

各種ポリウレタン-イミド

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

Novel elastomeric polyurethane-imides (PUIs) were synthesized from prepolymers, 4,4'-diphenylmethanediamine (MDA) and pyromellitic dianhydride (PMDA). Prepolymers were prepared between isocyanates, such as 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) and isophorone diisocyanate (IPDI), and polyols, such as polyoxy tetramethyleneglycol (PTMG), polycaprolactone diol (PCL) and polycarbonate diol (PCD). Thermal decomposition temperatures (T_{10}) of PUIs were 330 ~ 400 °C (PTMG-PUI > PCL-PUI > PCD-PUI).

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わたり用いられ, 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。

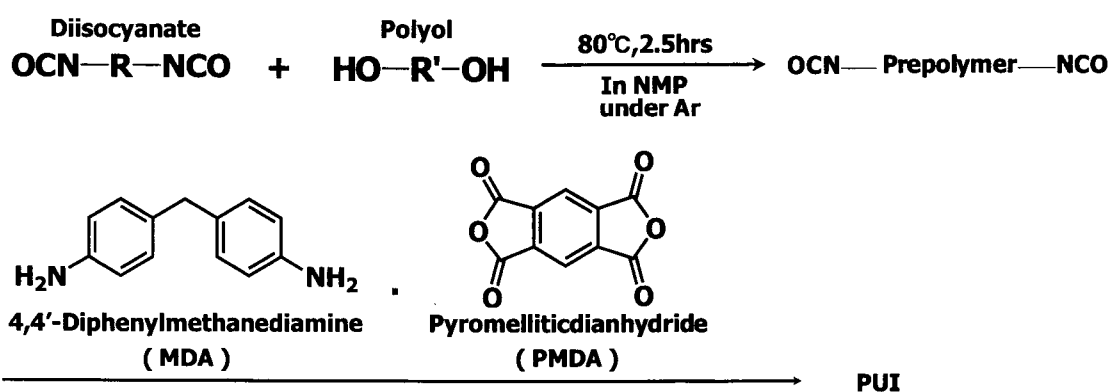
当研究室ではポリウレタンの性質を保持したまま耐熱性, 耐候性などの向上を目的とし, 複合化の中でも有機-有機複合化に着目し, 200 ~ 400 °C に耐える新たな材料の開発を行ってきた。複合材料として有機高分子材料の中でも, とりわけ, 耐熱性, 耐候性, 耐溶剤性などに優れるポリイミド (PI) を用い, すでに, 新たな材料としてのポリウレタン-イミド (PUI) の合成にイソシアナートに 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) およびジオールにポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) を用いた新たに開発したウレア経由法により成功している¹⁾。今回は, イソシアナートに芳香族である MDI, 脂肪族であるヘキサメチレンジイソシアナート (HDI), 脂環族であるイソホロンジイソシアナート (IPDI) の3種類を, ジオールにポリエーテル系である PTMG, ポリエステル系であるポリカプロラクトンジオール (PCL) およびポリカーボネートジオール (PCD) の3種類を用い, 種々の PUI の合成およびその物性について検討し, 得られた知見について報告する。

実験

Scheme 1 に合成法を示す。

ウレタンの原料であるイソシアナートとポリオールとを用い, 80 °C で反応させること

により末端にイソシアナート基をもつウレタンプレポリマーを合成する。生じたプレポリマーを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) で溶解し, 4,4'-ジフェニルメタンジアミン (MDA) および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, 得られた溶液を遠心成形機に流し込み, 150 °C で 1 時間シート化したのち, 減圧 (267 ~ 400 Pa) 下, 200 °C で 4 時間処理することにより, イミド化を行った。イミド含有率は 35 % とした。



- 1) Mixing : 150 °C , under Ar
- 2) casting : 150 °C , 1hr , under Air
- 3) Curing : 200 °C , 4hrs , in vacuo

Scheme 1 . Synthesis of various PUIs

結果と考察

反応の確認は IR スペクトルのイミド基の特性吸収帯 1780 cm⁻¹ の発現により行った。Table 1 に各種 PUI の外観および膨潤度とガラス転移温度とを示す。PTMG および PCL を用いた PUI は緑色, 褐色, 紫色などを呈するが, PCD を用いた PUI では褐色を呈する。膨潤度は IPDI を用いた PUI の全てで高い値を示した。これは高次構造が MDI および HDI を用いた PUI より疎密な構造をとっているものと考えられる。各種イソシアナートにより膨潤度が大きく変化することは, 得られた PUI の高次構造に大きく影響することが示唆される。また, ガラス転移温度は IPDI を用いた PUI が最も低い値を示した。さらにポリオールでの比較においては, PTMG および PCD を用いた PUI はほぼ同じであるのに対し, PCL を用いた PUI は少し高い値を示した。

Table 1. Prosperities of various polyurethane - imide

	Appearance	Tg (°C)	Swelling rate (%)		Appearance	Tg (°C)	Swelling rate (%)		Appearance	Tg (°C)	Swelling rate (%)
	MDI	-78.2	156		MDI	-71.4	152		MDI	-75.6	164
PTMG2000	HDI	-75.6	218	PCL2000	HDI	-63.8	190	PCD2000	HDI	-75.4	223
	IPDI	-80.2	450		IPDI	-68.9	297		IPDI	-79.3	461

Figure 1 に引張試験を示す。E₅₀の弾性率はポリオールに関係なく MDI-PUI > HDI-PUI > IPDI-PUI とイソシアナートに大きく影響され、膨潤度の結果と良い相関性を示した。また PCD を用いた PUI の場合、PTMG および PCL を用いた PUI と比較し、弾性率および破断強度が大きくなった。これは PCD がカルボニル結合を非常に多くもち、分子同士の凝集性が非常に強いためと考えられる。それに対し、HDI を用いた PUI では全てにおいて破断伸び度が最も大きくなり、HDI の直鎖の構造が大きく影響することを示唆していると考えられる。

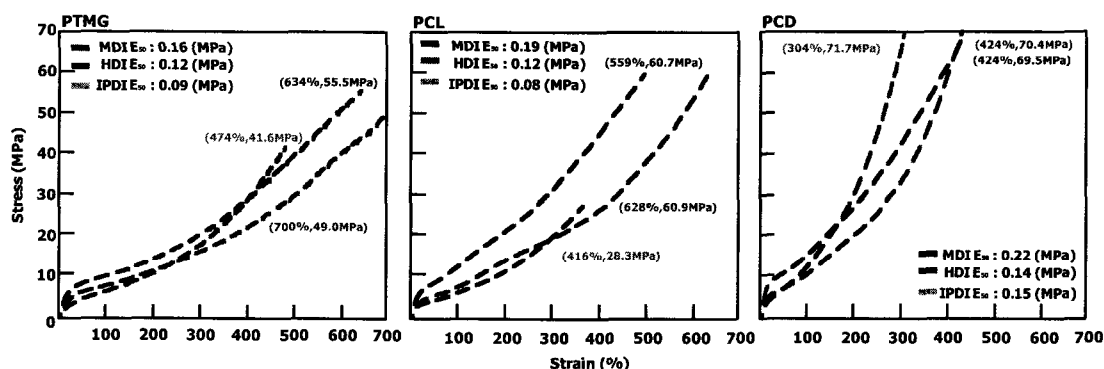


Figure 1. Tensile-Test of various PUIs

Figure 2 に熱重量測定を示す。各種ポリオールにおいて、10% 減少量温度では PTMG を用いた PUI が最も高く約 400 °C となった。PCL および PCD を用いた PUI も 329 ~ 337 °C と一般的なポリウレタン (PU) に比べ高い値を示したことから、イミド基の導入による耐熱性の付与が確認できた。

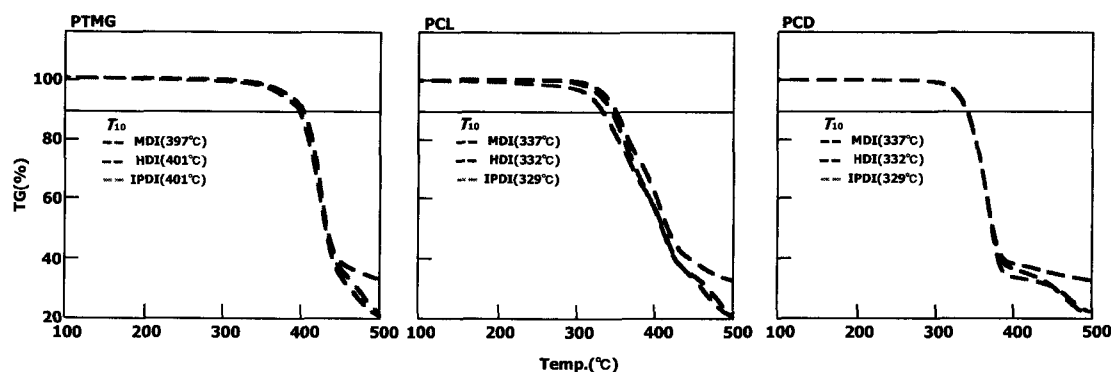


Figure 2. Thermo gravimetric analysis of various PUIs

動的粘弾性を Figure 3 に示す。IPDI を用いた PUI は 200 °C 付近で log E' が減少しているのを除いてはゴム状弾性領域が 250 °C まで安定で、一般的な PU に比べゴム状弾性領域が高温側にシフトし、得られた PUI もエラストマーな性質を失わない結果となった。

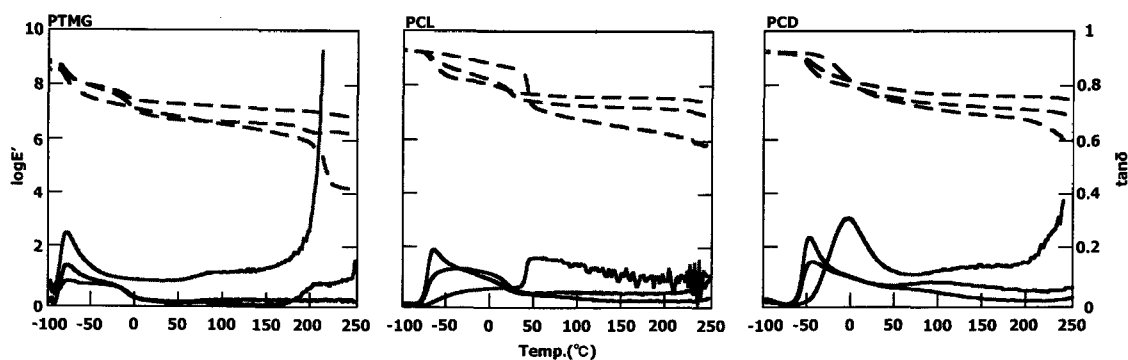


Figure 3. Dynamic mechanical analysis of various PUIs

結論

ポリウレタンの原料である種々のイソシアナートおよびポリオールを用いて、種々の PUI の合成を行った。引張試験の結果から、得られた PUI の物性はポリウレタンに大きく依存していることが明らかとなった。また、エラストマーな性質を維持したまま、耐熱性が付与されたポリウレタン材料としての新たなエラストマー材料の PUI の合成に成功した。さらに、ウレタン原料をコントロールすることで様々な用途に対応した材料として応用できると考えられる。

文献

- 1) T. Kogiso and S. Inoue, *J. Appl. Polym. sci.*, 115, 2010, 242-248.