) (MOCA) が硬化剤として開発され、その市場は大きく広がりを見せ、現在では最もポピュラーなウレタンウレア硬化剤として知られている。1960年代に Bayer AG 社で開発されたポリウレタン成形法である反応射出成形法 (RIM) によるポリウレタンウレアおよびポリウレアが開発された。一時期、

自動車用のウレタンバンパーとして大きく発展を遂げた成形法である。ポリウレタン RIM 法は耐熱性および成形性の改良のために、芳香族ジアミンを加えたポリウレタンウレア RIM 法に、さらにポリオールをポリエーテルポリアミンに変更したポリウレア RIM 法へと改良された。ポリウレア RIM は耐薬品性、伸縮性、耐摩耗性、防水性に優れた素材であり、わが国では 1997 年に日本ポリウレアスプレー工法協会が設立されたことで大きく広がりを見せ、現在では多くのコンクリートおよび鋼構造物に使用されている [5]。以上述べたように、様々な用途に合わせて多種多様にその性質あるいは形状を変化させる PU は数多く存在する有機高分子化合物の単なる一つであったものから、現代社会において無くてはならないものへと変わっていった。

なぜ、PU が非常に高い多様性および汎用性を持つのか。これは使用するイソシアネートおよびポリオールの組み合わせを変えるだけで、その物理的性質および化学的性質を様々な変化させることによることが大きな要因である。様々な用途に合わせて多種多様にその性質あるいは形状を変化させることのできる PU は便宜的に (1) スラブ、(2) モールドフォーム、(3) 硬質フォーム、(4) エラストマー、(5) 反応性注型モールド物、(6) カーペットの裏張り、(7) 塗料、接着剤、防水剤としての 1 成分物あるいは 2 成分物の七つに分類される [6-12]。合成原料としてのイソシアネートは通常芳香族、脂肪族、脂環族の三種類の大きな区分に分けられ、ポリオールもポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールの 2 種類が存在する。この中でも、世界的に最も広く、大量に使用されているものは芳香族イソシアネートである TDI および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) である。TDI は 2,4-TDI および 2,6-TDI の二種類の異性体を持ち、混合比率の異なる数種類の製品が市販されている。一般的なものとしては TDI-100 (2,4-TDI 100%)、TDI-80 (2,4-TDI/2,6-TDI = 80/20)、TDI-65 (2,4-TDI/2,6-TDI = 65/35) の三つである [1, 5, 13]。TDI は芳香族イソシアネートであることからベンゼン環を有するが、2 位と 6 位の位置にあるイソシアネート (NCO) 基は 1 位のメチル基

による立体障害を受けるために若干反応性が落ちる。様々な混合比率の製品が存在するのはこの特性を利用して反応性をコントロールしているためである。使用用途は軟質フォーム，低硬度エラストマー，塗料，接着剤など様々である。MDI は TDI よりも蒸気圧が低いことから取扱いが容易であり，対称性が高いため機械特性に優れたポリマーが得られる。TDI と同様に 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI の 3 種類の異性体が存在するが，一般的に販売されているもののほとんどが 4,4'-MDI のみを分離したものである。使用用途としてはエラストマー，合成皮革，弾性繊維などがある [5]。脂肪族イソシアネートはヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) が最も多く使用されている。芳香族イソシアネートと比べて活性水素との反応性は低くなるが，1 級の NCO 基のみで異性体も存在しないことから，脂肪族イソシアネートの中では高い反応性を持つ。また，ベンゼン骨格を持たない HDI から作られる PU は高い耐光性および耐候性を持ち，黄色変化しにくいことから無黄変 PU としても応用され，塗料あるいは接着剤などに多く使用されている [5]。脂環族イソシアネートはイソホロンジイソシアネート (IPDI) が最も広く用いられる。HDI と同様に高い耐光性および耐候性を持つことから，無黄変 PU として使用され，熱的性質も良好である。一方で，1 級および 2 級の二つの異なる NCO 基を持ち，さらに，1 級 NCO 基は同位に置換するメチル基の立体障害による影響を受ける。そのため，反応性は比較的悪く，かつ複雑である。主な使用用途は自動車用塗料あるいは合成皮革などである [5]。ポリオールは国内需要としてポリエーテルポリオールがポリエステルポリオールと比較して圧倒的に多く，約 90 % を占めている。これはポリエーテルポリオールが耐加水分解性に優れ，安価ということに起因しているのであろう。とりわけ，多く使用されているのがポリプロピレングリコール (PPG) およびポリテトラメチレングリコール (PTMG) である。PPG は特に安価であり，PPG 中でアクリロニトリルあるいはスチレンをラジカル重合させたポリマーポリオールも製造されている。使用用途は軟質・硬質フォームが約 60 % と大半を占め，一部が塗料およびシーリング材に使用されているだけであ

る [5]。これは PPG が不飽和末端基を有するため、フォーム以外の分野においては性能が十分に発揮されないことが一因にある。そのため、不飽和末端を持たない PTMG がエラストマー分野で広く使用されている。PTMG から合成された PU は弾性特性、耐摩耗性、耐加水分解性、低温特性などで優れた性能を発揮するが、PPG と比較すると高価である。しかし、ポリエステルポリオールと比較しても目劣りしない性能から、その市場規模は非常に大きい [5]。ポリエステルポリオールの代表的なものとしてポリカプロラクトンジオール (PCL)、ポリカーボネートジオール (PCD) などが挙げられるが、ポリエーテルポリオールと比較すると高価であり、市場規模も小さくなる。しかし、いずれもポリエーテルポリオールから作られる PU には無い高い耐熱性を有する PU が生成される。また耐油性、耐摩耗性、耐候性なども優れており、断熱材、コーティング剤、油圧パッキンなどに使用されることも多い。このような性質の違う二種類の素材を組み合わせることで、非常に多種多様な性能を持った PU を生成することが可能であり、さらに鎖延長剤、架橋剤、硬化剤などの添加剤と組み合わせることで、その使用の幅は大きく広がる [5]。

これらの PU 原料のほとんどが石油性材料であることから、得られる PU が昨今取り沙汰される石油枯渇問題あるいは環境問題に対して無関係とは言い難いのが実状である。我々の生活の中で無くてはならない有機高分子材料の一つとなる PU が、これら問題点を解決することに大きな意義があり、高分子材料が直面している大きな壁を突破するのに非常に大きな役割を果たすこととなるであろう。実際に、このような大義を掲げ開発された PU はいくつか存在する。その中でも、原料となるポリオールの代替え材料としての脱石油材料としては、植物油系ポリオールを用いた PU が有名である。植物油系ポリオールとは植物性油を変性して得られる油変性ポリオールのことである。脂肪酸およびグリセリンを基本骨格として、脂肪酸の不飽和基により架橋することで高分子化させるという点では、アルキド樹脂と呼ばれる高分子材料と同様であるが、植物油系ポリオールは原料を等量以

上に使用することで、意図的に水酸 (OH) 基を残存させて作られる。この残存 OH 基を硬化剤としてイソシアネートを加えることで、反応させて作られる油変性ポリオールからなる PU は古くより塗料の分野において使用されていたが、そのほとんどが溶剤系塗料用ということもあり、使用料は減少傾向にあった [5]。しかし、近年ひまし油から合成されるひまし油変性ポリオールが登場することで、その市場は変化を見せ始めている [14-16]。ひまし油ポリオールから作られる PU は耐水性、耐薬品性、電気絶縁性、耐衝撃性に優れ、主に PU フォームとしてクッション材などに使用されることが多い。またひまし油は非食性油ということもあり、食品用途とバッティングしないことから高い評価が得られている。さらにこれ以外にも、様々な環境問題に取り組んだ PU が研究あるいは開発されている [5]。例えば、エステラーゼ分解酵素によりポリエステル系高分子が生分解される原理から、ポリエステル系ポリオールから合成される PU の生分解性については古くから多くの研究が行われている [17-22]。低分子ではあるがポリエーテル系ポリウレタンを分解する細菌あるいはウレタン結合そのものを加水分解する微生物なども少数ではあるが発見されている [23-26]。糖類も多数の水酸基を持った有機化合物であり、ポリウレタンの原料として使用した研究も数多く行われている [27-28]。その使用方法も様々で、廃糖蜜、リグニン、セルロースなどをそのまま PU フォームに混合する研究あるいは D-グルロン酸、D-マンニトール、D-グルシトールなどから合成される糖由来のジオールを用いた研究 [29-30]、糖類を反応開始剤として用いた研究など多種多様である [31-34]。上述したように、PU は生分解性ポリマーとしての研究も数多く行われている。エステラーゼ分解酵素によりポリエステル系高分子が生分解される原理から、ポリエステル系ポリオールは生分解性を有するものがいくつか存在する [35]。とりわけ、ポリカプロラクトンジオール (PCL) あるいはポリ乳酸 (PLA) は生分解性の高い材料として注目されており、PCL は JIS K6950 によっても土中埋設により、1 ヶ月程度で 80% の生分解度を示すとされている [36]。PLA は ISO14855 によると、品質管理されたコンポスト中に 45 日間

置くことで、80%以上の生分解度を示すとされている [37]。実際に、このような PCL および PLA を用いた PU の生分解性を取り扱った研究も多く存在する。さらに、PU の生分解性に関する研究は糖類を用いた分野においても行われている。糖類は通常アミラーゼにより生分解されるグルコシド結合を持った有機化合物であることから、材料に糖類を用いた PU は生分解性ポリマーとしての可能性を期待されるものであり、将来的に糖類を用いた生分解性 PU が PCL あるいは PLA を用いた PU と同様に注目を浴びる日も遠くはないのかも知れない。また、リグニンあるいはコーヒー粉末などの植物成分を、そのまま PU フォーム中に混合させる研究も行われており、このような PU も実際に生分解性が得られると報告されている [31]。しかしながら、このような糖類または植物成分を原料とした PU の研究はエラストマーの分野においては研究例が少なく、またフォームにおいてはそのほとんどが一方の原料であるポリオールの代替えとして植物由来の成分を用いたものであり、植物成分そのものを架橋剤あるいは鎖延長剤として用いた研究例は非常に少なく、植物成分が架橋剤あるいは鎖延長剤としてポリウレタンエラストマー (PUE) の構造および物理的性質に、どのような影響を与えるかは未だ解明されてはいないのが現状であろう。さらに製品としての生産性および実用性という点では、より簡便かつ低コストである手法が今後ますます求められていくことになるだろう。

このような背景から、本研究では植物成分を主鎖に直接組み込んだ新たな PUE の開発を提案することとした。これは、今日までに研究されている植物成分を含有する PU の多くが PU フォームであることと、主鎖に直接組み込んだものでなく、混合させただけのものが多いということに起因する。また植物成分を変性させるのではなく、低コストである植物成分そのものを簡便な手法により取り扱う研究が少ないことにも起因する。さらに植物成分が PUE の構造と物理的性質に与える影響を解明することで、植物性成分を主鎖に含有する PUE の研究は PU の更なる発展および新たな PU の可能性の発見に大きな影響を与えるであろう。具体的に用

いる植物成分としては、ポリウレタンの一方向の原料であるポリオールの種類体である糖類の一つであるショ糖として知られる代表的な二糖類であるスクロースおよびトレハロースである。スクロースとはサトウキビあるいはサトウダイコンなどから抽出される天然の有機化合物であり、ショ糖と呼ばれる二糖類の一種で、一般的な砂糖の主成分として広く知られている。そのため、現在製造されるスクロースのほとんどは食品利用されており、糖類の中でも非常に安価である。工業用途としてはPUフォームの開始剤、ショ糖ポリエステル、フェノール樹脂の合成 [38-39] にも使用される。スクロースは三つの1級アルコールと五つの2級アルコールとを持った二糖類であり、フルクトースとグルコースとがグルコシド結合することで構成される。グルコシド結合は比較的安定な結合として知られているが、この結合は生体内における小腸に存在するスクラーゼと呼ばれる消化酵素により、容易に加水分解される [40]。またスクロースは非還元性糖類であるため、極性溶媒中においても非常に安定な化合物であることあるいは反応性の高い二つ以上の水酸基を有していることから、PUの原料としての条件を高い水準で満たしていると言える。実際にも、PUにスクロースを用いた研究はいくつか行われているものの [41-44]、PUEに関する研究はほとんど手付かずであると言っても過言ではないであろう。また、トレハロースはひまわりの種子、海藻、昆虫などから抽出される天然の有機化合物であり、抽出が困難な糖類であることから、希少糖の一つとして知られていた [38-39]。しかし、1994年に株式会社林原の丸田らがデンプンを原材料としたトレハロースの製造法の確立に成功したことによって、安価に大量生産が可能となった [45-50]。現在では主な使用用途として、食品への利用の他に医薬品あるいは化粧品などの材料として盛んに利用されている。トレハロースは二つの1級アルコールと六つの2級アルコールとを持った二糖類であり、二つの α -グルコースがグルコシド結合することで構成される。スクロースと同様に非還元性二糖類であり、極性溶媒中でも安定な化合物である。したがって、スクロースと同様に、PUの原料としての条件を高い水準で満たしていると言えるが、

実際に PU の原料として使用した研究例はスクロースと比較すると圧倒的に少ない [51]。これは、トレハロースが非常に高価な化合物であったことが一因にあると考えられる。この二つの二糖類である多分岐アルコール化合物は架橋剤としての効果が期待できる。他に、酒石酸および単糖類のヒドロキシアセトン (DHA) を用いた。酒石酸はブドウに含まれる有機化合物で、特にワインあるいはブドウ酒の中に多く存在する成分であり、ワインの瓶あるいは樽の底などに沈殿する [38-39]。また、カリウムと結合した酒石酸カリウムとしてワイン瓶の底あるいはコルクに付着したものはワインのダイヤモンドとも呼ばれ、出来の良いワインに多く見られるものとされている。柑橘系の果実から抽出されるクエン酸によく似た味であり、食品として利用されるほか、医薬品、化粧品などにも利用されている生体的にも安全な化合物である。工業的にはナトリウム塩により中和された酒石酸ナトリウムが写真液、メッキ薬、可塑剤などに使用されている。酒石酸は二つの水酸基およびカルボキシ基を持ち、不斉中心をも持つ化合物で、天然には右旋性の L(+)-酒石酸 (2R, 3R) と左旋性の D(-)-酒石酸 (2S, 3S) とがラセミ体のかたちで存在する。不斉構造を持たない *meso*-酒石酸 (2R, 3S \equiv 2S, 3R) は天然には存在せず、人工的に合成される。このような酒石酸の不斉構造は 19 世紀にフランスのルイ・パスツールにより初めて実証されてから今日に至るまで、様々な研究に利用されている [52]。代表的なものとして、大環状化合物 [53-56] あるいは錯体化合物の骨格としての研究 [57-61] が挙げられるが、PU の合成に酒石酸を用いたものもいくつか報告されている [62-63]。しかしながら、光学活性に対して調査されているものは少なく、*meso*-酒石酸を使用した研究はほとんど例がない。これは単純に *meso*-酒石酸が高価であるというのが一因にあるが、その根本にあるものは PU が工業的な観点から非常に重要視されており、学術的な研究よりも工業的な研究が先行してしまっていることが大きな要因であるのではないだろうか。また、ジヒドロキシアセトン (DHA) は植物性および動物性油脂から抽出される成分であるグリセリンを *Acetobacter* 菌類により発酵させることで得られる単糖類で

あり、最も小さい糖類として知られている [64-69]。主な使用用途は化粧品であり、日焼け止めの原料として使用されることが非常に多い [70-71]。化学的性質としては融点 75–80 °C の結晶性粉末であり、グリセリンとは異なり危険物に分類されない。そのため、工業的利用に関しては非常に簡便である。また他の糖類と比べて、低い融点をもつことから、スクロースを添加剤に用いる場合に必要であった有機溶媒は DHA を用いた場合には必要としない。これは、DHA の融点が 75–80 °C であることから、PU の反応系内で DHA が十分に溶融するためである [72]。そのため、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を使用せずに PU が生成可能であることから、工業的利用を考えた場合に優れているといえる。さらに DHA は上記した通り、そのほとんどが化粧品としての使用であることから、非食性材料であり、食品分野とバッティングしないことから非常に魅力的な材料であると言える。この二つのジオール化合物は鎖延長剤としての効果が期待できる。

以上の観点より、本論文では植物由来成分を主鎖に持つ PUE の合成およびそのモルロジー、化学的性質、機械的性質、熱的性質について明らかとすることを目的とし研究を行い、得られた知見について述べる。

第 1 章は序論である。PU の開発の歴史的背景について述べた。また使用した植物成分を解説し、第 2 章以降の内容を概説した。

第 2 章では合成法について説明を行う。ワンショット法およびプレポリマー法を用いて合成を行い、PU の基本的な配合は硬質 PUE で多く使われるイソシアネート過剰の配合を選択した。ポリオールの分子量はエラストマーの分野で多く使用される平均分子量 2000 のものを選択した。イソシアネートには MDI、ポリオールには PTMG, PCL, PCD の 3 種類を選択した。植物成分として、二糖類であるスクロースおよびトレハロース、不斉構造を持った植物成分である酒石酸、非食性の植物成分である単糖類の DHA を使用した。

第 3 章ではスクロースおよびトレハロースを架橋剤として用いた PU の構造、モルロジー、化学的性質、機械的特性、熱的特性について述べる。また、スクロ

ースおよびトレハロースを導入した PUE の化学的および物理的性質の比較を行い、構造と物性との関係を検討した。

第 4 章では二つの水酸基と二つのカルボキシル基を持つ酒石酸を鎖延長剤として導入した PUE について述べる。酒石酸はブドウに多く含まれる有機化合物であり、代表的な不斉中心を持った化合物として知られている。天然には右旋性の L(-)-酒石酸および左旋性の D(+)-酒石酸がラセミ体として存在し、人工的に合成される *meso*-酒石酸がある。この三種類の酒石酸を導入した PUE の構造と物理的性質とを明らかにすることで、不斉構造が PUE におよぼす影響を検討した。

第 5 章では、DHA を鎖延長剤として用い、DHA を導入した PUE について述べる。DHA はヤシの実から抽出される植物成分であるグリセリンから酵素反応により作られる単糖類の一つであるが、食品としては使用されていないことから、高分子の原料として使用することに非常に適している植物成分の一つだと言える。またジオールとして存在する物質であることから、一般的に PU の合成に使用される代表的な鎖延長剤である 1,4-ブタンジオール (1,4-BD) の代替品としての利用が期待できる。1,4-BD と DHA との性能を比較検討し、その添加効果を解明した。

第 6 章は結論として博士論文全体を総括した。筆者はこれらの植物成分を主鎖に組み込んだ PUE の化学的構造と化学的および物理的性質との関係を解明することを試みた。本研究が近い将来、有機高分子材料の未来を担う有益なものとなること信じて疑わない。

参考文献および脚注

- [1] 岩田敬治, ポリウレタン樹脂ハンドブック (1987), 日刊工業新聞社
- [2] A, Wurtz. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* (1849) 71, 326-342.
- [3] *German patent*, (1937) 728981, I.G.Farben.
- [4] J, S, Rugg.; G. W. Scott. *Ind. Eng. Chem.* (1956) 48930.
- [5] 松永勝治, 最新ポリウレタン材料と応用技術 (2005), 株式会社シーエムシー出版
- [6] Szycher, M. Szycher's *Handbook of Polyurethanes* (1999) CRC Press.
- [7]. Wirtz, H.; Schulte, K. *Kunststoffe.* (1973) 63, 726.
- [8] Avar, G.; Meier, W. U.; Casselmann, H.; Achten, D. *Polymer Science: A Comprehensive Reference.* (2012) 10, 411.
- [9] Kuehn, A. F. *PIMA.* (1986) 68, 27.
- [10] Gagro, D. *ECJ.* (2010) 10, 9.
- [11] Bez, W.; Quack, G. *Cell. Polym.* (1983) 2, 31.
- [12] Hare, C. H. *JPCL.* (2000) 17, 34.
- [13] 岩田敬治, 最新ポリウレタン応用技術 (1987), 株式会社シーエムシー出版
- [14] Zoran, S, P. *Polmer Reviews.* (2008) 48, 109.
- [15] A, Miyata.; K, Morishita.; S, Matsumoto. *Polyurethanes Technical Conference* (2010) 668.
- [16] A, Miyata.; K,Usaka.; S, Matsumoto.; S, Yamasaki. *Journal of Network Polymer.* (2012) 33, 314.
- [17] E, Matsumura.; T, Shin.; S, Murao.; T. Kawano. *Agric. Biol. Chem.* (1985) 49, 973.
- [18] J, L, Marty.; J, Vouges. *Agric. Biol. Chem.* (1987) 51, 3287.
- [19] H, D, Pohlenz et al. *J. Bacteriol.* (1992) 174,6600.
- [20] S, Owen.; T, Otani.; S, Masaoka.; T, Ohe., *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry.* (1996) 60, 244.

- [21] T, Ohshiro.; M, Shinji.; Y, Takayama.; Y, Izumi. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* (1997) 48, 546.
- [22] B, Jansen.; F, P, Schumacher.; G, Peters.; G, Pulverer. *Zentralbl Baketeriol.* (1991) 276, 36
- [23] R, T, Darby.; A, M, Kaplan. *Appl Microbiol.* (1968) 16, 900.
- [24] F, Kawi.; T, Kimura.; M, Fukaya.; Y, Tani.; K, Ogata.; T, Ueno.; H, Fukami. *Appl, Environ. Microbiol.* (1978) 35,679.
- [25] F, Kawi.; T, Okamoto.; T, Suzuki. *Journal of Ferment Techol.* (1985) 63, 239.
- [26] B. Jansen et al. *Zentralbl Bakteriologie.* (1991) 276,36.
- [27] Jovanovic, S.; Dzunuzovic, J, V.; Stojanovic, Z. *Kemija u Industriji.* (2013) 62, 307.
- [28] Jovanovic, S.; Dzunuzovic, J, V.; Stojanovic, Z; *Kemija u Industriji.* (2013) 62, 315.
- [29] K, Hashimoto.; M, Okada. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* (1995) 33, 1495.
- [30] K, Hashimoto.; K, Yaginuma.; S, Nara.; H, Okawa. *Polymer Journal.* (2005) 37, 384.
- [31] Hatakeyama, H.; Hirose, S.; Hatakeyama, T. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry.* (1995) A32 (4), 743-750.
- [32] Y, Asano.; H, Hatakeyama. *Memoirs of Fukui University of Technology.* (2003) 33, 275.
- [33] H, Hatakeyama.; S, Hirose.; T, Hatakeyama. *Macromolecular Symposia.* (2005) 224, 219.
- [34] H, Hatakeyama. *JIRCAS Working Report.* (2012) 73, 3.
- [35] 佐藤政次, 入門 生分解性プラスチック技術 (2006) 株式会社オーム社
- [36] プラスチックー水系培養液中の好氣的究極生分解度の求め方ー閉鎖呼吸計を用いる酸素消費量の測定による方法 (1994) *JIS K6950.*

- [37] Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -Method by analysis of evolved carbon dioxide- Part 1: General method. (2005) *ISO14855*.
- [38] 川城巖, 藤井清次, 慶田雅洋, 食品添加物ハンドブック (1979) 光成館
- [39] 新村壽夫, 食品添加物の生化学と安全性 (1979) 地人書館
- [40] 高橋健一, 完全図解からだのしくみ全書 (1991) 東陽出版
- [41] Walter, R.F. *U.S. Patent* 1969, 3, 640, 997.
- [42] Neil, H.N. *U.S. Patent* 1978, 4, 230, 824.
- [43] Chen, Q.; Li, R.; Sun, K.; Li, J.; Liu, C. *Advanced Materials Research*. (2011) 217, 1239.
- [44] Garcon, R.; Clerk, C.; Gesson, J,-P.; Bordado, J.; Nunes, T.; Caroco, S.; Gomes, P,T.; Minas da Piedade, M,E.; Rauter, A,P. *Carbohydrate Polymers*. (2001) 45, 123.
- [45] Maruta, J.; Nakada, T.; Kubota M.; Chaen H.; Sugimoto, T.; Kurimoto, M.; Tsujisaka, Y. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. (1995) 59, 2189.
- [46] 丸田和彦, 久保田倫夫, 杉本利行, 三宅俊雄 *J.P. Patent* 2012-107044.
- [47] 渋谷孝, 伊澤精祐 *J.P. Patent* 2015-172079.
- [48] 山本拓生, 丸田和彦, 久保田倫夫, 福田恵温, 三宅俊雄 *J.P. Patent* 4012932.
- [49] 片桐直彦, 武内安雄, 久保田倫夫, 三宅俊雄 *J.P. Patent* 4849384.
- [50] 西浩一, 大橋哲也, 渋谷孝 *J.P. Patent* 5184768.
- [51] Keisuke, K.; Nobuhiko, H.; Hiroyasu, M.; Yosio, I. *Die Makromolekulare Chemie*. (1979) 180, 2769.
- [52] 原田馨, 日高人才, 立体化学 (1986) 日本化学会
- [53] Behr, J,P.; Girodeau, J,M.; Hayward, R,C.; Lehn, J,M.; Sauvage, J,P. *Helvetica Chimica Acta*. (1980) 63, 2096.
- [54] Gryko, D.T.; Piatek, P.; Jurczak, J. *Synthesis*. (1999) 2, 336.
- [55] Li, B.; Yang, X.; Yang, K.; Fu, E. *Synthetic Communications*. (2005) 35, 2603.

- [56] Li B.; Yang, X.; Wu, X.; Luo, X.; Zhong, C.; Fu, E. *Supramolecular Chemistry*. (2006) 18(6), 507.
- [57] Seebach, D.; Crass, G.; Wilka, E.M.; Hilvert, D.; Brunner, E. *Helvetica Chimica Acta*. (1979) 62, 2695.
- [58] Yuriko, N.; Fumimaro, S.; Toshinobu, I.; Shichiro, T. *Journal of Catalysis*. (1982) 74, 382.
- [59] Gao, J.-M.; Liu, W.-T.; Li, M.-L.; Liu, H.-W.; Zhang, X.-C.; Li, Z.-X. *Journal of Molecular Structure*. (2008) 832, 466.
- [60] Taira, K.; Isao, F. *X-ray Structure Analysis Online*. (2010) 26, 11.
- [61] Sevukarajan, M.; Riyaz, S.; Thanuja, B.; Rahul, N.; Sevukarajan, M. *Journal of Biomedical Sciences and Research*. (2011) 3(2), 397.
- [62] Ma, V.D.P.; Romina, M.; Francisca, Z.; Khalid, H.; Abdelilah, A.; Juan, A.G.; Sebastian, M.G. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. (2007) 45, 4109.
- [63] Romina, M.; Antxon, M.D.I.; Sebastian, M.G. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. (2009) 47, 2391.
- [64] Pei, Cheng-qiang.; Chen, Jian-hua. *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng* (2014) 31, 10.
- [65] Lari, Giacomo M.; Mondelli, Cecilia.; Perez-Ramirez, Javier. *ACS Catalysis* (2014) 5 1453
- [66] Kumar, Gudi Satheesh.; Wee, Youngho.; Lee, Inseon.; Sun, Ho Jin.; Zhao, Xueyan.; Xia, Shunxiang.; Kim, Seongbeen.; Lee, Jinwoo.; Wang, Ping.; Kim, Jungbae. *Chemical Engineering Journal*. (2015) 276, 283.
- [67] Norton, Amanda M.; McKenzie, Leah N.; Brooks, Peter R.; Pappalardo, Linda J. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (2015) 63, 6513.
- [68] Liang, Qiuming.; Huang, Xiaobin.; Guo, Xiulan. *Guangdong Huagong* (2014) 41, 54.

- [69] Liang, Xiao.; Rahubadda, Asanka.; Haynes, Brian S.; Montoya, Alejandro. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2015) 54, 8437.
- [70] Cotte, J.; Guillot, B. *Produits & Problemes Pharmaceutiques* (1973) 28, 17.
- [71] Anon. *Federal Register* (1973) 38, 20615.
- [72] Davis, Leodis. *Bioorganic Chemistry*. (1973) 2, 197.

第2章 ポリウレタンエラストマーの合成

2.1 緒言および背景

PU は高い反応性を有するイソシアネート基をベースに様々な原料が組み合わされて作られる一種の複合体であり、原料の選択によりそれぞれの用途に適合する性能・特性のポリマーが得られる。さらに、近年 PU の用途は益々拡大しており、要求される特性も多種多様な広がりを見せている。これらの PU の高性能化および高機能化に応じていくためには、原料の選択だけに留まることなく他の材料との組み合わせからなる広い意味での複合化が重要となる。

複合化は特殊な要求特性に対して、最も相応しい手段を用いて対応していくため、その方法も多様である。原料そのものの複合化から、ウレタン化時点での原料の組み合わせを中心とした配合技術による高性能化、高品質化、さらには、他の素材との複合化もある。

複合化の展開方法には (I)ブロック共重合体、グラフト共重合体、ポリマー分散などにより変性・複合化されている PU の主原料の複合化と (II) 配合技術による複合化とがある。配合技術による複合化としてのポリウレタン化手法は次の三つに大別される。(1) ワンショット法、(2) プレポリマー法、(3) セミプレポリマー法である (Figure 1)。ワンショット法はポリオール、架橋剤、添加剤などの素原料を一度に高速混合し反応を行うものである。また、ポリオールなどの原料の組合せが中心となる。軟質および硬質フォームの製造によく用いられる。プレポリマー法は溶剤系、無溶剤系、エマルジョン系を問わず最も利用されているウレタン化法である。ポリオールどうしが相溶性のない場合に用いると便利であり、また、反応性をコントロールすることが必要な場合にもよく用いられる。セミプレポリマー法はポリイソシアネート中にプレポリマーおよびフリーのイソシアネートを混在させ性能の向上および作業性の改良などに用いる。本研究ではウレタン化手法として、(1) ワンショット法および (2) プレポリマー法を用いた。

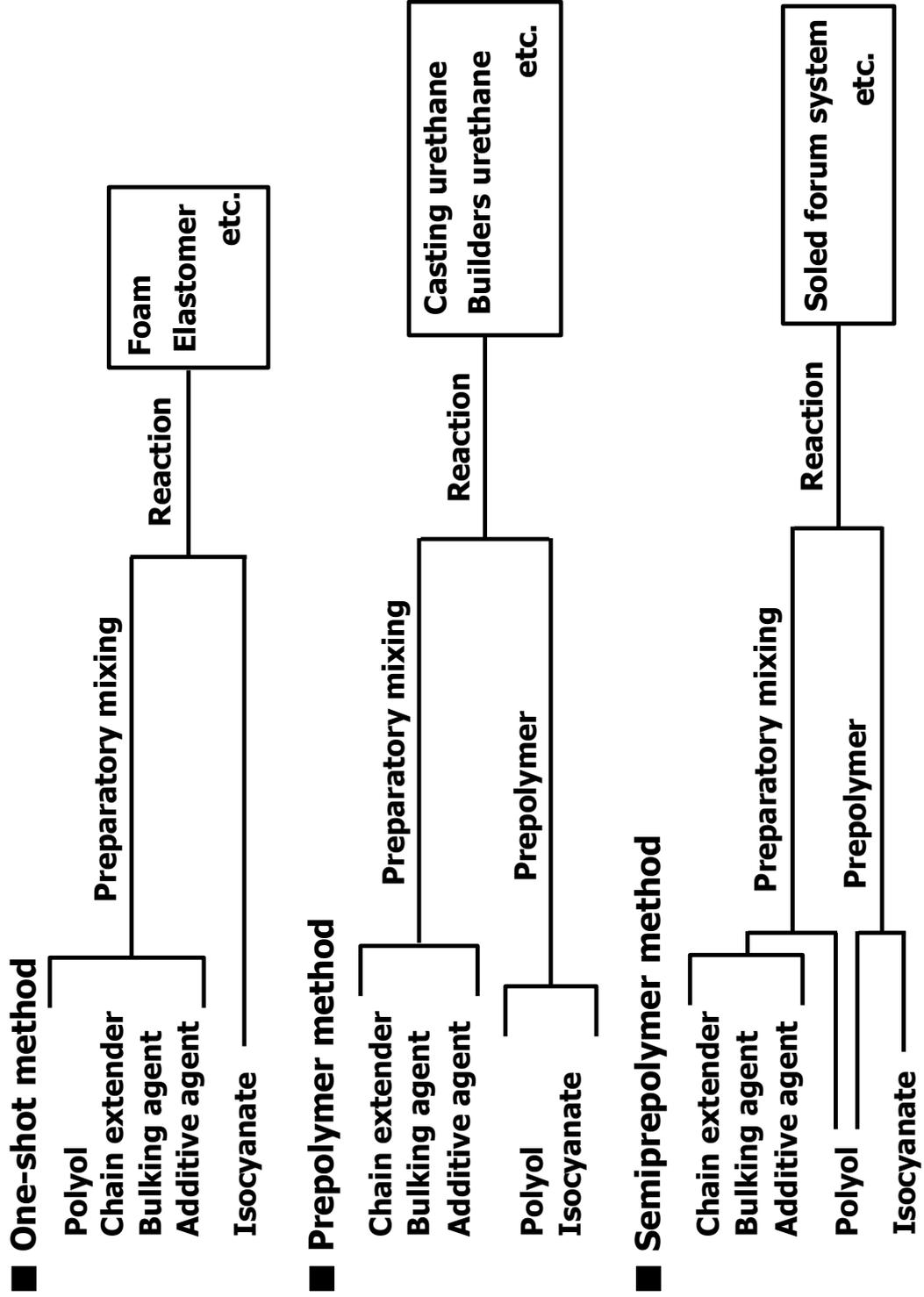


Figure 1. General synthetic methods of polyurethane elastomer

溶剤中で反応を行う溶液系複合化は (i) 完全に反応が終結し、高分子化した一液型, (ii) イソシアネート末端の湿気硬化型ウレタンおよびブロックイソシアネート含有水酸 (OH) 基末端ウレタンなどの一液型, (iii) 溶剤系のイソシアネートプレポリマーと硬化剤とから成り立つ二液型の他に、水分散型, 水可溶型などがある。

本研究では硬質エラストマーとして一般的によく用いられ、工業的に実用性のある手法である (ii) の NCO 基末端の湿気硬化型ウレタンの複合化を用いた。具体的には、イソシアネートとポリオールとの比を 2 (NCO/OH = 2) とし、NCO 基が過剰な条件を設定した。

2.2 実験

2.2.1 試薬

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) (ミリオネート MT; 東ソー株式会社) は使用直前に減圧蒸留 (180 °C/267–400 Pa) したのち、使用した。平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール (PTMG2000) (TERATHANE2000; Invista Industry), 平均分子量 2000 のポリカプロラクトンジオール (PCL2000) (PLACCEL2000; ダイセル化学工業株式会社), 平均分子量 2000 のポリカーボネートジオール (PCD2000) (NIPPOLLAN 980N; 東ソー株式会社) は 24 時間減圧乾燥 (40 °C/267–400 Pa) したのち、使用した。スクロース, トレハロース, L(+)-酒石酸, D(-)-酒石酸, 1,4-ブタンジオール (1,4-BD) はナカライテスク株式会社製の市販品を 24 時間減圧乾燥 (40 °C/267–400 Pa) したのち、使用した。*meso*-酒石酸は東京化成株式会社製の市販品を 24 時間減圧乾燥 (40 °C/267–400Pa) したのち、使用した。ジヒドロキシアセトン (DHA) はメルク株式会社製の市販品を 24 時間減圧乾燥 (30 °C/267–400 Pa) したのち、使用直前に 80 °C で 30 分間加熱溶解して使用した。テトラヒドフラン (THF) はナカライテスク株式会社製の特級試薬をアルゴン

雰囲気にて精製・蒸留したものを使用した。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) はナカライテスク株式会社製の特級試薬をモレキュラーシーブ (4Å) で脱水したのち、使用した。モレキュラーシーブ (4Å) はナカライテスク株式会社のを 24 時間減圧乾燥 (100 °C/267–400 Pa) したのち、使用した。

2.2.2 主鎖にスクロース，トレハロース，酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの合成

Scheme 1 に示すように，合成はワンショット法を用いた。また，試薬の配合は **Table 1-3** に示した。

2.2.2.1 主鎖にスクロースおよびトレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの合成

25 mL シュレンク管に，二糖類で非還元糖であるスクロースあるいはトレハロースを適量秤取り，DMF (10 mL) を加え，80 °C で 15 分間かくはんし，スクロースあるいはトレハロースを完全に溶解させることで，各試薬の DMF 溶液を調製した。溶液の調製はすべてアルゴン雰囲気にて行った。

還流冷却器，ガス導入管，かくはん機の付した 100 mL 四ツロセパラブルフラスコに，減圧蒸留にて精製を行った MDI および合成前に減圧乾燥をしたポリオール (PTMG, PCL, PCD) を適量秤取り，溶媒として THF (20 mL) を加えたのち，調製したスクロースあるいはトレハロース溶液を加え，80 °C でスクロース導入 PU では 10–25 分間，そしてトレハロース導入 PU では 5–45 分間かくはん (100 rpm) することにより，それぞれの濃度でスクロースあるいはトレハロースを導入した PUE を合成した。ポリオールとスクロースあるいはトレハロースとのモル重量の総和を 0.010 mol とし，スクロースあるいはトレハロースの導入率は 1.4, 3.1, 5.0, 7.6, 10 wt% とした (**Table 1 and 2**)。反応はすべてアルゴン雰囲気にて行った。

シートはキャスト法により成形を行った。PTMG により調製された PUE は溶液

Scheme 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose or trehalose by one-shot method.

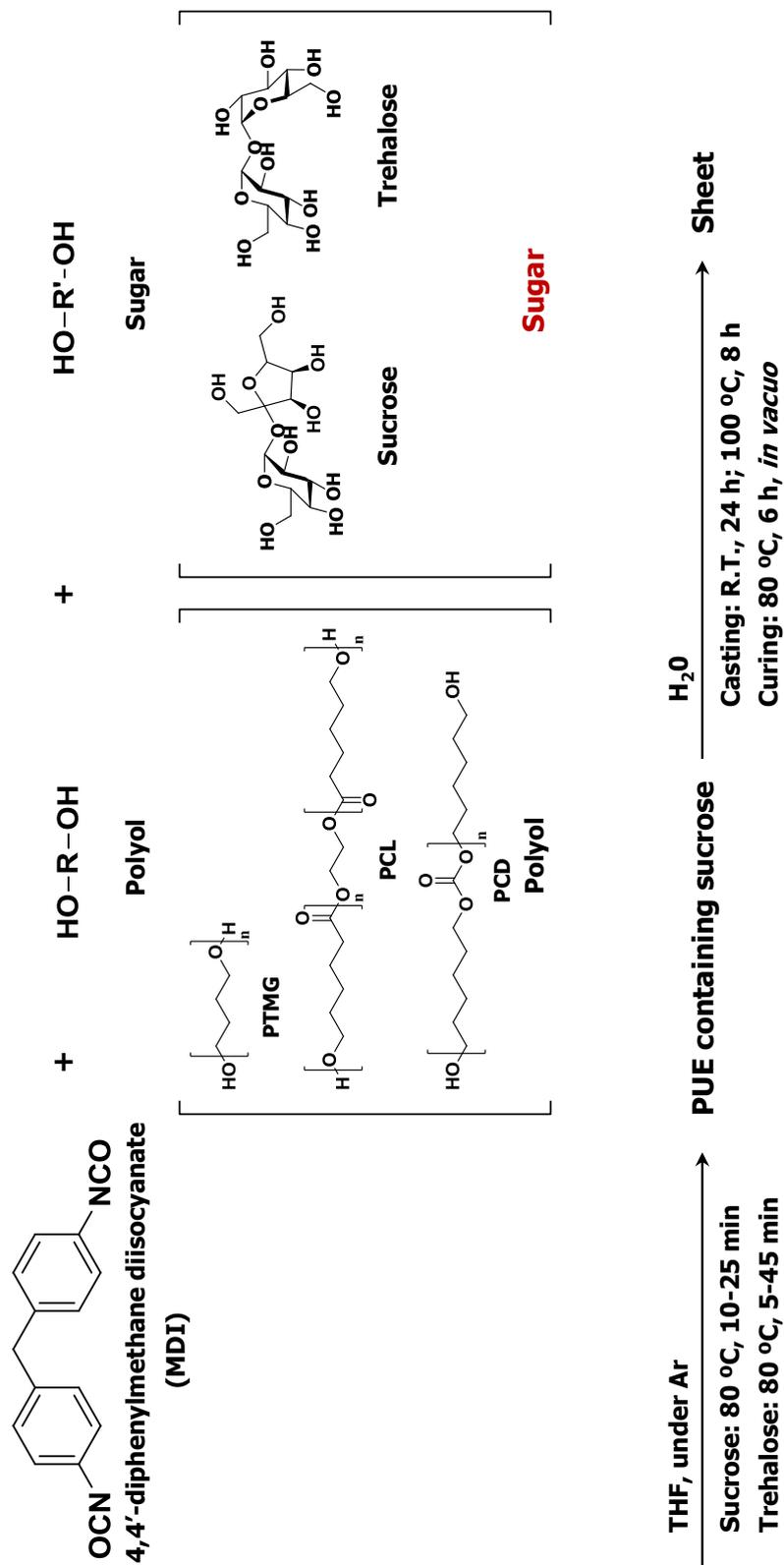


Table 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample	MDI (mol × 10 ⁻²)	Polyol ^a (mol × 10 ⁻²)	Sucrose (mol × 10 ⁻³)	Sucrose content (wt%)
PUE-Polyol-S1	2.0	0.90	0.10	1.4
PUE-Polyol-S2	2.0	0.80	0.20	3.1
PUE-Polyol-S3	2.0	0.70	0.30	5.0
PUE-Polyol-S4	2.0	0.60	0.40	7.6
PUE-Polyol-S5	2.0	0.50	0.50	10
PUE-Polyol	2.0	1.0	-	-

^a Polyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

Table 2. Synthesis of polyurethane elastomers containing trehalose.

Sample	MDI (mol × 10 ⁻²)	Polyol ^a (mol × 10 ⁻²)	Trehalose (mol × 10 ⁻³)	Trehalose content (wt%)
PUE-Polyol-T1	2.0	0.90	0.10	1.4
PUE-Polyol-T2	2.0	0.80	0.20	3.1
PUE-Polyol-T3	2.0	0.70	0.30	5.0
PUE-Polyol-T4	2.0	0.60	0.40	7.6
PUE-Polyol-T5	2.0	0.50	0.50	10
PUE-Polyol	2.0	1.0	-	-

^a Polyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

Table 3. Syntheses of chiral polyurethane elastomers containing L(+)-, D(-)-, and *meso*-tartaric acid.

Sample	MDI (mol × 10 ⁻²)	Polyol ^a (mol × 10 ⁻²)	Tartaric acid (mol × 10 ⁻³)	Tartaric acid content (wt%)
PUE-Polyol-T1(L/D/ <i>meso</i>)	2.0	0.90	0.10	0.65
PUE-Polyol-T2(L/D/ <i>meso</i>)	2.0	0.80	0.20	1.4
PUE-Polyol-T3(L/D/ <i>meso</i>)	2.0	0.70	0.30	2.3
PUE-Polyol-T4(L/D/ <i>meso</i>)	2.0	0.60	0.40	3.4
PUE-Polyol-T5(L/D/ <i>meso</i>)	2.0	0.50	0.50	4.8
PUE-Polyol	2.0	1.0	-	-

^a Polyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

(20 g) をディスポーザブルトレイに加えて、24 時間室温 (23 ± 2 °C) で静置したのち、100 °C で 8 時間加熱し、さらに減圧 (267–400 Pa) 下、80 °C で 6 時間処理することにより PU シートを成形した。PCL および PCD により調製された PUE は 24 時間 100 °C で加熱したのち、減圧 (267–400 Pa) 下、80 °C で 6 時間処理することによりスクロースあるいはトレハロースを導入した PUE のシートを成形した。

例として、PUE-PTMG-S1 の調製を示す。

スクロース (0.34 g; 0.10×10^{-2} mol) および DMF (10 mL) を 25 mL シュレンク管に秤取り、80 °C、15 分間アルゴン雰囲気にてかくはんすることで、スクロース溶液を調製した。ついで、MDI (5.0 g, 2.0×10^{-2} mol), PTMG2000 (18 g; 0.90×10^{-2} mol) および調製したスクロース溶液を還流冷却器、ガス導入管、かくはん機の付した 100 mL 四ツロセパラブルフラスコ内に加えて、80 °C で 20 分間、アルゴン雰囲気にてかくはんすることにより、PUE 溶液を調製した。

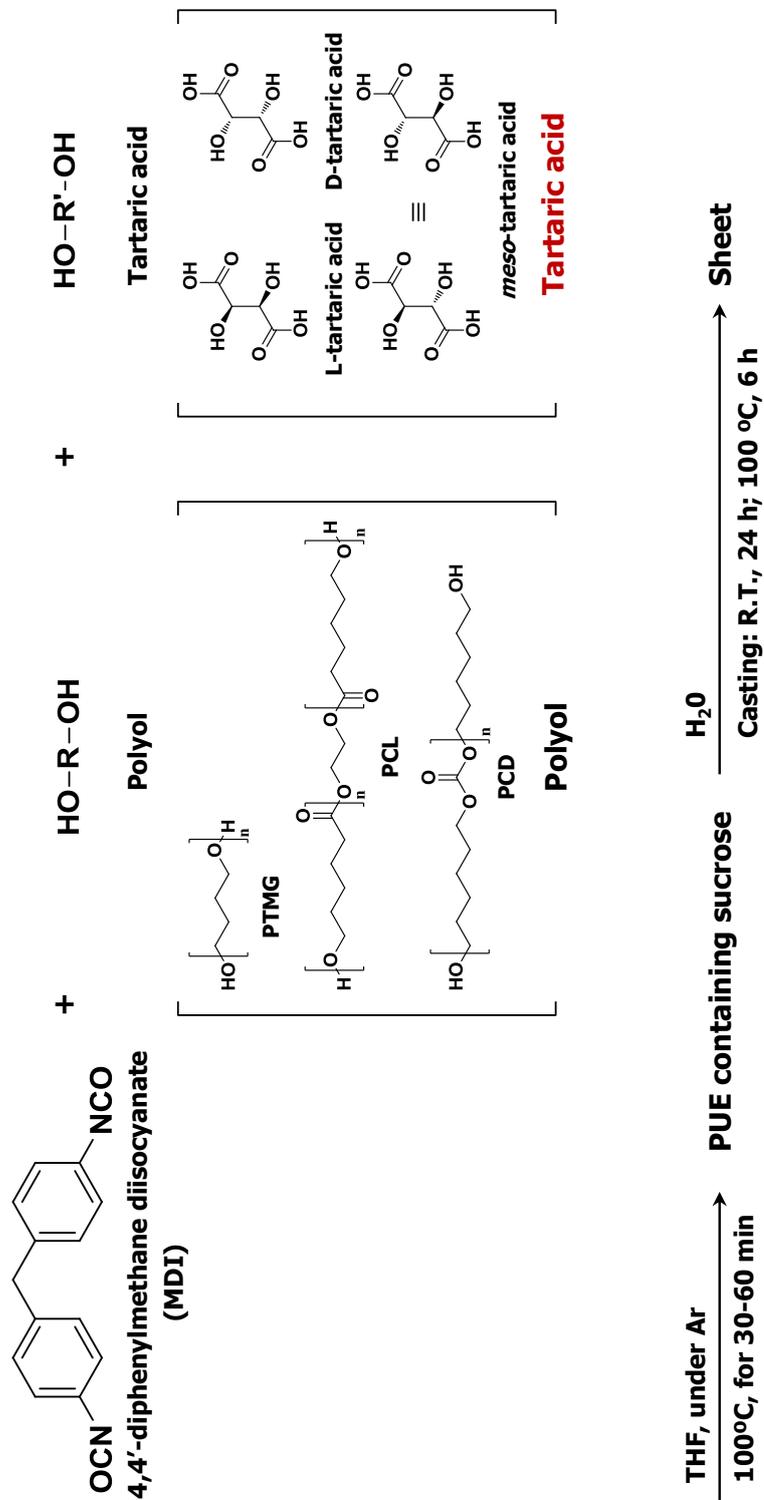
PUE 溶液 (20 g) をディスポーザブルトレイに加えて、24 時間室温 (23 ± 2 °C) で静置したのち、100 °C で 8 時間加熱し、さらに減圧 (267–400 Pa) 下、80 °C で 6 時間処理することにより、PUE-PTMG-S1 の PUE のシートを成形した。

2.2.2.2 主鎖に酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの合成

酒石酸を導入した PUE の合成は還流冷却器、ガス導入管、かくはん機の付した 100 mL 四ツロセパラブルフラスコに減圧蒸留にて精製を行った MDI および合成前に減圧乾燥をしたポリオール (PTMG, PCL, PCD) および 酒石酸 (L(+)-酒石酸, D(-)-酒石酸, *meso*-酒石酸) を適量秤取り、溶媒として THF (20 mL) を加え、100 °C で 30–60 分間かくはん (100 rpm) することにより、それぞれの濃度で酒石酸を導入した PUE を合成した (Scheme 2)。ポリオールと酒石酸とのモル重量の総和を 0.010 mol とし、酒石酸の導入率は 0.65, 1.4, 2.3, 3.4, 4.8 wt% とした (Table 3)。反応はすべてアルゴン雰囲気にて行った。

シートはキャスト法により成形を行った。PTMG により調製された PUE は溶液

Scheme 2. Synthesis of chiral polyurethane elastomers containing tartaric acid by one-shot method.



(20 g) をディスポーザブルトレイに加えて、24 時間室温 (23 ± 2 °C) で静置したのち、100 °C で 6 時間加熱することにより、PUE シートを成形した。PCL および PCD により調製された PUE は、24 時間 100 °C で加熱することにより、PUE シートを成形した。

例として、PUE-PTMG-T1L の調製を示す。

MDI (5.0 g, 2.0×10^{-2} mol), PTMG2000 (18 g; 0.90×10^{-2} mol) , L(+)-酒石酸 (0.15 g; 0.10×10^{-2} mol) , 溶媒として THF (20 mL) を還流冷却器, ガス導入管, かくはん機の付した 100 mL 四ツロセパラブルフラスコ内に加え、100 °C, 45 分間アルゴン雰囲気にてかくはんすることにより、PUE 溶液を調製した。

シートはキャスト法により成形を行った。L(+)-酒石酸を導入した PUE 溶液 (20 g) をディスポーザブルトレイに加えて、24 時間室温 (23 ± 2 °C) で静置したのち、100 °C で 6 時間加熱することにより、PUE-PTMG-T1L の PUE シートを成形した。

2.2.3 主鎖にジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの合成

2.2.3.1 ジヒドロキシアセトンの生成

DHA は一般的に常温において、より安定な二量体 (**Figure 2**) の形で存在する。そのため、使用直前に 30 分間 80 °C で加熱溶解させることで、単量体 (**Figure 2**) に変化させる必要がある。その生成機構を **Scheme 3** に示す。加熱溶解することにより、DHA 中の単量体と二量体との割合はおよそ 20:1 の割合となる。

2.2.3.2 主鎖にジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの合成

Scheme 4 に示すように、合成はプレポリマー法を用いた。また、試薬の配合は **Table 4** に示した。

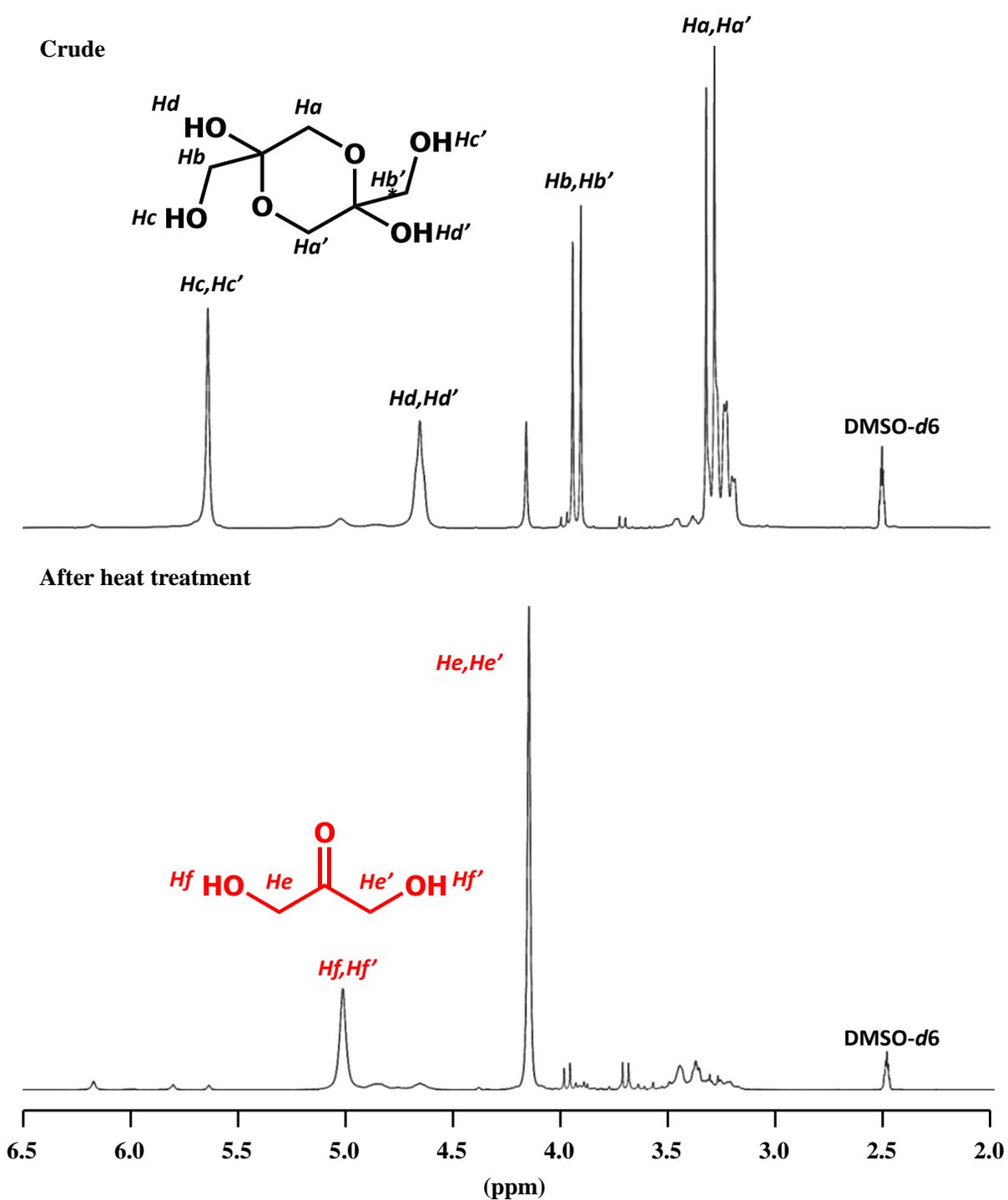
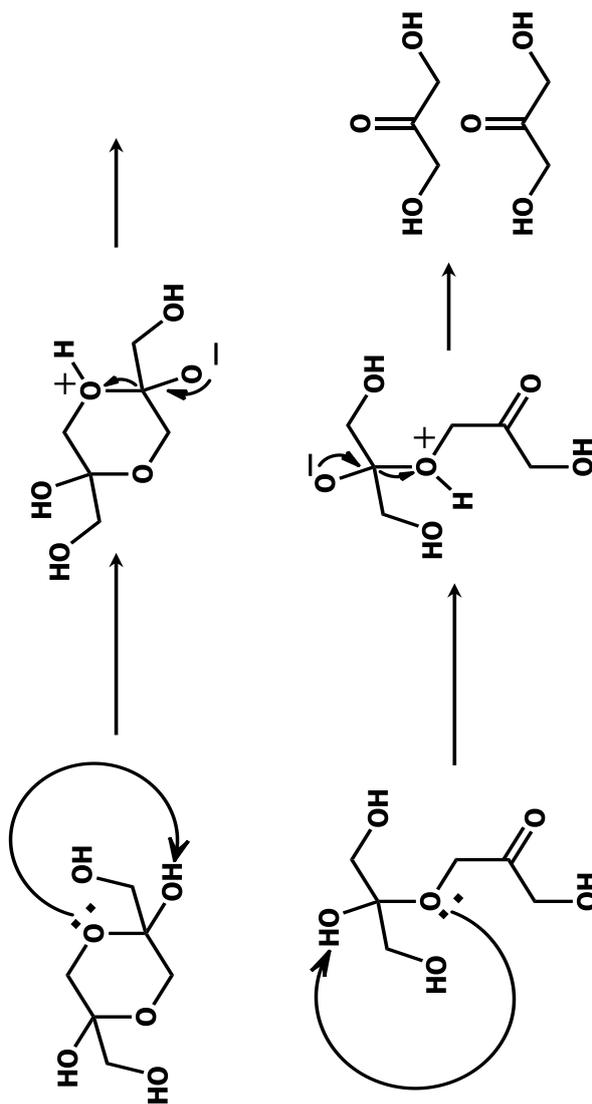


Figure 2. ^1H NMR spectra of dihydroxyacetone

Scheme 3. Generative mechanism of dihydroxyacetone.



Scheme 4. Synthesis of dihydroxy acetone or 1,4-buthane diol based polyurethane elastomers by prepolymer method.

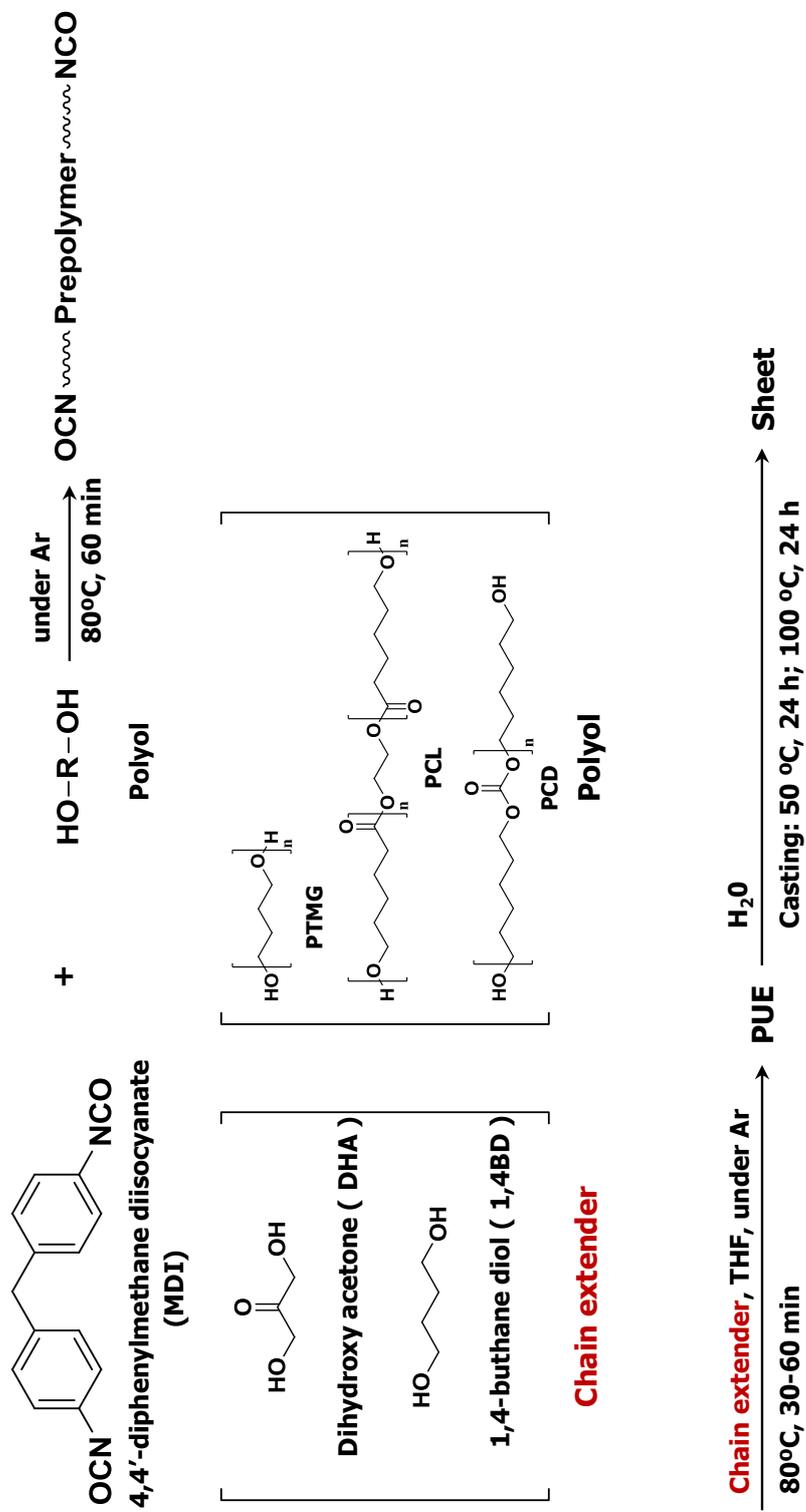


Table 4. Synthesis of DHA or 1,4BD based polyurethane elastomers.

Sample	MDI (mol × 10 ⁻²)	Polyol ^a (mol × 10 ⁻²)	aditive (mol × 10 ⁻³)	Trehalose content (wt%)
PUE-Polyol-DHA1	1.2	0.60	0.15	0.93
PUE-Polyol-DHA2	1.2	0.60	0.30	1.8
PUE-Polyol-1,4BD1	1.2	0.60	0.15	0.93
PUE-Polyol-1,4BD2	1.2	0.60	0.30	1.8
PUE-Polyol	1.2	0.60	-	-

^a Polyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

還流冷却器，ガス導入管，かくはん機の付した 100 mL 四ツロセパラブルフラスコに減圧蒸留にて精製を行った MDI (3.0g; 1.2×10^{-3} mol) および合成前に減圧乾燥をしたポリオール (PTMG, PCL, PCD) (12 g; 0.60×10^{-2} mol) を秤取り，80 °C で 60 分間かくはん (100 rpm) することにより，プレポリマー溶液を調製した。プレポリマー溶液に DHA を適量秤取り，溶媒として THF (5 mL) を加えて，さらに 30–60 分間かくはんすることにより，PUE 溶液を合成した。イソシアネート，ポリオール，添加剤のモル比は 2.0:1.0:0.50 および 2.0:1.0:0.25 とし，導入率は 0.93 および 1.8 wt% とした。反応はすべてアルゴン雰囲気にて行った。

シートはキャスト法により成形を行った。PTMG により調製された PUE は溶液 (15 g) を遠心成形機に流し込み，24 時間 50 °C で加熱したのち，100 °C で 24 時間加熱処理することにより，PUE のシートを成形した。

例として，PUE-PTMG-DHA1 の調製を示す。MDI (3.0 g; 1.2×10^{-2} mol)，および PTMG2000 (12 g; 0.60×10^{-2} mol) を還流冷却器，ガス導入管，かくはん機の付した 100 mL 四ツロセパラブルフラスコ内に加え，80 °C，60 分間アルゴン雰囲気にてかくはんすることにより，プレポリマー溶液を調製した。プレポリマー溶液に DHA (0.14g; 0.15×10^{-2} mol) と溶媒として THF (15 mL) とを加えて 80 °C，60 分間アルゴン雰囲気にてかくはんすることにより，PUE 溶液を調製した。また，DHA は使用直前に 30 分間 80 °C で加熱溶解したのちに使用した。

シートはキャスト法により成形を行った。調製した PUE 溶液 (15 g) を遠心成形機に流し込み，24 時間 50 °C で加熱したのち，100 °C で 24 時間加熱処理することにより，PUE-PTMG-DHA1 の PUE のシートを成形した。

第3章 主鎖にスクロースおよびトレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

3.1 特性評価

すべての測定は別段の指定がない限り、室温 (23 ± 2 °C) にて行った。

3.1.1 赤外分光法 (Fourier Transform Infrared; FTIR)

測定装置は日本分光株式会社 FTIR5300 を用いた。日本分光株式会社製の ATR プリズム KRS-5 を用いて、減衰全反射法 (ATR) により測定を行った。

3.1.2 核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)

測定装置は Varian Unity Plus-300 spectrometer を用いた。¹H NMR (300 MHz) および ¹³C NMR (5.4 MHz) は標準試薬としてテトラメチルシラン (TMS) , 重溶媒として重ジメチルスルホキシド (DMSO-*d*₆) を用いて測定を行った。

3.1.3 化学的性質

溶解度試験は縦横 1.5 cm 角の試料片を用意し、8 mL の有機溶媒 (ベンゼン, ヘキサン, THF, DMF, DMSO) 中に室温 (23 ± 2 °C) および 100 °C (DMF および DMSO のみ) にて 24 時間浸漬させることにより測定した。

膨潤試験は縦横 1.5 cm 角の試料片を用意し、ベンゼン (30 mL) に室温 (23 ± 2 °C) にて 24 時間浸漬したのち、試料を取り出し、表面の溶媒を拭き取った重量 (W') を測定した。さらに、試料をデシケーター中で 24 時間減圧乾燥 (30 °C/267–400 Pa) し、乾燥後の試料の重量 (W) を測定した。膨潤後の試料および乾燥後の重量変化率を膨潤度 (Rs) とした。

$$Rs (\%) = W'/W \times 100$$

3.1.4 機械的性質

硬度測定は測定装置として高分子計器株式会社 ASKER DUROMETER (JIS 規格 A 型) を使用し、試料を厚さ約 6 mm に積み重ねて測定を行った。

引張試験は測定装置としてテンシロン万能試験機 (オリエンテック社製の RTC-1225A および伸び計 U-4300) を用いた。ダンベルは JIS 規格 3 号ダンベルを用い、クロスヘッド速度は 100 mm/min に設定し測定を行った。

3.1.5 熱的性質

動的粘弾性測定 (Dynamic Mechanical Analysis; DMA) は測定装置としてセイコーインスツルメンツ社製動的粘弾測定装置 DMS6100 を用いた。測定は昇温速度 5 °C/min, 加振波数 20 Hz, 温度範囲は -100-300 °C にて行った。

示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry; DSC) は装置としてセイコーインスツルメンツ社製 TG/DTA6200 を用いた。測定は昇温速度 10 °C/min, 温度範囲は -100-300 °C, アルゴン雰囲気にて行った。約 9 mg の試料をアルミニウム製サンプルパンにとり、標準サンプルにはアルミニウムを用いた。測定は昇温速度 10 °C/min, 加振周波数 10 Hz, 温度領域 -120-200 °C にて測定を行った。

熱重量測定 (Thermo Gravimetric Analysis; TGA) は装置としてセイコーインスツルメンツ社製 TG/DTA6200 を用いた。測定は昇温速度 10 °C/min, 温度範囲は -100-300 °C, 窒素雰囲気にて行った。

3.1.6 表面測定

原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy; AFM) は測定装置としてオリンパス株式会社製走査型プローブ装置 Olympus NV2000 を用いた。カンチレバーはオリンパス株式会社製シリコンナイトライドカンチレバー (OMMCL-AC 240TS-C2) を用いて、走査範囲 1000 nm, DFM モードにて測定を行った。

3.2 スクロースを導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

3.2.1 FTIR

PUE-PTMG-S1-5 の FTIR スペクトルを **Figure 1** に示す。これらのスペクトルにより、得られた PUE の重付加反応の終了を確認した。いずれの PUE にも NCO 基に由来する 2265 cm^{-1} のピークは確認されなかった。PUE-PTMG-S5 の FTIR スペクトルはウレタン基由来の N-H 伸縮振動 3300 cm^{-1} 、種々の-CH₂-の特性吸収帯 $2940\text{--}2794\text{ cm}^{-1}$ 、ウレタン基由来の C=O 伸縮振動 1725 cm^{-1} 、C=O 伸縮振動 1705 cm^{-1} 、ウレア基由来の C=O 伸縮振動 1647 cm^{-1} 、ベンゼンの C=C 伸縮振動 1598 cm^{-1} 、アミド II (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1530 cm^{-1} 、アミド II (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1511 cm^{-1} 、ベンゼンの C=C 伸縮振動 1413 cm^{-1} 、C-H の変角振動 1365 cm^{-1} 、アミド III (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1219 cm^{-1} 、スクロースおよびポリオール の-C-O-C-の伸縮振動 1093 cm^{-1} に吸収帯を確認した。また、導入量が増加するにつれて N-H 伸縮振動が高周波側にシフトし、ウレタン基由来の C=O 伸縮振動が低周波側にシフトした。スクロースの残存 OH 基が増加する高い導入量において、C=O 基と OH 基との水素結合は増加するのに対して、NH の水素結合は緩和されることが考えられる。

3.2.2 NMR

¹H NMR および ¹³C NMR スペクトルにより、合成された PUE 中のスクロースの存在を確認した。これらの結果から、スクロースが架橋剤として PU 主鎖と結合したことが示唆される。

PUE-PTMG-S1 の ¹H NMR スペクトル (**Figure 2**); δ 8.54 (CO-NH), 7.34 and 7.08 (-C₆H₄-), 4.05 (O-CH₂), 3.78 (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), 3.31 (O-CH₂-CH₂-) and 1.49 (-CH₂-CH₂-, -CH(R)-).

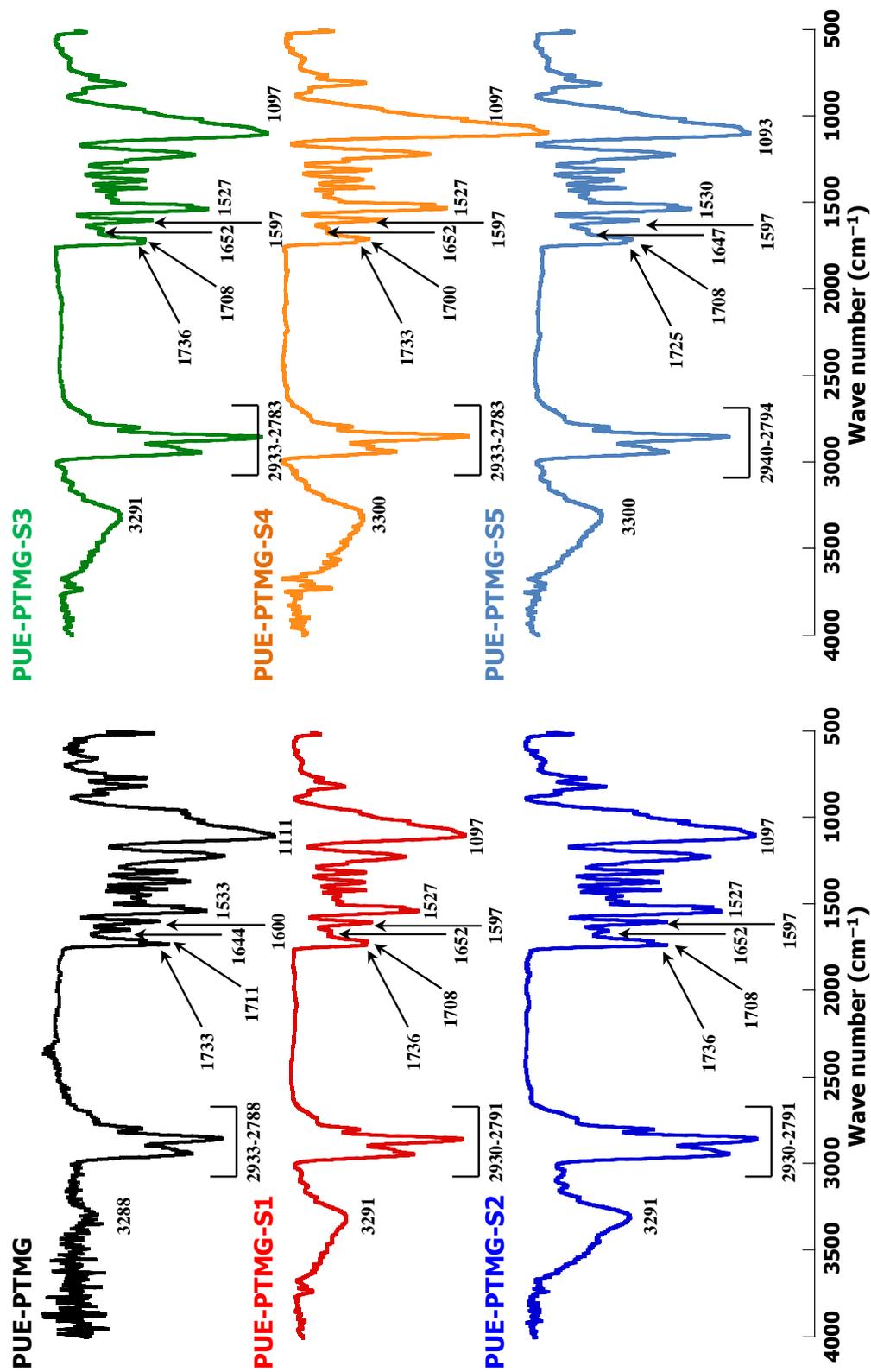


Figure 1. FTIR (ATR method) spectra of PUE-PTMG-S1-5.

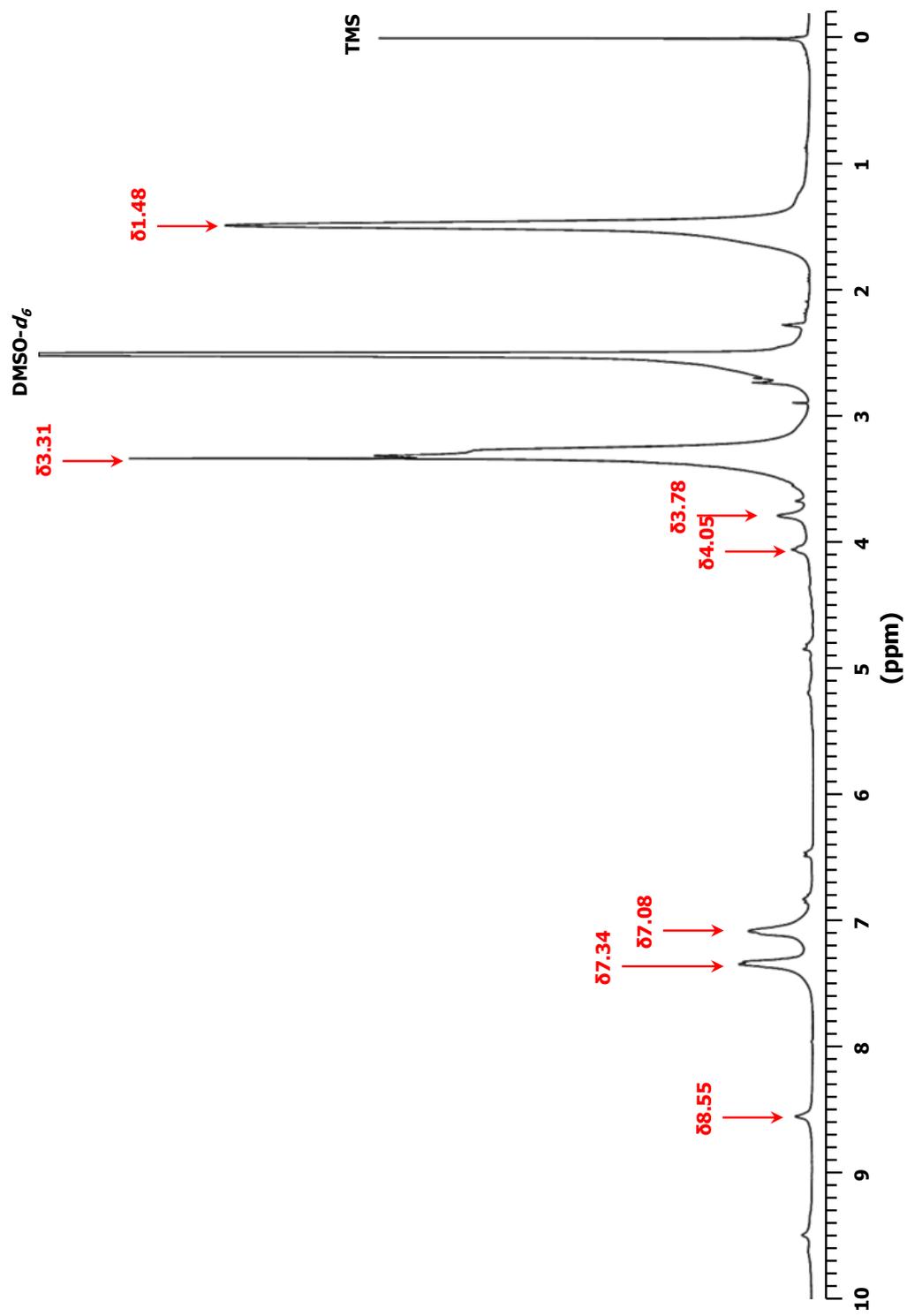


Figure 2. ^1H NMR spectrum of PUE-PTMG-S1.

PUE-PTMG-S1 の ^{13}C NMR スペクトル(**Figure 3**); δ 129 (C=C), 118 (C=C), 70 (O-CH₂), and 26 (CH₂).

3.2.3 化学的性質

得られた PUE の溶解度試験の結果を **Table 1** に示す。室温 (23 ± 2 °C) にて 24 時間放置したが、いずれの溶媒にも得られた PUE は不溶であった。しかし、ベンゼン、DMF、DMSO に対しては試験片の膨潤が確認された。THF に対してはスクロースを導入しない PUE は膨潤したのに対して、スクロースを導入した PUE はほとんど膨潤しなかった。ヘキサンに対してはいずれの PUE も膨潤しなかった。また、100 °C に加熱した DMF および DMSO にはいずれの PUE も溶解が確認され、スクロースを導入しない PUE は完全に溶解した。このことから、スクロースの架橋効果によるポリマーネットワークの形成が示唆される [1]。

得られた PUE の膨潤試験の結果を **Table 2** 示す。いずれのポリオール (PTMG, PCL, PCD) を用いた場合でも、低濃度でスクロースを導入した PUE はスクロースを導入しない PUE と比較して大きく膨潤するのに対して、導入量が増加するとともに低い膨潤率を示すようになる。これはスクロースを低濃度で導入した場合の PUE はスクロースを添加した事により分子配列が崩され相分離が生じ、分子間の自由体積が増加 (過疎化効果) したことに起因すると考えられる。またスクロースの導入量の増加に伴い膨潤率が低下したのは、スクロースの導入量の増加に伴いスクロースを起点としたポリマーネットワークが生じ、分子間に緻密化が生じ (架橋密度の増加)、相混合化が起こることによると考えられる [1]。

3.2.4 機械的性質

得られた PUE の硬度試験の結果を **Table 2** 示す。いずれのポリオール (PTMG, PCL, PCD) を用いた場合でも、少量のスクロースを導入した PUE はスクロースを導入しない PUE と比較して低い硬度を示すのに対して、導入量の増加と共に高

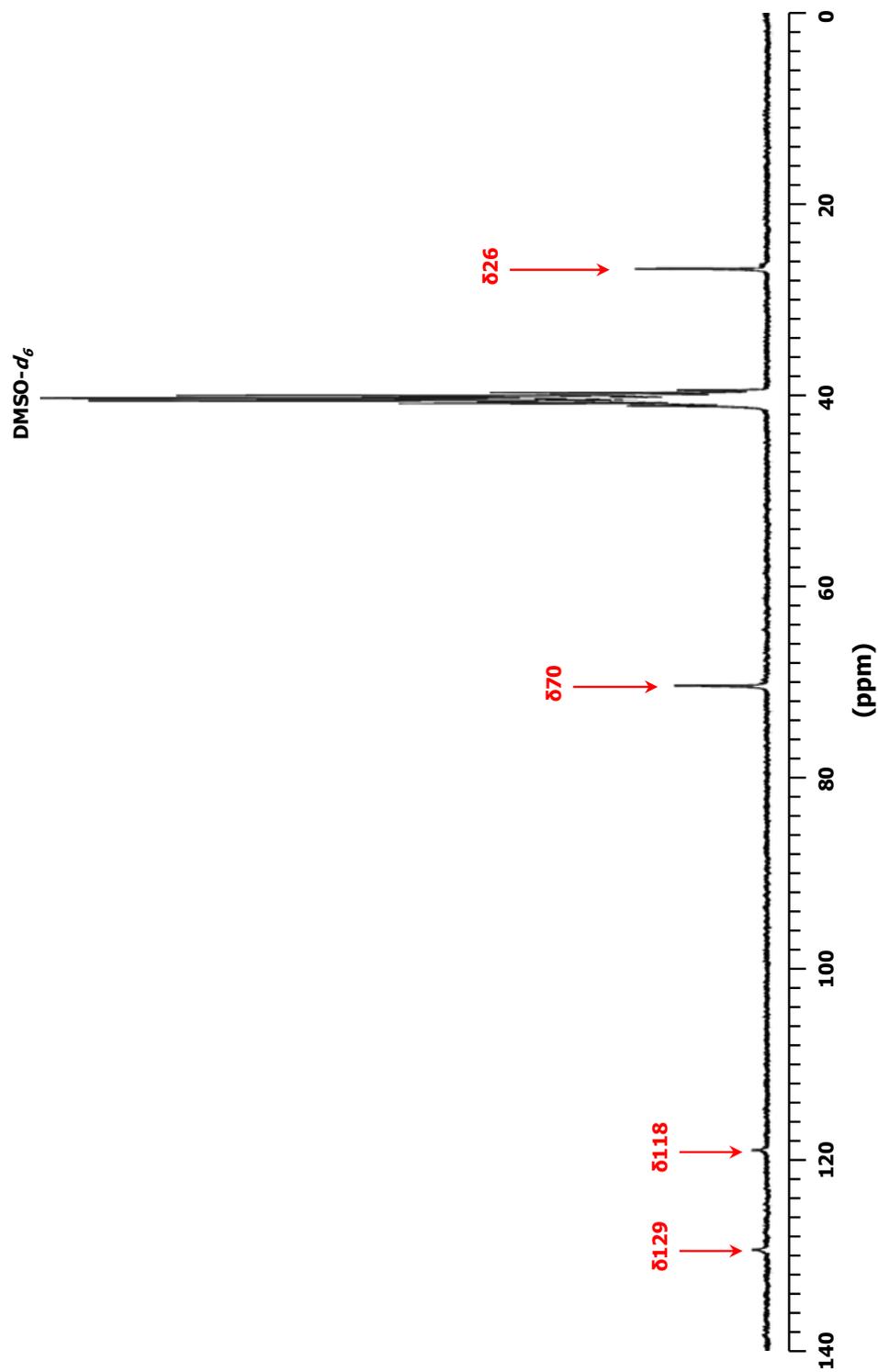


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of PUE-PTMG-S1.

Table 1. Solubilities of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample ^{a, b}	Benzene ^c	Hexane ^c	THF ^c	DMF ^d		DMSO ^d	
				23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-S1	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S2	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S3	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S4	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S5	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol	□	×	□	□	○	□	○

○: completely dissolved, △: slightly dissolved, □: swelled, ×: undissolved

^a Polyol: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

^b Measurement conditions: Solvent = benzene, hexane, THF, DMF, DMSO; measurement temperature = room temperature (23 ± 2 °C) or 100 °C (for DMF and DMSO) for 24 h.

^c Room temperature (23±2 °C).

^d Room temperature (23±2 °C) and 100 °C.

Table 2. Physical properties of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	T_g ^c (°C)	T_{10} ^d (°C)
PUE-PTMG-S1	65	294	-63.0	348
PUE-PTMG-S2	66	298	-63.1	342
PUE-PTMG-S3	71	285	-62.7	330
PUE-PTMG-S4	77	235	-61.7	310
PUE-PTMG-S5	85	220	-61.6	282
PUE-PTMG	77	229	-67.0	351
PUE-PCL-S1	62	234	-48.8	350
PUE-PCL-S2	61	229	-41.3	341
PUE-PCL-S3	65	214	-41.3	327
PUE-PCL-S4	67	213	-39.6	314
PUE-PCL-S5	86	199	-38.8	298
PUE-PCL	67	204	-45.0	338
PUE-PCD-S1	70	251	-30.4	336
PUE-PCD-S2	73	247	-27.9	331
PUE-PCD-S3	78	240	-26.1	323
PUE-PCD-S4	89	230	-25.5	311
PUE-PCD-S5	97	222	-24.4	296
PUE-PCD	79	195	-26.4	313

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23 ± 2 °C).

^b Measurement conditions: solvent = benzene, measurement temperature = room temperature (23 ± 2 °C) for 24 h.

^c Differential scanning calorimetry was performed at heating rate of 10 °C/min from -120 °C to 200 °C under an Ar atmosphere.

^d Thermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10 °C/min from 30 °C to 500 °C under an N₂ atmosphere.

い硬度を示すようになる。これらの結果から、硬度とポリマーネットワークの密度との親密な関係が示唆される。また低濃度での導入量において、膨潤率が低下するのと同様の現象が硬度試験においても観測され、膨潤度および硬度試験の結果には良い一致が見られた。

得られた PUE の引張試験の結果を **Figure 4** に示す。PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 は PUE-(PTMG/PCL/PCD)と比較して高い破壊応力を示し、PUE-(PCL/PCD)-S1 については破断伸張も上回る結果となった。また PUE-(PTMG/PCL)-S2 においても、破断強度が PUE-(PTMG/PCL)より高くなり、PUE-PCD-S1-5 はどの導入量においても比較的高い破断強度を示した。伸長結晶化は PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1,2 においては PUE-(PTMG/PCL/PCD)とほぼ同じかまたは少し高モジュラス領域に現れ、スクロースの量が増加するにつれて低モジュラス領域に現れる。また初期応力も低濃度での導入量の (PUE-(PCL/PCD)-S1 および PUE-(PTMG/PCL)-S2 においてはスクロースを導入しない PUE と同じかあるいは低く、スクロースの導入量の増加とともに初期応力は上昇する傾向が見られ、スクロースを導入しない PUE の初期応力より高い値を示した。これは膨潤度および硬度の結果と良い相関性を示し、低濃度でのスクロースの導入量における分子間の自由体積の増加および高濃度でのスクロースの導入量におけるポリマーネットワークの緻密化が示唆される [1]。

3.2.5 熱的性質

DSC により得られたガラス転移温度を **Table 2** および T_g 曲線を **Figure 5** に示す。スクロースを導入しない PUE のガラス転移温度は PTMG が -67.0 , PCL が -45.0 , PCD が -26.4 °C であるのに対して、スクロースの導入量の増加とともにガラス転移温度は上昇傾向を示した。ガラス転移温度がスクロースの導入量の増加により上昇することは、スクロースの結晶性に起因するミクロブラウン運動の束縛が起きていることを示唆する。またスクロースを導入することにより、分子鎖中の活性極性基が増加するため相混合が生じ、分子内水素結合による PU 分子鎖の自由運

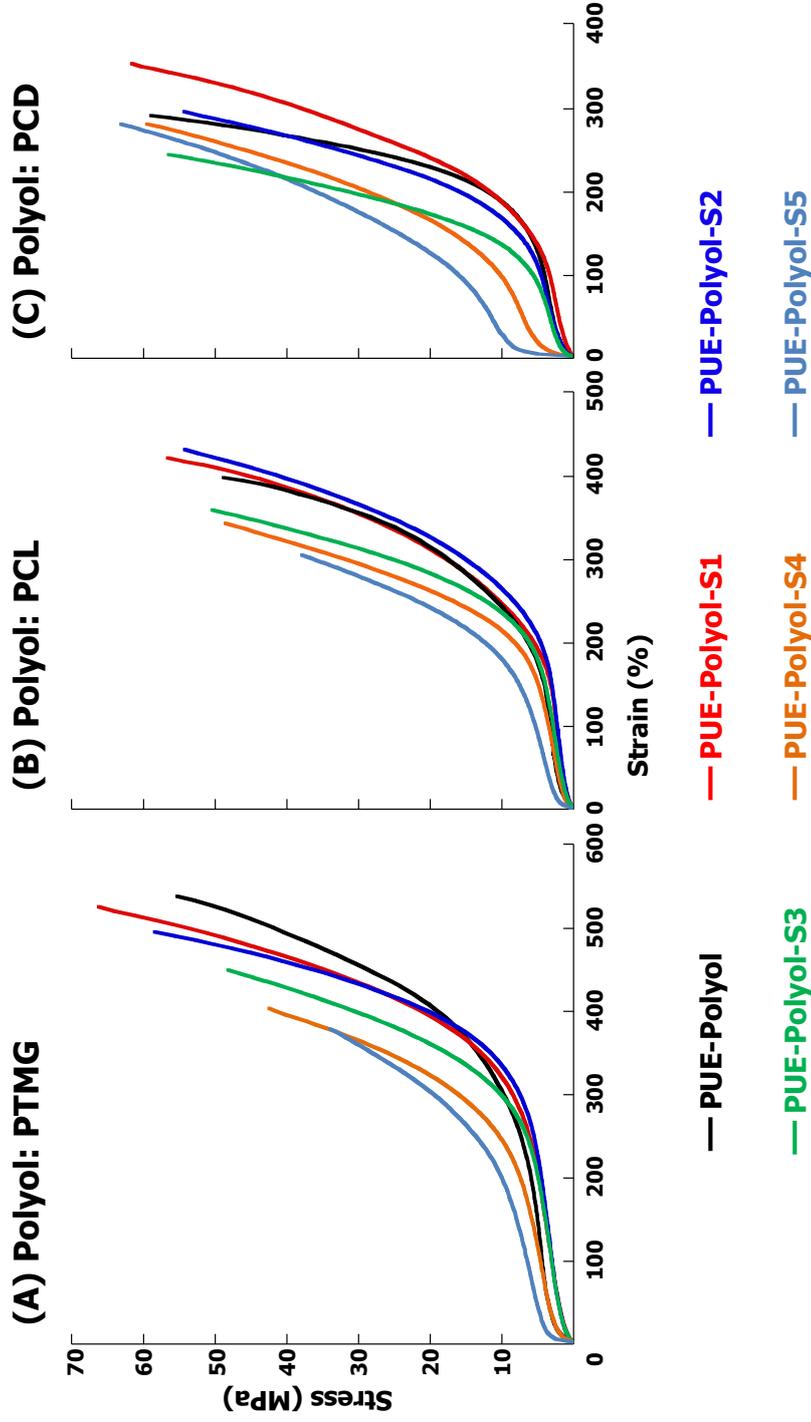


Figure 4. Tensile properties of polyurethane elastomers containing sucrose. MDI, PTMG2000, sucrose; (B) MDI, PCL2000, sucrose; (C) MDI, PCD2000, sucrose. Concentration of sucrose : Black line = 0%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

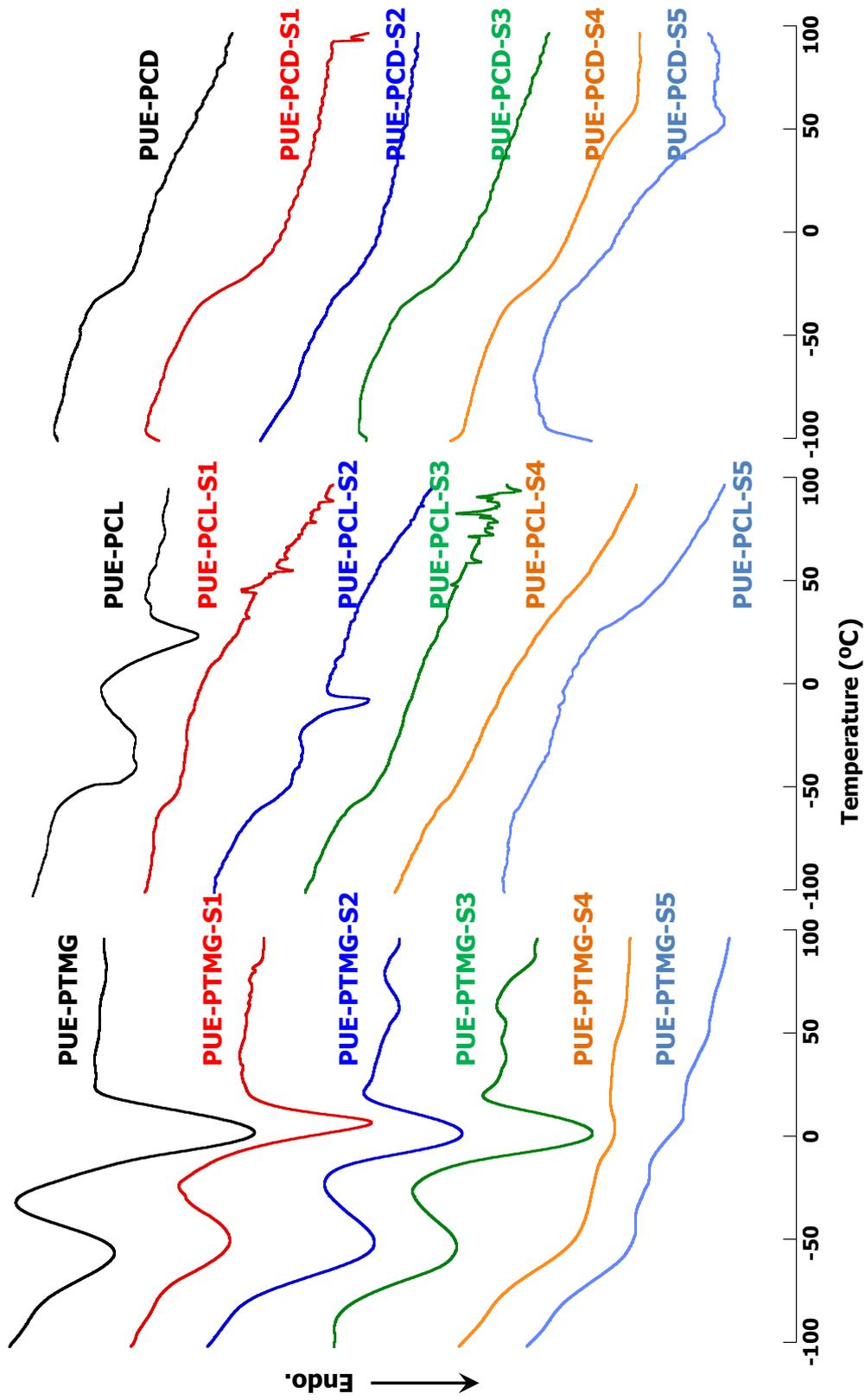


Figure 5. DSC curves of polyurethane elastomers containing sucrose.

動の束縛が起こるためであると考えられる。また導入量が増加するとともに、活性極性基も増加することから、さらなる相混合が進行し、ガラス転移温度の上昇が起こるものと考えられる。

TGAにより得られた10 wt%熱分解温度 (T_{10}) を **Table 2** に、熱分解曲線を **Figure 6** に示す。PUE-PTMG-S1-5 の熱分解温度はスクロースの導入量の増加とともにPUE-PTMG より低い値を、PUE-PCL-S1-3 はPUE-PTMG より高く、PUE-PCL-S4,5 は低い値を、PUE-PCD-S2 はPUE-PTMG とほぼ同じ値を、PUE-PCD-S3-5 は低い値を示した。これはスクロース、エーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオールのそれぞれの構造および性質に起因するものと考えられる。

得られたPUEのDMA測定の結果を **Figure 7** に示す。損失正接における主分散ピークはPTMGを用いた場合はPUE-PTMG-S1-2において高い値を示し、導入量の増加とともに形状にブロード化が観測される。また、PUE-PTMG-S4-5には高温側にもブロード化した分散ピークが観測され、スクロースに由来するマイクロブラウン運動の緩和に起因したものと考えられる。同様の現象がPCLおよびPCDを用いた場合でも観測されるものの、PCLを用いた場合にはPUE-PCL-S3の主分散ピークが最も高い値を示し、PUE-PCL-S1-2はPUE-PCLよりも低い値を示した。またPCDにおいても、PUE-PCD-S1はPUE-PCDと同等の主分散ピークの値を示すものの、PUE-PCD-S2は低い値を示した。このような現象から、結晶性の高いポリオールを用いることで相混合の進行度合いに違いが生じていることが確認される。

貯蔵弾性率において、PTMGを用いた場合はPUE-PTMG-S1-2においてガラス転移温度における曲線の傾きが大きくなっていることから、相分離構造が複雑化していることが考えられる。また弾性率は低下しているものの、ゴム平坦領域が確認されることから、エラストマーとしての性質を失っていないことが確認される。さらに、PUE-PTMG-S3からはガラス転移後のエンタルピー緩和が観測されなくなるとともに、ゴム状平坦領域もほとんど確認できなくなることから、相混合が進むことで結晶化が促進され、エラストマーとしての性質が失われることが確認さ

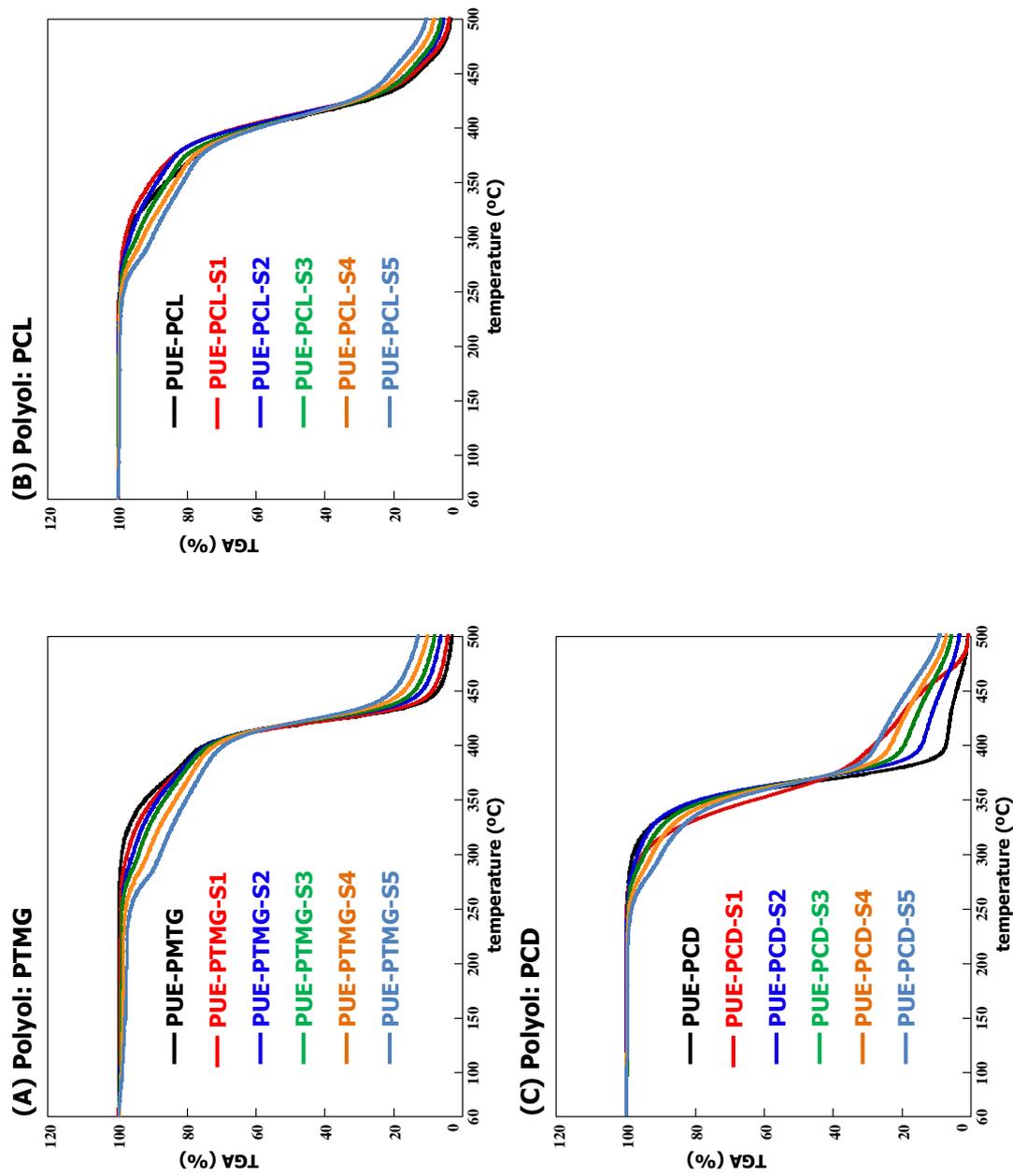


Figure 6. Thermo gravimetric analyses of polyurethane elastomers containing sucrose. (A) MDI, PTMG2000, sucrose; (B) MDI, PCL2000, sucrose; (C) MDI, PCD2000, sucrose. Concentration of sucrose : Black line = 0%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

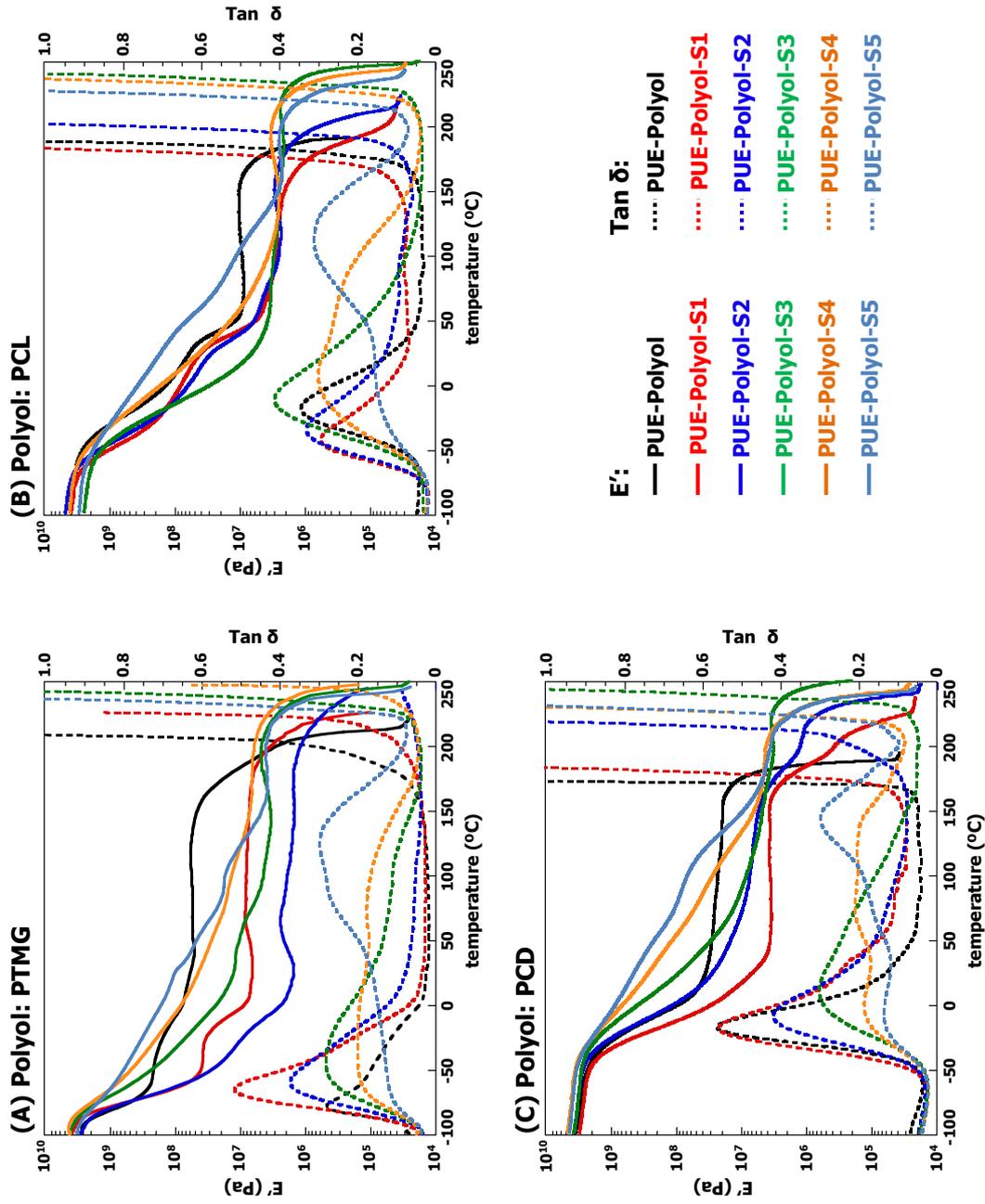


Figure 7. Dynamic mechanical analyses of polyurethane elastomers containing sucrose. (A) MDI, PTMG2000, sucrose; (B) MDI, PCL2000, sucrose; (C) MDI, PCD2000, sucrose. Concentration of sucrose : Black line = 0%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

れる。PCL および PCD を用いた場合においても同様の現象が確認されるが、PCL を用いた場合には PUE-PCL-S3 においてエンタルピー緩和が観測されないものの、ゴム状平坦領域がはっきりと確認することができる。このことから、PUE-PCL-S3 が相分離と結晶化の丁度境目に位置する濃度であることが考えられる。PCD においては PUE-PCD-S2 からゴム状平坦領域が極端に小さくなり、PUE-PCD-S1 と比較してガラス転移温度における傾きが緩やかになっていることから、この濃度において既に相混合による結晶化が大きく進んでいることが考えられる。

3.2.6 表面測定

AFM により、スクロースを導入した PUE の表面の相分離構造の状態が検討された。その結果を **Figure 8** に示す。スクロースを導入した PUE のポリマー構造内で、配列による不均一な状態が観測され、相分離の発現が認められた。画像の中に、ハードおよびソフトのマイクロ相が、それぞれ明および暗領域として表れた。ハードセグメント濃度 (スクロース濃度) の増加に伴い、ポリマー表面に変化が表れ、スクロースを導入した PUE のシートはスクロースを導入しない PUE より、表面状態は拡大されたなめらかな領域を持つ相混合の状態となる。スクロースの量が増加するにつれ、相混合状態が進行し厚みを増し、表面構造もよりなめらかな平面となる。これは化学的、機械的、熱的性質の結果と良い一致を示し、それぞれの結果を支持するものである。

3.2.7 スクロースを導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

通常 NCO 基は塩基性が強い置換基に対して優位的に反応する。水酸基に対する反応性は第 1 級 > 第 2 級 > 第 3 級の順で反応が進行する。しかし、スクロースのもつ八つの水酸基は糖類特有の立体構造によって分子内水素結合することで、水酸基の酸性度は変化をする。最も優位的に反応する水酸基はグルコース側の 6 位に置換する 1 級アルコールとフルクトース側の 6 位に置換する 1 級アルコールと

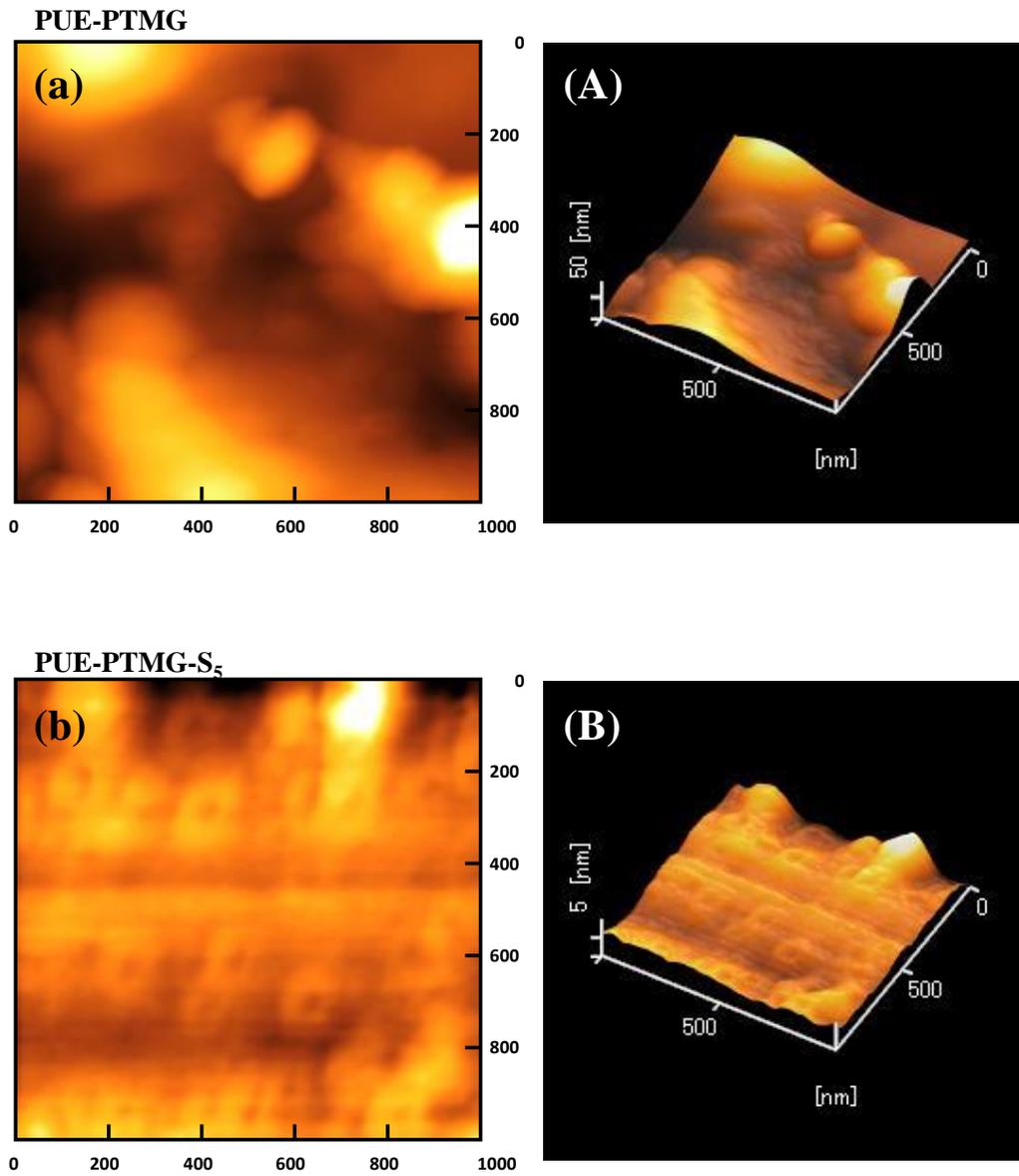


Figure 8. Atomic force microscopy images of polyurethane elastomer without sucrose (PUE-PTMG) and polyurethane elastomer containing sucrose (PUE-PTMG-S₅). (a) and (b) : two dimensions; (A) and (B): three dimensions.

であり、フルクトース側の 1 位に置換する 1 級アルコールは、グルコース側の 4 位に置換する 2 級アルコールと同程度の酸性度であり、さらに、フルクトース側の 4 位に置換する 2 級アルコールの方が低い酸性度となることから、こちらの方がイソシアネートに対する反応性は高い [2]。

実際にモデル実験として、スクロースとイソシアナートとしてフェニルイソシアナートとを用いウレタン化反応を行った。スクロースの $^1\text{H NMR}$ (Figure 9) およびスクロースとフェニルイソシアナートのモル比を 1:8 とし、時間の経過による変化を $^1\text{HNMR}$ (Figure 10) により測定した。

スクロースの 1 級および 2 級合わせて八つの水酸基は、その構造に (電子的および立体的効果など) 大きく影響されることが示唆される。NCO 基と水酸基とのモル比が 1:8 (インデックス=1) の時でも、スクロースの添加 24 分後には全ての水酸基は NCO 基と反応することが明らかになった。故に、今回の NCO 基の過剰な条件での反応では全ての水酸基が反応していると考えられる。

スクロースの持つ水酸基の反応性および解析された性質から予測される高次構造を Figure 11 に示す。I の構造は比較的反応性の高い五つの水酸基により架橋された分子モデルであり、イソシアネート過剰となる低い導入率において、多くの割合を占める構造であると考えられる。この構造を多く持った場合には長い分子鎖を一点だけで束ねるため、その周囲に多くの自由体積が生じることが予測される。したがって、スクロースの低濃度での導入量における PUE の軟質化が起きると考えられる。II の構造は最も優位的に反応する三つの水酸基のみにより架橋された分子モデルであり、水酸基が多くなるスクロースの高濃度の導入率において、多くの割合を占める構造であると考えられる。III の構造は二つの 1 級アルコールのみと反応した分子モデルであり、スクロースの高濃度での導入率の PUE にのみ部分的に存在すると考えられる。このように、高濃度での導入率においては余剰の水酸基が分子鎖同士を水素結合により緻密化させると推測される。

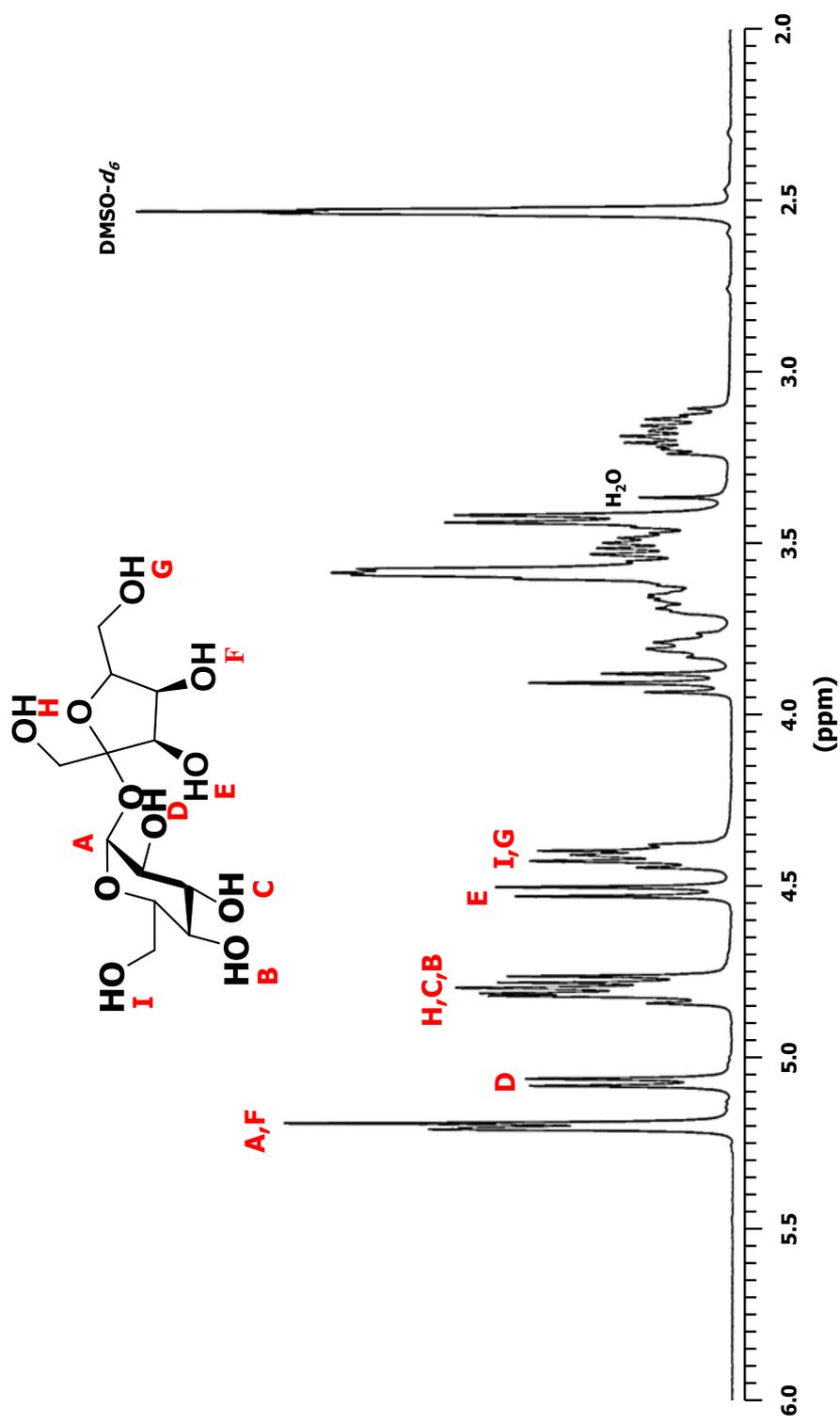


Figure 9 ¹H NMR spectrum of Sucrose.

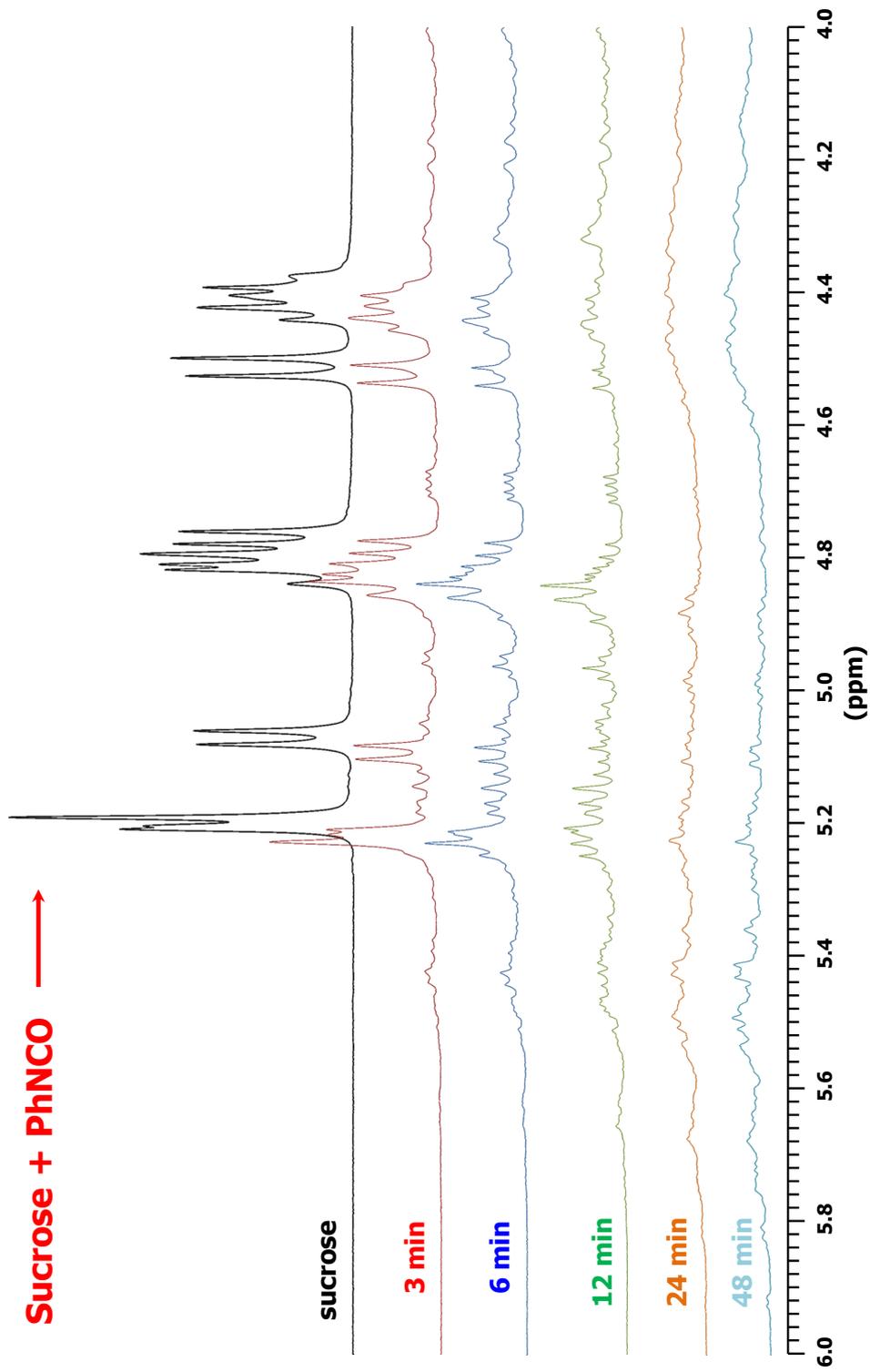


Figure 10. ¹H NMR spectra of reactive progress (Sucrose + Phenyl isocyanate).

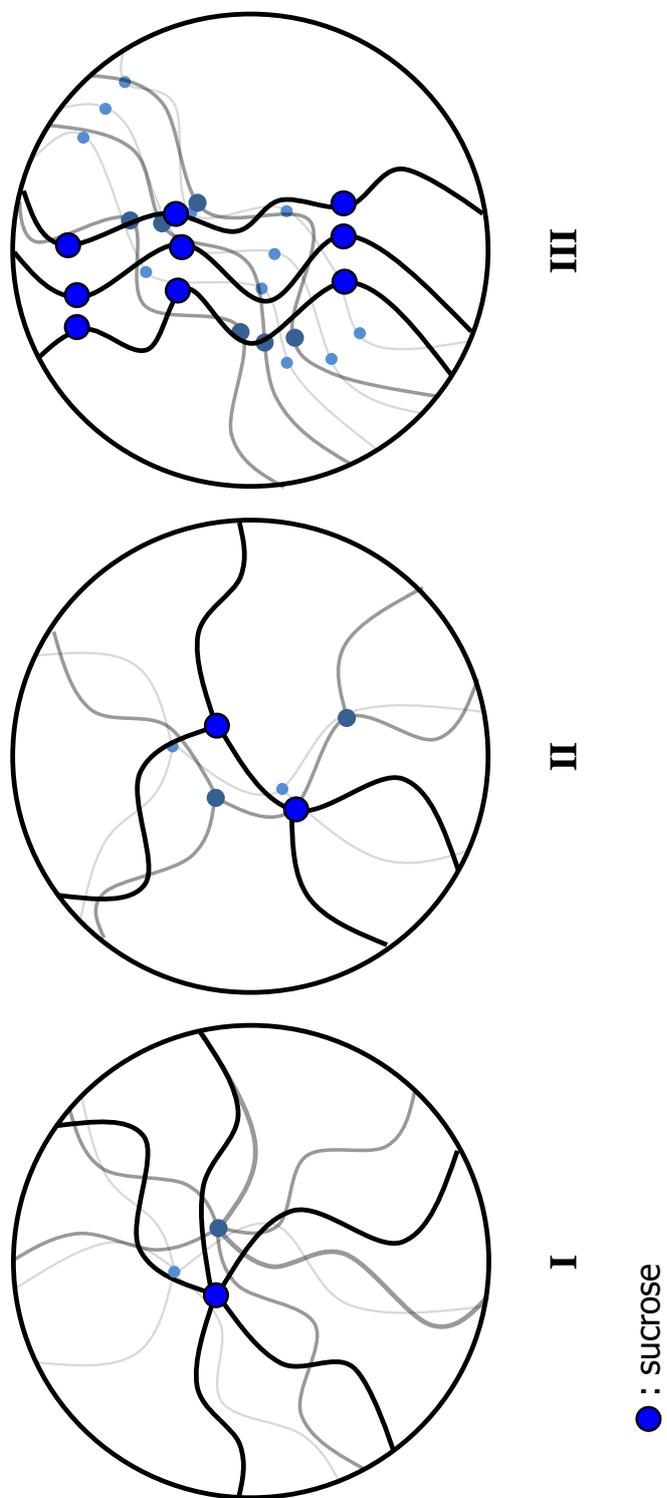


Figure 11. Possible interpenetrating polymer networks in PUEs containing sucrose.

3.3 トレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

3.3.1 FTIR

PUE-PTMG-T1-5 の FTIR スペクトルを **Figure 12** に示す。これらのスペクトルにより得られた PUE の重付加反応の終了を確認した。いずれの PUE にも NCO 基に由来する 2265 cm^{-1} のピークは確認されず、N-H 伸縮振動 3401 cm^{-1} 、ウレタン基由来の N-H 伸縮振動 3307 cm^{-1} 、種々の $-\text{CH}_2-$ の特性吸収帯 2940 cm^{-1} 、 2852 cm^{-1} 、 2794 cm^{-1} 、ウレタン基由来の C=O 伸縮振動 1725 cm^{-1} 、ウレア基由来の C=O 伸縮振動 1647 cm^{-1} 、ベンゼンの C=C 伸縮振動 1598 cm^{-1} 、アミド II (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1530 cm^{-1} 、ベンゼンの C=C 伸縮振動 1413 cm^{-1} 、C-H の変角振動 1365 cm^{-1} 、アミド III (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1219 cm^{-1} 、トレハロースおよびポリオール の $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ の伸縮振動 1093 cm^{-1} に吸収帯を確認した。

これらの IR の結果から、トレハロースが架橋剤として機能し、PUE の主鎖に導入できたことが示唆される。

3.3.2 NMR

^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルにより、合成された PUE 中のトレハロースの存在を確認した。この結果から、トレハロースが架橋剤として PU 主鎖と結合したことが示唆される。

PUE-PTMG-T1 の ^1H NMR スペクトル (**Figure 13**); $\delta 8.54$ (CO-NH), 7.31 and 7.08 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4.05 and 3.27 (O- CH_2), 3.78 ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$), and 1.49 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{R})-$)

PUE-PTMG-T1 の ^{13}C NMR スペクトル (**Figure 14**); $\delta 154-147$ (Urethane: C=O), $\delta 138-135$ (Urea: C=O), 129 (C=C), 118 (C=C), 115 (C=C), 70 (O- CH_2), and 26 (CH_2).

3.3.3 化学的性質

得られた PUE の溶解度試験の結果を **Table 3** に示す。室温 ($23 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) において

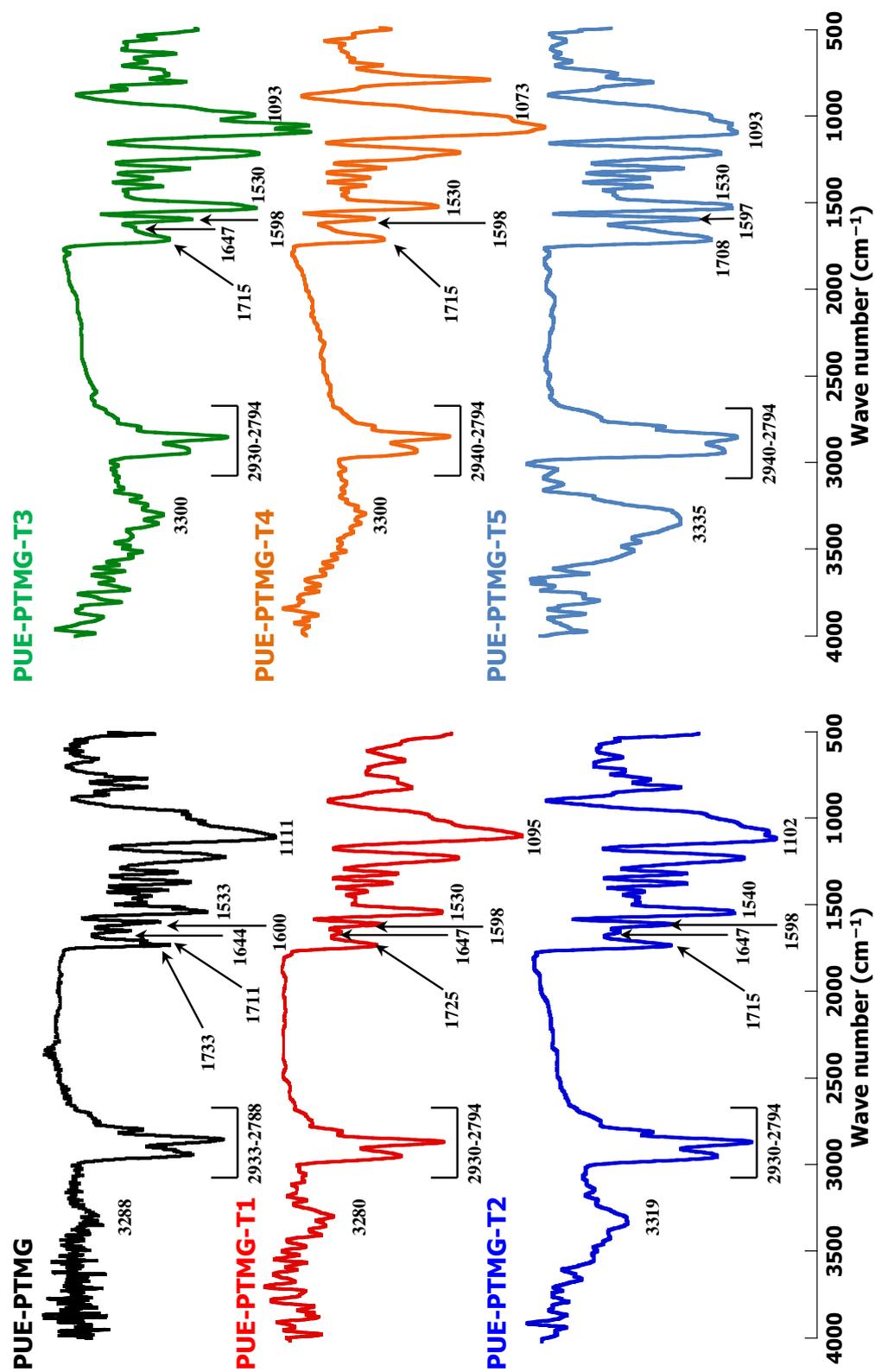


Figure 12. FTIR (ATR method) spectra of PUE-PTMG-T1-5.

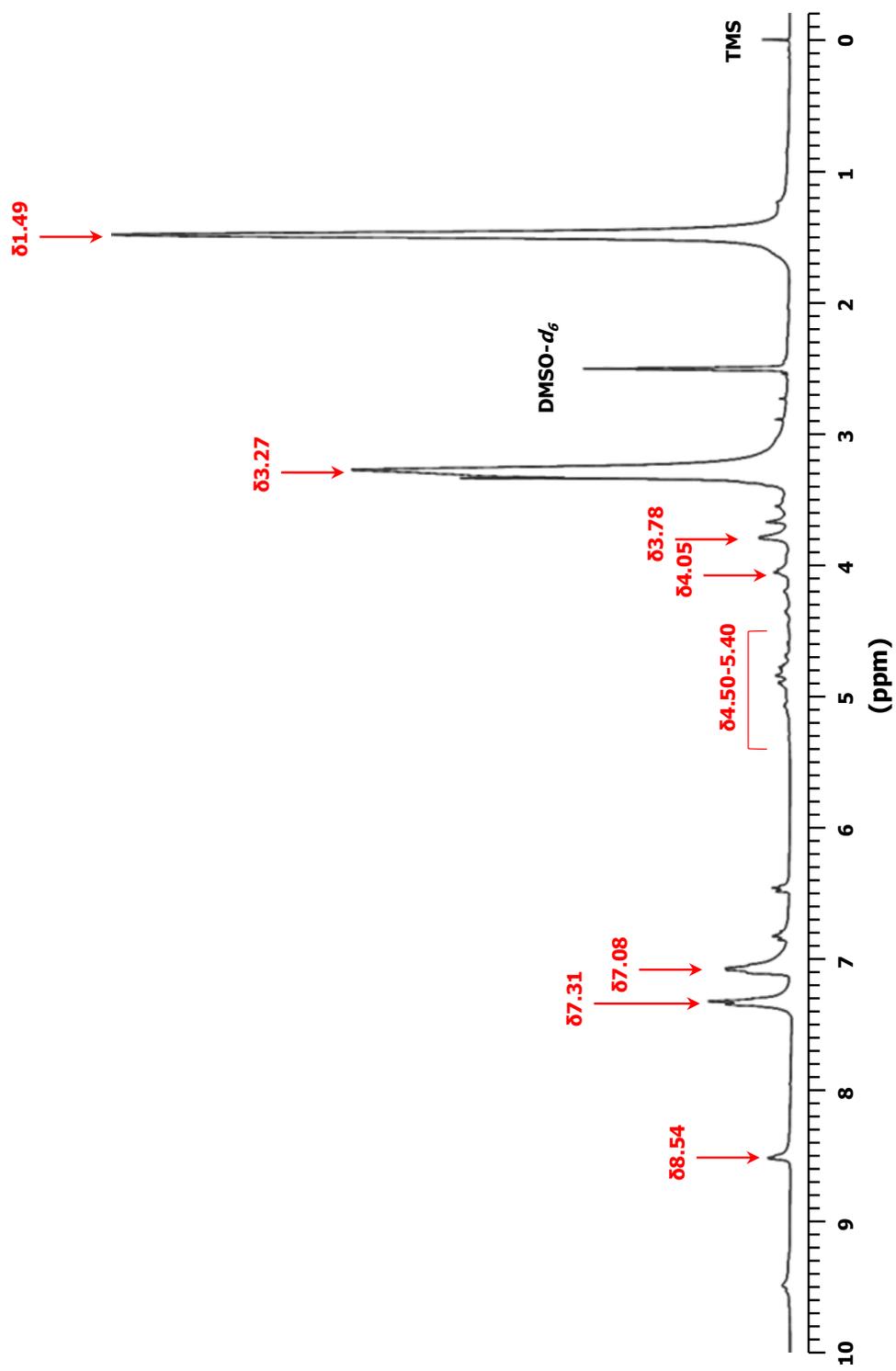


Figure 13. ¹H NMR spectrum of PUE-PTMG-T1.

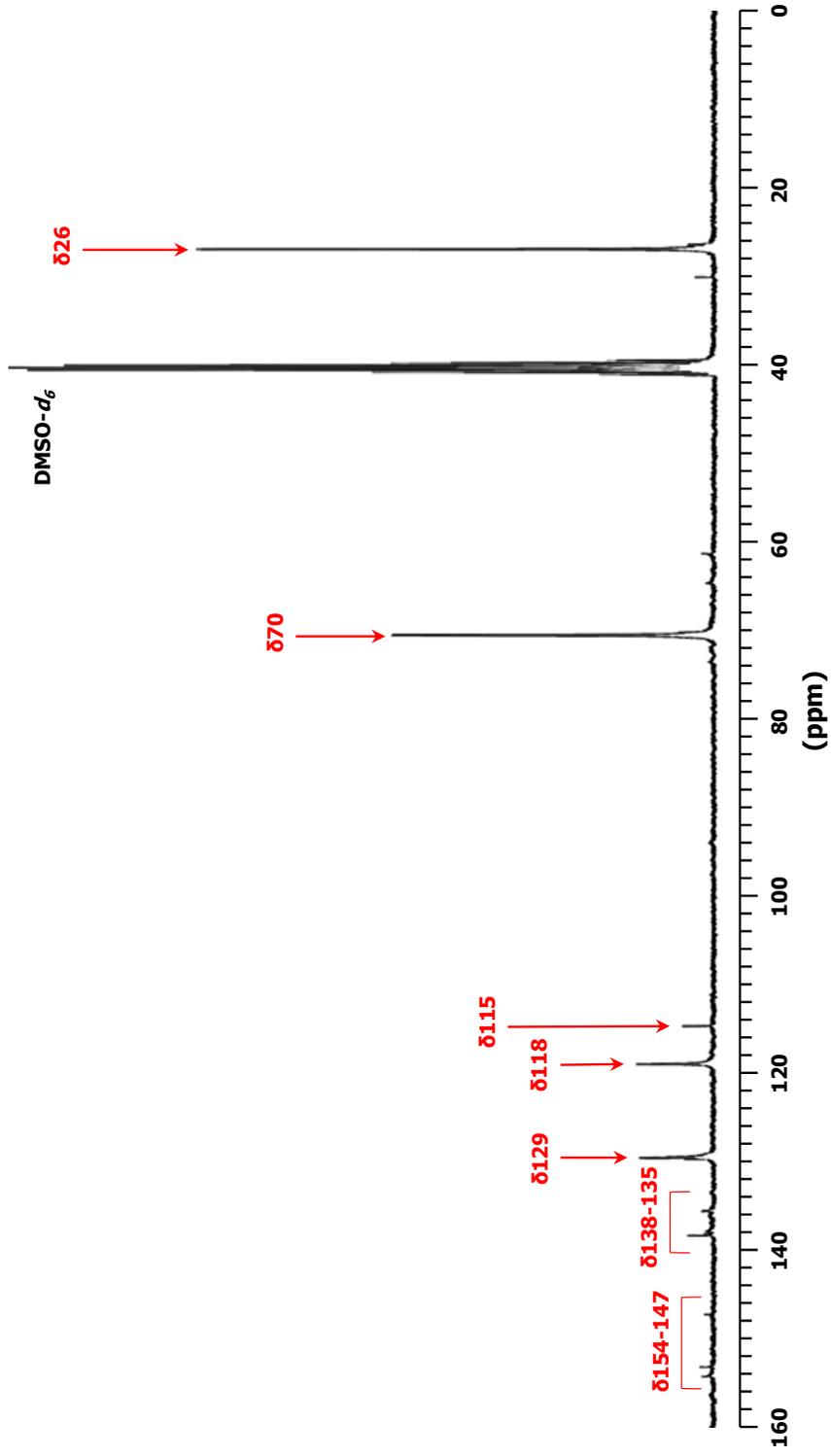


Figure 14. ^{13}C NMR spectrum of PUE-PTMG-T1.

Table 3. Solubilities of polyurethane elastomers containing trehalose.

Sample ^{a, b}	Benzene ^c	Hexane ^c	THF ^c	DMF ^d		DMSO ^d	
				23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-T1	□	×	□	□	Δ	□	Δ
PUE-Polyol-T2	□	×	□	□	Δ	□	Δ
PUE-Polyol-T3	□	×	□	□	Δ	□	Δ
PUE-Polyol-T4	□	×	□	□	Δ	□	Δ
PUE-Polyol-T5	□	×	□	□	Δ	□	Δ
PUE-Polyol	□	×	□	□	○	□	○

○: completely dissolved, Δ: slightly dissolved, □: swelled, ×: undissolved

^a Polyol: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

^b Measurement conditions: Solvent = benzene, hexane, THF, DMF, DMSO; measurement temperature = room temperature (23 ± 2 °C) or 100 °C (for DMF and DMSO) for 24 h.

^c Room temperature (23±2 °C).

^d Room temperature (23±2 °C) and 100 °C.

はいずれの溶媒にも不溶であったが、ベンゼン、THF、DMF、DMSO に対しては試験片の膨潤が確認された。ヘキサンに対してはいずれの PUE も膨潤しなかった。また、100 °C に加熱した DMF および DMSO にはいずれの PUE も溶解が確認され、トレハロースを導入しない PUE は完全に溶解した。これらの結果は、スクロースを導入した PUE により得られた結果と同様のものであり、トレハロースを用いた場合においても、同様の架橋効果によるポリマーネットワークの形成が確認できる。

得られた PUE の膨潤試験の結果を **Table 4** 示す。いずれのポリオール (PTMG, PCL, PCD) を用いた場合でも、低濃度でトレハロースを導入した PUE はトレハロースを導入しない PUE と比較して大きく膨潤するのに対して、トレハロースの導入量の増加とともに低い膨潤率を示すようになる。トレハロースを低濃度で導入した場合の PUE はスクロースの導入と同様にトレハロースを添加した事により分子配列が崩され相分離が生じ、分子間の自由体積が増加（過疎化効果）したことに起因すると考えられる。またトレハロースの導入量の増加に伴い膨潤率が低下したのはトレハロースの導入量の増加に伴い、トレハロースを起点としたポリマーネットワークが生じ、分子間に緻密化が生じ、相混合化が起こることによると考えられる [1]。

このように、スクロースを導入した PUE とほとんど変わらない結果が得られたことから、トレハロースの導入量においても、低濃度での導入量による自由体積の増加および高濃度での導入量によるポリマーネットワークの緻密化が示唆される。

3.3.4 機械的性質

得られた PUE の硬度試験の結果を **Table 4** 示す。いずれのポリオールを用いた場合でも、少量のトレハロースを導入した PUE はトレハロースを導入しない PUE と比較して低い硬度を示すのに対して、トレハロースの導入量の増加とともに高

Table 4. Physical properties of polyurethane elastomers containing trehalose.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	T_g ^c (°C)	T_{10} ^d (°C)
PUE-PTMG-T1	61	340	-64.3	352
PUE-PTMG-T2	63	315	-63.4	345
PUE-PTMG-T3	66	308	-60.3	340
PUE-PTMG-T4	73	290	-57.5	335
PUE-PTMG-T5	83	275	-57.2	331
PUE-PTMG	77	229	-67.0	351
PUE-PCL-T1	60	250	-44.4	347
PUE-PCL-T2	67	230	-41.0	346
PUE-PCL-T3	76	210	-39.1	338
PUE-PCL-T4	81	196	-36.5	346
PUE-PCL-T5	92	173	-34.2	328
PUE-PCL	79	204	-45.0	338
PUE-PCD-T1	67	265	-26.8	335
PUE-PCD-T2	70	250	-25.6	333
PUE-PCD-T3	86	239	-22.0	330
PUE-PCD-T4	91	223	-20.5	327
PUE-PCD-T5	95	208	-20.6	325
PUE-PCD	73	199	-26.4	331

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23 ± 2 °C).

^b Measurement conditions: Solvent = benzene, measurement temperature = room temperature (23 ± 2 °C) for 24 h.

^c Differential scanning calorimetry was performed at a heating rate of 10 °C/min from -120 °C to 200 °C under an Ar atmosphere.

^d Thermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10 °C/min from 30 °C to 500 °C under an N₂ atmosphere.

い硬度を示すようになる。この結果からも、スクロースを導入した PUE と同様に、PUE のポリマーネットワークの密度と硬度との密接な関係が示唆されるとともに、トレハロースの低濃度での導入量による PUE の自由体積の増加および高濃度での導入量によるポリマーネットワークの緻密化が考えられる。

得られた PUE の引張試験の結果を **Figure 15** に示す。PUE-(PCL/PCD)-T1 は PUE-(PCL/PCD)と比較して高い破断応力を示し、PUE-PCD-T1 については破断伸張も上回る結果となった。PUE-PTMG-T1 は PUE-PTMG と比較して、若干低い破断応力および伸度を示す結果となったが、ほぼ同等の性能が得られている。また、PUE-PTMG-T2 においても、破断伸度が PUE-PTMG よりも高くなり、PUE-PCL-T1-5 は比較的高い破断応力を示した。伸長結晶化は PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1,2 においては PUE-(PTMG/PCL/PCD)とほぼ同じか、または少し高モジュラス領域に現れ、トレハロースの量が増加するにつれて低モジュラス領域に現れる。初期応力の変化についても、PUE-PTMG-T1-5, PUE-(PCL/PCD)-T1,2 はトレハロースを導入しない PUE よりも低く、PUE-PCL-T3 はほぼ同じ、PUE-PCL-T4,5 および PUE-PCD-T3-5 は高い。引張試験と硬度試験との結果により相関性が見られた。

3.3.5 熱的性質

DSC により得られたガラス転移温度 (T_g) を **Table 4** および DSC 曲線を **Figure 16** に示す。トレハロースを導入しない PUE のガラス転移温度はそれぞれ PTMG が -67.0 、PCL が -45.0 、PCD が -26.4 °C であるのに対して、トレハロースの導入量の増加とともに、ガラス転移温度に上昇傾向が見られた。

TGA により得られた 10 wt% 熱分解温度 (T_{10}) を **Table 4** に、熱分解曲線を **Figure 17** に示す。熱分解温度もトレハロースの導入量の増加とともに減少する傾向が確認されるが、これも、スクロースと同様にトレハロース中のグルコシド結合の熱分解に起因する結果であると考えられる。

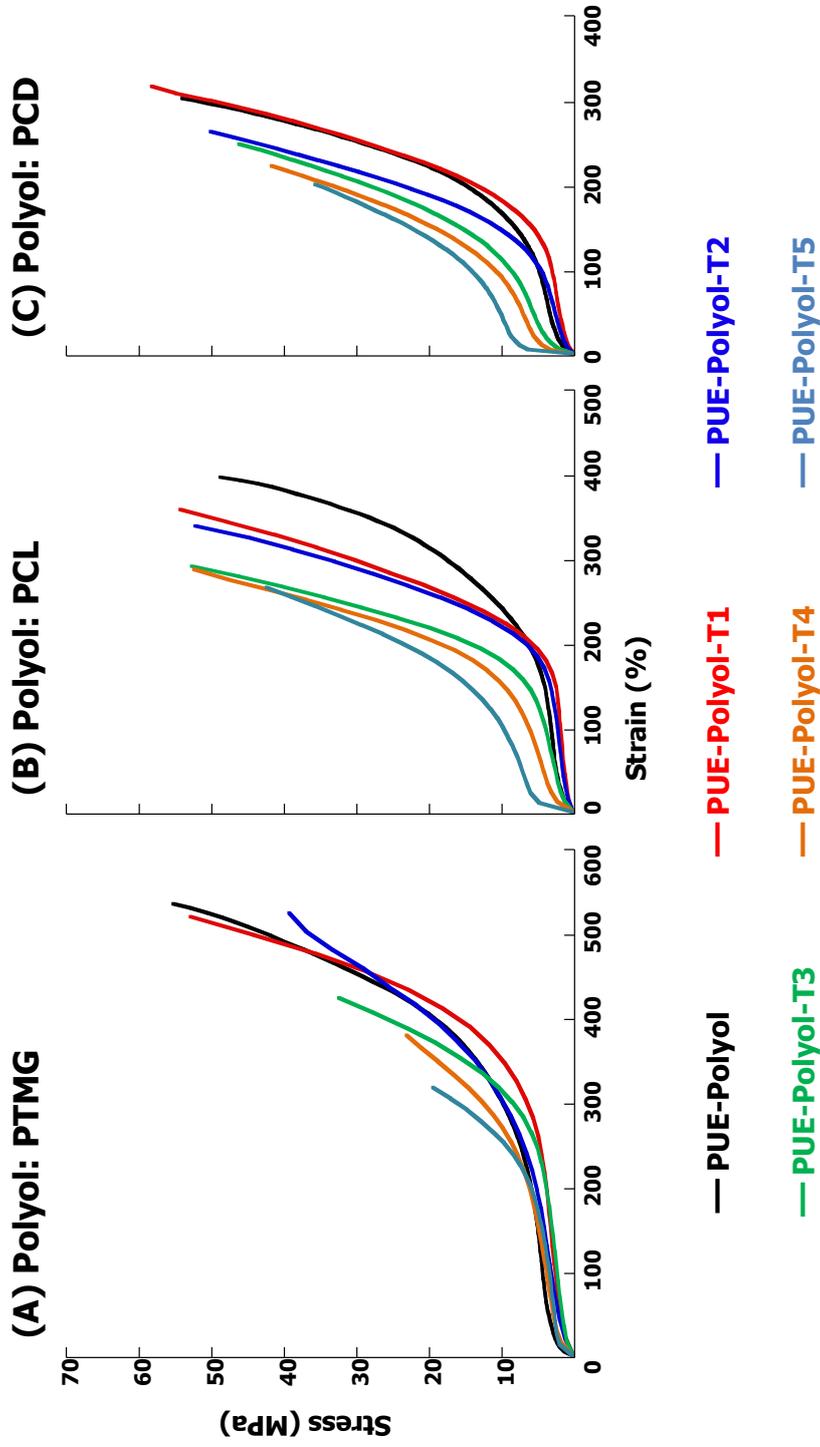


Figure 15. Tensile properties of polyurethane elastomers containing trehalose.
 (A) MDI, PTMG2000, trehalose; (B) MDI, PCL2000, trehalose; (C) MDI, PCD2000, trehalose.
 Concentration of trehalose: Black line = 0 %, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%,
 Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%

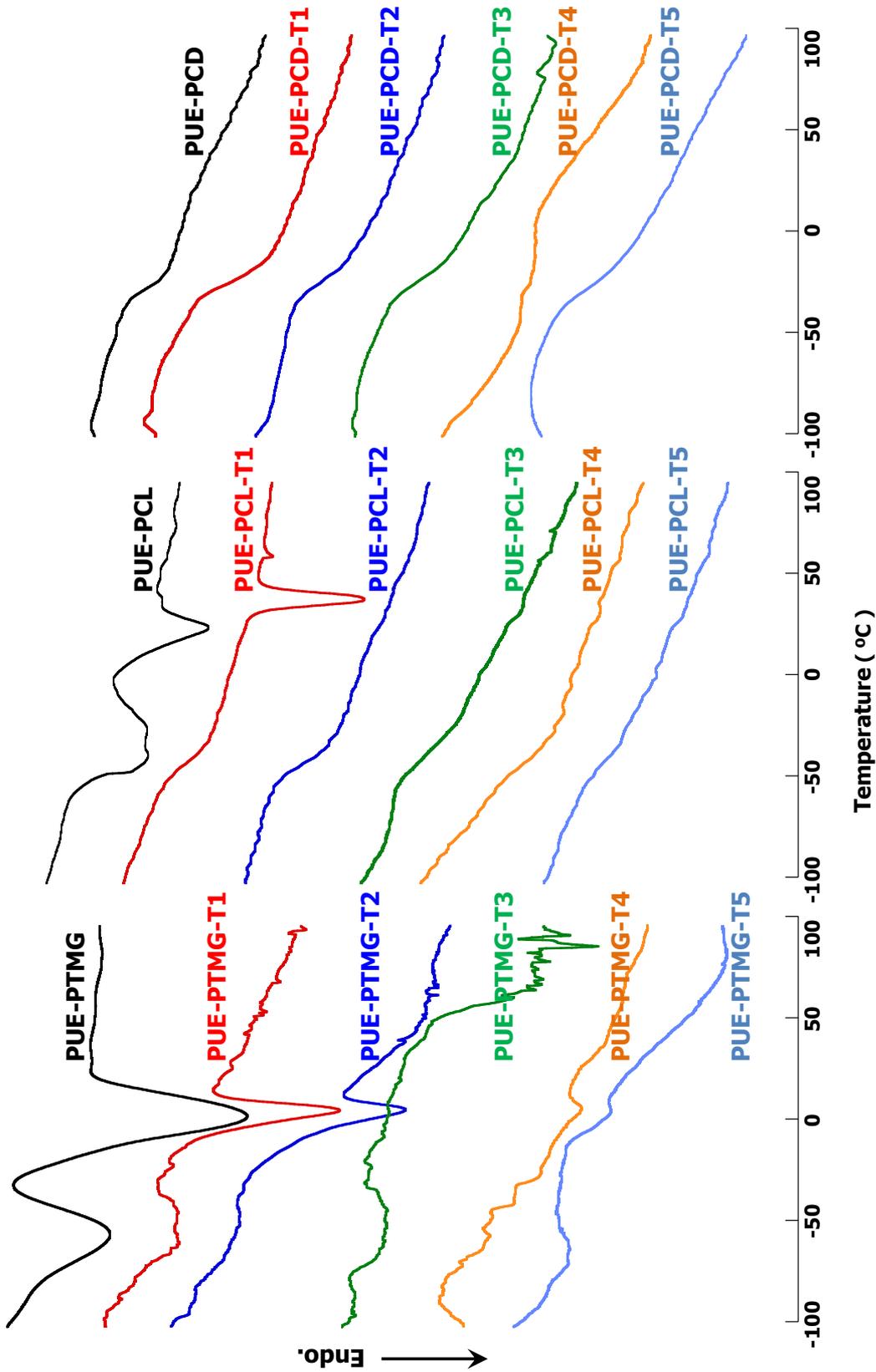


Figure 16. DSC curves of polyurethane elastomers containing trehalose.

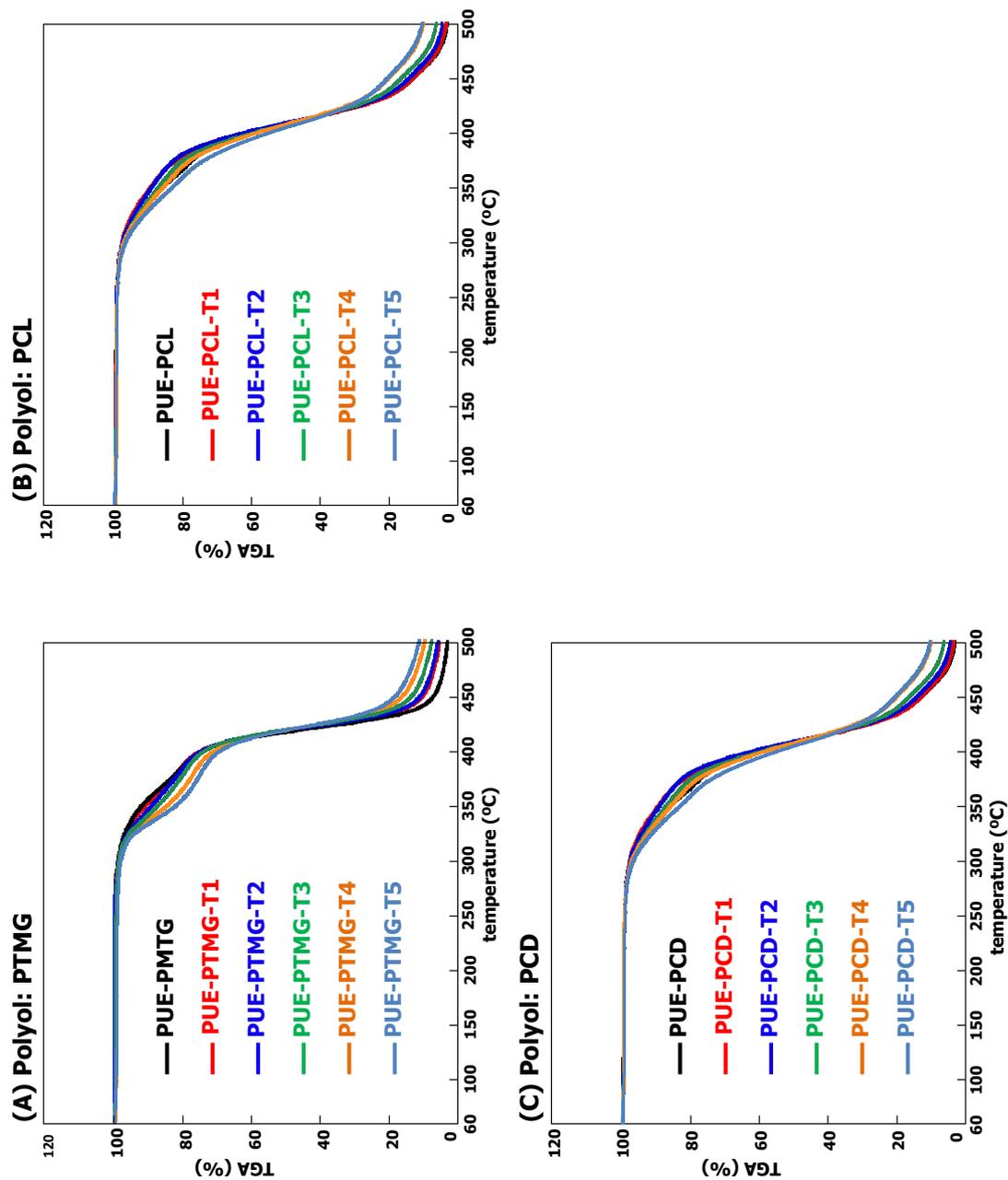


Figure 17. Thermo gravimetric analyses of polyurethane elastomers containing trehalose. (A) MDI, PTMG2000, trehalose; (B) MDI, PCL2000, trehalose; (C) MDI, PCD2000, trehalose. Concentration of trehalose: Black line = 0 %, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%

得られた PUE の DMA 測定の結果を **Figure 18** に示す。損失正接における主分散ピークは PTMG を用いた場合は PUE-PTMG-T1 において高い値を示し、トレハロースの導入量の増加とともにブロードのピークが観測される。また、PUE-PTMG-T3-5 には高温側にもブロードの分散ピークが観測され、トレハロースに由来するマイクロラン運動の緩和に起因したものと考えられ、スクロースを導入した場合に観測される現象とほぼ同一のものである。同様の現象が PCL および PCD を用いた場合でも観測されるものの、PCL を用いた場合には PUE-PCL-T1-3 までの主分散ピークが PUE-PCL よりも高い値を示した。このような現象は、結晶性の高いポリオールを用いることで相混合の進行度合いに違いが生じていることに起因するものであることが考えられるが、スクロースを用いた場合に起きる変化と若干異なることから、トレハロースおよびスクロースが PUE に及ぼす相構造の変化にも若干の差異があることが考えられる。

貯蔵弾性率において、PTMG を用いた場合は PUE-PTMG-T1-2 においてガラス転移温度における曲線の傾きが大きくなっていることから、相分離構造が複雑化していることが考えられる。また、弾性率は低下しているもののゴム平坦領域が確認されることから、エラストマーとしての性質を失っていないことが確認される。さらに、PUE-PTMG-T3 はガラス転移後のエンタルピー緩和が観測されなくなるとともに、ゴム平坦領域もほとんど確認できなくなることから、相混合が進むことで結晶化が促進され、エラストマーとしての性質が失われていることが確認される。このような現象は、損失正接と同様にスクロースにおいてもほぼ同一の傾向が確認されることから、トレハロースが PTMG を用いた PUE の相分離構造に及ぼす影響はスクロースとほぼ同一のものであることが考えられる。PCL および PCD を用いた場合においても同様の現象が確認されるが、PCL を用いた場合には PUE-PCL-T1 からエンタルピー緩和が観測されなくなる。また、ゴム状平坦領域は PUE-PCL-T2 においてもはっきり確認することができる。このことから、PUE-PCL と PUE-PCL-T1-2 および PUE-PCL-T3-5 との間に相分離構造が大きく変化する境目

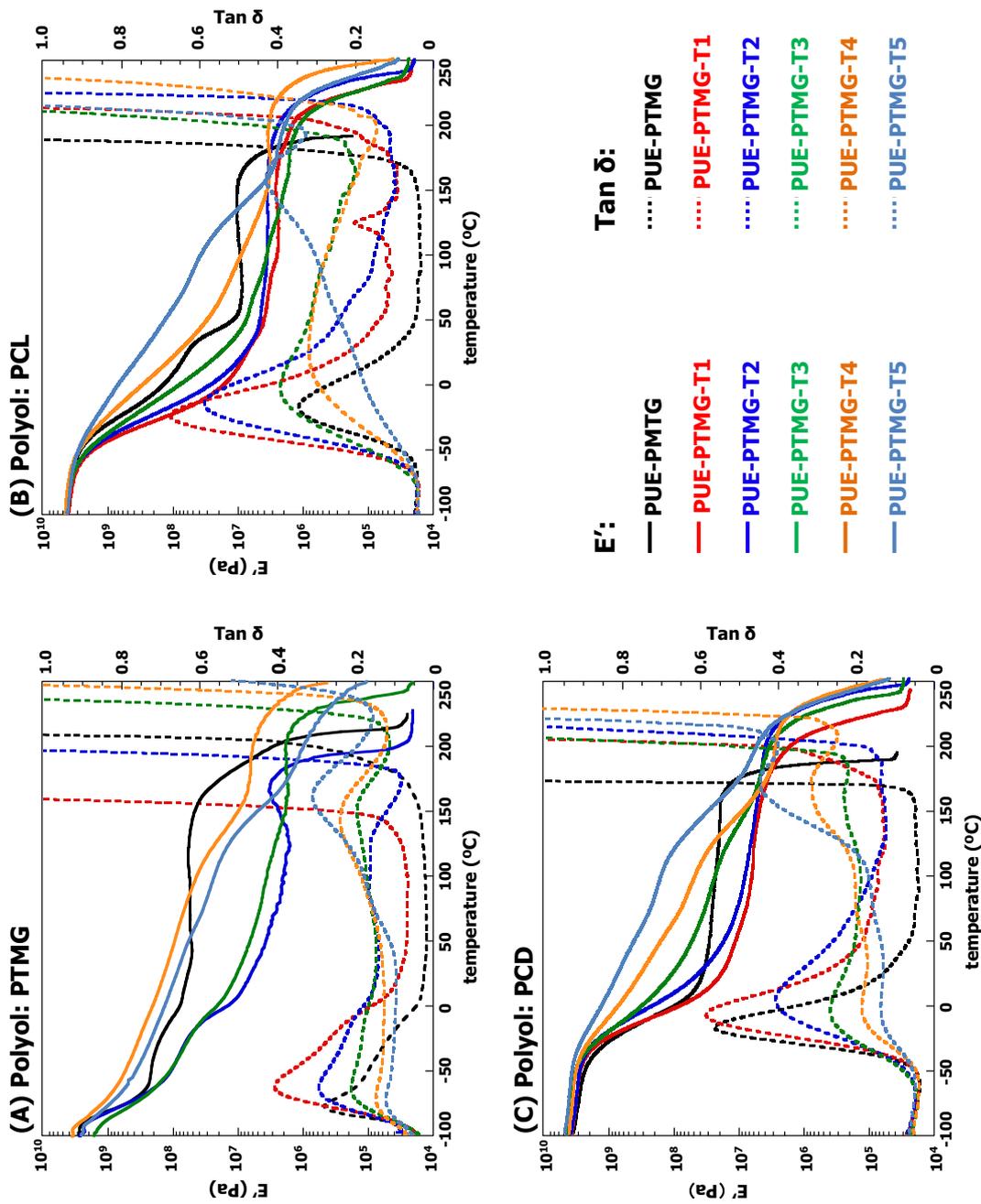


Figure 18. Dynamic mechanical analyses of polyurethane elastomers containing trehalose. (A) MDI, PTMG2000, trehalose; (B) MDI, PCL2000, trehalose; (C) MDI, PCD2000, trehalose. Concentration of trehalose: Black line = 0 %, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%

が存在し、PUE-PCL-T1-2 はエラストマーとしての性質と樹脂に似た性質との双方を持っていることが考えられる。

DSC および DMA のいずれの結果からも、スクロースと非常に類似した結果が得られたことから、スクロースおよびトレハロースの双方が PUE のミクロブラウン運動の変化あるいは架橋間分子量の増減などの分子鎖運動性に関連する現象の多くに、類似した影響を与えることが示唆される。

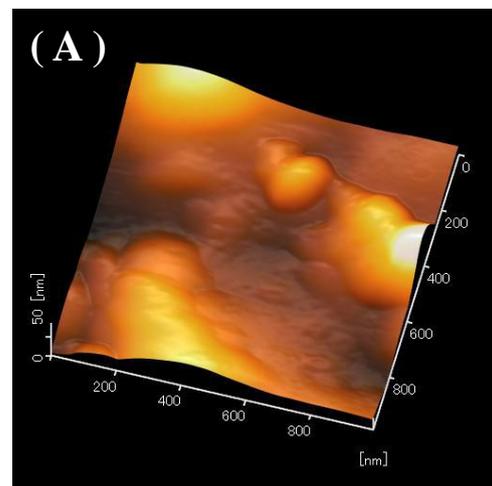
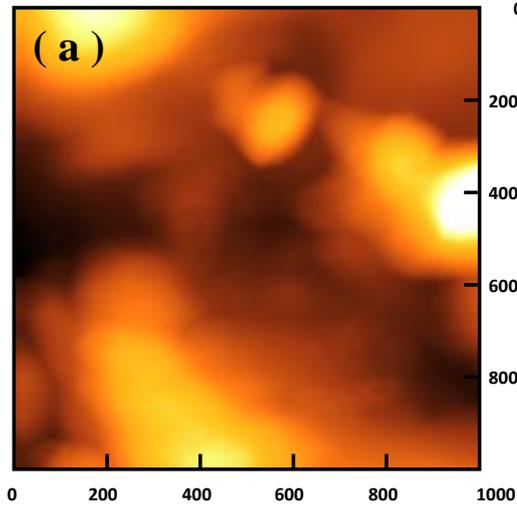
3.3.6 表面測定

AFM により、トレハロースを導入した PUE の表面の状態が検討された。その結果を **Figure 19** に示す。トレハロースを導入した PUE のポリマー構造内で、配列による不均一な状態が観測された。画像の中に、ハードおよびソフトのミクロ相が、それぞれ明および暗領域として表れた。ハードセグメント濃度 (トレハロース濃度) の増加に伴い、ポリマー表面に変化が表れた。明および暗領域はミクロ相の存在を示す。トレハロースを導入した PUE のシートはトレハロースを導入しない PUE より、表面状態は拡大されたなめらかな領域を持つようになる。このような結果はスクロースを導入した PUE と類似した傾向である。しかしながら、スクロースを導入した PUE と比較すると、トレハロースを導入した PUE の方が構造的に平面であることに起因し、表面構造もスクロースを導入した PUE と比較し、より平面的となる。

3.3.7 トレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

分子内において活性化自由エネルギーの高い官能基は分子の束縛性が強いいため、通常反応性は乏しくなる。そのことから、トレハロース中に含まれる八つの水酸基の反応の優位性を予測すると、最も反応性が低いと考えられるのは両側のグルコースにおいて 3 位に置換する水酸基である。逆に、最も反応性が高いと考えられるのは両側のグルコースにおける 6 位に置換する 1 級アルコールであると推測

PUE-PTMG



PUE-PTMG-T5

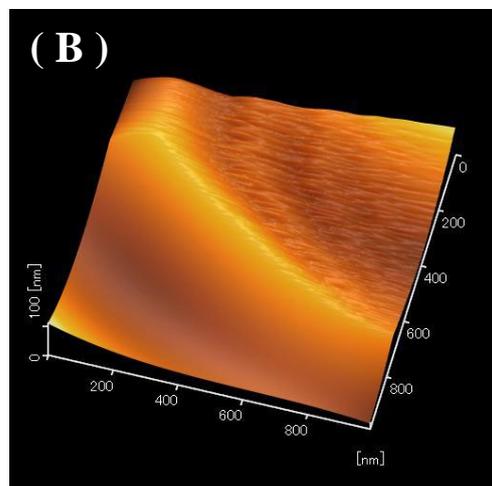
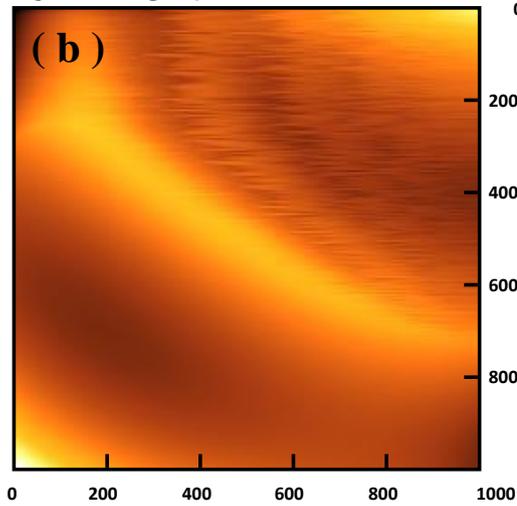


Figure 19. Atomic force microscopy images of polyurethane elastomer without trehalose (PUE-PTMG) and polyurethane elastomer containing trehalose (PUE-PTMG-T₅). (a) and (b) : two dimensions; (A) and (B): three dimensions.

することができる。また、4位に置換する2級アルコールも6位の1級アルコールの活性化自由エネルギーと比較して大きな差がないことから、高い反応性をもつと推測でき、5位に置換する2級アルコールはこれらの水酸基と比較すると若干活性化自由エネルギーは高くなる [3]。

実際にモデル実験として、トレハロースとイソシアナートとしてフェニルイソシアナートとを用いウレタン化反応を行った。トレハロースの¹H NMR (Figure 20) およびトレハロースとフェニルイソシアナートのモル比を 1:8 とし、時間の経過による変化を¹H NMR (Figure 21) により測定した。

トレハロースの1級および2級合わせて八つの水酸基は、トレハロースの添加12分後に、全ての水酸基はNCO基と反応することが明らかになった。故に、今回のNCO基の過剰な条件での反応では八つの全ての水酸基が反応していると考えられる。この結果はスクロースの結果とほぼ同様な結果となった。

トレハロースの持つ水酸基の反応性および解析された性質から、予測される高次構造を Figure 22 に示す。Iの構造は比較的反応性の高い六つの水酸基により架橋された分子モデルであり、イソシアネートが過剰となる低濃度での導入率において多くの割合を占める構造であると考えられる。そのためスクロースを導入した場合と同様に、トレハロースの低濃度での導入量において、長い分子鎖を一点のみで束ねた構造が形成され、架橋点を中心に自由体積が増加すると考えられる。IIの構造は最も優位的に反応する四つの水酸基のみにより架橋された分子モデルであり、水酸基が多くなる高濃度での導入率において、多くの割合を占める構造であると考えられる。IIIの構造は最も反応性の高くなる二つの1級アルコールのみと反応した分子モデルであり、高濃度での導入率のPUEにのみ部分的に存在すると考えられる。このように、高濃度での導入率においては余剰の水酸基が分子鎖同士を水素結合により緻密化させると推測される。

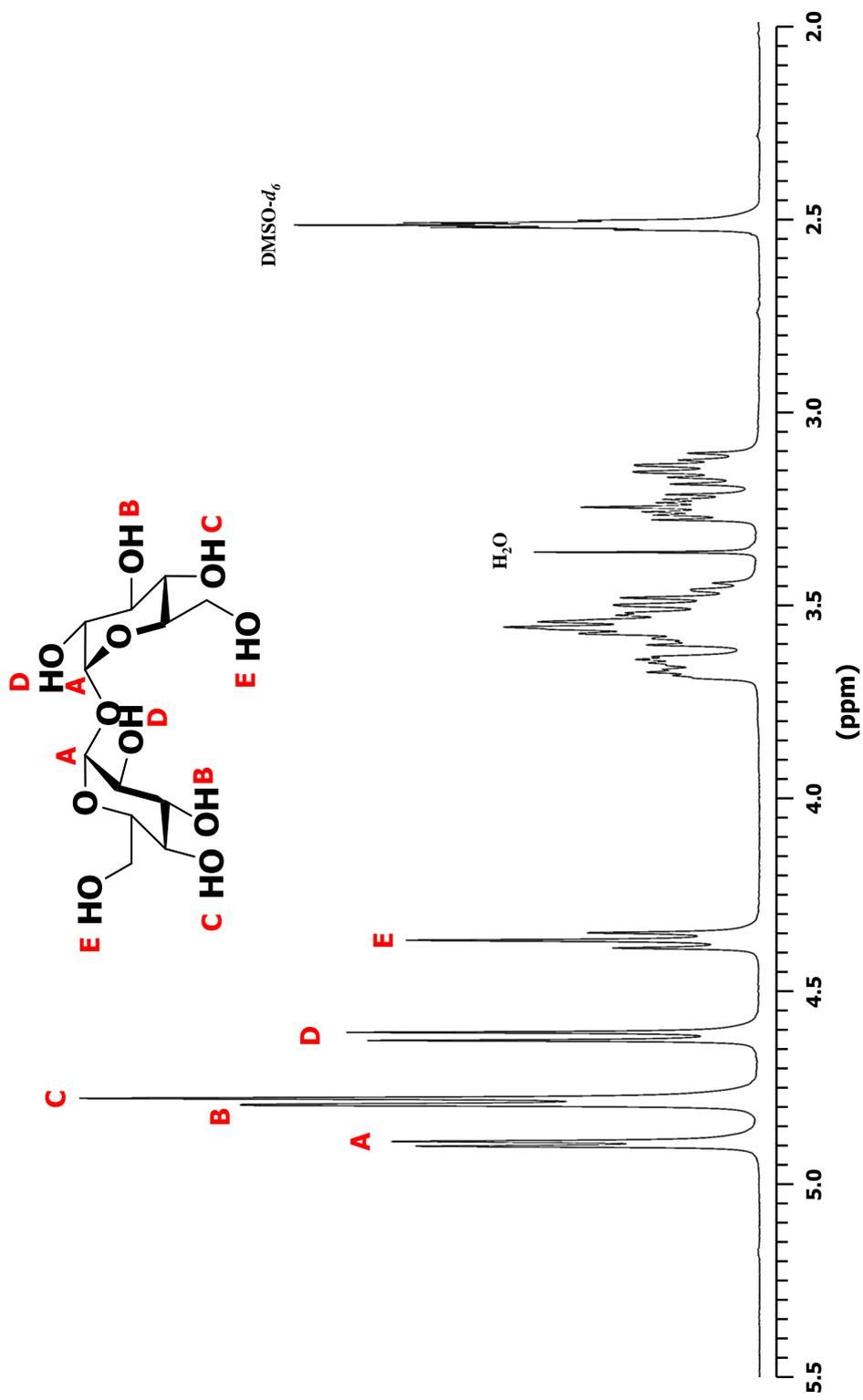


Figure 20. ^1H NMR spectrum of Trehalose.

Trehalose + PhNCO →

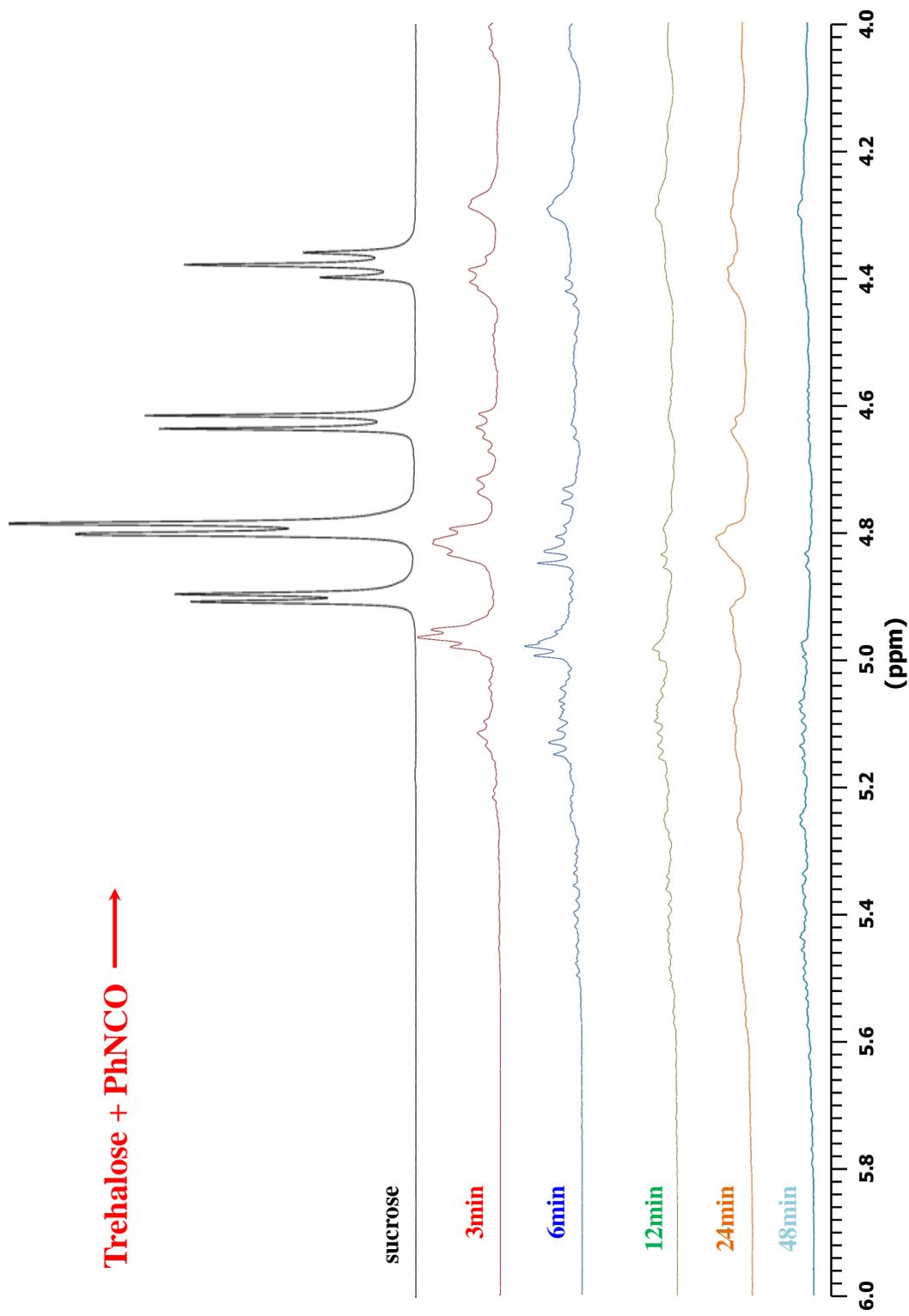
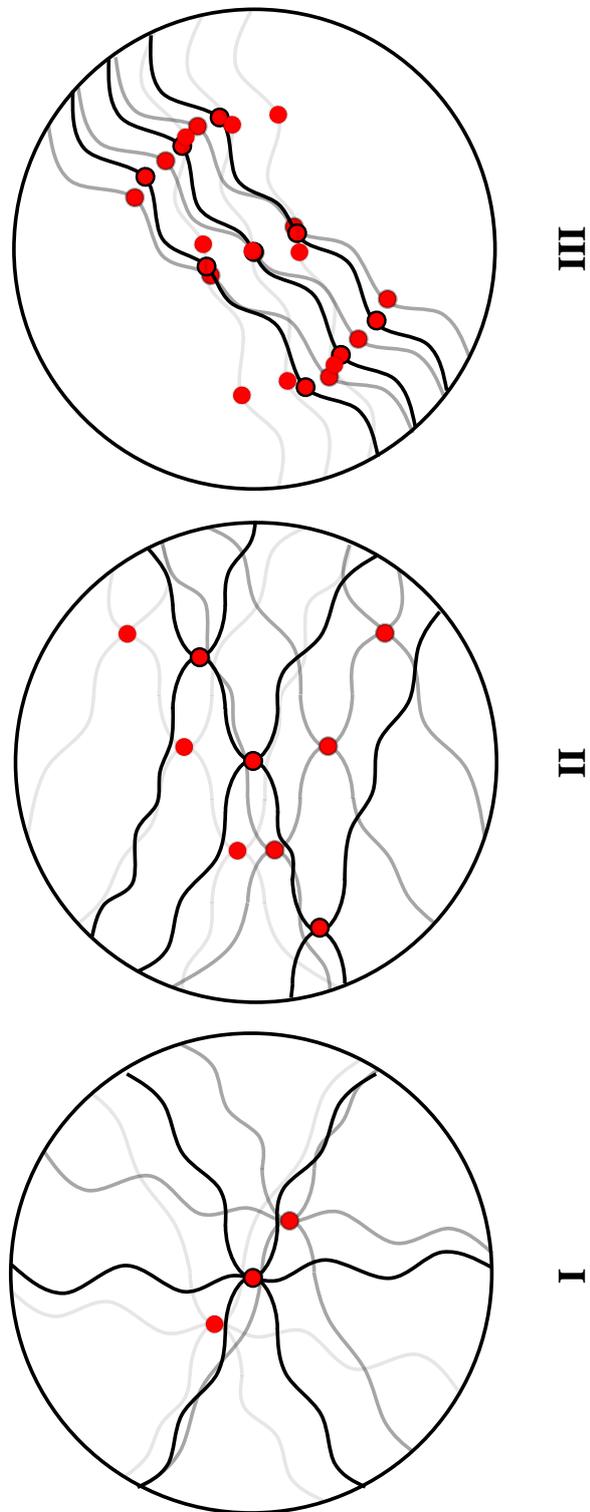


Figure 21. ¹H NMR spectra of reactive progress (Trehalose + Phenyl isocyanate).



● : trehalose

Figure 22. Possible interpenetrating polymer networks in PUEs containing trehalose.

3.4 スクロースおよびトレハロースを導入したポリウレタンエラストマーの物性の比較

スクロースおよびトレハロースを導入した PUE の基本的な物理的性質 (硬度, S-S, DSC, TGA, DMA) はスクロースおよびトレハロースを導入しない PUE の物理的性質と比較して、ほとんど同じ傾向を示した。

スクロースおよびトレハロースを導入した PUE の硬度はスクロースおよびトレハロースの導入量の増加により高くなる傾向 (硬くなる) を、そしてガラス転位温度もスクロースおよびトレハロースの導入量の増加により上昇 (高くなる) 傾向を示した。熱分解温度はスクロースおよびトレハロースの導入量の増加により低下 (低温側に移動) 傾向を示した。ゴム状弾性領域はスクロースおよびトレハロースの導入量の増加により大きく減少し、ほとんど消失する。唯一、スクロースおよびトレハロースを導入した PUE の物理的性質が大きく異なるのは、引っ張り試験 (S-S curve) である。

PUE-PTMG においてはスクロースを導入した PUE の破断強度が、スクロースの導入率が低い (1.4 wt% および 3.1 wt%) 場合において高い破断強度を示し、導入率が增加するにつれて徐々に低下していくのに対し、トレハロースを導入した PUE の破断強度は導入率が增加するにつれて劇的に低下する。また同様に、スクロースを導入した PUE の破断伸度は導入率が增加するにつれて徐々に低下していくのに対し、トレハロースを導入した PUE の破断伸度は導入率が增加するにつれて劇的に低下する。

PUE-PCL においては、スクロースを導入した PUE の破断強度はトレハロースを導入した PUE の破断強度とほぼ同じなのに対し、トレハロースを導入した PUE の破断伸度はスクロースを導入した PUE に比べ大きく減少する。またスクロースを導入した PUE の破断強度は導入率が增加するにつれて減少傾向を示すが、トレハロースを導入した PUE の破断強度は導入率が増加しても減少傾向を示さない。さらに、スクロースを導入した PUE においては導入量の増加による初期応力の上昇

が見られないのに対し、トレハロースを導入した PUE は導入量の増加による初期応力の上昇が見られる。これは、スクロースとトレハロースとの構造の違いに起因すると考えられる。しかしながら、はっきりとした原因は不明である。

PUE-PCD においては、スクロースを導入した PUE の破断強度は導入率が増加しても減少傾向は見られずほぼ同じであるのに対し、トレハロースを導入した PUE の破断強度は、導入率が増加するにつれて減少傾向を示す。しかしながら、スクロースを導入した PUE およびトレハロースを導入した PUE の導入量の増加による初期応力の増加はともに見られた。

3.5 結 論

この研究結果から、ワンショット法により、スクロースおよびトレハロースを導入することで得られた PUE は弾性体としての性質を維持したものであることが確認された。また、スクロースおよびトレハロースを導入した PUE はスクロースおよびトレハロースの導入量を変化させることで、架橋構造の緻密性をある程度コントロールできることが明らかとなった。これは、スクロースおよびトレハロースがもつ八つの水酸基の反応性がそれぞれ異なることが一因としてあると考えられる。さらに得られた PUE はいずれも透明性の高いシートであり、高い耐薬品性を持つものであった。しかし、スクロースおよびトレハロースともに、導入量の増加によるポリマーの樹脂化が進み、硬度の増加および柔軟性の減少傾向が確認されることから、スクロースおよびトレハロースの導入量はスクロースにおいては 3.1 wt%，そして、トレハロースにおいては 1.4 wt% 以下がエラストマーの使用として望ましいと考えられる。

この研究によりスクロースおよびトレハロースのいずれの非還元性二糖類を用いた場合においても、ほぼ同一の性能を持った PUE が合成可能であることが明らかとなった。また、トレハロースおよびスクロースがともに天然物であることか

ら、スクロースおよびトレハロースを導入した PUE は生分解性ポリマーとしての可能性が期待できるものである。

参考文献および脚注

- [1] Daniel, K.; Sperling, L.H.; Utracki L.A. *Interpenetrating Polymer Networks*. (1991) ACS.
- [2] S, Houdier.; S, Pérez. *J.CARBOHYDRATE CHEMISTRY*. (1995) 14(8), 1117
- [3] Vila, V, A.; Campen, R, K. *J. Phys. Chem.* (2011) 115, 7069.

第4章 主鎖に L(+)-/D(-)-/meso-酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

4.1 特性評価

すべての測定は別段の指定がない限り、室温 (23 ± 2 °C) にて行った。

追記されていない測定については第2章と同様に行った。

4.1.1 旋光度測定 (Optical Rotation measurement)

旋光計は ATAGO 社製 POLAX-2L を用い、観測管は 200 mm (l: dm) のものを使用した。サンプルの濃度は 10 wt% (C: g/100 mL) となるように PU を *N*-メチルピロリドン (NMP) に溶解して調製した。得られた旋光度 (α) から比旋光度 ($[\alpha]_D$) を算出した。

4.1.2 分子構造計算

分子構造は基底関数として、B3LYP/6-31G を用いた Gaussian 09W により計算した。分子モデルは GaussView5.0 を用いて描写を行った。

4.2 酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

4.2.1 FTIR

PUE-PTMG-T1-5L の FTIR スペクトルを **Figure 1** に示す。これらのスペクトルにより、得られた PUE の重付加反応の終了を確認した。いずれの PUE にも NCO 基に由来する 2265 cm^{-1} のピークは確認されなかった。PUE-PTMG-T5L の FTIR スペクトルはウレタン基由来の N-H 伸縮振動 3292 cm^{-1} 、種々の -CH₂- の特性吸収帯 2930 cm^{-1} , 2909 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 2791 cm^{-1} 、ウレタン基由来の C=O 伸縮振動 1734 cm^{-1} 、C=O 伸縮振動 1729 cm^{-1} 、カルボキシル基由来の C=O 伸縮振動 1708 cm^{-1} 、ウレア

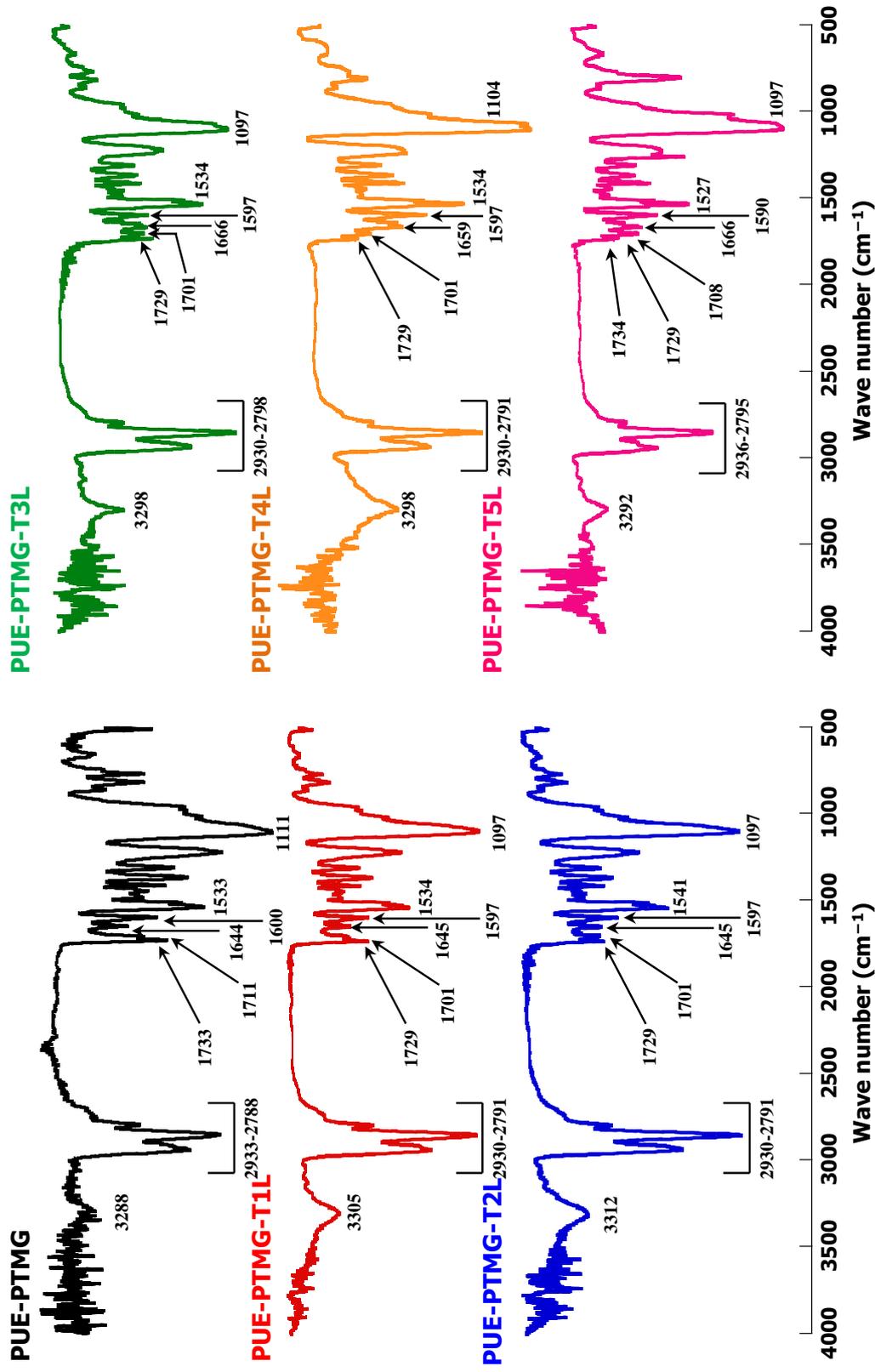


Figure 1. FTIR (ATR method) spectra of PUE-PTMG-TI-5L.

基由来の C=O 伸縮振動 1666 cm^{-1} , C=O 伸縮振動 1638 cm^{-1} , ベンゼンの C=C 伸縮振動 1590 cm^{-1} , アミド II (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1527 cm^{-1} , ベンゼンの C=C 伸縮振動 1409 cm^{-1} , C-H の変角振動 1368 cm^{-1} , アミド III (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1229 cm^{-1} , ポリオールの -C-O-C- の伸縮振動 1097 cm^{-1} に吸収帯を確認した。また, 導入量が増加するにつれて N-H 伸縮振動が低周波側にシフトすることから, PUE 中の NH の水素結合性が増加していることが予測される。

これらの IR の結果から, 酒石酸が架橋剤と機能し, PUE の主鎖に導入できたことが示唆される。

4.2.2 NMR

^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルにより, 合成された PUE 中の酒石酸の存在を確認した。この結果から, 酒石酸が架橋剤として PU 主鎖に導入されたことが示唆される。

PUE-PTMG-T1 の ^1H NMR スペクトル (**Figure 2**); δ 8.55 (CO-NH), 7.34 and 7.08 (-C₆H₄-), 4.05 and 3.31(O-CH₂), 3.78 (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), and 1.48 (-CH₂-CH₂-, -CH(R)-) PUE-PTMG-T1 の ^{13}C NMR スペクトル (**Figure 3**); δ 129 (C=C), 118(C=C), 115(C=C), 70 (O-CH₂), and 26 (CH₂).

4.2.3 化学的性質

得られた PUE の溶解度試験の結果を **Table 1** に示す。室温ではいずれの溶媒にも不溶であったが, ベンゼン, THF, DMF, DMSO に対しては試験片の膨潤が確認された。ヘキサンに対してはいずれの PUE も膨潤しなかった。また, 100 °C に加熱した DMF および DMSO にはいずれの PUE も完全に溶解した。

得られた PUE の膨潤試験の結果を **Table 2-4** 示す。PTMG を用いた場合, 低濃度で酒石酸を導入した PUE は酒石酸を導入しない PUE と比較して若干膨潤するの

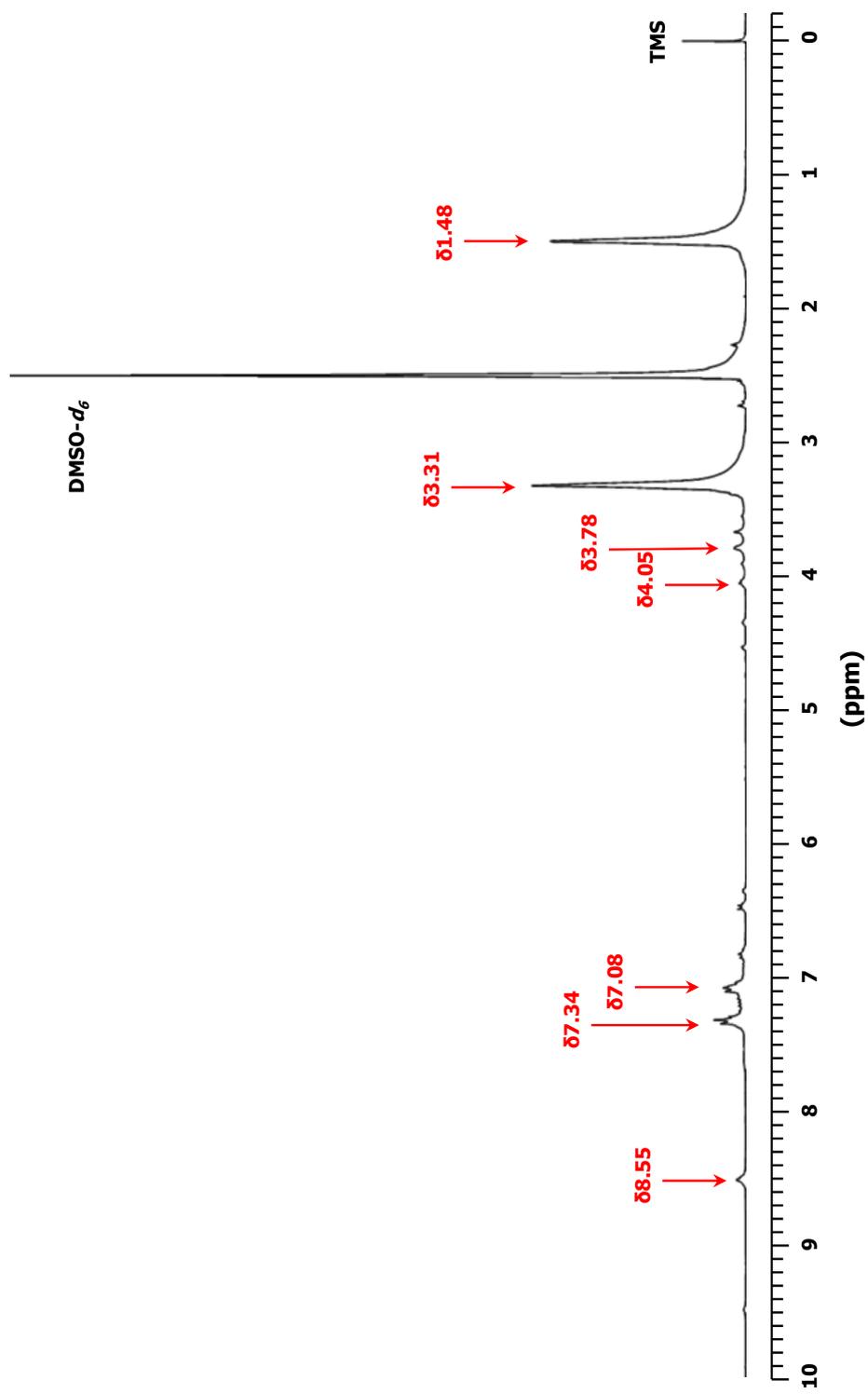


Figure 2. ¹H NMR spectrum of PUE-PTMG-TIL.

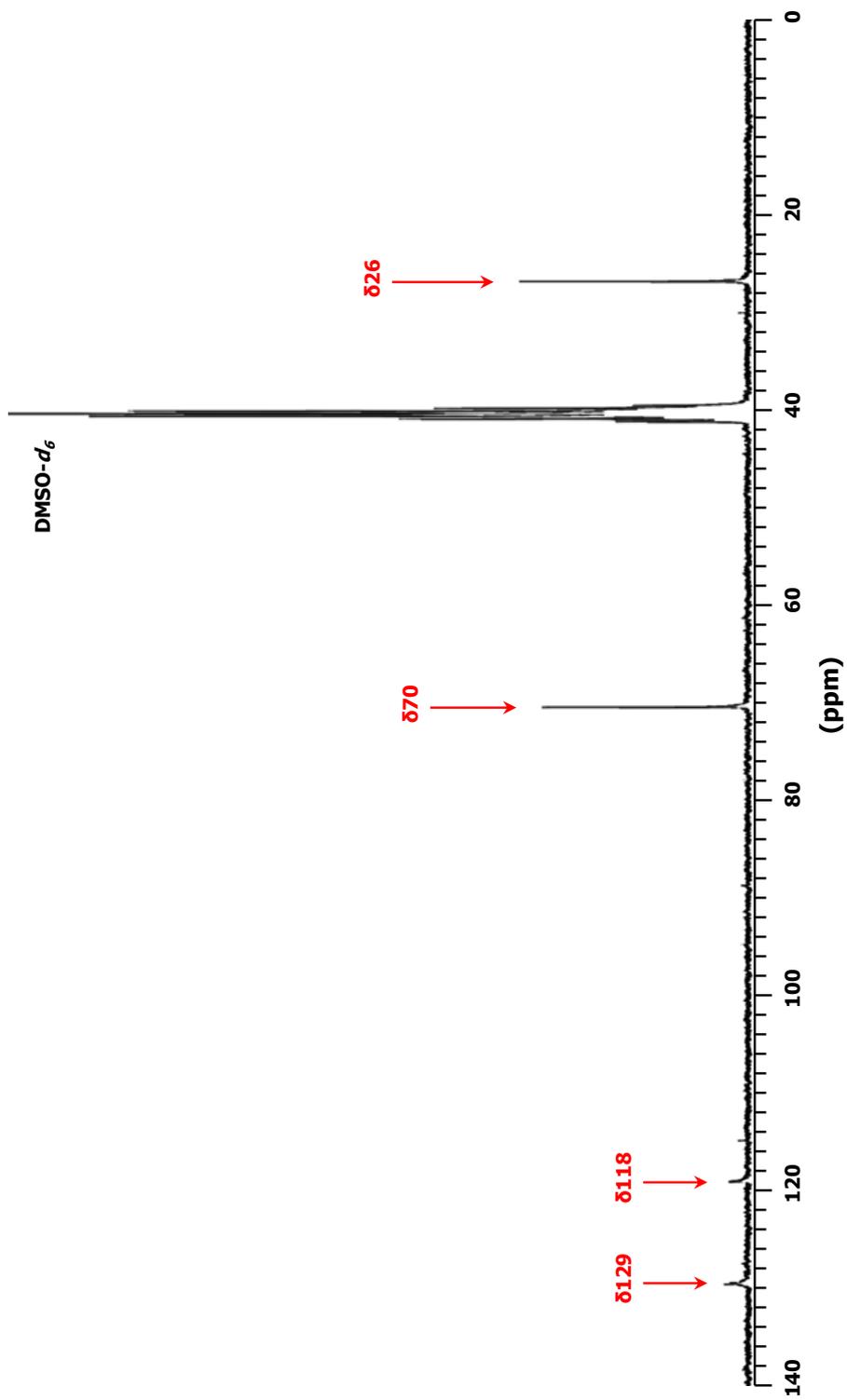


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of PUE-PTMG-TIL.

Table 1. Solubilities of polyurethane elastomers containing L(+)-, D(-)-, and *meso*-tartaric acid.

Sample ^{a, b}	Benzene ^c	Hexane ^c	THF ^c	DMF ^d		DMSO ^d	
				23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-T1	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-T2	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-T3	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-T4	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-T5	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol	□	×	□	□	○	□	○

○: completely dissolved, Δ: slightly dissolved, □: swelled, ×: undissolved

^a Polyol: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

^b Solvents = benzene, hexane, THF, DMF, DMSO, measurement conditions: room temperature (23 ± 2 °C) or 100 °C (for DMF and DMSO) for 24 h.

^c Room temperature (23±2 °C)

^d Room temperature (23±2 °C) and 100 °C

Table 2. Physical properties of PUEs containing L(+)-tartaric acid.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	$[\alpha]_D$ ^c	T_g ^d (°C)	T_{10} ^e (°C)
PUE-PTMG-T1L	80	240	-	-67.1	355
PUE-PTMG-T2L	82	231	+2.5	-65.1	352
PUE-PTMG-T3L	84	222	+4.2	-68.8	350
PUE-PTMG-T4L	86	190	+5.0	-67.8	338
PUE-PTMG-T5L	87	174	+5.8	-67.7	338
PUE-PTMG	77	229	±0.0	-67.0	351
PUE-PCL-T1L	78	200	+0.50	-46.7	349
PUE-PCL-T2L	83	195	+1.0	-46.2	350
PUE-PCL-T3L	88	182	+2.2	-44.6	347
PUE-PCL-T4L	91	168	+3.0	-47.2	342
PUE-PCL-T5L	94	148	+5.2	-48.0	334
PUE-PCL	67	204	±0.0	-45.0	338
PUE-PCD-T1L	77	193	-	-27.8	337
PUE-PCD-T2L	83	189	-	-28.6	336
PUE-PCD-T3L	84	184	+2.2	-28.6	332
PUE-PCD-T4L	88	175	+3.0	-28.5	330
PUE-PCD-T5	92	172	+5.2	-28.5	327
PUE-PCD	79	195	±0.0	-26.4	313

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C).

^b Measurement conditions: solvent = benzene, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C) for 24 h.

^c Measurement conditions : solvent = NMP, sample = 10 wt%, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C) for 24 h.

^d Differential scanning calorimetry performed at 10°C/min from -120°C to 200°C under Ar atmosphere.

^e Thermogravimetric analysis performed at 10°C/min from 30°C to 500°C under N₂ atmosphere.

Table 3. Physical properties of PUEs containing D(-)-tartaric acid.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	$[\alpha]_D$ ^c	T_g ^d (°C)	T_{10} ^e (°C)
PUE-PTMG-T1D	78	237	-	-66.9	354
PUE-PTMG-T2D	82	239	-2.5	-67.3	354
PUE-PTMG-T3D	84	216	-2.8	-66.8	350
PUE-PTMG-T4D	86	190	-3.5	-68.6	346
PUE-PTMG-T5D	90	175	-5.0	-68.6	336
PUE-PTMG	77	229	±0.0	-67.0	351
PUE-PCL-T1D	76	196	-0.80	-45.8	345
PUE-PCL-T2D	86	191	-2.0	-47.6	349
PUE-PCL-T3D	90	185	-2.5	-44.8	345
PUE-PCL-T4D	92	165	-3.8	-46.8	338
PUE-PCL-T5D	92	150	-5.5	-47.1	338
PUE-PCL	67	204	±0.0	-45.0	338
PUE-PCD-T1D	80	192	-	-27.4	337
PUE-PCD-T2D	83	188	-	-27.4	336
PUE-PCD-T3D	86	181	-3.8	-26.2	333
PUE-PCD-T4D	90	172	-4.0	-28.9	320
PUE-PCD-T5D	92	164	-5.8	-27.5	326
PUE-PCD	79	195	±0.0	-26.4	313

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C).

^b Measurement conditions: solvent = benzene, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C), measurement time = 24 h.

^c Measurement conditions : solvent = NMP, sample = 10 wt%, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C).

^d Differential scanning calorimetry performed at 10°C/min from -120°C to 200°C under Ar atmosphere.

^e Thermogravimetric analysis performed at 10°C/min from 30°C to 500°C under N2 atmosphere.

Table 4. Physical properties of PUEs containing *meso*-tartaric acid.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	$[\alpha]_D$ ^c	T_g ^d (°C)	T_{10} ^e (°C)
PUE-PTMG-T1 _{meso}	78	254	±0.0	-67.4	350
PUE-PTMG-T2 _{meso}	81	236	±0.0	-67.4	354
PUE-PTMG-T3 _{meso}	84	218	±0.0	-67.9	349
PUE-PTMG-T4 _{meso}	86	200	±0.0	-68.1	344
PUE-PTMG-T5 _{meso}	87	163	±0.0	-67.7	348
PUE-PTMG	77	229	±0.0	-67.0	351
PUE-PCL-T1 _{meso}	71	202	±0.0	-45.5	345
PUE-PCL-T2 _{meso}	83	198	±0.0	-47.6	346
PUE-PCL-T3 _{meso}	85	190	±0.0	-47.5	345
PUE-PCL-T4 _{meso}	88	178	±0.0	-48.7	338
PUE-PCL-T5 _{meso}	89	162	±0.0	-45.2	325
PUE-PCL	67	204	±0.0	-45.0	338
PUE-PCD-T1 _{meso}	80	190	±0.0	-30.1	336
PUE-PCD-T2 _{meso}	83	187	±0.0	-29.7	335
PUE-PCD-T3 _{meso}	84	182	±0.0	-30.6	333
PUE-PCD-T4 _{meso}	87	178	±0.0	-30.7	340
PUE-PCD-T5 _{meso}	90	163	±0.0	-28.0	338
PUE-PCD	79	195	±0.0	-26.4	313

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C).

^b Measurement conditions: solvent = benzene, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C), measurement time = 24 h.

^c Measurement conditions : solvent = NMP, sample = 10 wt%, measurement temperature = room temperature (23°C ± 2°C).

^d Differential scanning calorimetry performed at 10°C/min from -120°C to 200°C under Ar atmosphere.

^e Thermogravimetric analysis performed at 10°C/min from 30°C to 500°C under N₂ atmosphere.

に対して、酒石酸の導入量の増加とともに低い膨潤率を示すようになる。また PCL および PCD を用いた場合、低濃度の添加においても膨潤率の低下が確認された。このことから、酒石酸の導入により分子間の自由体積が徐々に低下し、架橋密度が増加していく傾向が推測される。

4.2.4 機械的性質

得られた PUE の硬度試験の結果を **Table 2-4** 示す。いずれのポリオールを用いた場合でも、酒石酸を導入した PUE は酒石酸を導入しない PUE と比較して高い硬度を示し、酒石酸の導入量の増加とともに、さらに高い硬度を示すようになる。この結果は膨潤試験の結果と矛盾するものではない。

得られた PUE の引張試験の結果を **Figure 4-6** に示す。PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T1(L/D/*meso*) は PUE-(PTMG/PCL/PCD) と比較して高い破断応力および破断伸張を示し、PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T2-3(L/D/*meso*) も PUE-(PTMG/PCL/PCD) と比較して高い破断伸張を示し、PUE-PCD-T2(L/D/*meso*) に関しては PUE-PCD よりも高い破断応力をも示す結果となった。また、PCD により合成された PUE にはいずれも比較的高い機械的性質が確認された。初期応力も酒石酸を添加することでほぼ同じかまたは高くなり、導入量が増すとともに上昇する傾向が見られ、硬度および膨潤試験との良い相関性が得られる結果となった。

破断強度および破断伸度と酒石酸の導入量との相関関係を **Figure 7** に示す。3種類の酒石酸 (L(+)-D(-)-*meso*-酒石酸) によりプロットされた近似曲線がいずれも同様の軌道を描くことから、不斉構造は機械的性質に対して影響を与えないことが確認できる。また、低い導入量においては架橋効果から酒石酸を導入しない PUE より高い機械的性質を保持することがわかる。

4.2.5 熱的性質

DSC 測定により得られたガラス転移温度 (T_g) を **Table 2-4** および **Figure 8** 示す。

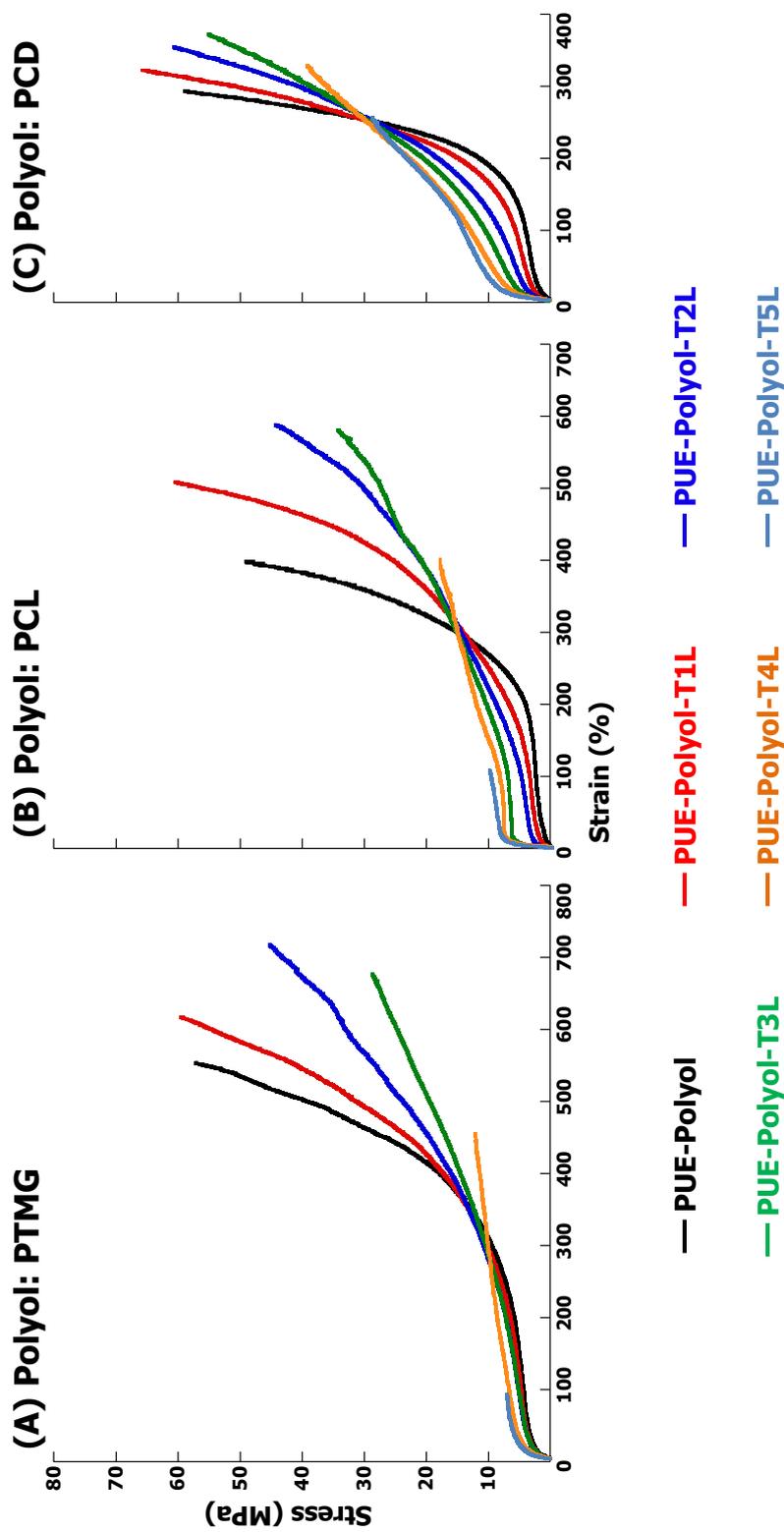


Figure 4. Tensile properties of polyurethane elastomers containing L(+)-tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, L(+)-tartaric acid; (B) MDI, PCL2000, L(+)-tartaric acid; (C) MDI, PCD2000, L(+)-tartaric acid. Concentration of L(+)-tartaric acid: Black line = 0 %, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

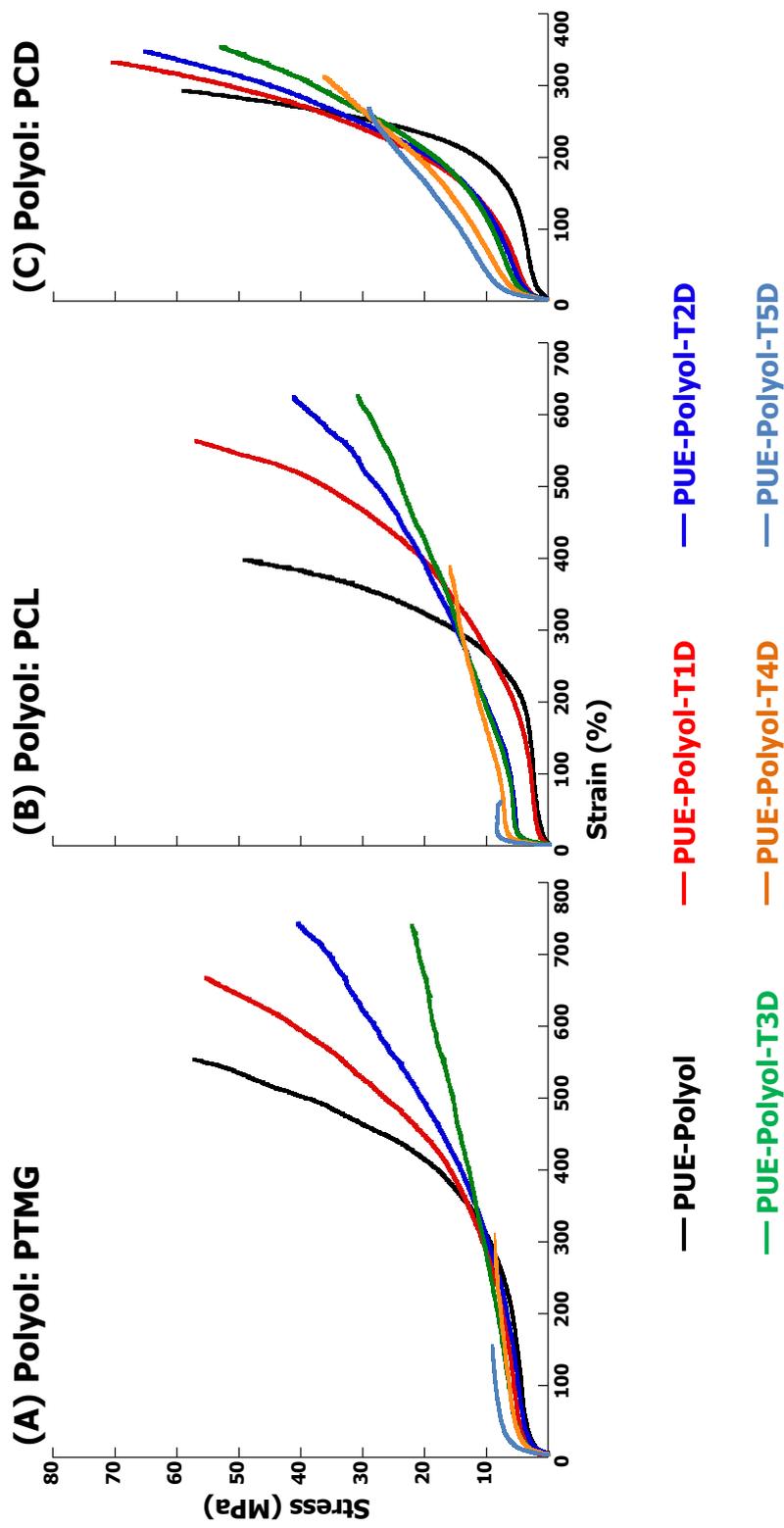


Figure 5. Tensile properties of polyurethane elastomers containing D(-)-tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, D(-)-tartaric acid; (B) MDI, PCL2000, D(-)-tartaric acid; (C) MDI, PCD2000, D(-)-tartaric acid. Concentration of D(-)-tartaric acid: Black line = 0 %, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

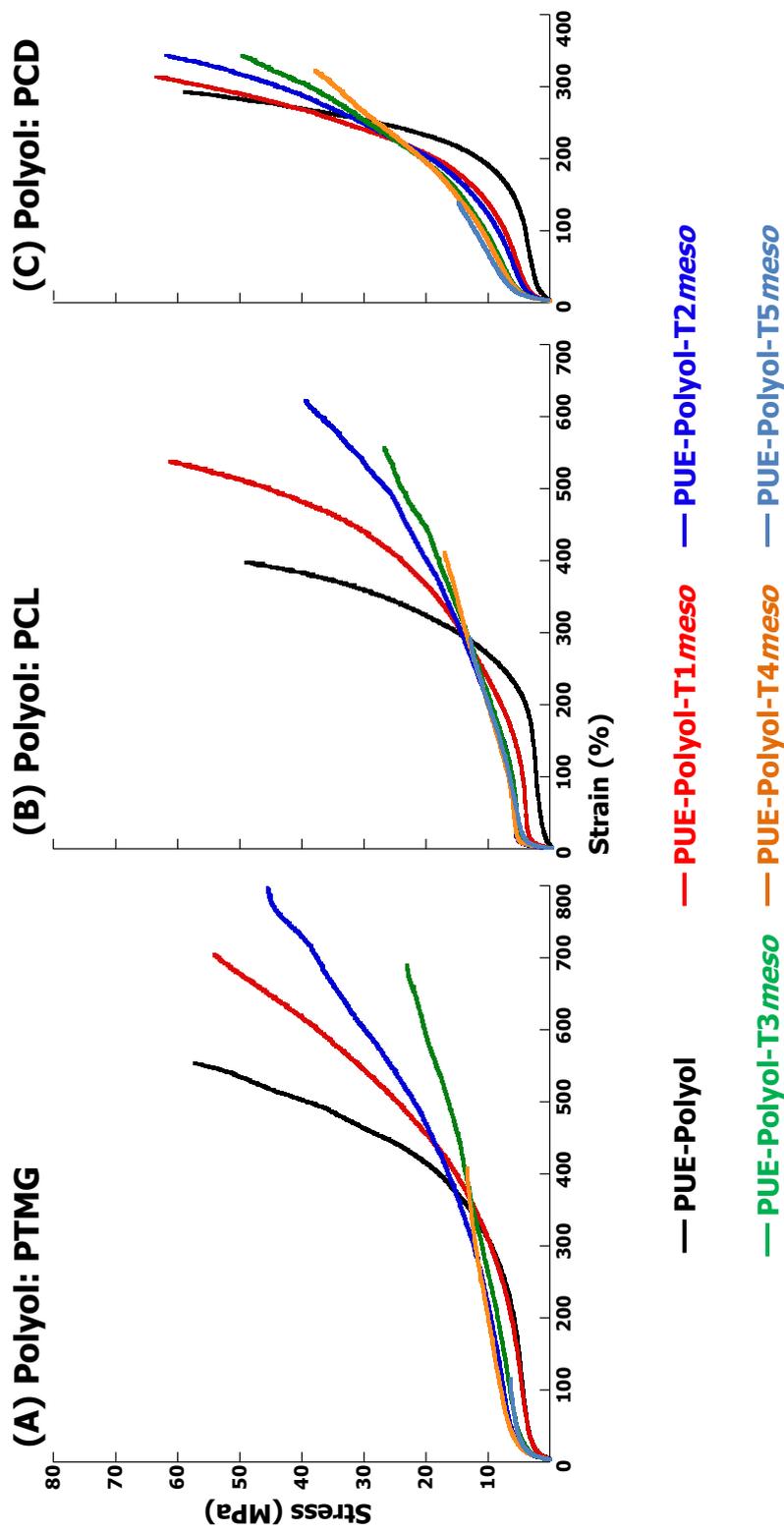


Figure 6. Tensile properties of polyurethane elastomers containing *meso*-tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, *meso*-tartaric acid; (B) MDI, PCL2000, *meso*-tartaric acid; (C) MDI, PCD2000, *meso*-tartaric acid. Concentration of *meso*-tartaric acid: Black line = 0 %, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%

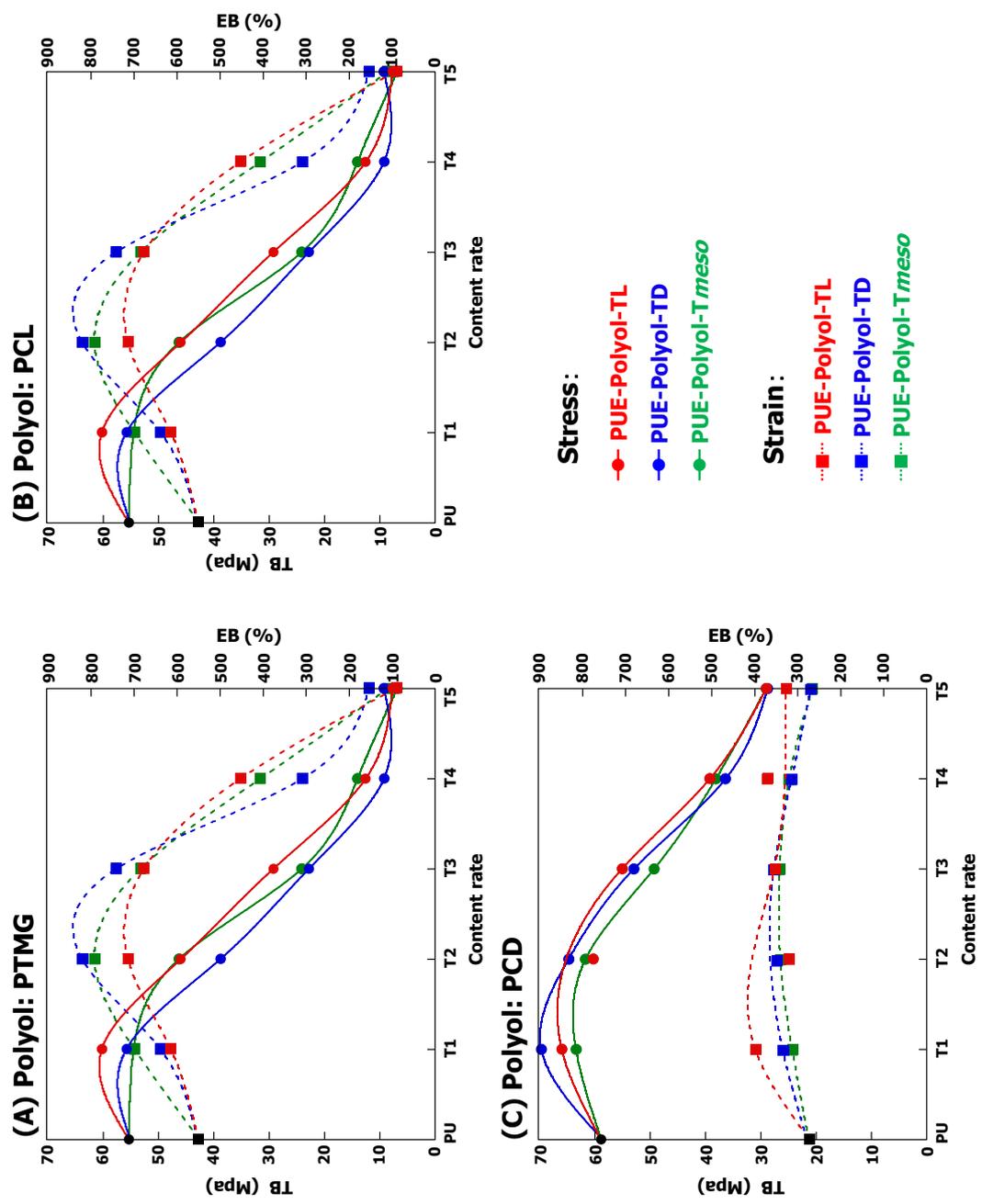


Figure 7. Tensile strengths and elongation at the breaking points for PUEs containing tartaric acid. (A) PUE-PTMG and PUE-PTMG-T1-5(L/D/meso), (B) PUE-PCL and PUE-PCL-T1-5(L/D/meso), (C) PUE-PCD and PUE-PCD-T1-5(L/D/meso). Red line = PUE-Polyol-TL; Blue line = PUE-Polyol-TD; Green line = PUE-Polyol-Tmeso.

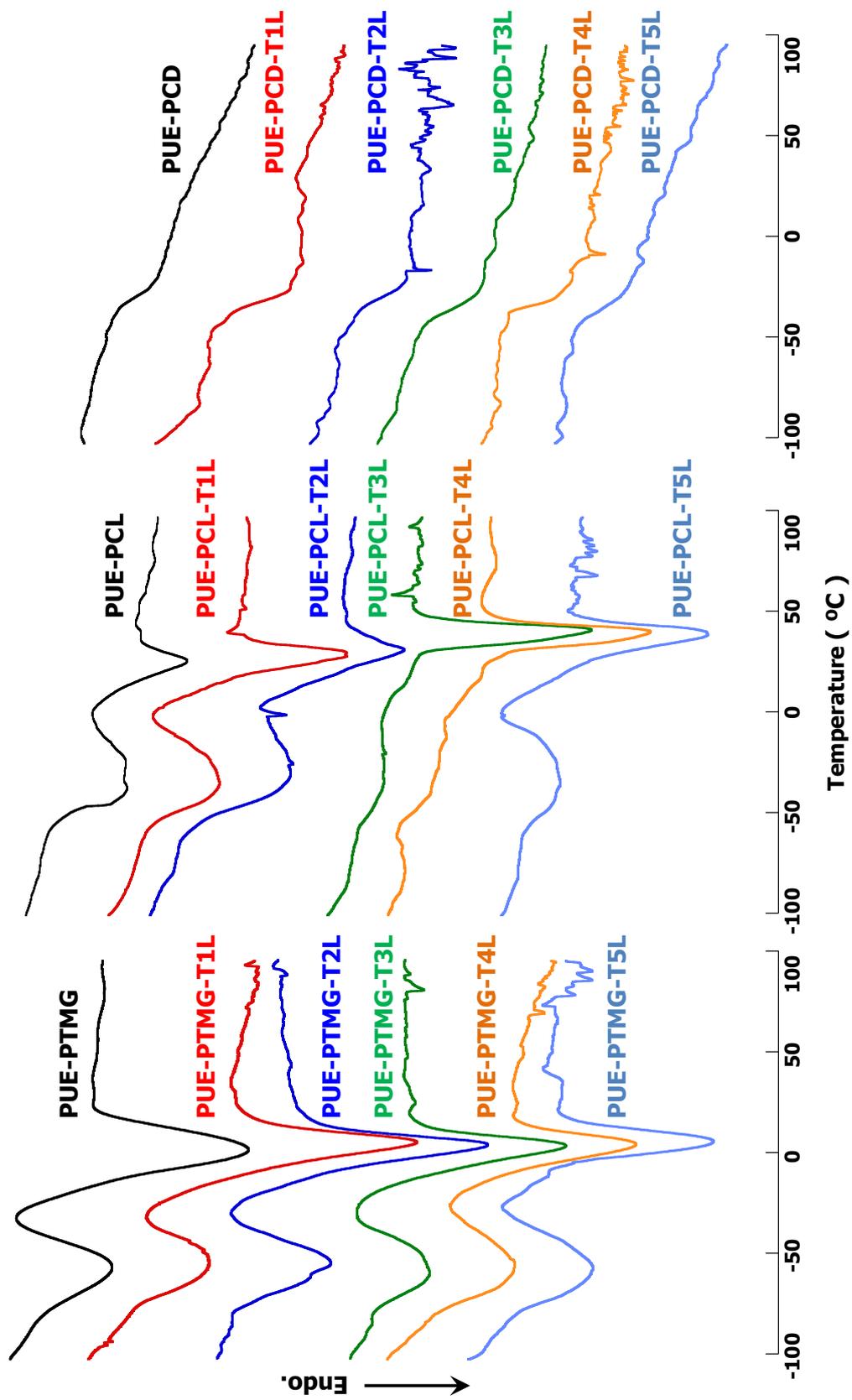


Figure 8. DSC curves of polyurethane elastomers containing tartaric acid

T_g はいずれのポリオールを用いた場合においても酒石酸の導入による大きな違いが見られない結果となった。このことから、酒石酸は PU の結晶性に大きな影響を与えるものではないことが推測される。しかしながら、 T_g は酒石酸の導入量の増加に伴い少し上昇傾向が見られ、少量の添加により分子配列が乱され複雑な相分離状態を形成するが、添加量の増加に伴い分子配列の規則性を取り戻し、相混合状態に戻ると考えられる。

TGA により得られた 10 wt% 熱分解温度 (T_{10}) を Table 2-4 に、PTMG および L(+)-D(-)-*meso*-酒石酸を用いた PUE の熱分解曲線を Figure 9 に、ポリオール (PTMG, PCL, PCD) と L(+)-酒石酸とを用いた熱分解曲線を Figure 10 に示す。熱分解温度は 3 種類のいずれの酒石酸を用いた場合においても、またいずれのポリオールを用いた場合においても、導入量による変化に大きな違いは確認されなかった。

L(+)-酒石酸を導入した PUE の DMA の測定結果を Figure 11 に示す。損失正接は主分散ピークの値が PTMG を用いた場合には PUE-PTMG-T3L が最も高くなるものの、濃度の変化において極端に大きな値を示すものや極端に小さな値を示すものは確認されない。しかし、PCL を用いた場合には酒石酸を導入することで二つのピークが観測され、濃度によって大きな違いは確認されないものの、低濃度である PUE-PCL-T1L からはっきりとその変化が見られる。また PCD を用いた場合においては、酒石酸を導入することで PUE-PCD と比較して主分散ピークの値が小さくなり、さらに導入量の増加とともに減少していく傾向が確認された。

貯蔵弾性率において、PTMG を用いた場合には損失正接と同様にほとんど違いが観測されず、PTMG を原料とする PUE において、酒石酸は相分離構造にほとんど影響を及ぼさないものである可能性が推測される。しかし、損失正接と同様に PCL を用いた場合においては少量の導入においても大きく変化する。ガラス転移領域の傾きは非常に緩やかになり、エンタルピー緩和領域において急激に大きな傾きとなる。このことから、PCL を用いた PUE に酒石酸を導入させることにより、

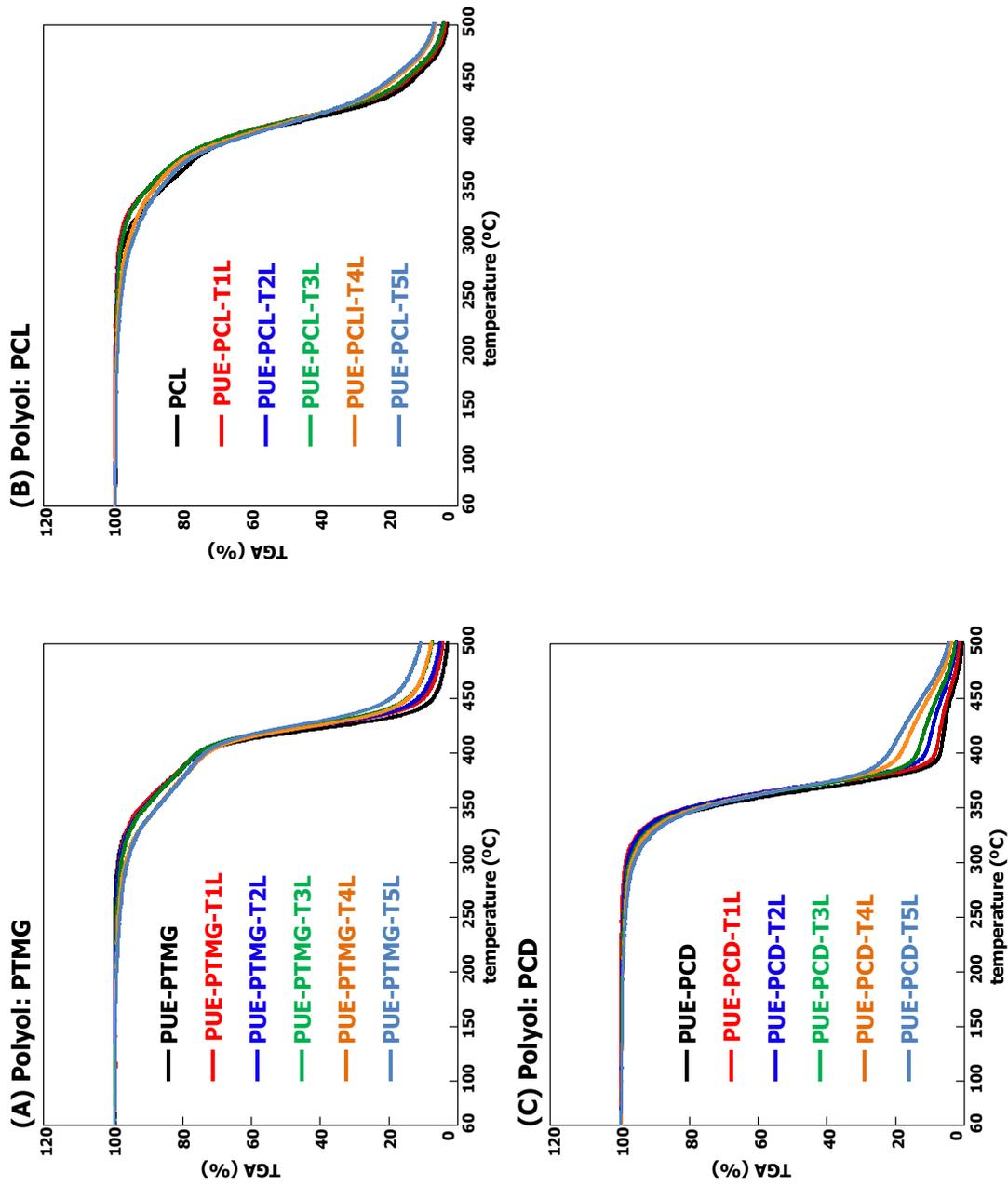


Figure 9. Thermo gravimetric analyses of the polyurethane elastomers containing various concentrations of L(+)-tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, L(+)-tartaric acid; (B) MDI, PCL2000, L(+)-tartaric acid; (C) MDI, PCD2000, L(+)-tartaric acid. L(+)-tartaric acid content: Black line = 0%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

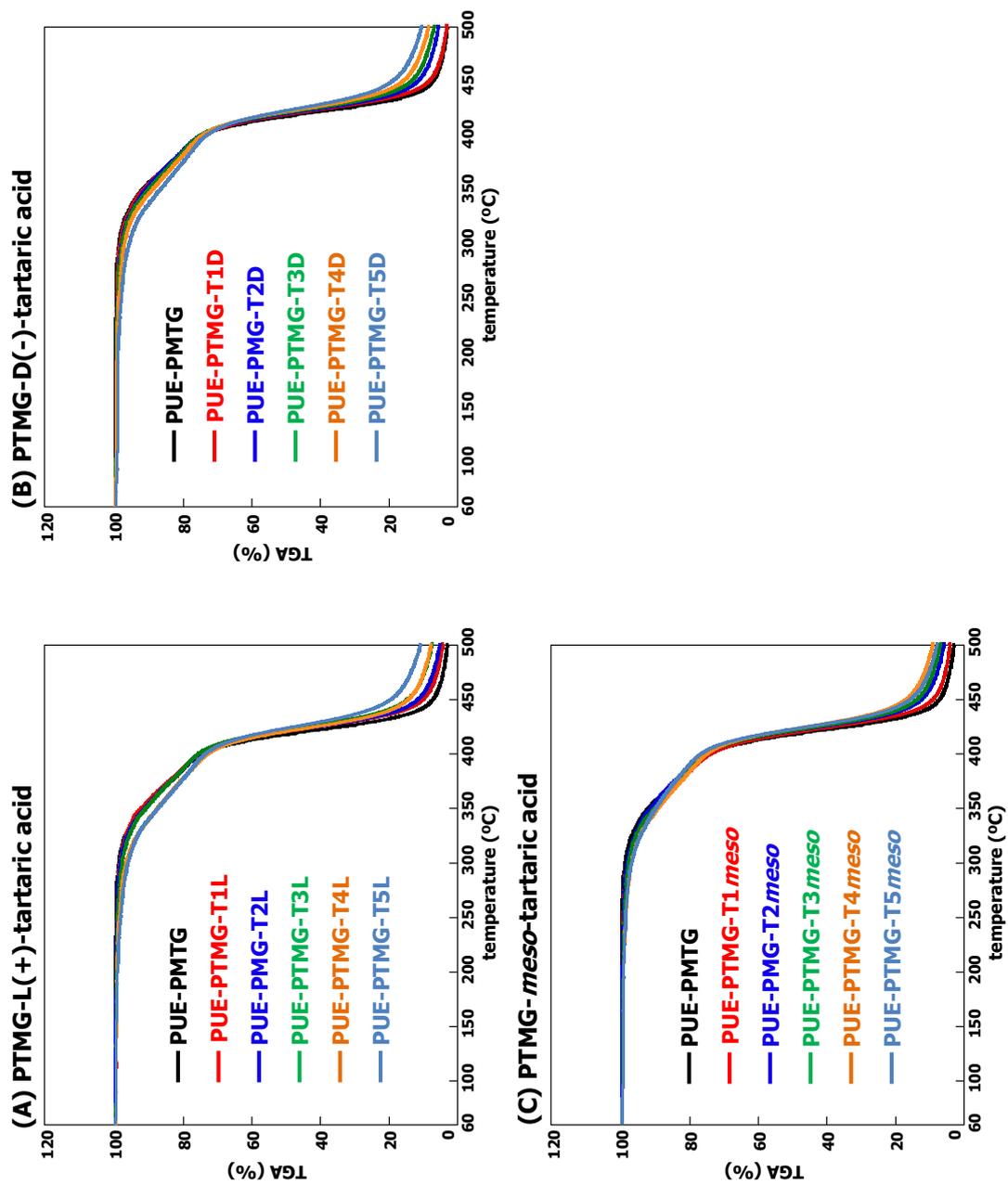


Figure 10. Thermo gravimetric analyses of polyurethane elastomers containing tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, L(+)-tartaric acid; (B) MDI, PTMG2000, D(-)-tartaric acid; (C) MDI, PTMG2000, meso-tartaric acid. Concentration of tartaric acid: Black line = 0 wt%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, light blue line = 10 wt%.

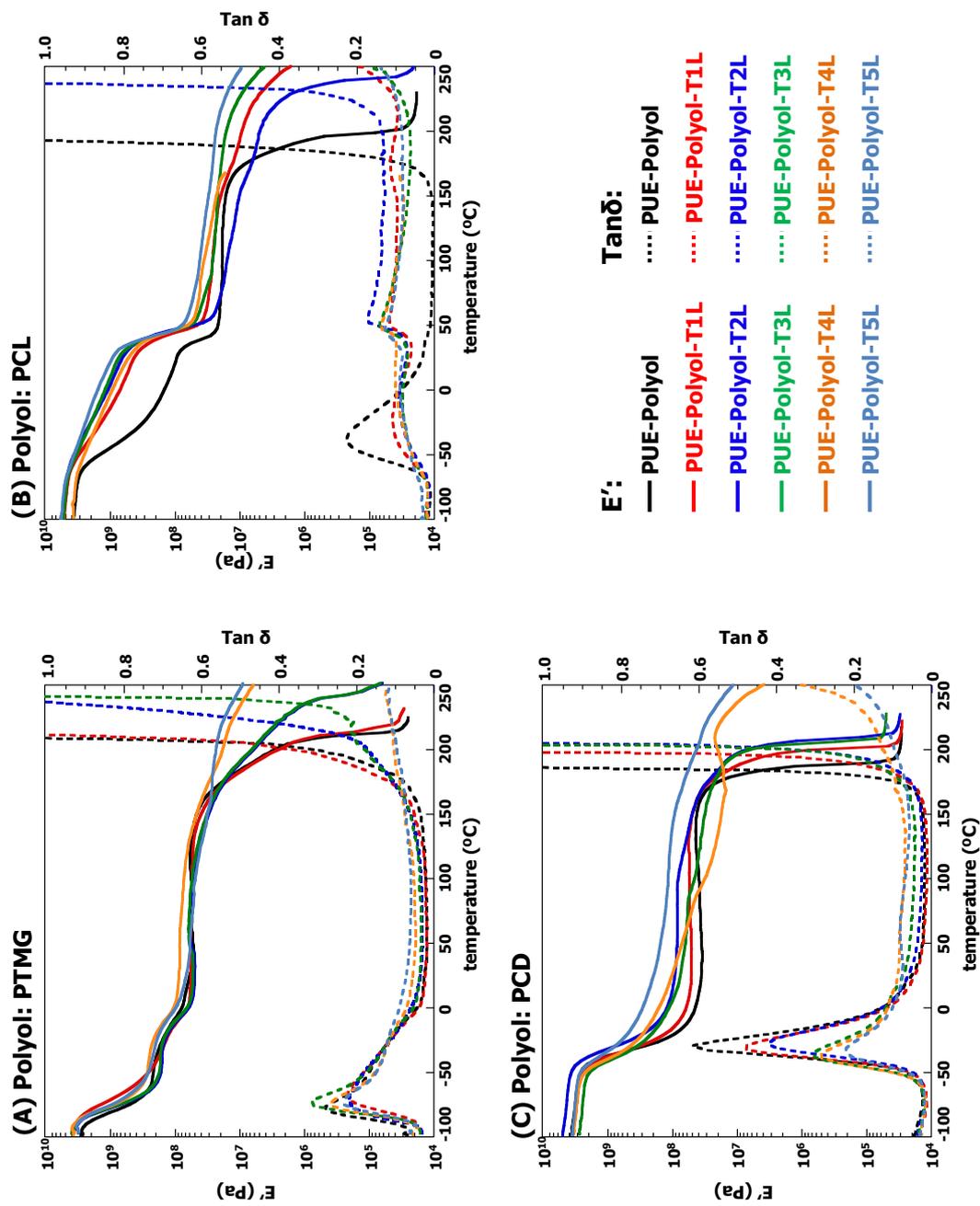


Figure 11. Dynamic mechanical analyses of polyurethane elastomers containing various concentrations of L(+)-tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, L(+)-tartaric acid; (B) MDI, PCL2000, L(+)-tartaric acid; (C) MDI, PCD2000, L(+)-tartaric acid. L(+)-tartaric acid content: Black line = 0%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Light blue line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

相分離が通常の PUE と比較して非常に明確なものとなっていることが考えられる。さらに PCD を用いた場合において、ガラス転移領域における傾きは緩やかになるものの、PUE-PCD-T3L からゴム状平坦領域が確認されなくなり、相混合による結晶化が促進されていることがわかる。

L(+)-D(-)-*meso*-酒石酸を導入した PTMG の DMA の測定結果を **Figure 12** に示す。いずれの酒石酸を導入した場合においても、ほとんど同一の傾向を示す結果が得られたことから、酒石酸の種類の違いが相分離構造に変化を及ぼさないことが確認される。

4.2.6 旋光度

旋光度測定の結果を **Table 2-4** に示す。いずれのポリオールを用いた場合においても、低濃度の導入量の PUE は溶解時に非常に粘土が高く濁った液体となることから、旋光度をはっきりと観測することができなかった。また *meso*-酒石酸を用いた場合、いずれの導入量においても、旋光度は確認されなかった。L(+)-酒石酸を用いた場合にはプラス領域に、D(-)-酒石酸を用いた場合にはマイナス領域に旋光度が観測され、導入量を増加させることで比旋光度は上昇する傾向を見せ、酒石酸の添加量とよい相関性を示した。この結果から、不斉構造を PU 主鎖に直接組み込むことが可能であり、酒石酸の添加量により旋光度を制御できることが明らかとなった。

4.3.7 酒石酸を導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

NCO 基は酸性度の高い官能基に対する反応性が非常に鈍く、塩基性の高い官能基に対する反応性が高いことから、一般に官能基に対する反応性の順位は 1 級アルコール > 2 級アルコール > 3 級アルコール > >カルボキシル基 [1]となる。酒石酸が線形性の高い化合物であることから、その反応性は一般的なものと同様である可能性が高く、NCO 基はカルボキシル基よりも 2 級アルコールと優先的に反

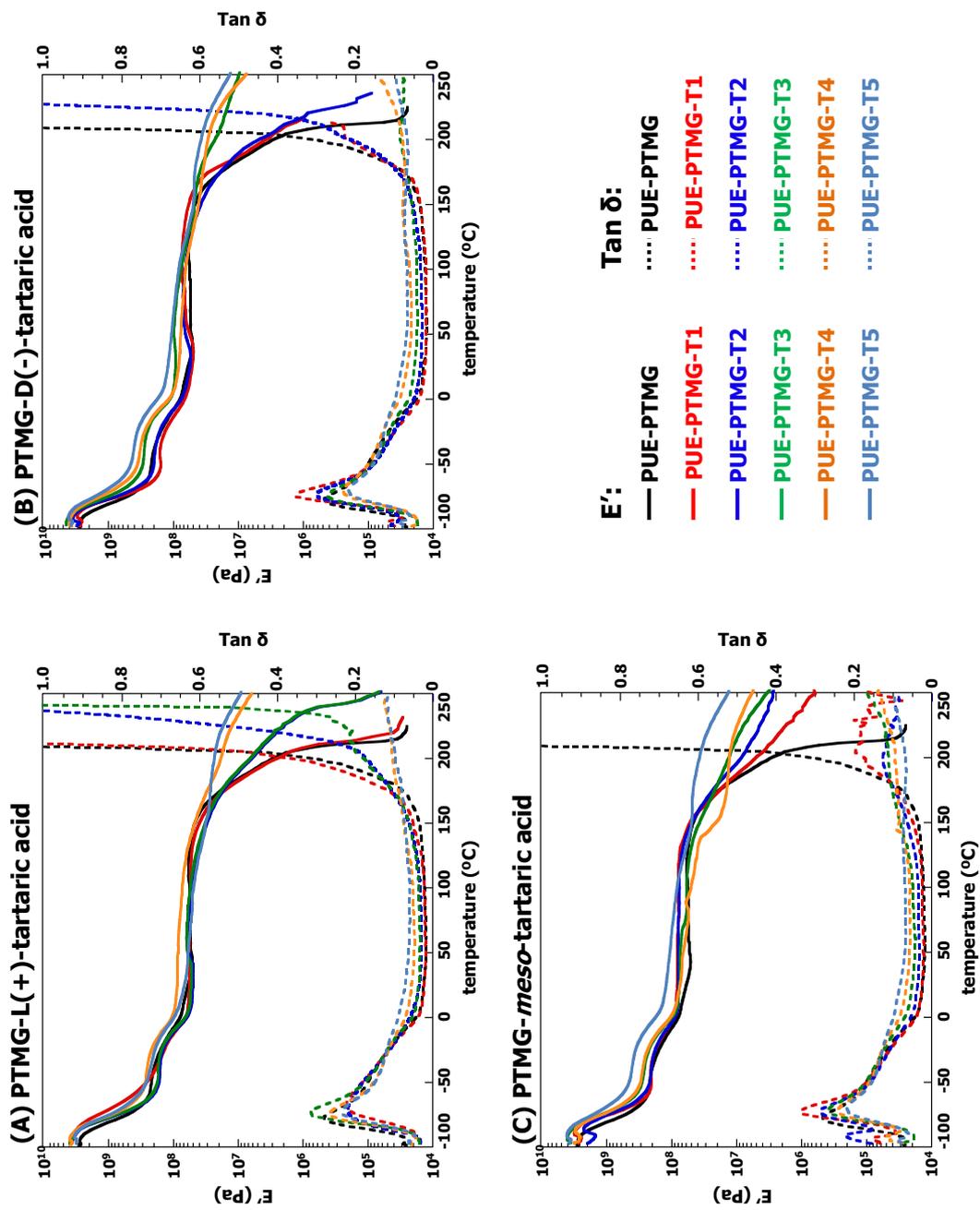


Figure 12. Dynamic mechanical analyses of the polyurethane elastomers containing tartaric acid. (A) MDI, PTMG2000, L(+)-tartaric acid; (B) MDI, PTMG2000, D(-)-tartaric acid; (C) MDI, PTMG2000, *meso*-tartaric acid. Concentration of sucrose: Black line = 0 wt%, Red line = 1.4 wt%, Deep blue line = 3.1 wt%, Green line = 5.0 wt%, Orange line = 7.6 wt%, Light blue line = 10 wt%.

応すると考えられる。また FTIR において、酒石酸由来のカルボキシル基と思われるピークが確認されていることから、一部のカルボキシル基はイソシアネートと反応することなく、分子鎖に残されている可能性が示唆される。そのため、官能基同士の分子間水素結合が幾分発生しやすく、膨潤度の低下あるいは硬度の上昇からも、その傾向を伺うことができる。

Gaussian 09W により計算された分子構造を Figure 13 に示す。残存するカルボキシル基が大きく分子の外側に張り出す形で組み込まれていることから、分子同士の分子間水素結合がしやすい環境にあることが推測され、酒石酸を起点として分子の成長の方向が変化し、捻れが生じることが確認できることから、特徴的な螺旋構造をとることが考えられる。

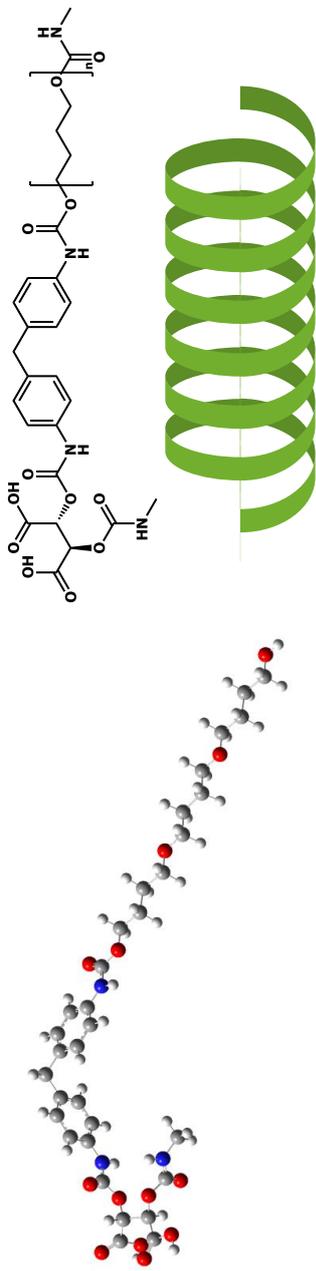
4.3 結 論

この研究結果から、ワンショット法により酒石酸を導入した PUE は分子鎖に不斉構造を保有したものであることが確認された。また酒石酸の導入量を変化させることで、旋光度をある程度コントロールできるという結果が得られた。*meso*-酒石酸を導入した PUE が旋光度を示さないことから、分子内に不斉を導入することによる PUE への影響が明確に確認することができる。さらに、少量の酒石酸の導入において高い機械的性質を持った PUE が合成された。これは未反応のカルボキシル基が分子鎖に組み込まれることによる分子間水素結合の増加が一因としてあると考えられる。しかし、導入量の増加とともにポリマーの樹脂化が進み、硬度の増加および極端な柔軟性の減少傾向が確認されることから、エラストマーとしての使用は 2 wt% 以下が望ましいと考えられる。この現象は分子鎖同士が多くの分子間水素結合により架橋密度が大きな凝集した構造を形成することに起因すると考えられる。

この研究から、酒石酸を PUE に導入することにより不斉構造を持つ PUE の合成が可能であることが明らかとなった。また、酒石酸はトレハロースおよびスクロ

■ PUE-PTMG-TL

PUE with introducing of L(+)-Tartaric acid



■ PUE-PTMG-TD

PUE with introducing of D(-)-Tartaric acid

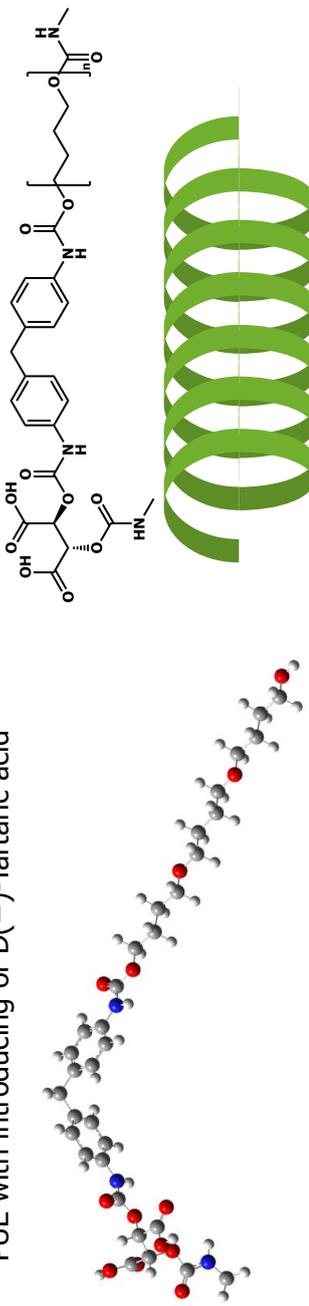


Figure 13. One of possible structures of chiral PUEs containing L(+)- and D(-)-tartaric acid.

ースと同様の天然物であることから、生分解性ポリマーとしての可能性が期待できるだけでなく、不斉構造を持つことから生体適合性ポリマーとしての可能性も期待できるものである。

参考文献および脚注

- [1] 今井嘉夫, 「ポリウレタンフォーム」, (株) 高分子刊行会 (1987)

第5章 主鎖にジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの構造と物性

5.1 特性評価

すべての測定は別段の指定がない限り、室温 (23 ± 2 °C) にて行った。

測定方法および条件は第4章と同様に行った。

5.2 ジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの構造および物性

5.2.1 FTIR

PUE-PTMG-DHA および PUE-PTMG-1,4-BD の FTIR スペクトルを **Figure 1** に示す。これらのスペクトルにより、得られた PUE の重付加反応の終了を確認した。いずれの PUE にも、NCO 基に由来する 2265 cm^{-1} のピークは確認されなかった。PUE-PTMG-DHA2 の FTIR スペクトルはウレタン基由来の N-H 伸縮振動 3270 cm^{-1} 、種々の $-\text{CH}_2-$ の特性吸収帯 2940 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 2794 cm^{-1} 、ウレタン基由来の C=O 伸縮振動 1725 cm^{-1} 、C=O 伸縮振動 1710 cm^{-1} 、ウレア基由来の C=O 伸縮振動 1647 cm^{-1} 、ベンゼンの C=C 伸縮振動 1590 cm^{-1} 、アミド II (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1530 cm^{-1} 、ベンゼンの C=C 伸縮振動 1410 cm^{-1} 、C-H の変角振動 1370 cm^{-1} 、アミド III (C-N 伸縮振動および N-H の変角振動) 1220 cm^{-1} 、ポリオール の $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ の伸縮振動 1093 cm^{-1} に吸収帯を確認した。DHA を導入することで通常の PUE と比較して低周波側に C=O 伸縮振動のピークはシフトし、1,4-BD を導入したものと比較して低周波側に NH 伸縮振動のピークはシフトした。このことから、NH と C=O との間の水素結合が DHA を導入させることで増加することが推測できる。

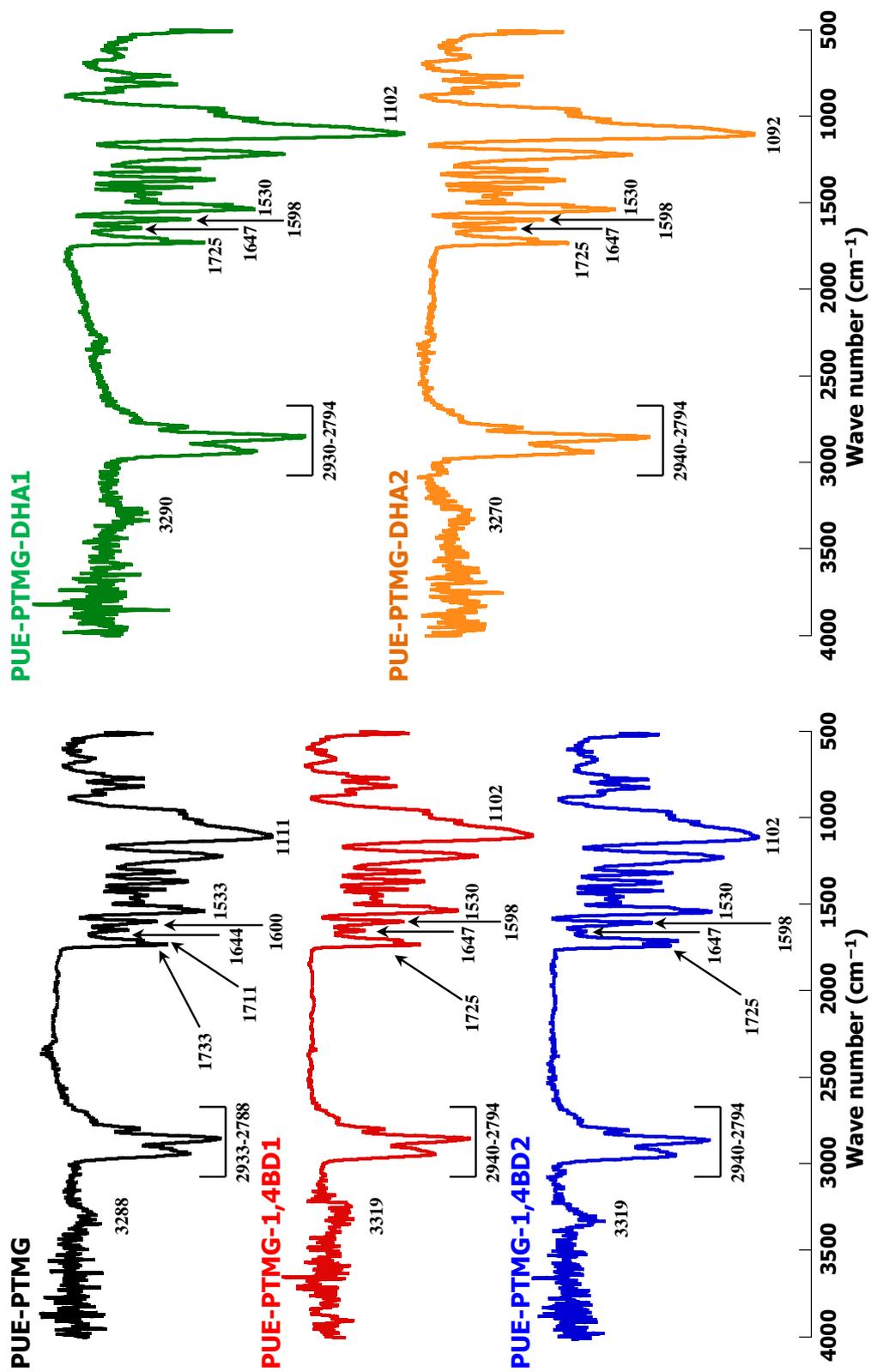


Figure 1. FTIR (ATR method) spectra of PUE-PTMG-DHA.

5.2.2 NMR

^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルにより、合成された PUE 中の DHA の存在を確認した。この結果から、DHA が鎖延長剤として PUE 導入されたことが示唆される。

PUE-PTMG-DHA1 の ^1H NMR スペクトル (**Figure 2**); δ 8.54 (CO-NH), 7.31 and 7.08 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), 5.40–4.50 (CH(OH)), 4.05 and 3.27(O-CH₂), 3.78 ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4-$), and 1.49 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH(R)}-$).

PUE-PTMG-DHA1 の ^{13}C NMR スペクトル (**Figure 3**); δ 154-147 (Urethane: C=O), δ 138-135 (Urea: C=O), 129 (C=C), 118(C=C), 115(C=C), 70 (O-CH₂), and 26 (CH₂).

5.2.3 化学的性質

得られた PUE の溶解度試験の結果を **Table 1** に示す。室温においてはいずれの溶媒にも不溶であったが、ベンゼン、THF、DMF、DMSO に対しては試験片の膨潤が確認された。ヘキサンに対してはいずれの PUE も膨潤しなかった。また、100 °C に加熱した DMF および DMSO にはいずれの PUE も完全に溶解した。得られた PUE の膨潤試験の結果を **Table 2** 示す。いずれのポリオールを用いた場合でも、DHA および 1,4-BD を導入した PUE は導入しない PUE と比較して、若干高い膨潤率を示す。また、PTMG を用いた場合には 1,4-BD を導入した PUE が、PCL を用いた場合には DHA を導入した PUE が比較的高い膨潤率を示した。PCD を用いた場合にはほぼ同等の膨潤率が得られた。これらの結果から、PTMG と同様に直鎖アルキルおよび二つの活性水酸基を持つ 1,4-BD は PTMG を用いた場合にポリマーネットワークを緻密化し、PCL と同様にカルボニル基および二つの活性水酸基を持つ DHA も PCL を用いた場合にポリマーネットワークを緻密化することが考えられる。

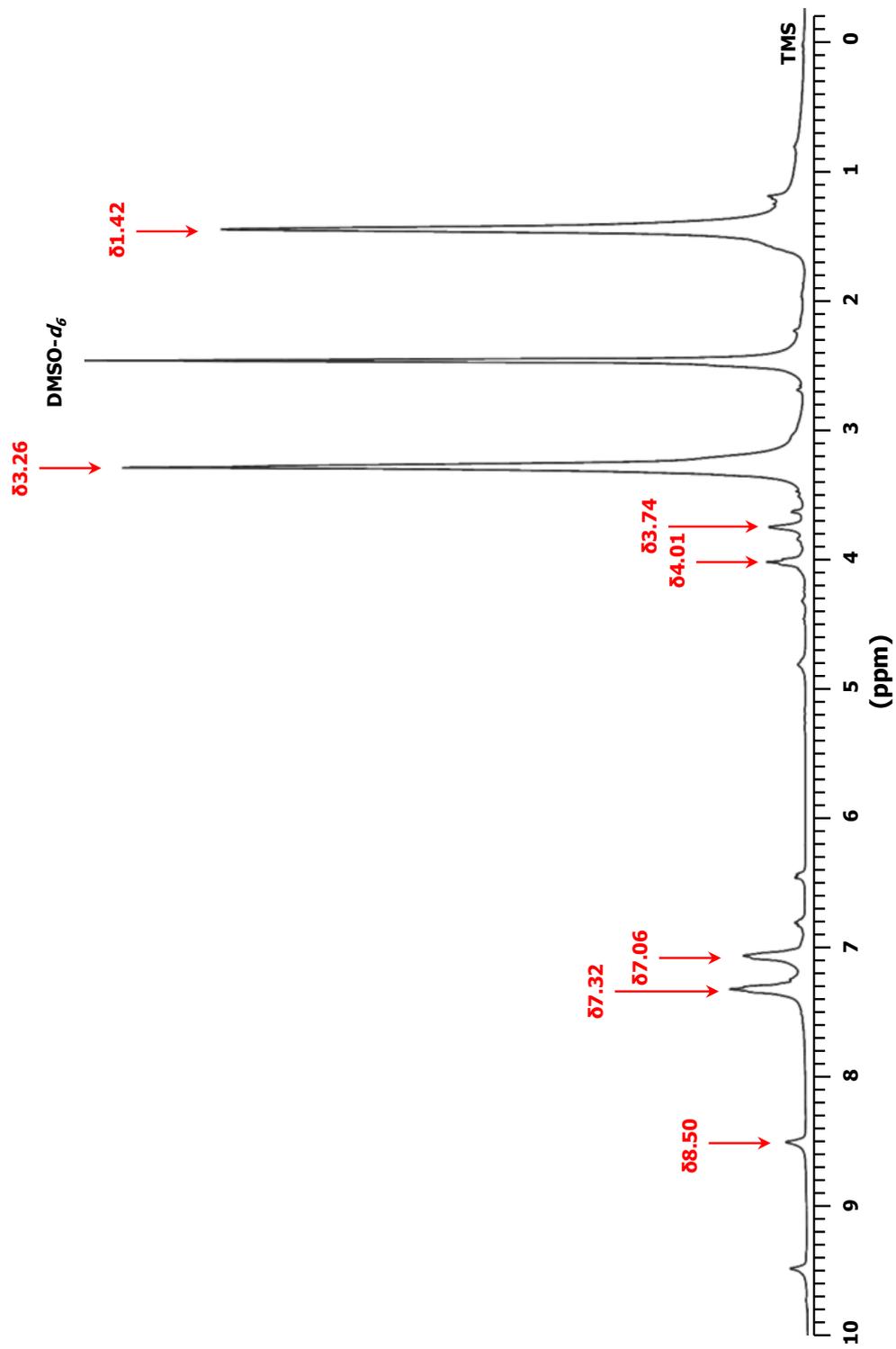


Figure 2. ^1H NMR spectrum of PUE-PTMG-DHA1.

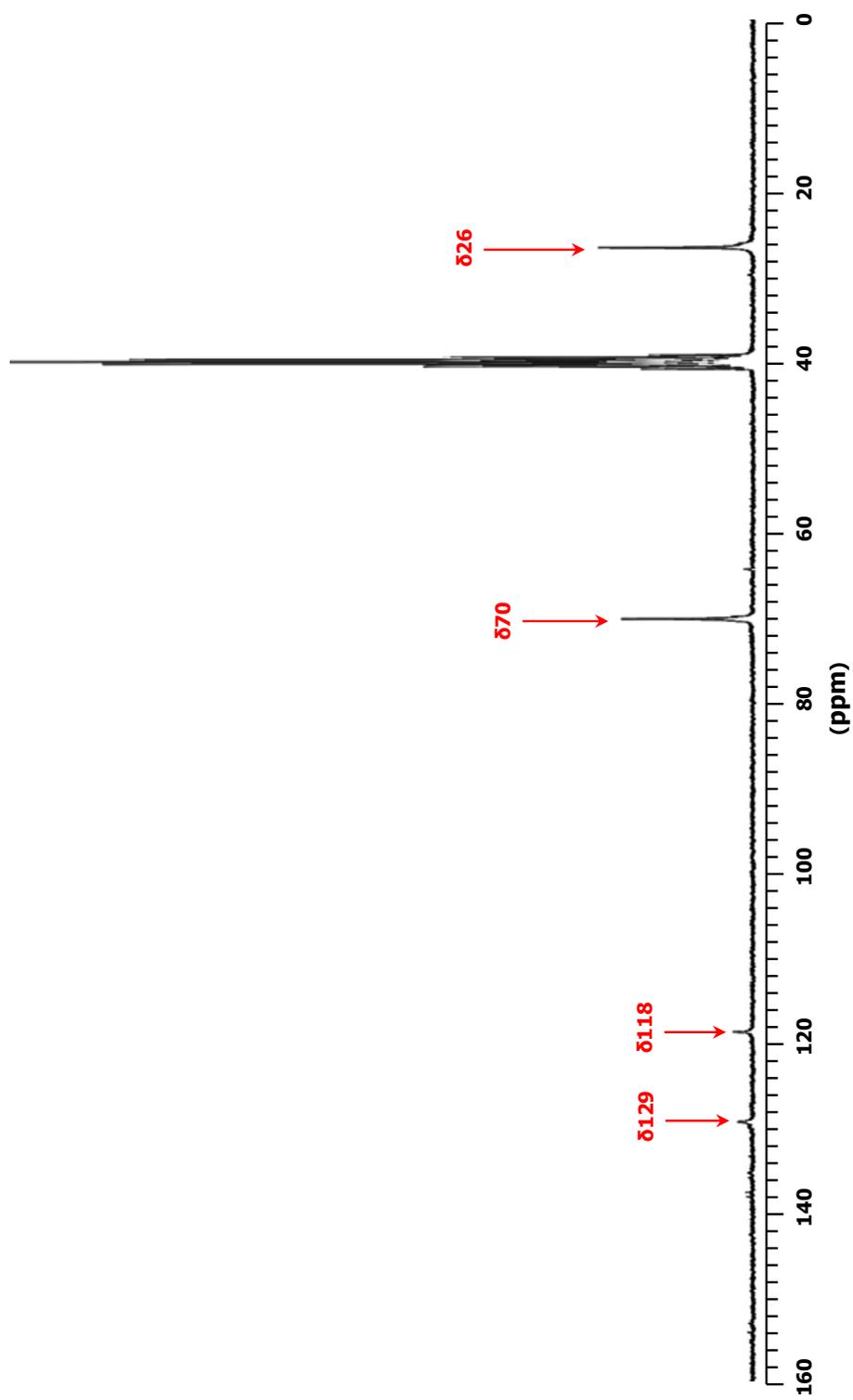


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of PUE-PTMG-DHA1.

Table 1. Solubilities of polyurethane elastomers containing DHA or 1,4BD..

Sample ^{a, b}	Benzene ^c	Hexane ^c	THF ^c	DMF ^d		DMSO ^d	
				23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-DHA1	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-DHA2	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-1,4BD1	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol-1,4BD2	□	×	□	□	○	□	○
PUE-Polyol	□	×	□	□	○	□	○

○: completely dissolved, Δ: slightly dissolved, □: swelled, ×: undissolved

^a Polyol: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

^b Measurement conditions: Solvent = benzene, hexane, THF, DMF, or DMSO, measurement temperature = room temperature (23 ± 2 °C) or 100 °C (for DMF and DMSO) for 24 h.

^c Room temperature (23±2 °C)

^d Room temperature (23±2 °C) and 100 °C

Table 2. Physical properties of polyurethane elastomers containing DHA or 1,4BD.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	T _g ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)
PUE-PTMG- DHA1	75	223	-67.8	359
PUE-PTMG- DHA2	83	261	-67.4	356
PUE-PTMG- 1,4BD1	77	229	-67.0	352
PUE-PTMG- 1,4BD2	77	280	-67.5	349
PUE-PTMG	77	229	-67.0	351
PUE-PCL- DHA1	91	243	-44.9	350
PUE-PCL- DHA2	93	253	-45.3	348
PUE-PCL-1,4BD1	79	204	-46.0	338
PUE-PCL-1,4BD2	68	234	-43.9	334
PUE-PCL	79	204	-45.0	338
PUE-PCD- DHA1	86	205	-26.4	322
PUE-PCD- DHA2	83	211	-27.6	325
PUE-PCD-1,4BD1	82	204	-28.5	334
PUE-PCD-1,4BD2	77	213	-27.5	329
PUE-PCD	73	199	-26.4	331

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23 ± 2 °C).

^b Measurement conditions: solvent at = benzene, measurement temperature = room temperature (23 ± 2 °C) for 24 h.

^c Differential scanning calorimetry was performed at heating rate of 10 °C/min from -120 °C to 200 °C under an Ar atmosphere.

^d Thermogravimetric analysis was performed at heating rate of 10 °C/min from 30 °C to 500 °C under an N₂ atmosphere.

5.2.4 機械的性質

得られた PUE の硬度試験の結果を **Table 2** 示す。ポリオールに PTMG および PCL を用いた場合, DHA を導入した PUE は DHA を導入しない PUE と比較して高い硬度を示し, 1,4-BD を導入した PUE は低いもしくは同程度の硬度を示した。PCD を用いた場合, DHA を導入した PUE は高い硬度を示し, 1,4-BD を導入した PUE も若干高い硬度を示した。このことから, DHA の導入は PUE を硬質化させることがわかる。また, PCD を用いた場合には DHA および 1,4-BD を用いた PUE の膨潤試験の結果に大きな差が見られないことから, 硬度は用いたポリオールの構造に影響されると考えられる。

得られた PUE の引張試験の結果を **Figure 4** に示す。PUE-PTMG-DHA2 は PUE-PTMG よりも高い破断伸度および同程度の破断応力を示すのに対し, それ以外の PUE は破断伸度および応力ともに低い挙動を示した。PUE-PCL-DHA1 および PUE-PCL-1,4BD1 は PUE-PCL よりも高い破断伸度および破断応力を示すのに対し, PUE-PCL-DHA2 および PUE-PCL-1,4BD は PUE-PCL よりも高い破断伸度および同程度の破断応力を示した。また, PUE-PCL-DHA1 はかなり高い破断伸度および破断強度を示し, PUE-PCL-DHA2 はかなり高い破断伸度を示し, DHA を用いた PUE はいずれも初期応力が極端に高く, 樹脂に似たネッキング曲線を描いている。PCD を用いた PUE に関してはいずれの PUE もほとんど同程度の破断伸度および応力を示すが, PUE-PCD-1,4BD2 以外の PUE は PUE-PCD と比較して, 高い初期応力を示した。

5.2.5 熱的性質

DSC により得られたガラス転移温度(T_g)を **Table 2** および **Figure 5** 示す。 T_g はいずれのポリオール PTMG, PCL, PCD を用いた場合においても, 鎖延長剤の種類による大きな違いが見られず, ほぼ同じガラス転位温度を示すことから, DHA は

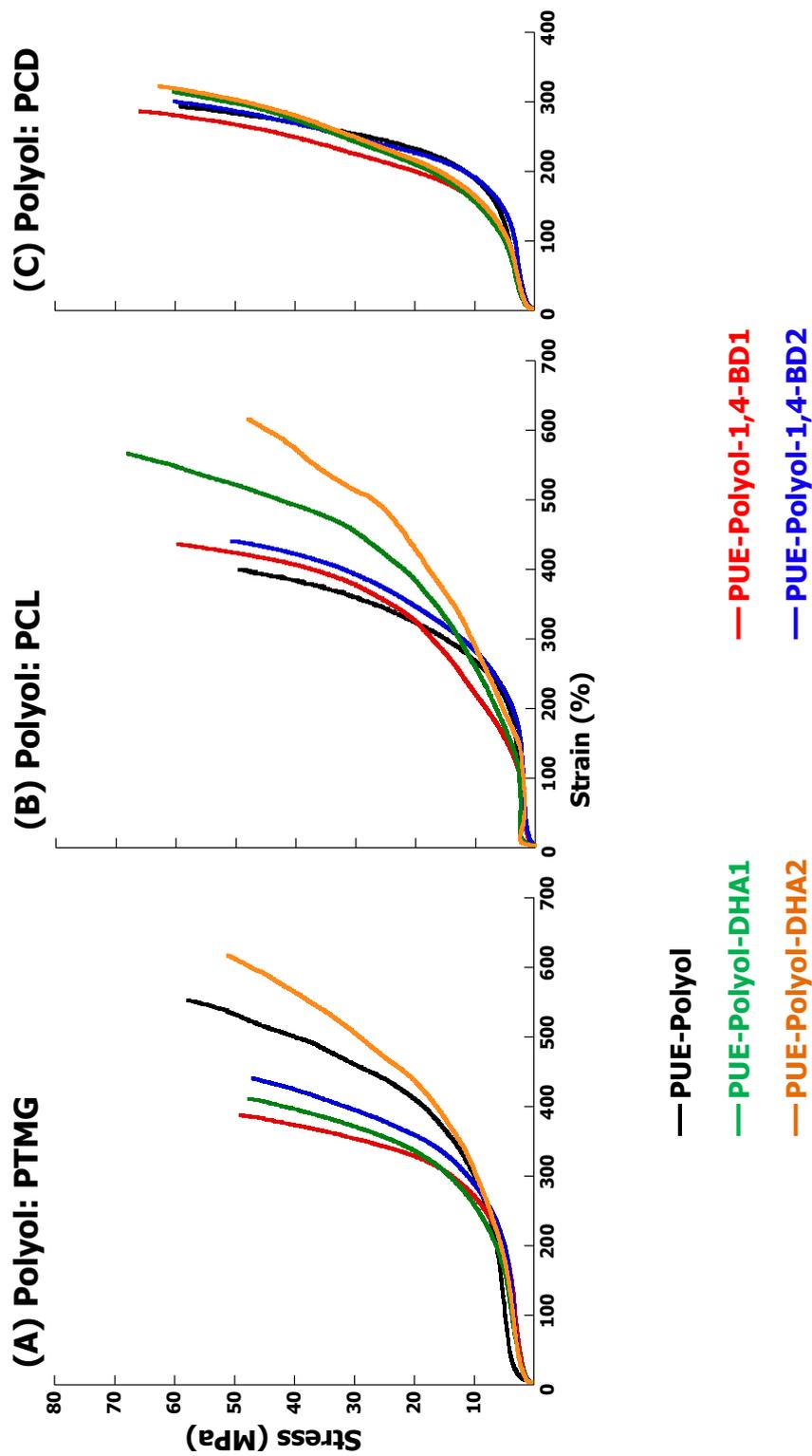


Figure 4. Tensile properties of DHA or 1,4-BD based polyurethane elastomers (A) MDI, PTMG2000, DHA or 1,4-BD; (B) MDI, PCL2000, DHA or 1,4-BD; (C) MDI, PCD2000, DHA or 1,4-BD. Concentration of BHA or 1,4-BD: Orange line = 0.93 wt% DHA, Green line = 1.8wt% DHA, Red line = 0.93 wt% 1,4-BD, Deep blue line = 1.8wt% 1,4-BD, Black line = PUEs without additive content.

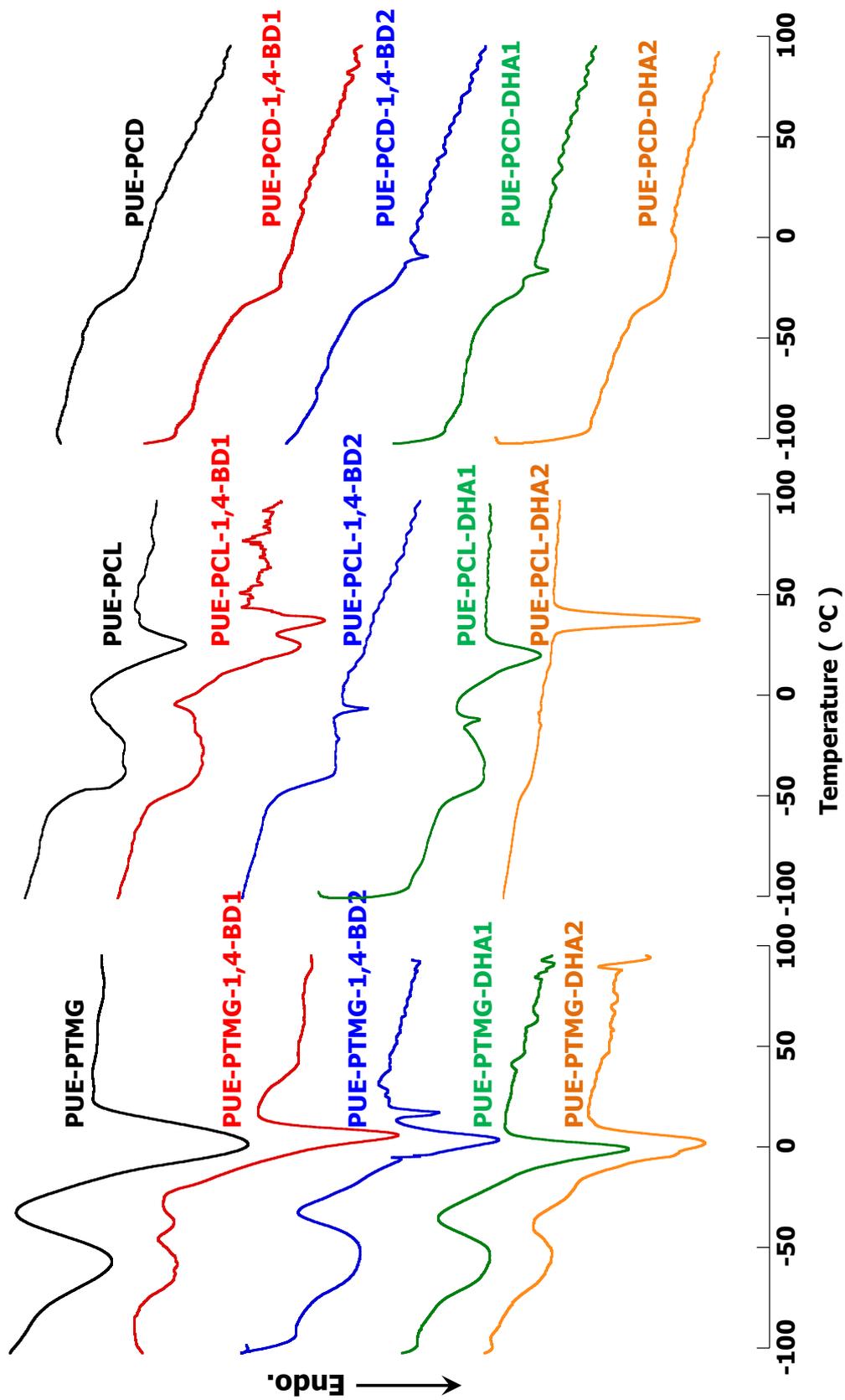


Figure 5. DSC curves of DHA or 1,4-BD based polyurethane elastomers

PUE の結晶性に大きな影響を与えるものではなく、相構造の変化も示さないことが示唆される。

TGA により得られた 10 wt% 熱分解温度(T_{10})を **Table 2** に熱分解曲線を **Figure 6** に示す。熱分解温度において、1,4-BD を導入した PUE は導入しない PUE と比較して若干低くなるのに対して、DHA を導入した PUE は導入しない PUE と比較して若干高い温度となった。

得られた PUE の DMA 測定の結果を **Figure 7** に示す。PTMG を用いた場合、DHA を導入した PUE は PUE-PTMG と比べて主分散ピークが増加するが、1,4-BD を導入した PUE と比較した場合に低い値を示す。また、DHA の濃度が増加することで主分散ピークの値は減少する。PCL を用いた場合、1,4-BD を導入すると大きく主分散ピークの値が増加するのに対して、DHA を導入した PUE は PUE-PCL と比較してほとんど変化はないものの、観測される温度は若干低温側にシフトする。PCD を用いた場合、DHA を導入した PUE は主分散ピークの値は若干低下し、温度も若干低温側にシフトする。

貯蔵弾性率においては、PTMG を用いた場合にガラス転移温度領域における傾きが PUE-PTMG-DHA1 は大きくなるのに対して、PUE-PTMG-DHA2 は PUE-PTMG とほぼ同等であり、弾性率も同様である。1,4-BD を導入した PUE はいずれも弾性率の低下がみられる。このことから、DHA を導入した場合に少量では相分離が複雑化するものの、導入量を増加させることで無添加の PUE に非常に近似した相分離構造が形成されることが予測される。また、PCL を用いた場合に 1,4-BD を用いた PUE はガラス転移領域における傾きが非常に大きくなり、エンタルピー緩和が見られなくなり、ゴム状平坦領域が拡大する。DHA を加えたものはガラス転移領域における傾きが緩やかになり、ゴム状平坦領域は縮小する。このことから、1,4-BD を導入することで PUE は相分離が複雑化し、広い温度範囲でエラストマー性を示すのに対して、DHA を導入することで相分離は明確なものとなるが、結晶性も増加する傾向にあると考えられる。PCD を用いた場合に 1,4-BD を導入させる

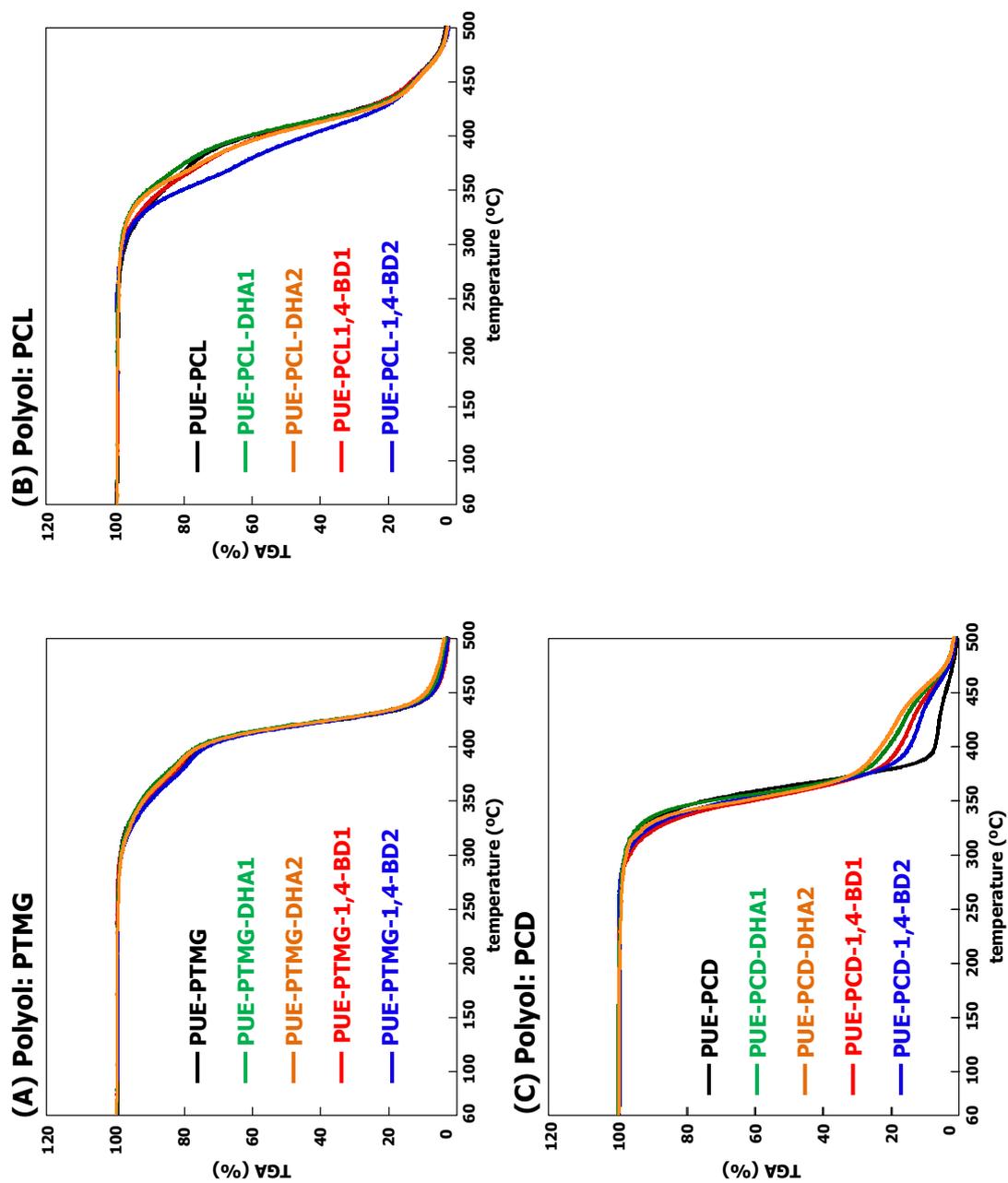


Figure 6. Thermo gravimetric analyses of DHA or 1,4-BD based polyurethane elastomers. (A) MDI, PTMG2000, DHA or 1,4-BD; (B) MDI, PCL2000, DHA or 1,4-BD; (C) MDI, PCD2000, DHA or 1,4-BD. Concentration of DHA or 1,4-BD: Orange line = 0.93wt% DHA, Green line = 1.8wt% DHA, Red line = 0.93wt% 1,4-BD, Deep blue line = 1.8wt% 1,4-BD, Black line = PUEs without additive content.

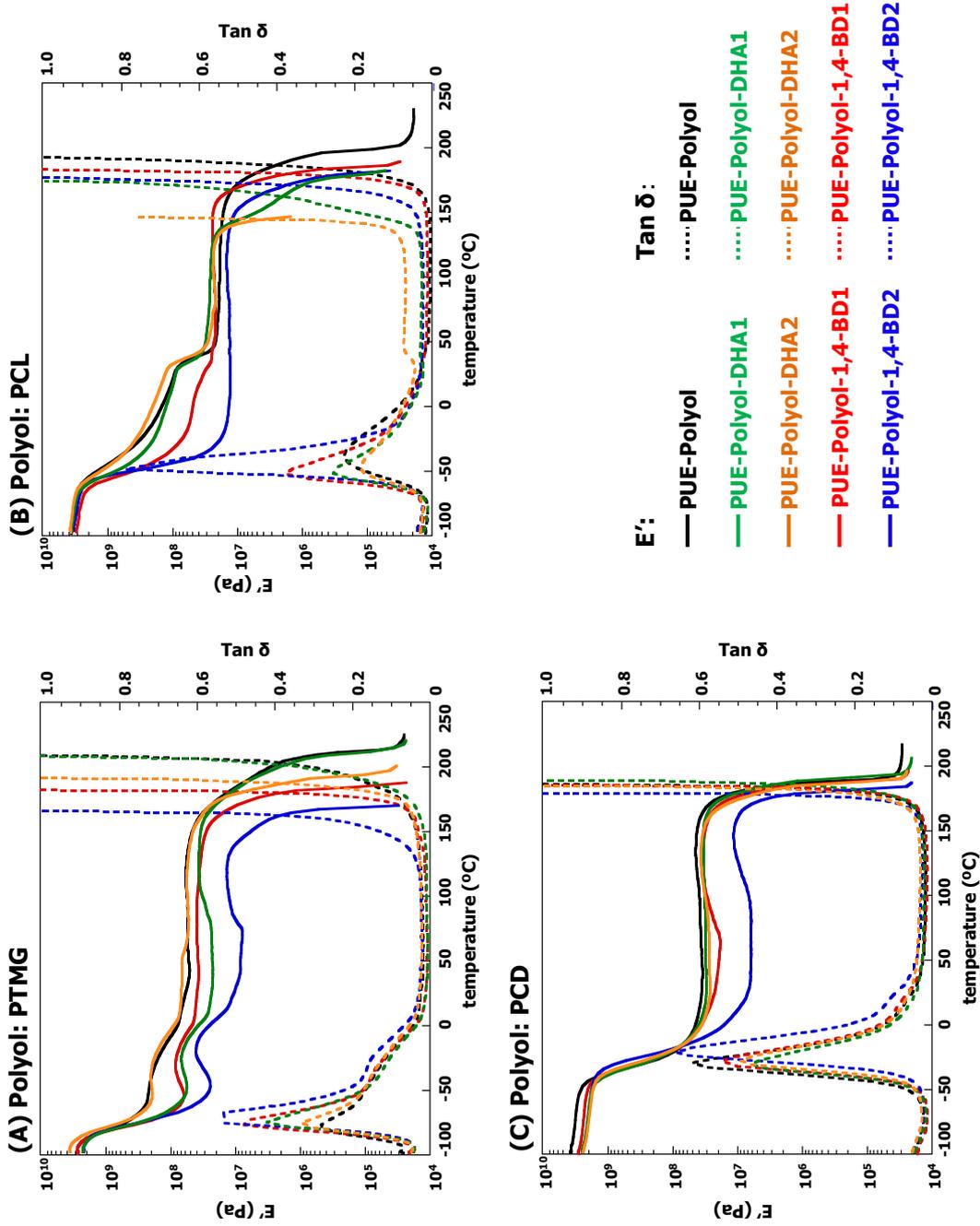


Figure 7. Dynamic mechanical analyses of DHA or 1,4-BD based polyurethane elastomers. (A) MDI, PTMG2000, DHA or 1,4-BD; (B) MDI, PCL2000, DHA or 1,4-BD; (C) MDI, PCD2000, DHA or 1,4-BD. Concentration of DHA or 1,4-BD: Orange line = 0.93wt% DHA, Green line = 1.8wt% DHA, Red line = 0.93wt% 1,4-BD, Deep blue line = 1.8wt% 1,4-BD, Black line = PUEs without additive content.

ことで弾性率が減少するが、DHA を導入した場合にはいずれの濃度においても PUE-PCD とほぼ同一の曲線を描く。このことから、DHA は PCD を用いた PUE においては相分離構造に大きな影響を及ぼさないことが確認される。

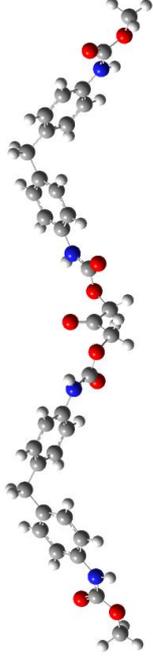
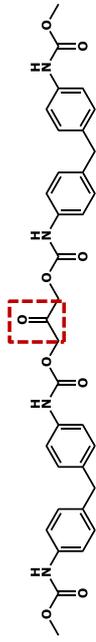
5.2.6 ジヒドロキシアセトンを導入したポリウレタンエラストマーの高次構造

Gaussian 09W により計算された分子構造を **Figure 8** に示す。1,4-BD を導入した PUE は直線的に PU 鎖を延ばすのに対して、DHA を導入した PUE は MDI のベンゼン環同士の距離が近く屈曲した形状を作る。また DHA の持つカルボニル基が分子鎖から張り出すような構造となることから、分子間水素結合がより起こりやすい環境を形成すると考えられる。PCL を用いた PUE においては極端に高い機械的性質および樹脂のような高い硬度を示し、DHA を加えることにより強固な分子間水素結合が形成された可能性が考えられる。

5.3 結 論

プレポリマー法により、DHA を導入することで得られた PUE は 1,4-BD を導入した PUE とは異なる物理的性質を持った PUE となった。DHA を用いることで、1,4-BD を導入した PUE よりも高い熱耐性および硬度を持った PUE が合成され、とりわけ、PCL を用いて調製される PUE に導入した場合には非常に高強度な PUE が得られる。このような性質の変化は DHA が持つカルボニル基により、分子間水素結合をより作りやすい環境が形成されることが一因として考えられる。また PCL と同様にカルボニル基を分子骨格に含むことから、他のポリオールを用いた場合と比較して、より強固で緻密なポリマーネットワークが形成されることが考えられる。さらに、1.8 wt% を添加した場合にも極端な物理的性質の低下が確認さ

■ **Polyurethane elastomer containing DHA**



■ **Polyurethane elastomer containing 1,4-BD**

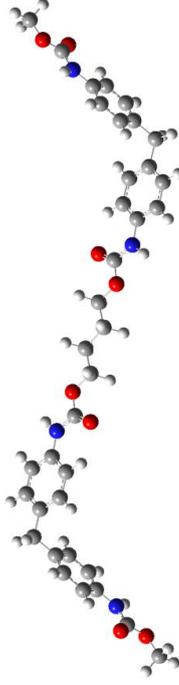
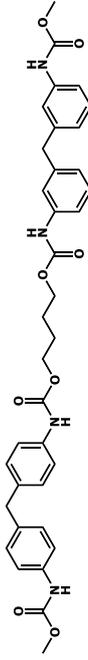


Figure 8. One of possible structures of DHA or 1,4-BD based polyurethane elastomers

れないことから、まだ添加による物理的性質の向上の余地を残している可能性も考えられる。

この研究により、非食性単糖類である DHA を導入した PUE は通常の糖類とは異なり食品分野とバッティングしないことから、人口過多で食物飢饉に陥った国々への配慮と植物由来成分を利用したグリーンケミストリーとの双方を両立したものとなった。

参考文献および脚注

- [1] Davis, Leodis. *Bioorganic Chemistry*. (1973) 2, 197.

第6章 総括

本研究は植物由来成分を PUE 主鎖に直接導入することにより、新たな PUE の合成およびその物理的性質と構造との相関性を検討したものである。グリーンケミストリーの観点から現代の PUE の課題を考察すると、植物成分の利用は非常に限られており、その利用のほとんどが PU の黎明期直後から大きく変化していないと言える。またその利用分野にも偏りがあり、とりわけ、エラストマーの分野においては環境的な配慮の余地を大きく残しているのが現状である。このような現状の一因として、PUE そのものが非常に工業的な高分子であり、学術的な研究よりも工業的な研究が先行しているということが挙げられる。またイソシアネートはポリオールとのウレタン反応だけでなく、アミンあるいはカルボニル基、さらにはウレタン基など様々な官能基との副反応を起こしながら PUE を形成することから、その反応はブラックボックスとして扱われることも少なくはない。しかしながら、PUE は自動車分野を中心として、様々な工業製品の主軸を担う高分子材料の一角であり、環境問題が取り沙汰される昨今において、グリーンケミストリーに配慮することは PUE の更なる発展における命題の一つであると言っても過言ではないだろう。さらに、工業材料としての利用が中心となる PUE は簡便な合成法あるいは取扱いが望まれるものである。そこで、本論文では工業的な利用も視野においた糖類を中心とした植物由来成分を主鎖に組み込んだ新規 PUE を合成し、分子構造あるいは高次構造の観点から、構造と物理的性質との相関性を明らかにすることを目的に行った研究結果について述べたものである。この研究成果は、今後、新たに植物由来の PUE をデザインする際に非常に有用なライブラリーとなる。エラストマーの分野においては植物由来成分を直接導入したデータ群は非常に少なく、環境問題、地球温暖化、化石燃料の枯渇など様々な社会的問題から、今後、ますますバイオポリマーの開発が発展していく中で、非常に有益なものとなるであろう。

第 1 章では、PU の開発の歴史的背景および使用した植物成分を具体的に解説した。

第 2 章では、合成される PUE の合成法について述べた。複合化の展開方法には PU の主原料の複合化および配合技術による複合化がある。配合技術による複合化としての PU 化手法は次の三つに大別される。(1)ワンショット法、(2)プレポリマー法、(3)セミプレポリマー法である。本研究では第 3 章のスクロースおよびトレハロースを導入した PUE および第 4 章の L(+)-D(-)-*meso*-酒石酸を導入した PUE にワンショット法を用い、第 5 章のジヒドロキシアセトンを導入した PUE にはプレポリマー法を用いた。

第 3 章では、溶媒中において安定性が高い非還元性二糖類であるスクロースおよびトレハロースを主鎖に直接導入した PUE のモルホロジー、化学的性質、物理的性質について検討した。スクロースについては PU フォームあるいは反応開始剤に使われる例が少数ある程度で、エラストマーの分野においては研究されている例はほとんど無いと言って過言ではない。また、トレハロースについては PU の分野においての使用例がほとんど存在しない。そのため、本研究では新たにスクロースおよびトレハロースを主鎖に導入した PUE をワンショット法により合成し、その物理的性質と高次構造との相関性を明らかにした。その結果、得られたスクロースおよびトレハロースを導入した PUE は導入量により高次構造の緻密性が大きく変化し、柔軟かつ高強度なエラストマーから非常に硬質な樹脂にも近い性質を持った硬質ポリマーとなることが明らかとなった。また、いずれの PUE も非常に高い耐溶媒性を持ったものとなった。このような性質は PU 主鎖に導入されたスクロースおよびトレハロースの持つ反応性の異なる八つの活性水酸基がイソシアネートと反応することで生み出される強固な架橋構造に起因するものである。さらに、この研究により得られた PUE は主鎖にグルコシド結合を持つことから、生分解性ポリマーとしての可能性をも期待できると考えられる。

第 4 章では、二つの不斉中心を持った天然物である酒石酸を添加剤として用いた PUE のモルホロジー、化学的性質、物理的性質について検討した。酒石酸を用いた PUE において、L(+)-酒石酸を用いた研究例は若干存在するが、D(-)-酒石酸を用いた研究の数は非常に少なく、*meso*-酒石酸を使用した例はほとんど存在しない。そのため、本研究では新たに L(+)-D(-)-*meso*-酒石酸を導入した PUE をワンショット法により合成し、不斉構造が PUE におよぼす影響についても検討した。合成された PUE は右旋性の L(+)-酒石酸を用いたものは正の方向に、左旋性の D(-)-酒石酸を用いたものは負の方向に、それぞれ濃度に比例した旋光度を観測することができた。さらに、不斉中心を持たない *meso*-酒石酸を用いたものは旋光度を示さなかった。これらの結果から、不斉構造が PUE の物理的性質に対して影響を及ぼさないものであることが明らかとなった。酒石酸を導入した PUE は主鎖中に酒石酸が持つ未反応のカルボキシル基が存在することから、分子間水素結合を多く持つ特徴的な高次構造を持った PUE となった。また、酒石酸もスクロースあるいはトレハロースなどの糖類と同様に天然物であることから、生分解性ポリマーとしての可能性が期待できるだけでなく、主鎖に不斉構造を持つことから高い生体適合性を持ったポリマーである可能性も期待できると考えられる。

第 5 章では、ジヒドロキシアセトン (DHA) を鎖延長剤として導入した PUE をプレポリマー法により合成し、一般に広く使用される鎖延長剤である 1,4-ブタンジオール (1,4-BD) を用いて合成される PUE との性能を比較することで、DHA の添加効果を検討した。DHA と PCL とから合成された PUE は無添加の PUE および 1,4-BD を用いた PUE と比較して、非常に優れた機械的性質と樹脂のように硬質な性質とを併せ持った特徴的な PUE となった。このような性質は DHA が持つカルボニルが分子鎖同士を分子間水素結合によって、強固に結びつけることによるものであると考えられる。さらに、DHA はヤシの実あるいは動物などの油脂を加水分解して得られる天然グリセリンを原料として、*Acetobacter* 菌類により発酵させることにより得られる単糖類である。しかし、その利用は化粧品の原料としての

使用がほとんどであり、食品利用されない非食性糖類として知られている。したがって、この研究により合成された PUE はグリーンケミストリーの観点からだけでなく、世界的な食物飢饉にも配慮したものであると言える。

謝辞

本研究は愛知工業大学工学部応用化学科機能材料研究室で行われたものであり、本研究の遂行および本論文の執筆を進めるにあたり、熱心な御指導、的確な御鞭撻を賜りました本学・井上眞一教授に深く感謝いたします。さらに、試薬の提供を快く引き受けてくださった積水化学工業株式会社の村山智氏、機器分析に協力して頂いたニッタ株式会社の笠崎敏明氏および西尾智博氏に心から感謝いたします。また、AFMをはじめとする測定機器類の使用をこころよく許可してくださいました本学・岩田博之准教授に深く感謝致します。また、本論文の制作にあたり貴重なご助言を頂きました長崎大学・古川睦久名誉教授、本学・山田英介教授および手嶋紀雄教授に深く感謝致します。さらに、本研究を遂行するにあたり貴重なディスカッションをさせて頂きました浅井技術士事務所の浅井清次博士に心から感謝致します。また、大学院生の上田知宏修士に感謝の意を表すとともに、協力していただいた当研究室の学生諸氏にも感謝いたします。

論文リスト

- [1] Kizuka, K.; Inoue, S. **Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose as a Cross-Linker.** *Open Journal of Organic Polymer Materials* (2015) 5, 103-112.
- [2] Kizuka, K.; Inoue, S. **Synthesis and Properties of Chiral Polyurethane Elastomers Using Tartaric Acids.** *Open Journal of Organic Polymer Materials* (2016)
- [3] Kizuka, K.; Inoue, S. **Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Trehalose units.** *Open Journal of Organic Polymer Materials* (2016)

Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose as a Cross-Linker

Kazunori Kizuka*, Shin-Ichi Inoue

Applied Chemistry Department, Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan

Email: w13801ww@aitech.ac.jp

Received 24 September 2015; accepted 27 October 2015; published 30 October 2015

Copyright © 2015 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Polyaddition using isocyanate and polyol forms polyurethane elastomer (PUE). However, this method has rarely been applied to the construction of PUEs containing sucrose. Hence, the introduction of sucrose (disaccharide) as a cross-linker via polyaddition remains a challenging subject in polymer chemistry. Here, we report the synthesis of PUEs using an aromatic isocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), polyols including a polyether polyol (polytetramethylene glycol) and two polyester polyols (polycaprolactone and polycarbonate diols), and sucrose as a cross-linker by a one-shot method. The PUEs containing sucrose were successfully produced. The use of sucrose was essential to obtain the desired PUEs containing sucrose units in the main chain.

Keywords

Polyaddition Reaction, Polyurethane Elastomer, Sucrose, Cross-Linker

1. Introduction

A variety of organic polymer materials are utilized in our daily lives, and those derived from sugar have been actively investigated in recent years. Polymer materials (e.g., polyurethanes) containing sugar are expected to replace materials derived from petroleum and to be used as bio-based materials. Polyurethanes [1] are used in a surprising array of commercial applications, which, for convenience, are classified into seven major product types [2]-[7]: flexible slab, flexible molded foam, rigid foam, solid elastomers, reaction injection molded materials, carpet backing, and one- and two-component formulations for coatings, adhesives, and sealants. Building

*Corresponding author.

on such a background, we are interested in solid elastomers that are widely used for commercial products, and hence we attempted to develop polymer materials with new functionalities. Various studies have used natural products as raw materials [8]-[20], initiators [21]-[23], and coating agents [24]-[26]. In addition, polyurethane elastomers (PUEs) containing natural products have been used as biocompatible materials in the medical field [27] [28]. We focused on the synthesis of PUEs containing natural products. The use of sugar as a natural product was essential to obtain the desired PUEs containing sugar units in the main chain. PUEs containing sugar may be used for many purposes such as heat insulation, tremor insulation, and as cases for commercial instruments. Typically, sugar is reduced in organic solutions, producing aldehyde and ketone groups. Thus, non-reducing sugar, which retains hydroxyl groups in solution, was ideal to introduce sugar units into the main chain. We selected sucrose as a representative non-reducing sugar. Sucrose has three primary hydroxyl groups and five secondary hydroxyl groups. Sucrose can be derived from sugarcane, sugar beet, and corn. Sucrose is composed of a fructose and a glucose ring linked by a glycosidic bond. Sucrose is one of the world's most abundant organic chemicals, and it is available in a high-purity state at low cost.

Here, we report a synthesis of novel PUEs containing sucrose using the aromatic isocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)), different types of polyols (polyether polyol: polytetramethylene glycol and polyester polyols: polycaprolactone and polycarbonate diols), and sucrose by a one-shot method [29] to form the corresponding PUEs containing sucrose units in the main chain.

2. Experimental

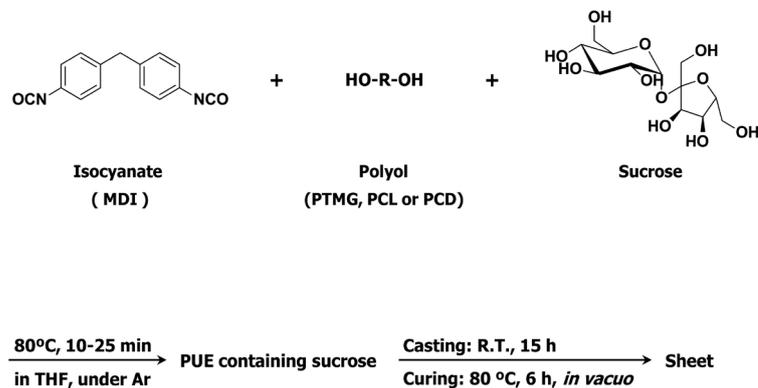
2.1. Materials

MDI (MILLIONATE MT) and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000) (NIPPOLLAN 980N) were supplied from Tosoh Industry, Tokyo, Japan. Polytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000) (TERATHANE 2000) was supplied from Invista Industry, Texas, USA. Polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000) (PLACCEL 2000) was supplied from Daicel Industry, Osaka, Japan. MDI was purified by distillation under reduced pressure (267 - 400 Pa) at 100°C before use. Sucrose was purchased from NacalaiTesque, Kyoto, Japan and used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and benzene were purchased from NacalaiTesque and distilled over calcium hydride under an Ar atmosphere. *N,N*-dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from NacalaiTesque and stored over 4 Å molecular sieves before use. The following compounds were purchased from commercial suppliers and used as received: dimethyl sulfoxide-*d*6 (DMSO-*d*6) (Euriso Top, Saint-Aubin, France), hexane (NacalaiTesque), and acetone (NacalaiTesque).

2.2. Synthesis of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose

The PUEs containing sucrose units were prepared from MDI, one of the three polyols (PTMG2000, PCL2000, or PCD2000), and sucrose as a cross-linker by a one-shot method (Scheme 1). The recipe and sucrose content for each PUE are listed in Table 1. NCO/OH molar ratio is 2 for all the PUEs containing sucrose. The yields of the sucrose-containing PUEs were quantitative within 10 - 25 min, and the actual sucrose contents in each synthesized PUE agreed with the theoretically expected values. Interestingly, the reaction solutions showed different inherent viscosities, and the viscosity of the polymers increased with the sucrose contents. In addition, the sucrose-containing PUEs below 10 wt% were transparent. The thin PU sheets (~0.5 mm) were obtained by casting the resulting PUE solution (20 g). For the sucrose-containing PUEs prepared using PTMG2000, the formations of sheets were achieved using a disposable container at room temperature (23°C ± 2°C) for 15 h. For the sucrose-containing PUEs using PCL2000 and PCD2000, the sheets were formed using a disposable container at 100°C for 15 h. All the obtained sheets were then cured at 80°C for 6 h *in vacuo*.

For example, the synthesis of PUE-PTMG-S1 was performed as follows. A solution of sucrose (0.34 g, 0.10 × 10⁻³ mol) and DMF (10 mL) was prepared and heated at 100°C for 15 min under an Ar atmosphere. MDI (5.0 g, 2.0 × 10⁻² mol), PTMG2000 (18 g, 0.90 × 10⁻² mol), THF (20 mL), and the sucrose/DMF solution were then added to a 100-mL four-necked separable reaction flask equipped with a mechanical stirrer, a gas inlet tube, and a reflux condenser. This mixture was stirred at 80°C for 20 min under an Ar atmosphere. The thin polymer sheets (~0.5 mm) were obtained by casting the resulting solution (20 g) using a disposable container at room temperature (23°C ± 2°C) for 15 h. The obtained sheet was cured at 80°C for 6 h *in vacuo*.



Scheme 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose by a one-shot method.

Table 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample	MDI (mol $\times 10^{-2}$)	Polyol ^a (mol $\times 10^{-2}$)	Sucrose (mol $\times 10^{-3}$)	Sucrose content (wt%)
PUE-Polyol-S1	2.0	0.90	0.10	1.4
PUE-Polyol-S2	2.0	0.80	0.20	3.1
PUE-Polyol-S3	2.0	0.70	0.30	5.0
PUE-Polyol-S4	2.0	0.60	0.40	7.6
PUE-Polyol-S5	2.0	0.50	0.50	10
PUE-Polyol	2.0	1.0	-	-

^aPolyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

2.3. Characterization

All analyses and tests were performed at room temperature ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) unless otherwise indicated.

2.3.1. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75.4 MHz) analyses were performed on a Varian Unity Plus-300 spectrometer in $\text{DMSO-}d_6$ using tetramethylsilane as the internal standard.

2.3.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectroscopy was performed on a JASCO FTIR-5300 using the attenuated total reflectance (ATR) and transmission methods. The ATR spectra were obtained using an ATR500/M with an ATR prism KRS-5.

2.3.3. Gel Permeation Chromatography (GPC)

The average molecular weight and molecular distributions were measured using a Tosoh (Tokyo, Japan) Gel Permeation Chromatograph (GPC) equipped with SD-8022, CCPD, CO-8020 and RI-8020. The measurement conditions for GPC were as follows: sample, 0.1 wt% (DMF/DMSO = 1/1 solution); solvent, DMF; column, TSK gels α -M and TSK GUARDCOLUMN α ; flow rate, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ at 40°C ; quantum, polystyrene transformation method.

2.3.4. Chemical Properties

Solubility tests were performed using 15×15 mm test pieces. Each test piece was soaked in a solvent (benzene, hexane, acetone, THF, DMF, or DMSO; 8.0 mL) at room temperature ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) or 100°C (for DMF and DMSO) for 24 h.

Swelling tests were performed using 15×15 mm test pieces. The degree of swelling (R_s) was calculated us-

ing the formula $R_s (\%) = W'/W \times 100$, where W' is the weight of the test piece soaked in benzene for 24 h, and W is the weight of the test piece after drying at 30°C for 24 h *in vacuo*.

2.3.5. Mechanical Properties

Hardness tests were performed using a Kobunshi Keiki ASKER DUROMETER (JIS A type) with test pieces stacked to achieve a thickness of 6 mm.

Tensile tests were performed on an Orientec RTC-1225A with a model-U-4300 using a JIS 3-dumbbell as the standard sample and a crosshead speed of 100 mm/min.

2.3.6. Thermal Properties

Dynamic mechanical analyses (DMA) were performed on a Seiko Instruments DMS 6100 at a heating rate of 5°C/min over from -100°C to 300°C and at 20 Hz under an N₂ atmosphere.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Rigaku Thermo-Plus DSC-8230 at a heating rate of 10°C/min from -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. Approximately 9.5 mg of each PUE was weighed and sealed in an aluminum pan. The samples were rapidly cooled to -120°C and then heated to 200°C at a rate of 10°C/min.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Seiko Instruments TG/DTA6200 at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an N₂ atmosphere.

2.3.7. Surface Analysis

Atomic force microscopy (AFM) analyses were performed on dried sheets at room temperature (23°C ± 2°C) in air using an Olympus NV2000. Most of the images were obtained in tapping mode (ACAFM) with a silicon nitride cantilever (OMMCL-AC 240TS-C2, Olympus optical) using a spring constant of 15 N/m and a resonating frequency of 20 KHz. The scanning rates were varied from 1 to 2 Hz. All the images presented here were reproduced from images obtained from at least three points on each sample surface.

3. Results and Discussion

3.1. NMR Spectroscopy

Analyses by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy revealed that the polymers obtained were undoubtedly PUEs containing sucrose and that these polymers were composed from a urethane segment and sucrose. The NMR analyses indicated that sucrose was attached to the main PU chain as a cross-linker. For example, ¹H NMR of PUE-PTMG-S1 (**Figure 1**); δ8.54 (CO-NH), 7.31 and 7.08 (-C₆H₄-), 5.10 - 4.27 (CH(OH)), 4.05 and 3.27 (O-CH₂), 3.78 (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), and 1.49 (-CH₂-CH₂-, -CH(R)-) and ¹³C NMR of PUE-PTMG-S1; δ129 (C=C), 118 (C=C), 70 (O-CH₂), and 26 (CH₂).

3.2. FTIR Spectroscopy

The representative IR spectrum of PUE-PTMG-S1 is shown in **Figure 2**. The IR spectroscopy analysis of PUE-PTMG-S1 was used to check the end of polyaddition reaction. The absence of the characteristic NCO band at 2265 cm⁻¹, appearance of N-H stretching band at 3300 cm⁻¹, N-H bending band and C-N stretching band of amide II at 1530 cm⁻¹, and C=O stretching band at 1725 cm⁻¹ confirmed the end of the polyaddition reaction and formation of PU linkages. The characteristic absorption bands at 2794 - 2940 cm⁻¹ indicated that the -CH₂-asymmetric stretching mode is available in the synthesized PUE-PTMG-S1. The band at 1647 cm⁻¹ was attributed to the amide II stretching mode of PU. The band at 1093 cm⁻¹ is due to the asymmetric stretching of C-O-C linkage.

3.3. GPC

The GPC of PUEs containing sucrose units is reported in **Table 3**. For example, PUE-PTMG-S1; *M_w* 340,000; *M_w/M_n* 1.3.

3.4. Chemical Properties

The solvent resistances of the sucrose-containing PUEs were tested by immersing each PUE sheet in various

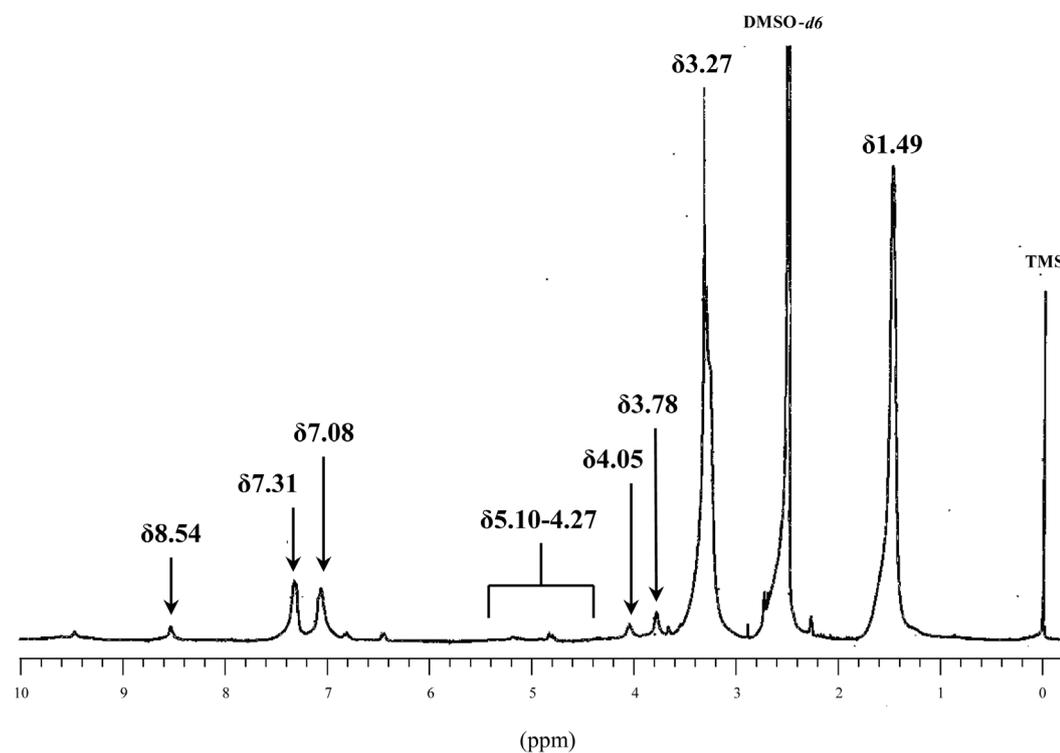


Figure 1. ^1H NMR spectrum of PUE-PTMG-S1.

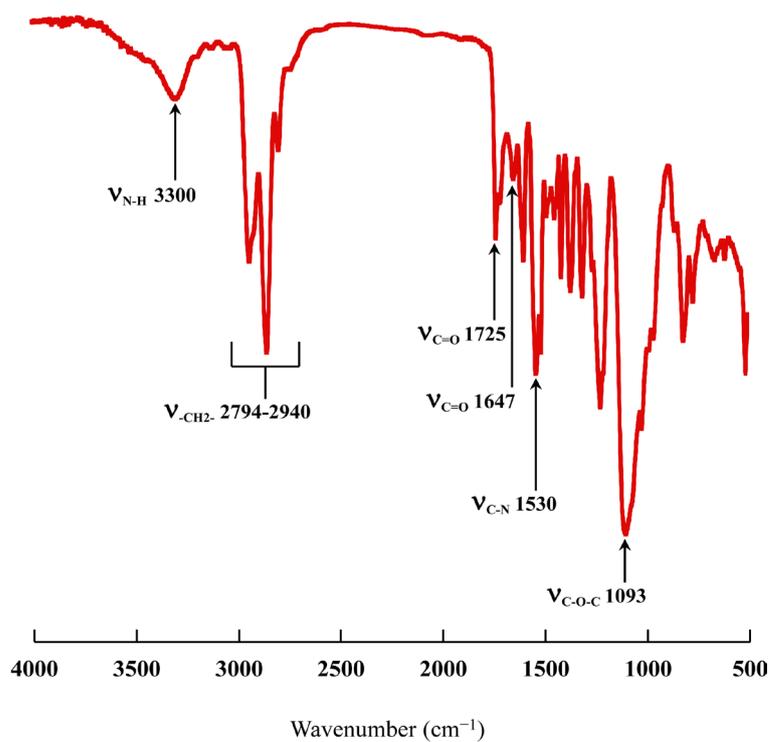


Figure 2. FTIR-ATR spectrum of PUE-PTMG-S1.

solvents including hexane, benzene, toluene, acetone, THF, DMF, and DMSO. The results are presented in **Table 2**. All the sucrose-containing PUEs were resistant to hexane and acetone and swelled in benzene, THF, DMF,

Table 2. Solubilities of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample ^{a,b}	Benzene ^c	Hexane ^c	THF ^c	DMF ^d		DMSO ^d	
				23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-S1	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S2	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S3	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S4	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S5	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol	□	×	□	□	○	□	○

○: completely dissolved, △: slightly dissolved, □: swelled, ×: undissolved. ^aPolyol: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG 2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000). ^bMeasurement conditions: benzene, hexane, acetone, THF, DMF, or DMSO as the solvent at room temperature (23°C ± 2°C) or 100°C (for DMF and DMSO) for 24 h. ^cRoom temperature (23°C ± 2°C). ^dRoom temperature (23°C ± 2°C) and 100°C.

and DMSO at room temperature (23°C ± 2°C). Notably, the corresponding PUEs without sucrose dissolved completely in DMSO and DMF at 100°C, whereas the sucrose-containing PUEs dissolved only slightly. In general, the sucrose-containing PUEs exhibited good solvent resistance. These results suggest that the sucrose-containing PUEs can form interpenetrating polymer networks [30].

3.5. Mechanical Properties

The tensile properties of the sucrose-containing PUEs are reported in **Figure 3**. The tensile strengths and elongation at breaking points for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 and S2 were greater than those for PUE-(PTMG/PCL/PCD) except for the elongation at the breaking point of PUE-PTMG-S1. However, for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S2-S5, the tensile strengths and elongation at breaking points for the polymers decreased with the sucrose contents. These results suggested that the effect of sucrose on the higher-order conformation expanded to the overall structure as the sucrose contents increased. Note that the stiffness of the sucrose-containing PUEs increased as the formation of the PUEs progressed and the sucrose contents increased. As a result, PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 exhibited the best elastomeric behavior.

The results of hardness, swelling tests, DSC, and TGA are presented in **Table 3**. The hardness of the sucrose-containing PUEs increased with the sucrose contents, whereas their swelling rates decreased. These results corresponded with those of the tensile tests and suggested that the network chain densities in the sucrose-containing PUEs increased with the sucrose contents.

3.6. Thermal Properties

DSC analyses of the sucrose-containing PUEs were performed over -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. From the data in **Table 3**, one main transition occurred for the sucrose-containing PUEs. The values for the glass transition temperatures (T_g , determined as the peak temperature in the E' curves) of the corresponding PUEs without sucrose content were -67.0°C, -45.0°C, and -26.4°C for PUE-PTMG, PUE-PCL, and PUE-PCD, respectively. Notably, as the sucrose contents in the sucrose-containing PUEs increased, the T_g values increased. This peak corresponded to the breaking of the glycosidic bond in the sucrose segment of the sucrose-containing PUEs.

The thermal stabilities of the sucrose-containing PUEs were examined via TGA under an N₂ atmosphere. **Table 3** shows that for the three types of PUEs with different polyols, the 10 wt% weight loss temperature (T_{10}) decreased as the sucrose contents in the sucrose-containing PUEs increased. However, the T_{10} values for sucrose-containing PUEs were higher than those of PUE-(PTMG/PCL/PCD).

DMA measurements of the sucrose-containing PUEs were performed over -100°C to 300°C. Rubbery flat regions were not observed in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S3-S5 but in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 and S2 at approximately 50°C - 180°C. In addition, the rubbery flat regions for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 and S2 declined significantly in comparison with those observed for PUE-(PTMG/PCL/PCD). These results suggested that the

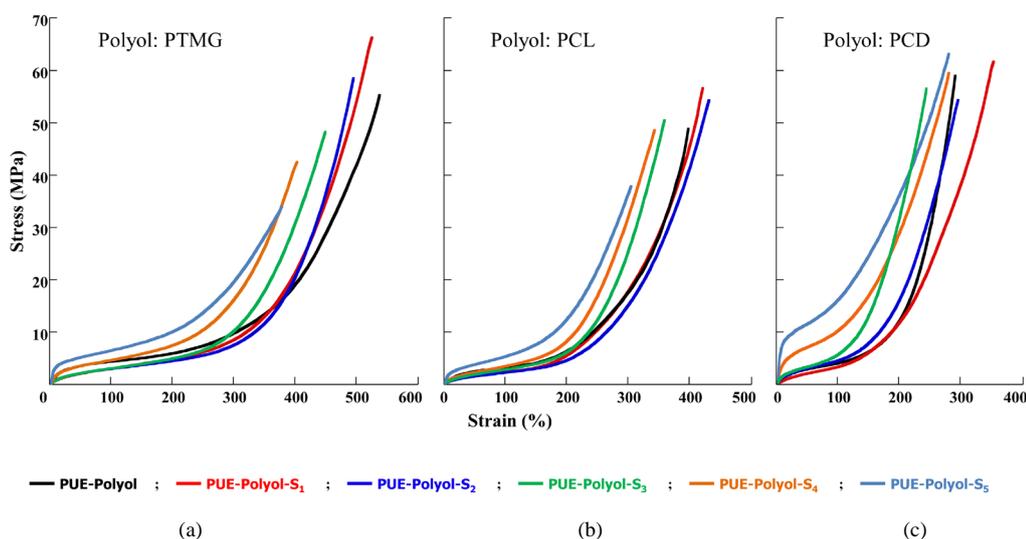


Figure 3. Tensile properties of polyurethane elastomers containing various concentrations of sucrose. PUEs were synthesized using (a) MDI, PTMG2000, and sucrose; (b) MDI, PCL2000, and sucrose; and (c) MDI, PCD2000, and sucrose. Sucrose content: black, 0%; red, 1.4 wt%; deep blue, 3.1 wt%; green, 5.0 wt%; orange, 7.6 wt%; light blue, 10 wt%.

Table 3. Physical properties of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	T _g ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)	M _w ^e (×10 ⁴)	M _w /M _n ^e
PUE-PTMG-S1	65	294	-63.0	348	34	13
PUE-PTMG-S2	66	298	-63.1	342	11	16
PUE-PTMG-S3	71	285	-62.7	330	5.0	17
PUE-PTMG-S4	77	235	-61.7	310	4.7	15
PUE-PTMG-S5	85	220	-61.6	282	4.3	14
PUE-PTMG	77	229	-67.0	351	38	4.8
PUE-PCL-S1	62	234	-48.8	350	21	19
PUE-PCL-S2	61	229	-41.3	341	12	18
PUE-PCL-S3	65	214	-41.3	327	5.4	18
PUE-PCL-S4	67	213	-39.6	314	4.1	17
PUE-PCL-S5	86	199	-38.8	298	2.1	15
PUE-PCL	67	204	-45.0	338	16	3.5
PUE-PCD-S1	70	251	-30.4	336	8.4	17
PUE-PCD-S2	73	247	-27.9	331	4.8	18
PUE-PCD-S3	78	240	-26.1	323	3.8	14
PUE-PCD-S4	89	230	-25.5	311	3.7	12
PUE-PCD-S5	97	222	-24.4	296	2.6	13
PUE-PCD	79	195	-26.4	313	21	3.6

^aMeasurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23°C ± 2°C). ^bMeasurement conditions: benzene solvent at room temperature (23°C ± 2°C) for 24 h. ^cDifferential scanning calorimetry was performed at a heating rate of 10°C/min from -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. ^dThermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an N₂ atmosphere. ^eMeasurements conditions: solvent = *N,N*-dimethylformamide, sample = 0.1 wt% (*N,N*-dimethylformamide/dimethyl sulfoxide = 1/1 solution), flow rate 500 μL/min, measurement temperature = 40°C.

molecular chain lengths between cross-linked polymers were reduced following the addition of a small amount of sucrose. Regarding PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S3-S5, the characteristic S-shaped curves were not observed, and the E' values increased. These results suggested that the sucrose-containing PUEs calcified as sucrose contents increased. The $\tan\delta$ values also shifted to the high-temperature area as the sucrose contents and values of the peak top simultaneously increased. These results agreed with the DSC results. Furthermore, two different peaks were present as small broad peaks in the curves of PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1-S3 in the DMA curves for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S4 and S5. The peak in the low-temperature area is attributed to the sucrose segment, and the peak on the high-temperature area may be attributed to the PU chains.

3.7. Surface Properties

AFM images of the sucrose-containing PUEs (**Figure 4**) revealed that all the investigated sample sheets were continuous organic layers with a roughness less than the sheet thickness. The incorporation of the sucrose into the surface structures was visible. In addition, the surfaces of the sucrose-containing PUEs were compared with those of the corresponding PUEs without sucrose. The surfaces of the sheets of the sucrose-containing PUEs became flatter as the sucrose content was increased.

4. Conclusions

In summary, we achieved the synthesis of PUs with retained elastic properties using the one-shot method. The use of sucrose as a cross-linker was essential to obtain the desired PUEs. This study enabled the synthesis of PUEs introduced with sucrose units, which act as a cross-linker in the main chain.

The sheets of PU containing sucrose are transparent. The experiment results showed that the hardness of the polymer increases with the sucrose content of PUE. On the contrary, the sheet becomes slightly brittle, and hence, its flexibility is unsatisfactory. The increase in the hardness was due to the sucrose inter-chain interact-

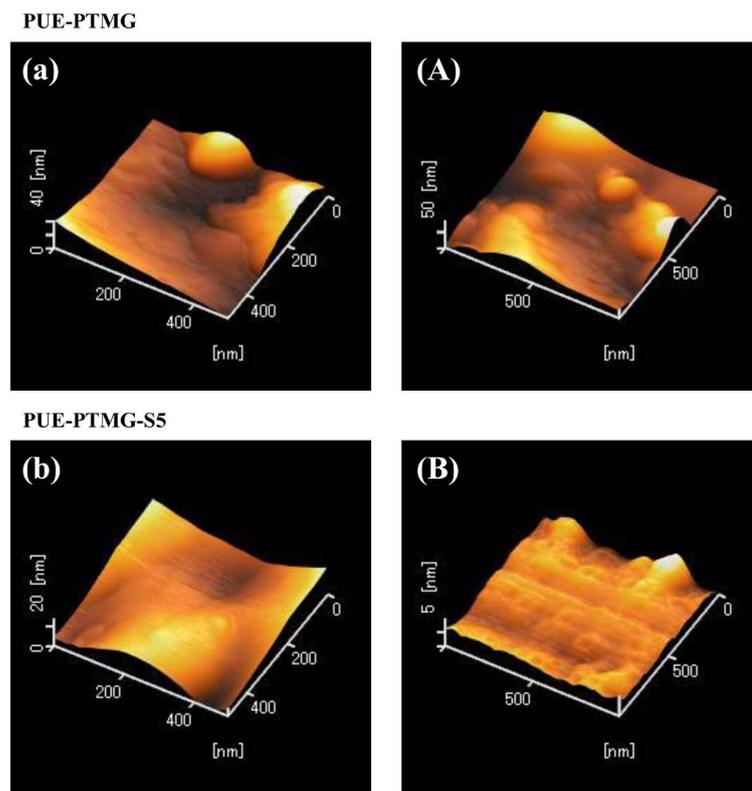


Figure 4. AFM images of polyurethane elastomer without (PUE-PTMG) and with sucrose (PUE-PTMG-S5). (a) and (b) 500 × 500 nm; (A) and (B) 1000 × 1000 nm.

tions because of the hydrogen bonds with urethane moieties. The stability and chemical resistance were strengthened in the high sucrose content. Regarding its applications, the sucrose-containing PUE is recommended for use in commercial and industrial polymers. This study needs to be further extended by studying the biodegradable properties of the sucrose-containing PUE.

References

- [1] Szycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes, 1.1-9. CRC Press, Boca Raton.
- [2] Wirtz, H. and Schulte, K. (1973) Processing of Polyurethane Foam Systems. *Kunststoffe*, **63**, 726-730.
- [3] Avar, G., Meier, W.U., Casselmann, H. and Achten, D. (2012) Polymer Science: A Comprehensive Reference. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, **10**, 411-441.
- [4] Kuehn, A.F. (1986) Polyurethane—A Promising Prospect in Roll Coverings. *PIMA*, **68**, 27-28.
- [5] Bez, W. and Quack, G. (1983) Polyurethane and Latex Foam Carpet Backing Today. *Cellular Polymers*, **2**, 31-53.
- [6] Gagro, D. (2010) Polyurethanes Overview of the PUR Market. *European Coatings Journal*, **10**, 9-11.
- [7] Hare, C.H. (2000) A Review of Polyurethanes: Formulation Variables and their Effects on Performance. *Journal of Protective Coatings and Linings*, **17**, 34-44.
- [8] Walter, R.F. (1969) Sucrose-Ethylene Diamine Polyols and Process for Preparing Same. US Patent 3640997.
- [9] Neil, H.N. (1978) Sucrose Based Polyether Polyols. US Patent 4230824.
- [10] Hatakeyama, H., Hirose, S. and Hatakeyama, T. (1995) Biodegradable Polyurethanes from Plant Components. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, **A32**, 743-750. <http://dx.doi.org/10.1080/10601329508010285>
- [11] Asano, Y. and Hatakeyama, H. (2003) Rigid Type Polyurethane Foams Containing Saccharide and Lignin Structures in the Molecular Chain. *Memoirs of Fukui University of Technology*, **33**, 275-282.
- [12] Hatakeyama, H. and Hatakeyama, T. (2005) Environmentally Compatible Hybrid Type Polyurethane Foams Containing Saccharide and Lignin Components. *Macromolecular Symposia*, **224**, 219-226. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200550619>
- [13] Chen, Q., Li, R., Sun, K., Li, J. and Liu, C. (2011) Preparation of Bio-Degradable Polyurethane Foams from Liquefied Wheat Straw. *Advanced Materials Research*, **217**, 1239-1244. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.217-218.1239>
- [14] Wang, G. and Zhou, A. (2011) Soy Protein Based Biodegradable Flexible Polyurethane Foam. *Advanced Materials Research*, **152**, 1862-1865.
- [15] Garcon, R., Clerk, C., Gesson, J.-P., Bordado, J., Nunes, T., Caroco, S., Gomes, P.T., Minas da Piedade, M.E. and Rauter, A.P. (2001) Synthesis of Novel Polyurethanes from Sugars and 1,6-Hexamethylene Diisocyanate. *Carbohydrate Polymers*, **45**, 123-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00323-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00323-4)
- [16] Lim, H., Kim, E.Y. and Kim, B.K. (2010) Polyurethane Foams Blown with Various Types of Environmentally Friendly Blowing Agents. *Plastics, Rubber and Composites*, **39**, 364-369. <http://dx.doi.org/10.1179/174328910X12691245469835>
- [17] Ionescu, M., Mihalache, I., Zugravu, V. and Mihai, S. (1994) Inherently Flame Retardant Rigid Polyurethane Foams Based on New Triazinic Polyether Polyols. *Cellular Polymers*, **13**, 57-68.
- [18] Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., Zoran, W. and Petrovie, S. (2002) Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, 49-52. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021022123733>
- [19] Dhanjay, J. and Alain, D. (1997) Sucrose-Based Polymers: Polyurethanes with Sucrose in the Main Chain. *European Polymer Journal*, **33**, 1577-1582. [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00056-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00056-6)
- [20] Foote, J.F., Le, B.L.R. and Marco, W. (1966) US Patent 3265641.
- [21] Mir, G., Sadeghi, M., Shamsi, R. and Sayaf, M. (2011) From Aminolysis Product of PET Waste to Novel Biodegradable Polyurethanes. *Journal of Polymers and the Environment*, **19**, 522-534. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0283-7>
- [22] Kim, S.H., Lim, H. and Kim, B.K. (2008) Effects of Initiator Type in Rigid Polyurethane Foams. *Polymer Engineering and Science*, **48**, 1518-1523. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21122>
- [23] Kim, B.K. and Paik, S.H. (1999) UV-Curable Poly(ethylene glycol)-Based Polyurethane Acrylate Hydrogel. *Journal of Polymer Science Part A*, **37**, 2703-2709. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990801\)37:15<2703::AID-POLA3>3.0.CO;2-A](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2703::AID-POLA3>3.0.CO;2-A)

- [24] Laijiu, Z., Bing, D. and Zeshou, H. (2013) Treatment of Wool Scouring Wastewater by Immobilized Chitosan Bio-Membrane. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **8**, 1-5.
- [25] Pan, X. and Webster, D.C. (2012) New Biobased High Functionality Polyols and Their Use in Polyurethane Coatings. *ChemSusChem*, **5**, 419-429. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100415>
- [26] Deka, H. and Karak, N. (2009) Bio-Based Hyperbranched Polyurethanes for Surface Coating Applications. *Progress in Organic Coatings*, **66**, 192-198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.07.005>
- [27] Hasirci, N. and Aksoy, E.A. (2007) Synthesis and Modifications of Polyurethanes for Biomedical Purposes. *High Performance Polymer*, **19**, 621-637. <http://dx.doi.org/10.1177/0954008307081203>
- [28] Yeganeh, H., Jamshidi, H. and Jamshidi, S. (2007) Synthesis and Properties of Novel Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(ethylene glycol)-Based Polyurethane Elastomers. *Polymer International*, **56**, 41-49. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2107>
- [29] Szycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes, 3.4-9. CRC Press, Boca Raton.
- [30] Daniel, K., Sperling, L.H. and Utracki, L.A. (1991) Interpenetrating Polymer Networks, ACS.

Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose as a Cross-Linker

Kazunori Kizuka*, Shin-Ichi Inoue

Applied Chemistry Department, Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan

Email: *w13801ww@aitech.ac.jp

Received 24 September 2015; accepted 27 October 2015; published 30 October 2015

Copyright © 2015 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Polyaddition using isocyanate and polyol forms polyurethane elastomer (PUE). However, this method has rarely been applied to the construction of PUEs containing sucrose. Hence, the introduction of sucrose (disaccharide) as a cross-linker via polyaddition remains a challenging subject in polymer chemistry. Here, we report the synthesis of PUEs using an aromatic isocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), polyols including a polyether polyol (polytetramethylene glycol) and two polyester polyols (polycaprolactone and polycarbonate diols), and sucrose as a cross-linker by a one-shot method. The PUEs containing sucrose were successfully produced. The use of sucrose was essential to obtain the desired PUEs containing sucrose units in the main chain.

Keywords

Polyaddition Reaction, Polyurethane Elastomer, Sucrose, Cross-Linker

1. Introduction

A variety of organic polymer materials are utilized in our daily lives, and those derived from sugar have been actively investigated in recent years. Polymer materials (e.g., polyurethanes) containing sugar are expected to replace materials derived from petroleum and to be used as bio-based materials. Polyurethanes [1] are used in a surprising array of commercial applications, which, for convenience, are classified into seven major product types [2]-[7]: flexible slab, flexible molded foam, rigid foam, solid elastomers, reaction injection molded materials, carpet backing, and one- and two-component formulations for coatings, adhesives, and sealants. Building

*Corresponding author.

on such a background, we are interested in solid elastomers that are widely used for commercial products, and hence we attempted to develop polymer materials with new functionalities. Various studies have used natural products as raw materials [8]-[20], initiators [21]-[23], and coating agents [24]-[26]. In addition, polyurethane elastomers (PUEs) containing natural products have been used as biocompatible materials in the medical field [27] [28]. We focused on the synthesis of PUEs containing natural products. The use of sugar as a natural product was essential to obtain the desired PUEs containing sugar units in the main chain. PUEs containing sugar may be used for many purposes such as heat insulation, tremor insulation, and as cases for commercial instruments. Typically, sugar is reduced in organic solutions, producing aldehyde and ketone groups. Thus, non-reducing sugar, which retains hydroxyl groups in solution, was ideal to introduce sugar units into the main chain. We selected sucrose as a representative non-reducing sugar. Sucrose has three primary hydroxyl groups and five secondary hydroxyl groups. Sucrose can be derived from sugarcane, sugar beet, and corn. Sucrose is composed of a fructose and a glucose ring linked by a glycosidic bond. Sucrose is one of the world's most abundant organic chemicals, and it is available in a high-purity state at low cost.

Here, we report a synthesis of novel PUEs containing sucrose using the aromatic isocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)), different types of polyols (polyether polyol: polytetramethylene glycol and polyester polyols: polycaprolactone and polycarbonate diols), and sucrose by a one-shot method [29] to form the corresponding PUEs containing sucrose units in the main chain.

2. Experimental

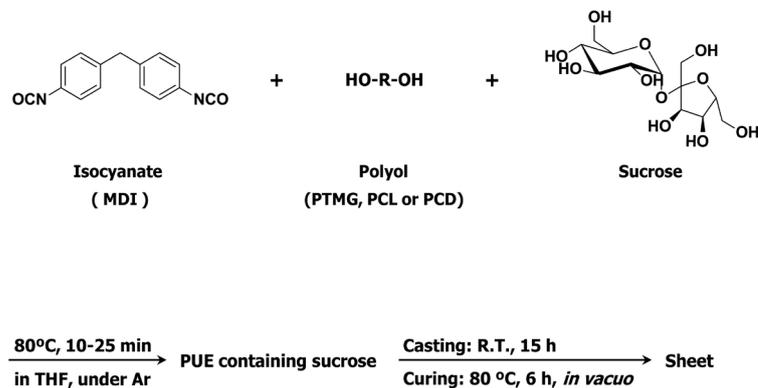
2.1. Materials

MDI (MILLIONATE MT) and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000) (NIPPOLLAN 980N) were supplied from Tosoh Industry, Tokyo, Japan. Polytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000) (TERATHANE 2000) was supplied from Invista Industry, Texas, USA. Polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000) (PLACCEL 2000) was supplied from Daicel Industry, Osaka, Japan. MDI was purified by distillation under reduced pressure (267 - 400 Pa) at 100°C before use. Sucrose was purchased from NacalaiTesque, Kyoto, Japan and used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and benzene were purchased from NacalaiTesque and distilled over calcium hydride under an Ar atmosphere. *N,N*-dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from NacalaiTesque and stored over 4 Å molecular sieves before use. The following compounds were purchased from commercial suppliers and used as received: dimethyl sulfoxide-*d*₆ (DMSO-*d*₆) (Euriso Top, Saint-Aubin, France), hexane (NacalaiTesque), and acetone (NacalaiTesque).

2.2. Synthesis of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose

The PUEs containing sucrose units were prepared from MDI, one of the three polyols (PTMG2000, PCL2000, or PCD2000), and sucrose as a cross-linker by a one-shot method (Scheme 1). The recipe and sucrose content for each PUE are listed in Table 1. NCO/OH molar ratio is 2 for all the PUEs containing sucrose. The yields of the sucrose-containing PUEs were quantitative within 10 - 25 min, and the actual sucrose contents in each synthesized PUE agreed with the theoretically expected values. Interestingly, the reaction solutions showed different inherent viscosities, and the viscosity of the polymers increased with the sucrose contents. In addition, the sucrose-containing PUEs below 10 wt% were transparent. The thin PU sheets (~0.5 mm) were obtained by casting the resulting PUE solution (20 g). For the sucrose-containing PUEs prepared using PTMG2000, the formations of sheets were achieved using a disposable container at room temperature (23°C ± 2°C) for 15 h. For the sucrose-containing PUEs using PCL2000 and PCD2000, the sheets were formed using a disposable container at 100°C for 15 h. All the obtained sheets were then cured at 80°C for 6 h *in vacuo*.

For example, the synthesis of PUE-PTMG-S1 was performed as follows. A solution of sucrose (0.34 g, 0.10 × 10⁻³ mol) and DMF (10 mL) was prepared and heated at 100°C for 15 min under an Ar atmosphere. MDI (5.0 g, 2.0 × 10⁻² mol), PTMG2000 (18 g, 0.90 × 10⁻² mol), THF (20 mL), and the sucrose/DMF solution were then added to a 100-mL four-necked separable reaction flask equipped with a mechanical stirrer, a gas inlet tube, and a reflux condenser. This mixture was stirred at 80°C for 20 min under an Ar atmosphere. The thin polymer sheets (~0.5 mm) were obtained by casting the resulting solution (20 g) using a disposable container at room temperature (23°C ± 2°C) for 15 h. The obtained sheet was cured at 80°C for 6 h *in vacuo*.



Scheme 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose by a one-shot method.

Table 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample	MDI (mol $\times 10^{-2}$)	Polyol ^a (mol $\times 10^{-2}$)	Sucrose (mol $\times 10^{-3}$)	Sucrose content (wt%)
PUE-Polyol-S1	2.0	0.90	0.10	1.4
PUE-Polyol-S2	2.0	0.80	0.20	3.1
PUE-Polyol-S3	2.0	0.70	0.30	5.0
PUE-Polyol-S4	2.0	0.60	0.40	7.6
PUE-Polyol-S5	2.0	0.50	0.50	10
PUE-Polyol	2.0	1.0	-	-

^aPolyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

2.3. Characterization

All analyses and tests were performed at room temperature ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) unless otherwise indicated.

2.3.1. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

^1H NMR (300 MHz) and ^{13}C NMR (75.4 MHz) analyses were performed on a Varian Unity Plus-300 spectrometer in $\text{DMSO-}d_6$ using tetramethylsilane as the internal standard.

2.3.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectroscopy was performed on a JASCO FTIR-5300 using the attenuated total reflectance (ATR) and transmission methods. The ATR spectra were obtained using an ATR500/M with an ATR prism KRS-5.

2.3.3. Gel Permeation Chromatography (GPC)

The average molecular weight and molecular distributions were measured using a Tosoh (Tokyo, Japan) Gel Permeation Chromatograph (GPC) equipped with SD-8022, CCPD, CO-8020 and RI-8020. The measurement conditions for GPC were as follows: sample, 0.1 wt% (DMF/DMSO = 1/1 solution); solvent, DMF; column, TSK gels α -M and TSK GUARDCOLUMN α ; flow rate, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ at 40°C ; quantum, polystyrene transformation method.

2.3.4. Chemical Properties

Solubility tests were performed using 15×15 mm test pieces. Each test piece was soaked in a solvent (benzene, hexane, acetone, THF, DMF, or DMSO; 8.0 mL) at room temperature ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) or 100°C (for DMF and DMSO) for 24 h.

Swelling tests were performed using 15×15 mm test pieces. The degree of swelling (R_s) was calculated us-

ing the formula $R_s (\%) = W'/W \times 100$, where W' is the weight of the test piece soaked in benzene for 24 h, and W is the weight of the test piece after drying at 30°C for 24 h *in vacuo*.

2.3.5. Mechanical Properties

Hardness tests were performed using a Kobunshi Keiki ASKER DUROMETER (JIS A type) with test pieces stacked to achieve a thickness of 6 mm.

Tensile tests were performed on an Orientec RTC-1225A with a model-U-4300 using a JIS 3-dumbbell as the standard sample and a crosshead speed of 100 mm/min.

2.3.6. Thermal Properties

Dynamic mechanical analyses (DMA) were performed on a Seiko Instruments DMS 6100 at a heating rate of 5°C/min over from -100°C to 300°C and at 20 Hz under an N₂ atmosphere.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Rigaku Thermo-Plus DSC-8230 at a heating rate of 10°C/min from -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. Approximately 9.5 mg of each PUE was weighed and sealed in an aluminum pan. The samples were rapidly cooled to -120°C and then heated to 200°C at a rate of 10°C/min.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Seiko Instruments TG/DTA6200 at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an N₂ atmosphere.

2.3.7. Surface Analysis

Atomic force microscopy (AFM) analyses were performed on dried sheets at room temperature (23°C ± 2°C) in air using an Olympus NV2000. Most of the images were obtained in tapping mode (ACAFM) with a silicon nitride cantilever (OMMCL-AC 240TS-C2, Olympus optical) using a spring constant of 15 N/m and a resonating frequency of 20 KHz. The scanning rates were varied from 1 to 2 Hz. All the images presented here were reproduced from images obtained from at least three points on each sample surface.

3. Results and Discussion

3.1. NMR Spectroscopy

Analyses by ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy revealed that the polymers obtained were undoubtedly PUEs containing sucrose and that these polymers were composed from a urethane segment and sucrose. The NMR analyses indicated that sucrose was attached to the main PU chain as a cross-linker. For example, ¹H NMR of PUE-PTMG-S1 (**Figure 1**); δ8.54 (CO-NH), 7.31 and 7.08 (-C₆H₄-), 5.10 - 4.27 (CH(OH)), 4.05 and 3.27 (O-CH₂), 3.78 (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), and 1.49 (-CH₂-CH₂-, -CH(R)-) and ¹³C NMR of PUE-PTMG-S1; δ129 (C=C), 118 (C=C), 70 (O-CH₂), and 26 (CH₂).

3.2. FTIR Spectroscopy

The representative IR spectrum of PUE-PTMG-S1 is shown in **Figure 2**. The IR spectroscopy analysis of PUE-PTMG-S1 was used to check the end of polyaddition reaction. The absence of the characteristic NCO band at 2265 cm⁻¹, appearance of N-H stretching band at 3300 cm⁻¹, N-H bending band and C-N stretching band of amide II at 1530 cm⁻¹, and C=O stretching band at 1725 cm⁻¹ confirmed the end of the polyaddition reaction and formation of PU linkages. The characteristic absorption bands at 2794 - 2940 cm⁻¹ indicated that the -CH₂-asymmetric stretching mode is available in the synthesized PUE-PTMG-S1. The band at 1647 cm⁻¹ was attributed to the amide II stretching mode of PU. The band at 1093 cm⁻¹ is due to the asymmetric stretching of C-O-C linkage.

3.3. GPC

The GPC of PUEs containing sucrose units is reported in **Table 3**. For example, PUE-PTMG-S1; *M_w* 340,000; *M_w/M_n* 1.3.

3.4. Chemical Properties

The solvent resistances of the sucrose-containing PUEs were tested by immersing each PUE sheet in various

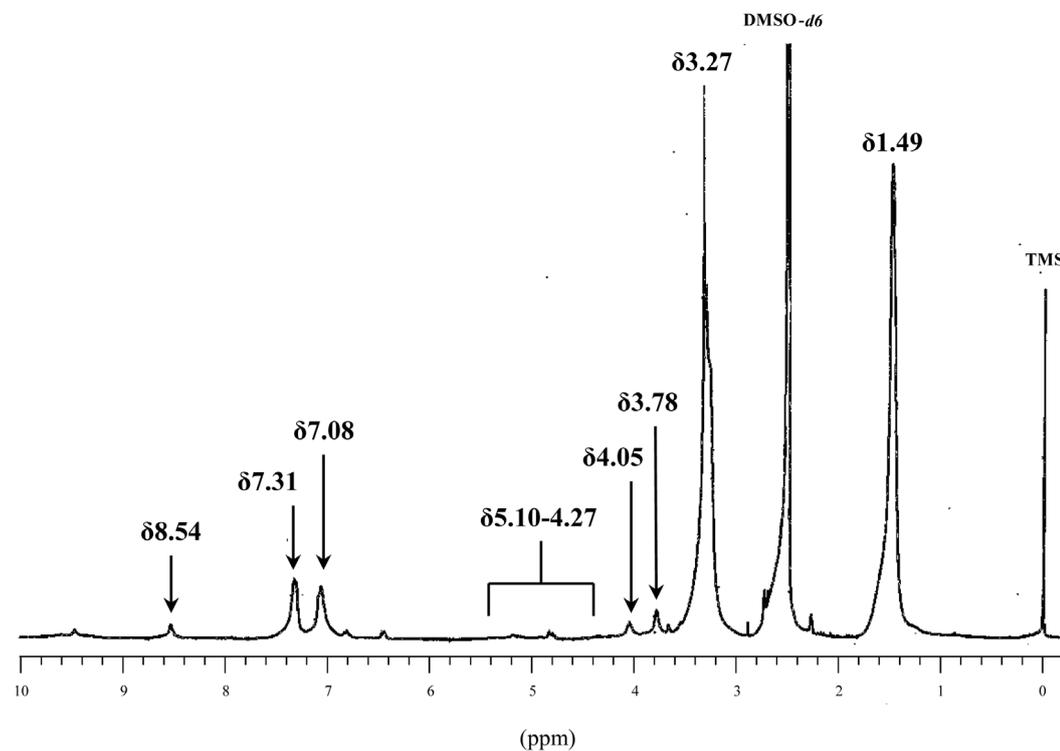


Figure 1. ^1H NMR spectrum of PUE-PTMG-S1.

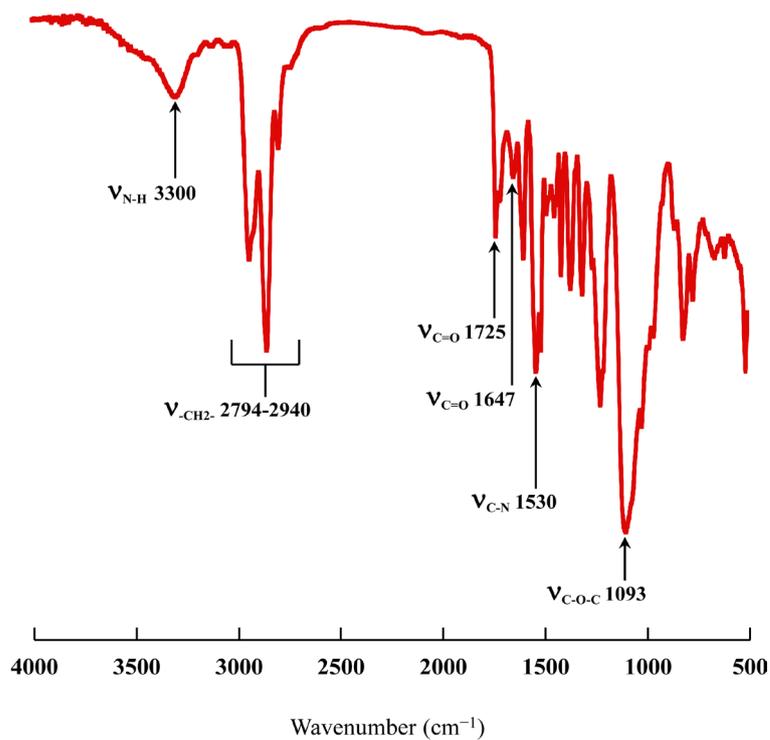


Figure 2. FTIR-ATR spectrum of PUE-PTMG-S1.

solvents including hexane, benzene, toluene, acetone, THF, DMF, and DMSO. The results are presented in **Table 2**. All the sucrose-containing PUEs were resistant to hexane and acetone and swelled in benzene, THF, DMF,

Table 2. Solubilities of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample ^{a,b}	Benzene ^c	Hexane ^c	THF ^c	DMF ^d		DMSO ^d	
				23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-S1	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S2	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S3	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S4	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol-S5	□	×	×	□	△	□	△
PUE-Polyol	□	×	□	□	○	□	○

○: completely dissolved, △: slightly dissolved, □: swelled, ×: undissolved. ^aPolyol: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG 2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000). ^bMeasurement conditions: benzene, hexane, acetone, THF, DMF, or DMSO as the solvent at room temperature (23°C ± 2°C) or 100°C (for DMF and DMSO) for 24 h. ^cRoom temperature (23°C ± 2°C). ^dRoom temperature (23°C ± 2°C) and 100°C.

and DMSO at room temperature (23°C ± 2°C). Notably, the corresponding PUEs without sucrose dissolved completely in DMSO and DMF at 100°C, whereas the sucrose-containing PUEs dissolved only slightly. In general, the sucrose-containing PUEs exhibited good solvent resistance. These results suggest that the sucrose-containing PUEs can form interpenetrating polymer networks [30].

3.5. Mechanical Properties

The tensile properties of the sucrose-containing PUEs are reported in **Figure 3**. The tensile strengths and elongation at breaking points for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 and S2 were greater than those for PUE-(PTMG/PCL/PCD) except for the elongation at the breaking point of PUE-PTMG-S1. However, for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S2-S5, the tensile strengths and elongation at breaking points for the polymers decreased with the sucrose contents. These results suggested that the effect of sucrose on the higher-order conformation expanded to the overall structure as the sucrose contents increased. Note that the stiffness of the sucrose-containing PUEs increased as the formation of the PUEs progressed and the sucrose contents increased. As a result, PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 exhibited the best elastomeric behavior.

The results of hardness, swelling tests, DSC, and TGA are presented in **Table 3**. The hardness of the sucrose-containing PUEs increased with the sucrose contents, whereas their swelling rates decreased. These results corresponded with those of the tensile tests and suggested that the network chain densities in the sucrose-containing PUEs increased with the sucrose contents.

3.6. Thermal Properties

DSC analyses of the sucrose-containing PUEs were performed over -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. From the data in **Table 3**, one main transition occurred for the sucrose-containing PUEs. The values for the glass transition temperatures (T_g , determined as the peak temperature in the E' curves) of the corresponding PUEs without sucrose content were -67.0°C, -45.0°C, and -26.4°C for PUE-PTMG, PUE-PCL, and PUE-PCD, respectively. Notably, as the sucrose contents in the sucrose-containing PUEs increased, the T_g values increased. This peak corresponded to the breaking of the glycosidic bond in the sucrose segment of the sucrose-containing PUEs.

The thermal stabilities of the sucrose-containing PUEs were examined via TGA under an N₂ atmosphere. **Table 3** shows that for the three types of PUEs with different polyols, the 10 wt% weight loss temperature (T_{10}) decreased as the sucrose contents in the sucrose-containing PUEs increased. However, the T_{10} values for sucrose-containing PUEs were higher than those of PUE-(PTMG/PCL/PCD).

DMA measurements of the sucrose-containing PUEs were performed over -100°C to 300°C. Rubbery flat regions were not observed in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S3-S5 but in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 and S2 at approximately 50°C - 180°C. In addition, the rubbery flat regions for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1 and S2 declined significantly in comparison with those observed for PUE-(PTMG/PCL/PCD). These results suggested that the

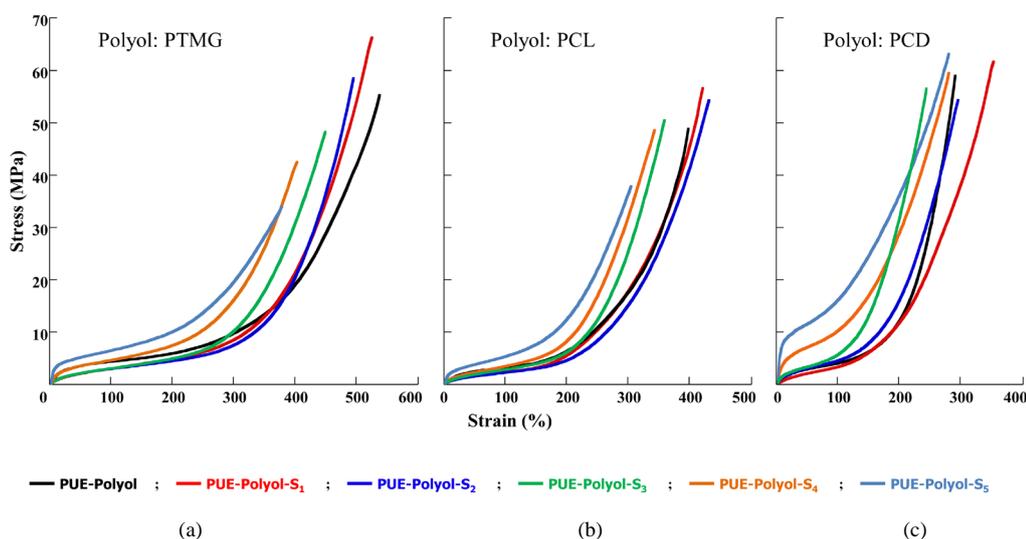


Figure 3. Tensile properties of polyurethane elastomers containing various concentrations of sucrose. PUEs were synthesized using (a) MDI, PTMG2000, and sucrose; (b) MDI, PCL2000, and sucrose; and (c) MDI, PCD2000, and sucrose. Sucrose content: black, 0%; red, 1.4 wt%; deep blue, 3.1 wt%; green, 5.0 wt%; orange, 7.6 wt%; light blue, 10 wt%.

Table 3. Physical properties of polyurethane elastomers containing sucrose.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	T _g ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)	M _w ^e (×10 ⁴)	M _w /M _n ^e
PUE-PTMG-S1	65	294	-63.0	348	34	13
PUE-PTMG-S2	66	298	-63.1	342	11	16
PUE-PTMG-S3	71	285	-62.7	330	5.0	17
PUE-PTMG-S4	77	235	-61.7	310	4.7	15
PUE-PTMG-S5	85	220	-61.6	282	4.3	14
PUE-PTMG	77	229	-67.0	351	38	4.8
PUE-PCL-S1	62	234	-48.8	350	21	19
PUE-PCL-S2	61	229	-41.3	341	12	18
PUE-PCL-S3	65	214	-41.3	327	5.4	18
PUE-PCL-S4	67	213	-39.6	314	4.1	17
PUE-PCL-S5	86	199	-38.8	298	2.1	15
PUE-PCL	67	204	-45.0	338	16	3.5
PUE-PCD-S1	70	251	-30.4	336	8.4	17
PUE-PCD-S2	73	247	-27.9	331	4.8	18
PUE-PCD-S3	78	240	-26.1	323	3.8	14
PUE-PCD-S4	89	230	-25.5	311	3.7	12
PUE-PCD-S5	97	222	-24.4	296	2.6	13
PUE-PCD	79	195	-26.4	313	21	3.6

^aMeasurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23°C ± 2°C). ^bMeasurement conditions: benzene solvent at room temperature (23°C ± 2°C) for 24 h. ^cDifferential scanning calorimetry was performed at a heating rate of 10°C/min from -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. ^dThermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an N₂ atmosphere. ^eMeasurements conditions: solvent = *N,N*-dimethylformamide, sample = 0.1 wt% (*N,N*-dimethylformamide/dimethyl sulfoxide = 1/1 solution), flow rate 500 μL/min, measurement temperature = 40°C.

molecular chain lengths between cross-linked polymers were reduced following the addition of a small amount of sucrose. Regarding PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S3-S5, the characteristic S-shaped curves were not observed, and the E' values increased. These results suggested that the sucrose-containing PUEs calcified as sucrose contents increased. The $\tan\delta$ values also shifted to the high-temperature area as the sucrose contents and values of the peak top simultaneously increased. These results agreed with the DSC results. Furthermore, two different peaks were present as small broad peaks in the curves of PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S1-S3 in the DMA curves for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-S4 and S5. The peak in the low-temperature area is attributed to the sucrose segment, and the peak on the high-temperature area may be attributed to the PU chains.

3.7. Surface Properties

AFM images of the sucrose-containing PUEs (**Figure 4**) revealed that all the investigated sample sheets were continuous organic layers with a roughness less than the sheet thickness. The incorporation of the sucrose into the surface structures was visible. In addition, the surfaces of the sucrose-containing PUEs were compared with those of the corresponding PUEs without sucrose. The surfaces of the sheets of the sucrose-containing PUEs became flatter as the sucrose content was increased.

4. Conclusions

In summary, we achieved the synthesis of PUs with retained elastic properties using the one-shot method. The use of sucrose as a cross-linker was essential to obtain the desired PUEs. This study enabled the synthesis of PUEs introduced with sucrose units, which act as a cross-linker in the main chain.

The sheets of PU containing sucrose are transparent. The experiment results showed that the hardness of the polymer increases with the sucrose content of PUE. On the contrary, the sheet becomes slightly brittle, and hence, its flexibility is unsatisfactory. The increase in the hardness was due to the sucrose inter-chain interact-

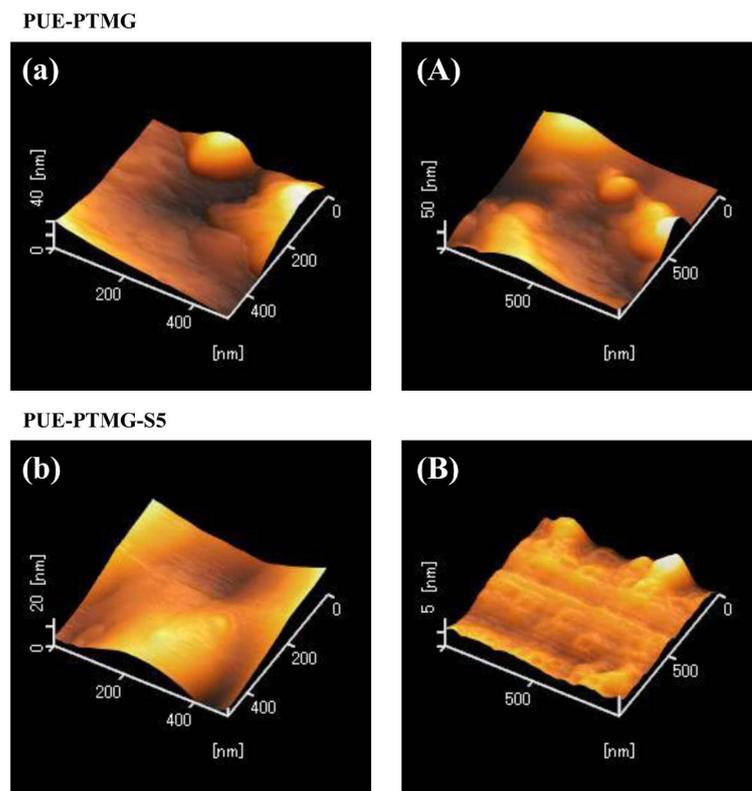


Figure 4. AFM images of polyurethane elastomer without (PUE-PTMG) and with sucrose (PUE-PTMG-S5). (a) and (b) 500 × 500 nm; (A) and (B) 1000 × 1000 nm.

tions because of the hydrogen bonds with urethane moieties. The stability and chemical resistance were strengthened in the high sucrose content. Regarding its applications, the sucrose-containing PUE is recommended for use in commercial and industrial polymers. This study needs to be further extended by studying the biodegradable properties of the sucrose-containing PUE.

References

- [1] Szycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes, 1.1-9. CRC Press, Boca Raton.
- [2] Wirtz, H. and Schulte, K. (1973) Processing of Polyurethane Foam Systems. *Kunststoffe*, **63**, 726-730.
- [3] Avar, G., Meier, W.U., Casselmann, H. and Achten, D. (2012) Polymer Science: A Comprehensive Reference. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, **10**, 411-441.
- [4] Kuehn, A.F. (1986) Polyurethane—A Promising Prospect in Roll Coverings. *PIMA*, **68**, 27-28.
- [5] Bez, W. and Quack, G. (1983) Polyurethane and Latex Foam Carpet Backing Today. *Cellular Polymers*, **2**, 31-53.
- [6] Gagro, D. (2010) Polyurethanes Overview of the PUR Market. *European Coatings Journal*, **10**, 9-11.
- [7] Hare, C.H. (2000) A Review of Polyurethanes: Formulation Variables and their Effects on Performance. *Journal of Protective Coatings and Linings*, **17**, 34-44.
- [8] Walter, R.F. (1969) Sucrose-Ethylene Diamine Polyols and Process for Preparing Same. US Patent 3640997.
- [9] Neil, H.N. (1978) Sucrose Based Polyether Polyols. US Patent 4230824.
- [10] Hatakeyama, H., Hirose, S. and Hatakeyama, T. (1995) Biodegradable Polyurethanes from Plant Components. *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, **A32**, 743-750. <http://dx.doi.org/10.1080/10601329508010285>
- [11] Asano, Y. and Hatakeyama, H. (2003) Rigid Type Polyurethane Foams Containing Saccharide and Lignin Structures in the Molecular Chain. *Memoirs of Fukui University of Technology*, **33**, 275-282.
- [12] Hatakeyama, H. and Hatakeyama, T. (2005) Environmentally Compatible Hybrid Type Polyurethane Foams Containing Saccharide and Lignin Components. *Macromolecular Symposia*, **224**, 219-226. <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200550619>
- [13] Chen, Q., Li, R., Sun, K., Li, J. and Liu, C. (2011) Preparation of Bio-Degradable Polyurethane Foams from Liquefied Wheat Straw. *Advanced Materials Research*, **217**, 1239-1244. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.217-218.1239>
- [14] Wang, G. and Zhou, A. (2011) Soy Protein Based Biodegradable Flexible Polyurethane Foam. *Advanced Materials Research*, **152**, 1862-1865.
- [15] Garcon, R., Clerk, C., Gesson, J.-P., Bordado, J., Nunes, T., Caroco, S., Gomes, P.T., Minas da Piedade, M.E. and Rauter, A.P. (2001) Synthesis of Novel Polyurethanes from Sugars and 1,6-Hexamethylene Diisocyanate. *Carbohydrate Polymers*, **45**, 123-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00323-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00323-4)
- [16] Lim, H., Kim, E.Y. and Kim, B.K. (2010) Polyurethane Foams Blown with Various Types of Environmentally Friendly Blowing Agents. *Plastics, Rubber and Composites*, **39**, 364-369. <http://dx.doi.org/10.1179/174328910X12691245469835>
- [17] Ionescu, M., Mihalache, I., Zugravu, V. and Mihai, S. (1994) Inherently Flame Retardant Rigid Polyurethane Foams Based on New Triazinic Polyether Polyols. *Cellular Polymers*, **13**, 57-68.
- [18] Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., Zoran, W. and Petrovie, S. (2002) Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, 49-52. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021022123733>
- [19] Dhanjay, J. and Alain, D. (1997) Sucrose-Based Polymers: Polyurethanes with Sucrose in the Main Chain. *European Polymer Journal*, **33**, 1577-1582. [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00056-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00056-6)
- [20] Foote, J.F., Le, B.L.R. and Marco, W. (1966) US Patent 3265641.
- [21] Mir, G., Sadeghi, M., Shamsi, R. and Sayaf, M. (2011) From Aminolysis Product of PET Waste to Novel Biodegradable Polyurethanes. *Journal of Polymers and the Environment*, **19**, 522-534. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0283-7>
- [22] Kim, S.H., Lim, H. and Kim, B.K. (2008) Effects of Initiator Type in Rigid Polyurethane Foams. *Polymer Engineering and Science*, **48**, 1518-1523. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21122>
- [23] Kim, B.K. and Paik, S.H. (1999) UV-Curable Poly(ethylene glycol)-Based Polyurethane Acrylate Hydrogel. *Journal of Polymer Science Part A*, **37**, 2703-2709. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990801\)37:15<2703::AID-POLA3>3.0.CO;2-A](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990801)37:15<2703::AID-POLA3>3.0.CO;2-A)

- [24] Laijiu, Z., Bing, D. and Zeshou, H. (2013) Treatment of Wool Scouring Wastewater by Immobilized Chitosan Bio-Membrane. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **8**, 1-5.
- [25] Pan, X. and Webster, D.C. (2012) New Biobased High Functionality Polyols and Their Use in Polyurethane Coatings. *ChemSusChem*, **5**, 419-429. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100415>
- [26] Deka, H. and Karak, N. (2009) Bio-Based Hyperbranched Polyurethanes for Surface Coating Applications. *Progress in Organic Coatings*, **66**, 192-198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.07.005>
- [27] Hasirci, N. and Aksoy, E.A. (2007) Synthesis and Modifications of Polyurethanes for Biomedical Purposes. *High Performance Polymer*, **19**, 621-637. <http://dx.doi.org/10.1177/0954008307081203>
- [28] Yeganeh, H., Jamshidi, H. and Jamshidi, S. (2007) Synthesis and Properties of Novel Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(ethylene glycol)-Based Polyurethane Elastomers. *Polymer International*, **56**, 41-49. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2107>
- [29] Szycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes, 3.4-9. CRC Press, Boca Raton.
- [30] Daniel, K., Sperling, L.H. and Utracki, L.A. (1991) Interpenetrating Polymer Networks, ACS.

Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Trehalose Units

Kazunori Kizuka*, Shin-ichi Inoue

Applied chemistry Department, Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan
Email: w13801ww@aitech.ac.jp

Received **** 2015

Copyright © 2015 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Abstract

In recent years, sugar-derived polymer materials have been actively investigated. In research of polyurethane (PU), sugar has been used as a raw material because it has properties similar to polyol. However, the elastic property of the obtained PU is substantially lost. Hence, the introduction of a sugar unit to PU while maintaining the elastic property remains a challenge in polymer chemistry. Here, we report the synthesis of a polyurethane elastomer (PUE) with a trehalose unit using raw materials such as an aromatic diisocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), polyols including a polyether polyol (polytetramethylene glycol), two polyester polyols (polycaprolactone and polycarbonate diol), and trehalose. Novel PUEs with trehalose units were synthesized by a one-shot method. Trehalose, which has non-reducing properties, was used as sugar. The use of trehalose, which has been scarcely applied to PUE, was essential to obtain the desired PUEs with sugar units.

Keywords

Polyaddition reaction; Polyurethane elastomer; trehalose; Cross-linker

1. Introduction

Polymer materials derived from sugar have been actively investigated in recent years in the field of polyurethane (PU) [1-20], because polymer materials using sugar were expected to replace materials derived from petroleum and because they are biodegradable. However, most investigations have used sugar as a raw material as it has similar properties to polyol. PUs are used in a surprising array of commercial applications, which, for convenience, are classified into seven major product types [21-27]: 1) flexible slab; 2) flexible molded foam; 3) rigid foam; 4) solid elastomers; 5) reaction injection molded materials; 6) carpet backing; and 7) one- and two-component formulations for coatings, adhesives, and sealants. Building on this background, we are interested in solid elastomers widely used for commercial products.

Therefore, we are attempting to develop polymer materials with new functionalities [28]. Polyurethane elastomers (PUEs) containing sugar may be used for many applications such as heat insulation, tremor insulation, or as protective cases for commercial or industrial instruments. Typically, sugar is reduced in organic solutions, producing aldehyde and ketone groups. Thus, non-reducing sugar, which retains hydroxyl groups in solution, is ideal to introduce sugar units in the main chain. We selected trehalose, which is scarcely reported on studies of PUEs containing trehalose units [29], as a representative non-reducing sugar which is similar to sucrose. Trehalose has two primary and six secondary hydroxyl groups. Hence, we studied the synthesis of PUEs containing trehalose units and expected that trehalose acts as a cross-linker. Trehalose is a rare sugar naturally found in crustaceans, insects, and mushrooms. However, a synthetic method of producing trehalose was developed by Hayashibara Co., Ltd. in 1994 [30]. Thus, mass production of trehalose is now possible. Presently, trehalose is used as a raw material for food adjunct, cosmetics, and medical drugs in industrial applications. Here, we report the synthesis of PUEs containing trehalose units using raw materials such as aromatic diisocyanate (4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)), polyols including a polyether polyol (polytetramethylene glycol (PTMG)) and two polyester polyols (polycaprolactone (PCL) and polycarbonate diol (PCD)), and trehalose by a one-shot method to form the corresponding PUEs containing trehalose units in the main chain.

2. Experimental

2.1. Materials

PTMG (molecular weight = 2000) (PTMG2000) (TERATHANE 2000) was supplied by Invista Industry, Texas, USA. PCL (molecular weight = 2000) (PCL2000) (PLACCEL 2000) was supplied by Daicel Industry, Osaka, Japan. MDI (MILLIONATE MT) and PCD (molecular weight = 2000) (PCD2000) (NIPPOLLAN 980N) were supplied by Tosoh Industry, Tokyo, Japan (Tosoh). MDI was purified by distillation under reduced pressure (267–400 Pa) at 100 °C before use. Trehalose was purchased from Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan (Nacalai) and used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and benzene were purchased from Nacalai and distilled over calcium hydride under an Ar atmosphere. N,N-Dimethylformamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Nacalai and stored over 4 Å molecular sieves before use. The following compounds were purchased from commercial suppliers and used as received: DMSO (Euriso Top, Saint-Aubin, France), hexane (Nacalai), and acetone (Nacalai).

2.2. Synthesis of polyurethane elastomers containing sucrose

PUEs with trehalose units were prepared from MDI, one of the three polyols (PTMG2000, PCL2000, and/or PCD2000), and trehalose by a one-shot method (**Scheme 1**). The recipe and trehalose content for each of the PUEs are listed in **Table 1**. The NCO/OH molar ratio was 2 for all PUEs containing trehalose units.

For example, the synthesis of PUE-PTMG-T1 was performed as follows. A trehalose/DMF solution was prepared from trehalose (0.34 g, 0.10×10^{-3} mol) and DMF (10 mL) at 100 °C for 15 min under an Ar atmosphere. MDI (5.0 g, 2.0×10^{-2} mol), PTMG2000 (18 g, 0.90×10^{-2} mol), THF (20 mL), and trehalose/DMF solution (10 mL) were added to a 100 mL four-necked separable reaction flask equipped with a mechanical stirrer, a gas inlet tube, and a reflux condenser. This mixture was stirred at 80 °C for 20 min under an Ar atmosphere. The thin polymer sheets (~0.5 mm) were obtained by casting the resulting solution (20 g) using a disposable container at room temperature (23 ± 2 °C) for 15 h. The obtained sheet was cured at 80 °C for 6 h *in vacuo*.

2.3. Characterization

All analyses and tests were performed at room temperature (23 ± 2 °C) unless otherwise indicated.

2.3.1. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

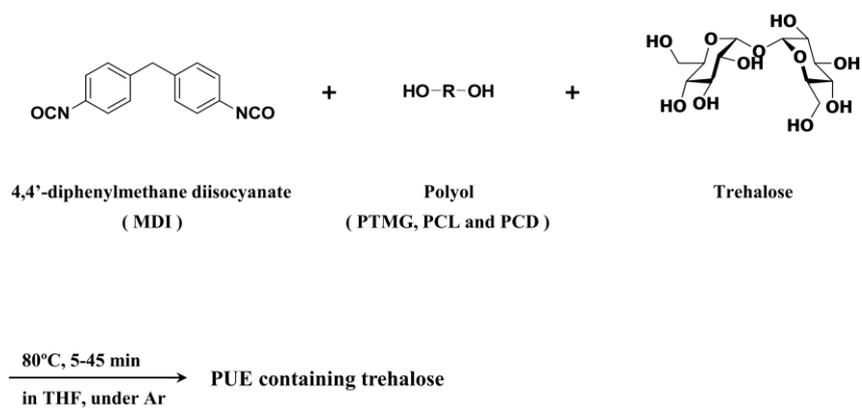
Scheme 1. Synthesis of polyurethane elastomers containing trehalose *via* the one-shot method.

Table 1. Recipe and appearance of the polyurethane elastomers containing a trehalose unit.

Sample	MDI (mol × 10 ⁻²)	Polyol ^a (mol × 10 ⁻²)	Trehalose (mol × 10 ⁻³)	Trehalose content (wt%)
PUE-Polyol-T1	2.0	0.90	0.10	1.4
PUE-Polyol-T2	2.0	0.80	0.20	3.1
PUE-Polyol-T3	2.0	0.70	0.30	5.0
PUE-Polyol-T4	2.0	0.60	0.40	7.6
PUE-Polyol-T5	2.0	0.50	0.50	10
PUE-Polyol	2.0	1.0	-	-

^a Polyols: polyoxytetramethylene glycol (molecular weight = 2000; PTMG2000), polycaprolactone diol (molecular weight = 2000; PCL2000), and polycarbonate diol (molecular weight = 2000; PCD2000).

NMR spectra were recorded on a Varian (California, USA) Unity Plus-300 (^1H , 300 MHz; ^{13}C , 75.4 MHz) NMR spectrometer. Chemical shift values for protons were referenced to the resonance of tetramethylsilane as the internal standard and values of carbon were referenced to the carbon resonance of $\text{DMSO-}d_6$ ($\delta 49.5$).

2.3.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded on a JASCO (Tokyo, Japan) FTIR-5300 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) system, which used an ATR500/M with an ATR prism KRS-5.

2.3.3. Gel Permeation Chromatography (GPC)

The average molecular weight and molecular distributions were investigated using a Tosoh (Tokyo, Japan) gel permeation chromatograph (GPC) equipped with SD-8022, CCPD, CO-8020, and RI-8020. The measurement conditions for GPC were as follows: sample, 0.1 wt% (DMF/DMSO = 1/1 solution); solvent, DMF; column, TSK gels α -M and TSK GUARDCOLUMN α ; flow rate, 500 $\mu\text{L}/\text{min}$ at 40 $^\circ\text{C}$; quantum, polystyrene transformation method.

2.3.4. Chemical Properties

Solubility tests were performed using 15 \times 15 mm test pieces. Each test piece was soaked in a solvent (benzene, hexane, acetone, THF, DMF, or DMSO; 8.0 mL) at room temperature or 100 $^\circ\text{C}$ (for DMF and DMSO) for 24 h.

Swelling tests were performed using 15 \times 15 mm test pieces. The degree of swelling (R_s) was calculated using the formula $R_s(\%) = W'/W \times 100$, where W' is the weight of the test piece soaked in benzene for 24 h, and W is the weight of the test piece after drying at 30 $^\circ\text{C}$ for 24 h in *vacuo*.

2.3.5. Mechanical Properties

Hardness tests were performed using a Kobunshi Keiki (Kyoto, Japan) Asker Durometer (JIS A type) with test pieces stacked to achieve a thickness of 6 mm.

Tensile tests were performed on an Orientec (Tokyo, Japan) RTC-1225A with a model-U-4300 using a JIS 3-dumbbell as the standard sample and a crosshead speed of 100 mm/min.

2.3.6. Thermal Properties

Dynamic mechanical analyses (DMA) were performed on a Seiko Instruments (Chiba, Japan) DMS 6100 at 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ over -100 to 300 $^\circ\text{C}$ at 20 Hz under N_2 atmosphere.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Rigaku (Tokyo, Japan) Thermo-Plus DSC-8230 at 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ from -120 to 200 $^\circ\text{C}$ under an Ar atmosphere. Approximately 9.5 mg of each PUE was weighed and sealed in an aluminum pan. The samples were rapidly cooled to -120 $^\circ\text{C}$ and then heated to 200 $^\circ\text{C}$ at 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Seiko Instruments (Chiba, Japan) TG/DTA6200 at 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ from 30 to 500 $^\circ\text{C}$ under N_2 atmosphere.

2.3.7. Surface analysis

Atomic force microscopy (AFM) analyses were performed on dried sheets at room temperature (23 ± 2 $^\circ\text{C}$) in air using an Olympus NV2000. Most of the images were obtained in tapping mode (ACAFM) with a silicon nitride cantilever (OMMCL-AC 240TS-C2, Olympus optical) using a spring constant of 15 N/m and a resonating frequency of 20 KHz. The scanning rates were varied from 1 to 2 Hz. All the images presented here were reproduced from images obtained from at least three points on each sample surface.

3. Results and Discussion

3.1. NMR Spectroscopy

Analyses by ^1H NMR (Figure 1) and ^{13}C NMR (Figure 2) spectroscopy revealed that the polymers obtained were undoubtedly PUEs containing trehalose and that these polymers were composed from a urethane segment and trehalose. The NMR analyses indicated that trehalose was attached to the main PU chain as a cross-linker. For example, ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300MHz) of PUE-PTMG-T1; δ 8.54 (1H, CO-NH), 7.31 and 7.08 (1H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 5.10–4.27 (1H, CH(OH)), 4.05 and 3.27 (2H, O-CH $_2$), 3.78 (2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$), and 1.49 (2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{R})-$) and ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75.4MHz) of PUE-PTMG-T1; δ 154-147 (Urethane: C=O), δ 138-135 (Urea: C=O), 129 (C=C), 118(C=C), 115(C=C), 70 (O-CH $_2$), and 26 (CH $_2$) (Figure 1).

3.2. FTIR Spectroscopy

The representative IR spectra of PUE-PTMG-T1-5 are shown in Figure 3. The IR spectroscopy analyses of PUE-PTMG-T1-5 were used to check the end of polyaddition reaction. The absence of the characteristic NCO band at 2265 cm^{-1} , appearance of N–H stretching band at 3307 cm^{-1} , N–H bending band and C–N stretching band of amide II at 1597 and 1535 cm^{-1} , and C=O stretching band at 1709 cm^{-1} confirmed the end of the polyaddition reaction and formation of PU linkages. The characteristic absorption bands at 2940–2850 cm^{-1} indicated that the $-\text{CH}_2-$ asymmetric stretching mode is available in the synthesized PUE-PTMG-T1. The band at 1647 cm^{-1} was attributed to the amide II stretching mode of PU. The band at 1093 cm^{-1} is due to the asymmetric stretching of C–O–C linkage.

Infrared (ATR, cm^{-1}) ν 3307 (N–H), 2937, 2851, and 2795 (C–H), 1709 (C=O), 1597 and 1535 (N–H).

3.3. GPC

The GPC of PUEs containing trehalose units is reported in Table 2. For example, PUE-PTMG-T1; M_w 340000; M_w/M_n 7.4.

3.4. Chemical Properties

PUEs with trehalose units yielded quantitatively in 10–25 min, and the actual trehalose contents in each synthesized PUE agreed with the theoretical values. Interestingly, the reaction solutions showed different inherent viscosities, and the viscosities of PUEs increased with the trehalose contents. In addition, all PUEs containing trehalose units were transparent. The solvent resistances of PUEs containing trehalose units were tested by immersing each PUE sheet in various solvents including hexane, benzene, toluene, acetone, THF, DMF, and DMSO. The results are presented in Table 3. All PUEs containing trehalose units were resistant to hexane and acetone and swelled in benzene, THF, DMF, and DMSO at room temperature (23 ± 2 °C). Notably, the corresponding PUEs without trehalose dissolved completely in DMSO and DMF at 100 °C, whereas the PUEs containing trehalose contents dissolved only slightly. In general, the PUEs with trehalose units exhibited good solvent resistance. These results suggested that the PUEs containing trehalose units form interpenetrating polymer networks [29].

3.5. Mechanical Properties

The mechanical behavior of the crosslinked PUEs is dependent on the structural differences between PUEs containing trehalose units which were caused by changing the hard segment content, crosslinking density and intermolecular interactions between their hard segments. The stress versus strain curves for the trehalose-containing PUE sheets with different hard segment molar ratios are illustrated in Figure 4, and the tensile strengths and elongation at breaking points of the PUEs with trehalose units are shown in Figure 5. The mixture of the trehalose and polyurethane chain in the soft amorphous phases reduced the mobility of macromolecular chains, thereby generating stiff PUEs when trehalose was in the matrix phase. Trehalose is a rigid, whereas polyurethane is a ductile elastomer. The tensile strength and elongation at breaking points for PUE-(PTMG/PCD)-T1 were same as that for PUE-(PTMG/PCD), and the elongation at breaking point of PUE-PCL-T1 was lower than that for PUE-PCL. However, the tensile strength and elonga

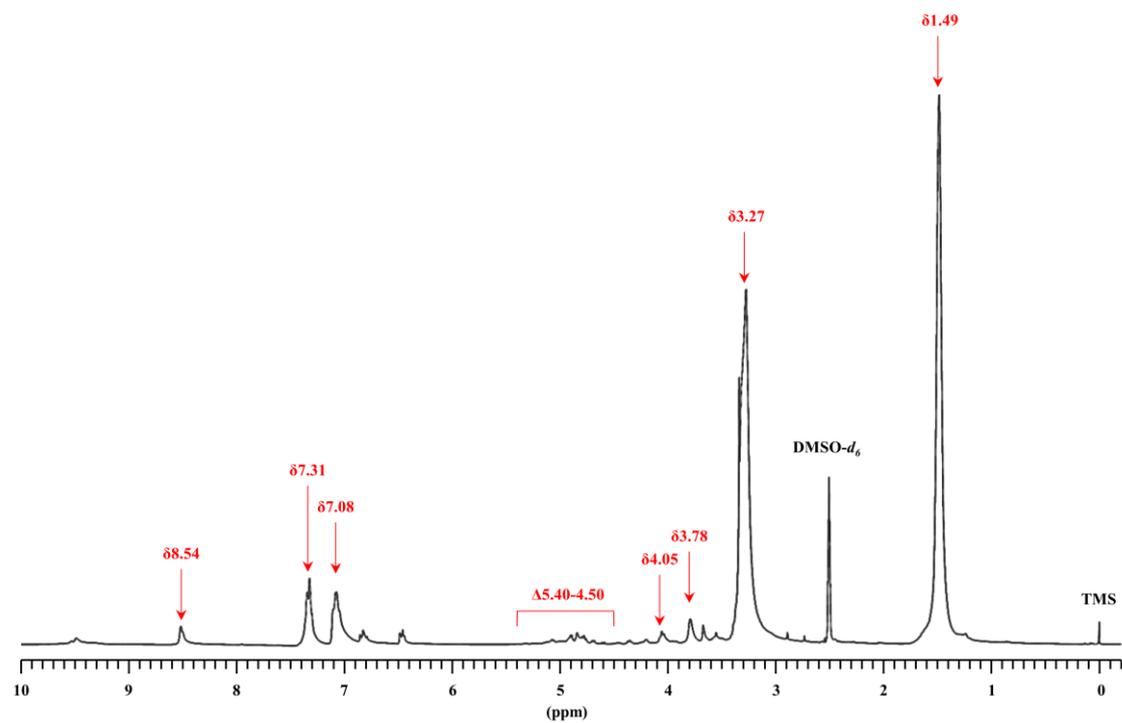


Figure 1. ^1H NMR spectra of PUE-PTMG-T1.

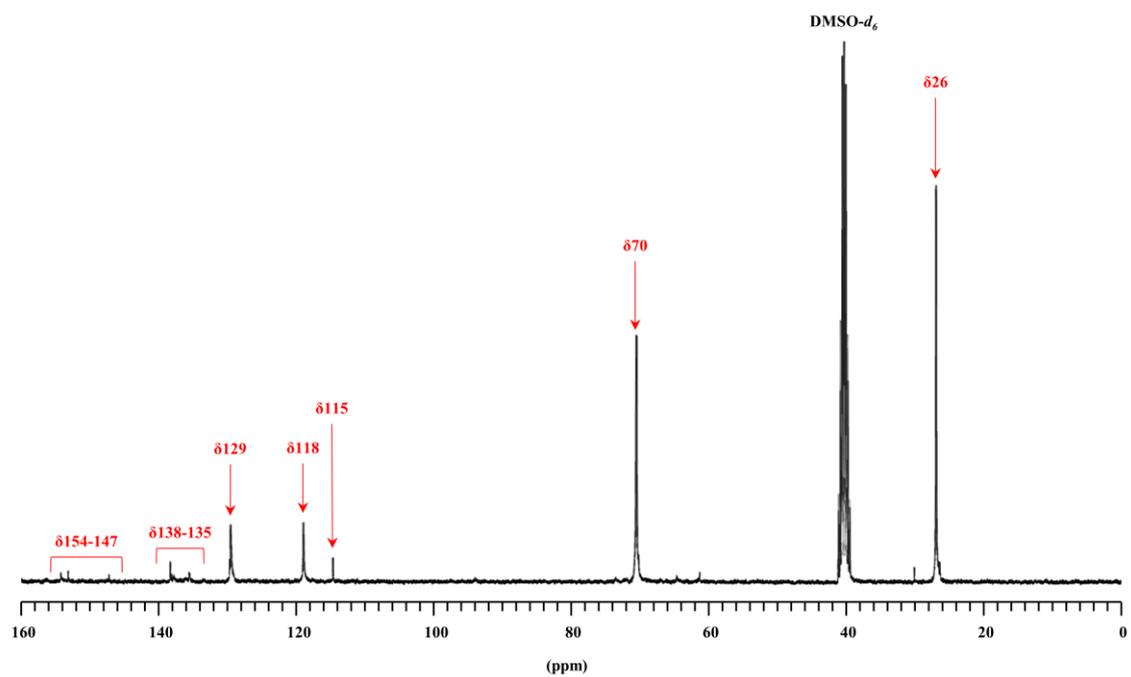


Figure 2. ^{13}C NMR spectra of PUE-PTMG-T1.

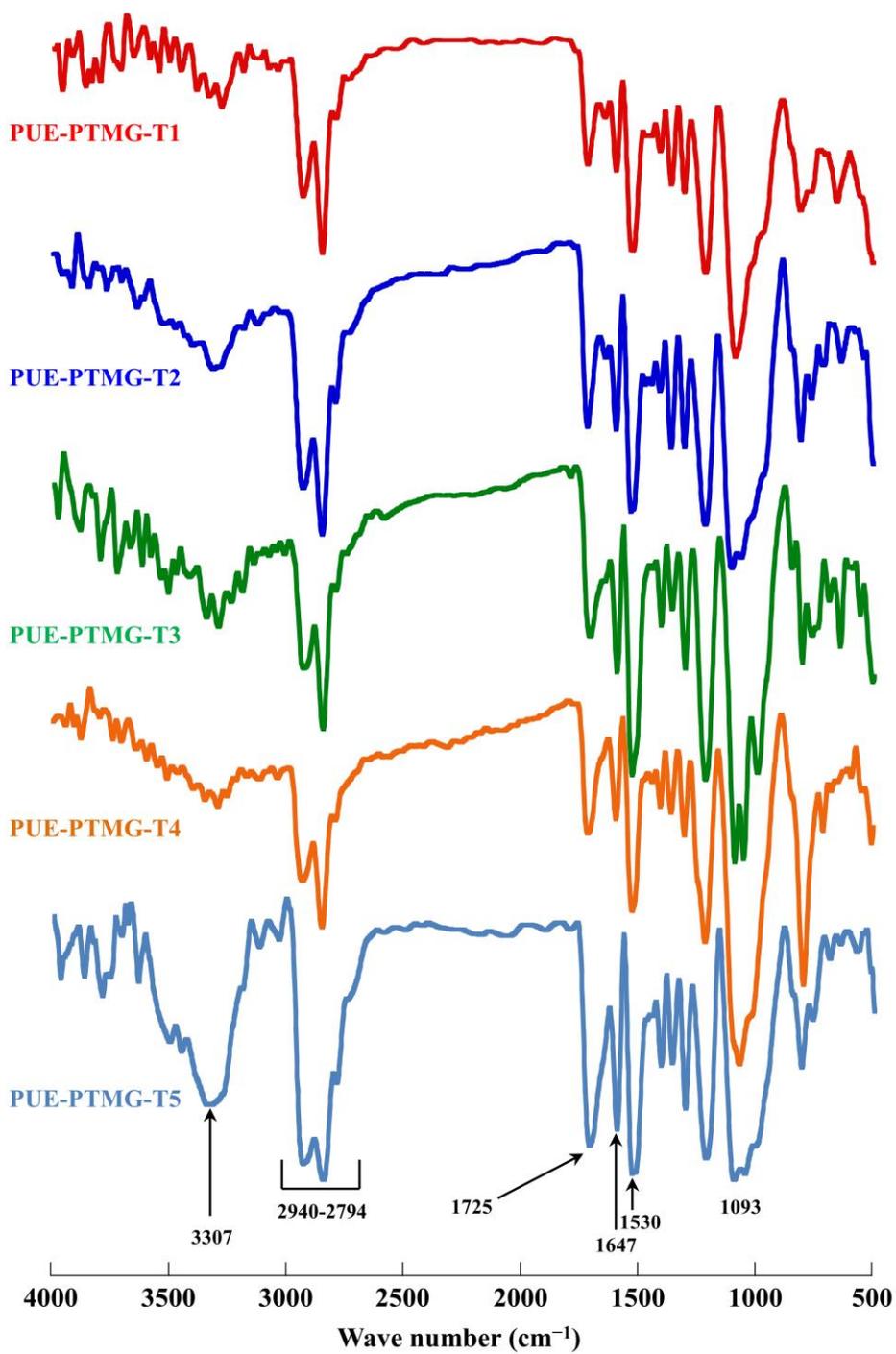


Figure 3. FTIR (ATR method) spectra of PUE-PTMG-T1-5.

Table 2. Physical Properties of the polyurethane elastomers with trehalose unit.

Sample	Hardness ^a (JIS A)	Swelling rate ^b (%)	T _g ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)	M _w ^e (×10 ⁴)	M _w /M _n ^e
PUE-PTMG-T1	61	340	-78.1	352	34	7.4
PUE-PTMG-T2	63	315	-77.1	345	14	18
PUE-PTMG-T3	66	308	-76.7	340	11	9.1
PUE-PTMG-T4	73	290	-76.2	335	11	15
PUE-PTMG-T5	83	275	-76.0	331	3.3	3.9
PUE-PTMG	77	229	-67.0	351	38	4.8
PUE-PCL-T1	60	250	-44.4	347	10	18
PUE-PCL-T2	67	230	-41.0	346	7.0	18
PUE-PCL-T3	76	210	-39.1	338	2.6	17
PUE-PCL-T4	81	196	-36.5	346	2.8	15
PUE-PCL-T5	92	173	-34.2	328	2.2	11
PUE-PCL	79	204	-45.0	338	16	3.5
PUE-PCD-T1	67	265	-65.5	335	13	9.5
PUE-PCD-T2	70	250	-60.9	333	15	12
PUE-PCD-T3	86	239	-57.6	330	12	14
PUE-PCD-T4	91	223	-53.2	327	7.5	12
PUE-PCD-T5	95	208	-51.6	325	2.2	4.9
PUE-PCD	73	199	-54.0	331	21	3.6

^a Measurement conditions: JIS A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23 ± 2 °C).

^b Measurement conditions: benzene solvent at room temperature (23 ± 2 °C) for 24 h.

^c Differential scanning calorimetry was performed at a heating rate of 10 °C/min from -120 °C to 200 °C under an Ar atmosphere.

^d Thermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10 °C/min from 30 °C to 500 °C under an N₂ atmosphere.

^e Measurements conditions: solvent = *N,N*-dimethylformamide, sample = 0.1 wt% (*N,N*-dimethylformamide/dimethyl sulfoxide = 1/1 solution), flow rate 500 μL/min, measurement temperature = 40 °C.

Table 3. Solubility test of the polyurethane elastomers with trehalose unit.

Sample ^a	Benzene ^b	Hexane ^b	Acetone ^b	THF ^b	DMF ^c		DMSO ^c	
					23°C	100°C	23°C	100°C
PUE-Polyol-T1	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
PUE-Polyol-T2	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
PUE-Polyol-T3	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
PUE-Polyol-T4	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
PUE-Polyol-T5	Δ	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
PUE-Polyol	Δ	×	Δ	Δ	Δ	○	Δ	○

○: dissolved, Δ: swelled, ×: undissolved

^a Measurement conditions: benzene, hexane, acetone, THF, DMF, or DMSO as the solvent at room temperature (23 ± 2 °C) or 100 °C (for DMF and DMSO) for 24 h.

^b Room temperature (23 ± 2 °C)

^c Room temperature (23 ± 2 °C) and 100 °C

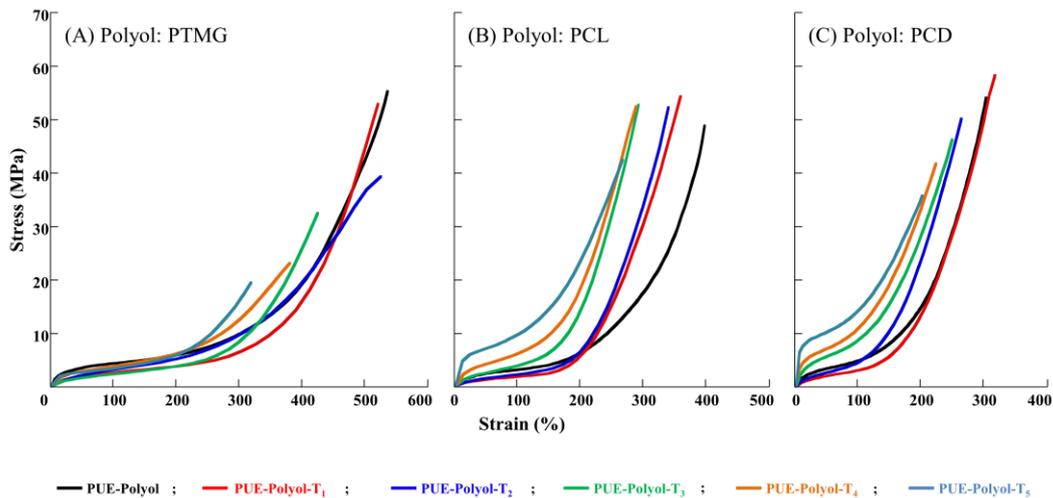


Figure 4. Tensile properties of the polyurethane elastomers containing a various amounts of trehalose. (A) PUEs using MDI, PTMG2000, and trehalose; (B) PUEs using MDI, PCL2000, and trehalose; (C) PUEs using MDI, PCD2000, and trehalose. Red: 1.4wt% trehalose content, deep blue : 3.1wt% trehalose content, green: 5.0wt% trehalose content, orange: 7.6wt% trehalose content, light blue: 10wt% trehalose content, black: PUEs without trehalose content.

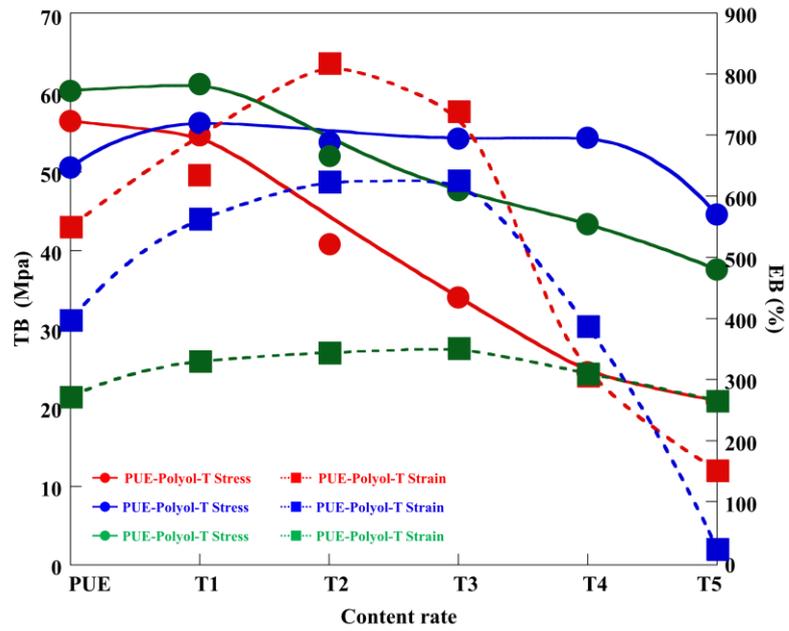


Figure 5. Tensile strengths and elongation at the breaking points for PUEs with containing of the trehalose. Red: PUEs using MDI, PTMG2000, and trehalose; deep blue: PUEs using MDI, PCL2000, and trehalose; green: PUEs using MDI, PCD2000, and trehalose.

tion at breaking points of PUE-(PTMG/PCD)-T2-T5 for polymers decreased with the trehalose contents. The tensile strengths of PUE-PCL-T2-T5 were same as that for PUE-PCL, and the elongation at breaking points of PUE-PCL-T2-T5 decreased with the trehalose contents. As a result, PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T1 exhibited the best elastic behavior. These results suggested that the effect of trehalose on the higher order conformation expanded to the overall structure as the trehalose contents increased.

The effect of the various polyurethane microstructures on their macroscopic behavior was reflected in their hardness. **Table 2** shows hardness of the trehalose-containing PUE sheets with different amount of hard segment content. Hardness of PUE-PTMG-T1-T4 were lower than that for PUE-PTMG, hardness of PUE-PCL-T1-T3 were lower than that for PUE-PCL, and hardness of PUE-PCD-T1-T2 were lower than that for PUE-PCD, respectively. These results show that hydrogen bonding, phase segregation, crosslink density and the plasticizer effect of trehalose dangling chains affect the hardness. A higher number of crosslinked hard segments leads to an increase in the hardness of the polyurethane materials.

3.6. Thermal Properties

DSC analyses of the PUEs containing trehalose units were performed from -120 to 200 °C under an Ar atmosphere. From **Table 2**, it is evident that one main transition occurred for the PUEs containing trehalose units. The values for the glass transition temperatures (T_g) of the corresponding PUEs without the trehalose content were -67.0 , -45.0 , and -54.0 °C for PUE-PTMG, PUE-PCL, and PUE-PCD, respectively. The T_g values of PUE-PTMG-T1-T5 were lower than that for PUE-PTMG and the T_g values of PUE-PCL-T1-T5 were higher than that for PUE-PCL. For PUE-PCD-T1-T5, The T_g values of T1-T3 were lower than that for PUE-PCD and the T_g values of T4 and T5 were higher than that for PUE-PCD. T_g of PUEs with trehalose units increases with the concentration of hard segments and with of the number of crosslinks added. The increase in T_g of PUEs with trehalose units is due to the hindrance local motion of the polymer segments throughout the formation of physical and chemical crosslinks between molecular chains. Thus, the glass transition temperature of the PUEs with trehalose units is influenced by its crosslinking density and chemical structure. The difference in T_g values arise from several factors including the crosslinking density of the trehalose-based network and higher content of MDI in crosslinked polyurethane.

The thermal stabilities of the PUEs containing trehalose units were examined via TGA under an N_2 atmosphere. The TG curves of the PUEs without trehalose and the PUEs with different trehalose component ratios are displayed in **Figure 6** to analyze the effect of trehalose on stabilization further. Degradation temperature (T_{10}) decreased evidently for the PUEs with trehalose. This result is attributed to the complicated process of PUE decomposition given that PUE is a copolymer composed of microphase-separated hard and soft segments.

DMA measurements of the PUEs with trehalose units were performed from -100 to 300 °C. The results are displayed (**Figure 7**). Rubbery flat regions were not observed in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T3-T5 but in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T1 and T2 at approximately 50 – 180 °C. In addition, the rubbery flat regions for PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T1 and T2 declined significantly in comparison with those observed for PUE-(PTMG/PCL/PCD). These results suggested that the molecular chain lengths between crosslinked polymers were reduced upon addition of a small amount of trehalose. Regarding PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T3-T5, the characteristic S-shaped curves were not observed and the E' values increased. These results suggested that the trehalose-containing PUEs calcified as the trehalose contents increased. The $\tan\delta$ values additionally shifted to the high-temperature area as the trehalose contents and values of the peak top simultaneously increased. Furthermore, the two different peaks were present as small broad peaks in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T4 and T5. The peak in the low-temperature area may be attributed to the hard segment, whereas that on the high-temperature area may be attributed to the PU chains.

3.7. Morphology evolution

The surface topography of the PUEs containing trehalose units was examined by AFM (**Figure 8**). AFM was utilized to study the phase-segregated morphology of PUEs with trehalose units. AFM investigations

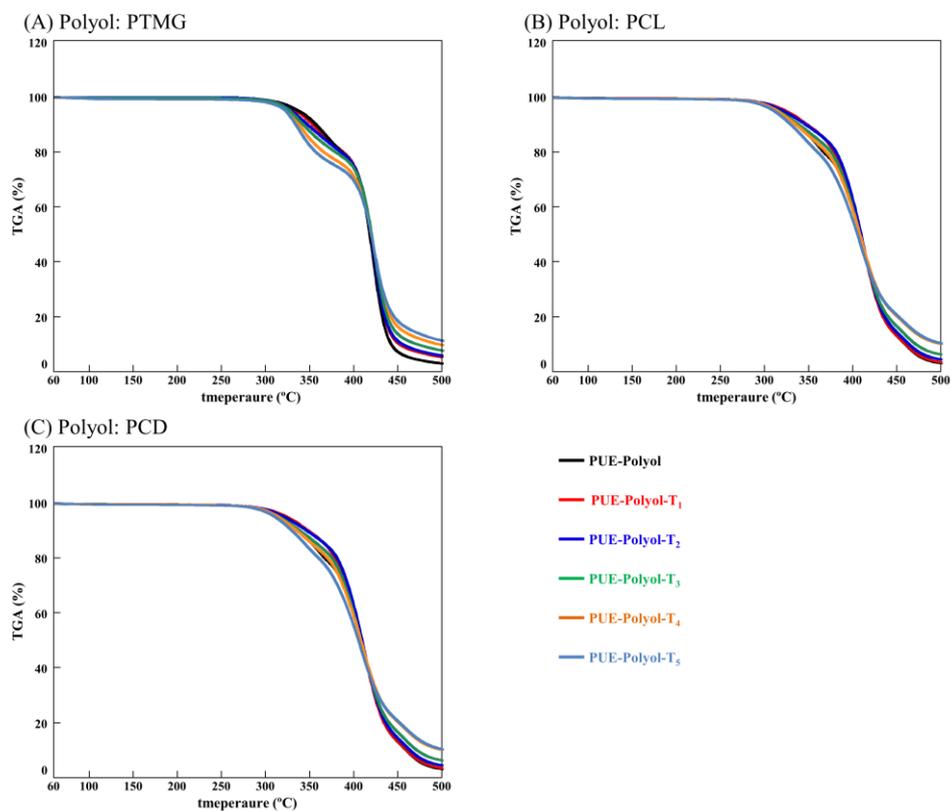


Figure 6. Thermo gravimetric analyses of the polyurethane elastomers containing a various amounts of trehalose. (A) PUEs using MDI, PTMG2000, and trehalose; (B) PUEs using MDI, PCL2000, and trehalose; (C) PUEs using MDI, PCD2000, and trehalose. Red: 1.4wt% trehalose content, deep blue : 3.1wt% trehalose content, green: 5.0wt% trehalose content, orange: 7.6wt% trehalose content, light blue: 10wt% trehalose content, black: PUEs without trehalose content.

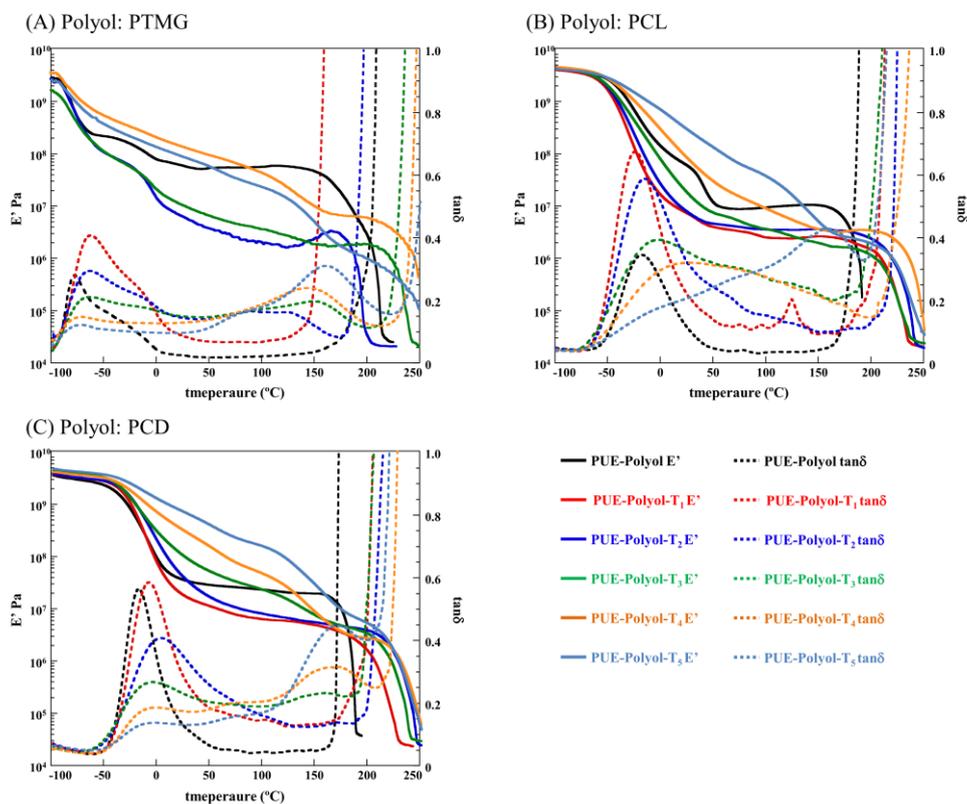


Figure 7. Dynamic mechanical analyses of the polyurethane elastomers containing a various amounts of trehalose. (A) PUEs using MDI, PTMG2000, and trehalose; (B) PUEs using MDI, PCL2000, and trehalose; (C) PUEs using MDI, PCD2000, and trehalose. Red: 1.4wt% trehalose content, deep blue : 3.1wt% trehalose content, green: 5.0wt% trehalose content, orange: 7.6wt% trehalose content, light blue: 10wt% trehalose content, black: PUEs without trehalose content.

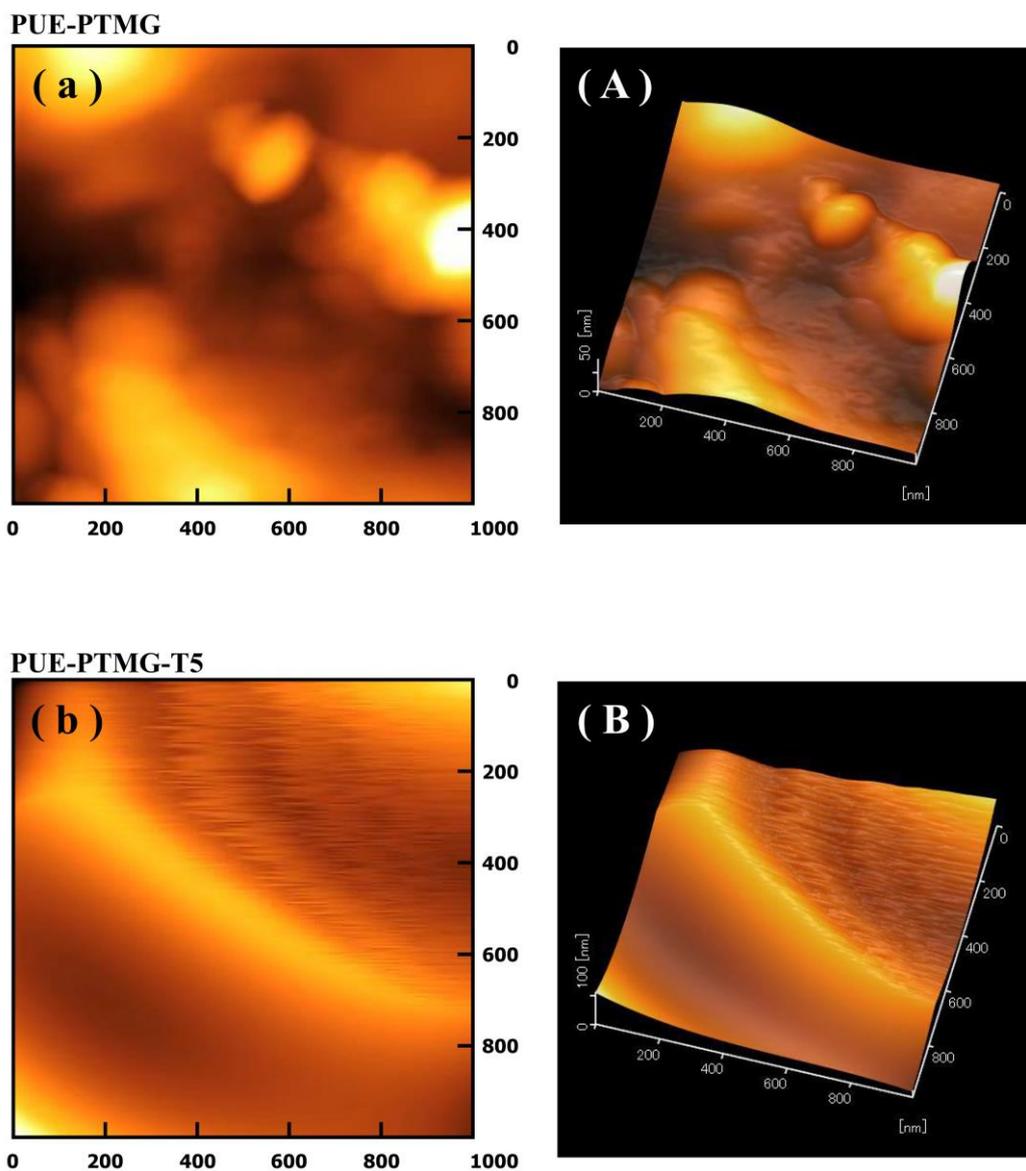


Figure 8. Atomic force microscopy images of the polyurethane elastomer without a trehalose unit (PUE-PTMG) and the polyurethane elastomer with a trehalose unit (PUE-PTMG-T₅). (a) and (b) : two dimensions; (A) and (B): three dimensions.

were conducted on the surface of the polymer, with a scanning area of 1000×1000 nm. Topographical heterogeneity is observed in the images of PUE containing trehalose units, which may reflect the existence of ordering tendencies in the polymer structure. In these images, by convention, the hard and soft microphases appear as bright and dark regions, respectively. By increasing the hard segment concentration, changes were observed in the surface morphology. The presence of bright and dark regions indicates the presence of microphase morphology. AFM images of the trehalose-containing PUE sheets have an extended smoother surface area compared to the AFM image observed in the polyurethane sheet without trehalose. The light-colored spots represent hard domains. These are dispersed all over the matrix which is formed by the soft domains while in the case of polyurethane without trehalose and appear as thick regions. Inclusions of hard segments can be seen in some limited areas. This could be explained by the possibility that those areas benefitted from a better ordering.

3.8. Discussion for structure of polyurethane elastomers with trehalose unit

3D structures of the PUEs containing trehalose units were predicted using the characteristic structural and chemical features of trehalose as a reference. Specifically, the trehalose composed of two glucoses has two primary alcohols that are of the highest reactivity and six secondary alcohols which are of high reactivity [31]. Their alcohols should preferentially react with isocyanate, and the resulting materials form a sequential interpenetrating polymer network [32]. In addition, the initial chain polymerization reaction is expected to proceed gradually to form a simultaneous interpenetrating polymer network [32]. Hence, both networks are mixed in the PUE structure. Three types of interpenetrating polymer networks are networks I, II, and III (Figure 9). The network I is molecular model which react with isocyanate by six alcohols of high reactivity. The network II is molecular model which react with isocyanate by four alcohols of higher reactivity. The network III is molecular model which react with isocyanate by two primary alcohols that are of the highest reactivity. The network III partially generate in PUE containing many trehalose units. Therefore, the main networks in PUE-(PTMG/PCL/PCD)-T1-T5 are networks I and II. These networks are mixed at random in each PUE. Consequently, as the trehalose contents in the PUEs increases, the molecular densities of the PUEs with trehalose units increase.

4. Conclusion

In summary, we achieved the synthesis of PUs that maintain the elastic property using the one-shot method. The use of trehalose for additive compound was essential to obtain the desired PUEs. This study demonstrated the synthesis of PUEs by introducing trehalose units, which act as a crosslinker in the main chain. The properties of PUE sheets were mainly governed by the stoichiometric balance of the components in the reaction and the degree of crosslinking.

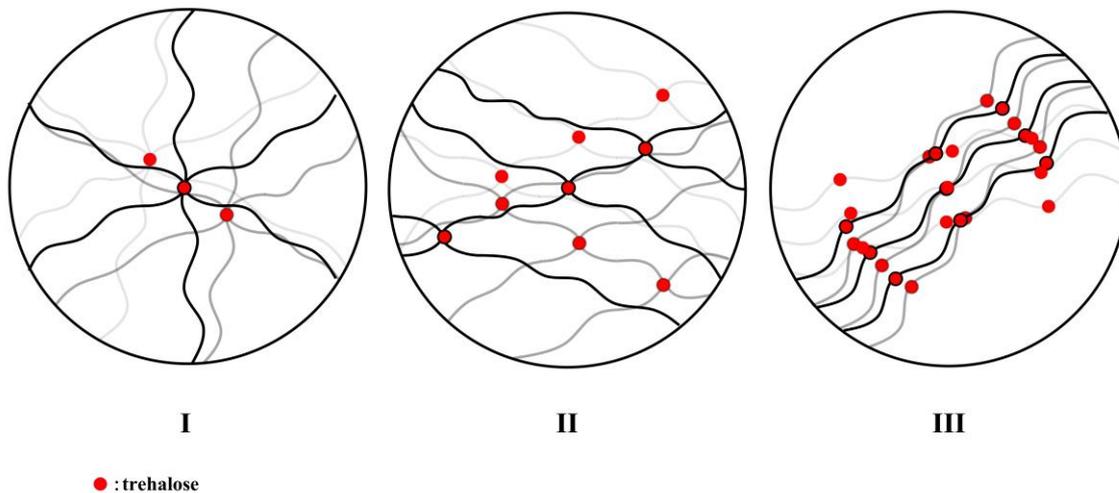


Figure 9. Interpenetrating polymer network in the PUE containing trehalose.

References

- [1] Jovanovic, S., Dzunuzovic, J., V. & Stojanovic, Z. (2013) Polymers based on renewable raw materials - Part I. *Kemija u Industriji*, **62**, 307-314.
- [2] Jovanovic, S., Dzunuzovic, J., V. & Stojanovic, Z. (2013) Polymers based on renewable raw materials - Part I. *Kemija u Industriji*, **62**, 315-326.
- [3] Walter, R. F. (1969) Sucrose-ethylene diamine polyols and process for preparing same. *U.S. Patent*. 3,640,997.
- [4] Neil, H. N. (1978) Sucrose based polyether polyols. *U.S. Patent*. 4,230,824.
- [5] Hatakeyama, H., Hirose, S. & Hatakeyama, T. (1995) Biodegradable polyurethanes from plant components. *J.M.S-Pure-Appl Chem*, **A32 (4)**, 743-750.
- [6] Asano, Y. and Hatakeyama, H. (2003) Rigid type polyurethane foams containing saccharide and lignin structures in the molecular chain. *Memoirs of Fukui University of Technology*, **33**, 275-282.
- [7] Hatakeyama, H. and Hatakeyama, T. (2005) Environmentally compatible hybrid type polyurethane foams containing saccharide and lignin components. *Macromolecular Symposia*, **224**, 219-226.
- [8] Chen, Q., Li, R., Sun, K., Li, J. and Liu, C. (2011) Preparation of bio-degradable polyurethane foams from liquefied wheat straw. *Advanced Materials Research*, **217**, 1239-1244.
- [9] Wang, G. & Zhou, A. (2011) Soy protein based biodegradable flexible polyurethane foam. *Advanced Materials Research*, **152**, 1862-1865.
- [10] Garcon, R., Clerk, C., Gesson, J.-P., Bordado, J., Nunes, T., Caroco, S., Gomes, P. T., Minas da Piedade, M. E. & Rauter, A. P. (2001) Synthesis of novel polyurethanes from sugars and 1,6-hexamethylene diisocyanate. *Carbohydr. Polym*, **45**, 123-127.
- [11] Lim, H., Kim, E. Y. and Kim, B. K. (2010) Polyurethane foams blown with various types of environmentally friendly blowing agents. *Plast. Rubber Compos*, **39**, 364-369.
- [12] Ionescu, M., Mihalache, I., Zugravu, V. and Mihai, S. (1994) Inherently flame retardant rigid polyurethane foams based on new triazinic polyether polyols. *Cell. Polym*, **13**, 57-68.
- [13] Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., Zoran, W. and Petrovie, S. (2002) Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil. *J. Polym. Environ*, **10**, 49-52.
- [14] Mir, G., Sadeghi, M., Shamsi, R. and Sayaf, M. (2011) From aminolysis product of PET waste to novel biodegradable polyurethanes. *J. Polym. Environ*, **19**, 522-534.
- [15] Kim, S. H., Lim, H. & Kim, B. K. (2008) Effects of initiator type in rigid polyurethane foams. *Polym. Eng. Sci*, **48**, 1518-1523.
- [16] Kim, B.K. and Paik, S.H. (1999) UV-curable Poly(ethylene glycol)-based Polyurethane Acrylate Hydrogel. *Journal of Polymer Science Part A*, **37**, 2703-2709.
- [17] Laijiu, Z., Bing, D. and Zeshou, H. (2013) Treatment of Wool Scouring Wastewater by Immobilized Chitosan Bio-membrane. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **8**, 1-5.
- [18] Pan, X. and Webster, D.C. (2012) New Biobased High Functionality Polyols and their Use in Polyurethane Coatings. *Chem Sus Chem*, **5**, 419-429.
- [19] Deka, H. and Karak, N. (2009) Bio-based Hyperbranched Polyurethanes for Surface Coating Applications. *Progress in Organic Coatings*, **66**, 192-198.
- [20] Frisch, K. C. & Kresta, J. E. (1977) An overview of sugars in urethanes. *ACS Symposium Series*, **41**, 238-256.
- [21] Szycher, M. (1999) Szycher's Handbook of Polyurethanes, 3.4-9, CRC Press.
- [22] Wirtz, H. and Schulte, K. (1973) Processing of polyurethane foam systems. *Kunststoffe*, **63**, 726-730.
- [23] Avar, G., Meier, W. U., Casselmann, H. and Achten, D. (2012) Polymer Science: A Comprehensive Reference. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. **10**, 411-441.
- [24] Kuehn, A. F. (1986) Polyurethane-A promising prospect in roll coverings. *PIMA*, **68**, 27-28.
- [25] Gagro, D. (2010) Polyurethanes overview of the PUR market. *ECJ*, **10**, 9-11.
- [26] Bez, W. and Quack, G. (1983) Polyurethane and latex foam carpet backing today. *Cell. Polym*, **2**, 31-53.
- [27] Hare, C. H. (2000) A review of polyurethanes: formulation variables and their effects on performance. *JPCL*, **17**, 34-44.
- [28] Kizuka, K. and Inoue, S. (2015) Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose as a Cross-Linker. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, **5**, 103-112.

-
- [29] Keisuke, K., Nobuhiko H., Hiroyasu M. and Yosio I. (1979) Synthetic polymers containing sugar residues, 6. Novel polyurethanes by direct addition polymerization of α,α -trehalose with diisocyanates. *Die Makromolekulare Chemie*, **180**, 2769-2773.
- [30] Maruta, J., Nakada, T., Kubota M., Chaen H., Sugimoto, T., Kurimoto, M. and Tsujisaka, Y. (1995) Existence of a novel enzyme converting maltose into trehalose. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **59**, 2189-2190.
- [31] Vila Verde, A. and Campen, R. K. (2011) Disaccharide topology induces slowdown in local water dynamics. *J. Phys. Chem*, **115**, 7069-7084.
- [32] Daniel, K., Sperling, L.H. and Utracki L.A. (1991) Interpenetrating Polymer Networks, ACS.