

# 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Kazunori Kizuka

氏名 木塚 一憲  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 甲 第 50 号  
学位授与 平成 28 年 2 月 25 日  
学位授与条件 学位規定第 3 条第 3 項該当  
論文題目 主鎖に植物由来成分を導入したポリウレタンの研究  
論文審査委員 (主査) 教授 井上 眞一<sup>1</sup>  
(審査委員) 名誉教授 古川 睦久<sup>2</sup> 教授 山田 英介<sup>1</sup> 教授 手嶋 紀雄<sup>1</sup>

## 論文内容の要旨

### 主鎖に植物由来成分を導入したポリウレタンの研究

我々の日常生活に用いられている有機高分子材料は多種類にわたり、それらの製品は数え切れないほどである。石油資源の枯渇による石油化学からの脱却および地球環境問題が囁かれる昨今、石油由来の有機高分子材料は、製造から廃棄にわたるまで、多くの問題を抱えているのが現状である。このような状況下において、有機高分子材料は大きな岐路に立たされている。したがって、有機高分子材料の新たな開発あるいは改良は、高分子化学において重要な要因であることは言うまでもない。有機高分子材料の一つにポリウレタン (PU) がある。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、主原料であるイソシアネートとポリオールとの重付加反応により、得られる共重合体である。PU は用いるイソシアネートとポリオールとの組み合わせおよび配合比を色々変えることにより、得られる共重合体の化学的性質および物理的性質を様々に変化させ、コントロールすることが可能なことから、工業的材料として、自動車、電機、建築などの様々な分野で幅広く利用されており、今では、我々の日常生活では欠かすことのできない材料の一つとなっている。しかしながら、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、上述した様に、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である PU が、これら問題点を解決することは、学術的にも工業的にも大きな意義を持つと共に、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。本研究はこれらのニーズに対応し、植物成分を原料の一つとして用いた新たな高分子材料としての PU の開発に取り組むものである。

PU は便宜的に (1) フレキシブルスラブ, (2) フレキシブルモールドフォーム, (3) 硬質フォーム, (4) 硬質エラストマー, (5) 反応注入物質, (6) カーペットの裏張り, (7) 塗料, 接着剤, 防水材 の七つに分類される。中でも、市販品として幅広く用いられている硬質エラストマーに注目した。本研究では主原料としてイソシアネートおよびポリオールを、糖類 (二糖類: スクロースおよびトレハロース), 酒石酸, 単糖類であるヒドロキシアセトン (DHA) などの天然物を架橋剤あるいは鎖延長剤に用い、最も簡便な工業的手法にて、植物成分を導入し、生分解性およびリサイクル性を可能とするポリウレタン (PUE) および新たな機能を付与した PUE の開発を行った。これらの研究成果を以下に記述する。

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、合成法について述べた。複合化の展開方法

<sup>1</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

<sup>2</sup> 長崎大学

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。本研究では3章および4章でのウレタン化手法として(1)ワンショット法を、そして、5章ではプレポリマー法を用いた。

植物成分としては二糖類であるスクロースおよびトレハロース、酒石酸、DHAを用いた。

天然の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有機化合物であるスクロースは、異なった単糖類である $\alpha$ -グルコースと $\beta$ -フルクトースとから構成されている二糖類で、三つの一級アルコールと五つの二級アルコールとを含むPUの主原料であるポリオール類似体である。スクロースとフルクトースとをつないでいるグルコシド結合は生体内の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ことから、スクロースを導入したポリマーは特定の酵素により、生分解される可能性を秘めている。また、スクロースは溶液中でも水酸基を保持する非還元糖でもあり、糖類の中では非常に安価であることから、工業的な利用価値も高いと考えられる。トレハロースはスクロースの類似体で、同じ単糖類である二つの $\alpha$ -グルコースから構成される二糖類で、かつ、非還元糖でもある。トレハロースは、二つの一級アルコールと六つの二級アルコールとを含む主原料であるポリオールの類似体である。トレハロースもスクロースと同様にグルコシド結合を持つことから、トレハロースを導入したポリマーは特定の酵素により、生分解される可能性を秘めている。酒石酸はブドウに含まれる有機化合物で、特にワインの中に多く含まれる成分であり、ワインの瓶あるいは樽の底などに沈殿する。カリウムと結合し、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。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り、工業的には写真液、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二つのカルボキシル基を持ち、PUの主原料であるポリオールの類似体である。構造内に不斉中心を持つ化合物で、天然には右旋性のL-(+)-酒石酸(2*R*, 3*R*)およびD-(-)-酒石酸(2*S*, 3*S*)がラセミ体として存在する。不斉構造を持たないメゾ-酒石酸は天然に存在せず、人工的に合成される。DHAはサトウダイコンあるいはサトウキビの精製またはグリセロールの酵素による分解反応により得られる最も単純な構造を持つ糖類である。工業用途としては着色料として利用さ

れている。

主原料として、イソシアネートにMDIを、ポリオールにポリエーテル系ポリオールのPTMG、ポリエステル系ポリオールのPCLおよびPCDを、架橋剤および鎖延長剤として各濃度の植物成分を用い、ワンショット法およびプレポリマー法により調製を行った。

第3章では、植物成分として二糖類のスクロースおよびトレハロースを架橋剤として用い、新たなスクロースおよびトレハロースを導入したPUEを合成し、そのモルホロジー、化学的性質、物理的性質を検討した。得られたポリマーの構造はNMRおよびIRにより確認し、モルホロジー、化学的性質、機械的性質および熱的性質などの物理的性質を解析し、スクロースおよびトレハロースの架橋剤としての能力を明らかとし、評価した。

第4章では、植物成分としてL-(+)-酒石酸(2*R*, 3*R*)、D-(-)-酒石酸(2*S*, 3*S*)、メゾ-酒石酸を鎖延長剤として用い、主原料として、イソシアネートにMDIを、ポリオールとしてポリエーテル系ポリオールのPTMG、ポリエステル系ポリオールのPCLおよびPCDを用い、ワンショット法により調製を行い、主鎖に酒石酸を持ち、新たに構造内にも不斉を有す酒石酸を導入したPUEを得た。得られたポリマーの構造はNMRおよびIRにより確認し、モルホロジー、化学的性質、機械的性質および熱的性質などの物理的性質を解析し、酒石酸の鎖延長剤としての能力を明らかとし、評価した。

第5章では、DHAの鎖延長剤としての性能評価を行い、新たな鎖延長剤としての可能性を検討した。主原料として、イソシアネートにMDIを、ポリオールとしてポリエーテル系ポリオールのPTMGを、鎖延長剤としてDHAを用い、プレポリマー法により調製を行い、主鎖にDHAを持つ新たなPUEを得た。得られたPUEは化学的性質および物理的性質を解析した結果、現在、主に用いられている鎖延長剤(1,4-BD)を用いて調製されたPUEとほぼ同等か、それ以上の性能を示した。DHAが工業的に利用可能な鎖延長剤であることを明らかとした。

第6章は結論として博士論文全体を総括した。本研究で得られた主鎖に植物成分を導入したPUEは、現状での石油資源の枯渇による石油化学からの脱却および地球環境問題を解決する可能性を持つものと期待され、工業的な寄与とともに国民の日常生活の安全・安心を確保し、豊かな国民生活の実現に貢献できるものと考えられる。

#### 論文審査結果の要旨

木塚一憲君の研究は従来のポリウレタン(PU)に植物成

分を導入し、新たな機能を持つ PU の合成およびそのモルホロジー、化学的性質、機械的性質および熱的性質などの物理的性質を解析し、明らかとしたものである。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、主原料であるイソシアネートとポリオールとの重付加反応により得られる共重合体である。PU は用いるイソシアネートとポリオールとの組み合わせおよび配合比を色々に変えることにより、得られる共重合体の化学的性質および物理的性質を様々に変化させることが可能なことから、工業用材料として自動車、電機、建築など、様々な分野で幅広く利用されており、今では、我々の日常生活では欠かすことのできない材料の一つとなっている。PU は便宜的に (1) フレキシブルスラブ、(2) フレキシブルモールドフォーム、(3) 硬質フォーム、(4) 硬質エラストマー、(5) 反応注入物質、(6) カーペットの裏張り、(7) 塗料、接着剤、防水剤 の七つに分類される。植物成分を含有する PU に関しては多種多様な研究がなされてきているが、硬質エラストマーに関しては植物由来の成分を導入した研究例は非常に少ない。また実用性から、より簡便で低コストの合成手法が求められている。そこでこれらに対応し、植物成分を導入したポリウレタンエラストマー (PUE) に関する研究を実施し、主原料として芳香族イソシアネート (MDI)、各種ポリオール (PTMG, PCL, PCD)、種々の植物成分を用い、生分解性あるいはリサイクル性などの新たな機能を付与した PUE の開発を行なっている。これらの研究成果を以下に記述する。

第 1 章では序論として研究背景および目的が記述されている。PUE になぜ植物成分を添加物 (架橋剤あるいは鎖延長剤など) として用いるかを解説し、第 2 章以降の内容が概説されている。

第 2 章では合成法について述べてある。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ポリウレタン化手法は、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の三つがあり、本研究では 3 章および 4 章でのウレタン化手法として 1) ワンショット法を、そして、5 章では 2) プレポリマー法を用いている。植物成分としては二糖類であるスクロースおよびトレハロース、酒石酸、単糖類であるヒドロキシアセトン (DHA) が用いられている。天然の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有機化合物であるスクロースは、異なった単糖類である  $\alpha$ -グルコースと  $\beta$ -フルクトースとから構成されている二糖類で、三つの一級アルコールと五つの二級アルコールとを含む PUE の主原料であるポリオールの類似体である。スクロースとフルクトースとをつないでい

るグルコシド結合は生体内の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ことから、スクロースを導入したポリマーは特定の酵素により、生分解される可能性を秘めている。また、スクロースは溶液中でも水酸基を保持する非還元糖でもあり、糖類の中では非常に安価であることから、工業的な利用価値も高いと考えられる。トレハロースはスクロースの類似体で、同じ単糖類である二つの  $\alpha$ -グルコースから構成される二糖類で、かつ、非還元糖でもある。トレハロースは、二つの一級アルコールと六つの二級アルコールとを含む主原料であるポリオールの類似体である。トレハロースもスクロースと同様にグルコシド結合を持つことから、トレハロースを導入したポリマーは特定の酵素により、生分解される可能性を秘めている。酒石酸はブドウに含まれる有機化合物で、特にワインの中に多く含まれる成分であり、ワインの瓶あるいは樽の底などに沈殿する。カリウムと結合し、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。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り、工業的には写真液、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二つのカルボキシル基を持ち、PU の主原料であるポリオールの類似体である。構造内に不斉中心を持つ化合物で、天然には右旋性の L-(+)-酒石酸 (2R, 3R) および D-(-)-酒石酸 (2S, 3S) がラセミ体として存在する。不斉構造を持たないメゾ-酒石酸は天然に存在せず、人工的に合成される。DHA はサトウダイコンあるいはサトウキビの精製またはグリセロールの酵素による分解反応により得られる最も単純な構造を持つ単糖類であり、工業用途としては着色料として利用されている。主原料として、イソシアネートに MDI を、ポリオールにポリエーテル系ポリオールの PTMG、ポリエステル系ポリオールの PCL および PCD を、架橋剤および鎖延長剤として四種類の植物成分を用い、ワンショット法およびプレポリマー法により調製を行っている。

第 3 章では植物成分として二糖類のスクロースおよびトレハロースを架橋剤として用い、新たなスクロースおよびトレハロースを導入した PUE を合成し、得られたポリマーの構造は NMR および IR により確認し、モルホロジー、化学的性質、機械的性質および熱的性質などの物理的性質を解析し、スクロースおよびトレハロースの架橋剤としての能力を明らかとし、評価している。

第 4 章では植物成分として L-(+)-酒石酸 (2R, 3R)、D-(-)-酒石酸 (2S, 3S)、メゾ-酒石酸を鎖延長剤として用い、主鎖に酒石酸を持ち、構造内にも不斉を有す新たな

PUE を合成し、得られたポリマーの構造は NMR および IR により確認し、モルホロジー、化学的性質、機械的性質および熱的性質などの物理的性質を解析し、酒石酸の鎖延長剤としての能力を明らかとし、評価している。

第 5 章では DHA の鎖延長剤としての性能評価を行い、新たな鎖延長剤としての可能性を検討している。主原料として、イソシアネートに MDI を、ポリオールとしてポリエーテル系ポリオールの PTMG を、鎖延長剤として DHA を用い、プレポリマー法により調製を行い、主鎖に DHA を持つ新たな PUE を合成し、得られた PUE は化学的性質および物理的性質を解析し、現在、主に用いられている鎖延長剤 (1,4-BD) を用いた PUE とほぼ同等か、それ以上の性能を示し、DHA が工業的に利用可能な鎖延長剤であることを明らかとしている。

第 6 章は結論として博士論文全体を総括している。本研究で得られた主鎖に植物成分を導入した PUE は、現状での石油化学からの脱却および地球環境問題の解決が期待され、工業的な寄与とともに国民の日常生活の安全・安心を確保し、豊かな国民生活の実現に貢献できるものと期待される。

よって本博士論文は、博士 (工学) の学位のレベルを十分に満たしていると判定された。