

令和5年6月26日(月)

## 環境にやさしい植物由来熱可塑性ポリウレタンの合成とその繊維強化

山梨大学 森長久豊

### 1. はじめに

水酸基を有する化合物とイソシアネート化合物の反応によって、ポリウレタンを合成できる。しかしながら、ホスゲンとアミンの反応で得られるイソシアネートは、高い反応性を持ちながらも毒性を有する。本研究では地球環境調和型ものづくりを目指して、イソシアネートを原料として使わない、丈夫な植物由来繊維強化ポリウレタンの開発を目的とする。

### 2. 方法

#### 2. 1 試薬

(*R*)-リモネンオキシド (LO) (96%)、1,2-エタンジチオール (99%)、エチレンジアミン (99%)、ポリエチレンジアミン (BPEI) (平均分子量 1800) は、富士フイルム和光純薬社製を用いた。1,8-オクタレンジアミン (98%) は、東京化成工業社製を用いた。その他の試薬や溶媒等は、富士フイルム和光純薬社製または関東化学社製を用いた。

#### 2. 2 分析

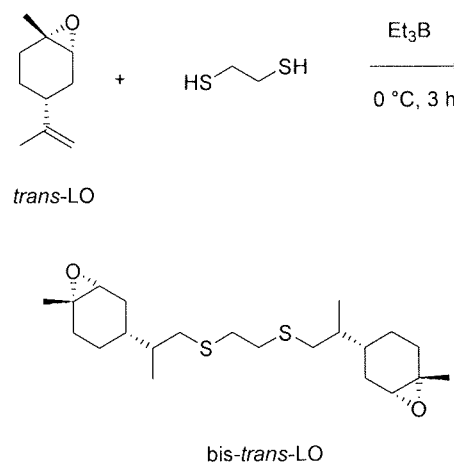
リモネンカーボネート (LC)、2官能型環状カーボネート (BBFCC)、ポリマー等の化学構造は、核磁気共鳴 (NMR) 分光計 (ブルカー、AVANCE III HD、500 MHz) および赤外分光光度計 (FT-IR) (日本分光、Jasco FT/IR-6100) を用いた ATR 法 (日本分光、Jasco ATR PR0450-S) によって測定・解析した。熱分解温度は、熱重量示差熱分析装置 (TG-DTA) (リガク、Thermo plus Evo2 TG8122) を用いて、空気雰囲気下 10 °C/min の昇温速度で測定

した。繊維強化ポリウレタンの引張強度は、万能試験機 (島津、AGS-H) を用いて引張速度 5 mm/min で測定した。質量分析 (HRMS (ESI)) は、北海道大学にて Thermo Scientific Exactive を使用して分析された。

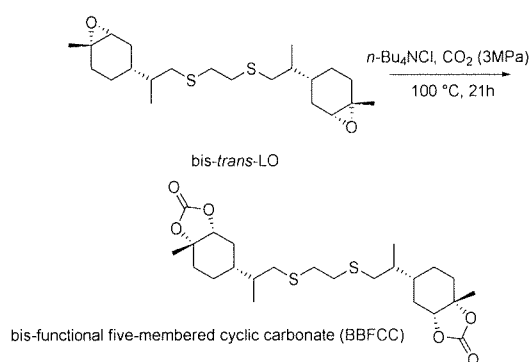
### 2. 3 合成

#### (1) 2官能型環状カーボネート (BBFCC) の合成

リモネンオキシド (*trans*-LO) から誘導した 2官能性エポキシド (*bis-trans*-LO) は、文献に従って合成した (スキーム 1)<sup>1)</sup>。*bis-trans*-LO にテトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライドを加え、二酸化炭素雰囲気下 (3 MPa) で 100 °C、21 h 反応した。水による反応物の洗浄によって、目的とする 2官能型環状カーボネート (BBFCC) を得た (スキーム 2)。



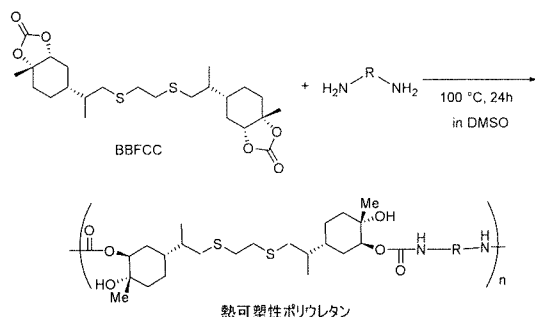
スキーム 1 *bis-trans*-LO の合成



スキーム 2 BBFCC の合成

## (2) BBFCC を用いた熱可塑性ポリウレタンの合成

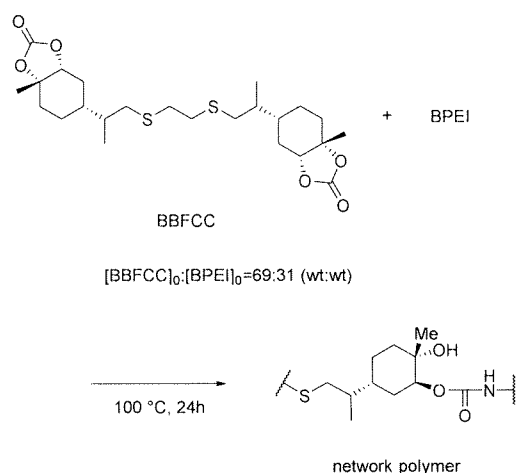
BBFCC (1.0 mmol) にジアミン (1.0 mmol) を加え、DMSO (ジメチルスルホキシド) 中、100 °C、24 h 反応を行った (スキーム 3)。反応溶液をメタノール中に滴下して再沈殿法によって重合物を精製した。



スキーム 3 BBFCC とジアミンの重付加

## (3) BBFCC を用いたポリウレタンネットワークの合成

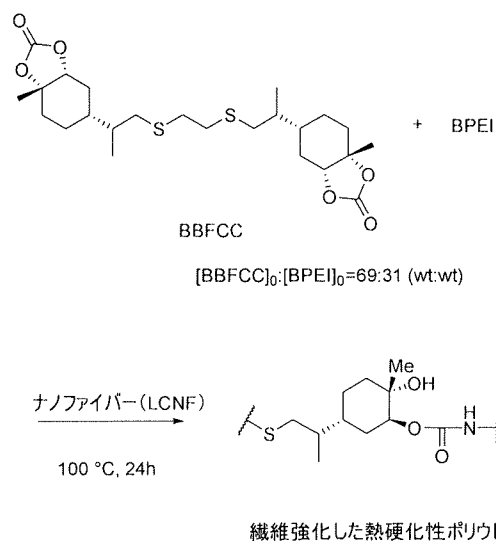
BBFCC (1.0 mmol) に BPEI (0.12 mmol) を加え、空気雰囲気下 100 °C、24 h 反応を行った (スキーム 4)。アセトンを用いたソックスレー抽出によって、ネットワークポリマー (アセトン不溶分) を得た。



スキーム 4 BBFCC と BPEI の架橋反応

## (4) ポリウレタンネットワークの繊維強化

BBFCC (1.0 mmol) と BPEI (0.12 mmol) の混合物に、ワイン搾りかすナノファイバー (LCNF) を 1% になるように加え、脱気後、鋳型に流し込み、空気雰囲気下 100 °C、24 h 反応を行った (スキーム 5)。得られた試験片の引張強度を万能試験機によって測定した。



スキーム 5 BBFCC 由来繊維強化ネットワークポリマーの合成

### 3. 結果と考察

#### (1) BBFCC の合成

まず、文献<sup>2),3)</sup>を参考に、*trans*-L0 をカーボネート化したリモネンカーボネート (LC) を合成した。その後、LC と 1,2-エタンジチオールとのチオール・エン反応によって BBFCC の合成を試みたものの、副反応を伴ったため BBFCC を得ることができなかった。

次に、スキーム 1 で合成した *bis-trans*-L0 をカーボネート化する方法を試みた (スキーム 2)。その結果、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、HSQC および DEPT の各 NMR スペクトル、FT-IR スペクトル、質量分析の解析によって、得られた化合物が BBFCC であることを確認した。収率は 95% だった。

#### (2) BBFCC を用いた熱可塑性ポリウレタンの合成

スキーム 3 に従い、エチレンジアミンまたは 1,8-オクタンジアミンとの重付加反応によって、重合物を収率 30%、17% でそれぞれ得た。しかしながら、数平均分子量 1000 未満のオリゴマーだった。ポリマーの FT-IR スペクトルより、ウレタンのカルボニル基に由来する吸収ピークを 1700 cm<sup>-1</sup> 付近に確認できた。収率および分子量が低いことから、次の段階である繊維強化に必要な試験片の作製ができなかった。

#### (3) BBFCC を用いたポリウレタンネットワークの合成

BBFCC を用いたネットワークポリマーの合成を検討した。スキーム 4 に従って、BBFCC に多価アミンである BPEI を加えて反応すると、ネットワークポリマーを収率

90% で得た。得られたポリマーは、生成するウレタン基同士の水素結合が働くことで、高い硬度を有していた。アセトンのほかに、クロロホルムやテトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルホルムアミド等の汎用有機溶媒にポリマーは不溶であったことから、架橋構造を持っていると考えられる。ポリマーの FT-IR スペクトルより、1789 cm<sup>-1</sup> 付近の BBFCC のカルボニル基に由来する吸収ピークが減少し、1600~1720 cm<sup>-1</sup> にウレタンのカルボニル基に由来する吸収ピークを確認できた。また、1220 cm<sup>-1</sup> 付近、1540 cm<sup>-1</sup> 付近、3340 cm<sup>-1</sup> 付近に、C-O 基、C-N 基、OH 基 (NH 基) に由来する吸収ピークをそれぞれ確認した。これらのことから、ウレタン結合によって架橋していると考えられる。ポリマーの熱分解温度を測定したところ、5% 重量減少温度は 257.3 °C だった。比較的高い耐熱性を示した。

#### (4) ポリウレタンネットワークの繊維強化

研究代表者らがすでに開発しているワイン搾りかす由来ナノファイバー (LCNF)<sup>4)</sup> を補強材として用いることで、BBFCC 由来ポリウレタンネットワークの強化を行った。LCNF が高分散したポリマーが得られた。LCNF を 1% になるように加えて得たポリマーの引張強度は 3.7 MPa であった。これは LCNF 無添加時の 1.1 倍に相当し、機械的強度の向上を達成できた。

### 4. まとめ

柑橘類果皮に含まれる精油から誘導したリモネンオキシドを原料として、新規二官能型環状カーボネート (BBFCC) の合成に成

功した。BBFCC とジアミンの重付加反応によって、低分子量の熱可塑性ポリウレタンを低収率で得た。一方、BBFCC と多価アミンの架橋反応では、ポリウレタンネットワークを高収率で得ることができた。また、ワイン搾りかす由来 LCNF を補強材として用いると、ポリウレタンネットワークの引張強度が 1.1 倍に向上した。

#### 参考文献

1) Morinaga, H., Ogawa, N., Sakamoto, M., Morikawa, H. (2019) Crosslinking network of bio-based bis-functional epoxides derived from trans-limonene oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57(24), 2466-2473.  
2) Morikawa, H., Minamoto, M., Gorou, Y., Yamaguchi, J. I., Morinaga, H., & Motokucho, S. (2018) Two diastereomers

of d-limonene-derived cyclic carbonates from d-limonene oxide and carbon dioxide with a tetrabutylammonium chloride catalyst. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91(1), 92-94.

3) Morikawa, H., Yamaguchi, J. I., Sugimura, S. I., Minamoto, M., Gorou, Y., Morinaga, H., Motokucho, S. (2019) Systematic synthetic study of four diastereomerically distinct limonene-1, 2-diols and their corresponding cyclic carbonates. *Beilstein journal of organic chemistry*, 15(1), 130-136.  
4) Morinaga, H., Haibara, S., Ashizawa, S. (2021) Reinforcement of bio-based network polymer with wine pomace. *Polymer Composites*, 42(6), 2973-2981.