

主論文

有機イソシアナートを構成成分とするポリマーの高機能化および高性能化に関する研究



—高電歪性ポリウレタンおよび高性能イミドエラストマーの新規合成—

平成12年

愛知工業大学 応用化学科

機能材料研究室

浅井 清次

目次

第1章 緒 論

1.1 はじめに	1
1.2 有機イソシアナートを構成成分とするポリマー	
1.2.1 概説.....	3
1.2.2 特性、用途および課題.....	5

第2章 10^7 Pa オーダーの低い弾性率を有するポリマーの電歪特性

評価方法の確立

2.1 緒言.....	7
2.2 実験.....	7
2.3 結果および考察.....	9
2.4 結論.....	15

第3章 ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)を構成成分とする

ポリエーテル系ポリウレタンエラストマーの電歪挙動

3.1 緒言.....	17
3.2 実験.....	17
3.3 結果および考察.....	20
3.4 結論.....	33

第4章 MDI あるいはトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを

構成成分とする高電歪性ポリエステル系ポリウレタンエラス

トマーの新規合成

4.1 緒言.....	35
4.2 実験.....	35
4.3 結果および考察.....	37

4.4	結論.....	52
第5章	MDI およびトリレンジイソシアナート(TDI)を構成成分とする高性能イミドエラストマーの新規合成	
5.1	緒言.....	53
5.2	実験.....	56
5.3	結果および考察.....	59
5.4	結論.....	69
第6章	高性能イミドエラストマーの物性におよぼすジイソシアナー トの影響	
6.1	緒言.....	70
6.2	実験.....	70
6.3	結果および考察.....	71
6.4	結論.....	81
第7章	高性能ハイブリットイミドエラストマーの新規合成およびそ の物性	
7.1	緒言.....	83
7.2	実験.....	83
7.3	結果および考察.....	86
7.4	結論.....	92
第8章	総括.....	93
	参考文献および脚注.....	96
	論文リスト.....	101
	謝辞	

第1章 緒論

1.1 はじめに

フェノール樹脂「ベークライト」が合成ポリマーとして米国の Bakeland によりはじめて工業化されたのは、1907 年である。ベークライトはフェノールとホルマリンとの縮合重合により合成される熱硬化性の分岐状のポリマーであり、現在でも幅広く使用されている合成ポリマーである。また、線状のポリマーとしてはじめて工業化されたのは、1913 年である。ドイツのエルベルフェルダール染料工場で、合成ゴム「メチルゴム」が僅かではあるが生産された。これは 2, 3-ジメチルブタジエンをアニリンで重合させたものであった。ドイツの Staudinger により、原子が主原子価によってつながったポリマー（巨大分子）であるという概念が確立されたのが 1930 年代初頭であるので、合成ポリマーがはじめて工業化された 1910 年前後では、ポリマーが分子量の極めて大きな化合物であることは明らかにされていなかった時期である。1930 年前後に、ポリ塩化ビニル（1928 年）、ポリスチレン（1930 年）、およびポリブタジエン（1931 年）の製造が相次いで工業化された。Staudinger のポリマーの概念が確立される時期には、米国の Carothers によるポリアミド(ナイロン)の発明があり、1938 年に工業化され、合成ポリマーが日常生活の必需品として使用される契機となった。

有機ジイソシアナートを構成成分とするポリマーの研究が開始されたのは 1930 年代後半以降である。ドイツの Otto Bayer が、ナイロンに対抗するポリマーとして有機ジイソシアナートとグリコールとの付加重合反応によりポリウレタンを開発した。現在では、汎用プラスチックと呼ばれる 1 群のポリマーをはじめとして、スーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれるポリマーまで、基本組成で約 50 種におよぶ合成ポリマーが生産されている。1998 年 1 年

間で、世界で生産された合成ポリマーは 1 億 4, 430 万トンにのぼり、日本での 1 人あたりの消費量は 86.47 Kg/Y となっている。合成ポリマーの最大の消費国は米国で、1 人あたりの消費量は 145 Kg/Y (1997 年) となっているが、140 Kg 台でほぼ飽和している。1998 年現在地球の人口は約 60 億人であるので、米国なみに消費すると約 9 億トンの合成ポリマーを生産する必要がある。しかし、先進国での合成ポリマーの大量消費に伴い、製品使用後の廃棄物としての処理、原料ソース、末端製品の生態系への影響、生産時の副産物処理などの大きな問題が発生してきた。1990 年代以降は新規な基本組成を持ったポリマー合成の工業化はなされていない。多様なマーケットニーズにも、既存ポリマーを組み合わせるブレンドあるいは化学反応をともなうアロイの技術が進むにともない、既存のポリマーを基本とした組成あるいはそのマイナーチェンジの組成で対応できる時代となった。さらに、製品使用後の廃棄物処理におけるダイオキシンの問題あるいは原料ソースとも関るリサイクルの問題からフィルム用のポリ塩化ビニルあるいはバンパー用のポリウレタンはいずれもポリオレフィンに替るといった合成ポリマーの淘汰の時代でもある。このような時代に応えうるポリマーの合成研究の基本は、量の問題を質で解決することである。例えば、現在の生産量で、全世界の需要を満たすためには、製品寿命を 9/1.44 すなわち 6.25 倍すれば良いことになる。言い換えれば、製品の高耐久化に関する質の課題となる。また、自己判断機能を有する高密度に集積された高機能材（例：人間の脳など）により、量を増加させることなく、多様なマーケットニーズに対応できるようにすることでもある。これも製品の高機能化に関する質の課題である。さらに、質の課題としては、原料ソースから製品の安全性、廃棄物処理までの一貫した生産技術変革の課題がある。この課題の解決の方向として炭酸ガスから出発して炭酸ガスに戻る技術があるが、この技術は遺伝子操作の技術と深く関りあいを持つものと考えられ、生産工場そのものが従来の集積

型から天然農産物に近い分散型への転換も予想される。しかし、本研究では、社会的要請に対応しうるポリマーの合成研究の基本的な課題は、既存のポリマーを基本とした組成あるいはそのマイナーチェンジの組成でのポリマーの高機能化あるいは高性能化（あるいは高耐久化）にあると位置付け、ポリマーの合成研究を行うこととした。

有機ジイソシアナートは高い反応性に基づき様々な種類の結合を形成し得る特性を持つモノマー成分（ポリマーの構成成分）である。有機ジイソシアナートを構成成分とする主なポリマーはポリウレタン（ポリウレタウレタンを含めた総称）であり、ここ数年電気および光学の分野での機能の発見および発明が著しく進んだポリマーでもある。また、ポリウレタンは耐熱性あるいは耐候性などの耐久性に限界があり、有機ジイソシアナートを構成成分とするが、ウレタン結合とは異なる結合をもつ高性能ポリマーの研究も社会的要請に応える一つの研究であろう。そこで、本論文では、ポリウレタンの高機能性の長所と耐久性の短所とに着目し、高電歪性ポリウレタンの新規合成および有機ジイソシアナートの多様な反応性に基づいた高性能ポリイミドエラストマーの新規合成を目的に研究を行い、得られた結果について述べる。

1.2 有機ジイソシアナートを構成成分とするポリマー

1.2.1 概説

有機ジイソシアナートを構成成分とする主なポリマーはポリウレタンである。ポリウレタンは有機ジイソシアナートおよびその誘導体であるポリイソシアナートと水酸基あるいはアミノ基などを有する活性水素化合物との重合反応により得られる。有機ジイソシアナートとしては、ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)およびトリレンジイソシアナート(TDI)が主として使用される。世界での1997年の生産量はMDIで年間200万トン、TDIで120万トンとなっ

ている。また、塗料あるいは接着剤などで無黄変性が要求される一部の用途に対して、ヘキサメチレンジイソシアナートまたはイソホロンジイソシアナートなどの脂肪族または脂環式ジイソシアナートが使用される。活性水素化合物の組成は、用途分野にしたがい設計される。例えば、製品密度が 0.1 g/cm^3 以下で気泡を含む、いわゆるウレタンフォームにはポリオキシプロピレングリコール (PPG) を主体とした PPG 系ポリオールが使用され、高強度が要求され、製品密度が 1 g/cm^3 を越えるエラストマーには、ポリオキシテトラメチレングリコールあるいはポリカーボナートジオールなどが使用される。このように、ポリウレタンは様々なニーズに応じ、幅広く組成を設計できるポリマーである。またポリウレタンの他の特長として成型加工上の多様性がある。熱可塑性タイプから、熱硬化性あるいは常温または低温硬化性タイプ、熱あるいは水分に感応する潜在硬化性タイプ、分単位でモノマーからポリマーを得ることが出来る反応射出成型 (RIM) タイプ、さらにゴム成型と同一のミラブルタイプに至るまで幅広く実用化されている。このような成型加工上の多様性はマーケットニーズへの柔軟な対応を可能とするもので、ポリウレタンの用途拡大に大きく寄与するところとなっている。これらの特長は有機ジイソシアナートの高い反応活性に基づくものであろう。

有機ジイソシアナートを構成成分とする他のポリマーとしては、イソシアナートがトリマー化して得られるポリイソシアヌレート、イソシアナートをダイマー化したのち、脱炭酸ガスにより得られるポリカルボジイミド、カルボン酸あるいはカルボン酸無水物と反応して得られるポリアミドイミドがある。

以上、ポリウレタンの特長あるいはポリイソシアヌレートなど、他のポリマーの組成から考察すると、有機ジイソシアナートを構成成分とするポリマーの合成は有機ジイソシアナートのもつ高い反応活性に大きく依存していることがよく理解できる。

1.2.2 特性、用途および課題

ポリウレタンの1993年から1997年までの5年間における平均成長率は6%台となっており、世界での1997年の生産量は718万トンである。その特性にはスポンジ状の海绵体から、軽石、皮革、木材、漆、にかわ、ガラス、鋼板、ゴム、アスファルトに至るまでの天然素材を代替しうる機能が含まれており、その用途はこれらの天然素材に替わるものとなる。また、断熱材の低密度化、繊維の弾性化あるいは結合材の易崩壊化など天然素材には見られない機能を付与できるのもポリウレタンの大きな特長である。近年、消費量が特に伸びている分野は、断熱建材、無溶剤あるいは水系のコーティング材または接着剤、ホルムアルデヒドの発生のない結合材、人工皮革、弾性繊維などの分野であろう。1980年前後より、ポリウレタンは抗血栓材料として盛んに開発研究がなされ、ポリウレタン人工心臓として *in situ* の実用試験も実現されたが、毛細血管での血栓および長期使用時の血栓の問題が解決されていない。合成ポリマーによる *in situ* の人工臓器の研究は遺伝子操作の技術の進展にともない大きな転機を迎えており、クローン技術の発展を考慮すると、将来、ポリウレタンが *in situ* の人工臓器として使用されることはないと考えられる。1992年、米国で一般的に使用されている汎用ポリウレタンに、従来の無機圧電材料を越える高電歪性と言う新たな機能が見出された。また、有機ジイソシアナートと反応しうるものであればどんな化合物でもポリウレタンに導入することができる利点を生かした新規の機能性ポリマーの研究も盛んに行われ、高屈折率を示す材料あるいは非線形光学材料などが開発されている。このように、ポリウレタンは従来から持っている機能に新たな機能を付加することができ、様々な機能を集積することが可能なポリマーである。

有機ジイソシアナートを構成成分とする他のポリマーとして、ポリイソシアヌレート、ポリカルボジイミドおよびポリアミドイミドなどがある。これらの

用途はいずれも不燃性あるいは難燃性が要求される。ポリイソシアヌレートあるいはポリカルボジイミドは不燃建材としてアスベスト代替またはガラス繊維断熱材代替用に開発されている。ポリアミドイミドは絶縁難燃材として開発されている。いずれも、有機ジイソシアナートを高耐久性材料に応用したポリマーであり、有機ジイソシアナートの高い反応活性がポリマー設計のベースとなっている。

有機ジイソシアナートを構成成分とするポリマーの社会的ニーズである高機能化および高性能化への潜在的な対応力が非常に高いことを明らかにした。この研究では、有機ジイソシアナートの高い反応活性を長所として生かすことをベースに、高電歪性ポリウレタンの新規合成と高性能性エラストマーを得るための新しい合成法の確立、さらにその合成法に基づいた組成の複合化を目的とし、その新規合成を具体的な課題とした。

第2章 10⁷ Pa オーダーの低い弾性率を有するポリマーの電歪特性評価方法の 確立

2.1 緒言

天然ゴムの電歪挙動は、1880年に Röntgen により見出されている¹。また圧電効果は1901年に Ashton が確認しており²、ゴムに関する電歪あるいは圧電現象は古くから知られている。しかし、ゴムの電歪挙動あるいは圧電効果に関して、定量的な議論がなされ、その実用性が注目されるようになったのは、1969年に河合により、延伸分極化したポリフッ化ビニリデンに著しい圧電効果が見い出されてからである³。クロロプレンゴムの電歪定数は 6.56×10^{-17} (m^2/v^2) で、その値はカーボンブラックを配合すると2桁大きくなることがわかっているが⁴、一般にゴムは強誘電体セラミックスあるいはポリフッ化ビニリデンのような圧電性材料とは異なり、単独で使用されることなくセラミックスとの連結剤としてのみ用いられてきた⁵。

ポリフッ化ビニリデンの圧電定数はセラミックスより1桁小さく、その応用範囲は限定されるが、近年可塑剤を添加し弾性率を10⁷ Paのオーダーまで下げることにより、圧電定数を大きくする研究が行われるようになり^{6,7}、弾性率の低いゴムについても再評価がされるようになった^{8,9}。ポリウレタンエラストマー(PUE)もアクチュエータの素材 および 新しい圧電性材料として数多くの研究がなされてきたが¹⁰⁻²¹、電歪定数は最大値が 10^{-14} (m^2/v^2)、最小値は 10^{-18} (m^2/v^2) のオーダーにとどまっている。そこで、本章では、既知の値に見られる電歪定数の差について考察するとともに、簡単で信頼のおける測定方法を検討した。

2.2 実験

2.2.1 試薬

ポリ (3-メチルペンタメチレンアジペート) (PMPA) は (株) クラレ製クラレポリオール P-3010 (OH 価 37.2) を市販品のまま用いた。1,4-ブタンジオール (1,4-BD) およびトリメチロールプロパン (TMP) はナカライテスク (株) 製特級試薬を使用し、所定のモル比で混合液を作成したのち、モレキュラーシブス 3 Å で脱水したのち用いた。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) はナカライテスク (株) 製特級試薬を蒸留して用いた。

2.2.2 ポリウレタンエラストマー (PUE) の合成

プレポリマー法により 2 段階で合成した。組成モル比を PMPA/1,4-BD/TMP/MDI = 5.0/0.97/2.60/10.0 とし、まず最初に、PMPA (82.5 g, 0.0547 モル) と MDI (13.7 g, 0.109 モル) とを 80 °C で 3 時間反応させた。次に、80 °C で減圧脱泡し、反応器を乾燥アルゴンガスで常圧に戻し、あらかじめ TMP と 1,4-BD (モル比 = 1 : 4) とから調製した硬化剤 (2.45 g, 0.0547 モル) を混合した。混合物を再度減圧脱泡し、減圧状態を保ったまま、さらに 15 分間反応させた。140 °C に予熱した 200 mm x 200 mm x 2 mm のモールドに反応液を注入し、硬化シート試料 (硬化シート試料名: PMPA140) を作成した。硬化時間は 140 °C で 4 時間とした。脱型後、25 ± 3 °C にて 7 日以上熟成を行った。

2.2.3 電歪定数

電歪は物質に対して普遍的な現象と考えられており⁴、電歪定数はテンソルで表されるが、本研究では Newman あるいは Zhang らの研究と同様に電場の方向のみをあつかい^{15,16}、式 (1) で表される係数を電歪定数と定義した。

$$S = ME^2 \quad \text{--- (1)}$$

S: 歪み E: 電場強度 (V/m) M: 電歪定数 (m²/V²)

2.2.4 電歪測定における微小変位の検出方法

G. L. COLLINS CORP. 社製の差動トランス方式の Transducer assembly SS-203 DC 24V を使用し、微小変位を検出した⁵。一次コイルに加える交流電圧は 24V で、感度は $1 \text{ mV} = 0.117 \text{ } \mu\text{m}$ であった。コア軸の先端にはセラミックを使用し、先端は直接試料表面と接触する。試料への印加電圧には直流を使用し、直流安定化電源にインテックス（株）製の HIGH VOLTAGE DC SUPPLY V-710 を使用した。試料の両面に形成する電極の寸法は $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ とした。測定温度は $25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ とした。

2.3 結果および考察

平井らと同様の方法¹²、すなわち試料の電極形成方法をアルミニウム蒸着法（以下、蒸着法とする）により得られた一定電場強度下での電歪挙動を Fig. 1 に示す。測定は試料をプラス側の電極上に静置し行った（Fig. 2）。Fig. 3 にマイナス側より試料表面に 400 Pa の応力をかけ測定を行った結果を示す（以下、蒸着-圧着法とする。）。また、Fig. 4 には厚み 1 mm のアルミ板をシアノアクリレート系接着剤で試料表面に接着して電極を形成させ、測定を行った結果を示す（以下、アルミ板接着法とする。）。各々の方法について、式（1）を用い、電歪定数を算出し、その結果を Table 1 に示した。蒸着法での電歪定数は 10^{-14} (m^2/V^2) のオーダーで、平井らの値を再現した。試料 PMPA140 の圧縮弾性率は平井らの報告値（参考文献 12 : Table 2 の Sample No.6 および 11）から低く見積もって 1 MPa となるので¹²、 400 Pa の圧縮応力では厚み $2000 \text{ } \mu\text{m}$ の試料の収縮歪みは $0.8 \text{ } \mu\text{m}$ となる。蒸着法と蒸着・圧着法との電歪定数を比較すると、歪みに一桁の差（約 $20 \text{ } \mu\text{m}$ ）がある。 400 Pa の圧縮応力の影響は $1 \text{ } \mu\text{m}$ 程度であることから、蒸着法は試料が固定されていないために生ずる曲げあるいは浮きなどの誤差を生じる要因を内包していることが明らかとなった。

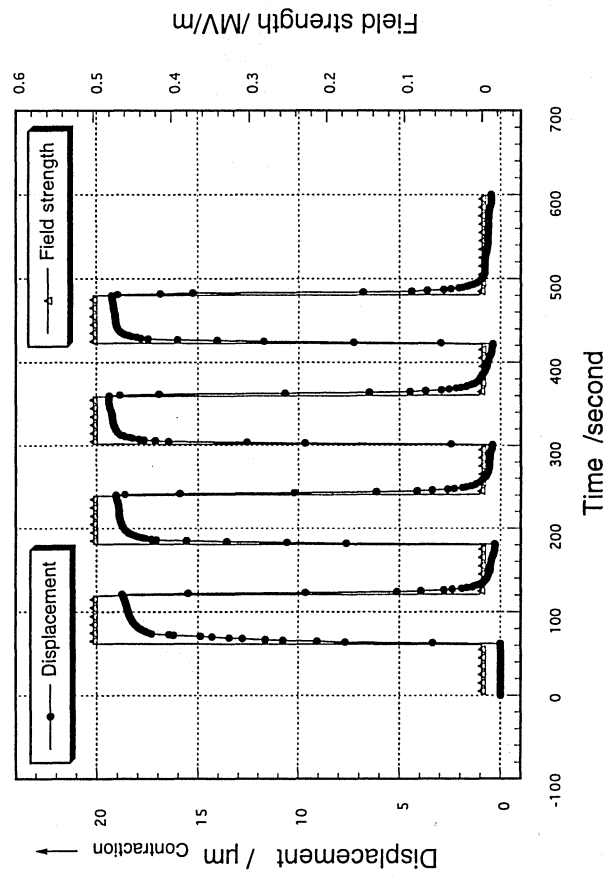


Fig. 1. Contraction displacement of PMPA140 as a function of time in 0.5 MV/m of field strength for the unconstrained sample. Both sides of the sample were metallized with aluminium. Thickness of the sample was 2000 μm .

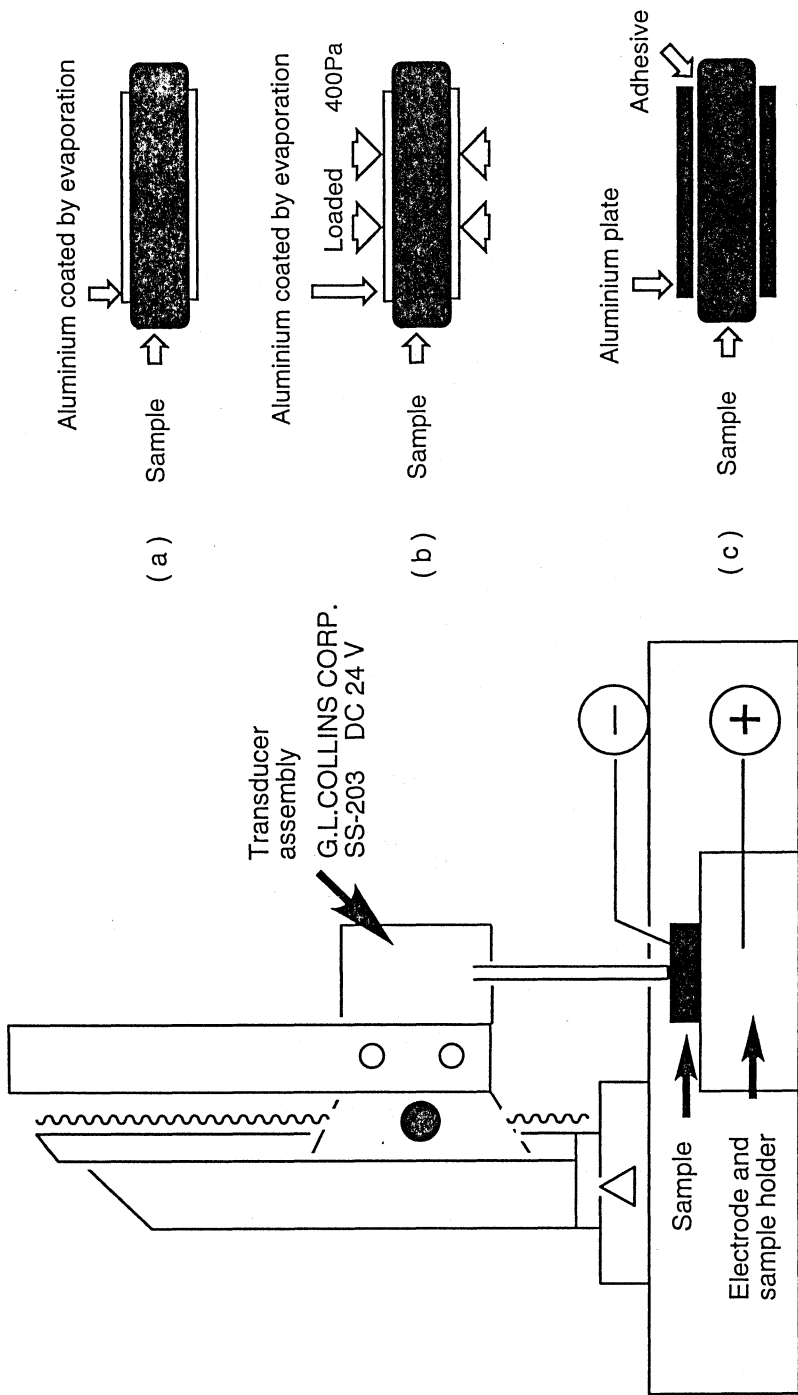


Fig. 2. Sample mounting for strain measurement: (a) metal coated, (b) metal coated and loaded, and (c) metal plate cemented.

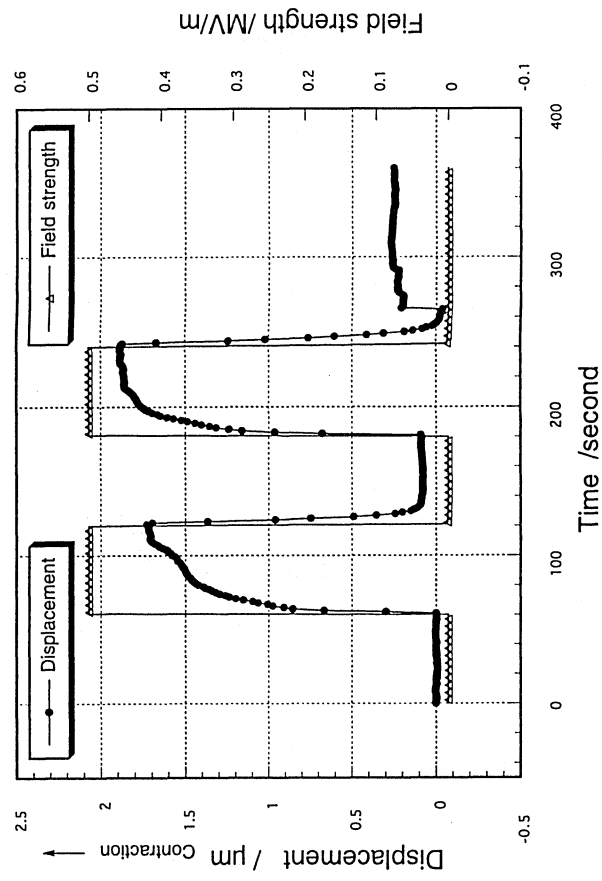


Fig. 3. Contraction displacement of PMPA140 as a function of time in 0.5 MV/m of field strength for the 400Pa-loaded sample. Thickness of the sample was 2000 μm .

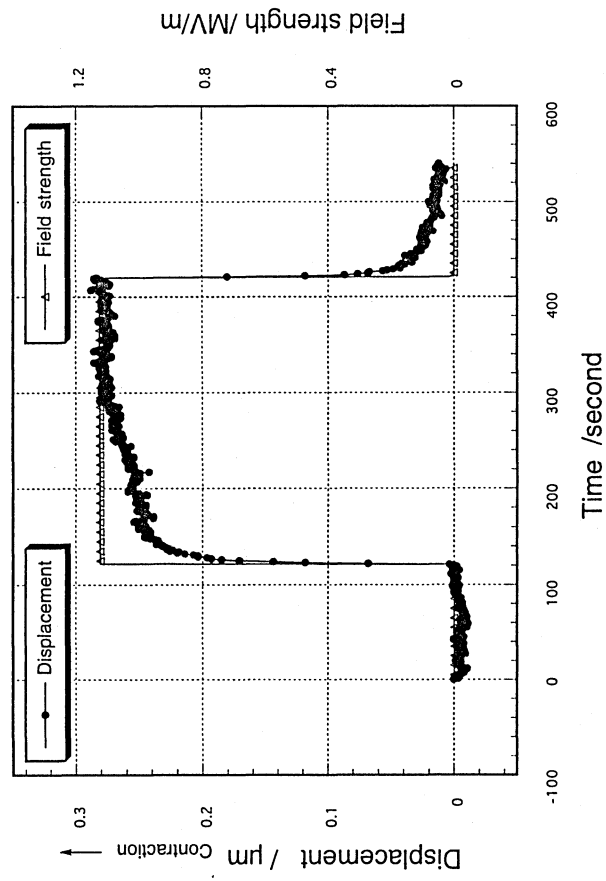


Fig. 4. Contraction displacement of PMPA140 as a function of time in 1.125 MV/m of field strength for the sample cemented with two aluminium plates using cyanoacrylate adhesives. Thickness of the sample was 2000 μm .

Table 1. Influence of the sample mounting and electrode forming method on electrostriction coefficients in PMPA based PUE

sample mounting method	electrode forming method	electrostriction coefficient (m^2/V^2)
unconstrained	metallized by Al evaporation	3.6×10^{-14}
loaded	metallized by Al evaporation	3.4×10^{-15}
cemented	Al plate	1.1×10^{-16}
cemented	Al plate	2.2×10^{-15} ^{a)}

^{a)} Recalculated using the equation (2)

また、アルミ板接着法は蒸着法での誤差を除去し、電場方向のみの歪みを検出できる。しかし、この方法でも表面が束縛されることからくる誤差を生じるが、圧縮弾性率への表面束縛の影響を考えた形状要因による補正を行うことにより、真の値に近い歪みを予測することは可能である。直方体のゴム試料（寸法：長さ = a、幅 = b、厚み（圧縮方向） = t）の両表面が束縛された圧縮弾性率は純一軸圧縮変形モデルすなわち変形時、a には歪みは発生せず、b に伸び、t に圧縮歪みが発生し、体積は不変となるモデルでは式（2）となる²²。

$$Y_c = 3 / 4 [Y_0 (1 + F^2)] \text{--- (2)}$$

Y_c : 両表面が束縛された時の見掛けの圧縮弾性率

Y_0 : 試料の圧縮弾性率

F : 形状ファクター $b/2t$

t : 直方体試料の厚み（圧縮方向）

b : 直方体試料の幅式

式（2）で、本研究で使用した試料の形状から $b = 15 \text{ mm}$ 、および $t = 2 \text{ mm}$ となり、 Y_c は Y_0 の 20 倍となる。この補正により算出したアルミ板接着法の電歪定数は蒸着・圧着法の値とほぼ一致し、この両方法を補間的に併用することにより、より信頼のおける電歪定数を得ることを可能とした。

2.4 結論

本研究では電歪の測定方法を検討した。電歪定数を得る方法を確立するためには曲げなど特に低弾性率の材料に認められる誤差を排除し、かつ表面の束縛の誤差も取り除かねばならないことが明らかとなった。この両者を満足させる方法として、試料表面に金などの金属で電極を形成し、400 Pa で圧着させる

方法とアルミニウム板を試料に接着させて電極を形成する方法とを補間的に併用することを見いだした。

第3章 ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を構成成分とするポリエーテル系ポリウレタンエラストマーの電歪挙動

3.1 緒言

ポリウレタンの電歪に関する研究は米国では、Newman¹⁵ (ラッツガー大)、Zhang^{16,17} (ペンシルヴァニア州立大) および Klingenberg^{19,20} (ウィスコンシン大) のグループによって行われており、また、日本では平井¹² (信州大) のグループによって行われている。本章では、これまでにまだどのグループでも行っていないポリウレタンのミクロ相分離構造、とくにウレタンセグメントにより構成されるハードドメインの構造と電歪との関連についての検討を行った。ハードドメインの構造の制御はソフトセグメントとして種々のポリエーテルグリコールを使用し、ポリウレタンの硬化生成温度を変化させることにより行った。また、ポリエーテル系としたのはウレタン結合のカルボニル基が赤外吸収スペクトルでエステル系のように他のカルボニル基と重なることなく観測できるためである。

3.2 実験

3.2.1 試薬

ポリオキシテトラメチレングリコール (PTG) はデュポン社製テラタン-2000 (OH 価 55.1) を、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) は三井化学 (株) 製 DIOL-2000 (OH 価 56.5) を、ポリオキシ-1,2-ブチレングリコール (PBG) は大日本インキ化学工業 (株) 製ハイプロックス BG-2000 (OH 価 58.7) を減圧下で加熱することにより脱水し用いた。

3.2.2 ポリウレタンエラストマー (PUE) の合成

プレポリマー法により2段階で合成した。PTG (193.8 g, 0.19 モル) と MDI

(47.64 g, 0.38 モル)とを 80 °Cで 2 時間反応させたのち、NCO%を JIS K 7301 にて測定し、計算値に対して 3%以内の値となっていることを確認し、さらに 1 時間反応させた。反応終了後、80 °Cで減圧脱泡し、反応器を乾燥アルゴンガスで常圧にもどし、あらかじめ TMP と 1,4-BD (モル比=1:4) とから調製した硬化剤 (8.565 g, 0.19 モル) を混合した。混合物を再度減圧脱泡し、減圧状態を保ったまま、さらに 15 分間反応させた。100 および 180 °Cに予熱した 200 mm x 200 mm x 2 mm のモールドに反応液を注入し、同一ロットの各々の温度での硬化シート試料を作成した。硬化時間は 100 °Cで 24 時間、180 °Cで 1 時間とした。脱型後、25±3 °Cにて 7 日以上 of 熟成を行った。また、電歪、誘電率および水分率測定用シート試料は 25±3 °Cにてデシケーター中に保管した。PPG および PBG からの PUE の調製は PTG と同じモル比で上述と同様の方法で行った。ただし、プレポリマーの反応時間はいずれも 80 °Cで 6 時間行った。Table 2 に試料番号 (No.)、用いたポリオール of 化学構造および硬化条件を示す。

3.2.3 誘電率測定

横河・ヒューレット・パッカード (株) 製 HP 4284A プレシジョン LCR メータ 20 Hz-1 MHz を使用した。試料の厚みは 2.05±0.05 mm で、電極直径は 38 mm、測定周波数範囲を 1 KHz から 1 MHz とし、25±2 °Cにて測定した。

3.2.4 水分率測定

京都電子工業 (株) 製 MKA-210/ADP-351 を使用した。試料の量は 1.5 g で加熱温度 160 °Cにて 30 分のパージ時間をとった。

3.2.5 粘弾性測定

(株) オリエンテック製のバイブロンにて、昇温速度を 2.5 °C/min、周波数を 10 Hz とし、-110 °Cから 250 °C の温度範囲で測定した。

Table 2. Compositoins and synthetic conditions of polyurethane elastomers

No.	Polyol			Curing (°C\hr)
	Chemical structure	Molecular weight	Content in PUE (wt %)	
PTG180	$\text{HO} - \left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n - \text{H}$	2040	77.5	180X1
PTG100				100X24
PBG180	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m - \text{X} - \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n - \text{H}$	1910	76.3	180X1
PBG100				100X24
PPG180	$\text{HO} - \left(\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m - \text{X} - \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n - \text{H}$	1990	77.3	180X1
PBG100				100X24

3.2.6 DSC 測定

理学電機（株）製 Thermo Plus DCS 8230 にて、昇温速度を 20 °C/min、試料の量を約 10 mg とし、アルゴン雰囲気にて-110 °Cから 250 °Cの温度範囲で測定した。

3.2.7 FT-IR 測定

日本分光（株）製 FT/IR-5300 を使用し、25 °Cにて ATR 法により測定した。

3.2.8 引張試験およびヤング率測定

（株）オリエンテック製 テンシロン RTC-1225A を使用した。引張速度は 100 mm/min とし、その他の条件は JIS K 6301 に準じた。ヤング率は伸長比が 1.05 から 1.25 の範囲の応力-歪み曲線から算出した。

3.3 結果および考察

ポリエーテル系 PUE のドメイン形成の電歪挙動への影響

PUE 試料の基本性状を Table 3 に応力-歪み曲線を Fig. 5 に示す。PTG および PPG を用いた PUE は 180 °Cで硬化させると透明になることから、高温硬化では相混合が促進されていると考えられる。また、誘電率は Table 3 に示すように、硬化温度および含水率の影響をうけない。

1.25 MV/m の一定直流電場を蒸着・圧着法で 120 秒試料に印加したときの電歪挙動を Figs. 6、7 および 8 に示す。また、算出された電歪定数を Table 4 に示す。アルミ板接着法では観測される歪みが 0.1 μm 以下と微小変位の限界値となるため、電歪定数の算出は行わなかった。ポリエーテルポリオール組成に関係なく、硬化温度が高い方が、電歪定数は大きくなることが明らかとなった。電場印加への応答は、Figs. 6、7 および 8 に示すように、PTG は速く、PPG および PBG は遅く、120 秒間でも歪みは一定ではない。

Table 3. Physical properties of polyetherpolyol based PUEs

No.	Appearance	Water content (wt%)	Dielectric constant					Young's modulus (MPa)
			1	10	100	300	1000 KHz	
PTG180	transparent	0.37	6.5	5.9	4.6	4.3	3.8	4.25
PTG100	opaque	0.38	6.6	6.1	4.8	4.4	3.9	4.56
PBG180	opaque	0.18	5.4	4.7	3.5	3.3	3.0	2.18
PBG100	opaque	0.15	5.8	4.9	3.7	3.5	3.1	2.54
PPG180	transparent	0.42	6.0	5.9	5.3	5.3	4.9	1.68
PBG100	opaque	0.35	6.5	6.4	5.8	5.7	5.3	1.71

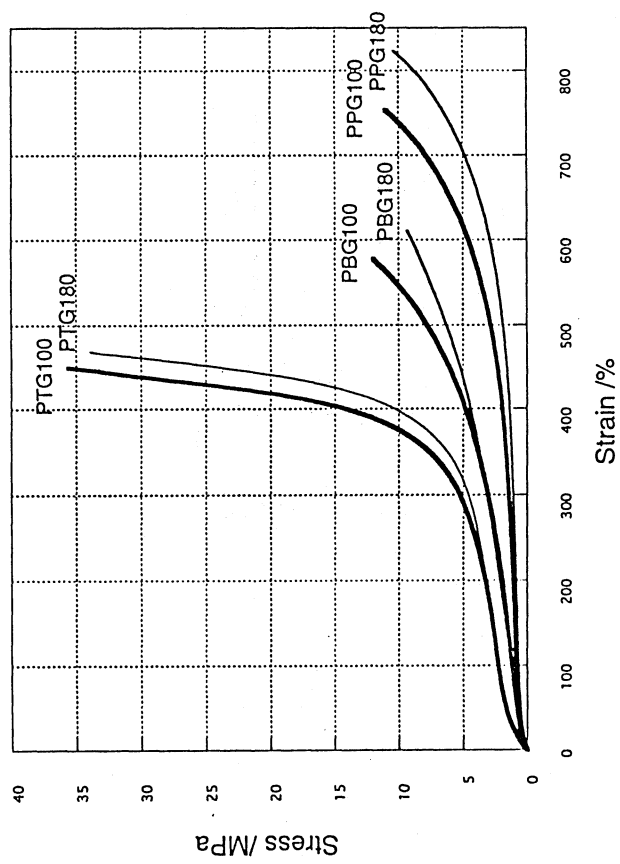


Fig. 5. Stress - strain curves for PTG , PBG and PPG polyurethane elastomers.

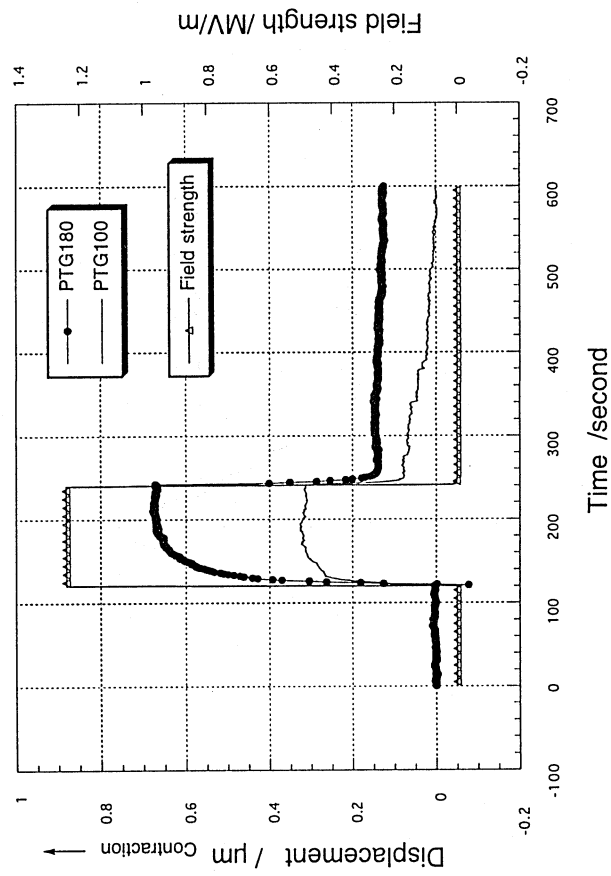


Fig. 6. Contraction displacement of PTG-PUEs as a function of time in 1.25 MV/m of field strength for the 400 Pa - loaded sample. Both sides of the sample were metallized with gold. Thickness of the sample was 2000 μm .

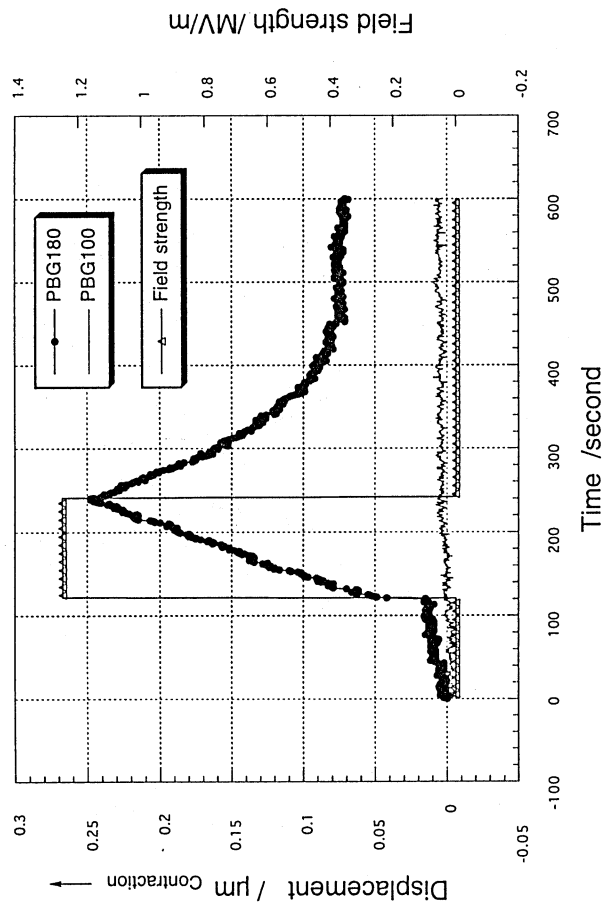


Fig. 7. Contraction displacement of PBG-PUEs as a function of time in 1.25 MV/m of field strength for the 400 Pa - loaded sample. Both sides of the sample were metallized with gold. Thickness of the sample was 2000 μm .

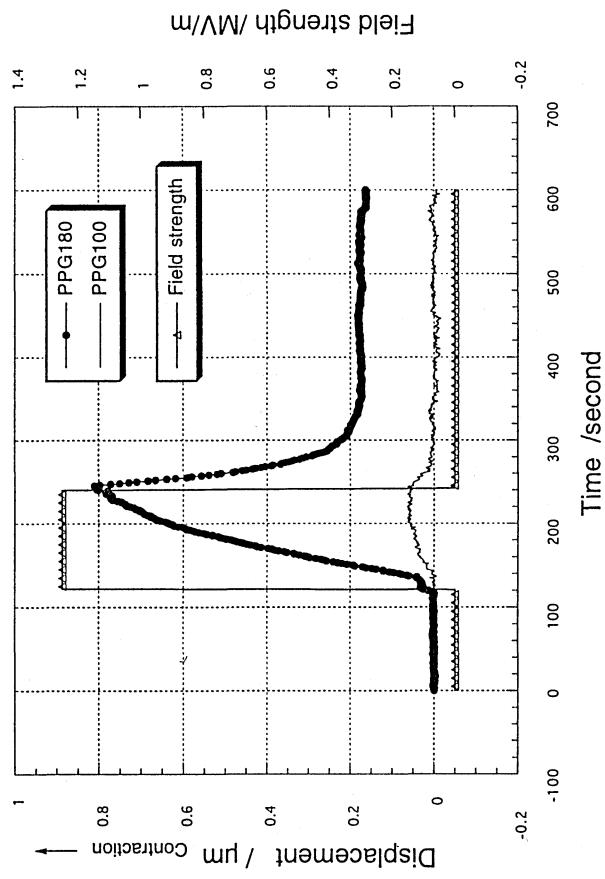


Fig. 8. Contraction displacement of PPG-PUEs as a function of time in 1.2 MV/m of field strength for the 400 Pa - loaded sample. Both sides of the sample were metallized with gold. Thickness of the sample was 2000 μm .

Table 4. Electrostriction coefficients of polyetherpolyol based PUEs

No.	Electrostriction coefficients (m ² /V ²)
PTG180	1.7 x 10 ⁻¹⁶
PTG100	7.4 x 10 ⁻¹⁷
PBG180	5.4 x 10 ⁻¹⁷
PBG100	_____ a)
PPG180	2.1 x 10 ⁻¹⁶
PPG100	_____ a)

a) Strain was too small for the calculation of electrostriction coefficients without experimental errors.

静電応力 (T) (マクスウェルの応力) および歪み (S) を式 (3) および (4) により算出した。

$$T = \varepsilon_0 K E^2 / 2 \quad \text{--- (3)}$$

ε_0 : 真空の誘電率 K : 試料の誘電率 E : 電場強度 (V/m)

$$S = T / Y_0 = (\varepsilon_0 K / 2 Y_0) E^2 \quad \text{--- (4)}$$

Y_0 : 試料の圧縮弾性率 K : 試料の誘電率

ここで、試料の誘電率は Table 3 の最大値 6.6 を用い、また、圧縮弾性率は最も小さく見積もるとして Table 3 のヤング率の最小値 1.7 MPa をそのまま用い、静電応力に起因する電歪定数への寄与分を求めると、 1.73×10^{-17} (m^2/V^2) となり、電歪定数が 10^{-17} のオーダー以下の場合には静電応力の影響を無視することはできないことが明らかとなった。PTG180 および PPG180 を除いた PBG180 および 100 °C で硬化した試料が相当する例である。

相混合への硬化温度の影響を検討するために、粘弾性の温度特性の解析および DSC による熱分析を行った。また、ウレタン結合のカルボニル基の水素結合の程度を把握するために、水素結合していないカルボニル基の吸収強度 (吸収ピーク: 1730 cm^{-1}) と水素結合しているカルボニル基の吸収強度 (吸収ピーク: 1705 cm^{-1}) との比較を行った。Figs. 9, 10 および 11 に PTG ベースの PUE の粘弾性および DSC の結果を示す。粘弾性の結果には硬化温度の差すなわち試料 PTG180 と PTG100 との間では明確な傾向は見受けられないが、貯蔵弾性率は PTG180 がすこし低くなっており、これは Fig. 5 に示した応力-歪み曲線の結果と一致するものである。しかし DSC の結果、PTG180 と PTG100 との間では、明確な差がハードセグメントの関与する温度領域で認められた。

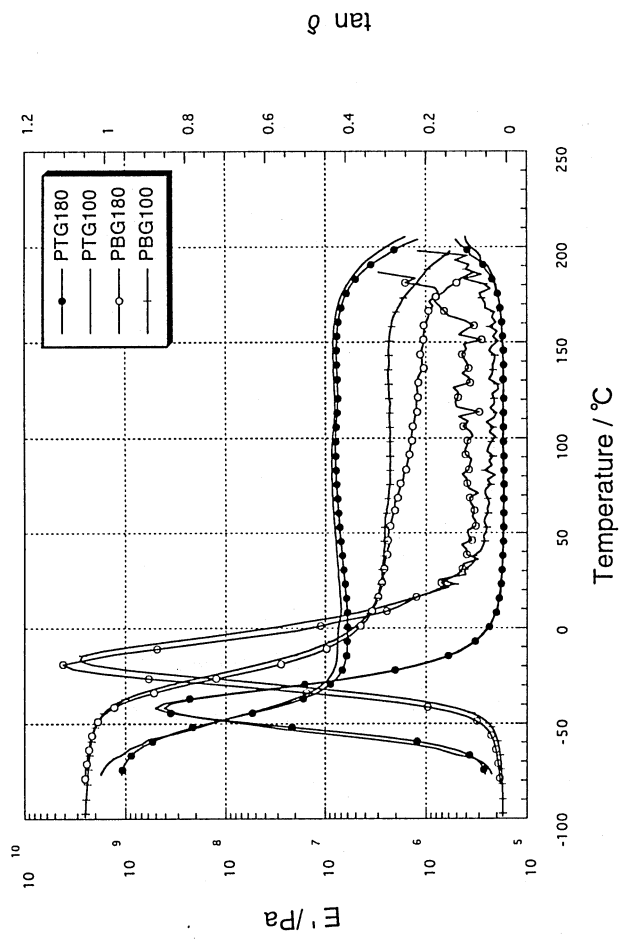


Fig. 9. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for PTG and PBG polyurethane elastomers.

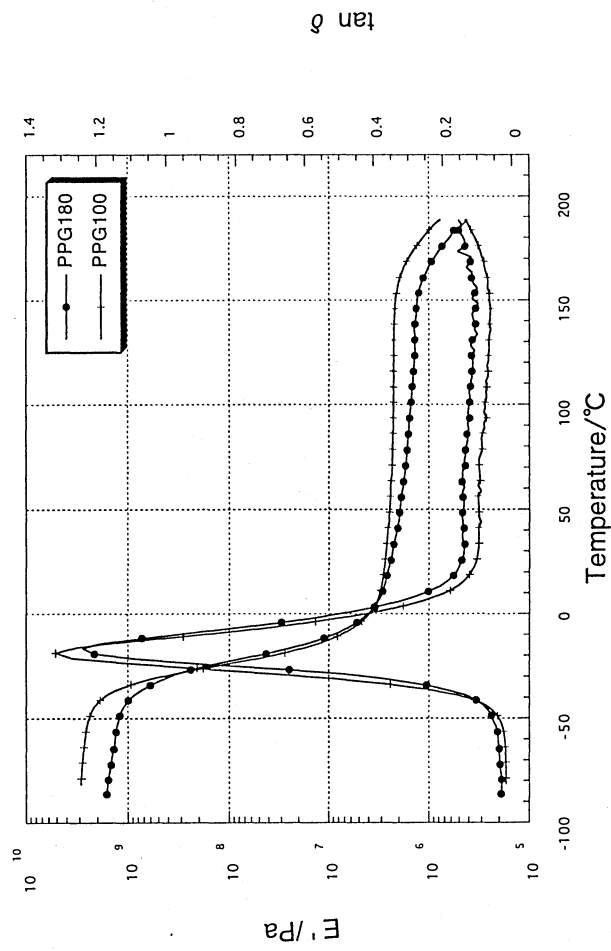


Fig. 10. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for PPG polyurethane elastomers.

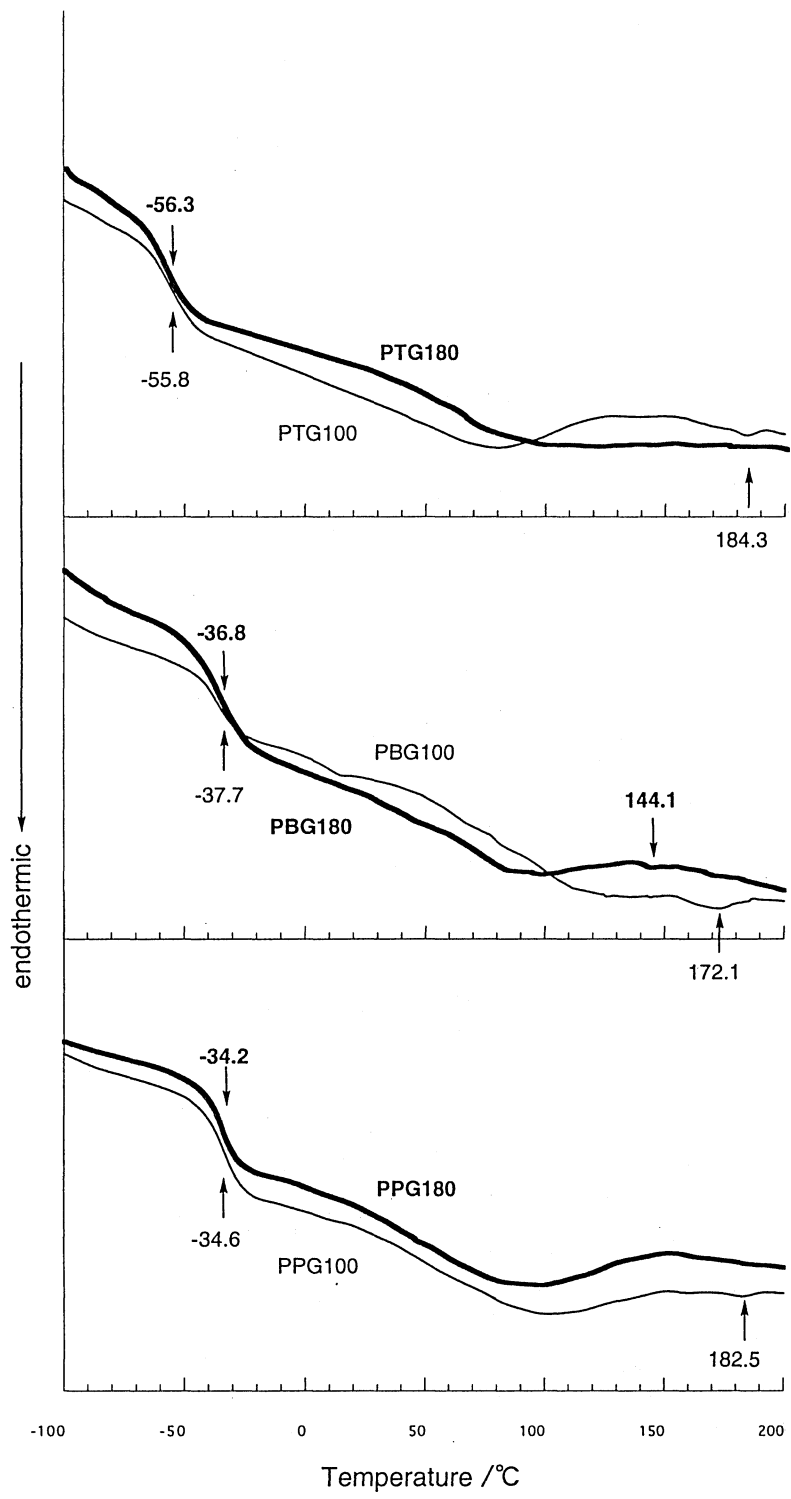


Fig. 11. DSC curves for PTG , PBG , and PPG polyurethane elastomers.

すなわち、PTG100 には、Hepburn の報告²³ で明らかにされているように、1,4-BD/MDI のハードセグメントが構成するハードドメインの (X 線ではその秩序性の確認はできないが) パラクリスタリンに起因するピークが 184.3 °C に存在することから、ある程度の秩序性は認められる。しかし、PTG180 ではハードドメインに起因するピークは認められない。この結果は Fig. 12 に示す IR の測定結果と一致し、PTG180 では水素結合した吸収ピークの強度は弱くなっており、相混合が促進していることが判明した。またこの結果は 1,4-BD/MDI 系 PUE で、ウレタンの生成硬化温度の上昇が相混合を促進するという Macosko の結果²⁴ とも一致している。また、1,4-BD/MDI のハードドメインの融点の高温側から低温側へのシフトは、ハードドメインの界面相の増大 (インターフェイス相の増大)、すなわち秩序性の低下を反映しているという報告²⁵ もある。従って、試料 PTG180 は PTG100 と比較すると、PTG180 の方が相混合が進み、ハードドメインのインターフェイス相が増大していることが明らかとなった。

PPG ベースおよび PBG ベースの PUE も PTG ベースの PUE と同様の手法で解析した。PPG ベースの PUE は Figs. 11 および 12 に示すように DSC および IR の結果は PTG とほぼ同様であった。しかし、Fig. 10 に示すように粘弾性の結果からもゴム状平坦部は PPG180 では狭くなり、 $\tan \delta$ も大きくなるという相混合の傾向を示した。PBG ベースの PUE においても PBG180 のゴム状平坦部は狭くなっている (Fig. 9)。また、PBG180 のハードセグメント融解ピークは 144.1 °C 付近となり、ハードセグメントの形成するドメインは秩序性のないことが明らかとなった (Fig. 11)。

ポリエーテルポリオールから得られる PUE の電歪挙動はハードセグメントドメインのインターフェイス相が増大する (ハードセグメントの秩序性がなくなる。) ことにより大きくなることが判明した。これはハードセグメントを構

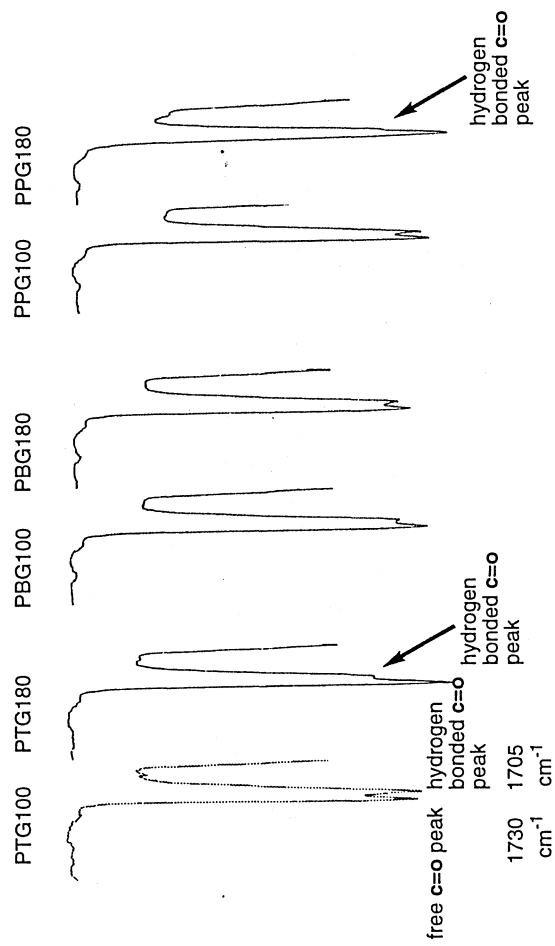


Fig. 12. Infrared spectra of the carbonyl region for PTG , PBG , and PPG polyurethane elastomers.

成するウレタン結合の双極子モーメントが電歪効果に大きく寄与していると考えられる。本研究を 1998 年春の高分子学会で発表した時とまったく同じ時期に、Balizer および Klingenberg らが相混合が進むと電歪挙動が大きくなることをアメリカ物理学会にて報告しており²¹、本研究の結果と一致する。

電場印加への応答性は、 $\tan \delta$ の値（25 °Cでの $\tan \delta$: PTG180 = 0.07, PPG180 = 0.14 および PBG180 = 0.17）が小さいほど大きくなる。

また、これまで報告されているゴムおよびウレタンエラストマーについての電歪定数（室温：25 °C）と測定方法とを Table 5 にまとめた（電歪定数として報告されていない場合は 2 章の式 (1) にもとづいて算出した）。この結果からも、本方法が電歪定数を測定する方法として適していることが明らかである。

3.4 結論

2 章で確立した電歪の測定方法により、ポリエーテル系ポリウレタンエラストマーの硬化生成温度を変えることにより、ウレタンセグメントにより構成されるハードドメインの構造を制御し、ドメイン構造と電歪挙動との関連を明らかにした。電歪挙動はハードセグメントドメインのインターフェイス相が増大し、ドメインの秩序性がなくなることにより大きくなることが明らかとなった。電歪挙動を増大させる手段としてハードセグメントのドメインを乱すことが非常に有効である。

Table 5. Electrostriction coefficients of rubbers and PUEs

Material	Electrostriction coefficient at room temperature (m^2/V^2)	Measuring method			Reference
		Sensor	Mounting	Electrode	
Polychloroprene	6.56×10^{-17}	Piezoelectric	2.5 KPa - loaded, for constant strain	Electric field	4
Polychloroprene	1.41×10^{-17}	Piezoelectric	Constrained one side cemented	Gold coated	9
Polychloroprene	1.10×10^{-17}			a.c. 0.05 Hz	9
Nitrile	0.72×10^{-17}			a.c. 0.5 Hz	9
Polyisoprene	0.23×10^{-17}			a.c. 0.05 Hz	9
Chlorosulfonated polyethylene	0.41×10^{-17}			a.c. 0.05 Hz	9
Polychlorobutyl	0.46×10^{-17}			a.c. 0.05 Hz	9

Polybromobutyl	5×10^{-15}				8
PUE DOW PT6100S	2.1×10^{-17}	Accelerometer	12KPa-loaded	Tin foil	15
	1.8×10^{-17}	Double-beam interferometer	unconstrained	Gold coated	15
	8.8×10^{-17}	Capacitance of an air gap	Less constrained	Gold coated	15
PUE PTG/1,4-BD/MDI	2×10^{-18}	Double-beam interferometer	Unconstrained	Silver ink coated	16
	1.6×10^{-18}			a.c. 10 Hz	16
PUE 80CN-1	3.78×10^{-18}			a.c. 100 Hz	16
PUE 193CD-1	4.5×10^{-18}			a.c. 50 Hz	18
				a.c. 50 Hz	18
PUE JPS MP1880 polyether type	1.3×10^{-16}	Capacitance of an air gap	Less constrained	Sample placed between copper electrodes	19
PUE JPS MP1495 polyester type	4.5×10^{-17}			Square-wave field	19
PUE DOW 2103-80E	5.6×10^{-17}			Square-wave field	20
PUE PMPA/PD/PPDI	8.38×10^{-14}	Optical	Unconstrained		12
PUE PCL/1,3-BD/PPDI	5.4×10^{-14}			d.c.	12
PUE PTG/1,4-BD/TMP 100°C cure /MDI	7.4×10^{-17}	Transducer	Less constrained	Gold coated	This study
	1.7×10^{-16}			d.c.	

第4章 MDI あるいはトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを構成成分とする高電歪性ポリエステル系ポリウレタンエラストマーの新規合成

4.1 緒言

圧電性あるいは電歪効果を有する高分子材料の実用性が注目されるようになったのは、延伸分極化したポリフッ化ビニリデンに著しい圧電効果が河合³により見出された1969年以降である。近年、可塑剤を添加しポリフッ化ビニリデンの弾性率を 10^7 Paのオーダーまで下げることにより圧電定数を大きくする研究⁶が行われるようになり、弾性率の低いゴムあるいはポリウレタンエラストマー(PUE)がアクチュエーターの素材¹²として、また新しい圧電性材料^{15, 17}として注目されるようになった。しかし、これまで報告されてきたPUEの電歪定数は最も大きい値が 10^{-14} (m^2/V^2)のオーダーであり、最も小さい値は 10^{-18} (m^2/V^2)のオーダーとなっている。2章では、電歪定数の報告値に見られる差につき考察するとともに、簡単でかつ信頼性のある測定方法を検討した結果を記述した。また3章では、ポリエーテル系のウレタンエラストマーにおけるドメイン形成と電歪挙動との関連を明らかにし、電歪効果はウレタンセグメント(PUEでは一般的にはハードセグメントと呼ばれる)で構成されるドメイン(HS-ドメイン)の秩序性がなくなる、すなわちHS-ドメインのインターフェイス相が増大することにより大きくなることを明らかにした²⁶。本章では、この電歪効果を増大させる手段としてHS-ドメインの無秩序化が非常に有効であるという知見をポリエステル系のウレタンエラストマーに展開し、HS-ドメインを構成するウレタンセグメントに新規性のあるポリエステル系ポリウレタンの合成を行った結果を報告する。

4.2 実験

4.2.1 試薬

2,2,4- および 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートの等モル混合物 (TMHDI) はヒュルスジャパン (株) 製 ベスタナート TMDI (NCO% 40.0) を市販品のまま用いた。

4.2.2 ポリウレタンエラストマー (PUE) の合成

プレポリマー法により 2 段階で合成した。PMPA (514.6 g, 0.171 モル) と MDI (85.4 g, 0.341 モル) とを乾燥アルゴンガス雰囲気で 60 °C にて 6 時間反応させ、プレポリマー (Pre-M) を得た。また PMPA (526.6 g, 0.175 モル) と TMHDI (73.4 g, 0.349 モル) とを乾燥アルゴンガス雰囲気で 140 °C にて 4 時間反応させ、プレポリマー (Pre-N) を得た。プレポリマーの NCO% は JIS K 7301 にしたがって測定し、Pre-M = 2.2% および Pre-N = 2.1% の値を得た。Pre-M (79.8 g, 0.042 NCO 当量数) を 110 °C にて減圧脱泡し、予め 70 °C にて溶融した TMP (1.87 g, 0.042 OH 当量数) を混合し、再度 110 °C にて減圧脱泡したのち、140 °C にて予熱調整した 200 mm x 200 mm x 2 mm のモールドに混合液を注入し、硬化シート試料 (M-1) を作成した。硬化時間は 140 °C で 4 時間とした。同様に Pre-M (80.0 g, 0.042 NCO 当量数) と TMP (2.50 g, 0.056 OH 当量数) とを反応させ、硬化シート試料 (M-12)、および Pre-M (80.4 g, 0.042 NCO 当量数) と TMP (2.84 g, 0.063 OH 当量数) とを反応させ硬化シート試料 (M-2) を得た。また、Pre-N (80.0 g, 0.040 NCO 当量数) を 130 °C にて減圧脱泡し、TMP (1.79 g, 0.040 OH 当量数) を混合し、再度 130 °C にて減圧脱泡したのち、150 °C にて予熱調整したモールドに混合液を注入し、硬化シート試料 (N-1) を作成した。硬化時間は 150 °C で 5 時間とした。さらに、Pre-N (80.3 g, 0.040 NCO 当量数) と TMP (2.39 g, 0.053 OH 当量数) とを反応させ、硬化シート試料 (N-12)、および Pre-N (80.4 g, 0.040 NCO 当量数) と TMP (2.70 g, 0.060 OH 当量数) とを反応させ、硬

化シート試料 (N-2) を得た。各シート試料は 25 ± 3 °C にて 7 日以上の熟成を行った。電歪、誘電率および水分率測定用シート試料は熟成後、 25 ± 3 °C にてデシケーター内で保管した。Table 6 に試料コード番号および組成構造を示した。

4.2.3 粘弾性測定

(株) オリエンテック製のパイブロンにて、昇温速度を 2.5 °C/min、周波数を 10 Hz とし、 -110 °C から 60 °C の温度範囲で測定した。

4.3 結果および考察

4.3.1 ジイソシアナートの影響

ジイソシアナートの影響を検討するため、ジイソシアナートから生成されるウレタンセグメントが構成する HS-ドメインの結晶性および転移温度に着目しジイソシアナートを選択した。MDI は 1,4-ブチレングリコールとの反応で融点が 230 °C を越える結晶性の HS-ドメインを構成し²³、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) は結晶性となり、融点が 183 °C の HS-ドメインを構成する²⁷ が、HDI の側鎖に 3 個のメチル基を導入した TMHDI の構成する HS-ドメインは非晶性となる。このように結晶性で高転移温度タイプの MDI と非晶性で低転移温度タイプの TMHDI とを比較することにより、ジイソシアナートの電歪効果への影響を検討した。

電歪測定のための電極形成の方法は、アルミ板接着法および蒸着-圧着法で行い²⁶、金の蒸着層は真空蒸着法によりを形成させた。試料番号が N シリーズの TMHDI 系 PUE の金の蒸着層は 5 オーム近くの抵抗値を持ち、導電性の良好な層を形成することが困難であったため、電極形成の方法はアルミ板接着法で行うこととした。アルミ板接着法では両面束縛の影響を受けるため、 0.1 μm 以下の微小変位の測定も必要となる²⁶。この点を考慮し、本研究では測定値の

Table 6. Compositions and curing conditions of polyurethane elastomers

Sample code No.	Diisocyanate	$\frac{\text{NCO eq.number of preolymer}}{\text{OH eq.number of TMP}}$ (ratio)	Curing (°C X h)
M1	MDI	1.00	140X4
M12	MDI	0.75	140X4
M2	MDI	0.67	140X4
N1	TMHDI	1.00	150X5
N12	TMHDI	0.75	150X5
N2	TMHDI	0.67	150X5

バラツキを把握するため、電歪測定検体数を 3 個とし、同一測定検体での測定回数を 2 回以上とした。Figs. 13 および 14 に 25 °C で 2.5 KV の一定直流電場を 120 秒印加した時の MDI 系および TMHDI 系 PUE の電歪挙動を示す。また、Table 7 に観測された収縮ひずみの測定結果を示す。収縮ひずみおよび試料厚みより算出したひずみのバラツキの幅は、最大値と最小値との中間値に対して±35%となった。PUE のひずみは電場強度の 2 乗に比例することは知られており^{15, 17}、TMHDI 系 PUE の電場強度とひずみとの関係についての測定結果を Fig. 15 に示す。TMHDI 系 PUE においても、ひずみは電場強度の 2 乗に比例することが判明した。式 (1) に従って算出した電歪定数を Table 7 に示す。バラツキの幅も勘案して比較すると、試料番号が N シリーズの TMHDI 系 PUE の電歪定数は M シリーズの MDI 系よりも大きくなることが判明した。

4.3.2 ウレタンセグメントに存在する水酸基 (OH) 数の影響

官能基数が 3 個である TMP を鎖延長剤として使用することにより、HS-ドメインの構成成分となるウレタンセグメントに存在する極性を有する OH 基の数の影響を検討した。試料 M1 および N1 はプレポリマーの NCO 当量数と TMP の OH 当量数との比が 1.0 の試料であり、TMP の 1 モル中に存在する 3 個の OH 基のすべてが NCO と反応する。従って、ウレタンセグメント中には OH 基は存在しない。試料 M12 および N12 はプレポリマーの NCO 当量数と TMP の OH 当量数との比が 0.75 の試料であり、TMP の 1 モル中に存在する 3 個の OH 基のうち、平均 0.75 個の OH 基がウレタンセグメント中に存在する。さらに、試料 M2 および N2 はプレポリマーの NCO 当量数と TMP の OH 当量数との比が 0.67 の試料であり、TMP の 1 モル中に存在する 3 個の OH 基のうちの平均 1.0 個がウレタンセグメント中に存在する。Table 7 および Fig. 16 に OH 基数の影響を検討した結果を示す。Fig. 16 より PUE のウレタンセグメント中に存在する OH 基数が増大するにしたがい、PUE の電歪定数も大きく

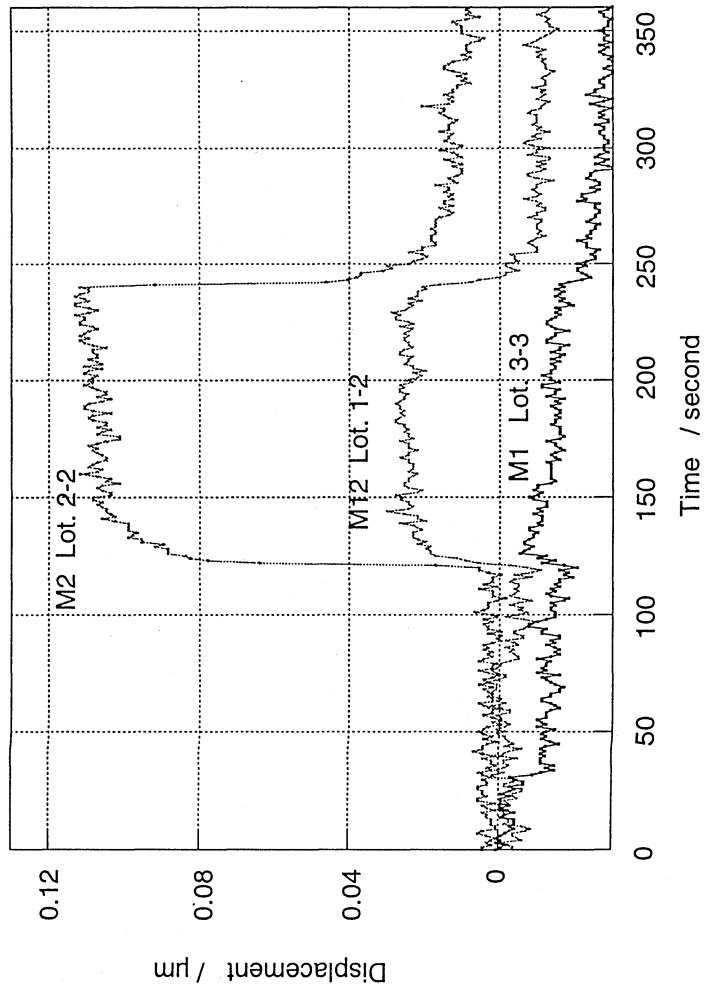


Fig. 13. Contractile displacement of MDI based PUEs as a function of time in 2.5KV of D.C. field.

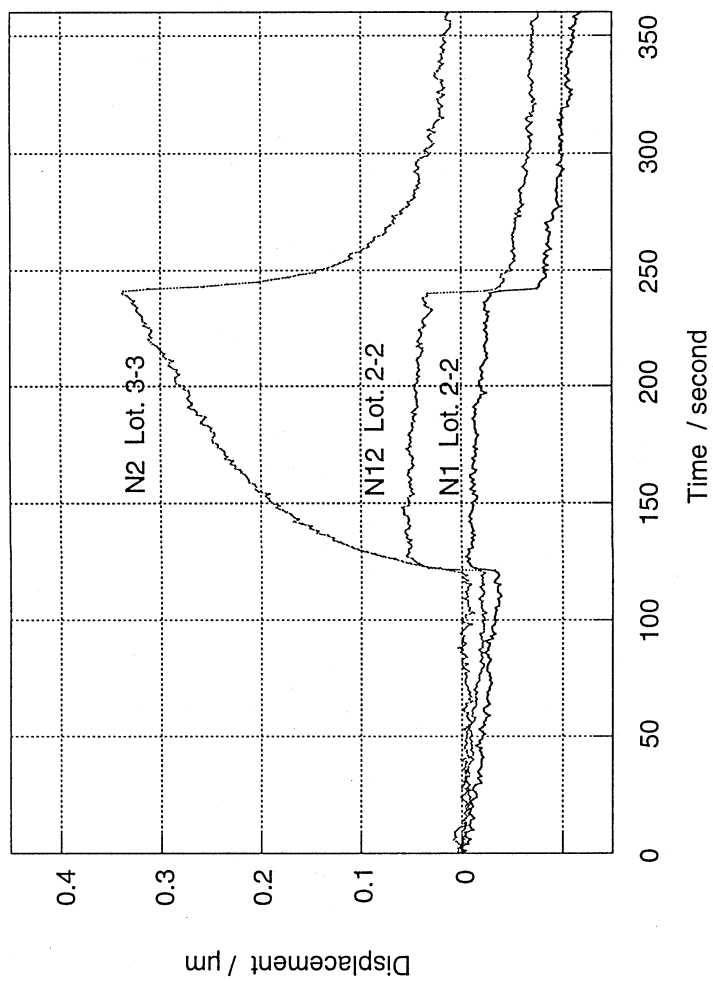


Fig. 14. Contractile displacement of TMHDI based PUEs as a function of time in 2.5KV of D.C. field.

Table 7. Observed contractile displacements, strains, and electrostriction coefficients of PUEs

Code No.	Sample Thickness (mm)	Specimen No.	Observed contractile displacement (μm)			Strain $\times 10^{-4}$	Electric field strength (MV/m)	Electrostriction coefficient $\times 10^{-17}$ (V^2/m^2)
			1st Lot. # - 1	2nd Lot. # - 2	3rd Lot. # - 3			
M1	2.25	Lot. 1 - #	ND ^{a)}	ND	-	NC ^{a)}	1.11	< 0.3
		Lot. 2 - #	ND	ND	-	NC		
		Lot. 3 - #	0.01	0.01	0.01	0.01		
M12	2.00	Lot. 1 - #	0.02	0.03	-	0.03	1.25	< 1.3
		Lot. 2 - #	ND	ND	-	NC		
		Lot. 3 - #	0.01	0.01	0.01	0.01		
M2	2.22	Lot. 1 - #	0.05	0.06	-	0.06	1.13	1.6 ~ 3.9
		Lot. 2 - #	0.12	0.11	0.11	0.11		
		Lot. 3 - #	0.06	0.05	0.04	0.05		
N1	2.13	Lot. 1 - #	0.02	0.03	-	0.03	1.17	0.7 ~ 1.4
		Lot. 2 - #	0.05	0.06	0.05	0.05		
		Lot. 3 - #	0.05	0.05	0.04	0.05		
N12	1.98	Lot. 1 - #	0.04	0.03	-	0.04	1.26	1.3 ~ 2.5
		Lot. 2 - #	0.09	0.08	0.08	0.08		
		Lot. 3 - #	0.06	0.05	0.05	0.05		
N2	2.17	Lot. 1 - #	0.13	0.15	-	0.14	1.15	4.5 ~ 9.1
		Lot. 2 - #	0.25	0.25	0.30	0.27		
		Lot. 3 - #	0.20	0.25	0.34	0.26		

a) ND : not detected, NC : not calculated.

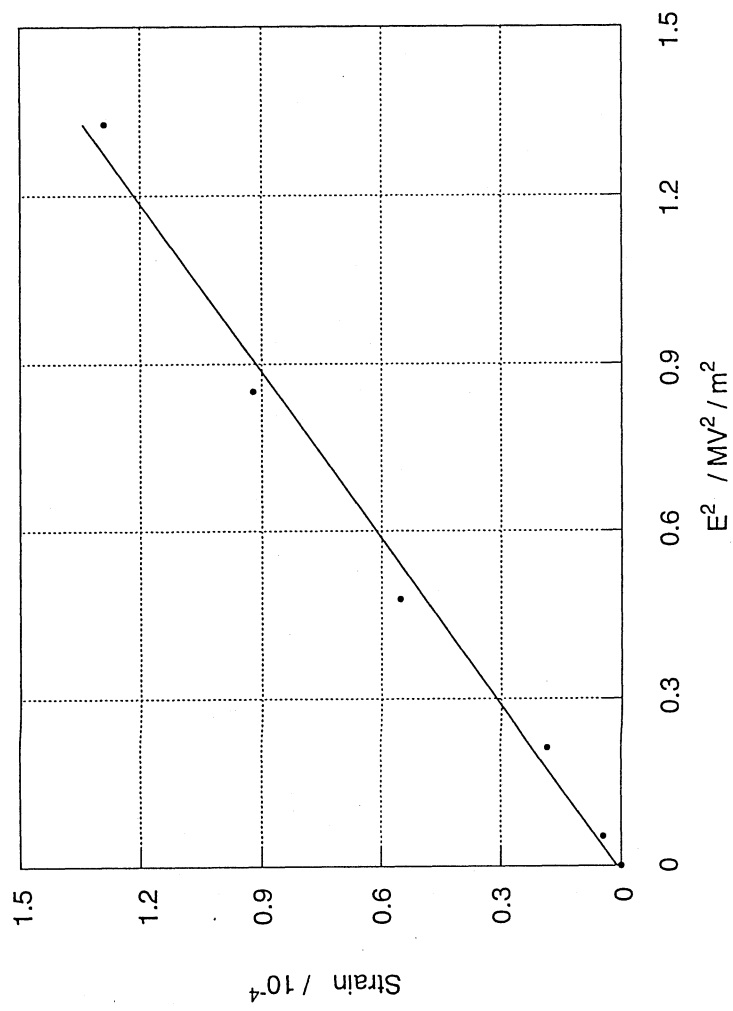
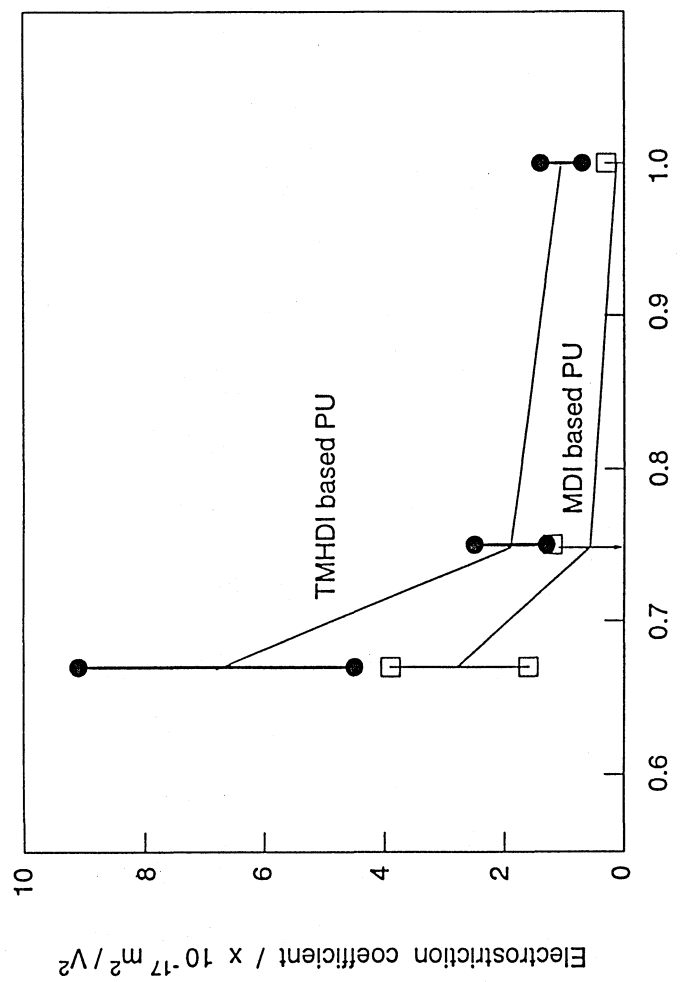


Fig. 15. Electric field strength (E) dependence of strain for the sample N2 Lot. 3-3 of TMHDI based PUE.



Ratio of NCO eq. number of prepolymer to OH eq. number of TMP

Fig. 16. Relationships for electrostriction coefficient and ratio of NCO eq. number of prepolymer to OH eq. number of TMP in PUEs.

なることが判明した。

4.3.3 静電応力の寄与

静電応力 (T) およびひずみ (S) は3章で定義した式 (3) および式 (4) により算出できる。従って、静電応力によるひずみは電場強度の 2 乗および誘電率に比例し、圧縮弾性率に逆比例する。静電応力の影響を考察するために誘電率およびヤング率を測定し、誘電率に影響する水分率の測定結果とともに Table 8 に示す。圧縮弾性率は 2 軸伸長の弾性率と等価であるので、1 軸伸長のヤング率の 2 倍と見積もることが出来る。2 章の式 (1) および 3 章の式 (4) から、電歪定数と $\epsilon_0 K / (2 \times 2 \times \text{ヤング率})$ との相関により静電応力の寄与を考察することが出来る。この相関をひずみが幅として測定された試料 (N1, N12, N2 および M2) についてプロットした結果を Fig. 17 に示す。測定値にバラツキ幅があり定量的議論は出来ないが、測定された電歪定数は $\epsilon_0 K / (2 \times 2 \times \text{ヤング率})$ の値が増大するとともに大きくなることが分る。この結果より、電歪効果への静電応力の寄与は無視できないと考えられる。Fig. 17 の直線は静電応力の寄与について算出される電歪定数を示しており、測定された電歪定数は、大きくなるとともに、直線からプラス側にずれ、そのずれは大きくなる。ずれの変化については今後、理論的な検討を進める上での課題としたい。

4.3.4 各セグメントの転移温度との相関

Fig. 16 の結果は電場印加時のひずみが PUE の HS-ドメインの構成成分であるウレタンセグメントの組成構造により大きく変わることを示唆している。そこで、セグメント組成構造のセグメントの運動性への影響を実験的に把握するために粘弾性の温度依存性の測定を行い、その結果を Figs. 18 および 19 に示す。貯蔵弾性率 E' および $\tan \delta$ の 0 °C 以下の低温側における温度変化のデータから PMPA のセグメントの運動に起因するガラス転移温度は MDI 系 PUE で -28 °C (Fig. 18) および TMHDI 系で -42 °C (Fig. 19) となった。TMHDI

Table 8. Physical properties of MDI based PUEs and TMHDI based PUEs

No.	Appearance	Water content (wt%)	Dielectric constant			Young's modulus (MPa)	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
			1	10	100			
M1	Practically colorless Transparent	0.10	6.5	6.4	6.2	3.56	2.6	190
M12	Slightly yellowish Transparent	0.12	6.6	6.5	6.4	2.42	3.0	370
M2	Slightly yellowish Transparent	0.13	6.8	6.7	6.6	1.51	4.3	940

N1	Colorless Transparent	0.17	6.6	6.6	6.4	1.67	1.9	370
N12	Colorless Transparent	0.16	6.8	6.8	6.6	1.60	5.5	790
N2	Colorless Transparent	0.16	7.1	7.1	6.9	0.96	> 3.5	> 1300

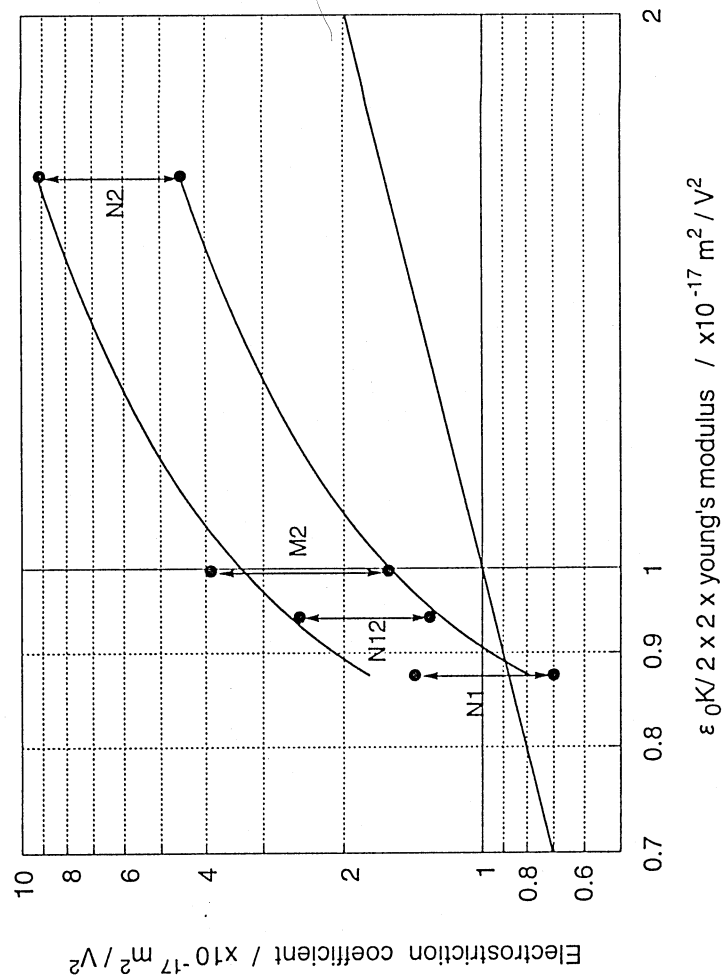


Fig. 17. Relationship for the electrostriction coefficient and a electrostatic factor ($\epsilon_0K/2 \times 2 \times$ young's modulus) in the samples of TMHDI based PUEs and M2 of MDI based PUE.

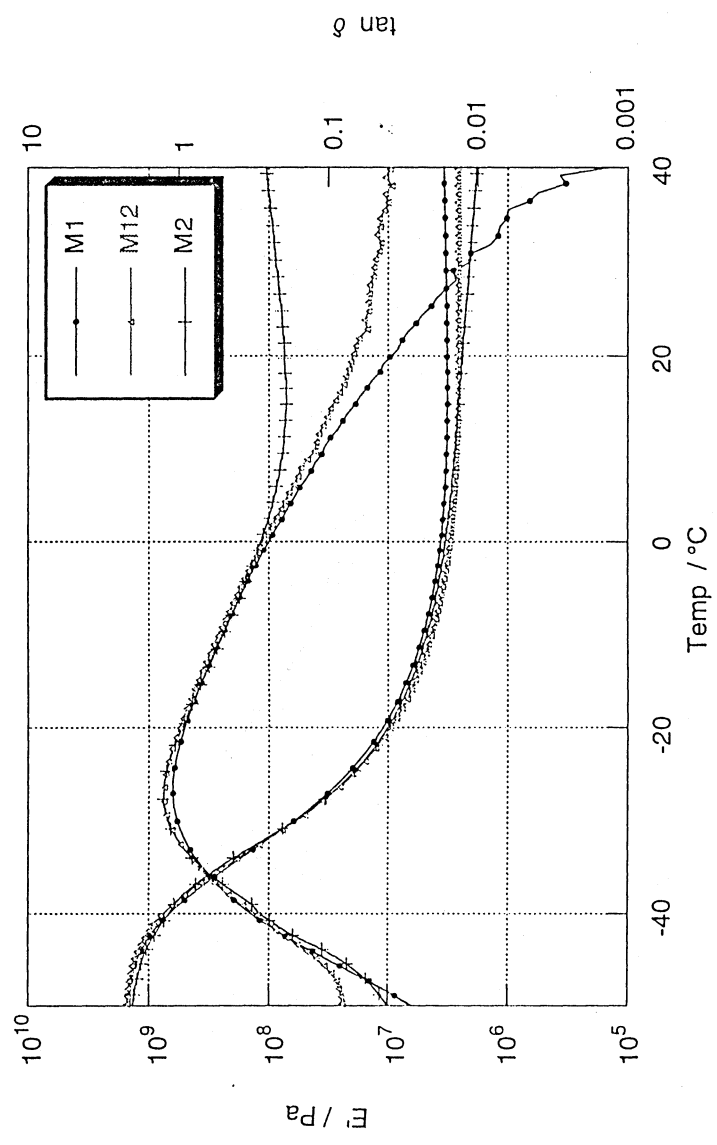


Fig. 18. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for MDI based PUEs.

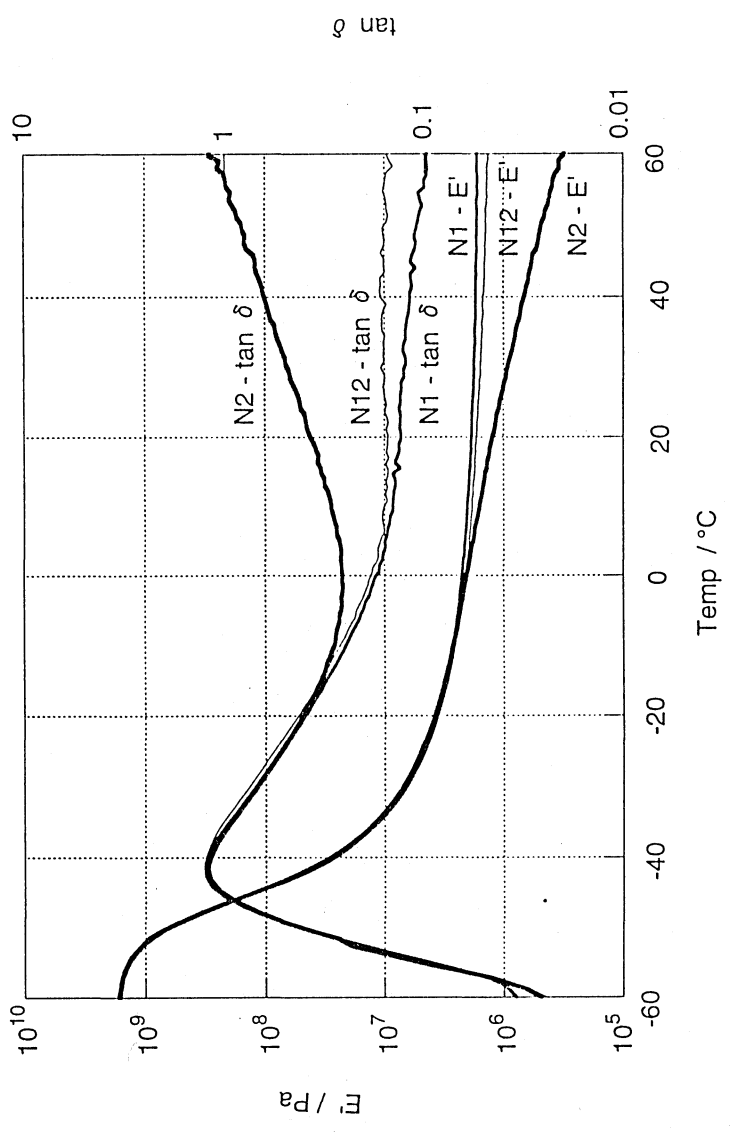


Fig. 19. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for TMHDI based PUEs.

系 PUE での PMPA のガラス転移温度が MDI 系 PUE より低くなるのは PMPA と MDI あるいは HDI とから得られた PUE のこれまでの結果と一致する²⁸。HDI 系 PUE に関して論じられているように²⁸、MDI 系 PUE のウレタンセグメントの PMPA との幅広いミクロ相混合および芳香環の剛直性により MDI 系 PUE の PMPA のガラス転移温度は TMHDI 系 PUE より高くなり、またその転移領域は広くなると推察される。

つぎに、PUE のウレタンセグメントの転移領域を考察する。Figs. 18 および 19 に示した $\tan \delta$ の 0 °C 以上の温度変化のデータから M2 では 15°C 付近および N2 では 0 °C 付近よりウレタンセグメントに起因する転移が始まっていることが分る。すなわち、M2 および N2 では、ウレタンセグメントに OH 基が導入されたことにより、ウレタンセグメントの一部は電歪測定温度の 25 °C で、ゴム状に近い状態になっていると考えられる。

以上、Fig. 16 の結果を現象論的に考察すると、一つには PMPA セグメントと相互作用の弱いウレタンセグメントを生成し、剛直性のない脂肪族ジイソシアナートを使用すること、もう一つにはウレタンセグメントを非晶性とし極性基を導入し、その転移領域開始温度を電歪測定温度以下にすることにより、より大きな電歪効果を持つ PUE を得ることが可能であることが明らかとなった。

4.3.5 引張特性

本研究で使用した試料の引張特性を調べ、常温でのエラストマーとしての基本特性を把握した。Fig. 20 に示すように、NCO 当量数と TMP の OH 当量数との比が小さくなるに従い、架橋密度が減少するため引張弾性率は低下し、伸びが大きくなることが分る。当量比 0.67 の N2 は測定限界の 1300%以上の伸び、3.5 MPa 以上の破断時強度を持ち、1300%の伸びでも流動状態とはならず原寸法へ戻り、エラストマーとしての基本的な性質を有していた。

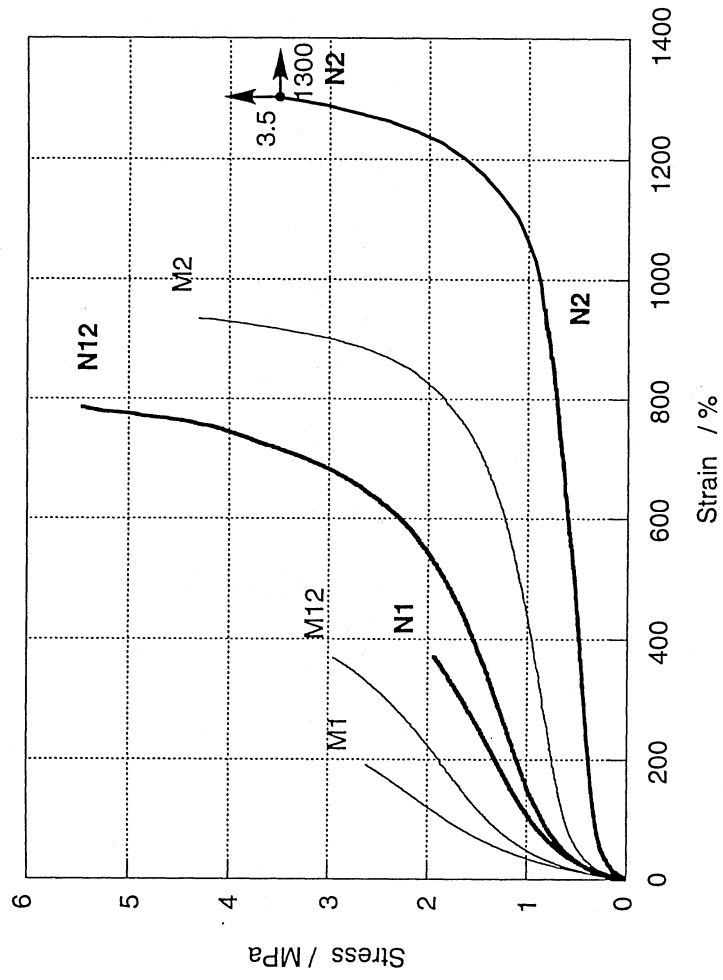


Fig. 20. Stress - strain curves for MDI based PUEs and TMHDI based PUEs.

4.4 結論

ポリエステル系 PUE の直流電場により誘起される収縮ひずみへのウレタンセグメントの組成構造の影響に関する実験的検討を行った。ウレタンセグメントを生成するジイソシアナートに、MDI と TMHDI とを用い、比較検討を行った結果、ポリエステルセグメントのガラス転移温度がより低くなる TMHDI 系 PUE に、より大きいひずみ（電歪）が観察された。また、ウレタンセグメントに OH 基を導入し、ウレタンセグメントで構成されるドメイン（HS-ドメイン）の極性基による無秩序化の電歪への効果を検討した。その結果、一つのウレタンセグメント中に平均 1 個の OH 基をもつ新規な TMHDI 系 PUE は、ウレタンセグメントの転移領域開始温度は 25 °C 以下となり、25 °C では大きな電歪を示した。また、ポリエステル系 PUE の電歪効果を増大させる手段として、剛直性のない脂肪族ジイソシアナートを使用しエステルセグメントとウレタンセグメントとの相互作用を少なくすると同時に、ウレタンセグメントに極性基を導入し、その転移領域開始温度が電歪測定温度以下にすることが非常に有効であることが判明した。

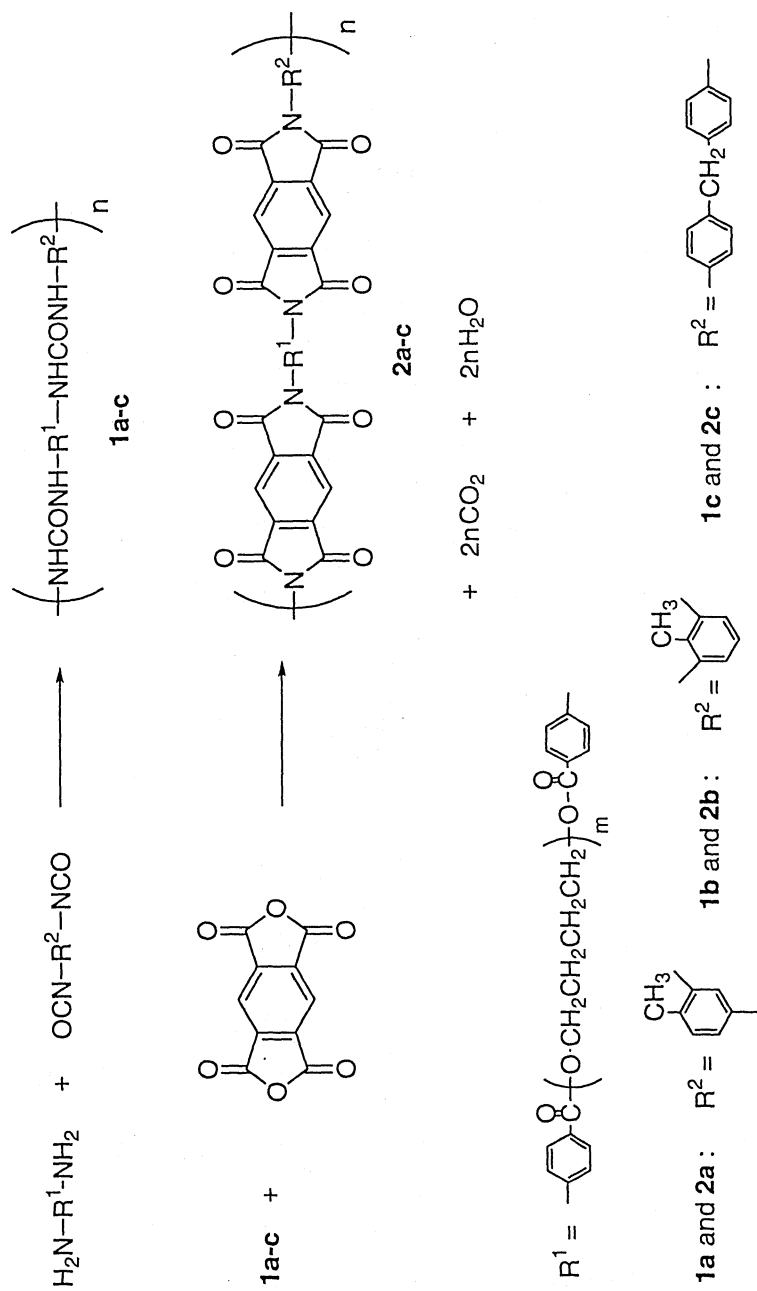
第5章 MDI およびトリレンジイソシアナート(TDI)を構成成分とする高性能 イミドエラストマーの新規合成

5.1 緒言

1970年代初頭にイミド結合を含むブロックコポリマーが新規な組成のエラストプラスチックとして合成されて以来^{29,30}、イミド結合を含む様々な種類の弾性を有するポリマーがマイクロエレクトロニクスあるいは特殊なコーティング材の分野に応用し得る高性能ポリマーとして開発されてきた。ソフトセグメントとしてポリシロキサンを1成分とするイミド結合を含む弾性を有するポリマー（以下、Imide-containing Elastic Polymer、IEP と略す。）は耐酸素プラズマ性に優れた材料、高性能接着剤あるいはガス分離膜などと非常に幅広く研究されてきた³¹⁻³⁹。ポリオキシアルキレンソフトセグメントを1成分とするIEPもまた、パーベイパレーション用分離膜⁴⁰あるいはバイオマテリアル⁴¹として研究されている。さらに、ポリウレタンの耐熱性を向上させるために、ポリエステルソフトセグメントを1成分とするポリウレタンにポリイミドユニットを導入する試みがなされている^{42,43}。

ポリシロキサンソフトセグメントを1成分とするIEPはテトラカルボン酸二無水物とジアミンとから生成されるポリアミック酸のイミド化³⁶あるいはピロメリット酸ジエチルエステルジアシルクロライドとジアミンとから生成されるポリアミック酸エステルのイミド化³⁵により合成される。ポリオキシアルキレンソフトセグメントを1成分とするIEPはイソシアナート末端ポリウレタンプレポリマーとテトラカルボン酸二無水物との反応により得られる^{40,41}。さらに、イソシアナート末端ポリウレタンプレポリマーのイソシアナートをフェノールでブロックしたプレポリマーとポリアミック酸あるいはオリゴアミック酸との反応によりポリウレタンイミドが合成されている⁴²。4,4'-ジフェニルメタ

ンジイソシアナート(MDI)およびトリレンジイソシアナート(TDI)はそれぞれ 200 および 120 万トン/1997 年が世界で生産されている。MDI および TDI は種々の用途に幅広く使用されており、生産量のスケールメリットから対応するジアミンよりもコスト的に有利である。また、2,4-TDI は工業的に生産されているが、2,4-ジアミノトルエンは生産されていない。さらに、MDI および TDI はイソシアナートの高い反応性を考慮すると、高性能ポリマーの出発物質として極めて高い潜在的な性能を有していると考えられる。そこで、本章では、ジイソシアナートを出発物質として使用し、カルボン酸無水物とイソシアナートとの反応によりイミドを得ると言う従来の方法とは全く異なった新規な方法で、ジイソシアナートを構成成分としイミド結合を有するポリマーの合成について検討を行った。1876 年、Grimaux は 125 °C でウレアと無水フタル酸との反応を試みている⁴⁴。130 °C でこの反応の生成物がフタルイミド、炭酸ガスおよび水であることが Wurtz により明らかにされた⁴⁵。イソシアナートと酸無水物との反応によりイミドが生成されることも、この時期に Wurtz により明らかにされている⁴⁶。また、置換ウレアに関しては、1892 年、Haller が 2 置換ウレアとフタル酸無水物から 150 °C で *N*-置換フタル酸イミドを得ている⁴⁷。反応収率に関する報告としては、Dunlap がウレアとフタル酸無水物とから 150 °C の反応条件でフタル酸イミドを 90% の収率で、また、2 置換ウレアに関しては、Manske が 225 °C、15 分の反応条件でジ- γ -フェノキシプロピルウレアから対応するイミドを 85% の収率で得た例がある^{48,49}。この章では、このような低分子での反応の知見を基礎として、ポリウレアをジイソシアナートとジアミンとから生成させ、次ぎにポリウレアに含まれるウレア結合とカルボン酸二無水物との反応（高分子化学では、一般的に高分子反応のジャンルに位置づけられる。）によりウレア結合をイミド結合に変換させていく新たなポリイミドの合成法を検討した。Scheme 1 にその合成ルートを示した。とくに、



Scheme 1.

弾性を有する IEP を得ることを目的として、ポリウレアはソフトセグメントを持つアミノ基末端オリゴマーとジイソシアナートとから得られる弾性を有するポリマーとした。

5.2 実験

5.2.1 試薬

α -(4-アミノベンゾイル)- ω -[(4-アミノベンゾイル)オキシ]-ポリ(オキシテトラメチレン) (PTMODA; アミン数 mgKOH/g; 90.4, OH 数 mgKOH/g; 0.2, M_n ; 1240, M_w / M_n ; 1.48) は イハラケミカルインダストリー (株) 製エラスマー 1000 を、80 °Cにて 15 時間減圧下で保持することにより脱水し用いた。2,4-TDI は減圧蒸留により精製した。2,6-トリレンジイソシアナート (2,6-TDI, アルドリッチ (株)) およびピロメリット酸二無水物 (PMDA, ナカライテスク (株)) はさらに精製することなく市販品のまま使用した。N-メチル-2-ピロリドン (NMP, ナカライテスク (株)) はモレキュラーシブス 3 Å で脱水して用いた。その他の試薬はさらに精製することなく市販品のまま使用した。

5.2.2 弾性を有するポリウレアの合成

弾性を有するポリウレアは PTMODA ($H_2N-R^1-NH_2$; Scheme 1) と ジイソシアナートとの塊状重合により得た。PTMODA はソフトセグメントとなるポリテトラメチレンオキサイド (PTMO; M_n ; 1000) セグメントを有する。

MDI (4.058 g, 0.03243 NCO モル) と PTMODA (19.74 g, 0.03180 NH_2 モル) とをアルゴンガス雰囲気、45 °Cで混合した。混合物をスピンコーターに注入し、100 °Cにて 4 時間反応させ、厚み約 1 mm の MDI ベースポリウレアシート(1c) を得た。シートは室温にて 1 週間熟成した。2,4-TDI ベース (1a) および 2,6-TDI ベース (1b) ポリウレアは 2,4-TDI (3.276 g, 0.03762 NCO モ

ル)と PTMODA (22.86 g, 0.03684 NH₂ モル)とから、また、2,6-TDI (2.904 g, 0.03335 NCO モル) と PTMODA (20.26 g, 0.03264 NH₂ モル)とから同様に得た。ポリウレアの構造は ¹H および ¹³C NMR スペクトルにより確認した。

1a: ¹H NMR(DMF-*d*₇) δ 8.15, 8.79, 9.10, 9.54 (urea) ; ¹³C NMR(DMF-*d*₇) δ 17.45(methyl), 26.41, 27.21, 64.98, 70.88 (methylene), 153.14, 153.22 (urea), 166.38 (ester). Anal. Calcd for N content ; N, 3.9. Found: N, 3.8. η_{red}(dL/g) : 0.93. 1b: ¹H NMR(DMF-*d*₇) δ 8.19 , 9.45 (urea) ; ¹³C NMR(DMF-*d*₇) δ 12.52 (methyl), 26.41, 27.21, 64.98, 70.88 (methylene), 153.55 (urea), 166.37 (ester). Anal. Calcd for N content ; N, 3.9. Found: N, 3.8. η_{red}(dL/g) : 0.83. 1c; ¹H NMR(DMF-*d*₇) δ 8.78 , 9.12 ppm (urea) ; ¹³C NMR(DMF-*d*₇) δ 26.39, 27.19, 40.84, 64.97, 70.86 (methylene), 153.21 (urea), 166.36 (ester). Anal. Calcd for N content ; N, 3.8. Found: N, 3.9. η_{red}(dL/g) : 1.22.

5.2.3 イミド結合を含む弾性を有するポリマー(Imide - containing Elastic Polymer - IEP)の合成

まず最初に、ポリウレアと PMDA とを溶媒 NMP 中で反応させ、IEP 溶液を得る。つぎに、得られた IEP 溶液中の溶媒 NMP を蒸発させたのち、熱処理を行い IEP をフィルム状で得る。1c(10.06 g, 0.02715 N 原子 モル) をアルゴンガス雰囲気、100 °Cで溶媒 NMP (23.48 g) に完全に溶解した。つぎに、PMDA (2.961 g, 0.01358 モル) を加え、165 °Cにて 3.7 時間反応させた。反応中に系外に出てくるガスは、0.0633N の水酸化バリウム溶液を満たした 3 連のガス吸収管を通過させた。使用した水酸化バリウム溶液は 1L であった。反応開始後、直ちに水酸化バリウム溶液は白濁し、炭酸バリウムの生成が確認された。生成した沈殿の組成の同定は赤外吸収スペクトルの測定により行った。ポリマー溶液中に生成する水を系外に除去するために、アルゴンガスをパージ

ングし NMP を系外に留出させた。反応中に、系外に留出した NMP は 17.54 g で 0.162 g の水を含有していた。ポリマー濃度を 20% に保持するために NMP (42.53 g) を加え、約 20wt% の MDI ベースの IEP 溶液(2'c)を得た。発生した炭酸ガスの量は残っている水酸化バリウムを定量して求めた。

2,4-TDI ベースの IEP 溶液(2'a)は同じ方法で、1a (10.28 g, 0.02928 N 原子モル) と PMDA (3.193 g, 0.01464 モル)とを 165 °C にて 3.7 時間反応させて得た。留出した NMP は 30.21 g で 0.190 g の水を含有していた。NMP は 1a を溶解するために 24.00 g 使用し、反応中に系に加えた NMP は全体で 56.40 g であった。

2,6-TDI ベースの IEP 溶液(2'b)も同様に、1b (9.220 g, 0.02627N 原子モル) と PMDA (2.864 g, 0.01314 モル)とを 165 °C にて 4.5 時間反応させて得た。留出した NMP は 25.68g で 0.136g の水を含有していた。NMP は 1b を溶解するために 21.53 g 使用し、反応中に系に加えた NMP は全体で 49.05 g であった。発生した水の収率は理論量に対して、2'a が 72.9%、2'b が 58.1%、および 2'c が 66.9%であった。一方、発生した炭酸ガスの収率は理論量に対していずれも 100%に近い値となった。

得られた IEP 溶液を 150 °C にて予熱し、150 °C に保たれたスピンコーターに注入した。コーター内で 150 °C にて 1 時間 NMP を蒸発させた。フィルムの厚み巾は 100 – 200 μm とした。得られたフィルムを真空中で 200 °C にて 4 時間熱処理した。2,4-TDI ベース (2a), 2,6-TDI ベース (2b), および MDI ベース(2c) IEP はそれぞれ対応する IEP 溶液 (2'a-c)から上述した方法により得た。

5.2.4 窒素分析

Yanaco CHN アナライザー MT-2 を使用し、窒素含有量を測定した。

5.2.5 赤外吸収スペクトルの測定

JASCO FT/IR-5300 を使用し、赤外吸収スペクトルの測定を行った。また、ATR 法での測定には付属装置 ATR-500/M を使用した。

5.2.6 還元粘度の測定

ウベローデタイプの希釈型粘度計を使用し、30 °Cにて還元粘度の測定を行った。溶媒には NMP を使用した。ポリマー濃度は 0.5 g/dL であった。

5.2.7 NMR スペクトルの測定

溶液の NMR スペクトル測定には UNITYplus-300 varian NMR スペクトロメーター（溶液法）および JOEL JNM-GSX200 スペクトロメーター（固体測定法）を使用した。

5.3 結果および考察

5.3.1 IEP 溶液 (2'a-c)の性質

得られた IEP 溶液の外観および粘度を Table 9 に示す。2'b および 2'c は室温ではゼリー状で、150 °Cでは流動性の溶液となった。2'a の還元粘度は 0.40 dL/g NMP:30 °Cとなった。これはポリアミック酸あるいはポリアミック酸エステルのイミド化により得られる IEP^{35,36} の還元粘度のレベルと同じとなり、本法で得られるポリマーの分子量は別法で得られるレベルと同じであることが判明した。

ポリウレアと PMDA との反応機構を推測するために、IEP 溶液 (2'a-c)の NMR スペクトルの測定を行った。N,N-ジメチルホルムアミド-D₇ (DMF-d₇) を使用し、¹³C および ¹H の NMR スペクトルを測定した。Fig. 21 に示したように、2,4-TDI ベースウレア(1a)と 2'a とを比較すると 2'a の ¹³C NMR スペクトルでは、1a で観察される δ 153 のウレア炭素に由来するピークは消失しており、δ 168 付近にカルボン酸の炭素および δ 166 付近にイミド炭素に由来するピークが現れている。また、Fig. 22 に示したように、2'a の ¹H NMR ス

Table 9. Polymer compositions, appearance and viscosity of IEP solutions (2'a - c)

No.	Composition	Appearance ^a	Concentration (%)	Viscosity (mPas/25°C)	Reduced Viscosity ^b (dL/g)
2'a	2,4-TDI - based	dark brown, clear	20.6	470	0.40
2'b	2,6-TDI - based	dark brown, jelly - like	20.8	-	insoluble
2'c	MDI - based	dark brown, jelly - like	20.9	-	insoluble

^a Observed at a room temperature.

^b Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

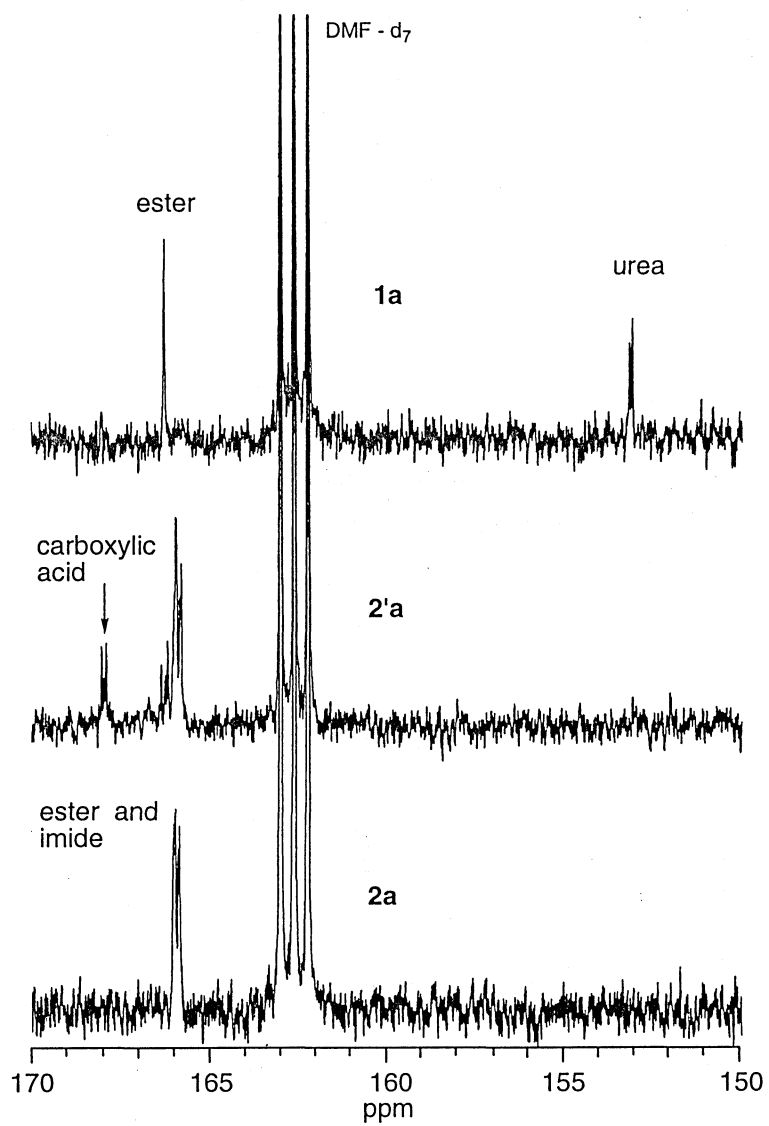


Fig. 21. ^{13}C - NMR spectra for the carbonyl region of **1a** (upper), **2'a**(middle), and **2a**(low).

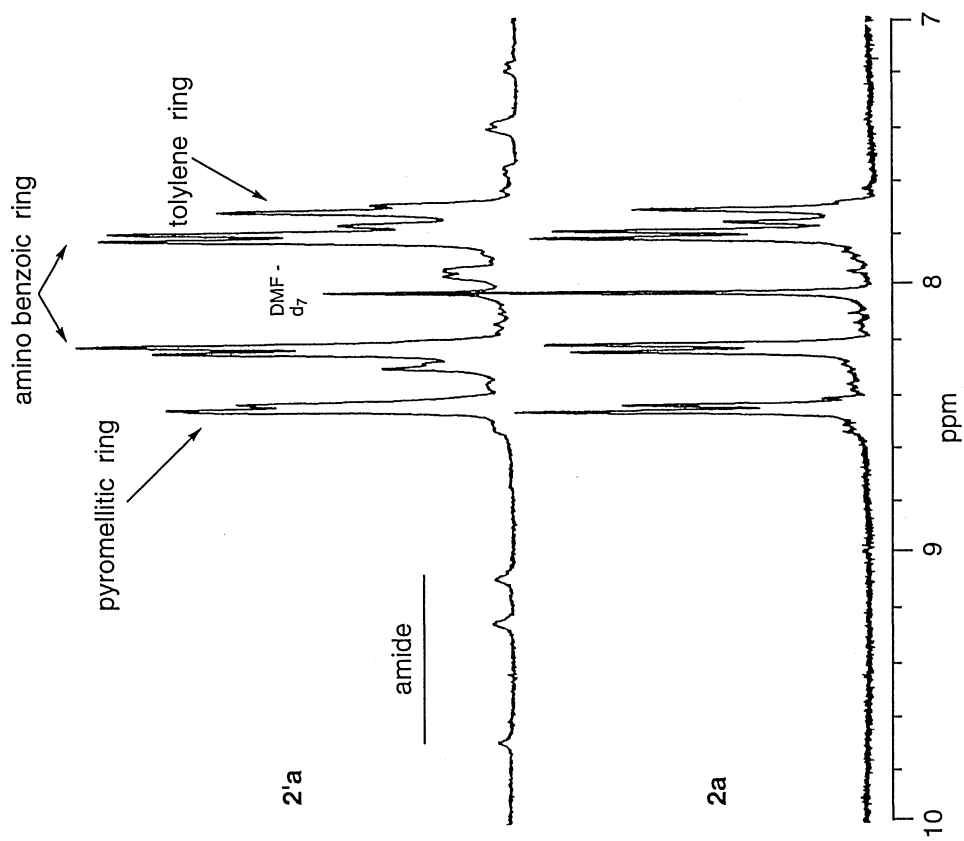


Fig. 22. ¹H - NMR spectra for the amide and aromatic ring region of 2'a, and 2a.

ペクトルでは、 δ 9.09、9.25 および 9.69 にアミドプロトンが、さらに δ 8.45 にイミド化されたピロメリット酸の芳香核プロトンが観測される。このような ^{13}C および ^1H NMR スペクトルの測定結果より、2'a はイミド結合およびアミド酸基をもつポリマーであることが分かった。Schotman ら⁵⁰ はイソシアナートとカルボン酸との反応を研究するなかで 1,3-ジフェニルウレアあるいは 1,3-ジシクロウレアと安息香酸無水物との反応を検討している。その中で、反応の中間体として *N*-アシルウレアの生成を提唱している。この知見に基づくとポリウレアと PMDA との反応の第 1 段階において、一つのカルボン酸基と一つの酸無水物基をもつ *N*-アシルウレア結合が生成し、さらに、第 2 段階で、この *N*-アシルウレア結合がアミドとイソシアナートとに解離するとしている。しかし、ポリウレアと PMDA との反応ではイソシアナートへの解離は起こっていないと推定している。その理由としてはイソシアナートと第 1 段階において生成したカルボン酸基との反応による分岐の生成であるゲル化が起こっていないからである。従って、第 2 段階の反応では *N*-アシルウレア結合の酸無水物のカルボニル基と *N*-アシル化されていない-NHCO-のカルボニル基とから炭酸ガス (CO_2) が生成し、ポリマーの結合から脱離すると同時にアミド結合とイミド結合とが生成すると推定される。なお、Kraft⁵¹ あるいは Fry⁵² の研究から、脱離する CO_2 の炭素はウレア結合に含まれる炭素であると考えられる。このような反応過程を経て、イミド結合とアミド酸基とを持ったポリマーが生成することになる。

5.3.2 IEP (2a-c)の同定

IEP (2a-c)の窒素含有量の結果を Table 10 に示す。これらの結果はイミド化反応はほぼ定量的に進んでいることを示唆している。2,4-TDI ベース IEP (2a)は NMP に可溶である。そこで、2a の同定には、5% NMP 溶液を作成し、溶液法で NMR の測定を行った。また、2,6-TDI ベース (2b) および MDI ベ

Table 10. Nitrogen Analyses for IEP (2a - c)

No	N, %	
	Calculated	Found
2a	3.3	3.1
2b	3.3	3.2
2c	3.1	3.2

ース(2c) IEP は固体 ^{13}C NMR 測定および FT-IR (ATR 法) により同定した。Fig. 21 に示すように、2a の ^{13}C NMR スペクトルには 2'a の δ 168 付近のカルボン酸の炭素に由来するピークは消失している。また、 δ 166 付近のエステルおよびイミドの炭素に由来するピークは極めて単純化している。さらに、Fig. 22 に示すように、2a の ^1H NMR スペクトルには 2'a のアミドプロトンに由来するピークは消失している。以上の NMR の測定結果から、熱処理によりイミド化反応が完結していることを確認した。Fig. 23 に 1a および 2a の全領域にわたる ^{13}C NMR スペクトルを示した。このスペクトルから 2a がイミドハードセグメントと PTMO ソフトセグメントとをもつ IEP であることが分かる。つぎに、2c の CP/MAS 法による固体 ^{13}C NMR の測定結果を Fig. 24 に示す。2c には δ 165 にイミド結合の炭素の強いピークおよび PTMO のメチレン炭素のピークが観測される。

竹越⁵³によると、イミド結合の IR の特性振動は 1780 および 1720cm^{-1} の C=O 伸縮振動、 1380cm^{-1} の C-N 伸縮振動および 725cm^{-1} の C=O 変角振動である。Fig. 25 に示すように、2c にはこれらの特性振動が観測され、また、ウレア結合の特性振動である 3310cm^{-1} の N-H 伸縮振動、 1640cm^{-1} の C=O 伸縮振動およびカルボン酸無水物の特性振動である 1820cm^{-1} の C=O 伸縮振動は消失している。

このような NMR および IR スペクトルの結果は 2c がイミドハードセグメントと PTMO ソフトセグメントとをもつ IEP であることを明確に示すものである。ここでは、データは省略するが、2b についても同様の結果を得た。



Fig. 23. ^{13}C - NMR spectra of 2,4-TDI based polyurea (1a) and IEP (2a) .

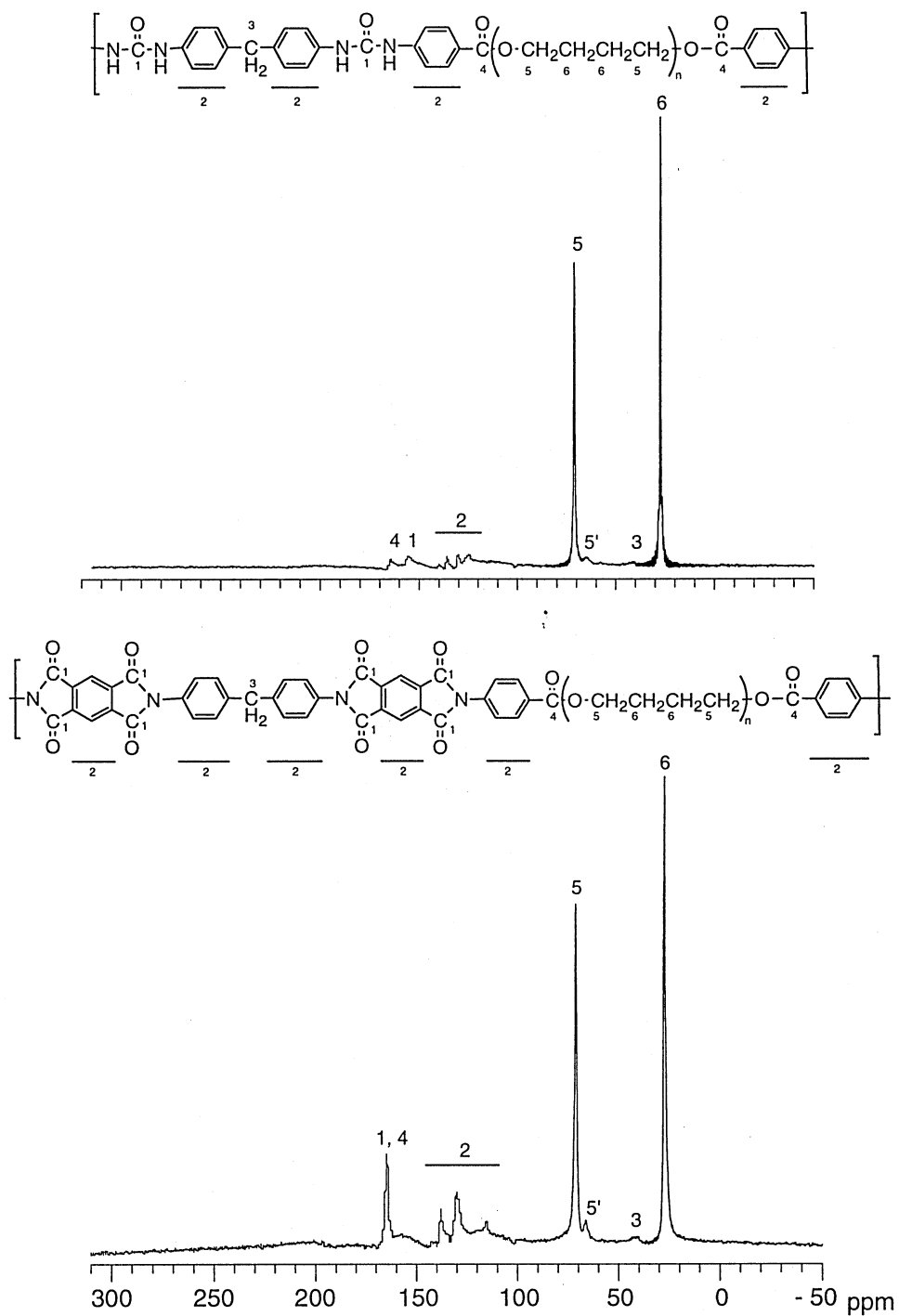


Fig. 24. CP/MAS ¹³C - NMR spectra of MDI - based polyurea (1c) and IEP (2c).

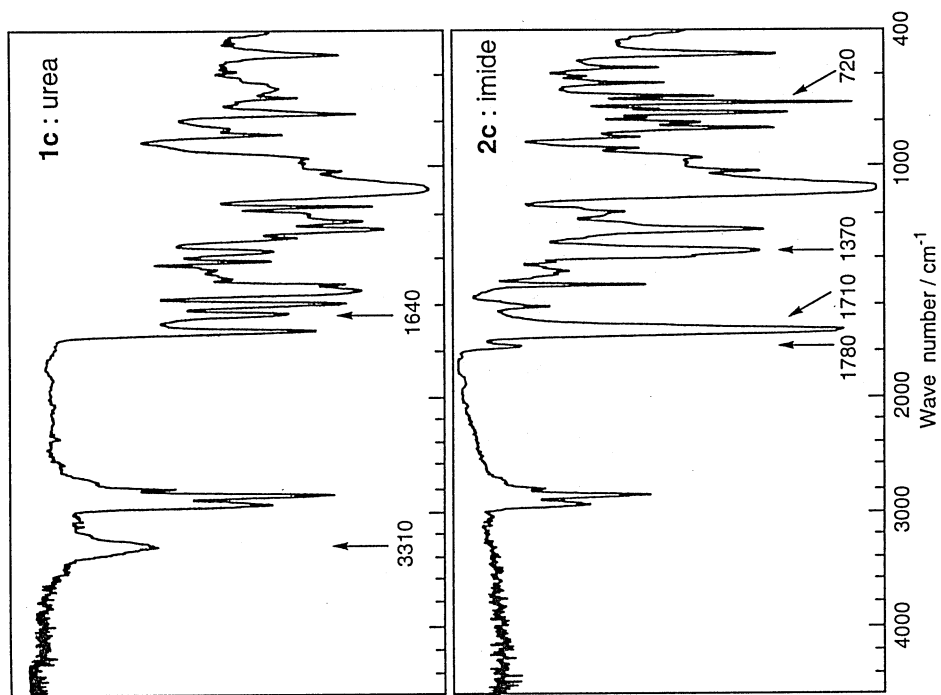


Fig. 25. IR spectra of MDI - based polyurea (**1c**) and IEP (**2c**).

5.4 結論

弾性ポリウレアを経由する、IEP の新規合成について検討した。弾性を有する高分子量のポリウレアはアミノ基末端オリゴマーとジイソシアナートとから容易に合成でき、NMP に可溶であった。NMP を溶媒として使用し、ポリウレアと PMDA とを 165 °C にて 3-5 時間、アルゴンでガスパージを行い、発生する水を NMP と共に留出させつつ反応させることにより、IEP の NMP 溶液を得た。この段階でのイミド化率は発生した CO₂ および水の量から推定すると 79-86% であった。また、この段階でのポリマーにはイミド結合のほかにアミド酸基が含まれていることが判明した。この知見から、反応は *N*-アシルウレアを経由して進むものと推定される。つぎに、IEP の溶液から NMP を蒸発させた後、200 °C にて 4 時間熱処理をした IEP にはアミド酸基は含まれず、イミド化が完結していることが明かとなった。

以上、ポリウレアを経由したジイソシアナートを構成成分とする IEP の新規合成に成功し、ジイソシアナートに潜在する有用性を具体的な形に顕在化させることが出来た。

第6章 高性能イミドエラストマーの物性におよぼすジイソシアナートの影響

6.1 緒言

5章で述べたように IEP の研究目的を総括して考察すると、イミド結合をポリマー鎖に導入することで、その目的は、第1に耐熱分解性の向上に、第2に耐溶剤性の向上にあることが分かる。そこで、本章では、弾性を有するポリウレアに含まれるウレア結合とカルボン酸二無水物との高分子反応によりウレア結合をイミド結合に変換させていく、弾性を有するポリイミドの新規合成により得た IEP の物性について検討した。物性へのジイソシアナートの影響を検討するとともに、別法で得られる IEP あるいは高性能で弾性を有するポリマーとして最も信頼性および実績のあるポリエーテル-エステルコポリマー（例えば、デュポンの商品名ハイトレルなど）と比較検討した。物性は基本物性に加え、従来タイプの IEP の特長である実用的な物性（耐熱分解性および耐溶剤性）についても検討した。

6.2 実験

6.2.1 イミド結合を含む弾性を有するポリマーである IEP の合成

まず最初に、ポリウレアとピロメリット酸二無水物(PMDA)とを溶媒 *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)中で反応させ、IEP の NMP 溶液を得る。つぎに、得られた IEP の NMP 溶液中の NMP を蒸発させたのち、熱処理を行い IEP をフィルム状で得る。2a は 2,4-TDI ベースポリウレア (1a)と PMDA とを反応させて得た 2,4-TDI ベース IEP である。2b および 2c はそれぞれ同様にして得た 2,6-TDI ベース IEP および MDI ベース IEP である。2a、2b および 2c それぞれの合成経過の詳細は前章で述べた。

6.2.2 粘弾性測定(DMA)

レオメトリックス RSA II を使用し、昇温速度を 5.0 °C/min、周波数を 1.0 rad/s とし、-110 °C から 250 °C の温度範囲で測定した。

6.2.3 示差走査熱量測定(DSC)

理学電機(株)製 Thermo Plus DSC 8230 を使用し、昇温速度を 20 °C/min、試料の量を約 10 mg とし、アルゴン雰囲気中 -110 °C から 250 °C の温度範囲で測定した。

6.2.4 広角 X 線散乱測定(WAXS)

理学電機(株)製 RAD-B を使用し測定した。

6.2.5 熱重量測定(TG)

島津製作所製熱分析計 DT-30B を使用し、昇温速度を 10 °C/min、試料の量を約 20 mg とし、空気中で室温から 800 °C の温度範囲で測定した。

6.2.6 引張物性測定

(株)オリエンテック製 テンシロン RTC-1225A を使用した。引張速度は 50 mm/min、測定温度は室温(25 °C)とし、その他の条件は JIS K 6301 に準じた。

6.3 結果および考察

6.3.1 力学特性の温度依存性分析(DMA)および示差走査熱量分析(DSC)

2a、2b および 2c はイミドハードセグメントとポリテトラメチレンオキサイド(PTMO)ソフトセグメントをもつポリマーであることは前章で明らかにした。また、PTMO の分子量は約 1000 であることも述べた。Sperling⁵⁴ がポリウレタン(PU)に関して述べているように、ハードセグメントとソフトセグメントをもつポリマーはセグメント化されたポリマー(segmented polymer)と総称される。ここでは、セグメント化された PU に関する Sperling⁵⁴ の知見に基づき考察を進める。Figs. 26 および 27 に 2a、2b および 2c の DMA および

DSCの結果を示す。2,6-TDIベース IEP(2b)およびMDIベース IEP(2c)のDMAおよびDSCの結果は、それぞれのポリマーには2種類の主な転移が存在することを示しており、セグメント化されたPUで見られるようなマイクロ相分離構造の存在を示している。0℃以下で現れる転移(T_g^s)はPTMOセグメントの緩和に起因するものであり、200℃以上で現れる転移(T_g^h)はイミドセグメントの緩和に起因するものと考えられる。Fig. 26で $\tan \delta$ が極大となる温度から、0℃以下で、2bの T_g^s は-63℃となり、2cの T_g^s は-61℃となる。また、200℃以上では、2bの T_g^h は240℃となり、2cの T_g^h は245℃となる。他方、Fig. 27のDSCのデータからの T_g^s は0℃以下に見られるベースラインの傾斜変化の中間点とし、また、 T_g^h は200℃以上で見られるベースラインの変化が始まる点とした。 T_g^s の決め方はセグメント化されたPUなどでも一般的に採用されている方法である。しかし、 T_g^h についてはFig. 27に示すように、200℃以上で吸熱ピークが見られるのでピーク位置を転移温度とする方法もありうる。これに関しては、つぎのセクションで明らかにするようにこれらのIEPは基本的にはアモルファスポリマーであるので、1次転移は存在しないことを前提にして上述の方法で T_g^h を決定した。DSCからの2a、2bおよび2cの T_g^s はそれぞれ-52、-61および-58℃となり、DMAから得られた T_g^s と同一の順序となった。また、DSCからの2a、2bおよび2cの T_g^h はそれぞれ約200、約210および約250℃となった。Wegnerら⁵⁵はハードセグメントとしてポリテトラメチレンテレフタレート、ソフトセグメントとしてPTMO1000から構成されるPTMO 55wt%のポリエーテル-エステルコポリマーの T_g^s は-60℃であると報告している。2bおよび2cのPTMO1000の含有量は58および55wt%である。従って、 T_g^s の結果から2bおよび2cのPTMOのモビリティはポリエーテル-エステルコポリマーのそれと同じレベルにあると考えられる。Fig. 26に示すように、2,4-TDIベース IEP(2a)の E' は50℃付近から著しく低下

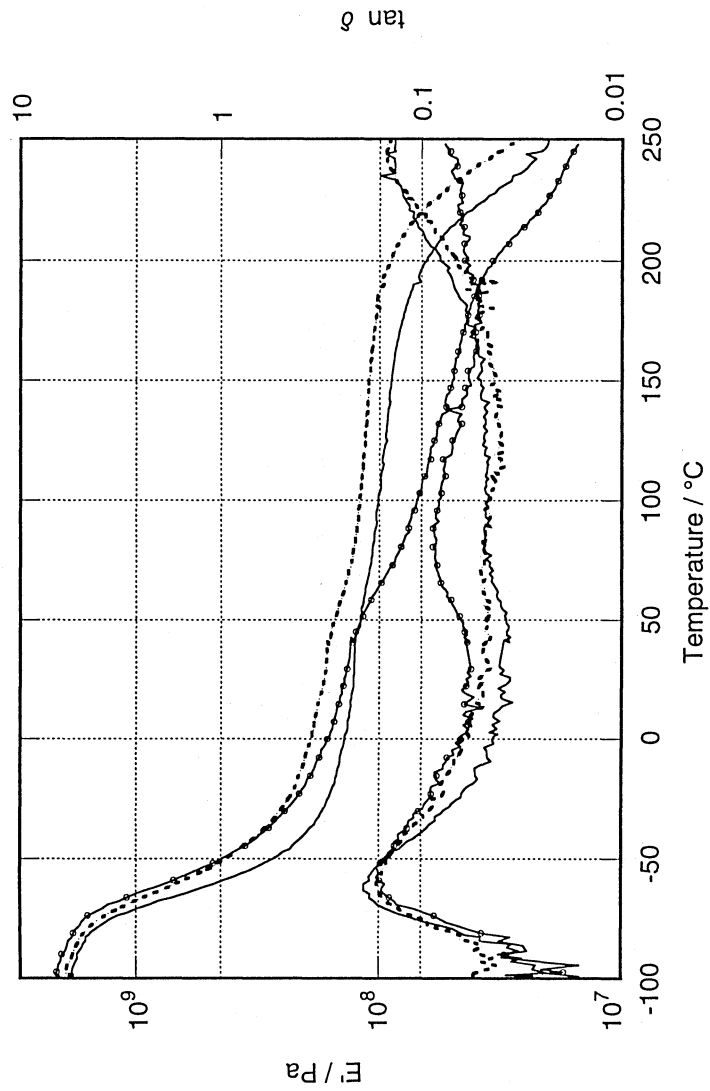


Fig. 26. Temperature dependence of storage modulus (E') and $\tan \delta$ of the IEPs 2,4-TDI - based : **2a** (—○—), 2,6-TDI - based : **2b** (—), MDI - based : **2c** (- - - -).

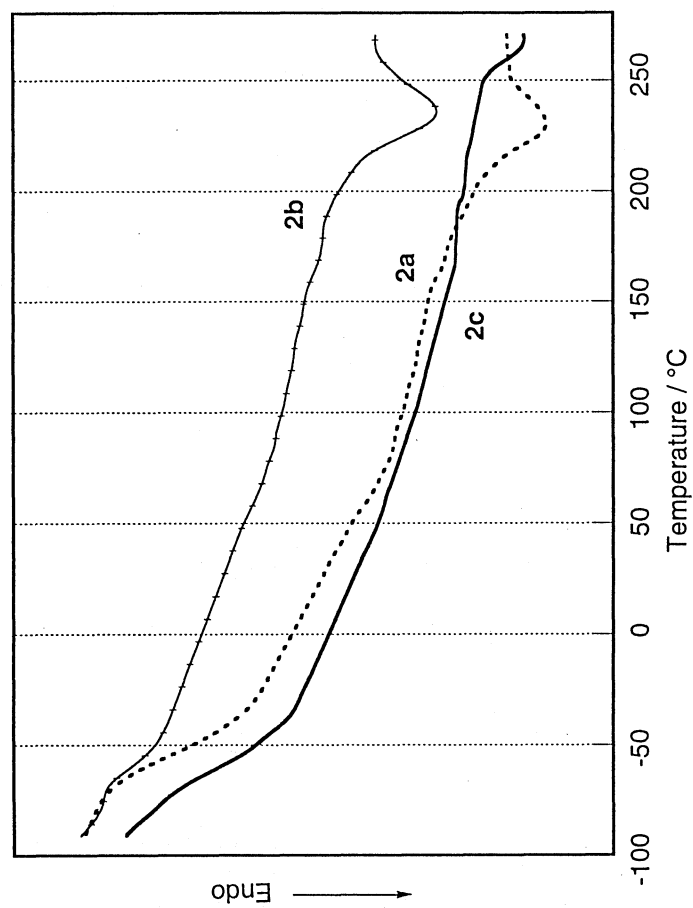


Fig. 27. DSC thermogram of the IEPs ; 2,4-TDI - based : **2a** (- - - -), 2,6-TDI - based : **2b** (—+—), MDI - based : **2c** (———).

し、80 °Cに第3の転移が現れている。さらに、2a の T_g^s は-55 °Cとなっており、2b あるいは 2c の T_g^s の値より高くなっている。Sperling⁵⁴はPUにおいて対称性を持たない2,4-TDIの規則性のない構造がウレタンセグメントの配向を阻害し、そのためにハードドメインの形成を困難にしていると報告している。ここでの2aの結果もまた2,4-TDIの非対称性に基つきイミドセグメントの配向が阻害され、ミクロ相混合が促進されていることを示している。Fig. 26の80 °Cでの2aの転移は相混合した領域におけるセグメントの緩和に起因すると考えられる。しかし、MDIあるいは2,6-TDIのような対称性を有するジイソシアナートを構成成分とするIEPではほとんど相混合していないと考えられる。

6.3.2 広角X線散乱分析(WAXS)

Fig. 28に2a、2bおよび2cのX線のWAXSのデータを示す。いずれのIEPも明確な鋭い結晶性のピークを持っていないことから、2a、2bおよび2cはいずれもアモルファスポリマーであることが示唆される。27度付近に見られるブロードなピークはやや配向したイミドドメインに帰属する⁵⁶が、さらに検討して結論をだす必要がある。

6.3.3 熱重量分析(TGA)

Fig. 29に2a、2bおよび2cのTGA曲線を示す。耐熱分解性の相対的な評価基準は10%重量減の温度(T_{10})とした。2a、2bおよび2cの T_{10} はそれぞれ343、360および374 °Cである。Table 11に本方法で得られたIEPと別法で得られたIEPあるいはポリイミドの T_{10} をまとめて示す。PTMOから生成されるIEPの T_{10} は、測定時に使用されるガスの種類およびPTMOの含有量の影響を受ける⁵⁷⁻⁶⁰。それゆえに、 T_{10} は同じ種類のガス気流下でかつ同一PTMO含有量の条件で比較する必要がある。Table 11に示すように、PTMO、2,4-TDIおよびPMDAから生成されるポリウレタンイミドの窒素気流下での T_{10} は、68wt%

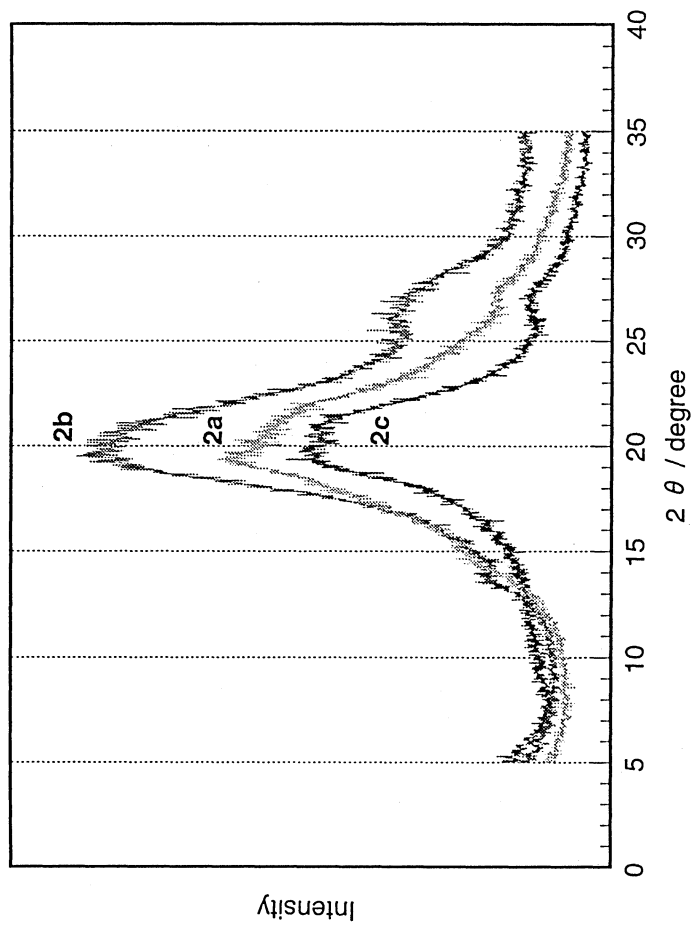


Fig. 28. X - ray diffraction data of the IEPs at room temperature ;
2,4-TDI - based : **2a** ,2,6-TDI - based : **2b**, MDI - based : **2c**.

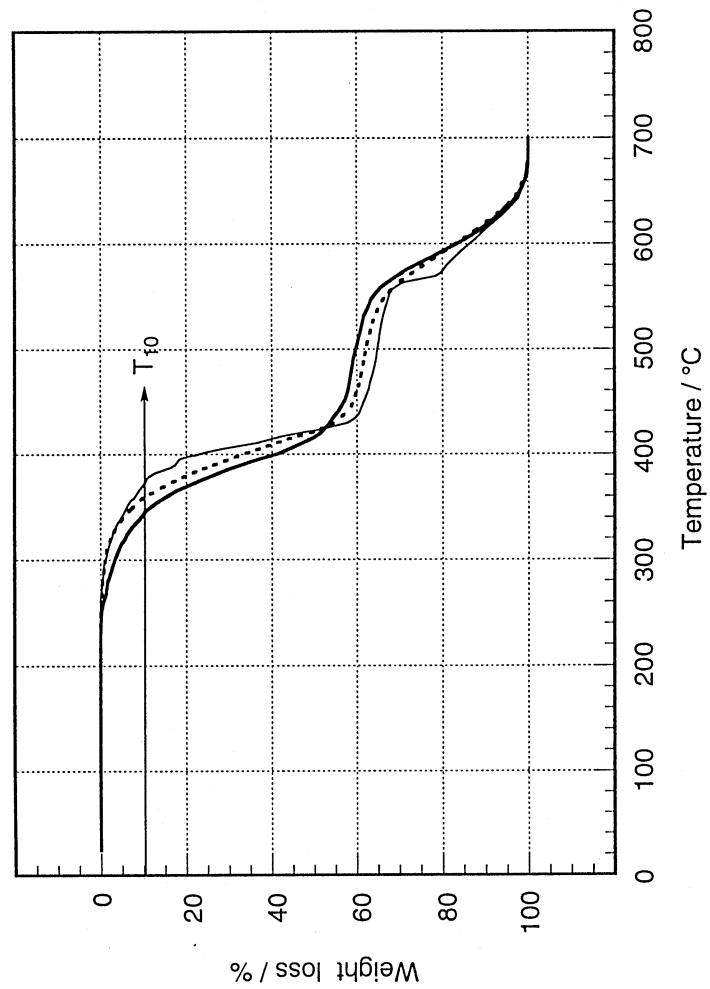


Fig. 29. TGA curves of the IEPs in air at 10 °C/min; 2,4-TDI - based : **2a** (—), 2,6-TDI - based : **2b** (----), MDI - based : **2c** (—·—).

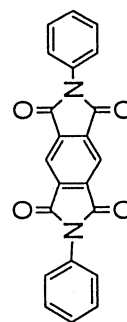
Table 11. Comparison of 10% weight loss temperatures in the IEPs (**2a-c**), polyether-urethane imide elastomers, and polyimides

Class	Composition		T ₁₀ (°C)	Measuring conditions		References
	Hard segment	Soft segment PTG1000 (wt%)		flow gas	heating rate (°C/min)	
2a	Pyromellitic / 2,4-TDI	58	343	Air	10	this study
2b	Pyromellitic / 2,6-TDI	58	360	Air	10	this study
2c	Pyromellitic / MDI	55	374	Air	10	this study

Polyether-urethane imide elastomer	Pyromellitic / 2,4-TDI	68	330	Nitrogen	20	57
		48	375	Nitrogen	20	

Polyimide	Pyromellitic / MDI	61	326	Air	6	41
	Pyromellitic / ODA	0	570	Dry Helium	6	58
	Pyromellitic / MDA	0	540	Dry Helium	6	
	Pyromellitic / MDI	0	570	Nitrogen	9	59
	Pyromellitic / MDI	0	520	Air	9	

			400	Air	6	60



PTMO のときは 330 °C であり、また 48wt% PTMO では 375 °C となっている⁵⁷。2a の PTMO 含有量が 58wt% であることと、測定が酸素を含む空気気流下で行われていることを考慮すると、343 °C という 2a の T_{10} はポリウレタンイミドのそれに匹敵するかそれ以上であると言える。なお、ポリイミドの結果では、窒素気流下での T_{10} は酸素を含む空気気流下での T_{10} より 50 °C 高くなっている⁶⁰。また、MDI から生成されたポリウレタンイミド⁴¹と比較しても MDI ベース IEP(2c)の T_{10} は同等以上であると言える。ポリイミドあるいはそのモデル化合物の空気気流下での T_{10} は 400 °C 以上であるので、空気気流下での IEP の T_{10} はそのポリマー中で最も不安定な PTMO セグメントの熱酸化分解に依存していると考えられる。

6.3.4 引張特性

Fig. 30 に 2a、2b および 2c の応力-ひずみ曲線を示す。2,6-TDI ベース IEP(2b)および MDI ベース IEP(2c)の応力-ひずみ挙動はハードセグメントとしてポリテトラメチレンテレフタレート、ソフトセグメントとして PTMO1000 から構成されるポリエーテルエステルコポリマーの挙動⁶¹とほぼ同一である。2b および 2c は低ひずみ(約 10%以下)においてフックの弾性挙動を示し、可逆的である。これ以上のひずみでは、イミドドメインの再組織化に基づくと推定される延伸挙動領域となる。さらに、高ひずみ(300%以上)では、応力は PTMO セグメントの配向の影響を受ける。破断後の試験片にかなりの永久ひずみが観察される。しかし、2,4-TDI ベース IEP(2a)は明確な延伸挙動領域を示していない。これは 2a ではミクロ相分離が不十分で相混合が促進されているためであると考えられる。

6.3.5 耐溶剤性

溶剤としてヘキサン、エタノール、ジメチルスルホキサイド (DMSO) および NMP を使用し、耐溶剤性を検討した。評価基準は 25 °C あるいは 60 °C に

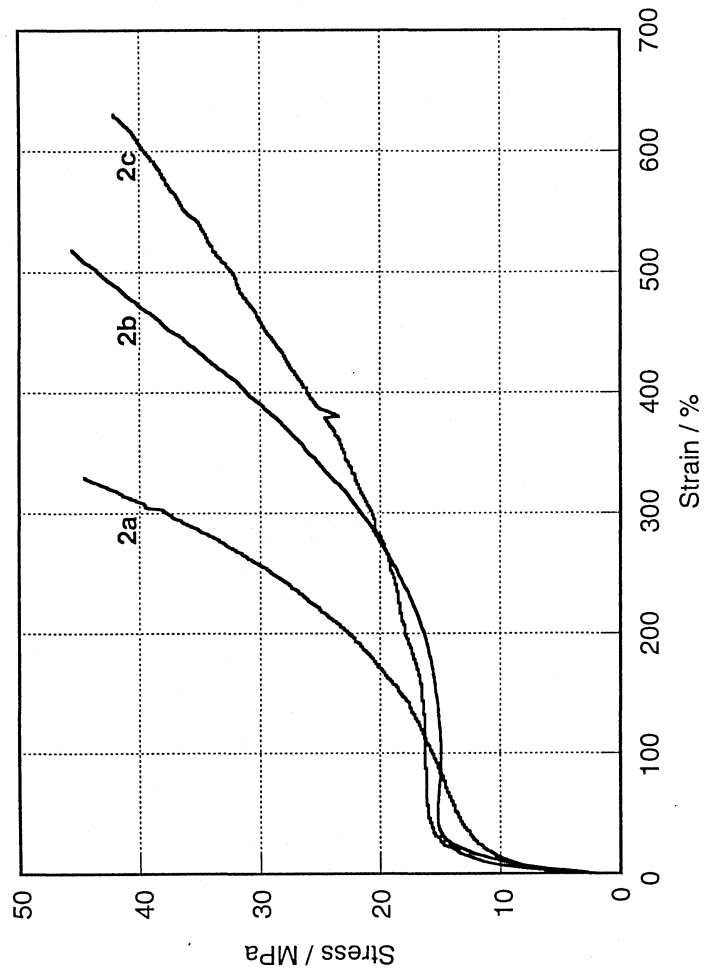


Fig. 30. Stress - strain curves of the IEPs at room temperature ;
 2,4-TDI - based : **2a**, 2,6-TDI - based : **2b**, MDI - based : **2c**.

て試験片を 7 日間溶剤に浸漬したのちの不溶解分（ゲル分率）とした。ゲル分率が高いほど耐溶剤性は優れていることになる。浸漬後の溶剤乾燥条件は 80 °C にて 15 時間、さらに 150 °C にて 40 時間とした。得られたゲル分率の結果を Table 12 に示す。NMP に対しては、2a は完全に可溶であり、2b は一部可溶であるが、2c はほとんど不溶である。また、いずれの IEP もヘキサン、エタノールおよび DMSO には不溶である。詳しくデータを比較すると、エタノールおよび DMSO における耐溶剤性は 2b が最も良いことが分かる。これらの結果はポリウレタンイミドの竹市ら⁴²の結果と比較すると、本方法で得られた IEP の耐溶剤性が優れたものであることが分かる。

6.4 結論

DMA および DSC の結果から、2,6-TDI ベース IEP(2b)および MDI ベース IEP(2c)はイミドハードセグメントと PTMO ソフトセグメントとの間でマイクロ相分離構造を形成していることが明らかとなった。また、2,4-TDI ベース IEP(2a)はマイクロ相分離が不十分であり、かなり相混合が進んでいることが分かる。さらに、WAXS の結果から、いずれの IEP(2a-c)もアモルファスポリマーであった。IEP(2a-c)の耐熱分解性は従来のポリウレタンイミドと同等かそれ以上の性能を示した。また、2b および 2c は高性能エラストマーであるポリエーテルエステルコポリマーに匹敵する引張特性を持っていた。さらに、ヘキサン、エタノールおよび DMSO における 2b および 2c の耐溶剤性は優れており、とくに MDI ベースの IEP(2c)は NMP にもほとんど不溶となった。

Table 12. Gel fraction of the IEPs (**2a - c**) after one week immersion

No	at 25°C (wt%)				at 60°C (wt%)			
	NMP	DMSO	Ethanol	Hexane	NMP	DMSO	Ethanol	Hexane
2a	98.3	99.2	99.7	99.6	0	97.3	97.6	98.8
2b	99.3	99.6	99.6	99.5	26.5	99.5	99.5	99.6
2c	99.8	100	99.8	100	92.2	98.7	98.9	99.4

第7章 高性能ハイブリットイミドエラストマーの新規合成およびその物性

7.1 緒言

有機-無機ハイブリットコポリットに関する研究は様々な手法と組成の組み合わせとで極めて広範囲に行われてきた。ハイブリットコポリットに関する最近の研究状況は、「高分子」1999年4月号(高分子学会発行)に特集として報告されている。有機-無機ハイブリットコポリットの中で、ポリイミド-シリカのハイブリットコポリットに関する研究も数多く報告されている⁶²⁻⁶⁷。ハイブリット化の目的は、耐熱特性および力学特性の向上あるいは誘電率の低下が主たるものであり、その用途は、電気的なインシュレーターとしての電子部品またはガス分離膜である。また、ハイブリット化の手法はいずれの研究においてもポリアミック酸の段階でシリカゾルを混合し、ゾルーゲル法にてイミド化反応とともにシリカゲルを生成させる手法となっている。しかし、ハイブリットポリイミドエラストマーの研究はこれまでほとんどなされていない。そこで、本章では、5章で述べたイミド結合を含む弾性を有するポリイミドの新規合成により得られるポリマーを有機成分とし、アルコキシゾルーゲル法⁶⁸あるいはシリカヒドロゾル法⁶⁸により得られるシリカゲルを無機成分とする、有機-無機ハイブリットポリイミドエラストマーの合成について検討した。なお、シリカヒドロゾルは水ガラスより安価に得られることから、シリカヒドロゾル法によるハイブリット化は実用的には非常に有効な方法である。

7.2 実験

7.2.1 イミド結合を含む弾性を有するポリマー(IEP)のNMP溶液の合成

詳細は第5章で述べた。弾性を有するポリウレアは、PTMODA(0.98 モル)とMDI(0.2 モル)および2,4-TDI(0.8 モル)の混合ジイソシアナートとをワン

ショット法にて、100 °C、5 時間反応させることにより得た。ついでポリウレアをアルゴン雰囲気にて NMP に 100 °C にて溶解したのち、当量の PMDA を加え、165 °C で 3 時間反応させることにより、2,4-TDI/MDI ベース IEP (IEP-TM) の NMP 溶液を得た。具体的なデータは示さないが、第 5 章で述べたように、この段階でのポリマーはイミド結合とともにアミドカルボン酸基をもつ。

7.2.2 アルコキシゾルゲル法によるハイブリット化

アルコキシシランにはテトラエトキシシラン (TEOS) を使用した。ポリイミドエラストマーと生成するシリカゲルとの親和性を高めるためシランカップラーも一部使用した。IEP-TM、TEOS およびカップラーからなる組成を Table 13 に示した。混合は室温 (25 °C) で行い、混合液をスピコーターに注入し、150 °C にて 1 時間乾燥後、真空下で 200 °C にて 4 時間の熱処理を行い、ハイブリットポリイミドエラストマーのフィルムを得た。フィルムの厚みは 100-200 μm とした。

7.2.3 シリカヒドロゾル法によるハイブリット化

シリカヒドロゾルは湖浜ら⁶⁹の方法により得た。水ガラスは JIS 3 号品を使用した。水ガラスの中和には硫酸を使用し、生成したシリカヒドロゾルの抽出溶剤にはテトラヒドロフラン (THF) を使用し、塩析用の塩には NaCl を使用した。THF 中のシリカヒドロゾルの濃度はシリカヒドロゾルの THF 溶液 (WG-sol) から THF をエバポレーターにて 50 °C で 4 時間蒸発させた残量から求めた。IEP-TM、WG-sol、カップラーからなる組成を Table 13 に示した。ハイブリットポリイミドエラストマーのフィルムは 7.2.2 で述べた方法により得た。

7.2.4 フィルム中に含まれるシリカ量の測定

約 1 g のフィルム試験片を使用し、600 °C にて空气中で 6 時間保持したのちの灰分からシリカの含有量を求めた。

7.2.5 粘弾性測定 (DMA)

Table 13. Compositions and properties of representative hybrid-imide elastomers

Sample) No	TEOS (PHR)	SiO ₂ of WG sol (PHR)	Coupling agent A-1170 ^{b)} A-1100 ^{c)} A-187 ^{d)} SS-1300 ^{e)} (PHR)	SiO ₂		Appearance
				Calculated	Observed ^{f)} (wt%)	
Control ^{a)}	—	—	—	—	—	transparent
TSi10-N	34	—	—	9.0	4.8	opaque
TSi10-BAS	23	—	19	8.9	6.9	transparent
TSi30-AS	127	—	12	29	not observed	transparent
TSi10-ES	23	—	13	8.9	5.6	transparent
TSi30-DPS	88	—	52	28	16	translucent
WSi5-N	—	5.3	—	5.0	4.3	opaque
WSi5-BAS	—	5.9	3.7	5.9	6.0	transparent

a) IEP-TM was used as the IEP prepared from the polyurea (TDI/MDI/Elasmer1000) and PMDA.

b) Bis (trimethoxysilylpropyl) amine. c) γ -aminopropyltriethoxysilane. d) γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane. e) Diphenyldimethoxysilane. f) Ash.

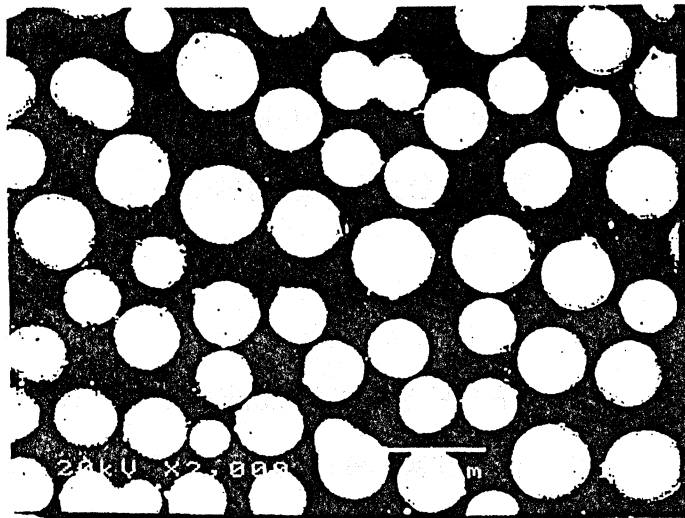
レオメトリックス RSA II を使用し、昇温速度を 5.0 °C/min、周波数を 1.0 rad/s とし、-110 °C から 250 °C の温度範囲で測定した。

7.3 結果および考察

7.3.1 シリカゲルの含有量、分散状態およびハイブリット生成の確認

Table 13 にサンプル番号、ハイブリットエラストマーの組成、フィルムの外観およびシリカゲル含有量を示す。テトラエトキシシラン(TEOS)を使用した組成では、観測されたシリカゲル含有量は常に理論含有量より低くなっている。これは、フィルムを作成する段階でモノマー状態にある TEOS が系外に蒸発するためである。しかし、WG-sol を使用した組成では、観測量はほぼ理論含有量と同レベルにある。シリカの含量から言えば、WG-sol 法の方が優れていると考えられる。また、Table 13 で示すように、カップラーの使用によりフィルムの透明性が向上する。カップラーの中でもポリマーに含まれるカルボン酸との反応が可能なアミノ基をもつもの(A-1170、A-1100)あるいはエポキシ基をもつもの(A-187)を使用した時は完全に透明なフィルムが得られる。しかし、ベンゼン核を有するもの(SS-1300)では半透明となり透明なフィルムは得られない。Fig. 31 に Table 13 のサンプル TSi10-N および TSi10-ES の SEM による観察結果を示す。カップラーを使用していない TSi10-N ではシリカは 5-8 μm の径をもつ粒子として分散しており、このためにフィルムは不透明となっている。A-187 を使用した TSi10-ES ではシリカは最大径で 1 μm でほとんどは 1 μm 以下の粒子として分散していることが分かる。ハイブリット体の生成は 60 °C の NMP に 8 日間浸漬した後のゲル分率により確認した。WSi5-BAS および TSi10-BAS のゲル分率はそれぞれ 59wt% および 86wt% となり、ハイブリット体の生成が確認された。しかし、WSi5-N および TSi10-N のゲル分率はいずれも 0wt% となり、ハイブリット体は生成されていないことが明らかとな

TSi10-N



10µm

TSi10-ES

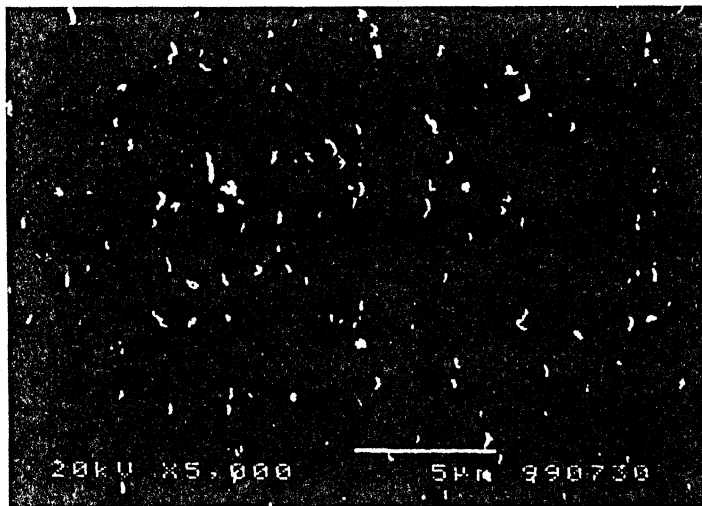


Fig. 31. SEM micrograph of TSi10-N and TSi10-ES.

った。

7.3.2 力学特性の温度依存性

Fig. 32 に TSi10-BAS、TSi10-N およびコントロールの貯蔵弾性率(E')および $\tan \delta$ の温度依存性を示す。シリカ含有量の増加にともない E' が向上していることがわかる。また、PTMO セグメントの緩和に起因する転移は -50 °C 付近に観測されるが、シリカ含有量には大きく影響を受けていないことが明らかとなった。

7.3.3 引張特性

Fig. 33 に応力-ひずみ曲線およびヤング率の結果を示す。シリカ含有量 (wt%) に対するヤング率の向上は 5-6wt% で 2 倍、7wt% で 3 倍と見積もることが出来る。7wt% での 3 倍のヤング率の向上は TSi10-BAS に関するデータからであるが、Fig. 32 に示すように室温における貯蔵弾性率(E')の上昇の割合とも一致する。Adams ら⁷⁰によると、ポリエーテルエステルコポリマーで 300 MPa までヤング率を向上させるためには、PTMO1000 の含有量を 25wt% まで下げる必要があり、そのために PTMO のガラス転移温度は 0 °C を越える。しかし、シリカとのハイブリット化により PTMO 含有量を大きく変えることなくヤング率を大幅に向上させることができ、PTMO のガラス転移温度は大きく変化することはない。また、WG-sol を使用した WSi5-BAS が最も大きい破断時の強度を有していることが判明した。

7.3.4 耐熱分解性

Fig. 34 に TGA 曲線を示す。耐熱分解性の相対的な評価基準は 10%重量減の温度(T_{10})とした。カップラーの併用効果は非常におおきく、WSi5-BAS の T_{10} は 385 °C である。

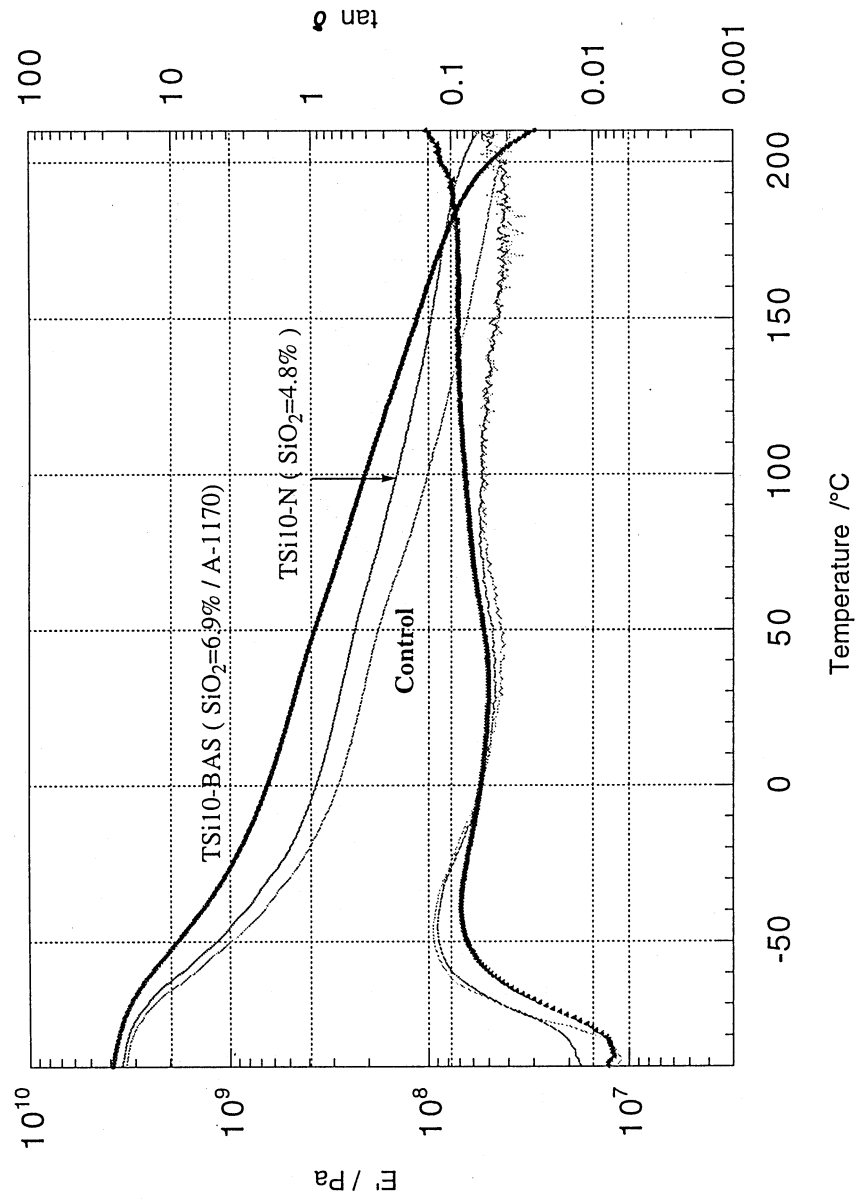


Fig. 32. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for hybrid-imide elastomers.

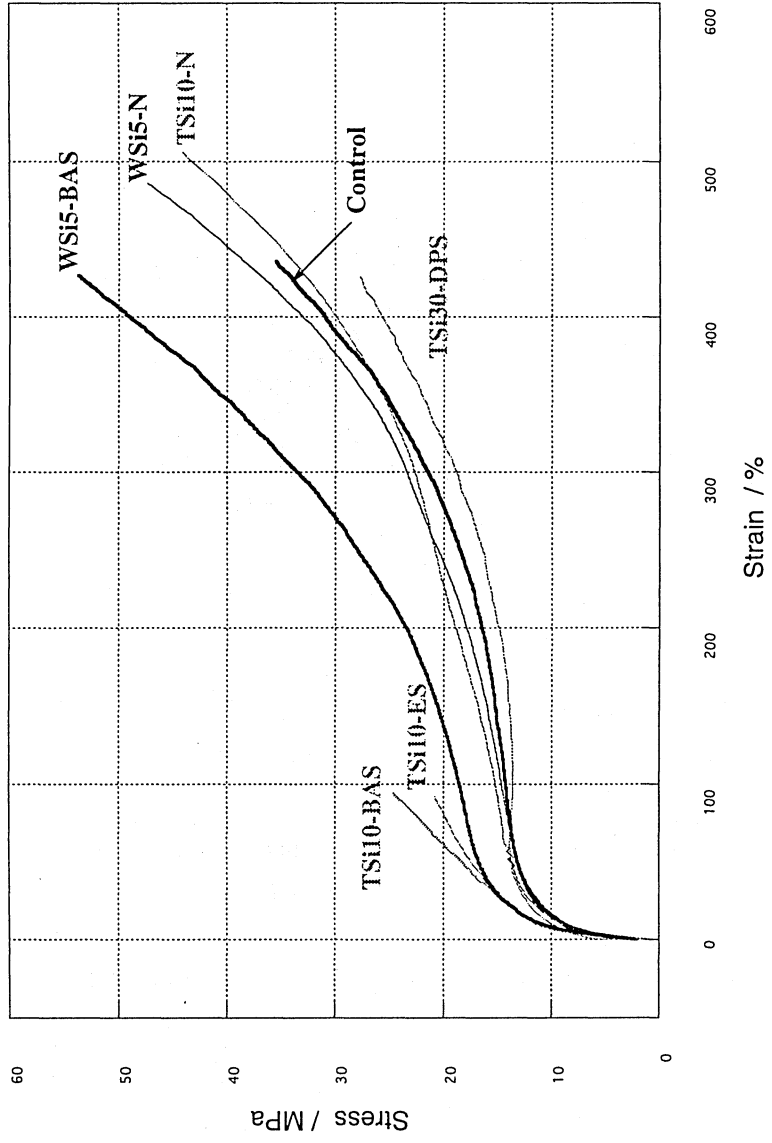


Fig. 33. Stress-strain curves for hybrid-imide elastomers.

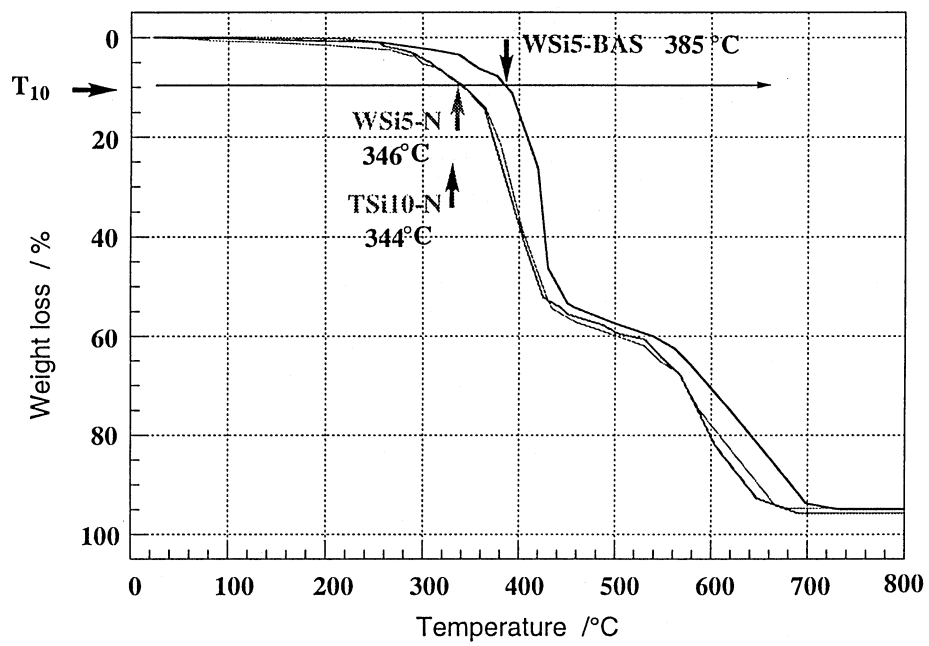


Fig. 34. TGA curves of imide elastomers in air at 10°C/min.

7.4 結論

5章で述べたイミド結合を含む弾性を有するポリイミド(IEP)の新規合成により得られるポリマーを有機成分とし、アルコキシゾルーゲル法あるいはシリカヒドロゾル法により得られるシリカゲルを無機成分とする有機-無機ハイブリットポリイミドエラストマーの合成について検討した。IEPを有機成分とし、水ガラスより得られるシリカヒドロゾルおよびポリイミドに含まれるカルボン酸との反応性を有する官能基を持つシランカップラーを無機成分としてハイブリット化することにより、高いヤング率をもつにもかかわらず低いガラス転移温度を示し、優れた耐熱分解性をもった新規な高性能ハイブリットイミドエラストマーが得られた。また、このようなハイブリットイミドエラストマーのシリカ原料は水ガラスであることから原料コストは従来のアルコシシランを使用する方法に比べて非常に有利である。

第8章 総括

本研究は、有機イソシアナートを構成成分とするポリマーの高機能化および高性能化について検討したものである。ポリマー合成の歴史を振り返り、現代の課題を考察すると、ポリマー合成の研究における社会に対する基本的な要請は、既存のポリマーを基本とした組成あるいはそのマイナーチェンジの組成でのポリマーの高機能化あるいは高性能化（あるいは高耐久化）にあると考えられる。また、有機イソシアナートはその高い反応性により、様々な種類の結合を形成し得る特性を持つモノマー成分すなわちポリマーの構成成分と考えられる。なかでも有機ジイソシアナートを構成成分とする主なポリマーはポリウレタンとして知られており、ここ数年電気および光学の分野での機能の発見および発明が著しく進んだポリマーでもある。しかし、ポリウレタンは耐熱性あるいは耐候性などの耐久性に限界があり、有機ジイソシアナートを構成成分とするが、ウレタンとは異なる結合をもつ高性能ポリマーの合成研究も社会的な要請に応える一つの研究であろう。そこで、本論文では、第1章でも述べたように、ポリウレタンの高機能性の長所および耐久性の短所に着目し、高電歪性ポリウレタンおよび有機ジイソシアナートの多様な反応性に基づいた高性能ポリイミドエラストマーの新規合成を目的に研究を行った結果について述べたものである。

第1章では、ポリマー合成の歴史および現在の社会が抱えている課題を検討し、ポリマーの生産量をこれ以上に増加させずに現状の日常生活の質を維持するためのポリマー合成の研究のあるべき基本的方向を明らかにした。その一つの方向は高性能化（あるいは高耐久化）であり機能の高集積化である。また、本研究で検討した有機ジイソシアナートを構成成分とするポリマーの機能および性能上の課題を明らかにした。第2章では、ポリウレタンの新たな機能とし

て最近見出された電歪性に関する研究の総説をまとめた。その中で、論文により電歪定数が大きく異なり、最大 $10^4 \text{ m}^2/\text{V}^2$ の差があり、統一性のないことから、その要因となる電歪定数の測定法の検討を行った。アルミ板をサンプルに接着して電極を形成させる方法と金属蒸着により電極を形成させたサンプルを一定の圧力下で固定する方法とを開発し、サンプルの特性に従い、両者を補間的に使用する電歪定数の測定方法を確立した。第3章では、ポリエーテル系ポリウレタンの電歪挙動の検討を行った。同一組成のポリウレタンにおいて、ミクロ相分離構造が電歪特性に大きく影響することを明らかにした。ポリエーテルは3種類について検討したが、いずれも、セグメント間のミクロ相混合が進むと高電歪性をもつポリウレタンとなった。ウレタンセグメントが形成するハードブロックの相混合における構造上の無秩序化はポリウレタンの高電歪化にける非常に有効な手段であることが判明した。第4章では、ポリエステル系ポリウレタンの高電歪化の検討を行った。ハードブロックの無秩序化の手法をさらに進め、ウレタンセグメントを構成するジイソシアナートにトリメチルヘキサメチレンジイソシアナートを使用し、ウレタンセグメントに水酸基を導入した高電歪性をもつポリウレタンの新規合成について述べた。第5章では、新規のイミドエラストマーの合成法を検討した。有機ジイソシアナートを構成成分とする従来のイミドエラストマーはウレタン結合を介してイミドハードセグメントとソフトセグメントとが結合したポリマーである。このタイプのエラストマーはウレタンエラストマーに比較すると耐熱性あるいは耐溶剤性には優れているが、結合の一部にウレタン結合が含まれるため、本質的にはその短所を内包している。そこで、有機ジイソシアナートを構成成分とするが、セグメント間の結合もイミド結合となるエラストマーの合成法として、有機ジイソシアナートとアミノ基末端オリゴマーとから得られる弾性を有する高分子量のポリウレアを経由する方法を検討した。ポリウレアのウレアセグメントとカルボン

酸二無水物との高分子反応によりイミドエラストマーが得られることを明らかにした。第 6 章では、有機ジイソシアナートがイミドエラストマーの物性におよぼす影響について検討した。対称性有機ジイソシアナートであるジフェニルメタンジイソシアナートあるいは 2,6-トリレンジイソシアナートから得られたイミドエラストマーは高弾性であるとともに破壊時の特性にも優れ、また極性溶剤にも不溶となり、従来のウレタンイミドエラストマーには見られない高性能性を発現することが明らかとなった。第 7 章では、ポリウレアを経由するイミドエラストマーの合成反応の中間体に一部存在するアミドカルボン酸を官能基として応用し、シランカップリング剤を用いて、水ガラスから得られるシランオールゾルとイミドエラストマーとの反応による無機-有機ナノハイブリットイミドエラストマーの新規合成について述べた。ハイブリット化による弾性率、熱分解温度および破壊時の特性の著しい向上効果を確認した。

参考文献および脚注

- (1) Röntgen, W. C. *Ann. Phys. Chem.* **1880**, n.f.11, 771.
- (2) Ashton, A. W. *Lond. Edinb. Dubl. Phil.Mag.* **1901**, ser.6, 2, 233.
- (3) Kawai, H. *Japan J. Appl. Phys.* **1969**, 8, 975.
- (4) 河合平司 *応用物理*, **1972**, 41, 461.
- (5) 内野研二 *圧電／電歪アクチュエータ*; 森北出版株式会社: 東京, 1986.
- (6) Takase, Y.; Scheinbeim, J. I.; Newman, B. A. *Macromolecules* **1990**, 23, 642.
- (7) Sen, A.; Scheinbeim, J. I.; Newman, B. A. *J. Appl. Phys.* **1984**, 56, 2433.
- (8) Reneker, D. H.; Ma, I.; Dzenis, Y. A. *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1994**, 39, 712.
- (9) Ma Y.; Reneker, D.H. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, 69, 674.
- (10) Hirai, T.; Kasazaki, T.; Sugino, T.; Sukumoda, A.; Sadatoh, H.; Hirai, M.; Hayashi, S. *Rep. Prog. Polym. Phys. (Jpn)* **1993**, 36, 341.
- (11) 平井利博, 杉野毅, 公開特許公報 特開平 6-85339.
- (12) Hirai, T.; Sadatoh, H.; Ueda, T.; Kasazaki, T.; Kurita, Y.; Hirai, M.; Hayashi, S. *Angew. Makromol. Chem.* **1996**, 240, 221.
- (13) Scheinbeim, J. I.; Newman, B. A.; Ma, Z. Y.; Lee, J. W. *ACS Polym. Prepr.* **1992**, 33, 385.
- (14) Jackson, P. L.; Cooper, S. L.; Klingenberg, D. J. *Bull. Amer. Phys. Soc.* **1992**, 39, 713.
- (15) Zhenyi, M.; Scheinbeim, J. I.; Lee, J. W.; Newman, B. A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 2721.
- (16) Zhang, Q. M.; Su, J.; Kim, C. H.; Ting, R.; Capps, R. *J. Appl. Phys.*

- 1997, 81, 15.
- (17) Su, J.; Zhang, Q. M.; Kim, C. H.; Ting, R. Y.; Capps, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 1363.
- (18) Wang H. Ph.D. thesis; The Pennsylvania State University: 1994.
- (19) Shkel, Y. M.; Klingenberg, D. J. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 4566.
- (20) Shkel, Y. M.; Klingenberg, D. J. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 7834.
- (21) Balizer, E.; Shkel, Y.; Guillot, F.; Klingenberg, D.; Jarzynski, J.; Feddery, J. Abstracts of 1998 March Meeting of The American Physical society, Session 038.31(March 1998, Los Angeles).
- (22) Freakley, P. K.; Payne, A. R. Theory and Practice of Engineering with Rubber; Applied Science Publishers: London, 1978.
- (23) Hepburn, C. Polyurethane Elastomers; Applied Science Publishers, London: 1983.
- (24) Macosko, C. W. RIM Fundamentals of Reaction Injection Molding; Hanser Publishers: 1989, New York.
- (25) Holder, G.; Legge, N. R.; Quirk, R.; Schroeder, H. E. Thermoplastic Elastomers 2nd Edition; Hanser Publishers: 1996, New York.
- (26) 浅井 清次, 井上 眞一, 岡本 弘, *高分子論文集* **1999**, 56, 68.
- (27) Buist, J. M.; Gudgeon, H. Advances in POLYURETHANE TECHNOLOGY; John Wiley and Sons Inc.: New York, 1968.
- (28) 古川 睦久, 前田 修二, 北川 孝典, 横山 哲夫 *日本ゴム協会誌* **1994**, 67, 142.
- (29) Jablonski, R. J.; Witzel, J. M.; Kruh, D. *J. Polym. Sci. Part B* **1970**, 8, 191-194.

- (30) Crivello, J. V.; Juliano, P. C. *Polym Prepr.* **1973**, 14 (2), 1220-1225.
- (31) Tyagi, D.; Yilgor, I.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Polym. Prepr.* **1983**, 24 (2), 39-40.
- (32) Johnson, B. C.; Yilgor, I.; McGrath, J. E. *Polym. Prepr.* **1984**, 25 (2), 54-56.
- (33) Yoon, T. H.; Arnord-McKenna, C. A.; McGrath, J. E. *J. Adhes.* **1992**, 39(1), 15-27.
- (34) Chen, S.; Lee, M.; Lai, J. *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 1403-1408.
- (35) Volksen, W.; Hedrick, T. P.; Swanson, R. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 199-208.
- (36) Furukawa, N.; Yamada, Y.; Furukawa, M.; Yuasa, M.; Kimura, Y. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1997**, 35, 2239-2251.
- (37) Furukawa, N.; Yuasa, M.; Yamada, Y.; Kimura, Y. *Polymer*, **1998**, 39, 2941-2949.
- (38) Zhao, J.; Rojstaczer, S. R.; Chen, J.; Xu, M.; Gardella, J. A., Jr. *Macromolecules*, **1999**, 32, 455-461.
- (39) McGrath, J. E.; Dunson, D. L.; Mecham, S. J.; Hedrick, J. L. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 140, 61-105.
- (40) Jonquieres, A.; Roizard, D.; Cuny, J.; Lochon, P. *J. Membr. Sci.* **1996**, 121, 117-133.
- (41) Masiulonis, B.; Calusinski, G. M.; Haponiuk, J. T. *J. Biomater. Appl.* **1997**, 11, 296-317.
- (42) Zuo, M.; Takeichi, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1997**, 35, 3745-3753.
- (43) Zuo, M.; Xiang, Q.; Takeichi, T. *Polymer* **1998**, 39, 6883-6889.

- (44) Grimaux E. *Bull. De ta. Soc. Chim. de Paris* **1876**, t, XXV, 241.
- (45) Wurtz A. *Dictionnarire de chimie pure et appliquee*; 1876, UREE, 563.
- (46) Wurtz A. *Ann*, **1854**, m42(3), 54.
- (47) Haller A. *Compt. Rend.* **1892**, 114, 1326-1329.
- (48) Dunlap F.L. *American Chemical Journal* **1896**, 18, 332-341.
- (49) Manske R.H.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1202-1204.
- (50) Schotman, A. H. M. ; Mijs, W. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, 111, 88-91.
- (51) Kraft F.;Karstens H. *Berichte der Deutshen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, **1892**, 25, 432-460.
- (52) Fry A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2686-2688.
- (53) Takekoshi, T. In *Polyimides*; Ghosh, M. K.; Mittal K. L. Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; Chapter 2, p 18.
- (54) Sperling, L. H. In *Polymeric Multicomponent Materials*; Wiley-Interscience: New York, 1997; Chapter 9, p 303.
- (55) Zhu, L.; Wegner, G.; Bandara, U. *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 3639-3651.
- (56) Coburn, J. C.; Pottiger, M. T. In *Polyimides*; Ghosh, M. K.; Mittal K. L. Ed.; Marcel Dekker: New York, 1996; Chapter 8, pp 229-230.
- (57) Sendijarevic, A.; Sendijarevic, V.; Frisch, K. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1990**, 28, 3603-3615.
- (58) Sroog, C. E.; Endrey, A. L.; Abramo, S. V.; Berr, C. E.; Edwards, W. M.; Olivier, K. L. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 3, 1373-1390.
- (59) Meyers, R. A. *J. Polym. Sci. Part A-1* **1969**, 7, 2757-2762.

- (60) Mosher, W. A.; Chlystek, S. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, 9, 319-324.
- (61) Cella, R. J. *J. Polym. Sci. Symp.* **1973**, 42, 727-740.
- (62) Morikawa A.; Iyoku Y.; Kamimoto M. *Polymer J.* **1992**, 24, 107-113.
- (63) Schrotter J. C.; Smaih M.; Guizard C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 61, 2137-2149.
- (64) Kusakabe, K; Ichiki, K; Hayashi, J.; Maeda, H.; Morooka, S. *J. Membrane Sci.* **1996**, 115,65-75.
- (65) Joly C.; Goizet S.; Schrotter J.C.; Sanchez J.; Escoubes M. *J. Membrane Sci.* **1997**, 130,63-74.
- (66) Nunes S.P.; Peinemann K.V.; Ohlrogge K.; Alpers A.; Keller M.; Pires A.T.N. *J. Membrane Sci.* **1999**, 157, 219-226
- (67) Taylor-Smith R.E.; Durazo A.; Schilling F.C. *ACS Polymer Preprint* **1999**, 69-70.
- (68) 山崎信助 無機マテリアル **1998**, 5, 517-526.
- (69) Kohama, S.; Inoue, H.; Yasuda, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1980**, 18, 2357-2369.
- (70) Adams R.K.; Hoeschele G.K.; Witsiepe W.K. In Thermoplastic elastomers Holden G.; Legge N.R.; Quirk R.; Schroeder H.E. Ed.; Hanser: New York, 1996; Chapter 8, p 212.

論文リスト

- (1) ポリウレタンエラストマーの電歪挙動
浅井 清次、井上 眞一、小嶋 憲三、岡本 弘
高分子論文集, 56(2), 68-76 (1999).
- (2) ポリエステル系ポリウレタンエラストマーの電歪挙動
浅井 清次、林 保平、井上 眞一、小嶋 憲三、岡本 弘
高分子論文集, 56(11), 725-731 (1999).
- (3) First Evidence of Polyimide Elastomer Prepared from Polyurea and
Pyromellitic Dianhydride
Kiyotsugu Asai, Yukio Onouchi, Shin-ichi Inoue, and Hiroshi
Okamoto
Chemistry Letters, 227-228 (1998).
- (4) Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers
from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride
Kiyotsugu Asai, Shin-ichi Inoue, and Hiroshi Okamoto
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, in press.

参考論文

ノルボルナンジイソシアナートおよび水酸基末端ポリブタジエンより生成されるポリウレタンの平行光線透過率の温度依存性

浅井 清次、井上 眞一、岡本 弘

日本ゴム協会誌, 72(3), 169-171 (1999).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、常に熱心で適切なご指導、ご鞭撻を賜りました本学教授岡本 弘先生に深く感謝致します。また、直接のご指導で研究者としてのお手本を示して下さいました本学助教授井上眞一先生に心から感謝いたします。電歪測定装置をはじめとする測定機器類の使用をこころよく許可していただき、かつ実験にともなった装置の改良についても実際の製作に協力くださり、熱心なご指導、ご教授を賜りました本学教授小嶋憲三先生に深く感謝致します。また、本論文の作成にあたり貴重な御助言を頂きました本学教授稲垣慎二先生および本学教授酒井忠雄先生に深く感謝致します。金属蒸着試料作成にあたり、熱心なご指導を賜りました本学講師前田昭徳先生に、また広角 X 線散乱測定装置をはじめとする測定機器類の使用をこころよく許可して頂きました本学助教授小林雄一先生に感謝致します。さらに、実験の遂行にあたり、多大の協力を頂きました機能材料研究室の大学院生および学生みなさんに、また研究のサポートをして頂きました本学図書館の加藤直美氏に感謝致します。また、本研究を遂行するにあたり、貴重なディスカッションをさせて頂き、さらに粘弾性および誘電率の測定に御協力を頂きました北辰工業株式会社の白坂仁氏に心から感謝致します。

副論文

First Evidence of Polyimide Elastomer Prepared from Polyurea and Pyromellitic Dianhydride

Kiyotsugu Asai, Yukio Onouchi, Shin-ichi Inoue,* and Hiroshi Okamoto

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yagusa-cho, Toyota, Aichi 470-0356

(Received October 29, 1997; CL-970835)

The reaction of polyureas, prepared from the conventional diisocyanates and the α , ω -diaminopolyoxyalkylenes, with pyromellitic dianhydride in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at 165 °C leads to the formation of polyimide elastomers. The polyimide elastomers exhibited excellent physical properties.

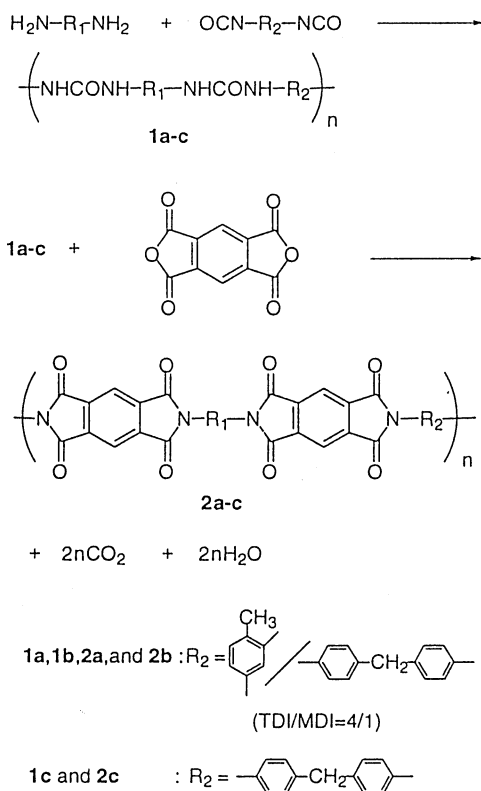
Having recently been the subject of a few papers¹ and patents,² elastic polyimides with the polyimide hard segments and the soft segments such as the polyoxyalkylene and the polysiloxane are elastomer block copolymers noteworthy for the application to high-performance adhesive, speciality coating, gas separation membrane and pervaporation membrane. The elastic polyimides are known to be polyurethaneimide, polyureaimide and polyimide elastomers. Polyimide elastomers are usually prepared by imidization of polyamic acids.³ Accordingly, the conventional diisocyanates cannot be used as the starting materials of polyimide elastomers.

Takekoshi⁴ reported that an important consideration in the successful synthesis of polyimide is a design of proper composition and proper choice of synthesis method because of general difficulty in processing polyimides and their high cost.

We report here the first evidence of polyimide elastomer, prepared from polyurea and pyromellitic dianhydride. The use of polyurea is a novel and simple synthesis method with good cost performance utilizing the organic reaction⁵ of urea with carboxylic anhydride. Polyureas, prepared from the conventional diisocyanates, such as 2,4-tolylene diisocyanate (TDI-100) and 4,4'-methylene di(phenylisocyanate) (MDI), and the polytetramethylene-oxide-di-*p*-aminobenzoate (Elasmer 1000), reacted with pyromellitic dianhydride to give polyimide elastomers (Scheme 1).

The polyurea (**1a**) was obtained by a solution polymerization of Elasmer 1000 and the mixed diisocyanate (TDI-100 : MDI molar ratio = 4 : 1). **1b** (TDI-100 : MDI molar ratio = 4 : 1) and **1c** (MDI) were obtained by a bulk polymerization in the same reaction conditions. The mixed diisocyanate was used to obtain polyimide elastomer which was soluble in NMP at 23 °C. Polyimide elastomer (**2a**) was prepared by reacting **1a** with pyromellitic dianhydride in 35 wt% NMP solution at 165 °C for 3 h, during which the reactor was swept with argon gas to distill out the NMP containing water formed by imidization. **2b** and **2c** were prepared under similar conditions in 20 wt% NMP solution. The evolution of carbon dioxide gas was not observed after 3 h of reacting at 165 °C in any imidization reaction. The degrees of an imidization were approximately calculated from the amount of water in the distillates. In the reactions of **1b** and **1c** with pyromellitic dianhydride, the amounts of water to be distilled out were 48 and 92% in comparison with the theoretical amount. Considering that carbon dioxide gas was no longer evolved toward the end of the process, the degrees of an imidization were assumed to be over 70% in **2b** and over 95% in **2c**. The physical properties of product solutions are summarized in Table 1.

Films of polyurea (**1a-c**) and polyimide elastomers (**2a-c**) were obtained by the method cited in the footnote of Table 2.



Scheme 1.

Table 1. The physical properties of polyurea (**1a-c**) and polyimide (**2a-c**) solutions^a

polyurea and polyimide	appearance	non volatile	
		wt %	viscosity mPas/23°C
1a	light yellow, clear	29.6	2170
2a	dark brown, clear	19.2	60
1b	light yellow, clear	19.9	31250
2b^b	dark brown, clear	20.3	200
1c	light yellow, clear	20.0 ^c	8920
2c	dark brown, clear	20.0 ^c	gel

^a The solvent was NMP. ^b The polymer powder was obtained by pouring the product solution (**2b**) in methanol, and then it was dried for 24 h at 80 °C in vacuo. The yield was 91.1% and the reduced viscosity was 0.30 dL/g (0.1g/dL NMP at 30 °C). ^c Calculated by material balance data.

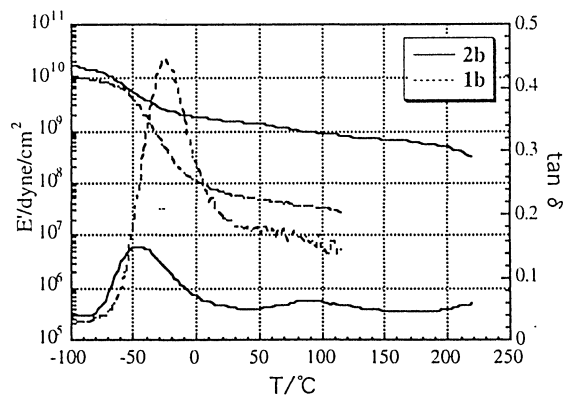


Figure 1. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) at 10 Hz at heating rate of $5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ for polyureas (**1b**) and polyimide (**2b**) elastomers.

The infrared spectrum of the film of polyimide elastomer (**2b**) by ATR method exhibits remarkable absorption around 1780 and 1380 cm^{-1} which are characteristic absorption bands of imide.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out to investigate the thermal stability of the films of polyurea (**1a**) and polyimide elastomers (**2a**). The profile of TGA in air shows that **1a** has the temperatures of initial (T_0) weight loss at $234\text{ }^\circ\text{C}$ and 10% (T_{10}) weight loss at $317\text{ }^\circ\text{C}$ and that **2a** has T_0 at $280\text{ }^\circ\text{C}$ and T_{10} at $377\text{ }^\circ\text{C}$. The thermal stability increases due to the imidization, although T_0 and T_{10} are considered to depend upon thermooxidative degradation of the polyoxytetramethylene segment which is the most unstable segment in the polymer.

Table 2. Tensile properties of films³ of polyurea (**1a-c**) and polyimide (**2a-c**) elastomers

polyurea and polyimide	Modulus, %				TB	EB
	50	100	200	300		
	MPa				MPa	%
1a	1.3	1.5	1.7	1.9	2.4	1100
2a	16.3	17.8	19.2	25.0	61.6	550
1b	1.7	1.9	2.4	2.8	12.3	1090
2b	17.4	17.6	18.5	19.4	40.1	500
1c	5.3	5.6	6.1	6.7	12.9	900
2c	17.5	16.5	16.5	16.5	48.5	750

³ The product solution was cast on a polypropylene sheet, and then solidified in argon gas at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. The film was allowed to stand for 16h at $150\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuo. The final thickness of the film was adjusted about $200\text{ }\mu\text{m}$.

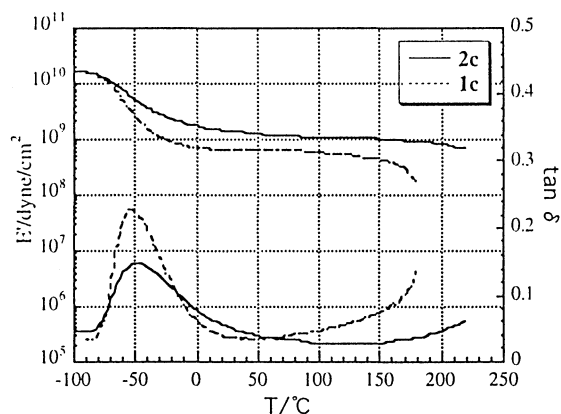


Figure 2. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) at 10 Hz at heating rate of $5\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ for polyureas (**1c**) and polyimide (**2c**) elastomers.

The tensile strength at break (T_B) of polyurea (**1a**) was 2.4 MPa and that of the corresponding polyimide (**2a**) was 61.6 MPa . The imidization of polyureas brought a substantial improvement of tensile properties and an essential degradation of polyurea chain during the imidization reaction did not occur. The tensile properties of **1a-c** and **2a-c** are indicated in Table 2.

The dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) plotted as a function of temperature are given in Figures 1 and 2. The values of E' and $\tan \delta$ in **2b** showed that the microphase separation between the soft segment and hard segment was increased due to the imidization. As shown in Figure 2, the range of rubbery plateau of **2c** is equal to or wider than that of this class of elastomers obtained by other synthesis methods.^{3,6} These results suggest that the synthesis method described here is a greatly improved method producing of polyimide elastomers.

References

- a) A. Jonquières, D. Roizard, and P. Lochon, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **91**, 1247 (1995). b) A. Jonquières, D. Roizard, and P. Lochon, *J.Membrane Sci.*, **118**, 73 (1996). c) A. C. de Visser, A. A. Driessen, and J. G. C. Wolke, *Makromol. Chem.Rapid Commun.*, **1**, 177 (1980).
- B. A. Koenitzer, US Patent, 4929358 (1990).
- N. Furukawa, Y. Yamada, M. Furukawa, M. Yuasa, and Y. Kimura, *J. Polym. Sci., A:Polym.Chem.*, **35**, 2239 (1997).
- T. Takekoshi, in "Polyimides: fundamentals and applications," ed by M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker, New York (1996), Chap. 2, pp. 7-48.
- a) A. Haller, *Compt. Rend.*, **114**, 1326 (1892). b) R. Manske, *J.Am.Chem.Soc.*, **51**, 1202 (1929).
- W. Volksen, J. L. Hedrick, T. P. Russell, and S. Swanson, *J.Appl.Polym.Sci.*, **66**, 199 (1997).

ポリウレタンエラストマーの電歪挙動

浅井 清次*¹・井上 眞一*¹・小嶋 憲三*²・岡本 弘*¹

(受付 1998 年 9 月 28 日・審査終了 1998 年 11 月 29 日)

要 旨 ポリウレタンエラストマー (PUE) に対し、電場を印加することにより誘起される電場と同じ方向に生じる収縮ひずみ (電歪) の挙動について検討した。弾性率がゴムの領域 ($10^6 \sim 10^7$ Pa) にあるエラストマーの電歪挙動を、曲げあるいは表面束縛から生じる誤差を排除し、より正確に評価するための方法として、400 Pa の圧力を試料に負荷する方法および完全に試料表面を束縛する方法の両方を併用することにより、表面束縛の誤差の少ない電歪定数の測定法が確立できた。ポリエーテルポリオールとしてポリオキシテトラメチレングリコール (PTG)、ポリオキシプロピレングリコール (PPG)、およびポリオキシ-1,2-ブチレングリコール (PBG) を用い、ポリエーテルポリオール/1,4-ブタンジオール (1,4-BD)/トリメチロールプロパン (TMP)/4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) (モル比=1/0.8/0.13/2) 系 PUE を 180°C と非常に高い温度にて硬化させることにより、相混合が促進されハードセグメントのドメインがより無秩序となるインターフェイス相が増大した PUE を得た。180 および 100°C 硬化のポリエーテル系 PUE では 180°C での硬化により、明確な電歪効果が認められた。同一組成の PUE では、電歪効果の増大にはハードセグメントのドメインの秩序性をなくすことが有効な手段であることが明らかとなった。

1 緒 言

天然ゴムの電歪挙動は、1880 年に Röntgen により見いだされている¹⁾。また圧電効果は 1901 年に Ashton が確認しており²⁾、ゴムに関する電歪あるいは圧電現象は古くから知られている。しかし、ゴムの電歪挙動あるいは圧電効果に関して、定量的な議論がなされ、その実用性が注目されるようになったのは、1969 年に Kawai により、延伸分極化したポリフッ化ビニリデンに著しい圧電効果が見いだされてからである³⁾。クロロプレンゴムの電歪定数は 6.56×10^{-17} (m^2/V^2) で、その値はカーボンブラックを配合すると 2 桁大きくなるのがわかっているが⁴⁾、一般にゴムは強誘電体セラミックスあるいはポリフッ化ビニリデンのような圧電性材料とは異なり、単独で使用されることなくセラミックスとの連結剤としてのみ用いられてきた⁵⁾。

ポリフッ化ビニリデンの圧電定数はセラミックスより 1 桁小さく、その応用範囲は限定されるが、近年可塑性を添加し弾性率を 10^7 Pa のオーダーまで下げることにより、圧電定数を大きくする研究が行われるようにな

り^{6), 7)}、弾性率の低いゴムについても再評価がなされるようになった^{8), 9)}。ポリウレタンエラストマー (PUE) もアクチュエータの素材および新しい圧電性材料として数多くの研究がなされてきたが^{10)~21)}、電歪定数は最大値が 10^{-14} (m^2/V^2)、最小値は 10^{-18} (m^2/V^2) のオーダーにとどまっている。そこで、本研究では、既知の値に見られる電歪定数の差について考察するとともに、簡単で信頼のおける測定方法およびその方法を用いた種々のポリエーテル系 PUE の電歪挙動について検討した。

2 実 験

2.1 試薬

ポリオキシテトラメチレングリコール (PTG) はデュポン社製テラタン-2000 (OH value 55.1) を、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) は三井化学 (株) 製 DIOL-2000 (OH value 56.5) を、ポリオキシ-1,2-ブチレングリコール (PBG) は大日本インキ化学工業 (株) 製ハイプロックス BG-2000 (OH value 58.7) を減圧下で加熱することにより脱水し用いた。ポリ (3-メチルペンタメチレンアジペート) (PMPA) は (株) クラレ製クラレポリオール P-3010 (OH value 37.2) を市販品のまま用いた。1,4-BD およびトリメチロールプロパン (TMP) はナカライテスク (株) 製特級試薬を使用し、所定のモル比で混合液を作製したのち、モレキュラーシーブス 3A で脱

*¹ 愛知工業大学応用化学科 (☎470-0392 豊田市八草町八千草 1247)*² 愛知工業大学電気学科 (☎470-0392 豊田市八千草町八千草 1247)

Table 1. Compositions and synthetic conditions of polyurethane elastomers

No.	Poly(ether glycol)s and poly(ester glycol)			Curing (°C×h)
	Chemical structure	Molecular weight	Content in PUE (wt%)	
PTG180 PTG100	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	2040	77.5	180×1 100×24
PBG180 PBG100	$\text{HO}-\left(\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_m-\text{X}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n\text{H}$	1910	76.3	180×1 100×24
PPG180 PPG100	$\text{HO}-\left(\begin{array}{c} \text{CHCH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_m-\text{X}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n\text{H}$	1990	77.3	180×1 100×24
PMPA140	$\text{HO}-(\text{A}-\text{B})_n\text{A}-\text{OH}^{\text{a}}$	3020	86.3	140×4

^{a)} -A-, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$; -B-, $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$.

水して用いた。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) はナカライテック(株)製特級試薬を蒸留して用いた。

2.2 ポリウレタンエラストマー (PUE) の合成

プレポリマー法により2段階で合成した。PTG (193.8 g, 0.19 mol) と MDI (47.64 g, 0.38 mol) とを 80°C で2時間反応させたのち、NCO% を JIS K 7301 にて測定し、計算値に対して3%以内の値となっていることを確認し、さらに1時間反応させた。反応終了後、80°C で減圧脱泡し、反応器を乾燥アルゴンガスで常圧に戻し、あらかじめTMPと1,4-BD (モル比=1:4) とから調製した硬化剤 (8.565 g, 0.19 mol) を混合した。混合物を再度減圧脱泡し、減圧状態を保ったまま、さらに15分間反応させた。100および180°C に予熱した200 mm×200 mm×2 mm のモールドに反応液を注入し、同一ロットの各々の温度での硬化シート試料を作製した。硬化時間は100°C で24時間、180°C で1時間とした。脱型後、25±3°C にて7日以上熟成を行った。また、電歪、誘電率、および水分率測定用シート試料は25±3°C にてデシケーター中に保管した。

PPGおよびPBGからのPUEの調製はPTGと同じモル比で上述と同様の方法で行った。ただし、プレポリマーの反応時間はいずれも80°C で6時間行った。PMPAを用いた場合は組成モル比をPMPA/1,4-BD/TMP/MDI=4.99/0.97/2.60/10.0とし、PTGと同様の方法で調製した。ただし、硬化は140°C で4時間行った。Table 1 に試料番号 (No.)、用いたポリオールを化学構造、および硬化条件を示す。

2.3 電歪定数

電歪は物質に対して普遍的な現象と考えられてお

り⁴⁾、電歪定数はテンソルで表されるが、本研究では Newman あるいは Zhang らの研究と同様に電場の方向のみを扱い^{15), 16)}、式 (1) で表される係数を電歪定数と定義した。

$$S = ME^2 \quad (1)$$

S: ひずみ

E: 電場強度 (V/m)

M: 電歪定数 (m²/V²)

2.4 電歪測定における微小変位の検出方法

G. L. COLLINS CORP. 社製の差動トランス方式の Transducer assembly SS-203 DC 24 V を使用し、微小変位を検出した³⁾。一次コイルに加える交流電圧は24 V で、感度は1 mV=0.117 μm であった。コア軸の先端にはセラミックを使用し、先端は直接試料表面と接触する。試料への印加電圧には直流を使用し、直流安定化電源にインテックス(株)製の HIGH VOLTAGE DC SUPPLY V-710 を使用した。試料の両面に形成する電極の寸法は15 mm×15 mm とした。また、繰返しの測定回数 (n) は3以上とした。

2.5 誘電率測定

横河・ヒューレット・パッカー(株)製 HP 4284A プレシジョン LCR メータ 20 Hz-1 MHz を使用した。試料の厚みは2.05±0.05 mm で、電極直径は38 mm、測定周波数範囲を1 kHz から1 MHz とし、25°C にて測定した。

2.6 水分率測定

京都電子工業(株)製 MKA-210/ADP-351 を使用した。試料の量は1.5 g で加熱温度160°C にて30分のパーゼ時間をとった。

2.7 粘弾性測定

(株)オリエンテック製のバイブロンにて、昇温速度を 2.5°C/min, 周波数を 10 Hz とし, -110°C から 250°C の温度範囲で測定した。

2.8 DSC 測定

理学電機(株)製 Thermo Plus DSC 8230 にて、昇温速度を 20°C/min, 試料の量を約 10 mg とし, アルゴン雰囲気中で -110°C から 250°C の温度範囲で測定した。

2.9 FT-IR 測定

日本分光(株)製 FT/IR-5300 を使用し, 25°C にて ATR 法により測定した。

2.10 引張試験およびヤング率測定

(株)オリエンテック製テンシロン RTC-1225A を使用した。引張速度は 100 mm/min とし, その他の条件は JIS K 6301 に準じた。ヤング率は伸長比が 1.05 から 1.25 の範囲の応力-ひずみ曲線から算出した。

3 結果および考察

3.1 PUE の電歪特性の評価: 測定方法の検討

既知の電歪定数では最大と最小では 10^4 の差がある。この差は組成構造によるものと考えるにはあまりにも大きすぎる。そこで、ポリエステル系 PUE (試料 PMPA 140) を用い, この差の発現について検討を行った。

Hirai らと同様の測定法¹²⁾ により得られた一定電場強度下での電歪挙動を Fig. 1 に示す。試料の電極形成方法はアルミニウムの蒸着法により行った (以下, 蒸着法とする)。測定は試料を+側の電極上に静置し, 行った (Fig. 2)。Fig. 3 は一側より試料表面に 400 Pa の応力を

かけ測定を行った結果を示す (以下, 蒸着-圧着法とする)。また, Fig. 4 には厚み 1 mm のアルミ板をシアノアクリレート系接着剤で試料表面に接着して電極を形成させ, 測定を行った結果を示す (以下, アルミ板接着法とする)。各々の方法について, 式 (1) を用い, 電歪定数を算出した (Table 2)。

蒸着法での電歪定数は 10^{-14} (m^2/V^2) のオーダーで, Hirai らの値を再現した。試料 PMPA140 の圧縮弾性率は Hirai らの報告値 (文献 12, Table 2 の Sample No. 6 および 11) から低く見積もって 1 MPa となるので¹²⁾, 400 Pa の圧縮応力では厚み 2000 μm の試料の収縮ひず

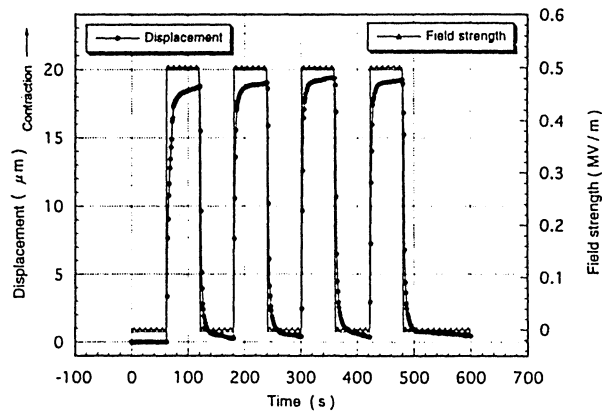


Fig. 1. Contraction displacement of PMPA140 as a function of time in 0.5 MV/m of field strength for the unconstrained sample. Both sides of the sample were metallized with aluminium. Thickness of the sample was 2000 μm .

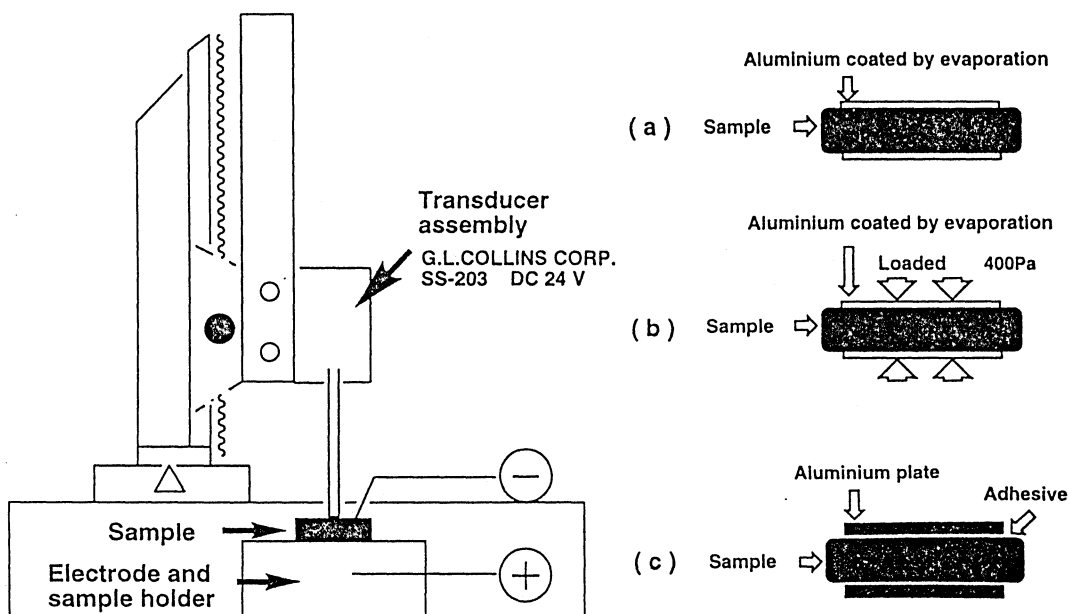


Fig. 2. Sample mounting for strain measurement: (a) metal coated, (b) metal coated and loaded, and (c) metal plate cemented.

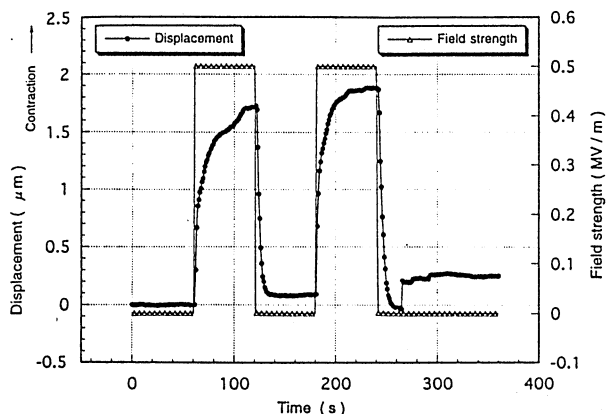


Fig. 3. Contraction displacement of PMPA140 as a function of time in 0.5 MV/m of field strength for the 400 Pa-loaded sample. Thickness of the sample was 2000 μm .

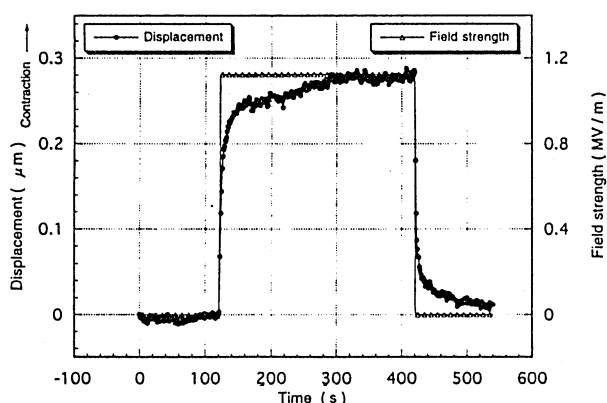


Fig. 4. Contraction displacement of PMPA140 as a function of time in 1.125 MV/m of field strength for the sample cemented with two aluminium plates using cyanoacrylate adhesives. Thickness of the sample was 2000 μm .

みは 0.8 μm となる。蒸着法と蒸着・圧着法との電歪定数を比較すると、ひずみに 1 桁の差 (約 20 μm) がある。400 Pa の圧縮応力の影響は 1 μm 程度であることから、蒸着法は試料が固定されていないために生ずる曲げあるいは浮きなどの誤差を生じる要因を内包していることが明らかとなった。アルミ板接着法は蒸着法での誤差

を除去し、電場方向のみのひずみを検出できる。しかし、この方法でも表面が束縛されることからくる誤差を生じるが、圧縮弾性率への表面束縛の影響を考えた形状要因による補正を行うことにより、真の値に近いひずみを予測することは可能である。直方体のゴム試料 (寸法: 長さ = a , 幅 = b , 厚み (圧縮方向) = t) の両表面が束縛された圧縮弾性率は純一軸圧縮変形モデル, すなわち変形時, a にはひずみは発生せず, b に伸び, t に圧縮ひずみが発生し, 体積は不変となるモデルでは式 (2) となる²²⁾.

$$Y_c = \frac{4}{3} Y_0 (1 + F^2) \quad (2)$$

Y_c : 両表面が束縛されたときの見かけの圧縮弾性率

Y_0 : 試料の圧縮弾性率

F : 形状ファクター $b/2t$

t : 直方体試料の厚み (圧縮方向)

b : 直方体試料の幅

式 (2) で、本研究で使用した試料の形状から $b = 15$ mm, $t = 2$ mm となり, Y_c は Y_0 の 20 倍となる。この補正により算出したアルミ板接着法の電歪定数は蒸着・圧着法の値とほぼ一致し、この両方法を補間的に併用することにより、より信頼のおける電歪定数を得ることが可能となった。

3.2 ポリエーテル系 PUE におけるドメイン形成の電歪挙動への影響

PUE 試料の基本性状を Table 3 に、応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に示す。PTG および PPG の PUE は 180°C で硬化させると透明になることから、高温硬化では相混合が促進されていると考えられる。また、誘電率は Table 3 に示すように、硬化温度および含水率の影響を受けない。

1.25 MV/m の一定直流電場を蒸着・圧着法で 120 秒試料に印加したときの電歪挙動を Fig. 6, 7, および 8 に示す。また、算出された電歪定数を Table 4 に示す。アルミ板接着法では観測されるひずみが 0.1 μm 以下と微小変位の限界値となるため、電歪定数の算出は行わなかった。ポリエーテルポリオール組成に関係なく、硬化温度が高いほうが、電歪定数は大きくなることが明らか

Table 2. Influence of the sample mounting and electrode forming method on electrostriction coefficients in PMPA-based PUE

Sample mounting method	Electrode forming method	Electrostriction coefficient (m^2/V^2)
Unconstrained	Metallized by Al evaporation	3.6×10^{-14}
Loaded	Metallized by Al evaporation	3.4×10^{-15}
Cemented	Al plate	1.1×10^{-16}
Cemented	Al plate	$2.2 \times 10^{-15 \text{ a)}$

^{a)} Recalculated using Eq. (2).

Table 3. Physical properties of poly(ether glycol)-based PUEs

No.	Appearance	Water content (wt%)	Dielectric constant					Young's modulus (MPa)
			1	10	100	300	1000 _{kHz}	
PTG180	Transparent	0.37	6.5	5.9	4.6	4.3	3.8	4.25
PTG100	Opaque	0.38	6.6	6.1	4.8	4.4	3.9	4.56
PBG180	Opaque	0.18	5.4	4.7	3.5	3.3	3.0	2.18
PBG100	Opaque	0.15	5.8	4.9	3.7	3.5	3.1	2.54
PPG180	Transparent	0.42	6.0	5.9	5.3	5.3	4.9	1.68
PPG100	Opaque	0.35	6.5	6.4	5.8	5.7	5.3	1.71

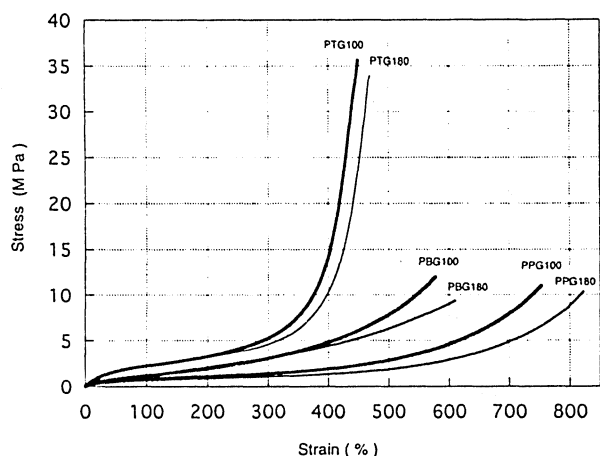


Fig. 5. Stress-strain curves for PTG, PBG, and PPG polyurethane elastomers.

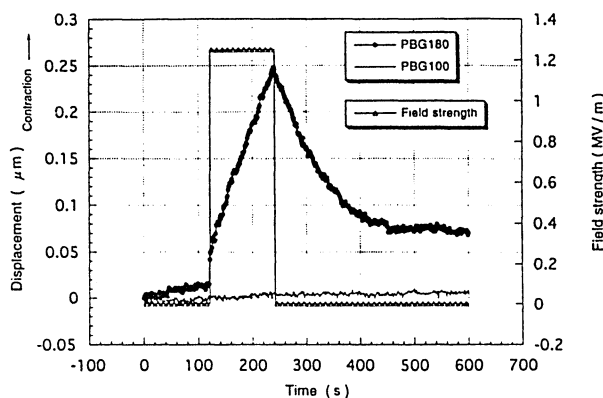


Fig. 7. Contraction displacement of PBG-PUEs as a function of time in 1.25 MV/m of field strength for the 400 Pa-loaded sample. Both sides of the sample were metallized with gold. Thickness of the sample was 2000 μm.

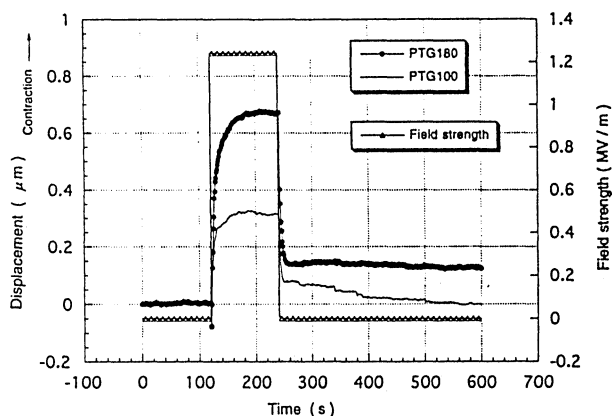


Fig. 6. Contraction displacement of PTG-PUEs as a function of time in 1.25 MV/m of field strength for the 400 Pa-loaded sample. Both sides of the sample were metallized with gold. Thickness of the sample was 2000 μm.

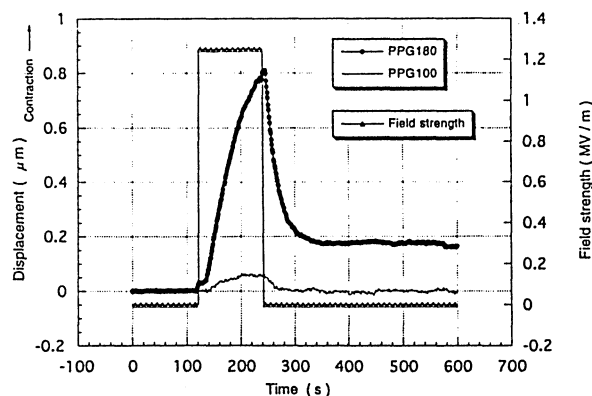


Fig. 8. Contraction displacement of PPG-PUEs as a function of time in 1.2 MV/m of field strength for the 400 Pa-loaded sample. Both sides of the sample were metallized with gold. Thickness of the sample was 2000 μm.

かとなった。電場印加への応答は、Fig. 6, 7, および 8 に示すように、PTG は速く、PPG および PBG は遅く、120 秒間でもひずみは一定ではない。

静電応力 T (マクスウェルの応力) およびひずみ S

$$T = \epsilon_0 K E^2 / 2 \quad (3)$$

Table 4. Electrostriction coefficients of poly(ether glycol)-based PUEs

No.	Electrostriction coefficient (m ² /V ²)
PTG180	1.7 × 10 ⁻¹⁶
PTG100	7.4 × 10 ⁻¹⁷
PBG180	5.4 × 10 ⁻¹⁷
PBG100	— ^{a)}
PPG180	2.1 × 10 ⁻¹⁶
PPG100	— ^{a)}

^{a)} Strain was too small for the calculation of electrostriction coefficients because of experimental errors.

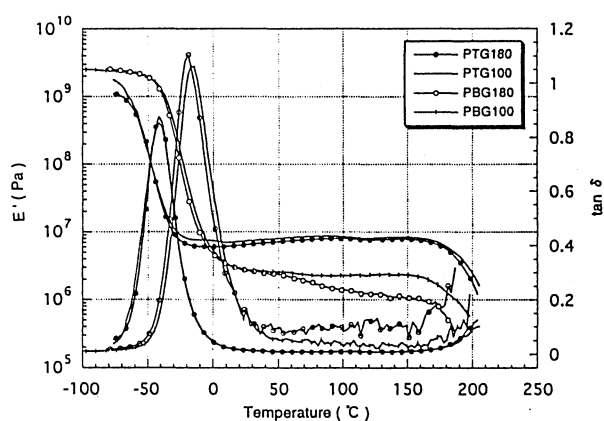


Fig. 9. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for PTG and PBG polyurethane elastomers.

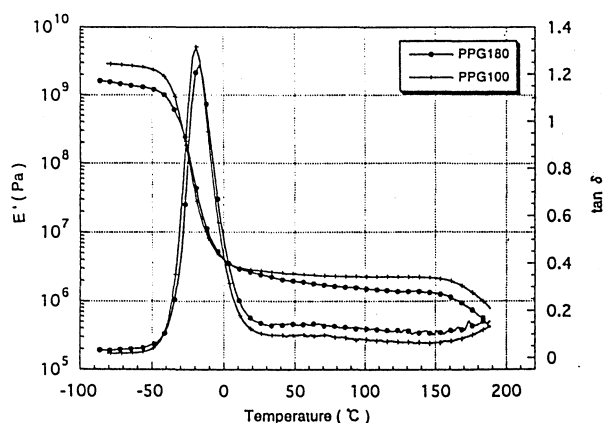


Fig. 10. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for PPG polyurethane elastomers.

ϵ_0 : 真空の誘電率
 K : 試料の誘電率
 E : 電場強度 (V/m)

$$S = T/Y_0 = (\epsilon_0 K / 2Y_0) E^2 \quad (4)$$

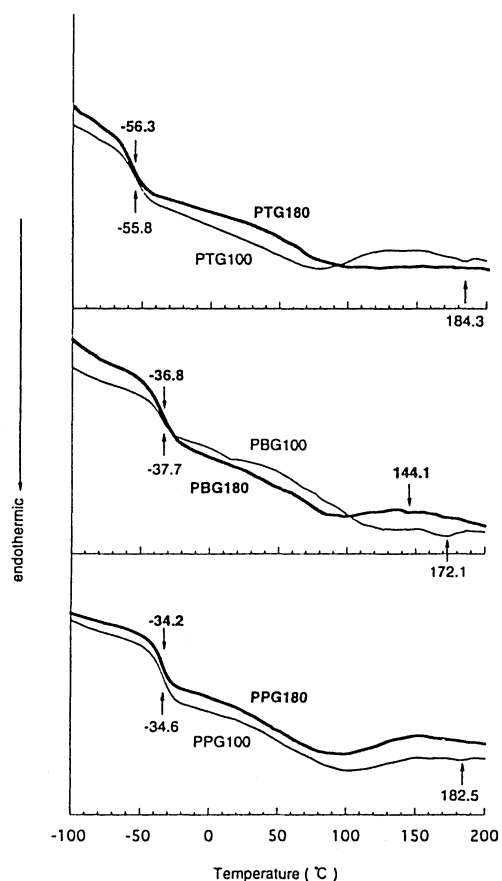


Fig. 11. DSC curves for PTG, PBG, and PPG polyurethane elastomers.

Y_0 : 試料の圧縮弾性率

K : 試料の誘電率

を式 (3) および (4) により算出した. ここで, 試料の誘電率は Table 3 の最大値 6.6 を用い, また, 圧縮弾性率は最も小さく見積もるとして Table 3 のヤング率の最小値 1.7 MPa をそのまま用い, 静電応力に起因する電歪定数への寄与分を求めると, 1.73×10^{-17} (m²/V²) となり, 電歪定数が 10^{-17} のオーダー以下の場合には静電応力の影響を無視することはできないことが明らかとなった. PTG180 および PPG180 を除いた PBG180 および 100°C で硬化した試料が相当する例である.

相混合への硬化温度の影響を検討するために, 粘弾性の温度特性の解析および DSC による熱分析を行った. また, ウレタン結合のカルボニル基の水素結合の程度を把握するために, 水素結合していないカルボニル基の吸収強度 (吸収ピーク 1730 cm⁻¹) と水素結合しているカルボニル基の吸収強度 (吸収ピーク 1705 cm⁻¹) の比較を行った. Fig. 9 および 11 に PTG ベースの PUE の粘弾性および DSC の結果を示す. 粘弾性の結果には硬化温度の差すなわち試料 PTG180 と PTG100 との間では明確な傾向は見受けられないが, 貯蔵弾性率は PTG180

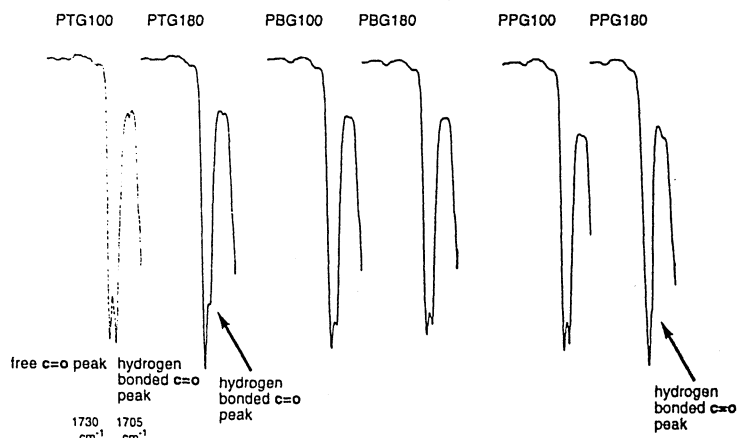


Fig. 12. Infrared spectra of the carbonyl region for PTG, PBG, and PPG polyurethane elastomers.

が低くなっており、これは Fig. 5 に示した応力-ひずみ曲線の結果と一致するものである。しかし、DSCの結果、PTG180とPTG100の間では、明確な差がハードセグメントの関与する温度領域で認められた。すなわち、PTG100には、Hepburnの報告で明らかにされているように²³⁾、1,4-BD/MDIのハードセグメントが構成するハードドメインの(X線ではその秩序性の確認はできないが)パラクリスタリンに起因するピークが184.3°Cに存在することから、ある程度の秩序性は認められる。しかし、PTG180ではハードドメインに起因するピークは認められない。この結果は Fig. 12 に示すIRの測定結果と一致し、PTG180では水素結合した吸収ピークの強度は弱くなっており相混合が促進していることが判明した。また、この結果は1,4-BD/MDI系PUEで、ウレタンの生成硬化温度の上昇が相混合を促進するというMacoskoの結果とも一致している²⁴⁾。一方、1,4-BD/MDIのハードドメインの融点の高温側から低温側へのシフトは、ハードドメインの界面相の増大(インターフェイス相の増大)、すなわち秩序性の低下を反映しているという報告もある²⁵⁾。したがって、試料PTG180はPTG100と比較すると相混合が進み、ハードドメインのインターフェイス相が増大していることが明らかとなった。

PPGベースおよびPBGベースのPUEもPTGベースのPUEと同様の手法で解析した。PPGベースのPUEは Fig. 11 および 12 に示すようにDSCおよびIRの結果はPTGとほぼ同様であった。しかし、Fig. 10 に示すように粘弾性の結果からもゴム状平坦部はPPG180では狭くなり、 $\tan \delta$ も大きくなるという相混合の傾向を示した。PBGベースのPUEにおいてもPBG180のゴム状平坦部は狭くなっている(Fig. 9)。また、PBG180のハードセグメント融解ピークは144.1°C付近となり、ハードセグメントの形成するドメインは秩序性のないことが明らかとなった(Fig. 11)。

ポリエーテルポリオールから得られるPUEの電歪挙動はハードセグメントドメインのインターフェイス相が増大する(ハードセグメントの秩序性がなくなる)ことにより大きくなることが判明した。これはハードセグメントを構成するウレタン結合の双極子モーメントが電歪効果に大きく寄与していると考えられる。Balizerらが相混合が進むと電歪挙動が大きくなると報告しているが²¹⁾、これは本研究の結果と一致する。

電場印加への応答性は、 $\tan \delta$ の値(25°Cでの $\tan \delta$: PTG180=0.07, PPG180=0.14, およびPBG180=0.17)が小さいほど大きくなる。

ゴムおよびウレタンエラストマーについての電歪定数(室温)と測定方法を Table 5 にまとめた(電歪定数として報告されていない場合は式(1)に基づいて算出した)。この結果からも、本方法が電歪定数を測定する方法として適していることが明らかとなった。

4 結 論

本研究では電歪の測定方法を検討した。電歪定数を得る方法を確立するためには曲げなどの特に低弾性率の材料に認められる誤差を排除し、かつ表面の束縛の誤差も取り除かねばならないことが明らかとなった。この両者を満足させる方法として試料表面に金などの金属で電極を形成し、400 Paで圧着させる方法とアルミニウム板を試料に接着させて電極を形成する方法とを補間的に併用することを見いだした。さらに、この方法により、ポリエーテル系ポリウレタンエラストマーの生成硬化温度を変えることにより、ポリウレタンを構成するドメインの性質と電歪挙動との関連から、電歪挙動はハードセグメントドメインのインターフェイス相が増大し、ドメインの秩序性がなくなることにより大きくなることが明らかとなった。電歪挙動を増大させる手段としてハードセグメントのドメインを乱すことが非常に有効である。

Table 5. Electrostriction coefficients of rubbers and PUEs

Material	Electrostriction coefficient at room temperature (m^2/V^2)	Measuring method			Reference
		Sensor	Mounting	Electrode	
Polychloroprene	6.56×10^{-17}	Piezoelectric	2.5 kPa-loaded for constant strain	Gold coated	4
Polychloroprene	1.41×10^{-17}	Piezoelectric	Constrained one side cemented	Gold coated	9
Polychloroprene	1.10×10^{-17}				9
Nitrile	0.72×10^{-17}				9
Polyisoprene	0.23×10^{-17}				9
Chlorosulfonated polyethylene	0.41×10^{-17}				9
Polychlorobutyl	0.46×10^{-17}				9
Polychlorobutyl	5×10^{-15}				8
PUE DOW PT6100S	2.1×10^{-17}	Accelerometer	12 kPa-loaded	Tin foil	15
	1.8×10^{-17}	Double-beam interferometer	unconstrained	Gold coated	15
	8.8×10^{-17}	Capacitance of an air gap	Less constrained	Gold coated	15
PUE PTG/1,4-BD/MDI	2×10^{-18}	Double-beam interferometer	Unconstrained	Silver ink coated	16
	1.6×10^{-18}				16
PUE 80CN-1	3.78×10^{-18}				18
PUE 193CD-1	4.5×10^{-18}				18
PUE IPS MP1880 polyether type	1.3×10^{-16}	Capacitance of an air gap	Less constrained	Sample placed between copper electrodes	20
PUE IPS MP1495 polyester type	4.5×10^{-17}				20
PUE DOW 2103-80E	5.6×10^{-17}				21
PUE PMPA/PD/PPDI	8.38×10^{-14}	Optical	Unconstrained		12
PUE PCL/1,3-BD/PPDI	5.4×10^{-14}				12
PUE PTG/1,4-BD/TMP/MDI 100°C cure 180°C cure	7.4×10^{-17} 1.7×10^{-16}	Transducer	Less constrained	Gold coated	This study

文 献

- 1) W. C. Röntgen, *Ann. Phys. Chem.*, n.f.11, 771 (1880).
- 2) A. W. Ashton, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag., Ser. 6*, 2, 233 (1901).
- 3) H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, 975 (1969).
- 4) 河合平司, 応用物理, 41, 461 (1972).
- 5) 内野研二, “圧電/電歪アクチュエータ”, 森北出版株式会社, 東京 (1986).
- 6) Y. Takase, J. I. Scheinbeim, and B. A. Newman, *Macromolecules*, 23, 642 (1990).
- 7) A. Sen, J. I. Scheinbeim, and B. A. Newman, *J. Appl. Phys.*, 56, 2433 (1984).
- 8) D. H. Reneker, I. Ma, and Y. A. Dzenis, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 39, 712 (1994).
- 9) Y. Ma and D. H. Reneker, *Rubber Chem. Technol.*, 69, 674 (1996).
- 10) T. Hirai, T. Kasazaki, T. Sugino, A. Sukumoda, H. Sadatoh, M. Hirai, and S. Hayashi, *Rep. Prog. Polym. Phys. (Jpn.)*, 36, 341 (1993).
- 11) 平井利博, 杉野 毅, 公開特許公報 特開平 6-85339.
- 12) T. Hirai, H. Sadatoh, T. Ueda, T. Kasazaki, Y. Kurita, M. Hirai, and S. Hayashi, *Angew. Makromol. Chem.*, 240, 221 (1996).
- 13) J. I. Scheinbeim, B. A. Newman, Z. Y. Ma, and J. W. Lee, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, 33, 385 (1992).
- 14) P. L. Jackson, S. L. Cooper, and D. J. Klingenberg, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 39, 713 (1994).
- 15) M. Zhenyi, J. I. Scheinbeim, J. W. Lee, and B. A. Newman, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 32, 2721 (1994).
- 16) Q. M. Zhang, J. Su, C. H. Kim, R. Ting, and R. Capps, *J. Appl. Phys.*, 81, 15 (1997).
- 17) J. Su, Q. M. Zhang, C. H. Kim, R. Y. Ting, and R. Capps, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 1363 (1997).
- 18) H. Wang, Ph. D. thesis, The Pennsylvania State University, 1994.
- 19) Y. M. Shkel and D. J. Klingenberg, *J. Appl. Phys.*, 80, 4566 (1996).
- 20) Y. M. Shkel and D. J. Klingenberg, *J. Appl. Phys.*, 83, 7834 (1998).
- 21) E. Balizer, Y. Shkel, F. Guillot, D. Klingenberg, J. Jarzynski, and J. Fedderly, Abstracts of Papers, Meeting of the American Physical Society, Session 038.31 (March 1998, Los Angeles).
- 22) P. K. Freakley and A. R. Payne, “Theory and Practice of Engineering with Rubber”, Applied Science Publishers, London (1978).
- 23) C. Hepburn, “Polyurethane Elastomers”, Applied Science Publishers, London (1983).
- 24) C. W. Macosko, “RIM Fundamentals of Reaction Injection Molding”, Hanser Publishers, New York, N. Y. (1989).
- 25) G. Holder, N. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, “Thermoplastic Elastomers”, 2nd ed., Hanser Publishers, New York, N.Y. (1996).

The Electric Field Induced Strain —Electrostrictive Response— of Polyurethane Elastomers

Kiyotsugu ASAI*¹, Shin-ichi INOUE*¹, Kenzo KOJIMA*², and Hiroshi OKAMOTO*¹*¹Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (Yagusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392 Japan)*²Department of Electronic Engineering, Aichi Institute of Technology (Yagusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392 Japan)

The electric field induced strain —electrostrictive response— of polyurethane elastomers (PUEs) was experimentally investigated. The electrostriction measuring method without experimental errors from the flexure motion and the mechanical constrains for flexible samples, such as a rubber whose modulus is from 10^6 Pa to 10^7 Pa, was established using 400 Pa-loaded samples and completely constrained samples, and the electrostriction coefficients of the samples were compared. The influence of microphase separation on the electrostriction coefficients was investigated in PUEs prepared from poly(ether glycol)s, such as polyoxytetramethylene glycol, polyoxypropylene glycol, and polyoxy-1,2-butylene glycol, 1,4-butanediol (1,4-BD), trimethylolpropane (TMP), and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI). The molar ratio of a poly(ether glycol), 1,4-BD, TMP, and MDI was 1:0.8:0.13:2. PUEs with hard segment aggregates of poor order were obtained at a high curing temperature (180°C). PUEs cured at 180°C had much larger electrostriction coefficients than those cured at 100°C. The results showed that making order of hard segment aggregates poorer is a very useful way for the improvement of electrostrictive effect in PUE with the same composition.

KEY WORDS Polyurethane Elastomers / Electrostriction Measuring Method / Electrostriction Coefficients /

Microphase Separation / Poly(ether glycol)s / Order of Hard Segment Aggregates / High Curing Temperature /

(Received September 28, 1998; Accepted November 29, 1998)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 56(2), 68—76 (1999)]

ポリエステル系ポリウレタンエラストマーの電歪挙動

浅井 清次*¹・林 保平*¹・井上 眞一*¹・小嶋 憲三*²・岡本 弘*¹

(受付 1999 年 6 月 22 日・審査終了 1999 年 8 月 19 日)

要 旨 ポリエステル系ポリウレタンエラストマー (PUE) に対し、電場を印加することにより誘起される電場と同じ方向に生じる収縮ひずみ (電歪) の挙動について実験的に検討した。ポリ(3-メチルペンタメチレンアジペート) (PMPA) と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) あるいは 2,2,4- および 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートの等モル混合物 (TMHDI) とを用い、ジイソシアナート/PMPA モル比=2 で得られたプレポリマーをトリメチロールプロパン (TMP) と反応させ PUE を合成した。MDI 系 PUE と TMHDI 系 PUE とを比較すると、TMHDI 系 PUE により大きい電歪が観察された。また、プレポリマーの NCO 当量数と TMP の OH 当量数との比を 1.0, 0.75, および 0.67 と変化させ、ウレタンセグメント中への極性を有する OH 基の導入効果を検討したところ、ウレタンセグメント中への OH 基の導入数が 1 個である TMHDI 系 PUE (当量比=0.67) が大きな電歪を示すことが明らかとなった。ポリエステル系 PUE の電歪効果を増大させる手段として、エステルセグメントとウレタンセグメントとの相互作用を少なくすると同時に、ウレタンセグメントに極性基を導入しその転移領域開始温度を電歪測定温度以下にすることが非常に有効である。

1 緒 言

圧電性あるいは電歪効果を有する高分子材料の実用性が注目されるようになったのは、延伸分極化したポリフッ化ビニリデンに著しい圧電効果が Kawai¹⁾ により見いだされた 1969 年以降である。近年、可塑剤を添加しポリフッ化ビニリデンの弾性率を 10^7 Pa のオーダーまで下げることにより圧電定数を大きくする研究²⁾ が行われるようになり、弾性率の低いゴムあるいはポリウレタンエラストマー (PUE) がアクチュエーターの素材³⁾ として、また、新しい圧電性材料^{4), 5)} として注目されるようになった。しかし、これまで報告されてきた PUE の電歪定数は最も大きい値が 10^{-14} ($\text{m}^2 \text{V}^{-2}$) のオーダーであり、最も小さい値は 10^{-18} ($\text{m}^2 \text{V}^{-2}$) のオーダーとなっている。前報⁶⁾ では、電歪定数の報告値に見られる差につき考察するとともに、簡単でかつ信頼性のある測定方法を検討した結果を報告した。さらに、確立した測定方法に基づき、ポリエーテル系のウレタンエラストマーにおけるドメイン形成と電歪挙動との関連を明らかにし、電歪効果はウレタンセグメント (PUE では一般的にはハードセグメントと呼ばれる) で構成されるドメイン

(HS-ドメイン) の秩序性がなくなる、すなわち HS-ドメインのインターフェイス相が増大することにより大きくなることを明らかにした。本研究では、この電歪効果を増大させる手段として HS-ドメインの無秩序化が非常に有効であるという知見をポリエステル系のウレタンエラストマーに展開し、HS-ドメインを構成するウレタンセグメントの組成構造と電歪挙動との関連を実験的に検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試薬

ポリ(3-メチルペンタメチレンアジペート) (PMPA) は (株)クラレ製クラレポリオール P-3010 (OH Value 37.2) をそのまま用いた。トリメチロールプロパン (TMP) はナカライテスク (株) 製特級試薬をモレキュラーシーブス 3A で脱水して使用した。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) はナカライテスク (株) 製特級試薬を蒸留して用いた。2,2,4- および 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートの等モル混合物 (TMHDI) はヒュルスジャパン (株) 製 VESTANAT TMDI (NCO% 40.0) をそのまま用いた。

2.2 ポリウレタンエラストマー (PUE) の合成

プレポリマー法により 2 段階で合成した。PMPA (514.6 g, 0.171 mol) と MDI (85.4 g, 0.341 mol) とを乾燥アルゴンガス雰囲気中で 60°C にて 6 時間反応させ、P

*¹ 愛知工業大学応用化学学科 (〒470-0393 豊田市八草町八千草 1247)*² 愛知工業大学電気工学科 (〒470-0393 豊田市八草町八千草 1247)

レポリマー (Pre-M) を得た。また PMPA (526.6 g, 0.175 mol) と TMHDI (73.4 g, 0.349 mol) とを乾燥アルゴンガス雰囲気中で 140°C にて 4 時間反応させ、プレポリマー (Pre-N) を得た。プレポリマーの NCO% は JIS K 7301 に従い測定したところ、Pre-M=2.2% および Pre-N=2.1% であった。Pre-M (79.8 g, 0.042 NCO eq. number) を 110°C にて減圧脱泡し、あらかじめ 70°C にて溶融した TMP (1.87 g, 0.042 OH eq. number) を混合し、再度 110°C にて減圧脱泡したのち、140°C にて予熱調整した 200 mm×200 mm×2 mm のモールドに混合液を注入し、硬化シート試料 (M-1) を作製した。硬化時間は 140°C で 4 時間とした。同様に Pre-M (80.0 g, 0.042 NCO eq. number) と TMP (2.50 g, 0.056 OH eq. number) とを反応させ硬化シート試料 (M-12), および Pre-M (80.4 g, 0.042 NCO eq. number) と TMP (2.84 g, 0.063 OH eq. number) とを反応させ硬化シート試料 (M-2) を得た。また、Pre-N (80.0 g, 0.040 NCO eq. number) を 130°C に

て減圧脱泡し、TMP (1.79g, 0.040 OH eq. number) を混合し、再度 130°C にて減圧脱泡したのち、150°C にて予熱調整したモールドに混合液を注入し、硬化シート試料 (N-1) を作製した。硬化時間は 150°C で 5 時間とした。

さらに、Pre-N (80.3 g, 0.040 NCO eq. number) と TMP (2.39 g, 0.053 OH eq. number) とを反応させ、硬化シート試料 (N-12), および Pre-N (80.4 g, 0.040 NCO eq. number) と TMP (2.70 g, 0.060 OH eq. number) とを反応させ、硬化シート試料 (N-2) を得た。各シート試料は常温 (25±3°C) にて 7 日以上 of 熟成を行った。電歪、誘電率、および水分率測定用シート試料は熟成後、常温 (25±3°C) にてデシケーター内で保管した。Table 1 に試料コード番号および組成構造を示した。

2.3 電歪定数

電歪は物質に対して普遍的な現象と考えられており、電歪定数はテンソルで表されるが、本研究では Newman あるいは Zhang らの研究^{4),5)} と同様に電場の

方向のみをあつかい、式 (1) で表される係数を電歪定数と定義した。

$$S = ME^2 \quad (1)$$

S : ひずみ

E : 電場強度 (V m⁻¹)

M : 電歪定数 (m² V⁻²)

2.4 電歪測定における微小変位の検出方法

G. L. Collins Corp. 社製の差動トランス方式の Transducer assembly SS-203 DC 24 V を使用し、微小変位を検出した。一次コイルに加える交流電圧は 24 V で、感度は 1 mV=0.117 μm であった。コア軸の先端にはセラミックを使用し、先端は直接試料表面と接触する。試料への印加電圧には直流を使用し、直流安定化電源にインテックス(株)製の High Voltage DC Supply V-710 を使用した。試料の両面に形成する電極の寸法は 15 mm×15 mm とした。測定は 25±2°C にて行った。

2.5 誘電率測定

横河・ヒューレット・パッカード(株)製 HP 4284A プレシジョン LCR メーター 20 Hz-1 MHz を使用した。電極直径は 38 mm, 測定周波数範囲を 1 kHz から 1 MHz とし、25±2°C にて測定した。

2.6 水分率測定

京都電子工業(株)製 MKA-210/ADP-351 を使用した。試料量は 1 g を超える量とし、加熱温度 160°C にて 30 分間のパーズ時間を取った。

2.7 粘弾性測定

(株)オリエンテック製のバイブロンにて、昇温速度を 2.5°C min⁻¹, 周波数を 10 Hz とし、-110°C から 60°C の温度範囲で測定した。

2.8 引張試験およびヤング率測定

(株)オリエンテック製テンシロン RTC-1225 A を使用した。引張速度は 100 mm min⁻¹, 測定温度は 25±2°C とし、その他の条件は JIS K 6301 に準じた。ヤング率は伸長比が 1.05 から 1.25 の範囲の応力-ひずみ曲線から算出した。

Table 1. Compositions and curing conditions of polyurethane elastomers

Sample code No.	Diisocyanate	NCO eq. number of prepolymer		Curing (°C×h)
		OH eq. number of TMP (ratio)		
M1	MDI	1.00		140×4
M12	MDI	0.75		140×4
M2	MDI	0.67		140×4
N1	TMHDI	1.00		150×5
N12	TMHDI	0.75		150×5
N2	TMHDI	0.67		150×5

3 結果および考察

3.1 ジイソシアナートの影響

ジイソシアナートの影響を検討するため、ジイソシアナートから生成されるウレタンセグメントが構成するHS-ドメインの結晶性および転移温度に着目し、ジイソシアナートを選択した。MDIは1,4-ブチレンジイソシアナートとの反応で融点が230°Cを超える結晶性のHS-ドメインを構成し⁷⁾、ヘキサメチレンジイソシアナート

(HDI)は結晶性となり、融点が183°CのHS-ドメインを構成する⁸⁾が、HDIの側鎖に3個のメチル基を導入したTMHDIの構成するHS-ドメインは非晶性となる。このように結晶性で高転移温度タイプのMDIと非晶性で低転移温度タイプのTMHDIとを比較することによりジイソシアナートの電歪効果への影響を検討した。

電歪測定のための電極形成の方法は、アルミ板接着法および蒸着-圧着法で行った⁶⁾。真空蒸着法により金の蒸着層を形成させた。試料番号がNシリーズのTMHDI

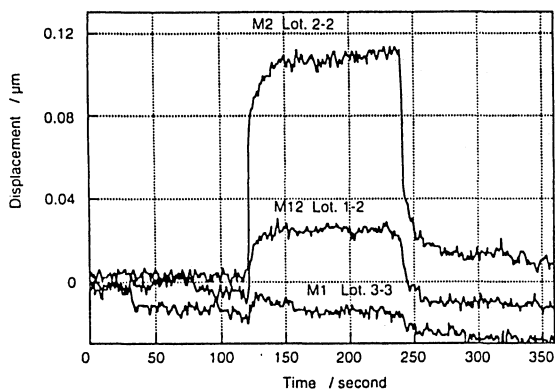


Fig. 1. Contractile displacement of MDI-based PUEs as a function of time in 2.5 kV of D.C. field.

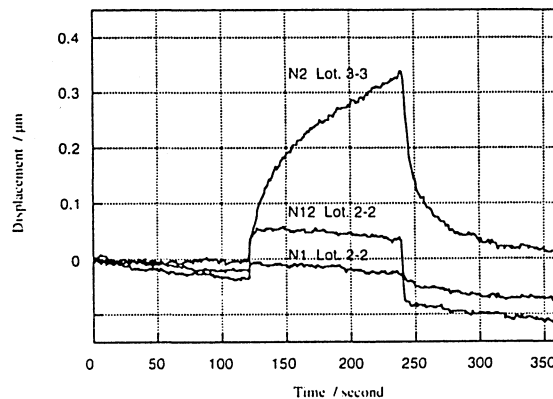


Fig. 2. Contractile displacement of TMHDI-based PUEs as a function of time in 2.5 kV of D.C. field.

Table 2. Observed contractile displacements, strains, and electrostriction coefficients of PUEs

Code No.	Thickness (mm)	Specimen No.	Observed contractile displacement				Strain $\times 10^{-4}$	Electric field strength (MV m ⁻¹)	Electrostriction coefficient $\times 10^{17}$ (m ² V ⁻²)
			1st Lot. #-1	2nd Lot. #-2	3rd Lot. #-3	Average (μm)			
M1	2.25	Lot. 1-#	ND ^{a)}	ND	—	NC ^{a)}	<0.04	1.11	<0.3
		Lot. 2-#	ND	ND	—	NC			
		Lot. 3-#	0.01	0.01	0.01	0.01			
M12	2.00	Lot. 1-#	0.02	0.03	—	0.03	<0.2	1.25	<1.3
		Lot. 2-#	ND	ND	—	NC			
		Lot. 3-#	0.01	0.01	0.01	0.01			
M2	2.22	Lot. 1-#	0.05	0.06	—	0.06	0.2~0.5	1.13	1.6~3.9
		Lot. 2-#	0.12	0.11	0.11	0.11			
		Lot. 3-#	0.06	0.05	0.04	0.05			
N1	2.13	Lot. 1-#	0.02	0.03	—	0.03	0.1~0.2	1.17	0.7~1.4
		Lot. 2-#	0.05	0.06	0.05	0.05			
		Lot. 3-#	0.05	0.05	0.04	0.05			
N12	1.98	Lot. 1-#	0.04	0.03	—	0.04	0.2~0.4	1.26	1.3~2.5
		Lot. 2-#	0.09	0.08	0.08	0.08			
		Lot. 3-#	0.06	0.05	0.05	0.05			
N2	2.17	Lot. 1-#	0.13	0.15	—	0.14	0.6~1.2	1.15	4.5~9.1
		Lot. 2-#	0.25	0.25	0.30	0.27			
		Lot. 3-#	0.20	0.25	0.34	0.26			

^{a)} ND, not detected; NC, not calculated.

系 PUE の蒸着層は 5 Ω 近くの抵抗値をもち、導電性の良好な層を形成することが困難であったため、電極形成の方法はアルミ板接着法で行うこととした。アルミ板接着法では両面束縛の影響を受けるため、0.1 μm 以下の微小変位の測定も必要となる⁶⁾。この点を考慮し、本研究では測定値のばらつきを把握するため、電歪測定検体数を 3 とし、同一測定検体での測定回数を 2 以上とした。Fig. 1 および Fig. 2 に 25°C で 2.5 kV の一定直流電場を 120 秒印加したときの MDI 系および TMHDI 系 PUE の電歪挙動を示す。また、Table 2 に観測された収縮ひずみの測定結果を示す。収縮ひずみおよび試料厚みより算出したひずみのばらつきの幅は最大値と最小値との中間値に対して ±35% となった。PUE のひずみは電場強度の 2 乗に比例することは知られており⁴⁾、TMHDI 系 PUE の電場強度とひずみとの関係について

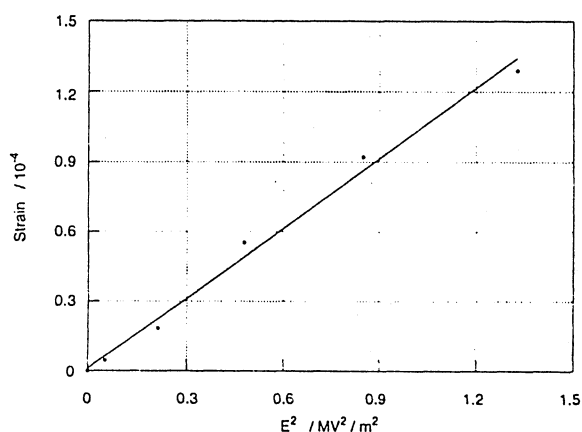


Fig. 3. Electric field strength (E) dependence of strain for the sample N2 Lot. 3-3 of TMHDI-based PUE.

の測定結果を Fig. 3 に示す。TMHDI 系 PUE においてもひずみは電場強度の 2 乗に比例することが判明した。式 (1) に従って算出した電歪定数を Table 2 に示す。ばらつきの幅も勘案して比較すると、試料番号が N シリーズの TMHDI 系 PUE の電歪定数は M シリーズの MDI 系よりも大きくなることが判明した。

3.2 ウレタンセグメントに存在するヒドロキシル基 (OH) 数の影響

官能基数が 3 である TMP を鎖延長剤として使用することにより、HS-ドメインの構成成分となるウレタンセグメントに存在する極性を有する OH 基の数の影響を検討した。試料 M1 および N1 はプレポリマーの NCO 当量数と TMP の OH 当量数との比が 1.0 の試料であり、TMP の 1 mol 中に存在する 3 個の OH 基のすべてが NCO と反応する。したがって、ウレタンセグメント

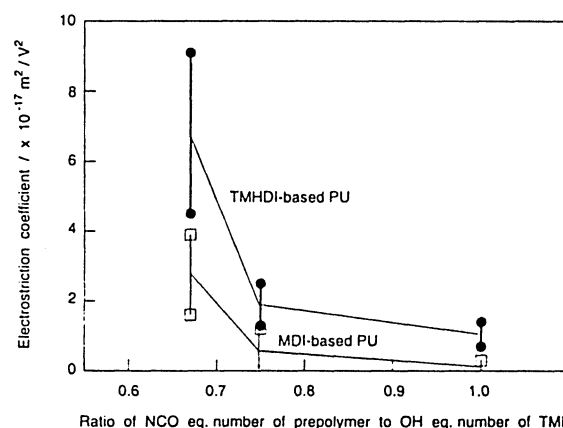


Fig. 4. Relationships for electrostriction coefficient and ratio of NCO eq. number of prepolymer to OH eq. number of TMP in PUEs.

Table 3. Physical properties of MDI-based PUEs and TMHDI-based PUEs

No.	Appearance	Water content (wt%)	Dielectric constant				Young's modulus (MPa)	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
			1	10	100	1000 kHz			
M1	Practically colorless Transparent	0.10	6.5	6.4	6.2	5.6	3.56	2.6	190
M12	Slightly yellowish Transparent	0.12	6.6	6.5	6.4	5.7	2.42	3.0	370
M2	Slightly yellowish Transparent	0.13	6.8	6.7	6.6	5.9	1.51	4.3	940
N1	Colorless Transparent	0.17	6.6	6.6	6.4	5.8	1.67	1.9	370
N12	Colorless Transparent	0.16	6.8	6.8	6.6	6.0	1.60	5.5	790
N2	Colorless Transparent	0.16	7.1	7.1	6.9	6.3	0.96	>3.5	>1300

中にはOH基は存在しない。試料M12およびN12はプレポリマーのNCO当量数とTMPのOH当量数との比が0.75の試料であり、TMPの1mol中に存在する3個のOH基のうち、平均0.75個のOH基がウレタンセグメント中に存在する。さらに、試料M2およびN2はプレポリマーのNCO当量数とTMPのOH当量数との比が0.67で得られた試料であり、TMPの1mol中に存在する3個のOH基のうちの平均1.0個がウレタンセグメント中に存在する。Table 2 および Fig. 4 にOH基数の影響を検討した結果を示す。Fig. 4 よりPUEのウレタンセグメント中に存在するOH基数が増大するに従い、PUEの電歪定数も大きくなるのが判明した。

3.3 静電応力の寄与について

静電応力 T およびひずみ S は式 (2) および式 (3) により算出できる。

$$T = \epsilon_0 K E^2 / 2 \quad (2)$$

ϵ_0 : 真空の誘電率

K : 試料の誘電率

$$S = T / Y_0 = (\epsilon_0 K / 2 Y_0) \times E^2 \quad (3)$$

Y_0 : 試料の圧縮弾性率

したがって、静電応力によるひずみは電場強度の2乗および誘電率に比例し、圧縮弾性率に逆比例する。静電応力の影響を考察するために誘電率およびヤング率を測定し、誘電率に影響する水分率の測定結果とともにTable 3 に示す。圧縮弾性率は2軸伸長の弾性率と等価であるので1軸伸長のヤング率の2倍と見積もることができる。式 (1) および式 (3) から、電歪定数と $\epsilon_0 K / (2 \times 2 \times \text{ヤング率})$ との相関により静電応力の寄与を考察することができる。この相関をひずみが幅として測定された試料 (N1, N12, N2, および M2) についてプロットした結果を Fig. 5 に示す。測定値にばらつき幅があり定量的議論はできないが、測定された電歪定数は

$\epsilon_0 K / (2 \times 2 \times \text{ヤング率})$ の値が増大するとともに大きくなるのがわかる。この結果より、電歪効果への静電応力の寄与は無視できないと考えられる。Fig. 5 の直線は静電応力の寄与について算出される電歪定数を示しており、測定された電歪定数は、大きくなるとともに、直線からプラス側にずれ、そのずれは大きくなる。ずれの変化については今後、理論的な検討を進める上での課題としたい。

3.4 各セグメントの転移温度との相関について

Fig. 4 の結果は電場印加時のひずみがPUEのHS-ドメインの構成成分であるウレタンセグメントの組成構造により大きく変わることを示唆している。そこで、セグメント組成構造のセグメントの運動性への影響を実験的に把握するために粘弾性の温度依存性の測定を行い、その結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。貯蔵弾性率 E' および $\tan \delta$ の 0°C 以下の低温側における温度変化のデータからPMPAのセグメントの運動に起因するガラス転移温度はMDI系PUEで -28°C (Fig. 6), TMHDI

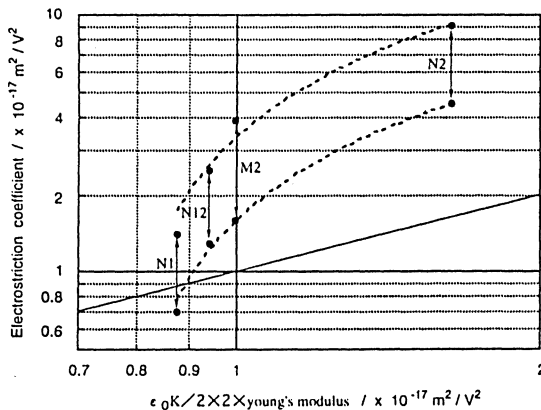


Fig. 5. Relationship for the electrostriction coefficient and a electrostatic factor ($\epsilon_0 K / 2 \times 2 \times \text{Young's modulus}$) in the samples of TMHDI-based PUEs and M2 of MDI-based PUE.

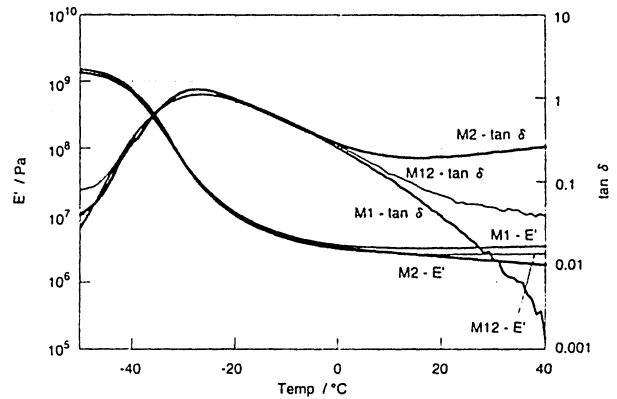


Fig. 6. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for MDI-based PUEs.

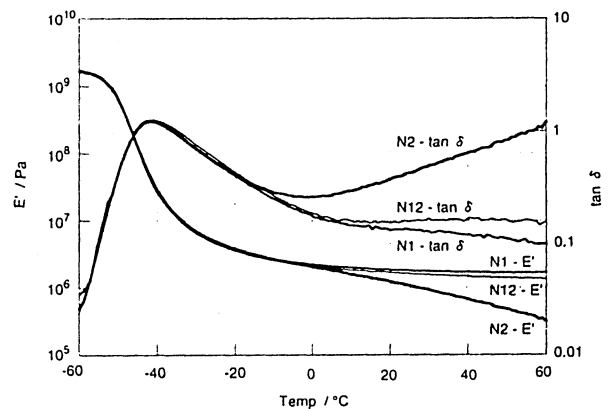


Fig. 7. Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for TMHDI-based PUEs.

系で -42°C (Fig. 7) となった. TMHDI系PUEでのPMPAのガラス転移温度がMDI系PUEより低くなるのはPMPAとMDIあるいはHDIとから得られたPUEのこれまでの結果と一致する⁹⁾. HDI系PUEに関して論じられているように⁹⁾, MDI系PUEのウレタンセグメントのPMPAとの幅広いマイクロ相混合および芳香環の剛直性によりMDI系PUEのPMPAのガラス転移温度はTMHDI系PUEより高くなり, またその転移領域は広くなると推察される.

次に, PUEのウレタンセグメントの転移領域を考察する. Fig. 6およびFig. 7に示した $\tan \delta$ の 0°C 以上の温度変化のデータからM2では 15°C 付近およびN2では 0°C 付近よりウレタンセグメントに起因する転移が始まっていることがわかる. すなわち, M2およびN2では, ウレタンセグメントにOH基が導入されたことにより, ウレタンセグメントの一部は電歪測定温度の 25°C で, ゴム状に近い状態になっていると考えられる.

以上, Fig. 4の結果を現象論的に考察すると, 一つにはPMPAセグメントと相互作用の弱いウレタンセグメントを生成し, 剛直性のない脂肪族ジイソシアナートを使用すること, もう一つにはウレタンセグメントを非晶性とし極性基を導入し, その転移領域開始温度を電歪測定温度以下にすることにより, より大きな電歪効果をもつPUEを得ることが可能であることが明らかとなった.

3.5 引張特性について

本研究で使用した試料の引張特性を調べ, 常温でのエラストマーとしての基本特性を把握した. Fig. 8に示すように, NCO当量数とTMPのOH当量数との比が小さくなるに従い, 架橋密度が減少するため引張弾性率は低下し, 伸びが大きくなることがわかる. 当量比0.67のN2は測定限界の1300%以上の伸び, 3.5 MPa以上の破断時強度をもち, 1300%の伸びでも流動状態とはならず原寸法へ戻り, エラストマーとしての基本的な性質を有していた.

4 結 論

ポリエステル系PUEにおける直流電場により誘起される収縮ひずみへのウレタンセグメントの組成構造の影響に関する実験的検討を行った. ウレタンセグメントを生成するジイソシアナートについて, MDIとTMHDIとの比較を行った結果, ポリエステルセグメントのガラス転移温度がより低くなるTMHDI系PUEに, より大きいひずみ(電歪)が観察された. また, ウレタンセグ

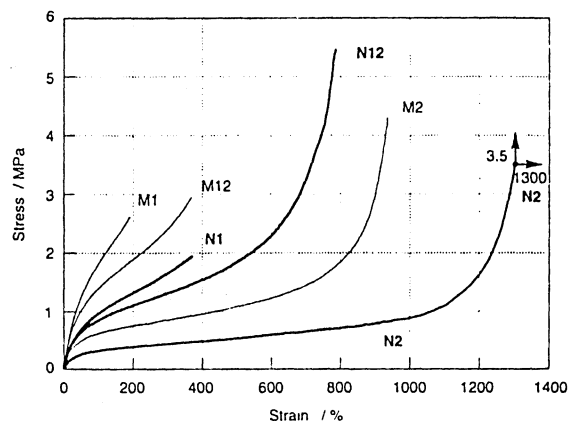


Fig. 8. Stress-strain curves for MDI-based PUEs and TMHDI-based PUEs.

メントにOH基を導入し, ウレタンセグメントで構成されるドメイン(HS-ドメイン)の極性基による無秩序化の電歪への効果を検討した. 一つのウレタンセグメント中に平均1個のOH基をもつTMHDI系PUEで, ウレタンセグメントの転移領域開始温度は 25°C 以下となり, 25°C にて大きな電歪が観察された. ポリエステル系PUEの電歪効果を増大させる手段として, 剛直性のない脂肪族ジイソシアナートを使用しエステルセグメントとウレタンセグメントとの相互作用を少なくすると同時に, ウレタンセグメントに極性基を導入し, その転移領域開始温度を電歪測定温度以下にすることが非常に有効である.

文 献

- 1) H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969).
- 2) Y. Takase, J. I. Scheinbeim, and B. A. Newman, *Macromolecules*, **23**, 642 (1990).
- 3) T. Hirai, H. Sadatoh, T. Ueda, T. Kasazaki, Y. Kurita, M. Hirai, and S. Hayashi, *Angew. Makromol. Chem.*, **240**, 221 (1996).
- 4) M. Zhenyi, J. I. Scheinbeim, J. W. Lee, and B. A. Newman, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **32**, 2721 (1994).
- 5) J. Su, Q. M. Zhang, C. H. Kim, R. Y. Ting, and R. Capps, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1363 (1997).
- 6) 浅井清次, 井上眞一, 岡本 弘, 高分子論文集, **56**, 68 (1999).
- 7) C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers," Applied Science Publishers, London (1983).
- 8) J. M. Buist and H. Gudgeon, "Advances in Polyurethane Technology," John Wiley and Sons Inc., New York (1968).
- 9) 古川睦久, 前田修二, 北川孝典, 横山哲夫, 日本ゴム協会誌, **67**, 142 (1994).

The Electrostrictive Response of Polyester-Based Polyurethane Elastomers

Kiyotsugu ASAI*¹, Hohei LIN*¹, Shin-ichi INOUE*¹, Kenzo KOJIMA*², and Hiroshi OKAMOTO*¹

*¹Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (Yagusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392 Japan)

*²Department of Electronic Engineering, Aichi Institute of Technology (Yagusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392 Japan)

The electrostrictive response of polyester-based polyurethane elastomers (PUEs) was experimentally investigated. The influence of diisocyanate on electrostrictive effect was studied using 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and trimethylhexamethylene diisocyanate (TMHDI). Prepolymers were prepared from diisocyanate and poly(3-methylpentamethylene adipate) (PMPA). The molar ratio of diisocyanate to PMPA was 2. PUEs were synthesized by the reaction of the prepolymers with trimethylolpropane (TMP). TMHDI-based PUEs had much larger electrostriction coefficients than MDI-based PUEs. Moreover, the influence of OH group number in an urethane segment on the electrostrictive effect was studied on PUEs prepared under 1.0, 0.75, and 0.67 in the ratio of NCO eq. number of prepolymer to OH eq. number of TMP. TMHDI-based PUE with one OH group in the urethane segment had a larger electrostriction coefficient. The results showed that making the interaction of urethane segment with ester segment weaker, introducing a polar group like OH group into urethane segment and lowering the transition temperature of urethane segment below a measuring temperature of electrostriction are very useful ways for the improvement of electrostrictive effects in polyester-based PUE.

KEY WORDS Polyester-Based Polyurethane Elastomers / Trimethylhexamethylene Diisocyanate /

Poly(3-methyl-pentamethylene adipate) / Trimethylolpropane / Electrostriction Coefficients / Ester Segment /

Urethane Segment / OH Group / Transition Temperature /

(Received June 22, 1999; Accepted August 19, 1999)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 56(11), 725—731 (1999)]

JOURNAL OF POLYMER SCIENCE

Part A: Polymer Chemistry

Editors:
Virgil Percec

Roy & Diana Vagelos Laboratories, Rm. 4003
 Department of Chemistry
 University of Pennsylvania
 Philadelphia, PA 19104-6323
 Phone: (215) 573-5527
 Fax: (215) 573-7888
 E-mail: jpschem@sas.upenn.edu

Mitsuo Sawamoto

Department of Polymer Chemistry
 Graduate School of Engineering
 Kyoto University
 Kyoto 606-8501, JAPAN
 Phone: (075) 753-5603
 Fax: (075) 753-5623
 or +81-75-753-5623
 E-mail: sawamoto@star.polym.kyoto-u.ac.jp

David A. Tirrell

Division of Chemistry & Chemical Engineering
 California Institute of Technology
 Mail Code 210-41
 Pasadena, CA 91125
 Phone: (626) 395-2423
 Fax: (626) 793-8472
 E-mail: tirrell@caltech.edu

November 29, 1999

Professor Hiroshi Okamoto
 Dept. of Applied Chemistry
 Aichi Institute of Technology
 1247 Yachigusa, Yakusa
 Toyota, 470-0392
 Japan

Dear Professor Okamoto :

As Editor I am pleased to accept your manuscript for publication in the *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*.

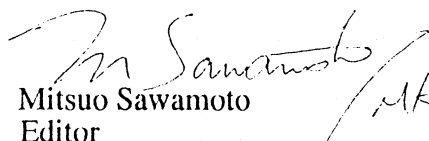
Ms. No.: 99-070S (*submitted as a Regular Article*)
 Authors: Kiyotsugu Asai, Shin-ichi Inoue, and Hiroshi Okamoto*
 Title: Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride
 Received: July 10, 1999
 Accepted: November 26, 1999
 Editor: Mitsuo Sawamoto

This is also to acknowledge receipt of the duplicate copy of your revised manuscript and its diskette version, both of which have been forwarded to the Publisher. In due course you will receive its proof for author's proofreading.

Thank you for your fine contribution. We look forward to your future contributions to the Journal.

With best regards.

Sincerely,


 Mitsuo Sawamoto
 Editor



Published by John Wiley & Sons

Preparation and Properties of Imide-Containing Elastic Polymers from Elastic Polyureas and Pyromellitic Dianhydride

KIYOTSUGU ASAI, SHIN-ICHI INOUE, HIROSHI OKAMOTO

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa, Toyota, 470-0392, Japan

Received 10 July 1999; accepted 26 November 1999

ABSTRACT: A new approach to obtain imide-containing elastic polymers (IEPs) via elastic and high-molecular-weight polyureas, which were prepared from α -(4-aminobenzoyl)- ω -[(4-aminobenzoyl)oxy]-poly(oxytetramethylene) and the conventional diisocyanates such as tolylene-2,4-diisocyanate(2,4-TDI), tolylene-2,6-diisocyanate(2,6-TDI), and 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI), was investigated. IEP solutions were prepared in high yield by the reaction of the polyureas with pyromellitic dianhydride in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at 165°C for 3.7–5.2 h. IEPs were obtained by the thermal treatment at 200°C for 4 h *in vacuo* after NMP was evaporated from the resulting IEP solutions. We assumed a mechanism of the reaction via *N*-acylurea from the identification of imide linkage and amid acid group in IEP solutions. NMR and FTIR analyses confirmed that IEPs were segmented polymers composed of imide hard segment and poly(tetramethylene oxide) (PTMO) soft segment. The dynamic mechanical and thermal analyses indicated that the IEPs prepared from 2,6-TDI and MDI showed a glass-transition temperature(T_g) at about -60°C , corresponding to T_g of PTMO segment, and suggested that microphase-separation between the imide segment and the PTMO segment occurred in them. TGA studies indicated the 10% weight-loss temperatures (T_{10}) under air for IEPs were in the temperature range of 343–374°C. IEPs prepared from 2,6-TDI and MDI showed excellent tensile properties and good solvent resistance. © 2000 John Wiley & Sons, Inc. *J Polym Sci A: Polym Chem* 38: 000–000, 2000

Keywords: imide-containing elastic polymer; polyureas; diisocyanate; dianhydride; *N*-acylurea; microphase-separation; glass-transition temperature; tensile properties; solvent resistance

INTRODUCTION

Since imide-containing block copolymers were prepared as a new class of elastoplastic polymers at the beginning of the 1970s,^{1,2} various imide-containing elastic polymers (IEPs) have been developed as high-performance polymers, which can be applied in microelectronics and specialty coatings. IEPs with a polysiloxane soft segment are

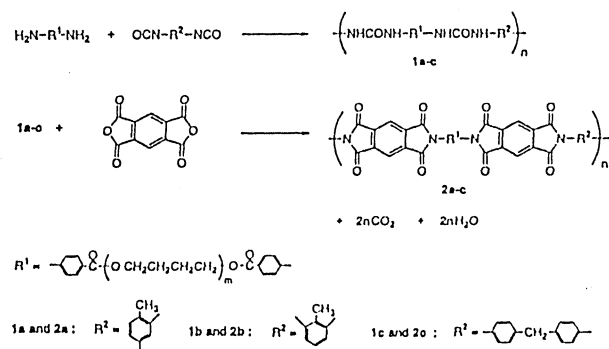
the most widely studied as oxygen plasma resistance materials, high-performance adhesives, and gas separation membranes.^{3–11} IEPs with a polyoxyalkylene soft segment have also been investigated for the application to pervaporation membranes,¹² and biomaterials.¹³ Other attempts to introduce a polyimide unit into polyurethane (PU) with a polyester soft segment were made to improve the heat resistance of PU.^{14,15}

IEPs with a polysiloxane segment have been synthesized by imidization of polyamic acid prepared from tetracarboxylic dianhydride and diamine,⁸ and by imidization of polyamic acid ester

Correspondence to: H. Okamoto

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 000–000 (2000)
© 2000 John Wiley & Sons, Inc.

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	stambauj	11					990705



Scheme 1

prepared from pyromellitic dianhydride diethyl ester chloride and diamine.⁷ IEPs with a polyoxyalkylene have been prepared by the reaction of isocyanate-terminated polyurethane prepolymer with tetracarboxylic acid dianhydride. Moreover, poly-(urethane-imide)s were prepared from polyamic acid or oligoamic acid and polyurethane prepolymer end-capped with phenol.¹⁴ We reported the first evidence of polyimide elastomer prepared from elastic polyurea and pyromellitic dianhydride.¹⁶ As shown in Scheme 1, our new approach to obtain IEP via elastic and high-molecular-weight polyurea is based on utilizing the conventional diisocyanates with high reactivity, which are widely used as raw materials for polyurethanes and high-performance polymers such as polyisocyanurates, polycarbodiimides, and polyamide-imides. Elastic polyureas are easily prepared from the conventional diisocyanates and amino-terminated oligomers. In this article, the imidization process was studied, and the influences of the chemical structure of the diisocyanates on physical properties of IEPs were investigated. IEPs were characterized by viscosity, FTIR, and NMR measurements. Mechanical properties, thermal properties, and solvent resistance were also examined and compared with those of other IEPs and the high-performance copolyether ester elastomer.

EXPERIMENTAL

Materials

α -(4-aminobenzoyl)- ω -[(4-aminobenzoyl)oxy]poly(oxytetramethylene) (PTMODA: Amine number in KOH = 90.4, OH number in KOH = 0.2, M_n = 1240, M_w/M_n = 1.48) was delivered by Ihara Chemical Industry Co., Ltd. PTMODA was dehy-

drated *in vacuo* at 80°C for about 15 h before use. Toluylene-2,4-diisocyanate (2,4-TDI) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) were purified by distillation under reduced pressure. Toluylene-2,6-diisocyanate (2,6-TDI, Aldrich Chem. Co.) and pyromellitic dianhydride (PMDA, Nacalai Tesque, Inc.) were used without further purification. *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Nacalai Tesque, Inc.) was kept over molecular sieves. The other reagents commercially supplied were used without purification.

Preparation of Elastic Polyureas

The elastic polyurea was prepared by a/bulk polymerization of PTMODA ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2$ in Scheme 1) and the diisocyanate. PTMODA contains poly (tetramethylene oxide) (PTMO: M_n = 1000) segment that is a soft segment. MDI (4.058 g, 0.03243 NCO mol) and PTMODA (19.74 g, 0.03180 NH_2 mol) were mixed at 45°C under argon. The mixture was poured into a spin coater and reacted at 100°C for 4 h to give MDI-based polyurea sheet (1c) with a thickness level of 1 mm. The sheet was aged at room temperature for a week. 2,4-TDI-based (1a) and 2,6-TDI-based (1b) polyureas were prepared from 2,4-TDI (3.276 g, 0.03762 NCO mol) and PTMODA (22.86 g, 0.03684 NH_2 mol), and from 2,6-TDI (2.904 g, 0.03335 NCO mol) and PTMODA (20.26 g, 0.03264 NH_2 mol) by the same method. The structure of polyureas was confirmed by NMR spectroscopy.

1a: ^1H NMR (DMF- d_7): 8.15, 8.79, 9.10, and 9.54 ppm (urea); ^{13}C NMR (DMF- d_7): 17.45 (methyl), 26.41, 27.21, 64.98, and 70.88 (methylene), 153.14 and 153.22 (urea), and 166.38 ppm (ester). ELEM. ANAL. Calcd. for N content: N, 3.9. Found: N, 3.8. η_{red} (dL/g): 0.93. 1b: ^1H NMR (DMF- d_7): 8.19 and 9.45 (urea); ^{13}C NMR (DMF- d_7): 12.52 (methyl), 26.41, 27.21, 64.98, 70.88 (methylene), 153.55 (urea), and 166.37 ppm (ester). ELEM. ANAL. Calcd. for N content: N, 3.9. Found: N, 3.8. η_{red} (dL/g): 0.83. 1c: ^1H NMR (DMF- d_7): 8.78 and 9.12 ppm (urea); ^{13}C NMR (DMF- d_7): 26.39, 27.19, 40.84, 64.97, 70.86 ppm (methylene), 153.21 (urea), and 166.36 ppm (ester). ELEM. ANAL. Calcd. for N content: N, 3.8. Found: N, 3.9. η_{red} (dL/g): 1.22.

Preparation of Imide-Containing Elastic Polymer (IEP)

First, IEP solutions were prepared by the reaction of the polyureas with PMDA in NMP. Next, films

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	martink	9					990705

Table I. Polymer Compositions, Appearance and Viscosity of IEP Solutions (2'a-c)

No.	Composition	Appearance ^a	Concentration (%)	Viscosity (mPas/25°C)	Reduced Viscosity ^b (dL/g)
2'a	2,4-TDI-based	dark brown, clear	20.6	470	0.40
2'b	2,6-TDI-based	dark brown, jellylike	20.8	—	insoluble
2'c	MDI-based	dark brown, jellylike	20.9	—	insoluble

^a Observed at room temperature.

^b Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

of IEP were obtained through a thermal treatment after NMP was evaporated from the resulting IEP solutions. 1c (10.06 g, 0.02715 N atom mol) was completely dissolved in NMP (23.48 g) at 100°C under argon atmosphere. PMDA (2.961 g, 0.01358 mol) was added, followed by reacting at 165°C for 3.7 h, during which the escaping gas was passed through 0.0633 N barium hydroxide solution (1L). Formation of barium carbonate in the barium hydroxide solution indicated that the gas was carbon dioxide. NMP was distilled out, purging with argon gas, in order to remove the water generated from the polymer solution. NMP distilled out was 17.54 g and found to contain 0.162 g of water. Dehydrated NMP (42.53 g) was added into the polymer solution to give about 20 wt % MDI-based IEP solution (2'c) during the reaction. The yield of the carbon dioxide evolved was determined from a quantitative analysis of a remaining barium hydroxide.

2,4-TDI-based IEP solution (2'a) was prepared from 1a (10.28 g, 0.02928 N atom mol) and PMDA (3.193 g, 0.01464 mol) at 165°C for 5.2 h by the same method. NMP distilled out, 30.21 g, was found to contain 0.190 g of water. Dehydrated NMP, 24.00 g, was used for dissolving 1a, and 56.40 g was added during the reaction.

2,6-TDI-based IEP solution (2'b) was likewise prepared from 1b (9.220 g, 0.02627 N atom mol) and PMDA (2.864 g, 0.01314 mol) at 165°C for 4.5 h. NMP distilled out, 25.68 g, was found to contain 0.136 g of water. Dehydrated NMP, 21.53 g, was used for dissolving 1b, and 49.05 g was added during the reaction. The yield of the water was 72.9 % for 2'a, 58.1% for 2'b, and 66.9% for 2'c, respectively. On the other hand, the yield of the carbon dioxide was almost 100% for each IEP solution.

The resulting IEP solution was preheated at 150°C, and cast on a silicone surface in a spin coater at 150°C. NMP was evaporated at 150°C for 1 h in the coater. After that, IEP was obtained

in a film with a thickness level of about 100 μm by thermally treating the cast film at 200°C for 4 h *in vacuo*. 2,4-TDI-based (2a), 2,6-TDI-based (2b), and MDI-based (2c) IEP were prepared from the corresponding IEP solutions (2'a-c) by this procedure.

Measurements

Reduced viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL of polymer in NMP at 30°C with a Ubbelohde dilution viscometer. Nitrogen analysis was performed on a Yanaco CHN analyzer MT-2. FTIR spectra were recorded on a JASCO FT/IR-5300 with ATR-500/M. ¹H and ¹³C NMR measurements were performed on a UNITYplus-300 varian NMR spectrometer at room temperature. CP/MAS ¹³C NMR measurements were performed on a JOEL JNM-GSX200 spectrometer at room temperature. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a Rigaku Thermo plus DSC 8230 at a heating rate of 20°C/min under argon. Thermal gravimetric analysis (TGA) measurements were performed on a Shimadzu Thermal Analyzer DT-30B at a heating rate of 10°C/min under air. Dynamic mechanical analysis (DMA) was performed on a Rheometrics RSA II at a heating rate of 5.0°C/min and a frequency of 1.0 rad/s. Tensile properties were investigated using Orientec RTC-1225A with Model U-4310 at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

Properties of IEP Solutions (2'a-c)

Appearance and viscosity of the resulting IEP solutions are summarized in Table I. 2'b and 2'c are jellylike at room temperature and form fluids at 150°C. The reduced viscosity of 2'a is 0.40 dL/g in NMP at 30°C and at the same level as that of

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	martink	9					990705

IEP prepared by the imidization of polyamic acid or polyamic acid ester.^{7,8}

¹³C and ¹H NMR spectroscopies of IEP solutions (2'a-c) were measured in dimethylformamide (DMF-d₇) to assume a mechanism of the reaction of polyurea with PMDA. As shown in Figure 1, urea carbon peak at 153 ppm in 1a disappears and carboxylic acid carbon peak at 168 ppm and imide carbon peak at 166 ppm appear in 2'a. Figure 2 shows proton peaks of amide at 9.09, 9.25, and 9.69 ppm and proton peak of imidized pyromellitic ring at 8.45 ppm in 2'a. ¹³C and ¹H NMR analyses confirm that 2'a is a polymer having imide linkage and amide acid group. Schotman et al.¹⁷ investigated the reaction of 1,3-diphenylurea or 1,3-dicyclohexylurea with benzoic anhydride, in the study on the reaction of isocyanates with carboxylic acid. They confirmed the formation of *N*-acylurea as intermediate in the reaction. Their study suggests that *N*-acylurea linkage having one carboxylic acid group and one anhydride group is formed in the first step of the

F1

F2

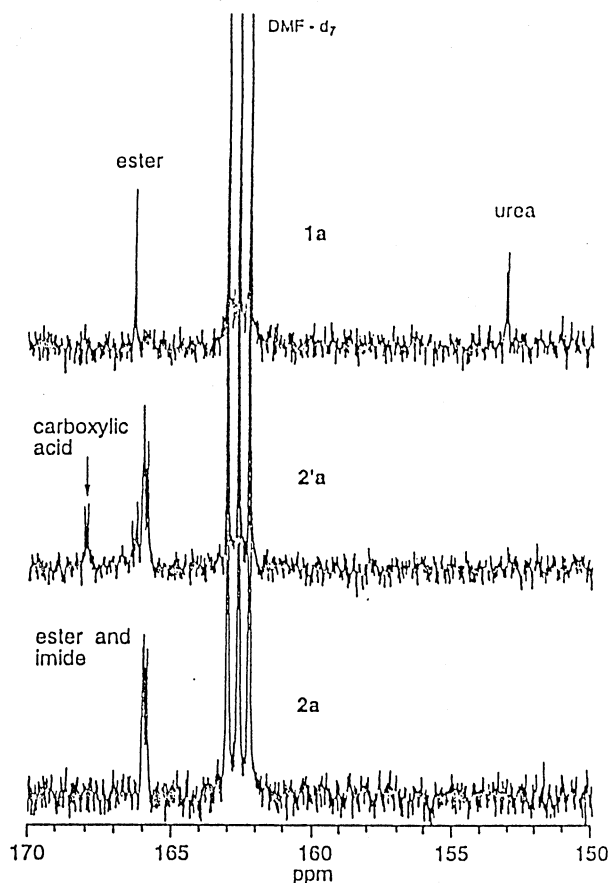


Figure 1. ¹³C NMR spectra for the carbonyl region of 1a, 2'a, and 2a.

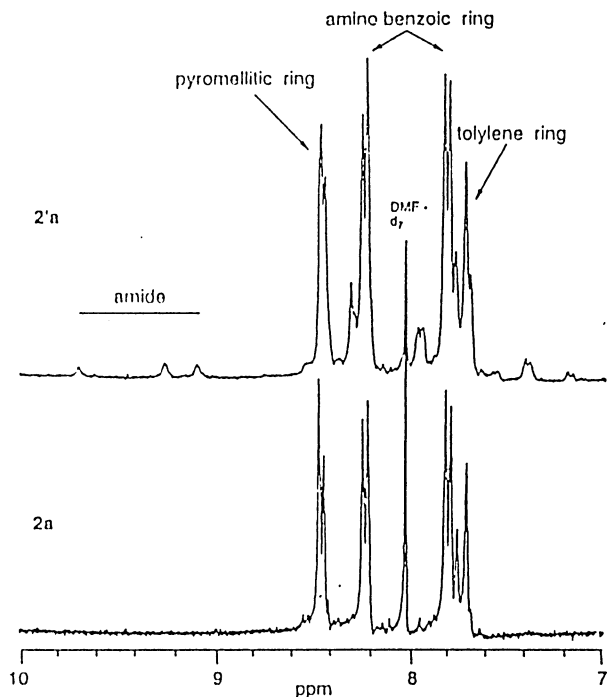


Figure 2. ¹H NMR spectra for the amide and aromatic ring region of 2'a and 2a.

reaction of polyurea with PMDA, and that the *N*-acylurea linkage dissociates into amide and isocyanate in the next step. However, we think that isocyanate is not generated because gelation due to a reaction of isocyanate with carboxylic acid does not occur during the reaction. Accordingly, we assume that amide linkage and imide linkage are formed at the same time, carbon dioxide being evolved by a reaction of the remaining anhydride in the *N*-acylurea linkage, and then a polymer having imide linkage and amide acid group is prepared.

Characterization of IEPs (2a-c)

Nitrogen analyses of IEPs (2a-c) are summarized in Table II. These data suggest that the imidiza-

Table II. Nitrogen Analyses for IEP (2a-c)

No.	N, %	
	Calculated	Found
2a	3.3	3.1
2b	3.3	3.2
2c	3.1	3.2

Orig. Op. 1st cam, 2nd cam	OPERATOR: martink	Session 9	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO: 990705
-------------------------------	----------------------	--------------	--------	-------	-------	----------	------------------

tion proceeds nearly quantitatively. 2a is soluble in NMP, so 2a is characterized by the ^1H and ^{13}C NMR data of 5 wt % 2a solution in NMP. 2b and 2c are characterized by the solid-state ^{13}C NMR and FTIR measurements. As shown in 2a of Figure 1, the carboxylic acid carbon peak at 168 ppm in 2'a disappears, and imide and ester carbon peaks at 166 ppm are simplified in 2a. Figure 2 shows protons of amide in 2'a disappear in 2a. NMR analyses of 2a confirm that the imidization is complete through the thermal treatment. Figure 3 shows ^{13}C NMR spectra for the whole region of 1a and 2a. The spectrum of 2a demonstrates that 2a is IEP, having an imide hard segment and a PTMO soft segment. Figure 4 shows that a strong peak of carbon of the imide linkage appears at 165 ppm in the CP/MAS ^{13}C NMR spectrum of 2c. Takekoshi¹⁸ reported that the characteristic IR absorption bands of the imide group appear at 1780 and 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1380 ($\nu_{\text{C-N}}$), and 725 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=O}}$). As shown in Figure 5, these bands are observed in 2c, but the characteristic

F3

F4

F5

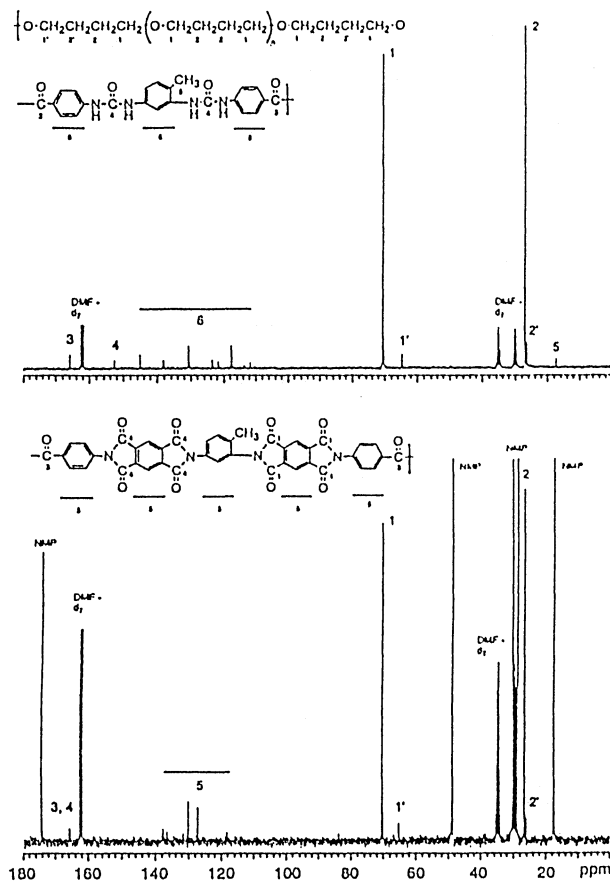


Figure 3. ^{13}C NMR spectra of 2,4-TDI-based polyurea (1a) and IEP (2a).

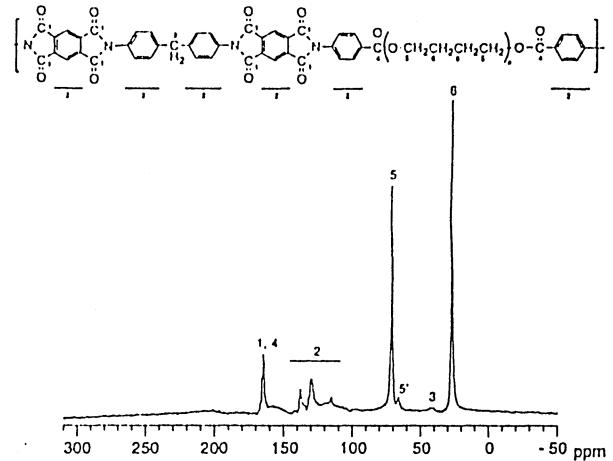
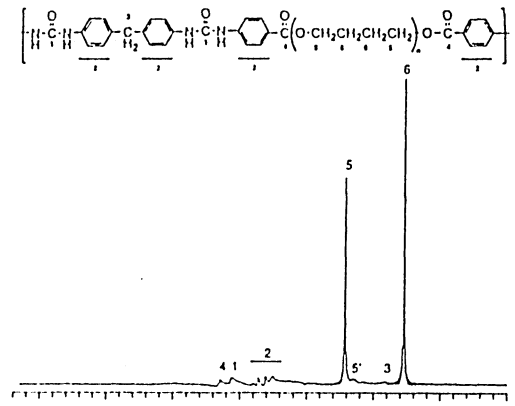


Figure 4. CP/MAS ^{13}C NMR spectra of MDI-based polyurea (1c) and IEP (2c).

absorption bands of the urea and anhydride group, that is, 3310 ($\nu_{\text{N-H}}$) and 1640 and 1820 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) are not observed in 2c. CP/MAS ^{13}C NMR and IR analyses clearly confirm that 2c is also IEP having an imide hard segment and a PTMO soft segment.

Dynamic Mechanical and Thermal Properties

IEPs (2a-c) are segmented polymers, similar to segmented polyurethanes described by Sperling,¹⁹ having an imide hard segment and a PTMO1000 soft segment. The results on DMA and DSC for IEPs (2a-c) are shown in Figures 6 and 7. Two main transitions are observed for 2,6-TDI-based IEP (2b) and MDI-based IEP (2c) in Figures 6 and 7, respectively, suggesting microphase-separated morphologies. The transition (T_g^a) appearing below 0°C is attributed to a relaxation of PTMO segment and the other transition (T_g^h) appearing above 200°C is attributed to a

F6

F7

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	martink	10					990705

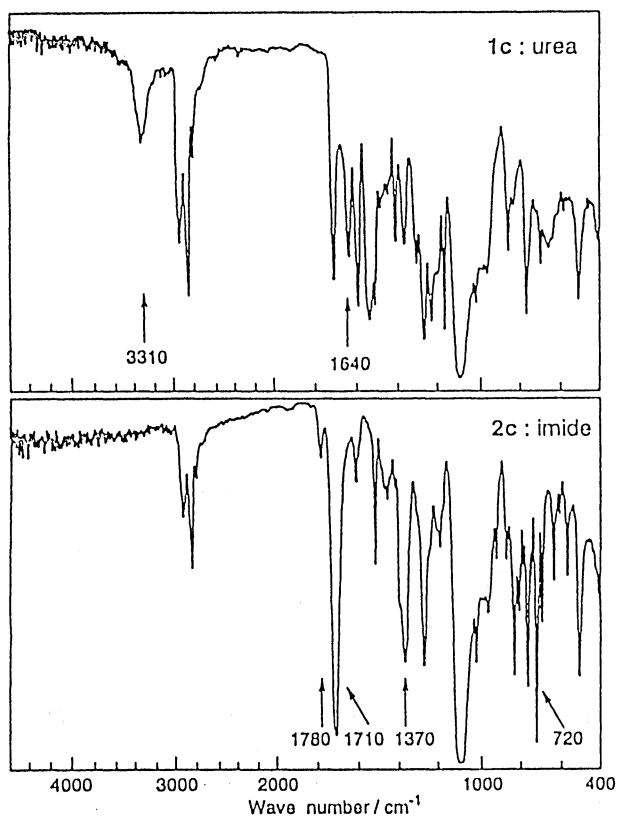


Figure 5. IR spectra of MDI-based polyurea (1c) and IEP (2c).

relaxation of the imide segment. On the basis of the $\tan \delta$ peak in Figure 6, T_g^s for 2b and 2c is -63 and -61°C , respectively, and T_g^h for 2b and 2c is 240 and 245°C , respectively. On the other hand, T_g^s from the DSC curve in Figure 7 was

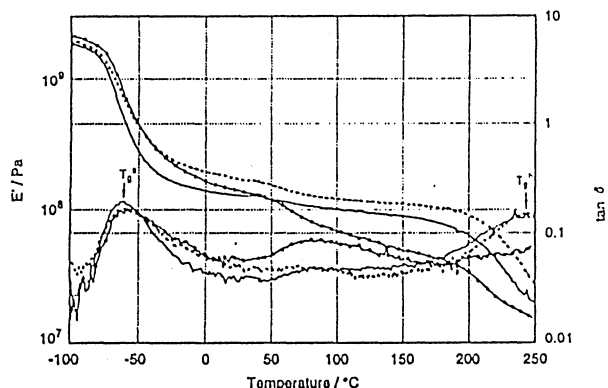


Figure 6. Temperature dependence of storage modulus (E') and $\tan \delta$ of IEPs. 2,4-TDI-based: 2a (—○—), 2,6-TDI-based: 2b (solid line); MDI-based: 2c (dotted line).

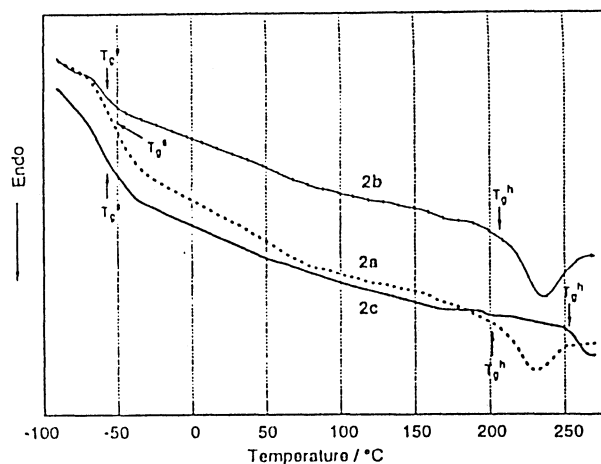


Figure 7. DSC thermogram of IEPs. 2,4-TDI-based: 2n (dotted line); 2,6-TDI-based: 2b (—○—), MDI-based: 2c (solid line).

taken as the midpoint of the change in slope of the baseline and T_g^h was taken as the initial point of the change. T_g^s from the DSC curve in 2a, 2b, and 2c is -52 , -61 , and -58°C , respectively, and the order of T_g^s is the same as obtained from DMA. T_g^h in 2a, 2b, and 2c is about 200 , 210 , and 250°C , respectively. Wegner et al.²⁰ reported that T_g^s of PTMO was -60°C for the 55 wt % PTMO copolyether ester, having a poly(tetramethylene terephthalate) hard segment and a PTMO1000 soft segment. The PTMO content in 2b and 2c is 58 and 55 wt %, respectively. Accordingly, the results on T_g^s suggest that the mobility of the PTMO segment of 2b and 2c is at the same level as that of the copolyether ester. 2,4-TDI-based IEP (2a) shows in Figure 6 that the storage modulus drops significantly above 50°C and another transition appears at 80°C . T_g^s of 2a is minus; 55°C and higher than that of 2b and 2c. Sperling¹⁹ described that the irregular structure of asymmetric 2,4-TDI should inhibit ordering of urethane hard segments, and subsequently the hard segments did not produce significant chain alignment. These results on 2a also suggest that ordering of imide segments in 2a is also inhibited because of asymmetric 2,4-TDI residue and there is a substantial amount of phase mixing in 2a. The transition at 80°C for 2a in Figure 6 may be attributed to a relaxation of the segments in the phase mixing domain. On the other hand, there is a little phase mixing in 2b and 2c due to the symmetry of the diisocyanates such as MDI and 2,6-TDI.

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	martink	9					990705

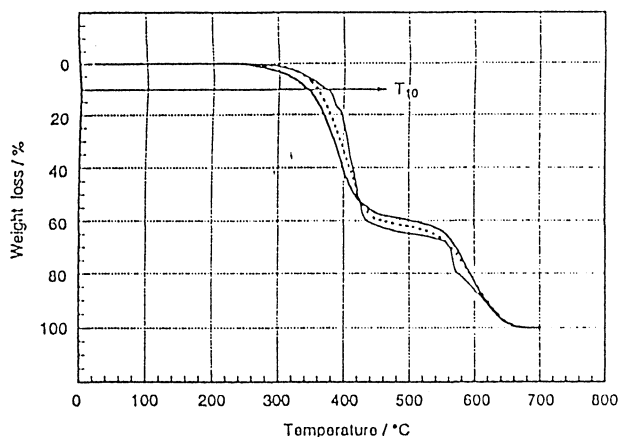


Figure 8. TGA curves of IEPs under air at 10°C/min. 2,4-TDI-based: 2a (bold line); 2,6-TDI-based: 2b (dotted line); MDI-based: 2c (solid line).

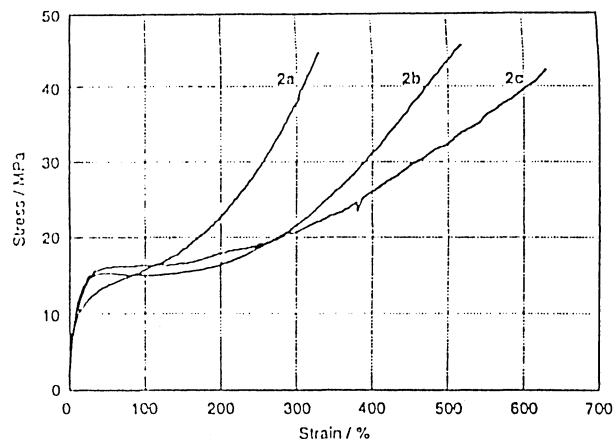


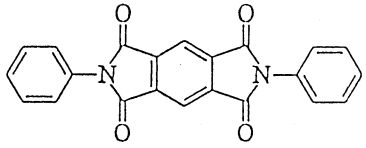
Figure 9. Stress-strain curves of IEPs at room temperature. 2,4-TDI-based: 2a; 2,6-TDI-based: 2b; MDI-based: 2c.

Thermal Gravimetric Analyses

F8
T3 A study on thermal degradation was carried out using TGA. Figure 8 shows TGA curves under air for IEPs (2a-c). The 10% weight-loss temperatures (T_{10}) for 2a, 2b, and 2c is 343, 360, and 374°C, respectively. T_{10} of IEPs and polyimides prepared by different synthetic methods is summarized in Table III.²¹⁻²⁴ T_{10} of IEPs prepared

from PTMO depends upon flow gas species and PTMO content in the polymer.²¹⁻²³ Therefore, T_{10} should be compared under the same flow gas and at the same PTMO content. T_{10} under air for 2,4-TDI-based IEP (2a) is 343°C. T_{10} under nitrogen gas for imide-urethane polymers prepared from PTMO, 2,4-TDI, and PMDA, is 330°C for 68 wt % PTMO, 375°C for 48 wt % PTMO.²¹ T_{10} of

Table III. Comparison of 10% Weight-Loss Temperatures in IEPs (2a-c), Polyether-Urethane Imide Elastomers, and Polyimides

Class	Composition		Measuring Conditions				References
	Hard Segment	Soft Segment PTMO1000 (wt %)	T_{10} (°C)	Flow Gas	Heating Rate (°C/min)		
2a	Pyromellitic/2,4-TDI	58	343	Air	10	This study	
2b	Pyromellitic/2,6-TDI	58	360	Air	10	This study	
2c	Pyromellitic/MDI	55	374	Air	10	This study	
Polyether-urethane imide elastomer	Pyromellitic/2,4-TDI	68	330	Nitrogen	20	21	
		48	375	Nitrogen	20		
Polyimide	Pyromellitic/MDI	61	326	Air	6	13	
	Pyromellitic/ODA	0	570	Dry helium	6	22	
	Pyromellitic/MDA	0	540	Dry helium	6		
	Pyromellitic/MDI	0	570	Nitrogen	9	23	
	Pyromellitic/MDI	0	520	Air	9		
			400	Air	6	24	

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	stambauj	11					990705

Table IV. Gel Fraction of IEPs (2a-c) After One Week Immersion

No	NMP	DMSO at 25°C	Ethanol (wt %)	Hexane	NMP	DMSO at 60°C	Ethanol (wt %)	Hexane
2a	98.3	99.2	99.7	99.6	0	97.3	97.6	98.8
2b	99.3	99.6	99.6	99.5	26.5	99.5	99.5	99.6
2c	99.8	100	99.8	100	92.2	98.7	98.9	99.4

2a, having 58 wt % PTMO, is at almost the same level as that of the imide-urethane polymer. T_{10} of MDI-based IEP (2c) is also at the same level as that of the imide-urethane polymer prepared from MDI.¹³ There is no difference in T_{10} under air between the IEPs prepared by the synthetic method described here and the imide-urethane polymers. T_{10} of IEPs under air is considered to depend upon oxidative degradation of the PTMO segment, which is the most unstable segment in the polymer as T_{10} of polyimides and its model compound are higher than 400°C under air.^{23,24}

Tensile Properties

Figure 9 shows stress-strain curves for IEPs (2a-c). Stress-strain behavior for 2,6-TDI-based IEP (2b) and MDI-based IEP (2c) is similar to that of the copolyether ester composed of poly(tetramethylene terephthalate) hard segment and PTMO 1000 soft segment.²⁵ Deformation at low elongation (about 10%) is largely reversible for 2b and 2c. At greater elongation, a drawing process occurs in which the imide domain might be reorganized. The process continues up to about 300% extension. At strain beyond about 300%, the stress may be influenced by ordering of the PTMO segment. The considerable permanent set is observed on the tensile test specimens after break. On the other hand, 2,4-TDI-based IEP (2a) shows no clear drawing process because of its phase-mixing structure.

Solvent Resistance

IEPs (2a-c) were put into various solvents such as hexane, ethanol, dimethylsulfoxide, and NMP at 25°C and 60°C for 7 days. The samples were dried at 80°C for about 15 h and at 150°C for 40 h after the immersion, and the gel fraction was obtained from the residual weight of each sample. Gel fractions thus obtained are shown in Table IV. 2a is completely soluble, 2b is partially soluble, and 2c is practically insoluble, in NMP at 60°C. IEPs

(2a-c) are practically insoluble in hexane, ethanol, and dimethylsulfoxide. Detailed comparison shows that 2,6-TDI-based IEP (2b) has the best solvent resistance for ethanol and dimethylsulfoxide.

CONCLUSIONS

The imide-containing elastic polymers with PTMO soft segment were successfully prepared from elastic polyureas and pyromellitic dianhydride (PMDA). Their mechanical and thermal properties and solvent resistance were investigated. Elastic polyureas prepared from the conventional diisocyanate and α -(4-aminobenzoyl)- ω -[(4-aminobenzoyl)oxy]-poly(oxytetramethylene), reacted with PMDA in NMP at 165°C for 3.7-5.2 h to give the imide-containing elastic polymer (IEP) solutions, in which the polymer also contained amide acid group. We assumed a mechanism of the reaction via *N*-acylurea from the identification of the amide acid group. NMR analyses confirmed that IEPs having an imide hard segment and a PTMO soft segment were obtained by the thermal treatment at 200°C for 4 h *in vacuo* after NMP was evaporated from IEP solutions.

Dynamic mechanical and thermal analyses suggested that microphase separation between the imide segment and the PTMO segment occurred in IEPs prepared from 2,6-TDI and MDI, and that there was a substantial amount of phase mixing in IEP prepared from 2,4-TDI. IEPs prepared from 2,6-TDI and MDI showed excellent tensile properties, and good resistance for hexane, ethanol, and dimethylsulfoxide. IEP from 2,4-TDI was completely soluble in NMP. The synthetic method to obtain IEP via elastic and high-molecular-weight polyurea is of great values for utilizing the conventional diisocyanates.

REFERENCES AND NOTES

- Jablonski, R. J.; Witzel, J. M.; Kruh, D. J. *Polym Sci Part B* 1970, 8, 191-194.

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	martink	9.					990705

2. Crivello, J. V.; Juliano, P. C. *Polym Prepr* 1973, 14(2), 1220-1225.
3. Tyagi, D.; Yilgor, I.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Polym Prepr* 1983, 24(2), 39-40.
4. Johnson, B. C.; Yilgor, I.; McGrath, J. E. *Polym Prepr* 1984, 25(2), 54-56.
5. Yoon, T. H.; Arnord-McKenna, C. A.; McGrath, J. E. *J Adhes* 1992, 39(1), 15-27.
6. Chen, S.; Lee, M.; Lai, J. *Eur Polym J* 1996, 32, 1403-1408.
7. Volksen, W.; Hedrick, T. P.; Swanson, R. S. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 199-208.
8. Furukawa, N.; Yamada, Y.; Furukawa, M.; Yuasa, M.; Kimura, Y. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1997, 35, 2239-2251.
9. Furukawa, N.; Yuasa, M.; Yamada, Y.; Kimura, Y. *Polymer* 1998, 39, 2941-2949.
10. Zhao, J.; Rojstaczer, S. R.; Chen, J.; Xu, M.; Gardella Jr., J. A. *Macromolecules* 1999, 32, 455-461.
11. McGrath, J. E.; Dunson, D. L.; Mecham, S. J.; Hedrick, J. L. *Adv Polym Sci* 1999, 140, 61-105.
12. Jonquieres, A.; Roizard, D.; Cuny, J.; Lochon, P. *J Membr Sci* 1996, 121, 117-133.
13. Masiulonis, B.; Calusinski, G. M.; Haponiuk, J. T. *J Biomater Appl* 1997, 11, 296-317.
14. Zuo, M.; Takeichi, T. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1997, 35, 3745-3753.
15. Zuo, M.; Xiang, Q.; Takeichi, T. *Polymer* 1998, 39, 6883-6889.
16. Asai, K.; Onouchi, Y.; Inoue, S.; Okamoto, H. *Chem Lett* 1998, 227-228.
17. Schotman, A. H. M.; Mijs, W. J. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 1992, 111, 88-91.
18. Takekoshi, T. In *Polyimides*; Ghosh, M. K.; Mittal, K. L., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1996; Chapter 2, p 18.
19. Sperling, L. H. In *Polymeric Multicomponent Materials*; Wiley-Interscience: New York, 1997; Chapter 9, p 303.
20. Zhu, L.; Wegner, G.; Bandara, U. *Makromol Chem* 1981, 182, 3639-3651.
21. Sendijarevic, A.; Sendijarevic, V.; Frisch, K. C. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1990, 28, 3603-3615.
22. Sroog, C. E.; Endrey, A. L.; Abramo, S. V.; Berr, C. E.; Edwards, W. M.; Olivier, K. L. *J Polym Sci Part A* 1965, 3, 1373-1390.
23. Meyers, R. A. *J Polym Sci Part A-1* 1969, 7, 2757-2762.
24. Mosher, W. A.; Chlystek, S. J. *J Heterocycl Chem* 1972, 9, 319-324.
25. Cella, R. J. *J Polym Sci Symp* 1973, 42, 727-740.

Orig. Op.	OPERATOR:	Session	PROOF:	PE's:	AA's:	COMMENTS	ARTNO:
1st cam, 2nd cam	martink	9					990705

参考論文

[速報] ノルボルナンジイソシアナートおよび水酸基末端ポリブタジエンより生成されるポリウレタンの平行光線透過率の温度依存性

浅井 清次・井上 眞一・岡本 弘

TEMPERATURE DEPENDENCE OF PARALLEL LUMINOUS TRANSMITTANCE FOR POLYURETHANES PREPARED FROM NORBORNANE DIISOCYANATE AND HYDROXY TERMINATED POLYBUTADIENE

Kiyotsugu ASAI, Shin-ichi INOUE and Hiroshi OKAMOTO (Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa, Toyota 470-0392, Japan)

(Received on October 1, 1998)

1. 緒言

水酸基末端ポリブタジエン (HT-BD) 系ポリウレタン (PU) の透明性を制御するための系統的な研究例はほとんどない¹⁾。筆者らは、HT-BD 系 PU の透明性に対するハードセグメントの組成の影響を検討しているなかで、コーティング材料の原料として最近開発されたノルボルナンジイソシアナート (NBDI)^{2,3)} を用いた PU の透明性が温度変化に対して極めて特異な挙動を示すことを見出した。ここでは、NBDI 系 PU の特異な挙動を従来の代表的な脂環式ジイソシアナートであるイソホロンジイソシアナート (IPDI) 系と比較した結果について報告する。

2. 実験

2.1 試薬およびポリウレタンの合成

HT-BD は ATOCHEM IDEMITSU CORP. 製 Poly bd R-45 HT (水酸基含有量: 0.83 mol/Kg) を、IPDI はヒュルスジャパン⁴⁾ 製を、また NBDI は三井化学⁵⁾ 製を市販品のまま用いた。1,4-ブタンジオール (1,4-BD) およびトリメチロ

ールプロパン (TMP) はナカライテスク⁶⁾ 製特級試薬を脱水後使用した。ポリウレタンは R-45 HT の重量含有量を 50% とし、Table 1 の脚注に示した組成および硬化条件でワンショット法により合成したのち、熟成を行い試料に供した。

2.2 試験


PU の透明性は平行光線透過率 (T_p) の測定により評価した。 T_p の測定は JIS K 7105 に準じ、スガ試験機⁷⁾ 製のヘーズメータ HGM-2 を使用し、試料の厚み 2 mm、測定温度 30~85°C で行った。動的粘弾性測定は Rheometrics 社製 RSA-II を使用し、測定温度 -90~50°C、昇温速度 5°C/min、周波数 1 Hz で行った。

3. 結果および考察

所定の硬化および熟成条件で合成した PU のゾル分率、密度および引張特性を Table 1 にまとめて示した。NBDI 系試料は透明淡黄色であり、IPDI 系試料は不透明淡黄色であった。ベンゼンを溶媒に使用したソックスレー抽出で求められたゾル分率は、前硬化が室温硬化の NBDI-PU-rt および IPDI-PU-rt でそれぞれ 5.4 および 5.1

Table 1 Curing conditions and physical properties of NBDI^{a)}-PUs^{b)} and IPDI-PUs^{e)}

No.	Curing conditions ^{d)}		Sol fraction ^{f)} (wt%)	Density (g/cm ³)	DSC data ^{g)}		Tp at 30°C (%)	Tensile properties ^{h)}		
	initial (°C×hr)	post ^{e)} (°C×hr)			T _{ig} (°C)	T _{mg} (°C)		M50 (MPa)	T _B (MPa)	E _B (%)
NBDI-PU-rt	rt×48	100×24	5.4	1.05	31.2	33.6	75.9	8.3	18.9	180
NBDI-PU-100	100×1.5	100×46	—	—	—	—	65.8	7.8	21.2	160
NBDI-PU-140	140×0.5	100×24	—	—	—	—	40.3	5.7	12.0	110
IPDI-PU-rt	rt×48	100×24	5.1	1.02	29.5	32.0	15.8	8.3	17.8	140
IPDI-PU-100	100×1.5	100×46	—	—	—	—	14.5	7.6	16.7	130
IPDI-PU-140	140×0.5	100×24	—	—	—	—	14.4	7.2	16.4	130

^{a)}  ^{b)} R-45HT(1)/1,4-BD(5.51)/TMP(1.38)/NBDI(8.68) : eq. ratio, di-*n*-butyltin dilaurate (0.04phr)

^{c)} R-45HT(1)/1,4-BD(5.16)/TMP(1.29)/IPDI(8.20) : eq. ratio, di-*n*-butyltin dilaurate(0.1phr)

^{d)} Aged for more than 2 weeks at room temperature (rt) ^{e)} Carried out in vacuo.

^{f)} Extracted with benzene under reflux for 24hr

^{g)} Measured according to JIS K 7121, heating rate : 10°C/min ^{h)} Measured according to JIS K 6301.

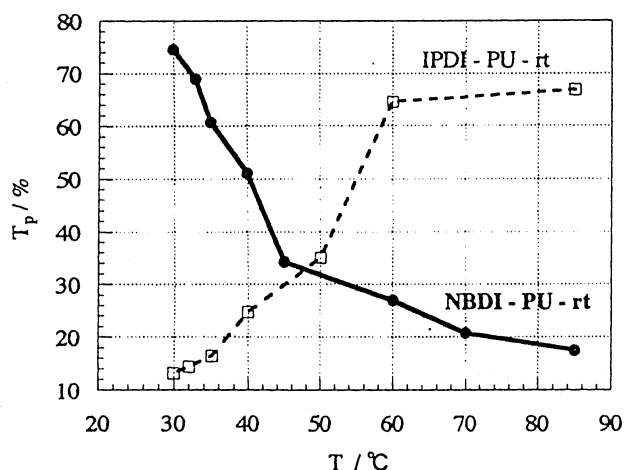


Fig. 1 Temperature dependence of parallel luminous transmittance for NBDI-PU-rt and IPDI-PU-rt.

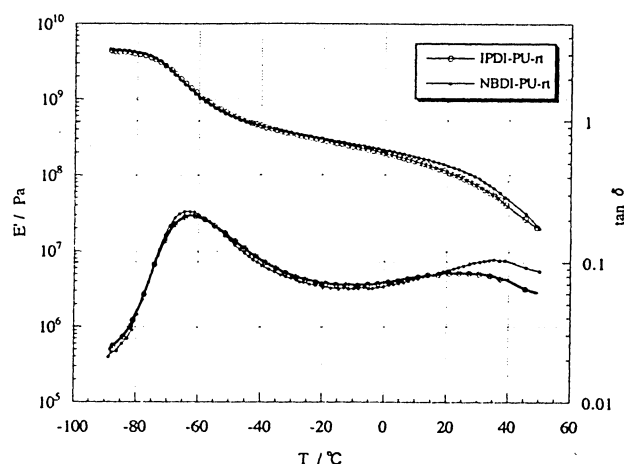


Fig. 2 Temperature dependence of the dynamic mechanical storage modulus (E') and the dissipation factor ($\tan\delta$)

wt%であり、硬化反応はほぼ完結していると考えられる。Fig. 1に室温硬化PUの T_p と試料温度との関係を示す。NBDI系およびIPDI系いずれの試料も30から70°Cの温度範囲で T_p は大きく変化し、IPDI系は温度とともに T_p が増加し透明となり、NBDI系では温度が高くなると低下する逆の傾向を示した。これらの現象は、昇温-降温を繰り返しても変化なく可逆的であることを確認した。Table 1に併記した種々の硬化条件で合成したPUの30°Cにおける T_p は、IPDI-PUでは硬化温度と無関係に小さな値であるのに対して、NBDI-PUでは硬化温度が高いほど T_p

が減少し不透明となることがわかった。これまでの他の研究の中では、硬化温度が高くなると透明になることが報告⁴⁾されており、NBDI系に対する挙動が特異であることを認めた。Fig. 2に室温硬化PUの貯蔵弾性率(E')および $\tan\delta$ の温度分散曲線を示す。 E' は低温側のガラス化領域の-80°C付近から一段目の急な低下が見られ、0°C付近から徐々に低下する曲線を示した。 $\tan\delta$ はそれらに対応し、NBDI系で-65°C、IPDI系で-62°Cに最大ピークが観察され、また、高温側には非常にブロードであるが、NBDI系で40°C、IPDI系で20°Cに最大値をもつピークが見られ

た。これらの緩和は、低温側がPUのソフトセグメントとして用いたブタジエン鎖に基づき、高温側はソフトセグメント中のハードセグメントの運動に基づくと考えられる。また、Table 1に併記したように、DSC測定から30°C付近に転移領域が観察され、動的粘弾性結果と同様な傾向を示した。これらのことから T_g の温度に対する挙動は、ハードセグメントの転移領域と重なりハードセグメントの分子運動に関係していると考えられるが、この点については、現在検討中であり、これらをまとめて別報で報告したい。IPDIは二種の構造異性体が存在するが、NBDIは四種の構造異性体が存在する。これら異性体を含むハード

セグメントの温度に対する挙動はかなり複雑であり、ソフトセグメントとの相互作用に分布があり、 T_g に対する影響に温度範囲が生ずる一因と考えられる。

参 考 文 献

- 1) Bengston, B., Feger, C., MacKnight, W.J.: *Polymer*, **26**, 895(1985)
- 2) 阿部剛也, 清水卓爾, 唐沢皆人: ネットワークポリマー, **17**, 2, 36(1996)
- 3) NBDI® 技術資料: 三井化学株式会社, 東京(1998)
- 4) 岡崎貴彦, 古川睦久, 横山哲夫: 高分子論文集, **53**, 184(1996)

*

*

*

*

*