

平成 11 年 1 月 8 日

機能材料工学専攻	学籍番号	947553
申請者氏名	左 敏	

指導教官氏名	竹市 力 西宮 伸幸
--------	---------------

論 文 要 旨 (博士)

論文題目	Preparation and properties of novel poly(urethane-imide)s (新規なポリ (ウレタン-イミド) の合成と性質)
------	--

ポリウレタン(PU)は著しく広範な分野に利用されている高分子であるが、通常の PU は耐熱性が低く、応用範囲が限定されている。以前から PU の耐熱性を向上する研究が試みられているが、最近、代表的な耐熱性高分子であるポリイミド(PI)で変性する方法が注目されている。PI を PU に導入する方法としていくつか検討されているが、いずれも直鎖状であり、有機溶媒などへの耐性に問題がある。そこで、当研究ではネットワーク構造を有する新規なポリ (ウレタン-イミド) の合成法ならびにフィルムの性質について検討した結果、以下の成果を得た。

(1) PU プレポリマーと PI 前駆体であるポリアミド酸の反応により、ネットワーク構造を有するポリ (ウレタン-イミド) を開発した。ポリアミド酸は酸無水物 pyromellitic dianhydride (PMDA) あるいは 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA) とジアミン oxydianiline (ODA) から合成した。PU プレポリマーは polyester polyol と diisocyanate との反応により合成した。ポリアミド酸と PU プレポリマーとの透明な混合溶液からのキャストフィルムは乾燥すると不透明になり、相分離を示した。熱処理・反応させると、PMDA/ODA ポリアミド酸からのポリ (ウレタン-イミド) は不透明のままであったが、6FDA/ODA ポリアミド酸からのポリ (ウレタン-イミド) は透明になった。相分離の程度が小さいものと考えられる。引張試験から、PI 成分と PU 成分の比がポリマーフィルムの物性に大きな影響を及ぼすことが分かった。ウレタン成分の比率の増加にしたがって、フィルムの弾性率が大きく減少していった。これに従い、フィルムの性質はプラスチックから脆い状態を経て弾性があるフィルムになった。PMDA/ODA からポリ (ウレタン-イミド) では二成分の比率にかかわらず、室温以下一定の温度にガラス転移温度 ( $T_g$ ) が現れた。一方、6FDA/ODA の場合にはイミド成分の増加に従って  $T_g$  が高温側にシフトした。TGA でポリ (ウレタン-イミド) の耐熱性を評価した結果、イミド成分の増加に従って 5% 重量損失の温度は増加し、イミド成分の導入により PU の耐熱性を向上することができた。

(2) 明確な構造を有するポリ (ウレタン-イミド) の新規な合成法として、反応性官能基を有する可溶性 PI と PU プレポリマーとの反応について検討した。6FDA と 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl (AHBP) との反応で水酸基を有する可溶性 PI を合成し、PU プレポリマーとの反応により透明なポリ (ウレタン-イミド) フィルムを作成した。フィルムはプラスチックにもエラストマーにもなった。 $T_g$  はイミド成分の増加に従って高温側にシフトし、PI と PU とが一定程度の相溶性を示すことが分かった。TGA の結果により、5% 重量損失温度が増加し、イミド成分の導入により PU の耐熱性を向上することがわかった。

(3) ポリ (ウレタン-イミド) のウレタン成分とイミド成分の耐熱性の違いを利用し、ウレタン成分だけを選択的に熱分解させることにより多孔性 PI フィルムを作成した。走査電子顕微鏡で観察すると、約 1.5 $\mu$ m の均一な細孔が存在していることがわかった。ウレタン成分の増加に従って細孔の数が増加したが、サイズはあまり変わらなかった。多孔性 PI は通常の PI とほぼ同じような優れた力学的特性、高い  $T_g$ 、優れた耐熱性を示した。