

最重安定元素ビスマスを基盤とした高放射線吸収性・ 高屈折率ポリウレタン素材の開発

松村吉将・菊田航平・落合文吾

山形大学 大学院理工学研究科 〒992-8510 山形県米沢市城南4丁目3-16

Development of High Radiation Absorbing and High Refractive Polyurethane Based on Bismuth, the Heaviest Stable Element

Yoshimasa Matsumura, Kohei Kikuta, and Bungo Ochiai

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University,
4-3-16 Jonan, Yonezawa, 992-8510, Yamagata, Japan

For the development of novel high radiation absorbing and high refractive polyurethane, we investigated the synthesis and polymerization of bismuth-containing monomers. First, we hybridized bismuth with urethane by radical polymerization of bismuth methacrylate with an acrylate dimer possessing urethane skeleton. The refractive index and X-ray shielding of bismuth-containing polymer were higher than that of an analogous bismuth-free polymer. Additionally, the bismuth-containing polymer exhibited photochromic property. Then, we designed the bismuth-containing trihydroxy monomers. For example, bismuth hydroxypivalate was obtained by the reaction of triphenylbismuthine with hydroxypivalic acid. However, its polyaddition with diisocyanate did not proceed.

KEYWORDS: bismuth, polyurethane, refractive index, X-ray shielding, photochromism

1. はじめに

第15族の高周期元素であるビスマスは、厳密には放射性元素に分類されているが、その半減期は190京年と、宇宙の年齢よりも遥かに長いため、事実上の最重安定元素とみなすことができる¹⁾。また、金や鉛などと同じ高周期元素であるにもかかわらず、安価で毒性が低いため、さまざまな材料への応用が検討されており、身近な例では、次サリチル酸ビスマスが胃腸薬の有効成分として使われている。さらに、ビスマスは高い原子屈折率や放射線吸収性など、高周期元素に特有な性質も有しているため、汎用ポリマー材料、例えばポリウレタンなどと分子レベルで複合することができれば、ウレタン由来の柔軟性・耐衝撃性とビスマス由来の高屈折率・放射線吸収性を併せ持った新規機能性材料の合成が期待される。しかしながら、有機化合物、主にポリマーとの複合化については、炭素-ビスマス(C-Bi)結合が弱い^{2,3)}ためか、報告例は用途を問わず

数例に限定されている^{4,7)}。そのため、ビスマス含有ポリウレタンの開発には安定なモノマーの設計が必要である。

我々は、酢酸ビスマスなどのビスマスカルボキシレート錯体がある程度安定かつ合成が容易^{8,9)}ということに着目し、ラジカル重合性官能基を有するビスマスカルボキシレートモノマーの合成を検討してきた。このモノマーを汎用性ラジカル重合性モノマーである、*N,N*-ジメチルアクリルアミドと混合し、光ラジカル重合により硬化させることで透明なフィルムが得られることを明らかにしている。このフィルムはビスマス含有量が高いほど屈折率が向上したため、高屈折率ポリマーの設計に有効である。本稿では、ビスマスを含有するポリウレタンの合成を実施したので報告する。

2. 結果と考察

2.1 ラジカル重合によるビスマスとウレタンの複合化

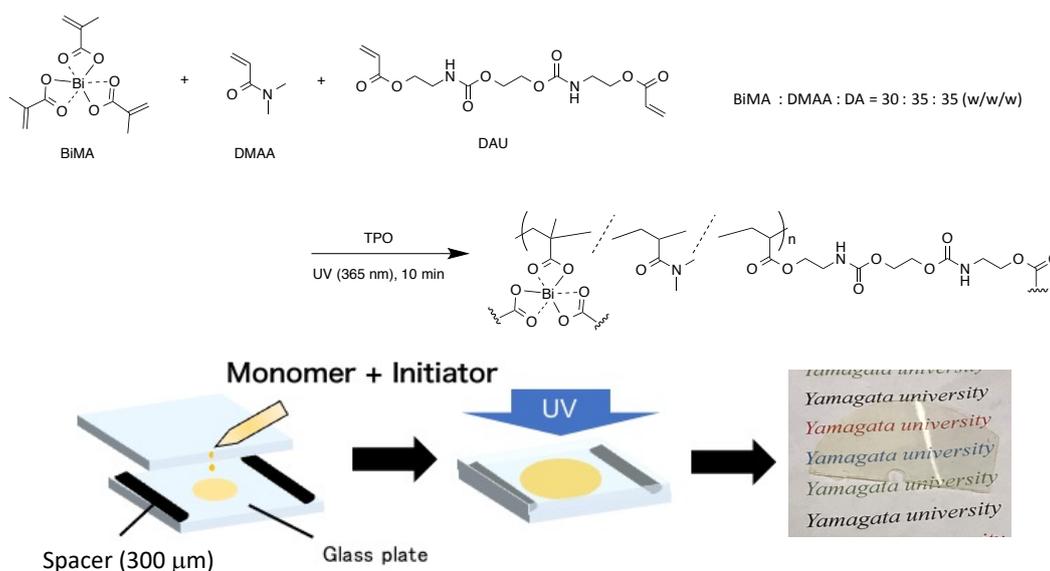
まずは、ビスマスカルボキシレートとウレタン結合

E-mail: y.matsumura@yz.yamagata-u.ac.jp

の共存が可能であるのかを調査するために、ウレタン結合を有するアクリルモノマー (DAU) とメタクリル酸ビスマス (BiMA) とをラジカル重合によって硬化させ、複合フィルムを作製した (Scheme 1)。なお、BiMA は DAU にほとんど溶解しなかったため、*N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMAA) を加えることで均一なモノマー液を調整した。例えば、BiMA、DMAA、DAU を重量比で 30 : 35 : 35 で混合し、光開始剤として Omirad TPO H を加え、365 nm の光を 10 分間照射する方法で、ポリマーフィルム (Film 1) を作製した。なお、比較対象として BiMA を加えることなく、DMAA と DAU を重量比で 50 : 50 で硬化させたビスマス不含有のサンプル (Film 2) も併せて作製した。得られたフィルムは、IR 測定から、 3300 cm^{-1} と 1710 cm^{-1} 付近にウレタン結合に由来するピークを観測できた。

次に、作製したフィルムの屈折率および X 線の透過率を評価した (Table 1)。屈折率は僅かであるが、ビス

マス含有する Film 1 の方が大きかったため、ビスマスの導入による屈折率の向上が示唆される。また、X 線の透過率試験を小角 X 線散乱分析装置を用いて Cu K α の透過率から算出したところ、ビスマス含有する Film 1 の方は 23.4% しか透過せず、ビスマス非含有フィルムの 77.4% よりも大幅に低かった。この結果より、ビスマスの導入により X 線を遮蔽できることが明らかになった。さらに、Film 1 は UV 光を照射すると色が黄色へと変化し、照射後 3 日程度放置すると元の透明フィルムへ戻ることが明らかになった (Figure 1)。このフォトクロミズム特性は、ビスマス含有しない Film 2 からは観測できなかったことから、フィルム中に含まれるビスマスに由来するものである。以上より、ビスマスとポリウレタンは複合することが可能であり、さらにビスマスに由来する様々な機能が期待される。



Scheme 1. Preparation of bismuth-containing urethane film.

Table 1. Refractive index and X-ray transmittance property of urethane films

Sample ^{a)}	Refractive index (n_D)	Abbe's number (V_D)	X-ray transmittance (%) ^{b)}
Film 1	1.54	59.1	23.4
Film 2	1.50	54.3	77.4

^a Thickness: 300 μm , ^b Transmittance ratio of Cu K α evaluated by X-ray diffractometer.

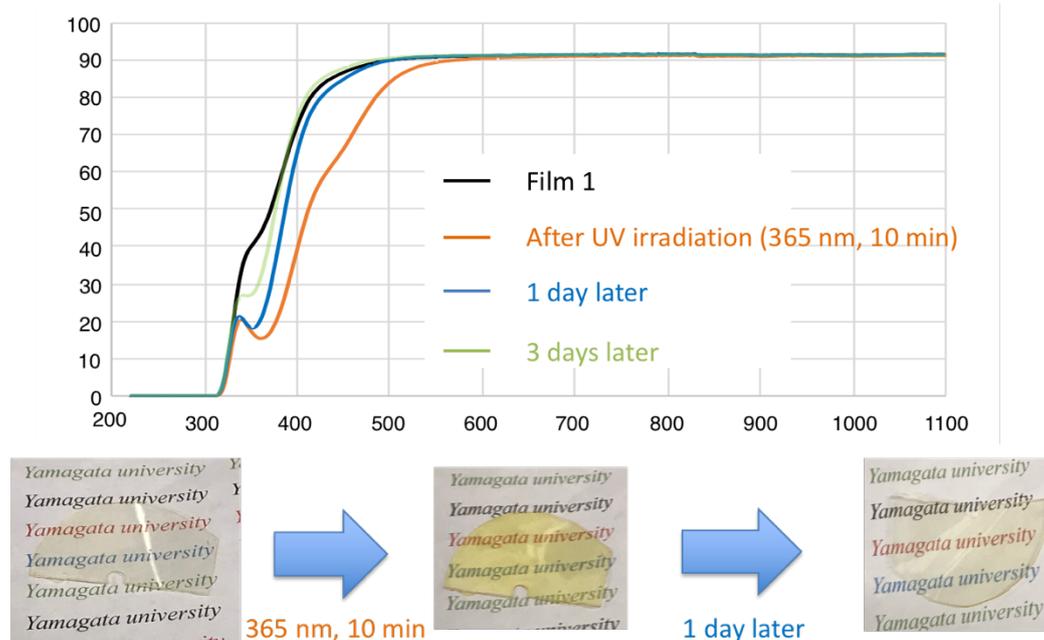


Figure 1. (a) Transmittance spectra and (b) photo images of Film 1.

2.2 ヒドロキシ基を有するビスマスカルボキシレートモノマーの合成と重合

ビスマスとウレタンの共存が可能であることが明らかになったので、イソシアネートとの重付加に向けたアルコール性ビスマスモノマーの合成を検討した。既報⁸⁾を参考に、トリフェニルビスマスに対し、3当量のヒドロキシピバル酸を THF 溶媒中で 24 時間加熱還流することで、ヒドロキシピバル酸ビスマス (BiHPA) を収率 31% で得た。この化合物は熱や光に対しては安定だったが、吸湿性が高く、また加水分解性を有していた。そのため、イソシアネートとの重付加は困難であった。以上より、ビスマス含有ポリウレタンの合成にはより安定なモノマーの設計が必要であることが明らかになった。

3. まとめ

本研究は、ビスマスが分子レベルで複合された新しいポリウレタン素材の開発を目的としたものである。初めにウレタン結合を有するジアクリレートモノマーとメタクリル酸ビスマスをラジカル重合することでポリマーフィルムを作製した。得られたフィルムより、ビスマスを複合することで、屈折率と X 線遮蔽性が向上するだけでなく、フォトクロミズム特性も発現することが明らかになった。

次に、シンプルなビスマスカルボキシレートモノマーを合成したが、安定性の問題からポリウレタンの合成には至らなかった。今後はより安定なビスマスカ

ルボキシレートモノマーの構造を検討することで、新規機能性ポリウレタン素材を実現したい。

謝 辞

本研究は、公益財団法人 ポリウレタン国際技術振興財団の助成を受けて実施しました。関係各位に御礼申し上げます。

文 献

- 1) P. Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc, J. P. Moalic, *Nature*, **2003**, 422, 876.
- 2) W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, **1979**, 11, 187.
- 3) 俣野善博, *有機合成協会誌*, **2001**, 59, 834.
- 4) J. Fritsch, D. Mansfeld, M. Mehring, R. Wursche, J. Grothe, S. Kaskel, *Polymer*, **2011**, 52, 3263.
- 5) J. Henlea, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 4964.
- 6) H. Tamber, J. Smid, I. Cabasso, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1335.
- 7) S. K. Suresh, I. Cabasso, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1988**, 26, 3251.
- 8) P. C. Andrews, G. B. Deacon, P. C. Junk, I. Kumar, M. Silberstein, *Dalton Trans.*, **2006**, 4852.
- 9) L. Miersch, T. Ruffera, M. Mehring, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 6353.
- 10) R. Bentley, *Nat. Prod. Rep.*, **2006**, 23, 1046.
- 11) B. E. Bryant, C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 5351.
- 12) M. S. Masoud, S. A. El-Thana, A. El-Enein, *Trans. Met. Chem.*, **1989**, 14, 155.