

博士論文

ポリウレタンイミドエラストマーの合成と評価

平成 29 年 12 月 25 日

(平成 29 年度)

愛知工業大学 大学院工学研究科

電気・材料工学専攻 機能性材料研究室

W15801 うえだ 上田 ともひろ 知宏

目次

	頁
第1章 緒 論	1
参考文献	10
第2章 溶液法による PUIE の合成：種々のイソシアナートの影響	12
2.1 緒 言	12
2.2 実 験	13
2.2.1 試 薬	13
2.2.2 合 成	14
2.2.3 特性評価	17
2.2.3.1 赤外分光法 (Fourier Transform Infrared: FTIR)	17
2.2.3.2 X 線分析 (X-Ray Diffraction: XRD)	17
2.2.3.3 モルホロジー	17
2.2.3.4 化学的性質	18
2.2.3.5 機械的性質	18
2.2.3.6 熱的性質	18
2.3 結果および考察	19
2.3.1 赤外吸収スペクトル (FTIR)	19
2.3.2 X 線分析 (XRD)	19
2.3.3 モルホロジー分析	19
2.3.4 化学的性質	22
2.3.5 機械的性質	23
2.3.6 熱的性質	25
2.4 結 論	27
参考文献	28

第3章 溶液法による PUIE の合成：種々のジアミンの影響	31
3.1 緒言	31
3.2 実験	32
3.2.1 試薬	32
3.2.2 合成	32
3.2.3 特性評価	34
3.2.3.1 核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)	34
3.2.3.2 モルホロジー	34
3.3 結果および考察	34
3.3.1 核磁気共鳴分光法 (NMR)	34
3.3.2 赤外吸収スペクトル (FTIR)	35
3.3.3 X線分析 (XRD)	35
3.3.4 モルホロジー分析	36
3.3.5 化学的性質	38
3.3.6 機械的性質	39
3.3.7 熱的性質	41
3.4 結論	42
参考文献	44
第4章 溶液法による PUIE の合成：熱可塑性の発現	46
4.1 緒言	46
4.2 実験	46
4.2.1 試薬	46
4.2.2 合成	47
4.2.3 特性評価	47
4.2.3.1 Gaussian 法による分子計算	47

4.3	結果および考察	47
4.4	結 論	52
	参考文献	53
第5章 バルク法による PUIE の合成：種々のジアミンの影響		57
5.1	緒 言	57
5.2	実 験	57
5.2.1	合 成	57
5.3	結果および考察	58
5.3.1	赤外吸収スペクトル (FTIR)	58
5.3.2	化学的性質	59
5.3.2.1	溶解度試験 (Solubility test)	59
5.3.2.2	膨潤試験 (Swelling test)	60
5.3.3	機械的性質	61
5.3.3.1	引張試験 (Tensile test)	61
5.3.4	熱的性質	63
5.3.4.1	動的粘弾性測定 (DMA)	63
5.3.4.2	熱重量測定 (TGA)	64
5.4	結 論	65
	参考文献	66
第6章 バルク法による熱可塑性 PUIE の合成		67
6.1	緒 言	68
6.2	実 験	69
6.2.1	合 成	69
6.3	結果および考察	70

6.4 結 論	74
参考文献	75
第7章 総 括	77
謝 辞	80
論文リスト	81

第1章 緒 論

ポリウレタン (PU) はイソシアナートおよびポリオールを基剤とし、これらに鎖延長剤あるいは架橋剤を組み合わせ反応させることで、ウレタン結合 (–NHCOO–) を生成する汎用有機高分子材料の一つである。

基剤である脂肪族イソシアナートはジエチル硫酸およびシアン酸カリウムとの反応により合成され、エチルイソシアナートの合成が 1849 年 Wurtz によって報告されている (図 1)。¹⁾ また、芳香族イソシアナートの合成は 1850 年に

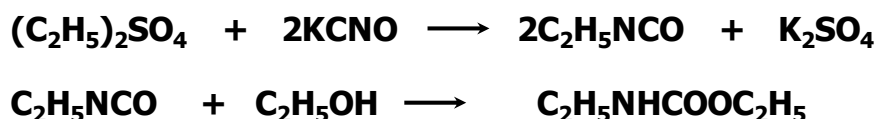


図 1. Wurtz による脂肪族イソシアナートの合成法

Hofmann によって報告されている。²⁾ イソシアナートの工業的合成法は 1884 年に Hentschel により発見されたアミンのホスゲン化による方法が現在でも用いられている。³⁾ しかしながら、ホスゲンは毒性が非常に強いため、近年では、ニトロ化合物に一酸化炭素と金属触媒 (パラジウム, 鉄, モリブデン) を作用させて、一段階でイソシアナートを合成するホスゲンを用いない新たな合成法が用いられるようになった。⁴⁻⁶⁾ イソシアナートは次のような共鳴構造 (図 2) をとることから、イソシアナート (NCO) 基の炭素は電子不足状態となり、ジ

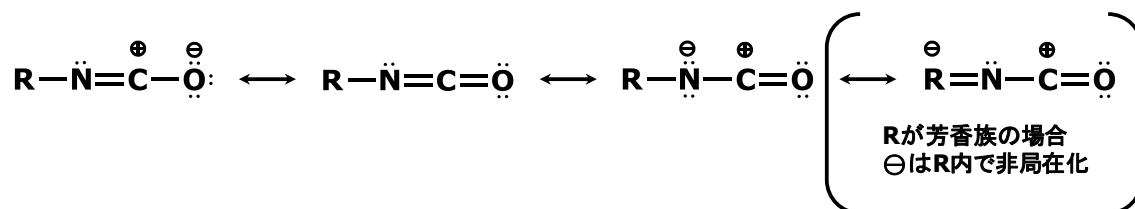


図 2. イソシアナートの共鳴構造式

オールあるいはジアミンなどの求核剤だけではなく、カルボン酸あるいはチオ

ールなどの活性水素化合物との高い求核反応をも行う。それだけではなく環状付加反応、重合反応や NCO 基の二量化反応（ウレチジオン形成）、三量化反応（イソシアヌレート環形成）、NCO 基同士が反応して生成するカルボジイミド化など、反応の種類は多岐に亘る。PU の合成には二つ以上の NCO 基および水酸基の化合物が必要不可欠である。

イソシアナートの種類には芳香族、脂肪族、脂環族の 3 種類がある。芳香族ジイソシアナートとして代表的なものに、トルエンジイソシアナート (TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (4,4'-MDI)、キシレンジイソシアナート (XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアナート (NDI) などあげられが、なかでも一般的に用いられるのは TDI および MDI である。TDI は構造異性体が存在し、トルエンに NCO 基が 2 位および 4 位に結合している 2,4-TDI および 2 位および 6 位に結合している 2,6-TDI が存在し、これらが任意の割合で混合されている製品が市販されている。2,6-TDI の NCO 基は 1 位のメチル基の立体障害を受けるため、反応性が若干低下する。MDI は対称性が高く、二つの NCO 基の反応性に差がないため、TDI に比べ反応性に富み、機械的性質に優れたポリマーが得られる。また、蒸気圧が低いため取扱いが非常に容易である。芳香族ジイソシアナートは電子吸引性基であるベンゼン環を持ち、反応性に優れ、反応速度が非常に速いのが特徴であるため、工業的によく用いられ、硬質な PU を調製する際によく用いられる。また、芳香族ジイソシアナートを用いた PU は機械的物性に優れている一方、光酸化によりキノン-イミド構造 (図 3) を形成するため黄変が起りやすいという欠点も持ち合わせている。脂肪族および脂環族ジイソシアナートはヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) およびイソホロンジイソシアナート (IPDI) がそれぞれ最も一般的に用いられている。脂肪族および脂環族ジイソシアナートの特徴は黄変しづらく、耐候 (光) 性に優れているが、反応性が遅いことである。HDI および IPDI はそれぞれ電子供与基であるメチレン基およびシクロヘキサン環にイソシアナートが結合しているため、芳香族ジイソ

シアナートと比較して反応性に乏しいが、HDIは構造異性体が存在しない上に、

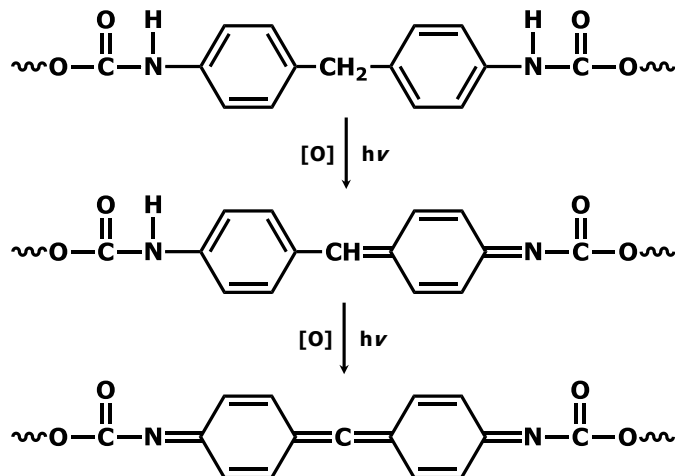


図3. MDIの光酸化プロセス(キノン-イミド構造の生成)

1級のNCO基のみ有するため、脂肪族および脂環族ジイソシアナートの中では比較的高い反応性を示す。一方、IPDIは多くの異性体が存在し、なおかつ、1級および2級のNCO基を有するため、反応性は著しく低下する。そのため、脂肪族および脂環族ジイソシアナートを用いるPUの調製には、3級アミンあるいは有機金属化合物による触媒が必須である。

ポリオールは主にポリエーテル系ポリオールおよびポリエステル系ポリオールの二種類が用いられることが多く、世界需要は98%を超えている。ポリエーテル系ポリオールはエーテル基を多く有するため、柔軟性、低温特性および耐加水分解性に非常に優れているため、軟質や硬質フォームおよび軟質や硬質エラストマーとして用いられる。ポリエステル系ポリオールはエステル基がウレタン基と水素結合をするため、強靱性、耐摩耗性、耐油性に優れているが、エステル基が加水分解されやすいというデメリットを抱えていることから、断熱材、コーティング剤、油圧パッキンなどに用いられることが多い。この2種類のポリオール以外の残りの1%はハロゲン含有ポリオールおよびリン含有ポリオールがあり、これらのポリオールを使用すると、PUに非常に高い難燃性を付

与させることが可能である。

PUの基剤について紹介したが、これは一部であり無数のイソシアナートおよびポリオールが存在する。また、基剤以外にも、鎖延長剤、架橋剤、硬化剤などの添加剤もPUの物性に大きく影響するため、これらの原材料を適宜選択することにより、硬くて強靱な樹脂に近いPUから軟らかく弾性のあるPUまで多種多様な性質をもったPUの設計が可能であり、使用用途は広範囲にわたる。

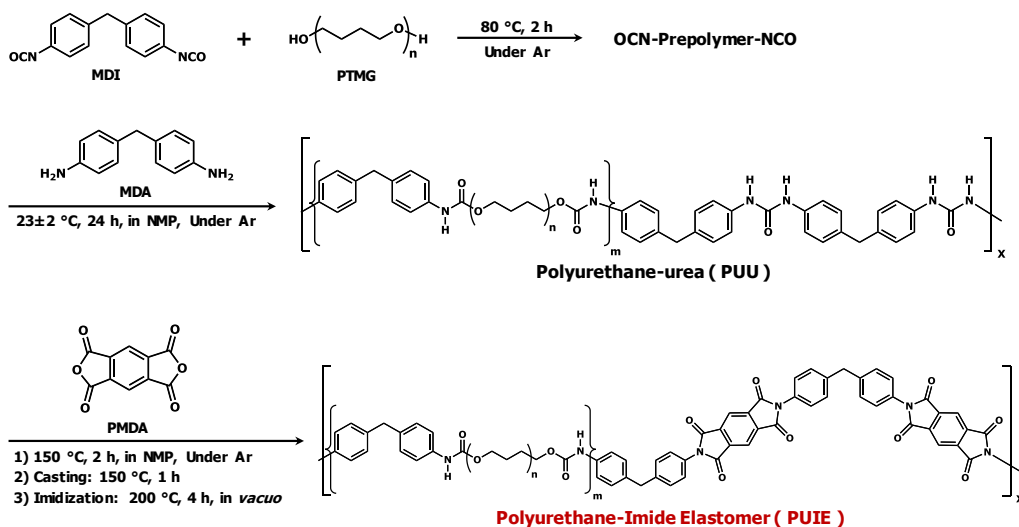
1930年代に各国で高分子に関する研究が盛んに行われようになり、上述した基剤などを用いて、世界で初めてPUに関しての研究成果を残したのはドイツのOtto Bayer教授らであり、1937年に製造特許が出願され、1942年に特許として認められた。また、特許ではジイソシアナートとジアミンとの付加重合によるポリウレアの合成方法も記述されている。⁷⁻¹³⁾

一般的にPUはゴム弾性を有し、機械的強度および引裂強度が高く、耐摩耗性、耐油性、低温特性、接着性に優れているが、耐加水分解性および耐熱性に非常に劣る。PUの常用の耐熱性は約80–130°Cであり、今までは日常生活において困ることはなかったが、生活環境の向上に伴い、近年では日常生活においても支障をきたすようになり、PUの耐熱性の向上が必要不可欠になってきた。そこで、多くの研究者たちはPUの耐熱性の向上に対し、PUの原材料の改良に取り組んできたが、使用温度は約150–170°Cが限界で、調製されたPUはいずれも硬質で樹脂のような物性を示すものが多く、エラストマーを維持し、高い耐熱性を持つPUの改良に関する成功例は数少ない。その他にも、PUと無機材料との複合化による改良がなされてきている。^{14, 15)} 当研究室でも、水ガラスを用いたシロキサン含有ポリマー分散ポリオールによるシロキサン含有ポリウレタンエラストマー(PUE)の調製に成功している。^{16, 17)} 無機材料を添加することによる耐熱性の向上は可能であるが、ゴム弾性を維持することは困難で、成型加工性に大きな問題点を残す。そこで我々は、無機材料ではなく有機材料を用いた有機-有機複合化により、ゴム弾性を維持しながらも耐熱性を有することがで

きる新たな材料の開発を検討することにした。

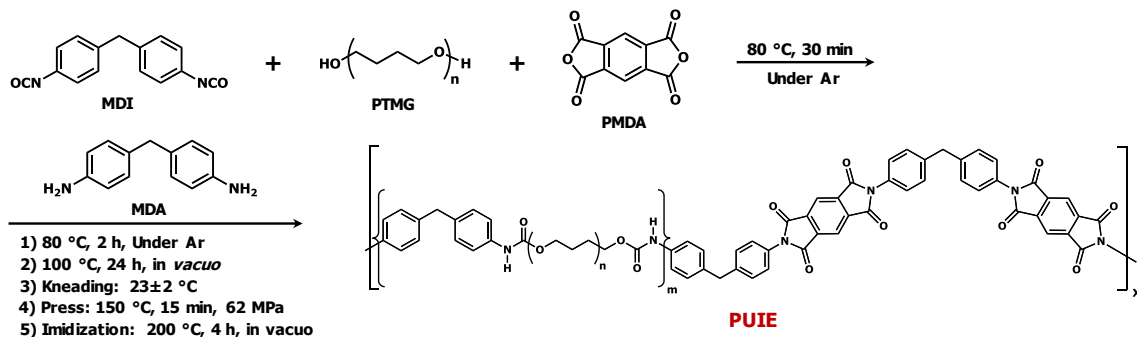
有機高分子材料の耐熱性に関する研究において、歴史的に重要なもののひとつにポリイミド (PI) の開発があげられる。Kapton[®]に代表される芳香族系 PI の耐熱性は有機高分子材料の最高峰に位置し、300°C 以上の環境下でも優れた耐性を示すことから、宇宙産業および航空機産業での用途などに使用されている。さらに、最近では絶縁性材料として注目を集め、電気・電子分野への応用を主体に市場を拡大している。¹⁸⁻²⁵⁾ しかしながら、PI は既存する一般的な有機高分子材料と比べると耐熱性およびコストの両面において、かけ離れている位置にある。宇宙開発および航空産業などの特殊な分野ではなく、社会生活により身近な分野では 300°C 以上の耐熱性を必要とするものは少なく、現状で求められているものは 200–300°C の範囲で使用可能な材料で、スーパーエンジニアリングプラスチックと汎用高分子材料との中間的な位置にある有機高分子材料であると考えられる。そこで、我々は PU と PI とを有機-有機複合化させることで、新たな有機高分子材料であるポリウレタンイミドエラストマー (PUIE) の合成を検討することとした。²⁶⁾ ポリウレタンイミド (PUI) はポリマー同士のブレンドに頼るものがほとんどであり、PI としての性質を極端に示すものがほとんどである。^{27,28)} しかし、我々はイミド基を新たな導入方法であるウレア経由法^{29,30)} を用いて、PU 鎖にイミド基を分散させるようにポリマー設計を行い、常温以下のガラス転移温度 (T_g) と 200°C 以上の融点 (T_m) とを兼ね備えた PUIE の合成に成功した。ウレア経由法 (図式 1) は、末端が NCO 基になるように、イソシアナートおよびポリオールを反応させ、PU プレポリマーを調製したのち、ジアミンおよび *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えることにより、ポリウレタンウレアを調製したのち、酸二無水物を加え、遠心成型機を用いて成型し、イミド化を行うことで PUIE を得る方法である。

本研究では、PUIE の新規合成法を 2 種類開発した。一つはウレア経由法の最大の欠点であるジアミンを加えてから工程を改良した溶液法 (図式 2) の開発



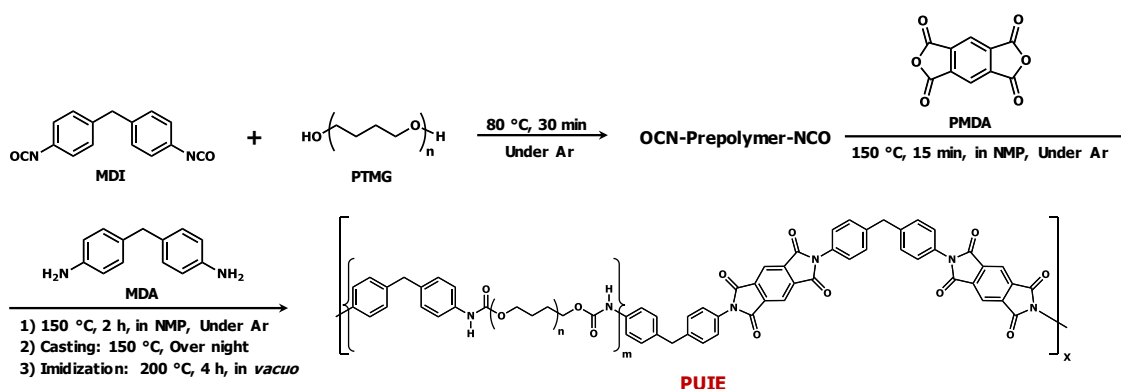
図式 1. ウレア経由法を用いた PUIE の合成

である。PUプレポリマーを合成したのち、酸二無水物を加えることにより、末端が酸二無水物になるように調製した。調製した溶液にジアミンを加えること



図式 2. 溶液法を用いた PUIE の合成

により、ポリウレタンイミドの前駆体であるポリウレタンポリアミック酸溶液を得た。溶液は遠心成形機に流し込むことで成型を行い、イミド化を行うことで PUIE を得る方法である。もう一方は、ウレア経由法および溶液法ともに高価な溶媒で生殖毒性のある溶媒である NMP を使用しているが、その溶媒を全く使用しないバルク法 (図式 3) の開発である。イソシアナート、ポリオール、酸二無水物を一度に加えたのち、ジアミンを加えることにより、反応固体を得る。



図式3. バルク法を用いた PUIE の合成

反応固体を減圧下で 100°C で 24 時間熱処理したのち、室温で 3 インチロールを用いて均一に混練りし、プレス機を用いてプレスを行い、得られたシートのイミド化を行うことで PUIE を得る方法である。これら二つの合成法を用いた PUIE の合成を行い、得られた知見について述べる。

第 1 章は緒論である。PU の開発の歴史的背景から耐熱性の問題点について述べた。また、当研究室がこれまでにやってきた PUIE の合成法について記し、本研究の概要を説明し、第 2 章以降の内容を概説した。

第 2 章では、ウレア経由法を改良して、合成時間を短縮した溶液法を用いて PUIE の合成を行い、PU 部位のイソシアナートには芳香族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)、脂環族イソシアナートであるジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート (H₁₂MDI)、脂肪族イソシアナートであるヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) を、ポリオールにポリテトラメチレングリコール (PTMG) を、イミド部位のアミンにメチレンジアニン (MDA) を、酸二無水物にピロメリット酸無水物 (PMDA) を用い、溶液法により PUIE を合成し、PU 部位のイソシアナートの PUIE への影響を、またイミド含有率を 15%、25%、35%、45%、55% と変化させ、イミド含有率の PUIE の物性への影響についても述べる。

第 3 章では、溶液法により、PU 部位のイソシアナートに MDI を、ポリオー

ルに PTMG を，イミド部位の原材料であるジアミンに芳香族ジアミン (*p*-フェニレンジアミン (PPDA)，4,4'-オキシジアニリン (ODA)，1,3-ビス (4-アミノフェノキシ)ベンゼン (BAPB)) および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン (EDA)，ヘキサメチレンジアミン (HMDA)，ドデカメチレンジアミン (DMDA)) を，酸二無水物にピロメリット酸無水物 (PMDA) を用い PUIE を調製し，ジアミンの PUIE への影響について述べる。

第 4 章では，溶液法により，イソシアナートに MDI を，ポリオールに PTMG，PCL，PCD を，イミド部位の原材料であるジアミンに ODA を，酸二無水物にピロメリット酸無水物 (PMDA) および 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) を用い PUIE の調製を行い，得られた PUIE の熱可塑性について検討し，その結果について述べる。

第 5 章では，PU 部位のイソシアナートに MDI，HDI，H₁₂MDI を，ポリオールに PTMG を，イミド部位の酸二無水物に PMDA を，ジアミンに MDA を用い，溶媒である NMP を用いない無溶媒合成法のバルク法により PUIE の合成を行い，第 2 章と同様にイソシアナートおよびイミド含有率を変化させた PUIE のモルホロジー，化学的性質，機械的性質，熱的性質について述べる。

第 6 章では，イソシアナートに MDI を，ポリオールに PTMG を，酸二無水物に PMDA および ODPA を，ジアミンに ODA を用い，バルク法を用いて PUIE の調製を行い，第 4 章と同様に得られた PUIE の熱可塑性について述べる。

第 7 章では，博士論文の総括を行った。筆者らは，PU の欠点である耐熱性を改良するために，PI と PU との有機-有機複合化による新たな耐熱性高分子材料である PUIE の合成を検討し，原材料およびイミド含有率を操作することによって，必要用途に適した PUIE の合成や工業展開に重要である熱可塑性を付与することに成功した。

コストパフォーマンスに優れたバルク法の開発が加わり，熱可塑性を有する PUIE の合成も可能になったことは，学術的にはもちろんのこと，工業的にも大

きな意義が得られ、実際に工業展開の可能性を大きく進歩させたことは間違いないであろう。

参考文献

- 1) Wurtz, von A. (1849), *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **71**, pp 326-342.
- 2) Hofmann, W. A. (1850), *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **74**, 15.
- 3) Hentschel, W. (1884), *Chemische Berichte*, **17**, 1284-1289.
- 4) No Inventor date (1964), *Patent BE 651876*.
- 5) Yamahara, T. and Usui, M..(1974), *Patent DE 2413962*.
- 6) Hardy, W. (1967), *Tetrahedron Letters*, 961.
- 7) Bayer, O. (1947), *Angew. Chem.*, **A59**, pp 257-572.
- 8) Bayer, O. (1947), *Modern Plastics*, 24, 149-152,250,252,254,256,260,262.
- 9) Windemuth, E., Schnell, and H., Bayer, O. (1960), *Patent US 2948691*.
- 10) Bayer, O. and Muller, E. (1960), *Angew. Chem.*, **72**, pp 934-939.
- 11) Wuller, E., Bayer, O., Petersen, S., Piepenbrink, H. F., Schmidt, F. and Weinbrenner, E. (1952), *Angew. Chem.*, **64**, pp 523-31.
- 12) Mueller, E., Bayer, O. and Morschel, H., (1960), *Patent US 2998403*.
- 13) Dieterich, D., Wueller, E. and Bayer, O., (1964), *Patent DE 1178586*.
- 14) No Inventor date (1942), *Patent DE 728981*.
- 15) J. Whan. Cho and S. Hwa. Lee (2004), *European Polymer Journal*, **40**, pp 1343-1348.
- 16) S. Joseph J, L. Joseph D, C. Michael J, C. Kevin P, M. Patrick and T, A. Romo-Urbe (1997) *Polymeric Materials Science and Engineering* , **77**, pp 549-550.
- 17) Inoue, S., Morita, K., Asai, K. and Okamoto, H., *Journal of Applied Polymer Science*, **92**, pp 2211-2219.
- 18) Inoue, S., Nakakita, S., Zhang, M., Imoto, Y., Sakaki, T., Muraoka, K., Mizoguti, T. and Okamoto, H., *Journal of Applied Polymer Science*, **99**, pp 891-899.
- 19) M. K. Ghosh and K. L Mittal (1996), *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, pp 1-6.

- 20) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards and K. L. Oliver (1965), *J. Polymer. Sci. Part A*, **3**, 1373.
- 21) Sroog E. C., (1991), *Polym. Sci.*, **16**, 561-694.
- 22) Ando, S., Ueda, M., Kakimoto, M., Kochi, M., Takeichi, T., Hasegawa, M. and Yokota R. (2010), *The Latest Polyimides: Fundamentals and Applications*, second ed., NTS, Tokyo.
- 23) Bessonov, I.M., Koton, M.M., Kudryavtsev, V.V. and Laius A.L. (1987), *Polyimides: Thermally Stable Polymers*, Plenum, New York.
- 24) Bessonov, I.M. and Zubkov A.V. (1993), *Polyamic Acid and Polyimides: Synthesis, Transformation and Structure*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- 25) Ghosh, K.M., and Mittal L.K., (1996), *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York.
- 26) Kogiso, T. and Inoue, S., (2009), *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, pp 242-248.
- 27) Zuo, M. and Takeichi, T. (1997), *J. Polymer. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3745.
- 28) Zuo, M. and Takeichi, T. (1998), *Polymer*, **39**, 6883.
- 29) Asai, K. and Okamoto, H. (1998), *Chem. Lett.*, pp 227-228.
- 30) Asai, K., Inoue, S. and Okamoto, H. (2000), *J. Polymer. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, pp 715-723.

第2章 溶液法による PUIE の合成：種々のイソシアナートの影響

2.1 緒言

ゴム弾性，耐摩耗性，接着性などに優れている PUE はイソシアナートおよびポリオールから容易に合成することが可能なことから，多種多様の分野で幅広く使用されている。しかしながら，近年，生活環境が大きく変化してきており，その変化に伴い有機高分子材料も種々の性質（耐熱性，耐候性，耐油性，耐溶剤性など）の改良を余儀なくされている。有機高分子材料の一つである PUE も例外ではない。PUE は，とりわけ耐熱性に基本的な問題を抱えており，耐熱性を改善することによって，工業的に大きな利点を得ることができ，その利用範囲は大きく広がる。そのため耐熱性の向上を求めて，多くの化学者が PUE の耐熱性の改良に取り組んできている。PU の原材料（イソシアナート，ポリオールなど）による改良がなされてきたが，使用温度は約 150–170°C が限界で，調製された PU はいずれも硬質で樹脂のような物性を示すものが多く，エラストマーを維持し，高い耐熱性を持つ PU の改良に関する成功例はほとんどないといって過言ではない。その他にも，PU と無機材料との複合化による改良がなされてきている。当研究室でも，水ガラスを用いたシロキサン含有ポリマー分散ポリオールによるシロキサン含有 PUE の調製に成功している。しかしながら，無機材料を添加することによる耐熱性の向上は可能であるが，ゴム弾性を維持することは困難で，成型加工性に大きな問題点を残す。そこで我々は，無機材料ではなく有機材料を用いた有機-有機複合化により，ゴム弾性を維持しながらも耐熱性を有することができる新たな材料の開発を検討することにし，耐熱性が有機高分子材料の最高峰に位置し，300°C 以上の環境下でも優れた耐性を示し，宇宙産業および航空機産業での用途などに使用されており，さらに，最近では絶縁性材料として注目を集め，電気・電子分野への応用を主体に市場を拡大している Kapton[®]に代表される芳香族系 PI に注目した。PU と PI とを複合化し，宇宙

開発および航空産業などの特殊な分野ではなく、現状で求められている 200 – 300°C の範囲で使用可能な材料で、スーパーエンジニアリングプラスチックと汎用高分子材料との中間的な位置にある有機高分子材料のポリウレタンイミドエラストマー (PUIE) の開発に着手し、イミド基を新たな導入法であるウレア経由法を用いて、PU 鎖に分散させるようにポリマー設計を行い、常温以下のガラス転移温度 (T_g) と 200°C 以上の融点 (T_m) とを兼ね備えた PUIE の合成に成功した。しかしながら、ウレア法は合成法として欠点を持っており、ウレア法に代わる新たな合成法の確立が必要となった。そこで、新たな合成法を確立し、新たな PUIE の合成を検討することとした。

本研究ではウレア経由法を改良した新たな溶液法を用いて PUIE の合成を行い、PU 部位のイソシアナートには芳香族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)、脂環族イソシアナートであるジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート (H_{12} MDI)、脂肪族イソシアナートであるヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) を、ポリオールにポリテトラメチレングリコール (PTMG) を、イミド部位のアミンにメチレンジアニン (MDA) を、酸二無水物にピロメリット酸無水物 (PMDA) を用い、PUIE を合成し、PU 部位のイソシアナートの PUIE への影響を、またイミド含有率を 15%, 25%, 35%, 45%, 55% と変化させ、イミド含有率の PUIE の物性への影響についても検討し、その結果について述べる。

2.2 実験

2.2.1 試薬

MDI, HDI, H_{12} MDI は東ソー株式会社からの提供品を使用直前にそれぞれ減圧蒸留 (180°C, 80°C, 120°C/267 – 400 Pa) し使用した。平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコール (PTMG1000) は東ソー株式会社からの提供品を

24 時間減圧乾燥 (60°C/267 – 400 Pa) し使用した。PMDA および MDA は東京化成工業の市販品を減圧乾燥 (50°C および 40°C/267 – 400 Pa) し使用した。NMP はナカライテスクの特級試薬を減圧蒸留 (60°C/267 – 400 Pa) したのち、4Å モレキュラーシーブスで脱水し使用した。ジラウリン酸ジ-*n*-ブチルスズ (DBTL) および 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO) はナカライテスク株式会社の試薬を、アルゴン雰囲気で保管し、市販品のまま使用した。

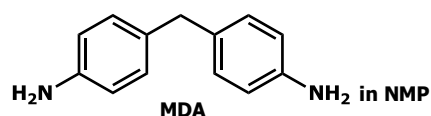
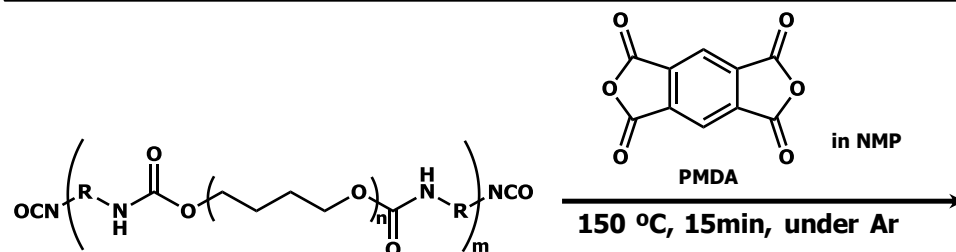
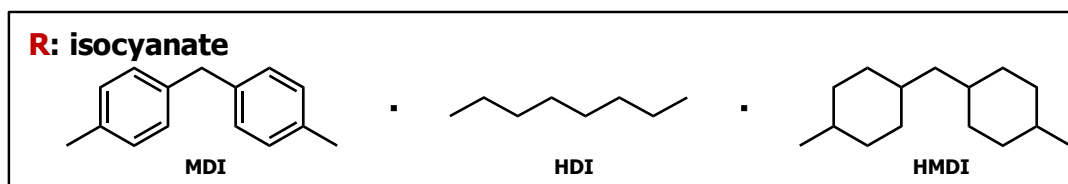
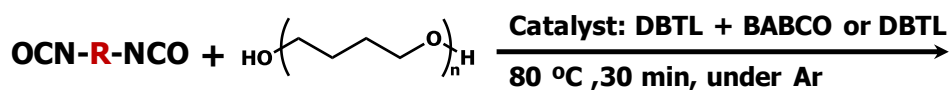
膨潤・溶解度試験で使用したメタノールは豊田化学工業の提供品を、そのまま使用した。テトラヒドロフラン (THF) はナカライテスク株式会社の特級試薬を水素化カルシウムで乾燥し、Ar 雰囲気で蒸留し、使用した。*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) およびジメチルスルホキシド (DMSO) はナカライテスク株式会社の特級試薬を 4Å モレキュラーシーブスで 24 時間脱水したのち、アルゴン雰囲気で保管し、使用した。ヘキサン、アセトン、ベンゼンはナカライテスク株式会社の一級試薬を市販品のまま使用した。

2.2.2 合成

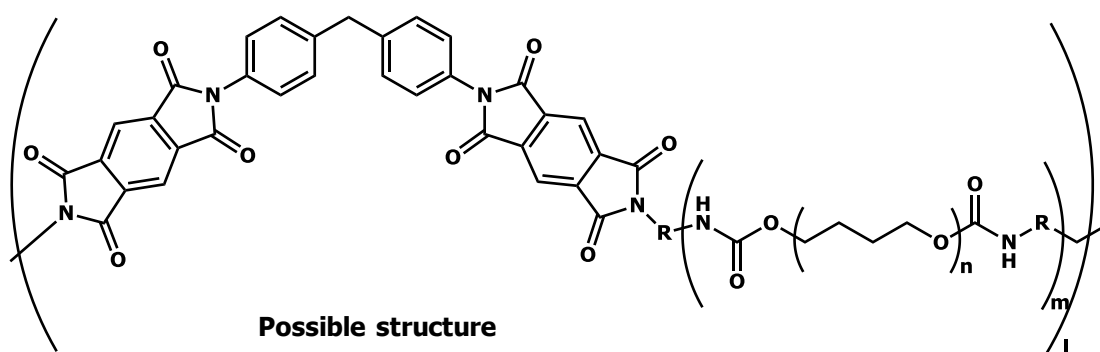
溶液法による合成法を図式 4 に示し、PUIE の合成に用いた試薬の配合を表 1 に示す。反応はすべてアルゴン雰囲気で行い、シート成型は空気中で行った。

芳香族ジイソシアナートをを用いた PUIE の合成：

還流冷却器，ガス導入管，かくはん機が付した 100 mL の四ツロセパラブルフラスコに，4,4'-MDI および PTMG1000 を秤取り，80°C のオイルバスで 30 分間かくはんすることにより，ウレタンプレポリマーを調製した。得られたウレタンプレポリマーに PMDA および NMP (15 mL) を加え，150°C で 15 分間かくはんしたのち，MDA および残りの NMP (25 mL) を加えながら，150°C で 2 時間かくはんした。得られた反応溶液を 150°C の遠心成形器に流し込み，一日加熱することでシート化したのち，得られたシートを減圧 (200°C/267 – 400 Pa) で 4 時間熱処理することにより，イミド化を完結した。



- 1) 150 °C, 2h, under Ar
- 2) 150 °C, 24h,
- 3) 200 °C, 4h, *in vacuo*



図式 4. 溶液法および各種イソシアネートを用いた PUIE の合成

脂肪族ジイソシアネートを用いた PUIE の合成 :

還流冷却器, ガス導入管, かくはん機が付した 100 mL の四ツロセパラブルフラスコに, PTMG1000, DABCO を秤取り, 100°C で加熱することにより, DABCO を溶解した。DABCO が完全に溶解したことを確認したのち, HDI および DBTL を加え, 80°C のオイルバスで 30 分間かくはんすることにより, ウレタンプレポリマーを調製した。得られたウレタンプレポリマーに PMDA および NMP(10 mL)

を加え、150°C で 15 分かしくはんしたのち、MDA-NMP (10 mL) 溶液と残りの NMP (20 mL) を加え、150°C で 2 時間かしくはんした。得られた反応溶液を 150°C の遠心成形機に流し込み、24 時間加熱することでシート化したのち、得られたシートを減圧 (200°C/267 – 400 Pa) で 4 時間熱処理することにより、イミド化を完結した。

表 1. 各種ジイソシアネートを用いた PUIE の配合

	Diisocyanate ($\times 10^{-3}$ mol)	PTMG ^d ($\times 10^{-3}$ mol)	MDA ^e ($\times 10^{-3}$ mol)	PMDA ^f ($\times 10^{-3}$ mol)	DBTL ^g ($\times 10^{-5}$ mol)	DABCO ^h ($\times 10^{-5}$ mol)	Imide content ⁱ (wt%)
MDI^a							
PUIE-MDI ₁₅	3.12	2.50	0.617	1.25	–	–	15
PUIE-MDI ₂₅	3.67	2.50	1.17	2.35	–	–	25
PUIE-MDI ₃₅	4.40	2.50	1.90	3.80	–	–	35
PUIE-MDI ₄₅	5.38	2.50	2.88	5.77	–	–	45
PUIE-MDI ₅₅	6.80	2.50	4.30	8.62	–	–	55
HDI^b							
PUIE-HDI ₁₅	3.15	2.50	0.642	1.28	0.712	4.01	15
PUIE-HDI ₂₅	3.72	2.50	1.21	2.43	0.744	4.19	25
PUIE-HDI ₃₅	4.47	2.50	1.97	3.92	0.773	4.35	35
PUIE-HDI ₄₅	5.48	2.50	2.98	5.95	0.808	4.55	45
PUIE-HDI ₅₅	6.93	2.50	4.45	8.90	0.869	4.89	55
HMDI^c							
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	3.12	2.50	0.620	1.25	1.53	–	15
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	3.67	2.50	1.17	2.35	1.65	–	25
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	4.40	2.50	1.90	3.78	1.74	–	35
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	5.38	2.50	2.88	5.75	1.85	–	45
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	6.80	2.50	4.30	8.60	2.04	–	55

^a 4,4'-MDI, Mw=250.25

^b HDI, Mw=168.19

^c H₁₂-MDI, Mw=262.35

^d PTMG1000, Mw=1000

^e MDA, Mw=200.24

^f PMDA, Mw=218.12

^g DBTL, Mw=631.56

^h DABCO, Mw=112.17

ⁱ imides content is the theoretical value

脂環族ジイソシアネートを用いた PUIE の合成：

還流冷却器，ガス導入管，かしくはん機が付した 100 mL の四ツロセパラブルフラスコに PTMG1000，DBTL，H₁₂MDI を加え，80°C のオイルバスで 30 分間か

くはんすることにより、ウレタンプレポリマーを調製した。得られたウレタンプレポリマーに PMDA および NMP (10 mL) を加え、150°C で 15 分かくはんしたのち、MDA-NMP (10 mL) 溶液と残りの NMP (20 mL) を加え、150°C で 2 時間かくはんした。得られた反応溶液を 150°C の遠心成形機に流し込み、24 時間加熱することでシート化したのち、得られたシートを減圧 (200°C/267 – 400 Pa) で 4 時間熱処理することにより、イミド化を完結した。

2.2.3 特性評価

2.2.3.1 赤外分光法 (Fourier Transform Infrared: FTIR)

測定装置として日本分光株式会社製 FT/IR-5300 を使用し、0.20-0.25 mm のサンプルを用いた。ATR 法は JASCO PARTSCENTER 製の ATR プリズム KRS-5 を用い、積算回数は 256 回、室温 (23±2°C) にて測定を行った。

2.2.3.2 X 線分析 (X-Ray Diffraction: XRD)

測定装置としてリガク株式会社製 RINT 2500V/PC を使用し、測定条件：波長は 0.154 nm、管電圧および管電流はそれぞれ 40 kV および 100 mA、Cu K_α 線により解析範囲は 5 – 35°で X 線回折の測定を行った。

2.2.3.3 モルホロジー

株式会社エキシマ製 SImage Standard100 を使用し、乾燥させたシートに 5 μL の蒸留水を滴下することで接触角 (CA) の測定を行った。

原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy: AFM) は測定装置としてオリンパス株式会社製走査型プローブ装置 Olympus NV2000 を用いた。カンチレバーはオリンパス株式会社製シリコンニトライドカンチレバー (OMMCL-AC 240TS-C2) を用いて、走査範囲 2 nm、DFM モードにて測定を行った。

2.2.3.4 化学的性質

溶解度試験は 0.1000 g の試験片を用意し、30 mL の有機溶媒（ヘキサン、ベンゼン、アセトン、THF、メタノール、DMF、DMSO、NMP）中に室温（23±2°C）にて 24 時間浸漬させたのち、試料をデシケーター中で 6 時間減圧乾燥（60°C/267–400 Pa）し、乾燥後の試料の重量（W）を測定した。

膨潤試験は 0.1000 g の試験片を用意し、30 mL のベンゼン中に室温（23±2°C）にて 24 時間浸漬させたのち、試料を取り出し、表面の溶媒を拭き取った重量（W'）を測定した。0.1000 g の試験片および表面の溶媒を拭き取った重量との重量変化率を膨潤度（Rs）とした。

$$R_s (\%) = (W'/0.1000) \times 100$$

2.2.3.5 機械的性質

硬度測定は測定装置として高分子計器株式会社製 ASKER DUROMETER（JIS K 6251-3 規格）を使用し、試料の厚さを約 6 mm に積み重ねて測定を行った。

引張試験は測定装置としてテンシロン万能試験機（オリエンテック社製の RTC-1225A および伸び計 U-4300）を用いた。ダンベルは JIS 規格 3 号ダンベルを用い、クロスヘッド速度は 100 mm/min に設定し測定を行った。

2.2.3.6 熱的性質

動的粘弾性測定（Dynamic Mechanical Analysis: DMA）は測定装置としてセイコーインスツルメンツ社製動的粘弾測定装置 DMS6100 を用いた。測定は昇温速度 5°C/min、加振波数 20 Hz、温度範囲は–100–300°C にて行った。

示差走査熱量測定（Differential Scanning Calorimetry: DSC）は装置としてリガク株式会社製 Thermo-Plus DSC-8230 を用いた。測定は昇温速度 10°C/min、温度範囲は–100–200°C、アルゴン雰囲気にて行った。約 5–9 mg の試料をアルミニウム製サンプルパンにとり、標準サンプルは α-アルミナを用いた。

熱重量測定 (Thermo Gravimetric Analysis: TGA) は、装置としてセイコーインスツルメンツ社製 TG/DTA6200 を用いた。測定は昇温速度 10°C/min, 温度範囲は 30 – 500°C, 窒素雰囲気にて行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 赤外吸収スペクトル (FTIR)

各種ジイソシアナートを用いた PUIE の 1600 – 1800 cm^{-1} の範囲を拡大した FTIR スペクトルを図 4 に示す。1770 cm^{-1} 付近にイミド基由来の C=O 対称伸縮振動のピークが見られたため、いずれの PUIE にもイミド基の存在を確認した。またイミド含有率が増加するにつれて、1770 cm^{-1} 付近のピーク強度も増加する傾向を示した。1720 cm^{-1} 付近はイミド基由来の C=O 逆対称伸縮振動および水素結合を形成していないウレタン基由来の C=O 対称伸縮振動が重なったピークで、さらに 1710 cm^{-1} 付近に、水素結合を形成したウレタン基由来の C=O 対称伸縮振動のピークも重なるため、幅広いブロードの吸収ピークとして表れている。

2.3.2 X線分析 (XRD)

各種ジイソシアナートを用いた PUIE の XRD の結果を図 5 に示す。7°付近の反射はイミド含有率が高くなるにつれ、強度が強く観測され、また、20°付近に高分子特有のブロードなピークであるハローが観測された。

2.3.3 モルロジー分析

各種ジイソシアナートを用いた PUIE の接触角測定の結果を表 2 および図 6 に示す。一般的に、接触角は平滑な表面の方が粗い表面に比べて小さくなる傾向を示すことが知られている。PUIE-MDI および PUIE-HDI の接触角の値は、イミド含有率が増加してもほぼ同じ値を示し、シートの表面は疎水性であった。

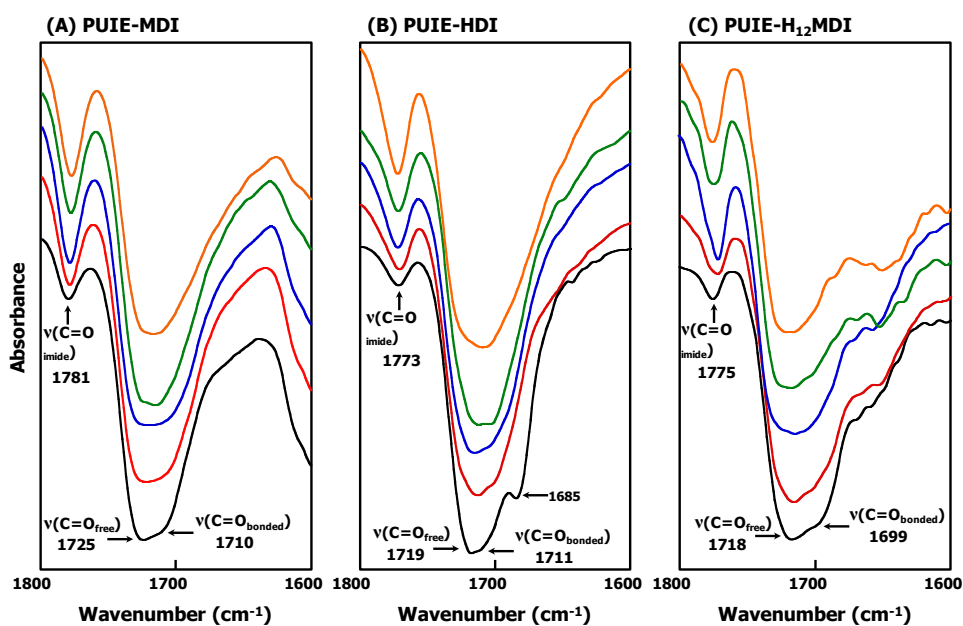


図 4. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の FTIR スペクトル: (A) PUIE-MDI, (B) PUIE-HDI, (C) PUIE-H₁₂MDI, イミド含有率: 黒 = 15 wt%, 赤 = 25 wt%, 青 = 35 wt%, 緑 = 45 wt%, 橙 = 55 wt%

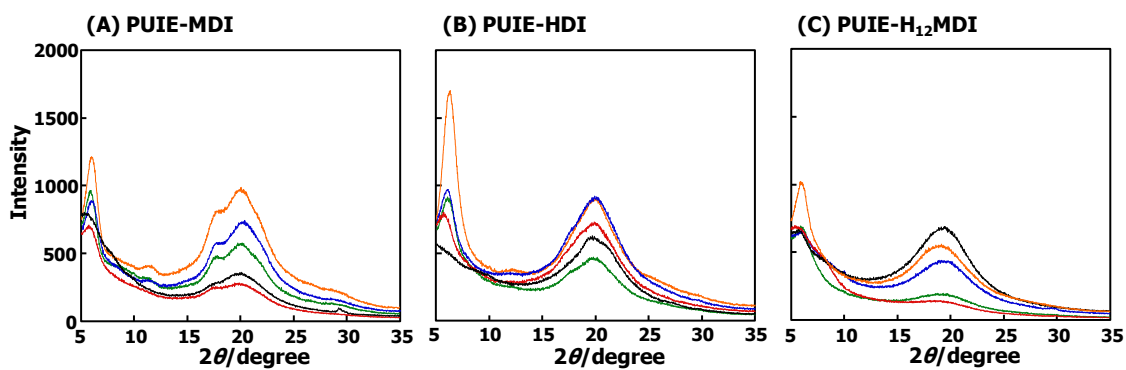


図 5. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の XRD: (A) PUIE-MDI, (B) PUIE-HDI, (C) PUIE-H₁₂MDI, イミド含有率: 黒 = 15 wt%, 赤 = 25 wt%, 青 = 35 wt%, 緑 = 45 wt%, 橙 = 55 wt%

しかし、PUIE-H₁₂MDI の接触角はイミド含有率が増加するにつれて徐々に低下し、イミド含有率 45 wt% および 55 wt% の PUIE の表面は親水性となった。

表 2. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の接触角

Sample	θ (deg)	θ (deg)	θ (deg)
PUIE-MDI ₁₅	102.7	PUIE-HDI ₁₅	106.1
PUIE-MDI ₂₅	104.3	PUIE-HDI ₂₅	108.2
PUIE-MDI ₃₅	104.2	PUIE-HDI ₃₅	108.7
PUIE-MDI ₄₅	103.8	PUIE-HDI ₄₅	105.4
PUIE-MDI ₅₅	98.2	PUIE-HDI ₅₅	106.5
		PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	109.8
		PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	105.1
		PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	103.7
		PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	88.1
		PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	76.4

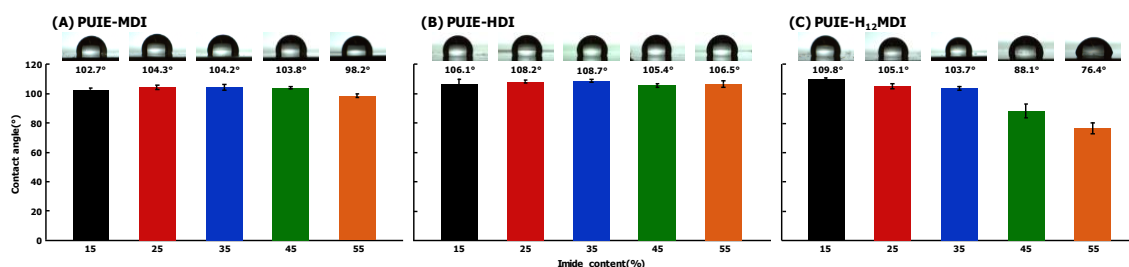


図 6. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の接触角: (A) PUIE-MDI, (B) PUIE-HDI, (C) PUIE-H₁₂MDI, イミド含有率: 黒 = 15 wt%, 赤 = 25 wt%, 青 = 35 wt%, 緑 = 45 wt%, 橙 = 55 wt%

各種ジイソシアナートを用いた PUIE の AFM の結果を図 7 に示す。左に位相像を、右にシート表面の凹凸の形状像を示す。位相像の明るい部分は非結晶部分 (ポリオール) (ソフトセグメント: SS) を、暗い部分は結晶部分 (ウレタンおよびイミド) (ハードセグメント: HS) をそれぞれ示している。すべての PUIE に明暗部が確認できたことから、様々な HS 構造を有する PUIE の相分離構造が確認できた。また、全ての PUIE において、イミド含有率が増加するにつれて、HS 成分が SS 成分のマトリックス部分に均一分散している。PUIE の表面は PUIE-MDI が粗く、PUIE-HDI および PUIE-H₁₂MDI は、比較的平滑であることが確認され、とりわけ、PUIE-H₁₂MDI は凹凸が少なかった。この結果は、接触角

の結果と良い相関性を示している。

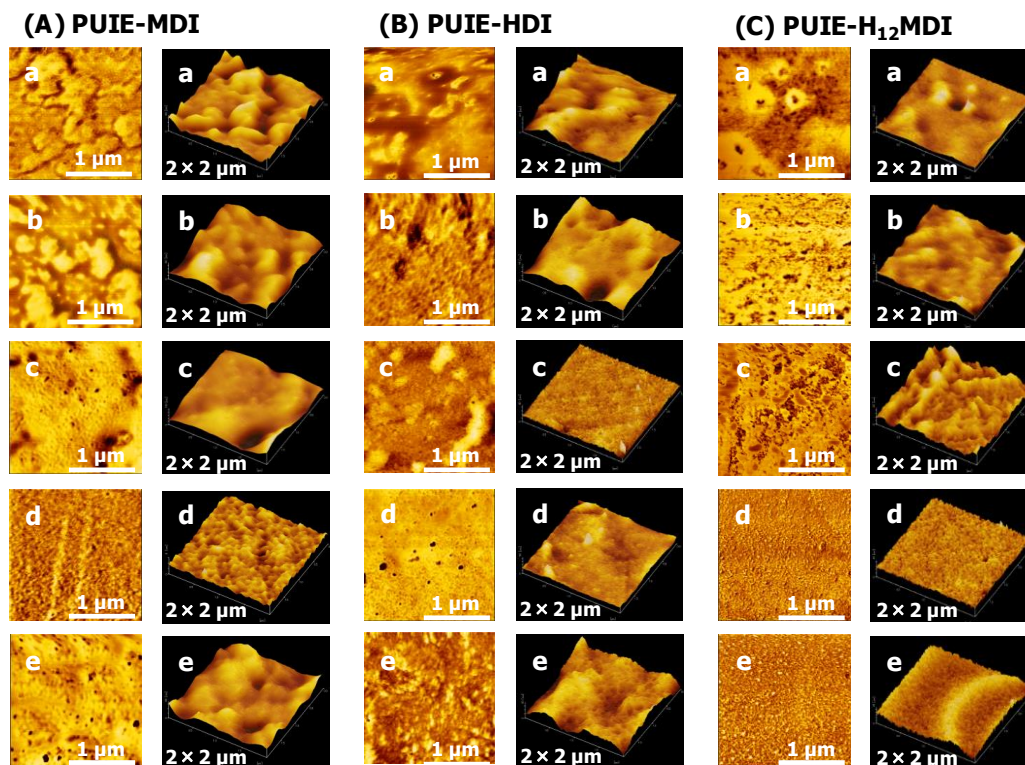


図 7. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の AFM: (A) PUIE-MDI, (B) PUIE-HDI, (C) PUIE-H₁₂MDI, イミド含有率: a = 15 wt%, b = 25 wt%, c = 35 wt%, d = 45 wt%, e = 55 wt%

2.3.4 化学的性質

各種ジイソシアナートの溶解度試験の結果を表 3 に示す。いずれの PUIE もヘキサンに強い耐性を示し、PUIE-MDI および PUIE-HDI は DMSO およびメタノールに耐性を示した。しかしながら、PUIE-H₁₂MDI は THF, DMF, NMP に溶解し、とりわけ、NMP には完全に溶解した。一般的に、イミドとウレタンとの間のネットワーク構造の形成によって、PUIE は良好な耐溶媒性を示す。

PUIE の膨潤試験の結果を表 4 に示す。PUIE-MDI および PUIE-HDI の膨潤率はイミド含有率が増加するにつれて一次的に減少しているため、イミド部位を

導入することにより架橋密度が増加し、硬質な PUIE となった。しかし、

表 3. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の溶解度試験

Sample	Benzene	Hexane	Acetone	THF	NMP	Methanol	DMF	DMSO
PUIE-MDI ₁₅	△	×	△	△	○	×	△	×
PUIE-MDI ₂₅	△	×	×	×	△	×	△	×
PUIE-MDI ₃₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-MDI ₄₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-MDI ₅₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-HDI ₁₅	△	×	△	△	○	△	△	×
PUIE-HDI ₂₅	△	×	△	△	△	×	△	×
PUIE-HDI ₃₅	×	×	×	△	△	×	△	×
PUIE-HDI ₄₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-HDI ₅₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	△	×	△	△	○	×	△	×
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	△	×	△	○	○	△	○	△
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	×	×	×	○	○	△	△	△
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	×	×	×	○	○	×	○	△
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	×	×	×	×	○	×	×	△

○: completely dissolved, △: slightly dissolved, ×: undissolved

PUIE-H₁₂MDI の膨潤率はイミド含有率の増加による影響は少なく、不規則な値を示した。また、膨潤率の値は PUIE-H₁₂MDI > PUIE-HDI > PUIE-MDI の順に増加した。イソシアナートの構造の違いによるものだと考えられる。

2.3.5 機械的性質

各種ジイソシアナートを用いた硬度試験の結果を表 4 に示す。イミド含有率が増加すると、硬度の値は次第に高くなり、樹脂のような硬さを持つ PUIE となった。PUIEI の硬度は PUIE-MDI > PUIE-H₁₂MDI ≧ PUIE-HDI であった。これはイソシアナートの構造に大きく影響され、芳香族イソシアナートの MDI を用いた PUIE は π - π 相互作用により分子鎖のフレキシビリティが低下し、脂肪

族イソシアナートの HDI および H₁₂MDI を用いた PUIE は分子鎖のフレキシビリティが増加することに起因する。

表 4. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の物理的性質

	Hardness	Swelling rate (%)	T _g (°C)	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)
PUIE-MDI ₁₅	55	231	-50.2	336	421
PUIE-MDI ₂₅	69	190	-56.1	344	424
PUIE-MDI ₃₅	87	150	-57.4	349	434
PUIE-MDI ₄₅	90	134	-60.6	353	450
PUIE-MDI ₅₅	95	124	-64.7	358	494
PUIE-HDI ₁₅	46	387	-70.8	322	421
PUIE-HDI ₂₅	65	296	-68.8	326	423
PUIE-HDI ₃₅	73	222	-68.0	331	431
PUIE-HDI ₄₅	82	168	-68.3	338	438
PUIE-HDI ₅₅	89	148	-68.5	340	461
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	45	705	-33.7	317	425
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	65	331	-30.1	311	429
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	76	370	-32.5	317	437
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	84	300	-38.7	310	445
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	92	310	-46.3	328	461

各種ジイソシアナートを用いた引張試験の結果を図 8 に示す。また、表 5 に破断時における応力および伸度を示す。イミド含有率が高くなると、初期応力は高くなり樹脂的な性質を示す。この結果は、膨潤試験および硬度試験と良い相関性を示す。破断伸度は、PUIE-HDI ≥ PUIE-MDI > PUIE-H₁₂MDI の順に低くなる。またイソシアナートの違いに関係なく、PUIE のイミド含有率が増加するにつれて破断応力は増加し、破断伸度は減少する。これは、イミド含有率の増加に伴ってネットワークが形成され、網目密度が増加し、イミドセグメント

間でも架橋が起こっていることを示唆している。

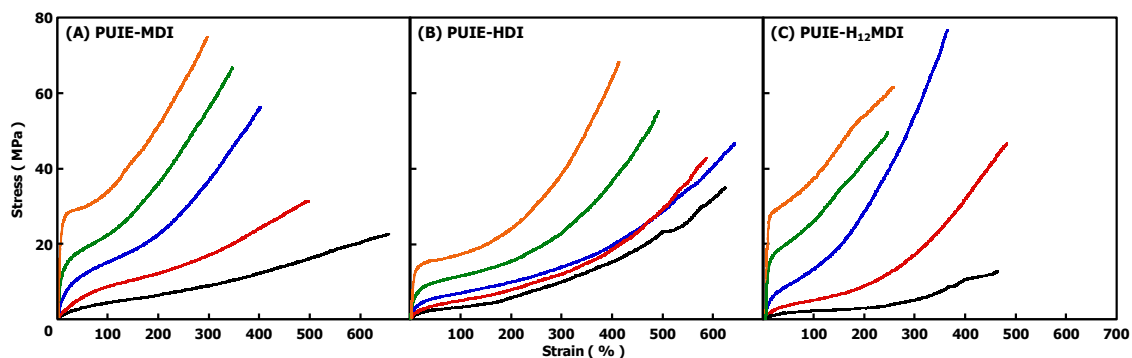


図 8.各種ジイソシアナートを用いた PUIE の引張試験: (A) PUIE-MDI, (B) PUIE-HDI, (C) PUIE-H₁₂MDI, イミド含有率: 黒 = 15 wt%, 赤 = 25 wt%, 青 = 35 wt%, 緑 = 45 wt%, 橙 = 55 wt%

2.3.6 熱的性質

各種イソシアナートを用いた PUIE の DMA の結果を図 9 に示し、DSC および TGA の結果を表 4 に示す。いずれのイソシアナートを用いた PUIE においても、イミド含有率が増加するにつれて、貯蔵弾性率が高くなる傾向を示し、それに伴い流動破断温度も高くなった。また、PUIE-MDI は 5 – 180°C に明確なゴム状平坦領域が観測されるが、PUIE-HDI および PUIE-H₁₂MDI の順にゴム状平坦領域が減少傾向を示し、イミド含有率 15% ではゴム状平坦領域が観測できないことから、熱に不安定であることが明らかとなった。貯蔵弾性率と硬度との関係は良い相関性を持ち、室温時の貯蔵弾性率が高ければ硬度は高い値を示し、貯蔵弾性率が低ければ硬度は低い値を示した。DSC および DMA の Tan δ の結果より、PUIE-MDI および PUIE-HDI を用いた PUIE のガラス転移温度は約 -70 – -50°C と低温側にあり、低温特性に優れている。

表 5. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の引張試験

	σ_{10}	σ_{50}	σ_{100}	σ_{200}	σ_{300}	σ_{400}	σ_{500}	σ_{600}	σ^a	Eb ^b
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
PUIE-MDI ₁₅	1.09	2.90	4.26	6.27	8.82	12.2	16.1	20.3	22.7	657
PUIE-MDI ₂₅	1.80	5.79	8.56	12.1	16.9	24.0	-	-	31.4	498
PUIE-MDI ₃₅	5.62	11.6	15.0	22.4	36.8	55.9	-	-	56.3	402
PUIE-MDI ₄₅	12.2	18.4	22.2	35.9	55.9	-	-	-	66.7	347
PUIE-MDI ₅₅	25.6	29.6	33.9	51.4	-	-	-	-	74.9	297
PUIE-HDI ₁₅	1.27	2.59	3.20	5.72	9.95	15.2	23.1	-	35.0	624
PUIE-HDI ₂₅	1.60	3.58	4.88	7.81	11.9	18.4	29.2	-	42.9	587
PUIE-HDI ₃₅	2.83	5.42	6.81	9.69	13.7	19.4	28.4	-	46.5	643
PUIE-HDI ₄₅	6.02	9.73	11.4	15.4	22.8	36.5	-	-	55.2	492
PUIE-HDI ₅₅	13.2	15.8	17.4	24.2	38.9	64.4	-	-	68.4	413
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	0.842	1.70	2.17	2.85	5.11	10.5	-	-	12.7	460
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	1.81	3.84	5.16	9.02	17.6	32.5	-	-	46.7	479
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	5.22	9.51	13.9	29.4	55.1	-	-	-	76.8	362
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	15.9	20.8	26.6	42.6	-	-	-	-	49.5	242
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	28.3	32.5	38.3	55.1	-	-	-	-	62.4	253

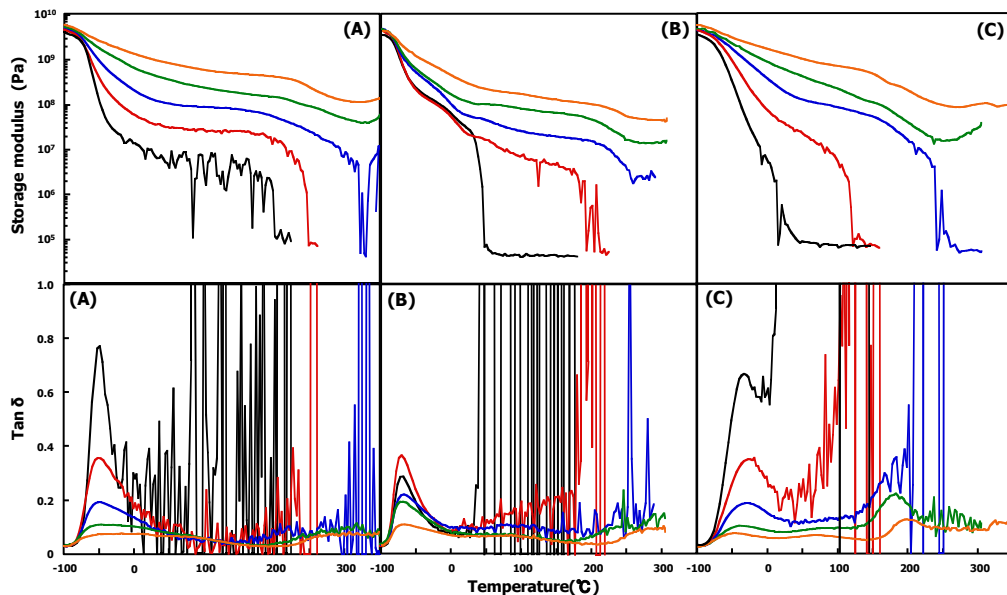


図 9. 各種ジイソシアナートを用いた PUIE の DMA: (A) PUIE-MDI, (B) PUIE-HDI, (C) PUIE-H₁₂MDI, イミド含有率: 黒 = 15 wt%, 赤 = 25 wt%, 青 = 35 wt%, 緑 = 45 wt%, 橙 = 55 wt%

2.4 結 論

一連の PUIE は、種々のイソシアナートから合成され、これらのイソシアナートは PUIE の特性大きく関与し、影響を与えることが明らかとなった。芳香族イソシアナートの MDI はイミド部位が均一分散し、エラストマー性の高い PUIE を生成するのに対し、直線的な分子鎖を有す脂肪族イソシアナートの HDI はイミド部位が不均一分散し、エラストマー性の低い PUIE を生成することが明らかとなった。また、立体的構造であるイソシアナートの H₁₂MDI は MDI および HDI との中間的なエラストマー性の PUIE を生成することができた。

参考文献

- 1) Jen0, J.-Y. and Tak, T.-M. (1996) Synthesis and Characterization of Block Copoly(urethane-imide). *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 763.
- 2) Zuo, M. and Takeichi, T. (1997) Novel method for the Preparation of Poly(urethane-imide)s and their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 35, 3745.
- 3) Zuo, M., Xiang, Q., and Takeichi, T. (1998) Preparation and Properties of Novel Poly(urethane-imide)s. *Polymer*, 39, 6883.
- 4) Asai, K., Onouchi, Y., Inoue, S. and Okamoto, H. (1998) First Evidence of Polyimide Elastomer Prepared from Polyurea and Pyromellitic Dianhydride. *Chemistry Letters*, (3), 227.
- 5) Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly(urethane-imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Prepolymer. *Polymer*, 40, 5135.
- 6) Takeichi, T., Yamazaki, Y., Ito, A. and Zuo, M. (1999) Preparation and Properties of Porous Polyimide Films Prepared by the Pyrolysis of Poly(urethane-imide) Films. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 12, 203.
- 7) Philip Gnanarajian, T., Padmanabha Iyer, N., Sultan Nasar, A., and Radhakrishnan, G. (2002) Preparation and Properties of Poly(urethane-imide)s Derived from Amine-Blocked-Polyurethane Prepolymer and Pyromellitic Dianhydride. *European Polym. J.*, 38 (3), 487.
- 8) Asai, K., Inoue, S., and Okamoto, H. (2000) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 715.
- 9) Takeichi, T., Yamazaki, Y., Fukui, T., Matsumoto, A., and Inagaki, M. (2000) Preparation and Characterization of Porous Carbonized Films by the Pyrolysis of

Poly(urethane-imide) Films. *Tanso*, 195, 388.

10) Takeichi, T. and Arimatsu, K. (2001) Preparation and Properties of Poly(urethane-imide) Films from Polyether Polyol: an Attempt to Nanoporous Polyimide Films. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 14(1), 67.

11) Liu, J. and Ma, D. (2002) Study on Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-imide Copolymers with Multiple Hard Segments. *J. Appl. Polym. Sci.*, 84(12), 2206.

12) Takeichi, T., Ujiie, K., and Inoue, K. (2005) High Performance Poly(urethane-imide) Prepared by Introducing Imide Blocks into the Polyurethane Backbone. *Polymer*, 46(25), 11225

13) Qiu, F., Yang, D., and Li, P. (2009) Synthesis, Characterization, and Thermo-optical Properties of Poly (urethane-imide) based on Azo-disperse Dye on its Side Chains. *Iranian Polymer J.*, 18, 651.

14) Kogiso, T. and Inoue, S. (2010) Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-imide. *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 242.

15) Ueda, T., Nishio, T, and Inoue, S. (2017) Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 7(4), 47-60.

16) Salary, J. and Smith, C.H. (1975) Polyurethane/Imide Modified Foam. *J. Cellular Plastics*, 11(5), 262.

17) Sang, X., Wang, R., Chen, X., Zhang, L., An, M., and Shen, L. (2012) Structure and Compression Properties of Polyurethane-imide Foams. *Applied Mechanics and Materials*. 117(Pt.2 Materials and computational Mechanics, 1117).

18) Muller-Cristadoro, A. and Prissok, F. (2014) Method for Production of Polymer Foams Comprising Imide Groups. *U.S. Pat. Appl. Publ, US 20140042356 A1*

19) Yeganeh, H., Barikani, M., and Noei Khodabadi, F. (2000) Synthesis and Properties

- of Novel Thermoplastic Poly(urethane-imide)s. *European Polym. J.*, 36(10), 2207.
- 20) Li, Z., Xu, T., Sun, J., Zhang, F., Sun, B., and Wang, Z. (2008) Preparation and Properties of Polyurethaneurea-imide Elastomer. *Hecheng Xiangjiao Gongye*, 31(4), 312.
- 21) Xu, T., Yan, W., Wang, S-J., Li, Z-F., Sun, B-Q., and Wang, M-X. (2008) Synthesis of Polyurethane Modified Bismaleimide (UBMI) and Polyurethane-imide Elastomer. *J. Polym. Sci.*, 26(1), 117.
- 22) Mifune, Y., Nishio, T., Shibata, J., and Ueda, Y. (2010) *Jpn. Kokai Tokyo koho JP 201022567*.
- 23) Song, J., Chen, G., Wu, G., Cai, C., Liu, P., and Li, Q. (2011) Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resin/Poly(urethane-imide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane nanocomposites. *Polymer for Advanced Technologies*, 22(12), 2069.
- 24) Gui, D., Gao, X., Hao, J., and Liu, J. (2014) Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane-imide Modified Epoxy Resin Composites. *Polymer Engineering & Science*, 54(7) 1704.

第3章 溶液法による PUIE の合成：種々のジアミンの影響

3.1 緒言

ポリウレタン (PU) は重付加反応によってイソシアナートおよびポリオールから容易に合成されることから、多くの異なる分野で様々な用途に広く使用されている。PU はゴム弾性、耐摩耗性、接着性など要求される性質に対応して合成することができる。しかしながら、一般に、PU は耐熱性に弱い。この基本的な特性 (耐熱性) を改善することにより、PU は工業的利点を得ることが可能となることから、化学者は PU の耐熱性に関する研究を積極的に行ってきた。ポリウレタンイミド (PUI) はウレタンとイミドとの有機-有機ハイブリッドを介して¹⁻⁸⁾、高温環境下での安定性、優れた電気的特性、機械的特性、優れた耐薬品性を兼ね備えている。また PUI は、一部の業界では特殊なアプリケーションにより重要性を増し続けている。さらに、PUI は驚くほど多くの商用アプリケーションに使用され、便宜上、フォーム^{9, 10)}、エラストマー¹¹⁻¹⁴⁾、樹脂¹⁵⁻¹⁷⁾の三つの主要な製品に分類されている。

このような背景から、市販品に広く使われる可能性のある耐熱性エラストマーに注目し、PUI エラストマー (PUIE) の改良に取り組むことにした。ポリイミド (PI) の分野においては種々のジアミンが利用され開発が進められているが、PUIE の分野においては多くのジアミンが用いられていないのが現状である。種々のジアミンを用いて新たな PUIE を合成し、その応用範囲を広げることが工業的に重要であるとともに、学術的にも意味がある。PUIE に種々のジアミンを広く適用するためには、弾性特性を保持することが重要な要素となる。

本研究では、イソシアナートとして芳香族イソシアナートである 4,4'-MDI を、ポリオールとしてエーテル系ポリオールである PTMG (Mw = 1000) (PTMG1000) を、ジアミンとして芳香族ジアミン (*p*-フェニレンジアミン、4,4'-オキシジアニリン、(1,3-ビスフェノキシ)ベンゼン) および脂肪族ジアミン (1,2-エチ

レンジアミン, 1,6-ヘキサメチレンジアミン, 1,12-ドデカメチレンジアミン)を, 酸二無水物にピロメリット酸二無水物 (PMDA) を用い, PUIE を合成し, PUポリイミド部位のジアミンの PUIE への影響について検討し, その結果について述べる。

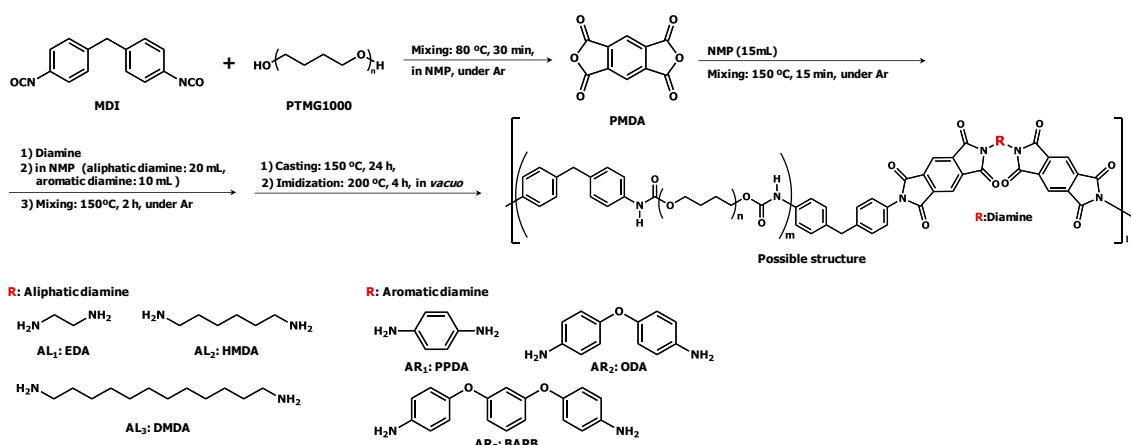
3.2 実験

3.2.1 試薬

4,4'-オキシジアニリン (ODA) は東京化成工業株式会社の試薬をハンドミキサーで粒径を小さくしたものを 24 時間減圧乾燥 (60°C/267 – 400 Pa) して使用した。*p*-フェニレンジアミン (PPDA) は東京化成工業株式会社の一級試薬をエタノールにより再結晶を行い使用した。1,3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (BABP) は東京化成工業株式会社の一級試薬を市販品のまま使用した。1,2-エチレンジアミン (EDA) は東京化成工業株式会社の特急試薬を Bulb-to-bulb 法により蒸留した。1,6-ヘキサメチレンジアミン (HMDA) は東京化成工業株式会社の特級試薬を減圧蒸留し使用した。1,12-ドデカメチレンジアミン (DMDA) は東京化成工業株式会社の一級試薬を市販品のまま使用した。

3.2.2 合成

PUIE の合成に用いた試薬の配合を表 6 に示す。溶液法による合成法を図式 5 に示す。還流冷却器, ガス導入管, かくはん機がついた 100 mL の四ツロセパラブルフラスコに, MDI, PTMG1000, NMP (10 mL) を秤取り, 80°C のオイルバスで 30 分間かくはんすることにより, ウレタンプレポリマーを調製した。得られたウレタンプレポリマーに PMDA および NMP (15 mL) を加え, 150°C で 15 分かくはんしたのち, 芳香族ジアミンの場合は NMP (10 mL) に, 脂肪族ジアミンの場合は NMP (20 mL) に溶解させたジアミン溶液を加え 150°C



図式 5. 各種ジアミンを用いた PUIE の合成 (溶液法)

で 2 時間かくはんしたのち、芳香族ジアミンの場合は NMP (5 mL)、脂肪族ジアミンの場合は NMP (10 mL) を加え反応溶液を得た。得られた反応溶液を 150°C の遠心成形機に流し込み 24 時間加熱することでシート化したのち、減圧下 (267 – 400 Pa)、200°C で 4 時間熱処理することでイミド化を完結した。

表 6. 試薬の配合

	MDI	PTMG ^b	Diamine ^c	PMDA ^d
	($\times 10^{-3}$ mol)	($\times 10^{-3}$ mol)	($\times 10^{-3}$ mol)	($\times 10^{-3}$ mol)
PUIE-AL ₁	4.71	2.50	2.25	4.50
PUIE-AL ₂	4.60	2.50	2.08	4.20
PUIE-AL ₃	4.40	2.50	1.90	3.80
PUIE-AR ₁	4.64	2.50	2.11	4.23
PUIE-AR ₂	4.40	2.50	1.90	3.80
PUIE-AR ₃	4.24	2.50	1.72	3.42

^a 4,4'-MDI, $M_w=250.25$

^b PTMG1000, $M_w=1000$

^c AL₁: EDA=60.11, AL₂: HMDA=116.20, AL₃: DMDA=200.36
 AR₁: PPDA=108.14, AR₂: ODA=200.24, AR₃: BAPB=292.34

^d PMDA, $M_w=218.12$

3.2.3 特性評価

3.2.3.1 核磁気共鳴分光法 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR)

測定装置は Bruker AVANCE III HD 400 を用い、CP/MAS 法で ^{13}C (75.4MHz) スペクトルの測定を行った。

3.2.3.2 モルホロジー

走査型電子顕微鏡の測定装置は JEOL JSM-6335 FM を用い、倍率はすべて 30 k \times で測定を行った。

3.3 結果および考察

3.3.1 核磁気共鳴分光法 (NMR)

図 10 に PUIE の ^{13}C 固体 NMR スペクトルを示す。ウレタン結合のカルボニルの炭素は 153.5 (n), PTMG 由来のメチレン基の炭素は、70.6 (c), 26.8 (a), MDI 由来のメチレン基の炭素は 41.7 (b) ppm にピークを示し、イミド結合のカルボニルの炭素は 164.4 ppm にピークを示した。また、ジアミン (ODA) は 115.4–141.6 ppm (e, d, l, m) にピークを示したことから、PUIE のイミド基およびウレタン基の確認を行った。

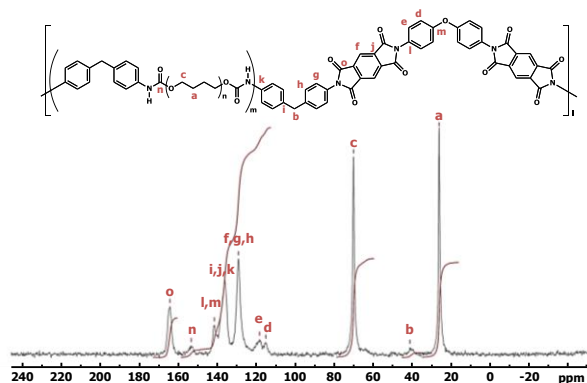


図 10. PUIE-AR₂ の核磁気共鳴スペクトル

3.3.2 赤外吸収スペクトル (FTIR)

PUIE の FTIR スペクトル (ATR 法) を図 1 1 に示す。3300 cm^{-1} 付近に NH 基の伸縮振動のピーク, 1773 cm^{-1} にイミドの C=O 基の対称伸縮振動のピーク, 1720 cm^{-1} にイミド基の C=O 基の逆対称伸縮振動およびウレタンの C=O 基の伸縮振動のピークが重なり, 3080 cm^{-1} 付近にウレタンの芳香族 C-H の伸縮振動および 2940 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 2794 cm^{-1} 付近にウレタンの脂肪族 C-H の伸縮振動のピークを観測することができた。FTIR の結果からも, PUIE のイミド基およびウレタン基の確認を行った。

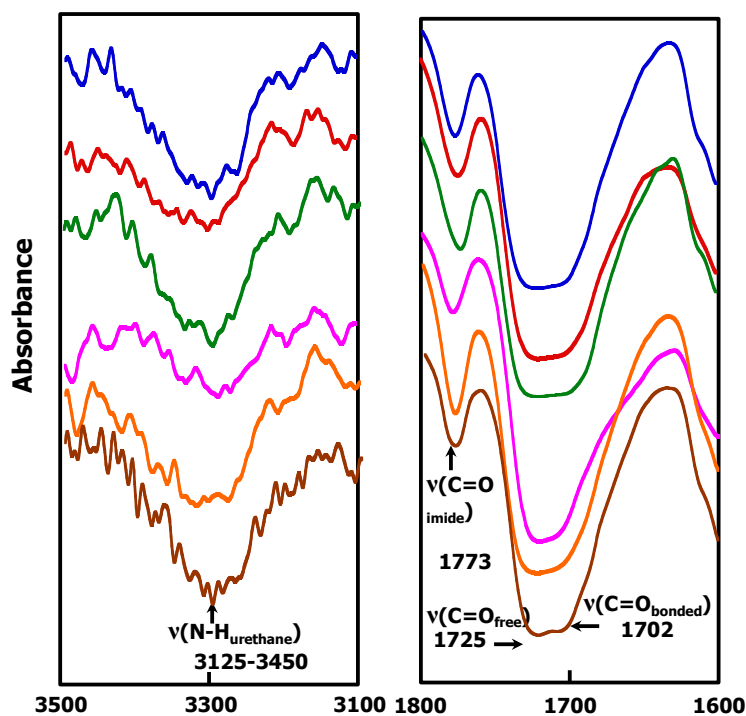


図 1 1. 各種ジアミンを用いた PUIE の IR スペクトル:

青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃, ピンク = AR₁,

橙 = AR₂, 茶 = AR₃

3.3.3 X線分析 (XRD)

PUIE の XRD パターンを図 1 2 に示す。芳香族ジアミンを含む PUIE の非晶質

性に起因する幅広い回折ピークを 5°および 20°付近に観察した。しかし、脂肪族ジアミンを持つ PUIE-AL₂ および PUIE-AL₃ の回折ピークは観察されなかった。

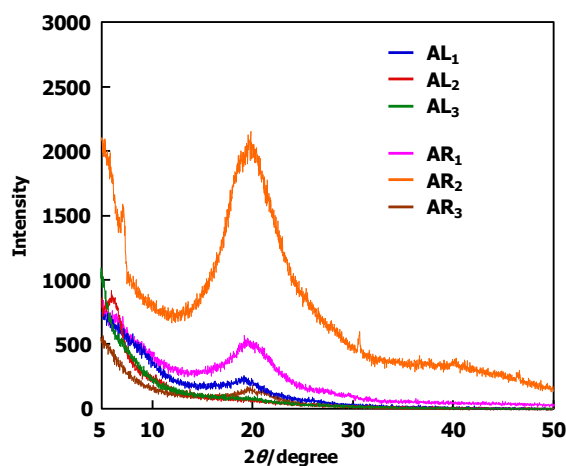


図 1 2. 各種ジアミンを用いた PUIE の XRD:

青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃, ピンク
= AR₁, 橙 = AR₂, 茶 = AR₃

3.3.4 モルホロジー分析

一般に、接触角は表面の濡れ性を示し、有機高分子材料では 90°以上で疎水性を、90°以下で親水性を示すとされている。図 1 3 に合成した PUIE の接触角測定の結果を示す。脂肪族ジアミンを持つ PUIE シートの接触角はほぼ同一であり、90°以上で疎水性を示す。しかしながら、芳香族ジアミンを持つ PUIE シートの接触角は、ジアミンの分子鎖長が増加するにつれて減少し、PUIE シートの疎水性は徐々に低下し、PUIE-AR₃ のシートは親水性に転じた。

PUIE の表面トポグラフィーは 2×2μm² の走査面積にわたって AFM により測定した。測定結果を図 1 4 に示す。明るい領域はハードセグメント (HS) を示し、暗い領域はソフトセグメント (SS) を示す。ジアミンの分子鎖長が増加することによって、短分子鎖長のジアミンを含有する PUIE は、長分子鎖長のジア

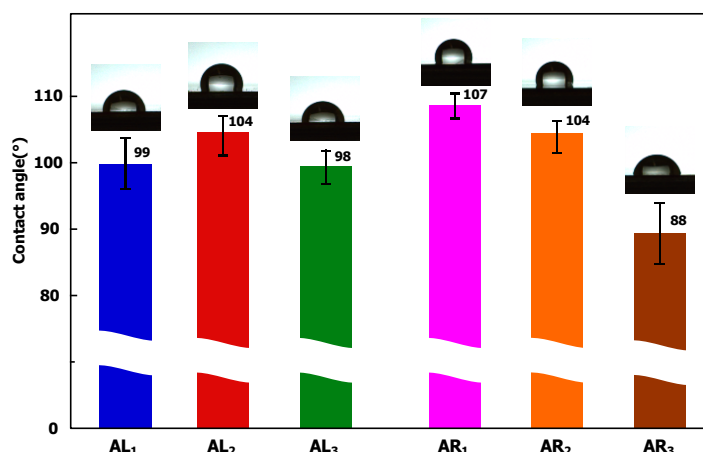


図 1 3. 各種ジアミンを用いた PUIE の接触角: 青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃, ピンク = AR₁, 橙 = AR₂, 茶 = AR₃

ミン含有する PUIE と比較して、より滑らかな表面を示し。ハードドメイン (HD) はソフトドメイン (SD) のマトリックス領域に均一に分散された相分離構造を示すとともに HD の量も多く観測された。

PUIE の SEM 顕微鏡写真を図 1 5 に示す。短分子鎖長のジアミンを持つ PUIE は、長い分子長のジアミンを持つ PUIE よりも HD が多く存在し、相分離構造を示す。HD 部分のサイズは約 1–3 μm であり、HD の面積は長鎖長ジアミン含有

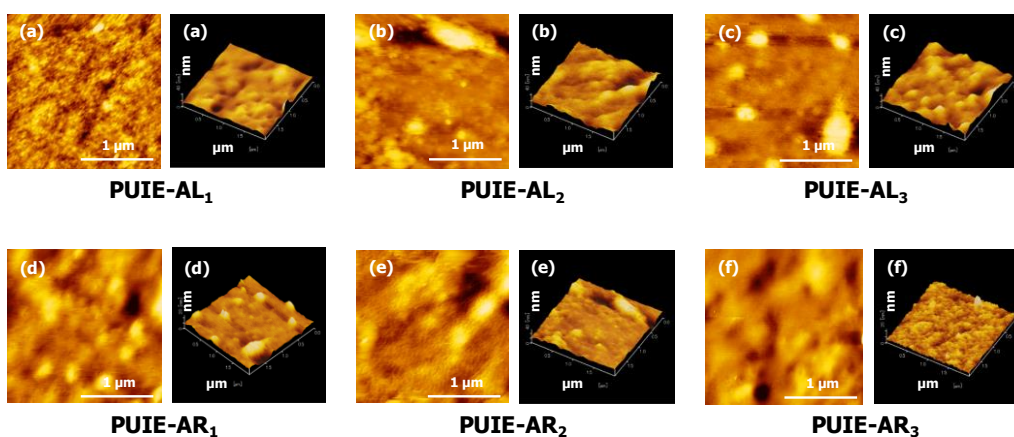


図 1 4. 各種ジアミンを用いた PUIE の AFM: a = AL₁, b = AL₂, c = AL₃, d = AR₁, e = AR₂, f = AR₃

PUIE より短鎖長ジアミン含有 PUIE の方が大きい。これは、HS と SS との比率によって引き起こされたと考えられる。これら PUIE の相分離構造は PUE の相分離構造とはかなり異なる形態を示す。イミド部分に対応する HD が大きく影響していると考えられる。この結果は、AFM 結果と良い相関性を示している。

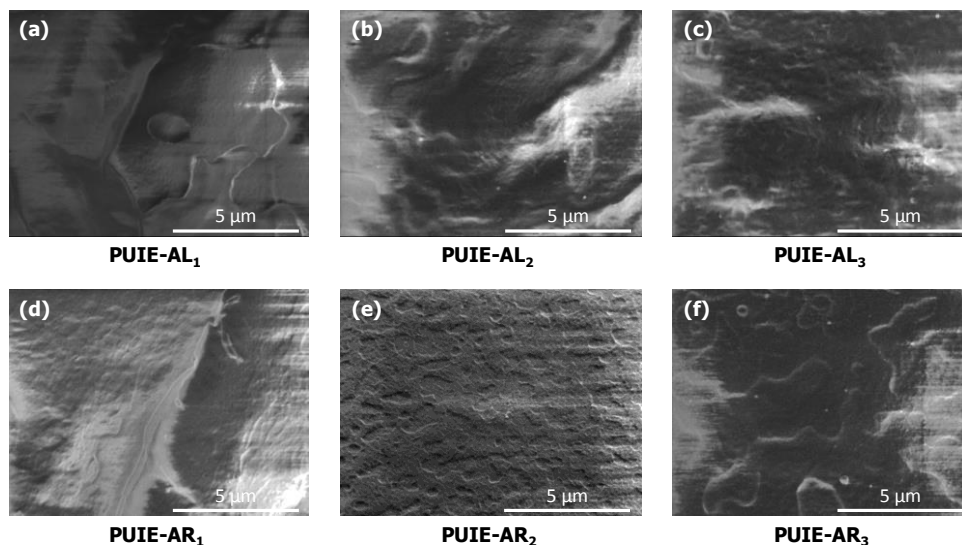


図 15. 各種ジアミンを用いた PUIE の SEM: a = AL₁, b = AL₂, c = AL₃,
d = AR₁, e = AR₂, f = AR₃

3.3.5 化学的性質

溶解度試験の結果を表 7 に示す。全ての PUIE はヘキサン、ベンゼン、THF、アセトン、メタノール、DMF、DMSO に溶解しなかったが、NMP には溶解した。室温 (23°C) で NMP 中、PUIE-AL₁ および PUIE-AR₁ は完全に溶解し、PUIE-AL₂, PUIE-AL₃, PUIE-AR₂, はわずかに溶解し、PUIE-AR₃ は溶解しなかった。

膨潤試験の結果を表 8 に示す。脂肪族ジアミンを含む PUIE の膨潤度はほぼ同一であった (164 – 166%)。しかしながら、芳香族ジアミンを有する PUIE の膨潤値は、脂肪族ジアミンを有する PUIE の膨潤度よりも低かった。また、芳香族ジアミンを有する PUIE の膨潤度は、ジアミンの分子鎖長が増加するにつれて減少した。これは、分子充填密度に起因すると考えられる。硬度試験の結果を

表 7. 各種ジアミンを用いた PUIE の溶解度試験

Sample	Benzene	Hexane	Acetone	THF	NMP	Methanol	DMF	DMSO
PUIE-AL ₁	×	×	×	×	○	×	×	×
PUIE-AL ₂	×	×	×	×	△	×	×	×
PUIE-AL ₃	×	×	×	×	△	×	×	×
PUIE-AR ₁	×	×	×	×	△	×	×	×
PUIE-AR ₂	×	×	×	×	△	×	×	×
PUIE-AR ₃	×	×	×	×	×	×	×	×

○: completely dissolved, △: slightly dissolved, ×: undissolved

表 8 に示す。脂肪族ジアミンを含む PUIE の硬度は、芳香族ジアミンを有する PUIE の硬度よりも低かった。これは膨潤試験の結果と一致する。

表 8. 各種ジアミンを用いた PUIE の物理的性質

	Hardness	Swelling rate (%)	T _g (°C)	T ₅ (°C)	T ₅₀ (°C)
PUIE-AL ₁	75	164	-45	351	431
PUIE-AL ₂	76	166	-50	350	433
PUIE-AL ₃	76	165	-45	356	435
PUIE-AR ₁	76	157	-38	345	435
PUIE-AR ₂	81	154	-57	351	437
PUIE-AR ₃	84	146	-49	344	436

3.3.6 機械的性質

図 1 6 に PUIE の応力-歪み曲線を示し、対応する引張特性を表 9 に示す。脂肪族ジアミンを含む一連の PUIE は芳香族ジアミンを有する PUIE よりも、良好な機械的特性を示した。これらの結果は、脂肪族ジアミンを有する PUIE が規則

性と分子間水素結合とを多く有するのに対し、芳香族ジアミンを有する PUIE が規則性と分子間水素結合に若干劣ることを示唆している。また、脂肪族ジアミンを有する PUIE の引張強度および破断伸度は、ジアミンの分子鎖長が増加するにつれて増加した。PUIE-AR₃ の引張強さは、この一連の PUIE において最も強い値である 68.8 MPa を示した。

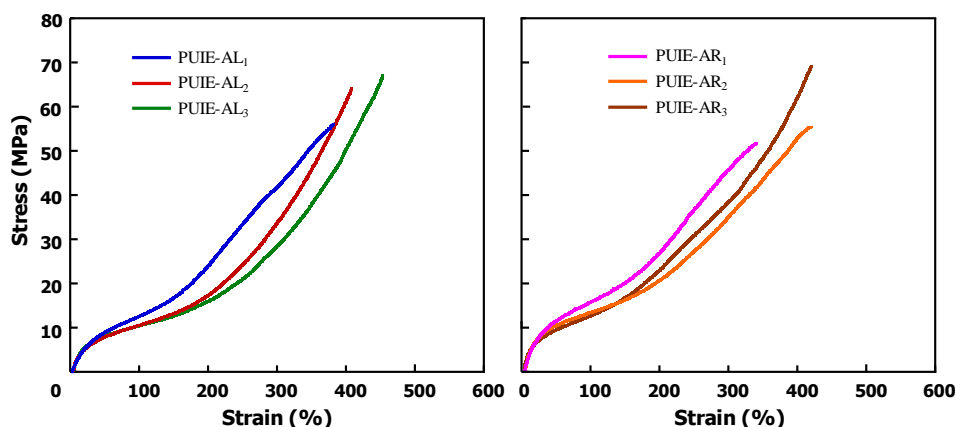


図 16. 各種ジアミンを用いた PUIE の引張試験: 青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃, ピンク = AR₁, 橙 = AR₂, 茶 = AR₃

表 9. 各種ジアミンを用いた PUIE の引張試験

	σ_{10}	σ_{50}	σ_{100}	σ_{200}	σ_{300}	σ_{400}	σ^a	Eb ^b
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
PUIE-AL ₁	3.51	9.30	12.9	24.6	42.3	-	56.2	380
PUIE-AL ₂	3.52	7.46	10.0	17.4	35.9	68.0	63.9	406
PUIE-AL ₃	4.12	8.11	10.4	16.0	28.8	55.9	66.7	449
PUIE-AR ₁	5.13	11.9	16.0	27.5	46.3	-	51.7	336
PUIE-AR ₂	7.04	10.0	12.9	20.5	35.3	53.0	54.6	413
PUIE-AR ₃	5.01	9.61	12.8	23.3	38.8	63.1	68.8	416

3.3.7 熱的性質

DSC の測定結果を表 8 に示す。これらの値は E' 曲線からのピーク温度と同一であった。

DMA の測定結果を図 17 に示す。脂肪族ジアミンを含む PUIE はジアミンの分子鎖長が長くなればなるほど流動破断する温度が低くなる傾向を示すのに対し、芳香族ジアミンを含む PUIE はジアミンに関わらず同様の挙動を示した。脂肪族ジアミンを持つ PUIE-AL₁, PUIE-AL₂, PUIE-AL₃ は約 4×10^8 Pa の粘弾性率を有する短いゴム状平坦領域 (50 – 150°C) を示すのに対し、また、芳香族ジアミンを持つ PUIE-AR₁, PUIE-AR₂, PUIE-AR₃ は約 1×10^9 Pa の粘弾性率を有するかなり良好なゴム状平坦領域 (50 – 180°C) を示した。これらの結果より、脂肪族で分子鎖長が長くなると流動破断する温度が一次的に低下していることから、芳香族ジアミンはイミド基のパッキングを阻害すると考えられる。

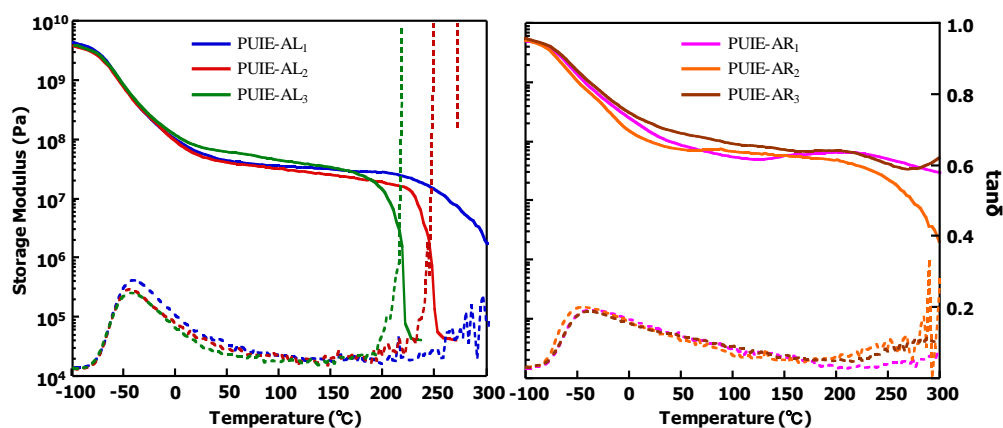


図 17. 各種ジアミンを用いた PUIE の DMA: 青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃, ピンク = AR₁, 橙 = AR₂, 茶 = AR₃

図 18 に TGA 曲線を、表 8 に 5% および 50% の重量損失温度を示す。TGA 曲線は分解が二つの段階で起こることを示唆している。第 1 段階で、PUIE のウレタン部位の酸化的分解が 350°C までゆっくりと進行し、最初の重量損失 5% を占

め、第2段階は350–500°Cの温度範囲で非常に急速に分解が進行し、重量損失50%を占めた。PUIEの熱分解温度は、PUとPIとの複合化により、より高い温度にシフトする。主な分解プロセスは約50%の重量損失ポイントである約440°Cとされる。脂肪族および芳香族ジアミンを有するPUIEの T_5 の値は345–356°Cで非常に類似していた。しかしながら、第1の分解段階の間に、芳香族ジアミンを有するPUIEは、脂肪族ジアミンを有するPUIEよりも迅速に分解された。

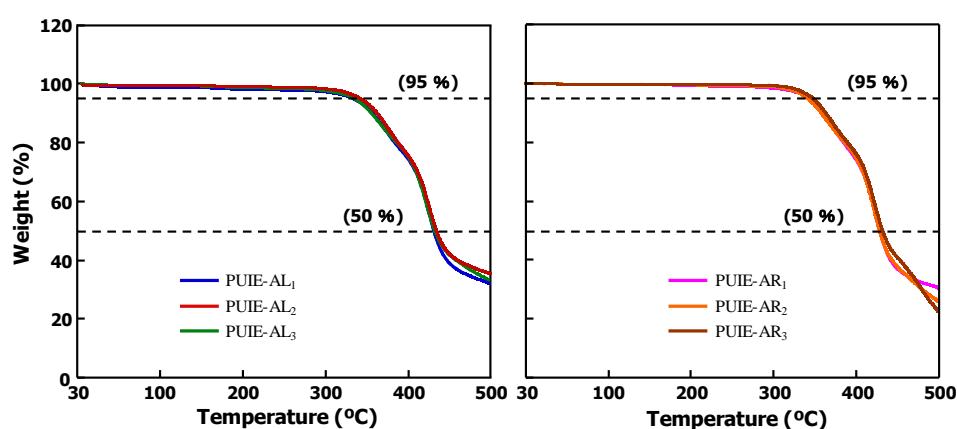


図18. 各種ジアミンを用いたPUIEのTGA: 青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃, ピンク = AR₁, 橙 = AR₂, 茶 = AR₃

3.4 結論

様々なジアミンを含む一連のPUIEを合成した。XRD, CA, AFM, SEM, 引張り試験, DSC, DMA, TGAを用いて、PUIEのモルホロジーおよびPUIEの化学的特性、機械的特性、熱的特性へのジアミンの影響について検討した。これら結果は、PUIEの分子構造中にジアミンの存在を証明し、ジアミンがPUIEの生成と化学的性質および物理的性質とに大きく関与することが、そして相分離構造に関してはジアミンが直接影響しないことが示唆された。また、機械的特性はPUIEが弾性体であることを示し、さらに脂肪族ジアミンおよび芳香族ジアミンを有するPUIEの弾性率は、ジアミンの分子鎖長が増加するにつれて増加し

た。芳香族ジアミンを有する PUIE のイミドセグメント間の凝集力は、脂肪族ジアミンを有する PUIE と比較してより強く、動的特性、機械的特性、熱的特性は、イミドセグメントとウレタンセグメントとの間のネットワークが複合材中で均一に生じることを示唆した。ジアミンは高分子ネットワークの生成時において大きな影響を与えた。また、ジアミンとピロメリット酸二無水物とから形成されるイミドセグメントの凝集力が PUIE の特性に大きな影響を与えることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Lin, M.-F., Shu, Y.-C., Tsen, W.-C. and Chuang, F.-S. (1999) Synthesis of Polyurethane-Imide (PU-Imide) Copolymers with Different Dianhydrides and Their Properties. *Polymer International*, 48, 433-435.
- 2) Asai, K., Inoue, S. and Okamoto H. (2000) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38, 715-723.
- 3) Takeichi, T., Yamazaki, Y., Fukui, T., Matsumoto, A. and Inagaki, M. (2000) Preparation and Characterization of Porous Carbonized Films by the Pyrolysis of Poly (Urethane-Imide) Films. *Tanso*, 2000, 388-394.
- 4) Liu, J. and Ma, D. (2002) Study on Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-Imide Copolymers with Multiple Hard Segments. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2206-2215.
- 5) Qiu, F., Yang, D. and Li, P. (2009) Synthesis, Characterization, and Thermos-Optical-Properties of Poly (Urethane-Imide) Based on Azo-Disperse Dye in Its Side Chains. *Iranian Polymer Journal*, 18, 651-661.
- 6) Kogiso, T. and Inoue, S. (2010) Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-Imide. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 242-248.
- 7) Zang, L., Han, X., Xiao, W. and Li, J. (2011) Synthesis and Property Study of a New Polyurethane-Imide. *Hua Gong Jin Zhan*, 30, 2491-2494.
- 8) Sang, X., Wang, R., Chen, X., Zang, L., An, M. and Shen, Y. (2011) A Review on Synthesis and Property of Polyurethane-Imide. *Advanced Materials Research*, 284, 1746.
- 9) Sang, X., Chen, X., Hou, G. and Yu, S. (2011) Preparation and Properties of Rigid-Polyurethane-Imide Foams. *Advanced Materials Research*, 150, 1119.

- 10) Wang, Y., Tian, H., Bian, Q., Xiang, A., Ge, X. and Liu, G. (2015) Effect of Trolamine and Dibutyltin Dilaurate on the Structure and Properties of Polyurethane-Imide Foams. *Cellular Polymers*, 34, 119-135.
- 11) Jiang, B., Hao, J., Wang, W., Jiang, L. and Cai, X. (2001) Synthesis and Thermal Properties of Poly (Urethane-Imide). *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 773-781.
- 12) Yeganeh, H. and Shamekli, M.A. (2004) Poly (Urethane-Imide), a New Generation of Thermoplastic Elastomers with Enhanced Thermal Stability. *Polymer*, 45, 359-365.
- 13) Gnanasekaran, D. and Reddy, B.S.R. (2011) Synthesis and Characterization of Poly (Urethane-Imide) POSS Nanocomposites. *NanoTech Conference & Expo 2011*, 1, 445-448.
- 14) Tai, M.-H., Huang, S.-H., Liu, S.-J., Chen, C.-J., Chen, P.-J. and Chen, S.-H. (2008) Synthesis and Properties of Poly(Urethane-Imide) *Interpenetrating Network Membranes*. *Desalination*, 233, 191-200.
- 15) Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly (Urethane-Imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Prepolymer. *Polymer*, 40, 5153-5160.
- 16) Patel, B.P., Patel, H.S. and Patel, D.B. (2011) Glass Reinforcement of Epoxy Resin Based Poly(Urethane-Imide)S. *International Journal of Plastics Technology*, 15, 163-173.
- 17) Gui, D., Gao, X., Hao, J. and Liu, J. (2014) Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane-Imide Modified Epoxy Resin Composites. *Polymer Engineering & Science*, 54, 1704-1711.

第4章 溶液法による PUIE の合成：熱可塑性の発現

4.1 緒言

PUI は耐熱性あるいは耐溶剤性などに優れた特性を持っている。したがって、PUI は様々な分野での利用が可能な材料で¹⁻¹⁸⁾、工業的にその重要性を増し続けている。便宜上、PUI はフォーム¹⁹⁻²²⁾、エラストマー²³⁻³⁰⁾、樹脂³¹⁻³⁴⁾の三種類に分類される。しかしながら、特に興味深い材料は PUIE である。PUIE は市販品として使用されている新規な耐熱性エラストマーである。現状で産業資材として利用価値が高いため、工業的に求められているものは、その熱可塑性である。そこで、熱可塑性 PUIE (TPUIE) 注目し、検討を行うこととした。学術的および工業的な観点から塑性を維持する TPUIE を合成することは重要で、とりわけ、成型加工性に優れる TPUIE が求められている。

本研究では、イソシアナートとして芳香族イソシアナートである 4,4'-MDI を、ポリオールとしてエーテル系ポリオールである PTMG (Mw = 1000) (PTMG1000) とポリエステルポリオールであるポリカプロラクトンジオール (Mw = 1000) (PCL1000) およびポリカーボネートジオール (Mw = 1000) (PCD1000) を、ジアミンに 4,4'-オキシジアニリン (ODA) を、酸二無水物にピロメリット酸二無水物 (PMDA) および 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) を用い PUIE を合成し、得られた PUIE の熱可塑性について検討し、その結果について述べる。

4.2 実験

4.2.1 試薬

4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) は東京化成工業から購入したものを市販品のまま使用した。

4.2.2 合成

PUIE の合成に用いた試薬の配合を表 10 に示し、溶液法による合成法を図式 6 に示す。

還流冷却器，ガス導入管，かくはん機がついた 100 mL の四ツロセパラブルフラスコに，MDI およびポリオール (PTMG1000, PCL1000, PCD1000) を秤取り，80°C のオイルバスで 30 分間かくはんすることにより，ウレタンプレポリマーを調製した。得られたウレタンプレポリマーに PMDA または ODPA および NMP (15 mL) を加え，150°C で 15 分かくはんしたのち，ODA を NMP (10 mL) に溶解させたジアミン溶液を加え，150°C で 2 時間かくはんした。ついで，NMP (10 mL) を加え反応溶液を得た。得られた反応溶液を 150°C の遠心成形機に流し込み，一晩加熱することでシート化したのち，減圧下 (267 – 400 Pa)，200°C で 4 時間熱処理することでイミド化を完結した。

4.2.3 特性評価

4.2.3.1 Gaussian 法による分子計算

分子計算は Gaussian09W を用いて行い，基底関数は B3LYP/6-31G(d)を利用して分子計算を行った。また，分子モデルの表示は Gauss View 5.0 を用いた。

4.3 結果および考察

JIS での熱可塑性エラストマーの定義は次のようである。

定義：使用温度では加硫ゴムと同様の性質をもつが，高温では熱可塑性樹脂と同様に成形または再成形することができるポリマーまたはポリマーブレンドからなる熱可塑性エラストマー。

現在のところ、熱可塑性を評価するための試験方法は定義されていないため、我々は熱可塑性エラストマーを次のように定義した。

「使用温度でエラストマー性を持ち、加熱することで熔融し、再成形すること
でき、なおかつ、再成形前と同様の物性を持つエラストマー」

PUIE の合成は溶液法により行い、成型フィルムを用いて PUIE の熱可塑性の検討を行った。加熱試験の結果を図 19 に示す。ODPA を用いた全ての PUIE フィルムは熔融したが、PMDA を用いた PUIE フィルムは熔融せずに燃焼して炭

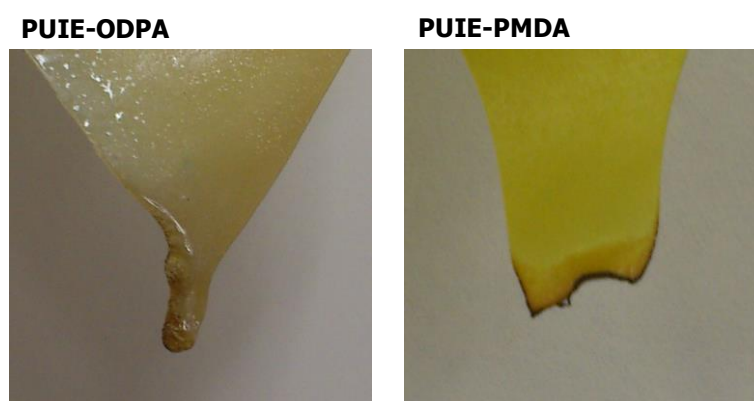


図 19. ODPA および PMDA を用いた PUIE の加熱試験

化した。これは、酸無水物として ODPA 用いた PUIE が熱可塑性を持つことを示唆する。そこで、熔融物を熱プレス機で再度フィルムに成型加工し、得られたフィルムのモルホロジーおよび化学的性質、機械的性質、熱的性質を再成型加工前の PUIE と比較評価した。成形前と成形後の PUIE の膨潤率、 T_g 値、熱分解度 T_5 および T_{50} はほぼ同一であった(表 1 1)。また、成形前および成形後の PUIE の応力歪み曲線および $\tan \delta$ も同一であった(図 2 0 および図 2 1)。表 1 2 は、これらの結果をまとめたものである。これらの結果は、PUIE 中の ODPA の構造が熱可塑性に大きく関連していることを示唆している。

表 1 1. 熱可塑性 PUIE の物理的性質

Sample		Swelling test	T_g (°C)	T_5 (°C)	T_{50} (°C)
ODPA-PTMG	Before	235	-26	352	432
	After	213	-25	350	433
ODPA-PCL	Before	175	52	324	417
	After	173	50	320	417
ODPA-PCD	Before	169	62	328	374
	After	157	64	328	374

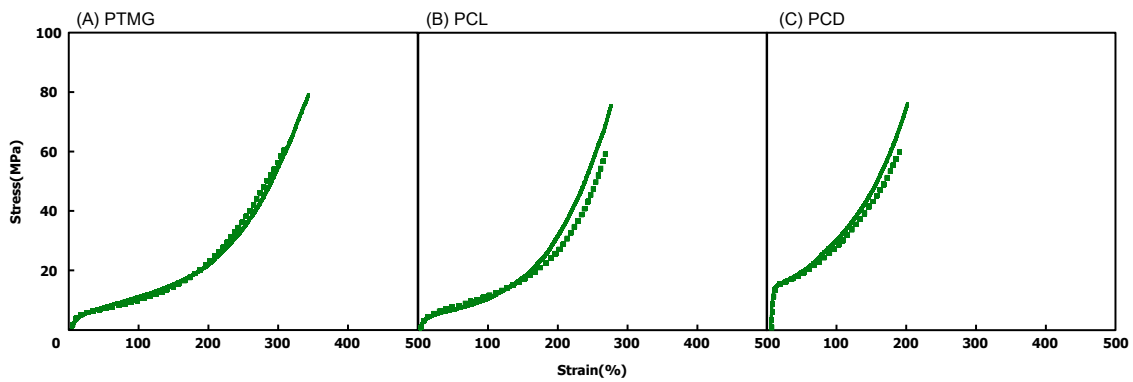


図 2 0. 熱可塑性 PUIE の引張試験: 実線=再成型前, 点線=再成型後

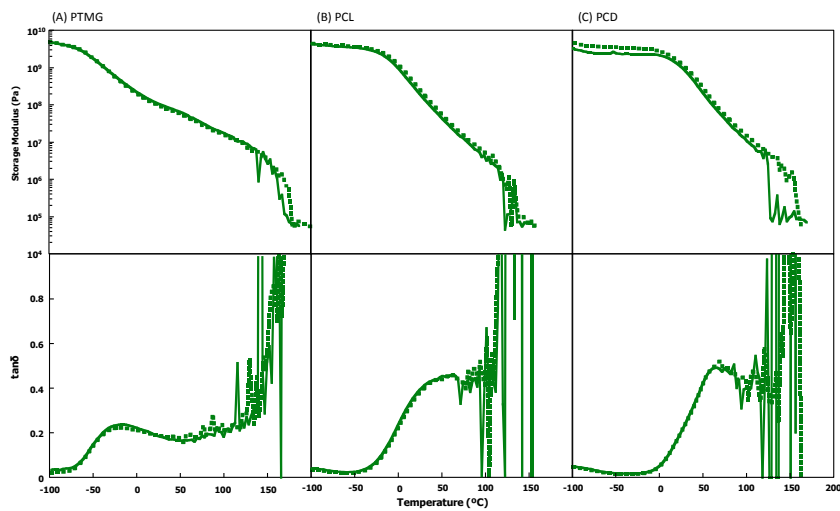


図 2 1. 熱可塑性 PUIE の DMA: 実線=再成型前, 点線=再成型後

そこで、熱可塑性と酸無水物の構造との相関を明らかにするために、ガウスプログラムを用いて PUIE の分子軌道を計算した。ODPA, PMDA, ODPA 含有 PUIE, PMDA 含有 PUIE をモデル化合物として用い、その計算結果を図 2 2 および図 2 3 に示す。芳香族環とイミド基を同一平面に有する PMDA 分子の柔軟性は比較的 low、分子はかなり拘束されているのに対し、二つの芳香環の間に酸素原子を有する ODPA 分子の柔軟性は比較的高く、分子鎖が抑制されない(図 2 2)。さらに、PUIE の柔軟性は、ジアミン (ODA) と酸二無水物との間の π - π 相互作用によって抑制される。ODPA 含有 PUIE の熱可塑性の発現は、PUIE 分子の柔軟性に関連していると考えられ、この柔軟性は ODPA の分子構造に起因する(図 2 2)。この熱可塑性の概念は、膨潤試験および DMA 結果によっても支持される。

表 1 2. 熱可塑性の有無

Sample	Thermoplasticity
ODPA-PTMG	○
PMDA-PTMG	×
ODPA-PCL	○
PMDA-PCL	×
ODPA-PCD	○
PMDA-PCD	×

○: Thermoplasticity ×: No Thermoplasticity

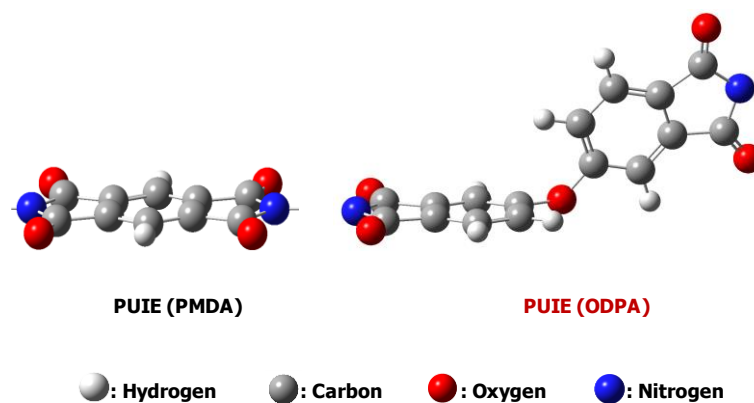


図 2 2. Gaussian を用いた PMDA および ODPA の最適化した構造

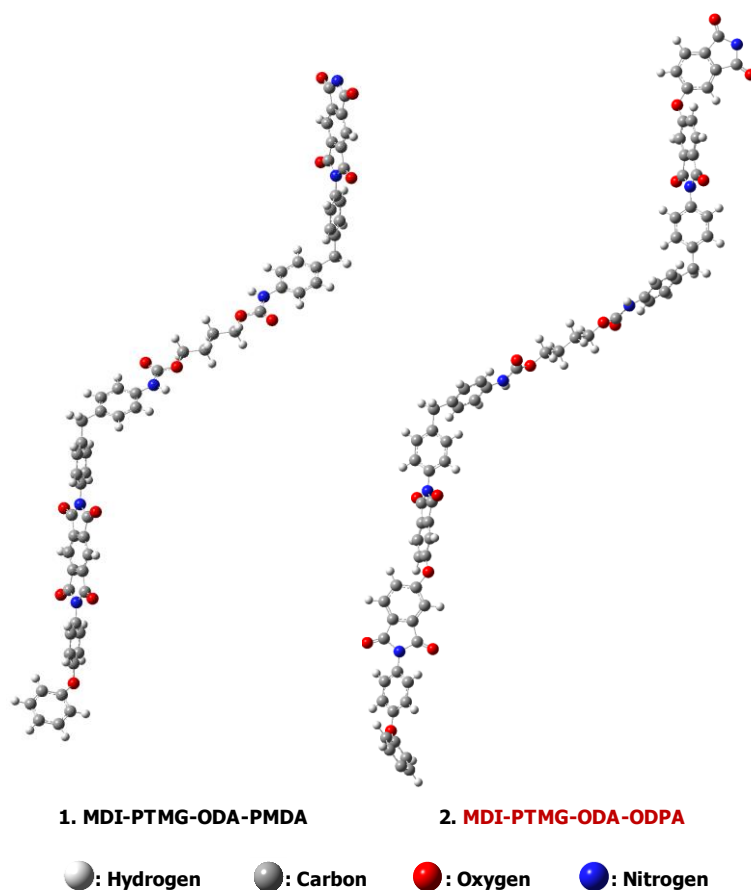


図 2 3. Gaussian を用いた PUIE-PMDA 鎖および PUIE-ODPA 鎖の最適化した構造

4.4 結 論

溶液法により合成された様々な PUIE の熱可塑性の発現を検討した。ODPA を含有する PUIE の熱可塑性については、成形処理した PUIE を再度加熱成型処理し、得られたフィルムの加熱試験、膨潤試験、引張試験、DSC、DMA、TGA を測定し、再成型処理前のフィルムの性質（加熱試験、膨潤試験、引張試験、DSC、DMA、TGA）と比較することにより調査した。その結果、ODPA を酸無水物として使用した場合にのみ、PUIE の熱可塑性の発現を確認した。

本研究で得られた知見は、様々なアプリケーションのための TPUIE の設計に大いに役立つであろう。

参考文献

- 1) Jeon, J.Y. and Tak, T.M. (1996) Synthesis and Characterization of Block Copoly(urethane-imide). *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 763.
- 2) Zuo, M. and Takeichi, T. (1997) Novel method for the Preparation of Poly(urethane-imide)s and their Properties. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 35, 3745.
- 3) Zuo, M., Xiang, Q., and Takeichi, T. (1998) Preparation and Properties of Novel Poly(urethane-imide)s. *Polymer*, 39, 6883.
- 4) Asai, K., Onouchi, Y., Inoue, S. and Okamoto, H. (1998) First Evidence of Polyimide Elastomer Prepared from Polyurea and Pyromellitic Dianhydride. *Chemistry Letters*, 3, 227.
- 5) Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly(urethane-imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Prepolymer. *Polymer*, 40, 5135.
- 6) Takeichi, T., Yamazaki, Y., Ito, A. and Zuo, M. (1999) Preparation and Properties of Porous Polyimide Films Prepared by the Pyrolysis of Poly(urethane-imide) Films. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 12, 203.
- 7) Philip Gnanarajian, T., Padmanabha Iyer, N., Sultan Nasar, A., and Radhakrishnan, G. (2002) Preparation and Properties of Poly(urethane-imide)s Derived from Amine-Blocked-Polyurethane Prepolymer and Pyromellitic Dianhydride. *European Polym. J.*, 38, 487.
- 8) Lin, M.F., Shu, Y.C., Tsen, W.C. and Chuang, F.S. (1999) Synthesis of Polyurethane-Imide (PU-Imide) Copolymers with Different Dianhydrides and Their Properties. *Polym. Int.*, 48, 433-435.
- 9) Asai, K., Inoue, S. and Okamoto H. (2000) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 38, 715-723.

- 10) Takeichi, T., Yamazaki, Y., Fukui, T., Matsumoto, A. and Inagaki, M. (2000) Preparation and Characterization of Porous Carbonized Films by the Pyrolysis of Poly(Urethane-Imide) Films. *Tanso*, 195, 388-394.
- 11) Takeichi, T. and Arimatsu, K. (2001) Preparation and Properties of Poly(urethane-imide) Films from Polyether Polyol: an Attempt to Nanoporous Polyimide Films. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 14, 67.
- 12) Liu, J. and Ma, D. (2002) Study on Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-Imide Copolymers with Multiple Hard Segments. *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2206-2215.
- 13) Takeichi, T., Ujiie, K. and Inoue, K. (2005) High Performance Poly(urethane-imide) Prepared by Introducing Imide Blocks into the Polyurethane Backbone. *Polymer*, 46, 11225.
- 14) Qiu, F., Yang, D. and Li, P. (2009) Synthesis, Characterization, and Thermos-Optical-Properties of Poly(Urethane-Imide) Based on Azo-Disperse Dye in its Side Chains. *Iran. Polym. J.*, 18, 651-661.
- 15) Kogiso, T. and Inoue, S. (2010) Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-Imide. *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 242-248.
- 16) Zang, L., Han, X., Xiao, W. and Li, J. (2011) Synthesis and Property Study of a New Polyurethane-Imide. *Huagong Jinzhan*, 30, 2491-2494.
- 17) Sang, X., Wang, R., Chen, X., Zang, L., An, M. and Shen, Y. (2011) A Review on Synthesis and Property of Polyurethane-Imide. *Adv. Mat. Res.*, 284, 1746.
- 18) Ueda, T., Nishio, T. and Inoue, S. (2017) Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers. *Open J. Organic Polymer Materials.*, 7, 47-60.
- 19) Salary, J. and Smith, C.H. (1975) Polyurethane/Imide Modified Foam. *J. Cell. Plast.*, 11, 262.

- 20) Sang, X., Chen, X., Hou, G. and Yu, S. (2011) Preparation and Properties of Rigid-Polyurethane-Imide Foams. *Adv. Mat. Res.*, 150, 1119.
- 21) Muller-Cristadoro, A. and Prissok, F. (2014) Method for Production of Polymer Foams Com-prising Imide Groups. *U.S. Pat. Appl. Publ, US 20140042356 A1*.
- 22) Wang, Y., Tian, H., Bian, Q., Xiang, A., Ge, X. and Liu, G. (2015) Effect of Trolamine and Dibutyltin Dilaurate on the Structure and Properties of Polyurethane-Imide Foams. *Cell. Polym.*, 34, 119-135.
- 23) Yeganeh, H., Barikani, M. and Noei Khodabadi, F. (2000) Synthesis and Properties of Novel Thermoplastic Poly(urethane-imide)s. *European Polym. J.*, 36, 2207.
- 24) Jiang, B., Hao, J., Wang, W., Jiang, L. and Cai, X. (2001) Synthesis and Thermal Properties of Poly(Urethane-Imide). *J Appl. Polym. Sci.*, 81, 773-781.
- 25) Yeganeh, H. and Shamekli, M.A. (2004) Poly(Urethane-Imide), a New Generation of Ther-moplastic Elastomers with Enhanced Thermal Stability. *Polymer*, 45, 359-365.
- 26) Tai, M.-H., Huang, S.-H., Liu, S.-J., Chen, C.-J., Chen, P.-J. and Chen, S.-H. (2008) Synthesis and Properties of Poly(Urethane-Imide) Interpenetrating Network Membranes. *Desalination*, 233, 191-200.
- 27) Li, Z., Xu, T., Sun, J., Zhang, F., Sun, B., and Wang, Z. (2008) Preparation and Properties of Polyurethaneurea-imideElastomer. *Hecheng Xiangjiao Gongye*, 31, 312.
- 28) Gnanasekaran, D. and Reddy, B.S.R. (2011) Synthesis and Characterization of Poly(Urethane-Imide) POSS Nanocomposites. *Nanotech. Conference & Expo.*, 1, 445-448.
- 29) Xu, T., Yan, W., Wang, S-J., Li, Z-F., Sun, B-Q. and Wang, M-X. (2008) Synthesis of Poly-ure thane Modified Bismaleimide (UBMI) and Polyurethane-imide Elastomer. *J. Polym. Sci.*, 26, 117.
- 30) Mifune, Y., Nishio, T., Shibata, J. and Ueda, Y. (2010) *Jpn. Kokai Tokyo koho JP 201022567*.

- 31) Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly(Urethane-Imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Pre-polymer. *Polymer*, 40, 5153-5160.
- 32) Song, J., Chen, G., Wu, G., Cai, C., Liu, P. and Li, Q. (2011) Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resin/Poly(urethane-imide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, 22, 2069.
- 33) Patel, B.P., Patel, H.S. and Patel, D.B. (2011) Glass Reinforcement of Epoxy Resin Based Poly(Urethane-Imide)S. I. *J. Plastics Tech.*, 15, 163-173.
- 34) Gui, D., Gao, X., Hao, J. and Liu, J. (2014) Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane-Imide Modified Epoxy Resin Composites. *Polym. Eng. Sci.*, 54, 1704-1711.

第5章 バルク法による PUIE の合成：種々のジアミンの影響

5.1 緒言

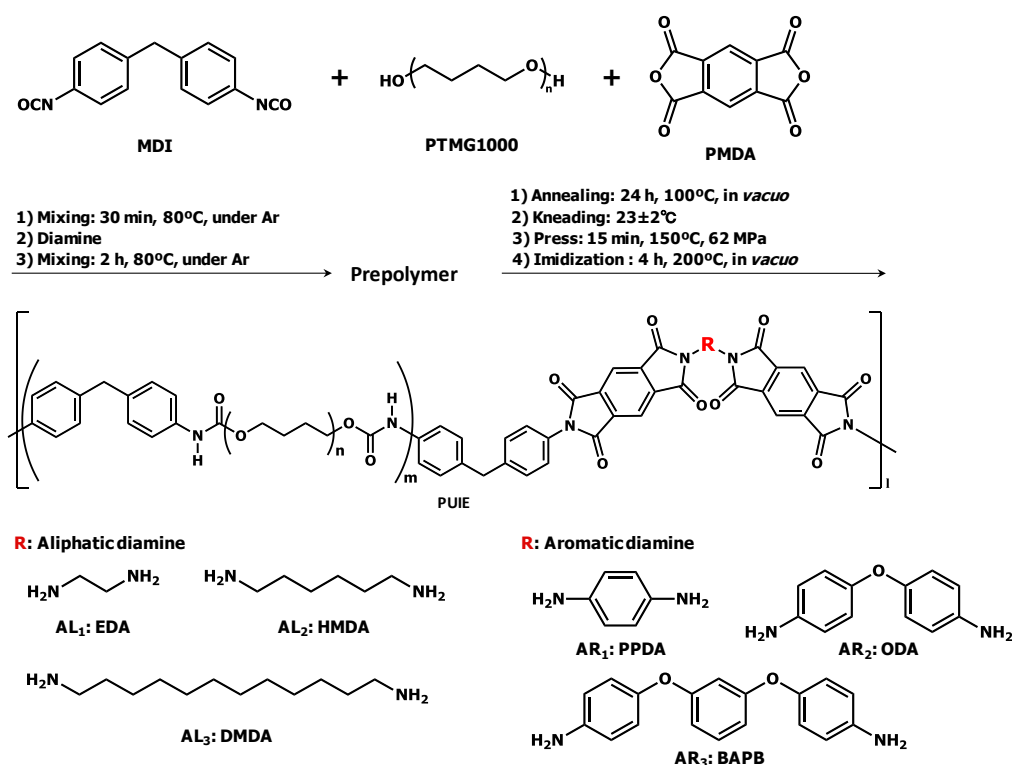
現状における PUIE の合成は、¹⁻¹¹⁾ ジイソシアナートおよびポリオールを高価で生殖毒性を有する溶媒である NMP 中で反応させることにより、末端がイソシアナートのプレポリマーを調製し、得られたプレポリマーにジアミンを加えることでポリウレアを形成し、さらに酸無水物を加え PUIE を合成するウレア経由法、ウレア経由法の改良法である溶液法、溶媒を一切使用しない無溶媒合成法のバルク法の3種類の手法が確立されている。ウレア経由法および溶液法と比較して、バルク法は溶媒を必要としないため、コストおよび環境への負荷の削減が可能となり、工業化にあたって優位な手法と言える。しかしながら、PUIE の合成法においてバルク法が用いられた報告はほとんどなされていないと言って過言ではない。そこで5章では、コストパフォーマンスおよび環境面において優れたバルク法を用いたバルク法による PUIE の合成を検討するとともに、第3章と同様に PU 部位の原料であるイソシアナートの PUIE への影響についても検討し、その結果について報告する。

5.2 実験

5.2.1 合成

還流冷却器、ガス導入管、かくはん機がついた 100 mL の四ツロセパラブルフラスコに、MDI, PTMG1000, PMDA を秤取り、80°C で 30 分間かくはんしたのち、粉末状にした芳香族ジアミンまたは脂肪族ジアミン (EDA, HMDA を用いた場合は、入れて数分で硬化するため、硬化を確認して取り出した。DMDA を用いた場合は 2 時間かくはんした。) を加え、80°C で 2 時間かくはんした。得られた反応生成物を減圧 (267–400 Pa) 下、100°C で 24 時間熱処理したのち、ロ

ールを用いて均一に練り,150°Cで加圧(62 MPa)することによりシート成型を行い,得られたシートを減圧(267 – 400 Pa)下,200°Cで4時間熱処理することでイミド化を完結した



図式 6. 各種ジアミンを用いた PUIE の合成

5.3 結果および考察

5.3.1 赤外吸収スペクトル (FTIR)

芳香族および脂肪族ジアミンを用いた PUIE の IR を図 2 4 に示す。3200 – 3400 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} 付近にそれぞれウレタン結合に特有の N-H 基および C=O 基の伸縮振動のスペクトルを得た。また, 1700 – 1720 cm^{-1} および 1780 cm^{-1} 付近にそれぞれイミド結合に特有の C=O 基の対象伸縮振動と逆対象伸縮振動のスペクトルが得られたことから, PUIE のイミド化が完結していることを確認した。

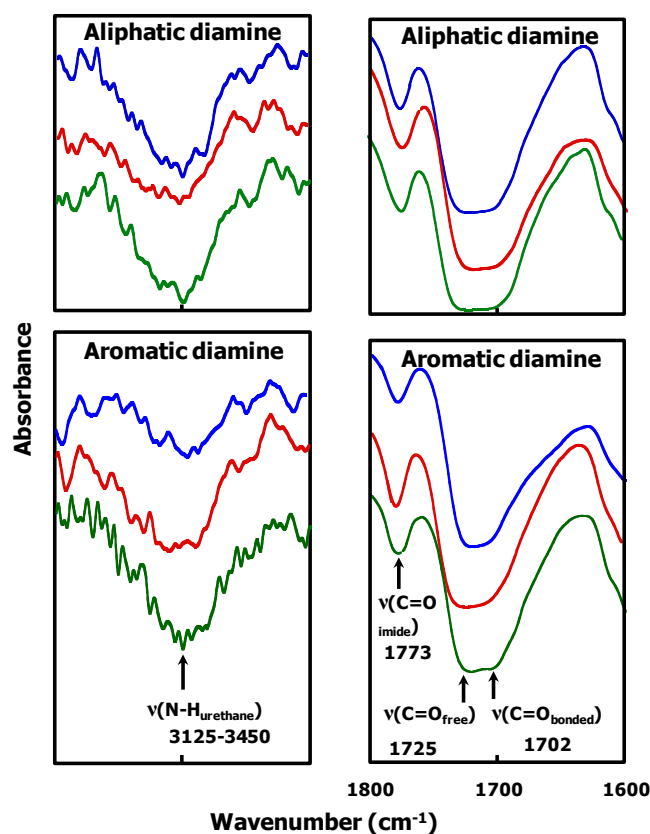


図 2.4. バルク法を用いた各種ジアミンの PUIE の IR スペクトル： 上図＝脂肪族ジアミン（青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃），下図＝芳香族ジアミン（青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃）

5.3.2 化学的性質

5.3.2.1 溶解度試験 (Solubility test)

芳香族および脂肪族ジアミンを用いた PUIE のベンゼンおよび NMP を用いた溶解度試験の結果を図 2.5 に示す。ベンゼンに芳香族および脂肪族いずれのジアミンともに耐性を示し、重量がほとんど変化しなかった。しかし、NMP には芳香族ジアミンを用いた PUIE は約 10% 溶解した。芳香族ジアミンの分子鎖長による耐溶媒性の変化も確認することはできなかった。脂肪族ジアミンを用い

た PUIE は、EDA, HMDA, DMDA はそれぞれ約 45%, 35%, 10% 溶解した。脂肪族ジアミンは炭素鎖が長くなればなるほど NMP に対する耐性は強くなり、芳香族ジアミンと変わらない耐溶媒性を持つ PUIE が合成することができた。

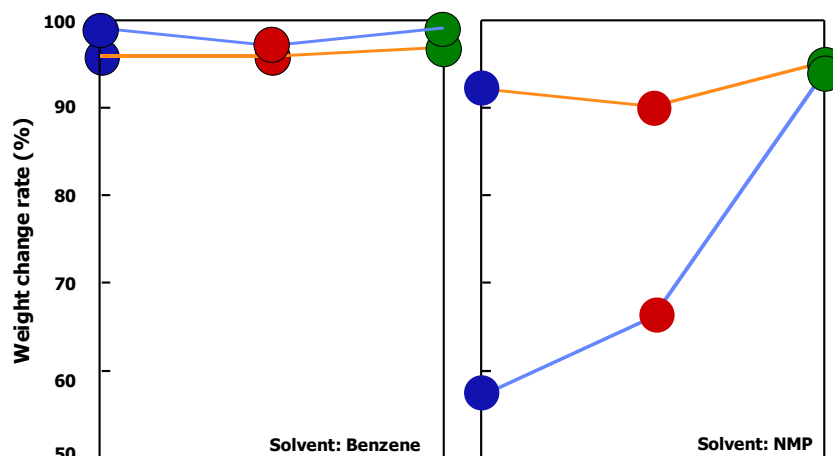


図 2 5. 各種ジアミンを用いた PUIE のベンゼンおよび NMP の溶解度試験：青線＝脂肪族ジアミン（青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃），
橙線＝芳香族ジアミン（青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃）

5.3.2.2 膨潤試験 (Swelling test)

芳香族および脂肪族ジアミンを用いた PUIE のベンゼンおよび NMP を用いた膨潤試験の結果を図 2 6 に示す。どちらの溶媒でも芳香族のジアミンを用いた PUIE の方が低い値を示すことが明らかとなり、ベンゼンは溶解度試験と同様にジアミンの芳香環の数または炭素鎖の数による影響はなかったが、NMP の場合は芳香族および脂肪族ジアミンともに ODA および HMDA の時に、値は上昇するものの、芳香環の数または炭素鎖の数が増えていくと値は減少する傾向を示した。

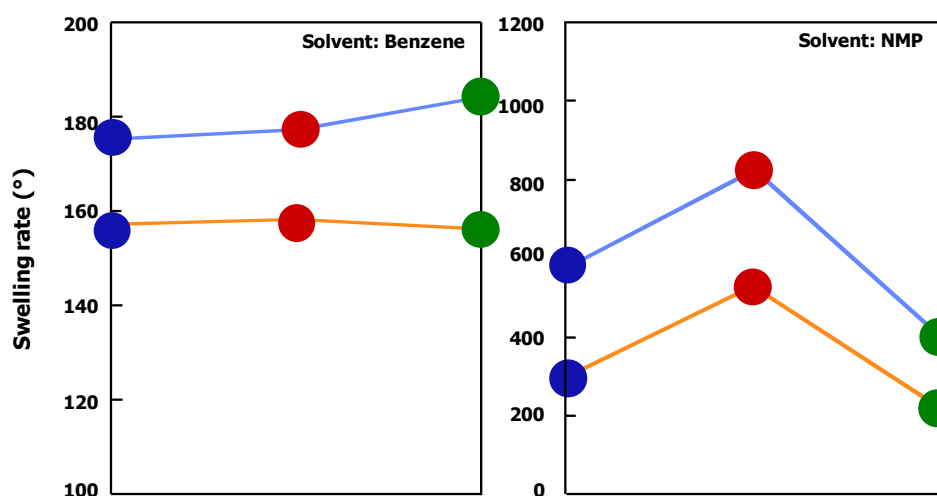


図 2 6. 各種ジアミンを用いた PUIE のベンゼンおよび NMP の膨潤試験： 青線 = 脂肪族ジアミン（青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃），橙線 = 芳香族ジアミン（青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃）

5.3.3 機械的性質

5.3.3.1 引張試験 (Tensile test)

芳香族および脂肪族ジアミンを用いた PUIE の引張試験の結果を図 2 7 に示し、それぞれの芳香族ジアミンの 50%伸張した時の応力 (初期応力), 破断応力, 破断伸度をプロットしたものを図 2 8 に、それぞれの脂肪族ジアミンの初期応力, 破断応力, 破断伸度をプロットしたものを図 2 9 に示す。芳香族ジアミンを用いた PUIE は芳香環の数が増えれば増えるほど、破断応力および破断伸度ともに増加する傾向を示し、機械的物性に優れた PUIE が得ることができた。また、PPDA を用いた PUIE は初期応力が他のジアミンに比べ高い値を示し、伸度は低いことから樹脂的な挙動を示す引張試験の結果となった。これはジアミンの構造に起因するもので、PPDA は硬直な芳香環が一つ存在するもので、ODA および BABP はどちらも芳香環は複数存在しているが、芳香環の間に酸素原子が介在している。この酸素原子がフレキシビリティを与えるため、PPDA では剛直性

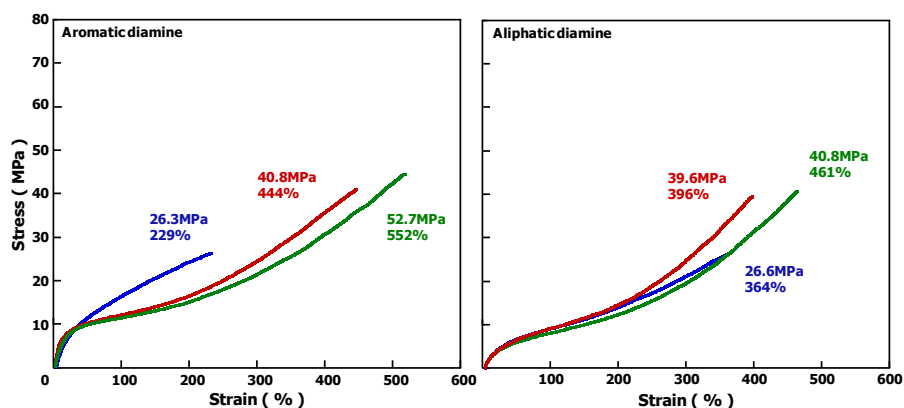


図 27. 各種ジアミンを用いた PUIE の引張試験：左図 = 芳香族ジアミン
 (青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃), 右図 = 脂肪族ジアミン (青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃)

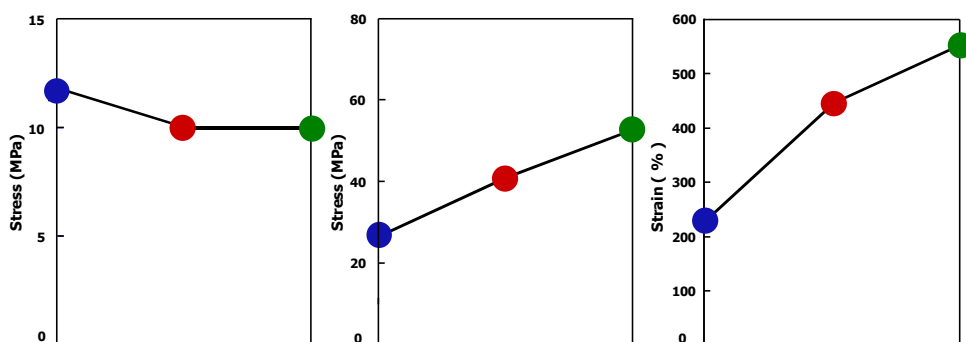


図 28. 芳香族ジアミンを用いた PUIE の引張試験：左図 = 初期応力, 中央図 = 破断伸度, 右図 = 破断応力, (青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃)

の強い PUIE 鎖であったが、ODA および BABP では屈曲性のある PUIE 鎖を与えたものと考えられる。脂肪族ジアミンを用いた PUIE は初期応力および破断応力ともに、ジアミンによる影響は少なく、破断伸張は炭素鎖が長くなればなるほど、高い伸度の値を示した。このことは、ジアミンの炭素鎖が長くなると PUIE 鎖が自由に伸び縮みしやすい領域 (ソフトセグメント) が増加したことによると考えられる。芳香族ジアミンに比べ非常に柔軟性に優れたエラストマーを得

ることができた。

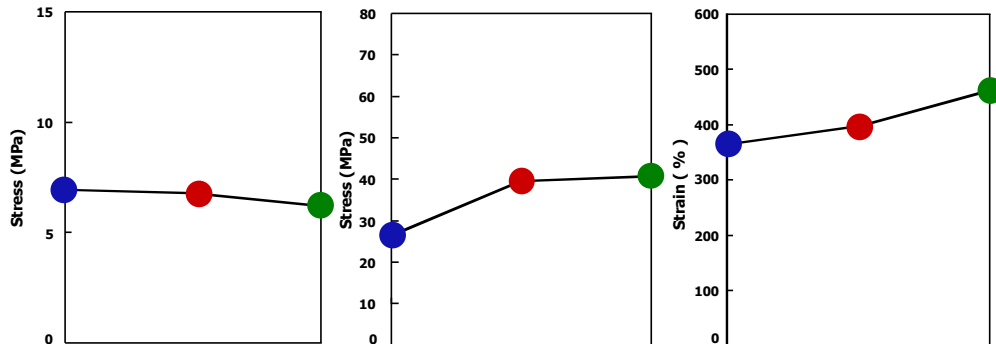


図 29. 脂肪族ジアミンを用いた PUIE の引張試験：左図 = 初期応力，中央図 = 破断伸度，右図 = 破断応力，（青 = AL₁，赤 = AL₂，緑 = AL₃）

5.3.4 熱的性質

5.3.4.1 動的粘弾性測定 (DMA)

芳香族および脂肪族ジアミンの DMA の結果を図 30 に示す。芳香族ジアミンは PPDA を用いた PUIE の貯蔵弾性率が，他の芳香族ジアミンと比較して低く，

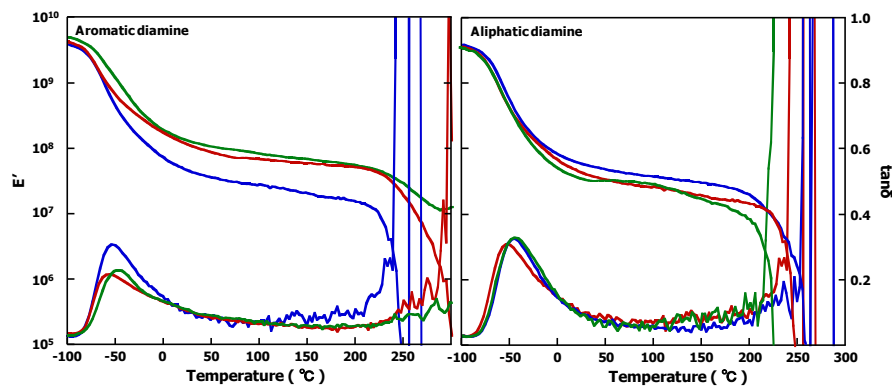


図 30. 各種ジアミンを用いた PUIE の引張試験：左図 = 芳香族ジアミン（青 = AR₁，赤 = AR₂，緑 = AR₃），右図 = 脂肪族ジアミン（青 = AL₁，赤 = AL₂，緑 = AL₃）

流動破断する温度も低い。芳香環の数が増えるにつれて、流動破断する温度が高くなっていく傾向を示した。これは、数が増えることによる π - π 相互作用の増加に起因すると思われる。脂肪族ジアミンは炭素鎖が長くなるにつれて流動破断する温度が低くなる傾向を示した。これは炭素鎖が長くなることによって、PUIE鎖の屈曲性が増加することによって、分子鎖が同一平面上に配列して、 π - π 相互作用によりパッキングする極性の高いイミド結合の強い分子間力を阻害することによると考えられる。

5.3.4.2 熱重量測定 (TGA)

芳香族および脂肪族ジアミンの TGA の結果を図 3 1 に示す。また、5%重量減少温度 (T_5) 時の温度をプロットしたものを図 3 2 に示す。DMA の結果と同

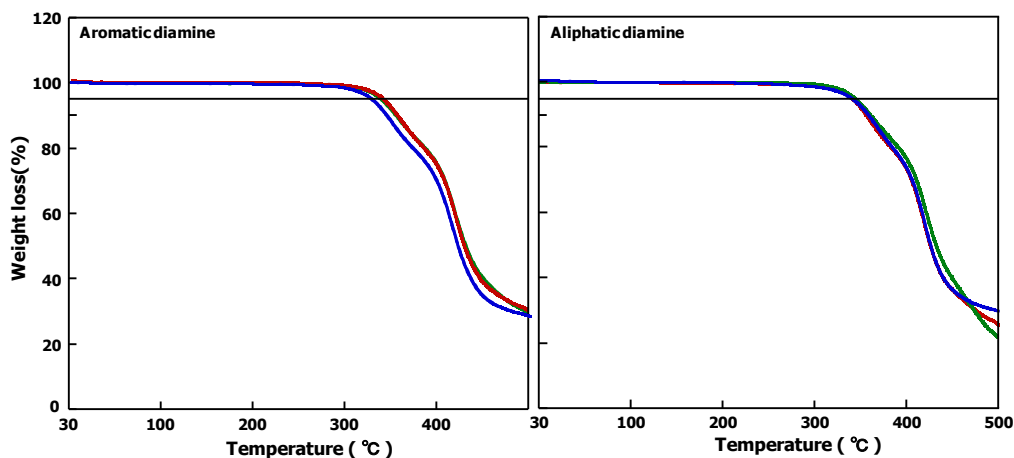


図 3 1. 各種ジアミンを用いた PUIE の TGA : 左図 = 芳香族ジアミン (青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃), 右図 = 脂肪族ジアミン (青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃)

様に PPDA を用いた PUIE の T_5 の温度は 333°C と低く、他の芳香族ジアミンの T_5 の温度は 348°C を示し、脂肪族ジアミンの T_5 の温度は炭素鎖に影響なくいずれも 350°C あたりを示す結果が得られた。

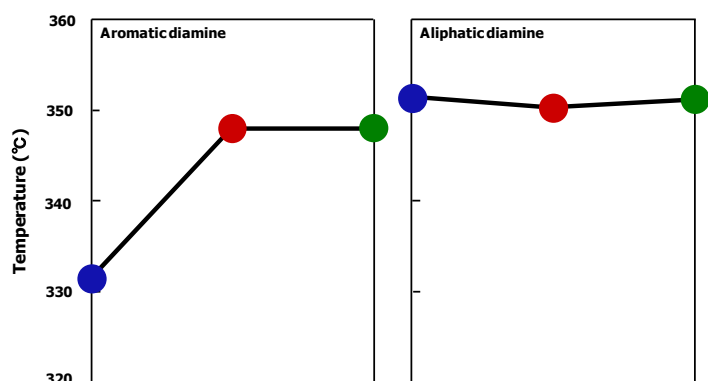


図 3.2. 各種ジアミンを用いた PUIE の 5%重量減少温度：
 左図 = 芳香族ジアミン（青 = AR₁, 赤 = AR₂, 緑 = AR₃），
 右図 = 脂肪族ジアミン（青 = AL₁, 赤 = AL₂, 緑 = AL₃）

5.4 結 論

種々の芳香族ジアミンおよび脂肪族ジアミンを用いてバルク法にて PUIE の合成に成功した。これは数少ない成功例で、PUIE のバルク法での最初の報告例と言えるであろう。得られた PUIE は、初期弾性率の高いものであった。さらに、芳香族ジアミンを用いた PUIE は、芳香環による π - π 相互作用が多くなるため、脂肪族ジアミンに比べて、さらに高い初期弾性率をもち硬質であり、極性溶媒に対する耐溶媒性に優れている PUIE を得ることができた。脂肪族ジアミンを用いた PUIE は軟質で破断伸度および破断強度に優れているものであった。

ジアミンの種類によって化学的性質、機械的性質、熱的性質の異なる PUIE を合成することができた。これらの結果は、ポリマーの設計を行う上で必要不可欠なデータであるに違いない。

参考文献

- 1) Bing Hui, Lin Ye. (2017) Highly heat-resistant silicon-containing polyurethane-imide copolymers: Synthesis and thermal mechanical stability. *European Polymer Journal*.,91, 337-353.
- 2) S. k. Gaddam, A. Palanisamy. (2017) Anionic waterborne polyurethane-imide dispersions from cottonseed oil based ionic polyol. *Industrial Crops and Products*., 96, 132-139.
- 3) Aswini K. Mishra, Ramanuj Narayan, K.V.S.N. Raju, Tejraj M. Aminabhavi. (2012) Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: Effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties. *Progress in Organic Coatings*., 74, 134-141
- 4) D.K. Chattopadhyay, Aswini K. Mishra, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju. (2006) Thermal and viscoelastic properties of polyurethane-imide/clay hybrid coatings. *Polymer Degradation and Stability*., 91, 1837-1849
- 5) Aswini K. Mishra, D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju. (2006) FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. *Progress in Organic Coatings*., 55, 231-243
- 6) Hamid Yeganeh, Mohammad Amin Shamekhi. (2004) Poly (urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability. *Polymer*.,45, 359-365
- 7) Jin Liu, Dezhu Ma, Zhen Li. (2002) FTIR studies on the compatibility of hard-soft segments for polyurethane-imide copolymers with different soft segments. *European Polymer Journal*.,38, 661-665
- 8) Min Zuo, Tsutomu Takeichi. (1999) Preparation and characterization of poly(urethane-imide) films prepared from reactive polyimide and polyurethane prepolymer. *Polymer*.,40, 5153-5160

- 9) Tsutomu Takeichi, Koichi Ujiie, Kazuto Inoue. (2005) High performance poly(urethane-imide) prepared by introducing imide blocks into the polyurethane backbone. *Polymer*, 46, 11225-11231
- 10) T Philip Gnanarajan, N Padmanabha Iyer, A Sultan Nasar, G Radhakrishnan. (2002) Preparation and properties of poly(urethane-imide)s derived from amine-blocked-polyurethane prepolymer and pyromellitic dianhydride. *European Polymer Journal*, 38, 487-595
- 11) T Philip Gnanarajan, N Padmanabha Iyer, A Sultan Nasar, G Radhakrishnan. (2002) Synthesis and properties of poly(urethane-imide) interpenetrating network membranes. *Desalination*, 233, 191-200

第6章 バルク法による熱可塑性 PUIE の合成

6.1 緒言

有機高分子材料の一つであるポリウレタン (PU) は耐熱性および耐水性が低く、空気中の水分による加水分解や、窒素酸化物、塩分、紫外線、熱、微生物による影響で徐々に分解されるという根本的な問題を持っている。¹⁻⁶⁾ その中でも、とりわけ近年社会環境の変化に伴い、耐熱性についての改良が求められている。

これまでに PU の耐熱性を改良するために、有機-無機複合化が多く行われており、当研究室でも水ガラスを用いた PU の合成に成功している。⁷⁻¹¹⁾ しかし、水ガラスの扱いが困難で、再現性が悪く、また無機材料を添加することにより、エラストマー性を維持することが困難で、成型加工性に劣ることが問題視されていた。そこで、有機高分子材料の中で最も耐熱性に優れ、航空産業やスーパーエンジニアリングプラスチックとしてのポリイミド (PI) に注目し、PI と PU との有機-有機複合化を行うことで、エラストマー性を維持し、成型加工性および耐熱性に優れた新規有機高分子材料であるポリウレタンイミドエラストマー (PUIE) の合成を試み、成功している。

PUIE の合成にはウレア経由法、溶液法、バルク法の三つの合成法が確立されている。ウレア経由法は、合成時間が非常に長いことから、改良がなされウレア経由法に比べ大幅に時間と手順が削減できる溶液法が確立された。しかし、溶媒に *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) を使用する点は変わらない。そこで、溶媒である NMP を用いないため環境面、コスト面にも優れ、作業環境の点から工業的に優位な手法であるバルク法の検討がなされ、PUIE の合成に成功している。

当研究室では既に、溶液法およびバルク法ともに原料であるジイソシアネートに芳香族ジイソシアネートとして 4,4'-MDI、脂肪族ジイソシアネートとして

HDI, 脂環族ジイソシアネートとして H₁₂MDI, ポリオールに平均分子量が 1000 であるポリエーテル系ポリオールとして PTMG1000, 平均分子量が 1000 であるポリエステル系ポリオールとして PCL1000 および PCD1000, また, ジアミンに芳香族ジアミンとして PPDA, ODA および BAPB, 脂肪族ジアミンとして EDA, HMDA および DMDA を用いた比較検討は行っており, 合成に成功している。

そこで第 6 章では, テトラカルボン酸二無水物に着目し, 構造の異なる PMDA および ODPa, ジイソシアネートに 4,4'-MDI, ポリオールに平均分子量が 1000 である PTMG1000, PCL1000, PCD1000, ジアミンに ODA を用い, コストパフォーマンスにとっても優れているバルク法による合成を行い, テトラカルボン酸二無水物の PUIE への影響の検討を行うことにした。

6.2 実験

6.2.1 合成

PUIE の合成に用いた試薬の配合を表 13 に示す。反応は全てアルゴン雰囲気

表 13. PMDA および ODPa を用いた PUIE の試薬表

	Diisocyanate ^c ($\times 10^{-2}$ mol)	Polyol ^d ($\times 10^{-3}$ mol)	Diamine ^e ($\times 10^{-3}$ mol)	Tetracarboxylic dianhydride	
				PMDA ^a ($\times 10^{-2}$ mol)	ODPA ^b
PUIE-PMDA	3.30	7.50	1.14	2.49	
PUIE-ODPA	3.06	7.50	0.945		2.93

^a PMDA, Mw =218.12

^b ODPa, Mw =310.21

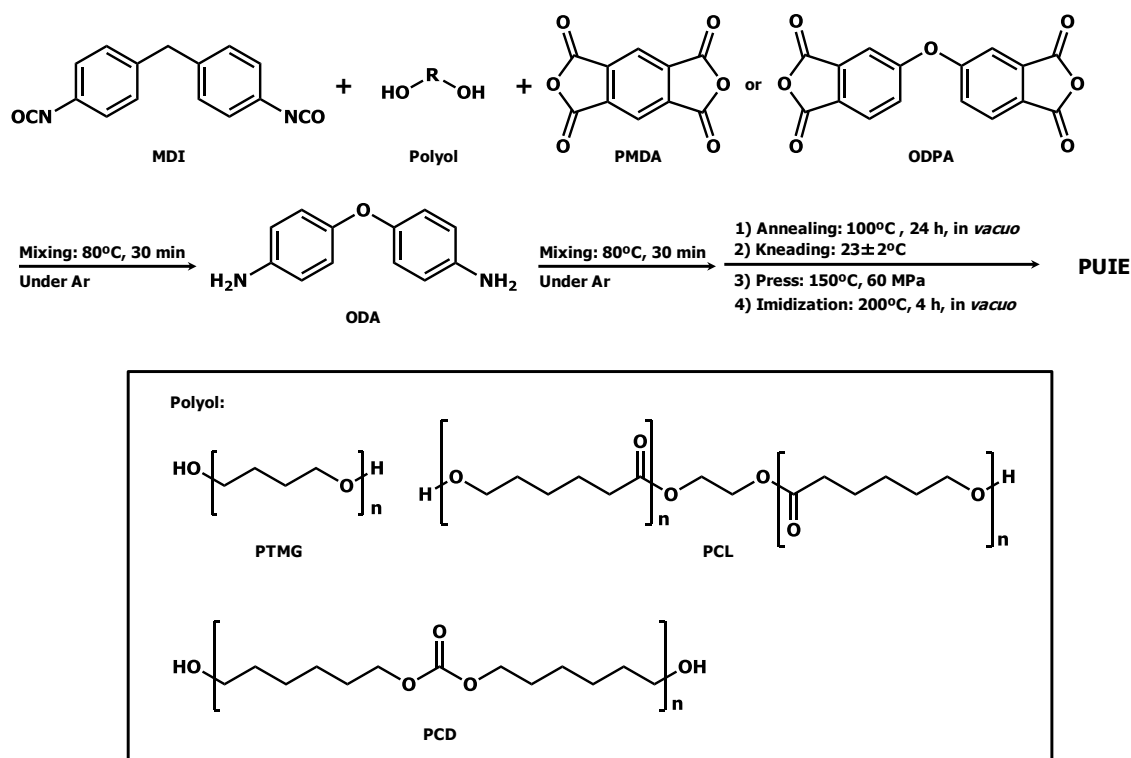
^c MDI, Mw =250.25

^d PTMG,PCL,PCD, Mw =1000

^e ODA, Mw =200.24

で行い, シート成型は空気中で行った。かくはん機, 還流冷却器, ガス導入管

を付した四つ口セパラブルフラスコに、MDI、各種ポリオール (PTMG, PCL, PCD)、酸無水物 (PMDA または ODPa) を秤取り、80°C で 30 分間かくはんしたのち、ODA を加え、80°C で 2 時間かくはんした。得られた反応生成物を減圧中 (267 – 400 Pa)、100°C で 24 時間加熱した。次いで、反応生成物を 3 インチロールにて練り、150°C、60 MPa で 15 分間加圧し、シート成型を行った。得られたシートを減圧中 (267 – 400 Pa)、200°C で 4 時間加熱してイミド化を完結した (図式 7)。



図式 7. 酸無水物に PMDA または ODPa を用いた PUIE の合成

6.3 結果および考察

第 4 章と同様に熱可塑性の定義を以下のように定めた。

「使用温度でエラストマー性を持ち、加熱することで熔融し、再成形すること
でき、なおかつ、再成形前と同様の物性を持つエラストマー」

PUIE の合成はバルク法を用いて行い, 成型したシートの熱可塑性の検討を行った。図 3 3 に加熱試験の結果を示す。PUIE-PMDA は 150°C, 200°C に加熱しても姿かたちも変わらずシートの形状を保っているが温度を上げていくと熔融することなく炭化した。PUIE-ODPA は 150°C の時点で, すでにシートの熔融を確

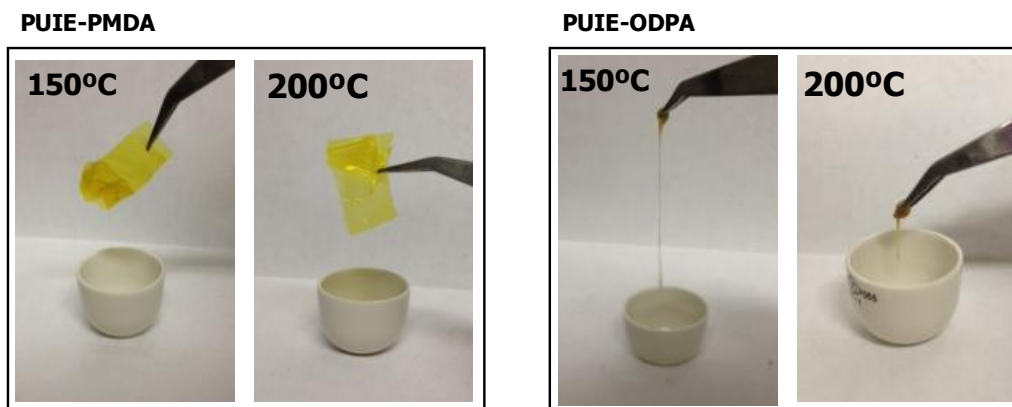


図 3 3. PUIE-PMDA および PUIE-ODPA のシートの加熱試験

認することができた。これは, 酸無水物として ODPA を用いた PUIE が熱可塑性を持つことを示唆している。そこで熔融物をプレス機で再度シートに成形加工し, 得られたシートの化学的特性, 機械的特性, 熱的特性を再成型前の PUIE との比較評価を行った。表 1 4 に再成型前と再成型後の PUIE の膨潤率, T_g , 熱分解温度 T_5 および T_{50} を示す。再成型前と再成型後の値は同様の値を示した。また, 引張試験の結果および DMA の結果を図 3 4 および図 3 5 に示す。ポリオールによる傾向の違いはあるものの, 再成型前と再成型後の値は同様の値を示した。表 1 5 は熱可塑性の結果をまとめたものである。PUIE-PMDA のシートも再成型を行ってみたが, シートに亀裂が入り, ボロボロになるため再成型を行うことは不可能であった。この表の結果より, 溶液法と同様に ODPA の構造が熱可塑性に大きく関与していることを示唆している。熱可塑性と酸無水物の構造との相関性を明らかにするために, PMDA および ODPA の Gaussian の構造最適化を行った結果を図 3 6 に示す。第 4 章の時と同様に PMDA は同一平面上にイ

表 1 4. 熱可塑性 PUIE の物理的性質

Sample		Swelling test	T_g (°C)	T_5 (°C)	T_{50} (°C)
ODPA-PTMG	Before	303	-37	342	433
	After	300	-35	340	433
ODPA-PCL	Before	179	-7	305	416
	After	175	-4	303	411
ODPA-PCD	Before	190	52	322	398
	After	185	54	325	399

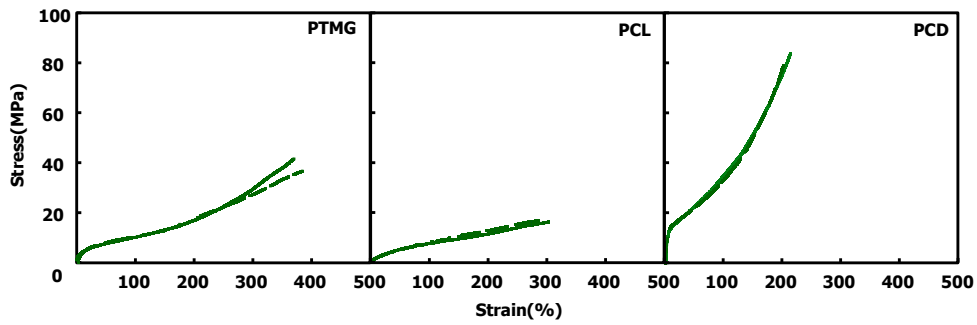


図 3 5. 熱可塑性 PUIE の引張試験: 実線 = 再成型前, 点線 = 再成型後

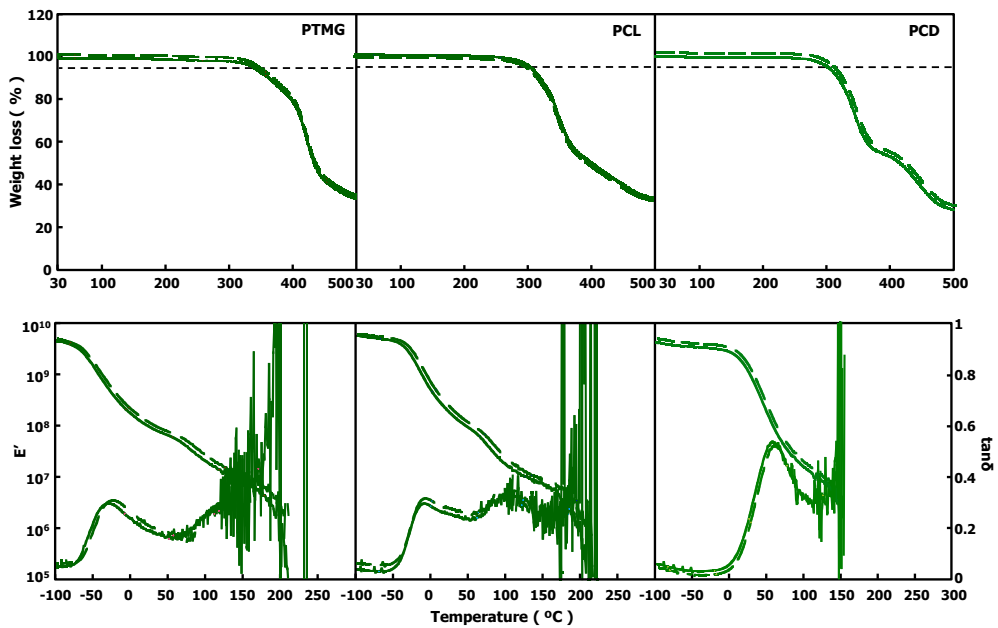


図 3 6. 熱可塑性 PUIE の DAM: 実線 = 再成型前, 点線 = 再成型後

表 1 5. 熱可塑性の有無

Sample	Thermoplasticity
ODPA-PTMG	○
PMDA-PTMG	×
ODPA-PCL	○
PMDA-PCL	×
ODPA-PCD	○
PMDA-PCD	×

○ : Thermoplasticity × : No Thermoplasticity

ミド基が存在するため、PUIE 鎖が強いパッキングによって剛直になっているのに対し、ODPA は同一平面上にイミド基が存在していないことが確認され、さらに、ベンゼン環の間に介在する酸素原子により、PUIE 鎖にフレキシビリティが増加していることが明らかとなった。この結果により熱可塑性の発現には PUIE

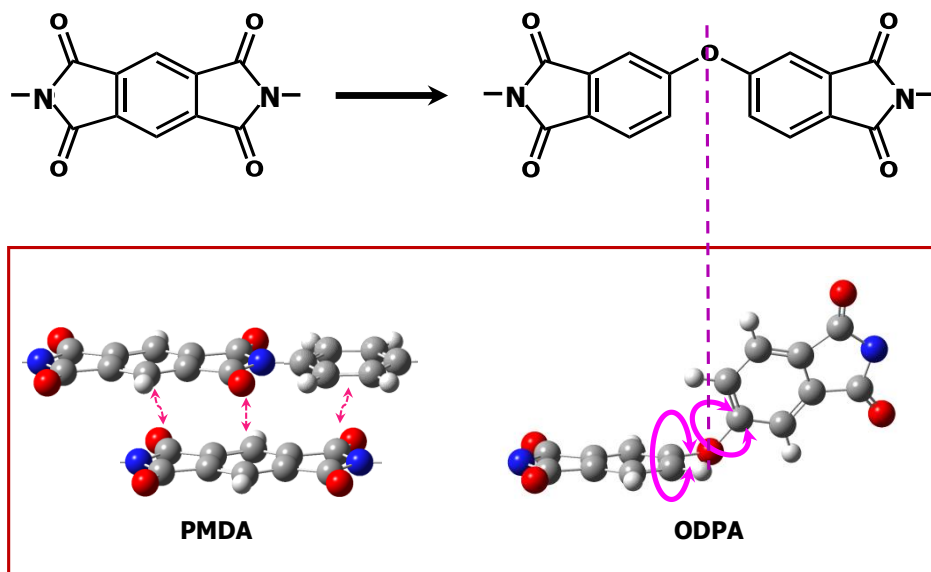


図 3 6. Gaussian による PMDA および ODPA の構造最適化 (基底関数: B3LYP/6-31G(d))

の分子鎖の柔軟性が大きく影響していることが考えられ、とりわけ、ODPA の分子構造に起因することが明らかとなった。PUIE-ODPA の柔軟性は膨潤試験および DMA の結果からも支持される結果となった。

6.4 結 論

バルク法により合成した PUIE の熱可塑性の発現について検討を行った。ODPA を用いた PUIE は加熱することにより熔融し、プレス成型による再成型が可能であった。再成型前と再成型後との PUIE の化学的特性、物理的特性、熱的特性はすべて同様の結果を得ることができた。溶液法での結果と同様に、バルク法によっても ODPA を用いた PUIE のみに熱可塑性の発現があることが明らかとなった。また、分子軌道計算ソフトである Gaussian により、熱可塑性の発現は酸無水物の立体構造に起因することを明らかとした。

この研究結果は今後の PUIE の分子設計において大いに役立つであろう。

参考文献

- 1) Milena Špírková, Jiří Hodan, Magdalena Serkis-Rodzeń, Jana Kredatusová, Alexander Zhigunov, Jiří Kotek. (2017) The effect of pre-set extension on the degree of hydrolytic degradation in multicomponent polyurethane elastomers. *Polymer Degradation and Stability.*,142, 69-78.
- 2) Nazdaneh Yarahmadi, Alberto Vega, Ignacy Jakubowicz. (2017) Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability.*,138, 192-200
- 3) B.C. Roberts, A.R. Jones, O.A. Ezekoye, C.J. Ellison, M.E. Webber. (2017) Development of kinetic parameters for polyurethane thermal degradation modeling featuring a bioinspired catecholic flame retardant. *Combustion and Flame.*, 177, 184-192.
- 4) Shogo Kumagai, Suguru Motokucho, Ryosuke Yabuki, Airi Anzai, Tomohito Kameda, Atsushi Watanabe, Hisayuki Nakatani, Toshiaki Yoshioka. (2017) Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*,126, 337-345.
- 5) Byoung-Hyoun Kim, Keongyeon Yoon, Dong Cheul Moon. (2012) Thermal degradation behavior of rigid and soft polyurethanes based on methylene diphenyl diisocyanate using evolved gas analysis-(gas chromatography)–mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*,98, 236-241.
- 6) Yanhong Zhang, Zhengbin Xia, Hong Huang, Huanqin Chen. (2009) Thermal degradation of polyurethane based on IPDI. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*,84, 89-94
- 7) Eun-Ho Song, Seol-Ha Jeong, Ji-Ung Park, Sukwha Kim, Hyoun-Ee Kim, Juha Song. (2017) Polyurethane-silica hybrid foams from a one-step foaming reaction, coupled with a sol-gel process, for enhanced wound healing. *Materials Science and Engineering: C.*,79, 866-874.

- 8) Nastaran Nazeran, Jafarsadegh Moghaddas. (2017) Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application. *Journal of Non-Crystalline Solids.*,142, 1-11.
- 9) Lijuan Chen, Xiaoping Wang, Zhixin Jia, Yuanfang Luo, Demin Jia. (2015) Use of precipitated silica with silanol groups as an inorganic chain extender in polyurethane. *Materials & Design.*,142, 69-78.
- 10) Reza Eslami, Rouhollah Bagheri, Yasser Hashemzadeh, Mehdi Salehi. (2014) Optical and mechanical properties of transparent acrylic based polyurethane nano Silica composite coatings. *Polymer Degradation and Stability.*,77, 1184-1190.
- 11) Hongxiang Chen, Maosheng Zheng, Hongying Sun, Qingming Jia (2007) Characterization and properties of sepiolite/polyurethane nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A.*,445-446, 725-730

第7章 総括

PUはジイソシアナート、ポリオール、鎖延長剤および架橋剤から重合される有機高分子材料であり、それぞれの原材料の仕込み量や種類を組み合わせることで、様々な使用用途に応じてフォーム、樹脂、塗料、スパンデックスおよびエラストマーなどに形を変え、我々の生活を支えている必要不可欠なものである。しかしながら、汎用性は優れているものの、PUの使用可能な温度は約120°Cと低い値を示すため、耐熱性に劣っている。近年、生活環境の変化からスマートフォンや車などといった身の回りの製品は高性能化に伴い、製品本体の温度が高くなっていることから、製品に用いられる材料の耐熱性の向上が求められている。もちろん汎用性に優れているPUも例外ではない。そこで我々の研究室では、PUの耐熱性の向上に、PUと耐熱性に優れているPIとの有機-有機複合化を行うことで耐熱性の優れた新たな材料であるPUIEの合成を行ってきた。当研究室のPUIEの初めての合成方法はポリウレアを経由してPUIEを得るウレア経由法が主な手法であったが、筆者はウレアを経由しないPUIEの新規合成法である溶液法を確立させた。さらに、PUIEの合成に溶媒を全く使用しないバルク法の確立も行った。これらの合成法により、PUIEは工業的にとても有利なものとなり、将来の高分子材料として期待できる材料になるだろう。

第1章では、PUの歴史的背景、原材料および特徴について解説し、PUIEの必要性について述べた。

第2章では、ウレアを経由しない新規合成法である溶液法を用いてPUIEの合成を行い、PU部位の原材料であるジイソシアナートのPUIEへの影響について検討を行うとともに、イミド含有率を15、25、35、45、55%と変化させ、含有率の物性への影響について検討を行い、結果をまとめた。ジイソシアナートには芳香族ジイソシアナートであるMDI、脂環族ジイソシアナートであるH₁₂-MDI、脂肪族ジイソシアナートであるHDIを用いてPUIEの合成を行った。MDIおよびH₁₂-MDIを用いたPUIEは初期応力および破断応力に優れるPUIEが、HDIを

用いた PUIE は破断伸度に優れることから柔軟性のある PUIE が得られた。また、イミド含有率を高くするにつれて硬質で多くの溶剤に耐性を示す結果が得られた。

第 3 章では、PI 部位の原材料であるジアミンの PUIE への影響について検討を行い、結果をまとめた。ジアミンには芳香族ジアミン (PPDA, ODA, BAPB) および脂肪族ジアミン (EDA, HMDA, DMDA) を用いて PUIE の合成を行った。芳香族ジアミンを用いた PUIE は耐熱性に優れ、脂肪族ジアミンを用いた PUIE はジアミン炭素鎖が長くなるにつれて耐熱性が低くなる傾向を示した。芳香族ジアミンは π - π 相互作用が働くのに対し、脂肪族ジアミンはイミド結合の剛直な構造を阻害すると考えられる。

第 4 章では、PUIE の熱可塑性について検討し、その結果をまとめた。イソシアナートに MDI を、ポリオールに PTMG, PCL, PCD を、ジアミンに ODA を、酸二無水物に PMDA および ODPA を用い溶液法により PUIE を合成した。得られた PUIE を加熱処理し、炭化せずに熔融するものを選択し、再度成型加工し、成型物を化学的特性、機械的特性、熱的特性を測定し、熱処理前の PUIE と比較することにより、熱可塑性の評価を行った。熱処理前と後の PUIE の化学的特性、機械的特性、熱的特性はほぼ同じであった。また、Gaussian を用いて分子計算を行い、分子構造による熱可塑性についての解析も行った。その結果、ジイソシアナート、ポリオール、ジアミンの原材料は熱可塑性に関係なく、酸二無水物の PMDA および ODPA で、ODPA だけが熱可塑性に大きくかかわっていることが明らかとなった。

第 5 章では、工業的な観点から注目される無溶媒合成法であるバルク法による PUIE の合成および溶液法との比較検討のために、PI 部位の原材料であるジアミンの PUIE への影響についても検討し、成功した。ジアミンの影響は溶液法と同様であることを明らかとした。

第 6 章では、バルク法により得られる PUIE の熱可塑性について検討し、結果

をまとめた。結果は溶液法と同様に他の原材料は熱可塑性に関係なく，酸二無水物の ODPA だけが大きく関わっていることが明らかとなった。

第 7 章では総括を述べた。

本研究で開発された PUIE は耐熱性を持ち現在の環境に適合した新たな有機高分子材料として期待されるものである。また，合成法の改良に取り組み，無溶媒合成法であるバルク法の PUIE の合成に成功したことは大きな意義があり，今後，工業的に大きく貢献できるものと考えられる。

謝 辞

本研究は愛知工業大学工学部応用化学科機能材料研究室で行われたものであり、本研究の遂行および本論文の執筆を進めるにあたり、熱心な御指導、的確な御鞭撻を賜りました本学・井上眞一教授に深く感謝致します。さらに、試薬の提供を快く引き受けてくださった積水化学工業株式会社の村山智氏、機器分析に協力して頂いたニッタ株式会社の西尾智博氏に心から感謝いたします。また、AFMをはじめとする測定機器の使用を快く許可してくださいました本学・小林雄一教授および岩田博之准教授に深く感謝いたします。また、本論文の制作にあたり貴重なご助言を頂きました東邦大学・長谷川匡俊教授、本学・北出幸夫教授および手嶋紀雄教授に深く感謝致します。また、大学院生の高原諄美修士に感謝の意を表すと共に、協力していただいた当研究室の学生にも感謝いたします。

論文リスト

- [1] Ueda, T., Nishio, T. and Inoue, S. (2017) **Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers.** *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2017, 7, 47-60.
- [2] Ueda, T. and Inoue, S. (2018) **Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Imide Elastomers.** *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2018, 8, 1-13.
- [3] Ueda, T. and Inoue, S. (2018) **Thermoplasticity in Polyurethane-Imide Elastomers.** *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2018, 8, 11-20.

国際会議

1. Ueda, T. and Inoue, S. (2016) **Synthesis and Properties of Polyurethane-imide Elastomers**, *12thProceedings of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers*, Shanghai, China, October, 229-231.

Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers

Tomohiro Ueda¹, Tomohiro Nishio², Shinichi Inoue¹

¹Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan

²Technical Center, Department of Product Development, Nitta Corporation Ltd., Yamatokohriyama, Japan

Email: w15801ww@aitech.ac.jp

How to cite this paper: Ueda, T., Nishio, T. and Inoue, S. (2017) Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 7, 47-60.
<https://doi.org/10.4236/ojopm.2017.74004>

Received: September 13, 2017

Accepted: October 16, 2017

Published: October 19, 2017

Copyright © 2017 by authors and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Polyurethane-imide elastomers (PUIEs) are formed from isocyanate, polyol, acid anhydride, and diamine by liquid polymerization. Unfortunately, many of the diamines have rarely been applied to the formation of PUIEs. Hence, investigating the effect of diamines on PUIEs remains a challenge in polymer chemistry. Herein, PUIEs prepared from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), polytetramethylene glycol (Mw: 1000), pyromellitic dianhydride, and aromatic diamines (such as *p*-phenylene diamine, 4,4'-oxydianiline, and 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene), and aliphatic diamines (such as 1,2-ethylene diamine, 1,6-hexamethylene diamine, and 1,12-dodecamethylene diamine) were synthesized by liquid polymerization. The morphologies and the chemical, thermal, and mechanical properties of the various PUIEs were investigated. The obtained elastomeric sheets were characterized in terms of the following tests and methods: solubility and swelling tests, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis and thermogravimetric analysis, tensile tests, nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, atomic force microscopy, contact angle microscopy, and scanning electron microscopy.

Keywords

Polyurethane-Imide, Diisocyanate, Polyol, Diamine, Pyromellitic Dianhydride, Solution Polymerization

1. Introduction

Polyurethane (PU) is easily synthesized from isocyanates and polyols by the po-

lyaddition reaction. Hence, PU has been widely used in a variety of applications in many different fields. PU can be synthesized with customized specifications for rubber elasticity, abrasion resistance, and adhesion. In general, PU has a basic problem in terms of heat resistance. However, by improving this fundamental property, PU may gain some industrial advantages. Therefore, chemists have actively conducted multiple studies on the heat resistance of PU. Polyurethane-imide (PUI), which has stability in high-temperature environments, excellent electrical and mechanical properties, and good chemical resistance, is prepared via an organic-organic hybrid between urethane and imide [1]-[8]. PUI possesses some distinctive properties such as heat resistance and solvent resistance. Therefore, PUI has found special applications in some industries and continues to gain importance in a variety of applications. PUI is used in a surprising array of commercial applications. For convenience, PUI is classified into three major types of products: foams [9] [10], elastomers [11] [12] [13] [14], and resins [15] [16] [17]. On the basis of such a background, we focused on a novel heat-resistant elastomer that is widely used for commercial products. As we attempted to improve the synthetic method of PUI elastomers (PUIEs), we were successful in the improvement of synthetic method [2] [6]. Thus, we focused on diamines as raw materials. Although various diamines are utilized in the field of polyimide (PI) formation, they are not considerably used in the field of PUIEs. Therefore, from both theoretical and practical standpoints, it is important to synthesize PUIEs using various diamines. To allow various diamines to be widely applied, retaining elastic property of PUIEs becomes a key factor. Herein, the following materials are used for the synthesis of PUIEs: 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polytetramethylene glycol (Mw: 1000), aromatic diamines (p-phenylenediamine, 4,4'-oxydianiline, and 1,3-bis(4-amino-phenoxy)benzene), aliphatic diamines (1,2-ethylene diamine, 1,6-hexamethylene diamine, and 1,12-dodecamethylene diamine), and pyromellitic dianhydride. The morphologies, chemical properties, and physical properties of the synthesized PUIEs were examined to investigate the effect of diamines on PUIEs.

2. Experimental

2.1. Materials

Polytetramethylene glycol (Mw: 1000) (PTMG1000) was supplied by Invista Industry, Texas, USA. PTMG1000 was dehydrated *in vacuo* at 80°C for 24 h before use. 4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (MDI) was supplied by Tosoh Industry, Tokyo, Japan. MDI was purified by distillation under reduced pressure (267 - 400 Pa) at 135°C before use. Pyromellitic dianhydride (PMDA) was purchased from Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan (Nacalai), and used without further purification. The following compounds were purchased from Tokyo Chemical Industry (TCI), Tokyo, Japan: ethylene diamine (EDA); 4,4'-oxydianiline (ODA); 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (BAPB); and 1,12-dodecamethylene diamine (DMDA). EDA was purified by distillation (trap to trap) under reduced pressure (267 - 400 Pa) before use. *p*-Phenylene diamine (PPDA) and 1,6-hexamethylene

diamine (HMDA) were purchased from Kanto Chemical, Tokyo, Japan. PPDA was recrystallized from toluene before use. Tetrahydrofuran (THF) and benzene were purchased from Nacalai and distilled over calcium hydride in an Ar atmosphere. *N,N*-Dimethyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were purchased from Nacalai and stored over 4 Å molecular sieves before use. The following compounds were purchased from commercial suppliers and used as received: hexane (Nacalai), and acetone (Nacalai). *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Nacalai) was kept over a 4 Å molecular sieve. Methanol was supplied by Toyota Kagaku Kogyo Co. Ltd., Toyota, Japan.

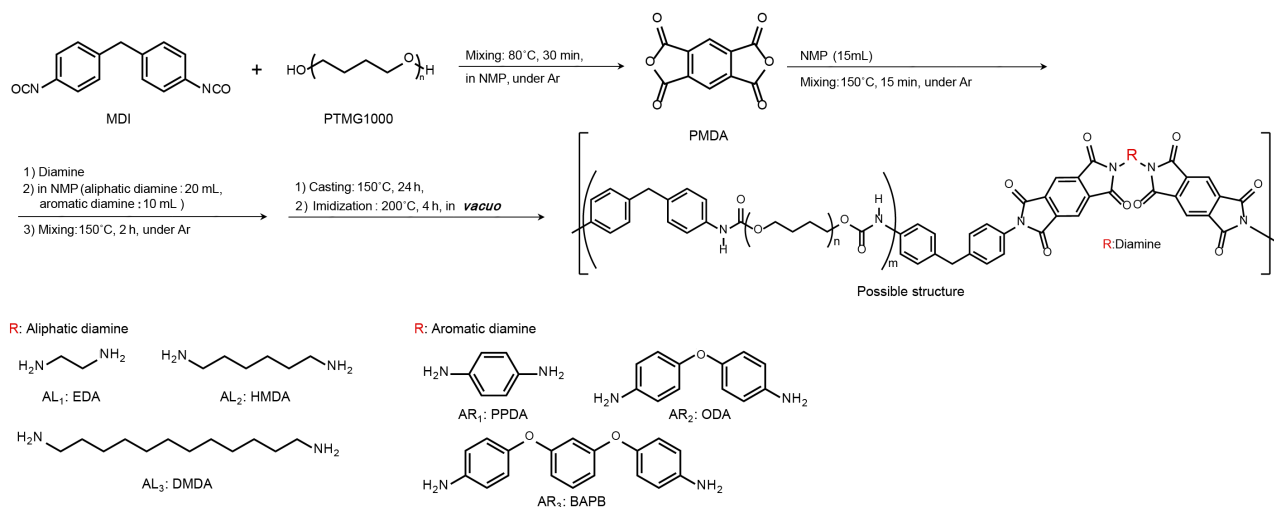
2.2. Synthesis

Scheme 1 shows the procedure for PUIE preparation. The PUIE compositions are listed in **Table 1**. PUIEs were prepared by liquid polymerization. In a 100 mL four-necked separable reaction flask equipped with a mechanical stirrer, a gas inlet tube, and a reflux condenser, MDI, PTMG1000, and NMP (10 mL) were placed, and the mixture was stirred at 80 °C for 30 min. A solution of PMDA in NMP (15 mL) was added to this reaction mixture, and the mixture was stirred at 150 °C for 15 min. Solutions of diamines in NMP (10 mL) (aromatic amine) or (20 mL) (aliphatic amine) were added, and the mixtures were stirred at 150 °C for 2 h. Then, NMP (5 mL) (aromatic amine) or (10 mL) (aliphatic amine) was added. The reactions proceeded under an Ar atmosphere. Test sheets were prepared by casting half of the obtained solution using a centrifugal casting machine at 150 °C for 24 h, after which the sheets were treated at 200 °C for 4 h *in vacuo*.

2.3. Characterization

2.3.1. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy

NMR spectra were recorded on a Bruker (Massachusetts, USA) AVANCE III HD 400 (¹³C, 75.4 MHz) NMR spectrometer using the ¹³C CP/MAS method.



Scheme 1. Synthesis of polyurethane-imide elastomers by the solution method.

Table 1. Compositions of the PUIEs synthesized in this study.

Sample	MDI ^a ($\times 10^{-3}$ mol)	PTMG1000 ^b ($\times 10^{-3}$ mol)	Diamine ^c ($\times 10^{-3}$ mol)	PMDA ^d ($\times 10^{-3}$ mol)
PUIE-AL ₁	4.71	2.50	2.25	4.50
PUIE-AL ₂	4.60	2.50	2.08	4.20
PUIE-AL ₃	4.40	2.50	1.90	3.80
PUIE-AR ₁	4.64	2.50	2.11	4.23
PUIE-AR ₂	4.40	2.50	1.90	3.80
PUIE-AR ₃	4.24	2.50	1.72	3.42

^aMDI: Mw = 250.25; ^bPTMG1000: Mw = 1000; ^cDiamines: AL₁ = ethylene diamine (EDA) Mw = 60.1, AL₂ = 1,6-hexamethylene diamine (HMDA), Mw = 116.21, AL₃ = 1,12-dodecamethylene diamine (DMDA) Mw = 200.37, AR₁ = *p*-phenylene diamine (PPDA), Mw = 108.14, AR₂ = 4,4'-oxydianiline (ODA) Mw = 200.24, AR₃ = 1,3-bis(4-amino-phenoxy)benzene (BAPB) Mw = 292.34; ^dPMDA: Mw = 218.12.

2.3.2. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectra were recorded on a JASCO (Tokyo, Japan) FTIR-5300 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) system, which used an ATR500/M with ATR prism KRS-5.

2.3.3. X-Ray Diffraction (XRD) Analyses

XRD patterns were measured from 5° to 50° (2θ value) with Cu K (conditions: λ = 0.154 nm, 40 kV, 100 mA) on a Rigaku (Tokyo, Japan) RINT 2500 V/PC.

2.3.4. Morphological Analyses

Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to observe the surface morphology of PUIEs using a JEOL (Tokyo, Japan) JSM-6335 FM. All micrographs were taken at a magnification of 30 k \times .

Atomic force microscopy (AFM) measurements were performed on dried sheets at room temperature in air using an OLYMPUS (Tokyo, Japan) NV2000. Most of the images were obtained in tapping-mode (ACAFM) with a silicon nitride cantilever (OMMCL-AC 240TS-C2; Olympus optical) using a spring constant of 15 N/m and a resonating frequency of 20 KHz. The scanning rates varied from 1 to 2 Hz. All images presented here were reproduced from images obtained for at least three points on each sample surface.

Contact angle (CA) measurements were performed on dried sheets at room temperature (23 °C \pm 2 °C) in air using an Excimer Inc. (Yokohama, Japan) Simage Standard 100 instrument. Samples were dripped of 5 μ L.

2.3.5. Chemical Properties

Swelling tests were performed using 0.1000 g test pieces. The degree of swelling (Rs) was calculated using the formula $R_s (\%) = \frac{W' - W}{W} \times 100$, where W' is the weight of the test piece soaked in benzene for 24 h and W is the weight of the test piece after drying at 30 °C for 24 h *in vacuo*.

Solubility tests were performed using 0.1000 g test pieces. Each test piece was soaked in a solvent (methanol, benzene, hexane, acetone, THF, DMF, DMSO, or NMP; 30.0 mL) at room temperature for 24 h.

2.3.6. Mechanical Properties

Hardness tests were performed using a KOUBUNSHI KEIKI (Kyoto, Japan) Asker durometer (type A durometer (shore A)) with test pieces stacked to achieve a thickness of 6 mm.

Tensile tests were performed on an ORIENTEC (Tokyo, Japan) RTC-1225A Universal Tensile Testing Instruments equipped with model-U-4300 extensometer using a JIS K 6251-3-dumbbell as the standard sample and a crosshead speed of 100 mm/min.

2.3.7. Thermal Properties

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Rigaku (Tokyo, Japan) Thermo-Plus DSC-8230 instrument at 10°C/min from -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. Approximately 5.0 mg of each PUIE was weighed and sealed in an aluminum pan. The samples were rapidly cooled to -120°C and then heated to 200°C at 10°C/min.

Dynamic mechanical analyses (DMA) were performed on a Seiko Instruments (Chiba, Japan) DMS 6100 instrument at 5°C/min from -100°C to 300°C at 20 Hz under an N₂ atmosphere.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Seiko Instruments TG/DTA6200 instrument (Chiba, Japan) at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an N₂ atmosphere.

3. Results and Discussion

3.1. NMR Studies

¹³C NMR spectra of the PUIEs were measured using the solid-state method. The ¹³C CP/MAS NMR spectrum of PUIE-AR₂ is shown in **Figure 1**. Urethane carbon peaks at 153.5 (n), 70.6 (c), 41.7 (b), and 26.8 (a) ppm and an imide carbon peak at 164.4 ppm are observed. The diamine (ODA) peaks at 115.4 - 141.6 ppm (e, d, l, and m) are also observed.

3.2. FTIR Studies

The FTIR spectra (ATR method) of the PUIEs are shown in **Figure 2**. The peaks are observed for PUIEs at around 3300 and 1720 cm⁻¹ (N-H stretching and C=O stretching of urethane, respectively), at around 3080 cm⁻¹ (aromatic C-H stretching of urethane), and at around 2940, 2852, and 2794 cm⁻¹ (aliphatic C-H stretching of urethane). In addition, the peaks at around 1773 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹, and 1375 cm⁻¹ (C=O stretching and C-N stretching of imide, respectively) in the spectra of the PUIEs indicate that almost all of the N-H and C=O are hydrogen bonded. Furthermore, the peak at around 1093 cm⁻¹ (C-O-C stretching of urethane) is observed.

3.3. XRD Analyses

The XRD patterns of the PUIEs are illustrated in **Figure 3**. Broad diffraction peaks, which were mainly attributed to the amorphous nature of the PUIEs with

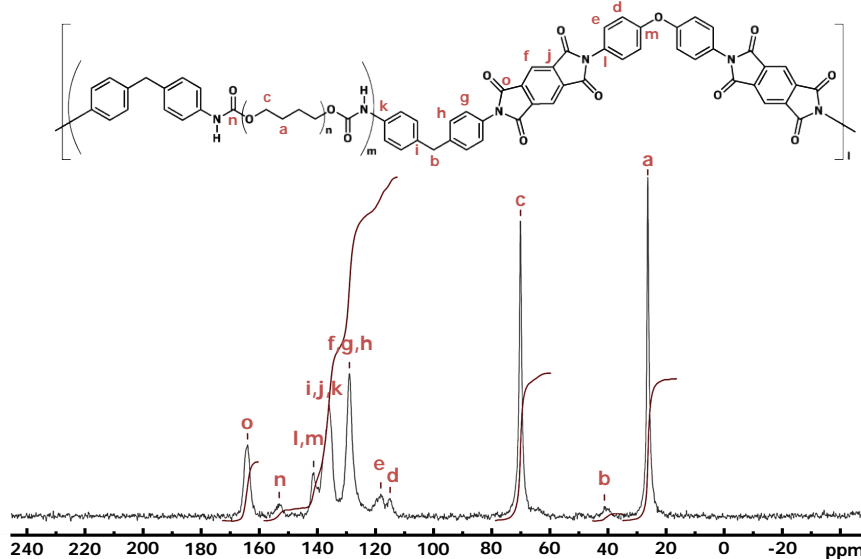


Figure 1. The solid-state ^{13}C CP/TOSS nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum of the PUIE-AR₂.

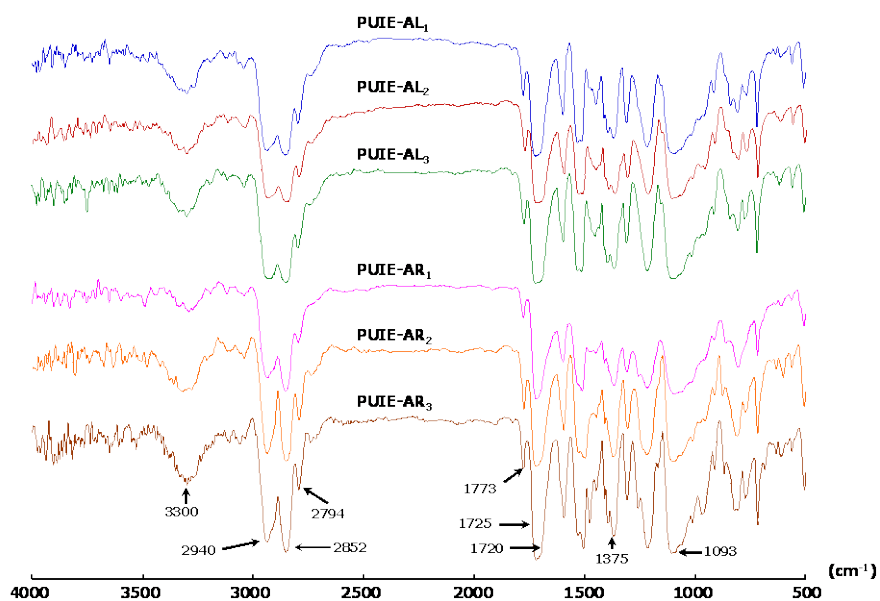


Figure 2. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PUIEs: blue (PUIE-AL₁), red (PUIE-AL₂), green (PUIE-AL₃), pink (PUIE-AR₁), orange (PUIE-AR₂), and brown (PUIE-AR₃).

aromatic diamines, were observed at around 20° . However, broad diffraction peaks of the PUIEs with aliphatic diamines (PUIE-AL₂ and PUIE-AL₃) were not observed.

3.4. Morphological Analyses

Generally speaking, molecular angles are smaller on smooth surfaces than on rough surfaces. In order to understand the distinction between the PUIEs with

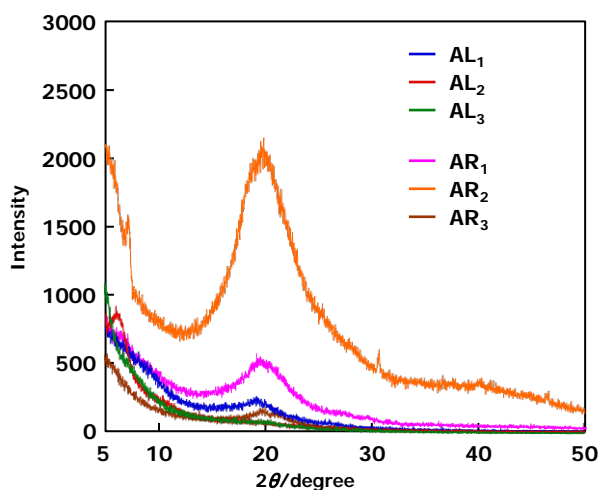


Figure 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of PUIEs: blue (PUIE-AL₁), red (PUIE-AL₂), green (PUIE-AL₃), pink (PUIE-AR₁), orange (PUIE-AR₂), and brown (PUIE-AR₃).

various diamine components, it was necessary to observe and investigate the surface wettability of the PUIE sheets. The contact angles of water on the surface of PUIE sheets were measured at room temperature and atmospheric pressure. **Figure 4** shows the contact angles of PUIE sheets with the various diamines. The contact angle values of the PUIE sheets with an aliphatic diamine were nearly identical and indicated hydrophobicity. However, the contact angles of the PUIE sheets with aromatic diamines decreased as the molecular length of diamine increased, *i.e.*, the hydrophobicity of the PUIE sheets decreased gradually.

The surface topographies of the PUIEs were examined by AFM (**Figure 5**) over a $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ scan area. AFM was utilized to study the phase-segregated morphology of the PUIEs with various hard segment structures. Topographical heterogeneities were observed in the PUIEs, which may reflect the existence of ordering tendencies in the polymer structure. In these images, by convention, the hard and soft segments appear as bright and dark regions, respectively. By increasing the molecular length of the diamine, changes were observed in the surface morphology. The AFM image of short-molecular-length diamine-containing PUIE has an extended smoother surface area in comparison with long-molecular-length diamine-containing PUIE. The hard domains (bright spots) are grouped into compact areas and appear as thick regions. The hard segment agglomerates can be seen in limited areas that benefit from a better ordering.

SEM micrographs of the PUIE surfaces are depicted in **Figure 6**. PUIEs with short-molecular-length diamines show a rougher surface than PUIEs with longer-molecular-length diamines, and the phase separation is not very clear owing to the fewer agglomerates of hard domains. The size of the lighter parts, which are the hard domains, is approximately 1 - 3 μm , and the area covered is larger for the short-molecular-length diamine-containing PUIEs than the

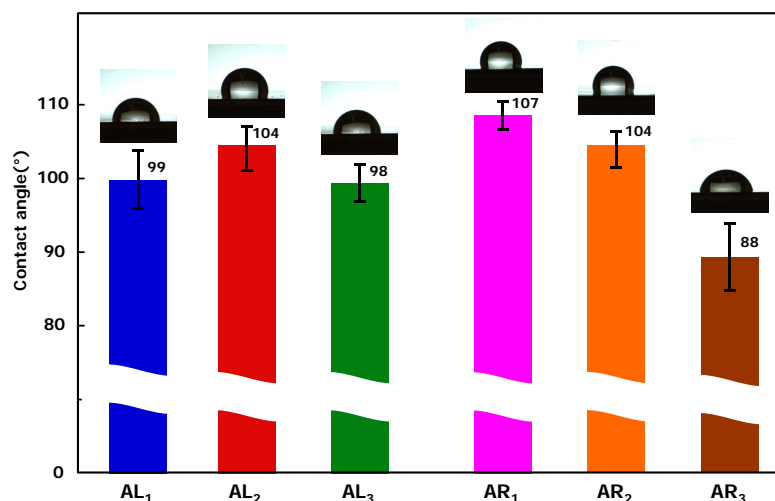


Figure 4. Visual performance of the water droplet contact angles on the different PUIE sheets: blue (AL₁), red (AL₂), green (AL₃), pink (AR₁), orange (AR₂), and brown (AR₃).

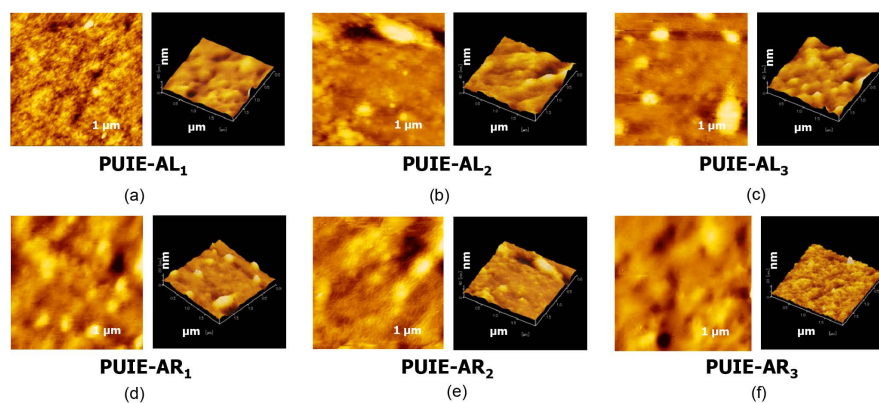


Figure 5. Topographic and three-dimensional atomic force microscopy (AFM) images of PUIEs: (a) PUIE-AL₁; (b) PUIE-AL₂; (c) PUIE-AL₃; (d) PUIE-AR₁; (e) PUIE-AR₂; and (f) PUIE-AR₃.

long-molecular-length diamine-containing PUIEs. This may be caused by the increase in compatibility between the hard segments and soft segments. These phase separations are quite different from that of PU. The hard domains are considered to correspond to the imide portions and are in agreement with the AFM results.

3.5. Chemical Properties

The solvent resistances of PUIEs were tested by immersing each of the PUIE sheets in various solvents, such as benzene, hexane, THF, acetone, methanol, DMF, DMSO, and NMP. The results are presented in **Table 2**. None of the PUIEs dissolved in benzene, hexane, THF, acetone, methanol, DMF, and DMSO at room temperature ($23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). However, in NMP at room temperature, PUIE-AL₁ completely dissolved and PUIE-AL₂, PUIE-AL₃, PUIE-AR₁, and

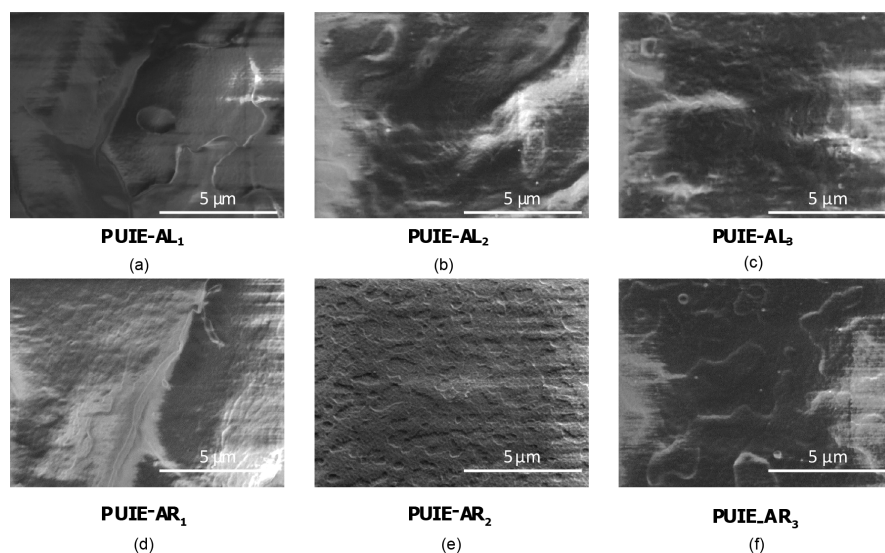


Figure 6. Scanning electron microscopies of PUIEs: (a) PUIE-AL₁; (b) PUIE-AL₂; (c) PUIE-AL₃; (d) PUIE-AR₁; (e) PUIE-AR₂; and (f) PUIE-AR₃.

Table 2. Solubility tests of the PUIEs^a.

Sample	Benzene	Hexane	THF	Acetone	Methanol	DMF	DMSO	NMP
PUIE-AL ₁	×	×	×	×	×	×	×	○
PUIE-AL ₂	×	×	×	×	×	×	×	△
PUIE-AL ₃	×	×	×	×	×	×	×	△
PUIE-AR ₁	×	×	×	×	×	×	×	△
PUIE-AR ₂	×	×	×	×	×	×	×	△
PUIE-AR ₃	×	×	×	×	×	×	×	×

○: completely dissolved; △: slightly dissolved; ×: undissolved; ^aMeasurement conditions: benzene, hexane, acetone, THF, NMP, methanol, DMF, or DMSO as the solvent at room temperature (23°C ± 2°C).

PUIE-AR₂ dissolved slightly. PUIE-AR₃ did not dissolve in NMP at room temperature.

The swelling test results are summarized in **Table 3**. The swelling values for the PUIEs with aliphatic diamines were nearly identical (164% - 166%). However, the swelling values of PUIEs with aromatic diamines were lower than the swelling values for PUIEs with aliphatic diamines. Additionally, the swelling values for the PUIEs with aromatic diamines decreased as the molecular length of the diamine increased. This phenomenon might be a factor arising from the molecular packing density.

The hardness results of the PUIE sheets with different hard segment contents are also summarized in **Table 3**. The hardness of PUIEs with aliphatic diamines was lower than that of PUIEs with aromatic diamines. This corresponds with the swelling test results.

3.6. Mechanical Properties

Figure 7 shows the stress-strain curves for the PUIE sheets, and the corresponding tensile characteristic parameters are reported in **Table 4**. In **Figure 7**,

Table 3. Physical properties of PUIEs.

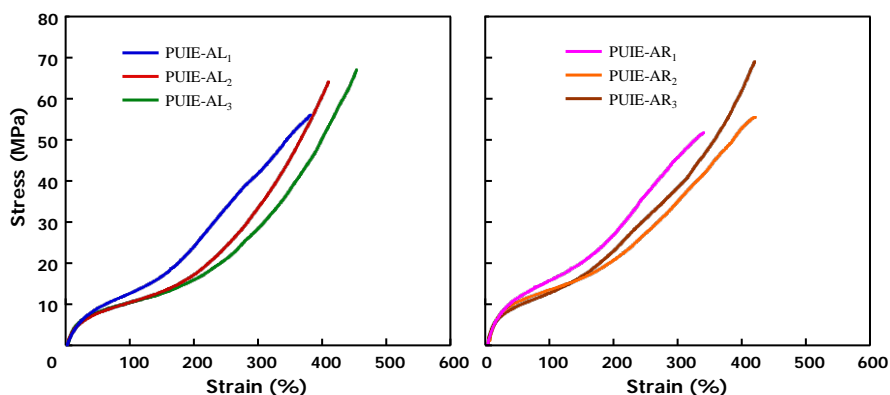
Sample	Hardness ^a (Shore A)	Swelling rate ^b (%)	T_g^c (°C)	T_5^d (°C)	T_{50}^d (°C)
PUIE-AL ₁	75	164	-45	351	431
PUIE-AL ₂	76	166	-50	350	433
PUIE-AL ₃	76	165	-45	356	435
PUIE-AR ₁	76	157	-38	345	435
PUIE-AR ₂	81	154	-57	351	437
PUIE-AR ₃	84	146	-49	344	436

^aMeasurement conditions: shore A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23°C ± 2°C). ^bMeasurement conditions: benzene solvent at room temperature (23°C ± 2°C) for 24 h. ^cDSC was performed at a heating rate of 10°C/min from -100°C to 300°C under an Ar atmosphere. ^dTGA was performed at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an N₂ atmosphere.

Table 4. Tensile properties of the PUIEs with various diamines.

Sample ^a	σ_{10} (MPa)	σ_{50} (MPa)	σ_{100} (MPa)	σ_{200} (MPa)	σ_{300} (MPa)	σ_{400} (MPa)	σ^b (MPa)	Eb ^c (%)
PUIE-AL ₁	3.51	9.30	12.9	24.6	42.3	-	56.2	380
PUIE-AL ₂	3.52	7.46	10.0	17.4	35.9	68.0	63.9	406
PUIE-AL ₃	4.12	8.11	10.4	16.0	28.8	55.9	66.7	449
PUIE-AR ₁	5.13	11.9	16.0	27.5	46.3	-	51.7	336
PUIE-AR ₂	7.04	10.0	12.9	20.5	35.3	53.0	54.6	413
PUIE-AR ₃	5.01	9.61	12.8	23.3	38.8	63.1	68.8	416

^aTensile properties measured at room temperature (23°C ± 2°C) with a strain speed of 100 mm/min. ^bTensile strength at breaking point. ^cElongation at breaking point.

**Figure 7.** Tensile tests (stress-strain curves) of the PUIEs: blue (PUIE-AL₁), red (PUIE-AL₂), green (PUIE-AL₃), pink (PUIE-AR₁), orange (PUIE-AR₂), and brown (PUIE-AR₃).

the series of PUIE sheets with aliphatic diamine attained even better mechanical properties than PUIE sheets with aromatic diamines, except for the case of PUIE-AR₃. These results suggest that PUIEs with aliphatic diamines have well-ordered and

very strong intermolecular hydrogen bonding, whereas PUIEs with aromatic diamines do not allow this. Moreover, the tensile strengths and elongation at break values of PUIEs with aliphatic diamines increased as the molecular length of the diamine increased. The tensile strength of PUIE-AR₃ shows the strongest value (68.8 MPa) in this series of PUIEs. PUIE-AR₃ was considered to have better well-ordered packing and stronger intermolecular hydrogen bonding.

3.7. Thermal Properties

DSC analyses for the composites were performed over -120°C to 200°C under Ar atmosphere. From the data in **Table 3**, one main transition occurred for the composites. The values for the glass transition temperatures (T_g) of the corresponding PUIEs can be observed in the range between -60°C to -35°C . These values were identical to the peak temperature from the E' curves.

The results of DMA analyses for the composites are shown in **Figure 8**. Modulus-temperature and $\tan \delta$ -temperature curves for the PUIEs are provided in **Figure 8**. The PUIE sheets with aliphatic diamines have almost completely identical thermomechanical behaviors, which show a strong dependence on the imide segment and hydrogen bond strength of the PUIEs. Also, the PUIE sheets with aromatic diamines display a similar behavior. PUIE-AL₁, PUIE-AL₂, and PUIE-AL₃ have fairly good rubber integrity plateaus with a modulus of about 3×10^8 Pa. These polymers show movement along the order of their molecular diamine length (PUIE-AL₃ > PUIE-AL₂ > PUIE-AL₁) between $+200^{\circ}\text{C}$ and $+250^{\circ}\text{C}$. PUIE-AL₁, PUIE-AL₂, and PUIE-AL₃ have a reasonably long rubbery plateau with a modulus of approximately 8×10^8 Pa. PUIE-AR₁ and PUIE-AR₃ start flowing slightly just above $+200^{\circ}\text{C}$. However, PUIE-AR₂ starts flowing not more than $+200^{\circ}\text{C}$. This can be explained by the difference in the diamines. These polymers result in well-ordered packing in the imide segments and also form strong intermolecular hydrogen bonding, leading to good microphase separation.

The TGA curves of the PUIEs in **Figure 9** and the 5% and 50% weight loss temperatures for the PUIEs in **Table 3** are reported. As shown in **Figure 9**, the TGA curves show two distinct stages for decomposition. In the first stage, polyurethane elastomers decomposed slowly until 350°C , which accounted for the first 5% of the weight loss. This probably depends on the oxidative degradation of urethane segments (the unstable segments in the composite). In the second stage, weight loss was very rapid in the temperature range of 350°C to 500°C . The formation of PUIEs mainly reduces the mobility of the urethane segment, so the thermal degradation temperature of the composite shifts to higher temperature. The formation of the polyimide hybrid gives a composite with a higher degradation temperature. The main degradation process can be observed at around 440°C , which is at the 50% weight loss point. The values of T_5 for PUIEs with aliphatic and aromatic diamines were very similar at 345°C - 356°C . However, during the first degradation stage, PUIEs with aromatic diamines degraded more rapidly than PUIEs with aliphatic diamines.

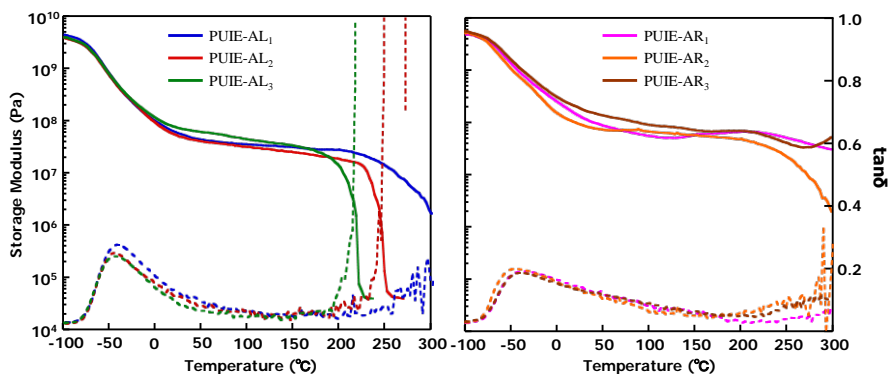


Figure 8. Storage modulus and $\tan \delta$ of the PUIEs as a function of temperature: blue (PUIE-AL₁), red (PUIE-AL₂), green (PUIE-AL₃), pink (PUIE-AR₁), orange (PUIE-AR₂), and brown (PUIE-AR₃).

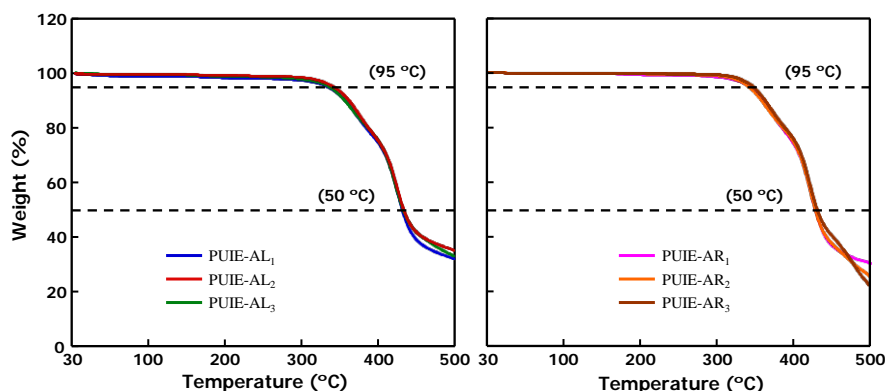


Figure 9. Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the PUIEs: blue (PUIE-AL₁), red (PUIE-AL₂), green (PUIE-AL₃), pink (PUIE-AR₁), orange (PUIE-AR₂), and brown (PUIE-AR₃).

4. Conclusions

A series of PUIEs with various diamines were synthesized. The influences of diamine on the chemical, mechanical, and thermal properties, and the surface morphology of the PUIEs were investigated through DSC, DMA, TGA, CA, AFM, SEM, and XRD. The results prove the existence of diamines in the molecular structure, and the diamines contribute to their morphologies and chemical and physical properties. However, the degree of phase separation is not proportional to the properties of the PUIEs. In addition, the mechanical properties demonstrate that the PUIEs were elastic. Moreover, the moduli of the PUIEs with aliphatic and aromatic diamines increased as the molecular length of the diamine increased. The moduli of PUIEs with DMDA and BAPB are especially high. The cohesive forces between imide segments of PUIEs with aromatic diamines are stronger in comparison with PUIEs with aliphatic diamines. The dynamic, mechanical, and thermal properties suggested that networks between the imide and the urethane segments occurred uniformly in the composites. The properties of the PUIEs had a great influence on the molecular strength or mobility of the diamine contents in the network. However, TGA analyses of PUIEs

with various diamines did not show any diamine content dependence.

We found that the cohesive forces of the imide segments, which are formed from diamine and pyromellitic dianhydride, had a great influence on the properties of the PUIEs.

Acknowledgements

The authors are grateful to the ceramic laboratory of AIT for providing access to the X-ray instruments, to Mr. Yuzo Ishigaki for NMR spectroscopy measurements, and to Mr. Tomohiro Nishio for the dynamic mechanical analysis.

References

- [1] Lin, M.-F., Shu, Y.-C., Tsen, W.-C. and Chuang, F.-S. (1999) Synthesis of Polyurethane-Imide (PU-Imide) Copolymers with Different Dianhydrides and Their Properties. *Polymer International*, **48**, 433-435. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199906\)48:6<433::AID-PI161>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199906)48:6<433::AID-PI161>3.0.CO;2-1)
- [2] Asai, K., Inoue, S. and Okamoto H. (2000) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 715-723. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000215\)38:4<715::AID-POLA6>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<715::AID-POLA6>3.0.CO;2-8)
- [3] Takeichi, C., Yamazaki, Y., Fukui, T., Matsumoto, A. and Inagaki, M. (2000) Preparation and Characterization of Porous Carbonized Films by the Pyrolysis of Poly (Urethane-Imide) Films. *Tanso*, **2000**, 388-394. <https://doi.org/10.7209/tanso.2000.388>
- [4] Liu, J. and Ma, D. (2002) Study on Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-Imide Copolymers with Multiple Hard Segments. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 2206-2215. <https://doi.org/10.1002/app.10421>
- [5] Qiu, F., Yang, D. and Li, P. (2009) Synthesis, Characterization, and Thermos-Optical-Properties of Poly (Urethane-Imide) Based on Azo-Disperse Dye in Its Side Chains. *Iranian Polymer Journal*, **18**, 651-661.
- [6] Kogiso, T. and Inoue, S. (2010) Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-Imide. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 242-248. <https://doi.org/10.1002/app.31126>
- [7] Zang, L., Han, X., Xiao, W. and Li, J. (2011) Synthesis and Property Study of a New Polyurethane-Imide. *Hua Gong Jin Zhan*, **30**, 2491-2494.
- [8] Sang, X., Wang, R., Chen, X., Zang, L., An, M. and Shen, Y. (2011) A Review on Synthesis and Property of Polyurethane-Imide. *Advanced Materials Research*, **284**, 1746. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1746>
- [9] Sang, X., Chen, X., Hou, G. and Yu, S. (2011) Preparation and Properties of Rigid-Polyurethane-Imide Foams. *Advanced Materials Research*, **150**, 1119.
- [10] Wang, Y., Tian, H., Bian, Q., Xiang, A., Ge, X. and Liu, G. (2015) Effect of Trolamine and Dibutyltin Dilaurate on the Structure and Properties of Polyurethane-Imide Foams. *Cellular Polymers*, **34**, 119-135.
- [11] Jiang, B., Hao, J., Wang, W., Jiang, L. and Cai, X. (2001) Synthesis and Thermal Properties of Poly (Urethane-Imide). *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 773-781. <https://doi.org/10.1002/app.1494>
- [12] Yeganeh, H. and Shamekli, M.A. (2004) Poly (Urethane-Imide), a New Generation

- of Thermoplastic Elastomers with Enhanced Thermal Stability. *Polymer*, **45**, 359-365.
- [13] Gnanasekaran, D. and Reddy, B.S.R. (2011) Synthesis and Characterization of Poly (Urethane-Imide) POSS Nanocomposites. *NanoTech Conference & Expo 2011*, **1**, 445-448.
- [14] Tai, M.-H., Huang, S.-H., Liu, S.-J., Chen, C.-J., Chen, P.-J. and Chen, S.-H. (2008) Synthesis and Properties of Poly(Urethane-Imide) Interpenetrating Network Membranes. *Desalination*, **233**, 191-200.
- [15] Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly (Urethane-Imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Prepolymer. *Polymer*, **40**, 5153-5160.
- [16] Patel, B.P., Patel, H.S. and Patel, D.B. (2011) Glass Reinforcement of Epoxy Resin Based Poly(Urethane-Imide)S. *International Journal of Plastics Technology*, **15**, 163-173. <https://doi.org/10.1007/s12588-012-9021-9>
- [17] Gui, D., Gao, X., Hao, J. and Liu, J. (2014) Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane-Imide Modified Epoxy Resin Composites. *Polymer Engineering & Science*, **54**, 1704-1711. <https://doi.org/10.1002/pen.23712>

Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Imide Elastomers

Tomohiro Ueda, Shin-Ichi Inoue

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan

Email: w15801ww@aitech.ac.jp

How to cite this paper: Ueda, T. and Inoue, S.-I. (2018) Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Imide Elastomers. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 8, 1-13.
<https://doi.org/10.4236/ojopm.2018.81001>

Received: November 1, 2017

Accepted: January 12, 2018

Published: January 15, 2018

Copyright © 2018 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Novel polyurethane-imide elastomers were prepared from isocyanates (hexamethylene, and 4,4'-dicyclohexyl diisocyanates), polytetramethylene glycol (PTMG1000, Mw = 1000), pyromellitic dianhydride, and 4,4'-diphenylmethane diamine. The formation of PUIEs was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. The resultant films were studied through X-ray diffraction analysis, contact angle measurement, atomic force microscopy, solubility and swelling tests, tensile test, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, and thermogravimetric analysis.

Keywords

Polyurethane-Imide Elastomer, Isocyanate, Morphology, Mechanical and Thermal Properties

1. Introduction

Polyurethane elastomers (PUEs) having varying specifications, such as rubber elasticity, abrasion resistance, adhesion, are easily synthesized from isocyanates and polyols through the polyaddition reaction; this implies that PUEs have been widely used in a variety of applications and fields. However, in terms of heat-resistance, the PUEs that are formed from organic polymer materials have a basic problem. By improving this fundamental property, these elastomers may gain some industrial advantages; therefore, chemists have actively studied the heat-resistance of PUEs. Consequently, the polyurethane-imide elastomer (PUIE) was prepared via an organic-organic hybrid between a urethane and an imide that had high-temperature stability, excellent electrical and mechanical properties, and good chemical resistance [1]-[15]. The PUIE possesses some properties distinct from other PUEs, such as heat and solvent resistances. Therefore, the PUIE

materials have special applications in industry and continue to gain importance in a variety of applications that rely on heat and solvent resistances. The PUIEs are used in a surprising array of commercial applications and are classified into three major product types: foams [16] [17] [18], elastomers [19] [20] [21] [22], and resins [23] [24]. Our research interests lay in elastomers that are widely utilized for commercial products, and we have previously attempted to develop PUEs. Thus, we noted the lack of variety in the isocyanate raw materials currently used for PUIEs compared with the different isocyanates utilized in the field of polyurethanes. Therefore, to broaden the scope of potential applications, the use of different isocyanate and polyurethane units in PUIEs remains an important topic in polymer chemistry. It is important from both a fundamental and practical standpoint to study the synthesis of PUIEs and their properties.

In this article, the novel PUIEs were synthesized from isocyanates (hexamethylene diisocyanate (HDI) and 4,4'-dicyclohexyl diisocyanate (H_{12} MDI)), polytetramethylene glycol (PTMG, Mw: = 1000), pyromellitic dianhydride (PMDA), and 4,4'-diphenylmethane diamine (MDA). The morphology and the chemical and physical properties of these elastomers were studied.

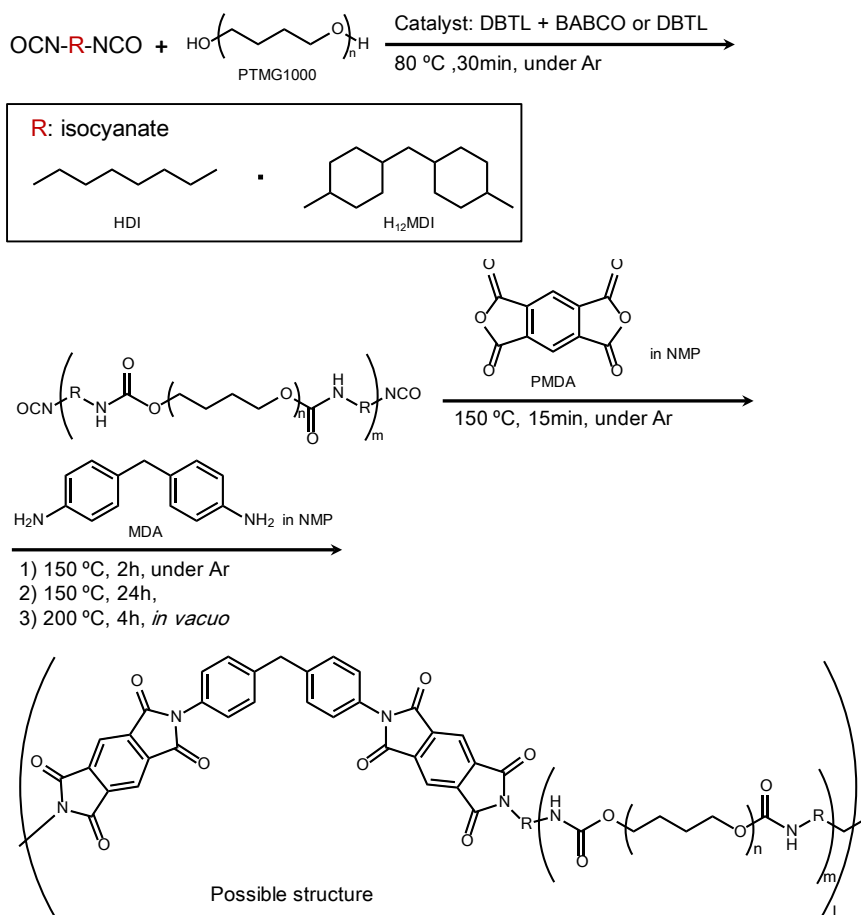
2. Experimental

2.1. Materials

Hexamethylene, and 4,4'-dicyclohexyl diisocyanates and Polytetramethylene glycol were supplied by Tosoh Industry and were purified by distillation or dehydrated before use. Pyromellitic dianhydride, 4,4'-Diphenylmethane diamine, and dibutyltindilaurate were purchased from Tokyo Chemical Industry and were used without further purification. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane and *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) were purchased from Nacalai Tesque, Inc. and NMP was purified by distillation.

2.2. Synthesis

The PUIEs were synthesized from the isocyanates (HDI and H_{12} MDI), PTMG1000, PMDA, and MDA via liquid polymerization (**Scheme 1**). **Table 1** shows the recipe and imide content for each PUIE. The syntheses were performed as follows: 1) In a 100 mL four-necked separable reaction flask equipped with a mechanical stirrer, a gas inlet tube, and a reflux condenser were added PTMG1000 and DABCO, and the DABCO was dissolved completely at 100°C. HDI and DBTL were added to the separable flask. The prepolymers were prepared by stirring at 100°C for 30 min. Then, PMDA and NMP (10 mL) were added to the separable flask and stirred at 150°C for 15 min. Finally, MDA and NMP (30 mL) were added to the separable flask and were stirred at 150°C for 4 h; 2) H_{12} MDI, PTMG1000, and DBTL were added to the separable flask. The prepolymers were prepared by stirring at 80°C for 30 min. Then, PMDA and NMP (10 mL) were added to the separable flask and were stirred at 150°C for 15 min



Scheme 1. Synthesis of polyurethane-imide elastomers (PUIEs) by the solution method.

Table 1. Synthesis of PUIEs.

Sample	Diisocyanate ^a ($\times 10^{-3}$ mol)	PTMG1000 ^b ($\times 10^{-3}$ mol)	MDA ^c ($\times 10^{-3}$ mol)	PMDA ^d ($\times 10^{-3}$ mol)	DBTL ^e ($\times 10^{-5}$ mol)	DABCO ^f ($\times 10^{-5}$ mol)	Imide content ^g (Wt%)
PUIE-HDI ₁₅	3.15	2.50	0.642	1.28	0.712	4.01	15
PUIE-HDI ₂₅	3.72	2.50	1.21	2.43	0.744	4.19	25
PUIE-HDI ₃₅	4.47	2.50	1.97	3.92	0.773	4.35	35
PUIE-HDI ₄₅	5.48	2.50	2.98	5.95	0.808	4.55	45
PUIE-HDI ₅₅	6.93	2.50	4.45	8.90	0.869	4.89	55
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	3.12	2.50	0.620	1.25	1.53	-	15
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	3.67	2.50	1.17	2.35	1.65	-	25
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	4.40	2.50	1.90	3.78	1.74	-	35
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	5.38	2.50	2.88	5.75	1.85	-	45
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	6.80	2.50	4.30	8.60	2.04	-	55

^aHDI: Mw = 168.19, H₁₂MDI: Mw = 262.35; ^bPTMG1000: Mw = 1000; ^cMDA: Mw = 200.24; ^dPMDA: Mw = 218.12; ^eDBTL: Mw = 631.56; ^fDABCO: Mw = 112.17; ^gimide content is the theoretical value.

besides MDA and NMP (30 mL) were also added to the separable flask and were stirred at 150 °C for 2 h. The degree of imide content was calculated using the following formula:

$$\text{Imide content (wt\%)} = \left(\frac{\text{imide}^a}{(\text{isocyanate} + \text{PTMG} + \text{MDA} + \text{PMDA})} \right) \times 100 \quad (1)$$

a: weight of isocyanate^b + MDA + PMDA;

b: (isocyanate – PTMG) mol × isocyanate (Mw).

The resultant PUIE solutions were treated at 150 °C for 24 h under the atmosphere using a centrifugal casting machine. The resultant films were heated at 200 °C for 4 h under reduced pressure (267 - 400 Pa) to complete the imide reaction.

2.3. Characterization

2.3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

FTIR spectra were recorded on a JASCO FTIR-5300 spectrometer (Tokyo, Japan) equipped with an attenuated total reflection (ATR) system, which used an ATR500/M with an ATR prism KRS-5.

2.3.2. X-Ray Diffraction (XRD) Analyses

The XRD pattern was measured from 5° to 35° (2θ value) with CuKα (conditions: λ = 0.154 nm, 40 kV, 100 mA) with a RINT 2500V/PC made by Rigaku (Tokyo, Japan).

2.3.3. Morphological Analyses

Contact angles (CA) were measured on dried films at room temperature (23 °C ± 2 °C) in the atmosphere using an Excimer (Yokohama, Japan) Image Standard 100. Samples were dripped of 5 μL.

Atomic force microscopy (AFM) measurements of the samples were carried out at room temperature and ambient pressure, using an OLYMPUS (Tokyo, Japan) NV2000. Most of the images were obtained in tapping mode (ACAFM) with a silicon nitride cantilever (OMMCL-AC 240TS-C2, Olympus optical).

2.3.4. Chemical Properties

Swelling tests were carried out using test pieces (0.1000 g) in benzene. They were put into benzene solution in test tube to keep 24 h.

Solubility tests were carried out using test pieces (0.1000 g). Each test piece was soaked in a solvents (benzene, hexane, acetone, NMP, methanol, THF, DMF, or DMSO; 30 mL) at room temperature for 24 h.

2.3.5. Mechanical Properties

Hardness was measured on a KOBUNSHI KEIKI Asker durometer (Kyoto, Japan) using scale-A. The test procedure follows the JIS K 6253 standard.

Stress-strain measurements were performed on dumbbell-shaped samples cut from the PUIE films obtained (JIS K 6251-3 standard). The tests were performed at room temperature using an ORIENTEC RTC-1225A Universal Ten-

sile Testing Instrument (Tokyo, Japan) equipped with a U-4300 extensometer. The crosshead speed used was 100 mm/min.

2.3.6. Thermal Properties

A Rigaku Thermo-Plus DSC-8230 instrument (Tokyo, Japan) was used for thermal analysis and operated at a heating rate of 10°C/min. The thermal transition behavior was studied over a temperature range of -120°C to 200°C under an Ar atmosphere. Tests were conducted on samples of 5 mg that the glass transition temperature (T_g).

Dynamic mechanical analyses (DMA) were performed on a Seiko Instruments DMS 6100 (Chiba, Japan) at a heating rate of 5°C/min over the range of -100°C to 300°C and at 20 Hz under an N₂ atmosphere.

The thermal stability of PUIEs was tested under an N₂ atmosphere through thermogravimetric analysis (TGA) using a Seiko Instruments TG/DTA6200 (Chiba, Japan) at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C.

3. Results and Discussion

3.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

To examine the existence of the imide content in the PUIEs, FTIR spectral measurements were carried out. **Figure 1** shows Carbonyl C=O group absorptions. Three peaks were observed at around 1700, 1720, and 1780 cm⁻¹, which correspond to the hydrogen-bonded carbonyl stretching ν (C=O_{bonded}), the free carbonyl ν (C=O_{free}), and the imide carbonyl ν (C=O_{imide}), respectively. The peak-strength of the imide carbonyl group increased as the imide content increased.

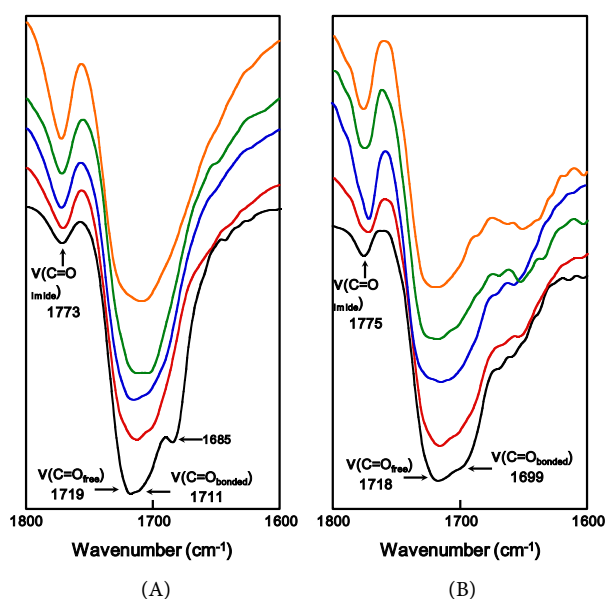


Figure 1. Fourier transform infrared (FTIR) spectra of PUIEs: (A) PUIE-HDI; and (B) PUIE-H₁₂MDI. Imide content: black = 15 wt%, red = 25 wt%, blue = 35 wt%, green = 45 wt%, and orange = 55 wt%.

3.2. X-Ray Diffraction Analyses

Figure 2 illustrates the XRD patterns of the PUIEs composed of the isocyanates. Broad diffraction peaks that were mainly attributed to the amorphous nature of these PUIEs are observed at around $2\theta = 6, 17.5$ and 20 .

3.3. Morphological Analyses

Generally speaking, molecular angles are smaller for smooth surfaces than for the rough surfaces. In order to understand the distinction between the PUIEs with the isocyanates, it was necessary to observe and investigate the surface wettability of the films. The contact angles to water were measured at room temperature and atmospheric pressure on the surfaces of films. **Table 2** and **Figure 3** show the contact angles of the PUIE films with the isocyanates, HDI and H_{12} MDI. The values of the contact angles for the PUIE films were nearly identical, showing similar hydrophobicities among the films. However, although the values for the contact angles of the PUIE-HDI films were nearly identical as the imide content increased, the values for the contact angles of the PUIE- H_{12} MDI films decreased as the imide content increased, showing that the hydrophobicity of these PUIE films gradually decreases.

The surface topographies of the PUIEs were examined by AFM (**Figure 4**), and phase-segregated morphologies of the PUIEs with various hard segment

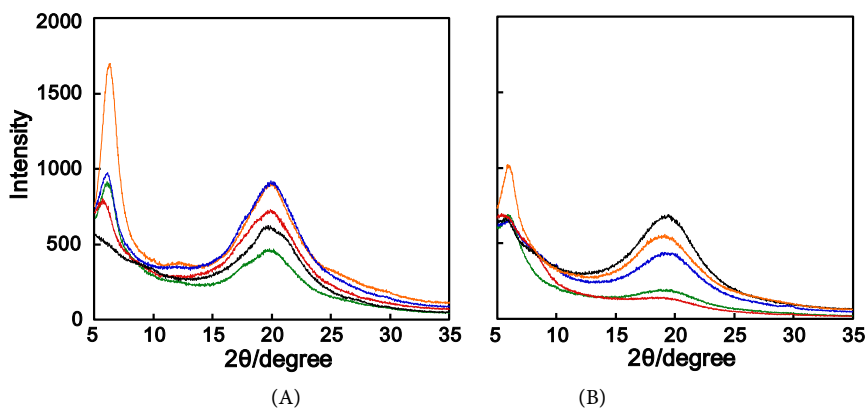


Figure 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of PUIEs: (A) PUIE-HDI and (B) PUIE- H_{12} MDI. Imide content: black = 15 wt%, red = 25 wt%, blue = 35 wt%, green = 45 wt%, and orange = 55 wt%.

Table 2. Contact angle micrographs of a water droplet on PUIEs with various isocyanates.

Sample	θ (deg)		θ (deg)
PUIE-HDI ₁₅	106.1	PUIE- H_{12} MDI ₁₅	109.8
PUIE-HDI ₂₅	108.2	PUIE- H_{12} MDI ₂₅	105.1
PUIE-HDI ₃₅	108.7	PUIE- H_{12} MDI ₃₅	103.7
PUIE-HDI ₄₅	105.4	PUIE- H_{12} MDI ₄₅	88.1
PUIE-HDI ₅₅	106.5	PUIE- H_{12} MDI ₅₅	76.4

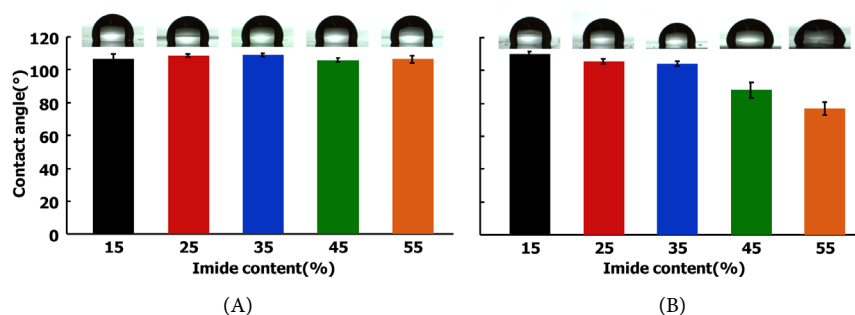


Figure 3. Contact angle micrographs of a water droplet on PUIEs: (A) PUIE-HDI and (B) PUIE-H₁₂MDI. Imide content: black = 15 wt%, red = 25 wt%, blue = 35 wt%, green = 45 wt%, and orange = 55 wt%.

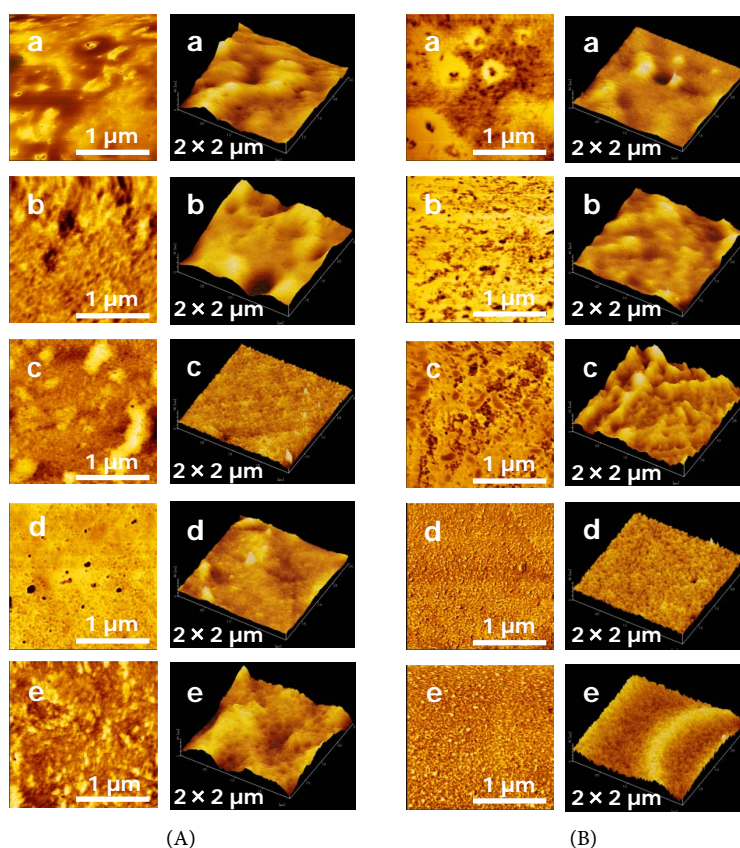


Figure 4. Topographic AFM images of PUIEs: (A) PUIE-HDI and (B) PUIE-H₁₂MDI. Imide content: a = 15 wt%, b = 25 wt%, c = 35 wt%, d = 45 wt%, and e = 55 wt%.

structures were observed. The topographical heterogeneity was studied from the images. In these images, dark and bright regions are appeared as the urethane and imide contents and other content, respectively. Changes were observed in the surface morphology as the imide content increased. Dark-colored spots which are urethane and imide contents were dispersed all over the matrix parts. Inclusions of the urethane and imide contents could be seen in some limited areas. Comparing the two kinds of films, the AFM images of PUIE-HDI and PUIE-H₁₂MDI revealed a rough smooth surface.

3.4. Chemical Properties

The solvent resistances of the PUIEs (PUIE-HDI₁₅₋₅₅ and PUIE-H₁₂MDI₁₅₋₅₅) were tested by immersing each PUIE films in various solvents, including benzene, hexane, acetone, THF, NMP, methanol, DMF, and DMSO. The results are presented in **Table 3**. All of the PUIEs were resistant to hexane at room temperature. The PUIE-HDIs were resistant to DMSO at room temperature. However, no PUIE-H₁₂MDIs were resistant to NMP at room temperature. Generally speaking, the PUIE films show good solvent resistance. The reason for this is considered to be the uniformity caused by the formation of networked structures between the imide and the urethane.

Swelling tests were then performed using the PUIEs. As evident from **Table 4**, each of the swelling rates of the PUIE-HDIs decreased as the imide content

Table 3. Solubility of PUIEs with various isocyanates.^a

Sample	Benzene	Hexane	Acetone	THF	NMP	Methanol	DMF	DMSO
PUIE-HDI ₁₅	△	×	△	△	○	△	△	×
PUIE-HDI ₂₅	△	×	△	△	△	×	△	×
PUIE-HDI ₃₅	×	×	×	△	△	×	△	×
PUIE-HDI ₄₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-HDI ₅₅	×	×	×	×	×	×	×	×
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	△	×	△	△	○	×	△	×
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	△	×	△	○	○	△	○	△
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	×	×	×	○	○	△	△	△
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	×	×	×	○	○	×	○	△
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	×	×	×	×	○	×	×	△

○: completely dissolved, △: slightly dissolved, ×: undissolved. ^aMeasurement conditions: benzene, hexane, acetone, THF, NMP, methanol, DMF or DMSO as the solvent at room temperature (23°C ± 2°C).

Table 4. Physical properties of PUIEs with various isocyanates.

Sample	Hardness ^a (Shore A)	Swelling rate ^b (%)	T _g ^c (°C)	T ₅ ^d (°C)	T ₅₀ ^d (°C)
PUIE-HDI ₁₅	46	387	-70.8	322	421
PUIE-HDI ₂₅	65	296	-68.8	326	423
PUIE-HDI ₃₅	73	222	-68.0	331	431
PUIE-HDI ₄₅	82	168	-68.3	338	438
PUIE-HDI ₅₅	89	148	-68.5	340	461
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	45	705	-33.7	317	425
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	65	331	-30.1	311	429
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	76	370	-32.5	317	437
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	84	300	-38.7	310	445
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	92	310	-46.3	328	461

^aMeasurement conditions: shore A type, total thickness = 6 mm, room temperature (23°C ± 2°C). ^bMeasurement condition: benzene solvent at room temperature (23°C ± 2°C) for 24 h. ^cDifferential scanning calorimetry was performed at heating rate of 10°C/min from -100°C to 300°C under an Ar atmosphere. ^dThermogravimetric analysis was performed at a heating rate of 10°C/min from 30°C to 500°C under an Ar atmosphere.

increased, demonstrating the increase in crosslinking density. However, the swelling rates of the PUIE-H₁₂MDIs were unsteady. Additionally, the swelling rate increased in the following order based on the type of isocyanate: PUIE-H₁₂MDI > PUIE-MDI. This difference is considered to be due to the structure of the isocyanate.

3.5. Mechanical Properties

Table 4 shows the hardness. The hardness of the PUIE-HDIs and PUE-H₁₂MDIs are almost same and increased as imide content increased. This is due to the molecular chains of the PUIEs with the isocyanates (HDI and H₁₂MDI), which are similar to the mobility of the molecular chains.

Figure 5 shows stress-strain curves of the PUIEs. **Table 5** shows the tensile strength and elongation at the breaking point. Comparing the tensile strength and elongation at the breaking point of the PUIEs, it can be seen that each of the tensile strength values are almost the same and that the values for the elongation at the breaking point follow this order for the isocyanates: PUIE-HDI > PUIE-H₁₂MDI. Also, the tensile strength increased with increasing imide content, and the elongation at the breaking point decreased with increasing imide content. This is caused mainly by the ratio of imide content, and it suggests both that the network chain density in the composite increases with increasing imide content and that cross-linking occurs between the imide contents. It is important to mention that the PUIEs almost lose their elasticity, especially, with high imide content. Therefore, the ratio of urethane content and imide content need to be controlled in synthesis of PUIEs.

Table 5. Tensile properties of PUIEs with various isocyanates.

Sample ^a	σ_{10} (MPa)	σ_{50} (MPa)	σ_{100} (MPa)	σ_{200} (MPa)	σ_{300} (MPa)	σ_{400} (MPa)	σ_{500} (MPa)	σ^b (MPa)	Eb ^c (%)
PUIE-HDI ₁₅	1.27	2.59	3.20	5.72	9.95	15.2	23.1	35.0	624
PUIE-HDI ₂₅	1.60	3.58	4.88	7.81	11.9	18.4	29.2	42.9	587
PUIE-HDI ₃₅	2.83	5.42	6.81	9.69	13.7	19.4	28.4	46.5	643
PUIE-HDI ₄₅	6.02	9.73	11.4	15.4	22.8	36.5	-	55.2	492
PUIE-HDI ₅₅	13.2	15.8	17.4	24.2	38.9	64.4	-	68.4	413
PUIE-H ₁₂ MDI ₁₅	0.842	1.70	2.17	2.85	5.11	10.5	-	12.7	460
PUIE-H ₁₂ MDI ₂₅	1.81	3.84	5.16	9.02	17.6	32.5	-	46.7	479
PUIE-H ₁₂ MDI ₃₅	5.22	9.51	13.9	29.4	55.1	-	-	76.8	362
PUIE-H ₁₂ MDI ₄₅	15.9	20.8	26.6	42.6	-	-	-	49.5	242
PUIE-H ₁₂ MDI ₅₅	28.3	32.5	38.3	55.1	-	-	-	62.4	253

^aTensile properties measured at room temperature (23°C ± 2°C) with strain speed of 100 mm/min. ^bTensile strength at breaking point. ^cElongation at breaking point.

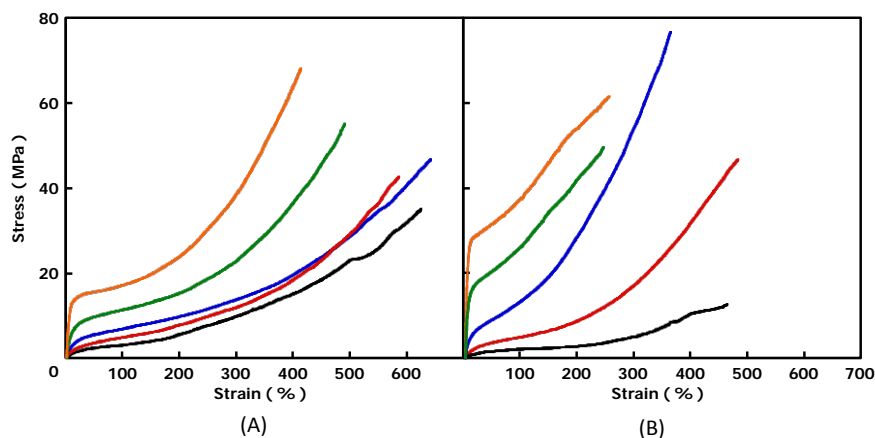


Figure 5. Stress-strain curves of PUIEs: (A) PUIE-HDI and (B) PUIE-H₁₂MDI. Imide content: black = 15 wt%, red = 25 wt%, blue = 35 wt%, green = 45 wt%, and orange = 55 wt%.

3.6. Thermal Properties

Table 4 reports the T_g values of the PUIEs. The T_g s of the PUIE-HDIs were nearly identical as the imide content increased. However, PUIE-H₁₂MDIs fell as the imide content increased. The chemical structure and crosslinking density of PUIE influence to the T_g s of PUIEs. The T_g s of PUIEs fell as the imide content or the number of crosslink increased. Moreover, when the steric hindrance caused by the formation of physical and chemical crosslinks between molecular chains, probably the T_g s of PUIEs fell.

Figure 6 shows the viscoelastic behavior of the PUIEs through the storage modulus (E') and $\tan \delta$ ($\tan \delta = E''/E'$). None of the PUIEs had a rubbery plateau. These results suggest that the PUIEs have much more crosslinking structure, but their molecular chains can still move easily above the T_g . Additionally, the thermal properties of the PUIEs increased with increasing imide content.

Table 4 shows the TGA curves of the PUIEs. All of the PUIEs were thermally stable up to around 300°C and began to lose weight at a higher temperature. The 5% weight loss temperature (T_5) of the PUIEs changed according to the following isocyanate order: PUIE-HDI > PUIE-H₁₂MDI. The 50% weight loss temperatures (T_{50}) of the PUE-HDI and PUIE-H₁₂MDI were identical. In general, the decomposition of PUIE is believed to take place in two main steps: the urethane linkage first dissociates to the isocyanate and alcohol at 300°C - 350°C, followed by imide degradation at temperatures above 400°C. From these results, it is obvious that the PUIEs with higher imide content are more thermally stable. Also, the weight loss temperatures increased according to the following isocyanate order: PUIE-H₁₂MDI > PUIE-HDI, and the T_5 s and T_{50} s of the PUIEs increased as the imide content increased.

4. Conclusion

Novel PUIEs were synthesized from different isocyanates (HDI and H₁₂MDI),

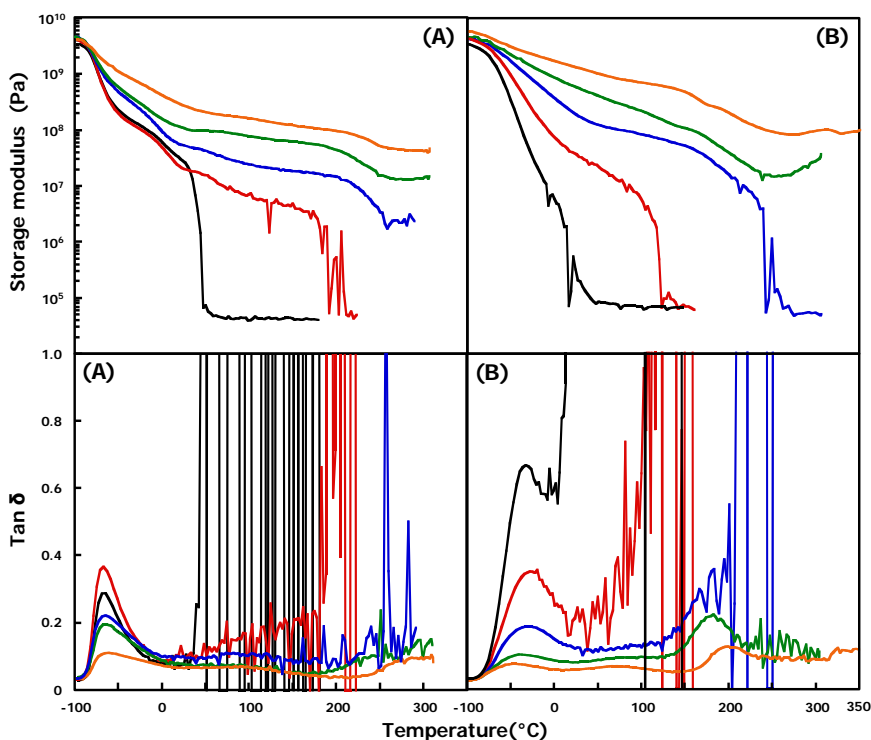


Figure 6. Storage modules and $\tan\delta$ -temperature of PUIEs: (A) PUIE-HDI and (B) PUIE- H_{12} MDI. Imide content: black = 15wt%, red = 25wt%, blue = 35wt%, green = 45 wt%, and orange = 55wt%.

and these isocyanates affected the properties of the resultant PUIEs to a significant extent. An isocyanate with a comparatively regular molecular chain, such as HDI, resulted in PUIEs with acceptable properties. By contrast, the use of isocyanate with low chain regularity, such as H_{12} MDI, led to PUIEs with poor elasticity. The PUIEs that were crosslinked from isocyanates with low regularity were harder and firmer.

Acknowledgements

The authors are grateful to the ceramic laboratory of AIT for providing access to the X-ray instruments and to Mr. Tomohiro Nishio for performing the dynamic mechanical analysis.

References

- [1] Jeno, J.-Y. and Tak, T.-M. (1996) Synthesis and Characterization of Block Copoly-(Urethane-Imide). *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 763-769.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961031\)62:5<763::AID-APP7>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961031)62:5<763::AID-APP7>3.0.CO;2-U)
- [2] Zuo, M. and Takeichi, T. (1997) Novel Method for the Preparation of Poly(Urethane-Imide)s and Their Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **35**, 3745-3753.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199712\)35:17<3745::AID-POLA14>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199712)35:17<3745::AID-POLA14>3.0.CO;2-D)

- [3] Zuo, M., Xiang, Q. and Takeichi, T. (1998) Preparation and Properties of Novel Poly(Urethane-Imide)s. *Polymer*, **39**, 6883-6889. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00179-7)
- [4] Asai, K., Onouchi, Y., Inoue, S. and Okamoto, H. (1998) First Evidence of Polyimide Elasto-Mer Prepared from Polyurea and Pyromellitic Dianhydride. *Chemistry Letters*, **3**, 227-228. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.227>
- [5] Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly(Urethane-Imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Prepolymer. *Polymer*, **40**, 5135-5160. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00726-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00726-5)
- [6] Takeichi, T., Yamazaki, Y., Ito, A. and Zuo, M. (1999) Preparation and Properties of Porous Polyimide Films Prepared by the Pyrolysis of Poly(Urethane-Imide) Films. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **12**, 203.
- [7] Philip Gnanarajian, T., PadmanabhaIyer, N., Sultan Nasar, A. and Radhakrishnan, G. (2002) Preparation and Properties of Poly(Urethane-Imide)s Derived from Amine-Blocked-Polyurethane Prepolymer and Pyromellitic Dianhydride. *European Polymer Journal*, **38**, 487-495. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00216-6)
- [8] Asai, K., Inoue, S. and Okamoto, H. (2000) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 715-723. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000215\)38:4<715::AID-POLA6>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<715::AID-POLA6>3.0.CO;2-8)
- [9] Takeichi, T., Yamazaki, Y., Fukui, T., Matsumoto, A. and Inagaki, M. (2000) Preparation and Characterization of Porous Carbonized Films by the Pyrolysis of Poly(Urethane-Imide) Films. *Tanso*, **195**, 388.
- [10] Takeichi, T. and Arimatsu, K. (2001) Preparation and Properties of Poly(Urethane-Imide) Films from Polyether Polyol: An Attempt to Nanoporous Polyimide Films. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **14**, 67.
- [11] Liu, J. and Ma, D. (2002) Study on Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-Imide Copolymers with Multiple Hard Segments. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 2206-2215. <https://doi.org/10.1002/app.10421>
- [12] Takeichi, T., Ujiie, K. and Inoue, K. (2005) High Performance Poly(Urethane-Imide) Prepared by Introducing Imide Blocks into the Polyurethane Backbone. *Polymer*, **46**, 11225-11231. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.075>
- [13] Qiu, F., Yang, D. and Li, P. (2009) Synthesis, Characterization, and Thermo-Optical Properties of Poly(Urethane-Imide) Based on Azo-Disperse Dye on Its Side Chains. *Iranian Polymer Journal*, **18**, 651.
- [14] Kogiso, T. and Inoue, S. (2010) Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-Imide. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 242-248. <https://doi.org/10.1002/app.31126>
- [15] Ueda, T., Nishio, T. and Inoue, S. (2017) Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, **7**, 47-60. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2017.74004>
- [16] Salary, J. and Smith, C.H. (1975) Polyurethane/Imide Modified Foam. *Journal of Cellular Plastics*, **11**, 262. <https://doi.org/10.1177/0021955X7501100505>
- [17] Sang, X., Wang, R., Chen, X., Zhang, L., An, M. and Shen, L. (2012) Structure and Compression Properties of Polyurethane-Imide Foams. *Applied Mechanics and Materials*, **117**.

- [18] Muller-Cristadoro, A. and Prissok, F. (2014) Method for Production of Polymer Foams Comprising Imide Groups. U.S. Pat. Appl. Publ, US 20140042356 A1.
- [19] Yeganeh, H., Barikani, M. and NoeiKhodabadi, F. (2000) Synthesis and Properties of Novel Thermoplastic Poly(Urethane-Imide)s. *European Polymer Journal*, **36**, 2207-2211. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00284-0)
- [20] Li, Z., Xu, T., Sun, J., Zhang, F., Sun, B. and Wang, Z. (2008) Preparation and Properties of Polyurethaneurea-Imide Elastomer. *Hecheng Xiangjiao Gongye*, **31**, 312.
- [21] Xu, T., Yan, W., Wang, S.-J., Li, Z.-F., Sun, B.-Q. and Wang, M.-X. (2008) Synthesis of Polyurethane Modified Bismaleimide (UBMI) and Polyurethane-Imide Elastomer. *Chinese Journal of Polymer Science*, **26**, 117. <https://doi.org/10.1142/S0256767908002741>
- [22] Mifune, Y., Nishio, T., Shibata, J. and Ueda, Y. (2010) Jpn. Kokai Tokyo koho JP 201022567.
- [23] Song, J., Chen, G., Wu, G., Cai, C., Liu, P. and Li, Q. (2011) Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resin/Poly(Urethane-Imide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites. *Polymer for Advanced Technologies*, **22**, 2069-2074. <https://doi.org/10.1002/pat.1722>
- [24] Gui, D., Gao, X., Hao, J. and Liu, J. (2014) Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane-Imide Modified Epoxy Resin Composites. *Polymer Engineering & Science*, **54**, 1704-1711. <https://doi.org/10.1002/pen.23712>

Thermoplasticity in Polyurethane-Imide Elastomers

Tomohiro Ueda, Shin-Ichi Inoue

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan

Email: w15801ww@aitech.ac.jp

How to cite this paper: Ueda, T. and Inoue, S.-I. (2018) Thermoplasticity in Polyurethane-Imide Elastomers. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 8, 11-20.

<https://doi.org/10.4236/ojpcchem.2018.81002>

Received: November 29, 2017

Accepted: February 23, 2018

Published: February 26, 2018

Copyright © 2018 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Polyurethane-imide elastomers (PUIEs) are formed from isocyanates, polyols, diamines, and acid anhydrides through liquid polymerization. However, thermoplastic PUIEs have rarely been reported because the synthesis of thermoplastic PUIEs remains a challenge in polymer chemistry. In this study, PUIEs were prepared from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polyols (polytetramethylene glycol (Mw = 1000), polycaprolactone diol (Mw = 1000), and polycarbonate diol (Mw = 1000)), 4,4'-oxydianiline, and acid anhydrides (pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydiphtalic anhydride). The thermoplasticities of the resultant PUIEs were investigated, and only PUIEs synthesized using 4,4'-oxydiphtalic anhydride expressed thermoplasticity.

Keywords

Polyurethane-Imide Elastomer, Polyol, Acid Anhydride, Morphology, Chemical and Physical Properties

1. Introduction

Polyurethane (PU) has been widely used in a variety of applications in many different fields. In general, PU suffers from heat resistance. However, by improving this fundamental property, PU may gain some industrial advantages. Therefore, chemists have actively pursued PU heat resistance. Polyurethane-imide (PUI), which has stability in high-temperature environments, excellent electrical and mechanical properties, and good chemical resistance, can be prepared via an organic-organic hybrid between urethanes and imides [1]-[18]. PUI possesses some distinct properties such as heat resistance and solvent resistance. Therefore, PUI has found special applications in selected industries and continues to gain importance in a variety of applications. PUI is used in a surprising number of commercial applications. For convenience, PUI is classi-

fied into three major types of products: foams [19] [20] [21] [22], elastomers [23]-[30], and resins [5] [31] [32] [33]. However, a particularly interesting material is polyurethane-imide elastomer (PUIE). We focused on PUIE because it is a novel heat-resistant elastomer that is widely used for commercial products, and we were successful in improving the synthetic method for creating PUIEs [4] [9] [15]. Moreover, we focused on thermoplastic PUIEs (TPUIEs) that could be utilized as industrial materials. Some of the most important TPUIE attributes include their ability to be reprocessed, the wide range of colors obtainable, and their worldwide availability. Although TPUIEs are industrially utilized, they are often reported on in the field of PUIEs. From both the theoretical and practical standpoints, it is important to synthesize TPUIEs that maintain their thermoplasticity. This becomes a key challenge in the field of polymer chemistry, and it is important that an expression of PUIE thermoplasticity is clarified.

In this article, we used the following materials for the synthesis of new PUIEs: 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, polyols (polytetramethylene glycol ($M_w = 1000$), polycaprolactone ($M_w = 1000$), and polycarbonate diol ($M_w = 1000$)), 4,4'-oxydianiline, and acid anhydrides (pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydiphthalic anhydride). The resulting thermoplasticities were examined.

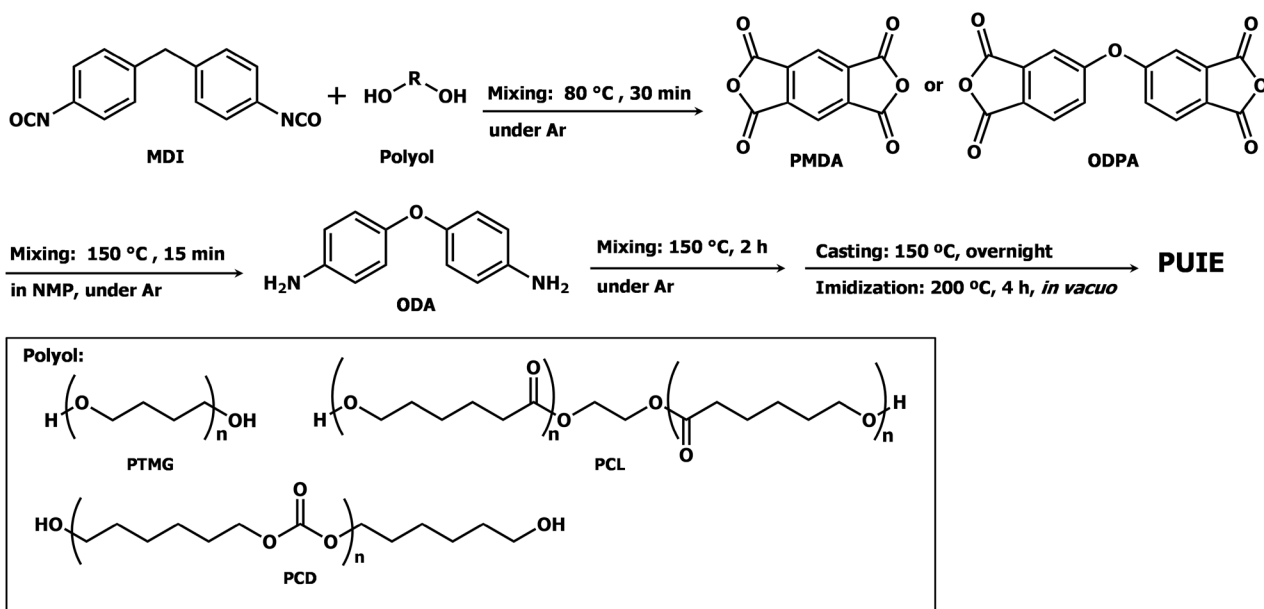
2. Experimental

2.1. Materials

4,4'-Diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polyols (polytetramethylene glycol ($M_w = 1000$) (PTMG1000), polycaprolactone diol ($M_w = 1000$) (PCL1000), and polycarbonate diol ($M_w = 1000$) (PCD1000)) were supplied by Tosoh Industry, and they were purified by distillation or dried prior to use. Pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4'-oxydiphtalic anhydride (ODPA), and 4,4'-oxydianiline (ODA) were purchased from Tokyo Chemical Industry. *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) was purchased from Nacalai Tesque, Inc., purified by distillation, and stored over 4Å molecular sieves.

2.2. Synthesis

Scheme 1 shows our synthetic method for preparing the PUIEs. **Table 1** summarizes the composition of the PUIE composites. All the PUIEs were prepared by liquid polymerization. PUIEs containing 35% polyimide were synthesized. MDI and polyols (PTMG1000, PCL1000, and PCD1000) were placed in a 100 mL four-necked separable reaction flask equipped with a mechanical stirrer, a gas inlet tube, and a reflux condenser, and the mixture was stirred at 80°C for 30 min. To this reaction mixture was added PMDA and NMP (15 mL), and the mixed solution was stirred at 150°C for 15 min. ODA in NMP (10 mL) was added, and the mixture was then stirred at 150°C for another 2 h. The reaction was carried out under an Ar atmosphere. A test film was next prepared from the synthesized PUIEs by casting half of the obtained polymer solution using a centrifugal casting machine at 150°C overnight, after which the film was treated at 200°C for 4 h *in vacuo* (267 - 400 Pa).



Scheme 1. Solution-phase synthesis of PUIEs.

Table 1. Synthesis of PUIEs.

Sample	MDI ^a ($\times 10^{-3}$ mol)	Polyol ^b ($\times 10^{-3}$ mol)	ODA ^c ($\times 10^{-3}$ mol)	PMDA ^d ($\times 10^{-3}$ mol)	ODPA ^e ($\times 10^{-3}$ mol)
PUIE-PMDA	4.40	2.50	1.90	3.80	-
PUIE-ODPA	4.08	2.50	1.57	-	3.14

^a4,4'-MDI: Mw = 250.25; ^bPTMG1000: Mw = 1000; PCL1000: Mw = 1000; PCD1000: Mw = 1000; ^cODA: Mw = 200.24; ^dPMDA: Mw = 218.12.

2.3. Characterization

2.3.1. Chemical Properties

Swelling tests were carried out using 0.1000g test pieces. The degree of swelling (R_s) was calculated using the formula $R_s (\%) = (W' - W)/W \times 100$, where W' is the weight of the test piece soaked in benzene for 24 h, and W is the weight of the test piece after drying at 30 °C for 24 h *in vacuo*.

2.3.2. Mechanical Properties

Tensile tests were performed on an OrientecRTC-1225A (Tokyo, Japan) with a model-U-4300 using a JIS 3-dumbbell as the standard sample and a crosshead speed of 100 mm/min.

2.3.3. Thermal Properties

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Rigaku Thermo-Plus DSC-8230 (Tokyo, Japan) at 10 °C/min from -120 to 200 °C under an Ar atmosphere. Approximately 9.5 mg of each PUIE was weighed and sealed in an aluminum pan. The samples were rapidly cooled to -120 °C and then heated to 200 °C at 10 °C/min.

Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed on a Seiko Instruments DMS 6100 (Chiba, Japan) at 5 °C/min over -100 °C to 300 °C at 20 Hz under a N_2

atmosphere.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Seiko Instruments TG/DTA6200 device (Chiba, Japan) at a heating rate of 10°C/min from 30 to 500°C under a N₂ atmosphere.

2.3.4. Molecular Calculations (Gaussian)

Molecular calculations were carried out using the Gaussian09W program at the B3LYP/6-31G(d) level. The resulting molecular models were visualized using Gauss View 5.0.

3. Results and Discussion

Expression of Thermoplasticity

The definition of a thermoplastic elastomer in JIS appears to be the following: “A polymer, or blended polymer, showing a vulcanized rubber-like nature at the operating temperature that can be processed and reprocessed to recover the polymer, or blended polymer, at high temperature.” Currently, there is no defined test method for evaluating thermoplasticity. Therefore, we defined thermoplasticity as follows: “An elastomer showing elasticity at the operating temperature that can be reprocessed at higher temperatures. Moreover, the nature of the reformed elastomer must demonstrate the same properties as the original material.”

Synthesis of the PUIEs was carried out using various raw materials and the PUIE films fused during the process of imidization. A heating test was carried out on the PUIE films (**Figure 1**). The PUIE films that contained ODPA became fused, whereas the PMDA-containing PUIEs burned and carbonized. This suggests that thermoplasticity only appears in the PUIEs that contained ODPA as the acid anhydride. To confirm the thermoplasticity of PUIEs synthesized with ODPA, a press molding was carried out. Then, tests for the chemical and physical properties (swelling test, tensile test, DSC, DMA, and TGA) of the PUIEs before and after the molding were carried out.

The swelling rate and T_g values of PUIEs both before and after the molding were nearly identical (**Table 2**). **Figures 2-4** show the stress-strain curves, $\tan\delta$, and $T_{5 \text{ and } 50}$, respectively. The stress-strain curves, $\tan\delta$, and $T_{5 \text{ and } 50}$ of the PUIEs both before and after the molding were also identical.

Table 3 shows that the PUIEs expressed thermoplasticity. It has been suggested that the structure of ODPA in the PUIEs is related to the thermoplasticity. Therefore, to clarify correlation between the thermoplasticity and the structure of the acid anhydride raw material, the molecular orbitals of the PUIEs were calculated using the Gaussian program. ODPA, PMDA, ODPA-containing PUIE, and PMDA-containing PUIE were used as the model chemical compounds. **Figure 5** and **Figure 6** show the calculated results. The flexibility of the PMDA molecule, which has an aromatic ring and an imide group in the same plane, is relatively low and the molecule is fairly restrained. In contrast, the flexibility of the ODPA molecule, which has an oxygen atom between the two

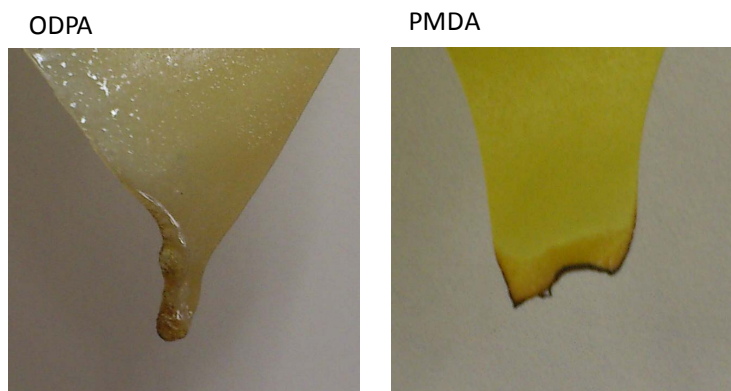


Figure 1. Heating test of PUIEs: PUIE-ODPA and PUIE-PMDA.

Table 2. Synthesis of PUIEs.

Sample	Swelling rate ^a (%)	T_g^b (°C)	T_5^c (°C)	T_{50}^c (°C)
Before ODPA-PTMG	235	-26	352	432
After ODPA-PTMG	213	-25	350	433
Before ODPA-PCL	175	52	324	417
After ODPA-PCL	173	50	320	417
Before ODPA-PCD	169	62	328	374
After ODPA-PCD	157	64	328	374

^aMeasurement conditions: benzene solvent at room temperature ($23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) for 24 h; ^bDSC was performed at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from -100°C to 300°C under an Ar atmosphere; ^cTGA was performed at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from 30°C to 500°C under a N_2 atmosphere.

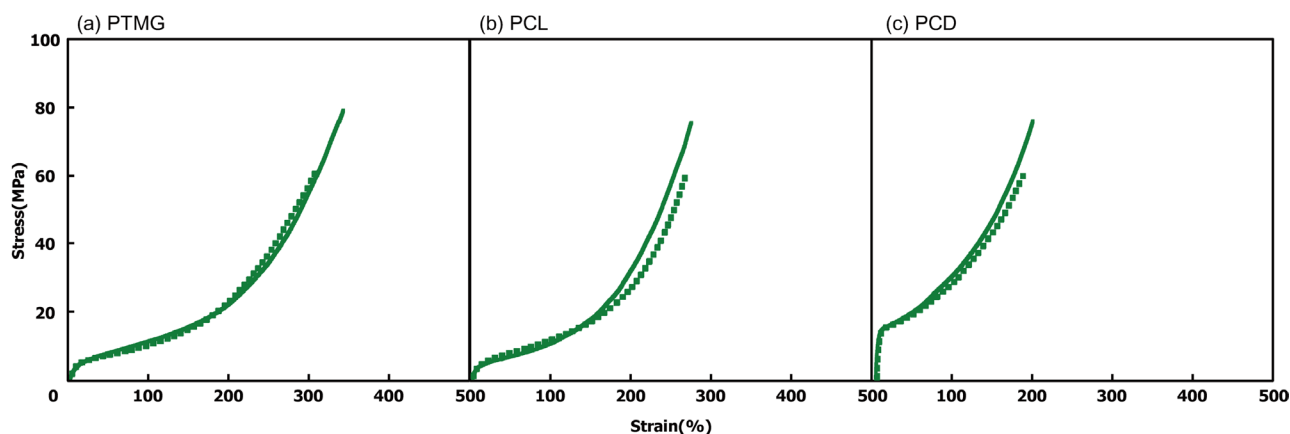


Figure 2. Tensile tests (stress-strain curves) of the PUIEs: solid line (before PUIE-ODPA) and dotted line (after PUIE-ODPA).

aromatic rings, is relatively high and the molecule is not restrained (**Figure 5**). Moreover, the flexibility of the PUIE is restrained by the π - π interactions between the diamine (ODA) and the aromatic ring. The expression of thermoplasticity for the ODPA-containing PUIE is thought to be related to the flexibility of the PUIE molecule, and this flexibility results from the molecular structure of ODPA (**Figure 5**). This concept of thermoplasticity is supported by the swelling tests and the DMA results as well.

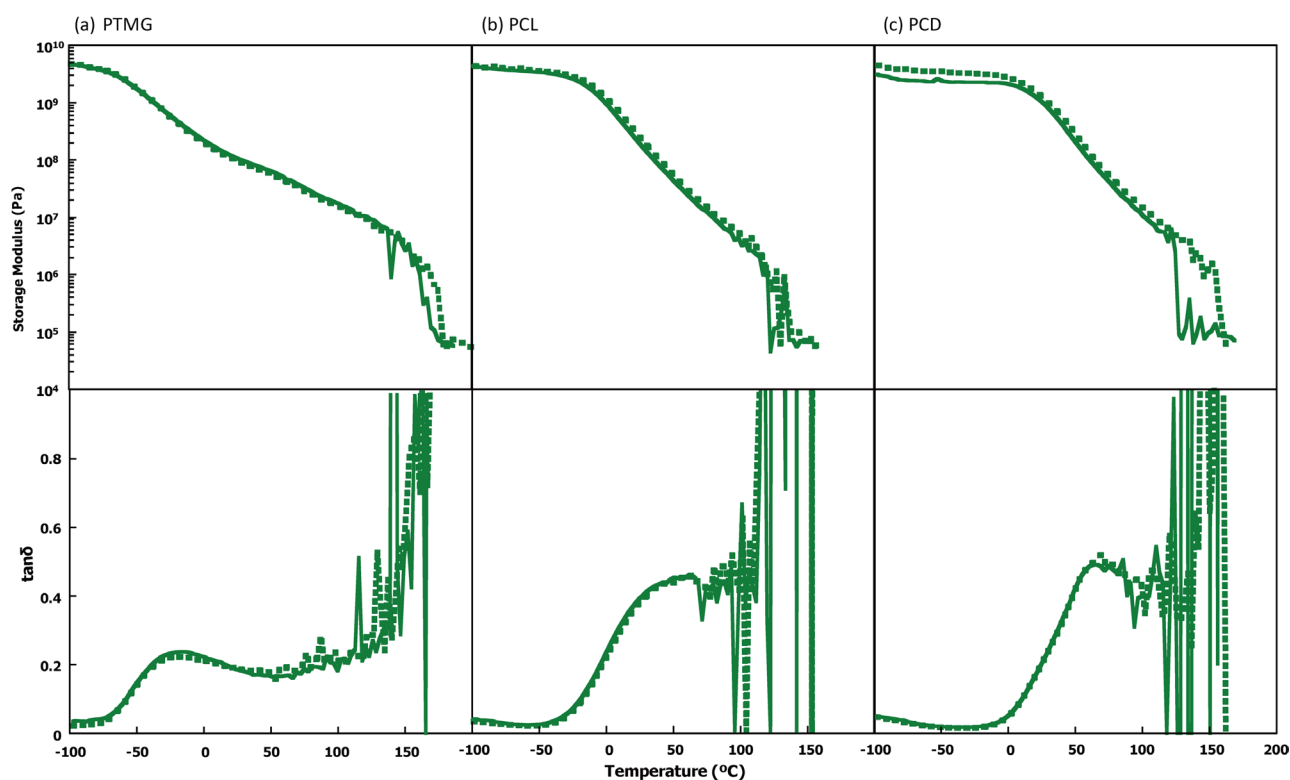


Figure 3. Storage modulus and $\tan \delta$ of the PUIEs as a function of temperature: solid line (before PUIE-ODPA) and dotted line (after PUIE-ODPA).

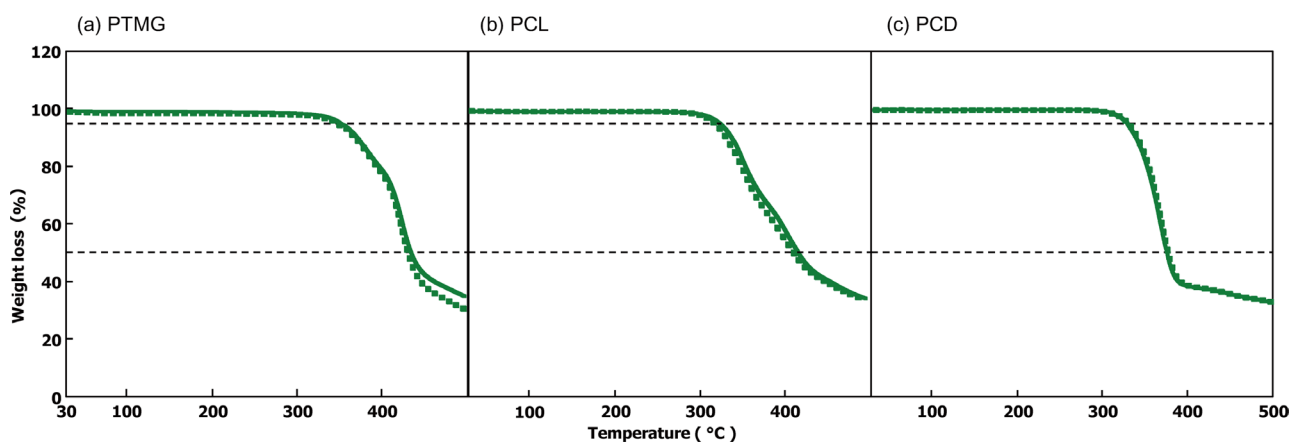


Figure 4. TGA curves of the PUIEs: solid line (before PUIE-ODPA) and dotted line (after PUIE-ODPA).

Table 3. Expression of the thermoplasticity of PUIEs.

Sample	Thermoplasticity ^a
ODPA-PTMG	○
PMDA-PTMG	×
ODPA-PCL	○
PMDA-PCL	×
ODPA-PCD	○
PMDA-PCD	×

^a○: Thermoplasticity, ×: No Thermoplasticity.

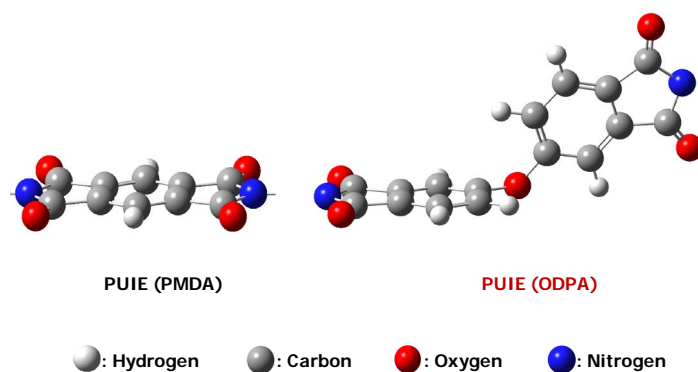


Figure 5. Molecular models of ODPA and PMDA.

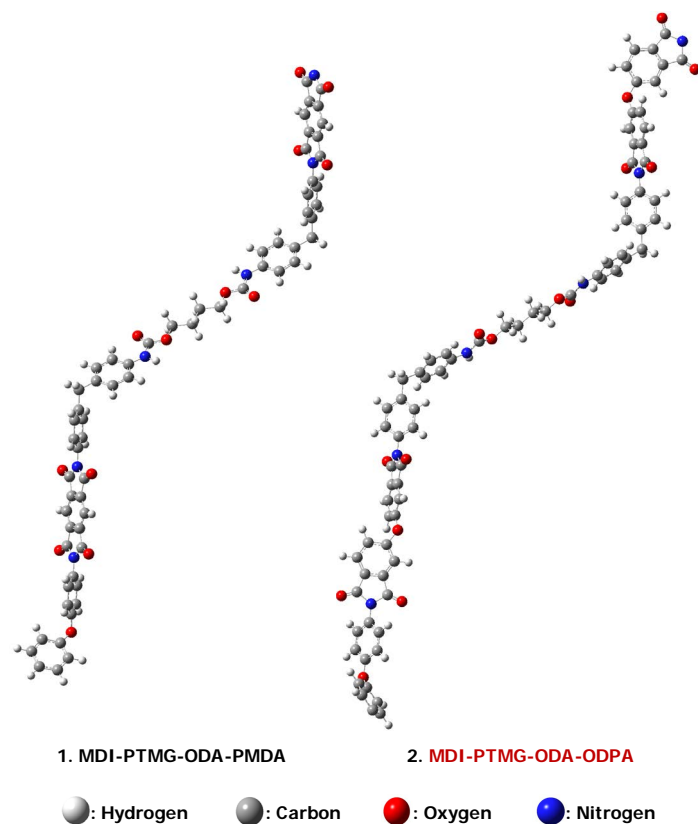


Figure 6. Molecular models of ODPA-containing PUIE and PMDA-containing PUIE.

4. Conclusion

The expression of PUIE thermoplasticity for the various PUIEs synthesized by solution-phase polymerization was investigated. The thermoplasticity of ODPA-containing PUIEs was identified by the heating tests, swelling tests, tensile tests, DSC, DMA, and TGA of the PUIEs both before and after a molding treatment. We found that using ODPA as the acid anhydride greatly increased the thermoplasticity of the synthesized PUIE. The knowledge obtained in this study will be useful for designing TPUIEs for various applications.

Acknowledgements

The authors are grateful to Mr. Tomohiro Nishio for taking measurements using dynamic mechanical analysis.

References

- [1] Jeon, J.Y. and Tak, T.M. (1996) Synthesis and Characterization of Block Copoly(urethane-imide). *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 763-769. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961031\)62:5<763::AID-APP7>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961031)62:5<763::AID-APP7>3.0.CO;2-U)
- [2] Zuo, M. and Takeichi, T. (1997) Novel Method for the Preparation of Poly(urethane-imide)s and Their Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **35**, 3745-3753. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199712\)35:17<3745::AID-POLA14>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199712)35:17<3745::AID-POLA14>3.0.CO;2-D)
- [3] Zuo, M., Xiang, Q. and Takeichi, T. (1998) Preparation and Properties of Novel Poly(urethane-imide)s. *Polymer*, **39**, 6883-6889. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00179-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00179-7)
- [4] Asai, K., Onouchi, Y., Inoue, S. and Okamoto, H. (1998) First Evidence of Polyimide Elastomer Prepared from Polyurea and Pyromellitic Dianhydride. *Chemistry Letters*, **3**, 227-228. <https://doi.org/10.1246/cl.1998.227>
- [5] Zuo, M. and Takeichi, T. (1999) Preparation and Characterization of Poly(urethane-imide) Films Prepared from Reactive Polyimide and Polyurethane Prepolymer. *Polymer*, **40**, 5153-5160. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00726-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00726-5)
- [6] Takeichi, T., Yamazaki, Y., Ito, A. and Zuo, M. (1999) Preparation and Properties of Porous Polyimide Films Prepared by the Pyrolysis of Poly(urethane-imide) Films. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **12**, 203. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.12.203>
- [7] Philip Gnanarajan, T., Padmanabha Iyer, N., Sultan Nasar, A. and Radhakrishnan, G. (2002) Preparation and Properties of Poly(urethane-imide)s Derived from Amine-Blocked-Polyurethane Prepolymer and Pyromellitic Dianhydride. *European Polymer Journal*, **38**, 487. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(01\)00216-6](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(01)00216-6)
- [8] Lin, M.F., Shu, Y.C., Tsen, W.C. and Chuang, F.S. (1999) Synthesis of Polyurethane-Imide (PU-Imide) Copolymers with Different Dianhydrides and Their Properties. *Polymer International*, **48**, 433-435. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199906\)48:6<433::AID-PI161>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199906)48:6<433::AID-PI161>3.0.CO;2-1)
- [9] Asai, K., Inoue, S. and Okamoto, H. (2000) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **38**, 715-723. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000215\)38:4<715::AID-POLA6>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<715::AID-POLA6>3.0.CO;2-8)
- [10] Takeichi, T., Yamazaki, Y., Fukui, T., Matsumoto, A. and Inagaki, M. (2000) Preparation and Characterization of Porous Carbonized Films by the Pyrolysis of Poly(urethane-imide) Films. *Tanso*, **195**, 388-394. <https://doi.org/10.7209/tanso.2000.388>
- [11] Takeichi, T. and Arimatsu, K. (2001) Preparation and Properties of Poly(urethane-imide) Films from Polyether Polyol: An Attempt to Nanoporous Polyimide Films. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **14**, 67-72.

- <https://doi.org/10.2494/photopolymer.14.67>
- [12] Liu, J. and Ma, D. (2002) Study on Synthesis and Thermal Properties of Polyurethane-Imide Copolymers with Multiple Hard Segments. *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 2206-2215. <https://doi.org/10.1002/app.10421>
- [13] Takeichi, T., Ujiie, K. and Inoue, K. (2005) High Performance Poly(urethane-imide) Prepared by Introducing Imide Blocks into the Polyurethane Backbone. *Polymer*, **46**, 11225-11231. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.075>
- [14] Qiu, F., Yang, D. and Li, P. (2009) Synthesis, Characterization, and Thermooptical Properties of Poly(Urethane-Imide) Based on Azo-Disperse Dye in Its Side Chains. *Iranian Polymer Journal*, **18**, 651-661.
- [15] Kogiso, T. and Inoue, S. (2010) Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-Imide. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 242-248. <https://doi.org/10.1002/app.31126>
- [16] Zang, L., Han, X., Xiao, W. and Li, J. (2011) Synthesis and Property Study of a New Polyurethane-Imide. *Huagong Jinzhan*, **30**, 2491-2494.
- [17] Sang, X., Wang, R., Chen, X., Zang, L., An, M. and Shen, Y. (2011) A Review on Synthesis and Property of Polyurethane-Imide. *Advanced Materials Research*, **284**, 1746-1749. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1746>
- [18] Ueda, T., Nishio, T. and Inoue, S. (2017) Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, **7**, 47-60. <https://doi.org/10.4236/ojopm.2017.74004>
- [19] Salary, J. and Smith, C.H. (1975) Polyurethane/Imide Modified Foam. *Journal of Cellular Plastics*, **11**, 262. <https://doi.org/10.1177/0021955X7501100505>
- [20] Sang, X., Chen, X., Hou, G. and Yu, S. (2011) Preparation and Properties of Rigid-Polyurethane-Imide Foams. *Advanced Materials Research*, **150**, 1119.
- [21] Muller-Cristadoro, A. and Prissok, F. (2014) Method for Production of Polymer Foams Comprising Imide Groups. U.S. Pat. Appl. Publ, US 20140042356 A1.
- [22] Wang, Y., Tian, H., Bian, Q., Xiang, A., Ge, X. and Liu, G. (2015) Effect of Trolamine and Dibutyltin Dilaurate on the Structure and Properties of Polyurethane-Imide Foams. *Cellular Polymers*, **34**, 119-135.
- [23] Yeganeh, H., Barikani, M. and Noei Khodabadi, F. (2000) Synthesis and Properties of Novel Thermoplastic Poly(urethane-imide)s. *European Polymer Journal*, **36**, 2207-2211. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00284-0)
- [24] Jiang, B., Hao, J., Wang, W., Jiang, L. and Cai, X. (2001) Synthesis and Thermal Properties of Poly(urethane-imide). *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 773-781. <https://doi.org/10.1002/app.1494>
- [25] Yeganeh, H. and Shamekli, M.A. (2004) Poly(urethane-imide), a New Generation of Thermoplastic Elastomers with Enhanced Thermal Stability. *Polymer*, **45**, 359-365. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.006>
- [26] Tai, M.-H., Huang, S.-H., Liu, S.-J., Chen, C.-J., Chen, P.-J. and Chen, S.-H. (2008) Synthesis and Properties of Poly(urethane-imide) Interpenetrating Network Membranes. *Desalination*, **233**, 191-200. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.042>
- [27] Li, Z., Xu, T., Sun, J., Zhang, F., Sun, B. and Wang, Z. (2008) Preparation and Properties of Polyurethaneurea-Imide Elastomer. *China Synthetic Rubber Industry*, **31**, 312.
- [28] Gnanasekaran, D. and Reddy, B.S.R. (2011) Synthesis and Characterization of Poly(urethane-imide) POSS Nanocomposites. *Nanotechnology Conference and*

Expo, Boston, 13-16 June 2011, Vol. 1, 445-448.

- [29] Xu, T., Yan, W., Wang, S.-J., Li, Z.-F., Sun, B.-Q. and Wang, M.-X. (2008) Synthesis of Polyurethane Modified Bismaleimide (UBMI) and Polyurethane-Imide Elastomer. *Journal of Polymer Science*, **26**, 117.
- [30] Mifune, Y., Nishio, T., Shibata, J. and Ueda, Y. (2010) Jpn. Kokai Tokyo koho JP 201022567.
- [31] Song, J., Chen, G., Wu, G., Cai, C., Liu, P. and Li, Q. (2011) Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resin/Poly(urethane-imide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, **22**, 2069-2074. <https://doi.org/10.1002/pat.1722>
- [32] Patel, B.P., Patel, H.S. and Patel, D.B. (2011) Glass Reinforcement of Epoxy Resin Based Poly(urethane-imide)s. *International Journal of Plastics Technology*, **15**, 163-173. <https://doi.org/10.1007/s12588-012-9021-9>
- [33] Gui, D., Gao, X., Hao, J. and Liu, J. (2014) Preparation and Characterization of Liquid Crystalline Polyurethane-Imide Modified Epoxy Resin Composites. *Polymer Engineering & Science*, **54**, 1704-1711. <https://doi.org/10.1002/pen.23712>