

精密リビングラジカル重合を利用した トリブロック共重合体型機能性ポリウレタンの創製

林 幹大¹・Chen Lei^{1,2}・高須 昭則¹

¹名古屋工業大学大学院 生命・応用化学専攻 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

² College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology
100029 Beijing city Chaoyang District North Third Ring Road 15, China

(第三回 ポリウレタン国際技術振興財団研究助成)

Preparation of functional polyurethane materials with triblock copolymer architecture by utilizing precise living radical polymerization

Mikihiro Hayashi¹, Chen Lei^{1,2}, and Akinori Takasu

¹ Department of Life Science and Applied Chemistry, Graduated School of Engineering,
Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku Nagoya 466-8555, Japan

² College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology
100029 Beijing city Chaoyang District North Third Ring Road 15, China

We here demonstrate the synthesis strategy to prepare triblock copolymer with a polyurethane (PU) middle block through atom transfer radical polymerization (ATRP) method. Diol and diisocyanate compounds are first reacted at an excess diol compounds, generating OH-terminated polyurethanes (PU-OH). By further reacting α -bromoisobutyryl bromide with the OH groups of PU-OH, PU with ATRP initiating groups at the end points (PU-Br) are obtained. Various monomers can be grown from the end points of PU-Br via ATRP, providing triblock copolymer with a PU middle block. We first describe the hydrophobicity enhancement of PU by attaching fluorinated end blocks, which is characterized by contact angle tests, small angle x-ray scattering (SAXS), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Secondly, preparation of triblock copolymer-based PU elastomers is shown, where poly(4-vinylpyridine) blocks are attached to the end of PU for versatile modification of thermal/mechanical properties by utilizing supramolecular interaction of pyridine groups.

KEYWORDS: Polyurethane, triblock copolymer, Atom transfer radical polymerization

1. はじめに

ポリウレタン材料（以下 PU と略称する）は、合成の簡便性や形態多様性（樹脂、エラストマー、発泡体など）に利点を有するため、現代まで汎用高分子材料としての地位を確立してきた。PU は、一般的に、ジイソシアネート化合物と、短鎖ポリオール（鎖延長剤）および長鎖ポリオールとの重付加により合成される。その物性改質や機能化は、用いるジイソシアネート化合物やポリオールの種類、また短鎖/長鎖ポリオール成分の比を吟味するという手法に基づいてなされる¹⁾。一方で、上記のような従来型の手法では、物性改質・機能化には限界があり、現代および将来の高分子材料

の機能化への需要に応え続けていくことは難しい。

本研究では、PU の新たな機能開拓の方法として、PU の両末端に機能性高分子を連結させたトリブロック共重合体の精密合成の方法を紹介する (Scheme 1)。まず、両末端を OH 基とした PU を合成し、その後エステル化反応により ATRP 開始基を導入する (ATRP : 原子移動ラジカル重合)²⁾。これにより、PU の両末端から種々のビニルモノマーが成長させられる。成長モノマーと PU マクロ開始剤との仕込み比により両末端ブロック鎖の長さを調節できるため、その機能制御も可能となる。以下では、フッ素系モノマー (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) や超分子相互作用性モノマー (4-vinylpyridine) を PU の両末端から ATRP を介して成長させたトリブロック共重合体の合成および物性について記述する。

E-mail: hayashi.mikihiro@nitech.ac.jp

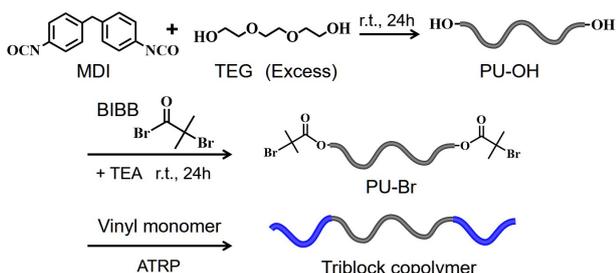


Fig. 1 Synthesis scheme for PU-based triblock copolymer.

2. 結果と考察

2.1 両末端に ATRP 開始基を導入した PU の合成

合成スキームを Fig. 1 に示す。4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI) と triethylene glycol (TEG) を、室温、dimethylformamide (DMF) 中で付加重合させた。その際、TEG を過剰に添加しておくことで、両末端が OH 基となる直鎖状ポリウレタン (PU-OH) を得た (数平均分子量 $M_n \sim 9.3$ kDa、分子量分布 PDI ~ 1.5)。なお、得られた PU は非晶であり、室温でガラス状である。PU-OH の両末端 OH 基と α -bromoisobutyryl bromide (BIBB) を反応させ、両末端に ATRP 開始基を導入した (PU-Br)。これらの合成はすべて $^1\text{H-NMR}$ により確認できている。

2.2 フッ素系ブロック鎖を両末端に有する撥水性 PU の調製

2,2,2-trifluoroethyl methacrylate を PU-Br の両末端から成長させた (触媒: CuBr、リガンド: N,N,N',N'',N'' -pentamethyl diethylene triamine (PMDETA))。マクロ開始剤となる PU-Br とモノマーの仕込み比を変化させ、PU の体積分率が様々に異なるトリブロック共重合体を合成した (Fig. 2a)。以下では、疎水性高分子鎖 poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (PTFEMA) の導入による PU の表面物性の改質について記述する³⁾。スピコートにより作成した薄膜試料に対し、水 (H_2O) およびジヨードメタン (CH_2I_2) に関する接触角の PTFEMA 体積分率 (ϕ_{PTFEMA}) 依存性を Fig. 2b に示す。元々の PU は、水に対する接触角は 74° であったが、 $\phi_{\text{PTFEMA}} = 0.04$ の PTFEMA の導入により 94.7° となり劇的な疎水性の向上がもたらされた。 CH_2I_2 に対する接触角試験のデータも加味し、Owens-Wendt 式より表面自由エネルギー (γ) を求め⁴⁾、 ϕ_{PTFEMA} に対して Fig. 2c にプロットした。元々の PU の γ は 47.6 (mJ/m^2) であったが、 γ は $\phi_{\text{PTFEMA}} \geq 0.16$ で 25.2 (mJ/m^2) に低下した以降、一定である。また、この値は PTFEMA ホモ

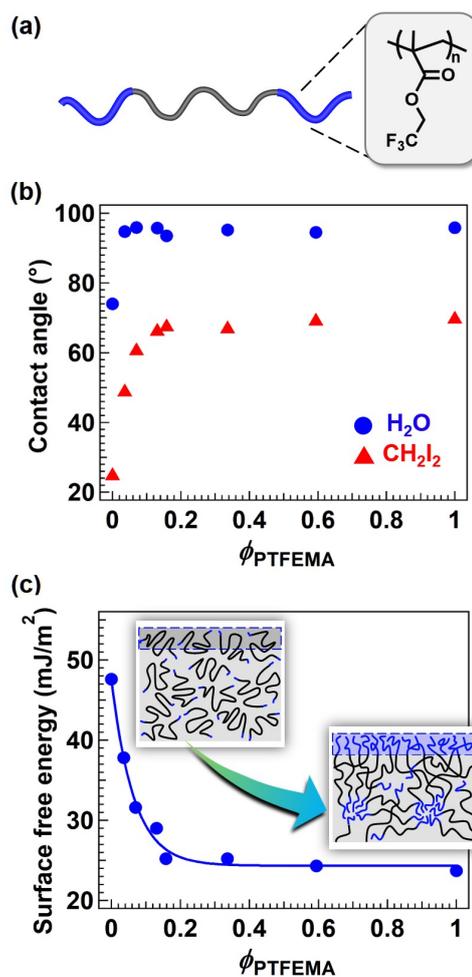


Fig. 2 Schematic of PTFEMA-*b*-PU-*b*-PTFEMA triblock copolymer. Dependence of (b) contact angle and (c) surface free energy on ϕ_{PTFEMA} . For schematic of thin film surface in (c), blue and black chains indicate PTFEMA and PU chains, respectively, where PTFEMA chains gradually appear on the top surface with increasing ϕ_{PTFEMA} .

ポリマーの値 (23.7 mJ/m^2) とほぼ一致する。すなわち、 $\phi_{\text{PTFEMA}} \geq 0.16$ では、薄膜表面は PTFEMA セグメントで覆われており、この結果は X 線光電子分光 (XPS) 測定により確認できている。小角 X 線散乱 (SAXS) 測定では、 $\phi_{\text{PTFEMA}} \geq 0.16$ 以降で、PU と PTFEMA 成分が相分離することを捉えており、表面の性質はブロック共重合体の自己組織化の性質と強い相関があることがわかった。

2.3 超分子相互作用性ブロック鎖を両末端に有する PU エラストマーの調製

4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate) (MDI) と

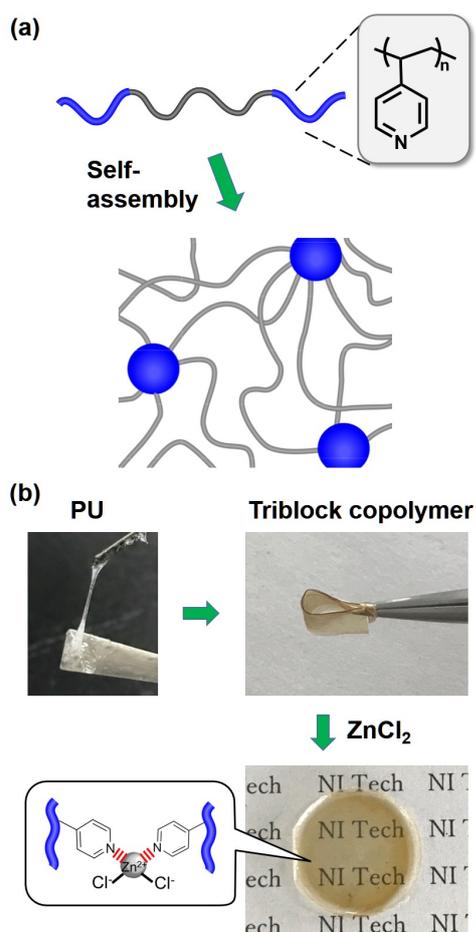


Fig. 3 (a) Schematic of P4VP-*b*-PU-*b*-P4VP triblock copolymer. (b) Macroscopic appearance of PU, triblock copolymer, and the blend with ZnCl₂.

polyethylene glycol (PEG、 $M_n \sim 400$ Da) を、室温、DMF 中で付加重合させた。PEG を過剰に添加しておくことで、両末端が OH 基となる直鎖状ポリウレタン (PU-OH) を得た。上述に倣い、ATRP 開始基を末端に導入した後、4-vinylpyridine を両末端から成長させた (Fig. 3a)。得られたトリブロック共重合体における PU の M_n は 34 kDa、poly(4-vinylpyridine) (P4VP) の M_n は 10 kDa であった。ここではジオール化合物として PEG を用いたため、本 PU は室温で流動性を有する液状ポリマーであったが、4VP を成長させた後は、柔軟なエラストマーとなった (Fig. 3b)。この結果から、構成ポリマーの自己組織化により、室温でガラス状の P4VP が架橋相、熔融状態の PU が橋架け鎖となる網目構造の形成が示唆される (Fig. 3a)。

P4VP の側鎖ピリジン基は、金属塩と配位結合を形成することが知られている⁵⁾。そこで、金属塩として塩化亜鉛 ZnCl₂ を用い、DMF を用いた溶媒キャスト法

によりトリブロック共重合体と混合した。得られた試料は巨視的に均一であり、金属塩の凝集はなかった (Fig. 3b)。フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定でピリジン基と ZnCl₂ 間での配位結合が形成されたことが確認できたため、添加した ZnCl₂ は選択的に P4VP 相に導入されたことがわかった。金属塩の添加により、P4VP 相のガラス転移温度が上昇しており、本方法は PU を成分としたエラストマーの熱耐性上昇に有効であることがいえる。今後は引っ張り試験や動的粘弾性測定により力学物性を調査していく。さらに、ピリジン基と水素結合を形成する化合物や、熔融 PU・ガラス状 PU をトリブロック共重合体と混合することで、架橋ドメインおよび熔融 PU マトリックスを改質し、より広範な熱・力学物性の制御方法を模索していく。

3. まとめ

本研究では、ATRP を利用したトリブロック共重合体型ポリウレタンの合成法を確立した。本手法では、所望のビニルポリマーをポリウレタンの両末端に配置することが可能で、且つその分子量 (長さ) を簡単に調節できるという特長がある。上述では、疎水性ブロック (PTFEMA) および超分子相互作用性ブロック (P4VP) をポリウレタンの両末端に導入したポリウレタンの機能化法について紹介した。現在は、両末端ブロック (P4VP) における超分子性相互作用を活かした、ポリウレタンエラストマー材料の熱/力学物性に関する物性改質/向上について詳細に研究中である。なお、本研究は、ポリウレタン国際技術振興財団によりご支援いただいたものである (謝辞)。

文献

- 1) 例えば Fernandez-d'Arlas, B.; Eceiza, A., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2016**, *54* (7), 739-746.
- 2) 例えば Koga, M.; Abe, K.; Sato, K.; Koki, J.; Kang, S. M.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M., *Macromolecules* **2014**, *47* (13), 4438-4444.
- 3) Chen, L.; Hayashi, M.; Takasu, A., *Polymer* **2019**, *172*, 312-321.
- 4) Owens, D. K.; Wendt, R. C., *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- 5) 例えば Hayashi, M.; Shibata, K.; Kawarazaki, I.; Takasu, A., *Macromol. Chem. Phys.*, **2018**, *219*, 1800127.