

主鎖と側鎖にエーテル基を含む 脂肪族ポリウレタンの合成とその特性評価

(山形大院・有機)○佐野麻衣、(山形大・FROM, 九大・先端研)田中賢
(山形大院・理工)井上裕人、(東大院・工)福島和樹

【緒言】 血液適合性などの生体親和性と伸縮性を備えたソフトマテリアルは、人工血管をはじめとして様々な応用が期待されている。これまでに 2-methoxyethyl 2,2-bis(methyloyol)propionate (ME-MPA) を構成単位に含む脂肪族ポリカーボネート PMEMTC^[1] と hexamethylene diisocyanate (HDI) からなるセグメント化ポリウレタン PU-CME が開発され、その低血小板粘着性と伸縮性が確認されている。^[2] これらは側鎖末端のメトキシ基の水和の寄与が大きい。一方で、ポリエチレングリコール (PEG) のように、主鎖にエーテル基を導入することは、生体親和性の向上に有用と考えられる。本研究では、Figure 1 に示したように、ジエチレングリコール (DEG) と ME-MPA を用いて、ポリウレタン PU-MEH を合成し、その特性評価を行った。

【実験】 既報を参考に ME-MPA を合成し、^[1] これと DEG、HDI を種々の混合比でアセトニトリル中に溶解させ、有機酸触媒として diphenyl phosphate (DPP) を用いて、70℃ にて重付加反応を行った。その後、合成したポリマーは、ポリエチレンテレフタレート (PET) 基板上にスピンコートし、水接触角測定を行った。また、示差走査熱量測定 (DSC) を行い、各ポリマーの熱特性について調べた。

【結果・考察】 Table 1 にポリウレタン PU-MEH_{xyz} の合成結果を示した。x, y, z は各モノマーの仕込み比(モル)に相当する。重合から 4-5 時間を経過すると反応溶液が固化してくるが、ME-MPA の増加によって緩和した。また、HDI がすべて消費されるのには 20 時間必要であった。生成ポリマー中の ME-MPA の組成は仕込み比より若干減少しており、DEG との反応性の違いが示唆された。得られた PU-MEH はすべてやや伸縮性のある固体として得られ、ウレタン結合による分子間水素結合の効果が見られた。柔軟性の増加傾向が見られた。ただし、THF への溶解性は限定的で SEC による分子量の評価は可溶部みの結果となった。生成ポリマーの DSC 測定の結果、ガラス転移温度(T_g)は -8 - 10℃ で観測され、PMEMTC (-20℃) や PU-CME (-15℃) と比べて高い値となった。また、スピンコート膜の水接触角は、40 - 50°を示し、PMEMTC (60°) や PU-CME (76°) よりも大幅に親水的な表面であることがわかった。

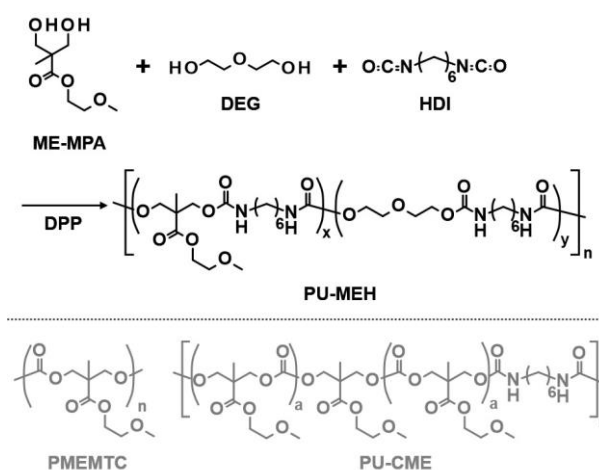


Figure 1. Synthesis of PU-MEH.

Table 1. Characteristics of PU-MEH_{xyz}^a.

polymers	Rxn time (h)	Conv. ^b (%)	Composition ^c (ME-MPA:DEG)	$M_n^{d,e}$ (g/mol)	$\bar{D}_M^{d,e}$	Yield (%)	T_g^f (°C)	Contact angle (degree ± SD) ^g
PU-MEH ₁₁₂	20	>99	0.9 : 1.0	5,900	1.90	32.8 ^e	-8.2	53.1 ± 1.3
PU-MEH ₂₁₃	5	85	1.8 : 1.0	3,400	2.40	76.4	10.2	53.0 ± 0.55
PU-MEH ₃₁₄	5	84	2.3 : 1.0	3,100	2.19	65.5	5.2	42.9 ± 0.68

^aPolyaddition is performed, using DPP (8.0 mol%) relative to HDI. ^bconversion of HDI determined by ¹H NMR.

^cdetermined by ¹H NMR. ^ddetermined by SEC (THF). ^eonly for soluble fraction. ^fdetermined by DSC. ^gn = 5.

<参考文献> [1] Fukushima et al., *Eur. Polym. J.*, **95**, 728-736 (2017). [2] Fukushima et al., *Biomacromolecules*, **18**, 3834-3843 (2017).

Synthesis and Characteristic Evaluation of Aliphatic Polyurethane Containing Ether Group in Main and Side Chain, Mai SANO¹, Yuto INOUE², Masaru TANAKA^{3,4}, Kazuki FUKUSHIMA⁵: ¹Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, ²Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, ³Frontier Center for Organic Materials (FROM), Yamagata University, ⁴Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University. ⁵Department of Chemistry and Biotechnology, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, phone: 03-5841-7306, E-mail: k_fukushima@chembio.t.u-tokyo.ac.jp