

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	あさ い きよ つぐ 浅井 清次 ¹
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博甲第 8 号
学位授与年月日	平成 12 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
論文題目	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-
論文審査委員	(主査) 教授 岡本 弘 ² 教授 酒井 忠雄 ² 教授 稲垣 慎二 ² 教授 小嶋 憲三 ³ 助教授 井上 眞一 ²

論文内容の要旨

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-

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、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るものである。

本論文は 8 章より構成される。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

- 1 愛知工業大学大学院 工学研究科博士課程
電子・材料工学専攻
- 2 愛知工業大学応用化学科 (豊田市)
- 3 愛知工業大学電気工学科 (豊田市)

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、マイ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、セグメント間のマイ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ノー

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ドイミドエラストマーの新規合成について述べた。ハイブリッド化による弾性率、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。第 8 章「総括」は、前章まで議論してきた事項を整理し、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要約した。

審査結果の要旨

この論文は、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論述している。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。

こうした状況を背景に、研究は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られている。電歪の測定法を確立するとともに、ポリエーテル系ポリウレタンエラストマーを用い、電歪挙動の要因を解明している。また、それらの知見をもとに、高電歪性ポリエステルポリウレタンエラストマーの合成に成功している。さらに、新たな高性能イミドエラストマーおよび高性能ハイブリッドイミドエラストマーをも合成するとともに、物性の発現に対する有機イソシアナートの影響を解明している。

本論文は 8 章より構成される。

第1章「緒論」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ている。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ている。

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」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ており、なかでも発表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ている。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ている。

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」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ており、同一組成のポリウレタンにおいて、マイ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ている。ポリエーテルは3種類について検討されているが、いずれも、セグメント間のマイクロ相混合が進むと高電歪性をもつポリウレタンとなることを証明している。また、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おける非常に有効な手段であることを明らかにしている。

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」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ている。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ている。

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」では、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がウレタンエラストマーと比較して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本質的にはその短所を内包していることから、新規のイミドエラストマーの合成法を検討し、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試み、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ている。

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」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、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が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を明らかにしている。

第7章「高性能ハイブリッドイミドエラストマーの新規合成およびその物性」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として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ノ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ドイミドエラストマーの新規合成について述べている。ハイブリッド化による弾性率、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ている。

第8章「総括」は、前章まで議論してきた事項を整理し、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要約している。

以上本論文を審査した結果、博士論文として適格であると判定した。

(受理 平成12年3月18日)