重合性を有するグルコース誘導体の調製と特性 I —メタクリルイソシアネート-グルコース誘導体の特性—

名古屋工業大学大学院工学研究科 杉本英樹・中西英二・猪股克弘
トヨタ車体株式会社 三浦寿久・小川藍子・平田慎治

Preparation and Properties of Glucose Derivatives having Polymerizable Group I - Characterization of Glucose Derivatives Prepared with Methacryl Isocyanate Compound -

*Hideki Sugimoto^{*1}, Eiji Nakanishi^{*1}, Toshihisa Miura^{*2}, Katsuhiko Inomata^{*1},
Aiko Ogawa^{*2}, and Shinji Hirata^{*2}*

^{*1} Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku,
Nagoya, Aichi 466-8555, Japan

^{*2} Toyota Auto Body Co., LTD., 1-36-1 Kotobuki-cho, Toyota, Aichi 471-0834, Japan

Abstract: In this study, glucose derivatives as novel binders for fiber board, 2-(methacryloyloxy)ethyl carbamate glucose (MOCG), was prepared by reaction of 2-(methacryloyloxy)ethyl isocyanate (MOI) and OH group of glucose. MOCGs which controlled the substitution degree were also prepared by changing the molar ratio of glucose and MOI. The MOCGs were polymerized and physical properties of MOCG homopolymers were evaluated. High substituted MOCG homopolymer showed excellent mechanical property and thermal stability. On the other hand, physical properties of low substituted MOCG homopolymer was lowered by the aggregation of the glucose unit.

(Received 7 February, 2006 ; Accepted 18 March, 2006)

1. 緒 言

近年、化石燃料の枯渇や地球温暖化など、地球規模の環境問題を考慮し、再生、持続的なエネルギーの開発や再生技術が注目を浴びている。その中で、太陽の光エネルギーを有機物として固定化してできたバイオマス資源を化石燃料の代替として利用しようとする技術開発が盛んに行われている。バイオマスを原料としてエネルギーを取り出せば、地球の生態系を循環する炭素量に変わりはない。また、バイオマスの中でも地球上に最も多い植物資源は、再生産が可能であり、原料の供給が安定している。特にウッドケミカルの原料は、林地残材や工場廃材で十分であり、資源の有効利用が可能である[1-3]。

家具や建築材料、その他防音材などに多く用いられているファイバーボードやパーティクルボードは、それらバイオマス資源の有効利用例の一つである。近年、森林伐採の問題を考慮し木材の利用が減少する一方、その需要は増える傾向にあり、両者のギャップが大きくなっている現状がある。そのため、工場残材や建築廃材を原料とする試みや[4]、非木質材として農業廃棄物である小麦や稲藁の有効利用[5-7]、また竹、ケナフなどといった再

生サイクルの早い、生産性に優れたバイオマス資源の利用が盛んに行われている[8-11]。

しかしながら、現在はファイバーボードやパーティクルボードのバインダー剤としてホルムアルデヒドを使用したフェノール樹脂や尿素樹脂が一般的に用いられている。これらを用いて作製されたボードは高い力学特性や熱安定性、寸法安定性を有しており、その使用用途は多い[12, 13]。しかし、シックハウス症候群に見られるように、用いたホルムアルデヒドの放散による人体への影響が問題視されており、これらに変わるバインダーの開発が急務となっている。

そこで本研究では、ノンアルデヒドで使用できるバインダー剤の開発を目的として検討を行なった。バインダー剤の出発物質には天然由来の資源であるグルコースとその水酸基に対し高い反応性を有するイソシアネート化合物を用いて重合性を付与したグルコース誘導体を調製した。イソシアネート化合物は不均一下において容易に糖類に反応することがこれまでに報告されており[14, 15]、副生成物や有機廃液の少ない簡素な合成系にて誘導することができる。また得られるグルコース誘導体は、多官能なアクリルモノマーであり、その重合物は三次元網目

構造を形成し、高強度、高弾性を示すことが期待できる。本報文では、調製したグルコース誘導体のキャラクターゼーションおよび重合物の諸物性の評価を行った。

2. 実験

2.1 試料

2.1.1 MOI-グルコースの調製

グルコースと2-(メタクリロイルオキシ)エチルイソシアネート(MOI)を反応させることで、重合性多官能モノマーであるグルコース誘導体(MOCG)を調製した[16]。グルコース 10g をテトラヒドロフラン(THF) 100ml 中に懸濁させ、グルコースの水酸基に対して等モルの MOI、および触媒としてグルコースの水酸基に対し 1000ppm のジ-n-ブチルスズジラウレート(DBTDL)を用い[17]、40℃で8時間攪拌し反応を行った。Fig.1 にその調製法を示す。

Fig. 1 Preparation scheme of MOCG.

FT-IR 測定により反応の終了を確認した後、溶媒を除去することで、粘調な液体である MOCG を得た。

また、グルコースと MOI の反応の際に MOI の反応量をコントロールすることで置換度を変化させた MOCG についても調製を行った。

2.1.2 MOCG の重合

アルミ板に 50mm×50mm×2mm の鉄枠を敷き、型を作製した。その型の中に各置換度の MOCG を敷き詰め、120℃で 150kg/cm² の荷重をかけ、120 分間熱プレス重合を行った。以下、MOCG の単独重合体を PMOCG と表記する。

2.2 測定

2.2.1 赤外吸収スペクトル測定

調製した MOCG モノマー、ポリマーの反応確認を行うため、赤外吸収(FT-IR) スペクトルを測定した。測定方法としては、KBr 錠剤法、または液体用 KRS セルを用いた液膜法で測定し、積算回数 64 回とした。測定装置はフーリエ変換赤外分光光度計(ニコレ AVATAR320S 型 FT-IR)

を使用した。

2.2.2 元素分析

調製した MOCG モノマーの元素組成比を評価するため、元素分析を行った。測定には柳本製作所製 CHN コーダー MT-3 型を使用した。

2.2.3 イソシアネートの定量

イソシアネートの反応率を測定するため滴定を行った。イソシアネートをジ-n-ブチルアミンと反応させ、過剰のジ-n-ブチルアミンを 0.1N の塩酸で滴定した。プロモクレゾールグリーン(BCG)指示薬を用い、溶液の色が青から黄に変わった点を等量点とした。

2.2.4 マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析(MALDI-TOF MS)

PerSeptive Biosystems 社製 VoyagerTM RP を用いて各 MOCG モノマーの分子量を測定した。マトリックスに α -Cyano-4-hydroxy cinnamic acid(α -CHCA)、カチオン化剤として NaI を使用し、各ピークは Na 付加体イオン[M+Na]⁺として検出した。まず、NaI 1mg を THF0.1mL に溶かし、先にプレートに 1 滴ずつ塗布する。その後、サンプルおよびマトリックス 1mg をそれぞれ THF0.1mL に溶かし、その混合溶液を予め塗布した NaI の上に 1~3 回塗布し、1 時間ほど真空ポンプで減圧乾燥し測定に用いた。

2.2.5 耐水試験

24 時間 25℃ で真空乾燥させた各ポリマーの試料片を蒸留水に浸漬、試料の湿潤時及び乾燥時の重量(それぞれ W_w, W_d)を測定することにより、次式(1)から吸水率 Q_w を算出した。

$$Q_w (\%) = 100 (W_w - W_d) / W_d \quad (1)$$

2.2.6 密度測定

浮沈法により各ポリマーの密度を調査した。測定は KBr 水溶液中にて行った。

2.2.7 曲げ試験

各ポリマーを 50mm×10mm×2mm に切り出し、支点間距離 32mm、測定温度 23℃、たわみ速度 50mm/min の条件で行った。一定速度のたわみを加え、その応答として応力を測定する。得られた荷重とたわみの関係からたわみ F、曲げ強度 σ_f 、曲げ弾性率 E_f を次式(2)および(3)より算出した。測定にはオリエンテック社製テンシロン UTM-4 型を使用した。L は支点間距離(mm)、b は試験片の幅(mm)、h は試験片の高さ(mm)を表す。

$$E_f = L^3 F / 4bh^3 Y \quad (2)$$

$$\Sigma F_{max} = 3F_{max} L / 2bh^2 \quad (3)$$

2.2.8 熱重量分析(TGA)測定

各ポリマーの分解温度を評価するために、熱重量分析を行った。測定にはセイコー電子工業社製 TG30 を用いた。標準試料にはアルミナを使用した。粉末試料、標準試料をそれぞれプラチナ製の容器に約 10mg 秤量し加熱後の試料の残渣を計測した。測定条件は以下の通りである。

測定温度	25～600℃
昇温速度	10℃/min
雰囲気	大気中

2.2.9 動的粘弾性試験(DMA)

40mm×5mm×1mm の各ポリマーの試料を用いて、25℃～250℃ の温度領域で、昇温速度 2℃/min で行い、周波数は 1Hz で測定した。測定にはセイコー電子工業社製 DMS-200 を用いた。応力(σ)と歪み(ϵ)の最大値の比で表される複素弾性率 E^* と動的弾性率 E' 、損失弾性率 E'' との関係は次の式(4)～(7)で表される。 δ は位相差で、 $\tan\delta$ は減衰を表す。

$$|E^*| = (E'^2 + E''^2)^{1/2} = \sigma_{\max} / \epsilon_{\max} \quad (4)$$

$$E' = |E^*| \cos\delta \quad (5)$$

$$E'' = |E^*| \sin\delta \quad (6)$$

$$\tan\delta = E''/E' \quad (7)$$

2.2.10 光線透過率測定

調製したポリマーの透明性を評価するために、紫外・可視分光光度計(日本分光工業 V-520 型)を使用した。可視光線領域(380～800nm)において各試料の光吸収スペクトルを測定し、光線透過率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 グルコース誘導体の同定

3.1.1 MOCG の同定

グルコースおよび調製した各置換度の MOCG の FT-IR スペクトル測定において、2270 cm^{-1} 付近のピーク(イソシアネート基に起因)の消失と 1719 cm^{-1} 付近のピーク(ウレタン結合の C=O 間の伸縮振動、エステル結合の C=O 間の伸縮振動)、および 1560 cm^{-1} 付近のピーク(ウレタン結合の N-H 間の変角振動)の出現が認められ、反応が進行していることを確認した。

次に MOCG の組成を確認するため、MOCG の元素分析を行った。その結果を Table 1 に示す。元素分析の結果から平均置換度(D.S)=5.0, 2.9, 2.3 と算出された。以下、各々の MOCG を MOCG(5.0), MOCG(2.9), MOCG(2.3) と表記する。続いて、MALDI-TOF MS にて生成物の分子量測定を行った。その結果、MOCG(5.0)ではその分子量に対応するピークのみが得られ、その他にはマトリックスに起因するピークのみ観測されたことから、低置換度の MOCG は生成しておらず、グルコースが有するすべての水酸基に対して等モルの MOI ユニットが導入されたことが確認された。

一方、MOCG(2.3)と MOCG(2.9)では、置換度 3.0, 2.0 の MOCG の分子量に一致するピークが確認され、各置換度の混合体であることが確認された。

以上より、グルコースに対しほぼ仕込み通りに MOI が導入されたことが確認された。また各 PMOCG のグルコース含率は PMOCG(5.0)が 16.7mol%, PMOCG(2.9)が 25.6 mol%, PMOCG(2.3)が 30.3mol%と算出された。

Table 1 Results of elementary analysis for MOCG.

Sample		C(%)	H(%)	N(%)	N/C(%)
MOCG(5.0)	Calculated	51.52	6.01	7.33	0.142
	Observed	50.92	5.96	6.93	0.136
MOCG(2.9)	Calculated	50.13	6.10	6.45	0.131
	Observed	49.24	6.24	6.33	0.129
MOCG(2.3)	Calculated	49.43	6.14	6.00	0.121
	Observed	48.82	6.19	5.91	0.121

3.2 グルコース誘導体の重合とその諸物性

3.2.1 グルコース誘導体の重合および確認

グルコース誘導体の重合は、所定量の各グルコース誘導体を金型に入れ、150 kgf/cm^2 の荷重をかけ、120℃, 2 時間の条件にて行った。重合前後の FT-IR スペクトルにおけるビニル基の面外変角振動に起因する 820 cm^{-1} 付近のピーク変化から転化率を算出した結果、PMOCG(5.0) : 91%PMOCG(2.9) : 77%, PMOCG(2.3) : 87% であった。

3.2.2 力学特性

置換度別 PMOCG の力学特性を評価するため三点曲げ試験を行った。得られた曲げ弾性率、曲げ強度、およびたわみを Table 2 に示す。

Table 2 Mechanical properties of MOCG homopolymers.

Sample	Elastic modulus (GPa)	Strength (MPa)	Deflection (mm)
PMOCG(5.0)	4.8	148.1	2.8
PMOCG(2.9)	4.4	89.2	2.0
PMOCG(2.3)	4.2	60.2	1.7

PMOCG(5.0)と比較し、置換度が下がるにつれ、弾性率、強度、たわみのすべてが減少することが確認された。置換度の低下に伴い、架橋密度が減少するため、たわみは同等、もしくは増加するはずである。この原因を調査するため、試料の透過率測定を行った。結果を Table 3 に示す。

置換度の低下に伴い透過率が減少する結果を示した。これは、グルコース分子内の未修飾水酸基とウレタン結合に起因する水素結合により、グルコースユニットがミクロな凝集状態をとっていることが考えられる。この凝集部が破断の原因となり、結果として脆性を示したと考えられる。

3.2.3 吸水特性

置換度の低い PMOCG は分子内に多数の水酸基を有し、その吸水性は高いものと考えられる。そこで置換度別 PMOCG の吸水率を調査するため吸水試験を行った。結果を Table 4 に示す。置換度が低下するに従い吸水率は大幅に増加し、PMOCG(2.3)において 14.6% と高い値を示した。これは分子内に存在する水酸基に起因するものと考えられる。

Table 3 Transmittance of PMOCG homopolymers

Sample	Wavelength (nm)	
	500	600
	Transmittance (%)	
PMOCG(5.0)	95.3	89.1
PMOCG(2.9)	89.4	79.6
PMOCG(2.3)	82.9	75.9

Table 4 Degree of water absorption of PMOCG homopolymers.

Sample	Qw (%)
PMOCG(5.0)	1.4
PMOCG(2.9)	8.7
PMOCG(2.3)	14.6

3.2.4 密度測定

置換度別 PMOCG の密度を浮沈法により評価を行った。結果を Table 5 に示す。置換度の減少に従い、密度は増加する傾向を示した。これは、置換度の低下に伴い、透過率も減少することからも、グルコースユニットの水素結合に起因する凝集構造が、低置換度のものほど多く存在するためであると考えられる。

Table 5 Densities of PMOCG homopolymers.

Sample	Density (g/cm ³)
PMOCG(5.0)	1.322
PMOCG(2.9)	1.335
PMOCG(2.3)	1.344

3.2.5 熱特性

グルコース誘導体は一般的に置換度が高いほどその分解温度も高いことが知られている。そこで置換度別 PMOCG の分解温度を調査するために熱重量分析(TGA)測定を行った。測定により得られた、置換度別 PMOCG の 5% 質量減少温度を Table 6 に示す。PMOCG(5.0)が 252℃とグルコースの 217℃ に比べて高く、PMOCG(2.9)、PMOCG(2.3)はそれぞれグルコースと同等、もしくはそれ以下を示した。

次に動的粘弾性試験(DMS)により得られた動的弾性率 E' を Fig.2 に、 $\tan\delta$ のピークトップとなる温度とその強度を Table 7 に示す。

置換度の低いものほど温度の増加に伴う E' の減少率は

Table 6 5% weight loss temperature of PMOCG homopolymers.

Sample	Temperature (°C)
PMOCG(5.0)	252
PMOCG(2.9)	213
PMOCG(2.3)	197
Glucose	217

Fig. 2 Temperature dependence of E' of PMOCG homopolymers.**Table 7** Temperature of tand peak maximum.

Sample	$\tan\delta$ (°C)	Intensity
PMOCG(5.0)	-	-
PMOCG(2.9)	169	0.119
PMOCG(2.3)	162	0.145

増加する傾向を示した。また $\tan\delta$ に関しては PMOCG(5.0) では観測されなかったのに対し、PMOCG(2.9)、PMOCG(2.3)では強度は低いものの観測され、PMOCG(2.3)の方が低温側に、また強度は大きく観測された。これらの結果から、置換度が減少するに従い熱安定性は低下することが示唆された。

4. 結 論

種々のグルコース誘導体を調製し、それらの諸物性の評価を行った。

グルコースに対し、MOIを用いて重合性基を簡素な合成系にて導入することができ、それらのホモポリマーは力学特性、耐熱性に非常に優れていることが確認された。

MOIの置換度を制御した置換度別 PMOCG のホモポリ

マーは、置換度の低下に伴い力学特性の低下と、グルコース分子内の水酸基に起因する高い吸水率を示した。

今後、ファイバーボードを作製し、バインダー剤としての性能を詳細に検討する予定である。

文 献

1. M. Kuwahara, *Bioscience & Industry*, **56**, 530 (1998).
2. S. Tokura and H. Tamura, *KOUBUNSHI HIGH POLYMERS, JAPAN*, **47**, 884 (1998).
3. Y. Tokiwa, *JAPAN TAPPI JOURNAL*, **47**, 1425 (1993).
4. Michael J Deaner, Guisepp Puppini and Kurt E Heikkila, *J. Cleaner Production*, **4**, 263 (1996).
5. G. S. Karr, E. Cheng and X. S. Sun, *Industrial Crops and Products*, **12**, 19 (2000).
6. E. Cheng, X. Sun, and G. S. Karr, *Composite Part A : Applied Science and Manufacturing*, **35**, 297 (2004).
7. Han-Seung Yang, Dae-Jun Kim and Hyun-Joong Kim, *Bioresource Technology*, **86**, 117 (2003).
8. K. Okubo, T. Fujii, Y. Yamamoto, *Composite Part A : Applied Science and Manufacturing*, **35**, 377 (2004).
9. Y. Yu, K. Koljonen and H. Paulapuro, *Industrial Crops and Products*, **15**, 123 (2002).
10. A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, R. E. Jacobson and R. M. Rowell, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1889 (1995).
11. Hsin-Lung Chen, R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1781 (1994).
12. C. P. Chang and S. C. Hung, *Bioresource Technology*, **86**, 201 (2003).
13. E. Y. A. Okino, M. R. de Souza, M. A. E. Santana, M. V. da S. Alves, M. E. de Sousa and D. E. Teixeira, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **53**, 1 (2004).
14. M. Muller and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2055 (2000).
15. C. B. Castells and P. W. Carr, *Anal. Chem.*, **71**, 3013 (1999).
16. T. Furuzono, K. Ishihara, N. Nakabayashi, Y. Tamada, *Biomaterials*, **21**, 327 (2000).
17. L. Rand and J. A. Mclean, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 467 (1968).