

ブロック共重合型とネットワーク型ポリ(ウレタン-イミド)の相違

豊橋技科大工 左 敏・竹市 力

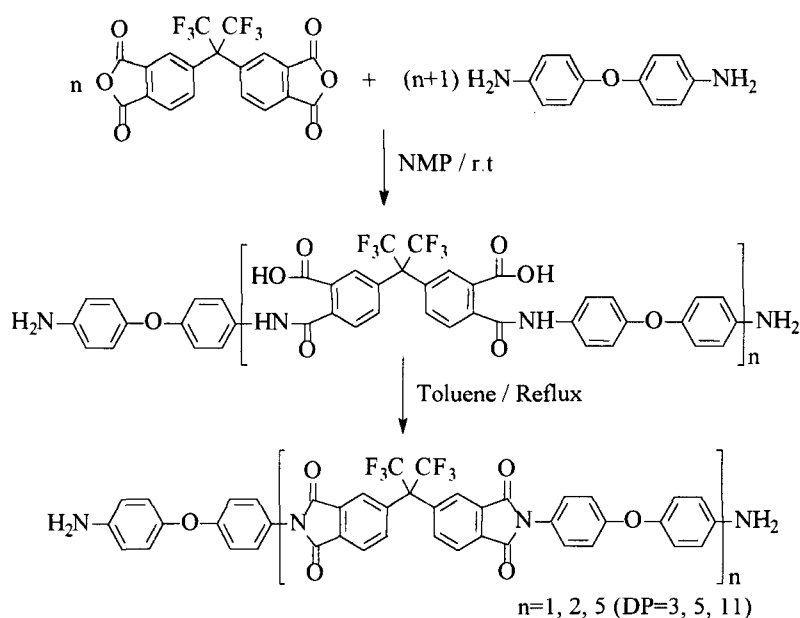
【緒言】

ポリイミド (PI) とポリウレタン (PU) 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。PI 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、PU は耐熱性に劣り、応用が限られてしまっている。PU の耐熱性を向上する一つの方法として、耐熱性に優れたイミド成分の PU への導入が注目されている。これまで、イソシアネートでエンドキャップした PU プレポリマーと酸無水物との反応や、水酸基でエンドキャップしたイミドとイソシアネートでエンドキャップした PU プレポリマーとの反応、さらにはマレイミドと furanylcarbamate との Diels-Alder 反応などによりポリ(ウレタン-イミド)が合成されている。これらの方法では直鎖状の高分子が得られる。我々は以前、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸とポリウレタンプレポリマーとの反応から三次元ネットワーク構造を有する新規なポリ(ウレタン-イミド)を合成し、分子構造や PI/PU 比が両成分の相分離や高分子フィルムの物性に及ぼす影響について検討した [1, 2]。当研究では、ジアミンでエンドキャップしたオリゴイミドと PU プレポリマーからブロック共重合型のポリ(ウレタン-イミド)を合成し、分子構造や相分離が高分子フィルムの性質に及ぼす影響をネットワーク型のものと比較検討した。

【実験】

1. オリゴイミドとポリアミド酸の合成

ジアミン末端のオリゴイミドは Scheme 1 に示すように、酸無水物 6FDA と過剰なジアミン ODA から N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 溶媒中で反応させて、トルエンで還流することにより合成した[3]。酸無水物とジアミンの比率によって、DP が 3、5、11 の三種類のオリゴイミドを合成した。また、

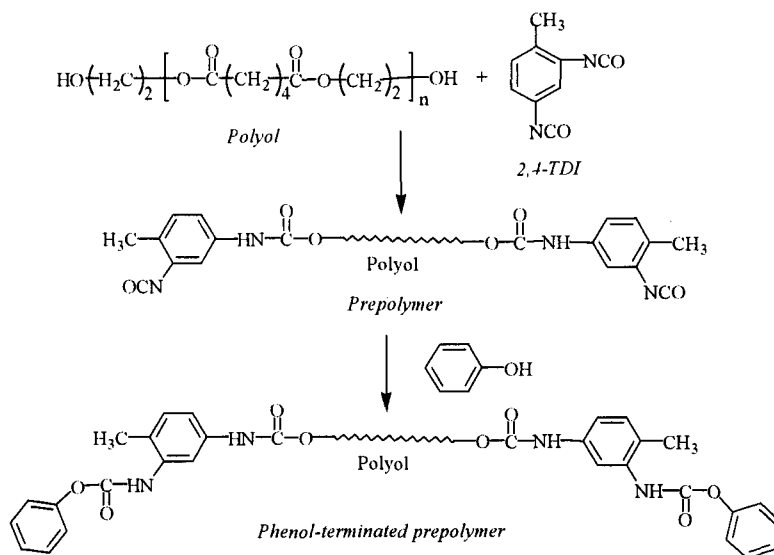


Scheme 1 Preparation of oligoimide

等モルの酸無水物とジアミンからポリアミド酸を合成した。

2. ポリウレタンプレポリマーの合成

分子量 1000 のポリエステルポリオールと 2,4-トリレンジイソシアネート (2,4-TDI) とから NCO/OH=2/1 でジイソシアネート末端の PU プレポリマーを合成した (Scheme 2)。NCO/OH=3/2 も合成した。ポリアミド酸と反応させる場合には、ゲル化を防ぐために、フェノールでエンドキャップして用いた。



Scheme 2 The preparation of PU prepolymer.

【結果と考察】

1. ポリ (ウレタン-イミド) の合成

ネットワーク型ポリ (ウレタン-イミド) のフィルムは、ポリアミド酸 NMP 溶液とフェノールでエンドキャップした PU プレポリマーの NMP 溶液とを室温で種々の比率で混合し、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 時間ずつ熱処理することにより得た。ポリアミド酸溶液と PU プレポリマー溶液との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。しかし、200°Cで熱処理するとフィルムは再び透明になった。PI と PU は一定の相溶性を示すことがわかる。

ブロック共重合型ポリ (ウレタン-イミド) のフィルムは、オリゴイミドの NMP 溶液と PU プレポリマーを室温で混合し、混合溶液をガラス板にキャストし、50°C/2h、100°Cと 150°Cで 1 時間ずつ熱処理して得た。混合比率は表 1 に示すように、PU プレポリマーの NCO とオ

Table 1 Preparation of block poly(urethane-imide)

oligoimide	NCO/NH ₂ =1.0		NCO/NH ₂ =1.2	
	Code	PI/PU ratio	Code	PI/PU ratio
DP=3	DP3/PU-1	38/62	DP3 /PU-1.2	33/37
DP=5	DP5/PU-1	51/49	DP5 /PU-1.2	46/54
DP=11	DP11/PU-1	69/31	DP11 /PU-1.2	66/34

リゴイミドの NH₂ の比が 1.0/1.0 あるいは 1.2/1.0 となるようにした。DP=3 のオリゴイミドの場合には、NCO と NH₂ の比が 1.35/1.0 のものも合成した。混合溶液は透明で、どの熱処理段階でも透明だった。

2、ポリ(ウレタン-イミド) の力学的性質

ネットワーク型のポリ(ウレタン-イミド) の引張試験の結果から、PI 成分と PU 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。ウレタン成分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。

本研究で合成したブロック共重畳型のポリ(ウレタン-イミド)はほとんどプラスチックであり、フィルムは脆かった。力学的性質はオリゴマーの平均分子量および PI/PU の比の影響を強く受けた。そこで、ソフトセグメントを長くする目的で 2,4-TDI の NCO とポリオール の OH を NCO/OH=3/2 の比で反応させた PU プレポリマーを使用した。その結果、表 2 に示すようにフィルムはある程度の弾性が現れ、伸びが 400%以上になった。ただ、DP=11 の場合には、フィルムはどんな比率でも脆かった。

ポリ(ウレタン-イミド) の粘弾性を測定した。200°C で処理した PI (6FDA/ODA) のガラス転移温度 (T_g) は 320°C である。ネットワーク型の場合にはイミド成分の増加に従って、ポリ(ウレタン-イミド) の T_g が -21°C (PI/PU 10/90) から +16°C (PI/PU 30/70) に増加していった (図 1)。イミド成分が 50% に以上になると低温側の T_g が見えなくなった。ブロック共重畳型の場合にもイミド成分の増加に従って、ポリ(ウレタン-イミド) の T_g が 74 (PI/PU 46/54) から 138°C (PI/PU 69/31) に増加していった (図 2)。ブロック共重畳体の T_g を PI/PU 比に対してプロットしたところ、ほぼリニアな関係であることがわかり (図 3)、ブロック共重畳体は相溶性が良いことがわかった。

3、ポリ(ウレタン-イミド) の耐熱性

ポリ(ウレタン-イミド) の TGA を測定した。イミド成分の増加に従って 5% 重量損失の温度は増加していった。ネットワーク型の場合には、PI/PU 10/90 のフィルムの 5% 重量損失温度は 290°C であった。ブロック共重畳体の場合には、5% 重量損失温度は 263~275°C であった。

Table 2 Tensile properties of block poly(urethane-imide) from NCO/OH=3/2

Code	PI / PU	E / Mpa	σ / Mpa	Elongation / %
DP3/PU-1	24/76	7.7	4.1	408
DP3/PU-1.2	21/79	4.5	3.8	724
DP3/PU-1.35	19/81	3.6	2.6	924
DP5/PU-1	36/64	28	5.4	274
DP11/PU-1	56/44	1070	11	5.6

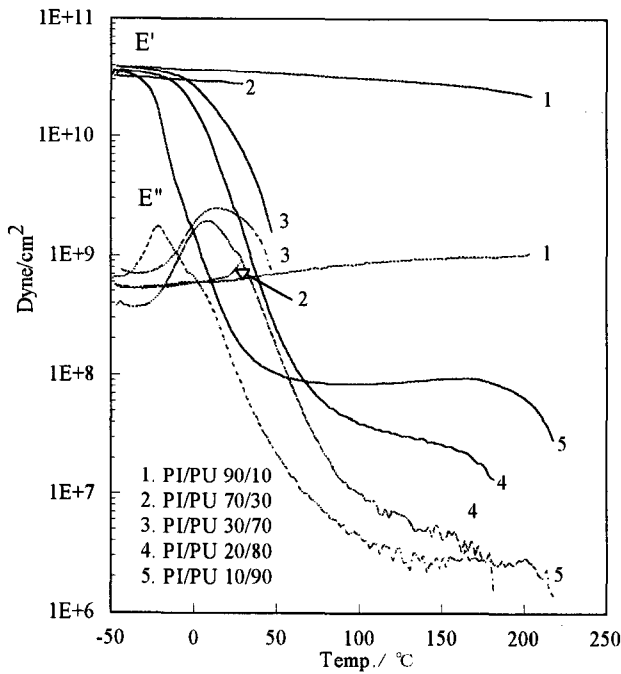


Fig. 1 Viscoelastic analysis of network poly(urethane-imide)

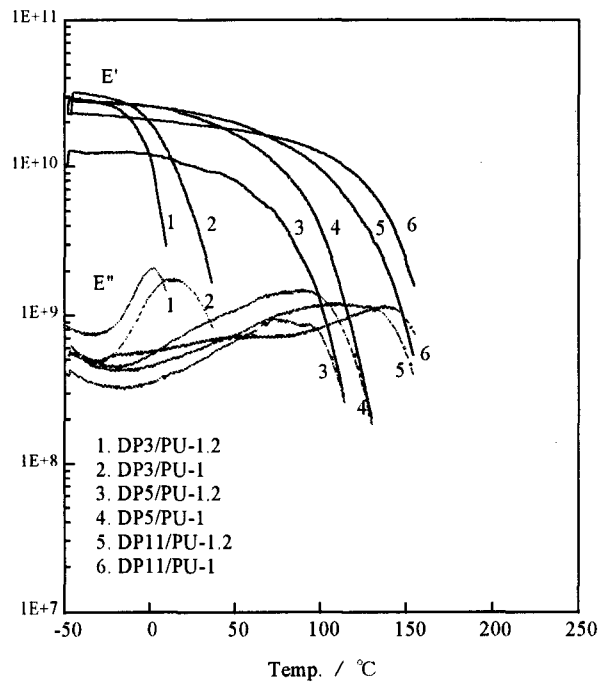


Fig. 2 Viscoelastic analysis of block poly(urethane-imide)

いずれも PU 単独ポリマーの値(約 240°C)より高い値であり、イミド成分の導入により、PU の耐熱性を向上することができた。

【結論】

ジアミンでエンドキャップしたオリゴイミドと PU プレポリマーからブロック共重合体型のポリ(ウレタン-イミド)を合成した。ネットワーク型に比べ、ブロック型の方が両成分の相溶性が良かった。分子構造や相分離が高分子フィルムの性質に及ぼす影響について検討した。

参考文献

- 1) M. Zuo and T. Takeichi, *J. Polym.Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3745 (1997).
- 2) M. Zuo, Q. Xiang and T. Takeichi, *Polymer*, **39**, 6883 (1998).
- 3) T. Takeichi and J. K. Stille, *Macromolecules*, **19**, 2108 (1986).

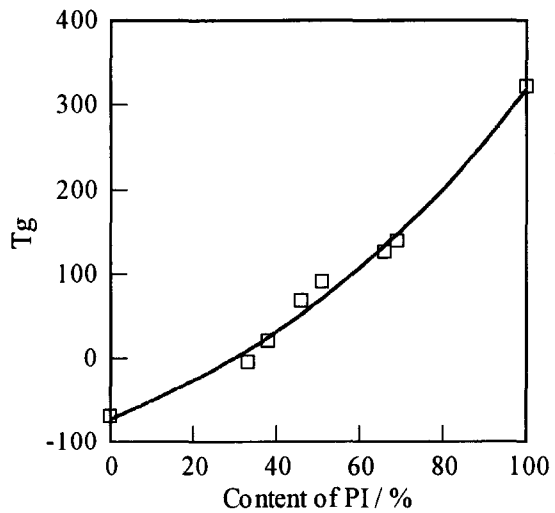


Fig. 3 Relationship of Tg and PI/PU ratio in the block poly(urethane-imide).