末端セグメントにイオン点を有するプレポリマーから合成したポリウレタンカチオノマー[†]

池田 裕子・小林 知恵・帰山 享二

NOVEL POLYURETHANE CATIONOMER, PART 1 POLYURETHANE CATIONOMER SYNTHESIZED FROM HYDROXY-TERMINATED POLY(OXYTETRAMETHYLENE) WITH IONIC SITES IN THE END OF SEGMENTS

Yuko IKEDA, Chie KOBAYASHI and Kyoji KAERIYAMA (Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585, Japan)

Hydroxy-terminated poly(oxytetramethylene) with ionic sites in the end of segments (HA-PT) was synthesized by the cationic polymerization of tetrahydrofuran using $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ at 0°C and the termination reaction by using excess of 2-dimethylaminoethanol for a polyurethane synthesis. The molecular weight of HA-PT was ca. 2300. Toluene-2, 4-diisocyanate (TDI) was slowly reacted with HA-PT in dimethyl sulfoxide at 90°C . The obtained polyemr (PUC) was confirmed to be a new polyurethane cationomer by Fourier-transform infrared spectroscopy, *i.e.*, the cationic site existed between the polyether and urethane linkage in PUC. The PUC film prepared by casting from the methanol solution of PUC was an elastomer.

(Received on October 19, 1998)

Key Word : Polyurethane, Cationomer, Poly(oxytetramethylene), Cationic polymerization, Pre-polymer, Ionic site

1. 緒 言

マルチブロック型熱可塑性エラストマーの一種であるセグメント化ポリウレタン (SPU) は、出発原料や合成方法の多様性から様々な物理的性質を示す材料が合成されている¹⁾。一般に、ソフトセグメントマトリックス中、ハードセグメントが凝集して物理的架橋点となり、ゴム弾性を示す。したがって、ソフトセグメントとハードセグメントが形成するモルフォロジーが力学的性質を

はじめとする物性に大きく影響を及ぼす。多くの場合、ハードセグメントは室温でガラス状あるいは結晶状のセグメントであり、ソフトセグメントとの極性の違いや結晶化、更にウレタン結合部の水素結合性などによりミクロ相分離を起こして凝集する。

一方、ポリマーへのイオン基の導入はポリマーの性質を著しく変化させることからポリマーの改質法として工業的によく用いられており、更に、近年の超分子構造の構築や分子の自己組織化の点からも注目されている²⁾。また、熱可塑性エラストマーにおいてもイオン点はそのクーロン相互作用

[†]本報を「新しいポリウレタンカチオノマー (第1報)」とする。

Fig. 1 Synthesis of HA-PT.

Fig. 2 Synthesis of PUC.

用によりソフトセグメントマトリックス中凝集して架橋点の働きを担い、ハードセグメントとして位置づけられている。

SPUの合成においてイオン点の導入は、スルホニル基などの例で明らかにように生体適合性材料の開発から盛んに行われてきた³⁾。また、ハードセグメントの凝集性を高めてマイクロ相分離を進行させたり、極性を変えて溶解性を改良したり、気体透過性を変化させるなどSPUの機能化・高性能化を目的にイオン点の導入が図られてきた。しかし、それらの多くはイオン点がウレタン結合とウレタン結合の間に位置するSPUで、低分子ジオールとジイソシアナートから形成されるセグメント内にイオン点が存在するSPUであった^{4,5)}。

我々は、イオン点を有するSPUにおいて水素結合性とクーロン相互作用が高分子のアーキテク

チャによって変化し、それらがモルフォロジーや物理的性質に影響を及ぼすと考えている。そこで、新しいタイプのSPUの開発を目的として、まず、Fig. 1に示す末端セグメントにイオン点を導入した水酸基末端ポリ(オキシテトラメチレン)(HA-PT)を合成し、ウレタン化反応に供した。得られたポリウレタンカチオノマー(PUC)はFig. 2に示すようにポリエーテルセグメントとウレタン結合部の間にイオン点を有するポリウレタンである。本報では、HA-PTおよびPUCの合成と2, 3の性質について述べる。

2. 実験

2.1 試薬

モノマーであるテトラヒドロフラン(THF)は市販特級試薬を水素化リチウムアルミニウム存在下蒸留した後、更にナトリウムを用いて3回脱水

精製を行い、重合に供した。THF のカチオン重合の開始剤であるトリフルオロメタンスルホン酸無水物は市販特級品トリフルオロメタンスルホン酸に五酸化二リンを加えて蒸留する操作を 2 回繰り返して合成した。重合停止剤である 2-ジメチルアミノエタノールは、水素化カルシウム存在下減圧蒸留による脱水精製を 2 回行ったものを用いた。

PUC の合成に用いたトルエン-2,4-ジイソシアナート (TDI) とジメチルスルホキシド (DMSO)、エタノールは常法により脱水精製した。そのほかの試薬は、市販品をそのまま用いた。

2.2 HA-PT の合成

充分脱水精製した THF 25 ml にトリフルオロメタンスルホン酸無水物を開始剤濃度 0.24 mol/l で加え、0℃氷浴中、5 分間 THF のリビングカチオン重合を行った^{6,7)}。そして、0℃で 2-ジメチルアミノエタノールを開始剤濃度に対して 30 倍過剰に加えて重合を停止した。反応スキームを Fig. 1 に示す。未反応の THF を蒸留除去したあと、少量の THF に溶解したポリマー溶液をジエチルエーテルに再沈殿を行う方法により、過剰の停止剤を除いた。そして、メタノールに溶解させたポリマー溶液を 0.5 mol/l の塩化ナトリウム水溶液に再沈殿させる方法により対アニオン交換反応を 3 回行った。更に、ポリマーの精製をポリマーのメタノール溶液を蒸留水に 3 回再沈殿させる方法により行った。再沈殿におけるポリマーの回収は、対イオン交換反応および脱塩処理において市販のセロチューブ (MW Cut off 3500) を用いて透析により行った。そして、37℃で数日間、減圧乾燥して HA-PT を得た。

2.3 PUC の合成

2.0 g の HA-PT を 22 ml の DMSO に溶解させて、乾燥窒素下 90℃オイルバス中、0.33 mol/l の TDI の DMSO 溶液をゆっくりと約 1 時間滴下させてウレタン化反応を行った。ウレタン化反応の最終段階で末端にイソシアナートセグメントを導入するために過剰に TDI を加えた。最終的な反応基の比は $[NCO]/[OH] = 1.9$ である。そして約 80 分後に大過剰のエタノールを加えてポリマー末端に存在すると考えられるイソシアナート基をウレタン化した。精製は、過剰の TDI とエタノールとの反応物や HA-PT が溶解するジ

エチルエーテル/エタノール (20/1) 混合溶媒に数回反応溶液を再沈澱させて行った。反応スキームを Fig. 2 に示す。得られた PUC は 37℃で恒量になるまで減圧乾燥を行った。

2.4 キャラクタリゼーション

¹H-NMR 測定は General Electric Company 製 QE-300 (300 MHz) を用いて重水素化メタノールを溶媒としてテトラメチルシラン (TMS) を外部標準として測定を行った。赤外吸収スペクトル (IR) は島津製作所製赤外分光光度計 FTIR-8200 PC および IR-408 を用いて、HA-PT は液膜法により測定し、PUC は 3 wt% メタノール溶液からキャストして作製した厚さ約 10 μm のフィルムを測定に供した。

IR : HA-PT, νOH (3350 cm^{-1}) ; $\nu CH_{2(A)}$ (2940 cm^{-1}) ; $\nu CH_{2(S)}$ (2850 cm^{-1}) ; ωCH_2 (約 1360 cm^{-1}) ; νCN (約 1235 cm^{-1}) ; $\nu C-O-C$ (1085 cm^{-1})。

HA-PT の元素分析は、京都大学薬学部元素分析センターにて行われた。HA-PT ($C_{118}H_{242}O_{29}N_2Cl_2 \cdot 6 H_2O$) ; Calcd (C ; 61.0, H ; 10.9, N ; 1.2, Cl ; 3.0), Found (C ; 60.8, H ; 10.3, N ; 1.2, Cl ; 1.9)。なお、HT-PT の組成式は、NMR 測定の結果からポリマーのリビングカチオン末端と 2-ジメチルアミノエタノールのジメチルアミノ基が定量的に反応したことを確認したうえで反応生成物の化学構造式を想定し、元素分析の実測値にフィッティングさせて得た。

PUC フィルムの熱重量分析は、リガク社製 THERMOFLEX TG-8110 を用いて窒素雰囲気下昇温速度 10℃/min で 500℃まで測定した。引張試験は、リング状試料 (内径 : 11.6 mm, 外径 : 13.6 mm) を用い、新興通信工業 (株) 製 TOM/200 D 型万能引張圧縮試験機を用いて 25℃で 100 mm/min の引張速度で測定した。TG と引張試験に使用したフィルムは、10 wt% メタノール溶液から 30℃でテフロンモールドにキャストして作製した。

3. 結果と考察

3.1 HA-PT の合成

HA-PT の収率は 22% であり、これまでのポリ (オキシテトラメチレン) の合成報告例⁷⁾と同程度であった。HA-PT は、室温 (約 16℃) で白色ろう状物質であり、水、メタノール、アセトン、

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of HA-PT in CD_3OD at r.t.

THF, エタノール/ジエチルエーテル(1/20)混合溶媒に溶解し、ベンゼン、クロロホルムに難溶、DMSOに不溶であった。しかし、 50°C に昇温するとこれらの溶媒にも溶解した。

HA-PTの ^1H -NMRスペクトルをFig. 3に示す。1.62 ppm(e)と3.44 ppm(b)にそれぞれ主鎖オキシテトラメチレンのエーテル酸素 β 位と α 位のメチレンプロトンに帰属されるピークが現われ、3.15 ppm(c)に窒素カチオンに隣接するメチルプロトンが認められた。成長種であるポリ(オキシテトラメチレン)のリビングカチオンは一般にアミノ基や水酸基の活性水素と反応するが、 ^1H -NMR測定でジメチルアミノ基に由来するプロトンのピークが2.4 ppmあたりに検出されなかったことから、本研究で行った 0°C での2-ジメチルアミノエタノールとポリ(オキシテトラメチレン)リビングカチオンとの反応では、ポリ(オキシテトラメチレン)リビングカチオンが選択的にジメチルアミノ基と反応したことが明かとなった。

末端水酸基濃度に関しては、3.98 ppm(a)に現れた末端水酸基隣接メチレンプロトンと1.88 ppm(d)に現われた N^+ に隣接するオキシテトラメチレン単位における N^+ の β 位メチレンプロトンと3.15 ppm(c)のメチルプロトンの積分比が

1:1.08:3であることから、末端水酸基のファンクショナリティーが約1.9であることが示唆された。更に、滴定などの方法により定量する必要がある。また、1.62 ppm(e)のメチレンプロトンと1.88 ppm(d)のメチレンプロトンの積分値から求めた分子量は2260であり、元素分析から計算した分子量(2250)とほぼ一致した。元素分析から求めた塩素含量は低く、対アニオン交換率は64%であった。

3.2 PUCの合成

精製乾燥後、得られたPUCは室温で黄色のゴム状物質であった。収率は86%である。 23°C で水、メタノール、DMSO、に可溶、アセトン、クロロホルム、THFに難溶、ベンゼン、エタノール/ジエチルエーテル(1/20)に不溶であった。

Fig. 4にPUCフィルムのFT-IRスペクトルを示す。 3274 cm^{-1} を中心にブロードなNH伸縮振動ピークが現れた。 2959 cm^{-1} にはメチレン基逆対称伸縮振動ピーク、 2869 cm^{-1} にはメチレン基対称伸縮振動ピーク、 1701 cm^{-1} 、 1707 cm^{-1} 、 1730 cm^{-1} にはカルボニル基の伸縮振動ピーク、 1606 cm^{-1} にはC=C伸縮振動ピーク、 1105 cm^{-1} にはC-O-C伸縮振動ピークなどポリウレタンに特徴的なスペクトルピークが現れ、化学構造を同定した。このことは、HA-PTがポリウレ

Fig. 4 FT-IR spectrum of PUC film.

タン合成に使用可能なプレポリマーであることを示す。

ハードセグメントの長さが単分散性のSPUについて、 3321 cm^{-1} ～ 3328 cm^{-1} にウレタン結合のC=O基と水素結合したNH伸縮ピークが、 3258 cm^{-1} ～ 3265 cm^{-1} にポリエーテル鎖の酸素と水素結合したNH伸縮振動が現れると報告されている⁸⁾。また、SPUのFT-IRスペクトルの温度変化に関する研究では、 3295 cm^{-1} にエーテル酸素と水素結合したNH伸縮振動ピークが現れると報告されている⁹⁾。本研究で検出されたNH基伸縮ピークはたいへんブロードであり、水素結合していないNH基や種々の水素結合したNH基も存在すると考えられる。しかし、ピークトップの位置は 3274 cm^{-1} とカルボニル基と水素結合性のNH基より低波数シフトしていた。一般に水素結合性よりクーロン相互作用のほうが大きく低波数シフトを起こすと考えられること、また、Cooperら⁴⁾のトリメチルアンモニウム基をペンダントに持つポリウレタンカチオノマーの研究で 3326 cm^{-1} のNH伸縮振動ピークはカルボニル基と水素結合したNH基であり、 3260 cm^{-1} のNH伸縮振動ピークはアニオンと相互作用しているNH基と帰属されていることから、本研究で認められた 3274 cm^{-1} のピークはCl⁻と相互作用するNH基であると考えられる。

一方、非イオン性のSPUでは 1736 cm^{-1} にフ

Fig. 5 Stress-strain curve of PUC film.

リーのC=O伸縮振動が、 1712 cm^{-1} にソフトセグメントとハードセグメントの界面やソフトセグメント相など非秩序領域で水素結合したC=O伸縮ピークが、 1684 cm^{-1} から 1702 cm^{-1} に秩序領域や結晶領域における水素結合したC=O伸縮振動ピークが現れると報告されている^{10,11)}。また、 1740 cm^{-1} と 1730 cm^{-1} にフリーなC=O伸縮振動ピークが、 1725 cm^{-1} と 1713 cm^{-1} と 1702 cm^{-1} に水素結合したC=O伸縮振動ピークが現れるとも報告されている¹²⁾。したがって、本研究のPUCフィルムでは 1730 cm^{-1} のピークを水素結合していないフリーのC=O基に、 1701 cm^{-1} と 1707 cm^{-1} のピークをNH基と水素結合したC=O伸縮振動ピークであると帰属した。

熱重量分析で評価した窒素雰囲気下におけるPUCフィルムの熱安定性は比較的良好で、 180°C まで重量減少が認められなかった。また、Fig. 5にPUCの 25°C における応力-ひずみ曲線を示す。初期モジュラスが高いエラストマーであった。今後、X線分析や示差走査型熱量分析などによる構造解析を行うとともに、HA-PTがポリウレタン合成に使用可能なオリゴマーであることが判ったので、HA-PTの分子量や鎖延長反応の試薬および反応条件を変えて、新しいタイプのイオン点を有するポリウレタンエラストマーを合成する。

4. 結 論

THFのリビングカチオン重合とそれに続く2-ジメチルアミノエタノールによる停止反応を 0°C で行うことにより、末端セグメントにカチオ

ン点を有するオリゴマー領域の水酸基末端ポリ(オキシテトラメチレン)(HA-PT)を合成することができた。DMSO中90℃でHA-PTはTDIと反応し、ウレタン結合を形成した。得られたポリマー(PUC)は、ポリエーテル鎖とウレタン結合の間にカチオン点を有する新しいタイプのポリウレタンカチオノマーであった。PUCフィルムは25℃において初期モジュラスの高いエラストマーであった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、ご協力を賜った村上 豪氏に感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R.P., Schroeder, H. E.: "Thermoplastic Elastomers, 2nd Ed.", Hanser, Munich, 1995
- 2) 池田裕子: 日ゴム協誌, **68**, 213(1995)
- 3) 池田裕子, 鞠谷信三: プラスチックス, **43**, No. 3, 82(1992)
- 4) Goddard, R.J., Cooper, S.L.: *Macromolecules*, **28**, 1390-1400(1995)
- 5) Yamashita, S., Itoi, M., Kohjiya, S., Kidera, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1927(1988).
- 6) Smith, S., Hubin, A.J.: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 7**, 1399(1973).
- 7) 鞠谷信三, 大槻 亨, 山下晋三, 谷口正晴, 笠坊俊行: 日本接着学会誌, **21**, 457(1985)
- 8) Christenson, C.P., Harthcock, M.A., Meadows, M. D., Spell, H.L., Howard, W.L., Creswick, M.W., Guerra, R.E., Turner, R.B.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 1401(1986)
- 9) Lee, H.S., Wang, Y.K., Hsu, S.L.: *Macromolecules*, **20**, 2089(1987)
- 10) Pollack, S.K., Shen, D.Y., Hsu, S.L., Wang, Q., Stidham, H.D.: *Macromolecules*, **22**, 551(1989)
- 11) Godard, R.J., Grady, B.P., Cooper S.L.: *Macromolecules*, **27**, 1710(1994)
- 12) Zharkov, V.V., Strikovsky, A.G., Verteletskaya, T. E.: *Polymer*, **34**, 938(1993)

*

*

*

*

*