

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Ueda Tomohiro

氏名 上田 知宏
学位の種類 博士 (工学)
学位記番号 博 甲 第 58 号
学位授与 平成 30 年 3 月 23 日
学位授与条件 学位規定第 3 条第 3 項該当
論文題目 ポリウレタンイミドエラストマーの合成と評価
論文審査委員 (主査) 教授 井上 眞一¹
(審査委員) 教授 北出 幸夫¹ 教授 手嶋 紀雄¹ 教授 長谷川 匡俊²

論文内容の要旨

ポリウレタンイミドエラストマーの合成と評価

有機高分子材料であるポリウレタン (PU) はウレタン結合を持つポリマーの総称で、イソシアナートとポリオール
の重付加反応により得られる共重合体である。PU はイソ
シアナートおよびポリオールの配合比を変えることによ
り、種々の性質を付与することが可能であることから、
様々な分野で幅広く利用されている材料で、我々の日常生
活に大きく関る必要不可欠な材料である。近年、我々の生
活環境が大きく変化するにつれ、PU もこの環境変化に対
応していかなければならなくなり、とりわけ、耐熱性につ
いての問題の解決が急務となってきており、多くの化学者
がこの問題の解決に取り組んできている。常用の耐熱性が
約 80~130° C であるポリウレタンエラストマー (PUE) の
原材料による改良においては、使用温度は約 150~170° C
が限界で、調製された PU はいずれも硬質で樹脂のような
物性を示すものが多く、エラストマーを維持し、高い耐熱
性を持つ PUE の改良に関する成功例はほとんどないと言
って過言ではない。その他にも、PU と無機材料との複合
化による手法が注目され、当研究室でも、水ガラスを用い
たシロキサン含有ポリマー分散ポリオールによるシロキ
サン含有ポリウレタンエラストマー (PUE) の調製に成功
しているが、無機材料を添加することによる耐熱性の向上
は可能であるが、ゴム弾性を維持することは困難で、成型
加工性に大きな問題点を残した。

有機高分子材料の耐熱性に関する研究において、歴史的

に重要なもののひとつにポリイミド (PI) の開発があげ
られる。Kapton[®]に代表される芳香族系 PI の耐熱性は有機
高分子材料の最高峰に位置し、300° C 以上の環境下でも
優れた耐性を示すことから、宇宙産業および航空機産業で
の用途などに使用されている。さらに、最近では絶縁性材
料として注目を集め、電気・電子分野への応用を主体に市
場を拡大している。しかしながら、PI は既存する一般的
な有機高分子材料と比べると耐熱性およびコストの両面
において、大きな差を有する。宇宙開発・航空産業などの
特殊な分野ではなく、社会生活により身近な分野におい
ては 300° C 以上の耐熱性を必要とするものは少なく、現
状で求められているものは 200-300° C の範囲で使用可能な
材料で、スーパーエンジニアリングプラスチックと汎用高
分子材料との中間的な位置にある有機高分子材料である。
そこで、当研究室では PU と PI とを複合化させた新たな有
機高分子材料であるポリウレタンイミドエラストマー
(PUIE) の合成に注目し、イミド基の新たな導入方法であ
るウレア経由法を用いて、PU 鎖にイミド基を分散させた
ポリマーを設計し、常温以下のガラス転移温度 (T_g) と
200° C 以上の融点 (T_m) とを兼ね備えた PUIE の合成に成
功した。このような背景をもとに研究に着手した。

本研究では、ウレア経由法を基に新たな溶液法の改良を、
また工業的な見地から、溶剤を用いないバルク法について
検討を行うとともに、ウレタン部位の原料に種々のイソシ
アナートおよびイミド部の原料に種々のジアミンを用い、
新たな PUIE の調製を行い、その生成物の性質について調
べた。さらに、PUIE の熱可塑性について明らかとしたも

¹ 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

² 東邦大学 理学部 化学科 (船橋市)

のであり、全体は7章から構成されている。

第1章では序論として、研究の背景と目的を記述した。また、原料であるイソシアナートおよびポリオール、PU、PIの性質および特徴を記述した。さらに、合成法のウレア経由法、溶液法、バルク法について記述した。

第2章では、新たなPUIEの合成およびPU部位の原材料であるイソシアナートのPUIEへの影響について検討を行うとともに、イミド含有率を15%、25%、35%、45%、55%と変化させ、含有率の物性への影響についても検討を行い、結果をまとめた。イソシアナートには芳香族イソシアナートである4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、脂環族イソシアナートであるジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート(H₁₂MDI)、脂肪族イソシアナートであるヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)を、ポリオールにポリテトラメチレングリコール(PTMG)を、アミンにメチレンジアニリン(MDA)を、酸二無水物にピロメリット酸無水物(PMDA)を用い、溶液法によりPUIEを合成した。赤外吸収スペクトル(IR)によりPUIEの構造を確認するとともに、モルホロジー(接触角(CA)および原子間力顕微鏡(AFM))、化学的性質(硬度、膨潤度、溶解度)、物理的性質(X線分析(XRD)、ガラス転移温度(DSC)、引張り試験、動的粘弾性(DMA)、熱分解温度(TGA))の測定により、3種類のイソシアナートおよびイミド含有率のPUIEに対する影響を明らかとした。また、H₁₂MDIおよびHDIを用いたPUIEは新規化合物である。新規化合物については、*Open Journal of Organic Polymer Material*に掲載された。

第3章では、PI部位の原材料であるジアミンのPUIEへの影響について検討を行い、結果をまとめた。イソシアナートにMDIを、ポリオールにPTMGを、アミンに芳香族ジアミン(*p*-フェニレンジアミン(PPDA)、4,4'-オキシジアニン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(BAPB))および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン(EDA)、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、ドデカメチレンジアミン(DMDA))を、酸二無水物にPMDAを用い、溶液法によりPUIEを合成した。核磁気共鳴スペクトル(NMR)およびIRにより構造を確認するとともに、モルホロジー(CA, AFM, 電子顕微鏡(SEM))、化学的性質(硬度、膨潤度、溶解度)、物理的性質(XRD, DSC, 引張り試験, DMA, TGA)の測定により、芳香族および脂肪族ジアミンの各3種類のPUIEに対する影響を明らかとした。この成果は、*Open Journal of Organic Polymer Material*に掲載された。

第4章では、PUIEの熱可塑性について検討し、その結果を記述した。イソシアナートにMDIを、ポリオールにPTMG, PCD, PCLを、ジアミンにODAを、酸二無水物にPMDAおよびODPAを用い、溶液法によりPUIEを合成した。得られたPUIEを熱処理し、炭化せずに熔融するものを選択し、再度成型加工し、成型物の化学的性質(膨潤度)、機械的

特性(引張り試験)、熱的特性(DSCおよびDMA)を測定し、熱処理前のPUIEと比較することにより、熱可塑性を評価した。熱処理前と後のPUIEの化学的性質(膨潤度)、機械的性質(引張り試験)、熱的特性(DSCおよびDMA)はほぼ同じであった。またGAUSSIANを用いて分子計算を行い、分子構造による熱可塑性についての解析も測定結果を支持するものであった。その結果、イソシアナート、ポリオール、ジアミンの原材料は熱可塑性には関係なく、酸二無水物のPMDAおよびODPAで、ODPAだけが熱可塑性に大きく関わっていることが判明した。この成果は、*Open Journal of Polymer Chemistry*に掲載される。

第5章では、工業的な観点から注目される無溶媒合成法であるバルク法によるPUIEの合成および溶液法との比較検討のために、PI部位の原材料であるジアミンのPUIEへの影響についても検討し、その結果を記述した。第3章で用いた試薬を同様に用いて、バルク法によるPUIEの合成を行い、成功した。IRにより構造を確認するとともに、化学的性質(硬度、膨潤度、溶解度)、物理的性質(XRD, DSC, 引張り試験, DMA, TGA)の測定により、芳香族および脂肪族ジアミンの各3種類のPUIEに対する影響についても明らかとした。化学的性質および物理的性質を検討し、ジアミンの影響は溶液法とほぼ同じであることを明らかとした。

第6章では、バルク法による得られるPUIEの熱可塑性について検討し、その結果を記述した。第4章で用いた試薬を同様に用いて、バルク法によりPUIEの合成を行い、得られたPUIEを熱処理し、炭化せずに熔融するものを選択し、再度成型加工し、成型物のモルホロジー(CAおよびAFM)、化学的性質(膨潤度)、機械的性質(引張り試験)、熱的特性(DSCおよびDMA)を測定し、熱処理前のPUIEと比較することにより熱可塑性を評価し、GAUSSIANを用いた分子計算による評価も行った。溶液法の結果と同様に、酸二無水物のODPAだけが熱可塑性に大きく関わっていることが確認された。

第7章では、結論として博士論文を総括した。本研究で開発されたPUIEは耐熱性を持ち現在の環境に適合した新たな有機高分子材料として期待されるものであります。また合成法の改良に取り組み、無溶媒合成法であるバルク法によるPUIEの合成に成功したことは大きな意義があり、今後、工業的に大きく貢献できるものと考えている。

論文審査結果の要旨

上田知宏君の研究は、ポリウレタン(PU)と有機化合物で最も耐熱性の高いイミド化合物との有機-有機複合化により、PUを基本材料とした耐熱性が150~300°Cで現在の環境に適合できる新たな耐熱材料となるポリウレタ

ンイミドエラストマー (PUIE) について行ったものである。所属する研究室において、2005年にウレア経由法による PUIE の合成に成功して以来、より簡便な合成法の改良についての取り組みが継続されてきている中、ウレア経由法の欠点を補った簡便性に優れた新たな溶液法の確立に成功し、改良した新たな溶液法により、PUIE の工業材料としての応用範囲を大きく広げるために、PU 部位の原料に種々のイソシアナート (4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアナート (H_{12} MDI)) を、イミド部位の原料に種々のジアミン (脂肪族ジアミン: エチレンジアミン (EDA)、ヘキサメチレンジアミン (HMDA)、ドデカメチレンジアミン (DMDA); 芳香族ジアミン: *p*-フェニレンジアミン (PPDA)、4,4'-オキシジアニリン (ODA)、1,3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (BAPB)) を用い、新たな PUIE の開発およびその特性評価の確立に成功したものである。また、PUIE の開発中に、一部の PUIE に熱可塑性があることを発見し、新たに熱可塑性 PUIE の合成にも成功するとともに、熱可塑性の発現についても明らかとしている。さらに、工業的に求められる溶剤を用いることなく目的物を合成する無溶媒合成法 (バルク法) による PUIE の合成に成功し、特性評価も確立している。また、バルク法により合成した PUIE の熱可塑性の発現についても溶液法により合成された PUIE と同様であることを明らかとしている。これらの研究成果は以下のとおりである。

第 1 章は序論として研究背景が記述されている。また、第 2 章以降の内容が概説されている。

第 2 章では、新たな PUIE の合成および PU 部位の原材料であるイソシアナートの PUIE への影響について、また、イミド含有率を 15%、25%、35%、45%、55% と変化させ、イミド含有率と特性評価との関係についても記述されている。

イソシアナートに芳香族イソシアナートである MDI、脂環族イソシアナートである H_{12} MDI、脂肪族イソシアナートである HDI を、ポリオールにポリテトラメチレングリコール (PTMG) を、アミンにメチレンジアニリン (MDA) を、酸二無水物にピロメリット酸無水物 (PMDA) を用い、溶液法により PUIE を合成している。赤外吸収スペクトル (IR) により PUIE の構造が確認され、モルホロジー (接触角 (CA) および原子間力顕微鏡 (AFM))、化学的性質 (硬度、膨潤度、溶解度)、物理的性質 (X 線分析 (XRD)、ガラス転移温度 (DSC)、引張り試験、動的粘弾性 (DMA)、熱分解温度 (TGA)) の測定により、3 種類のイソシアナートおよびイミド含有率の PUIE に対する影響を明らかとしている。また、 H_{12} MDI および HDI を用いた PUIE は新規化合物である。新規化合物については、*Open Journal of Organic Polymer Material* に掲載されている。

第 3 章では、イミド部位の原材料であるジアミンの PUIE への影響について検討が行われ、その結果について記述されている。

イソシアナートに MDI を、ポリオールに PTMG を、アミンに芳香族ジアミン (PPDA, ODA, BAPB) および脂肪族ジアミン (EDA, HMDA, DMDA) を、酸二無水物に PMDA を用い、溶液法により新たな PUIE が合成されている。核磁気共鳴スペクトル (NMR) および IR により構造が確認され、モルホロジー (CA, AFM, 電子顕微鏡 (SEM))、化学的性質 (硬度、膨潤度、溶解度)、物理的性質 (XRD, DSC, 引張り試験, DMA, TGA) の測定により、芳香族および脂肪族ジアミンの各 3 種類の PUIE に対する影響を明らかとしている。この成果は、*Open Journal of Organic Polymer Material* に掲載されている。

第 4 章では、PUIE の熱可塑性について検討し、その結果について記述されている。

イソシアナートに MDI を、ポリオールに PTMG, PCD, PCL を、ジアミンに ODA を、酸二無水物に PMDA および 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) を用い、溶液法により PUIE が合成されている。得られた PUIE を熱処理し、炭化せずに溶解するものを選択し、再度成型加工し、成型物の化学的特性 (膨潤度)、機械的特性 (引張り試験)、熱的特性 (DSC および DMA) を測定し、熱処理前の PUIE と比較することにより、熱可塑性を評価している。熱処理前と後の PUIE の化学的特性 (膨潤度)、機械的特性 (引張り試験)、熱的特性 (DSC および DMA) はほぼ同じで、また GAUSSIAN を用いた分子計算による結果も、PUIE の熱可塑性についての結果を支持している。これらの結果から、イソシアナート、ポリオール、ジアミンの原材料は熱可塑性の発現に関係なく、酸二無水物の ODPA だけが熱可塑性の発現に関わっていることを明らかとしている。この成果は、*Open Journal of Polymer Chemistry* に掲載されている。

第 5 章では、工業的な観点から注目される無溶媒合成法であるバルク法による PUIE の合成およびイミド部位の原材料であるジアミンの PUIE への影響について溶液法と同様に検討が行われ、その結果について記述されている。第 3 章の溶液法で用いた試薬と同様の試薬を用いて、無溶媒合成法であるバルク法による PUIE の合成がなされている。IR により構造が確認され、化学的性質 (硬度、膨潤度、溶解度)、物理的性質 (XRD, DSC, 引張り試験, DMA, TGA) の測定による特性評価がなされ、芳香族および脂肪族ジアミンの各 3 種類の PUIE に対する影響を明らかとし、ジアミンの影響が溶液法により合成された PUIE とほぼ同じであることを明らかとしている。

第 6 章では、無溶媒合成法であるバルク法により得られる PUIE の熱可塑性について検討され、その結果について記述されている。第 4 章で用いた試薬と同様の試薬を用いて、無溶媒法であるバルク法による PUIE の合成が行われ、

得られた PUIE を熱処理し、炭化せずに溶融するものを選択し、再度成型加工し、成型物の化学的特性（膨潤度）、機械的特性（引張り試験）、熱的特性（DSC および DMA）を測定し、熱処理前の PUIE と比較することにより熱可塑性が評価されている。また GAUSSIAN を用いた分子計算による評価も行なわれている。これら結果は溶液法の結果と同様で、酸二無水物の ODPa だけが熱可塑性の発現に関わっていることを明らかとしている。

第7章では、結論として博士論文を総括している。本研究で改良された溶液法により、現在の環境に適合できる新たな耐熱材料である PUIE が合成され、得られた PUIE の特性評価も種々の測定により確立されている。また、熱可塑性 PUIE の合成も可能とするとともに、熱可塑性の発現についても明らかとしている。さらに、無溶媒合成法であるバルク法による PUIE の合成に成功し、その熱可塑性についても溶液法と同様であることを明らかとしている。これは学術的のみならず工業的にも大きな意義があるもので、今後この結果がさらなる新材料の開発に大きく寄与できるものと期待される。よって本博士論文は、博士（工学）の学位のレベルを十分に満たしているものと判定された。