

pH と温度に応答するポリウレタン材料の開発

橋本 保¹・飯沼 篤¹・漆崎美智遠¹・阪口壽一¹

¹ 福井大学大学院工学研究科材料開発工学専攻

〒910-8507 福井市文京 3-9-1

Synthesis of pH- and temperature-sensitive polyurethane materials

Tamotsu Hashimoto¹, Atsushi Iinuma¹, Michio Urushisaki¹, and Toshikazu Sakagichi¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, University of Fukui 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507

(第一回 ポリウレタン国際技術振興財団研究助成)

Trifunctional polyacetal polyols with various main-chain structures were synthesized by polyaddition of vinyl ethers with a hydroxy group (HBVE, HEVE, DEGV, CHMVE) in the presence of glycerine with an acid catalyst in tetrahydrofuran (THF) at 0°C for 4h. Crosslinked polyacetal polyurethane elastomers were synthesized by the reaction of polyacetal polyols with 2,4-tolylene diisocyanate at 120°C for 15h. The obtained polyacetal polyurethane elastomers had glass-transition temperatures depending on their main-chain structures (-58~ 10°C) and high thermal stability(274~ 312°C). The polyacetal polyurethane elastomers underwent smooth hydrolysis with the treatment with aqueous acid in THF at room temperature to give the corresponding diol compounds for chemical recycling.

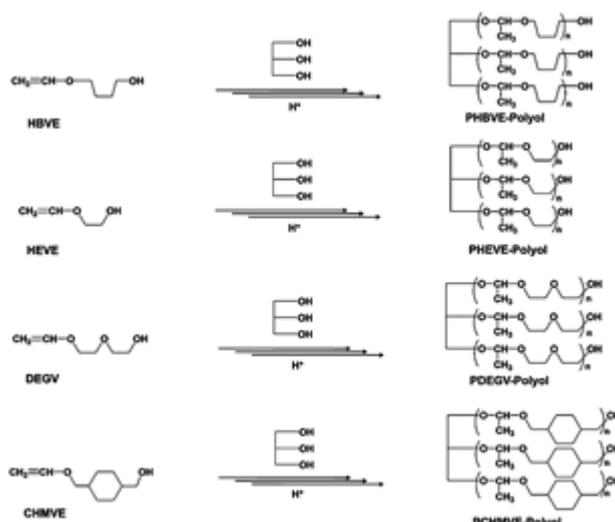
KEY WORDS: polyurethane / polyol / acetal / chemical recycling / degradable polymer

要旨 酸の作用により室温で容易に分解するアセタール結合を導入した三官能性ポリアセタールポリオールを、ヒドロキシ基を有する種々のビニルエーテル[4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE), 2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE), ジエチレングリコールモノビニルエーテル(DEGV), シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル(CHMVE)]をグリセリン存在下で重付加反応させることでそれぞれ合成した。そして、得られた各ポリオールを、2,4-トリレンジイソシアナート(TDI)と 120 °C で 15 時間反応させ、フィルム状に成形された各架橋ポリウレタン(PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, PCHMVE-PU とそれぞれ表記する)をそれぞれ合成した。各ポリウレタンのガラス転移温度(T_g)は、主鎖構造に依存して、PHBVE-PU が -58 °C, PHEVE-PU が -41 °C, PDEGV-PU が -50 °C, PCHMVE-PU が 10 °C であった。熱分解温度(T_d)は、PHBVE-PU が 290 °C, PHEVE-PU が 274 °C, PDEGV-PU が 293 °C, PCHMVE-PU が 312 °C であり、熱的に安定であった。各ポリウレタンの動的粘弾性試験(DMA)においてゴム状平坦領域は、およそ 0 °C ~ 150 °C 付近で観測された。また、HEVE から得られた親水性のポリオールと PHEVE-PU は温度応答性を有していた。各ポリアセタールポリウレタンは、THF/H₂O (9/1 v/v) 混合溶媒中で塩酸を作用させると、室温にて 24 時間でアセタール結合が加水分解し、各ポリオールの構造に対応したジオールを生成した。

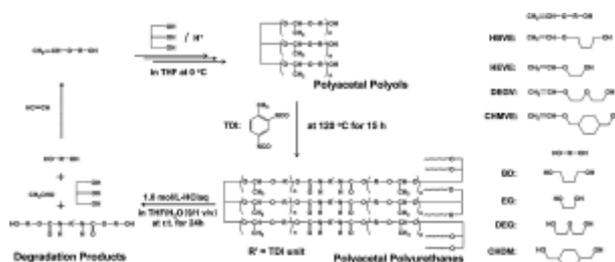
1 緒言

汎用高分子材料の一つであるポリウレタンは、ゴム材料や断熱材、クッション材、自動車のバンパーやシート、接着剤、医療関連材料など幅広い分野で利用されている¹⁾。しかし、最も広く工業的に利用されているポリオールである三官能性のポリプロピレングリコール(PPG)から合成される架橋ポリウレタンは、その三次元の分子構造のため不溶・不融であり、溶融再成形に基づくマテリアルリサイクルができない。一方、化学分解して原料分子を再生するケミカルリサイクルを行うには、安定なウレタン結合を切断する必要がある。例えば、ポリウレタンのウレタン結合を加水分解、アミン分解、グリコール分解等により切断して原料分子を再生するケミカルリサイクルが検討されているが、通常 200 °C 程度の高温での分解反応を行わなければならない^{2), 3)}。そこで、温和な条件で分解できるような結合単位を前もって分子構造内に有し、原料分子を再生できるように設計された、ケミカルリサイクルを前提としたポリウレタン材料の開発が望まれている⁴⁾。

我々は、ポリウレタン材料の原料ポリオール分子構造中に酸の作用により室温で容易に加水分解するアセタール結合単位を導入し、そのポリオールを用いて熱可塑性のポリウレタンエラストマーを合成した^{5)~7)}。本研究では、ヒドロキシ基を有する種々のビニルエーテル(HBVE, HEVE, DEGV, CHMVE)を三官能であるグリセリン存在下で重付加反応させ、ポリウレタンフォームや架橋ポリウレタンの原料として最も重要な三官能性ポリオールを、疎水性から親水性の種々の主鎖構造を有するポリアセタールによりそれぞれ合成した(Scheme 1)。また、合成したポリアセタールポリオールを用いて架橋ポリウレタンを合成し、熱的性質と力学的性質を検討した。さらに、酸の作用によりアセタール結合を選択的に分解して、各主鎖構造に対応したジオールを再生するケミカルリサイクルについて検討した(Scheme 2)。また、薬物の徐放などに利用できると思われる分解性を有した温度応答性ポリウレタンゲルとしての可能性を検討するため、得られた架橋ポリウレタンの親水性主鎖に基づく温度応答性を調べた。



Scheme 1. Synthesis of polyacetal polyols: PHBVE-Polyol, PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, and PCHMVE-Polyol.



Scheme 2. Synthesis and chemical recycling of polyacetal crosslinked polyurethanes: PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, and PCHMVE-PU.

2 実験

2.1 試薬

日本カーバイド工業(株)製の4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(HEVE)、ジエチレングリコールモノビニルエーテル(DEGV)とシクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル[CHMVE(異性体混合物 *cis*:*trans* = 20:80)]は、炭酸カリウム中で一晩乾燥した後、炭酸カリウムを取り除いてから水素化カルシウム上で2回減圧蒸留して使用した。グリセリン(和光純薬工業(株)製、特級)は、水素化カルシウム上で2回減圧蒸留して使用した。テトラヒドロフラン(キシダ化学(株)製、一級)は、モレキュラーシーブスで一晩乾燥させ、水素化リチウムアルミニウム上で2回蒸留して使用した。ポリプロピレングリコールトリオール型-3000(PPG)は、和光純薬工業(株)製の市販品を乾燥窒素を導入しながら、40 °C、5 mmHgの減圧下で6時間乾燥して使用した。その他の試薬は、市販品をそのまま使用した。

2.2 三官能性ポリアセタールポリオール(PHBVE-Polyol, PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, PCHMVE-Polyol)の合成

重合はすべて乾燥窒素雰囲気下、THF 中、0 °C で行った。三方コックを取り付けたナス型重合用フラスコは使用前に乾燥窒素を吹き込みながらヒートガンにより約 400 °C で外側より熱しフラスコ内部を乾燥した。PHBVE-Polyol の合成を典型的な例として以下に示す。200 mL のナス型フラスコに HBVE を 22.0 mL (0.076 mol)、グリセリンを 0.434 g (0.032 mmol)、THF を 22.7 mL 入れ、モノマー溶液を調製した。別に、50 mL のナス型フラスコに *p*-トルエンスルホン酸一水和物(TSAM)を 0.114 g、THF を 6 mL 入れ、触媒溶液を調製した。先に調製したモノマー溶液に触媒溶液を 5 mL 加え、50 mL の反応系で 4 時間かくはんしながら反応させた。系内での試薬濃度はそれぞれ、 $[HBVE]_0 = 3.47 \text{ M}$ 、 $[Glycerine]_0 = 0.094 \text{ M}$ 、 $[TSAM]_0 = 5 \text{ mM}$ とした。重合の停止は、アンモニアを含むメタノールを加えて行った。反応溶液を塩化メチレンにより希釈して 10 %の Na_2CO_3 溶液にて洗浄し、酸触媒を除去した。さらに、飽和塩化ナトリウム水溶液で有機層を 3 回洗浄した。その後、エバポレーションにより塩化メチレンと THF を留去し、残った生成物を真空ポンプにより一晩乾燥した。得られた PHBVE-Polyol を乾燥窒素を導入しながら、40 °C、5 mmHg の減圧下で 6 時間乾燥した。PHEVE-Polyol の合成では、系内での試薬濃度を $[HEVE]_0 = 3.48 \text{ M}$ 、 $[Glycerine]_0 = 0.071 \text{ M}$ 、 $[TSAM]_0 = 5 \text{ mM}$ とした。PDEGV-Polyol の合成では、系内での試薬濃度を $[DEGV]_0 = 3.47 \text{ M}$ 、 $[Glycerine]_0 = 0.108 \text{ M}$ 、 $[TSAM]_0 = 5 \text{ mM}$ とした。PCHMVE-Polyol の合成では、系内での試薬濃度を $[CHMVE]_0 = 2.81 \text{ M}$ 、 $[Glycerine]_0 = 0.114 \text{ M}$ 、 $[TSAM]_0 = 5 \text{ mM}$ として同様の方法で合成した。

2.3 架橋ポリウレタン(PHBVE-PU,PHEVE-PU,PDEGV-PU,PCHMVE-PU)の合成

三方コックを取り付けた 100 mL のナス型フラスコに PHBVE-Polyol(ヒドロキシル基含有量, 0.865 mmol/g) 0.909 g を取り、窒素置換した。THF 2 mL を加えポリマーを溶解した後、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI) (和光純薬工業(株)製) 0.0843 g を 1 mL の THF を用いて溶解した溶液をキャピラリーにより滴下し、10 分間室温でスターラーによりかくはんした($[\text{OH}]:[\text{NCO}] = 1:1.2$)。その後、反応溶液をテフロンシートのモールド(20 mm × 40 mm × 20 mm)にキャストし、塩化カルシウムの乾燥管を備えたデシケーター内で溶媒を蒸発させ製膜した。製膜したフィルムを、バキュームオーブンをを用いて、乾燥窒素雰囲気下で 120 °C、15 時間加熱し、架橋ポリウレタン PHBVE-PU を得た。PHEVE-PU(PHEVE-Polyol のヒドロキシル基含有量, 1.23 mmol/g)、PDEGV-PU(PDEGV-Polyol のヒドロキシル基含有量, 0.634 mmol/g)、PCHMVE-PU(PCHMVE-Polyol のヒドロキシル基含有量, 0.705 mmol/g)、PPG-PU(PPG のヒドロキシル基含有量, 0.956 mmol/g)も同様の方法で合成した。

2.4 架橋ポリウレタンの分解反応

各架橋ポリウレタン 0.20 g 程度を 1.0 mol/L の塩酸の THF/H₂O(9/1 v/v)混合溶媒中 3 mL にそれぞれ浸し、不均一系で室温にて 24 時間かくはんして分解反応を行った。反応後、エバポレーションにより THF と水を留去し、分解反応生成物を回収した。各ジオールの回収率は、GPC による生成物の分子量分布曲線のピーク面積比を形式的に生成物中のジオール成分の重量比として求めた。

2.5 測定

核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定は、核磁気共鳴測定装置に ¹H NMR では日本電子製 AL-300 FT-NMR スペクトロメーターを、¹³C NMR では日本電子製 ECX-500II FT-NMR スペクトロメーターを使用した。内部標準にテトラメチルシラン(TMS)、溶媒にトルエン-*d*₈またはジメチルスルホキシド-*d*₆を用いて、室温で測定した。生成したポリマーの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定し、標準ポリスチレンにより作成した検量線を基に数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)と多分散度(M_w/M_n)をポリスチレン換算で求めた。GPC 本体に島津製作所製 LC-10AD、示差屈折計(RI)に島津製作所製 RID-6A、ポリスチレンゲルブレイカラムに昭和電工製 Shodex A-800P、ポリスチレンカラムに昭和電工製 Shodex A-80M を 2 本、Shodex KF-802.5 を 1 本直列に接続して使用した。カラム温度は室温で、溶媒に THF を用い、流速 1.0 mL/min で測定した。熱分解温度(T_d)は、熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)により検討した。本体にはリガク製 TAS-100 を使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたプラチナパンを用い、乾燥窒素雰囲気下で測定した。室温から 650 °C までの温度範囲で昇温速度 10 °C/min の条件で測定した。熱分解温度(T_d)は 5 %重量損失時の温度とした。ガラス転移温度(T_g)は示差走査熱量測定(DSC)により検討した。本体にはリガク製 Thermo Plus DSC 8230L を使用し、標準サンプルにはア

ルミナを入れたアルミパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。温度変化の設定は、室温から昇温温度 10 °C/min で 150 °C にした後、昇温、降温速度ともに 5 °C/min で -120 °C から 150 °C の範囲で測定した。ポリオールの水素含有量は、アセチル化法によって行った⁸⁾。PHEVE-Polyol の水中における曇点の測定は紫外可視分光光度計を用いて測定した。イオン交換水によってポリマーの 1wt% 水溶液を調製し、1.0 cm 幅の石英サンプル容器に入れ、500 nm の光を透過させ、昇温、降温ともに 1 °C/min で測定した。透過率はペルチェ型温度調節セルホルダーを取り付けた JASCO V-550 UV/vis 分光計を用いて測定した。引張試験では、試験片は幅 5 mm、長さ 20 mm、厚さ 1 mm 程度のサンプルを使用し、引張速度 10 mm/min、室温で応力-ひずみ曲線を測定した。動的粘弾性測定装置(DMA)は、UBM Rheogel-E4000 を使用し、試験片は幅 5 mm、長さ 20 mm、厚さ 1 mm 程度のサンプルを用い、周波数 1 Hz、昇温温度 2 °C/min、温度範囲 -120 °C から 150 °C で測定した。

3 結果と考察

3.1 三官能性ポリアセタールポリオールの合成

Figure 1 (A) に HBVE をグリセリン存在下、酸触媒として TSAM を用いて重付加反応させた時の、反応時間に依存した生成物の分子量分布曲線と数平均分子量(M_n)の変化を示す。数平均分子量は反応時間 4 時間程度で飽和していることがわかる。また、Figure 1 (B) に HBVE をグリセリン存在下、酸触媒として TSAM を用いて反応時間 4 時間で重付加反応させた時の、グリセリンのモル濃度に依存した生成物の数平均分子量(M_n)の変化を示す。グリセリンの添加量に従い数平均分子量が低下しており、グリセリンが反応に寄与していることがわかる。

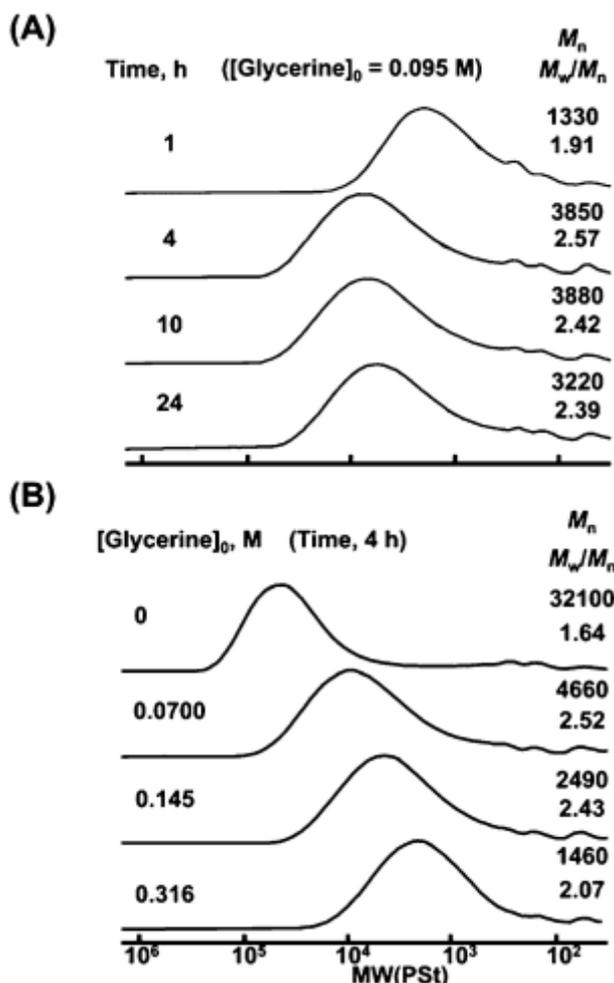


Figure 1. GPC curves of the products obtained by polymerization of HBVE with TSAM in the presence of glycerine in THF at 0 °C: (A) Changes in GPC curves with time: [HBVE]₀ = 3.51 M; [Glycerine]₀ = 0.095 M; [TSAM]₀ = 5.0 mM, (B) Changes in GPC curves with molar concentration of glycerine: [HBVE]₀ = 3.48 M; [TSAM]₀ = 5.0 mM; time, 4 h.

合成した三官能性ポリアセタールポリオール(PHBVE-Polyol, PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, PCHMVE-Polyol)の

^1H NMR と ^{13}C NMR スペクトルを Figure 2 に示す. PHBVE-Polyol の ^1H NMR スペクトルにおいて, アセタール分解性基由来のメチン基($>\text{CH}-\text{O}-$)のピーク a およびメチル基($-\text{CH}_3$)のピーク b が 4.6 ppm 付近と 1.3 ppm 付近にそれぞれ観測され, そのほかのピーク c, d, e, f も目的の主鎖構造に帰属された. そのほかのポリアセタールポリオール(PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, PCHMVE-Polyol)についても同様に, アセタール分解性基由来のメチン基($>\text{CH}-\text{O}-$)のピークおよびメチル基($-\text{CH}_3$)のピークが観測され, そのほかのピークも目的の主鎖構造に帰属された. また, ^1H NMR スペクトルでは末端のヒドロキシル基に隣接するメチレン基のピークが主鎖構造のピークと重なっているため, ^{13}C NMR により末端構造の解析を行った. PHBVE-Polyol の ^{13}C NMR スペクトルにおいて, 末端のヒドロキシル基に隣接するメチレン基のピーク e, f が観測され, 末端にヒドロキシル基を有することがわかった. そのほかのポリアセタールポリオール(PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, PCHMVE-Polyol)についても同様に, 末端のヒドロキシル基に隣接するメチレン基のピークが観測され, 末端にヒドロキシル基を有することがわかった. 得られた各ポリオールの数平均分子量と各溶媒に対する溶解性を Table 1 に示す.

Table 1. One acetalization of poly acetal polyols

V (GPC) ^a	M _n (M/GPC) ^a	M _w (TGA) ^b	Solubility			
			Toluene	Chloroform	Methanol	Water
3440	246	3470	□	□	□	×
2140	230	2430	□	□	□	□
3730	250	4740	□	□	□	□
6960	232	4060	□	□	×	×

^a Measured by GPC, with polystyrene calibration. ^b Measured by acylation method.

Table 2. One acetalization of poly acetal polyurethanes

Tensile Test			Reproduced Data					
0.2Pa ^a /T _b (MPa) ^b	E ₁ (%) ^c	Rubber Phase (°C)	T _g (°C) ^d	T _d (°C) ^e	Property	Yield (%)		
25	0.40	121	0-150	-53	200	Hydrophobic	1,4-Bisoxazolone	60
-	-	-	10-150	-41	274	Hydrophobic	Ethylene glycol	5
-	-	-	10-150	-80	260	Hydrophobic	Dioxolane ethyl	46
15	2.20	306	50-150	10	312	Hydrophobic	1,4-Cyclohexanedimethanol	55
20	0.40	97	0-150	-50	297	-	-	-

^a Modulus at 50% elongation. ^b Tensile strength. ^c Elongation at break. ^d Glass transition temperature, measured by DSC on second heating scan.

^e Thermal decomposition temperature, measured by TGA with 5% weight loss.

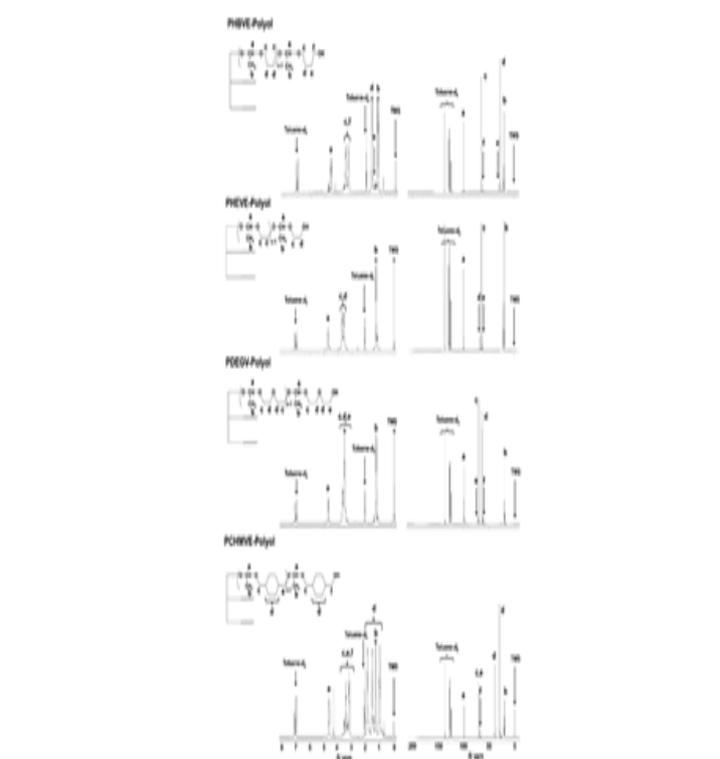


Figure 2. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of PHBVE-Polyol, PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, and PCHMVE-Polyol in toluene- d_6 .

PHBVE-Polyol や PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol は多くの有機溶媒に可溶であった。特に, PHEVE-Polyol と PDEGV-Polyol は水に可溶の親水性のポリマーであった。また, 主鎖構造にシクロヘキサン環を有する PCHMVE-Polyol は, 溶ける溶媒に限られ, 極性の高い溶媒には溶けなかった。

3.2 架橋ポリウレタンの合成とその熱的性質と力学的性質

得られた三官能性ポリアセタールポリオール(PHBVE-Polyol, PHEVE-Polyol, PDEGV-Polyol, PCHMVE-Polyol)と TDI との反応より, フィルム状に成形された架橋ポリウレタン(PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, PCHMVE-PU)が得られた(Scheme 2)。得られたポリウレタンはあらゆる溶媒に不溶であり, 架橋構造を有していると考えられる。

Figure 3 に得られた各架橋ポリウレタンと従来の汎用的に用いられているポリプロピレングリコール (PPG) から合成したポリウレタン (PPG-PU) の熱的性質を DSC と TG-DTA により検討した。その結果を Table 2 に, DSC 曲線を Figure 3 に示す。DSC により求めた各ポリウレタンのガラス転移温度(T_g)は, 主鎖構造に依存して, PHBVE-PU が -58°C , PHEVE-PU が -41°C , PDEGV-PU が -50°C , PCHMVE-PU が 10°C となった。また, アセタール分解性基を持たない汎用架橋ポリウレタンである PPG-PU のガラス転移温度(T_g)は -50°C であった。また, 熱分解温度(T_d)は, PHBVE-PU が 290°C , PHEVE-PU が 274°C , PDEGV-PU が 293°C , PCHMVE-PU が 312°C と熱的に安定であり, PPG-PU の熱分解温度(T_d) 297°C と比較してもほとんど同等の熱的性質を有していた。

Figure 4 に得られた各架橋ポリウレタンと PPG-PU の動的粘弾性測定における貯蔵弾性率(E')の温度依存性を示す。PHBVE-PU や PHEVE-PU, PDEGV-PU は, $-120^{\circ}\text{C}\sim-50^{\circ}\text{C}$ 付近ではガラス状領域を示し, $-50^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ ではガラス転移による急激な貯蔵弾性率(E')の減少が見られ, およそ $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 付近ではゴム状平坦域を示した。また, 主鎖構造にシクロヘキサンを有する PCHMVE-PU は $-120^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 付近ではガラス状領域を示し, $10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ではガラス転移による急激な貯蔵弾性率(E')の減少が見られ, $50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 付近ではゴム状平坦域を示し, 他のポリウレタンよりもガラス転移温度の高い架橋ポリウレタンであった。また, PPG-PU は $-120^{\circ}\text{C}\sim-50^{\circ}\text{C}$ 付近ではガラス状領域を示し, $-50^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ ではガラス転移による急激な貯蔵弾性率(E')の減少が見られ, $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 付近ではゴム状平坦域を示し, 特に PHBVE-PU とよく似た粘弾性挙動を示した。また, PHBVE-PU, PCHMVE-PU と PPG-PU についての引張試験の結果を Table 2 に示す。PHBVE-PU は引張強さが 0.40 MPa , 破断時の伸びが 121% であり, PCHMVE-PU では引張強さが 2.2 MPa , 破断時の伸びが 308% であり, PPG-PU では引張強さが 0.43 MPa , 破断時の伸びが 97% であった。PHBVE-PU と PPG-PU はよく似た引張挙動を示したが, PCHMVE-PU については分子構造内に含まれる剛直なシクロヘキサン環の存在のため, 弾性率がより高かった。

3.3 架橋ポリウレタンの分解反応

得られた各ポリウレタンの分解反応を, THF/ H_2O (9/1 v/v)混合溶媒中で, 塩酸を作用させ, 不均一系で室温にて24時間かくはんして行った。ポリアセタール鎖を含む PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, PCHMVE-PU では, それらのフィルム状試料が次第に崩壊して行った。得られた各ポリウレタンの分解反応生成物はすべて THF などの有機溶媒に可溶であった。各分解反応生成物の GPC による分子量分布曲線と $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 5 に示す。分子量分布曲線において, ウレタン結合を持つウレタン化合物と構造に対応したジオールと考えられるピークが観測され, 分解反応生成物が低分子量体であることがわかった。また, 各架橋ポリウレタンの分解反応生成物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいて, アセタール分解性基由来のピークの消失が見られ, 主鎖構造に対応したジオール由来のピークが観測された。このことより, 室温という温和な条件で分解反応が起こり, 構造に対応したジオールが再生されたことがわかった。また, 各ジオールのもともとの架橋ポリウレタン中に含まれていたジオール成分の重量に基づいた回収率はそれぞれ, 1,4-ブタンジオールは 60% , エチレングリコールは 5% , ジエチレングリコールは 46% , 1,4-シクロヘキサジメタノールは 85% であった。1,4-ブタンジオール, ジエチレングリコールと1,4-シクロヘキサジメタノールは高収率で回収することができたが, エチレングリコールについては低収率になった。回収率が 100% でないのは, 副生成物が存在したわけではなく, 回収過程におけるエバポレーションの操作中のロスによるものであり, 特にエチレングリコールは低沸点であることから, 回収率が著しく低かったと考えられる。一方, PPG-PU に同じ処理を施しても, そのフィルム状試料に全く変化はなかった。

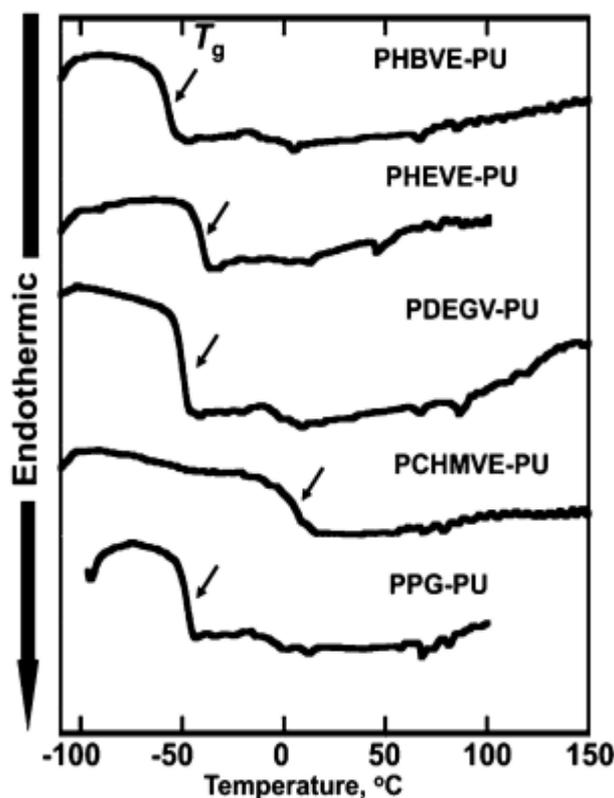


Figure 3. DSC thermograms of PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, PCHMVE-PU, and PPG-PU.

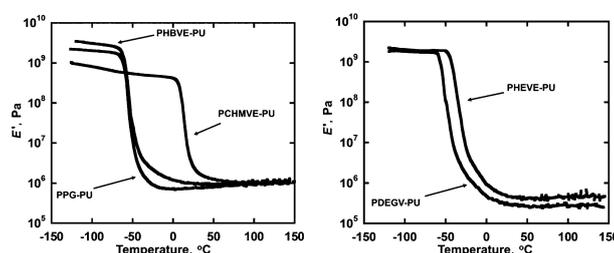


Figure 4. Temperature dependence of storage modulus (E') of PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, PCHMVE-PU, and PPG-PU.

3.4 温度応答性

ドラッグデリバリーシステムにも使われている温度応答性ポリマーが近年注目されている。温度応答性ポリマーの代表例としてポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)やポリエチレンオキシド (PEO)が挙げられる⁹⁾。本研究においても、主鎖に親水性のポリアセタール鎖を有する構造である PHEVE-Polyol と PHEVE-PU の温度応答性について検討した。まず、合成した PHEVE-Polyol の 1 wt% 水溶液の温度を一定速度で上昇させ、ポリマーが析出する温度である曇点を測定した。Figure 6 (A) に示すように、PHEVE-Polyol の水溶液は 50 °C でポリマーが析出し白く濁った。次に、生成したフィルム状の架橋ポリウレタン PHEVE-PU を 0.9 cm × 0.9 cm、厚み 0.13 cm の大きさに切り取り、一晩イオン交換水に浸した後、ホットプレートにより熱を与えフィルムの変化を測定した。Figure 6 (B) に示すように、親水性のポリアセタール鎖を有する PHEVE-PU は、室温で水を取り込み膨潤して 1.6 cm × 1.6 cm の大きさのヒドロゲルとなり、重量は乾燥状態の 3.3 倍になった。この膨潤したポリウレタン片に熱を与え 30 °C にするとポリウレタン内から水が放出され、1.6 cm × 1.6 cm から 0.9 cm × 0.9 cm と元の大きさまで戻った。このように、温度応答性を有する PHEVE-Polyol を用いて合成した PHEVE-PU は、温度応答性を有していることがわかる。しかし、ポリウレタン内に含まれる TDI 単位のベンゼン環の疎水的効果により、PHEVE-Polyol よりも低い 30 °C で温度応答したと考えられる。

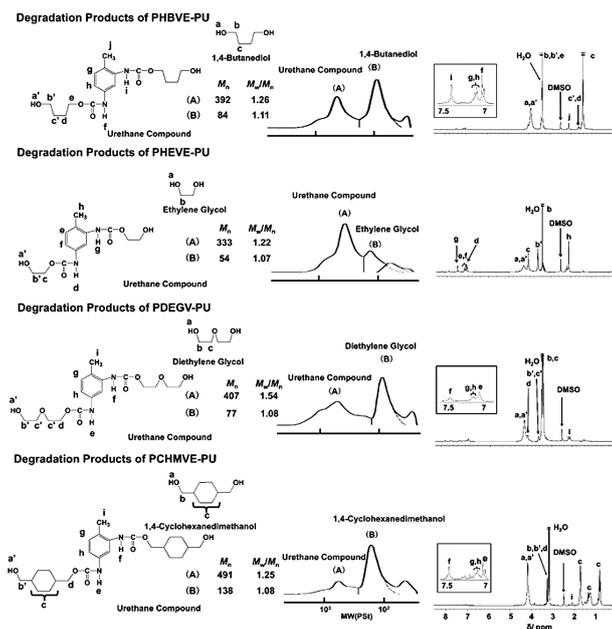


Figure 5. GPC curve and ^1H NMR spectra of the degradation products of PHBVE-PU, PHEVE-PU, PDEGV-PU, and PCHMVE-PU.

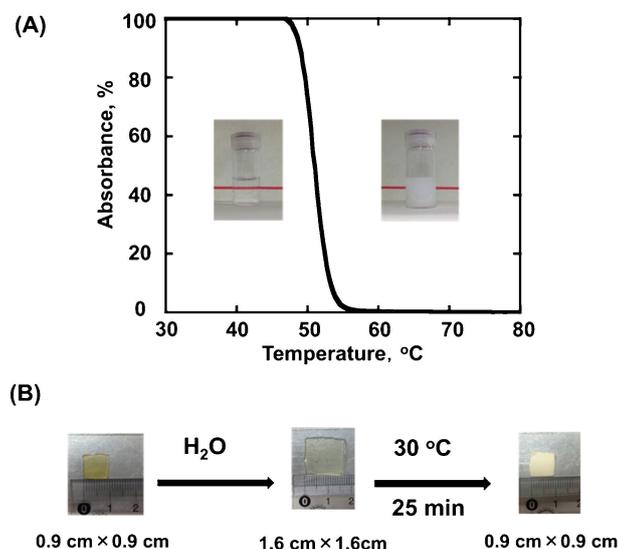


Figure 6. (A) Thermoresponsive behavior of the aqueous solutions of PHEVE-Polyol. (B) Thermoresponsive behavior of PHEVE-PU.

4 結論

種々の主鎖構造を有する三官能性のポリアセタールポリオールを合成し、それらから溶媒不溶性である架橋ポリウレタンをそれぞれ合成した。得られた各架橋ポリウレタンは、熱的に安定で、良好な力学的性質を示した。また、ポリアセタール鎖の構造を変えることで、親水性から疎水性、また、種々のガラス転移温度を持つ架橋ポリウレタンを合成することができた。さらに、得られた各架橋ポリウレタンは、酸を作用させることで、室温という温和な条件で分解反応が起こり、構造に対応したジオールを再生するケミカルリサイクルが可能であることがわかった。したがって、PPG-PU の代替ポリマーとしても期待される。また、主鎖に親水性のポリアセタール

鎖を有する PHEVE-Polyol とそれから合成した架橋ポリウレタン PHEVE-PU は温度応答性を有しており、分解性を有する温度応答性ポリウレタンとしても応用が期待される。

文 献

- 1) D. Randall, S. Lee, *The Polyurethanes Book*, John Wiley and Sons: The United Kingdom, Chapter 1, 1-8 (2002).
- 2) J. Scheirs, *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*, John Wiley and Sons: The United Kingdom, Chapter 10, 339-377 (1998).
- 3) K. K. Zia, H. N. Bhatti, I. A. Bhatti: *Reac. Funct. Polym.*, **67**, 675-692 (2007).
- 4) 橋本 保, *高分子*, **57**, pp 350-353 (2008).
- 5) T. Hashimoto, A. Umehara, M. Urushisaki, T. Kodaira, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2766-2773 (2004).
- 6) T. Hashimoto, H. Mori, M. Urushisaki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1893-1901 (2008).
- 7) 橋本 保, 三澤蔵充, 漆崎美智遠, *高分子論文集*, **65**, 178-184 (2008).
- 8) 有機微量分析研究会懇談会編, *有機微量定量分析*, 南江堂, 東京, 452-454, 513-515 (1969)
- 9) S. Aoshima, S. Kanaoka, *Adv. Polym. Sci.*, **210**, 169-208 (2008).