

触媒を用いたポリウレタンイミドの合成

Synthesis of polyurethane-imide using catalyst

愛知工大 廣田 朋巳・井上 眞一
ニッタ (株) 西尾 智博 笠崎 敏明

Abstract The prepolymer of urethane was prepared from 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI) and polytetramethyleneoxyglycol (PTMG). Polyurethane-imides were synthesized from obtaining prepolymer, 4,4'-diphenylmethanediamine (MDA), pyromellitic anhydride (PMDA) and copper(II)-acetylacetonate, aluminium(III)-acetylacetonate, zinc(II)-acetylacetonate, cobalt(III)-acetylacetonate in NMP. The physical properties by tensile test, dynamic mechanical analyses (DMA) and thermogravimetric analyses (TGA) were improved widely

1. 緒言

有機高分子材料の一つであるポリウレタン (PU) はその特性ゆえに工業用および医療用材料などから日常用品に至るまで広範囲に用いられ、社会生活を営む上で欠かすことのできない重要な材料である。しかしながら、大部分が炭化水素鎖で構成される PU は、耐熱性および耐候性に根本的な問題を抱えており、過酷な条件あるいは繰り返し使用するには不向きな材料とされている。この問題点を改善すべく現在までに様々な研究が行われてきている。その代表的な手法として無機材料との複合化の手法であるゾルーゲル法またはシリカーヒドロゾル法が挙げられる。しかしながら、これら複合化についてもカップリング剤の必要性、本来有機高分子材料が備える成型加工性を著しく低下させること、および原料コストなど残された課題は数多くある。

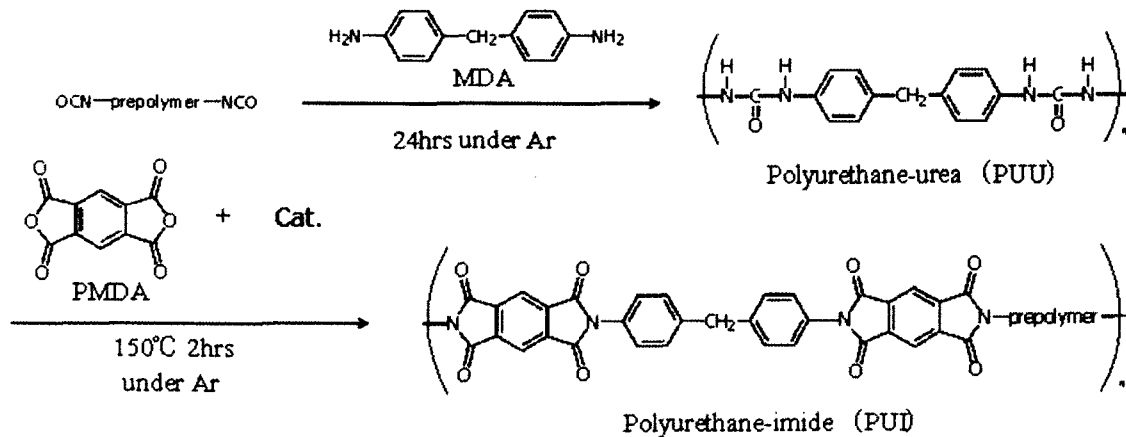
そこで、反応性や成型加工性などに優れている有機-有機複合化に着目し、有機高分子材料の中でもとりわけ耐熱性、耐候性および耐溶剤性に優れるポリイミド (PI) を用いた新たな材料としてのポリウレタンイミド (PUI) の合成^{1,2}に着目した。ウレタン鎖にイミド基を一定間隔に均一分散するようにポリマー設計を行い、ウレア経由法を用いることでポリウレタンイミドの合成³に成功しているが、より温和な条件下での合成が求められるとともに多くの問題点を残していることも事実である。

本研究ではこれらの問題を改善するために触媒を用いることを検討し、得られた知見について報告する。

2. 実験

ポリテトラメチレングリコール (PTMG 2000) および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を 80°C で 2.5 時間かくはんしたのち、4,4'-ジフェニルメタンジアミン (MDA) を加え、室温 (23±2°C) にて 24 時間かくはんした。得られたポリ (ウレタン-ウレア) 溶液にピロメリット酸二無水物 (PMDA) を加え、150°C で 2 時間かくはんしたのち、各種触媒を

加え遠心成形機を用い、150°Cで1時間処理することにより、シート化した (scheme 1)。イミド含有率は 22.4%になるように各試薬を調整した。触媒には亜鉛アセチルアセトナート (Zn(acac)₂)、アルミアセチルアセトナート (Al(acac)₃)、コバルト(III)アセチルアセトナート (Co(acac)₃)、銅アセチルアセトナート (Cu(acac)₂)、溶媒はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いた。合成法は scheme1 に示す。



Scheme 1. Synthesis of Polyurethane-imide using catalyst

3. 結果および考察

赤外吸収スペクトル(IR)の結果から 1800 および 750cm⁻¹ 付近にイミド基に起因する吸収スペクトルが得られたことから、従来成形したのちに減圧下 200°C、4 時間で加熱イミド化を行い PUI を合成してきたが、150°Cでも触媒を用いることでイミド化できたことが示唆された。引張試験の結果を Figure1. に示す。用いた触媒の種類により、その物性は大きく変化した。亜鉛およびコバルト触媒の場合は無触媒 PUI とほぼ同等の破断強度を示したのに対し、銅およびアルミ触媒を用いて得られた PUI の引張試験(応力-ひずみ曲線)は無触媒により得られる PUI の強度に比べ大きく変化した。具体的には、破断強度は無触媒 PUI が 22MPa、アルミ触媒でも 20MPa と同等の値を示し、銅触媒では 62MPa と約 3 倍の値を示した。これらの結果による触媒を用いることにより、物性が向上した。Figure2. に動的粘弾性試験の結果を示す。室温から 250°C 付近までゴム状平坦領域を示し、物性の安定性を支持するものとなった。Figure3. に熱重量測定の結果を示す。10%重量減少量温度において PUI と比較して変化はなく耐熱性においても安定であることが示された。

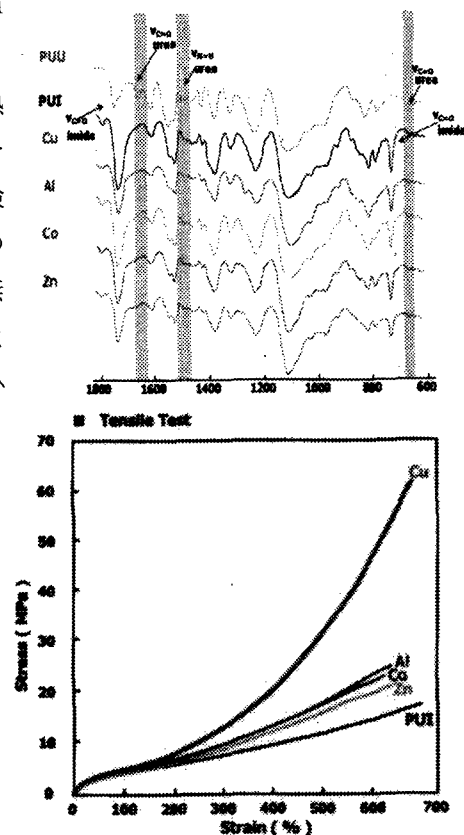


Figure 1

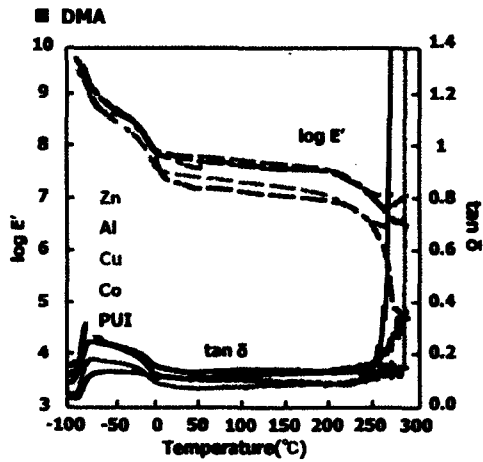


Figure2

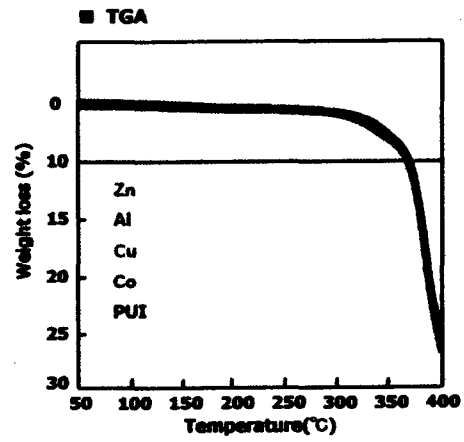


Figure3

4. 結論

得られた結果よりデシケーター中で真空化 200℃, 4 時間で熱処理しなくても触媒を用いればイミド化が可能となり, 諸物性においても変化はなくポリウレタンイミドを合成することに成功した。