

熱可塑性ポリウレタンイミドの合成

愛知工大工1・ニッタ2 ○上田 知宏1 西尾 智博2 笠崎 敏明2 井上 眞一1

1. 要旨

溶媒を用いないバルク法により、ポリウレタンイミド (PUI) を合成した。イミド化の確認は ATR 法による IR スペクトル測定により行った。また、熱可塑性の発現は動的粘弾性 (DMA) および PUI シートを加熱冷却することにより行い、さらに、膨潤試験および分子軌道計算ソフトである Gaussian 09W (理論/基底関数 B3LYP/6-31G(d)) による計算から構造と熱可塑性との関係について検討を行った。

2. 緒言

PUI は耐熱性に優れたポリイミド (PI) と成型加工性に優れたポリウレタン (PU) とを複合化したものである¹⁻³⁾。PI と PU とを複合化したことにより、材料 (PUI) の成型加工性は向上したものの、工業展開にはまだ多くの問題点を残している。なかでも、将来、工業展開を目指すためには熱可塑性を発現させることが重要な課題であろう。昨年度の報告で芳香族ジイソシアナートである 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を用いた PUI では、熱可塑性の発現に、テトラカルボン酸二無水物の影響が大きく関与していることが明らかとなった。4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) を用いると、PUI 鎖のフレキシビリティが増加するため、熱可塑性が発現されるが、ピロメリット酸無水物 (PMDA) を用いると、熱可塑性が発現されない結果となった、これは、PMDA が平面構造をとる (Figure 1) ことから、 π - π 相互作用による剛直な形をとることに起因すると考えられる。この結果を踏まえ、当研究室ではテトラカルボン酸二無水物に注目し、PI の原料としてよく使用される 4,4'-カルボニルジフタル酸無水物 (BTDA) を用いて、PUI を合成し、熱可塑性の評価および構造の検討を行った。

3. 実験

還流冷却器、かくはん機、ガス導入管を付した 100mL 四ツロセパラブルフラスコに MDI, 各種ポリオール (PTMG1000, PCL1000, PCD1000) および各種テトラカルボン酸二無水物 (ODPA, PMDA, BTDA) を適量秤取り、80°C で 30 分間かくはんしたのち、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を加え、80°C で 2 時間かくはんすることにより、ポリマーを得た。得られたポリマーを減圧下 (267 - 400Pa), 100°C で 24 時間処理したのち、ロールを用いて均一に練り、150°C で加圧 (60MPa) することによりシート成型し、減圧下 (267 - 400Pa), 200°C で 4 時間処理することにより、熱可塑性 PUI を得た。熱可塑性の評価は DMA により行った。また、構造については膨潤試験および Gaussian 09W 等を用いて検討を加えた。

4. 結果および考察

合成した PUI シートの IR スペクトルを Figure 2 に示す。1780 cm^{-1} 付近にイミド基のカルボニルの特性吸収帯が観測された。Figure 3 に DMA の結果を示す。熱可塑性の評価はゴム状平坦領域の消失の有無で行った。貯蔵弾性率 (E') から PMDA を用いた PUI はすべてにゴム状平坦領域の存在が確認されたが、ODPA を用いるとゴム状平坦領域が消失した。BTDA を用いた PUI は、PCL を用いた時のみゴム状平坦領域が消失した。加熱すると溶解するため、貯蔵弾性率が低下して、ゴム状平坦領域が消失したと考えられる。Table 1 に各種テトラカルボン酸二無水物を用いて、膨潤試験を行った結果をしめす。得られた PUI の膨潤率は ODP > BTDA > PMDA の順に大きくなることが分かった。PUI の構造の疎密を表す指標となる膨潤試験の結果から、膨潤率が高い ODP を用いた PUI の構造が疎になるのに対し、膨潤率が低い PMDA は PUI の構造が密になると考えられる。ODP および PMDA の間の膨潤率をとる BTDA の PUI の構造は、ODP より密で PMDA より疎な構造をとると考えられる。Figure 4 に構造の安定化を行った BTDA の構造を示す。BTDA の構造を見るとカルボニル基が平面構造をしており、二つのカルボニル基を中心に二つの芳香族環が屈曲していることがわかる。また、カルボニル基が存在しているため、水素結合が増加していることがわかる。これらのことから、高次構造のフレキシビリティが PMDA < BTDA < ODP の順であることが考えられる。DMA および膨潤試験の結果はこれらの考えを支持するものである。

5. まとめ

テトラカルボン酸二無水物に BTDA を用いると、一部のポリオールにおいて熱可塑性が発現することが明らかとなった。DMA、膨潤試験、Gaussian を用いた構造安定化から、PUI の構造は ODP、BTDA、PMDA の順で密になっていることが明らかとなった。今まで PI の原料であるテトラカルボン酸二無水物および PU の原料であるジイソシアナートに着目し、熱可塑性の発現の違いを検討してきたが、今後は、PU のもう一方の原料であるポリオールの違いにより、熱可塑性の発現の違いを検証する必要がある。

6. 参考文献

- 1) T. Kogiso and S. Inoue, *J. Appl. Polym. sci.*, 115, 2010, 242-248.
- 2) M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer*, 40, 1999, 5153-5160.
- 3) T. Takeichi and K. Ujiie *Polymer*, 46, 2005, 11225-11231.

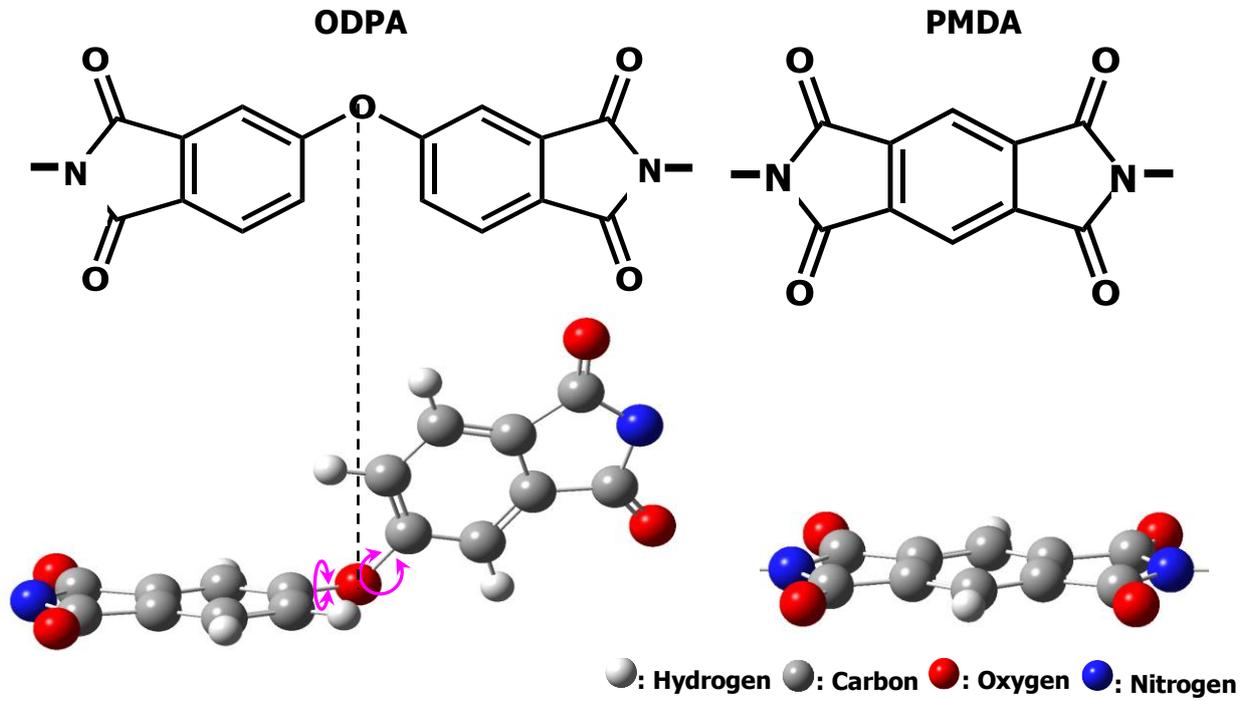


Figure 1. Structures of ODPA and PMDA.

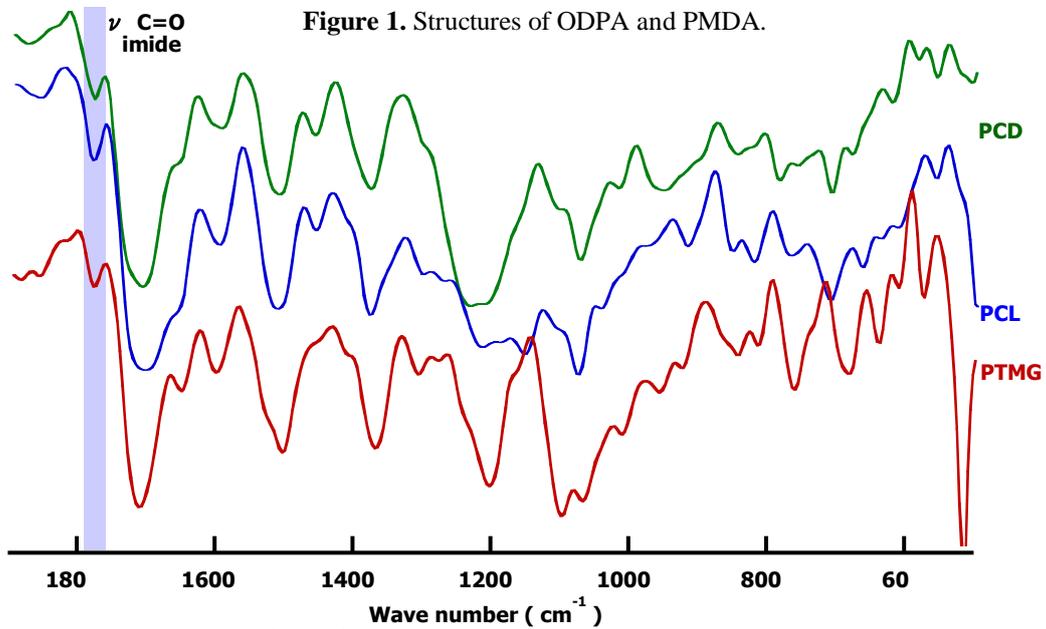


Figure 2. IR spectra of thermoplastic PUIs.

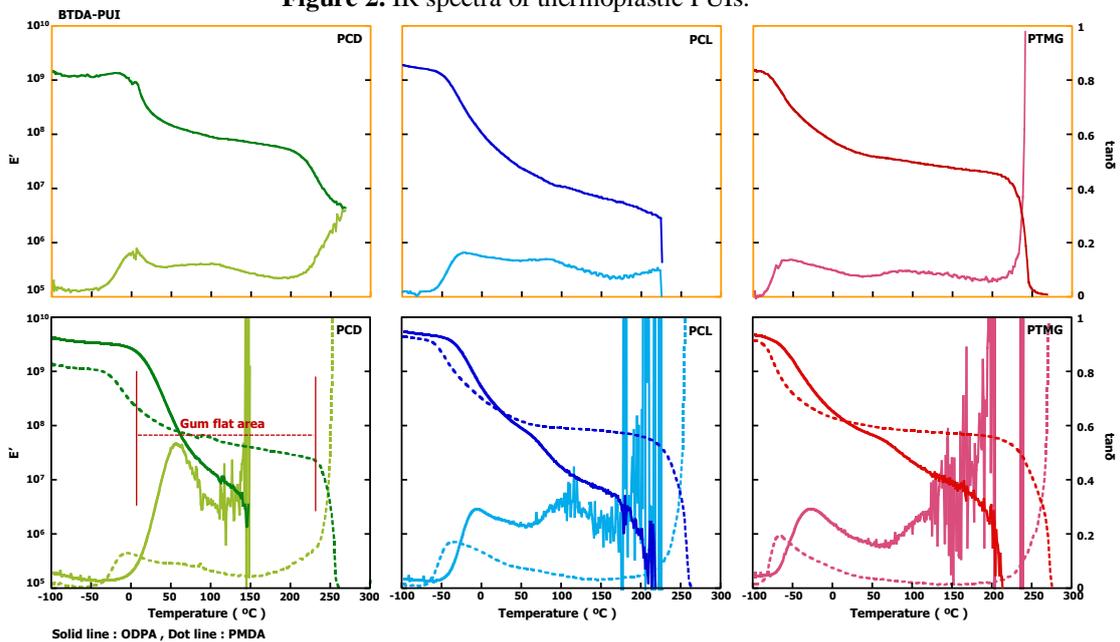


Table 1. Swelling test of PUIs.

acid dianhydride	polyol	Swelling rate (%)
BTDA	PCD	168
	PCL	147
	PTMG	159
ODPA	PCD	181
	PCL	167
	PTMG	201
PMDA	PCD	147
	PCL	139
	PTMG	139

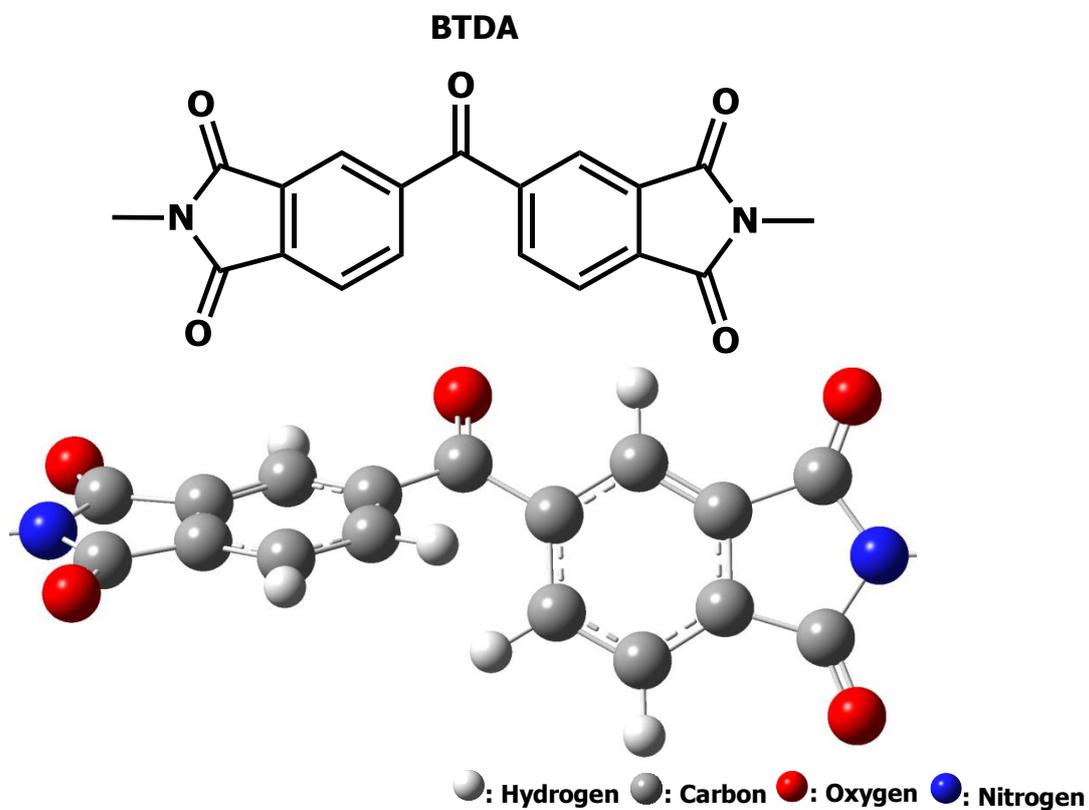


Figure 4. Structure of BTDA.