

# 分子内にフッ素とケイ素を有する セグメント化ポリウレタンの合成と性質

神奈川工大工 ○荻原慎矢・小野澤純平・三枝康男

Tel: 046-291-3114, Fax: 046-242-8760,

E-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

## 要旨

4,4'-ジイソシアン酸メチレンジフェニル、ビスフェノール AF または 6-FDA から誘導した二種類の含フッ素ジオールとジオール末端オリゴジメチルシロキサンから、ジオール成分の仕込み組成ならびに添加する順序を変えて、二段階の重付加反応によりセグメント化ポリウレタンを合成した。得られたポリマーは高収率、高分子量（数平均分子量  $M_n=2 \times 10^4$ - $5 \times 10^4$  g/mol）であった。各ポリウレタンの溶解性、表面特性、熱特性、機械特性に関してジオール組成との相関を明らかにした。

## 1. 緒言

フッ素またはケイ素を有するポリマーは、耐熱耐寒性、耐水耐薬品性、撥水撥油性、低摩擦係数、非粘着性、気体選択透過性、生体適合性、柔軟性や耐疲労性といった共通した性質を持ち、その重要な用途の一つは医用高分子素材である。医用高分子は直接的または間接的に生体と接触して使用されることから、その界面に於いて両者が互いの機能を阻害するものであってはいけない。血液適合性はそのうち最も重要であり、高分子素材が抗血栓性を持たなければ血液凝固を引き起こし、直ちに死に直結してしまう。高分子に抗血栓性を付与するには、ポリテトラフルオロエチレンやポリジメチルシロキサンに例示される表面の疎水性、即ち、表面エネルギーを下げることで達成される。他方、血管内皮に類似したマイクロ相分離表面構造を発現させることによってもこの目的を達成することができる。これにより相分離構造体上に吸着タンパク層が優先的に形成され、血小板の活性化を防ぐことができる。<sup>1,2)</sup>

本研究では、これらの分子設計指針の両者を組み込んだ新規な医用高分子素材を開発することを目的として、フッ素モノマー、フッ素鎖オリゴマーとシリコンモノマー、シリコン鎖オリゴマーをオリゴマーの鎖長を変えて互いに組み合わせ、ウレタン結合を介して結合させた疎水性セグメント化ポリウレタンを合成し、それによって発現する特異な界面挙動ならびにポリマーの基礎物性をジオール組成と関連付けて明らかにした。

## 2. 実験

### 2-1. 2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン (Ca) の合成

ビスフェノール AF と 2-クロロエタノールを水酸化カリウムの存在下、DMAc 中、80°C で 24 時間攪拌した。ジエチルエーテルで抽出後、10%炭酸水素ナトリウム、水の順で洗浄し、エーテルを除去してジオール Ca を得た。収率は 90% であり、構造確認は IR および <sup>1</sup>H NMR で行った。

### 2-2. 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビス[N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド] (Cb) の合成

DMAc 中で 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ピフタル酸二無水物 (6-FDA) とエタノールアミンからアミド酸溶液を調整し、これにトルエンを加え、水を共沸留去してジオール Cb を得た。収率は 90% であり、IR および <sup>1</sup>H NMR により構造確認を行った。

### 2-3. ホモポリウレタンの合成

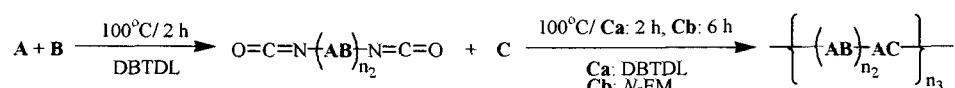
4-メチル-2-ペンタノン (MP) を溶媒に使用し、触媒の存在下、4,4'-ジイソシアン酸メチレンジフェニル (A) とこれと等モル量のフッ素モノマー (Ca または Cb) または数平均分子量  $M_n=1,198$  g/mol

( $n=14$ ) のジオール末端オリゴジメチルシロキサン (**B**) を、窒素下、 $100^{\circ}\text{C}$  で所定時間攪拌してフッ素鎖またはケイ素鎖だけを有するホモポリウレタンを合成した。重合濃度は、フッ素モノマー **Ca**、**Cb**、ケイ素鎖オリゴマー **B** を用いた反応の順に 35 wt/v-%、40 wt/v-%、95 wt/v-% にそれぞれ調整し、反応時間はその順に 2 時間、6 時間、2 時間とした。触媒には **Ca** と **B** を用いた反応ではジラウリン酸ジ- $n$ -ブチルスズ (DBTDL) を、**Cb** を用いた反応には  $N$ -エチルモルホリン ( $N$ -EM) をそれぞれ使用した。

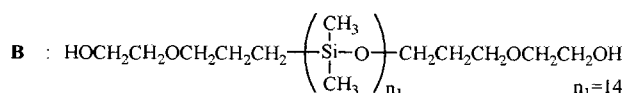
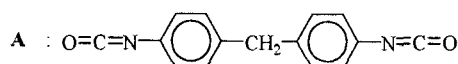
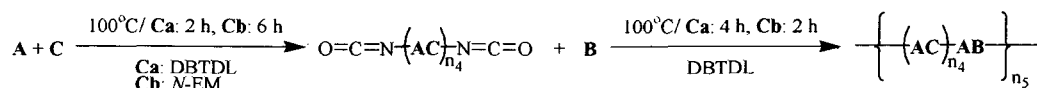
#### 2-4. セグメント化ポリウレタンの合成

セグメント化ポリウレタンの合成は、ジオール成分 **B** と **C** の仕込み組成ならびに添加する順序を変えて二段階で行った。一例として、**B** 過剰の場合、触媒 DBTDL の存在下、まずジイソシアナート **A** と **B** を窒素下、後述する溶媒中、 $100^{\circ}\text{C}$  で所定時間攪拌して主鎖-(**A-B**...**A**)-タイプの両末端イソシアナートオリゴマーを合成した。一旦室温に戻し、溶媒で希釈した後、これに **Ca** と DBTDL または **Cb** と  $N$ -EM の溶液を加え、さらに  $100^{\circ}\text{C}$  で所定時間反応させて鎖延長した。溶媒には、MP 単独または MP と DMAc の混合溶媒 (1 : 1) を使用し、溶媒量はポリマー濃度が最終的に 30-60 wt/v-% となるよう反応ごとに変えた。これらの反応でジオールモノマー **B** と **C** の物質量は、両者の和が **A** と当量の 10 mmol になるよう正確に調整した。**B** と **C** の組成が **C** 過剰の場合は添加する順序を逆にして反応させた。

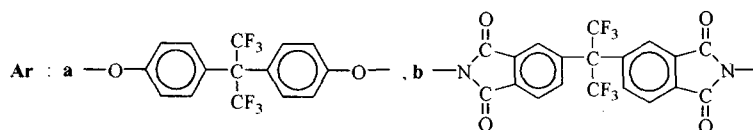
**B**:**C**=1:1, 3:1, 7:1



**B**:**C**=1:1, 1:3



**C** :  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



### 3. 結果と考察

#### 3-1. ポリウレタンの合成

溶媒に MP を単独で用いたホモポリウレタンおよびセグメント化ポリウレタンの重合結果を **Table 1** に、MP と DMAc の混合溶媒を用いたセグメント化ポリウレタンの合成結果を **Table 2** にそれぞれ示す。

MP を単独で用いた重合では、反応の第一段階または第二段階から重合系が不均一となるものの、ポリウレタンは何れも高収率で得られ、その  $M_n$  も多くて  $2 \times 10^4$  -  $5 \times 10^4$  g/mol の高重合体であった。混合溶媒を用いた重合では、反応は終始均一に進行し、何れも高収率で高分子量のポリウレタンが得られた。

Diol B:Ca	Yield %	$\eta_{red}^{b)}$ dL/g	GPC <sup>c)</sup>		
			<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mw/Mn</i>
1:0	100	0.32	48500	68900	1.42
7:1	94	0.19	26500	38300	1.51
1:1 <sup>d)</sup>	100	0.29	25800	57100	2.21
1:1 <sup>e)</sup>	98	0.31	39700	65800	1.66
1:3	97	0.30	42300	69500	1.64
0:1	100	1.00	-	-	-

Diol B:Ca	Yield %	$\eta_{red}^{b)}$ dL/g	GPC <sup>c)</sup>		
			<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mw/Mn</i>
7:1	100	0.30	34600	62500	1.81
3:1	94	0.21	24300	43600	1.42
1:1 <sup>d)</sup>	97	0.19	22100	41200	1.86

Diol B:Cb	Yield %	$\eta_{red}^{b)}$ dL/g	GPC <sup>c)</sup>		
			<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	<i>Mw/Mn</i>
7:1	96	0.23	28600	43700	1.53
3:1	95	0.25	29400	55000	1.87
1:1 <sup>d)</sup>	90	0.16	-	-	-

<sup>a)</sup> Reaction was carried out at 100°C in MP under nitrogen.

<sup>b)</sup> 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

<sup>c)</sup> By GPC.

<sup>d)</sup> B was added in the first step.

<sup>e)</sup> C was added in the first step.

<sup>a)</sup> Reaction was carried out at 100°C in a mixture of MP and DMAc under nitrogen.

<sup>b)</sup> 0.5 g/dL in DMAc at 30°C.

<sup>c)</sup> By GPC.

<sup>d)</sup> B was added in the first step.

### 3-2. ポリウレタンの性質

MP を溶媒に用いて得られたホモポリウレタン、セグメント化ポリウレタンの溶解性試験の結果を **Table 3** に示す。

ポリウレタンは何れも非プロトン性極性溶媒に高い溶解性を示したが、セグメント化ポリウレタンでは **Ca** 組成が増すと汎用溶媒への溶解性が顕著に低下する傾向がみられた。

Solvent	Polymer (B:Ca)						Polymer (B:Cb)					
	1:0	7:1	1:1 <sup>b)</sup>	1:1 <sup>c)</sup>	1:3	0:1	7:1	3:1	1:1 <sup>b)</sup>	1:1 <sup>c)</sup>	1:3	0:1
DMAc	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
DMF	++	+	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++
DMSO	+	++	+	++	++	++	+	+	-	-	+	+
HMPA	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
NMP	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Benzene	+	++	+	+	+	-	++	++	++	+	++	+
Toluene	+	++	+	+	+	-	++	++	+	+	++	+
Nitrobenzene	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>m</i> -Cresol	++	++	+	+	+	-	++	+	++	++	+	++
<i>o</i> -Chlorophenol	++	++	-	+	-	++	++	+	++	+	+	++
<i>sym</i> -Tetrachloroethane	++	++	+	+	+	-	++	++	++	++	++	++
Dichloromethane	++	++	+	+	+	-	++	++	+	+	++	++
Chloroform	++	++	+	+	+	-	++	++	+	-	++	++
Tetrachloromethane	+	++	-	+	+	-	+	+	-	+	+	+
THF	++	++	+	+	++	-	++	++	+	+	++	++
Dioxane	++	++	+	+	++	++	++	++	+	+	++	++
4-Methyl-2-pentanone	+	++	+	+	++	+	++	+	+	+	+	+
Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++

<sup>a)</sup> ++: Soluble at room temperature; +: partially soluble or swelling; -: insoluble.

<sup>b)</sup> B was added in the first step.

<sup>c)</sup> C was added in the first step.

溶媒に MP を用いて得られたポリウレタンフィルムの水に対する平衡接触角、熱分析と引っ張り試験の結果を **Table 4** に示す。

接触角は 70-90° の大きな値を示した。即ち、ポリウレタンの撥水性が高いこと、セグメント化ポリウレタンではシリコン成分 **B** の組成が増すほど撥水性が高くなることが明らかとなった。

室温からの DSC 測定の結果、ガラス転移温度 (Tg) はジオール組成に依らず 90-93°C または 151-158°C の狭い温度領域で検出された。Tg がジオール組成に依存しないことは、即ち、ここで検出された Tg はフッ素鎖セグメントに由来するものと考えられ、ポリウレタンが相分離していることを強く示唆している。窒素下での初期重量減少温度 (DT<sub>5</sub>, DT<sub>10</sub>) にはジオール組成の違いに基づく相関は見られなかった。

引っ張り試験の結果、フッ素成分 C の組成が増すほど破断強度、弾性率はともに著しく大きくなり、伸びが低下する傾向が顕著であった。

**Table 4 Surface, Thermal, and Mechanical Properties of Multi-Block Polyurethanes**

Diol	$\theta^a)$	Thermal Properties				Mechanical Properties		
		Tg (Ca) <sup>b)</sup>	Tg (B) <sup>b)</sup>	DT <sub>5</sub> <sup>c)</sup>	DT <sub>10</sub> <sup>d)</sup>	Tensile Strength	Elongation at Break	Tensile Modulus
<b>B:Ca</b>	deg.	°C	°C	°C	°C	MPa	%	MPa
1:0	94	-	-113	285	309	0.62	274	1.0
7:1	93	-	-	288	307	-	-	-
1:1 <sup>e)</sup>	92	93	-	282	298	8.3	93	162
1:1 <sup>f)</sup>	84	90	-	289	304	7.81	153	142
1:3	82	91	-	300	314	24.2	14.1	700
0:1	73	127	-	298	316	61.3	52.8	1916

Diol	$\theta^a)$	Thermal Properties				Mechanical Properties		
		Tg (Cb) <sup>b)</sup>	Tg (B) <sup>b)</sup>	DT <sub>5</sub> <sup>c)</sup>	DT <sub>10</sub> <sup>d)</sup>	Tensile Strength	Elongation at Break	Tensile Modulus
<b>B:Cb</b>	deg.	°C	°C	°C	°C	MPa	%	MPa
1:0	94	-	-113	285	309	0.62	274	1.0
3:1	92	-	-	298	315	1.3	136	3.6
1:1 <sup>e)</sup>	90	151	-	297	314	8.0	30	152
1:1 <sup>f)</sup>	79	155	-	299	315	10.2	37	172
1:3	78	158	-	300	317	42	9	916
0:1	70	176	-	317	332	73	5	2287

<sup>a)</sup> Contact angle by water at r.t.

<sup>b)</sup> Glass transition temperature by DSC under nitrogen (10K/min).

<sup>c)</sup> A 5% weight loss temperature by TG under nitrogen (10K/min).

<sup>d)</sup> A 10% weight loss temperature.

<sup>e)</sup> B was added in the first step.

<sup>f)</sup> C was added in the first step.

#### 4. 結論

フッ素鎖またはケイ素鎖だけを有するホモポリウレタンおよびこの両者を同一分子内に有するセグメント化ポリウレタンは、何れも高収率で得られ、その数平均分子量も  $2 \times 10^4$  -  $5 \times 10^4$  の高重合体であった。ポリウレタンフィルムの接触角と引っ張り特性値には、ジオール組成の違いに基づく明確な相関が認められた。即ち、接触角はケイ素鎖オリゴマー B の組成が増すほど高い値を示し、破断強度、弾性率はフッ素モノマー C の組成が増すほど大きくなり、伸びが低下する傾向を示した。溶解性および熱特性値にはこのような相関は認められなかった。DSC 測定から、セグメント化ポリウレタンが相分離していることを強く示唆する証拠が得られた。

#### 5. 参考文献

- 1) 今西幸男, 医療機能材料, 共立出版 (1990).
- 2) 高分子学会編, 医用高分子材料, 共立出版 (1986).