

# 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名 謝 安  
学位の種類 博士 (工学)  
学位記番号 博 甲 第 51 号  
学位授与 平成 28 年 9 月 8 日  
学位授与条件 学位規定第 3 条第 3 項該当  
論文題目 **Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers using  $\beta$ -Cyclodextrin as Cross-linker**  
( $\beta$ -シクロデキストリンを架橋剤としたポリウレタンエラストマーの合成と評価)  
論文審査委員 (主査) 教授 井上 眞一<sup>1</sup>  
(審査委員) 教授 北出 幸夫<sup>1</sup> 教授 手嶋 紀雄<sup>1</sup> 教授 森 竜雄<sup>2</sup>

## 論文内容の要旨

### Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomers using $\beta$ -Cyclodextrin as Cross-linker ( $\beta$ -シクロデキストリンを架橋剤としたポリウレタンエラストマーの合成と評価)

石油資源の枯渇および地球上の環境問題が叫ばれるようになってから、十年近くが過ぎようとしている。今まで、地球環境問題への取り組みは色々な分野でなされており、その中の一つに高分子分野も挙げられる。とりわけ、有機高分子材料は我々の日常生活に大きく関わり、必要不可欠な材料の一つであることから、製造から廃棄に至るまで環境問題には大きく関わっている。その有機高分子材料の一つにポリウレタン(PU)がある。PUはウレタン結合を持つポリマーの総称で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、用いるイソシアネートとポリオールとの配合比を変えることにより、様々な性質を持つPUを得ることが可能なことから、様々な分野で幅広く使われている。しかしながら、PUも環境問題に大きく関わるため、この環境問題に真摯に取り組む必要があり、多くの化学者が携わっている。これら問題を解決することは、学術的にも、工業的にも大きな意義を持つと共に、有機高分子材料が直面している大きな壁を乗り越えるのに、大きな役割を果たすことになると考えられる。そこで本研究はこれらのニーズに対応し、本研究室で以前より研究に用いてきた糖類の中でも特異な化合物である環状オリゴ糖で、かつ、

有機化学の分野では包接化合物としてもよく知られているシクロデキストリン(CD)を用いた新たな機能を持つ高分子材料の開発に取り組むことにした。PUの中でも、市販品として世の中に幅広く出回っている硬質のポリウレタンエラストマー(PUE)に注目し、主原料にイソシアネートとポリオールとを、架橋剤としてCDを用いて、プレポリマー法により、新たな高分子材料としてのPUEの調製を行い、CDが架橋剤として機能しているかを明らかにすると共に、PUへの添加効果について、モルロジー、化学的性質、物理的性質から検討を行った。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。PUEの開発の目的について述べ、第2章以降の内容を概説した。

第2章では、PUおよびPUEについての一般的な説明を述べた。また、原料となるイソシアネート、ポリオール、架橋剤として環状オリゴ糖である $\beta$ -CDについて述べた。さらに、 $\beta$ -CDを含有するPUEの合成法および他の利用例についても説明した。

CDはデンプンに酵素を作用させて得られる植物由来の環状オリゴ糖で、グルコースが $\alpha$ -1, 4結合で環状に連なった構造を持つ化合物である。CDの環状構造の内部は、比較的小さな分子を包括できる程度の大きさの空孔となっており、特殊な性質をもつ包接化合物とも言われている。CDの持つヒドロキシ基は空孔の外側に位置しているため、空孔内部は疎水性となっており、疎水性の分子を包接することが可能である。この性質を用いて疎水性の化合

<sup>1</sup> 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

<sup>2</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

物を包接し、色々な用途に利用されている。代表的なものには、グルコースを6個、7個、8個から構成される $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CDがあげられ、中でも最も安価な $\beta$ -CDが一般的に用いられている。

第3章はPUEにおいて、 $\beta$ -CDが架橋剤として機能していることおよび $\beta$ -CDのPUEへの影響について、モルホロジー、化学的性質、物理的性質などから検討を行ない、 $\beta$ -CDの架橋剤としての機能を明らかにした。

イソシアネートに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリオールにポリテトラメチレングリコール(分子量:1000)(PTMG1000)、種々の濃度の $\beta$ -CDを用い、プレポリマー法にてPUEを調製した。赤外吸収スペクトル(IR)からPUEの構造を確認すると共に、 $\beta$ -CDが架橋剤として機能していることを明らかにした。また、モルホロジーとして、電子顕微鏡(SEM)およびレーザー走査顕微鏡(CLSM)の測定結果から $\beta$ -CDが架橋剤としてPUEに対して機能していることを実証した。さらに、化学的性質および物理的性質(硬度、膨潤度、ガラス転移温度、動的粘弾性、熱分解温度など)から、 $\beta$ -CDの添加量によるPUEへの影響も検討し、 $\beta$ -CDの添加量が5%以下であれば、得られるPUはエラストマーとして機能可能なことを明らかにした。この成果は、*Journal of Polymer Research*に掲載された。

第4章は $\beta$ -CDを含有するPUEにおいて、主原料であるイソシアネートの影響について検討し、各種イソシアネートのPU Eへの効果を明らかにした。

PU合成の主原料であるイソシアネートは、第3章でもちいたMDIのような芳香族イソシアネートの他に、脂環族イソシアネートおよび脂肪族イソシアネートがある。そこで、芳香族イソシアネートにMDIを、脂環族イソシアネートにイソホロンジイソシアネート(IPDI)を、脂肪族イソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を、ポリオールとしてPTMG1000を用いて、 $\beta$ -CD含有PUEを調製した。赤外吸収スペクトル(IR)からPUEの構造を確認すると共に、モルホロジーとして電子顕微鏡(SEM)の測定と化学的性質および物理的性質(硬度、膨潤度、ガラス転移温度、動的粘弾性、熱分解温度など)の測定とにより、3種類のイソシアネートのPUEにたいする影響を明らかにした。この成果は、*Open Journal of Organic Polymer Materials*に掲載される。

第5章は $\beta$ -CDを含有するPUEにおいて、もう一方の主原料であるポリオールの影響について検討し、各種ポリオールの効果を明らかにした。

PUE合成のもう一方の原料であるポリオールは、第3章でもちいたポリエーテル系ポリオールであるPTMG1000の他に、ポリエステル系ポリオールがある。そこで、PTMG1000、ポリエステル系ポリオールとして構造の異なるポリカプロラクトンジ

オール(分子量:1000)(PCL1000)およびポリカーボネートジオール(分子量:1000)(PCD1000)の3種類のポリオールを用いて、 $\beta$ -CD含有PUEを調製した。赤外吸収スペクトル(IR)からPUEの構造を確認すると共に、モルホロジーとして電子顕微鏡(SEM)の測定と化学的性質および物理的性質(硬度、膨潤度、ガラス転移温度、動的粘弾性、熱分解温度など)の測定とにより、3種類のポリオールのPUEに対する影響を明らかにした。

第6章は第4章で用いた条件であるイソシアネートとしてMDI、IPDI、HDIを、ポリオールとしてPTMG1000を、そして $\beta$ -CDを用いてPUEを調製し、ナノスケールでのPUEのマイクロ相分離構造を検討した。調製したPUEをTI 950 トリインデント装置によりナノスケールでの構造評価を行い、ポリウレタンの最も重要とされる二つの性質(ハードセグメント(HS)およびソフトセグメント(SS))とから生じるマイクロ相分離構造の解明を試み、得られたそれぞれのPUEについてのマイクロ相分離構造に関して、一つの結論を導いた。この成果は、*Open Journal of Organic Polymer Materials*に掲載された。

第7章は結論として博士論文を総括した。本研究で開発された $\beta$ -CDを架橋剤としたPUEは環境問題に対応し、生分解性およびリサイクル性に加えて包接化合物である $\beta$ -CDの特徴をも持ち合わせた新たなPUEとして期待され、安全・安心な生活環境の実現に大きく貢献できるものとする。

## 論文審査結果の要旨

謝安君の研究は、石油資源の枯渇および地球上の環境問題に対応したポリウレタンエラストマー(PUE)を開発したもので、環境にやさしい生分解性あるいはリサイクル性に加えて、有機化学の分野において代表的な包接化合物として知られている $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)の特徴をいかした新たなPUEの合成に成功したものである。 $\beta$ -CDに関する最近の報告例はポリオールの代替品として用いられるにとどまっておらず、得られたPUはフィルターとして水の浄化に用いられていることが多く、その利用範囲は限定されている。したがって、 $\beta$ -CDおよび $\beta$ -CDを含有するPUEの開発による応用範囲の拡大が社会的なニーズとして求められている。そこでこれら社会的ニーズに対応すべく、 $\beta$ -CDの特徴をいかした新たな性能を付与したPUEが必要となる。本研究では $\beta$ -CDのもつ架橋剤としての性質を利用し、生分解性およびリサイクル性に加えて包接化合物としての性能を併せ持つ新たなPUEが開発されている。これらの研究成果は以下のとおりである。

第1章は序論として研究背景が記述されている。また、第2

章以降の内容が概説されている。

第2章では、PUおよびPUEについての一般的性質が述べられ、原料となるイソシアネート、ポリオール、架橋剤としての環状オリゴ糖である $\beta$ -CDについて概説されている。さらに、 $\beta$ -CDを含有するPUEの合成法および最近の研究についての説明もなされている。

第3章では、 $\beta$ -CDが架橋剤として機能したPUEの開発について記述されている。

イソシアネートに芳香族イソシアネートである4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を、ポリオールとしてポリエーテル系ポリオールであるポリテトラメチレングリコール(分子量:1000)(PTMG1000)を、架橋剤として $\beta$ -CDを用い、プレポリマー法にて、 $\beta$ -CDを架橋剤として用いたPUEが合成されている。構造確認として赤外吸収スペクトル(FTIR)、モルホロジーとして電子顕微鏡(SEM)およびレーザー走査顕微鏡(CLSM)、化学的性質および物理的性質として硬度、膨潤度、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、動的粘弾性、熱分解温度(T<sub>10</sub>)などの測定が行なわれ、総合的に $\beta$ -CDが架橋剤として機能していることを明らかとしている。また $\beta$ -CDの添加量についても検討され、 $\beta$ -CDの添加量が5%以下であれば、得られる生成物がPUEとして機能することも明らかとしている。この成果は、*Journal of Polymer Research*に掲載されている。

第4章では、 $\beta$ -CDを含有するPUEにおいて、主原料の一つであるイソシアネートの影響について検討が行われ、その結果について記述されている。

PUE合成の一方の主原料であるイソシアネートには、芳香族イソシアネートにMDI、脂環族イソシアネートにイソホロンジイソシアネート(IPDI)、脂肪族イソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)と三種類の異なったイソシアネートを、ポリオールにPTMG1000を、架橋剤として $\beta$ -CDを用いたPUEが合成されている。赤外吸収スペクトル(FTIR)によりPUEの構造が確認されると共に、モルホロジーとして電子顕微鏡(SEM)の測定と化学的性質および物理的性質として硬度、膨潤度、ガラス転移温度、動的粘弾性、熱分解温度などの測定が行われ、総合的に三種類のイソシアネートのPUEにたいする影響を明らかとしている。この成果は、*Open Journal of Organic Polymer Materials*に掲載されている。

第5章では、 $\beta$ -CDを含有するPUEにおいて、もう一方の主原料であるポリオールの影響について検討が行われ、その結果について記述されている。

PUE合成の原料であるポリオールには、ポリエーテル系ポリオールであるPTMG1000およびポリエステル系ポリオールである構造の異なるポリカプロラクトンジオール(分子量:1000)(PCL1000)とポリカーボネートジオール(分子量:1000)

(PCD1000)との三種類のポリオールを、イソシアネートにはMDIを、架橋剤として $\beta$ -CDを用いたPUEが合成されている。赤外吸収スペクトル(FTIR)からPUEの構造を確認すると共に、モルホロジーとして電子顕微鏡(SEM)の測定と化学的性質および物理的性質として硬度、膨潤度、ガラス転移温度、動的粘弾性、熱分解温度などの測定が行われ、総合的に三種類のポリオールのPUEにたいする影響を明らかとしている。

第6章では、イソシアネートに三種類のイソシアネート(MDI, IPDI, HDI)を、ポリオールとしてPTMG1000を、架橋剤として $\beta$ -CDを用いたPUEが合成されている。 $\beta$ -CDを含有するPUEのマイクロ相分離構造に関して、ナノスケールでの検討が行われ、その結果について記述されている。

調製したPUEをTI 950 トリインデンター装置により測定し、ナノスケールでのマイクロ相分離構造の評価がなされている。PUEの最も重要とされる二つの性質(一つはハードセグメント(HS)で、もう一つはソフトセグメント(SS))から生じるマイクロ相分離構造に関してナノスケールでの解明が試みられ、その結果、得られた芳香族、脂環族、脂肪族の三種類のイソシアネートから導かれたそれぞれの $\beta$ -CDを含有するPUEのマイクロ相分離構造が比較検討され、マイクロ相分離構造が原料のそれぞれのイソシアネートの分子構造に大きく関わっていることを明らかとしている。この成果は、*Open Journal of Organic Polymer Materials*に掲載される。

第7章は結論として博士論文を総括している。本研究で開発された $\beta$ -CDを架橋剤としたPUEは環境問題に対応し、生分解性およびリサイクル性に加えて包接化合物である $\beta$ -CDの特徴をもいかした新たなPUEとして期待されと共に、従来のPUEへの新たな機能の付与の拡張の可能性を実証し、新材料の開発に大きく貢献したものである。今後、この結果がさらなる新材料の開発に大きく寄与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ものと判定された。