氏名	山本友之（やまもと ともゆき）
学位の種類	博士（学術）
学位記番号	博甲第9号
学位授与の日付	平成4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科機能科学専攻
学位論文題目	赤外分光法によるセグメント化ポリウレタン類の構造と物性に関する研究
審査委員	（主査）教授 野村春治 教授 宗圓壽一　教授 北尾敏男

論文内容の要旨

セグメント化ポリウレタン類はイソシアネートとポリエステルあるいはポリエーテルを水、アミン、アミルアルコールなどで鎖延長して合成されたマルチブロック共重合体である。この材料は良好な力学的性質や抗血栓性を有することから衝撃吸収材料、塗料、接着剤ならびに医療材料といった広い分野で利用されている。セグメント化ポリウレタン類の分子構造はイソシアネート成分であるハードセグメントとポリエステルあるいはポリエーテル成分であるソフトセグメントが相分離した構造をとっており、このミクロ相分離構造がセグメント化ポリウレタン類の各種機能性の発現に大きく寄与している。これらの高分子材料の機能性の発現機構と高分子材料の内部微細構造との関係を正確に理解するには、高分子材料の各種次元の構造を正確に評価する必要がある。その方法として、広角X線回折法、小角X線散乱法、小角光散乱法、可視紫外分光法、赤外分光法、電子顕微鏡観察など様々なものがある。特に、赤外分光法は化学組成や結合状態さらには分子配向といった多種多様な情報を与える。最近では、フーリエ変換赤外分光器の登場により、測定精度も著しく向上し、全反射赤外吸収法、拡散反射法、赤外顕微鏡法、時分割測定など新しい測定技法も可能となった。さらに、この他にも流動光学的手法のひとつである正弦歪下での動的赤外吸収二色性測定装置も世界に先駆けて開発している。

本論文では、多種多様かつ詳細な知見を与える赤外分光法を駆使し、ハード及びソフトセグメントから成るマルチブロック共重合体であるセグメント化ポリウレタン類における、ハード及びソフトセグメントのミクロ相分離構造と各種機能物性との関係解明を行った研究をまとめたものである。

第1章では、流動光学的手法のひとつであり、最新の測定技法である動的赤外吸収二色性測定に関する測定原理ならびに装置の概要について述べ、この動的赤外吸収二色性測定技法を結晶性高分子である低密度ポリエチレンならびに多成分系高分子であるセグメント化ポリウレタンウレアに適用し、

本測定方法の多成分系高分子材料への応用の有用性を示している。すなわち、赤外分光法が吸収バンドに対応した特定の官能基に関する情報を与えることから、動的赤外吸収二色性測定により高分子鎖の中の特定の原子団の分子運動性を測定することができる。

第２章では、セグメント化ポリウレタンウレアのミクロ相分離構造と物性に多大な影響を与えている水素結合についてフーリエ変換赤外分光法を用いて検討し、スペクトル上では不明確であった水素結合強度の異なるウレタンおよびウレアカルボニル基による吸収を新たに見つけ、延伸に伴うこれらの吸収バンドの吸収２色性の変化から吸収バンドの帰属を明らかにしている。また、これらの吸収バンドに関して、水素結合指数を定義し、この水素結合指数がソフトセグメントとハードセグメントの相混合の程度ならびにハードセグメントドメインの凝集状態を反映するパラメータとなり、温度上昇や延伸に伴う水素結合指数の変化から相混合やハードセグメントドメインの凝集力の減少を確認している。さらに、ソフトセグメント分子鎖の分子量が大きいと、ハードセグメントの凝集力が高く、かつ、良好な相分離を示すが、伸張変形ならびに温度上昇に伴うハードセグメントの凝集力低下が著しいことが明らかにされた。

第３章では、ソフトセグメント分子鎖の分子量が異なる２種類のセグメント化ポリウレタンウレアについて動的赤外吸収二色性測定を行い、セグメント化ポリウレタンウレアの内部微細構造と各セグメントの動的配向挙動との関係を流動光学的に解析し、前章で得られた静的状態における結果が、動的状態にも適用でき、ハードセグメントドメインの凝集力の変化と密接に関係していることを示している。

第４章では、ソフトセグメント中にポリジメチルシロキサン成分を含むセグメント化ポリウレタンについて、微細構造と両セグメントの配向挙動の解析を行い、セグメント化ポリウレタンウレアとは異なり、セグメント化ポリウレタンはハードセグメントドメインの凝集力が低いために、ハードセグメントの凝集した高次構造が存在するにもかかわらず、延伸初期段階からハードセグメントドメインが破壊されることを明らかにしている。

第５章では、ソフトセグメント中のポリジメチルシロキサン成分はソフトセグメントの結晶化を阻害し、ハードおよびソフトセグメント間の相分離の促進剤として機能していることを明らかにし、シロキサン含有ポリウレタンにおいても、ソフトセグメント分子鎖の分子量の増加に伴い相分離が進行することも確認している。また、セグメント化ポリウレタンはマトリックス成分（ここでは、ソフトセグメント成分）が強い析出力を有するミクロ相分離したブロック共重合体に適用される３分の２乗則に従っており、ハードセグメントドメインサイズはソフトセグメント分子鎖の分子量にかかわらず約70Åであり、その大きさは、４，４'-ジフェニルメタンジイソシアネート-エチレングリコール連鎖の４単位に相当することが解明されている。最後に、シロキサン含有ポリウレタンと非含有ポリウレタンとのブレンド試料では、シロキサン含有ポリウレタンのミクロンオーダーでの表面選択性が見られ、試料フィルムの凝固過程で基質または空気表面側と溶液中の高分子鎖との間に強い相互作用が存在していることを明らかにしている。

論文審査結果の要旨

本論文は前述のとおり、透過赤外法、偏光赤外法、動的赤外吸収二色性法、全反射吸収法といわれる赤外分光法の各種技法を中心に、力学物性測定、熱分析、小角X線散乱法、小角光散乱法といった多種多様な測定手法を組み合わせて、機能性材料の一つであるセグメント化ポリウレタン類の内部微細構造と物性との関係を多面的に解析した研究であり、学術上有用かつ新規な結論を得ている。また、本論文は下記の学会誌に掲載された4つの報文をもとにまとめられたものであり、国際的にも高い評価を得ている。さらに、内2報は申請者が筆頭著者となっている。

第2章：山本友之、他、Polym. J., Vol. 21, 895-903（1989）

第3章：山本友之、他、Polym. J., Vol. 23, 311-320（1991）

第4章：柴山充弘、他、Polymer, Vol. 31, 749-757（1990）

第5章：柴山充弘、他、Macromolecules, Vol. 24, 6254-6262（1991）