

ポリ(イミド-ウレタン)の合成と性質

豊橋技科大工 左 敏・竹市 力

緒言

ポリイミドとポリウレタンはそれぞれ優れた性能を有し、広く利用されている高分子である。ポリイミドは優れた耐熱性と力学的特性を有する高分子である。一方、ポリウレタンは耐熱性に劣り、応用が限られてしまう。ポリウレタンの耐熱性を向上するには、耐熱性に優れた高分子成分の導入が有効であり、ポリ(イミド-ウレタン)も合成されている。ここでは、Diels-Alder 反応によってポリイミド成分をポリウレタンに導入したり、イソシアネートでエンドキャップしたポリウレタンプレポリマーと酸無水物との反応を利用している。

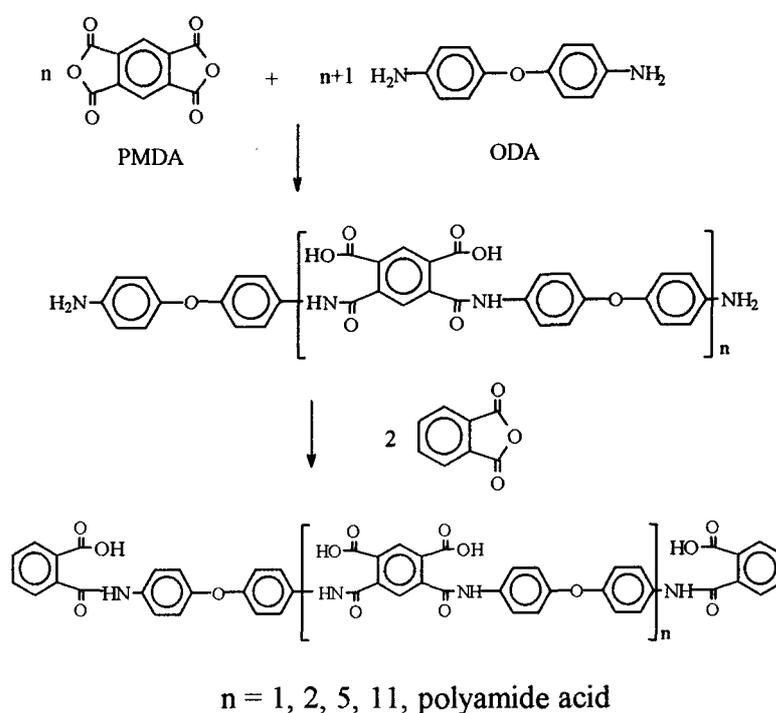
当研究では、新規なポリ(イミド-ウレタン)の合成法として、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸あるいはオリゴアミド酸の極性官能基とポリウレタンプレポリマーのイソシアネートとの反応によるポリ(イミド-ウレタン)の合成を検討した。さらに、得られたポリマーの性質を DSC、粘弾性、引張試験、TGA などで特性化した。

実験

1. ポリアミド酸あるいはオリゴアミド酸とポリウレタンのプレポリマーの合成

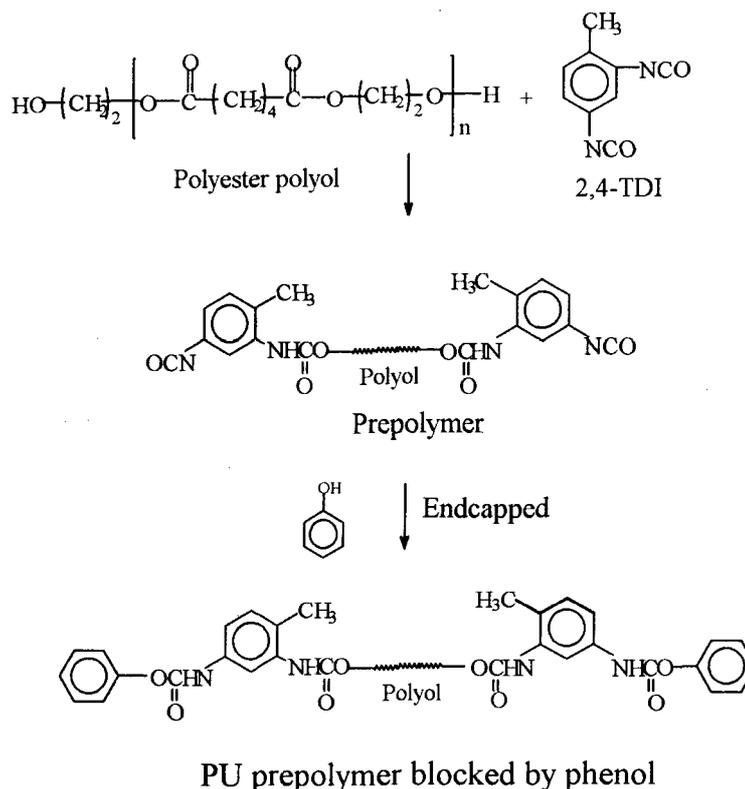
ポリアミド酸は多量のピロメリット酸無水物(PMDA)とオキシジアニン(ODA)ジアミンを N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 溶媒中で反応させて合成した。また、酸無水物とジアミンのモル比を変化させて、ジアミンでエンドキャップしたオリゴアミド酸を合成した。さらに、フタル酸でエンドキャップしたオリゴアミド酸も合成した

(Scheme 1)。



Scheme 1

ポリエステルポリオール
(分子量約 1000) と 2,4-トル
エンジイソシアネート (2,4-
TDI) を 1:2 のモル比で反応
させることにより、ジイソシ
アネート末端のプレポリマー
を合成し、さらにフェノール
でエンドキャップしてポリウ
レタンのプレポリマーを粘性
液体として合成した (Scheme
2)。



Scheme 2

2、ブレンド溶液の調整と フィルム作成

室温でポリアミド酸あるい
はオリゴアミド酸の NMP 溶
液とポリウレタンプレポリマ

ーの NMP 溶液とを種々の比率で混合した。混合溶液をガラス板にキャストし、50°Cで真空乾燥し、100°Cと 200°Cで 1 時間ずつ熱処理してフィルムを得た。

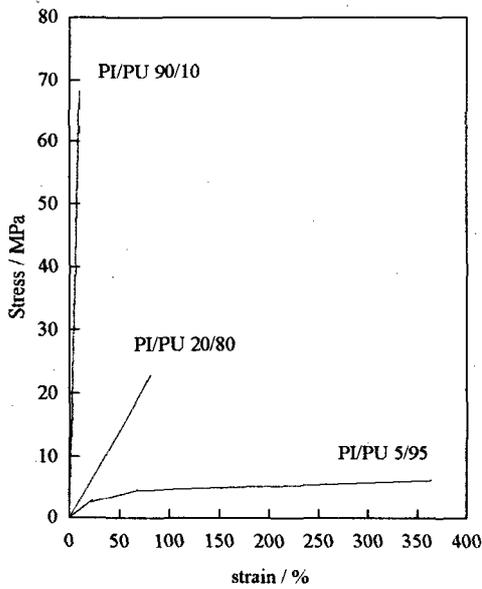
結果と考察

1、ポリ(イミド-ウレタン) の合成

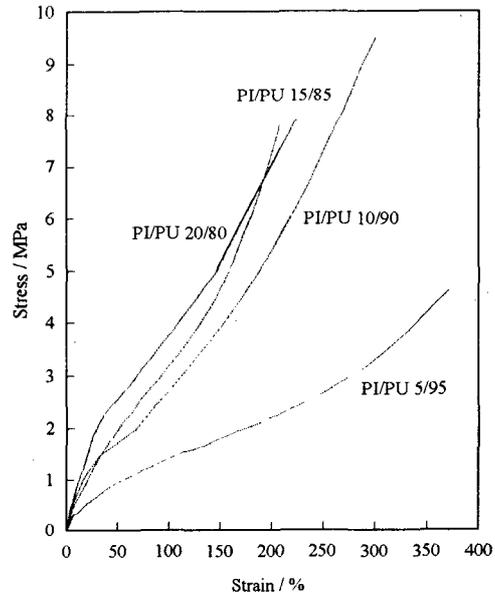
イソシアネート末端のポリウレタンプレポリマーをポリアミド酸と混合すると直ちにゲル化が起こってしまう。そこで、均一なフィルムを得るためにイソシアネート末端をフェノールでエンドキャップしたプレポリマーを合成し、ポリアミド酸と混合した。混合溶液はどの比率でも均一で透明であったが、キャストフィルムは乾燥すると不透明になり、相分離を示した。熱処理後もフィルムは不透明のままであった。乾燥フィルムの DSC の検討で吸熱が 120°Cから始まり、TGA でも重量減少が始まることから、フェノールのエンドキャップがその温度で外れ、生成したイソシアネートがアミド酸と反応していると思われる。

2、ポリ(イミド-ウレタン) の力学的性質

ポリイミド成分とポリウレタン成分の比がポリマーフィルムの物性に大きな影響を及ぼすことが分かった。ポリ(イミド-ウレタン) の引張試験の結果を DP=5 (n=2) のオリゴアミド



Tensile properties of PU-polyimide from polyamide acid



Tensile properties of PU/polyimide from oligomer (DP=5 without end-capping by phthalic anhydride)

Fig. 1 Tensile properties of poly(urethane-imide)

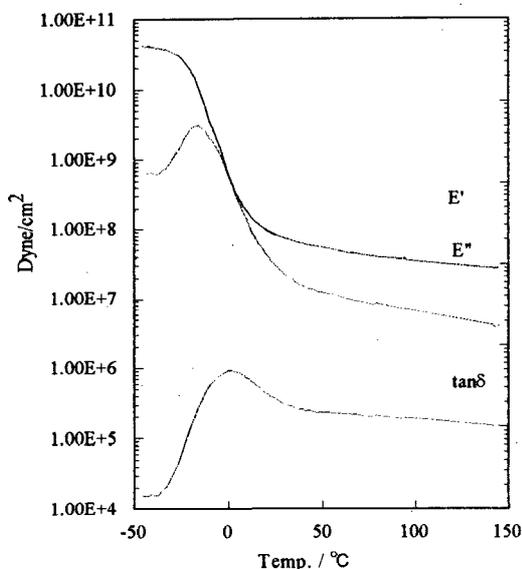
酸とポリアミド酸を例として図 1 に示した。ポリアミド酸の場合、PU プレポリマーの比率の増加にしたがって、フィルムの弾性率が大きく減少していった。これに従い、フィルムの性質はプラスチックから脆い状態を経て弾性があるフィルムになった。オリゴアミド酸の場合、PU プレポリマーの比率の増加にしたがって、フィルムの弾性率が大きく減少していた。オリゴアミド酸の比率が 20%以上になると、フィルムの作成が困難である。

3、ポリ(イミド-ウレタン) の粘弾性

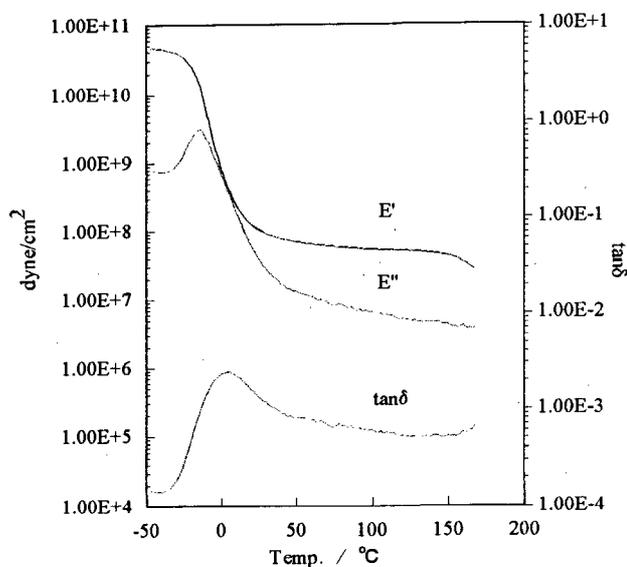
ポリ(イミド-ウレタン) の粘弾性測定(図 2)では、室温以下にウレタン成分にもとづく T_g が現れた。 T_g は E'' から -15°C 前後、 $\tan \delta$ から $+10^\circ\text{C}$ 前後であった。フィルムの弾性率は T_g 付近で大きく減少し、その後 150°C 付近まで一定の値を保持した。PI/PU の比はポリ(イミド-ウレタン) の T_g にあまり影響しないことが分かった。

4、ポリ(イミド-ウレタン) の耐熱性

ポリ(イミド-ウレタン) の耐熱性を熱重量測定(図 3)で評価した。ポリアミド酸とのブレンド系では、イミド成分の比率の増加にしたがって、5%重量損失温度は増加した。一方、オリゴアミド酸とのブレンド系では、イミド成分とウレタン成分の比率が 5/95 から 20/80 までの範囲では、5%重量損失温度は 260°C 付近であまり変わらなかった。DSC から対応する温度範囲に吸熱が見られた。

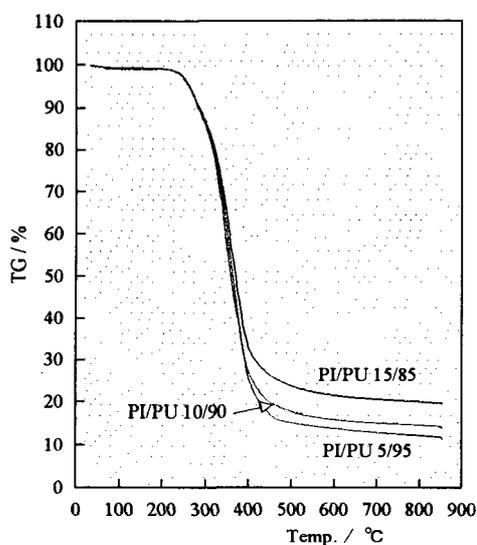


Viscoelastic analysis of PU-polyimide oligomer (DP=11, without endcapping by phthalic anhydride)

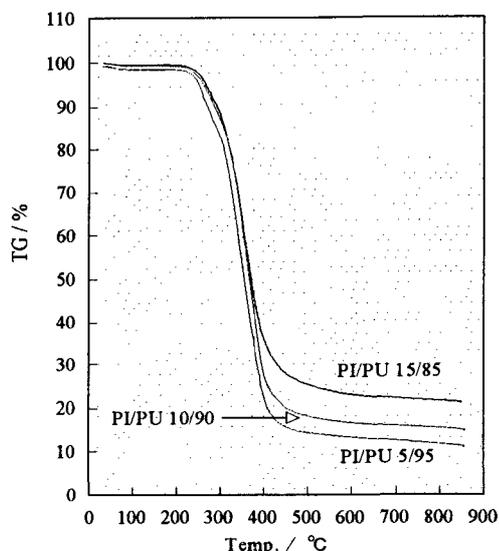


Viscoelastic analysis of PU-polyimide oligomer (DP=11, with endcapping by phthalic anhydride)

Fig. 2 Viscoelastic properties of poly(imide-urethane) at PI/PU 5/95



TGA of PU-polyimide oligomer (DP=11, without endcapping by phthalic anhydride)



TGA of PU-polyimide oligomer (DP=11, with endcapping by phthalic anhydride)

Fig. 3 TGA of poly(imide-urethane)

参考文献

1. J. A. Cella, *Polyimide*, P343, Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
2. W. J. Bailey, J. Economy and M. E. Hermas, *J. Org. Chem.*, **27**, 3295 (1962).
3. H. S. Patel and H. S. Vyas, *Eur. Polym. J.* **27**, 93 (1991).
4. H. S. Patel and H. S. Vyas, *High Performance Polymer*, **2**, 251 (1990).
5. H. S. Patel and H. S. Vyas, *High Performance Polymer*, **4**, 247 (1992).