

芳香族高分子によるポリウレタンのアロイ化

(豊橋技科大工) 齋藤雄紀・竹市 力

1. 緒言

近年、高分子材料への要求が高度になり、単独の高分子材料だけでは対応できないことが多く、その要求に答えるための様々な研究が行われている。当研究室でも、耐磨耗性や耐油性などに優れるが耐熱性に劣るポリウレタンから、耐熱性に優れたエラストマーを得ることを目的として、種々の試みを行ってきた。ポリウレタン(PU)プレポリマーをポリアミド酸と反応させる方法[1]、可溶性ポリイミド(PD)と反応させる方法[2]、ポリベンゾオキサジンと反応させる方法[3]などを検討し、PUの耐熱性向上に有効であることが分かった。最近、主鎖に脂肪族アルコールを持つ芳香族ポリアミド(PA)をPUプレポリマーと反応させると、耐熱性が格段に向上したポリ(ウレタン-アミド)が得られることを明らかにした[4,5]。本研究では、脂肪族アルコールの代わりにカルボキシル基を有するPAまたはPIを用い、生成するアミド結合がポリマーアロイの性質に及ぼす影響を、以前のウレタン結合による架橋と比較検討した。

2. 実験

2.1 PUプレポリマーの合成

分子量 1000 のポリエチレンアジペートジオールと 2 倍モルの 2,4-トリレンジイソシアナートとを反応させて無色透明で粘性のある PU プレポリマーを合成した。その後、2 倍モルのフェノールを加えて反応させ、フェノールでエンドキャップした PU プレポリマーを無色透明粘性液体として得た(図-1)。

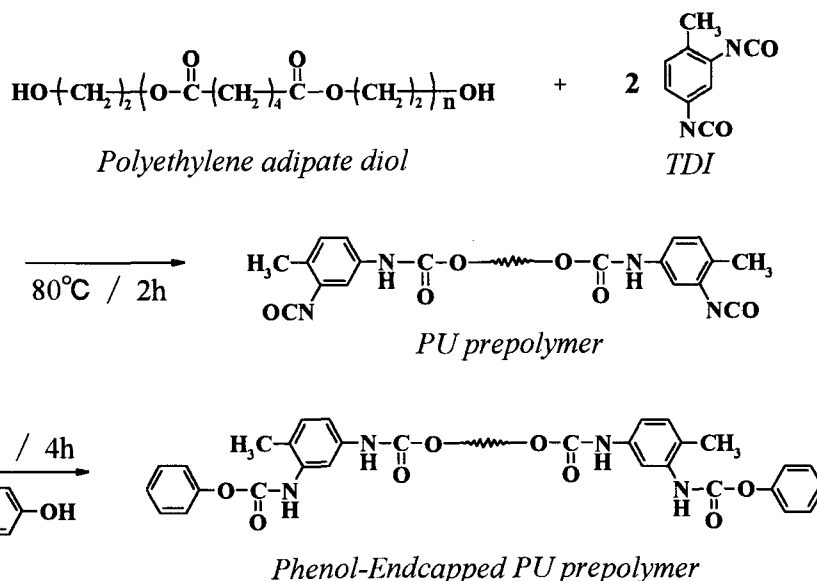


Fig.1 Preparation of Phenol-Endcapped PU prepolymer

2.2 PA および PI の合成

3,5-ジアミノ安息香酸(DBA)に等モルの酸クロリドや酸無水物を反応させ、図-2に示す新規なPAおよびPIを合成した。合成したPAは黄色透明、PIは褐色透明であった。PA(DBA/TPC), PA(DBA/OBC), PI(DBA/BPADA)の還元粘度は、それぞれ 0.912, 0.632, 0.540 dl/g であった(NMP 0.50g/dl, 30°C)。

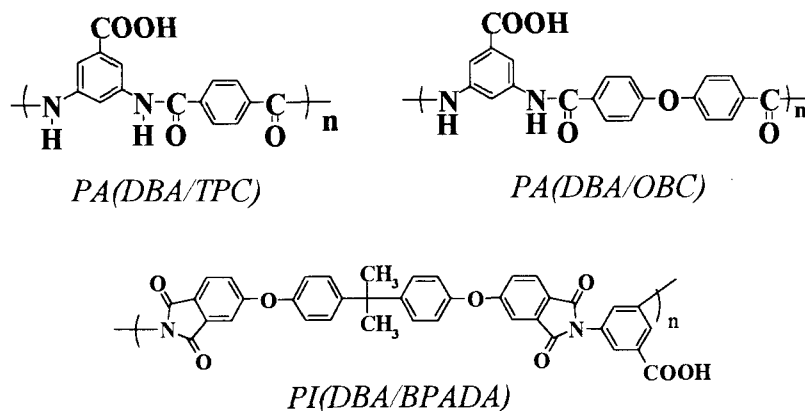


Fig.2 Structures of PAs and PI

3. 結果と考察

3.1 PU プレポリマーと PA あるいは PI とのアロイ化

PA および PI を PU プレポリマーと種々の重量比(PU/PA or PI=90/10, 80/20, 70/30, 50/50)で混合し、ガラス板にキャスト、熱処理 (50°C/16h, 100°C/1h, 150°C/1h, 180°C/1h) して、ポリ(ウレタン-アミド)およびポリ(ウレタン-イミド)フィルムを作製した。

PU プレポリマーとカルボキシル基の反応は、IR によって確認した。その結果、カルボキシル基に帰属する吸収が 100°C以上の処理温度から少なくなっていた。フェノールが解離して再び生成したイソシアナートに帰属する吸収も 180°Cでは完全になくなっていることから、PA または PI のカルボキシル基と PU プレポリマーのイソシアナートとの反応が起こっていると考えられる。ブレンドフィルムは黄色(PA ブレンド)もしくは赤褐色(PI ブレンド)に着色し、かつ不透明であることから、PU 成分と PA または PI 成分が相分離していることが示唆された。

3.2 ポリマーアロイの性質

引張試験より、どのブレンドフィルムも PU 成分が 80wt%以下ではプラスチックに、90wt%ではエラストマーになった。プラスチックフィルムの引張試験の結果を図-3 に、エラストマーフィルムの S-S カーブを図-4 に示すが、ウレタン成分の割合が増加するに従って、弾性率および破断強度が減少し、破断伸びが増加していった。エラストマーフィルムの破断伸びは 250~350%を示した。

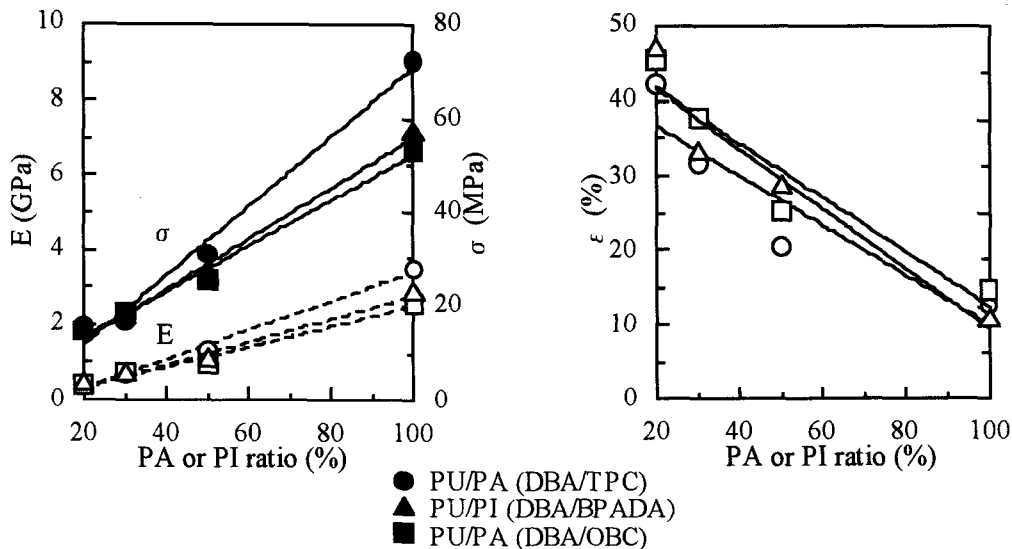


Fig.3 Tensile Properties of Plastic Films

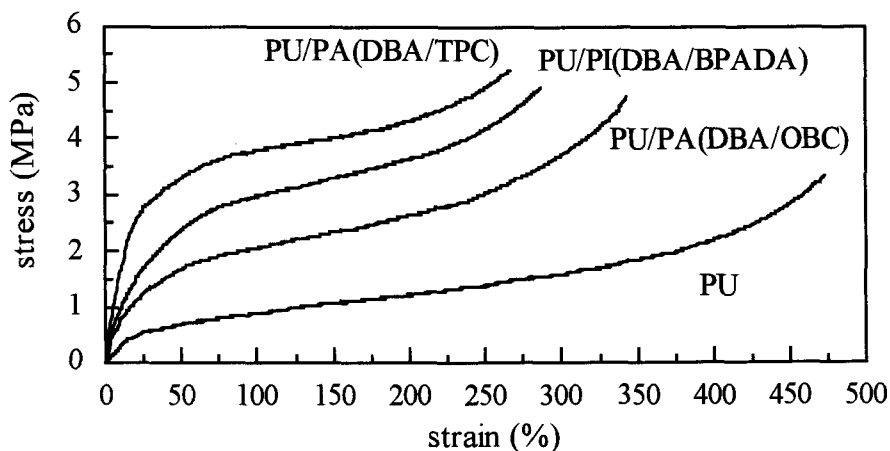


Fig.4 Tensile Properties of Elastomer Films

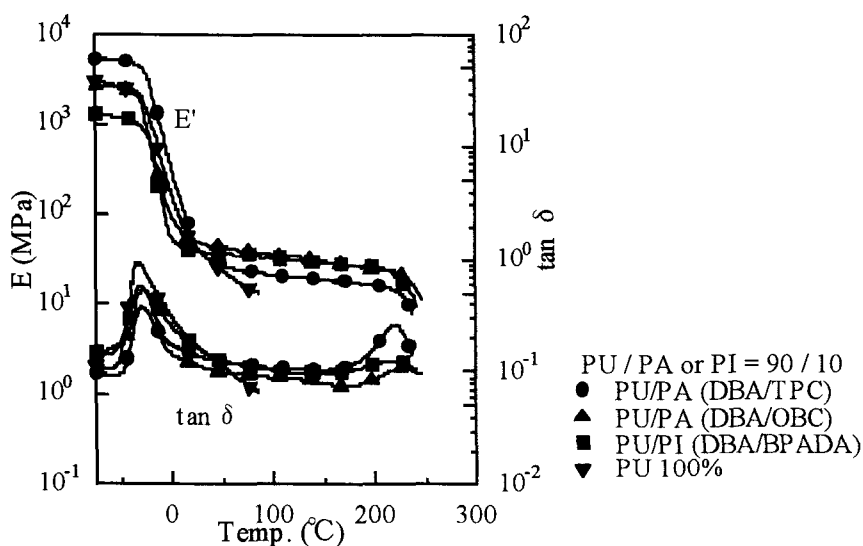


Fig.5 Viscoelastic Properties of Elastomer Films

粘弾性測定の結果より、いずれのブレンドフィルムもウレタンに起因する低温側の T_g とアミドまたはイミド成分に起因する高温側の T_g が得られ、これらのフィルムが相分離していることが分かった。エラストマーフィルムの粘弾性挙動を図-5 に示すが、約 0°C から 230°C 付近まで幅広いゴム状平坦領域を示した。低温側および高温側の T_g を図-6 に示すが、アミドおよびイミド成分の増加に伴って T_g も上昇していく傾向が見られた。以上より、従来のポリ(ウレタン-アミド)エラストマーよりも広い使用温度範囲と高い物理的耐熱性を有することが明らかになった。

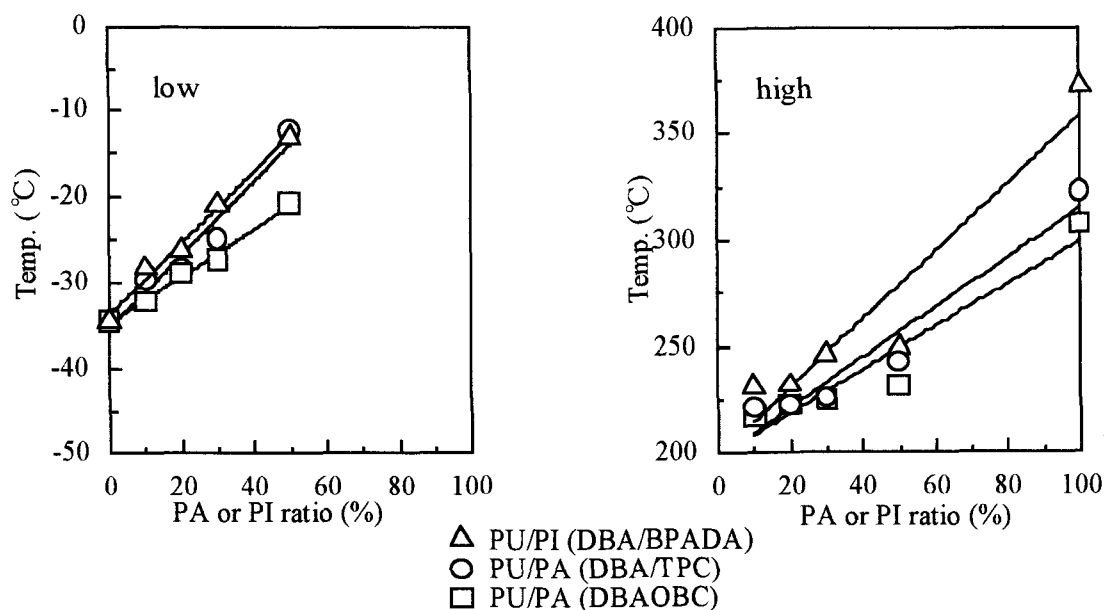


Fig.6 Tgs of PU/PA and PU/PI Films

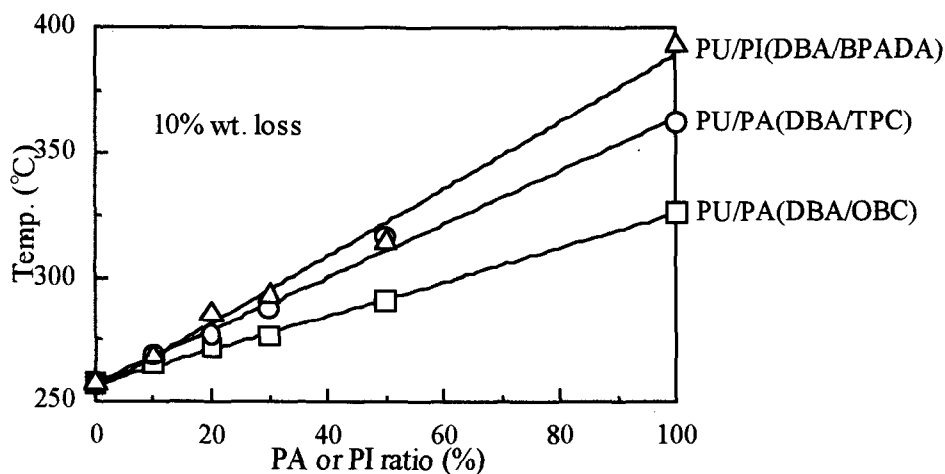


Fig.7 Decomposition Temperatures of PU/PA and PU/PI Films

熱重量分析(TGA)による各ブレンドフィルムの10%重量減少温度 T_{10} を図-7に示すが、アミドおよびイミド成分の増加とともに T_{10} もほぼ直線的に上昇していることが分かった。またエラストマーフィルムにおいても、粘弾性で得られた使用可能な温度範囲以上の化学的耐熱性を持ち、エラストマーとしての使用において十分に構造を保持していることが分かった。

4. 結論

PUプレポリマーとカルボキシル基を有する芳香族ポリアミドおよびポリイミドとを様々な重量比で反応させることによって、ポリ(ウレタン-アミド)フィルム、ポリ(ウレタン-イミド)フィルムを作製した。PU成分が90wt%以上のフィルムはエラストマーの性質を示し、PU成分が80wt%以下のフィルムはプラスチックになることが分かった。得られたエラストマーは約230°Cまでゴム状平坦領域を示し、以前に合成したポリ(ウレタン-アミド)エラストマーの約200°Cからさらに耐熱性を向上させることができた。

参考文献

- 1) M. Zuo and T. Takeichi, *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3745 (1997)
- 2) M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer*, **40**, 5153 (1999)
- 3) T. Takeichi, Y. Guo and T. Agag, *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.*, **38**, 4165 (2000)
- 4) T. Takeichi, K. Suefuji, and K. Inoue, *Polymer J.*, **34**, 455 (2002).
- 5) T. Takeichi, K. Suefuji, and K. Inoue, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3497(2002).