

# 熱可塑性ポリウレタンイミドの合成

愛知工大工1・ニッタ2 ○上田 知宏1 西尾 智博2 笠崎 敏明2 井上 眞一1

## 1. 要旨

溶媒を用いないバルク法により、ポリウレタンイミド (PUI) を合成した。イミド化の確認は ATR 法による IR スペクトル測定により行った。また、熱可塑性の発現は動的粘弾性 (DMA) および PUI シートを加熱冷却することにより行い、さらに、膨潤試験および分子軌道計算ソフトである Gaussian 09W (理論/基底関数 B3LYP/6-31G(d)) による計算から構造と熱可塑性との関係について検討を行った。

## 2. 緒言

PUI は耐熱性に優れたポリイミド (PI) と成型加工性に優れたポリウレタン (PU) とを複合化したものである<sup>1-3)</sup>。PI と PU とを複合化したことにより、材料 (PUI) の成型加工性は向上したものの、工業展開にはまだ多くの問題点を残している。なかでも将来、工業展開を目指すためには熱可塑性を付与させることが重要な課題であろう。そこで、本研究では高価な溶媒である N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を用いずコストパフォーマンスに優れたバルク法を用いて、熱可塑性 PUI の合成を試みるとともに、熱可塑性と構造との関係について検討を加え、得られた知見を報告する。

## 3. 実験

還流冷却器、かくはん機、ガス導入管を付した 100mL 四ツロセパラブルフラスコに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、各種ポリオール (PTMG1000, PCL1000, PCD1000) および各種テトラカルボン酸二無水物 (ODPA, PMDA) を適量秤取り、80°C で 30 分間かくはんしたのち、各種ジアミン (ODA, MDA) を加え、80°C で 2 時間かくはんすることにより、ポリマーを得た。得られたポリマーを減圧下 (267 - 400Pa)、100°C で 24 時間処理したのち、ロールを用いて均一に練り、150°C で加圧 (15MPa) することによりシート成型し、減圧下 (267 - 400Pa)、200°C で 4 時間処理することにより熱可塑性 PUI を得た。

## 4. 結果および考察

合成した PUI シートの IR スペクトルを Figure 1 に示す。1780 cm<sup>-1</sup> 付近にイミド基のカルボニルの特性吸収帯が観測された。Figure 2 に DMA の結果を示す。貯蔵弾性率 (E') から PMDA を用いた PUI すべてにゴム状平坦領域の存在が確認されたが、ODPA を用いるとゴム状平坦領域が消失した。これは ODPA を用いた PUI シートを加熱すると溶解するため、貯蔵弾性率が低下して、ゴム状平坦領域が消失したと考えられる。Table 1

に各種テトラカルボン酸二無水物、ジアミンおよびポリオールを用いた合成結果を示した。熱可塑性が発現したものには○印を、熱可塑性が発現しなかったものには×印を記した。ジアミンおよびポリオールは熱可塑性の発現に影響をおよぼさないが、テトラカルボン酸二無水物が熱可塑性の発現に大きく影響することが明らかになった。Table 2に膨潤試験の結果を示す。PMDAを用いたPUIより、ODPAを用いたPUIの方が膨潤率が高い結果となった。これは、PMDAを用いたPUIの方が平面構造をとることにより $\pi$ - $\pi$ 相互作用によるパッキングが強くなり、高次構造が緻密になっていることを示している。一方、ODPAを用いたPUIは二つの芳香族環の間に介在する酸素原子により分子が立体構造となることにより $\pi$ - $\pi$ 相互作用が阻害されパッキングが弱くなり、PUIの高次構造が疎密になっていることを示唆している。Figure 3に分子軌道計算ソフトのGaussianを用いて、PMDAを用いたPUIおよびODPAを用いたPUIの構造の最適化したものを示す。PMDAは芳香族環とイミド基とがほぼ同一平面状に存在し、MDIおよびPMDAの芳香族環と効率よく $\pi$ - $\pi$ 相互作用を形成しており、このことから、PMDAを用いるとPUIは動きづらくなり熱可塑性の発現が阻害されることを示唆している。一方、ODPAは二つの芳香族環の間に介在する酸素原子により、芳香族環とイミド基とが同一平面上に存在しておらず、MDIおよびODPAの芳香族環と効率よく $\pi$ - $\pi$ 相互作用が形成できておらず、PUIは動きやすく熱可塑性を発現する可能性を示唆している。これは、DMAおよび膨潤試験の結果と良い一致を示す。

## 5. まとめ

酸二無水物にODPAを用いるとPUIに熱可塑性が付与できることが明らかになった。これは、ODPAがイミド化されることにより構造変化に大きく影響し、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を減少させPUIの分子鎖にフレキシビリティを与えることで熱可塑性の発現が可能となったと考えられる。熱可塑性PUIの耐熱性は低下したが、工業展開において特に重要である熱可塑性を付与することで成型加工性は格段に上昇した。今後は、PUの原材料あるいはPIの原材料を変えることで200℃付近での耐熱性を維持した熱可塑性PUIの合成をめざす。

## 6. 参考文献

- 1) T. Kogiso and S. Inoue, *J. Appl. Polym. sci.*, 115, 2010, 242-248.
- 2) M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer*, 40, 1999, 5153-5160.
- 3) T. Takeichi and K. Ujiie *Polymer*, 46, 2005, 11225-11231.

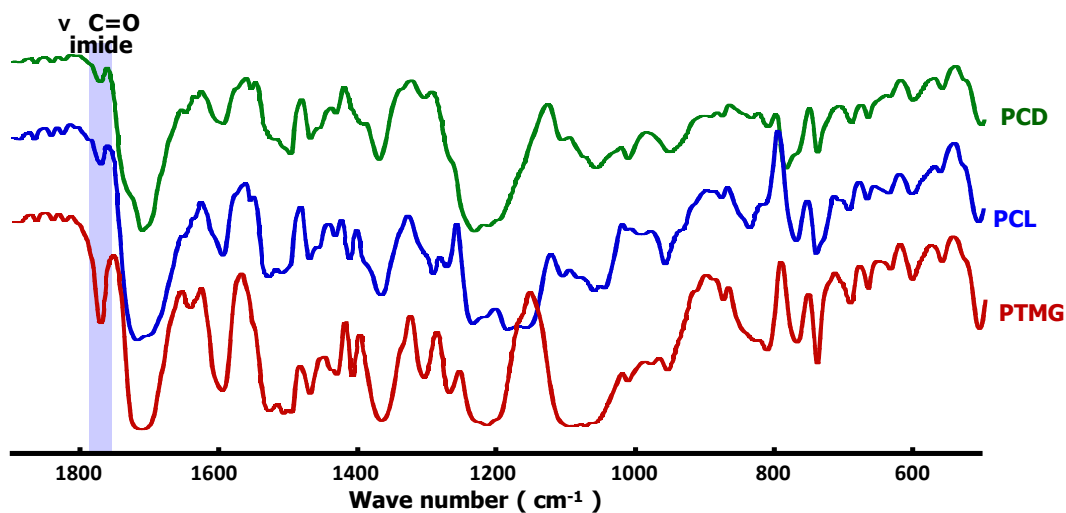


Figure 1. IR spectra of thermoplastic PUIs : PCD( green line ), PCL( blue line ), PTMG ( red line )

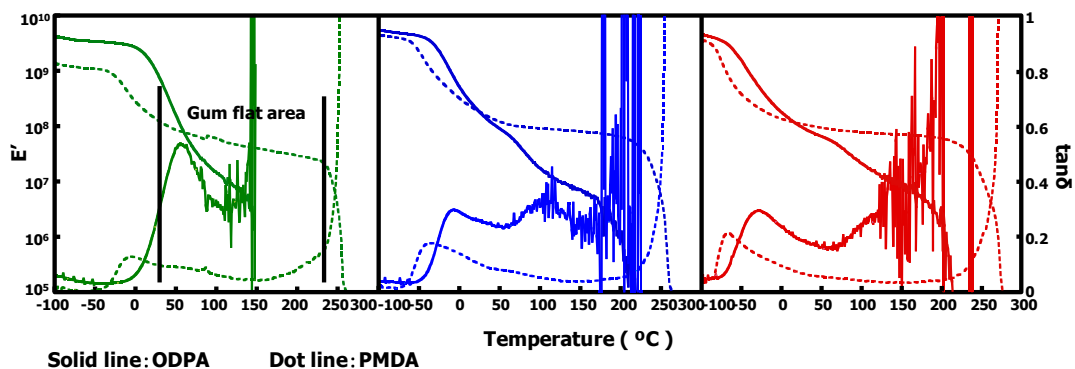


Figure 2. Dynamic mechanical analyses ( DMA ) of thermoplastic PUIs : PCD( green line ), PCL( blue line ), PTMG ( red line )

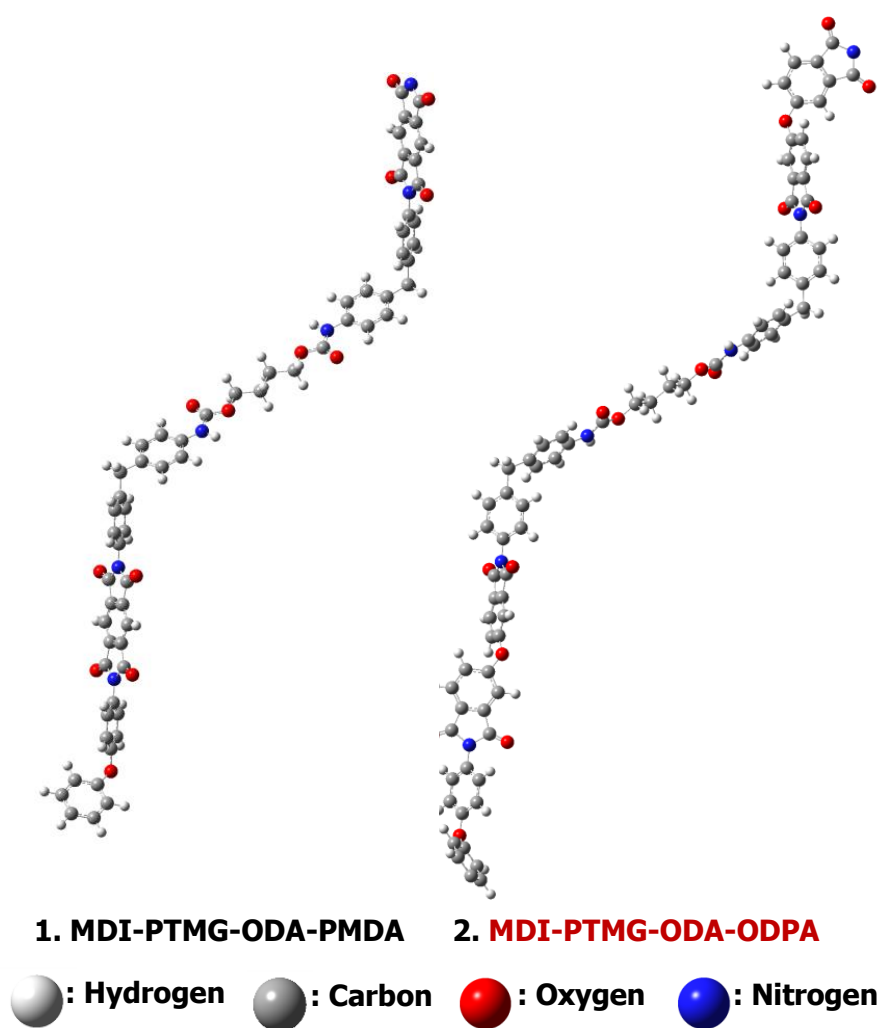
Table 1. Thermoplasticity of PUIs

	PCD	PCL	PTMG
ODPA-ODA	○	○	○
ODPA-MDA	○	○	○
PMDA-ODA	×	×	×
PMDA-MDA	×	×	×

○ : Thermoplasticity × : Not Thermoplasticity

**Table 2.** Swelling test of PUIs

acid dianhydride - diamine	polyol	Swelling rate (%)
ODPA - ODA	PCD	181
	PCL	167
	PTMG	201
PMDA - ODA	PCD	147
	PCL	139
	PTMG	139



**Figure 3.** Optimization of MDA-PMDA-PUI and ODPA-ODPA-PUI structure