

弾性を有するポリウレタンイミドの合成および物性に関する研究

愛知工業大学 工学部

○小木曾哲哉・山田充宏・近藤真行・井上眞一

[緒言および背景]

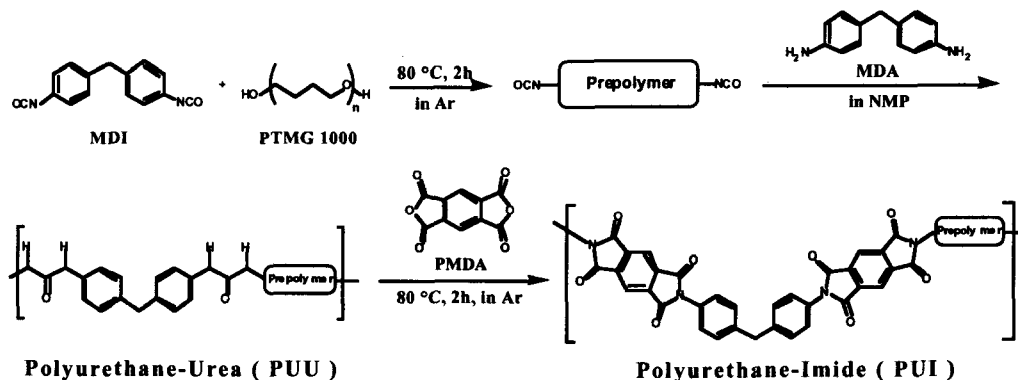
ポリウレタンエラストマー (PUE) は汎用性の高い有機高分子材料の一つで、一般的にゴム弾性、接着性および耐摩耗性に優れるが、耐熱性および耐候性に劣るとされている。この欠点を補うために多くの研究がなされてきており、近年、注目を集めているものにゾル-ゲル法を用いた有機-無機複合化が挙げられる。しかし、この手法も工業的にはコスト面あるいは成形加工性に大きな問題を抱えている。解決法を模索するなかで有機-無機複合化とは異なり、有機材料中で最も耐熱性に優れ、かつ耐候性および耐溶剤性にも優れるポリイミド (PI) と PUE との複合化により得られる耐熱性に優れた有機高分子材料のポリウレタンイミド (PUI) に注目した。ポリアミド酸とポリウレタンプレポリマーとからの PUI の合成についてはすでに報告がなされており、耐熱性の向上も認められているが¹⁾²⁾、やはり PI の樹脂的性質を強く示し、エラストマーの性質および成形加工性などに問題点を抱えるとされている。このように、耐熱性とエラストマー的性質とを兼ね備えたウレタン材料に関する報告例は非常に少なく、ほとんど無いと言って過言ではない。

そこで、当研究室ではすでにポリイミドエラストマーの合成に成功しているウレア経由法³⁾を用いて、耐熱性を有し弾性に優れた PUI の合成を試みた。その結果、得られた知見について報告する。

[実験]

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) およびポリオキシテトラメチレングリコール分子量 1000 (PTMG 1000) をアルゴン雰囲気、80 °C で 2 時間反応させることにより両末端にイソシアナート基を持つウレタンプレポリマー (NCO / OH = 1.75) を調製した。得られたウレタンプレポリマーを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中、4,4'-ジフェニルメタンジアミン (MDA) と反応させ、ポリウレタンウレア (PUU) 溶液を調製した。PUU 溶液にピロメリット酸二無水物 (PMDA) を加え、アルゴン雰囲気、150 °C で 2 時間反応させることにより PUI 溶液を調製した。シート化は、得られた PUI 溶液を 150 °C で 1 時間、遠心成形を行ったのち、デシケーター中で 4 時間減圧処理 (200 °C / 2 ~ 3 mmHg) することにより行った。反応式を Scheme 1 に示す。

Scheme 1. Synthesis of Polyurethane-Imide



[結果および考察]

イミド化の確認は赤外吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルにより行った。Figure 1 に透過法による IR スペクトルを、Figure 2 に CP MAS 法による ^{13}C NMR スペクトルを示す。IR スペクトルでは 1780 cm^{-1} および 1730 cm^{-1} にイミド基のカルボニル基に起因する伸縮振動、 1380 cm^{-1} にイミド基の C-N に起因する伸縮振動および 740 cm^{-1} にカルボニル基の変角振動による吸収が、 ^{13}C NMR スペクトルでは $115\sim 145\text{ ppm}$ にイミド基の芳香核炭素の吸収ピークおよび 165 ppm にイミド基のカルボニル炭素の吸収ピークが現れ、IR スペクトルおよび ^{13}C NMR スペクトルともにウレア基に起因するピークは現れずイミド化の完結が確認された。

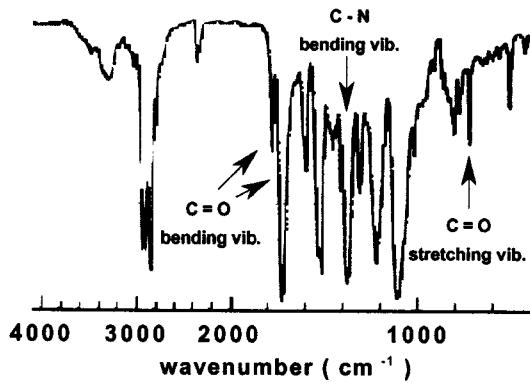


Figure 1. IR spectrum of PUI .

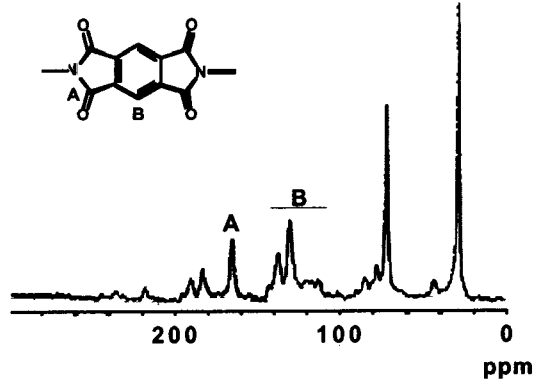


Figure 2. ^{13}C NMR spectrum of PUI .

PUI および PUU の引張試験から得られた応力 - ひずみ曲線 (S - S 曲線) を Figure 3 に、示差走査熱量測定の結果 (DSC 曲線) を Figure 4 に示す。S - S 曲線において、PUI は破断伸び 520% および破断強度 54.4 MPa を示し、破断伸びでは先駆体である PUU (580%) の 90% と減少し、破断強度は PUU (22.0 MPa) の約 2.5 倍の値を示した。初期モジュラスにおいて、PUI は樹脂的な挙動を示し応力は増加傾向にあるものの、エラストマー的な性質を失うほどのものではない。また、

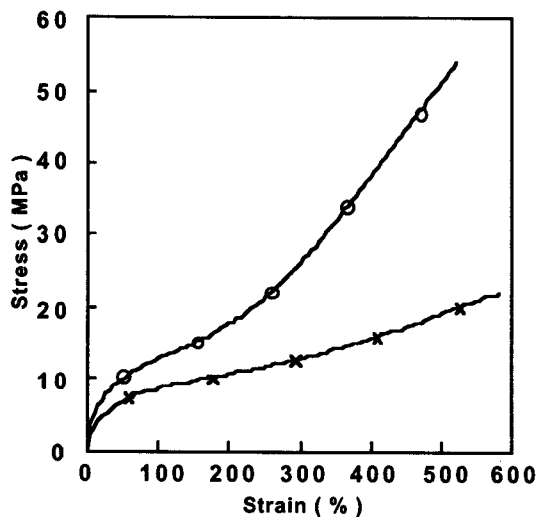


Figure 3. Stress - Strain curves of PUI and PUU; (○ : PUI, × : PUU).

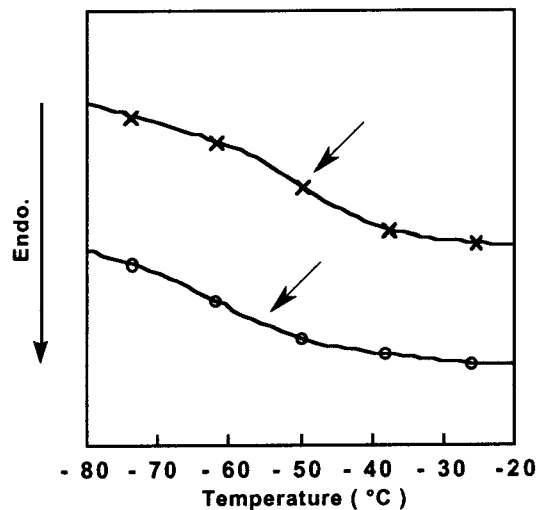


Figure 4. DSC curves of PUI and PUU; (○ : PUI, × : PUU).

高伸長領域 (200%以上)では緩やかな伸長結晶化と思われる挙動を示している。これは、イミド基の凝集によってソフトセグメントへの束縛の少ない構造をとるためと推察される。DSC曲線においても、PTMGのガラス転位温度 (T_g) は PUU に比べ低温側にみられ相分離状態にあり、ハードセグメントによるソフトセグメントの束縛が起りにくい構造をとることを暗示している。

次に、PUIのハードセグメント(イミド基)の割合がエラストマー的な性質におよぼす影響について検討した。PTMG 1000 に対する MDI のモル比を変化させることにより、分子量が変化したウレタンプレポリマーを調製し、PUIのハードセグメントの割合を変化させた。試薬のモル比および合成されたPUI中のハードセグメントの割合を Table 1 に示す。ハードセグメントの割合の増加にともない褐色を強く帯びたPUIシートが得られた。S-S曲線を Figure 5、DSC曲線を Figure 6 および膨潤試験の結果を Figure 7 に示す。

Table 1. Compositions of PUI

Sample name	MDI	PTMG 1000	MDA	PMDA	Hardsegment (wt %)
PUI 26	1.50	1.00	0.50	1.00	26
PUI 35	1.75	1.00	0.75	1.50	35
PUI 41	2.00	1.00	1.00	2.00	41
PUI 47	2.25	1.00	1.25	2.50	47

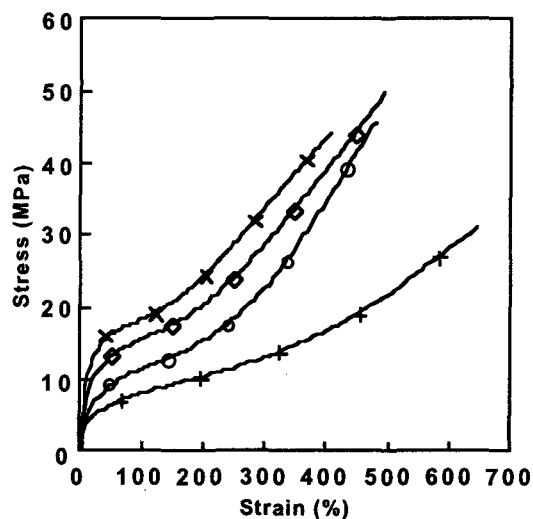


Figure 5. Stress - Strain curves by the influence of the imide group rate; (+ : PUI 26, O : PUI 35, ◇ : PUI 41, × : PUI 47).

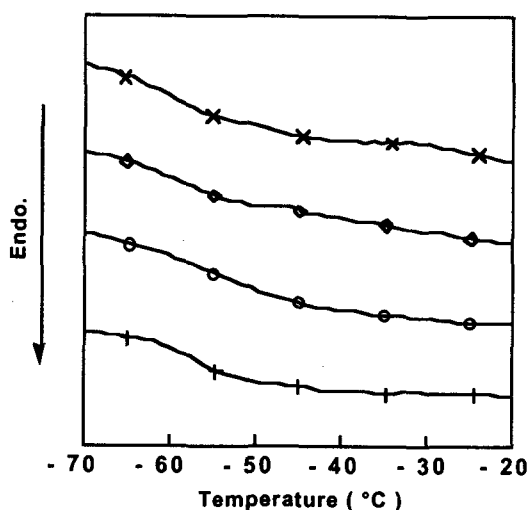


Figure 6. DSC curves by the influence of the imide group rate; (+ : PUI 26, O : PUI 35, ◇ : PUI 41, × : PUI 47).

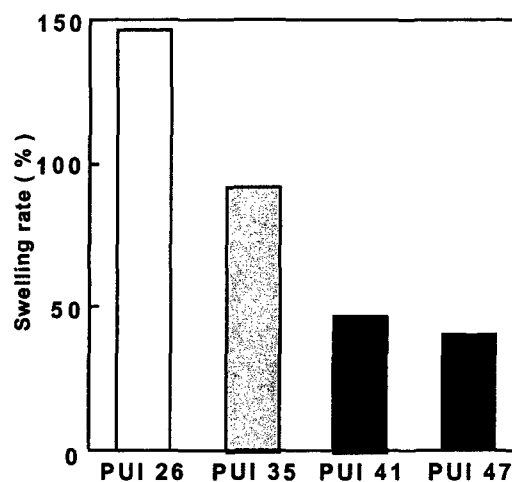


Figure 7. Swelling test by the influence of the imide group.

ハードセグメントの割合を増加させると、初期モジュラスも増加し、樹脂的な挙動を強く示すようになるが、ハードセグメントの割合がポリマー成分の半分未満では PUE の性質が優位的に示され、エラストマー的な挙動を維持した。またハードセグメントの割合の増加によって、エラストマー的な挙動範囲は減少するが、これはイミド基の凝集によって相混合がより強くなり、ハードセグメントによるソフトセグメントへの束縛が強くなるためであると考えられる。T_g はハードセグメントの割合には影響せずほとんど変化を示さなかった。さらに膨潤度の減少からは網目鎖密度の増加が推察され、イミド基の導入により PUE に樹脂的な特性が付与されたことを示唆した。

[結論]

従来法で得られる PUI は PI のイミド基の樹脂的性質が強く現われ、エラストマー的な性質は抑制される。この理由としては、ポリアミド酸とウレタンプレポリマーとから得られる PUI では PI がハードセグメントとして導入されるためソフトセグメントが束縛されることなどが考えられる。そこで、従来に比べウレタン鎖に一定の間隔でハードセグメントに起因するイミド基を導入させることが可能な合成法としてウレア経由法を選択した。その結果、エラストマー的な性質を維持しつつ機械的強度を増加させることに成功した。ハードセグメントによるソフトセグメントへの束縛が起こりにくい構造をとるためであると推察されるが、以後十分な検討が必要である。

- 1) M.Zuo; T.Takeichi : *J.Polymer.Sci.:Part A : Polym. Chem.*, **35**, 3745 (1997).
- 2) M.Zuo; Q.Xiang; T.Takeichi: *Polymer*, **39**, 6883 (1998).
- 3) K.Asai; S.Inoue; H.Okamoto: *J.Polym.Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 715-723 (2000).

Synthesis of Polyurethane-Imide by the Polyurethane-Urea method and it's Physical Properties

Tetsuya Kogiso, Mitsuhiro Yamada, Masayuki Kondo, and Shin-ichi Inoue

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology,
1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, 470-0392 Japan

Tel: 0565-48-8121 (Ext 2211) Fax: 0565-48-0076 e-mail: sh-inoue@aitech.ac.jp

Polyurethane-imide (PUI) was synthesized from pyromellitic anhydride (PMDA) and polyurethane-urea (PUU) which was prepared from 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI) and polytetramethyleneoxyglycol (PTMG 1000). The completion of imidization was confirmed by IR and ¹³C NMR. The physical properties, such as modulus, tensile strength, glass transition temperature (T_g) and swelling rate, of the obtaining PUI were measured. As the result, it was clear that the mechanical strength was increased and the elastmeric property was kept.