**STRUCTURES AND PHYSICAL PROPERTIES OF
POLYIMIDE-URETHANE ELASTOMERS**

Eisuke YAMADA, Yukihiro KATO and Shinji INAGAKI (Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-0392, Japan)

Polyimide-urethane elastomers (PIUEs) were prepared by reacting three different molecular weight of poly(oxytetramethylene)glycol (PTMG : Mn=1000, 2000 and 3000) with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), then further chain extending with various kinds of bifunctional aromatic acid anhydride compounds as a chain extender.

Physical properties of PIUEs prepared from aromatic acid anhydrides were studied by the measurements of thermal stabilities (TGA) and tensile properties at various temperatures. And structure-property relationships of PIUEs were investigated on the basis of the results of thermal analysis (DSC) and dynamic viscoelastic analysis. As the results, it was found that the incorporation of aromatic imidings to the hard segment of polyurethanes contributed to the enhancement of thermal stabilities and tensile properties.

(Received on October 15, 1998)

Key Word : Thermoplastic elastomer, Polyurethane, Polyimide-urethane elastomer, Bifunctional aromatic acid anhydride, Thermal analysis, Dynamic viscoelastic analysis, Tensile properties

1. 緒 言

熱可塑性ポリウレタンエラストマーは、柔軟なソフトセグメントと擬似結合によって凝集するハードセグメントが、それぞれドメインを形成した相分離構造をしており、ゴム弾性を示す。その力学的性質は分子凝集力によるところが大きいため耐熱性に劣り、耐摩耗性や高強度等の優れた特性をもつにもかかわらず、工業的な応用に制約がある。ポリマーの耐熱性を改良する方法として、液晶成分や比較的熱安定性が高いヘテロ環を導入する手法がとられ、ポリウレタンにも応用されている^{1,2,3)}。また、イソシアナート基と酸無水物が反応しイミド結合を生成することから、これらを

利用しピロメリットイミド結合を導入したポリウレタンエラストマーの報告があり、引張物性が向上するとしている³⁾。しかし、そのとき使用された酸無水物は一種だけであり、芳香族環状イミド導入ポリウレタンの力学的物性と環状イミド基を含むハードセグメントとの関係は明らかにされていない。そこで本研究では、種々の二官能芳香族酸無水物をウレタンプレポリマーの鎖延長剤として用い、環状イミド基をハードセグメントに導入した熱可塑性ポリイミドウレタンエラストマー (PIUE) を各種合成し、それらの諸物性と構造との関係を検討することを目的とした。また、フェニルイソシアナートと鎖延長剤として用いた酸無水物との反応性や得られるモデル化合物の物性に

Fig. 1 Chemical structures and abbreviations of materials

についても検討した。

2. 実験

2.1 試料

ソフトセグメントとしてのマクログリコールは、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG, 分子量; 1000, 2000, 3000, それぞれ PT 1, PT 2 および PT 3 と略記) の市販品を減圧下, 80℃で加熱脱水して用いた。フェニルイソシアナート (PI) および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) は市販品をそのまま用いた。鎖延長剤としての二官能芳香族酸無水物, 無水ピロメリット酸 (APA), 4,4'-ビフタル酸無水物 (BiPA), 3,3',4,4'-無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸 (BePA), 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA), 3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DPSA) は市販品を使用する前に, 60℃の減圧乾燥機中に一昼夜保持して用いた。用いた酸無水物および化合物の化学構造と略語を Fig. 1 に示す。これらは, APA を除き無水フタル酸をカルボニル基, スルホン基あるいはエーテル結合で連結した構造である。ジメチルホルムアミド (DMF) およびテトラヒドロフラン (THF) 等の溶媒は, 常法に従い脱水したものを減圧あるいは単蒸留して用いた。

Fig. 2 Flow chart of synthesis of PIUE

2.2 PIUE の合成

PIUE は, Fig. 2 に示すフローチャートに従って合成した。乾燥窒素を満たした反応容器に PTMG と MDI とを NCO/OH = 2 の所定量で仕込み, NCO 末端プレポリマーを調製し, 続いて各種の二官能芳香族酸無水物を用い鎖延長し, 粘度の上昇にあわせて DMF を添加して希釈しながら重合させた。合成終了後メタノール中に注ぎ, 沈殿として得られたポリマーを乾燥し試料とした。比較対照として一般に鎖延長剤として用いられる 1,4-ブタンジオール (BD) で鎖延長したポリウレタン (BD-TPU) も同様な方法で調製した。

モデルイミドは DMF 中で二官能芳香族酸無水物と PI とを 40~50℃で反応させて合成し, 反応を完結させるために 80℃まで昇温した後, 冷却し, メタノール中に注ぎ沈殿として得た。

2.3 物性測定

モデルイミドは, 重水素化 DMSO を溶媒に用いた¹H-NMR, GC-MS および IRS を測定し同定した。

PIUE の分子量は, 展開溶媒として THF を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) で測定し, ポリスチレン換算にて求めた。

引張物性は, テンシロン (オリエンテック社製 RTA-100) を用い, PIUE を熱プレスにて 2 mm 厚のシートとし, ダンベル状 3 号形試験片に打ち抜き, 測定温度 10~80℃の範囲, 引張速度 100 mm/min. で測定した。

動的粘弾性は, 直読式動的粘弾性測定機 (オリエンテック社製 RHEOVIBRON DDV-III-C 形) を用い, -150~70℃の温度範囲, 昇温速度 2℃/min., 周波数 11 Hz の条件で測定した。

示差走査熱量分析 (DSC) は, 示差走査熱量計

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of PI-DPSA

(リガク電気社製 Thermo plus DCS 8230)を用い、PIUEにおいては $-130\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲、モデル化合物においては $30\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ で測定した。また、熱重量分析(TGA)は、差動形示差熱天秤(リガク電気社製 Thermo plus TG 8120)を用い、窒素気流下 $20\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ で測定した。

3. 結果と考察

3.1 モデル化合物

例としてDPSAとPIから合成したモデルイミドについて述べる。IRスペクトルの結果は、 1850 cm^{-1} の芳香族ジカルボン酸無水物のピークが消失し、 1770 cm^{-1} にイミド基のカルボニル基の吸収を確認できた。また、GC-MSからは理論分子量の508にペアレントピークが見られ、更にその分解フラグメントスペクトルを示した。Fig. 3に示す ^1H -NMRの結果にはDPSA中のプロトン(1, 2, 3)およびPIのプロトンのピーク(4)が見られ、ピーク4についてはH-Hcosyで他のピークとのカップリングが認められず、PIのフェニル基成分のプロトンとした。それぞれのピークの積分値は $1:1:1:5$ であり、これらから、PI-DPSA反応物が環状イミド化合物であると確認できた。ほかの無水物についても同様な結果が得られたことから、合成時の反応速度に差があるが、いずれもイミド化合物が生成することを確認した。

モデル化合物のDSCの結果をFig. 4に、PI-

Fig. 4 DSC thermograms of model imides
1, PI-APA 2, PI-BePA 3, PI-BiPA
4, PI-ODPA 5, PI-DPSA Fig. 5 DSC thermograms of PI-DPSA
1, first run, 2, second run

DPSAの結果をFig. 5に示す。Fig. 4は二度繰り返して測定した2回目のデータを示したが、いずれも $270\sim 290^\circ\text{C}$ の範囲で融点にあたる融解ピークが見られ、一度目もほぼ同様であった。Fig.

Fig. 6 Reaction scheme of PIUE

5にはPI-DPSAの1回目(1)と2回目(2)を比較したが、1回目¹⁾が275℃付近に小さな発熱ピークと310℃付近に吸熱ピーク見られるのに対して、2回目²⁾は280と294℃付近に二つの吸熱ピークを見られ、融点と等方性転移温度と考えられ液晶性を

有していることがわかった。

3.2 PIUEの合成

Fig. 6にPIUEの合成スキームを示す。ウレタンプレポリマーに酸無水物を添加すると、イミドの生成に伴い脱炭酸ガスによる泡が生じ、増粘し

Table 1 Molar Ratio and Properties of PIUEs

Polyol	Extender	MDI (mol)	Diol (mol)	Extender (mol)	Prepolymer* $\bar{M}_n$	PIUE** $\bar{M}_n$ $\bar{M}_w/\bar{M}_n$		[Hard]/[Soft] (wt%)
PT1	APA	0.067	0.033	0.033	1600	32000	1.53	42/58
PT2	APA	0.037	0.018	0.017	2600	31000	1.40	25/75
PT3	APA	0.028	0.014	0.014	3300	34000	1.46	19/81
PT1	BiPA	0.073	0.035	0.034	1400	16000	2.30	41/59
PT2	BiPA	0.037	0.018	0.016	2460	29000	1.66	26/74
PT3	BiPA	0.027	0.013	0.012	3580	30000	1.51	19/81
PT1	BePA	0.067	0.033	0.033	1000	23000	2.04	45/55
PT2	BePA	0.040	0.020	0.020	2700	26000	2.51	29/71
PT3	BePA	0.028	0.014	0.014	3000	45000	1.58	21/79
PT1	DPSA	0.091	0.045	0.038	1590	17000	2.75	44/56
PT2	DPSA	0.037	0.018	0.018	2580	40000	1.35	28/72
PT3	DPSA	0.027	0.013	0.013	3620	32000	1.50	20/80
PT1	ODPA	0.074	0.028	0.028	1380	20000	2.08	44/56
PT2	ODPA	0.036	0.018	0.018	2430	20000	1.87	27/73
PT3	ODPA	0.034	0.013	0.013	3440	34000	1.41	19/81
PT2	BD	0.036	0.018	0.018	2600	37000	—	23/77

*determined by quantitative analysis of terminal isocyanate group using the di-n-butylamine method

**estimated by GPC on the basis of the calibration curve using standard polystyrenes

Fig. 7 DSC thermograms of PT2-PIUEs
1. APA, 2. BePA, 3. ODPA, 4. BiPA,
5. DPSA, 6. BD

ながら、だんだん黄色味を帯びてくる。粘度調節のために DMF を少量ずつ加えると、加えはじめは粘度上昇が早くなり反応が促進された。Table 1 に PIUE 合成の仕込みモル比および得られた PIUE の分子量をまとめて示す。また、熱可塑性ポリウレタンエラストマーとして PT 2-BD の結果も併記した。得られた PIUE はいずれも、芳香族イミド環を含むため淡黄色から淡橙色を呈した半透明な弾性体である。GPC 測定の結果からいずれも PS 換算数平均分子量が 2～4 万程度のポリマーであり、力学物性を測定するに充分であることがわかる。

3.3 PIUE の DSC 測定

PT 2 から調製した PIUE の DSC 測定結果を Fig. 7 に示す。ここにはデータを示していないが、比較対照の BD-TPU の測定結果から、ソフトセグメントの PTMG の T_g と考えられる吸熱変化が、PT 1 系では $-65 \sim -60^\circ\text{C}$ 付近に、PT 2 系では -70°C 付近に、PT 3 系では $-80 \sim -77^\circ\text{C}$ 付近に見られた。更に Fig. 7 に示した PT 2 系では $-20 \sim -10^\circ\text{C}$ 付近にメチレン連鎖の再配列結晶化に起因する発熱ピークが見られ、その高温側の $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 付近に結晶の融解ピークが見られる。これらの熱的变化のうち、再配列結晶化と融解挙動は、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離状態に影響を受けると考えられ、ソフトとハードセグメントが部分的に混合し相分離が悪い場合には、ピーク強度が小さくなり、融解ピークが高温側に移動することになる。しかし、得られた結

Fig. 8 Temperature dependence of $\tan \delta$ and storage modulus of PT2-PIUEs
— APA — BiPA — DPSA — BD

Fig. 9 Temperature dependence of $\tan \delta$ and storage modulus of PT2-PIUEs
— APA — BePA — ODPA — BD

果からあまりはっきりとした酸無水物との関係が認められず、ハードセグメントの凝集力の強さや剛直性およびソフトセグメントの相互作用等の影響を考慮する必要があると思われる。

3.4 PIUE の動的粘弾性測定

PT 2 系の動的粘弾性測定の結果を Fig. 8 および 9 に示す。貯蔵弾性率は、PT 2 では -60°C および 10°C 付近から低下し、 $\tan \delta$ の温度分散は、

Table 2 Tensile Properties of PIURs

Sample	M100 (MPa)	T _B (MPa)	$\alpha_B - 1$	Hardness (JIS)	M100* (MPa)	T _B * (MPa)	$\alpha_B - 1$ *	[Hard]/[Soft] (wt%)
PT1-APA	2.80	14.65	4.0	72	—	—	—	42/58
PT2-APA	2.01	38.87	6.9	67	1.46	4.18	6.7	25/75
PT3-APA	3.21	31.00	7.3	49	0.80	2.32	3.3	19/81
PT1-BiPA	3.65	19.05	5.5	70	1.28	2.73	3.6	41/59
PT2-BiPA	1.59	25.20	7.6	60	0.79	2.04	3.3	26/74
PT3-BiPA	4.94	39.26	7.7	51	0.62	1.39	2.8	19/81
PT1-BePA	2.83	20.47	5.5	70	—	—	—	45/55
PT2-BePA	1.54	28.28	7.6	60	0.81	1.35	1.6	29/71
PT3-BePA	4.12	38.02	7.7	51	0.97	1.89	2.5	21/79
PT1-DPSA	7.59	29.50	4.2	86	5.14	10.46	3.1	44/56
PT2-DPSA	2.77	35.51	5.5	68	2.26	5.96	2.0	28/72
PT3-DPSA	7.25	43.15	7.1	62	1.57	3.08	2.9	20/80
PT1-ODPA	2.99	20.12	6.2	68	1.92	5.07	4.0	44/56
PT2-ODPA	2.49	27.69	7.8	57	1.04	2.44	2.2	27/73
PT3-ODPA	2.64	27.79	8.4	49	0.41	0.61	1.6	19/81
PT2-BD	1.68	34.40	11.9	58	—	—	—	23/77

* at 80°C

貯蔵弾性率の低下に対応する温度でピーク又はショルダーを示した。低温側のピーク温度は-50°C付近であり、PTMGのT_gと考えられる。酸無水物による違いは、PTMGのT_gにはあまり影響が見られず-50~-45°Cであるが、BiPAを用いたPIUEは相分離が悪く、両者の相溶した相として観察されるため高温側に見られると考えられる。また、0°C付近にかけて貯蔵弾性率が大きくなる現象が見られるが、これはPTMGの再配列結晶化によると考えられるが、BiPAおよびDPSAではそれが見られないか又は小さく、PTMGの動きが拘束されており、更に、ゴム状領域が150°C付近まで保持され、耐熱性が向上していることが分かる。また、tan δ の値はBD, APA, BePA, ODPA>DPSA>BiPAの順に低くなり、粘性的要素が減少しており、DSCの結果と合わせて考察するとBiPAやDPSAは、高凝集性のためハードセグメントのソフトセグメントに対する拘束がかなり大きいと思われる。しかし、DSCでピーク強度が小さかったODPAの温度分散挙度はBD, BePAやAPAとあまり変わらずハードセグメントの凝集力や剛直性だけで説明できないことが分かった。

3.5 PIUEの引張物性

引張物性の結果をTable 2に示す。TPU (PT2-BD)に比較してPIUEは、いずれも初期モジュラス(M₁₀₀)が大きく破断時の伸張比($\alpha_B - 1$)が減少する傾向が見られる。PTMGの分子量の違いの影響は、いずれの酸無水物においても同じ傾向であり、PT1系はM₁₀₀が大きく引張強さ(T_B)および $\alpha_B - 1$ が低い値となった。PT3系ではM₁₀₀, T_Bおよび $\alpha_B - 1$ が最も大きい値を示し、ハード量が少なく相分離がきれいに進行しPTMGの配向結晶化の効果がはっきり現れたと考えられる。PT2系は前の二つの中間的であり、M₁₀₀は低いT_Bおよび $\alpha_B - 1$ はPT1系より大きな値を示した。これらはソフトセグメントとしてのPTMGの特性が反映しており、分子量が小さい場合にはハード量に、分子量が大きい場合には結晶化に起因する。酸無水物の差は、M₁₀₀およびT_BではDPSA, APA>BiPA, BePA>ODPAの順であり、 $\alpha_B - 1$ ではその逆の傾向となった。用いた酸無水物は剛直なベンゼン骨格をスルホニル基、カルボニル基、エーテル結合で連結した形であり、スルホニル基を有するDPSAの引張物性は非常に大きな値を示し、柔軟なエーテルを有するODPAの物性が低いことがわかる。

Fig. 10 Relationship between tensile properties of PT2-PIUEs and temperatures

● APA ● BiPA ● BePA
○ DPSA ○ ODPA ● BD

Fig. 11 Relationship between tensile properties of PIUEs with DPSA and temperatures

● PT1 ○ PT2 ● PT3

PT 2-APA が高い引張強さを示したのは、ほかの酸無水物に比べて構造が平面的で直線状であり、ハードセグメントが凝集しやすくドメイン形成が容易であり、セグメントの分離がよく高伸張下での伸び切りが発現しやすいと考えられる。また、表に併記した 80℃における高温下での引張物性の保持は DPSA が最も優れている。

Fig. 10 に PT 2 系の破断時の物性と温度の関係を示す。いずれも T_B は、温度とともに大きく減少し、ほかの熱可塑性エラストマーと同様に温度に対して敏感な曲線を示す。しかし、PT 2-BD に比べいずれも高温側の低下が小さく、特に DPSA を用いた場合には勾配が他試料よりも小さく高温側の値がかなり高くなり、耐熱性が付与されたといえる。一方、 $\alpha_B - 1$ は温度とともに増加し、ある温度で最大となり、化学架橋をもたないために急激に減少し、それぞれの試料に固有の最大値を示す温度が存在する。これまでの加硫ゴムの破壊挙動の研究から、このピーク温度の低温側は主鎖の伸び切り切断による弾性破壊であり、高温側は擬網目の流動によって起こる塑性破壊であると考え、このピーク温度を T_{max} と呼んだ^{4,5)}。TPU の場合は、ハードドメインが架橋の役割を果たすことから、そのドメインの形成しやすさや熱安定性が破壊物性に影響すると思われる。当然のことながら、 T_{max} はハード量および凝集力に依存すると考えられ、その量が同じであるならば、熱安定性の指標になる。ここで用いた酸無水物の高温側における破断時の引張物性の順序は DPSA, APA > BiPA, BePA > BD, ODPA となり、柔軟なエーテル結合をもつ ODPA や BD に比べて極性の大きなスルホン基をもつ DPSA の値が高くなるのが理解できる。Fig. 11 に分子量の異なる PTMG を用いた DPSA-PIUE の破断時の引張物性と温度の関係を示す。常温付近の引張強さは PT 3 が最も大きいのが 40℃付近で逆転する。PT 1 を用いるとハードセグメント量の増加のため T_B が全体に高くなり、 $\alpha_B - 1$ はかなり小さくなるものの T_{max} は 60℃付近まで上昇している。

3.6 PIUE の熱重量分析

エーテル系ポリウレタンの窒素気流下における熱分解は、Petrovic らによって詳しく研究されており、それによると熱分解は二段で起こり、一段目の分解はハードセグメントに起因し、二段目がソフトセグメントに寄るとしている⁶⁾。Fig. 12 および 13 に DPSA 系および酸無水物の種類別の熱重量減少曲線を示す。今回合成した PIUE においても、ほぼ同様な傾向であり、やはり結合として一番弱いウレタン結合から切断を受けると考えられるが、分解開始温度が用いた酸無水物によって異なることから、ハードセグメントの凝集力が

Fig. 12 TGA curves of PIUEs with DPSA
1. PT1, 2. PT2, 3. PT3

Fig. 13 TGA curves of PT2-PIUEs
1. APA, 2. BePA, 3. DPSA, 4. ODPA, 5. BD

強くハードドメインが強固に形成されると、そのなかに取り込まれたウレタン結合が、熱の影響を受けにくくなると考えられる。これは Fig. 12 に見られるように、ソフトセグメントの分子量が大きくなり、相分離が進めば、一段目の分解開始温度は更に高温側に移動することからもいえる。また、イミド結合の導入によって、ウレタン結合数が半分に減少することから、二段目の開始までの重量減少量はハードセグメント量に対してかなり小さい。二段目の減少曲線はいずれもほとんど同じ傾きをもち、ソフトセグメントの分解に寄ることを示唆している。最終の残査はハードセグメント量が支配的であるが酸無水物の違いも見られ、エーテル結合をもつ ODPA が一番小さい値を示した。

4. 結 論

熱可塑性ポリウレタンエラストマーのハードセグメント中にイミド環を導入した PIUE を合成

した。3種類の分子量をもつ NCO 末端エーテル系プレポリマーと5種類の酸無水物 (APA, BiPA, ODPA, BePA, DPSA) との組み合わせで種々の PIUE を合成した。それらの熱的分析、動的粘弾性および引張物性を測定し、諸物性と構造との関係を検討した結果をまとめると次のようである。

1) 5種類の酸無水物は PI とのモデル反応において、反応速度に差が認められたが、いずれも目的とする環状イミド化合物が得られた。

2) DSC および動的粘弾性の結果から、ソフトセグメントに用いた PTMG の再配列結晶の融解吸熱ピークはハードセグメントの影響を受けることを認めた。

3) 引張物性は、イミド結合の導入によって全体に初期モジュラスが大きくなり、引張強さは特に APA や DPSA を用いた場合に顕著に向上した。また、測定温度に対する破断時の物性は、一般の TPU よりも高温領域まで物性を保持し耐熱性の向上に大いに寄与した。特にスルホン基を有する DPSA が最も効果大きい。

4) 窒素気流下における TGA の結果から、いずれの酸無水物においても分解開始温度を 40~50°C 上昇することができ、残査チャーの量も多くなり熱分解に対する抵抗性を示したが、特に DPSA の効果は顕著であった。

これらは、一般の短鎖ジオール (1,4-BD) による鎖延長に比べて、ウレタン結合濃度を半分に減らし、更にスルホン基等を有する剛直で凝集力の強い芳香族イミド結合をハードセグメント中に導入することによる効果と考えられる。

文 献

- 1) Kitayama, M., Iseda, Y., Odaka, F., Anzai, S., Irako, K.: *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 1 (1979)
- 2) Masiulonis, B., Hruuz, J., Baldeian, J., Ilavsky, M., Dusek, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1941 (1987)
- 3) Masiulonis, B.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2731 (1985)
- 4) Furukawa, J., Yamada, E.: *J. Appl. Polym. Sci., Symp.*, **50**, 295 (1992)
- 5) Furukawa, J., Yamada, E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1587 (1994)
- 6) Petrovic, Z. S., Zavargo, Z., Flynn, J.G., Mackniht, W. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1087 (1994)