T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	│ │ 水素結合部位を導入したエラストマーの創製と物性発現機構の解明に │ 関する研究		
Title(English)			
著者(和文)	庄田靖宏		
Author(English)	Yasuhiro Shoda		
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11615号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,安藤 慎治,中嶋 健,戸木田 雅利,古屋 秀峰		
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11615号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,		
 学位種別(和文)			
Type(English)	Doctoral Thesis		

博士論文

水素結合部位を導入したエラストマーの創製と 物性発現機構の解明に関する研究

2020年8月

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

庄田 靖宏

目次

第1章 序論	1
1-1. タイヤ業界の現状	1
1-2. タイヤ性能に求められる特性	5
1-2-1. 転がり抵抗	5
1-2-2. 耐久性能	6
1-3. ゴム材料への非共有結合導入	9
1-3-1. ゴム材料	9
1-3-2. ゴム材料への水素結合の導入	10
1-4. 高分子反応によるゴム材料へのウレタンユニットの導入	17
1-4-1. ポリウレタン	17
1-4-2. オレフィンメタセシスによる組み換え反応	18
1-5. 本研究の目的と論文の構成	19
1-6. 参考文献	22
第2章 ポリブタジエン・ポリウレタン共重合体の合成手法確立	25
2-1. 緒言	25
2-1-1. ポリブタジエンとポリウレタンの共重合体の合成	25
2-2. 実験	26
2-2-1. 試薬	26
2-2-2. ポリブタジエン(PB)の合成	27
2-2-2-1. <i>Trans</i> -ポリブタジエンの合成	27
2-2-2-2. High <i>cis</i> ポリブタジエンの合成	27
2-2-3. ポリウレタン(PU)の合成	28
2-2-3-1. ポリウレタン(Iso)(<i>cis</i> -PU (Iso))の合成	28
2-2-3-2. ポリウレタン(PPG)(<i>cis</i> -PU (PPG))の合成	29
2-2-3-3. ポリウレタン(MEB)(<i>cis</i> -PU (MEB))の合成	29
2-2-3-4. ポリウレタン(DCHM)-A (<i>cis</i>-PU (DCHM)-A) の合成	29

2-2-3-5. ポリウレタン(DCHM)-B (<i>cis</i>-PU (DCHM)-B) の合成	30
2-2-3-6. ポリウレタン(DCHM)-C (cis-PU (DCHM)-C) の合成	30
2-2-4. ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU) の合成	31
2-2-4-1. PBU(Iso) -A の合成	31
2-2-4-2. PBU(PPG) の合成	31
2-2-4-3. PBU(Iso) -B の合成	33
2-2-4-4. PBU(MEB)-A の合成	33
2-2-4-5. PBU(MEB) -B の合成	33
2-2-4-6. PBU(MEB)-C の合成	34
2-2-4-7. PBU(DCHM)-A の合成	34
2-2-4-8. PBU(DCHM)-B の合成	35
2-2-4-9. PBU(DCHM)-C の合成	35
2-2-5. 重合プロセス改良による分子量制御	35
2-2-5-1. PBU(DCHM)・D の合成	35
2-2-5-2. PBU(DCHM)-E の合成	36
2-2-5-3.市販品 PB 精製と PBU(DCHM)-F の合成	36
2-2-6. スケールアップ検討	37
2-2-6-1. 合成 PB を用いた PBU(DCHM)-G, H, I の合成	37
2-2-6-2. PBU(DCHM)-J の合成	38
2-2-6-3. PBU(DCHM)-K の合成	39

2-3. 結果と考察	40
2-3-1. ポリブタジエン(PB)の同定	40
2-3-2. ポリウレタン(PU)の同定	42
2-3-2-1. ポリウレタン(Iso)(<i>cis</i> -PU (Iso))の同定	42
2-3-2-2. ポリウレタン(PPG))(<i>cis</i> -PU (PPG))の同定	43
2-3-2-3. ポリウレタン(MEB))(<i>cis</i> -PU (MEB))の同定	44
2-3-2-4. ポリウレタン(DCHM)-A,B,C <i>(cis</i> -PU (DCHM)-A, B, C)の同定	45
2-3-3. ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の同定	46
2-3-3-1. PBU (Iso)-Aの同定	46
2-3-3-2. PBU (PPG)の同定	48
2-3-3-3. PBU (Iso)-Bの同定	50
2-3-3-4. PBU (MEB)-A, B, C の同定	52
2-3-3-5. PBU (DCHM)-A, B, C の同定	54
2-3-4. プロセス変更時のポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の同定	57
2-3-4-1. PBU(DCHM) -D, E, F の同定	57
2-3-5. スケールアップ時のポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の同定	60

2-3-5-1. PBU (DCHM)-G, H, I の同定	60
2-3-5-2. PBU (DCHM)-J, K の同定	62
2-3-6. 合成した PBU のまとめ	68
2-4. 結語	70
2-5. 参考文献	71
第3章 ポリブタジエン・ポリウレタン共重合体の構造解析	72
3-1. 緒言	72
3-1-1. 散乱によるポリウレタン(PU)の構造解析	72
3-2. 実験	76
3-2-1. 試薬	76
3-2-2. 重水素化ポリブタジエン - ポリウレタン共重合体(<i>d</i> -PBU)の合成	77
3-2-2-1. 重水素化ポリブタジエン(d-PB)の重合	77
3-2-2-2. ポリウレタン(DCHM)-D (<i>cis</i>-PU (DCHM)-D) の重合	77
3-2-2-3. d'PBU-1 の合成	78
3-2-2-4. d'PBU-2 の合成	78
3-2-2-5. d'PBU-3 の合成	79
3-2-3. d-PBU のサンプル作成	79
3-2-4. AFM 観察	79
3-2-5. SAXS 測定	79
3-2-6. SANS による構造解析	79
3-2-7. ヒステリシスロス解析	80
3-3. 結果と考察	81
3-3-1. 重水素化ポリブタジエン - ポリウレタン(PBU)の同定	81
3-3-2.重水素化ポリブタジエン - ポリウレタン(PBU)の AFM 観察	83
3-3-3. 重水素化ポリブタジエン - ポリウレタン(PBU)の散乱解析	84
3-3-3-1. 未伸長時の SANS 測定結果	84
3-3-3-2. フィッティングによる構造解析	85
3-3-3-3. SAXS 測定結果との比較	90
3-3-3-4. 準動的 SANS 測定結果とフィッティングによる構造解析	93
3-3-3-5. ヒステリシスロスとの関係	94

3-4. 結語	96
3-5. 参考文献	97
第4章 ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の物性発現機構解明	98
4-1. 緒言	98
4-1-1. 耐久性能の評価	98
4-1-2. エネルギー散逸の影響	100
4-1-3. Mooney Rivlin プロット	103
4-1-4. 本章の構成	104
4-2. 実験	105
4-2-1. 試薬、配合、装置	105
4-2-2. 物性評価法	105
4-3. 結果と考察	107
4-3-1. PBU の物性発現メカニズム解明	107
4-3-1-1. 基礎物性及びヒステリシスロスの歪依存性	107
4-3-1-2. Mooney-Rivlin Plot による犠牲破壊の定量化	115
4-3-1-3. 引き裂きエネルギーとヒステリシスロスの関係	117
4-3-2. 配合依存性の影響	119
4-3-3. PBU の分子設計による物性制御	122
4-3-3-1. PB 中の cis 率の影響	122
4-3-3-2. PU 中のイソシアネート種の影響	126
4-4. 結語	133
4-5. 参考文献	134
第5章 結論	136
研究業績	139
謝辞	140

第1章 序論

1-1. タイヤの現状

タイヤ技術は自動車技術の発展とともに進化してきた歴史がある。2018年には、9500万 台の4輪自動車が生産され、様々な目的で利用されている[1-1]。その足元を支えるタイヤ については、EUでは年間3.5億本[1-2]、全世界では、年間10億本を超えるタイヤが生産 されている[1-3]。また、自動車の多様化は、Fig.1-1に示すように様々な用途のタイヤ開発 に繋がっており、乗用車、商用車タイヤに加えて、限界性能が要求されるレース用タイヤ、 建設車両タイヤなどが開発され、近年では、冬季の氷路面での性能に特化したスタッドレス タイヤやパンク後に一定距離走行可能なランフラットタイヤなど、特殊な環境用途でのタ イヤ開発も行われている[1-4]。



Racing Tire



Ultra-High Performance Passenger Car Tire



Studless Winter Tire



Truck & Bus Tire



Ultra Large Earthmover Tire



Side Support Runflat Tire

Fig.1-1 Various types of tires to satisfy the required performance. [1-4].

そして近年、タイヤへの性能要求はますます多様化し、タイヤの基本性能に加えて、地球 環境に与える影響を抑制するため、「安全」と「快適性」に加えて、「環境」性能が求められ るようになった。[1-5] 世界的な人口の増加を受け 2050 年には、世界人口は 96 億人[1-5]、自動車の総台数は 24 億台[1-6]に到達すると予測されており、その結果、二酸化炭素(CO₂)の排出量は飛躍的に増 加し、排出量は 750 億トンに到達する可能性がある[1-7](**Fig. 1-2**)。従って、現在、大気中 の CO₂ 濃度の増加が問題視されており[1-8]、それに伴う地球温暖化によって過去 100 年間 で地球の平均気温は 0.6℃上昇しているという説もある[1-9](**Fig. 1-3**)。



Fig. 1-2. Forecasts of population, number of vehicles and CO₂ emission in 2050. [1-5~1-7]



Fig. 1-3. The increasing of average temperature from 1976 to 1990 compared with 1960. [1-9]

19世紀頃までは、大気中の CO₂濃度は 280 ppm 程度で安定していたが、100 年余りの間 に CO₂濃度は 370 ppm となり、22 世紀を待たずして 500 ppm を超える予測もある。以上 のことから、CO₂削減への取り組みは、世界的に喫緊の課題として認識されている。日本に おいても、ニューヨークの国連本部で開かれた国連気候変動サミットにおいて「2020 年ま でに 1990 年比で CO₂の排出量を 25 %削減する」という目標を掲げたが、日本の CO₂の排 出量は、増加の一途をたどっており、排出権の購入に頼っているのが現状である。

以上の背景を踏まえ、タイヤ性能においても環境性能が重視されつつある。実際に、タイ ヤのライフサイクルに着目すると、CO₂ 排出の 85%以上は、使用段階で発生すると考えら れている[1-10]。このため環境性能に対する最も重要な課題は、タイヤによる自動車の燃費 低減であり、それを改良するアプローチは大きく二つあると考えられている(Fig. 1-4)。

一つ目のアプローチは、タイヤの転がり抵抗に伴う発熱を抑制し燃費性能を向上させる手 法であり、実際にタイヤの転がり抵抗は、他性能を犠牲にすることなく過去 20 年で 30 % 近く低減することに成功しているが[1-11](Fig. 1-5)、このアプローチでは限界に達しつつ あるのが実情である。

一方、二つ目のアプローチは、タイヤの軽量化によりゴム使用量を削減することで燃費特 性を向上させる手法である。実際、タイヤの重量においても徐々に減少傾向にあるが、革新 的に低減するには至っていない。これは、ゴム使用量を削減するとゴム単位面積にあたりに 受ける負荷が大きくなるため、ゴムの耐久性能が不足することに起因しており、この背景か ら高耐久なゴム材料が強く求められている。



CO₂ emission of Tire Life Cycle

Fig. 1-4. CO₂ emission of tire life cycle and the significance of tough polymer in tire.



Fig. 1-5. Transitions of tire performances from 1980 to 2000. [1-11]

従って、転がり抵抗を犠牲にすることなく、革新的な高耐久化が実現すれば、これまでに ない低燃費性を達成し、タイヤライフサイクルにおける CO₂ 排出量を大幅に低減すること が期待される。そこで本論文では、タイヤの環境性能を高めるべく、ゴム材料の「転がり抵 抗と耐久性能の両立」という従来トレードオフの関係にある性能の革新的な向上を目指し た。次項にて、これらの性能の詳細について記述する。

1-2. タイヤに求められる特性

1-2-1. 転がり抵抗

転がり抵抗は大きく分けて三つの因子に大別することができる(Fig. 1-6) [1-12]。

- (1) タイヤの変形に伴うエネルギー散逸
- (2) タイヤと路面表面の摩擦によるエネルギー散逸
- (3) 空気抵抗によるエネルギー散逸

このうち(1)のタイヤの変形に伴うエネルギー散逸が最も支配的であり、90%以上の寄与 があると言われている。タイヤは路面との間で圧縮され路面からは離れるときに元に戻る。 従って、この時にゴムが変形を受け発熱し、エネルギー散逸を生じる。このエネルギー散逸 が転がり抵抗を生じる主因となる。



Fig. 1-6. Dominant factors of rolling resistance.

次にミクロ構造に着目すると、一般的にタイヤの転がり抵抗に影響するゴムの変形によるエネルギー損失には次の三つの原因が考えられる[1-4]。

(1) ポリマーに配合された充てん材粒子の配列変化により生じるエネルギー散逸(ペイン 効果)

- (2) ポリマーの自由末端鎖の熱運動によるエネルギー散逸
- (3) ポリマー鎖中のセグメントどうしの摩擦によるエネルギー散逸

(1)については、ポリマー分子鎖末端を充てん材と相互作用をする様々な官能基で変性し、 ゴム練り中に充てん材表面に安定なポリマー被覆層を形成させることで改良できることが 知られている。これは、充てん材の分散が良くなることで、転がり抵抗の源となるエネルギ ー散逸が抑えられることに起因する。更に、(2)についても、ポリマー末端が充てん材表面 に拘束され、自由末端鎖の影響も同時に低減することが可能となることから、ポリマー末端 変性は転がり抵抗を低減する有用な手法である。ポリマー末端の変性方法としては、官能基 を含んだ重合開始剤で片末端リビングポリマーを変性停止する方法があり、例えば、カーボン表面と相互作用をする重合開始剤として,アミノリチウム系の化合物が有効であることが報告されている[1-13]。

また、ポリマー鎖の末端ではなく内部にもカーボンブラック表面と相互作用をする官能基 を導入する研究も行われている。アミノ基含有スチレン系モノマーを重合し、これらモノマ ーを特定のジェンやスチレンモノマーとアニオン重合することによって、分子鎖の特定の 位置に任意の数のアミノ基をもつポリマーが得られる[1-14]。一方、Hayashi らは、官能基 を有する 1-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-フェニルエチレン誘導体を用いて、ポリマー鎖 の両末端のみならず内部の任意の位置に官能基をもつポリマー(マルチファンクショナル ポリマー)の合成方法を提案している[1-15]。以上のように、転がり抵抗を低減するゴム材 料技術は数多く存在する。しかしながら、転がり抵抗を低減するためにエネルギー散逸を抑 制すると、耐久性能の一つである引き裂きエネルギーが大幅に低下してしまうため、これら を両立する革新技術が必要とされている。

1-2-2. 耐久性能

ゴムの強さを考える場合、一般的には、引張強さ(Tb)や破壊エネルギー(TF)が用い られる。材料力学では、系にかかる応力を求め、その応力に経験的に求めた安全率を考慮し た強度を持つ材料を配置する考え方であり、そこには潜在欠陥やき裂進展の概念は存在し ない[1-16]。一方、破壊力学は、潜在欠陥(き裂)の存在を前提として,き裂の進展挙動を 取り扱う学問である(詳細は第4章の緒言に記載)。例として、引張試験片に初期き裂(き 裂長さ:c) を入れて Tb を測定した際の Tb と c の関係を見ると、c の増大に伴って Tb が大きく減少することが明らかとなっている(**Fig. 1-7** [1-17])。従って、初期き裂を生み出 す潜在欠陥の寄与は非常に大きいと考えられる。ゴム配合物は、多くの配合薬品から構成さ れる高分子複合体であり、潜在欠陥のないゴム材料は存在しない[1-18]。よって、耐久性能 を考えるうえで,潜在欠陥(初期き裂)の存在を前提として,き裂の進展挙動を取り扱う破 壊力学 (引き裂きエネルギー)による考察は必要不可欠であると考えられる。 引き裂きエネ ルギーを支配する因子として、Payne らは,物性指標の分子である破壊エネルギー(Wc) がヒステリシスエネルギー(Wh;エネルギー散逸)の 1/3 乗に比例するという重要な報告 を行っている[1-19]。更に、Creton らは、き裂先端での犠牲破壊の挙動を可視化すること に成功しており、犠牲破壊によりエネルギー散逸を増大させ、熱エネルギーとしてき裂進展 に使われる入力を逃がすことで高耐久化が可能となる複数のネットワークを有する材料に ついて報告している[1-20]。

6



Fig. 1-7. Relationship between initial crack length and stress at breaking point [1-17]



Fig. 1-8. Mapping of where bonds break during crack propagation. [1-20]

以上のように、転がり抵抗を低減するためにはエネルギー散逸を低減し、耐久特性の一つ である引き裂きエネルギーを向上させるためにはエネルギー散逸を増大させる必要がある。 一見、矛盾するように思われるが、これらの性能が求められる入力領域が明確に異なること が明らかとなってきており、エネルギー散逸の歪みに対する入力依存性を制御することが できれば、転がり抵抗と耐久性能両立が可能になることが期待される [1-21]。具体的には、 転がり抵抗はタイヤのバルクの変形が支配的であるため、低歪み領域の現象であり、一方で、 引き裂きエネルギーは、き裂先端が非常に大きな歪みとなることから大変形領域の現象だ と考えられる。従って、Fig. 1-9 に示すように、エネルギー散逸の歪み依存性を制御するこ とができれば、転がり抵抗の低減と耐久性能の向上というトレードオフの関係にある性能 の両立を実現する有力な手段になる。ゴム材料での具現化手法として、大変形下で犠牲破壊 する非共有結合や動的共有結合の導入により、大変形下でのみ大きなエネルギー散逸を生 み出すゴム材料を創製できれば、エネルギー散逸の歪み依存性を制御することが可能にな ると考えられる。硫黄架橋やパーオキサイド架橋などの共有結合から成る架橋と比較して、 結合エネルギーの低い結合をゴム材料中に導入することで、低変位下では架橋として振る 舞うことで転がり抵抗に関わるエネルギー散逸を低減し、大変形下では結合が破断し犠牲 破壊部位として振る舞うことで耐久性能に関わるエネルギー散逸を増大することが期待さ れる。従って、次項では、転がり抵抗と耐久性能の両立というトレードオフ性能の両立策と して期待されるゴム材料中への非共有結合の導入について詳細に記述する。



Fig. 1-9. Conceptual outline to achieve highly balancing between rolling resistance and durability.

1-3. ゴム材料への非共有結合の導入

1-3-1. ゴム材料

ゴム材料には、数多くの種類が存在し、用途や要求特性に応じて数多くの合成ゴムが開発 されている[1-22]。その中でも、ジエン系のゴムは二重結合部位の架橋により物性を大きく 向上することができるため、タイヤ、ベルト、ゴムクローラー、防振ゴムなどの多くのゴム 製品で使用される。特に、非常に高耐久な特徴を有する天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ガラス転移温度の制御が容易なスチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR (以降は PB と表記))が主に使用されている。

天然物である NR は、イソペンテニル二リン酸が脱リン酸縮合することにより重合した ゴム炭化水素を主成分とし[1-23, 1-24]、タンパク質や脂質などの非ゴム成分を約6wt%含 む[1-25]ことが知られている。更に、タンパク質とリン脂質末端が水素結合、イオン結合に より架橋して三次元網目構造を形成するため(Fig. 1-10 [1-26])、NR は、非共有結合が分子 鎖末端に導入されたゴム材料とも表現することができる。



Fig. 1-10. Left: presumed structure for the α -terminal group of NR (a) terminated with monophosphate and (b) terminated with diphosphate. Right: presumed structure of branch-points in NR originated by α -terminal functional group. [1-26]

一方、合成ゴム使用量の中の 60%を占める SBR は、優れたウェット特性とグリップ特性 のため、タイヤのトレッド部材で主に使用されている。SBR に続いて使用量の多い PB は、 その優れた摩耗特性と低発熱性からトレッドやサイドウォールなど多岐にわたって使用さ れており、NR とのブレンドにより、発熱と耐久性のバランスを取ることができる。また、 主鎖骨格が NR と同じイソプレンからなり非ゴム成分を含まない IR は、三次元網目構造に 由来する加工性の悪化を補完する加工性改良の用途で使用される。これらの合成ゴムは、複 雑な構造を有する天然物である NR と比較して分子設計が容易であり、要求特性に応じた 分子デザインが可能なため、合成ゴムに多数の非共有結合を導入することで、末端のみに非 共有結合を有する NR を超える性能を目指した研究が盛んに行われている。次項にて、その 詳細について記述する。

1-3-2. ゴム材料への水素結合の導入

エラストマー中に水素結合[1-27~1-32]、配位結合 [1-33,1-34]、π-π相互作用[1-35]な どの非共有結合を導入することで、自己修復性やエネルギー散逸による高耐久化などの機 能性を付与する研究が盛んに行われている。更に、近年、ジエン系ゴムに非共有結合を導入 し機能化する研究へと発展を遂げている[1-36]。非共有結合の中でも、1-3-1項で記述した 通り NR に含まれる水素結合は、ジエン系ゴムに対する相性の良さと、結合数で結合エネル ギーを変化することができるという汎用性の高さを有しており、ジエン系ゴムに最も導入 が検討されている結合種である。例えば、Chino らは、無水マレイン酸変性ジエン系ゴムに 様々なトリアゾール骨格を有する化合物を種々のジエン系ゴムに導入することで多点での 水素結合を形成し、熱に対して可逆な架橋構造を提案している(Figs. 1-11[1-37], 1-12[1-38])。





Example of X-H



Fig. 1-11. Reactions of maleated liquid isoprene rubber with various active hydrogen compounds. [1-37]



Fig. 1-12. A speculated model of the cross-linking moiety of thermoreversible hydrogen-bond crosslinking (THC) Rubber (seven hydrogen bonds). [1-38]

この報告以降、ジエン系ゴムへの水素結合導入に関する報告が多数なされており、Abetz ら は、エポキシ化 PB の塩酸処理後に、スルホニルウレタン骨格を導入し水素結合を形成する ことを見出している (Scheme 1-1, Fig. 1-13 [1-39])。



Scheme 1-1. Three-step pathway toward quantitative modification of polybutadiene. [1-39]



Fig. 1-13. Schematical representation of three possible hydrogen-bonding complexes between two sulfonylurethane groups. [1-39]

更に、Xu らはチオール-エン反応を活用し、PB 中にカルボン酸とアミンをそれぞれ主鎖に 導入し、光架橋による共有結合架橋と組み合わせることで、自己修復性と記憶形状を有する ゴム材料を提案している(**Fig. 1-14** [1-40])。



Fig.1-14. (a) Synthetic route of PB-COOH and PB-NH₂. (b) Schematic illustration of the polymer network containing both ionic hydrogen bonds and covalent cross-links. The ionic hydrogen bonds are formed by the proton transfer reaction between carboxylic acid and amine groups. [1-40]

Huang らは、Chino らの研究[1-37]を応用して IR 中にトリアゾール骨格を導入し、更に一 部亜鉛イオンと配位結合を形成させ、2つの犠牲破壊部位を導入することで、水素結合単体 の場合よりも破壊と引き裂き性が向上することを見出している(**Fig. 1-15** [1-41])。



Fig. 1-15. (a) Schematic illustration for the preparation of Man-*g*-IR and ATA-Modified Man-*g*-IR; (b) proposed model of the multi-network in IR [1-41].

Richter らは、PB 中にウラゾール骨格を導入し、共有結合架橋と組み合わせることで、高強 度化が発現することを報告している(Scheme 1-2 [1-42])。



Scheme 1-2. Formation of urazole-based transient network. A) formation of urazole-functionalized PB via ene reaction. B) formation of transient H-bond cross-links. [1-42]

Wu らは、2-ureido-4[1H]-pyrimidinone (Upy) をポリイソプレンにグラフトし、強固な水 素結合を形成させることで、高強度化することを見出している (**Fig. 1-16** [1-43])。



Fig. 1-16. Synthesis process of EPI, HPI, UPI, and PI-Upy. [1-43]

Pilard らは、NR の両末端をカルボニル変性した後、変性されたオリゴイソプレンを合成し、 更に、ジアミンと反応させることで環境負荷の大きいイソシアネートを使用することなく、 ヒドロキシポリウレタンユニットを NR 中に導入することに成功している(Scheme1-3 [1-44])。



Scheme1-3. Synthesis route for preparing the PHU series [1-44].

Guo らは、エポキシ化 NR にセバシン酸、アセチルグリシンをそれぞれ、エポキシとカル ボニルの化学反応を用いてグラフトし、水素結合を導入した NR を得た。更に、変形下のヒ ステリシスを測定することで、水素結合によるエネルギー散逸の発現を見出している(Fig. 1-17 [1-45])。



Fig. 1-17. (a) Preparation of dynamic covalent networks with sacrificial H-bonds; (b) Schematic illustration of the energy dissipation mechanism through reversible breaking and reformation of H-bonds under deformation. [1-45]

以上のように、ゴム材料へ水素結合を導入する研究事例は近年急速に増加しており、水素 結合の導入により自己修復性や耐久性が向上することは自明になりつつある。しかしなが ら、導入手法が煩雑であり、導入する水素結合の結合形態を自在に制御することができない などの技術課題が存在し、多様な性能ニーズに対応するための自在な分子デザインを実現 しうる反応系の構築が必要である。そこで、本論文では、ジオールとイソシアネートの組み 合わせにより容易に分子デザインが可能なポリウレタンに着目し、高分子反応を活用する ことで、ゴム材料中に簡便に導入する手法について検討を行った。

1-4. 高分子反応によるゴム材料へのウレタンユニットの導入

1-4-1. ポリウレタン

ポリウレタン(PU)は、汎用な熱可塑性樹脂の1種であり、プラスチック、クッション、ゴ ム製品、合成皮革、接着剤、ペイント、ファイバーなど多岐にわたって使用されている。そ のため、年間800万トン以上が生産されており、年4~5%のペースで増加している[1-46]。 この汎用性は、無数のジオールとイソシアネートの組み合わせによる分子デザインによっ て容易に性能を制御可能であることに由来しており、弾性要素であるソフトセグメントと 水素結合による強い凝集力を持つハードセグメントの制御が重要な構造因子となる(Fig. 1-18)[1-47~1-50]。また、近年、イソシアネートを生体由来の原料から合成する取組みも盛ん に行われており、分子デザインのみならず、環境対応技術としても研究が進められている [1-51]。本論文では、合成ゴムの1種であるPBへ導入するPUの分子設計による性能制御 の可能性について検討を行った。



Fig. 1-18. Hard segment packing model: (a) extended-sequence model of Bonart et al [1-46~1-48]. (b) coild-sequence model of Koberstein and Stein. [1-50]

1-4-2. オレフィンメタセシスによる組み換え反応

ゴム材料に PUを導入する手法としてグラブス触媒(Fig.1-19 [1-52])を用いたオレフィン メタセシス反応に着目した。オレフィンメタセシス反応は、二重結合の切断と再結合による 組み換え反応のことであり、シンプルな反応系と副生成物の少なさから有機合成やポリマ ー合成で盛んに用いられている手法であり、発明者である Grubbs は 2005 年にノーベル化 学賞を受賞している [1-52~1-66]。工業的にも使用されている反応であり、例えば、 Ingelheim らは、オレフィンメタセシス反応を用いて、Scheme 1-4 に従い C 型肝炎を扱う ための化合物を 400kg スケールで合成することに成功している。[1-67~1-68]



Fig.1-19. Left: first-generation commercial catalyst. Right: second-generation commercial catalyst. [1-52]



Scheme 1-4. Commercial application of ring-closing metathesis. [1-52]

第2章にて後述するが、本論文ではオレフィンメタセシス反応をポリブタジエン(PB)とポ リウレタン(PU)の交換反応に適用し、重合手法の確立を検討した。

1-5. 本研究の目的と論文の構成

1-1,1-2 で述べたようにタイヤ業界は近年、環境対応へのニーズの高まりを受け、従来の 「安全性」と「快適性」に加えて、「環境性能」が求められている。タイヤは使用時に、約 85%の CO₂を排出しているため、低燃費性能の向上が不可欠である。低燃費性実現のため には「転がり抵抗」と「耐久性」を如何に両立するかが重要であるが、従来の転がり抵抗低 減技術ではこのトレードオフを崩すことができない。そこで、本論文では、近年の研究事例 を参考に、ゴム材料中への水素結合導入により、低変位下では架橋として振る舞い転がり抵 抗に関わるエネルギー散逸を低減し、大変形下で結合が破断し犠牲破壊することで、エネル ギー散逸を生じ耐久性能を向上するという手法によるトレードオフの解決を目指した。(Fig. 1-20)



Fig. 1-20. Conceptual outline of this study: a) synthesis of PBUs with different urethane content by macromolecular cross-metathesis reactions between a polybutadiene and an olefin-containing PU; b) examining the response of the PBUs toward exposure to tearing energy.

本論文は5章から構成され、本章を第1章とする。 第2章では、水素結合を導入する合成手法と分子デザインの手法確立を検討した。水素 結合ユニットの分子デザインが容易なオレフィンメタセシス反応による二重結合を有する PUの組み換え反応に着目し、主要なゴム材料の中で最も低燃費性に優れる PB への導入を 検討した。以下についてそれぞれ検討を実施した。

- 1. ミクロ構造の異なるポリブタジエン (PB) へのポリウレタン (PU) の導入
- イソシアネート種の異なるポリウレタン (PU) を用いたポリブタジエン-ポリウレタン 共重合体 (PBU)の合成
- ポリブタジエン、ポリウレタン (PBU) のモノマー比率を変量したポリブタジエン-ポ リウレタン共重合体の合成
- ポリウレタン (PU) 連鎖長の異なるポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU) の 合成
- 5. スケールアップ検討



第3章では、得られたポリブタジエンーポリウレタン共重合体(PBU)の構造解析について、犠牲破壊部位であるウレタンユニットの識別が可能な中性子散乱(SANS)測定を用いて検討した。第2章で重合手法を確立したポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)について、ブタジエンを重水素化した PBU (*d*-PBU)を合成し、原子間力顕微鏡(AFM) 観察、小角X線散乱(SAXS)測定、SANS測定を組み合わせたウレタンの構造解析を検証した。特に、SANS測定においては、重水素化したポリブタジエンと軽水素を有するポリウレタンの分離が可能となるため、*d*-PBU中での詳細な構造解析が可能となることが期待される。構造解析に用いたフィッティングパラメータは既報のポリウレタンのモデルをベースにして構築した。最後に、伸長下でのハードセグメントドメインの構造変化と物性の関係 について解析を実施し、本研究の目的である粘性散逸の制御を支配する分子構造因子について検証した。

- 1. 重水素化 *d*-PBU の合成
- 2. AFM 観察、SAXS 測定、SANS 測定
- 3. 解析モデルを活用した d-PBU 中のハードセグメントドメインの詳細構造解析
- 4. ハードセグメントドメインの崩壊(犠牲破壊)とエネルギー散逸の関係



第4章では、物性発現メカニズムの解明と転がり抵抗と耐久性能の両立可能性を明確化す べく、PBUとしてウレタン量の異なる2種類のPBUを用い、パーオキサイドにより架橋 した加硫ゴム中での物性評価を検討した。引張特性、ヒステリシスロスの歪み依存性から、 PUを分子レベルで導入する利点について明確化した。更に、ヒステリシスロスの発現メカ ニズムを物性面から解明するため、Mooney-Rivlinプロットによる水素結合の構造変化の定 量化、及びヒステリシスロスとの関係明確化を検討し、第3章で明らかにした水素結合か ら成るハードセグメントドメインの構造変化による物性の変化について考察した。次に、耐 久指標の一つである引き裂きエネルギーに着目し、PBUによる高靭化について検証を実施 した。また、PBUによる物性優位性を更に検証するため、配合依存性(硫黄架橋、分子量 の影響、PBU導入量の追加検証)について検討を実施した。最後に、PBUの分子設計差異 における性能制御の可能性を検討するため、PBの分子構造差異(シス率)、PUの分子構造 差異(イソシアネート種)についてそれぞれ検討を実施した。

- 1. 物性発現メカニズムの解明
- 2. 配合依存性と性能の関係
- 3. PBU の分子設計による性能制御

最後に、第5章にて第2章から第4章で得られた知見を総括した。

1-6. 参考文献

[1-1] OICA (Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles)、世界各国/地域の四輪車生産台数 (2019).

[1-2] V. Torretta, E. C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I. A. Istrate and L. I. Cioca, Waste Management, 45 (2015) 152–160.

[1-3] Nippon Jidousha Tire Kyoukai: "Tire Nenkan 2006) ", RK Tuushinsha, Tokyo, p. 128(2006)

[1-4] K. Akutagawa, Y. Ozawa, H. Yamada and T. Hamada, Nippon Gomu Kyokaishi, 80 (2007) 394-401.

[1-5] World Population Prospects: The 2012 Revision (UN, 2013)

[1-6] World Energy and Transport Prediction in Vehicle (The Institute of Energy Economics, 2012)

[1-7] CLIMATE CHANGE 2013 (IPCC, 2013)

[1-8] T. M. L. Wigley, R. Richels and J. A. Edmonds, Nature, 379 (1996) 240-243.

[1-9] G. R. Walther, E. Post, P. Convey, A. Manzel, C. Parmesan, T. J. C. Beebee, J. M. Fromentin, O. H. Guldberg and F. Bairlein., Nature, 416 (2002) 389-395.

[1-10] Y. Ozawa, K. Akutagawa, K. Yanagisawa and Y. Hirata, Nippon Gomu Kyokaishi, 77 (2004) 219-225.

[1-11] T. Haraguchi, Nippon Gomu Kyoukaishi, 79 (2006) 103-116.

[1-12] K. Akutagawa, Tribology Online, 12 (2017) 99-102.

[1-13] Y. Ozawa, Polym. Prep. Jpn., 55 (2006) 1J10.

[1-14] B. Hsu, A. Halasa, K. Bates, J. Zhou, K. Hua and N. Ogata, Nippon Gomu Kyokaishi, 79 (2006) 117-138.

[1-15] M. Hayashi, K. Inagaki, A. Iami and A. Hirao, Nippon Gomu Kyokaishi, 78 (2005) 91-97.

[1-16] K. Tsunoda, Nippon Gomu Kyokaishi, 87 (2014) 168-174.

[1-17] A. N. Gent and D. A. Tompkins, J. Appl. Phys., 40 (1969) 2520.

[1-18] A. N. Gent, Nippon Gomu Kyokaishi, 56 (1983) 573-591.

[1-19] K. A. Grosch, J. A. C. Hawood and R. A. Payne, Rubber Chem. Technol., 41 (1968) 1157-1167.

[1-20] E. Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. Sijbesma and C. Creton, Scuence, 344 (2014) 186-189.

[1-21] K. Tsunoda, Nippon Gomu Kyokaishi, 92 (2019) 325-331.

[1-22] "The Synthetic Rubber Manual," 14th ed., International Institute of Synthetic Rubber Producers, Houston, TX, 1999.

[1-23] B. L. Archer, B. G. Audley, E. G. Cockbain and G. P. McSweeney, Biochem. J., 89 (1963) 565-574.

[1-24] S. Kawahara and Y. Tanaka, Nippon Gomu Kyokaishi, 82 (2009) 417-423.

[1-25] A. Subramaniam: In "Immunology and Allergy Clinics of North America; Latex Allergy", Vol. 15, Fink, J. N., Ed., W. B. Saunders, Philadelphia, P. 1 (1995)

[1-26] L. Tarachiwin, J. Sakdapipanich, K. Ute, T. Kitayama and Y. Tanaka, Biomacromolecules, 6 (2005) 1858-1863.

[1-27] J. A. Neal, D. Mozhdehi and Z. Guan, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 4846-4850.

[1-28] Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams and Z. Guan, Nat. Chem., 4 (2012) 467-472.

[1-29] C. Wang, N. Liu, R. Allen, J. B. H. Tok, Y. Wu, F. Zhang, Y. Chen and Z. Bao, Adv. Mater., 25 (2013) 5785-5790.

[1-30] B. K. Ahn, D. W. Lee, J. N. Israelachvili and J. H. Waite, Nat. Mater., 13 (2014) 867-872.

[1-31] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic and L. Leibler, Nature, 451 (2008) 977-980.

[1-32] J. Wu, L. H. Cai and D. A. Weitz, Adv. Mater., 29 (2017) 170616 (1-8).

[1-33] S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M. D. Hager and
U. S. Schubert, Adv. Mater., 25 (2013) 1634–1638.

[1-34] X. Zhang, J. Huang, Z. Tang, B. Guo and L. Zhang, Polymer 186 (2020) 122059.

[1-35] S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun,

W. Hayes, M. E. MacKay, I. W. Hamley and S. J. Rowan, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 12051-12058.

[1-36] H. Santana, M den Brabander, S. Garcia and S. Van der Zwaag, Polymer Reviews, 58 (2018) 585-609.

[1-37] K. Chino, M. Ashiura, J. Natori, M. Ikawa and T. Kawazura, Rubber Chemistry and Technology, 75 (2002) 713-723.

[1-38] K. Chino and M. Ashiura, Macromolecules, 34 (2001) 9201-9204.

[1-39] C.-C. Peng and V. Abetz, Macromolecules, 38 (2005) 5575-5580.

[1-40] D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B. Cheng, H. Shen, N. Zhao and J. Xu, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 12864-12872.

[1-41] J. Liu, S. Wang, Z. Tang, J. Huang, B. Guo and G. Huang, Macromolecules, 49 (2016) 8593-8604.

[1-42] B. J. Gold, C. H. Hovelmann, C. Weiss, A. Radulescu, J. Allgaier, W. Pyckhout-Hintzen,A. Wischnewski and D. Richter, Polymer, 87 (2016) 123-128.

[1-43] M. C. Luo, J. Zeng, X. Fu, G. Huang and J. Wu, Polymer, 106 (2016) 21-28.

[1-44] R. Jaratrotkamjorn, A. Nourry, P. Pasetto, E. Choppé, W. Panwiriyarat, V.

Tanrattanakul and J.-F. Pilard, J. Appl. Polym. Sci., 134 (2017) 45427.

[1-45] Y. Liu, Z. Tang, S. Wu and B. Guo, ACS Macro Lett., 8 (2019) 193-199.

[1-46] S. Matsumura, Y. Soeda and K. Toshima, Appl. Microbiol. Biotechnol., 70 (2006) 12-20.

[1-47] R. Bonart, J. Macromol. Sci., Phys., 2 (1968) 115-138.

- [1-48] R. Bonart, L. Morbitzer and G. Hen, J. Macmmol. Sci Phys., EB, 3 (1969) 337-356.
- [1-49] R. Bonart, L. Morbitzer and E. H. Miiller, J. Macmmol. Sci Phys., B9 (1974) 447-461. (1974).
- [1-50] L. M. Leung and J. T. Koberstein., J. Polym. Sci Polym. Phys. Ed., 23 (1985) 1883-1913.

[1-51] B. V. Tawade, R. D. Shingte, S. S. Kuhire, N. V. Sadavarte, K. Garg, D. M. Maher, A.

B. Ichake, A. S. More and P. P. Wadgaonkar, PU Today December, (2017) 41-46.

[1-52] R. H. Grubbs, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 3760-3765.

[1-53] T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T.-L. Choi, S.

Ding, M. W. Day and R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 2546-2558.

[1-54] M. S. Sanford, M. Ulman and R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 749-750.

[1-55] T. M. Trnka and R. H. Grubbs, Acc. Chem. Res., 34 (2001) 18-29.

[1-56] C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, Prog. Polym. Sci., 32 (2007) 1-29.

[1-57] J. C. Marmo and K. B. Wagener, Macromolecules, 28 (1995) 2602-2606.

[1-58] J. C. Marmo and K. B. Wagener, Macromolecules, 26 (1993) 2137-2138.

[1-59] M. D. Watson and K. B. Wagener, J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., 37 (1999) 1857-1861.

[1-60] D. Reyx and I. Campistron, Angew. Macromol. Chem., 247 (1997) 197-211.

[1-61] C. Fraser, M. A. Hillmyer, E. Gutierrez and R. H. Grubbs, Macromolecules, 28 (1995) 7256-7261.

[1-62] B. Marciniec, M. Lewandowski, J. Guliński, A. F. Noels, A. Demonceau, E. Matecka and D. Jan, Polymer, 41 (2000) 827-830.

[1-63] S. Solanky, I. Campistron, A. Laguerre and J. Pilard, Macromol. Chem. Phys., 206 (2005) 1057-1063.

[1-64] Y. X. Lu and Z. Guan, J. Am. Chem. Soc., 134 (2012) 14226-14231.

[1-65] M. L. Gringolts, Y. I. Denisova, G. A. Shandryuk, L. B. Krentsel, A. D. Litmanovich,

E. S. Finkelshtein and Y. V. Kudryavtsev, RSC Adv., 5 (2015) 316-319.

[1-66] S. Leimgruber and G. Trimmel, Monatsh Chem, 146 (2015) 1081-1097.

[1-67] T. Nicola, M. Brenner, K. Donsbach and P. Kreye, Org. Process Res. Dev., 2005, 27

[1-68] I. Kodota, H. Takamura, K. Sato, A. Ohno, K. Matusuda and Y. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 46-47.

第2章

ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の 合成手法確立

2-1. 緒言

2-1-1. ポリブタジエンとポリウレタンの共重合体の合成

1-4-2 にて前述の通り、Grubbs 触媒を用いたオレフィンメタセシスによる二重結合の組み 換え反応は、ゴム業界で主要な使用がなされているジエン系ゴムへの新機能創出に非常に 有用な手法である。これまでに Otsuka らは、ポリイソプレン、*trans*-ポリブタジエンへの 二重結合を有するポリエステルの導入やポリウレタン (PU)の導入を実現している (**Fig. 2-**1) 2-1, 2-2, 2-3]。*cis*-ブテンジオールを用いて PU を合成することで、二重結合含有 PU を 得ることができ、この二重結合とジエン系ゴム中にある二重結合間で組み換え反応が生じ る。



Fig. 2-1. Polymer scrambling between olefin-containing polymers by cross-metathesis reactions. [2-3]

従って、二重結合を有するほとんどのジエン系ゴムへの適用が期待されるが、現状は、ポ リイソプレン、trans-ポリブタジエンの二種類での検討がなされているのみである。一方、 PU についても多様なイソシアネート種を使用することで、様々なポリウレタン骨格をジエ ン系ゴムに導入することが可能となり任意の要求特性に応じた分子設計の実現が期待され るが、現状は検討がなされていない。また、反応プロセスにおいても、組み換え反応率を意 図的に下げることで、マルチブロックタイプの構造やランダム共重合体を任意に制御する ことが期待されるが、現状は検討がなされていない。従って、本章では、物性を任意に制御 できるポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の分子設計を実現するための合成手 法の確立を目指し、以下について検討を実施した。

- 1. ミクロ構造の異なるポリブタジエン (PB) への PU の導入
- 2. イソシアネート種の異なる PU を用いた PBU の合成
- 3. PB、PUのモノマー比率を変量した PBU の合成
- 4. PU 連鎖長の異なる **PBU** の合成
- 5. スケールアップ検討

2-2. 実験

2-2-1. 試薬·評価法

ジクロロメタン (脱水)、Gd-(HMDS)₃(トリス (ビス)トリメチルシリルアミド) ガド リニウム、3-ベンジルインデン、水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL) は関東化学株 式会社から購入した。メチルアルミノキサン (MMAO-3A(hex)) は東ソーファインケム株 式会社から購入した。ジエチルアルミニウムクロリド (DEAC)、イソプロパノール、シク ロヘキサン (Chex)、ジメチルホルムアミド (DMF, 99.5%)、テトラヒドロフラン (THF, 99.9%)) はキシダ化学株式会社から購入した。1,3-ブタジエンは昭和溶剤株式会社から購 入した。Grubbs 第2世代触媒、イソホロン酸ジイソシアナート、ポリ (プロピレングリコ ール)トリレン 2,4-ジイソシアナート末端、1,3-ビス (1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベ ンゼン、トリス (ヒドロキシメチル) ホスフィン (THP) はシグマアルドリッチ株式会社か ら購入した。1,5-シクロオクタジエン、ジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、ジラウリ ン酸ジブチルすず (DBTDL) は東京化成工業株式会社から購入した。High cis ポリブタジ エン (150L) は宇部興産株式会社、Low cis ポリブタジエン (NF35) は旭化成株式会社か ら購入した。重クロロホルム溶液 (0.5wt% TMS 含有)、重ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 (0.5wt% TMS 含有) は関東化学株式会社から購入した。

¹H NMR は Bruker 社製 AVANCE III HD500 (500 MHz) spectrometer を使用し、2-2-2、2-2-4、2-2-5、2-2-6 については重クロロホルム (0.5wt% TMS 含有)中、2-2-3 について は重 DMSO (0.5wt% TMS 含有)中で測定された。

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定は、UV-vis 検出器、ガードカラム (TOSOH TSK guard column Super H-L)と 3 つの分離カラム (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, 2500)を使用した TOSOH HLC-8320 GPC system を用いて測定された。0.6 ml/min の THF を移動相として使用した。分子量は、ポリスチレンスタンダード ($M_n = 4430 - 3242000$; $M_w/M_n = 1.03-1.08$)を用いて、算出された。

示差走査熱量 (DSC) 測定は、EXSTAR6000 DSC (Seiko Instruments Inc.)を用いて、窒素雰囲気下、10°C/min の昇温速度で測定された。サーモグラムは 2 回目の昇温カーブから分析された。ガラス転移温度 (T_g) はベースラインのシフトから算出された。

FT-IR はサーモフィッシャー社製 Nicolet iS5 を使用し、iD5 ATR and diamond plate を用 いて測定した。積算は 64 回実施した。

2-2-2. ポリブタジエン(PB)の合成

2-2-2-1. trans-ポリブタジエン(*trans*-PB)の合成

窒素置換した 300 mL フラスコ中に 1,5-シクロオクタジエン (94 mL, 0.77 mol)、Grubbs 第 2 世代触媒 (0.2 g, 0.24 mol)、ジクロロメタン (脱水) 160 mL を加え、室温で 1 時間 攪拌した。その後、エチルビニルエーテル 200 mL、クロロホルム 80mL を加え、メタノ ール 3000 mL 中に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、78.2 g (収率 89.4 %)の *trans*-PB を得た (Scheme 2-1)。



Scheme 2-1. Synthesis of *trans*-polybutadiene (*trans*-PB)

2-2-2-2. High-cis ポリブタジエン(*cis*-PB)の合成

(Gadolinium (Gd) 触媒の調製)

グローブボックス内で Gd-(HMDS)₃ (31.9 mg, 50 mmol)、3-ベンジルインデン(11.5 mg, 100 mmol)、DIBAL (2.5 mL, 2.5 mmol)をバイアル瓶に混合し、室温で 24 時間静置した。 MMAO-3A(hex)(20.0 mL, 15 mmol)を加え、6 時間静置した後、DEAC (0.1 mL 100 µ mol) を加え、触媒溶液とした。

(*cis-*PB (A~E) の合成)

窒素置換した重合瓶中で、**Table 2-1**の条件に従って、1,3-ブタジエン(50.0 g, 924 mmol)を シクロヘキサン(366 g)に充填し、Gd 触媒溶液を加え、50℃で1時間攪拌した。それぞれに 脱水イソプロパノールを3 mL 加え、50℃で15分間攪拌したのち、イソプロパノール中に 再沈した。得られた重合体を真空乾燥して、**Table 2-1**の収量の *cis*-PB(A~E)を得た(Scheme 2-2)。



Scheme 2-2. Synthesis of *cis*-polybutadiene (*cis*-PB)

	А	В	С	D	Е		
シクロヘキサン	366 g						
	(0.92 mol)						
1,3-ブタジエン	50 g						
	(0.92 mol)						
Gd 触媒	1 mL	2 mL	3 mL	6 mL	12 mL		
収量	49.6 g	48.9 g	49.1 g	48.5 g	48.6 g		
(収率)	(99.2 %)	(97.8 %)	(98.2 %)	(97.0 %)	(97.2 %)		

Table 2-1. Synthetic conditions of cis-PB-A, B, C, D, and E

2-2-3. ポリウレタン(PU)の合成

2-2-3-1. ポリウレタン (Iso) (*cis*-PU (Iso))の合成

イソホロン酸ジイソシアネート(25.2g、0.11 mol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオール(9.25 mL、0.11 mol)、DMF (30 mL)を 500 mL 丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温 (23°C) で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸ジブチルすず)(0.25 g、0.25 mmol)を加えた後、反応混合物を室温 (23°C) で 24 時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、19.5 g (56 %)の *cis*-PU (Iso)を得た (Scheme 2-3)。



Scheme 2-3. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (Iso))

2-2-3-2. ポリウレタン (PPG) (*cis*-PU (PPG))の合成

ポリ(プロピレングリコール)トリレン 2,4-ジイソシアナート末端(72.1 g、28 mmol)、 *cis*-ブテン-1,4-ジオール(2.4 mL、28 mmol)、DMF (30 mL) を 500 mL 丸底フラスコ中 で混合し、窒素置換の後、室温(23°C) で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸ジブチルす ず)(0.01 g、0.1 mmol)を加えた後、反応混合物を室温(23°C) で 24 時間攪拌した。その 後、蒸留水に加えて再沈殿させた。THF で置換したのち、モレキュラーシーブを加え蒸留 水を除去した。得られた重合体を真空乾燥して、60.1 g (80.6 %)の *cis*-PU (PPG)を得た (Scheme 2-4)。



Scheme 2-4. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (PPG))

2-2-3-3. ポリウレタン (MEB) (*cis*-PU (MEB))の合成

1,3-ビス (1-イソシアナト-1-メチルエチル) ベンゼン (13.9g、57 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオール(4.6 mL、57 mmol)、DMF (75 mL) を 300 mL 丸底フラスコ中で混合し、窒素置 換の後、室温 (23°C) で攪拌しながら DBTDL (ジラウリン酸ジブチルすず) (0.02 g, 2.2 mmol)を加えた後、反応混合物を室温 (23°C) で 24 時間攪拌した。その後、蒸留水に加 えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、15.7 g (83%)の *cis*-PU (MEB)を得 た (Scheme 2-5)。



Scheme 2-5. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (MEB))

2-2-3-4. ポリウレタン (DCHM) -A (*cis*-PU (DCHM)-A)の合成

ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(22.4g、85 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオール(6.9 mL、85 mmol)、DMF (300 mL)を丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温(23 ℃)で攪拌しながら DBTDL (ジラウリン酸ジブチルすず)(0.18 g、0.29 mmol)を加
えた後、反応混合物を室温(23℃)で 72 時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿さ せた。得られた重合体を真空乾燥して、21.0 g(72.8%)の *cis*-PU (DCHM)-A を得た (Scheme 2-6)。



Scheme 2-6. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (DCHM)-A)

2-2-3-5. ポリウレタン(DCHM)-B (*cis*-PU (DCHM)-B) の合成

ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(22.4g、85 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオー ル(6.9 mL、85 mmol)、DMF (300 mL)を丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温 (23 ℃)で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸ジブチルすず) (0.18 g、0.29 mmol)を加 えた後、反応混合物を室温(23℃)で72時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿さ せた。得られた重合体を真空乾燥して、26.2 g (90.8 %)の *cis*-PU (DCHM)-B を得た (Scheme 2-7)。



Scheme 2-7. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (DCHM)-B)

2-2-3-6. ポリウレタン (DCHM) -C (cis-PU (DCHM)-C) の合成

ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(89.9g、342 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオ ール(27.9 mL、342 mmol)、DMF (300 mL)を丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、 室温 (23 ℃)で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸ジブチルすず) (0.74g、1.16 mmol) を加えた後、反応混合物を室温 (23 ℃) で 72 時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈 殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、118 g (98.3 %)の *cis*-PU (DCHM)-C を得た (Scheme 2-8)。



Scheme 2-8. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (DCHM)-C)

2-2-4. ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU) の合成

PBU の合成手法を確立するため、①ポリブタジエンのシス体とトランス体が違う場合の合成、②イソシアネート種が違う場合の合成、③原料ポリマーであるポリブタジエンとポリウレタンの比率が違う場合の合成、④ポリブタジエンのシス率が違う場合の合成についてそれぞれ検討した。

2-2-4-1. PBU (Iso) -A の合成

trans-PB (7.84 g, 140 mmol (オレフィン含有量))、*cis*-PU (Iso) (7.84 g, 25 mmol (オレフィ ン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 25 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (144 mg, 0.17 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過 量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得 られた重合体を真空乾燥して、8.6 g (54.9 %)の PBU(Iso)-A を得た (Scheme 2-9)。



Scheme 2-9. Synthesis of PBU (Iso)-A from *trans*-PB and *cis*-PU (Iso) by the polymer scrambling reaction.

2-2-4-2. PBU (PPG) の合成

trans-PB (30.3 g, 550 mmol (オレフィン含有量))、*cis*-PU (PPG) (30.1 g, 8.7 mmol (オレフ ィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 25 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (478 mg, 0.56 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過 量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール(3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。 得られた重合体を真空乾燥して、43.0 g(71.2%)の **PBU(PPG)**を得た(**Scheme 2-10**)。



Scheme 2-10. Synthesis of PBU (PPG) from *trans*-PB and *cis*-PU (PPG) by the polymer scrambling reaction

2-2-4-3. PBU (Iso) -B の合成

High-cis ポリブタジエン(*cis*-PB (150L)) (5.85 g, 110 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (Iso) (0.65 g, 2.1 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 70 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (100 mg, 0.12 mmol) を加え、室温 (23 ℃) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v) に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、1.15 g (17.8 %) の PBU(Iso)-B を得た (Scheme 2-11)。



Scheme 2-11. Synthesis of PBU (Iso)-B from *cis*-PB (150L) and *cis*-PU (Iso) by the polymer scrambling reaction

2-2-4-4. PBU (MEB) -A の合成

High-cis ポリブタジエン (*cis*-PB (150L)) (10.3 g, 190 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (MEB) (10.3 g, 30 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに 加え、THF 200 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (180 mg, 0.22 mmol) を加え、 室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた 後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノー ル (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、9.52 g (46.3 %)の PBU(MEB)-A を得た (Scheme 2-12)。



Scheme 2-12. Synthesis of PBU (MEB)-A, B, and C by changing the feed ratios of *cis*-PB (150L) to *cis*-PU (MEB) in the polymer scrambling reactions

2-2-4-5. PBU (MEB) -B の合成

High-cis ポリブタジエン(*cis*-PB (150L) (14.6 g, 260 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (MEB) (6.26 g, 18 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに 加え、THF 200 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (220 mg, 0.28 mmol) を加え、 室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた 後、室温で6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノー ル (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、6.35 g (30.5 %)の PBU(MEB)-B を得た (Scheme 2-12)。

2-2-4-6. PBU (MEB) -C の合成

High-cis ポリブタジエン(*cis*-PB (150L) (18.5 g, 340 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (MEB) (2.16 g, 6 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加 え、THF 250 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (290 mg, 0.35 mmol) を加え、室 温 (23 ℃) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、 室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノー ル (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、4.86 g (23.5 %)の PBU(MEB)-C を得た (Scheme 2-12)。

2-2-4-7. PBU (DCHM) -A の合成

High-cis ポリブタジエン(*cis*-PB (150L) (10.8 g, 200 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-A (7.00 g, 20 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラス コに加え、THF 200 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (181 mg, 0.21 mmol) を加 え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させ た後、室温で6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノー ル (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、2.43 g (13.6 %)の PBU(DCHM)-A を得た (Scheme 2-13)。



Scheme 2-13. Synthesis of PBU (DCHM)-A, B, C by changing the feed ratios of *cis*-PB (150L), *low cis*-PB (NF35) to *cis*-PU (DCHM)-A in the polymer scrambling reactions

2-2-4-8. PBU (DCHM) -B の合成

*Low-cis*ポリブタジエン (*Low cis*-PB (NF35)) (10.8 g, 200 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-A (7.00 g, 20 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラ スコに加え、THF 200 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (181 mg, 0.21 mmol) を 加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活さ せた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタ ノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、2.79 g (15.7 %)の PBU(DCHM)-B を得た (Scheme 2-13)。

2-2-4-9. PBU (DCHM) -C の合成

Low-cis ポリブタジエン (Low cis-PB (NF35)) (1.54 g, 29 mmol(オレフィン含有量))、cis-PU (DCHM)-A (10.00 g, 29 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フ ラスコに加え、THF 200 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (48 mg, 0.57 mmol) を 加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活さ せた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタ ノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、2.37 g (20.5 %)の PBU(DCHM)-C を得た (Scheme 2-13)。

2-2-5. 反応プロセスによる分子量制御

PBU の分子量低下の要因解明と制御手法の探索を実施するため、①溶媒量の低減検討、② 反応温度を上げることによる原料ポリマーの溶解性向上検討、③市販品 *High-cis* ポリブタ ジエンの精製検討を実施した。

2-2-5-1. PBU (DCHM) -D の合成

High-cis ポリブタジエン (cis-PB (150L)) (10.8 g, 200 mmol(オレフィン含有量))、cis-PU (DCHM)-A (7.00 g, 20 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラス コに加え、THF 100 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (181 mg, 0.21 mmol) を加 え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させ た後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノー

ル (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、2.43 g (13.6 %)の PBU(DCHM)-D を得た (Scheme 2-14)。



Scheme 2-14. Synthesis of PBU (DCHM)-D, E, and F by changing the feed ratio of *cis*-PB (150L) to *cis*-PU (DCHM)-A in the polymer scrambling reactions

2-2-5-2. PBU (DCHM) - E の合成

High-cis ポリブタジエン (*cis*-PB (150L)) (10.8 g, 200 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-A (7.00 g, 20 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラス コに加え、75 °Cで 2 時間撹拌し THF 100 mL に溶解させた。 Grubbs 第 2 世代触媒 (181 mg, 0.21 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテル により触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチ ルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合 溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥 して、9.32 g (52.3 %)の PBU(DCHM)-E を得た (Scheme 2-14)。

2-2-5-3. 市販品 PB 精製と PBU(DCHM)-F の合成

High-cis ポリブタジエン (*cis*-PB (150L)) (15.0 g)をメタノール 1.5L に再沈した後、真空乾燥して不純物を除去した精製 *cis*-PB (150L)を得た。精製 *cis*-PB (150L) (5.4 g, 100 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-A (3.50 g, 10 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 100 mL に溶解させた。Grubbs 第 2 世代触媒 (91 mg, 0.11 mmol)を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥

して、1.80 g (20.2 %)の PBU(DCHM)-F を得た (Scheme 2-14)。

2-2-6. スケールアップ検討

PBU による物性発現機構の解明を実施するため、スケールアップ検討を実施した。

2-2-6-1. 合成 PB を用いた PBU(DCHM)-G, H, I の合成

窒素を充填した重合瓶に、2-2-2-2 にて合成した *cis*-PB -A, C 、*cis*-PU (DCHM)-B、Grubbs 第2世代触媒をそれぞれ Table 2-2 に従い加え、室温(23°C)で3時間撹拌した。

Table 2-2. Amount of *cis*-PB-A, *cis*-PB-C, *cis*-PU (DCHM)-B, and Grubbs catalyst

G	Н	Ι
10.8 g	10.8 g	
(200 mmol)	(200 mmol)	—
		10.8 g
—	—	(200 mmol)
7.0 g	7.0 g	7.0 g
(20 mmol)	(20 mmol)	(20 mmol)
181 mg	18 mg	181 mg
(0.21 mmol)	(0.02 mmol)	(0.21 mmol)
	G 10.8 g (200 mmol) - 7.0 g (20 mmol) 181 mg (0.21 mmol)	G H 10.8 g 10.8 g (200 mmol) (200 mmol) - - 7.0 g 7.0 g (20 mmol) (20 mmol) 181 mg 18 mg (0.21 mmol) (0.02 mmol)

過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノール/ジクロロメ タン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させ た。得られた重合体を真空乾燥して、それぞれ 18.5 g (32.5%)、18.8 g (26.4%)、18.7 g (34.5%)の PBU(DCHM)-G, H, I を得た (Scheme 2-15)。



Scheme 2-15. Synthesis of PBU (DCHM)-G, H, I by changing the feed ratios of *cis*-PB-A and *cis*-PB-C to *cis*-PU (DCHM)-B in the polymer scrambling reactions

2-2-6-2. PBU (DCHM) -J の合成

cis-PB -A (10.8 g, 200 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-C (14.0 g, 40 mmol (オレフィン含有量))を重合瓶に加え、THF 300 mL に溶解させた。等量サンプルを 2 本準備した。 それぞれ、窒素を充填した後、Grubbs 第 2 世代触媒 (37 mg, 0.04 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、2 本を合わせて、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、62.8 g (88.4 %)の PBU(DCHM)-J を得た (Scheme 2-16)。



Scheme 2-16. Synthesis of PBU (DCHM)-J, K by changing the feed ratios of *cis*-PB-A to *cis*-PU (DCHM)-C in the polymer scrambling reactions

2-2-6-3. PBU (DCHM) -K の合成

cis-PB -A (10.8 g, 200 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-C (28.0 g, 80 mmol (オ レフィン含有量))を重合瓶に加え、THF 300 mL に溶解させた。等量サンプルを 2 本準備し た。 それぞれ、窒素を充填した後、Grubbs 第 2 世代触媒 (37 mg, 0.04 mmol) を加え、室 温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、 室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、2 本を合わせ て、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、61.2 g (78.8 %)の PBU(DCHM)-K を得た (Scheme 2-16)。

2-3. 結果と考察

2-3-1. ポリブタジエン (PB) の同定

合成した *trans*-PB の¹H-NMR スペクトル、DSC チャートをそれぞれ Fig. 2-2, Fig. 2-3 に、 分子量、分子量分布を Table 2-4 に示す。その結果、PB の *trans* 体に由来する¹H-NMR ス ペクトルと DSC により、結晶の融解ピークが観察された。数平均分子量、重量平均分子量 はそれぞれ 10 万、23 万であった。



Fig. 2-2. ¹H NMR spectrum of *trans*-PB.



Fig. 2-3. DSC chart of *trans*-PB.

Table 2-4. Number-average molecular weight (M_n) , weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *trans*-PB.

	M _n [kDa]	M _w [kDa]	$M_{ m w}/M_{ m n}$
<i>trans</i> -PB	102	235	2.3

次に、*high cis*-PB-A, B, C, D, E の ¹H-NMR スペクトルを Fig. 2-4 に、GPC 測定により得 られた分子量、分子量分布を Table 2-5 に示す。¹H-NMR スペクトルの結果からそれぞれ PB の合成が確認された。また、触媒量の低減とともに分子量が大幅に増大することが確認 され、触媒量によって分子量を任意に制御可能であることが明らかとなった。



Fig. 2-4. ¹H NMR spectrum of *high-cis*-PB-A.

Table 2-5. Number-average molecular weight (M_n) , weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *high cis*-PB-A, B, C, D and E.

	Gd 触媒量 [ml]	M _n [kDa]	M _w [kDa]	$M_{ m w}/M_{ m n}$
А	1	1 330	2 260	1.7
В	2	1 010	1 150	1.1
С	3	369	803	2.2
D	6	180	509	2.8
E	12	97	318	3.3

2-3-2. ポリウレタン(PU)の同定

2-3-2-1. ポリウレタン (Iso) (*cis*-PU (Iso)) の同定

合成した PU(Iso)の¹H-NMR スペクトルを **Fig. 2-5** に、GPC 測定により得られた分子量、 分子量分布を **Table 2-6** に示す。その結果、イソホロン酸ジイソシアネートを有する PU(Iso) 由来のスペクトルが確認され、*cis*-PU (Iso)の合成を確認した。数平均分子量、重量平均分 子量はそれぞれ 1 700、3 500 であった。



Fig. 2-5. ¹H NMR spectrum of *cis*-PU (Iso).

Table 2-6. Number-average molecular weight (M_n) , weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *cis*-PU (Iso).

	M _n [Da]	M _w [Da]	$M_{ m w}/M_{ m n}$
cis-PU (Iso)	1 700	3 500	2.0

2-3-2-2. ポリウレタン (PPG)) (*cis*-PU (PPG))の同定

合成した PU(PPG)の¹H-NMR スペクトルを **Fig.2-6** に、GPC 測定により得られた分子 量、分子量分布を **Table 2-7** に示す。その結果、ポリ(プロピレングリコール)トリレン 2,4-ジイソシアナート由来の PU (PPG) のスペクトルが確認され、合成を確認した。数平均分 子量、重量平均分子量はそれぞれ 1 700、3 500 であった。



Fig. 2-6. ¹H NMR spectrum of *cis*-PU (PPG).

Table 2-7. Number-average molecular weight (M_n) , weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *cis*-PU (PPG).

	$M_{ m n}$ [Da]	$M_{\!\scriptscriptstyle \mathrm{w}}\left[\mathrm{Da} ight]$	$M_{ m w}/M_{ m n}$
cis-PU (PPG)	14 000	41 000	2.9

2-3-2-3. ポリウレタン (MEB) (*cis*-PU (MEB))の同定

合成した PU(MEB)の¹H-NMR スペクトルを **Fig. 2-7** に、GPC 測定により得られた分子 量、分子量分布を **Table 2-8** に示す。その結果、1,3-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル) ベンゼン由来の PU (MEB) のスペクトルが確認され、*cis*-PU (MEB)の合成を確認した。 数平均分子量、重量平均分子量はそれぞれ 2 800、6 500 であった。



Fig. 2-7. ¹H-NMR spectrum of *cis*-PU (MEB).

Table 2-8. Number-average molecular weight (M_n) , weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *cis*-PU (MEB).

	M _n [Da]	M _w [Da]	$M_{ m w}/M_{ m n}$
cis-PU (MEB)	2 800	6 500	2.3

2-3-2-4. ポリウレタン (DCHM) -A,B,C (cis-PU (DCHM)-A, B, C)の同定

合成した PU(DCHM)の¹H-NMR スペクトルを **Fig. 2-8** に、GPC 測定により得られた分 子量、分子量分布を **Table 2-9** に示す。その結果、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシア ネート由来の PU (DCHM) のスペクトルが確認され、合成を確認した。一方で、分子量に ついては、スケールアップした PU (DCHM) -C において大きな低下が確認された。スケ ールアップ時の高分子量化については、合成プロセスの検討が必要である。(第3章にて検 討)



Fig. 2-8. ¹H-NMR spectra of *cis*-PU (DCHM) -A, B, and C.

Table 2-9. Number-average molecular weight (M_n) , weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *cis*-PU (DCHM)-A, B, C.

	M _n [Da]	Mw [Da]	$M_{ m w}/M_{ m n}$
<i>cis</i> -PU (DCHM)-A	17 000	42 000	2.4
cis-PU (DCHM)-B	47 000	93 000	2.0
cis-PU (DCHM)-C	3 800	5 300	1.4

2-3-3. ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の同定

2-3-3-1. **PBU**(Iso)-Aの同定

Scheme 2-17 に示すように、既報文献を参考に *trans-*PB への *cis*-PU(Iso)の導入について 検討した。 [3-3]。



Scheme 2-17. Synthesis of PBU (Iso) -A by the polymer scrambling reaction between *trans*-PB and *cis*-PU(Iso).

合成した **PBU(Iso)-A** の ¹H-NMR スペクトルを **Fig.2-9** に、GPC 測定により得られた分 子量、分子量分布、及び ¹H-NMR スペクトルのピーク(d)とピーク(f) から式(1)に従い算 出した反応率を **Table 2-10** にそれぞれ示す。

Exchange degree (%) = $\frac{I(f)}{I(d)+I(f)}$ × 100 (%) (1)

GPC 測定の結果、**PBU(Iso)-A**の単一ピークが得られ(**Fig.2-10**)、原料の *trans*-ポリブタジ エン($M_n = 102\ 000;\ M_w/M_n = 2.3$)とポリウレタン($M_n = 1\ 700;\ M_w/M_n = 2.0$)の中間の分子 量が得られた (PBU(Iso)-A ($M_n = 21\ 300;\ M_w/M_n = 1.6$))。

次に、¹H NMR のピーク比から算出(1) した反応率は、69 %であることが明らかとなった。以上の結果から、オレフィンメタセシス反応により、PU が PB 中に分子レベルで共重合されていることが確認された。



Fig. 2-9. ¹H NMR spectra of *trans*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso-A) (blue).



Fig. 2-10. GPC profiles of *trans*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-A (blue).

uegr	degree of exchange in the serunioning reactions between trans TD and CD T C (100)						
No.	Parent polymer	trans-PB :	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b		
		cis-PU/	[Da]	[-]	/ %		
		mol%					
1	<i>trans</i> -PB	-	102 000	2.3	-		
2	<i>cis</i> -PU(Iso)	-	6 000	2.2	-		
3	PBU(Iso)-A	91:9	20 300	2.0	69		

Table 2-10. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *trans*-PB and *cis*-PU (Iso)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-3-2. **PBU**(PPG)の同定

Scheme2-18 に示すように、trans-PB への cis-PU(PPG)の導入について検討した。



Scheme 2-18. Synthesis of PBU (PPG) by the polymer scrambling reaction between *trans*-PB and *cis*-PU(PPG).

合成した PBU (PPG) の¹H-NMR スペクトルを Fig.2-11 に、GPC 測定により得られた分 子量、分子量分布、及び¹H-NMR スペクトルから算出した組み換え反応率を Table 2-11 に それぞれ示す。GPC 測定の結果、PBU(PPG)の単一ピークが得られ(Fig.2-12)、原料の *trans*-PB($M_n = 102\ 000;\ M_w/M_n = 2.3$)と PU (PPG) ($M_n = 13\ 900;\ M_w/M_n = 2.9$)の中間の分子 量が得られた (PBU(PPG) ($M_n = 20\ 600;\ M_w/M_n = 4.4$))。次に、¹H-NMR のピーク比から 算出 (1) した反応率は、98%であることが明らかとなった。以上の結果から、オレフィン メタセシス反応による PB と PU (PPG) の共重合化が確認された。



Fig. 2-11. ¹H NMR spectra of *trans*-PB (black), *cis*-PU(PPG) (green) and PBU(PPG) (blue).



Fig. 2-12. GPC profiles of *trans*-PB (black), *cis*-PU(PPG) (green) and PBU(PPG) (blue).

uegro	degree of exchange in the scrambing reactions between trans-1 D and cis-1 D (11 G)						
No.	Parent polymer	trans-PB	:	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b	
		<i>cis-PU</i> ∕		[Da]	[-]	/ %	
		mol%					
1	<i>trans</i> -PB	-		102 000	2.3	-	
2	<i>cis</i> -PU(PPG)	-		13 900	2.9	-	
3	PBU(PPG)	91:9		20 600	4.4	98	

Table 2-11. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *trans*-PB and *cis*-PU (PPG)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-3-3. PBU (Iso) -B の同定

本項では、**Scheme2-19** に示すように、2-3-3-1, 2-3-3-2 にて合成に用いた *trans*-PB 体と 比較して、タイヤ用途でより汎用的に使用される *cis*-PB を用いて *cis*-PU(Iso))の導入につ いて検討した。 [3-3]。



Scheme 2-19. Synthesis of PBU (Iso) -B by the polymer scrambling reactions between *transcis*-PB and *cis*-PU(PPG).

合成した PBU (Iso) -B の ¹H-NMR スペクトルを Fig.2-13 に、GPC 測定により得られた分 子量、分子量分布、及び ¹H-NMR スペクトルから算出した組み換え反応率を Table2-12 に それぞれ示す。GPC 測定の結果(Fig.2-14)、PBU(Iso)-B の単一ピークが得られ、原料の *cis*-PB($M_n = 102\ 000;\ M_w/M_n = 2.3$)と PU(Iso)($M_n = 1\ 700;\ M_w/M_n = 2.0$)の中間の分子量が得 られた (PBU(Iso)-B ($M_n = 20\ 300;\ M_w/M_n = 2.0$))。次に、 ¹H NMR のピーク比から算出 (1) した反応率は、97%であることが明らかとなった。以上の結果より、オレフィンメタ セシス反応により、high *cis* 構造を有する PB 中にも PU を分子レベルで共重合化できるこ とが確認された。



Fig. 2-13. ¹H NMR spectra of *cis*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-B (blue).



Fig. 2-14. GPC profiles of *cis*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-B (blue).

aegr	degree of exchange in the scrambling reactions between <i>CIS</i> - P b and <i>CIS</i> - P U (ISO)					
No.	Parent polymer	cis-PB	:	$M_{ m n}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b
		<i>cis-PU</i> ∕		[Da]	[-]	/ %
		mol%				
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-		216 000	2.2	-
2	<i>cis</i> -PU(Iso)	-		6 000	2.2	-
3	PBU(Iso)-B	91:9		20 300	2.0	99

Table 2-12. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU(Iso)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-3-4. PBU (MEB) -A, B, C の同定

本項では、Scheme 2-20 に示すように、イソシアネート種が異なるポリウレタン *cis*-PU (MEB) を用いて、*cis*-PB との導入比率を変量し、合成可能か検討した [3-3]。



Scheme 2-20. Synthesis of PBU (MEB) -A, B, C by the polymer scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU(MEB).

合成した PBU (MEB) -A, B, C の¹H-NMR スペクトルを Fig.2-15 に、GPC 測定により得 られた分子量、分子量分布、及び¹H-NMR スペクトルから算出した組み換え反応率を Table2-13 にそれぞれ示す。GPC 測定の結果、PBU(MEB)の単一ピークが得られ(Fig. 2-16)、 原料の *cis*-PB(*M*_n = 216 000; *M*_w/*M*_n = 2.2)と PU(MEB)(*M*_n = 2 800; *M*_w/*M*_n = 2.3)の中間 の分子量が得られた。以上の結果から、オレフィンメタセシス反応により、イソシアネート 種の異なる PU(MEB)においても、PB 中に分子レベルで共重合化することが確認された。 しかし、予想に反して、分子量の低い PU の比率を下げるほど低分子量化し、組み換え反応 率が上昇することが明らかとなった。これは、市販品の PB 中に残存する低分子量成分の存 在を示唆しており、分子鎖の自由度が高く反応性に富む低分子オリゴマー(不純物)の存在



により、このような結果が得られた可能性が考えられる。

Fig. 2-15. ¹H NMR spectra of *cis*-PB (black), *cis*-PU (MEB) (green), PBU (MEB)-A (blue), PBU (MEB)-B (red), and PBU (MEB)-C (purple).



Fig. 2-16. GPC profiles of *cis*-PB (black), *cis*-PU (MEB) (green), PBU (MEB)-A (blue), PBU (MEB)-B (red), and PBU (MEB)-C (purple).

uegn	degree of exchange in the scrambing reactions between CIS-1 D(130L) and CIS-1 O(MED)						
No.	Parent polymer	cis-PB : cis-	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b		
		<i>PU</i> ∕ mol%	[Da]	[-]	/ %		
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	216 000	2.2	-		
2	cis-PU(MEB)	-	2 800	2.3	-		
3	PBU(MEB)-A	86:14	7 600	2.0	67		
4	PBU(MEB)-B	94:6	6 800	2.0	95		
5	PBU(MEB)-C	98:2	12 000	1.6	99		

Table 2-13. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB(150L) and *cis*-PU(MEB)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-3-5. **PBU**(DCHM)-A, B, C の同定

Scheme 2-21 に従い、イソシアネート種が異なる *cis*-PU (DCHM) を用いて、*cis*率の異なる 2 種類の PB、及び PU 比率の異なる 3 種の PBU (DCHM) -A, B, C の合成を実施した。



PBU

Scheme 2-21. Synthesis of PBUs prepared by changing the feed ratios of *cis*-PB and *cis*-PU in the polymer scrambling reactions.

合成した PBU (DCHM) の¹H-NMR スペクトルを Fig. 2-17 に、GPC 測定により得られた 分子量、分子量分布と¹H-NMR スペクトルから算出した反応率を Table 2-14 にそれぞれ示 す。GPC 測定の結果、PBU(DCHM)-A、PBU(DCHM)-B、PBU(DCHM)-C ともに単一の ピークが得られた(Fig. 2-18)。しかしながら、原料の PB(*cis*-PB(150L): M_n = 216 000; M_w/M_n = 2.2, *Low cis*-PB(NF35): 202 000; M_w/M_n =2.2) と PU(DCHM)-A(M_n = 17 000; M_w/M_n = 2.4)対比、各 PBU の分子量は低くなった (PU(DCHM)-A(M_n = 8 000; M_w/M_n = 1.6、PU(DCHM)-B(M_n = 3 600; M_w/M_n = 1.6、PU(DCHM)-C(M_n = 16 000; M_w/M_n = 1.8)。 これは、①溶解性の低い *cis*-PU(DCHM)を用いたことで、PU 内の二重結合の反応性が低下 したこと、②前項でも確認された市販品の PB 内に含まれる低分子量成分の反応性が相対的 に高くなり、組み換え反応により低分子量成分が反応することで分子量低下が更に顕著に なったためだと考えられる。以上の結果から、オレフィンメタセシス反応により、PB の *cis* 率を問わず PU を分子レベルで導入可能であることが確認されたが、PU(DCHM)を用いる 際には、分子量制御に課題が残る結果となった。次項にて、その改良法について検討を実施 した。



Fig. 2-17. ¹H NMR spectra of *cis*-PB (black), *cis*-PU (DCHM) (green), PBU (DCHM)-A (blue), PBU (DCHM)-B (red), and PBU (DCHM)-C (purple).



Fig. 2-18. GPC profiles of of *cis*-PB (black), *cis*-PU (DCHM) (green), PBU (DCHM)-A (blue), PBU (DCHM)-B (red), and PBU (DCHM)-C (purple).

Table 2-14. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU(DCHM)-A

No.	Parent polymer	High cis-	Low cis-	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of
		PB : cis-	PB : cis-			$exchange^{b}$
		<i>PU</i> ∕ mol%	<i>PU</i> ∕ mol%			/ %
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	-	216 000	2.2	-
	<i>Low cis-</i> PB (NF35)	-	-	202 000	2.2	-
2	<i>cis</i> -PU(DCHM)- A	-	-	17 000	2.4	-
3	PBU(DCHM)-A	91:9		8 000	1.6	98
4	PBU(DCHM)-B	-	91:9	3 600	1.6	43
5	PBU(DCHM)-C	-	50:50	16 000	1.8	65

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-4. プロセス変更時のポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の同定

2-3-4-1. PBU (DCHM) -D, E, F の同定

市販品 PB の使用による分子量低下の要因解明と改良方向性の探索を検討するため、Scheme 2-22 に従い、①PB(150L), PU (DCHM)の高濃度化 (THF 量の半減)、②事前加熱による PU (DCHM)の溶解性向上、③PB(150L)の精製と精製後のメタセシス反応についてそれ ぞれ検討を実施した。



PBU

Scheme 2-22. Synthesis of PBUs by changing the feed ratios of *cis*-PB to *cis*-PU in the polymer scrambling reactions.

合成した PBU (DCHM) の¹H-NMR スペクトルを Fig. 2-19 に、GPC 測定により得られた 分子量、分子量分布と¹H-NMR スペクトルから算出した反応率を Table 2-15 にそれぞれ示 す。GPC 測定の結果、PBU(DCHM)-D、PBU(DCHM)-E、PBU(DCHM)-F ともに単一の ピークが得られた(Fig. 2-20)。また、分子量低下を抑制するために実施した①PB、PU (DCHM)の高濃度化 (THF 量の半減)、②事前加熱による PU (DCHM)の溶解性向上、 ③市販品 PB 精製後のメタセシス反応のいずれの手法においても、比較対象である PBU(DCHM)-A(2-3-3-5)対比、高分子量化する傾向にあることが明らかとなり、特に②、 ③においての改善が大きいことが明らかとなった。しかしながら、依然として、PB、PU 対 比低い分子量であることから、次項のスケールアップ検討では、更なる改良のため、ラボで 合成、生成した *cis*-PB-A, C を用いた。



Fig. 2-19. ¹H NMR spectra of *cis*-PB(150L) (black), *cis*-PU (DCHM)-A (green), PBU (DCHM)-D (blue), PBU (DCHM)-E (red), and PBU (DCHM)-F (purple).



Fig. 2-20. GPC profiles of *cis*-PB(150L) (black), *cis*-PU (DCHM)-A (green), PBU (DCHM)-D (blue), PBU (DCHM)-E (red), and PBU (DCHM)-F (purple).

No.	Parent polymer	cis-PB : cis-	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b
		<i>PU</i> ∕ mol%	[Da]	[-]	/ %
1	<i>High-cis</i> -PB	-	216 000	2.2	-
	(150L)				
2	<i>cis</i> -PU(DCHM)-A	-	17 000	2.4	-
3	PBU(DCHM)-D	91:9	9 500	2.0	98
4	PBU(DCHM)-E	91:9	13 000	1.6	97
5	PBU(DCHM)-F	91:9	12 000	1.7	98

Table 2-15. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB(150L) and *cis*-PU(MEB)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-5. スケールアップ時のポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の同定

2-3-5-1. **PBU**(DCHM)-G, H, I の同定

本項では、Scheme 2-23 にしたがって、スケールアップの事前検討を実施するため、反応時 間の低減(24 時間⇒3 時間)、触媒量の低減(前項までの 1/10 等量)について検討を実施 した。また、反応容器についてもスケールアップを念頭に置いた重合瓶に変更した。前項で 得られた検討結果を元に、原料のポリブタジエンにはラボで合成した *cis*-PB を用いた。



PBU

Scheme 2-23. Synthesis of PBUs by changing the feed ratios of *cis*-PB and *cis*-PU in the polymer scrambling reactions.

合成した PBU (DCHM) の¹H-NMR スペクトルを Fig. 2-21 に、GPC 測定により得られた 分子量、分子量分布と¹H-NMR スペクトルから算出した反応率を Table 2-16 にそれぞれ示 す。GPC 測定の結果、PBU(DCHM)-G、PBU(DCHM)-H、PBU(DCHM)-I ともに単一の ピークが得られた(Fig. 2-22)。その結果、PBU の合成が確認されるも、ラボ対比、反応率が 低下する結果となった。これは、用いた PU(DCHM)-C の分子量が前回検討と比較して高 く、攪拌効率が低いことから、PU が十分に溶解できていなかったことが原因であると考え られる。一方、触媒量を 1/10 にした PBU(DCHM)-H は PBU(DCHM)-G 対比、反応率の 低下が確認された。したがって、触媒量により PBU 中の PU の連鎖長を制御できる可能性 があることが示唆された。また、原料の PB の分子量が異なる PBU(DCHM)-G と PBU(DCHM)-I を比較すると、PB の分子量が高い方が得られた PBU の分子量が高くなる ことが明らかとなった。

以上の検討結果から、次項のスケールアップ検討では、原料 PB の高分子量体 (*cis*-PB-A)の使用、原料の PU の溶解性を向上するため分子量を低下させた PU を合成 (*cis*-PU (DCHM)-C) し、原料 PU として用いて PBU 合成検討を実施した。



Fig. 2-21. ¹H NMR spectra of *cis*-PB-A (black), *cis*-PB-C (gray), *cis*-PU (DCHM)-C (green), PBU (DCHM)-G (blue), PBU (DCHM)-H (red), and PBU (DCHM)-I (purple).



Fig. 2-22. GPC profiles of *cis*-PB-A (black), *cis*-PB-C (gray), *cis*-PU (DCHM)-C (green), PBU (DCHM)-G (blue), PBU (DCHM)-H (red), and PBU (DCHM)-I (purple).

degree of exchange in the serunioning reactions between ets i b (1002) and ets i c (1122)					
No.	Parent polymer	cis-PB : cis-	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b
		<i>PU</i> ∕ mol%	[Da]	[-]	/ %
1	<i>High-cis</i> -PB-A	-	1 33 000	2.2	-
	<i>High-cis</i> -PB-C		369 000	2.2	
2	<i>cis</i> -PU(DCHM)-B	-	$4\ 7\ 000$	2.0	-
3	PBU(DCHM)-G	91:9	20 000	1.5	89
4	PBU(DCHM)-H	91:9	16 000	1.3	27
5	PBU(DCHM)-I	91:9	18 000	1.4	94

Table 2-16. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB(150L) and *cis*-PU(MEB)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-3-5-2. **PBU** (DCHM) - J, K の同定

Scheme2-24 に示すように、スケールアップ下で PU 比率の異なる 2 種の PBU (DCHM) -J, K の合成を実施した。また、本項で合成した PBU を第4章「ポリブタジエン-ポリウレ タン共重合体の物性発現機構の解明」の 4-3 にて用いた。



Scheme 2-24. Synthesis of PBUs by changing the feed ratios of *cis*-PB and *cis*-PU in the polymer scrambling reactions.

合成した PBU (DCHM) の¹H-NMR スペクトルを Fig. 2-23 に、GPC 測定により得られた 分子量、分子量分布と¹H-NMR スペクトルから算出した反応率を Table 2-17 にそれぞれ示 す。GPC 測定の結果、PBU(DCHM)-J、PBU(DCHM)-K ともに単一のピークが得られ(Fig. 2-24)、原料の PB($M_n = 1~330~000; M_w/M_n = 1.7$)と PU(DCHM)-C($M_n = 3~800; M_w/M_n =$ 1.4)の中間の分子量が得られた(PBU(DCHM)-J($M_n = 21~300; M_w/M_n = 1.6$)、 PBU(DCHM)-K($M_n = 21~300; M_w/M_n = 1.6$))。次に、¹H NMR のピーク比から算出(1) した反応率は、それぞれ 35%、17%であることが明らかとなった。以上の結果から、オレ フィンメタセシス反応により、PU が PB 中に共重合化されているが、一部ブロック状に残 っている可能性が考えられる。



Fig. 2-23. ¹H NMR spectra of *cis*-**PB-A** (black), *cis*-**PU** (green), **PBU(DCHM)-J** (blue), and **PBU(DCHM)-K** (red).



Fig. 2-24. GPC profiles of *cis*-PB-A (black), *cis*-PU (green), PBU(DCHM)-J (blue), and PBU(DCHM)-K (red).

Table 2-17. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB-A and *cis*-PU (DCHM)-C

No.	Parent polymer	cis-PB	: $M_{ m n}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b
		<i>cis-PU</i> ∕			/ %
		mol%			
1	<i>cis</i> -PB-A	-	1 330 000	1.7	-
2	cis-PU(DCHM)-C	-	3 800	1.4	-
3	PBU(DCHM)-J	91:9	21 300	1.6	35
4	PBU(DCHM)-K	71:29	6 100	1.7	17

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

次に、PUのブロックの構造を推定するため、PB、PUの仕込み比と PBUの反応率、分子量から各 PBUの連鎖長を式(1)~(3)に従い計算した。[2-2, 2-5]

polymerization degreee of PB
$$(DP_{PB}) = \frac{Mn \text{ of } PB}{Molar \text{ mass of } PB_{unit}}$$
 (1)

polymerization degreee of PU $(DP_{PU}) = \frac{Mn \text{ of } PU}{Molar \text{ mass of } PU_{unit}}$ (2)

Average segment length =
$$\frac{DP}{DP \times \frac{I(f)}{I(d) + I(f)} + 1}$$
(3)

結果を Table 2-18 に示す。その結果、PBU(DCHM)-Jと比較して組み換え反応率の低い PBU(DCHM)-K において、ウレタンブロックが大きい可能性が示唆された。

Table 2-18. Average segment length of PB and PU in PBUs calculated from equation (3).

Polymer	PB length	PU length
	(x in Scheme2-24)	(y in Scheme2-24)
PBU(DCHM)-J	2.86	2.26
PBU(DCHM)-K	5.88	3.81

PBUの分子構造の差異による水素結合形成の変化を考察するためFT-IRを測定した結果を Fig. 2-25 に示す。その結果、ウレタン結合のNH伸縮振動に由来するピークが PBU でシフ トすることが明らかとなった。これは、PB により、導入されたウレタンユニットの水素結 合が阻害されるためだと考えられる。一方、ウレタン結合のC=O 伸縮振動に由来するピー クはいずれのサンプルにおいてもほとんど変化しないことが明らかとなった。ウレタン中 の水素結合については、多くの報告がなされており、N-H 中の水素原子は水素結合のドナ ーとしてほとんどが水素結合を形成する一方、アクセプターとなるC=O については、必ず しも全てが水素結合を形成するわけではないことが知られている[2-6]。このことから、PBU 中の PB によって水素結合形成が阻害され、結果として N-H 伸縮振動に由来するピークの み顕著なシフトが確認された結果は妥当であると推察される。


Fig. 2-25. FT-IR spectra of (a) *cis*-PB-A, (b) *cis*-PU (DCHM)-C, (c) PBU(DCHM)-J, and (d) PBU(DCHM)-K.

最後に、DSC を測定した結果を Fig. 2-26 に示す。その結果、原料ポリマーである *High cis*-PB は、 T_g に由来する–107°Cのベースラインシフトと結晶融点 (T_m) に由来する–9°Cのピークが確認された。一方、PU(DCHM)-C についても、67°Cと 161°Cにそれぞれ T_g に由来するベースラインシフトと、ハードセグメント (HS) の融点 (T_m) に由来するポークが確認された。次に、オレフィンメタセシス反応後の PBU (DCHM) -J、PBU (DCHM) -K のDSC チャートに着目すると、それぞれ、PB 由来 T_g の高温へのシフト (PBU (DCHM) - J: -94°C、PBU (DCHM) -K: -91°C) が確認された。これは、共重合された HS を有するウレタンユニットが PB の運動性を拘束するためだと考えられる。また、High *cis*構造に由来する PB の結晶由来のピークは、PBU (DCHM) -J ではブロード状に残る一方で、ウレタン比率の多い PBU (DCHM) -K では消失することが明らかとなった。最後に、PUの HS 由来のピークは PBU (DCHM) -J、PBU (DCHM) -K のいずれにおいても残存しており、ポリウレタンが主鎖中でブロック化し、PBU 内でハードセグメントを維持している可能性が考えられる。

以上の結果、オレフィンメタセシスによる *cis*-PB-A と PU(DCHM)-C の共重合化反応が 確認され、PBU(DCHM)-J、PBU(DCHM)-K の分子構造が同定された。本項で合成した PBU は、第4章にて物性発現メカニズムの検討に用いた。



Fig. 2-26. Top: DSC traces of (a) *cis*-PB-A, (b) *cis*-PU (DCHM)-C, (c) PBU(DCHM)-J, and (d) PBU(DCHM)-K; all traces were recorded during the second heating cycle using a heating rate of 10 ° C min⁻¹. Bottom: enlarged DSC traces around T_g of *cis*-PB-A.

2-3-6. 合成した PBU のまとめ

本章では、原料となる PB や PU の分子設計及び反応条件の変更により種々の PBU の合成を実施した(Table 2-19)。その結果、PB のミクロ構造や PU のイソシアネート種に依らず PBU の合成が可能であることが明らかとなった。また、それぞれの原料ポリマーの仕込み比を変えることで、PB と PU の比率を制御可能であることを見出した。

Table 2-19. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between **PB** and *cis*-**PU**

(
Item	Parent polymer	PB : cis-PU/	$M_{ m n}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of
		mol%	[Da]	[-]	exchange ^b / %
2-3-3-1	PBU(Iso)-A	91(<i>trans</i>) : 9	20 300	2.0	69
2-3-3-3	PBU(Iso)-B	91:9	20 300	2.0	99
	m Mu m			N H O	~
2-3-3-2	PBU(PPG)	91(<i>trans</i>) : 9	20 600	4.4	98
\$6	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	O (N			$- v_{y} O $
2-3-3-4	PBU(MEB)-A	86:14	7 600	2.0	67
2-3-3-4	PBU(MEB)-B	94:6	6 800	2.0	95
2-3-3-4	PBU(MEB)-C	98:2	12 000	1.6	99
\$1		O O O O			$ \bigcirc \bigcirc$
2-3-3-5	PBU(DCHM)-A	91:9	8 000	1.6	98
2-3-3-5	PBU(DCHM)-B	91(<i>low cis</i>) : 9	3 600	1.6	43
2-3-3-5	PBU(DCHM)-C	50(<i>low cis</i>) : 50	16 000	1.8	65

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

次に、合成プロセス変更時による分子設計の可能性と、スケールアップ検討を実施した (Table 2-20)。その結果、PB、PU (DCHM)の高濃度化 (THF 量の半減)、事前加熱によ る PU (DCHM)の溶解性向上、市販品 PB 精製後のメタセシス反応によって、比較対象で ある PBU(DCHM)-A (2-3-3-5)対比、高分子量化可能なことが明らかとなった。また、メ タセシス反応時の触媒量を低減することで、反応率が低下することが明らかとなり、PBU 中の PU の連鎖長を制御できる可能性が示唆された。最後に、スケールアップ検討では、 50g を超えるスケールでの合成に成功した。

Table 2-20. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between **PB** and *cis*-**PU**

\$m	////x./~				
Item	Parent polymer	PB : cis-PU/	$M_{\rm n}^{\rm a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of
		mol%	[Da]	[-]	exchange ^b / %
2-3-4-1	PBU(DCHM)-D	91:9	9 500	2.0	98
2-3-4-1	PBU(DCHM)-E	91:9	13 000	1.6	97
2-3-4-1	PBU(DCHM)-F	91:9	12 000	1.7	98
2-3-5-1	PBU(DCHM)-G	91:9	20 000	1.5	89
2-3-5-1	PBU(DCHM)-H	91:9	16 000	1.3	27
2-3-5-1	PBU(DCHM)-I	91:9	18 000	1.4	94
2-3-5-2	PBU(DCHM)-J	91:9	21 300	1.6	35
2-3-5-2	PBU(DCHM)-K	71:29	6 100	1.7	17

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

2-4. 結語

本章では、ポリブタジエン (PB) の二重結合とブテンジオールを用いた二重結合含有ポ リウレタン (PU) のオレフィンメタセシスによる組み換え反応の活用と制御を検討した。

その結果、イソシアネート種を変更することで、任意のポリウレタン骨格をポリブタジエ ン骨格に分子レベルで導入可能であることを明らかにした。更に、それぞれの原料ポリマー の仕込み比を変えることで、PB と PU の比率を制御可能であることを見出した。これらの 結果から、用途に応じて PU の特性を PB 中で任意に発現させることが期待される(第4章 にて詳細検討)。

技術課題として、市販品の PB を用いた際、当該ポリマーに含まれる不純物や未反応成分 に由来すると推察される大きな分子量低下が明らかとなったが、精製品を用いて合成する ことで改良方向になることを見出し、技術課題の解決の道筋を付けた。

最後に、スケールアップ検討では、メタセシス反応の効率低下に伴う組み換え反応率の低 下が確認された。触媒量を増やすことで改良することが明らかとなっており(第3章に記述)、スケールアップについても技術課題である反応効率低下の改良方向性を見出した。一 方、敢えて組み換え反応率を低く抑えることで、PUをブロック状に組み換え可能であると も捉えることができ、今後用途を踏まえて組み換え反応率の制御も分子設計因子の一つと して検討していきたい。

以上の結果、以下の表に示すように、PB 中の二重結合と二重結合含有ポリウレタンのメ タセシスによる組み換え反応を用いることで、PB 中に多様な形態の PU を導入可能であり、 水素結合部位を導入したエラストマーの創製とその分子設計が可能であることを見出した。



2-5. 参考文献

[2-1] H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda and A. Takahara, Chem. Commun., (2009) 1073-1075.

[2-2] T. Maeda, S. Kamimura, T. Ohishi, A. Takahara and H. Otsuka, Polymer, 55 (2014) 6245-6251.

[2-3] T. Ohishi, K. Suyama, S. Kamimura, M. Sakada, K. Imato, S. Kawahara, A. Takahara and H. Otsuka, Polymer, 78 (2015) 145-153.

[2-4] H. D. Maynard and R. H. Grubbs, Tetrahedron Lett., 40 (1999) 4137-4140.

[2-5] H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda and A. Takahara, Chem. Commun., (2009) 1073-1075.

[2-6] R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, Macromolecules, 3 (1970) 579-583.

第3章

ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の 構造解析

3-1. 緒言

3-1-1. 散乱によるポリウレタン(PU)の構造解析

ポリウレタン(PU)は 1-4-1 にて既述したように、発泡ウレタン、クッション材、ゴム製 品、合成皮革、接着剤、ペイント、繊維など多様な用途で使用されており、年間 800 万トン が生産され、現在も年 4~5 %の割合で増加している[3-1]。従って、PU の原料であり、か つ多様な性質の制御に対して重要な因子であるジオールとイソシアネートの分子設計に関 する研究と並行して、PU の構造解析に関する研究も盛んに行われてきた。PU は、Fig3-1 [3-2]に示すようにウレタン結合が多点で水素結合を形成するため、ハードセグメント (HS) ドメインを形成することが知られている。この HS とソフトセグメント (SS) の設計 により物性が大きく変化することから、PU 中の HS に着目した構造解析が盛んに研究され ている。



Fig3-1. Hydrogen bonds network through condensation between the amine groups and carboxyl groups in urethane linkages. [3-2]

例えば、Bonart らは、ポリウレタンの HS と SS の挙動を X 線広角散乱(WAXS) と X 線 小角散乱(SAXS)を用いて観察した[3-3~3-6]。その結果、ウレタン結合のパッキングに よって、HS が生じ、HS 内部ではラメラやシート状のミクロな HS を形成していることを 報告している(Fig. 3-2(a))。更に、変形下では、SS から伝達される力が HS に伝わり配向 することで、HS の構造が変化することを見出している。更に、Van Bogart、Koberstein、 Stein らは、SAXS による解析の結果、コイル状のモデルによって PU の HS のシークエン スを説明できると報告している(Fig. 3-2 (b))[3-7, 3-8]。これらの報告では、2 ユニットから 4 ニットからなるミクロな HS が繰り返しパッキングした構造を提唱しており、ラメラ状の ミクロな HS が水素結合の形成に伴い凝集体を生成することによって、マクロな HS ドメイ ンを形成していることを示唆している。



Fig. 3-2. Hard segment packing model: (a) extended-sequence model of Bonart et al [3-3~3-5]. (b) coild-sequence model of Koberstein and stein. [3-9]

Koberstein らは、SAXS と中性子小角散乱 (SANS) を組み合わせて、HS ドメインを形成す るミクロな HS の厚みを算出し、HS と SS からなる PU の詳細な構造解析を実現している [3-9]。一方で、Saito、Cameron らは、SAXS 測定と球体モデルと Debye-Buche model を組 み合わせた解析モデルを用いることで、複数のミクロ HS から形成される HS ドメインの構 造解析を実現し、アニーリング処理による構造変化について報告している (**Fig. 3-3**) [3-10~3-11]。



Fig. 3-3. Schematic picture of the structure development of the HS domain in polyurethane at various temperature in a simplified two-dimensional model [3-10]

変形時の HS の構造変化についても多くの報告がなされており、Cooper らは、伸長によ る PU の HS と SS の配向を伴う構造変化について報告しており[3-12~3-13]、HS の配向 は、HS を形成する PU の連鎖長に影響されて、大きく変化することを見出した。Lee らは、 SAXS とフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を組み合わせた構造解析を実施することで、伸 長による HS の配向時の化学構造変化をより詳細に解析している[3-14]。Takahara らは、 更に詳細な化学構造の変化を解析するため、X 線吸収微細構造 (XAFS)を組み合わせて元 素レベルの構造変化について報告している (**Fig. 3-4**) [3-15]。



Fig. 3-4. Structural image of polythiourethane at uniaxial elongation [3-15]

しかし、これらの構造解析は、多くがシンプルな分子構造の PU に対して実施したもので あり、エラストマーとの複合体中での HS の構造変化については、明らかとなっていない。 そこで、本章では、第 2 章で重合手法を確立したポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU)について、重水素化した PBU (*d*-PBU))を合成し、原子間力顕微鏡 (AFM)、SAXS、

SANS を組み合わせることで、**d-PBU**中の HS に着目した構造解析を検証した。特に、SANS においては、重水素化した PB と軽水素から成る PU 間にコントラストを付けることができ るため PB と PU の分離が可能となり、**PBU**中の HS の詳細な構造解析が可能となること が期待される。構造解析モデルは既報の PU の解析モデルをベースにして構築した。最後 に、伸長下での HS ドメインの構造変化(犠牲破壊)とエネルギー散逸の関係について解析 を実施し、本研究の目的であるエネルギー散逸の歪み依存性を制御するための分子構造因 子の解明について検証した。本章の実施事項を以下に示し、順に記述する。

- 1. 重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (*d*-PBU) の合成
- 2. AFM 観察、SAXS 測定、SANS 測定
- 3. 解析モデルを活用した *d*-PBU 中の HS ドメインの詳細構造解析
- 4. HSドメインの崩壊(犠牲破壊)とエネルギー散逸の関係

3-2. 実験

<u>3-2-1</u>. 試薬・評価法

ジクロロメタン (脱水)、Gd-(HMDS)₃ (トリス (ビス) トリメチルシリルアミド) ガド リニウム、3-ベンジルインデン、水素化ジイソブチルアルミニウム (DIBAL) は関東化学株 式会社から購入した。メチルアルミノキサン (MMAO-3A(hex)) は東ソーファインケム株 式会社から購入した。ジエチルアルミニウムクロリド (DEAC)、イソプロパノール、シク ロヘキサン (Chex)、ジメチルホルムアミド (DMF,99.5%)、テトラヒドロフラン (THF, 99.9%)) はキシダ化学株式会社から購入した。重水素化 1,3-ブタジエンは太陽日酸株式会 社から購入した。Grubbs 第 2 世代触媒、トリス (ヒドロキシメチル) ホスフィン (THP) はシグマアルドリッチ株式会社から購入した。ジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、 ジラウリル酸ジブチルすず (DBTDL) は東京化成工業株式会社から購入した。重クロロホ ルム溶液 (0.5wt% TMS 含有)、重ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 (0.5wt% TMS 含 有) は関東化学株式会社から購入した。

¹H NMR は Bruker 社製 AVANCE III HD500 (500 MHz) spectrometer を使用し、3-2-2-2 については重 DMSO (0.5wt% TMS 含有) 中、3-2-2-3、3-2-2-4、3-2-2-5 ついては重ク ロロホルム (0.5wt% TMS 含有) 中で測定した。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測 定は、UV-vis 検出器、ガードカラム (TOSOH TSK guard column Super H-L)と3つの分 離カラム(TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, 2500)を使用した TOSOH HLC-8320 GPC system を用いて測定した。0.6 ml/min の THF を移動相として使用した。分子量は、ポリ スチレンスタンダード ($M_n = 4430 - 3242000; M_w/M_n = 1.03 - 1.08$)を用いて、算出した。 示差走査熱量(DSC)測定は、EXSTAR6000 DSC (Seiko Instruments Inc.)を用いて、窒素 雰囲気下、10℃/min の昇温速度で測定した。サーモグラムは2回目の昇温カーブから分析 され、ガラス転移温度(T₂)はベースラインのシフトから算出した。原子間力顕微鏡(AFM) による観察はオックスフォード・インスツルメンツ製の MFP-3D を用いて実施した。カン チレバーはオリンパス株式会社製の OMCL-AC160TS-R3 を用いて、フェイズイメージは AC モードによって得られた。サンプルはスライサーによってカットした断面を使用した。 X線小角散乱(SAXS)は、リガク株式会社製の NANO-Viewer system を使用した。波長は 0.1541 nm、サンプル-検出器間の距離は 1171 nm に調整し、検出器として Pilatus 100k を 使用した。 サンプルは厚さ 1mm にプレスしたシートを使用した。 中性子小角散乱 (SANS) は、Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)の BL15 (TAIKAN) を使用して 測定した[3-16]。 サンプルは厚さ 1mm にプレスしたシートを使用した。 **d-PBU** 中のウレタ ンユニットの構造解析は Hard sphere model、Disc model、Debye-Buche model を組み合わ せて実施した。

3-2-2. 重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (*d-*PBU)の合成

3-2-2-1. 重水素化ポリブタジエン(*d*-PB)の重合

(Gadolinium (Gd) 触媒の調製)

グローブボックス内で Gd-(HMDS)₃ (31.9 mg,50 mmol)、3-ベンジルインデン (11.5 mg, 100 mmol)、DIBAL (2.5 ml, 2.5 mmol)をバイアル瓶に混合し、室温で 24 時間静置した。 MMAO-3A(hex)(20.0 ml, 15 mmol)を加え、6 時間静置した後、DEAC (0.1 ml, 100 µ mol) を加え、触媒溶液とした。

(重水素化ポリブタジエン (*d***-PB**)の重合)

重水素化 1,3-ブタジエンをシリカゲルとアルミナカラムで精製した後、窒素置換した重合 瓶中で、精製重水素化 1,3-ブタジエン(10.0 g, 184.8 mmol)をシクロヘキサン(73 g)に充填 した。Gd 触媒溶液 1.8 mL を加え、50°Cで 2 時間攪拌した。触媒溶液は、イソプロパノー ルによって反応を停止させ、イソプロパノール中に加えて再沈殿させた。これらを 4 回繰 り返し、混合して真空乾燥して、33.6 g (84%)の *d*-PB を得た (Scheme 3-1)。



deuterated-PB (d-PB)

Scheme 3-1. Synthesis of deuterated polybutadiene (*d*-PB).

3-2-2-2. ポリウレタン (DCHM) -D (cis-PU (DCHM)-D)の合成

ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(44.9g、340 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオ ール(27.9 mL、340 mmol)、脱水DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド)(300 mL)を丸底 フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温(23 °C)で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸 ジブチルすず)(0.74 g、0.78 mmol)を加えた後、反応混合物を室温(40°C)で96 時間攪拌 した。その後、蒸留水に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、109.7 g (93 %)の *cis*-PU (DCHM)-D を得た (Scheme 3-2)。



Scheme 3-2. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (DCHM)-D)

3-2-2-3. *d*-PBU-1 の合成

3-2-2-1 で合成した *d*-PB (12.3 g, 114 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-D (0.79 g, 1.1 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 100 mL に溶解させた。 Grubbs 第2世代触媒 (13 mg, 0.015 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で6 時間 攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノー ル/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加え て再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、11.1 g (85 %)の *d*-PBU-1 を得た (Scheme 3-3)。



Scheme 3-3. Synthesis of *d*-PBU (DCHM)-1, 2, and 3 by changing the feed ratios and catalyst contents in the polymer scrambling reactions.

3-2-2-4. **d-PBU-2**の合成

3-2-2-1 で合成した *d*-PB (8.5 g, 78.7 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-D(0.54 g, 0.75 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 100 mL に溶解させた。Grubbs 第 2 世代触媒 (67 mg, 0.077 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間撹拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、8.0 g (88 %)の *d*-PBU-2 を得た (Scheme 3-3)。

3-2-2-5. *d*-PBU-3 の合成

3-2-2-1 で合成した *d*-PB (6.8 g, 63 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (DCHM)-D (2.18 g, 0.3 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 100 mL に溶解させた。 Grubbs 第2世代触媒 (55.7 mg, 0.066 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間撹拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で6時間撹拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、7.0 g (79 %)の *d*-PBU-3 を得た (Scheme 3-3)。

3-2-3. *d*-PBU のサンプル作製

1wt%のジクミルパーオキサイドを 65℃に加熱したオープンロール (小平製作所株式会社 製) 中で配合した。その後、160℃で 60 分間プレスし、厚さ 1mm のゴムシートを得た。

3-2-4. AFM 観察

AFM による観察は MFP-3D を用いて実施した。カンチレバーはオリンパス株式会社製 の OMCL-AC160TS-R3 を用いて、フェイズイメージは AC モードによって得られた。サ ンプルはスライサーによってカットした断面を使用した。

3-2-5. SAXS 測定

SAXS は、リをガク株式会社製の NANO-Viewer system を使用した。波長は 0.1541 nm、 サンプル-検出器間の距離は 1171 nm に調整し、検出器として Pilatus 100k を使用した。サ ンプルは厚さ 1mm にプレスしたシートを使用した。

3-2-6. SANS による構造解析

SANS は、Japan Proton Accelerator Research Complex (J-PARC)の BL15 (TAIKAN) を 使用して[3-16]に従い、室温で測定した。伸長時の測定は、初期長 20 mm, 引張速度 40 m m/min で伸長し、50, 100, 150 %に到達したら、それぞれの歪みで 3 min 静置しながら実 施した。

(3-3)

3-2-7. ヒステリシスロス解析

ヒステリシスロス解析は、島津製作所株式会社製 Auto Graph AG-X plus を用いて室温で 測定した。ロードセルは 5 kN を使用し、40 mm/min で実施し、50%、100%、150%のヒ ステシスループを測定した。1 mm シートを ISO 37-4 のダンベル形状に打ち抜き、ヒステリ シスロスは以下の式(3-1, 3-2, 3-3)に従い Load と Unload のエネルギー密度から計算した。

 $Hysteresis loss (W_{dissipation}) = W_{stored} - W_{unload}$ (3-1)

$$W_{\text{stored}}(\varepsilon) = \int_{0}^{\varepsilon} \sigma_{load}(\varepsilon') d\varepsilon'$$
(3-2)

 $W_{\text{unload}}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{\text{unload}}(\varepsilon') d\varepsilon'$

3-3. 結果と考察

3-3-1. 重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(*d*-PBU)の同定

Scheme 3-3 に従い、触媒量及び重水素化 PB と PU 比率を変えた 3 種の *d*-PBU(DCHM) -1, 2, 3 の合成を実施した。

合成した *d*-PBU の¹H-NMR スペクトルを Fig.3-5 に、GPC 測定により得られた分子量、 分子量分布と¹H-NMR スペクトルから式 3-4 に従い算出した反応率を Table 3-1 にそれぞ れ示す。

Exchange degree (%) = $\frac{I(b)}{I(a)+I(b)} \times 100$ (%) (3-4)

¹H-NMR スペクトルから、それぞれ、触媒変量によるウレタン連鎖長違い(*d*-PBU-1 vs. *d*-PBU-2)、ポリブタジエン、ポリウレタンの比率変量によるウレタン導入違い(*d*-PBU-2 vs. *d*-PBU-3)の*d*-PBUの合成がそれぞれ確認された。組み換え反応率は*d*-PBU-1,2,3それ ぞれ 54 %,83 %,85 %となり、触媒量増加に伴いPBとPUの組み換え反応が促進された。 一方、GPC 測定の結果、*d*-PBU-1,2,3ともに単一のピークが得られたが(Fig.3-6)、*d*-PBU-1対比、*d*-PBU-2,3の分子量が低い結果となった。これは、触媒量を大幅に増加させたた め、組み換え反応率の向上とともに、重水素化ポリブタジエンの残渣(低分子量成分)とも 反応してしまったためだと考えられる。

Table 3-1. *d*-PB/*cis*-PU ratio, D/H ratio, number average molecular weight, and the degree of exchange in the scrambling reactions between *d*-PB and *cis*-PU

No.	Polymer	Structural image	<i>d</i> -PB :	D : H /	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of
			<i>cis</i> -PU/	mol%			exchange ^b / %
			mol%				
1	d-PB		-	-	232 000	2.5	-
2	cis-PU		-	-	107 000	2.4	-
	(DCHM)-D				107 000		
3	<i>d-</i> PBU-1	••••••	99:1	95:5	115 000	1.6	54
4	<i>d</i> -PBU-2	••••••••	99:1	95:5	24 000	1.5	83
5	<i>d</i> -PBU-3	••••••••	95 : 5	80:20	21 000	1.7	85

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H-NMR [10].



Fig. 3-5. ¹H NMR spectra of *cis*-PU (DCHM)-D (green), *d*-PBU-1 (blue), *d*-PBU-2 (red), and *d*-PBU-3 (purple).



Fig. 3-6. GPC profiles of *d*-PB (black), *cis*-PU (DCHM)-D (green), *d*-PBU-1 (blue), *d*-PBU-2 (red), and *d*-PBU-3 (purple).

3-3-2. 重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の AFM 観察

AFM 観察結果を Fig.3-7 に示す。色が濃い部分は周囲より位相遅れが小さい(硬い)領域 を示しており、**d**-PB では確認されないことから、**d**-PBU 中のウレタンユニットの水素結合 の形成からなる凝集体(HS ドメイン)を示していると考えられる。数値は、HS ドメイン の粒径に相当し、クロスセクションプロファイルの 10 個の平均値から算出した。算出の結 果、**d**-PBU1, 2, 3 の HS ドメインのサイズは、それぞれ 101 nm, 55 nm, 31 nm であること が明らかとなった。組み換え反応率の異なる **d**-PBU-1 と **d**-PBU-2 を比較すると、組み換 え反応率の低い **d**-PBU1 の方が、HS ドメインサイズが増加することが明らかとなった。一 方、ウレタンユニットの導入量の異なる **d**-PBU-2 と **d**-PBU-3 を比較すると、予想に反し て、ウレタンユニットの導入量の多い **d**-PBU-3 の方が、HS ドメインサイズが小さくなり、 かつ均一な HS ドメインを形成することが示唆された。水素結合の形成に伴う HS ドメイン の構造が異なると考えられるため、散乱による詳細な構造解析を次項以降で検討した。



Fig.3-7. AFM images for *d*-PB and *d*-PBUs. Dark area means the rigid region that relates to the hard segment (HS) domain of rubber samples. ^aValues in parentheses refer to the average large-domain size calculated from cross section profiles of these images.

3-3-3. ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体(PBU)の散乱解析

3-3-3-1. 未伸長時の SANS 測定結果

Fig. 3-8 に *d*-PB 及び *d*-PBU の SANS 測定結果を示す。その結果、全てのサンプルにお いて、小角側(low q側)に強い散乱が観察された。これは、測定に用いた *d*-PB 及び *d*-PBU がジクミルパーオキサイドによって架橋されているため、不均一な架橋構造を有して いるためだと考えられる。一方、*d*-PB 対比のプロファイルの差異に着目すると、*d*-PBU-1 は、大きな HS ドメインに由来すると推察される小角側の散乱強度の増加が確認された。 これは、組み換え反応率が低くウレタンの連鎖長が長いため、多点での水素結合の形成を 伴い HS ドメインのサイズが大きくなるためだと考えられる。

一方、ウレタンユニットの導入量の異なる **dPBU-2 と dPBU-3** を比較すると、AFM と同様に予想に反して、ウレタンユニットの導入量の多い **dPBU-3** の方が、High-q側へピークシフトすることが確認された。HS ドメインの詳細な構造解析を実施するため、今回の qの範囲でピークが確認される **d-PBU-2 と d-PBU-3** について、次項にて解析モデルを活用したフィッティングによる解析を検討した。



Fig. 3-8. SANS profiles of *d*-PB (black), *d*-PBU-1 (red), *d*-PBU-2 (blue), and *d*-PBU-3 (light blue).

3-3-3-2. フィッティングによる構造解析

[3-10], [3-11]を参考に PU の HS ドメインの構造解析を、Hard sphere model と Debye-Buche model を組み合わせたモデルを用いて検討した(Fig,3-9、式 3-5)。P(q) (式 3-6)は、 ガウス関数(N(R),式 3-7)、F(q)(式 3-8)によって与えられる球の関数を示し、HSド メインを形成するミクロな HS を定義する。S(q)(式 3-9)は、Percus-Yevick 式であり、G(x)は式 3-10 によって得られ、複数のミクロな HS からなる HS ドメインを定義する。Debye-Buche 関数 (式 3-1)中の ど、Iincはそれぞれサイズの不均一性とインコヒーレント散乱を示 す。P(q)(式 3-6)中の $\Delta \rho$ と Ra はそれぞれ、コントラストと球の半径を示す。Percus-Yevick 式 (式 3-9) 中の ϕ と R_H はそれぞれ HS ドメインの体積分率と HS ドメインのサイ ズを示す。

[Point]



formularization of fitting function by mixing 1 and 2

$$I(q) = I_0 \left[P(q, R) S(q, R_H, \phi_H) + D(q, \xi) \right]$$

= $I_0 9(\Delta \rho)^2 v^2 \left[\frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \left[1 + \frac{24\phi_H}{2qR_H} G(2qR_H) \right]^{-1} + \frac{1}{(1+q^2\xi^2)^2}$

Fig. 3-9 Summary of fitting model for SANS profiles of PBUs.

$$I(q) = I_0 P(q) S(q) + \frac{I_1}{(1+q^2\xi^2)^2} + I \text{inc}$$
(3-5)

$$P(q) = \int_0^\infty N(R) F(q) dR \tag{3-6}$$

$$N(R) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{R-R_a}{2\sigma^2}}$$
(3-7)

$$F(q) = 9\Delta\rho^2 (\frac{3}{4}\pi R_a^{-3})^2 (\frac{\sin(qR_a) - qR_a\cos(qR_a)}{(qR_a)^3})^2$$
(3-8)

$$S(q) = 1 + \left(\frac{24\varphi}{2qR_{H}}\right) G(2qR_{H})$$

$$(3-9)$$

$$2qR_{H}=x \ge \bigcup \prec,$$

$$G(x) = \frac{\alpha}{x^{2}} (sinx - xcosx) + \frac{\beta}{x^{3}} (2xsinx) + (2 - x^{2})cosx - 2)$$

$$(3-10) + \frac{\gamma}{x^{5}} (24 - x^{4}cosx + (12x^{2} - 24)cosx + (4x^{3} - 24x)sinx)$$

$$\alpha = \frac{(1+2\varphi)^{2}}{(1-\varphi)^{4}}$$

$$(3-10(a))$$

$$\beta = \frac{-6\varphi(1+0.5\varphi)^{2}}{(1-\varphi)^{4}}$$

$$(3-10(b))$$

$$\beta = \frac{\varphi}{(1-\varphi)^4} \tag{3-10(b)}$$

$$\beta = \frac{\varphi}{2}\alpha \tag{3-10(c)}$$

本モデルを用いて SANS プロファイルのフィッティングを実施した結果を Fig. 3-10 に、 フィッティングパラメータを Table 3-2 にそれぞれ示す。その結果、PU と同様に、 d-PBU 中のウレタンユニットの水素結合形成に伴うミクロな HS (Ra) と複数の HS からなる HS ドメイン (R_H) が存在することが確認された。 d-PBU-2 と d-PBU3 のミクロな HS のサイ ズを比較すると、ウレタンユニットの導入量の多い d-PBU3 の方が小さいことが明らかと なった (d-PBU-2: 2.05 nm, d-PBU3: 0.58 nm)。従って、ウレタンユニットの導入量を増や すことで形成される水素結合量が多くなり、結果として、ウレタンユニットの密度が高くな りミクロな HS サイズの低下に繋がると推察される。更に、複数のミクロな HS からなると 推察される HS ドメインのサイズ (R_H) も同様に d-PBU3 の方が小さいことが明らかとな った (d-PBU-2: 54.0 nm, d-PBU3: 29.4 nm)。3-3-2 における AFM 観察により得られた HS ドメインサイズ (d-PBU-2: 55 nm, d-PBU3: 31 nm) とほぼ同等の値を示すことから、SANS プロファイルから得られた複数のミクロな HS からなる HS ドメインのサイズ (R_H) が、 AFM 観察で確認される HS ドメインに相当することが示唆され、d-PBU 内のウレタンユニ ットが水素結合を形成して、ミクロな HS が複数凝集する HS ドメインとなることが証明さ れた。



Fig. 3-10. SANS profiles of *d*-PBU-2 and *d*-PBU-3. (open: data, line: fitting result).

		-	
	d-PBU2	d-PBU3	
I_0	338.5	5060.1	
Δho	1.37E-06	2.62E-06	
<i>R</i> a [nm]	2.05	0.58	
<i>R</i> _H [nm]	53.95	29.42	
ϕ	0.274	0.310	
I_1	1856.1	1130.4	
ξ	160.4	194.8	
Σ	18.63	7.87	
<i>I</i> _{inc}	0.078	0.175	

Table 3-2. Fitting parameters and structural images of *d*-PBU2 and *d*-PBU3.



次に、更なる詳細構造解析のため、フィッティングモデルの修正を検討した。**Fig.3-10**中 の *d*-PBU3 のフィッティング結果に着目すると、High-*q*側で若干の散乱プロファイルから のずれが確認される。そこで、[3-9] を参考にして、式 3-5 から式 3-11 にフィッティング 式を変更し、更に *d*-PBU3 については式 3-8 から式 3-12 のように、ミクロな HS の定義を 球のモデルからディスク状のモデルに変更した。

$$I(q) = I_0 P(q)_{PBU2,PBU3} + \frac{I_1}{(1+q^2\xi^2)^2} + Iinc$$
(3-11)

$$F(q,u)_{\text{PBU3}} = \Delta \rho \left(\pi R_d^2 L_d \right) \cdot \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} \frac{\sin(quL_d/2)}{quLd/2} \frac{2J_1(q\sqrt{1-u^2}R_d)}{q\sqrt{1-u^2}R_d} du$$
(3-12)

本モデルを用いて SANS プロファイルのフィッティングを実施した結果を Fig.3-11 に、フ ィッティングパラメータを Table 3-3 にそれぞれ示す。その結果、球のモデルをディスク状 のモデルに変更することで、*d*-PBU3 の High-*q*側のフィッティング精度が向上することが 明らかとなった。従って、ウレタンユニットの導入量の増加によって、水素結合の形成が促 進され、ミクロな HS の形状がディスク状の構造へと変化し、ラメラが折りたたまれるよう な構造の HS ドメインを形成することが示唆された。この結果は、既報の PU の HS ドメイ ンの内部構造 [3-9, 3-17] に関する報告とも齟齬がない結果であり妥当な結果だと考えら れる。以上の結果、フィッティングモデルを複数組み合わせることで、*d*-PBU3 中のミクロ な HS の構造と、水素結合の形成に伴い複数のミクロな HS が凝集して生成する HS ドメイ ンの形成メカニズムが明らかとなった。



Fig. 3-11. SANS profiles of *d*-PBU-2, **3** by using another fitting model (open: data, line: fitting result).

	d-PBU2	d-PBU3
$\Delta \rho$	5.67E-06	5.65E-06
<i>R</i> a [nm]	6.38	
<i>R</i> d [nm]		2.93
L _d [nm]		0.35
I_1	1856.1	1130.4
ک ر	184.3	194.9
Σ	16.08	912
$I_{ m inc}$	0.087	0.175
Structural Image	$\xrightarrow{2R_{\rm H}}$	HS domain $2R$

Table 3-3. Fitting parameters and structural images of *d*-PBU2 and *d*-PBU3 by using another fitting model

3-3-3-3. SAXS 測定結果との比較

d-PBU-2、d-PBU3 について SAXS を測定した結果を **Fig. 3-12** に示す。その結果、PB の重水素化によりウレタンユニット部分の構造のみに着目した解析が可能な SANS と比較 して、コントラストが低くなることが明らかとなった。しかし、SANS と同様にウレタン ユニットの導入量を増加することで、ショルダーが High q 側にシフトする傾向が確認さ れた。グラフ内の数値は各プロファイルの傾きを示しているが、SAXS と SANS で同様の 傾向を示していることが確認された。従って、コントラストが低いものの SANS と同様の 構造をとらえられていると考えられる。そこで、**Fig. 3-9**、式 3-5 と同様の手法でフィッテ ィング解析を実施した結果を **Fig. 3-13** に示す。その結果、SAXS についても良好なフィッ ティング結果が得られることが判明した。

以上の結果、SAXS プロファイルにおいても *d*-PBU-2 と *d*-PBU-3 における同様の構造 の差異が確認されたが、重水素と軽水素間での寄与分離が可能で、結果としてコントラス トの高い SANS による構造解析の方が *d*-PBU 中の HS ドメインの詳細な構造解析に優れ ていることが明らかとなった。



Fig. 3-12. SAXS profiles (upper) and SANS profiles (lower) of *d*-PBU-2 and *d*-PBU-3.



Fig. 3-13. SAXS profiles and SANS profiles of *d*-PBU-2 and *d*-PBU-3. (open: data, line: fitting result).

3-3-3-4. 準動的 SANS 測定結果とフィッティングによる構造解析

本項では、エネルギー散逸の源になることが期待されるウレタンユニットの水素結合の 形成からなる HS ドメインの犠牲破壊を証明するため、 *d***-PBU3** を準動的に伸長しながら SANS 測定し、伸長時の HS ドメインの構造変化について検証した。十分な露光時間を確保 するため、50, 100, 150 %に到達したら、それぞれの歪みで3 min 静置しながら実施した。 測定した結果を伸長方向と平行方向(x)と伸長方向と垂直方向(y)に対してそれぞれ積分 し、得られた SANS profile を Fig. 3-14 に示す。また、Fig. 3-9、式 3-5 と同様の手法により フィッティング解析して得られた HS ドメインのサイズ (R_H) の伸長に対する変化を Fig. 3-15 に示す。その結果、100%以上の大変形下で、HS ドメインのサイズが変化することが 明らかとなり、伸長方向に小さくなり、伸長方向と垂直方向に対してはほとんど変化しない ことが明らかとなった。Table 3-3 に示すように、ウレタンユニットの導入量の多い d-PBU3 中では、ディスク状の構造を有する複数のミクロな HS が、ラメラが折りたたまれるように して HS ドメインを形成すると考えられる。従って、Fig. 3-15 の構造イメージに示すよう に、HSドメイン内部のミクロな HSを繋ぐ水素結合が伸長により犠牲破壊し、ディスク状 の HS が剥がれるような構造変化を生じると推察される。結果として、伸長方向と伸長方向 と垂直方向に対する異方性のある構造変化を生じ、伸長方向の HS ドメインのサイズが小さ くなり、伸長方向と垂直方向にはほとんど変化しなかったと考えられる。



Fig. 3-14. SANS profiles of *d*-**PBU-3** under deformation. (left: x direction, right: y direction) (open: data, line: fitting result).



Fig. 3-15. R_H of *d*-PBU-3 under deformation. (red circle: x direction, blue square: y direction).

3-3-3-5. ヒステリシスロスとの関係

次に、3-3-3-4 で得られた HS ドメイン内部の複数のミクロな HS を繋ぐ水素結合の伸長 による犠牲破壊に起因すると推察される伸長方向に対する HS ドメインサイズの変化とエ ネルギー散逸(ヒステリシスロス)の歪み依存性の関係を Fig.3-16 に示す。その結果、HS ドメインサイズとヒステリシスロスの間に非常に良い相関関係があることが明らかとなっ た。従って、HS ドメイン内部のミクロな HS を繋ぐ水素結合の伸長による犠牲破壊がヒス テリシスロスを発現する可能性が示唆され、ゴム中にウレタン結合を導入することで、低変 位下で低いヒステリシスロスを発現し、大変形下で水素結合の犠牲破壊に伴い大きなヒス テリシスロスを発現するエネルギー散逸の歪み依存性の制御が可能であることが明らかと なった。



Fig. 3-16. Relationship between R_H at 0 %, 50 %, 100 %, and 150% and hysteresis loss at 20 %, 50 %, 100%, and 150% in *d*-PBU-3.

3-4. 結 語

本章では、重水素化ポリブタジエン(*d*-PB)を合成し、ポリウレタン(PU)とのメタセ シス反応によりウレタンの連鎖長と導入量の異なる3種類の重水素化 PBU(*d*-PBU)を合成 した。初めに、AFM 観察を実施したところ、導入したウレタンユニットに由来すると推察 されるハードセグメント(HS)ドメインが観察された。

次に中性子小角散乱 (SANS) による構造解析を検討した。SANS プロファイルから主鎖 中に導入されたウレタン骨格に由来するショルダーとピークが確認された。フィッティン グよる構造解析の結果、PU について検討された球体モデルと Debye-Buche model を組み 合わせたモデルを活用することで、HS ドメイン内部の詳細構造が明らかとなり、**d-PBU** 内 のウレタンユニットが水素結合を形成して、ミクロな HS が複数凝集する HS ドメインを形 成することが明らかとなった。更に、ウレタンユニットの導入量の多い **d-PBU** (**d-PBU-3**) についてフィッティングモデルを、ディスク状のモデルに変更することで、高 q 領域のフ ィッティング精度が向上した。従って、**d-PBU-3** 中ではディスク状の構造を有する複数の ミクロな HS が、ラメラが折りたたまれるようにして HS ドメインを形成すると考えられ る。また、HS ドメインの構造は他手法において確認した結果、AFM 観察から得られた HS ドメインのサイズは、SANS のフィッティング解析から得られた HS ドメインのサイズに対 応し、小角 X 線小角散乱 (SAXS) プロファイルはコントラストに差があるものの SANS と 同等の傾向を示していることが明らかとなった。従って、SANS プロファイルによる構造解 析の妥当性が確認された。

次に、ウレタンユニットの導入量の多い **d-PBU** (**d-PBU-3**) について、伸長に伴う HS ド メインサイズの変化を検証したところ、100%以上の変形下で HS ドメインサイズの変化が 確認された。この HS ドメインサイズの変化には異方性があり、伸長方向のサイズが大きく 減少する一方、伸長方向と垂直方向はほとんど変化しないことが明らかとなった。これは、 HS ドメイン内部の複数のミクロな HS 間を繋ぐ水素結合が伸長により犠牲破壊し、ディス ク状の HS が剥がれるような構造変化を生じたためだと推察される。最後に、ヒステリシス ロスとの関係を検証したところ、HS の犠牲破壊に伴うサイズ減少とヒステリシスロスの増 加に相関があることが明らかとなった。従って、HS ドメイン内部のミクロな HS を繋ぐ水 素結合の伸長による犠牲破壊がヒステリシスロスを発現する可能性が示唆され、低変位下 で低いヒステリシスロスを発現し、大変形下で水素結合の犠牲破壊に伴い大きなヒステリ シスロスを発現するエネルギー散逸の歪み依存性の制御が可能であることが示された。



96

3-5. 参考文献

[3-1] S. Matsumura, Y. Soeda, K. Toshima, Appl. Microbiol. Biotechnol., 70 (2006) 12-20.

[3-2] J. Wu, L.-H. Cai and D. A. Weitz, Adv. Mater., 29 (2017) 1702616(1-8).

[3-3] R. Bonart, J. Macromol. Sci., Phys. 2 (1968) 115-138.

- [3-4] R. Bonart, L. Morbitzer and G. Hen-, J. MacmmoL Sci Phys., EB, 3 (1969) 337-356.
- [3-5] R. Bonart, L. Morbitzer and E. H. Miiller, J. Macmmol. Sci Phys., B9 (1974) 447-461.
- [3-6] R. Bonart and E. H. Miiller, J. Macmnwl. Sci. Phys., B10 (1974) 345-357.

[3-7] J. W. C. Van Bogart, P. E. Gibson and S. L. Cooper, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 21 (1983) 65-95.

[3-8] J. T. Koberstein and R. S. Stein, J. Polym. Sci. Polym Phys. Ed., 21 (1983) 1439-1472.

[3-9] L. M. Leung and J. T. Koberstein., J. Polym. Sci Polym. Phys. Ed., 23 (1985) 1883-1913.

[3-10] Y. Yanagihara, N. Osaka, S. Murayama and H. Saito, Polymer, 54 (2013) 2183-2189.

[3-11] P. R. Laity, J. E. Taylor, S.S. Wong., P. Khunkamchoo, K. Norris, M. Cable, G. T. Andrews, A. F. Johnson and R. E. Cameron, Polymer, 45 (2004) 7273-7291.

[3-12] R. W. Seymour, A. E. J. Allegrezza and S. L. Cooper, Macromolecules, 6 (1973) 896-902.

[3-13] G. M. Estes, R. W. Seymour and S. L. Cooper, Macromolecules, 4 (1971) 452-457.

[3-14] H. S. Lee, S. R. Yoo and S. W. Seo, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 37 (1999) 3233-3245.

[3-15] R. Rahmawati, S. Masuda, C. H. Cheng, C. Nagano, S. Nozaki, K. Kamitani, K. Kojio,
A. Takahara, N. Shinohara, K. Mita, K. Uchida and S. Yamasaki, Macromolecules, 52 (2019)
6825-6833.

[3-16] S. Takata, J. Suzuki, T. Shinohara, T. Oku, T. Tominaga, K. Ohishi, H. Iwase, T. Nakatani, Y. Inamura, T. Ito, K. Suzuya, K. Aizawa, M. Arai, T. Otomo and M. Sugiyama: JPS Conf. Proc., 8 (2015) 036020(1-6).

[3-17] S. Zhu, N. Lempesis, P. J. Veld and G. C. Rutledge, Macromolecules, 51 (2018) 9306-9316.

第4章

ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の

物性発現機構の解明

4-1. 緒言

4-1-1. 耐久性能の評価

1-3-1 にて前述の通り、ゴムの耐久性能を評価する上で、破壊力学による解析は不可欠で ある。破壊力学は、Griffith によって提唱され[4-1]、以降の破壊現象に対する理論解析の礎 となった。本理論は、破壊現象に対する理論体系の基礎を提供した画期的なものであったが、 変形によるエネルギー散逸を考慮していないため、実際の材料系にはほとんど適用できな かった。更に、ゴムでは、非線形かつ大変形を伴うため、線形弾性を前提とする理論の適用 は困難である。そこで、Rivlin と Thomas[4-2, 4-3]らは、エラストマーのような大変形する 材料に対する、式(4-1)を提案した.

$$T = -\frac{1}{h} \left(\frac{\partial U}{\partial c}\right)_l \tag{4-1}$$

ここで、Tは引き裂きエネルギーと呼ばれ、新しい破面を形成するのに必要なエネルギーを 表す。Iは試験片の長さを表し、試験片に外力が与えられないことを示す。1/h (dU/dc) は エネルギー開放率と呼ばれ、き裂が成長するときの推進力として系内から開放されるひず みエネルギー量を表現する。引き裂きエネルギーは、試験片の形状に応じて、それぞれ求め ることが可能であり、Fig.4-1 (a)に示すトラウザー型の試験片の引き裂きエネルギーは式 (4-2) から求められる

$$T = \frac{2F\lambda}{h} - wW \tag{4-2}$$

ここで、F、 λ 、Wはそれぞれ試験片のLeg部分の力、伸長比、歪みエネルギー密度を示し、 hはサンプルの厚み、wは試験片の幅を示す。**Fig.4-1 (b)**に示す短冊型の試験片の引き裂き エネルギーは式(4-3)から求められる

T = 2kWc

(4-3)

ここで、*k*は歪みの関数を示し、*W*はバルクのエネルギー密度、*c*は初期き裂の長さを示す。 **Fig.4-1 (c)**に示す Pure shear 型の試験片の引き裂きエネルギーは式(4-4)から求められる

$$T = W l_0$$

(4-4)

ここで、Wはバルクのエネルギー密度、んは試験片の初期長を示す。



Fig.4-1. Schematic diagrams of test-pieces. (a: trouser-shaped, b: strip-shaped, c: pure shear-shaped) [4-4]

以上のように、破壊力学では様々な試験片形状に対して、引き裂きエネルギーを算出する ことが可能となるが、き裂先端の複雑な応力場を取り扱わず、系全体のエネルギー収支に着 目するため、試験片の形状に依らず、同じ引き裂きエネルギーを得ることができることが明 らかとなっている(**Fig. 4-2**)[4-6]。



Fig. 4-2. Relationship between tearing energy (T) and crack growth rate (dc/dt) (×: trouser-shaped, +: pure shear-shaped, \bigcirc , \bigcirc : strip-shaped) [4-6]
更に、疲労入力に対しても適用可能であることが明らかとなっている[4-6]。従って、引き 裂きエネルギーは材料固有のパラメータであり、試験片の形状に左右されない。本章では、 トラウザー型の試験片を用いて引き裂きエネルギーの評価を実施した。

4-1-2. エネルギー散逸の影響

代表的なゴム材料の1種であるスチレン-ブタジエンゴム(SBR)の破壊エネルギーに対 して引き裂き速度と温度の関係を示す3次元の図(Fig.4-3)に着目すると[4-3]、引き裂き 速度が早いほど高くなり、温度が高いほど低くなることが明らかとなっている。これは、ゴ ムに代表される粘弾性物質のエネルギー散逸の温度、速度に対する依存性と同じ傾向であ る。



Fig.4-3. Relationship between tearing energy (G), creck growth rate (R) and temperature.[4-3]

実際に、6 種類の無定形エラストマーの損失弾性率(G")(エネルギー散逸)に対して引き 裂きエネルギー(G)を取ると、線形の比例関係にあることが示されている(Fig.4-4)[4-3]。従って、引き裂きエネルギーを向上させるためには、エネルギー散逸を如何に上げるか が非常に重要となる。



Fig. 4-4. Relationship between loss modulus (G") and tearing energy (G) [4-3]

本報告以降、耐久性 (引き裂きエネルギー) 向上に対するエネルギー散逸制御の重要性に ついて盛んに研究がなされている。例えば、Gent や Ferry らによって、引き裂きエネルギ ーに対してシフトファクターが成立することが示され、粘弾性との関係が示されている[4-7,4-8]。また、破壊力学の理論では扱いを避けてきたき裂先端においても、エネルギー散逸 の重要性が明らかとなってきており、多くの報告がなされている。例えば、Schapery は、 き裂先端の進展挙動について、理論解析を検証している[4-9]。更に、Johnson や Knauss ら は、き裂先端の接着力が粘弾性と良い相関を示すことを明らかにしている[4-10, 4-11]。 Brener らは、き裂先端でエネルギー散逸の源となるキャビティが生成することを報告して おり(Fig. 4-5 [4-12])、理論解析から引き裂きエネルギーを向上させるためには、き裂先端 でのエネルギーを散逸させることが重要であることが証明されてきた[4-13]。



Fig. 4-5. The crack-tip process zone in rubber [4-12]

更に、Gong らは、き裂先端でエネルギー散逸を発現するダメージゾーンの可視化に成功 しており(Fig. 4-6 [4-14])、実験的にもき裂先端のエネルギー散逸の重要性が解明されてい る。



Fig. 4-6. Images of the crack tip observed after tearing: (a) photographic image captured using a conventional optical microscope; (b) high-low image captured using a color 3D violet laser scanning microscope; (c) illustration of the damage zone (grid) and the undamaged zone (blank). V is tear velocity, F the tear force, and h the thickness of damage zone. [4-14]

最後に、き裂進展速度と引き裂きエネルギー依存性測定時に得られる転移エネルギーに ついても同様にエネルギー散逸の重要性が示されていることから[4-15]、エネルギー散逸を 如何に大きくするかが、引き裂きエネルギーを向上させるために重要となることは自明で ある。

4-1-3. Mooney-Rivlin プロット

Mooney-Rivlin 式は最も多く使用されるゴムの応力-歪みの関係を表す歪みエネルギー密 度関数の1種であり、式(4-5)で表される。

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})} = 2C_1 + 2C_2 \frac{1}{\lambda} \tag{4-5}$$

ここで、 σ は応力、 λ は伸長比を表し、 C_1 、 C_2 は未定定数を示す。この式は、ゴムの応力-歪み関数に対してゴムが受けた入力を歪みエネルギーとして多項式で表したモデルである [4-16]。本モデルは、ゴムの応力-歪み曲線の中間の歪みまでを記述することが可能であり、 分子モデルでないにもかかわらず、多くの分子設計との関係が議論されてきた[4-17]。 ゴムの歪みエネルギー関数(W)は歪みの不変量(I_1 、 I_2 、 I_3)を用いて式(4-6)で表される [4-18]。

$$W = W(I_1, I_2, I_3) \tag{4-6}$$

ここで、
$$I_1$$
、 I_2 、 I_3 はそれぞれ式 (4-7、4-8、4-9) で表される。
 $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ (4-7)
 $I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_3^2$ (4-8)
 $I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2$ (4-9)

 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 は3軸方向の伸長比をそれぞれ示す。非圧縮であるゴムは I₃=1となるため W は I₁ と I₂の関数として表すことができる。1 軸伸長においては、 $\lambda_2 = \lambda_1^{-1/2}$ となるため、 応力*σ*は式 (4-10) で表される。

$$\sigma = 2\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda}\frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \tag{4-10}$$

等方的で非圧縮の材料に対する数学的な一般式は式(4-11)で与えられる。[4-19] W = $\sum_{i,j}^{\infty} C_{i,j} (l_1 - 3) (l_2 - 3)$ (4-11)

低次式 (i=1, j=0) はゴム弾性の古典ガウス理論に対する理想状態を示すため、 $C_1=C_{10}$ とな b [4-20]、

$$W = C_1(I_1 - 3) \tag{4-12}$$

この時、dW/dI₁=C₁、dW/dI₂=0 のため、

$$W = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = 2C_{I} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^{2}}\right)$$
(4-13)

Rivlin と Saunder らは、2 軸試験に対する高次の式として、式(4-14)を提案した。[4-21] $W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3)$ (4-14) ここで、C₁、C₂は未定定数であり、dW/dI₁=C₁、dW/dI₂=C₂であるため、1 軸伸長試験に ついては、式 (4-5) を得ることができる。しかしながら、Mooney-Rivlin 式は C₁、C₂のみ 第4章 ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の物性発現機構解明

で記述されることから多軸変形場など複雑なエネルギー密度関数を説明することはできな い点は留意が必要である[4-17]。

本理論をポリウレタンの構造解析に応用した事例として、Blockland と Prince らはポリウ レタンの構造解析に Mooney-Rivlin 式を適用し、ウレタン結合の増加とともに C_2/C_1 が増 加することを明らかにしている。[4-22]

4-1-4. 本章の構成

以上の背景を踏まえ、第2章で合成したポリブタジエンとポリウレタンの共重合体(**PBU**) に対して、以下の検証を実施した。

1. 物性発現メカニズムの解明

本項では、PBUとしてウレタン量の異なる2種類のPBU (PBU(DCHM)-J、PBU(DCHM)-K) (以下、PBU1、PBU2と称す)を用い、パーオキサイドにより架橋した加硫ゴム中での 物性評価を検討した。引張特性、ヒステリシスロスの歪み依存性から、PUを分子レベルで 導入する利点について明確化した(4-3-1-1)。次に、Mooney-Rivlin プロットによる水素結 合の構造変化の定量化、及びヒステリシスロスとの関係の明確化を検討し、第3章で明ら かにした水素結合の形成に伴う複数のミクロなハードセグメント(HS)の凝集から成る HS ドメインの構造変化による物性の変化について考察した(4-3-1-2)。最後に、耐久指標の一 つである引き裂きエネルギー(T)に着目し、PBU による高靭化について検証を実施した (4-3-1-3)。

2. 配合依存性と性能の関係

次に PBU による物性優位性を更に検証するため、配合依存性(硫黄架橋、分子量の影響、 PBU 導入量の追加検証)について検討を実施した。

3. PBU の分子設計による性能制御

PBU の分子設計差異における性能制御の可能性を検討するため、PB の分子構造差異(シス 率)(4-3-3-1)、PU の分子構造差異(イソシアネート種)(4-3-3-2)についてそれぞれ検討 を実施した。

4-2. 実験

4-2-1. 試薬・配合・装置

PB (150L)は宇部興産株式会社から購入した。液状 BR (Ricon130,134) はクレイバレー 株式会社から購入した。ステアリン酸と *N*-phenyl-*N*-(1,3-dimethylbutyl)-*p*phenylenediamine (ノクラック 6C) は大内新興化学工業株式会社から購入した。ジクミル パーオキサイド (パークミル D-40) は NOF 株式会社から購入した。*N,N-m*phenylenebismaleimide (サンフェル BM)、Diphenylguanidine (サンセラーD)、 Dibenzothiazyldisulfide (サンフェル DM)、N-*t*-butyl-2-benzothiazolylsulfenamide (サンセ ラーNS) は三新化学工業株式会社から購入した。5%オイルトリート硫黄 (HK-200) は細 井化学工業株式会社から購入した。亜鉛華は堺化学工業株式会社から購入した。

配合は *cis*-PU、PBU を含むゴムのトータル重量が 55.0g、ステアリン酸 1.1g、ノクラッ ク 6C 0.55g を東洋精機製作所製のプラストミルを使用して、110℃、70rpm で 3 分間混練 りした。その後、硫黄、加硫促進剤、亜鉛華とともに更に 80℃、50rpm で 1 分間混練りし、 未加硫ゴムを得た。未加硫ゴムは 160℃、1 時間プレスして加硫ゴムを得た。

引張試験、ヒステリシスロス試験、Mooney-Rivlin プロット、引き裂き試験は島津製作所 株式会社製 Auto Graph AG-X plus を用いて実施した。粘弾性測定はネッチ・ガボ製 GABO EPLEXOR を用いて実施した。原子間力顕微鏡(AFM)による観察はオックスフォード・ インスツルメンツ製の MFP-3D を用いて実施された。カンチレバーはオリンパス株式会社 製の OMCL-AC160TS-R3 を用いて、フェイズイメージは AC モードによって得られた。 サンプルはスライサーによってカットした断面を使用した。

4-2-2. 物性評価法

引張試験は、島津製作所株式会社製 Auto Graph AG-X plus を用いて、100 mm/min、室 温で N=5 で測定した。ロードセルは 5 kN を使用し、サンプル 2 mm シートを ISO 37-4 の ダンベル形状に打ち抜いて作成した。

ヒステリシスロス解析は、島津製作所株式会社製 Auto Graph AG-X plus を用いて室温で 測定した。ロードセルは 5 kN を使用し、100 mm/min で実施し、10 %、20 %、 30 %、 40%、50 %、60 %、80 %、100 %のヒステシスループを連続して N=5 で測定した。2 mm シ ートを ISO 37-4 のダンベル形状に打ち抜き、ヒステリシスロスは以下の式(4-15, 4-16, 4-17)に従い Load と Unload のエネルギー密度から計算した。

$$Hysteresis loss (W_{dissipation}) = W_{stored} - W_{unload}$$
(4-15)

$$W_{\text{stored}}(\varepsilon) = \int_{0}^{\varepsilon} \sigma_{load}(\varepsilon') d\varepsilon' \tag{4-16}$$

 $W_{\text{unload}}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{\text{unload}}(\varepsilon') d\varepsilon'$

Mooney-Rivlin プロットは、島津製作所株式会社製 Auto Graph AG-X plus を用いて、100 mm/min、室温で N=5 で測定した。ロードセルは 5 kN を使用し、サンプル 2 mm シートを ISO 37-4 のダンベル形状に打ち抜いて作製した。 C_1 、 C_2 は式(4-5)に従い算出した。

引き裂き試験は、島津製作所株式会社製 Auto Graph AG-X plus を用いて、100 mm/min、 室温で N=5 で測定した。ロードセルは 5 kN を使用し、サンプル 2 mm シートを JIS-K6252 のトラウザー型形状 (l=40 mm, w=7.5 mm) に打ち抜いて作製した。引き裂きエネルギー (T) は式 (4-2) に従い算出した。

粘弾性試験はネッチ・ガボ製 GABO EPLEXOR を用い、25℃、静的歪み10%、動的歪 み 0.2~4%、10Hz で測定した。ロードセルは 150 N を使用し、ISO 4664-1の短冊形のサ ンプルを使用した。

(4-17)

4-3. 結果と考察

4-3-1. 物性発現メカニズムの解明

4-3-1-1. 基礎物性及びヒステリシスロスの歪み依存性

本項では、*cis*-PB-A、*cis*-PU(DCHM)-C(本章では *cis*-PB、*cis*-PU と表記する)を用い て、第2章(2-2-6,2-3-5-2)で合成した PBU (DCHM)-J,K (本章では PBU1, PBU2 と表 記する)を用いて物性発現メカニズムの解明のための検討を実施した。合成法及び得られた PBU の分子構造をそれぞれ Scheme 4-1、Table 4-1 に示す。



Scheme 4-1. Synthesis of PBU1, 2 by changing the feed ratios of *cis*-PB and *cis*-PU in the polymer scrambling reactions.

Table 4-1. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU

No.	Parent polymer	cis-PB	: $M_{\rm n}^{\rm a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange $^{\scriptscriptstyle b}$
		<i>cis-PU</i> ∕			/ %
		mol%			
1	<i>cis</i> -PB	-	1 330 000	1.7	-
2	cis-PU(DCHM)	-	3 800	1.4	-
3	PBU1	91:9	21 300	1.6	35
4	PBU2	71:29	6 100	1.7	17

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

ゴム材料へ水素結合を導入する論文が数多く報告されているが[4-23~4-28]、タイヤ用途 での適用のためには、ポリマーブレンド中での物性発現メカニズムの解明が不可欠である。 水素結合導入による性能向上の可能性を明確化するため、本検討では、シンプルな架橋系で あるパーオキサイド架橋を採用し、**Table4-2**に従って、*cis*-PU (DCHM) -C、PBU1, 2 を それぞれ配合し、ジクミルパーオキサイド存在下で 160°C、60 分加硫することで加硫ゴム を得た。PBU の代わりに同等分子量の Liquid BR 及び共重合前の *cis*-PU (DCHM) -C を 配合した Run 1-3 をコントロールサンプルとして準備した。Run 1 は Run 2 対比、架橋剤 を増量し、Run3 は共重合体を得る前の PB と *cis*-PU を配合した。Run 4、5 は、第 2 章で 合成した PBU1 をそれぞれ 10phr(ゴム成分を 100 としたとき重量分率)、30 phr 配合した。 Run 6 は、同様に第 2 章で合成した PBU2 を 30 phr 配合した。タイヤにおいて一般的な架 橋系である硫黄架橋系の検討については、次項(4-3-1-2)にて実施した。

Table 4-2. Preparation of cross-linked rubber materials. The unit of the values (phr) refer to weight fraction defined rubber components as 100. (PB(150L): $M_n = 330~990$; M_w/M_n = 1.9; liquid PB(Ricon134): $M_n = 9,300$; $M_w/M_n = 1.3$; *cis*-PB: $M_n = 1~330~000$; $M_w/M_n =$ 1.7; *cis*-PU: $M_n = 3~800$; $M_w/M_n = 1.4$; PBU1: $M_n = 21~300$; $M_w/M_n = 1.6$; PBU2: $M_n = 6~100$; $M_w/M_n = 1.7$)

Run /	1 /	2 /	3 /	4 /	5 /	6 /
Sample code	+ crosslink	PB	<i>cis</i> -PU	PBU1	PBU1	PBU2
			blend	10phr	30phr	30phr
				blend	blend	blend
PB (150L)	90	90	90	90	70	70
液状 PB (Ricon134)	10	10	-	-	-	-
PBU1	-	-	-	10	30	-
PBU2		-	-	-	-	30
cis-PB		-	7	-	-	-
<i>cis</i> -PU		-	3	-	-	-
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -(1,3-						
dimethylbutyl)-p-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
phenylenediamine						
Dicumyl peroxide	4.8	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
<i>N,N-m</i> -phenylene	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
bismaleimide	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

得られた配合サンプルの加硫カーブを Fig. 4-5 に示す。その結果、架橋剤増量に伴うトルクの上昇が確認される一方、配合による PU ブレンド (Run 3)、PBU のブレンド (Run 4-6) に関わらず、ウレタンユニットの導入量の増加とともに、トルクの低下が確認された。



これは、ウレタンユニットがパーオキサイド架橋を形成しないため、導入量の増加に伴いパ ーオキサイド由来の架橋密度が低下したためだと考えられる。

Fig. 4-5. Vulcanization curves of rubber samples that contain **PBUs** in various ratios at 160° C. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

S-S カーブ、引張試験から得られた特性値を、それぞれ Fig. 4-6、Table 4-3 に示す。その 結果、PBU をブレンドした水準(Run 4-6)では、大幅なモジュラスの増加が確認された。 Fig. 4-5 からパーオキサイド架橋量は PBU 中のウレタンユニットの導入量の増加に伴い低 下する傾向にあることから、モジュラスの増加は導入したウレタンユニットの水素結合の 一部が疑似架橋として振る舞うためだと考えられる。更に、破壊エネルギーに着目すると、 PBU をブレンドした水準(Run 4-6)では、モジュラスが高いにもかかわらず、破壊エネル ギーが大幅に向上することが明らかとなった。通常、Run 1 のように架橋密度を増やすとモ ジュラスが高くなるが、同時に破壊エネルギーは低下する傾向にある。*cis*-PU を直接ブレ ンドした Run 3 においても、この優位性が確認されないことから、分子レベルでウレタン ユニットを導入することの優位性が示唆される。



Fig. 4-6. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain **PBUs** in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain).

1						
Run / Sample	25%	50%	100%	Strain at	Stress at	Fracture
code	Modulus	Modulus	Modulus	breaking	breaking	energy
	/ MPa	/ MPa	/ MPa	point	point	$/ MJ /m^3$
				/ %	/ MPa	
1 / +crosslink	0.54	0.91	-	94	1.33	0.84
	(0.02)	(0.03)		(26)	(0.24)	(0.29)
2 / PB	0.38	0.55	0.81	441	2.54	5.64
	(0.04)	(0.01)	(0.01)	(37)	(0.24)	(0.77)
3 / <i>cis</i> -PU	0.49	0.80	1.17	193	1.70	2.08
blend	(0.07)	(0.12)	(0.16)	(18)	(0.25)	(0.50)
4 / PBU1 10	0.50	0.79	1.22	372	3.48	6.61
phr blend	(0.05)	(0.04)	(0.06)	(39)	(0.51)	(1.31)
5 / PBU1 30	0.66	0.97	1.45	402	6.18	10.34
phr blend	(0.06)	(0.09)	(0.16)	(21)	(0.46)	(0.27)
6 / PBU2 30	1.21	1.78	2.80	277	7.18	10.68
phr blend	(0.06)	(0.11)	(0.11)	(36)	(0.38)	(1.74)

Table 4-3. Moduli and fracture parameters of the cured rubber samples shown in **Fig.4-6**. Values in parentheses refer to the standard deviation.

次に、ゴム構造の観点から加硫ゴムにおける PBU ブレンドの優位性を検証すべく、加硫 ゴムの AFM 観察を実施した結果を Fig. 4-7 に示す。その結果、cis-PU を直接ブレンドした 水準 (Run 3) では、マイクロメートルオーダーの大きなドメインが観察される一方、PBU を導入した水準 (Run 4-6) では、均一に分散し、かつサイズの小さなドメインが得られる ことが明らかとなった。第3章における構造解析の検討結果から、このドメインは、ウレタ ンユニットの水素結合の形成に伴う複数のミクロな HS の凝集構造 (HS ドメイン)が主因 子であると考えられ、PB 中に分子レベルでウレタンユニットを導入することで、ゴムとの 相溶性が大幅に向上することが明らかとなった。この相溶性の向上に伴い、破壊核になるこ となくウレタンユニットが存在できるため、破壊特性 (Table 4-3) が向上したと推察され る。



Fig. 4-7. AFM images of the sliced surfaces of cured rubber samples that contain **PBU**s in various ratios. Dark area means rigid regions.

動的粘弾性測定を実施した結果を Fig. 4-8 に示す。その結果、引張試験と同様に、せん断 変形下においても、ウレタンユニットの導入量とともに貯蔵弾性率(E')の増加が確認され た。一方、損失弾性率(E")もウレタンユニットの導入量が多い run 5 と run 6 において増 加する傾向にあることが明らかとなった。これは、一部の水素結合がせん断変形により外れ ることでエネルギー散逸を発現しているためだと考えられる。



Fig. 4-8. Dynamic viscoelasticity of cured rubber samples that contain **PBUs** in various ratios. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

次に、分子レベルでの水素結合導入の目的であるエネルギー散逸の歪み依存性の変化を 検証するため、ヒステリシスロスの歪み依存性を測定した結果を Fig. 4-9 に示す。その結 果、PBU を導入した水準(Run 4-6)について、大変形下での顕著なヒステリシスの増加が 確認された。20%と 100%におけるヒステリシスの関係を Fig. 4-10 に示す。第 1 章にて述 べた通り、低変形下のヒステリシスロスと大変形下のヒステリシスロスは、それぞれゴムの 転がり抵抗と耐久性能の代用パラメータになると考えられる。一般的に転がり抵抗の指標 として用いられる Fig. 4-8 で測定した損失弾性率と 20%のヒステリシスを取ったグラフを Fig. 4-11 に示す。その結果、損失弾性率と 20%のヒステリシスの間に非常に良い相関関係 があることから、低変形下のヒステリシスロス(20%ヒステリシスロス) は転がり抵抗の代 用指標に成りうることが示された。Fig. 4-10 で示す通り、PBU を導入した水準 (Run 4-6) では、顕著なヒステリシスロスの歪み依存性のバランス向上が確認され、ウレタンユニット の導入量の増加とともに優位性が向上することが明らかとなった。これは、導入したウレタ ンユニット中の水素結合が、低変位下では疑似架橋として振る舞い、分子運動を拘束してエ ネルギー散逸を発現しない一方、大変形下では水素結合が犠牲破壊する時に大きなエネル ギー散逸を発現するためだと考えられる。実際、筆者は第3章にて、HS ドメインを形成す る複数のミクロな HS を繋ぐ水素結合の犠牲破壊が、ヒステリシスロスを発現することを見 出している(Fig. 3-16)。犠牲破壊によるヒステリシスロスの向上については数多くの報告 がなされており[4-29~4-32]、本項での検討の結果、加硫ゴムかつポリマーブレンド下にお いても、PBU は「大変形下での HS ドメインを形成する複数のミクロな HS を繋ぐ水素結 合の犠牲破壊によるエネルギー散逸」というヒステリシスロスの歪み依存性を制御する上 で不可欠な機能を維持できることが示唆された。以上の結果、ポリマーブレンドという環境 下においても、PBU はヒステリシスロスの歪み依存性制御が可能であることが示され、ポ リマーブレンドが主体のタイヤへも適用可能であることが明らかとなった。



Fig. 4-9. Strain dependency of the hysteresis loss of PBUs with various introduction ratios of *cis*-PU.



Fig. 4-10. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].



Fig. 4-11. Relationship between loss modulus (E") and hysteresis losses at 20 % at 3%. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

4-3-1-2. Mooney-Rivlin プロットによる犠牲破壊の定量化

水素結合の犠牲破壊による構造変化を物性面から定量化するため、式4-5 に従い Mooney-Rivlin プロットの C₁と C₂を計算した (Fig. 4-12)。C₁と C₂ はそれぞれ線形 Fit が可能な領 域 (20%~75%)の切片と傾きを示す。一般的に C₁ は硫黄架橋などの共有結合による架橋 と相関し、C₂ はフィラーネットワークの構造変化に起因してフィラー量に応じて増加する ことが知られており[4-13]、フィラーレスの配合では絡み合い構造の伸長に伴う構造変化で も増加することが知られている。以上の背景を踏まえ、ウレタンユニットの水素結合の犠牲 破壊が C₁と C₂与える影響を検証した。得られた C₁と C₂の関係を Fig. 4-13 に示す。その 結果、PBUを導入した水準 (Run 4-6)において、ウレタンユニットの導入量の増加ととも に C₂が増加することが明らかとなった。ー方で、配合で *cis*-PU をブレンドした水準 (Run 3)は C₂がほとんど変化しなかった。ヒステリシスロスの歪み依存性の結果 (Fig. 4-10)か ら、PBUを導入した水準 (Run 4-6)において、100%のヒステリシスロスの顕著な向上が 確認されたことから、今回の系では、水素結合の犠牲破壊が 100%までの歪域で生じている と考えられる。従って、75%の範囲での C₂の増加は、水素結合の犠牲破壊によって生じて いると推察される。PU に Mooney-Rivlin プロットを適用し、C₂が増加することが過去に示 されていることから[4-22]、この傾向は妥当であると考えられる。



Fig. 4-12. Mooney-Rivlin plots of the sliced surfaces of cured rubber samples that contain **PBUs** in various ratios.



Fig. 4-13. Relationship between C_1 and C_2 obtained from Mooney-Rivlin plots. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

次に、Mooney-Rivlin プロットから得られた水素結合比率に相当するパラメータになると 推察される C₂/C₁と各歪みのヒステリシスロスの関係を Fig. 4-14 に示す。その結果、大変 形下の 100%伸長時のヒステリシスロスと非常に良い相関を示す一方、低変位領域の 20% 伸長時のヒステリシスロスとは相関しないことが明らかとなった。従って、加硫ゴムサンプ ル中の水素結合比率に相当するパラメータとして定義した C₂/C₁ は、水素結合の犠牲破壊 に伴う構造変化が寄与することを示す指標となり、PBU ブレンドにおけるエネルギー散逸 の歪み依存性の向上を説明可能なパラメータであることが示された。



Fig. 4-14. Relationship between C_2/C_1 and the hysteresis loss of cured rubber samples (a) at 20% strain and (b) at 100% strain. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100g].

4-3-1-3. 引き裂きエネルギーとヒステリシスロスの関係

100%伸長時のヒステリシスロスと Trouser 試験片の引き裂き試験から得られた引き裂き エネルギー(T)の関係を Fig. 4-15 に示す。その結果、PBU を導入した水準(Run 4-6)に おける引き裂きエネルギーはウレタンの導入量とともに増大し、コントロール水準(Run 1-3)対比、大幅に向上することが確認された。更に、大変形のヒステリシスロスと良い相関 を示すことも明らかとなり、PBU の導入による大変形のエネルギー散逸向上に伴う引き裂 きエネルギーの向上が明らかとなった。4-1-2 で記述した通り、ヒステリシスロスと引き裂 きエネルギーの間に温度一速度換算則が成立する、即ち引き裂きエネルギーがエネルギー 散逸により支配されることが報告されており[4-7,4-8]、以上の結果、PBU はポリマーブレ ンド中においても引き裂きエネルギーの向上(高靭化)を実現することができることが明ら かとなった。4-3-1-2 の結果から、メカニズムとしてウレタンユニットの水素結合の犠牲破 壊によるエネルギー散逸が支配因子であることが示唆されており、更に、第3章における 伸長時の HS ドメインの構造変化と合わせて、PBU の導入による転がり抵抗の低減と耐久 性の向上を両立するメカニズムが解明された。



Fig. 4-15. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100g].

4-3-2. 配合依存性の影響

配合依存性を検証するため、Table 4-4 に従い配合検討を実施した。タイヤにおいて汎用 される硫黄架橋系における PBU の効果検証(Run 7 vs. Run 8)、マトリクスの分子量の影 響(Run 2 対比低分子量リキッド PB の添加)(Run 9)、PBU 配合量の拡張(Run 4 対比減 少、Run 6 対比増加)(Run 10, 11)についてそれぞれ検討を実施した。配合、加硫条件は 4-3-1 と同一条件で実施した。引張試験を実施し得られた S-S カーブと特性値を、それぞれ Fig. 4-16、Table 4-5 に示す。その結果、硫黄架橋系においても PBU の導入によって高いモ ジュラスを維持しつつ、破壊エネルギーが向上することが明らかとなり、硫黄架橋系におい ても PBU ブレンドが機能することが示唆された(Run 7 vs. Run 8)。一方、ウレタンユニッ トの導入量が Run 4-6 対比少ない場合、または多すぎる場合、破壊エネルギーの向上は確 認されなかった。従って、ウレタンユニットの最適な導入量が存在することが示唆された。 また、Run 2 対比低分子量の PB を配合した Run 9 においては、低モジュラス化した分の破 壊エネルギーの向上が見られ、性能バランス向上には寄与しないことが明らかとなった。

Table 4-4. Preparation of cross-linked rubber materials. The unit of the values (phr) refer to weight fraction defined rubber components as 100. (PB (150L): $M_n = 330\,990$; $M_w/M_n = 1.9$; liquid PB (Ricon134): $M_n = 9\,300$; $M_w/M_n = 1.3$; liquid PB (Ricon130): $M_n = 3\,100$; $M_w/M_n = 1.4$; **PBU1**: $M_n = 21\,300$; $M_w/M_n = 1.6$; **PBU2**: $M_n = 6\,100$; $M_w/M_n = 1.7$)

Run	7	8	9	10	11
Code	PB Sulfur	PBU1 10 phr blend Sulfur	PB Low Mn	PBU1 5 phr blend	PBU2 50 phr blend
PB	90	90	90	95	50
Liquid PB	10				
Liquid PB (Ricon130)			10		
PBU1		10		5	
PBU2					50
Stearic acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N-phenyl-N '- (1,3-dimethylbutyl) -p-phenylenediamine	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Dicumyl peroxide			2.4	2.4	2.4
N, N'-m-phenylene bismaleimide			0.8	0.8	0.8
Sulfur	1.26	1.26			
Diphenylguanidine	0.4	0.4			
Dibenzothiazyldisulfide	0.4	0.4			
N-t-Butyl-2- benzothiazolylsulfenamide	0.4	0.4			
ZnO	2.5	2.5			



Fig. 4-16. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain **PBU**s in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain). ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

Table 4-5. Moduli and fracture parameters of the cured rubber samples shown in **Fig. 4-16**. Values in parentheses refer to the standard deviation.

Run /	25%	50%	100%	Strain at	Stress at	Fracture
Sample code	Modulus	Modulus	Modulus	breaking	breaking	energy
	/ MPa	/ MPa	/ MPa	point	point	$/$ MJ $/m^3$
				/ %	/ MPa	
7 / PB (Sulfur)	0.30	0.47	0.70	759	5.09	12.36
	(0.01)	(0.01)	(0.02)	(22)	(0.20)	(0.28)
8 / PBU1 10 phr	0.41	0.66	0.91	706	6.67	15.14
blend (Sulfur)	(0.01)	(0.03)	(0.07)	(41)	(0.21)	(0.22)
9 / PB (Low Mn)	0.36	0.53	0.77	519	2.73	6.95
	(0.01)	(0.07)	(0.03)	(19)	(0.77)	(0.54)
10 / PBU1 5 phr	0.54	0.83	1.26	236	2.24	3.17
blend	(0.03)	(0.03)	(0.05)	(23)	(0.26)	(0.51)
11 / PBU2 50 phr	2.10	3.23	4.99	121	5.38	4.03
blend	(0.07)	(0.11)	(0.19)	(24)	(0.46)	(1.36)

次に、ヒステリシスロスの歪み依存性を測定した結果を Fig. 4-17、100%伸長時のヒステ リシスロスと引き裂きエネルギーの関係を Fig. 4-18 に示す。その結果、硫黄架橋系におい ても、PBU ブレンドに伴うヒステリシスロスの歪み依存性のバランス向上が確認され、大 変形のヒステリシスロスの増加によって引き裂きエネルギーが向上することが明らかとな った。また、ウレタンユニットの導入量についても、Run 4-6 と同様に導入量の増加に伴う ヒステリシスロスの歪み依存性のバランス向上が確認され、ウレタンユニットの水素結合 の犠牲破壊による大変形のヒステリシスロスの増加に伴い引き裂きエネルギーが向上する



ことが明らかとなった。以上の結果から、PBU は架橋系を問わず機能を発現し、配合部数 に対しても 5 phr 以上の領域では耐久性を向上することが示された。

Fig. 4-17. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].



Fig. 4-18. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100g].

4-3-3. PBU の分子設計による性能制御

4-3-3-1. PB 中のシス率の影響

本項では、第2章 (2-2-4-7~2-2-4-9, 2-3-3-5) で記述した PBU (DCHM)-A, B, C を用い て (Table 2-14)、PB の *cis*率の違いが物性に与える影響を検討した。合成法及び得られた PBU の分子構造をそれぞれ Scheme 4-2、Table 4-6 に示す。



PBU

Scheme 4-2. Synthesis of PBU (DCHM)-A, B, C by changing the feed ratios of *cis*-PB and *cis*-PU in the polymer scrambling reactions.

Table 4-6. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU(DCHM)-A

No.	Parent polymer	High cis-	Low cis-	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of
		PB : cis-	PB : cis-			$exchange^{b}$
		<i>PU</i> ∕ mol%	<i>PU</i> ∕ mol%			/ %
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	-	216 000	2.2	-
	<i>Low cis-</i> PB (NF35)	-	-	202 000	2.2	-
2	<i>cis</i> -PU(DCHM)- A	-	-	17 000	2.4	-
3	PBU(DCHM)-A	91:9		8 000	1.6	98
4	PBU(DCHM)-B	-	91:9	3 600	1.6	43
5	PBU(DCHM)-C	-	50:50	16 000	1.8	65

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

得られた **PBU** を用いて **Table 4-7** に従い配合検討を実施した。パーオキサイド架橋密度の 異なるコントロール配合(Run 1-2)、配合による PU ブレンド(Run 3)、**PBU** 中の PB の *cis* 率が物性に与える影響の検証(Run 4 vs. Run 5)、*Low cis*-PB をベースとした PBU 中で のウレタン導入量の影響(Run 4 vs. Run 6)についてそれぞれ検討を実施した。配合、加硫 条件は 4-3-1 と同一条件で実施した。

Run /	1 /	2 /	3 /	4 /	5 /	6 /			
Sample code	+crosslink	PB	<i>cis</i> -PU	High cis	Low cis	Low cis			
			blend	PBU-A	PBU-B	PBU-C			
				blend	blend	blend			
<i>cis</i> -PB (150L)	90	90	90	90	90	90			
Liquid PB	10	10	-	-	-	-			
PBU(DCHM)-A	-	-	-	10	-	-			
PBU(DCHM)-B		-	-	-	10	-			
PBU(DCHM)-C		-	-	-	-	10			
<i>cis</i> -PU(DCHM)-A		-	10	-	-	-			
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
N-phenyl- N -(1,3-									
dimethylbutyl)-p-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0			
phenylenediamine									
Dicumyl peroxide	6.0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8			
<i>N,N - m</i> -phenylene	2.0	16	1.6	1.6	16	16			
bismaleimide	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
Dismatchillue									

Table 4-7. Preparation of cross-linked rubber materials. The unit of the values (phr) refer to weight fraction defined rubber components as 100.

引張試験を実施し得られた S-S カーブと特性値を、それぞれ Fig.4-19、Table 4-8 に示す。 その結果、PBU をブレンドした水準 (Run 4-6) では、同様に大幅なモジュラスの増加が確 認され、PBU 中の PB の *cis* 率に依らず、高いモジュラスと破壊エネルギーの両立が可能で あることが明らかとなった。Run 1 のように架橋密度を増やすとモジュラスが高くなるが、 同時に破壊エネルギーは低下する傾向にあり、*cis*-PU を直接ブレンドした Run 3 において も、この優位性が確認されないことから、PB 中に分子レベルでウレタンユニットを導入す ることの優位性が示唆された。



Fig. 4-19. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain **PBU**s in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain).

Run /	25%	50%	100%	Strain at	Stress at	Fracture
Sample code	Modulus	Modulus	Modulus	breaking	breaking	energy
	/ MPa	/ MPa	/ MPa	point	point	$/ MJ /m^3$
				/ %	/ MPa	
1 / +crosslink	0.78	1.25	-	54	1.18	0.37
	(0.05)	(0.05)	(-)	(20)	(0.37)	(0.22)
2 / PB	0.58	0.90	-	94	1.28	0.71
	(0.01)	(0.02)	(-)	(10)	(0.04)	(0.08)
3 / cis-PU blend	1.04	-	-	44	1.07	0.16
	(0.01)	(-)	(-)	(10)	(0.17)	(0.05)
$4 \ / \ {\rm High \ cis \ PBU \ A}$	0.64	1.01	1.46	103	1.51	0.85
blend	(0.07)	(0.07)	(0.05)	(16)	(0.06)	(0.16)
$5 \ / \ \textbf{Low} \ \textbf{cis} \ \textbf{PBU B}$	0.62	0.96	1.50	131	1.73	1.31
blend	(0.04)	(0.02)	(0.09)	(7.5)	(0.23)	(0.23)
6 / Low cis PBU C	1.01	1.71	-	85	2.30	1.04
blend	(0.12)	(0.12)	(-)	(23)	(0.33)	(0.30)

Table 4-8. Moduli and fracture parameters of the cured rubber samples shown in **Figure 4-19**. Values in parentheses refer to the standard deviation.

次に、ヒステリシスロスの歪み依存性を測定した結果を Fig. 4-20 に示す。その結果、ウ レタンユニットの導入量が顕著に多い Run 6 については、測定中にサンプルが破断してし まい 100 %まで測定できなかったが、PBU を導入した水準(Run 4-5) について、大変形下 での顕著なヒステリシスロスの増加が確認された。従って、PB の *cis*率に関わらず導入し たウレタンユニットの水素結合が、低変位下では疑似架橋として振る舞い、分子運動を拘束 してエネルギー散逸を発現しない一方、大変形下では水素結合が犠牲破壊することで大き なエネルギー散逸を発現すると考えられる。100%伸長時のヒステリシスロスと引き裂きエ ネルギーの関係を Fig. 4-21 に示す。その結果、PBU を導入した水準(Run 4-5) における 引き裂きエネルギーはウレタンユニットの導入量とともに増大し、コントロール水準(Run 1-3)対比、大幅に向上することが確認された。更に、4-3-1、4-3-2 と同様に、大変形のヒ ステリシスロスと良い相関を示すことも明らかとなり、大変形のエネルギー散逸による引 き裂きエネルギーの向上が明らかとなった。



Fig. 4-20. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain.



Fig. 4-21. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy.

4-3-3-2. PU 中のイソシアネート種の影響

本項では、第2章 (2-2-4-4~2-2-4-6, 2-3-3-4) で記述した PBU (MEB)-A, B, C を用いて (Table 2-13) イソシアネート種の異なる PBU が物性に与える影響を検討した。合成法及 び得られた PBU の分子構造をそれぞれ Scheme 4-3、Table 4-9 に示す。



Scheme 4-3. Synthesis of PBU (MEB) -A, B, C by the polymer scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU(MEB).

degr	degree of exchange in the scramoning reactions between Cas-FD(150L) and Cas-FD(MED)									
No.	Parent polymer	cis-PB : cis-	$M_{ m n}{}^{ m a}$	$M_{ m w}/M_{ m n}$	Degree of exchange ^b					
		<i>PU</i> ∕ mol%	[Da]	[-]	/ %					
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	216 000	2.2	-					
2	cis-PU(MEB)	-	2 800	2.3	-					
3	PBU(MEB)-A	86:14	7 600	2.0	67					
4	PBU(MEB)-B	94:6	6 800	2.0	95					
5	PBU(MEB)-C	98:2	12 000	1.6	99					

Table 4-9. Number-average molecular weight (M_n) , polydispersity index (M_w/M_n) , and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB(150L) and *cis*-PU(MEB)

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

得られた PBU を用いて、Table 4-10 に従い配合検討を実施した。パーオキサイド架橋密 度の異なるコントロール配合 (Run 1-2)、PBU の配合量違い (Run 3 vs. Run 4)、PBU 中 のウレタンユニットの導入量違い (Run 5 vs. Run 6) についてそれぞれ検討を実施した。配 合、加硫条件は 4-3-1 と同一条件で実施した。

0		1				
Run /	1 /	2 /	3 /	4 /	5 /	6 /
Sample code	+ crosslink	РВ	PBU	PBU	PBU	PBU
			(MEB)-A	(MEB)-A	(MEB)-B	(MEB)-C
			blend	20phr	blend	blend
				blend		
<i>cis</i> -PB (150L)	90	90	90	90	90	90
Liquid PB	10	10	-	-	-	-
PBU(MEB)-A	-	-	10	20	-	-
PBU(MEB)-B		-	-	-	10	-
PBU(MEB)-C		-	-	-	-	10
Stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -						
(1,3-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
dimethylbutyl)-p-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
phenylenediamine						
Dicumyl peroxide	6.0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
N,N - m-						
phenylene	2.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
bismaleimide						

Table 4-10. Preparation of cross-linked rubber materials. The unit of the values (phr) refer to weight fraction defined rubber components as 100.

引張試験を実施し得られた S-S カーブと特性値を、それぞれ Fig. 4-22、Table 4-11 に示す。 その結果、イソシアネート種の異なる PBU(MEB)をブレンドした水準(Run 4-6)では、モ ジュラスがほとんど増加することなく、破壊エネルギーが向上することが明らかとなった。 これは、イソシアネート種によって PBU 中の水素結合形成が変化し、HS ドメイン内部の 構造が異なるためだと推察され、PBU の分子設計による物性制御の可能性を示唆する結果 であると考えられる。



Fig. 4-22. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain **PBU**s in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain).

Run /	25%	50%	100%	Strain at	Stress at	Fracture
Sample code	Modulus	Modulus	Modulus	breaking	breaking	energy
	/ MPa	/ MPa	/ MPa	point	point	$/ MJ /m^3$
				/ %	/ MPa	
1 / +crosslink	0.78	1.25	-	54	1.18	0.37
	(0.05)	(0.05)	(-)	(20)	(0.37)	(0.22)
2 / PB	0.58	0.90	-	94	1.28	0.71
	(0.01)	(0.02)	(-)	(10)	(0.04)	(0.08)
3 / PBU (MEB)-A	0.53	0.96	1.41	156	2.05	1.84
blend	(0.07)	(0.13)	(0.15)	(44)	(0.18)	(0.71)
4 / PBU (MEB)-A	0.73	1.10	1.68	236	3.09	4.18
20 phr blend	(0.02)	(0.11)	(0.16)	(47)	(0.18)	(1.05)
5 / PBU (MEB)-B	0.59	0.89	1.29	238	2.33	3.21
blend	(0.05)	(0.02)	(0.09)	(9)	(0.73)	(0.09)
6 / PBU (MEB)-C	0.64	1.12	-	107	1.76	1.02
blend	(0.04)	(0.13)	(-)	(28)	(0.55)	(0.46)

Table 4-11. Moduli and fracture parameters of the cured rubber samples shown in Figure 4-19.Values in parentheses refer to the standard deviation.

次に、ヒステリシスロスの歪み依存性を測定した結果を Fig. 4-23 に示す。その結果、イ ソシアネート種の異なる PBU (MEB) を導入した水準 (Run 3-5) について、大変形下での 顕著なヒステリシスの増加が確認された。PBU 中のウレタンユニットの導入量の増加のみ ならず (Run 3 vs. Run 5)、配合によるウレタンユニットの導入量の増加 (Run 3 vs. Run 4) によっても大きくヒステリシスロスを増加させることができることが明らかとなった。一 方、PBU 中のウレタンユニットの導入量が少ない Run 6 については、ヒステリシスロスの 増加は確認されず、大変形下でのヒステリシスロス向上には、一定量以上の水素結合が必要 であることが明らかとなった。100%伸長時のヒステリシスロスと引き裂きエネルギーの関 係を Fig. 4-24 に示す。その結果、PBU を導入した水準 (Run 3-5) における引き裂きエネ ルギーはウレタンユニットの導入量とともに増大し、コントロール水準 (Run 1-2) 対比、 大幅に向上することが確認された。更に、4-3-1、4-3-2、4-3-3 と同様に、大変形のヒステ リシスロスと良い相関を示すことも明らかとなり、大変形のエネルギー散逸の増加による 引き裂きエネルギーの向上が示された。



Fig. 4-23. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain.



Fig. 4-24. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy.

最後に、イソシアネート種の異なる PBU に対して、加硫ゴムサンプル中のウレタンユニ ットの導入量とパーオキサイド架橋剤の配合が同一のコントロールサンプル対比の引き裂 きエネルギーの Index の関係をプロットした結果を Fig. 4-25 に示す。その結果、PBU 中の イソシアネート種によって、引き裂きエネルギーの向上幅が大きく異なることが明らかと なった。これは、導入するイソシアネート種によって PBU 中の水素結合形成が変化し、HS ドメイン内部の構造が異なることを示唆している。また、伸長時のモジュラスの向上につい てもイソシアネート種により大きく変化することが明らかとなっており(Table 4-5、Table 4-8、Table 4-11)、PBU の分子設計制御により、モジュラス、破壊特性、引き裂きエネルギ ーなどの性能を任意に制御できる可能性が示唆された。



Fig. 4-25. Relationship between the amount of urethane units and the tearing energy index compared with control sample.

4-4. 結語

本章では、加硫ゴム中での PBU の物性発現メカニズムの解明、配合依存性の影響、PBU の分子設計による物性制御について検討を実施した。

まず初めに、タイヤ性能における最も大きなトレードオフの一つである転がり抵抗と耐 久性のバランスを向上させるため、第2章にて合成手法を確立したウレタンユニットによ る水素結合を主鎖中に有する新規エラストマー(PBU)を用いた配合検討を実施した。配合 においては多くがポリマーブレンドであることから、PBUを一定量配合し、物性に与える 影響を検証した。引張試験の結果、高いモジュラスと破壊エネルギーの向上の両立を実現し、 引張特性におけるトレードオフを改良できることが明らかとなった。更に、当初の研究目的 であるエネルギー散逸の歪み依存性の制御についても、PBUの導入により実現可能となる ことが明らかとなり、導入したウレタンユニットの水素結合が、低変位下では疑似架橋とし て振る舞い、分子運動を拘束してエネルギー散逸を発現しない一方、大変形下では水素結合 の犠牲破壊に伴い大きなエネルギー散逸を発現する機能を実現した。



更に、エネルギー散逸の源である水素結合から成る HS ドメインの構造変化を物理的に定 量化するため、Mooney-Rivlin プロットによる解析を検討し、ウレタンユニットの導入量の 増加とともに C₂が増加することを見出し、水素結合比率として C₂/C₁を取ることで大変形 領域のヒステリシスロスを説明可能であることを見出した。最後に、どの配合系においても、 大変形領域のヒステリシスロスと引き裂きエネルギーが非常に良く相関することを見出し た。以上の結果から、PBU 中の水素結合の犠牲破壊によるエネルギー散逸によって耐久特 性が向上することが証明された。また、PBU の分子設計による物性制御の可能性ついても 検証を実施し、PB の構造に依らず上記の機能を発現できること、PU 中のイソシアネート 種によって、モジュラスや破壊特性、引き裂きエネルギーなどの物性を制御することが可能 となることが明らかとなった。従って、今後更に、PBU の分子設計を進めていくことで、 様々な要求特性にアプローチできる可能性が示唆され、本研究の有用性が明らかとなった。

4-5. 参考文献

- [4-1] A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.*, 221 (1921) 163-198.
- [4-2] R. S. Rivlin and A. G. Thomas, J. Polym. Sci., 10 (1953) 291-318.
- [4-3] A. G. Gent, Nippon Gomu Kyokaishi 56 (1983) 573-591.
- [4-4] K. Tsunoda, Nippon Gomu Kyokaishi 87 (2014) 168-174.
- [4-5] A. G. Thomas, J. Appl. Polym. Sci., 3 (1960) 168-174.
- [4-6] A. N. Gent, P. B. Lindley and A. G. Thomas, J. Appl. Polym. Sci., 8 (1964) 455-466.
- [4-7] A. N. Gent, Langmuir 12 (1996) 4492-4496.
- [4-8] M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 3701-3707.
- [4-9] R. A. Schapery, Int. Journ. of Fracture, 11 (1975) 369-388.
- [4-10] J. A. Greenwood and K. L. Johnson, Philosophical Magazine A, 43 (1981) 697-711.
- [4-11] J. M. Bowen and W. G. Knauss, J. Adhesion, 39 (1992) 43-59.
- [4-12] B. N. Persson and E. A. Brener, Phys. Rev. E, 71 (2005) 036123.
- [4-13] T. Horst and G. Heinrich, Polym. Sci., Ser. A, 50 (2008) 583-590.
- [4-14] Q. M. Yu, Y. Tanaka, H. Furukawa, T. Kurokawa and J. P. Gong, Macromolecules, 42 (2009) 3852-3855.
- [4-15] Y. Morishita, K. Tsunoda and K. Urayama, Phys. Rev. E, 93 (2016) 043001.
- [4-16] M. Mooney, J. Appl. Phys., 11 (1940) 582-592.
- [4-17] Y. Fukahori and W. Seki, Polymer, 33 (1992) 502-508.
- [4-18] R. S. Rivlin, Phil. Trans. R. Soc., 379 (1948) A2A1.
- [4-19] R. S. Rivlin, *Phil. Trans. R. Soc.*, 173 (1949) A242.
- [4-20] L. R. G. Treloar, 'The Physics of Rubber Elasticity', 3rd Edn, Clarendon Press, London, (1975) 59.
- [4-21] R. S. Rivlin and Saunders, D. W. Phil. Trans. R. Soc., 251 (1951) A243.
- [4-22] R. Blockland and W. Prince, J. Polymer Sci. Pt. A-2, 7 (1969) 1595-1618.
- [4-23] K. Chino and M. Ashiura, Macromolecules, 34 (2001) 9201-9204.
- [4-24] C.-C. Peng and V. Abetz, Macromolecules, 38 (2005) 5575-5580.
- [4-25] D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B. Cheng, H. Shen, N. Zhao and J. Xu, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 12864-12872.
- [4-26] J. Liu, S. Wang, Z. Tang, J. Huang, B. Guo and G. Huang, Macromolecules, 49 (2016) 8593-8604.
- [4-27] B. J. Gold, C. H. Hovelmann, C. Weiss, A. Radulescu, J. Allgaier, W. Pyckhout-Hintzen,A. Wischnewski and D. Richter, Polymer, 87 (2016) 123-128.
- [4-28] R. Jaratrotkamjorn, A. Nourry, P. Pasetto, E. Choppé, W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul and J.-F. Pilard, J. Appl. Polym. Sci., 134 (2017) 45427.

[4-29] J. Wu, L.-H. Cai and D. A. Weitz, Adv. Mater., 29 (2017) 1702616.

[4-30] J. A. Neal, D. Mozhdehi and Z. Guan, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 4846-4850.

[4-31] M.-C. Luo, J. Zeng, Z.-T. Xie, L.-Y. Wie, G. Huang and J. Wu, Polymer, 105 (2016) 221–226.

[4-32] Y. Liu, Z. Tang, S. Wu and B. Guo, ACS Macro Lett., 8 (2019) 193–199.
第5章 結論

本論文では、タイヤ業界で求められる最も重要、かつトレードオフにある性能バランスの 一つである転がり抵抗の低減と高耐久性の両立という技術課題に着目し、この両立を実現 すべく「水素結合部位を導入したエラストマーの創製と物性発現機構の解明に関する研究」 を実施した。本論文は、水素結合部位を導入した新規エラストマーの創製、その新規エラス トマーの構造解析、物性発現メカニズムの解明について、まとめたものである。以下に、得 られた成果を総括する。

第 2 章では、タイヤへの応用を念頭に置き、ブテンジオールから合成した二重結合含有 ポリウレタンとポリブタジエンのオレフィンメタセシスによる主鎖組み換え反応の活用と 制御を検討した。その結果、イソシアネートの分子構造を変更することで、任意のポリウレ タン骨格をポリブタジエンに分子レベルで導入可能であることを明らかにした。更に、原料 ポリマーの仕込み比を変えることで、ポリブタジエンとポリウレタンの比率を制御可能で あることを見出し、オレフィンメタセシスによる主鎖組み換え効率を敢えて低く抑えるこ とで、ポリウレタンをブロック状に導入可能であることが明らかとなった。これらの結果か ら、導入するポリウレタンの分子設計、ウレタンユニットの導入量、組み換え反応率の制御 により用途に応じた性能を発現することが期待される。技術課題として、市販品のポリブタ ジエンを用いた際、当該ポリマーに含まれる不純物や未反応成分に由来すると推察される 大きな分子量低下が明らかとなったが、精製品を利用することで改良方向になることを見 出し、技術課題の解決の道筋を付けた。最後に、その結果を踏まえスケールアップの検討を 行った結果、スケールアップに成功し、実用化に向けた様々な物性評価を実施可能な物量を 得ることに成功した。 以上の結果、 ポリブタジエンと二重結合含有ポリウレタンのメタセシ ス反応による組み換え反応を用いることで、ポリブタジエン中に多様な形態のポリウレタ ンを導入可能であり、水素結合部位を導入した新規エラストマーの創製とその分子設計が 可能であることを見出した。

第3章では、PBU 中のウレタンユニットの水素結合からなるハードセグメントドメイン の構造変化に着目し、第2章で合成した新規エラストマーの構造解析を実施するため、主 に中性子小角散乱 (SANS) 測定によるハードセグメントドメインの内部構造解析と伸長時 の構造変化を検討した。重水素化ポリブタジエンを合成し、二重結合含有ポリウレタンとの メタセシス反応によりウレタンの連鎖長と導入量の異なる3種類の重水素化ポリブタジエ ン-ポリウレタン共重合体を合成した。得られた SANS プロファイルから主鎖中に導入され たウレタン骨格に由来するショルダーとピークが確認された。ポリウレタンの構造解析に おける既報の球体モデルと Debye-Buche model を組み合わせた解析モデルを活用しフィッ ティングよる構造解析を実施した結果、ハードセグメントドメイン内部の詳細構造が明ら かとなり、ウレタンユニットが水素結合を形成して、ミクロなハードセグメントが複数凝集 するハードセグメントドメインを形成することが明らかとなった。更に、ウレタンユニット の導入量の多い重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体についてフィッティングモ デルを、ディスク状のモデルに変更することで、高 g 領域のフィッティング精度が向上し た。従って、ウレタンユニットの導入量の増加に伴い、ディスク状の構造を有する複数のミ クロな HS が、ラメラが折りたたまれるようにしてハードセグメントドメインを形成すると 考えられる。 ハードセグメントドメインの構造は他手法においても確認されており、 原子間 力顕微鏡 (AFM) 観察から得られたハードセグメントドメインのサイズは、SANS による構 造解析から得られたハードセグメントドメインのサイズに対応し、X 線小角散乱(SAXS) プロファイルはコントラストに差があるものの SANS と同等の傾向を示していることが明 らかとなった。結果として、SANS プロファイルの妥当性が確認された。次に、ウレタンユ ニットの導入量の多い重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体について、伸長に伴 うハードセグメントドメインサイズの変化を検証したところ、100%以上の変形下でハード セグメントドメインのサイズの変化が確認された。このハードセグメントドメインサイズ の変化には異方性があり、伸長方向のサイズが大きく減少する一方、伸長方向と垂直方向は ほとんど変化しないことが明らかとなった。これは、ハードセグメントドメイン内部の複数 のミクロなハードセグメント間を繋ぐ水素結合が伸長により犠牲破壊し、ディスク状のハ ードセグメントが剥がれるような構造変化を生じたためだと推察される。最後に、ヒステリ シスロスとの関係を検証したところ、ハードセグメントの犠牲破壊に伴うサイズ減少とヒ ステリシスロスの増加に相関があることが明らかとなった。従って、HS ドメイン内部のミ クロなハードセグメントを繋ぐ水素結合の伸長による犠牲破壊がヒステリシスロスを発現 する可能性が示唆され、低変位下で低いヒステリシスロスを発現し、大変形下で水素結合の 犠牲破壊に伴い大きなヒステリシスロスを発現するエネルギー散逸の歪み依存性の制御が 可能であることが明らかとなった。

第4章では、加硫ゴム中でのポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の物性発現メカニズ ムの解明、配合依存性の影響、分子設計による物性制御についてそれぞれ検討を実施した。 まず初めに、タイヤで使用される配合の多くがポリマーブレンドであることから、ポリブタ ジエン-ポリウレタン共重合体を一定量配合し、物性に与える影響を検証した。その結果、 高いモジュラスと破壊エネルギーの向上の両立を実現し、引張特性におけるトレードオフ を改良できることが明らかとなった。更に、当初の研究目的であるエネルギー散逸の歪み依 存性の制御についても実現可能であることが明らかとなり、導入したウレタンユニットの 水素結合が、低変位下では疑似架橋として振る舞い、分子運動を拘束してエネルギー散逸を 発現しない一方、大変形下では水素結合の犠牲破壊に伴い大きなエネルギー散逸を発現す ることを見出した。更に、エネルギー散逸の源である水素結合から成るハードセグメントド メインの構造変化を物理的に定量化するため、Mooney-Rivlin プロットによる解析を検討し、 ウレタンユニットの導入量の増加とともに C₂が増加することを見出し、水素結合比率とし て C₂/C₁を取ることで大変形領域のヒステリシスロスを説明可能であることを見出した。 最後に、どの配合系においても、大変形領域のヒステリシスロスと引き裂きエネルギーが非 常に良く相関することを見出した。以上の結果から、ポリブタジエン-ポリウレタン共重合 体中の水素結合の犠牲破壊によるエネルギー散逸によって耐久特性が向上することが証明 された。最後に、ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の分子設計についても検討を実施 し、ポリブタジエンのミクロ構造に依らず上記の機能を発現できること、ポリウレタン中の イソシアネートの分子設計によって、モジュラスや破壊特性、引き裂きエネルギーなどの物 性を制御可能となることが明らかとなった。従って、今後更に、ポリブタジエン-ポリウレ タン共重合体の分子設計を進めていくことで、本技術を様々な要求特性に対して活用でき る可能性が示唆され、本研究の有用性が明らかとなった。



最後に、本論文では、水素結合部位を導入した新規エラストマーの創製(合成)、その新 規エラストマーの構造解析(分析)、物性発現メカニズムの解明(物性解析)について報告 した。本技術によって、転がり抵抗を増加することなく、耐久性を大幅に向上することが期 待され、フィラー充填配合での機能発現や分子設計改良による機能の最大化などの技術課 題はあるものの、タイヤの性能を革新的に向上すると期待される。本技術の今後のさらなる 研究の展開とともに、世界的なエネルギー問題や環境問題の一助となることを切に願う。ま た、合成、構造解析(分析)、物性解析(マテリアルサイエンス)という異分野の先端技術 の融合が、早期に新材料の機能を発見し実用化へと繋げていく重要な要素であり、グローバ ルな技術競争が激化する昨今、益々重要になってくると筆者は考える。今後も、異分野の最 先端技術の融合によって創出される多くの新技術が、日本の製造業を更に発展させる礎と なることを願う。

研究業績

- 1. 発表論文
- <u>Yasuhiro Shoda</u>, Daisuke Aoki, Katsuhiko Tsunoda, and Hideyuki Otsuka, "Polybutadiene Rubbers with Urethane Linkages Prepared by a Dynamic Covalent Approach for Tire Applications", Polymer **202** (2020) 122700.
- <u>Yasuhiro Shoda</u>, Takaaki Igarashi, Hiromasa Yamashita, Yuji Kitamura, Shin-ichi Takata, Kazuki Ohishi, Daisuke Aoki, Katsuhiko Tsunoda, and Hideyuki Otsuka, "Structural Analysis of Polybutadienes with Urethane Linkages by Small-Angle Neutron Scattering", JPS Conf. Proc., *submitted*.
- 2. 特許
- 「ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ」、特願 2018-233687
 庄田 靖宏、大塚 英幸、青木 大輔、2018 年 12 月
- ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ」、特願 2019-171738
 庄田 靖宏、大塚 英幸、青木 大輔、2019年9月
- ゴム組成物及びそれを用いたタイヤ」、特願 2019-171741
 庄田 靖宏、大塚 英幸、青木 大輔、2019 年 9 月

3. 国際学会 口頭発表

 <u>Yasuhiro Shoda</u>, Daisuke Aoki, Katsuhiko Tsunoda, and Hideyuki Otsuka, "Polybutadiene rubbers with urethane linkages prepared by a dynamic covalent approach for tire applications", Materials Reserch Meeting (MRM) 2019. C4-12-O11, Yokohama, Japan, Dec. 2019.

2) <u>Yasuhiro Shoda</u>, Takaaki Igarashi, Hiromasa Yamashita, Yuji Kitamura, Shin-ichi Takata, Kazuki Ohishi, Daisuke Aoki, Katsuhiko Tsunoda, and Hideyuki Otsuka, "Structural Analysis of Polybutadienes with Urethane Linkages by Small-Angle Neutron Scattering", The 10 th J-PARC symposium 2019, Tsukuba, Japan, Sep. 2019.

謝辞

本論文は、筆者が東京工業大学 物質理工学院 応用化学系において、社会人博士課程 (2017 年 10 月から 3 年間) に行った研究の成果をまとめたものです。

本研究を行う上で懇切丁寧なる御指導、御鞭撻を賜りました東京工業大学 物質理工学 院 教授 大塚 英幸 先生に心より感謝申し上げます。

本論文の審査を快く御承諾頂き、審査におかれましては多数の有益な御助言を頂きました、同教授 安藤 慎治 先生、中嶋 健 先生、同准教授 戸木田 雅利 先生、古屋 秀峰 先生に厚く御礼申し上げます。

また、日々の研究生活におきまして、いつも変わらぬ御支援を賜りました東京工業大学 物質理工学院 助教 青木 大輔 先生に厚くお礼申しあげます。

本研究を行うにあたり数多くの御指導、御協力を頂きました株式会社ブリヂストン兼 北海道大学 客員教授 角田 克彦氏に深く感謝致します。

第3章の研究を行う上で数多くの御支援と御助言を頂きました国立研究開発法人日本原 子力研究開発機構 J-PARC センター 高田 慎一氏、CROSS 中性子科学センター 大石 一城 氏に深く感謝致します。

研究遂行にご協力いただいた北村 祐二 氏、五十嵐 貴亮 氏、山下 博雅 氏、奥野 憲一郎 氏、盧 智英 氏、石上 淳一 氏をはじめとする株式会社ブリヂストンの皆様方 に深く感謝いたします。

互いに切磋琢磨して頂きました、東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 大塚研究 室の皆様方に厚く御礼申し上げます。

最後に社会人との両立における生活を支えてくれました家族、両親に心からお礼申し上 げます。

> 令和2年8月 庄田 靖宏

140