

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)	博士論文
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. <i>High 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 (<i>cis</i> -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(<i>d</i> -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. <i>d</i> -PBU-1 の合成	78
3-2-2-4. <i>d</i> -PBU-2 の合成	78
3-2-2-5. <i>d</i> -PBU-3 の合成	79
3-2-3. <i>d</i> -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]。



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°C 上昇しているという説もある[1-9](Fig. 1-3)。

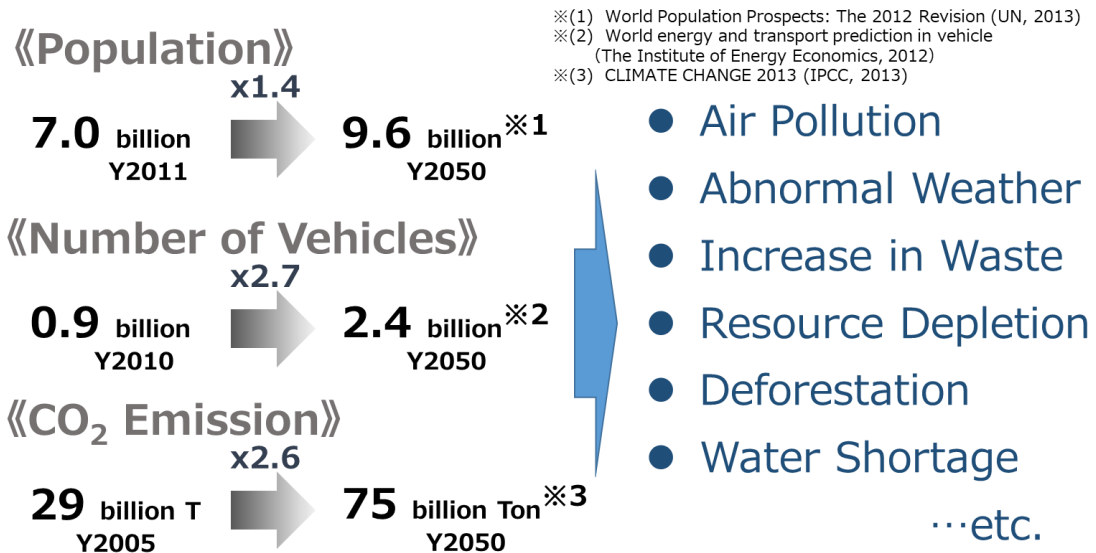


Fig. 1-2. Forecasts of population, number of vehicles and CO₂ emission in 2050. [1-5~1-7]

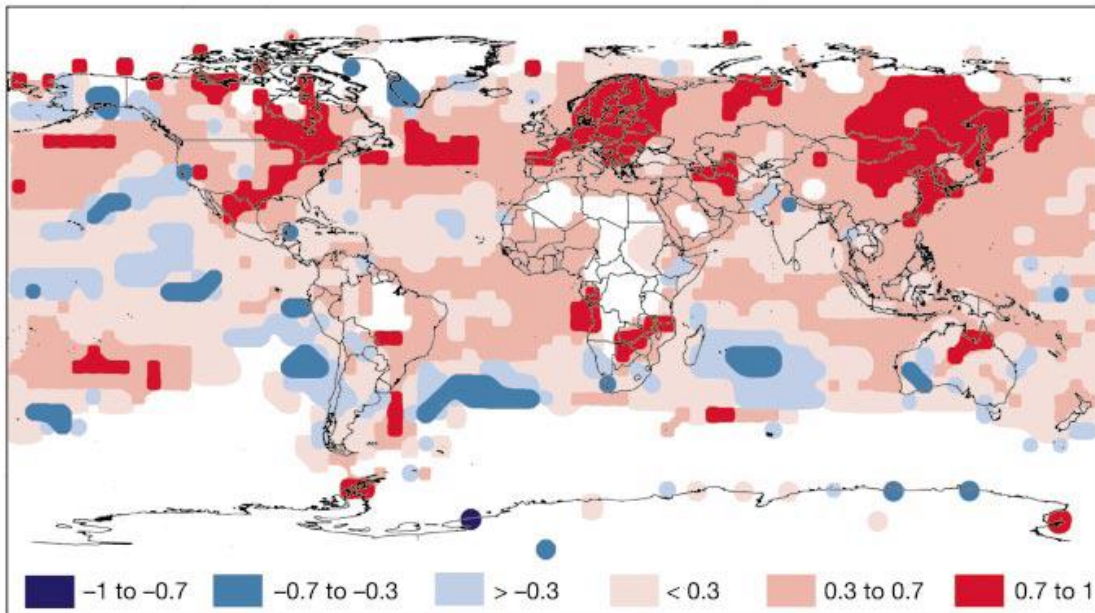


Fig. 1-3. The increasing of average temperature from 1976 to 1990 compared with 1960. [1-9]

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。

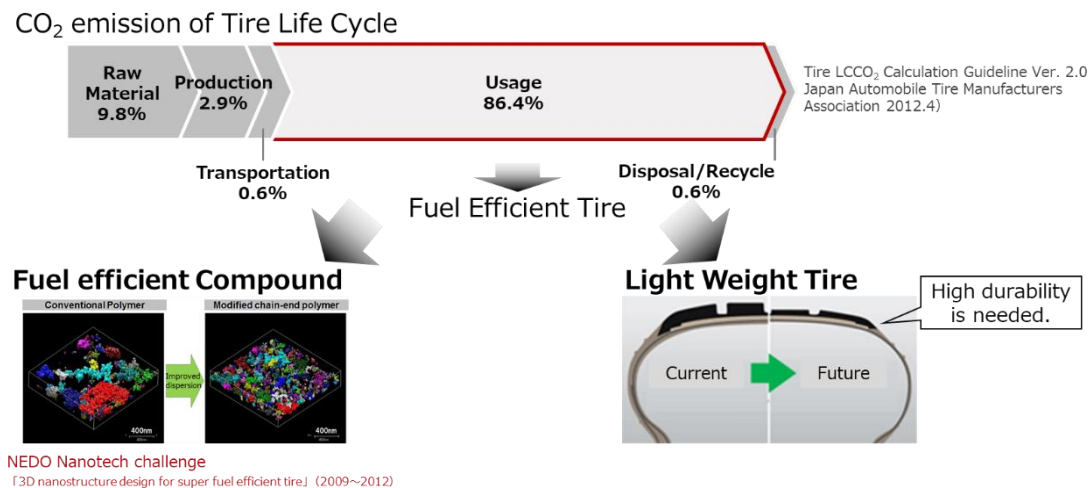


Fig. 1-4. CO₂ emission of tire life cycle and the significance of tough polymer in tire.

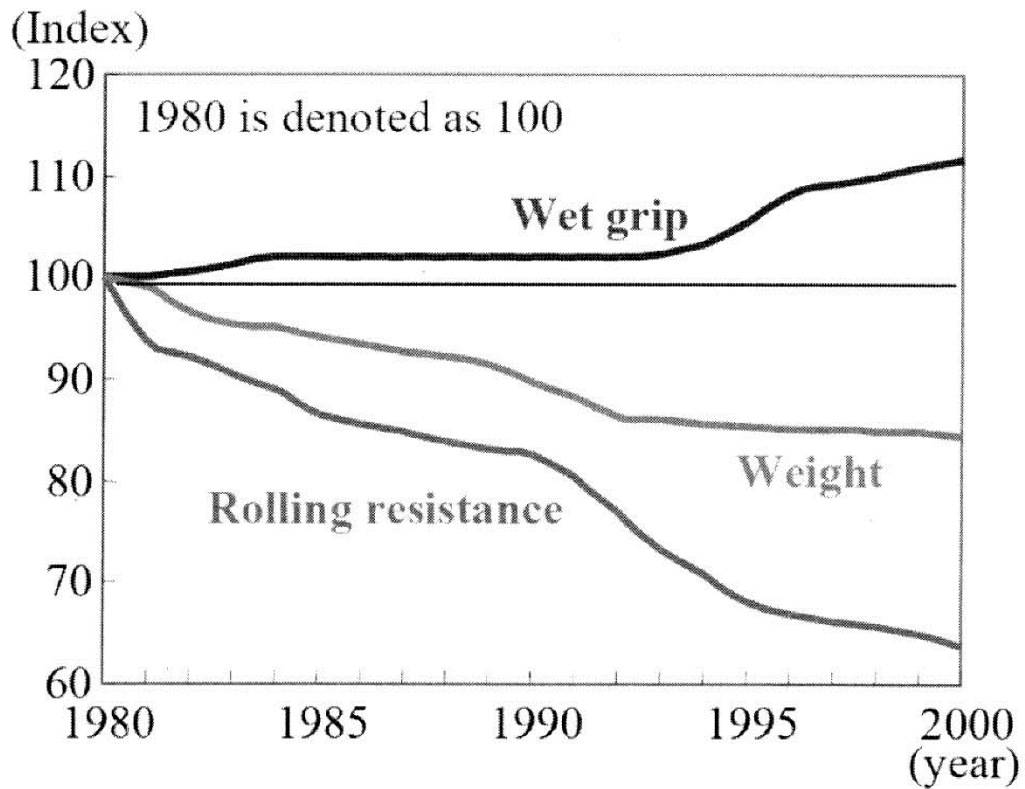


Fig. 1-5. Transitions of tire performances from 1980 to 2000. [1-11]

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されている。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。

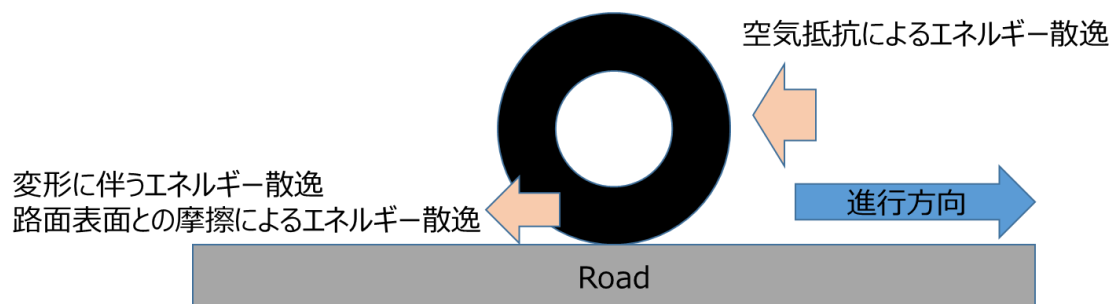


Fig. 1-6. Dominant factors of rolling resistance.

次にマイ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エ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术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（ T_b ）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 T_b を測定した際の T_b と c の関係を見ると、 c の増大に伴って T_b 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（ W_c ）がヒステリシスエネルギー（ W_h ；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]。

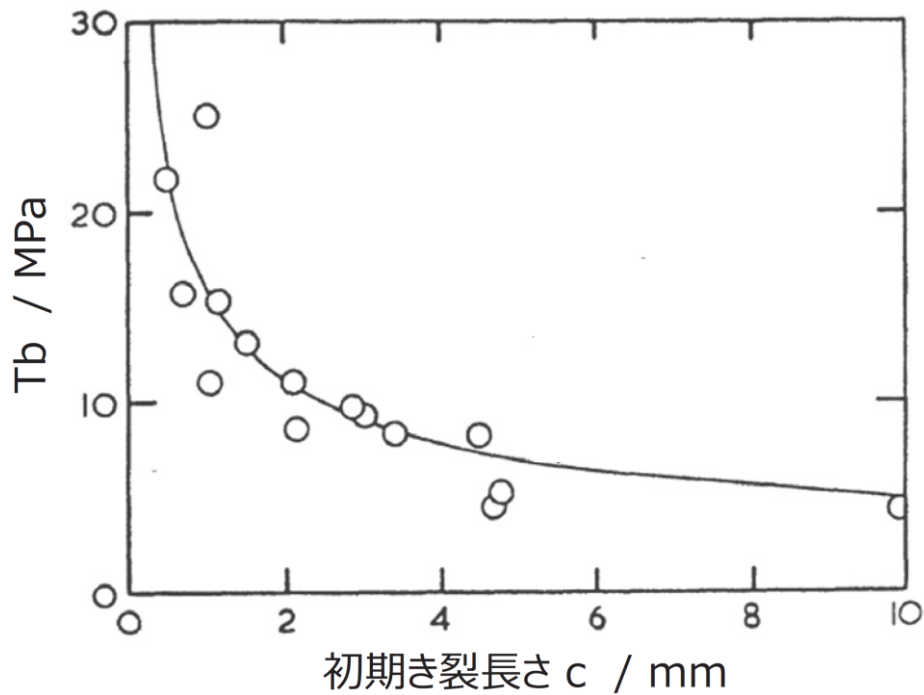


Fig. 1-7. Relationship between initial crack length and stress at breaking point [1-17]

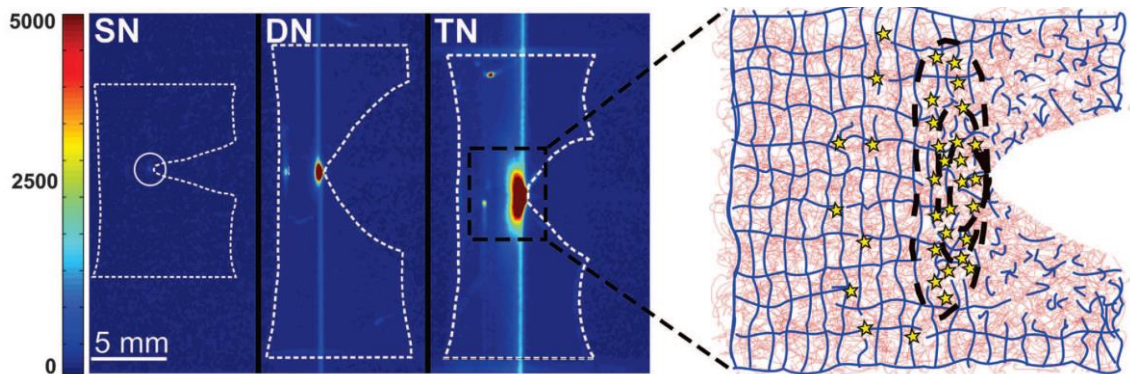


Fig. 1-8. Mapping of where bonds break during crack propagation. [1-20]

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になってきており、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。

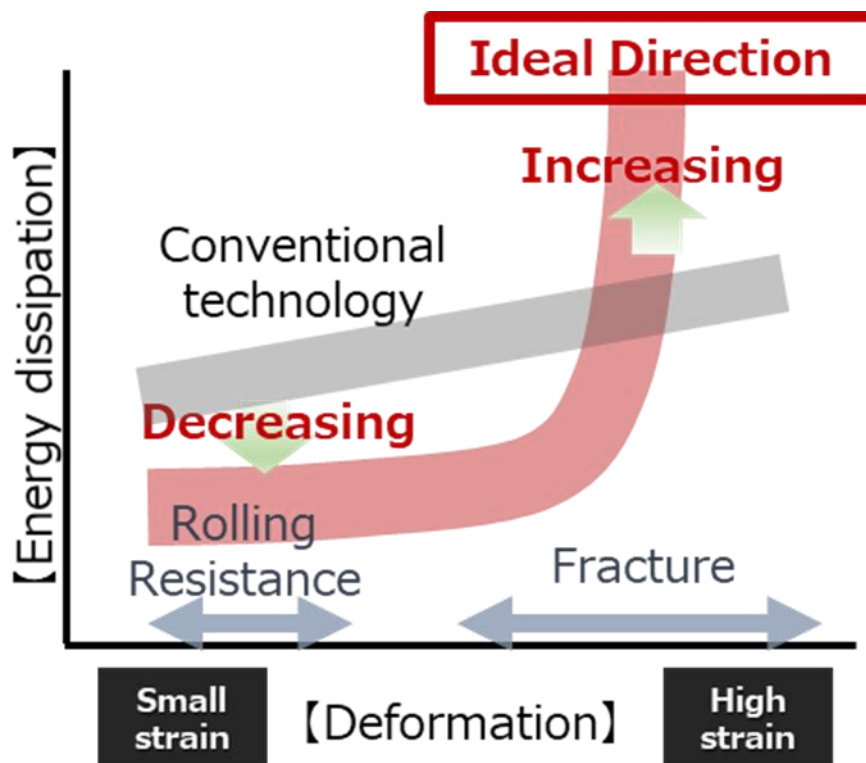


Fig. 1-9. Conceptual outline to achieve highly balancing between rolling resistance and durability.

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、イソペンテニルニ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 6 wt% 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。

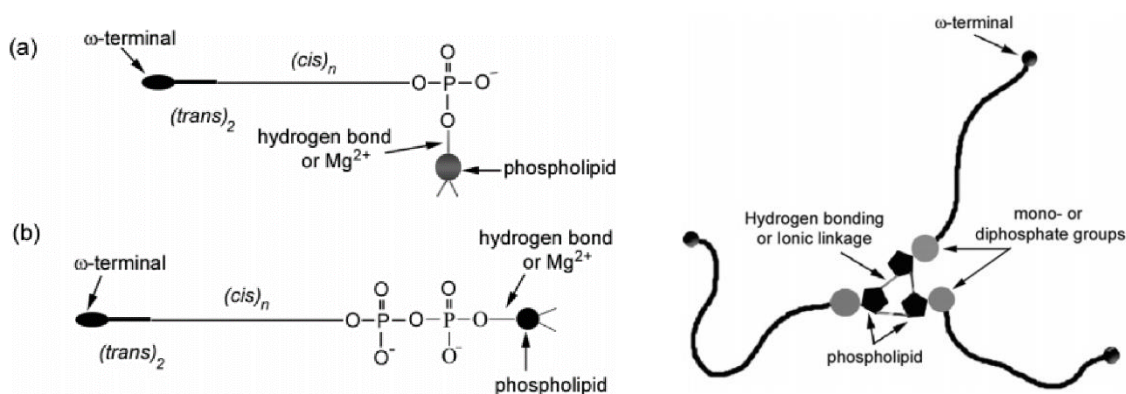


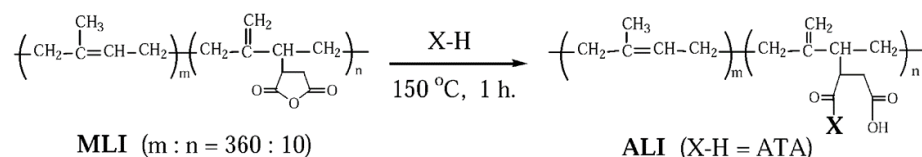
Fig. 1-10. Left: presumed structure for the α -terminal group of NR (a) terminated with monophosphate and (b) terminated with diphosphate. Right: presumed structure of branch-points in NR originated by α -terminal functional group. [1-26]

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のため、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

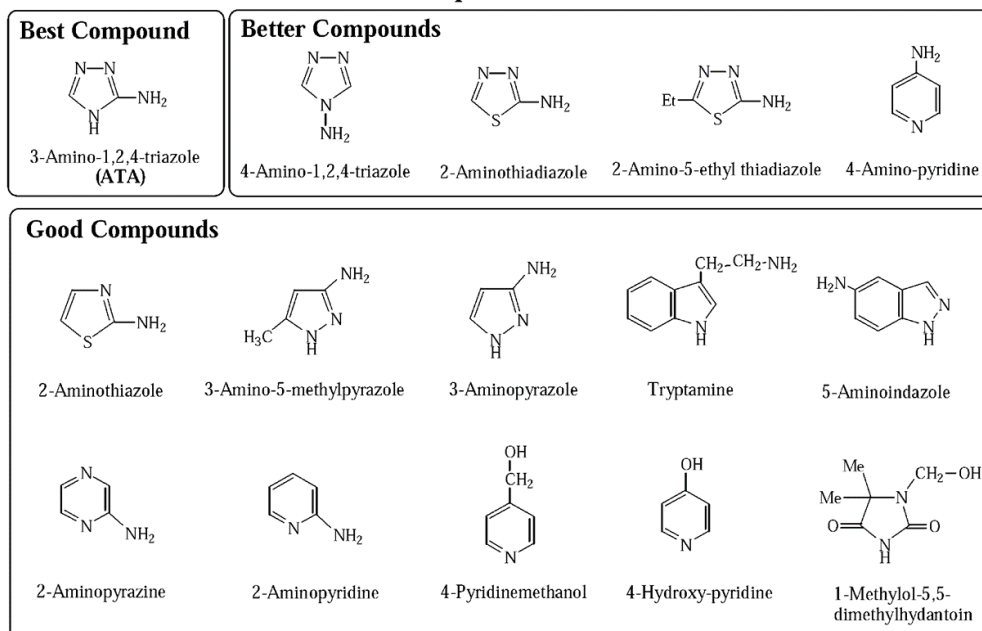


Fig. 1-11. Reactions of maleated liquid isoprene rubber with various active hydrogen compounds. [1-37]

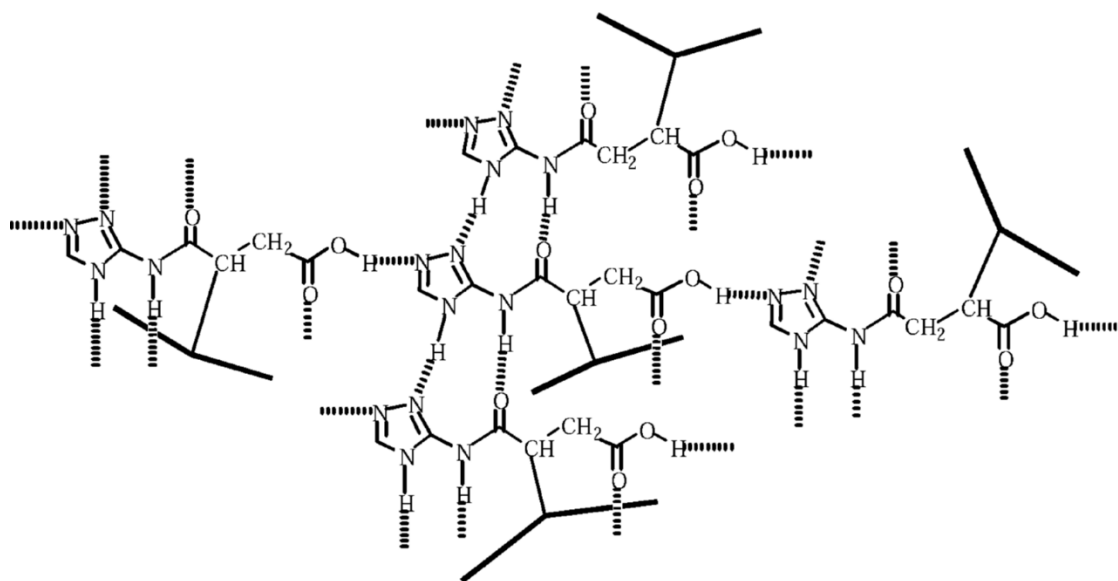
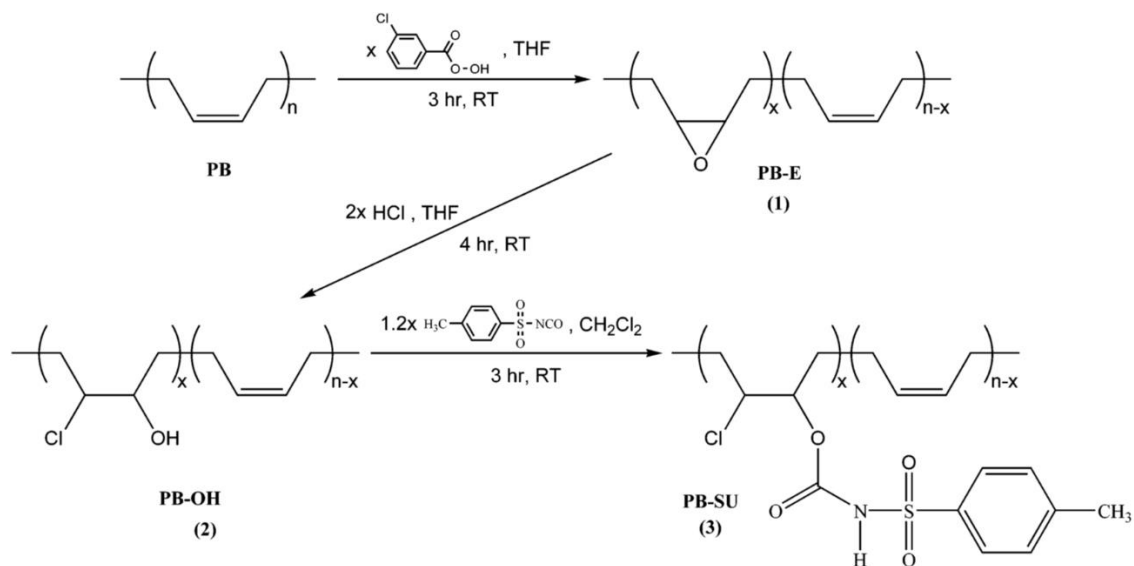


Fig. 1-12. A speculated model of the cross-linking moiety of thermoreversible hydrogen-bond crosslinking (THC) Rubber (seven hydrogen bonds). [1-38]

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]

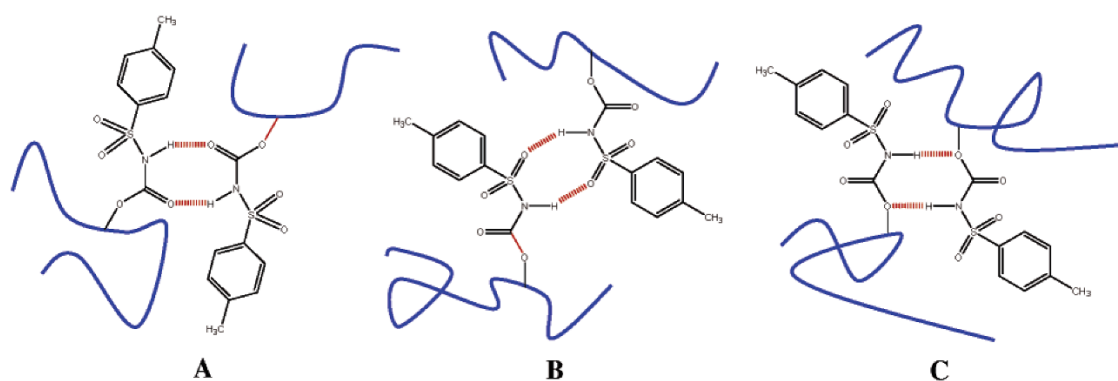


Fig. 1-13. Schematical representation of three possible hydrogen-bonding complexes between two sulfonylurethane groups. [1-39]

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])。

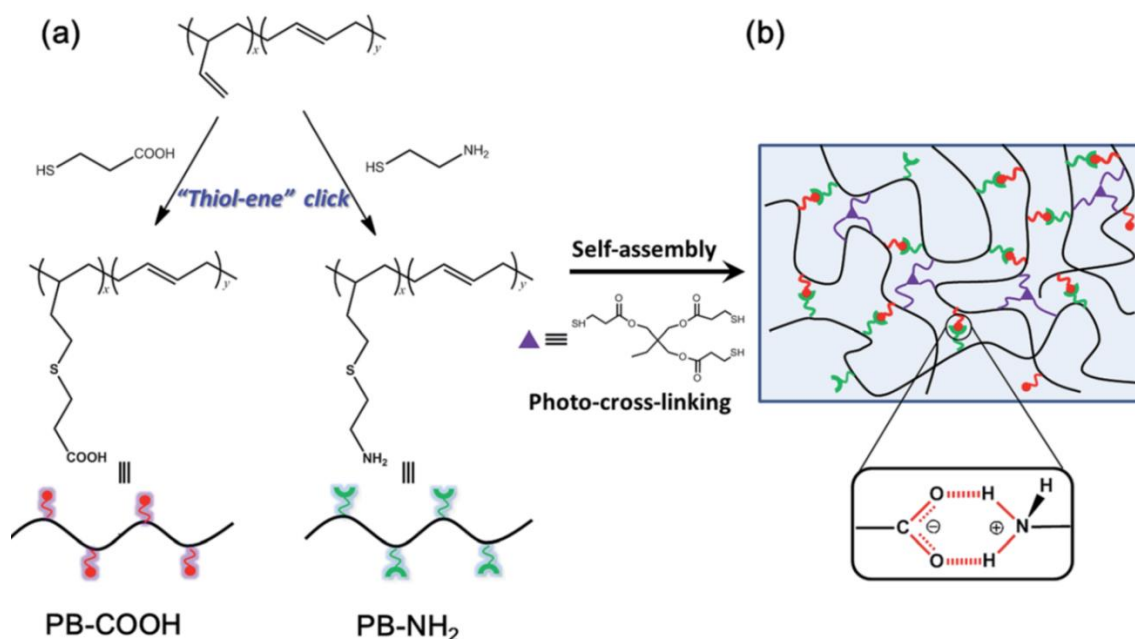


Fig.1-14. (a) Synthetic route of PB-COOH and PB-NH₂. (b) Schematic illustration of the polymer network containing both ionic hydrogen bonds and covalent cross-links. The ionic hydrogen bonds are formed by the proton transfer reaction between carboxylic acid and amine groups. [1-40]

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])。

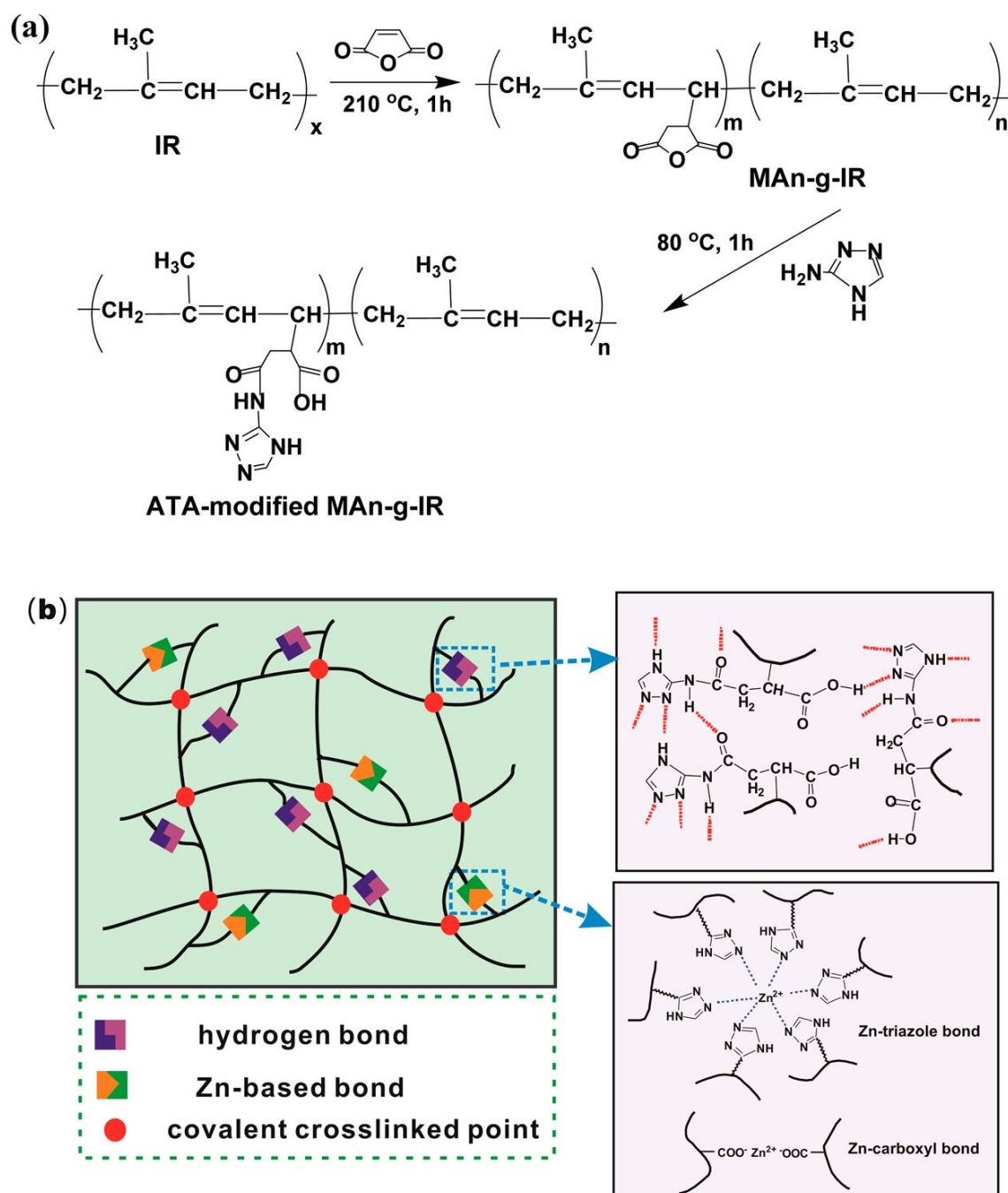
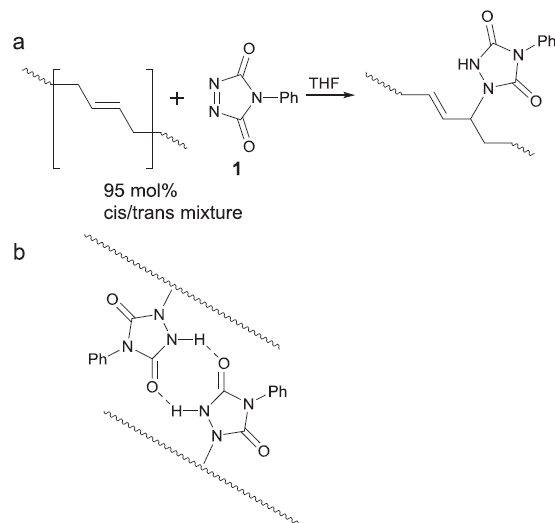


Fig. 1-15. (a) Schematic illustration for the preparation of Man-*g*-IR and ATA-Modified Man-*g*-IR; (b) proposed model of the multi-network in IR [1-41].

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])。

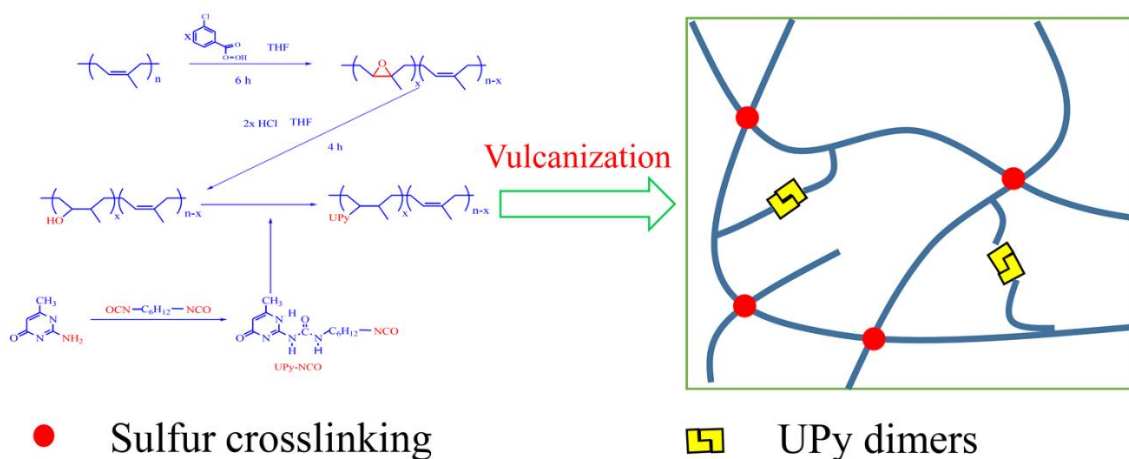
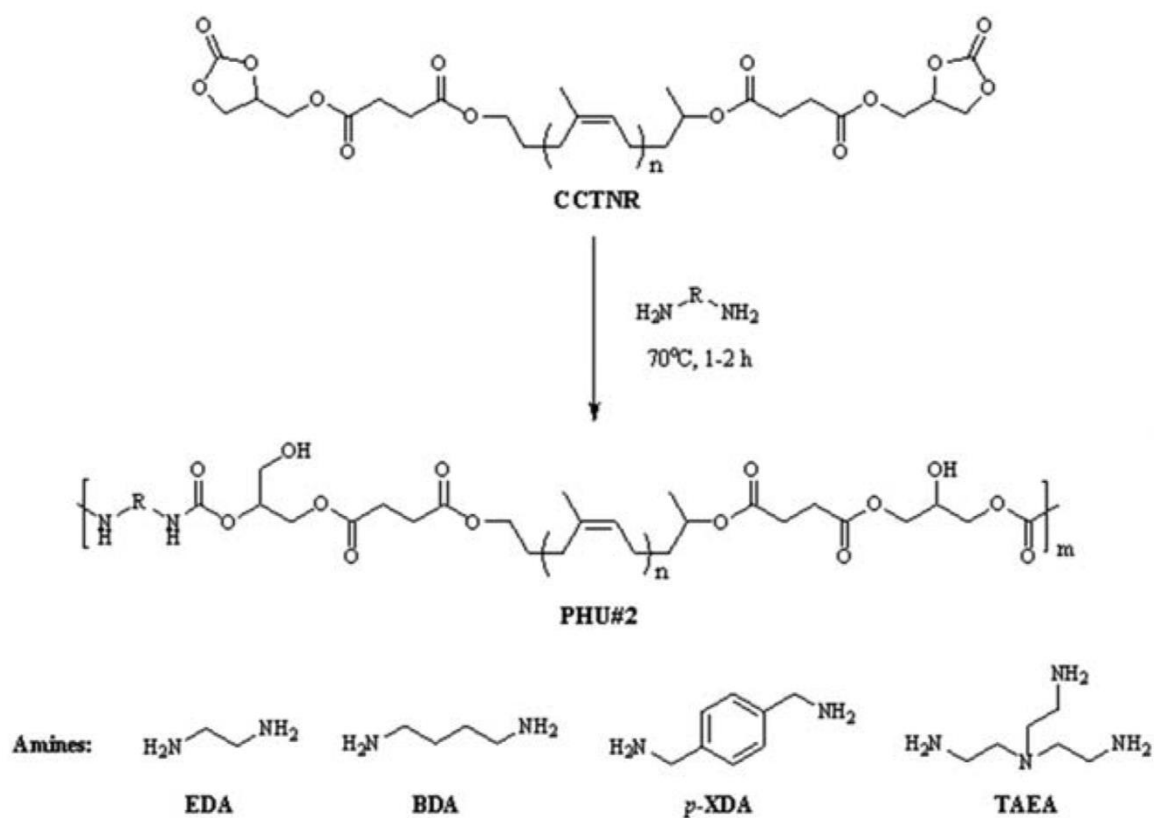


Fig. 1-16. Synthesis process of EPI, HPI, UPI, and PI-Upy. [1-43]

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])。

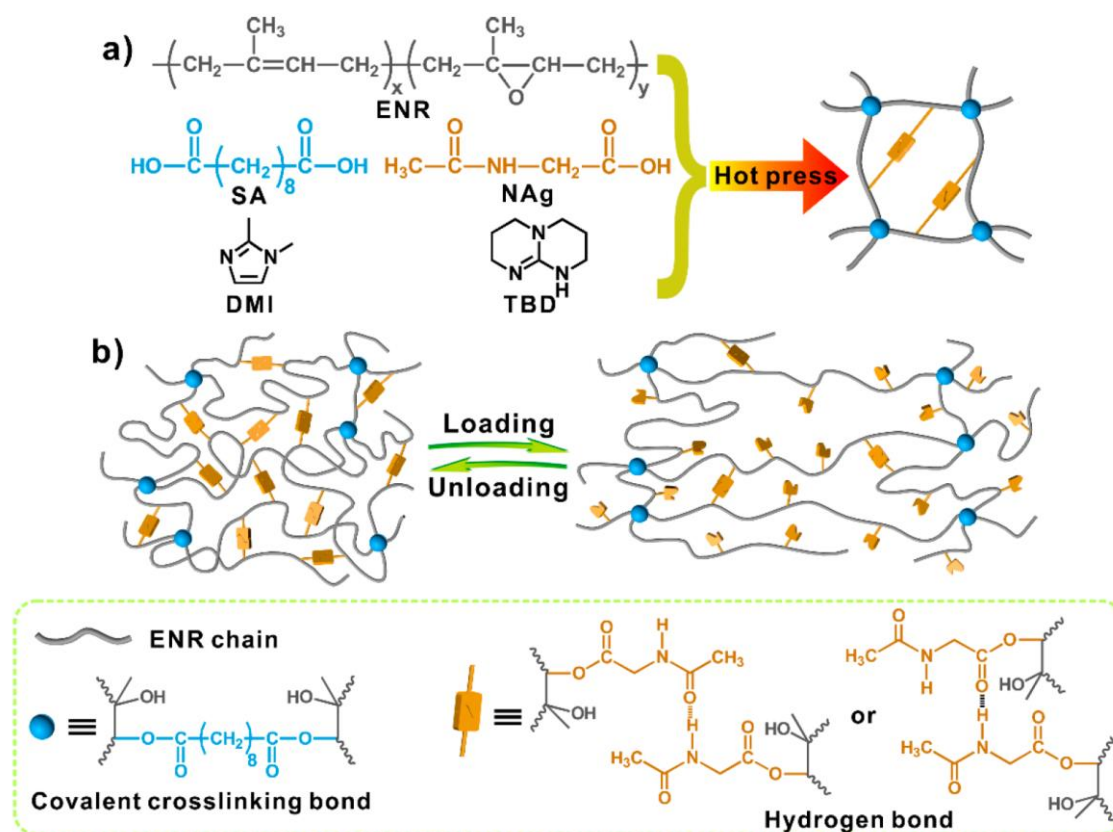


Fig. 1-17. (a) Preparation of dynamic covalent networks with sacrificial H-bonds; (b) Schematic illustration of the energy dissipation mechanism through reversible breaking and reformation of H-bonds under deformation. [1-45]

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。

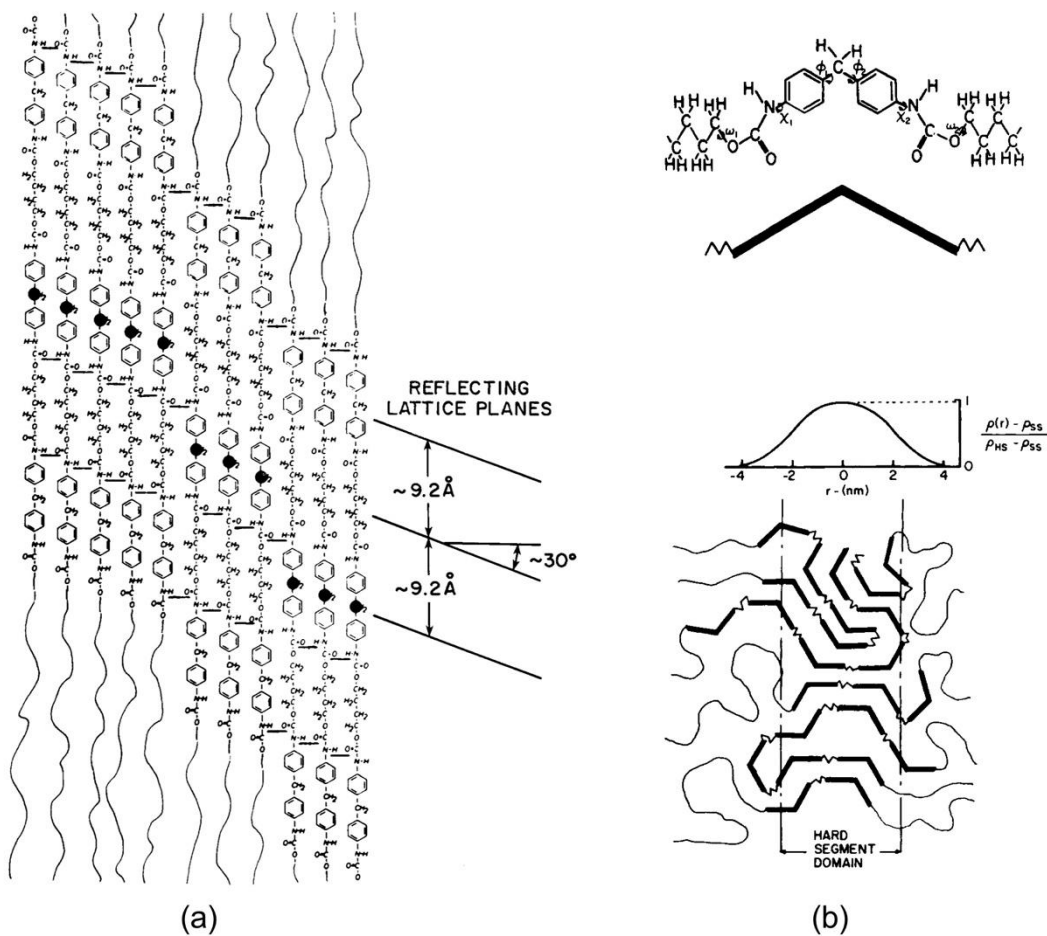


Fig. 1-18. Hard segment packing model: (a) extended-sequence model of Bonart et al [1-46~1-48]. (b) coiled-sequence model of Koberstein and Stein. [1-50]

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]

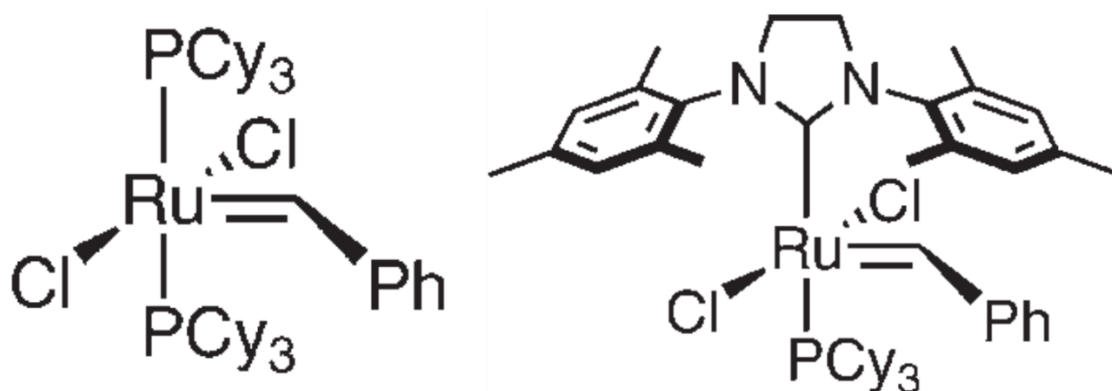
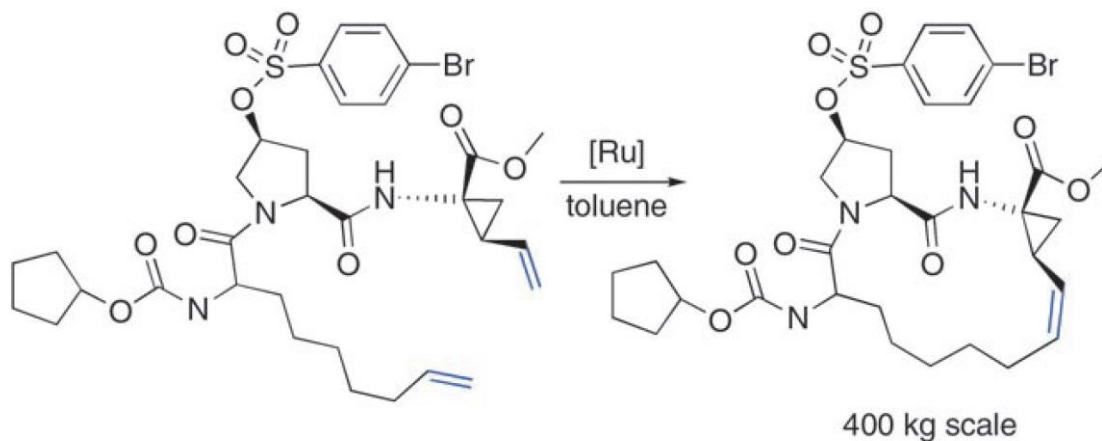


Fig.1-19. Left: first-generation commercial catalyst. Right: second-generation commercial catalyst. [1-52]



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)

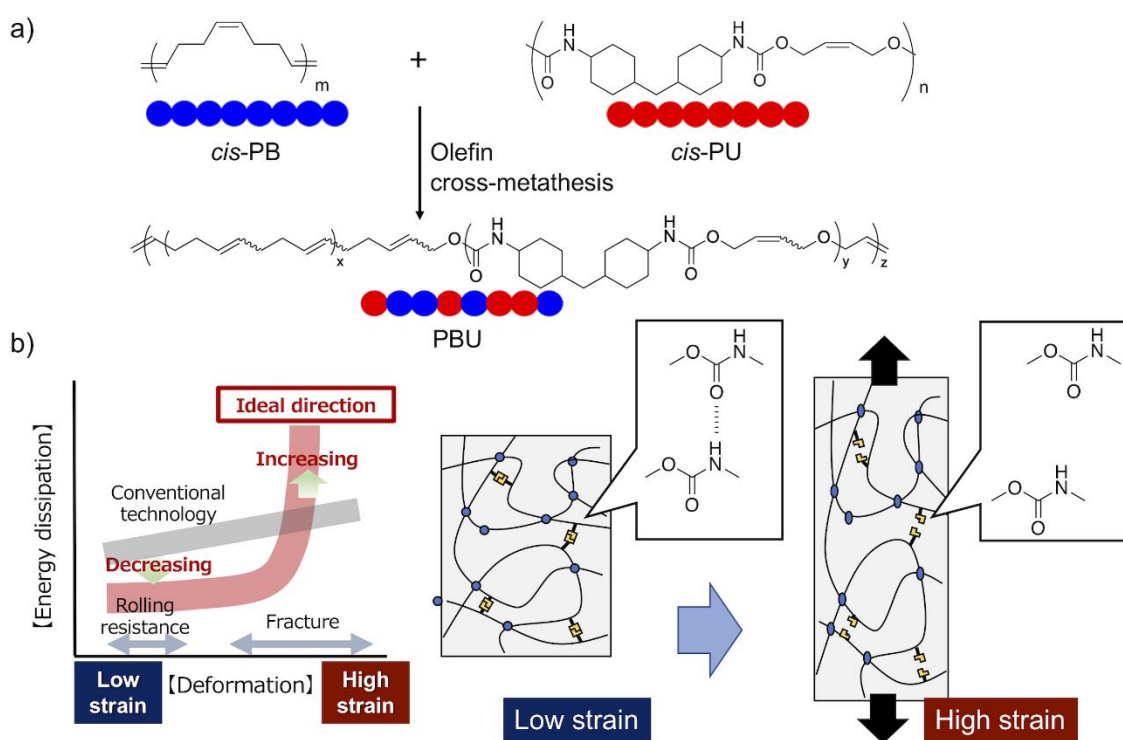



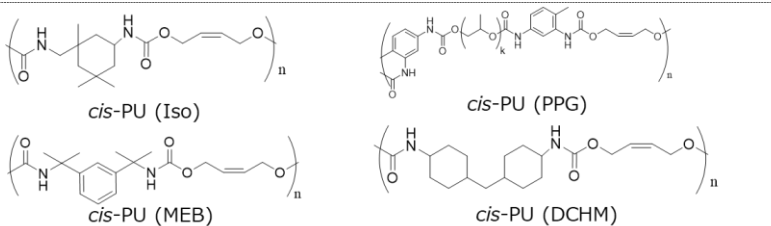
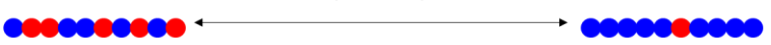

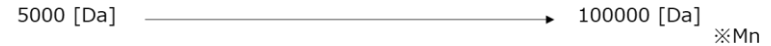
Fig. 1-20. Conceptual outline of this study: a) synthesis of PBUs with different urethane content by macromolecular cross-metathesis reactions between a polybutadiene and an olefin-containing PU; b) examining the response of the PBUs toward exposure to tearing energy.

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た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。

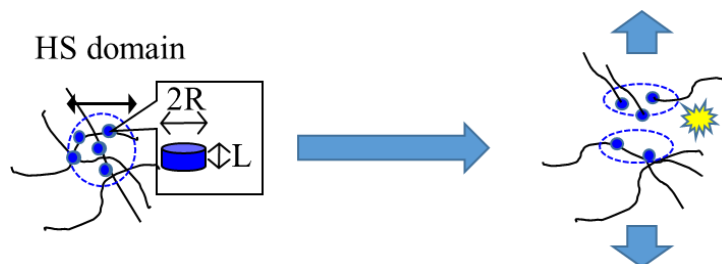
1. ミクロ構造の異なるポリブタジエン (PB) へのポリウレタン (PU) の導入
2. イソシアネート種の異なるポリウレタン (PU) を用いたポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU) の合成
3. ポリブタジエン、ポリウレタン (PBU) のモノマー比率を変量したポリブタジエン-ポリウレタン共重合体の合成
4. ポリウレタン (PU) 連鎖長の異なるポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU) の合成
5. スケールアップ検討

Controlling factor	Method	Detail
polybutadiene	catalyst	 $\text{trans-PB} \longleftrightarrow \text{cis-PB}$
polyurethane	Isocyanate structure	 cis-PU (Iso) , cis-PU (PPG) , cis-PU (MEB) , cis-PU (DCHM)
Blend ratio	PB/PU Loading	50/50 (mol/mol) 91/9 (mol/mol) 98/2 (mol/mol) 
Chain length	・Reaction time ・Catalyst amount	Random Multi-block 
Molecular weight	・Molecular weight of PB and PU ・Process	5000 [Da] 100000 [Da] ※Mn 

第3章では、得られたポリブタジエン-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による高靱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 Kyokaishi*, 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, *Science*, 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. Mozhdzhi 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. Macromol. Sci Phys.*, EB, 3 (1969) 337-356.
- [1-49] R. Bonart, L. Morbitzer and E. H. Miiller, *J. Macromol. 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. Marciniak, 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を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。

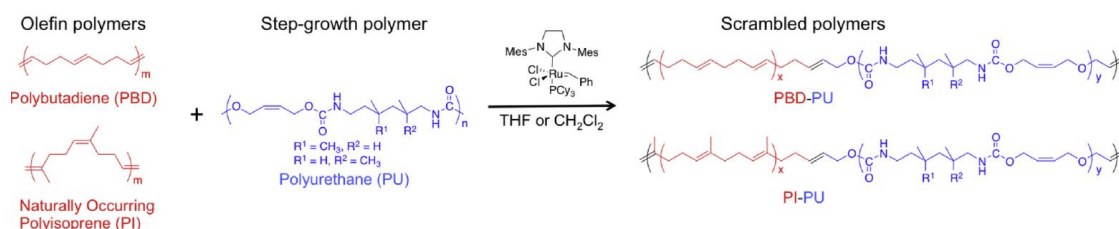


Fig. 2-1. Polymer scrambling between olefin-containing polymers by cross-metathesis reactions. [2-3]

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スズ (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 ($M_n = 4430 - 3\,242\,000$; $M_w/M_n = 1.03 - 1.08$) を用いて、算出された。

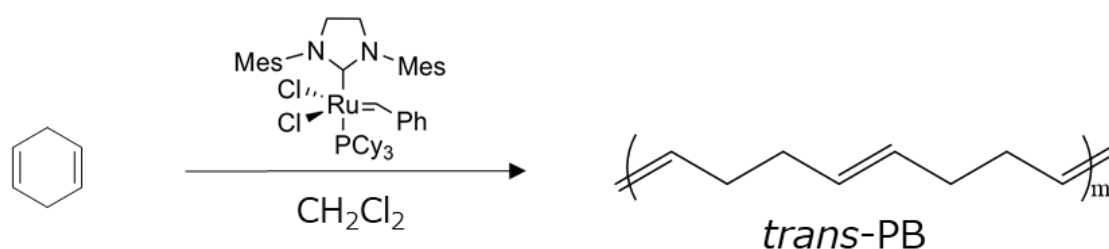
示差走査熱量 (DSC) 測定は、EXSTAR6000 DSC (Seiko Instruments Inc.) を用いて、窒素雰囲気下、10°C/min の昇温速度で測定された。サーモグラムは 2 回目の昇温カーブから分析された。ガラス転移温度 (T_g) はベースラインのシフトから算出された。

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 80 mL 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)

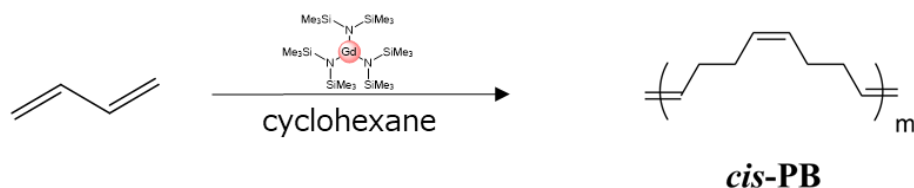
2-2-2-2. High-cis ポリブタジエン(*cis*-PB)の合成

(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 μmol)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°C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°C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)。

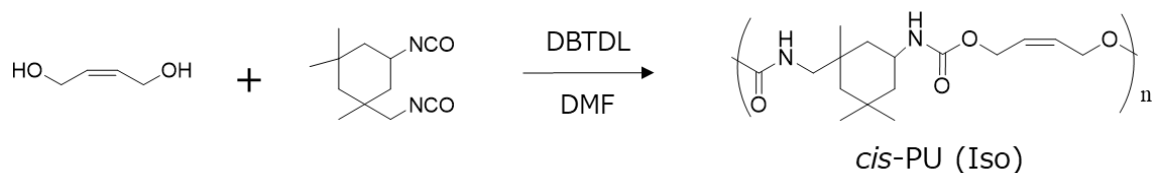
Scheme 2-2. Synthesis of *cis*-polybutadiene (*cis*-PB)Table 2-1. Synthetic conditions of *cis*-PB-A, B, C, D, and E

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

2-2-3. ポリウレタン(PU)の合成

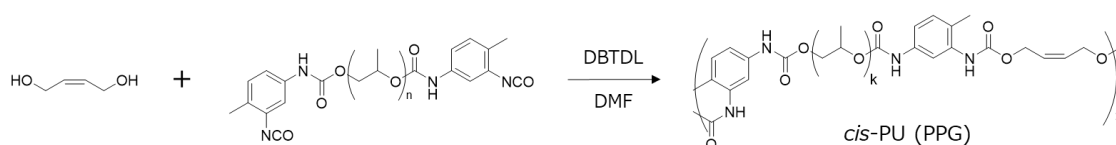
2-2-3-1. ポリウレタン (Iso) (*cis*-PU (Iso))の合成

イソホロン酸ジイソシアネート(25.2 g, 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

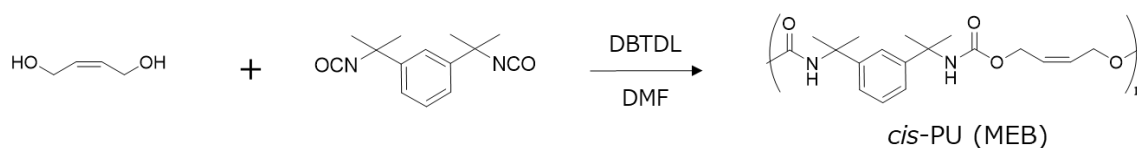
ポリ (プロピレングリコール) トリレン 2,4-ジイソシアナート末端 (72.1 g、28 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオール(2.4 mL、28 mmol)、DMF (30 mL) を 500 mL 丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温 (23°C) で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸ジブチルすず) (0.01 g、0.1 mmol)を加えた後、反応混合物を室温 (23°C) で 24 時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿させた。THF で置換したのち、モレキュラーシーブを加え蒸留水を除去した。得られた重合体を真空乾燥して、60.1 g (80.6 %)の *cis*-PU (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 (13.9 g、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)。

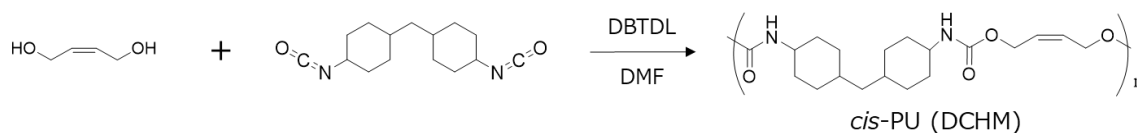


Scheme 2-5. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (MEB))

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(22.4 g、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 °C) 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

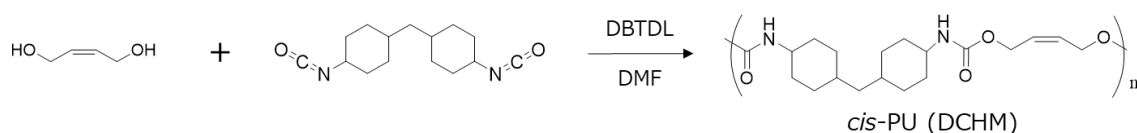
えた後、反応混合物を室温（23℃）で72時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、21.0 g（72.8 %）の *cis*-PU (DCHM)-A を得た (Scheme 2-6)。



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

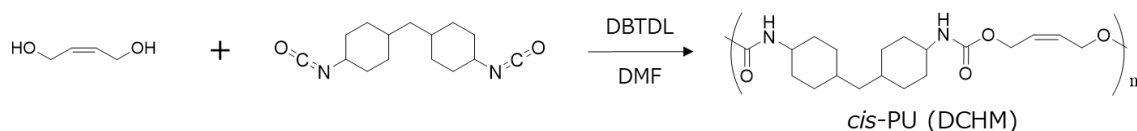
ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(22.4 g、85 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオール(6.9 mL、85 mmol)、DMF (300 mL) を丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温（23℃）で攪拌しながら DBTDL (ジラウリン酸ジブチルズ) (0.18 g、0.29 mmol) を加えた後、反応混合物を室温（23℃）で72時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、26.2 g（90.8 %）の *cis*-PU (DCHM)-B を得た (Scheme 2-7)。



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(89.9 g、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ズ) (0.74 g、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)。



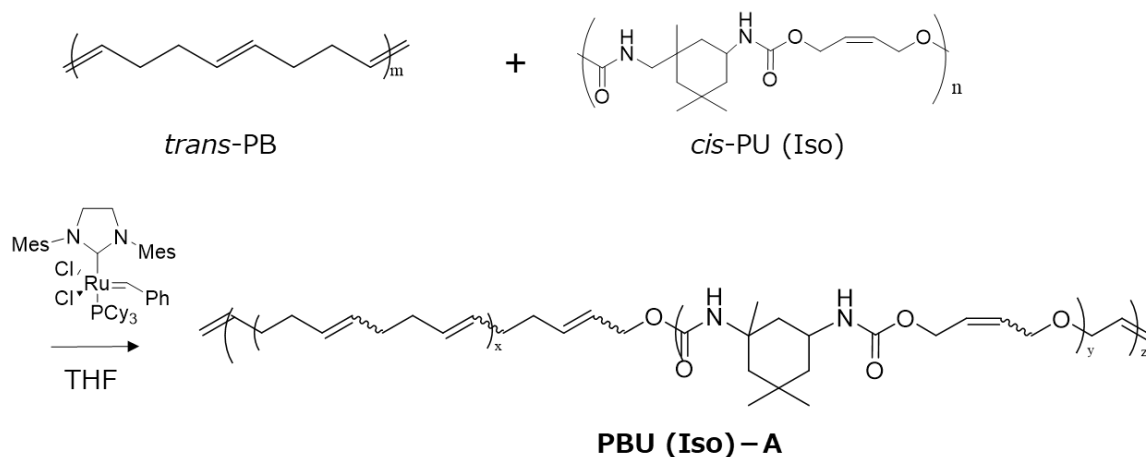
Scheme 2-8. Synthesis of *cis*-polyurethane (*cis*-PU (DCHM)-C)

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 時間攪拌した。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)。

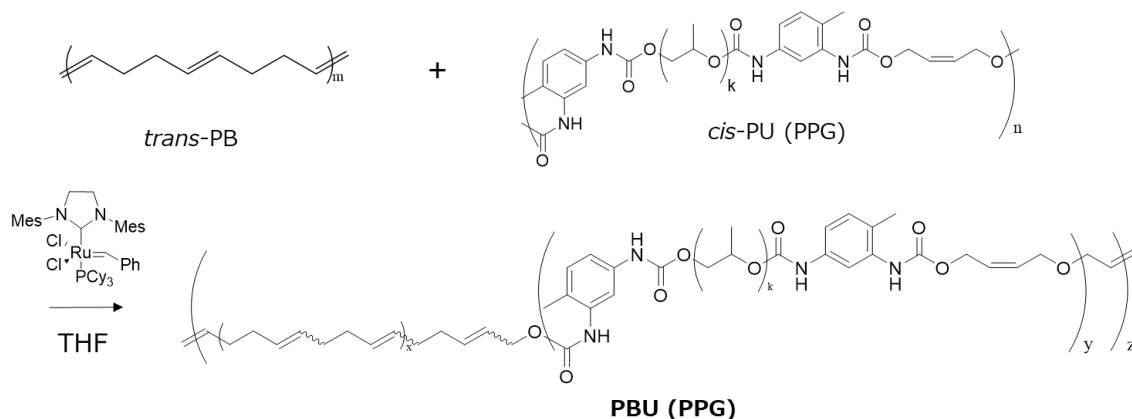


Scheme 2-9. Synthesis of PBU (Iso)-A from *trans*-PB and *cis*-PU (Iso) by the polymer scrambling reaction.

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 時間攪拌した。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

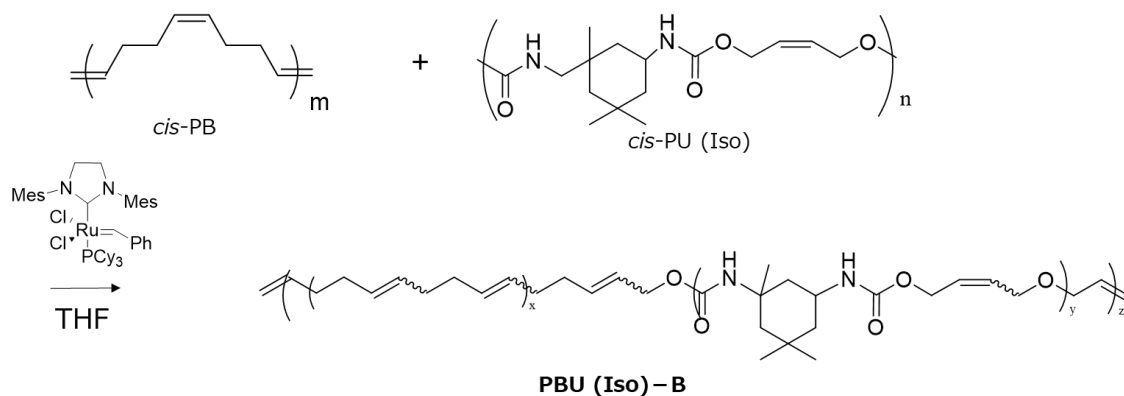
(1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v) に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、43.0 g (71.2 %)の **PBU(PPG)**を得た (**Scheme 2-10**)。



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

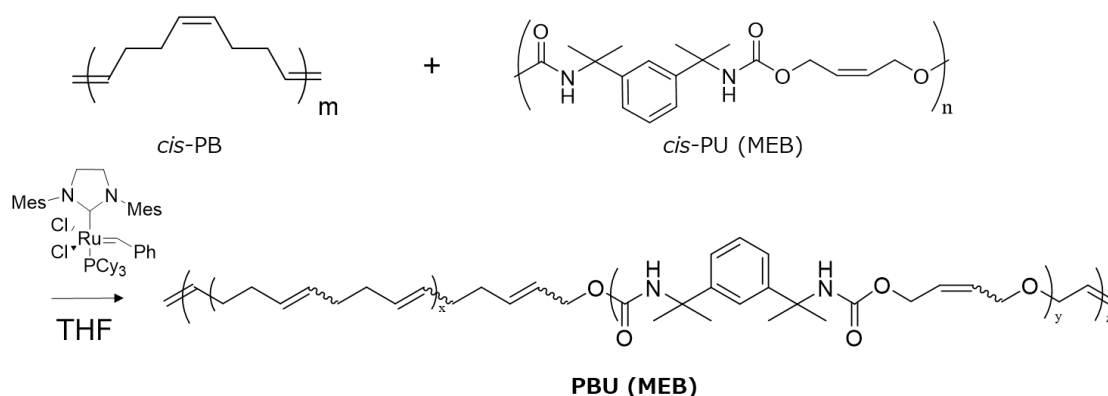
High-cis ポリブタジエン(***cis*-PB (150L)**) (5.85 g, 110 mmol(オレフィン含有量))、***cis*-PU (Iso)** (0.65 g, 2.1 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 70 mL に溶解させた。Grubbs 第2世代触媒 (100 mg, 0.12 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間攪拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 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 時間攪拌した。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

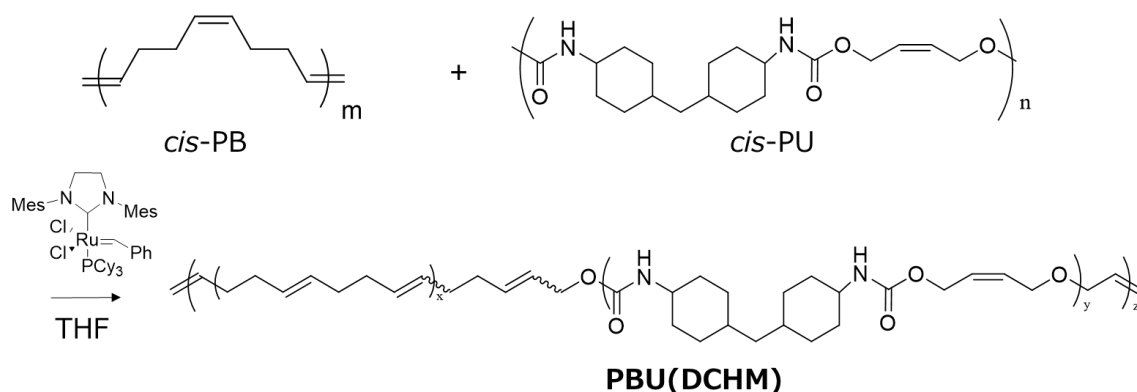
High-cis ポリブタジエン (*cis*-PB (150L)) (14.6 g, 260 mmol(オレフィン含有量))、*cis*-PU (MEB) (6.26 g, 18 mmol (オレフィン含有量))を、窒素を充填した 500mL 丸底フラスコに加え、THF 200 mL に溶解させた。Grubbs 第2世代触媒 (220 mg, 0.28 mmol) を加え、室温 (23 °C) で 24 時間攪拌した。過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で 6 時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol) 、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol) 、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 °C) で 24 時間攪拌した。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 時間攪拌した。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 時間攪拌した。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 時間攪拌した。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)。

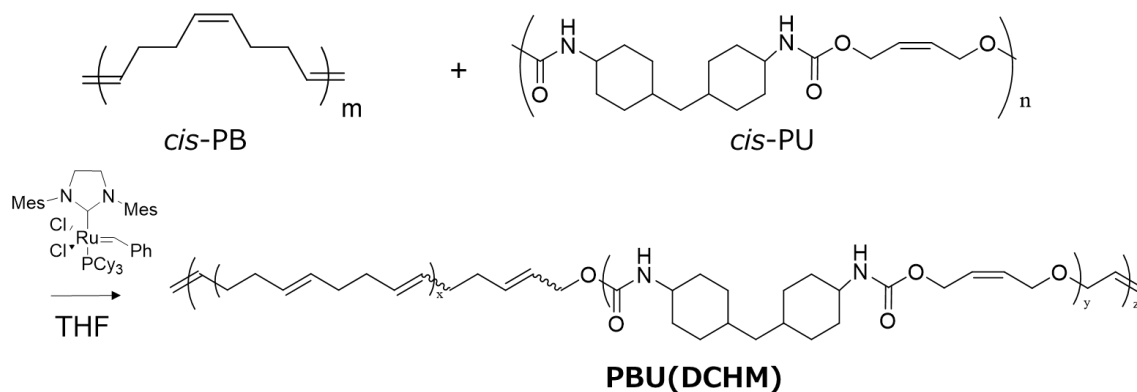
2-2-5. 反応プロセスによる分子量制御

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 時間攪拌した。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

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時間攪拌し 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時間攪拌した。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時間攪拌した。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。

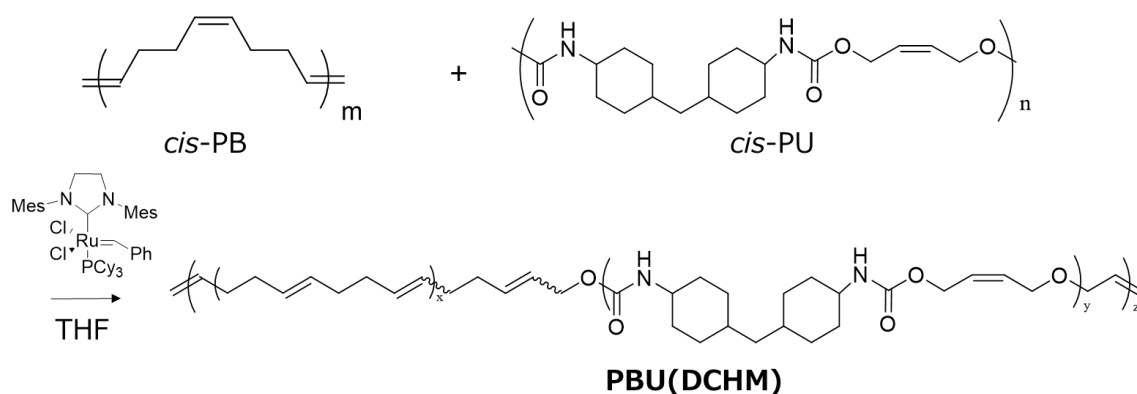
2-2-6-1. 合成 PB を用いた PBU(DCHM)-G, H, I の合成

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時間攪拌した。

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

	G	H	I
<i>cis</i> -PB-A	10.8 g (200 mmol)	10.8 g (200 mmol)	–
<i>cis</i> -PB -C	–	–	10.8 g (200 mmol)
<i>cis</i> -PU (DCHM)-B	7.0 g (20 mmol)	7.0 g (20 mmol)	7.0 g (20 mmol)
Grubbs 第2世代触媒	181 mg (0.21 mmol)	18 mg (0.02 mmol)	181 mg (0.21 mmol)

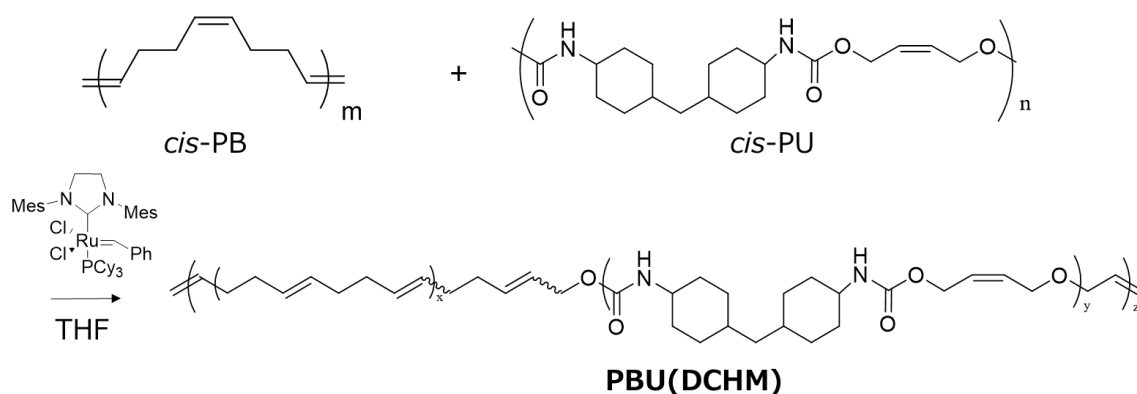
過量のエチルビニルエーテルにより触媒を失活させた後、室温で6時間攪拌した。THP (0.53 g, 5.48 mmol)、トリエチルアミン (1.52 mL, 10.9 mmol)、メタノール/ジクロロメタン (1/1, v/v, 100 mL)の混合溶液を加え、水/メタノール (3/1, v/v)に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、それぞれ 18.5 g (32.5%)、18.8 g (26.4%)、18.7 g (34.5%)の PBU(DCHM)-G, H, I を得た (Scheme 2-15)。



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 時間攪拌した。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時間攪拌した。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 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、DSC チャートそれぞれ 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* 体由来する $^1\text{H-NMR}$ 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。

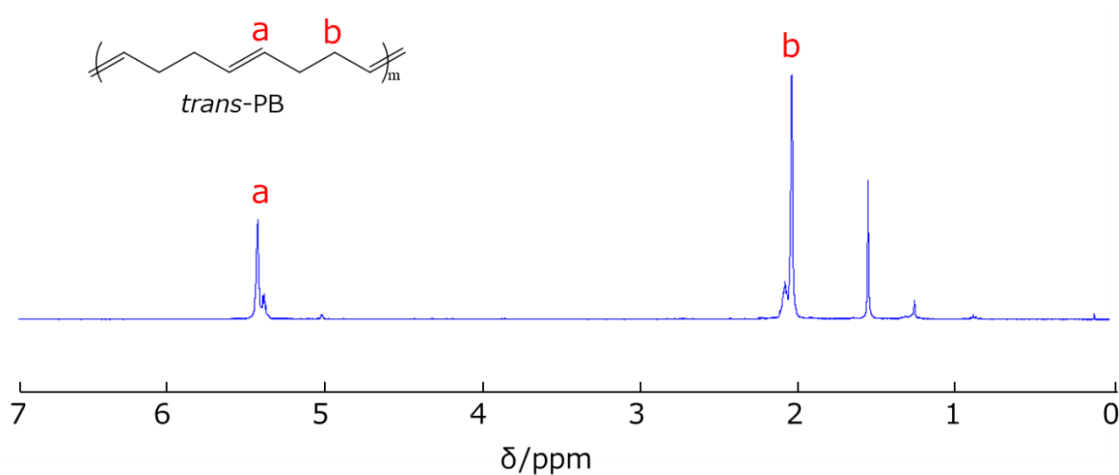


Fig. 2-2. ^1H NMR spectrum of *trans*-PB.

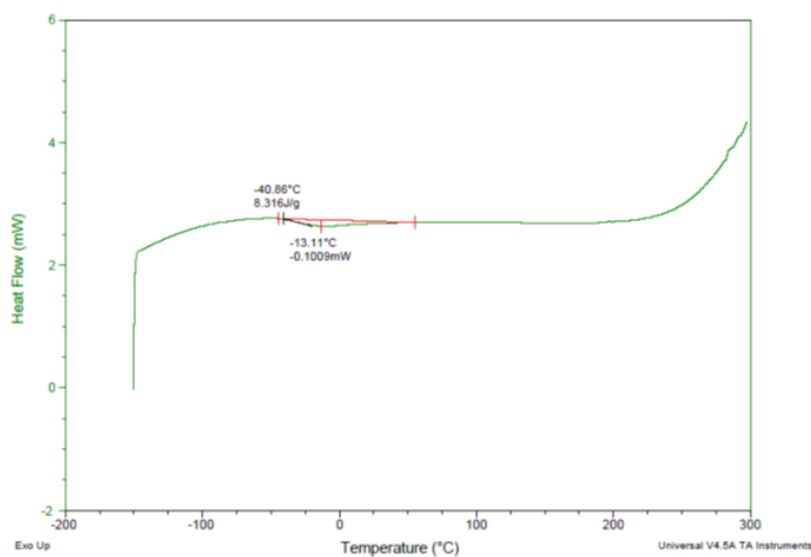
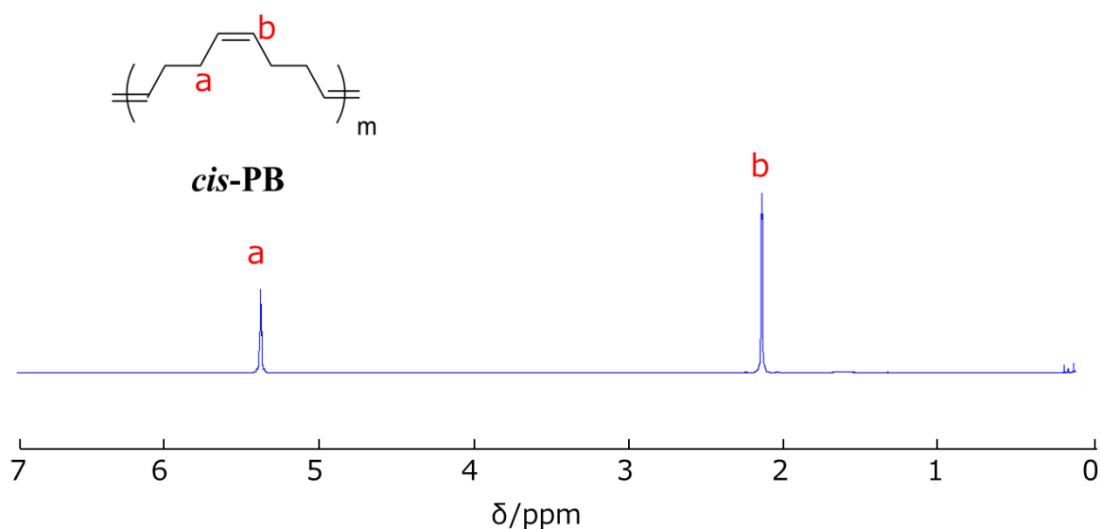


Fig. 2-3. DSC chart of *trans*-PB.

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_w/M_n
<i>trans</i> -PB	102	235	2.3

次に、*high cis*-PB-A, B, C, D, E の $^1\text{H-NMR}$ 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。 $^1\text{H-NMR}$ 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_w/M_n
A	1	1 330	2 260	1.7
B	2	1 010	1 150	1.1
C	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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

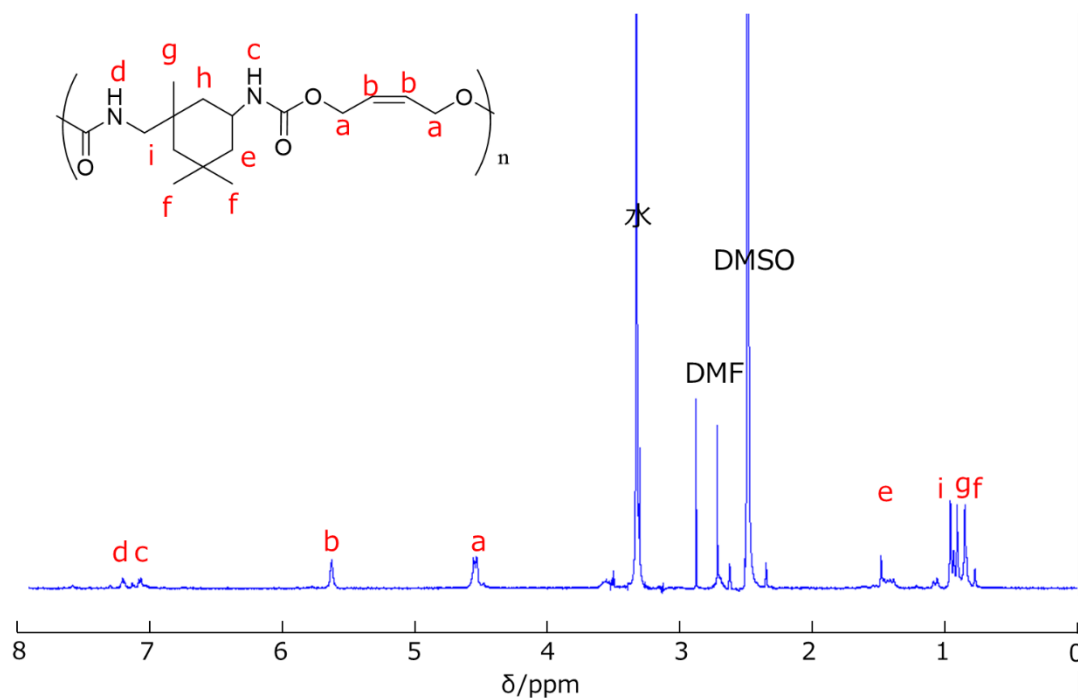


Fig. 2-5. ^1H NMR spectrum of *cis*-PU (Iso).

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_w/M_n
<i>cis</i> -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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

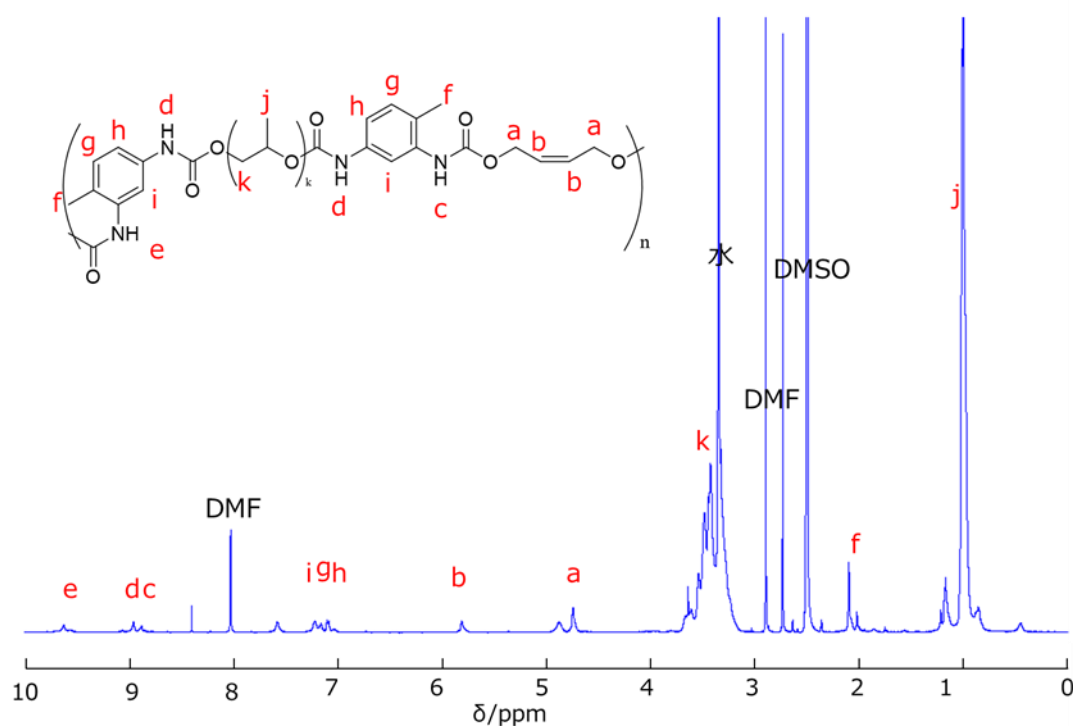


Fig. 2-6. ^1H NMR spectrum of *cis*-PU (PPG).

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_n [Da]	M_w [Da]	M_w/M_n
<i>cis</i> -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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

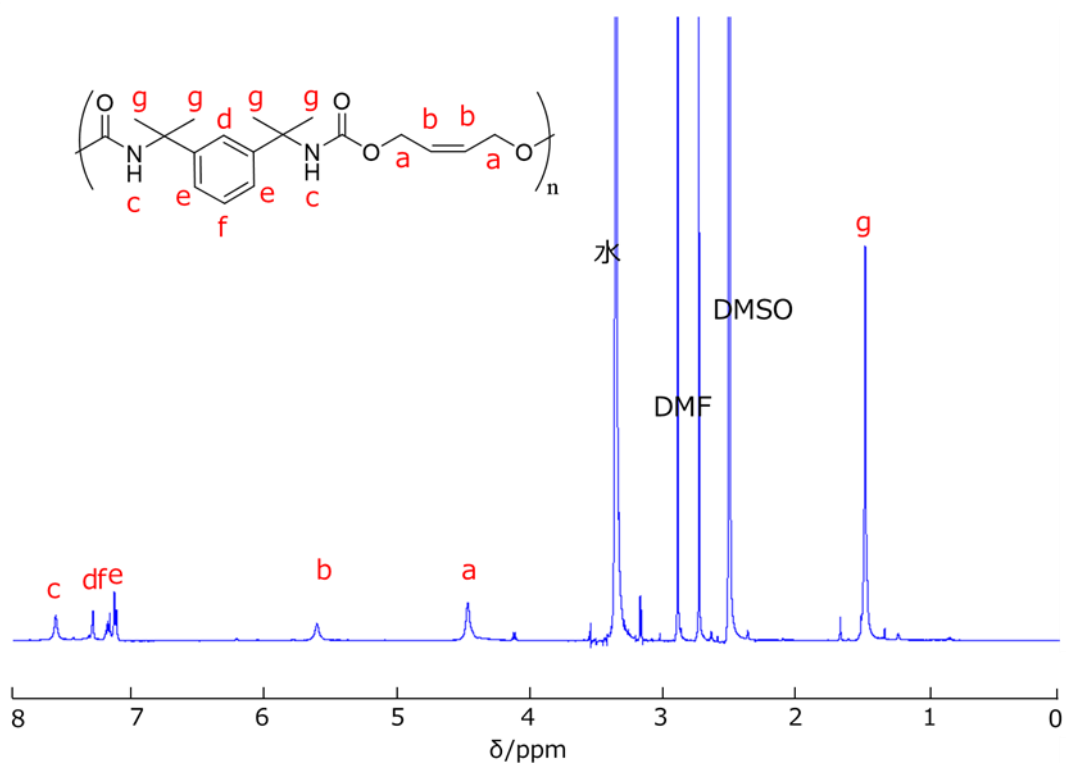


Fig. 2-7. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of *cis*-PU (MEB).

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_w/M_n
<i>cis</i> -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 $^1\text{H-NMR}$ 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)

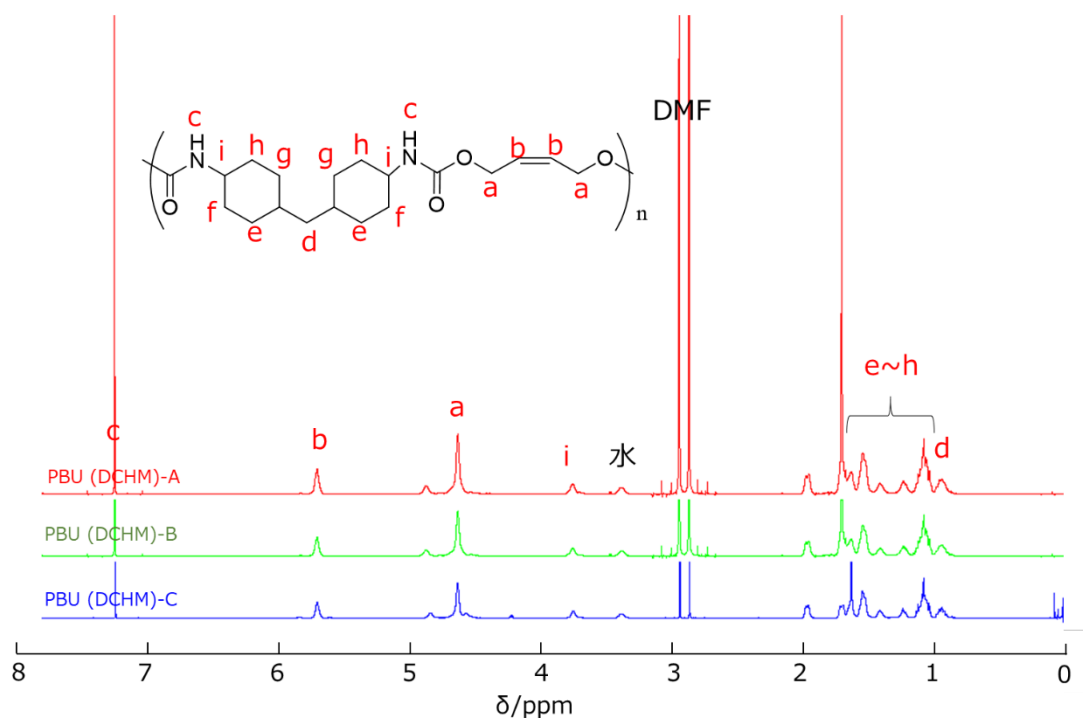


Fig. 2-8. $^1\text{H-NMR}$ spectra of *cis*-PU (DCHM) -A, B, and C.

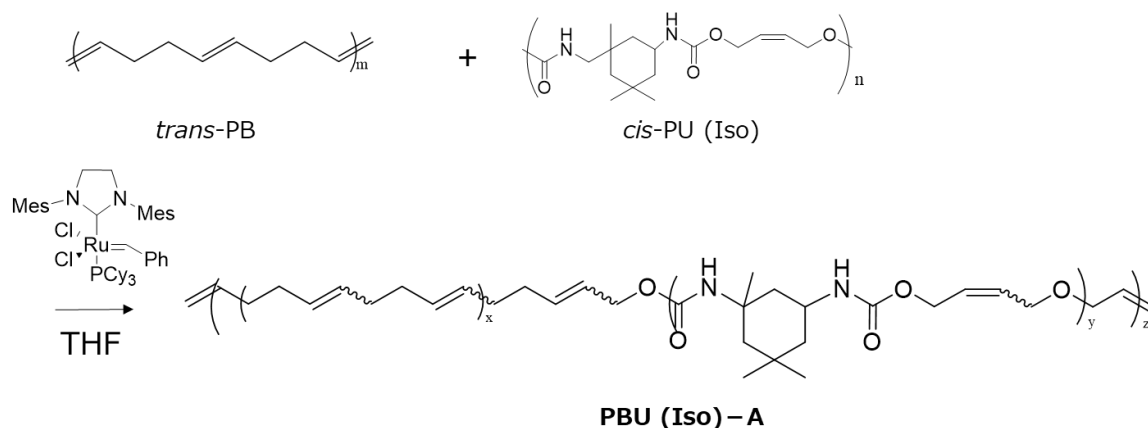
Table 2-9. Number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (M_w/M_n) of *cis*-PU (DCHM)-A, B, C.

	M_n [Da]	M_w [Da]	M_w/M_n
<i>cis</i> -PU (DCHM)-A	17 000	42 000	2.4
<i>cis</i> -PU (DCHM)-B	47 000	93 000	2.0
<i>cis</i> -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 $^1\text{H-NMR}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

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

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、 $^1\text{H NMR}$ 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。

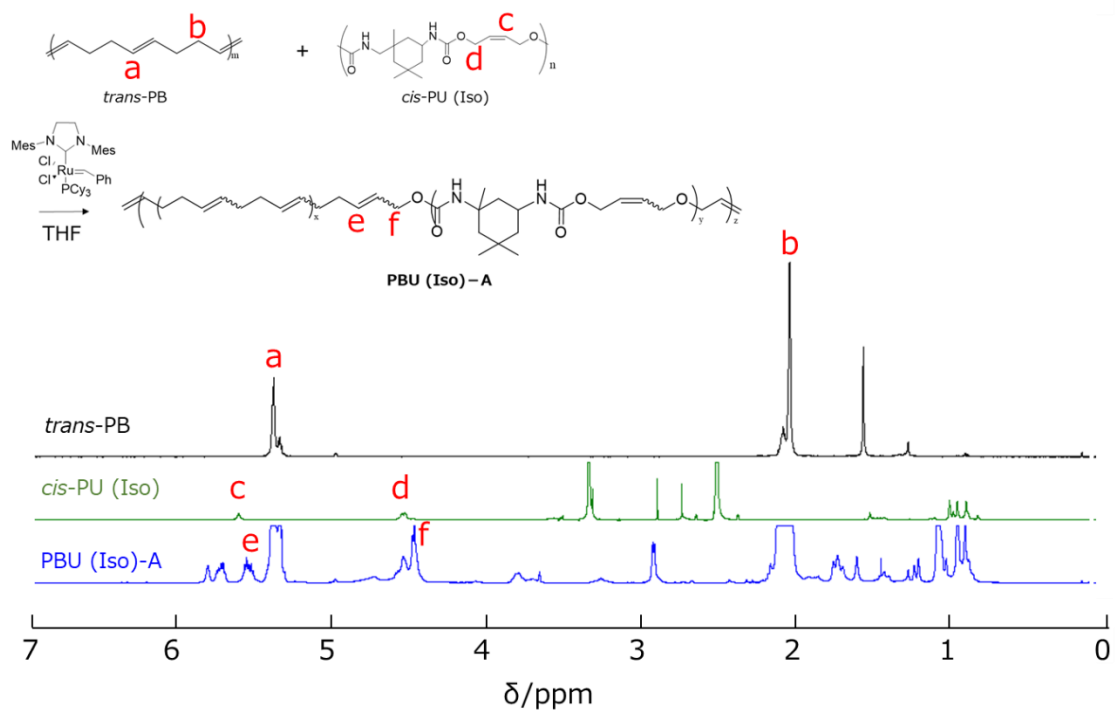


Fig. 2-9. ¹H NMR spectra of *trans*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-A (blue).

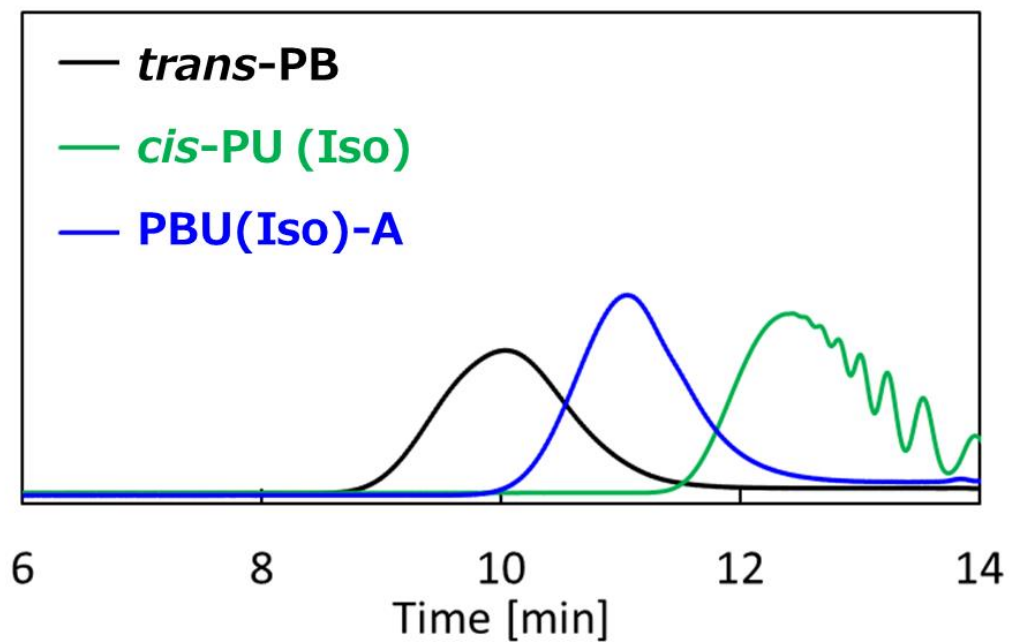


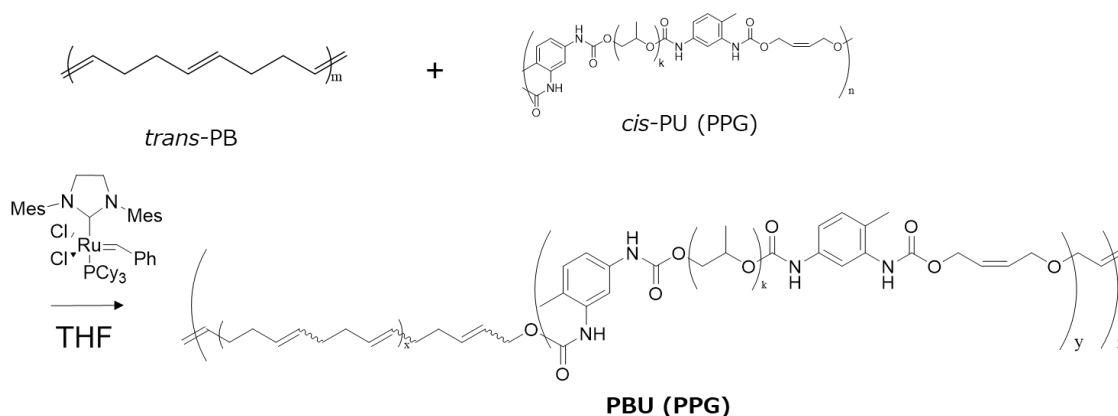
Fig. 2-10. GPC profiles of *trans*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-A (blue).

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)

No.	Parent polymer	<i>trans</i> -PB : M_n^a <i>cis</i> -PU/ mol%	[Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
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

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

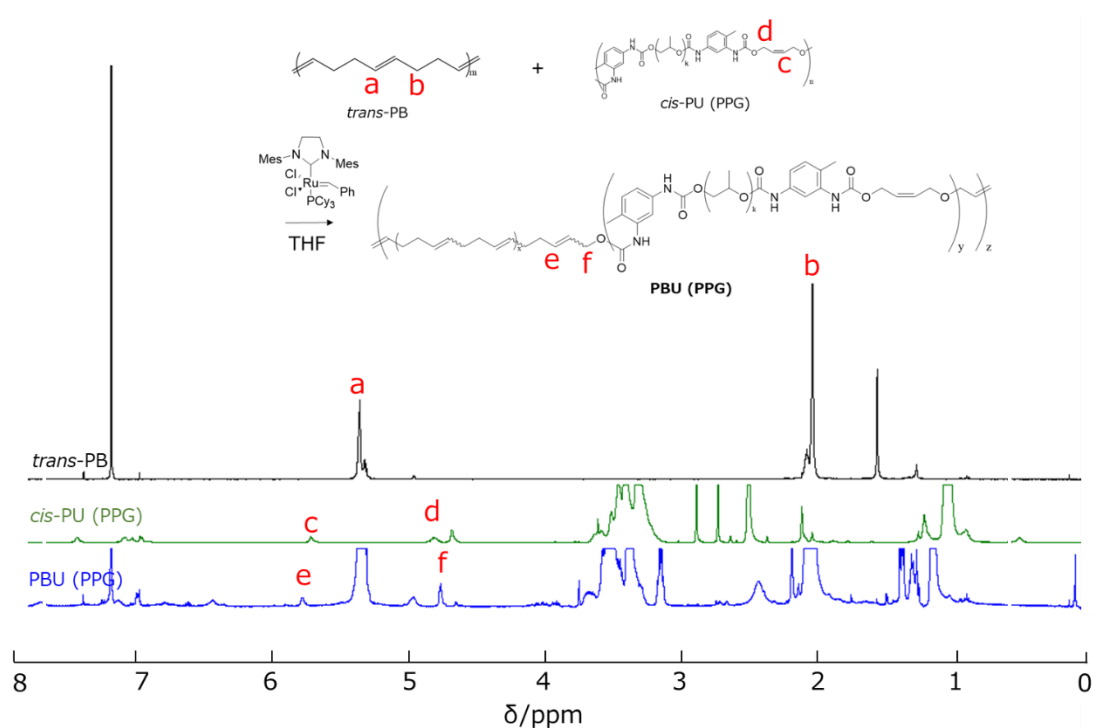


Fig. 2-11. ^1H NMR spectra of *trans*-PB (black), *cis*-PU(PPG) (green) and PBU(PPG) (blue).

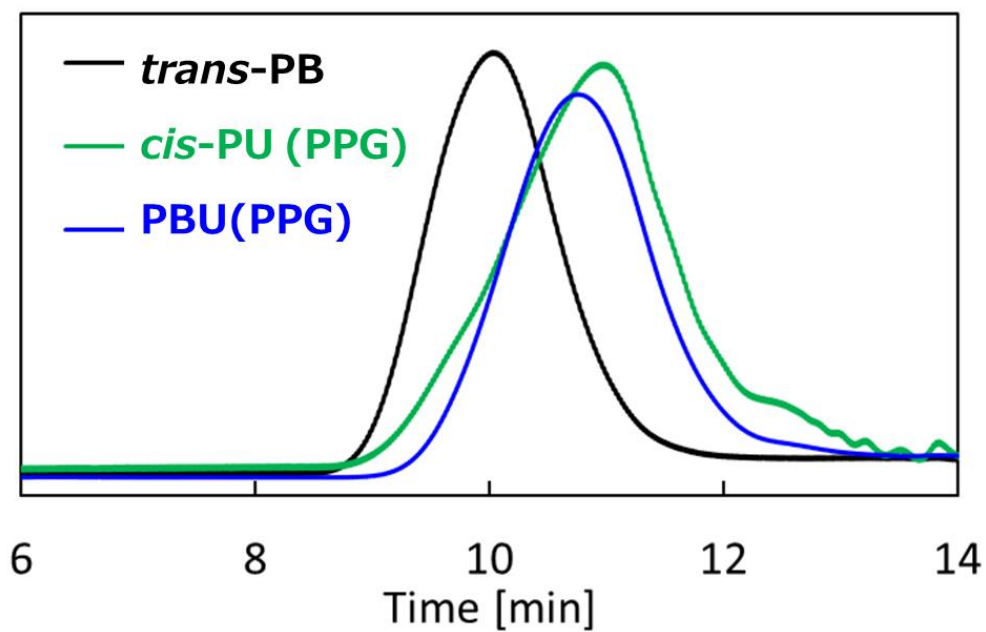


Fig. 2-12. GPC profiles of *trans*-PB (black), *cis*-PU(PPG) (green) and PBU(PPG) (blue).

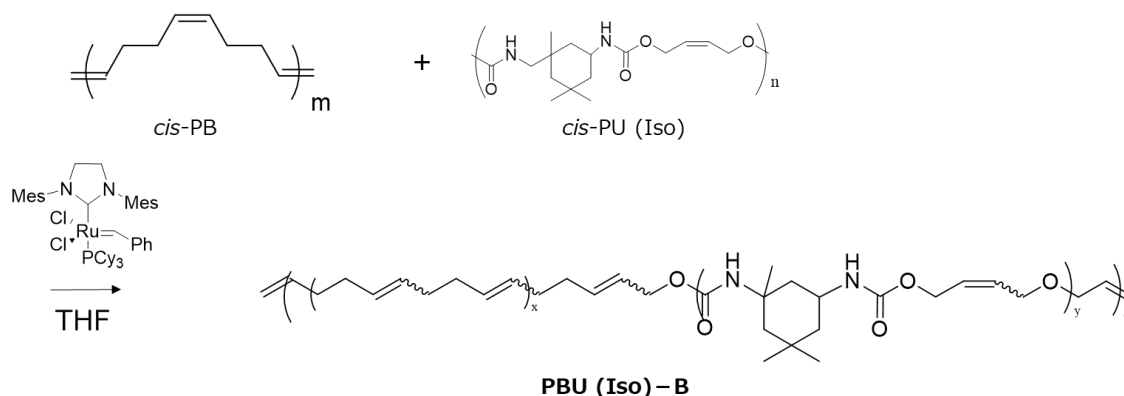
Table 2-11. Number-average molecular weight (M_n), polydispersity index (M_w/M_n), and degree of exchange in the scrambling reactions between *trans*-PB and *cis*-PU (PPG)

No.	Parent polymer	<i>trans</i> -PB : <i>cis</i> -PU/ mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
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

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)^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 *trans*-*cis*-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。

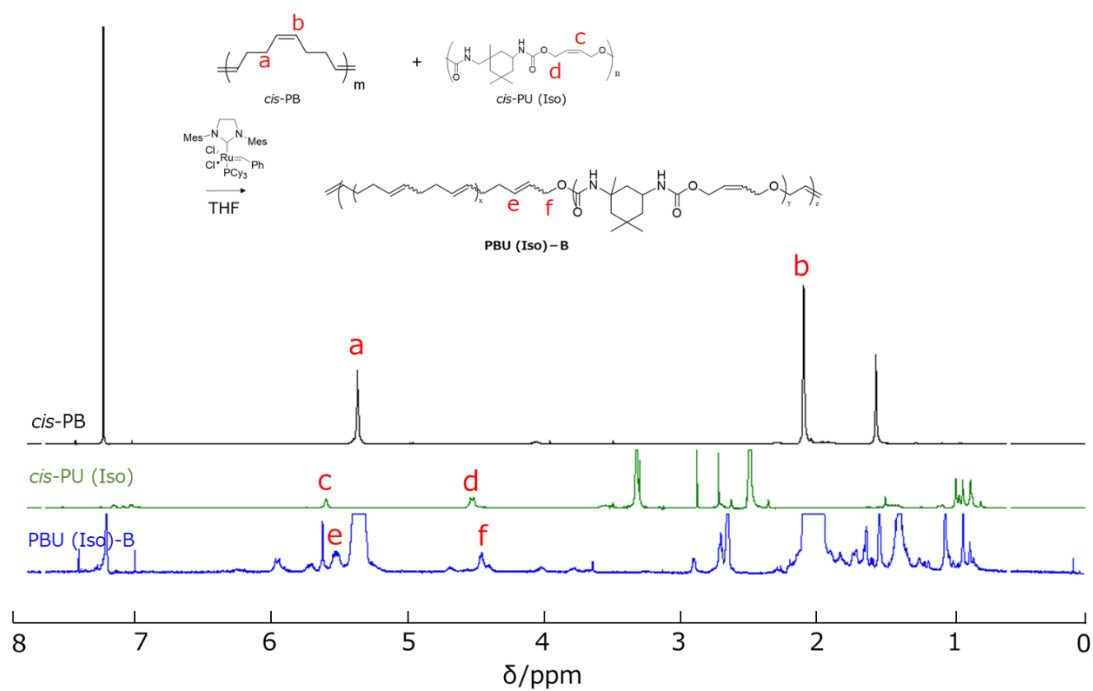


Fig. 2-13. ¹H NMR spectra of *cis*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-B (blue).

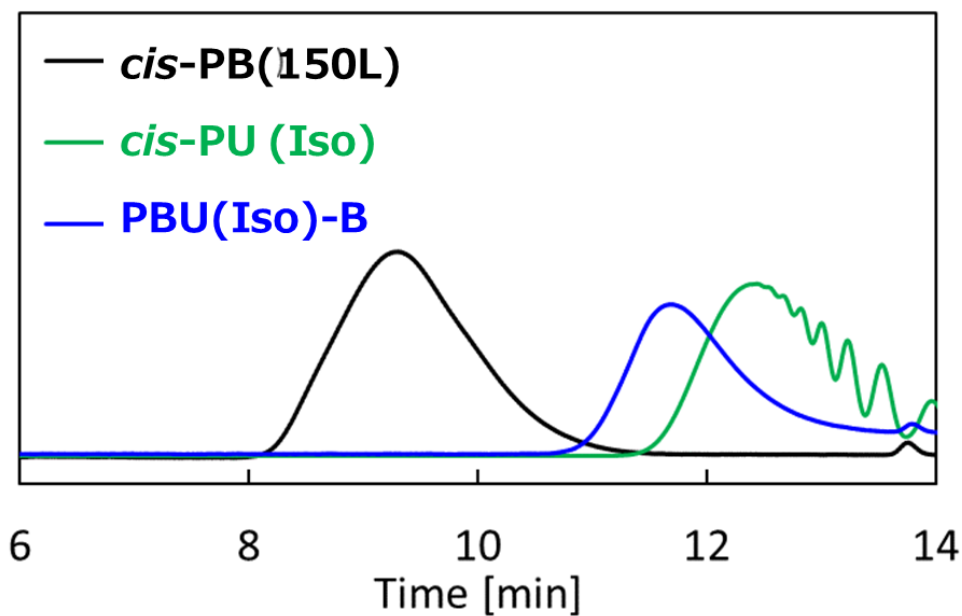


Fig. 2-14. GPC profiles of *cis*-PB (black), *cis*-PU(Iso) (green) and PBU(Iso)-B (blue).

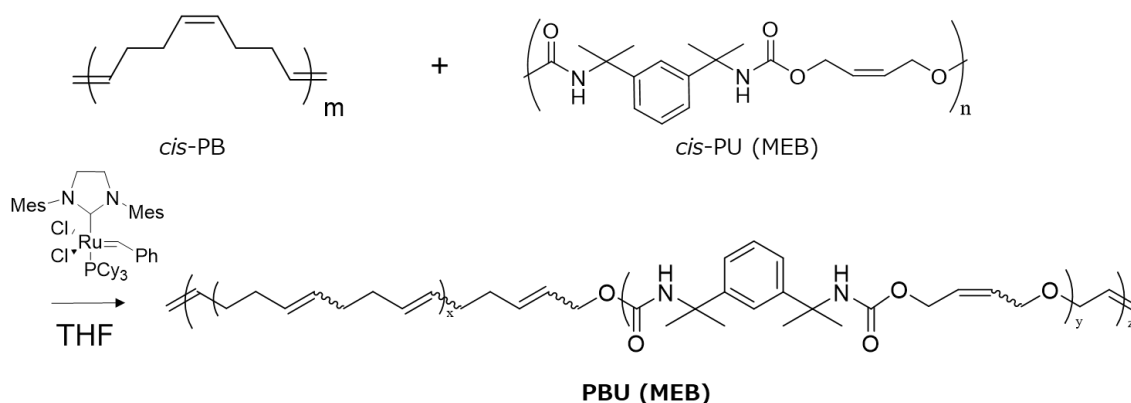
Table 2-12. Number-average molecular weight (M_n), polydispersity index (M_w/M_n), and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB and *cis*-PU(Iso)

No.	Parent polymer	<i>cis</i> -PB <i>cis</i> -PU/ mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
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

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

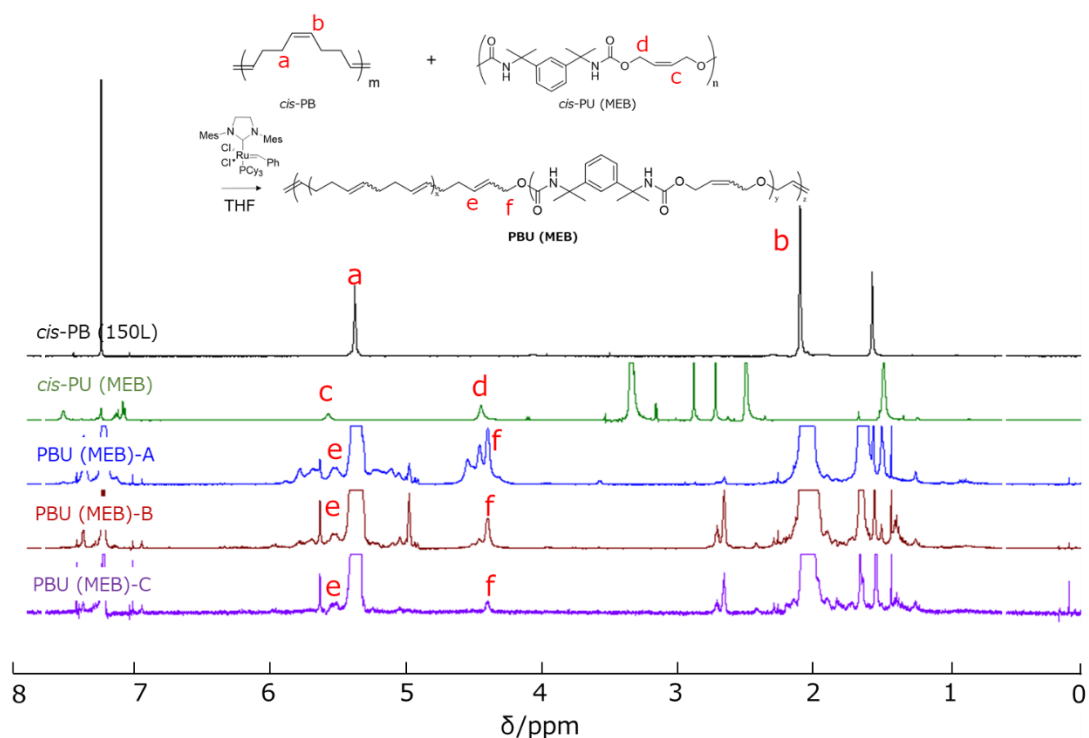


Fig. 2-15. ^1H NMR spectra of *cis*-PB (black), *cis*-PU (MEB) (green), PBU (MEB)-A (blue), PBU (MEB)-B (red), and PBU (MEB)-C (purple).

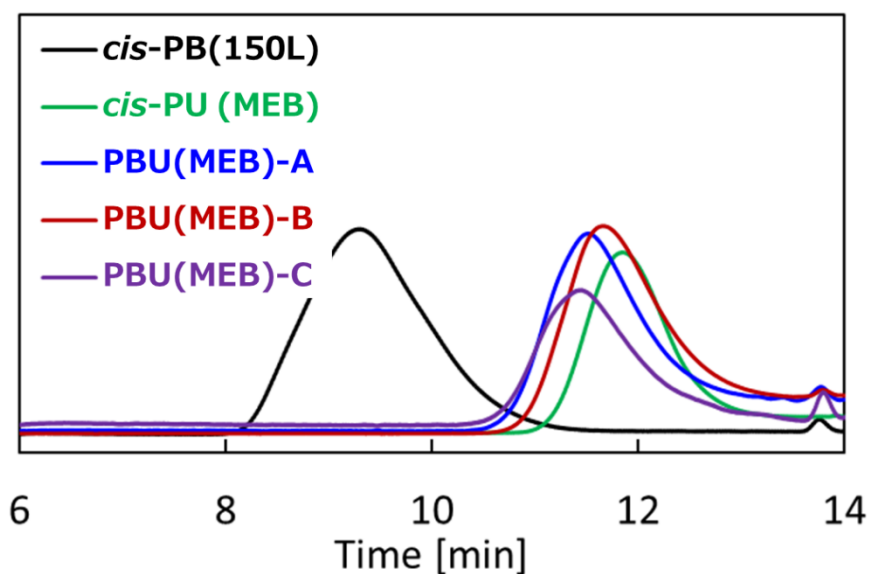


Fig. 2-16. GPC profiles of *cis*-PB (black), *cis*-PU (MEB) (green), PBU (MEB)-A (blue), PBU (MEB)-B (red), and PBU (MEB)-C (purple).

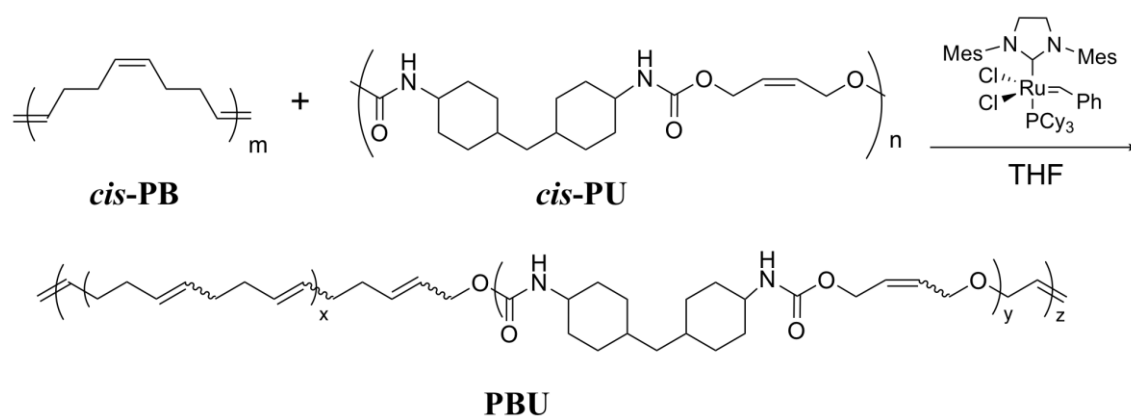
Table 2-13. Number-average molecular weight (M_n), polydispersity index (M_w/M_n), and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB(150L) and *cis*-PU(MEB)

No.	Parent polymer	<i>cis</i> -PB : <i>cis</i> -PU / mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	216 000	2.2	-
2	<i>cis</i> -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

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



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。

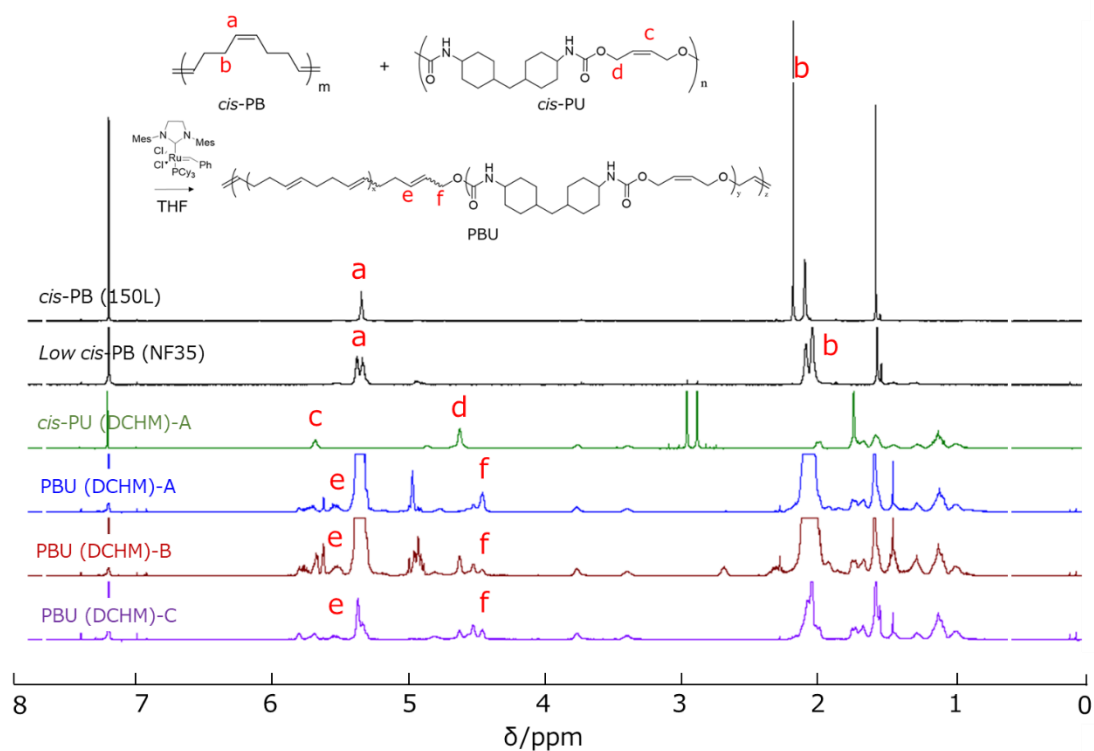


Fig. 2-17. ¹H NMR spectra of *cis*-PB (black), *cis*-PU (DCHM) (green), PBU (DCHM)-A (blue), PBU (DCHM)-B (red), and PBU (DCHM)-C (purple).

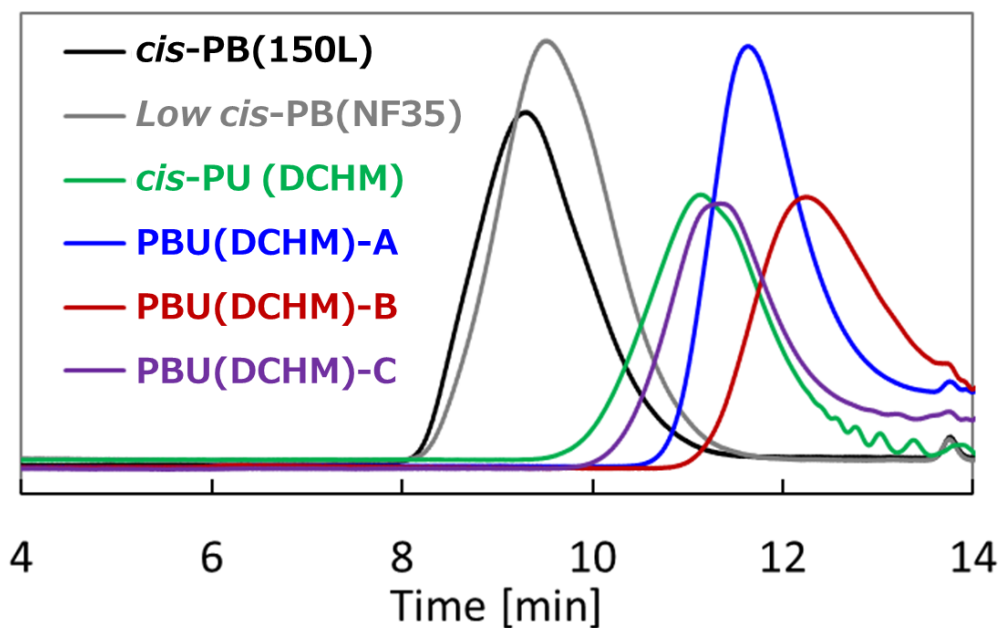


Fig. 2-18. GPC profiles of of *cis*-PB (black), *cis*-PU (DCHM) (green), PBU (DCHM)-A (blue), PBU (DCHM)-B (red), and PBU (DCHM)-C (purple).

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 <i>cis</i> - PB : <i>cis</i> - PU/ mol%	Low <i>cis</i> - PB : <i>cis</i> - PU/ mol%	M_n^a	M_w/M_n	Degree of exchange ^b / %
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	-	216 000	2.2	-
	Low <i>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

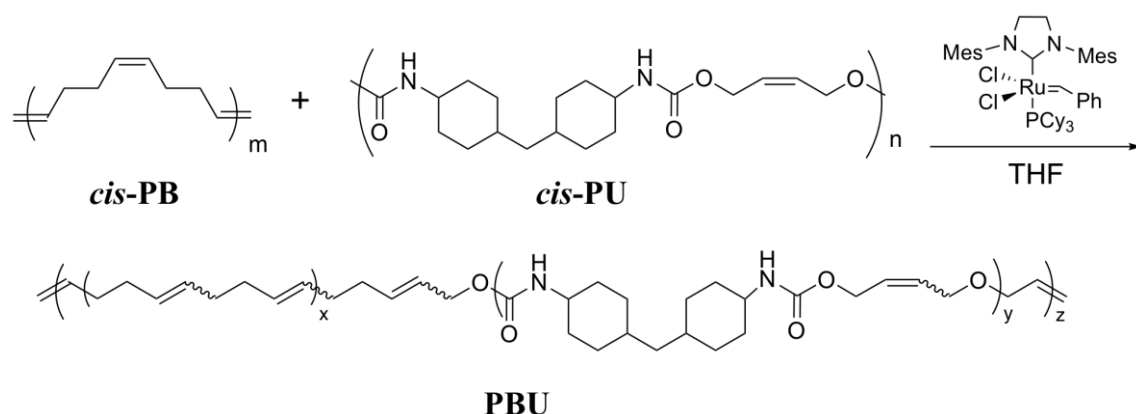
^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^b Determined by ¹H NMR spectroscopy

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。



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。

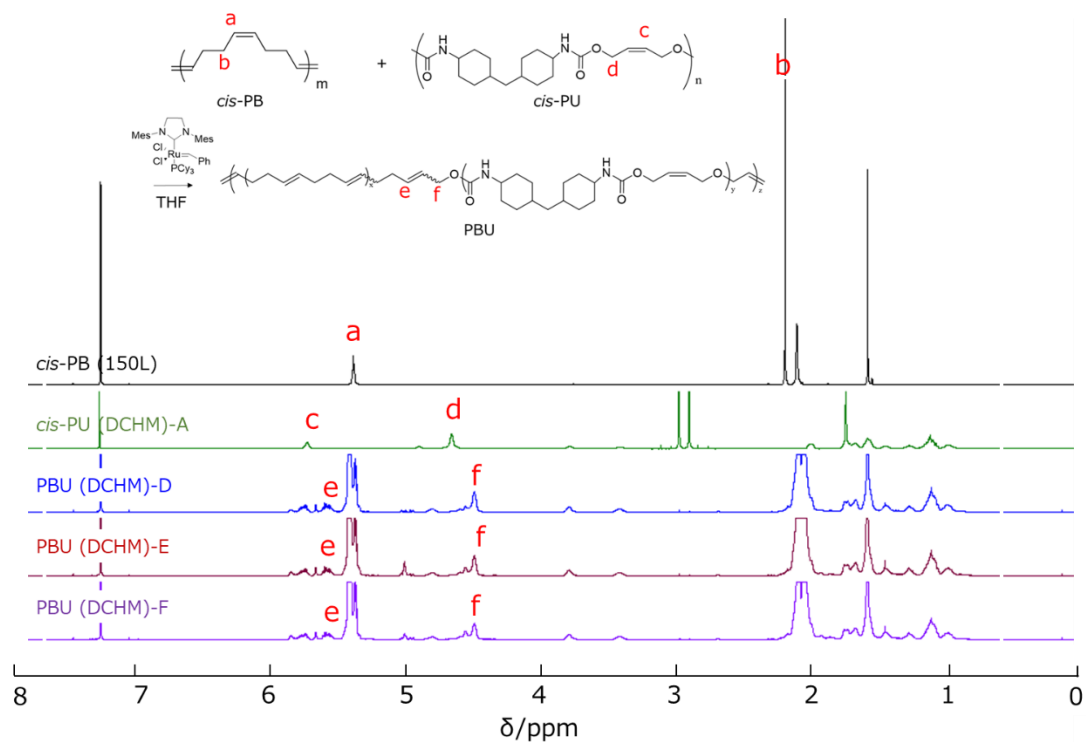


Fig. 2-19. ¹H NMR spectra of *cis*-PB(150L) (black), *cis*-PU (DCHM)-A (green), PBU (DCHM)-D (blue), PBU (DCHM)-E (red), and PBU (DCHM)-F (purple).

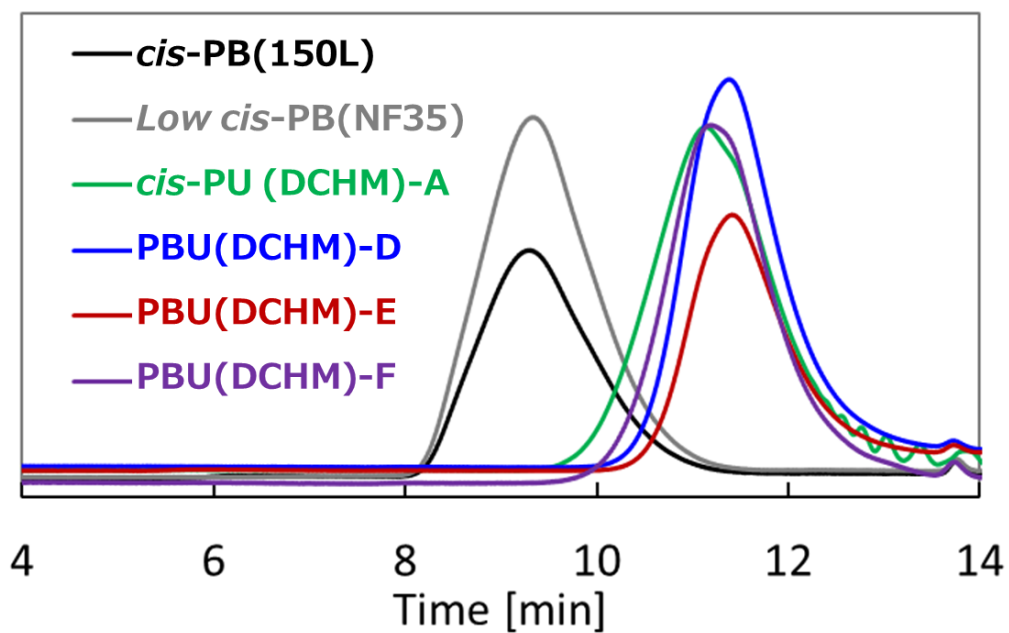


Fig. 2-20. GPC profiles of *cis*-PB(150L) (black), *cis*-PU (DCHM)-A (green), PBU (DCHM)-D (blue), PBU (DCHM)-E (red), and PBU (DCHM)-F (purple).

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)

No.	Parent polymer	<i>cis</i> -PB : <i>cis</i> - PU/ mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
1	<i>High-cis</i> -PB (150L)	-	216 000	2.2	-
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

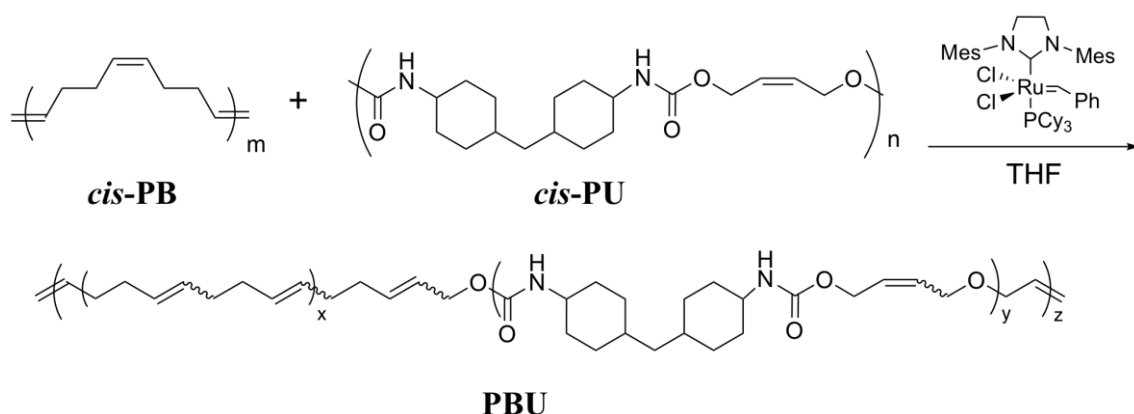
^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)

^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。



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 $^1\text{H-NMR}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

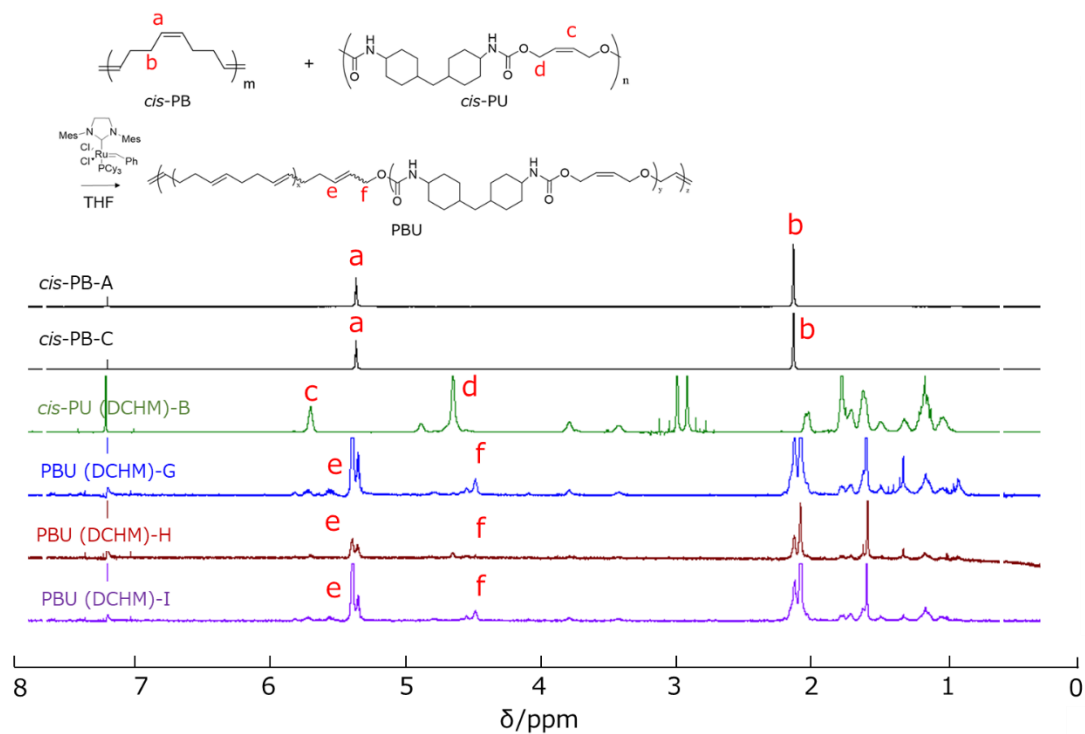


Fig. 2-21. ¹H NMR spectra of *cis*-PB-A (black), *cis*-PB-C (gray), *cis*-PU (DCHM)-C (green), PBU (DCHM)-G (blue), PBU (DCHM)-H (red), and PBU (DCHM)-I (purple).

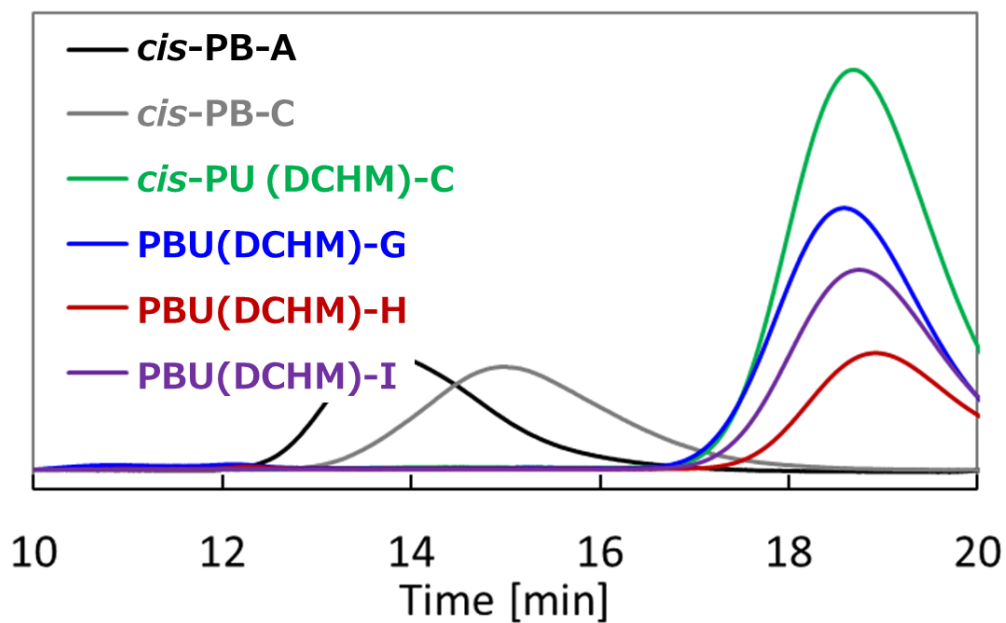


Fig. 2-22. GPC profiles of *cis*-PB-A (black), *cis*-PB-C (gray), *cis*-PU (DCHM)-C (green), PBU (DCHM)-G (blue), PBU (DCHM)-H (red), and PBU (DCHM)-I (purple).

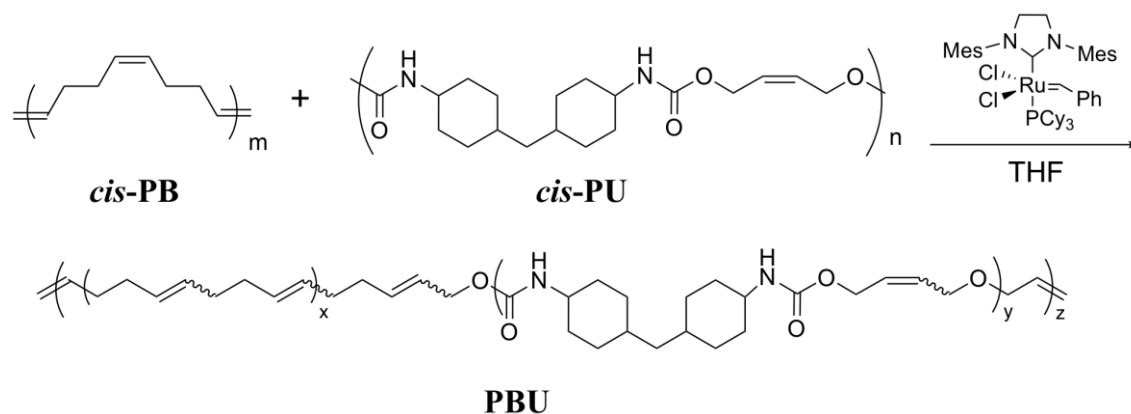
Table 2-16. Number-average molecular weight (M_n), polydispersity index (M_w/M_n), and degree of exchange in the scrambling reactions between *cis*-PB(150L) and *cis*-PU(MEB)

No.	Parent polymer	<i>cis</i> -PB : <i>cis</i> -PU / mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
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

^a Determined by GPC based on polystyrene standards (eluent: THF)^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、 $^1\text{H NMR}$ のピーク比から算出した反応率は、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。

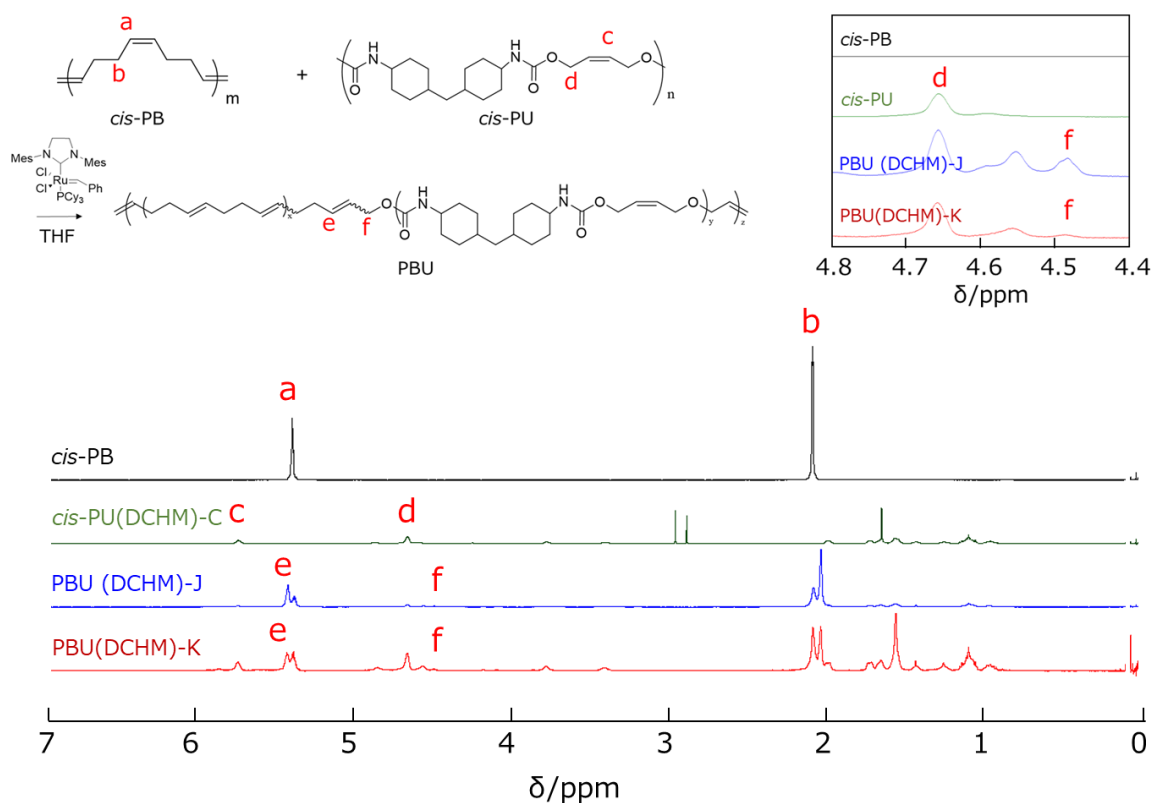


Fig. 2-23. $^1\text{H NMR}$ spectra of *cis*-PB-A (black), *cis*-PU (green), PBU(DCHM)-J (blue), and PBU(DCHM)-K (red).

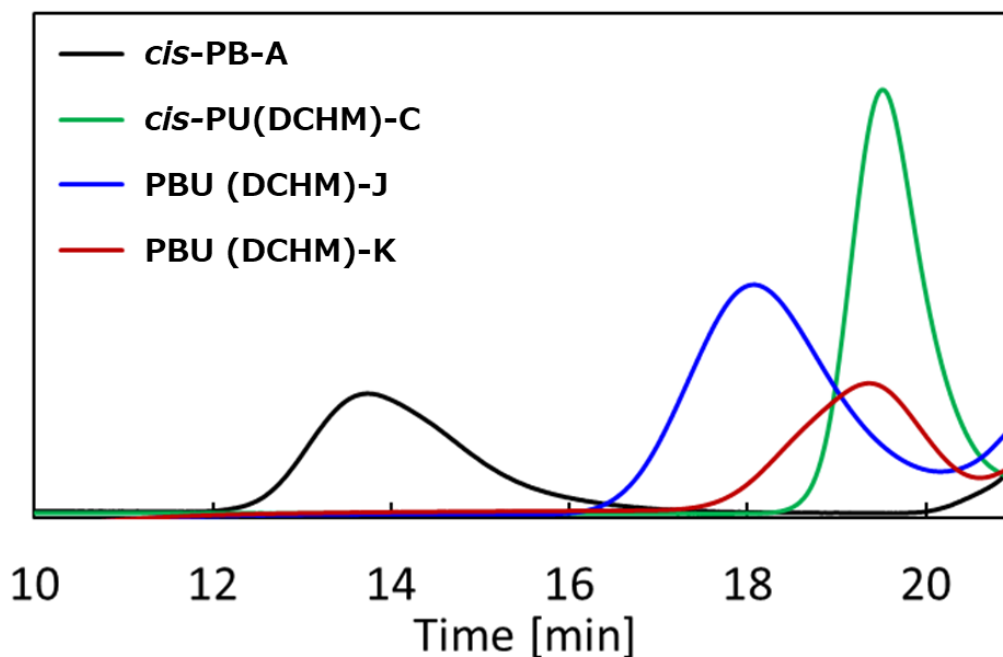


Fig. 2-24. GPC profiles of *cis*-PB-A (black), *cis*-PU (green), PBU(DCHM)-J (blue), and PBU(DCHM)-K (red).

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	<i>cis</i> -PB <i>cis</i> -PU/ mol%	M_n^a	M_w/M_n	Degree of exchange ^b / %
1	<i>cis</i> -PB-A	-	1 330 000	1.7	-
2	<i>cis</i> -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

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

^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]

$$\text{polymerization degree of PB } (DP_{PB}) = \frac{M_n \text{ of PB}}{\text{Molar mass of PB}_{\text{unit}}} \quad (1)$$

$$\text{polymerization degree of PU } (DP_{PU}) = \frac{M_n \text{ of PU}}{\text{Molar mass of PU}_{\text{unit}}} \quad (2)$$

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

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 (x in Scheme2-24)	PU length (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。

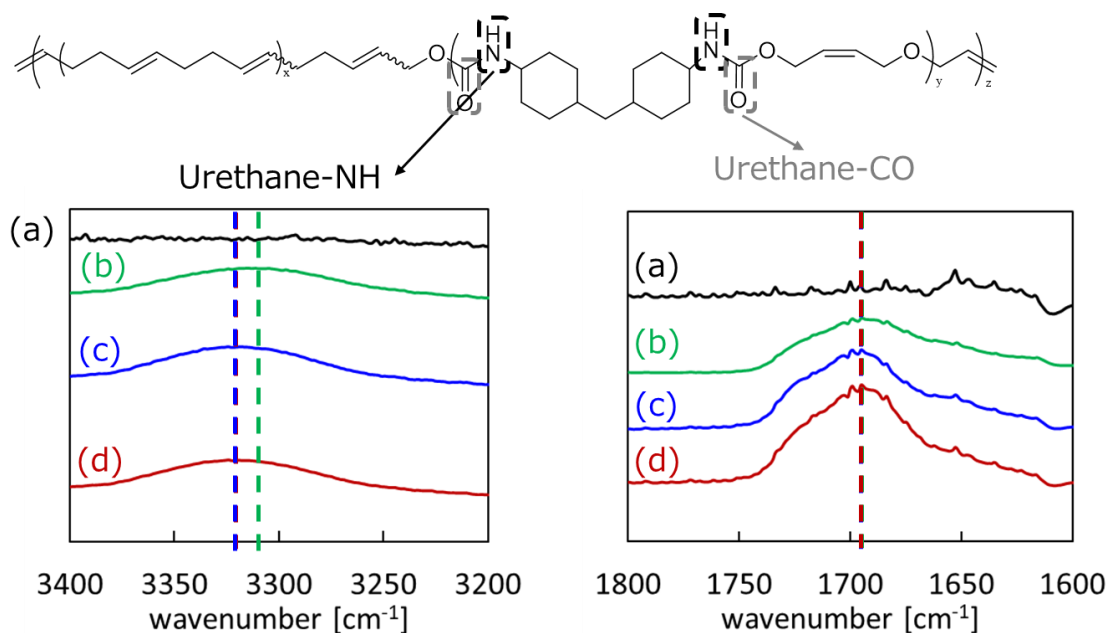


Fig. 2-25. FT-IR spectra of (a) *cis*-PB-A, (b) *cis*-PU (DCHM)-C, (c) PBU(DCHM)-J, and (d) PBU(DCHM)-K.

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) に由来するピークが確認された。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。

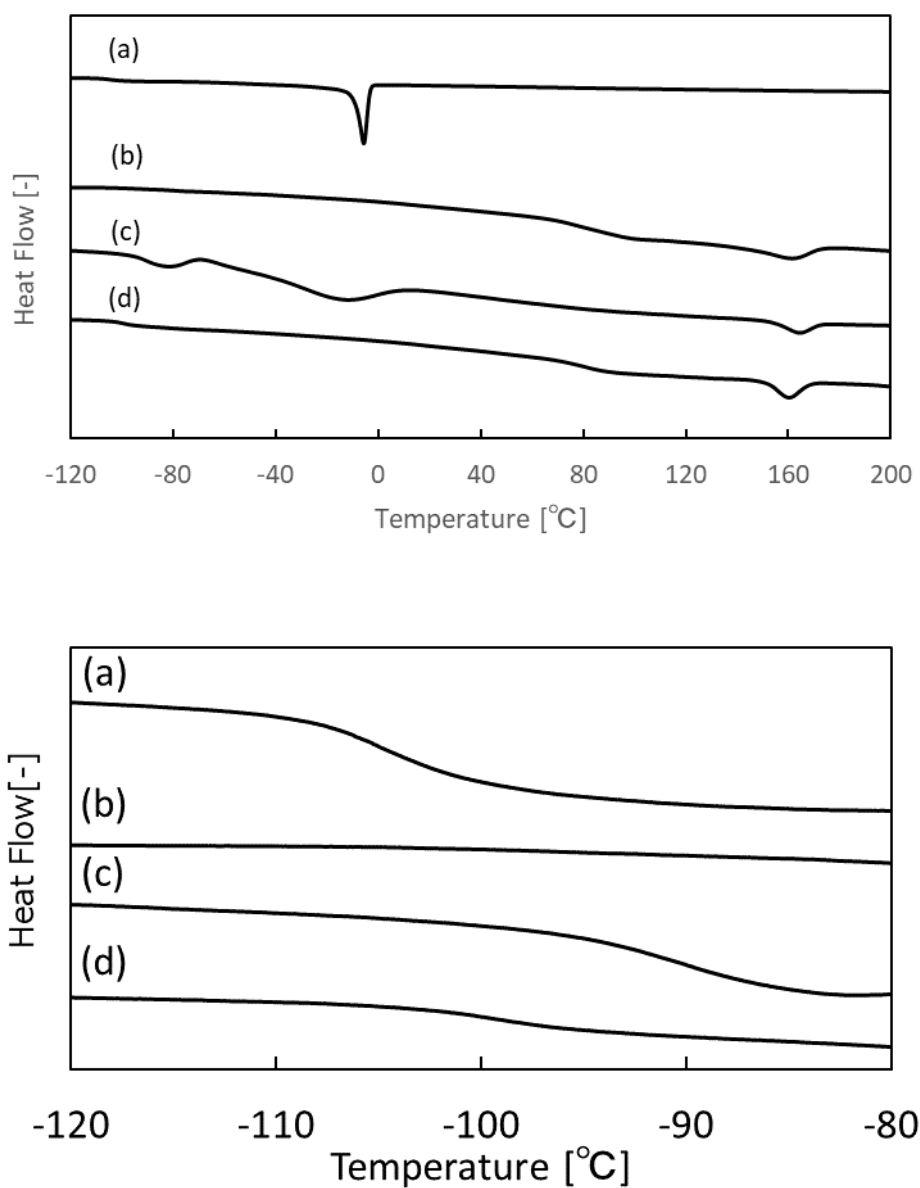
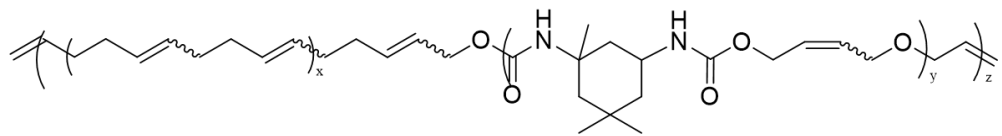
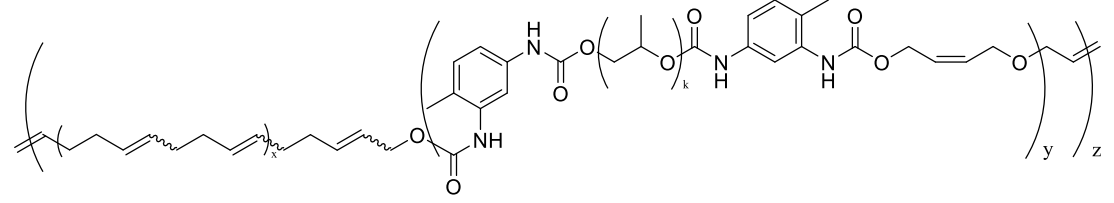
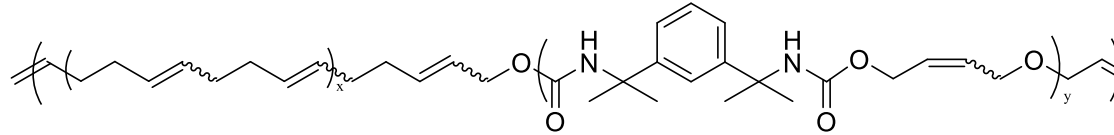
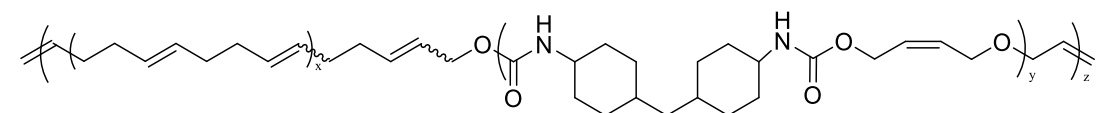


Fig. 2-26. Top: DSC traces of (a) *cis*-PB-A, (b) *cis*-PU (DCHM)-C, (c) PBU(DCHM)-J, and (d) PBU(DCHM)-K; all traces were recorded during the second heating cycle using a heating rate of 10 ° C min⁻¹. Bottom: enlarged DSC traces around T_g of *cis*-PB-A.

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 のマイクロ構造や 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

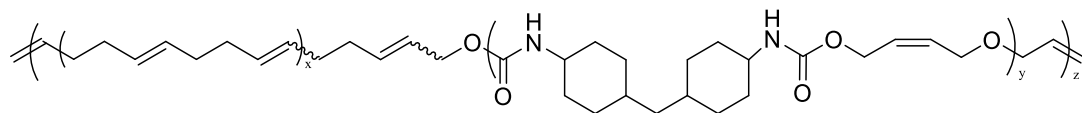
Item	Parent polymer	PB : <i>cis</i> -PU/ mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
					
2-3-3-1	PBU(Iso)-A	91 (<i>trans</i>) : 9	20 300	2.0	69
2-3-3-3	PBU(Iso)-B	91 : 9	20 300	2.0	99
					
2-3-3-2	PBU(PPG)	91 (<i>trans</i>) : 9	20 600	4.4	98
					
2-3-3-4	PBU(MEB)-A	86 : 14	7 600	2.0	67
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
					
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**



Item	Parent polymer	PB : cis-PU / mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of 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


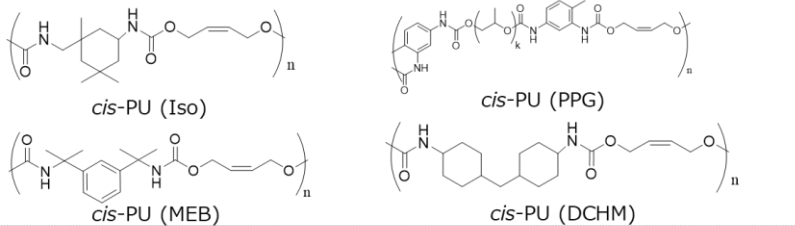
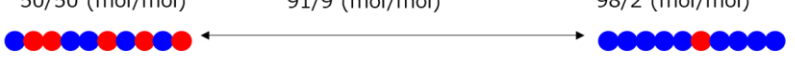

本章では、ポリブタジエン (PB) の二重結合とブテンジオールを用いた二重結合含有ポリウレタン (PU) のオレフィンメタセシスによる組み換え反応の活用と制御を検討した。

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こ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。

Controlling factor	Method	Detail
polybutadiene	catalyst	 <p><i>trans</i>-PB \longleftrightarrow <i>cis</i>-PB</p>
polyurethane	Isocyanate structure	 <p><i>cis</i>-PU (Iso) <i>cis</i>-PU (PPG) <i>cis</i>-PU (MEB) <i>cis</i>-PU (DCHM)</p>
Blend ratio	PB/PU Loading	<p>50/50 (mol/mol) 91/9 (mol/mol) 98/2 (mol/mol)</p> 
Chain length	<ul style="list-style-type: none"> Reaction time Catalyst amount 	<p>Random \longleftrightarrow Multi-block</p> 
Molecular weight (Mn)	<ul style="list-style-type: none"> Molecular weight of PB and PU Process 	<p>5000 [Da] \longrightarrow 100000 [Da]</p> <p style="text-align: right;">※第2～3章参照</p>

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。

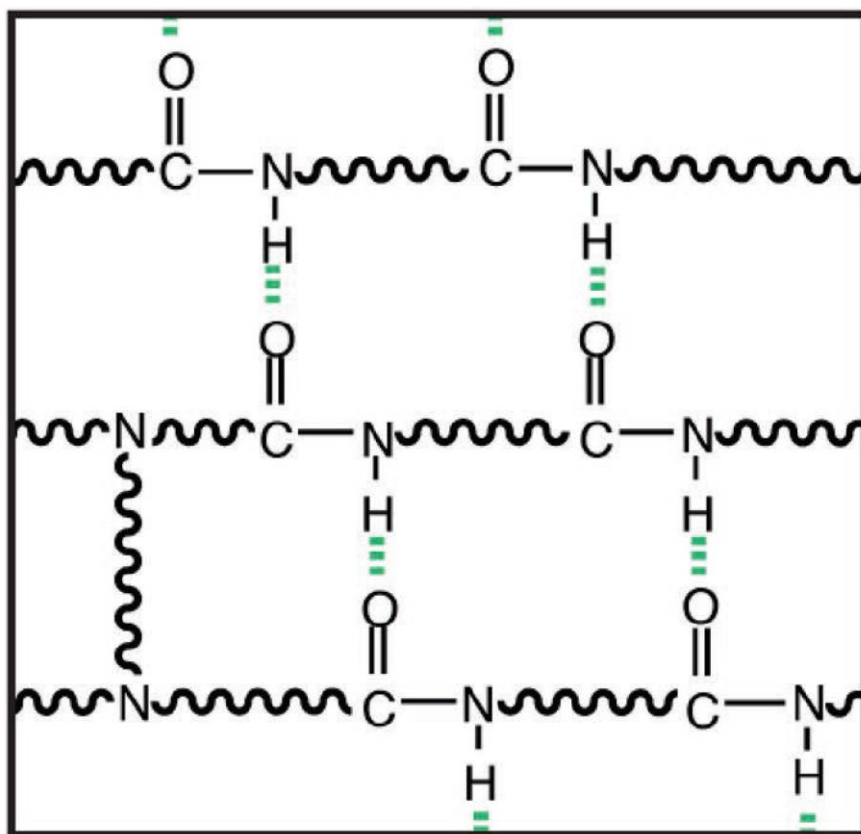


Fig3-1. Hydrogen bonds network through condensation between the amine groups and carboxyl groups in urethane linkages. [3-2]

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マイクロな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ユニットからなるマイクロなHSが繰り返しパッキングした構造を提唱しており、ラメラ状のマイクロな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。

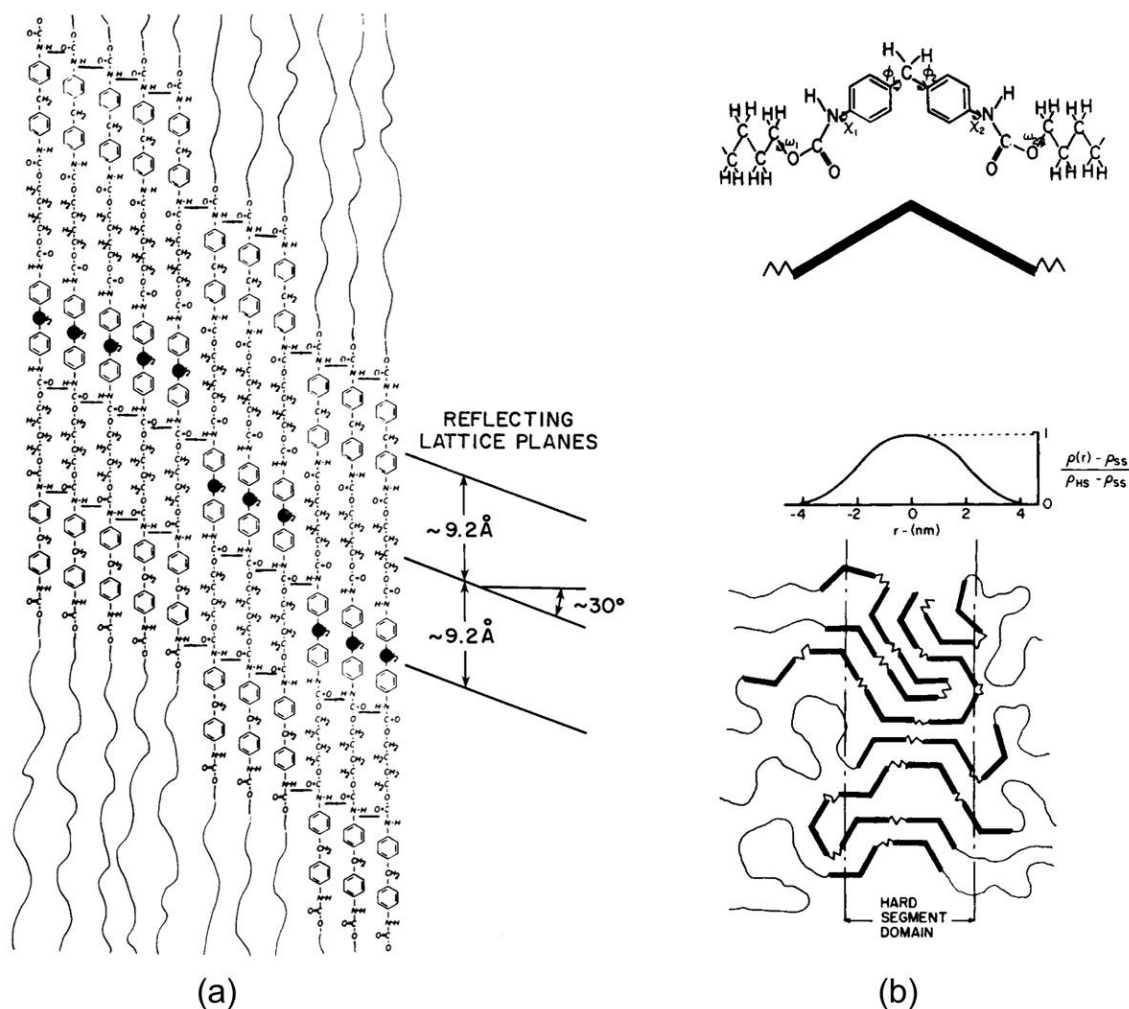


Fig. 3-2. Hard segment packing model: (a) extended-sequence model of Bonart et al [3-3~3-5]. (b) coiled-sequence model of Koberstein and Stein. [3-9]

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マイクロな 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、複数のマイクロ 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]。

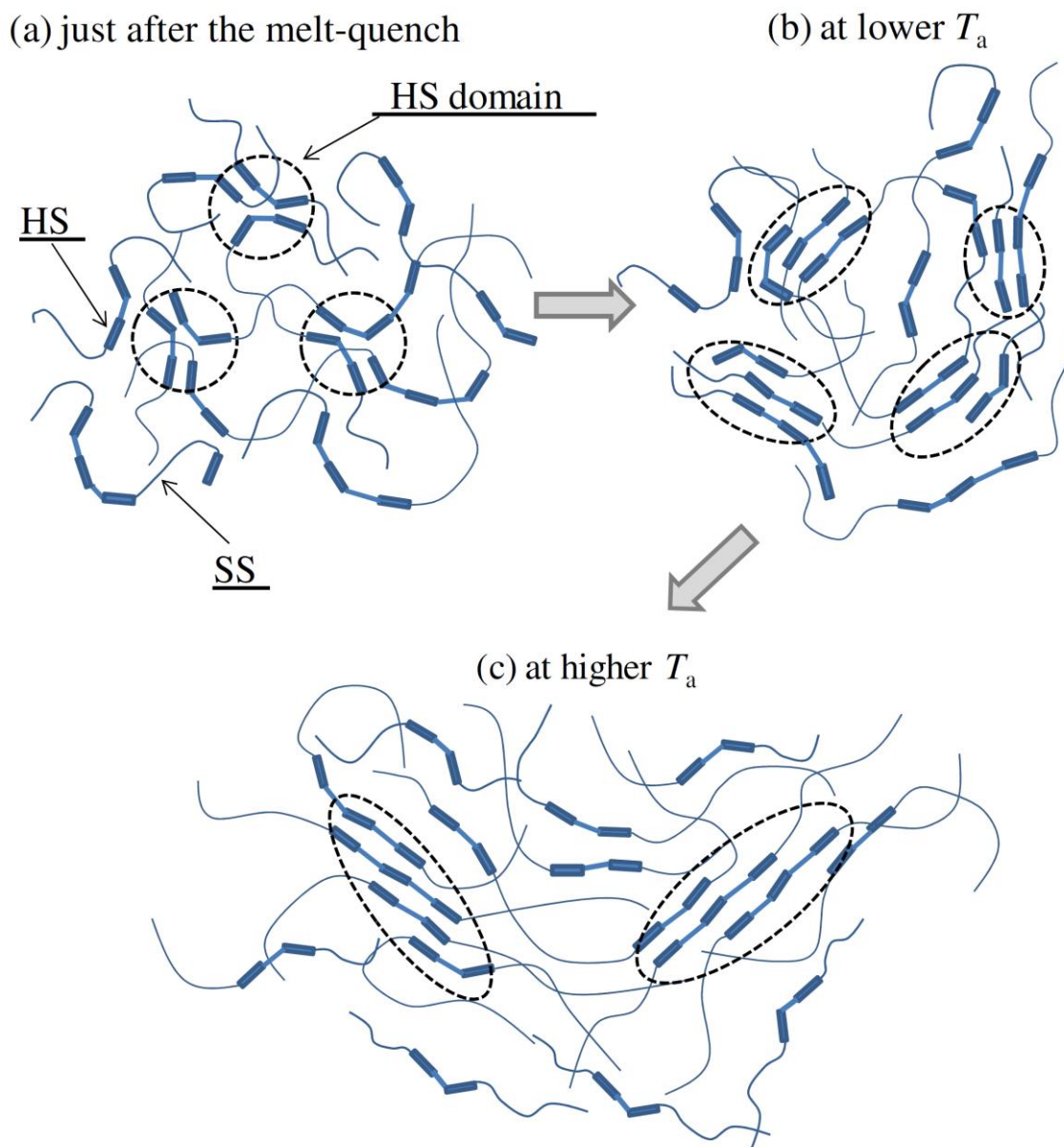


Fig. 3-3. Schematic picture of the structure development of the HS domain in polyurethane at various temperature in a simplified two-dimensional model [3-10]

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]。

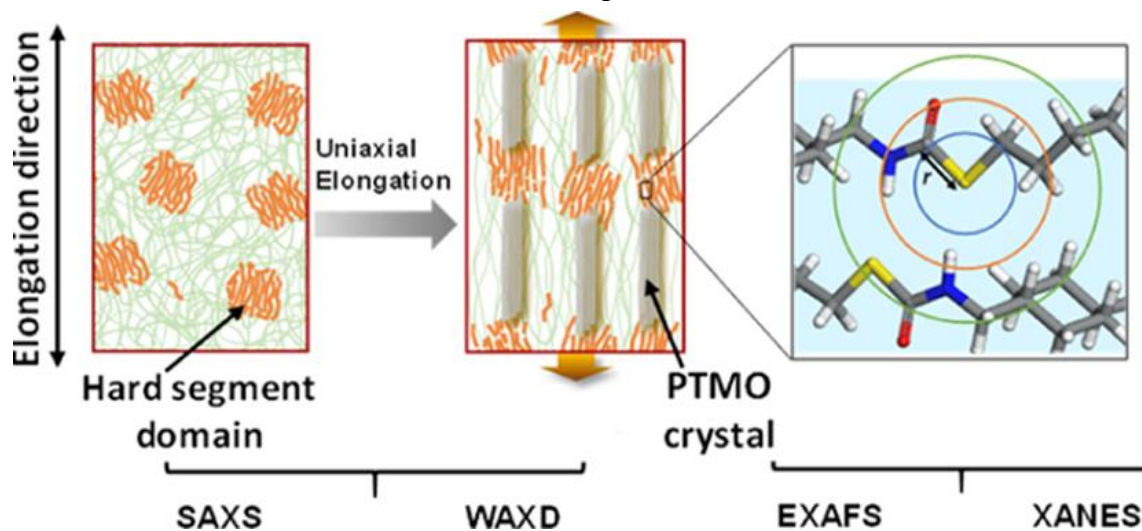


Fig. 3-4. Structural image of polythiourethane at uniaxial elongation [3-15]

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

3-2-1. 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。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ズ (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 に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 ($M_n = 4430 - 3\,242\,000$; $M_w/M_n = 1.03 - 1.08$) 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°C/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 (T_g) 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。 α -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。

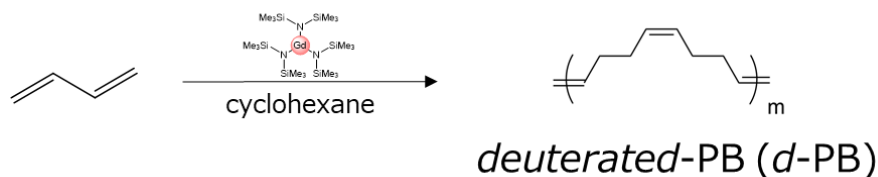
3-2-2. 重水素化ポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (*d*-PBU)の合成3-2-2-1. 重水素化ポリブタジエン(*d*-PB)の重合

(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 μmol)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)

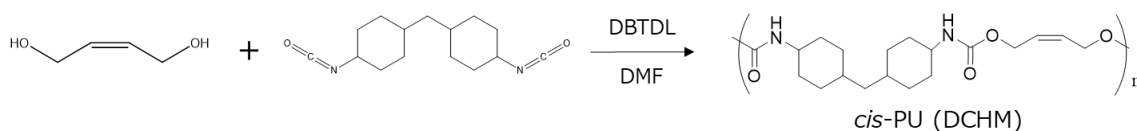
重水素化 1,3-ブタジエンをシリカゲルとアルミナカラムで精製した後、窒素置換した重合瓶中で、精製重水素化 1,3-ブタジエン(10.0 g, 184.8 mmol)をシクロヘキサン(73 g)に充填した。Gd 触媒溶液 1.8 mL を加え、50°C で 2 時間攪拌した。触媒溶液は、イソプロパノールによって反応を停止させ、イソプロパノール中に加えて再沈殿させた。これらを 4 回繰り返して、混合して真空乾燥して、33.6 g (84%)の *d*-PB を得た (Scheme 3-1)。



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

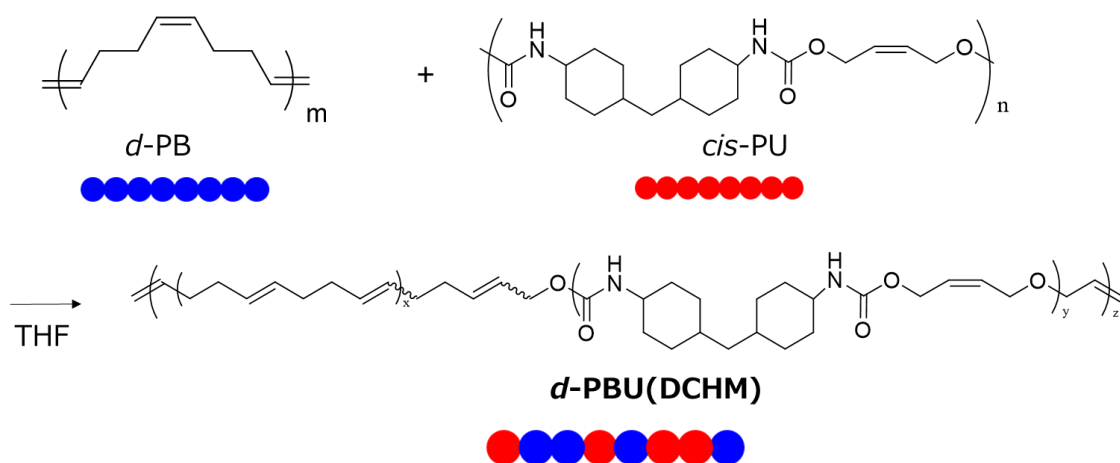
ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(44.9 g, 340 mmol)、*cis*-ブテン-1,4-ジオール(27.9 mL, 340 mmol)、脱水DMF (*N,N*-ジメチルホルムアミド) (300 mL) を丸底フラスコ中で混合し、窒素置換の後、室温 (23 °C) で攪拌しながら DBTDL(ジラウリン酸ジブチルズ) (0.74 g, 0.78 mmol)を加えた後、反応混合物を室温 (40°C) で 96 時間攪拌した。その後、蒸留水に加えて再沈殿させた。得られた重合体を真空乾燥して、109.7 g (93 %)の *cis*-PU (DCHM)-D を得た (Scheme 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 時間攪拌した。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 時間攪拌した。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、8.0 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 時間攪拌した。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、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°C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°C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/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。

3-2-7. 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、ヒステリシスロスには以下の式(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。

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

$$W_{\text{stored}}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{\text{load}}(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (3-2)$$

$$W_{\text{unload}}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{\text{unload}}(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (3-3)$$

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。

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

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) とともに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 : <i>cis</i> -PU/ mol%	D : H / mol%	M_n^a	M_w/M_n	Degree of exchange ^b / %
1	<i>d</i> -PB		-	-	232 000	2.5	-
2	<i>cis</i> -PU (DCHM)-D		-	-	107 000	2.4	-
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].

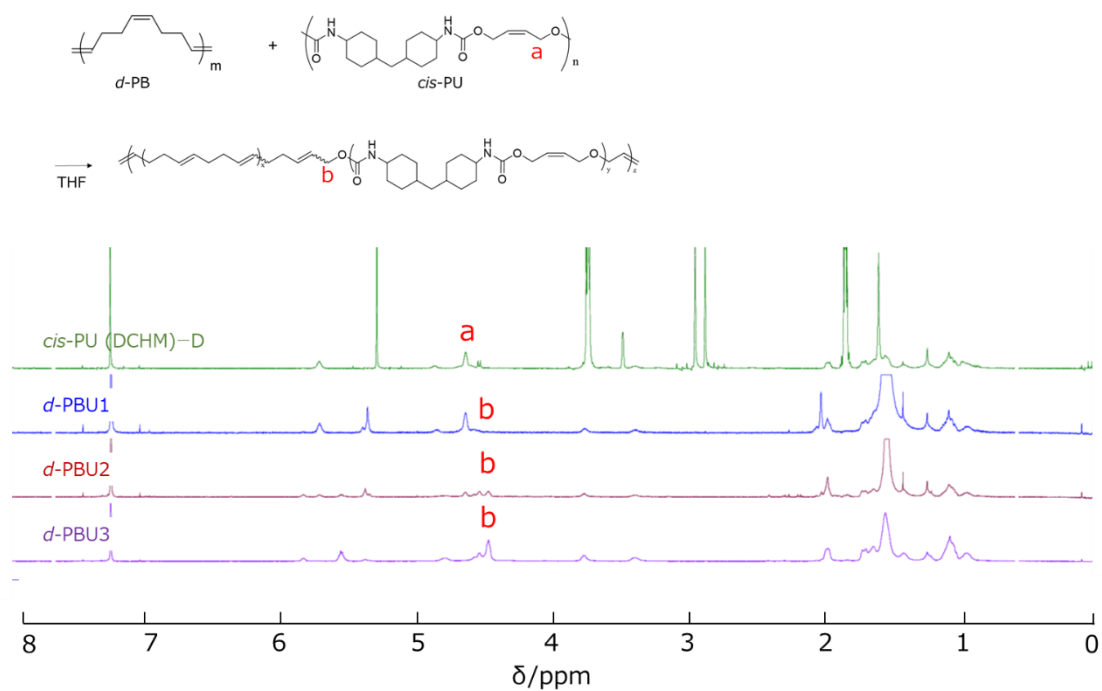


Fig. 3-5. ¹H NMR spectra of *cis*-PU (DCHM)-D (green), *d*-PBU-1 (blue), *d*-PBU-2 (red), and *d*-PBU-3 (purple).

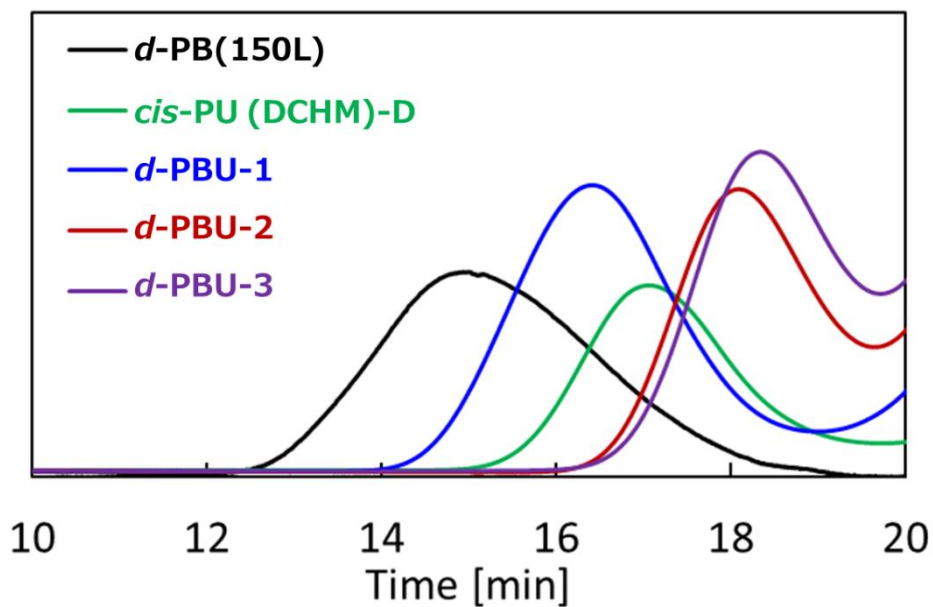


Fig. 3-6. GPC profiles of *d*-PB (black), *cis*-PU (DCHM)-D (green), *d*-PBU-1 (blue), *d*-PBU-2 (red), and *d*-PBU-3 (purple).

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。

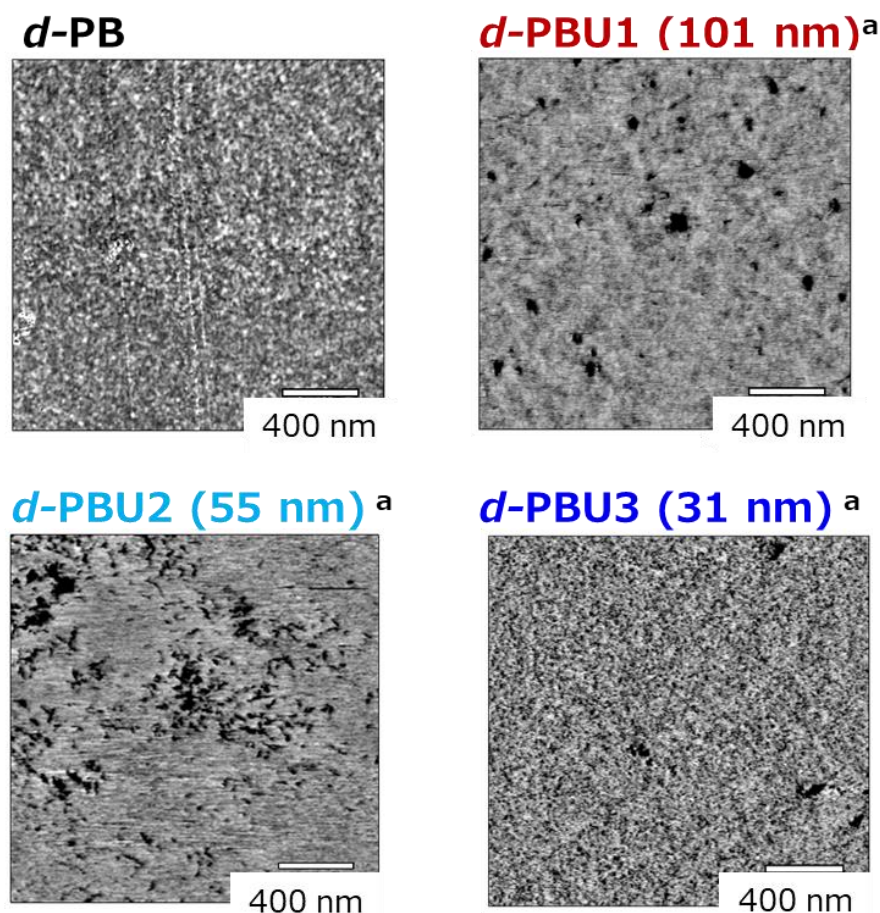


Fig.3-7. AFM images for *d*-PB and *d*-PBUs. Dark area means the rigid region that relates to the hard segment (HS) domain of rubber samples. ^aValues in parentheses refer to the average large-domain size calculated from cross section profiles of these images.

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 d -PBU-2 と d -PBU-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 d -PBU-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。

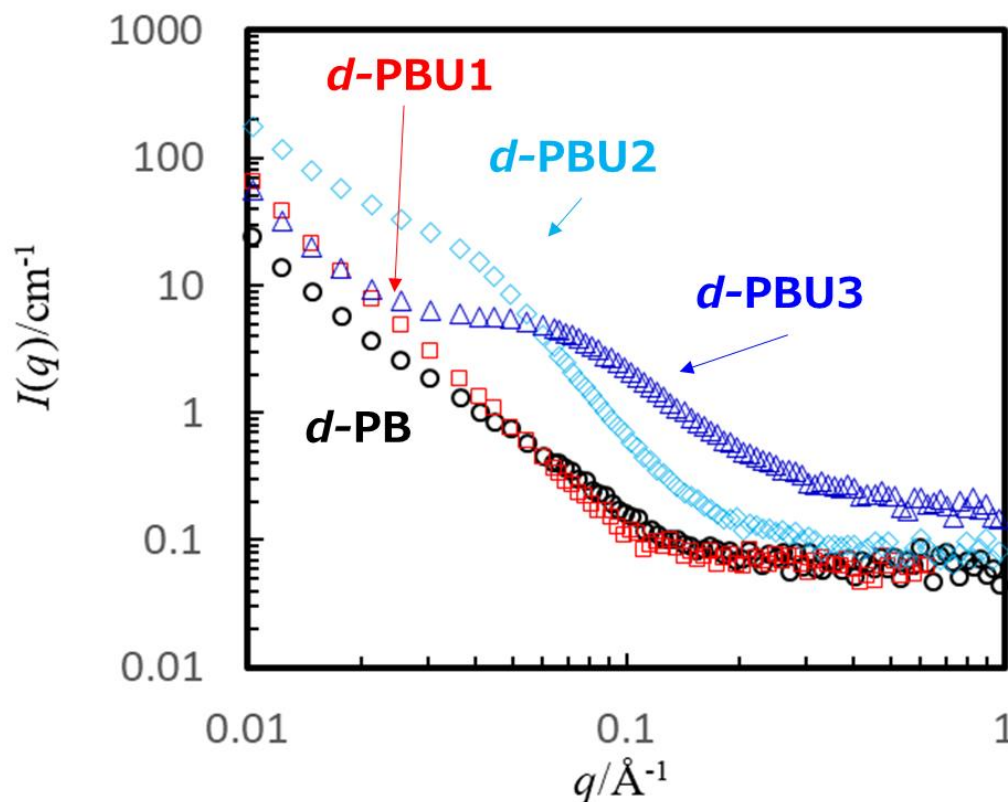


Fig. 3-8. SANS profiles of d -PB (black), d -PBU-1 (red), d -PBU-2 (blue), and d -PBU-3 (light blue).

3-3-3-2. フィッティングによる構造解析

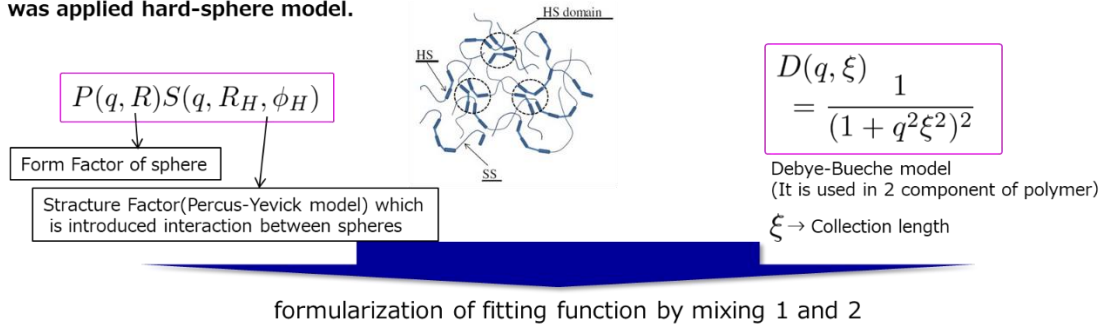
[3-10], [3-11]を参考にPUのHSドメインの構造解析を、Hard sphere modelとDebye-Bueche modelを組み合わせたモデルを用いて検討した(Fig.3-9、式3-5)。 $P(q)$ (式3-6)は、ガウス関数 ($N(R)$, 式3-7)、 $F(q)$ (式3-8) によって与えられる球の関数を示し、HSドメインを形成するミクロなHSを定義する。 $S(q)$ (式3-9)は、Percus-Yevick式であり、 $G(x)$ は式3-10によって得られ、複数のミクロなHSからなるHSドメインを定義する。Debye-Bueche関数 (式3-1)中の ξ 、 I_{inc} 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 R_a 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]

1. Hydrogen bond was defined as Hard segment domain which was applied hard-sphere model.

(Reference) Y.Yanagihara et al. : Polymer 54 (2013) 2183-2189
P.R.Laity et al. : Polymer 45 (2004) 7273-7291

2. polymer was divided into hard segment and soft segment (HS/SS).



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

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

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

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

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

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

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

$$S(q) = 1 + \left(\frac{24\varphi}{2qR_H}\right) G(2qR_H) \quad (3-9)$$

$2qR_H=x$ として、

$$G(x) = \frac{\alpha}{x^2}(\sin x - x \cos x) + \frac{\beta}{x^3}(2x \sin x) \\ + (2 - x^2) \cos x - 2) \quad (3-10) \\ + \frac{\gamma}{x^5}(24 - x^4 \cos x + (12x^2 - 24) \cos x + (4x^3 - 24x) \sin x)$$

$$\alpha = \frac{(1+2\varphi)^2}{(1-\varphi)^4} \quad (3-10(a))$$

$$\beta = \frac{-6\varphi(1+0.5\varphi)^2}{(1-\varphi)^4} \quad (3-10(b))$$

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

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マイクロな 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** のマイクロな 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マイクロな HS サイズの低下に繋がると推察される。更に、複数のマイクロな 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マイクロな 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、マイクロな HS が複数凝集する HS ドメインとなることが証明された。

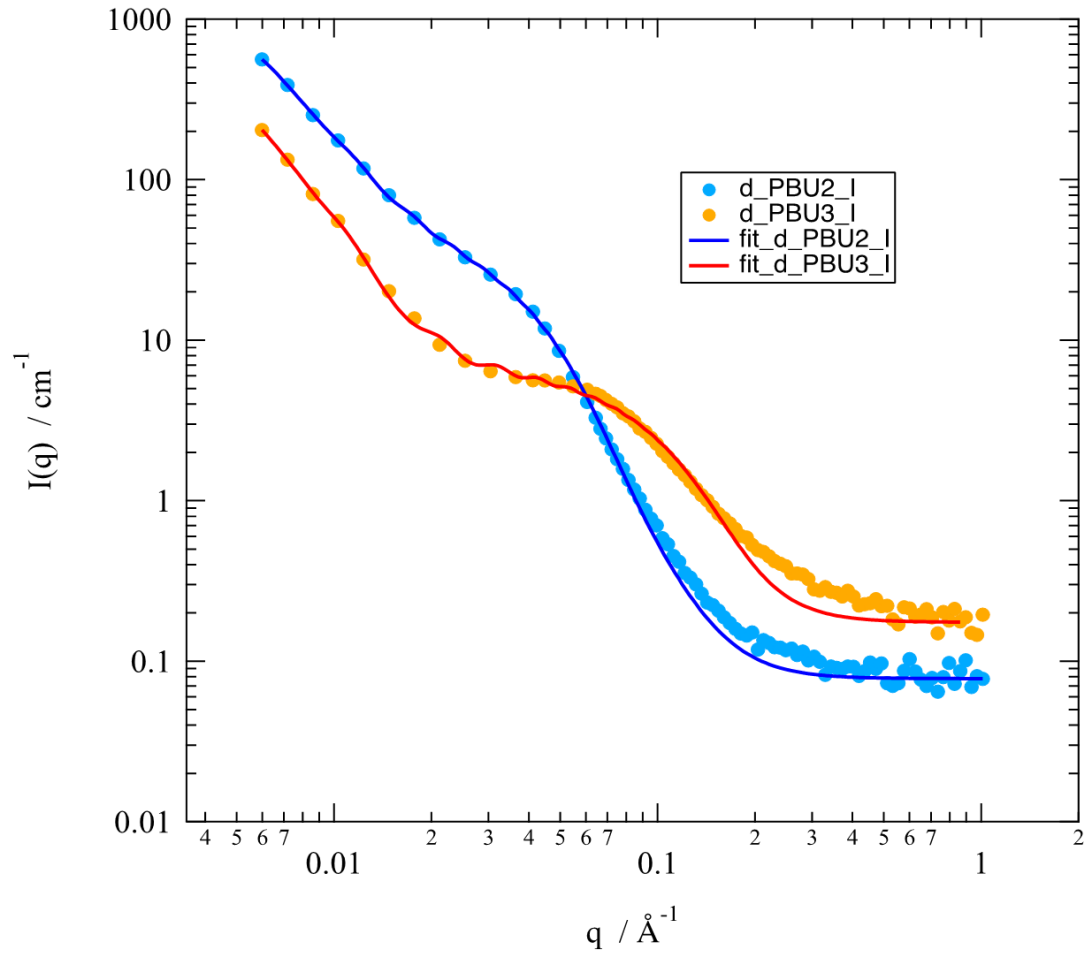
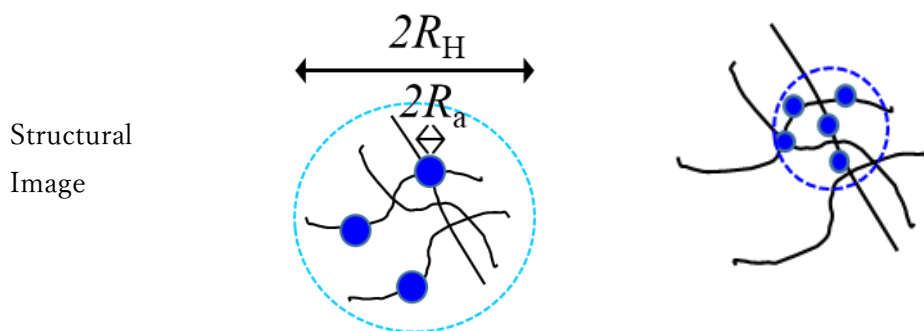


Fig. 3-10. SANS profiles of d -PBU-2 and d -PBU-3. (open: data, line: fitting result).

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

	<i>d</i> -PBU2	<i>d</i> -PBU3
I_0	338.5	5060.1
$\Delta \rho$	1.37E-06	2.62E-06
R_a [nm]	2.05	0.58
R_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_{inc}	0.078	0.175



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。

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

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

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。

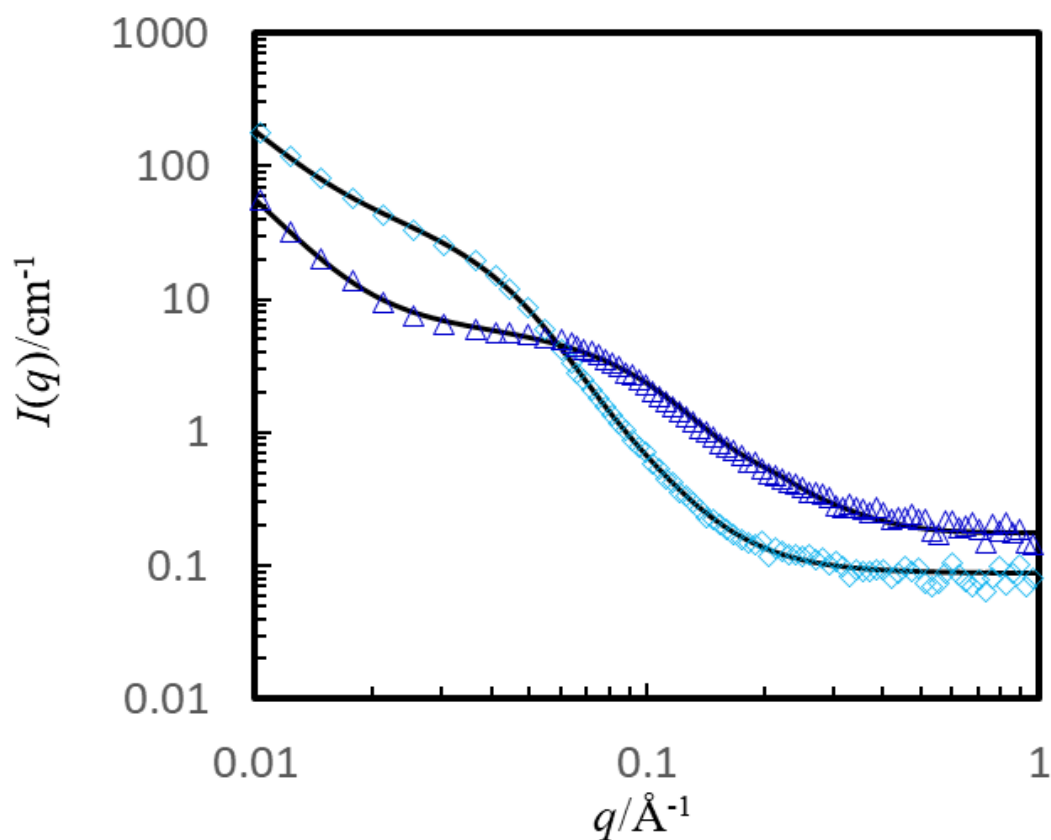
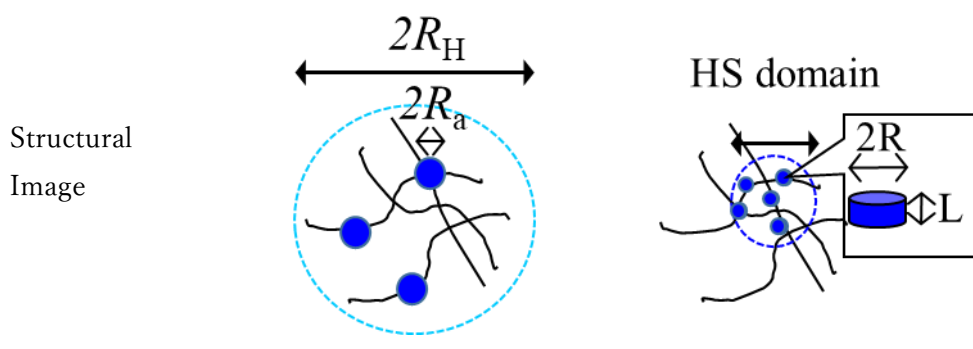


Fig. 3-11. SANS profiles of **d-PBU-2, 3** by using another fitting model (open: data, line: fitting result).

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

	<i>d</i> -PBU2	<i>d</i> -PBU3
$\Delta \rho$	5.67E-06	5.65E-06
R_a [nm]	6.38	
R_d [nm]		2.93
L_d [nm]		0.35
I_1	1856.1	1130.4
ξ	184.3	194.9
Σ	16.08	912
I_{inc}	0.087	0.175



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

リ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。

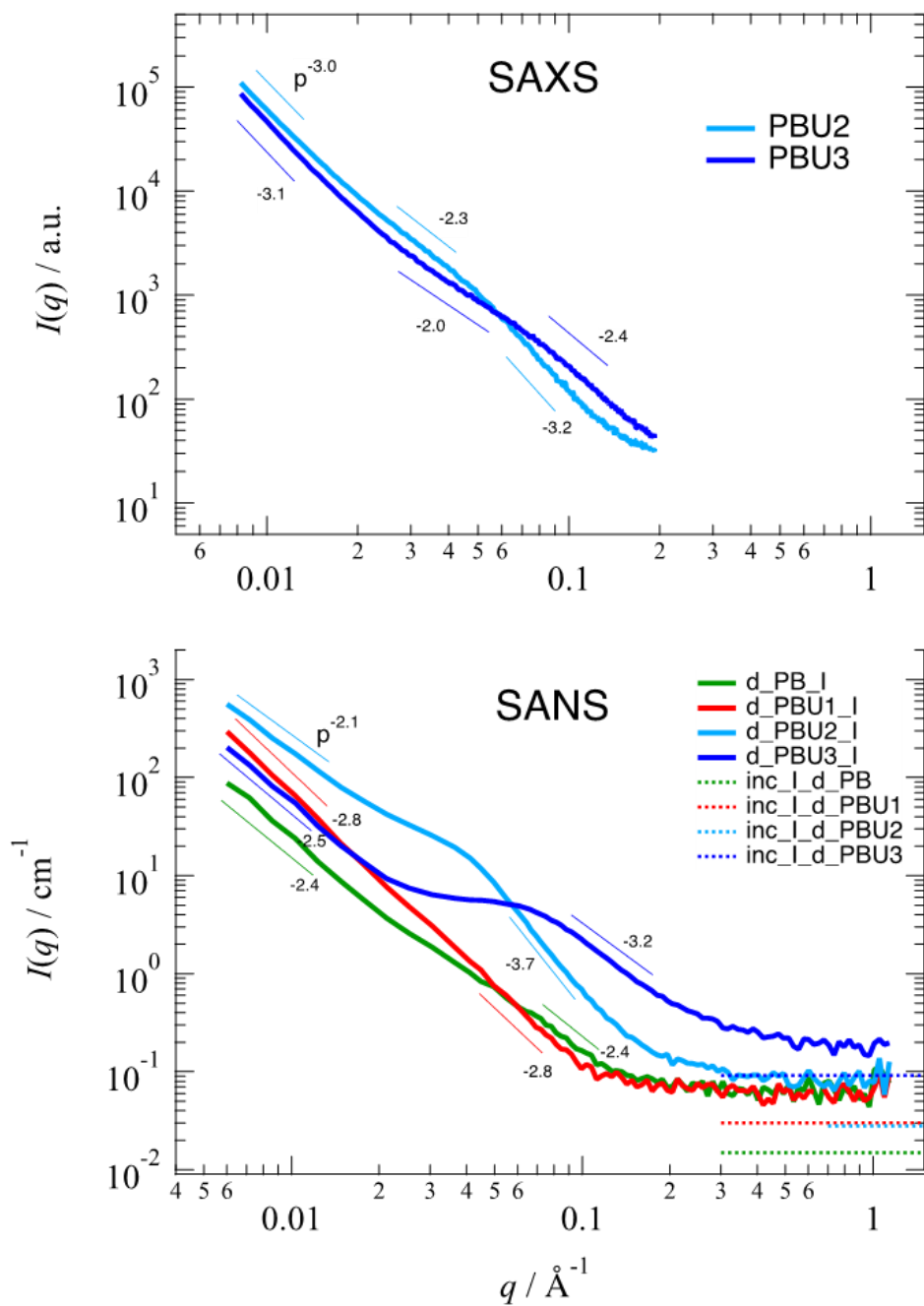


Fig. 3-12. SAXS profiles (upper) and SANS profiles (lower) of *d*-PBU-2 and *d*-PBU-3.

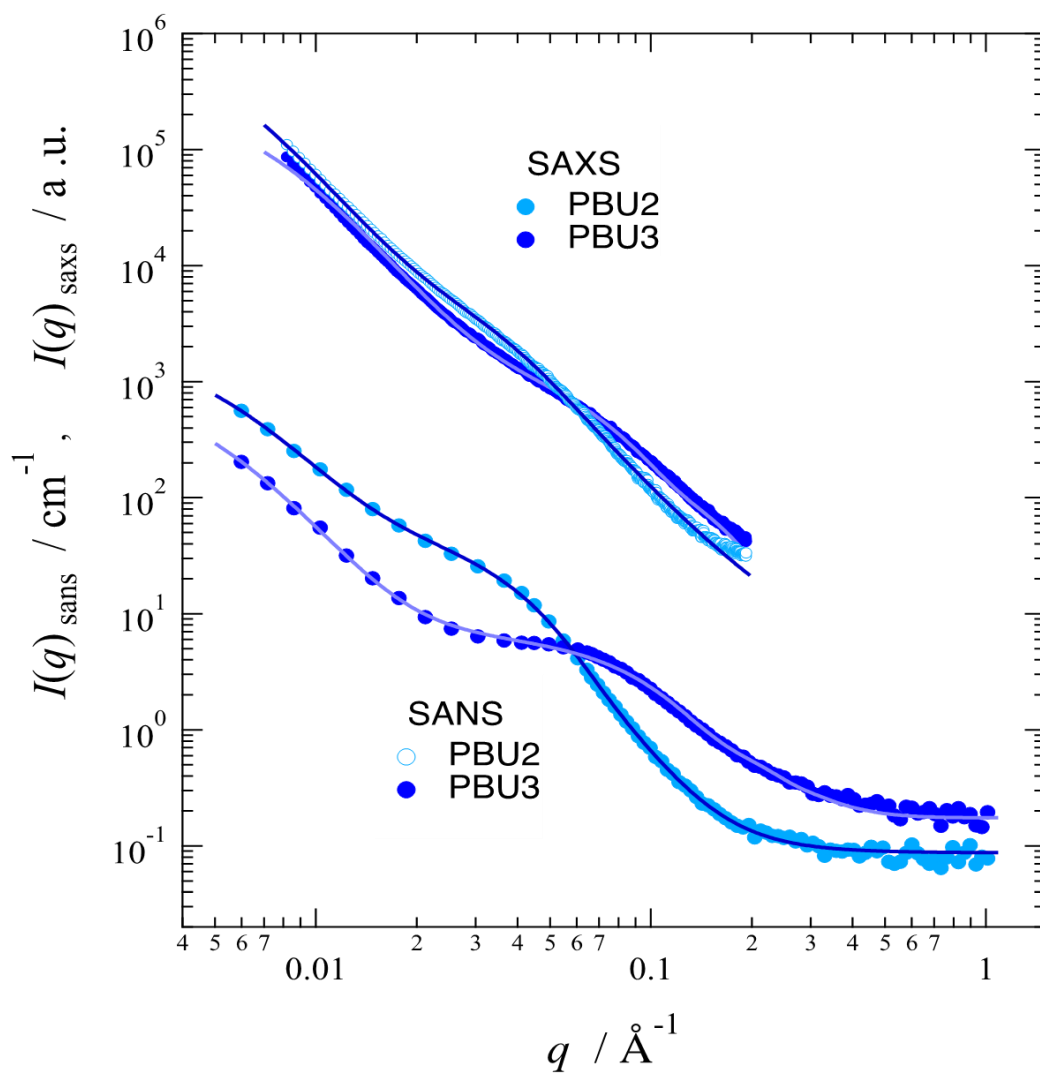


Fig. 3-13. SAXS profiles and SANS profiles of d -PBU-2 and d -PBU-3. (open: data, line: fitting result).

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マイクロな 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 ドメイン内部のマイクロな 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。

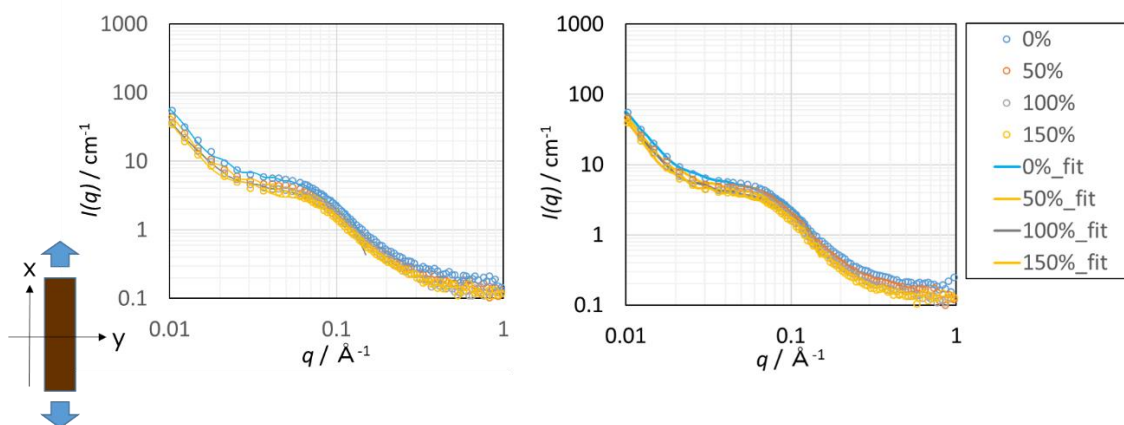


Fig. 3-14. SANS profiles of **d-PBU-3** under deformation. (left: x direction, right: y direction) (open: data, line: fitting result).

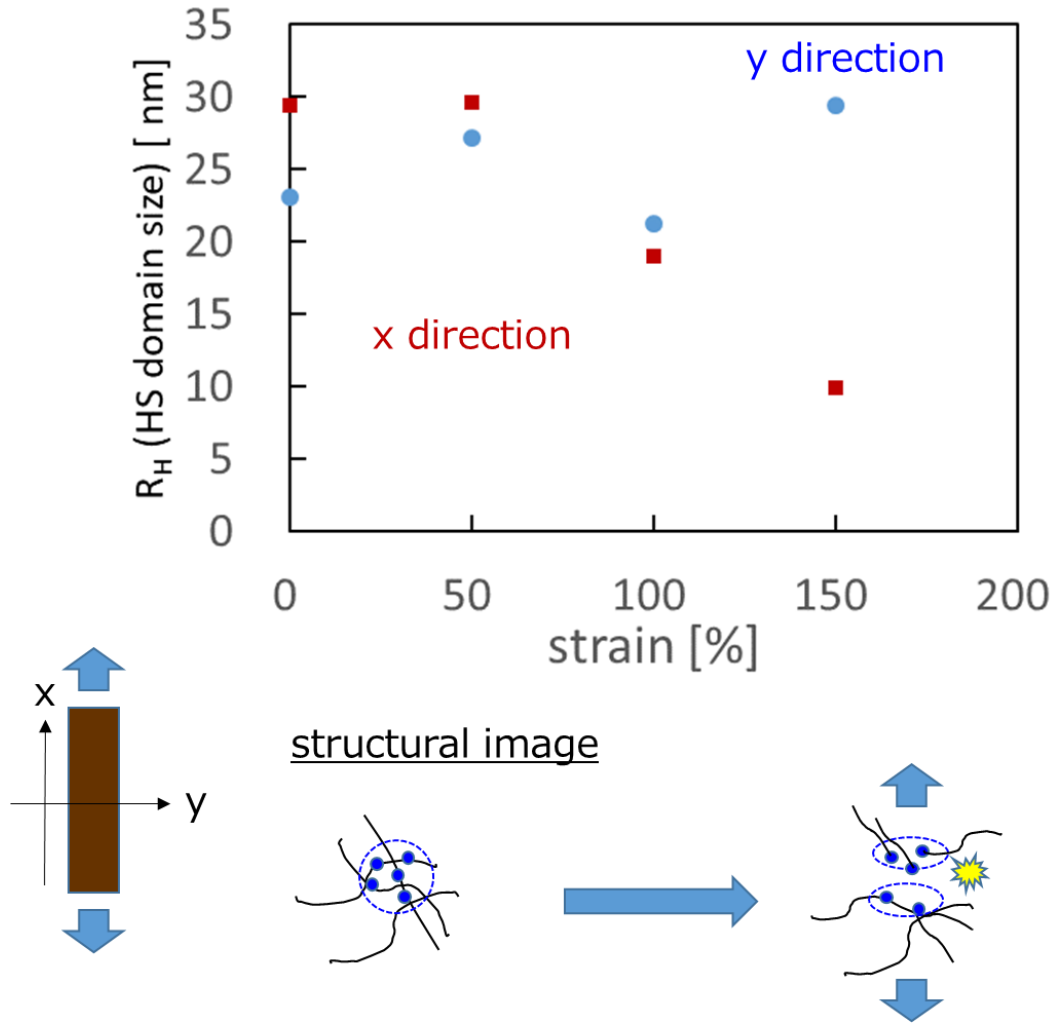


Fig. 3-15. R_H of α -PBU-3 under deformation. (red circle: x direction, blue square: y direction).

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マイクロな 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と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 ドメイン内部のマイクロな 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。

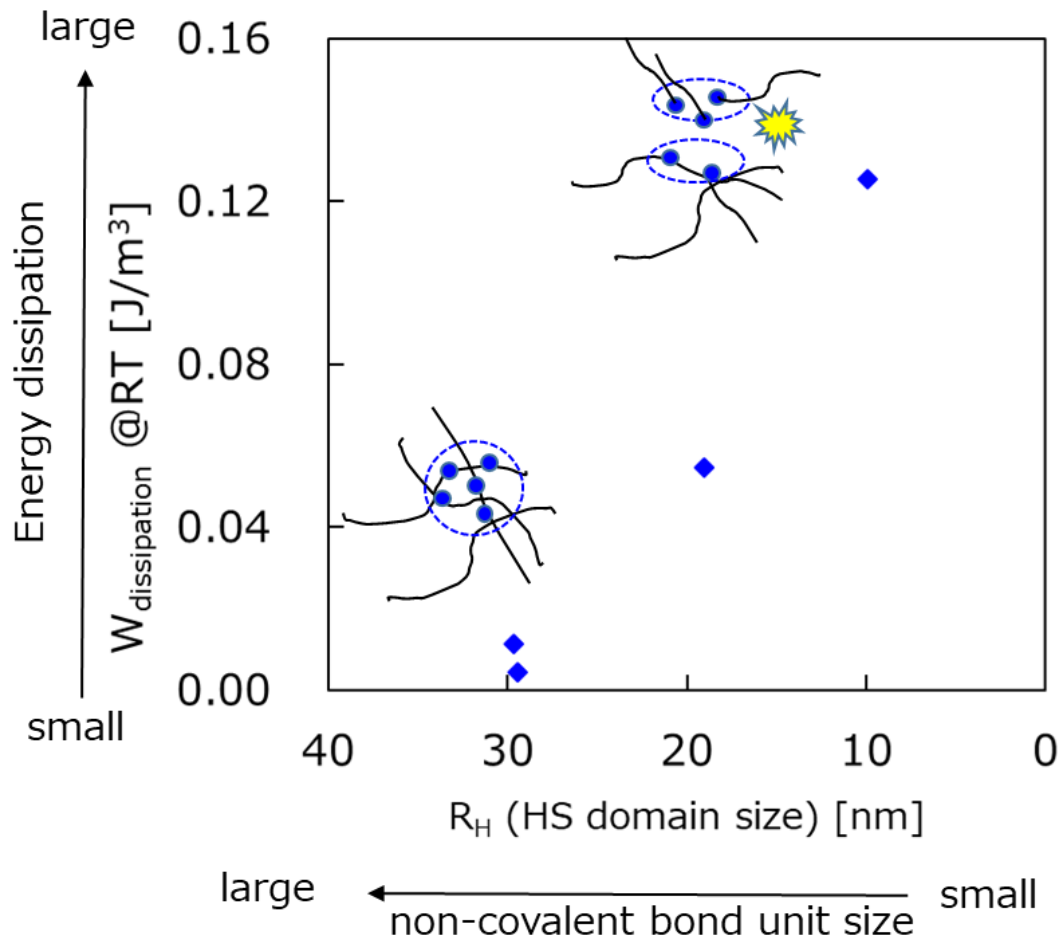


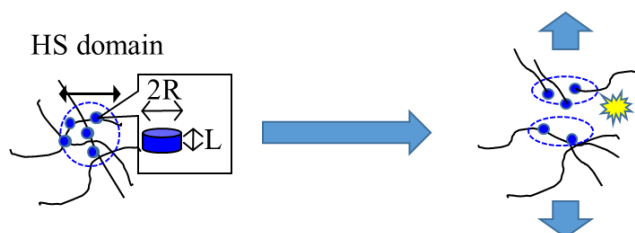
Fig. 3-16. Relationship between R_H at 0 %, 50 %, 100 %, and 150% and hysteresis loss at 20 %, 50 %, 100%, and 150% in α -PBU-3.

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。フィッティングに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。



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。

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

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。 l 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

$$T = \frac{2F\lambda}{h} - wW \quad (4-2)$$

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

$$T = 2kWc \quad (4-3)$$

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

$$T = Wl_0 \quad (4-4)$$

ここで、 W はバルクのエネルギー密度、 l_0 は試験片の初期長を示す。

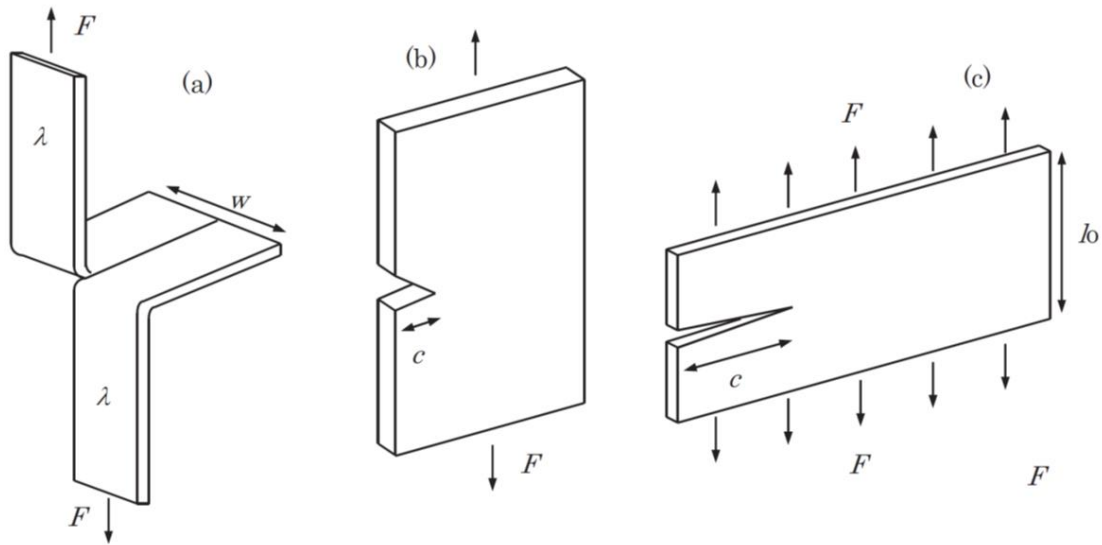


Fig.4-1. Schematic diagrams of test-pieces. (a: trouser-shaped, b: strip-shaped, c: pure shear-shaped) [4-4]

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]。

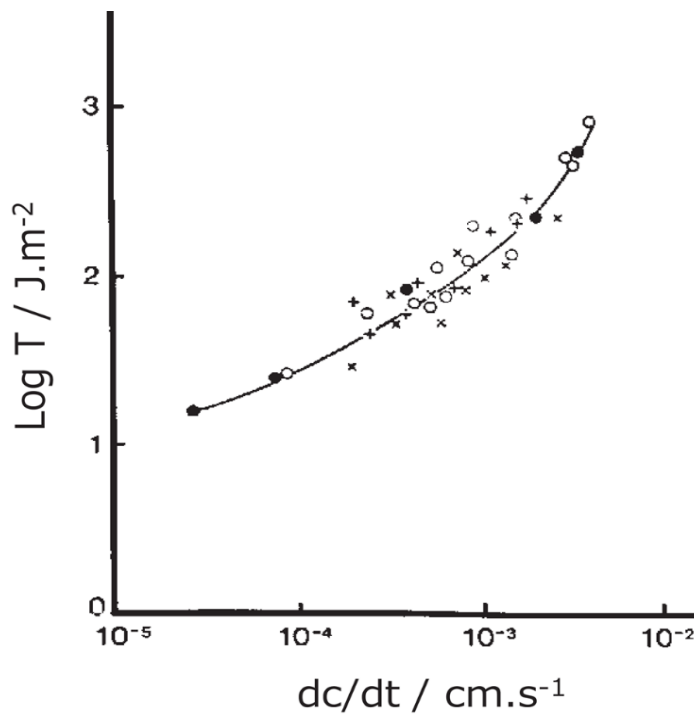


Fig. 4-2. Relationship between tearing energy (T) and crack growth rate (dc/dt) (×: trouser-shaped, +: pure shear-shaped, O, ●: strip-shaped) [4-6]

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という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一傾向である。

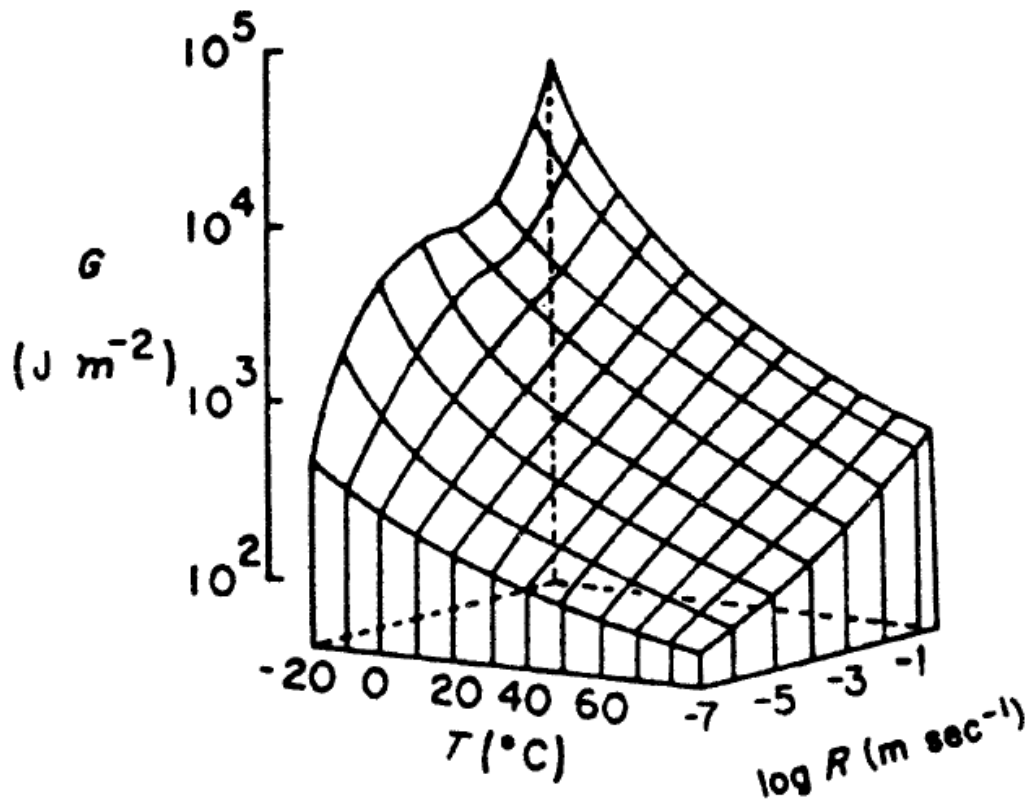


Fig.4-3. Relationship between tearing energy (G), crack growth rate (R) and temperature.[4-3]

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。

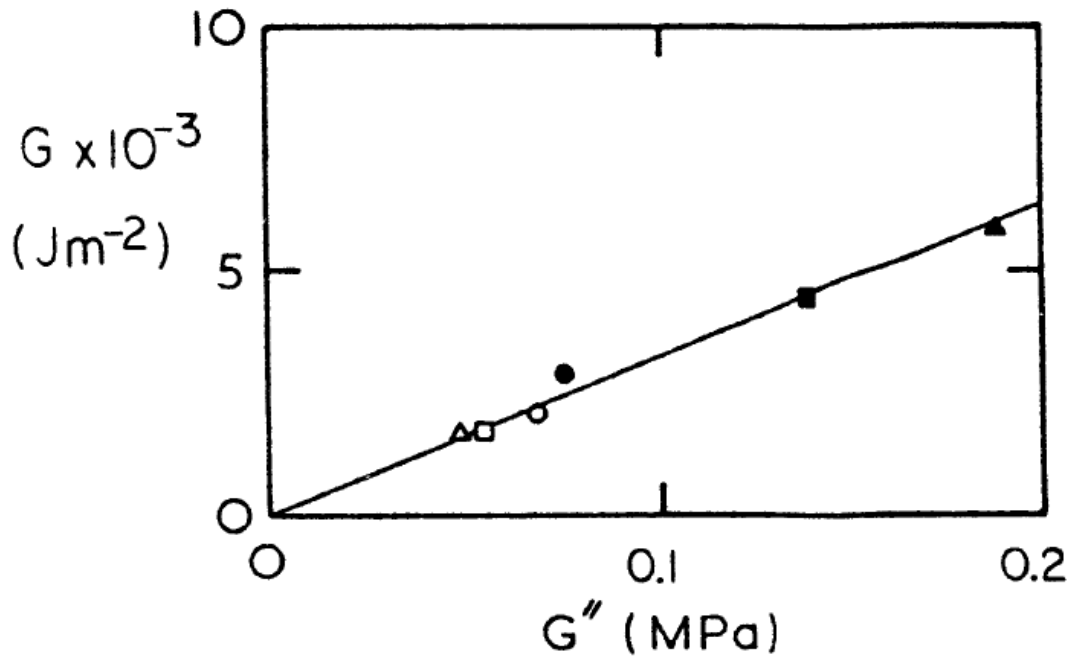


Fig. 4-4. Relationship between loss modulus (G'') and tearing energy (G) [4-3]

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]。

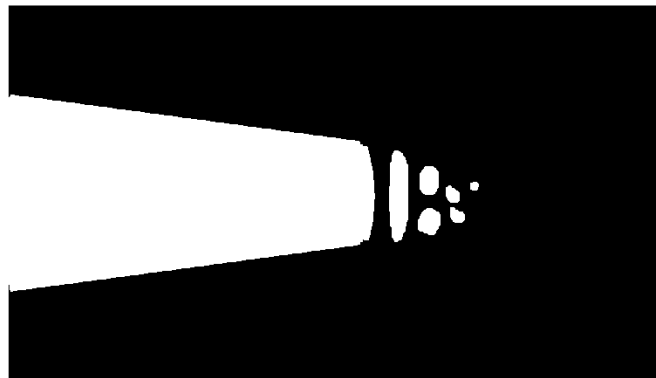


Fig. 4-5. The crack-tip process zone in rubber [4-12]

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。

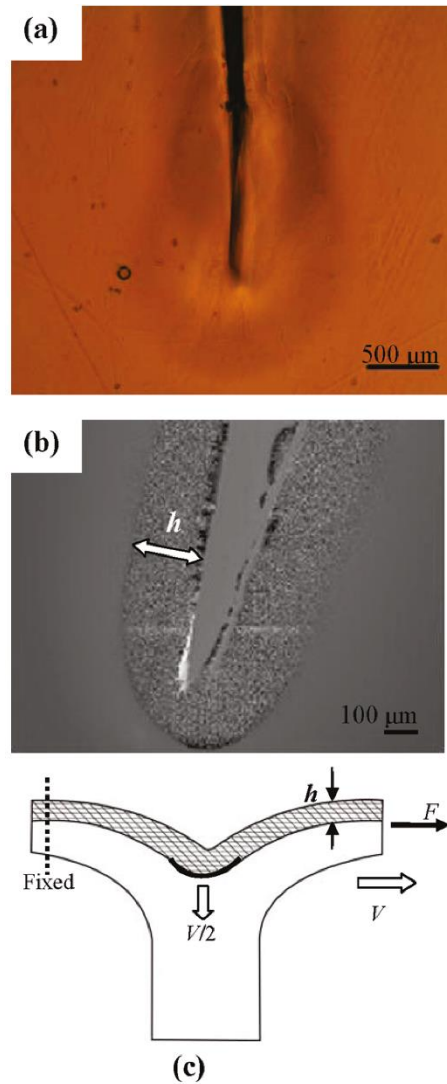


Fig. 4-6. Images of the crack tip observed after tearing: (a) photographic image captured using a conventional optical microscope; (b) high-low image captured using a color 3D violet laser scanning microscope; (c) illustration of the damage zone (grid) and the undamaged zone (blank). V is tear velocity,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

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

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]。

$$W = W(I_1, I_2, I_3) \quad (4-6)$$

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。

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (4-7)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \quad (4-8)$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \quad (4-9)$$

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 $I_3 = 1$ となるため W は I_1 と I_2 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。

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

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]

$$W = \sum_{i,j}^{\infty} C_{i,j} (I_1 - 3)(I_2 - 3) \quad (4-11)$$

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、 $C_1 = C_{10}$ となり[4-20]、

$$W = C_1 (I_1 - 3) \quad (4-12)$$

この時、 $dW/dI_1 = C_1$ 、 $dW/dI_2 = 0$ のため、

$$W = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = 2C_1 (\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \quad (4-13)$$

Rivlin と Saender 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]

$$W = C_1 (I_1 - 3) + C_2 (I_2 - 3) \quad (4-14)$$

ここで、 C_1 、 C_2 は未定定数であり、 $dW/dI_1 = C_1$ 、 $dW/dI_2 = C_2$ 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 C_1 、 C_2 のみ

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マイ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による高靱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)、Dibenzothiazylsulfide (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 55.0 g、ステアリン酸 1.1g、ノクラック 6C 0.55 g を東洋精機製作所製のプラストミルを使用して、110°C、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°C、50rpm で1分間混練りし、未加硫ゴムを得た。未加硫ゴムは 160°C、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%のヒステリ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。

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

$$W_{\text{stored}}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{\text{load}}(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (4-16)$$

$$W_{\text{unload}}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} \sigma_{\text{unload}}(\varepsilon') d\varepsilon' \quad (4-17)$$

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。C₁、C₂ 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。

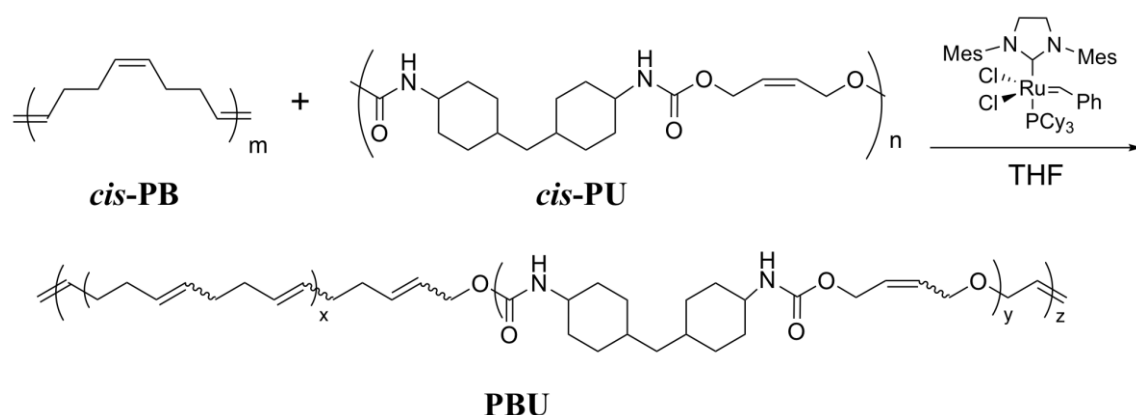
粘弾性試験はネッチ・ガボ製 GABO EPLEXOR を用い、25°C、静的歪み 10%、動的歪み 0.2~4%、10Hz で測定した。ロードセルは 150 N を使用し、ISO 4664-1 の短冊形のサンプルを使用した。

4-3. 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	<i>cis</i> -PB <i>cis</i> -PU/ mol%	M_n^a	M_w/M_n	Degree of exchange ^b / %
1	<i>cis</i> -PB	-	1 330 000	1.7	-
2	<i>cis</i> -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、Table 4-2 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 / Sample code	1 +crosslink	2 / PB	3 / <i>cis</i> -PU blend	4 / PBU1 10phr blend	5 / PBU1 30phr blend	6 / PBU2 30phr blend
PB (150L)	90	90	90	90	70	70
液状 PB (Ricon134)	10	10	-	-	-	-
PBU1	-	-	-	10	30	-
PBU2	-	-	-	-	-	30
<i>cis</i> -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)- <i>p</i> - phenylenediamine	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Dicumyl peroxide	4.8	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
<i>N,N</i> - <i>m</i> -phenylene bismaleimide	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

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。

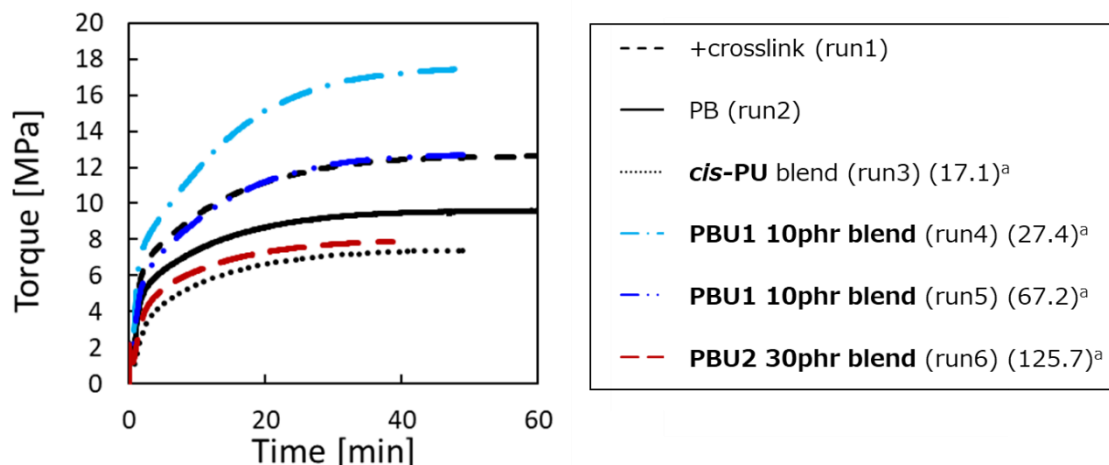


Fig. 4-5. Vulcanization curves of rubber samples that contain PBUs in various ratios at 160 ° C. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

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。

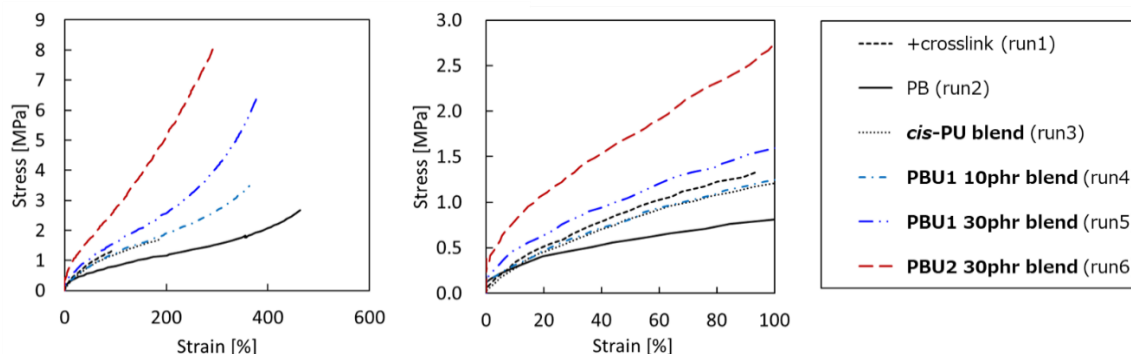


Fig. 4-6. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain PBUs in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain).

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.

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

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マイクロな 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。

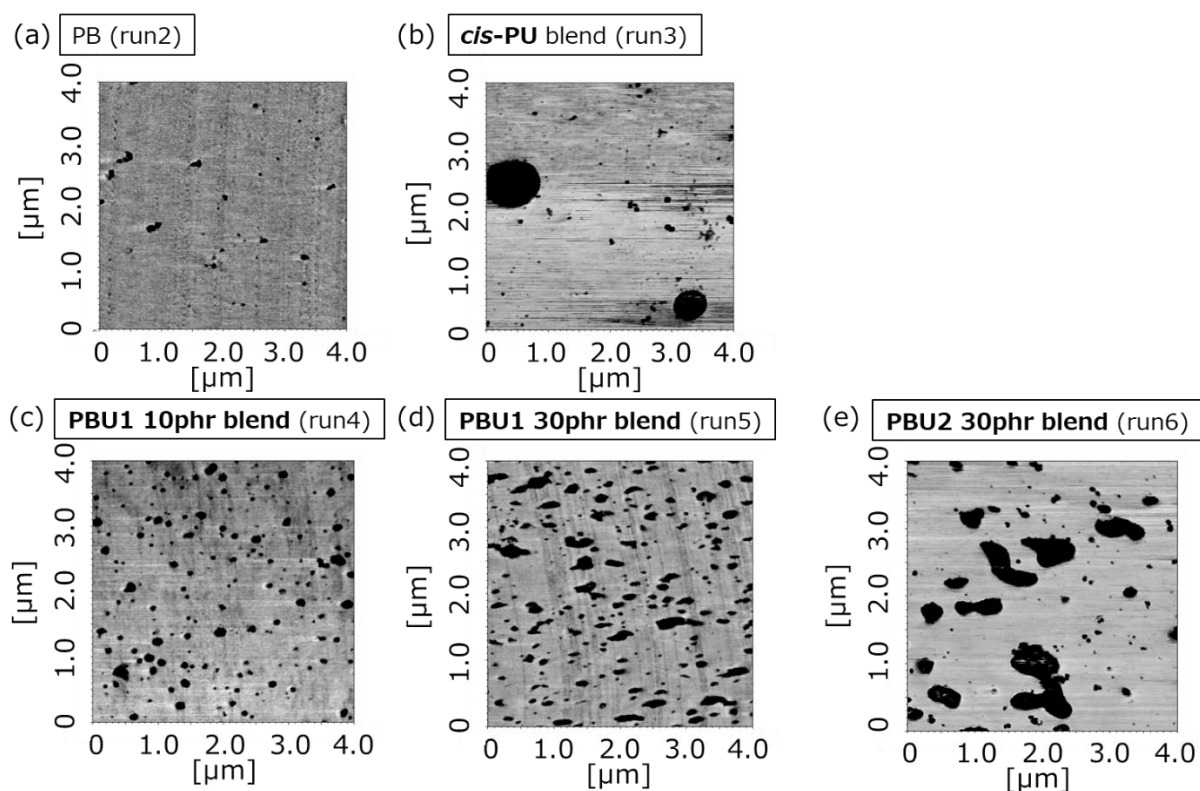


Fig. 4-7. AFM images of the sliced surfaces of cured rubber samples that contain **PBUs** in various ratios. Dark area means rigid regions.

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。

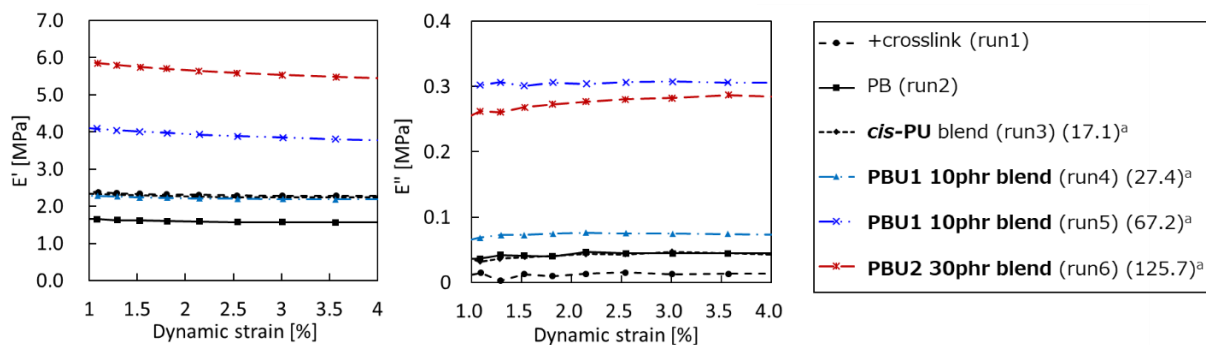


Fig. 4-8. Dynamic viscoelasticity of cured rubber samples that contain **PBUs** in various ratios.

^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マイクロな 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マイクロな 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。

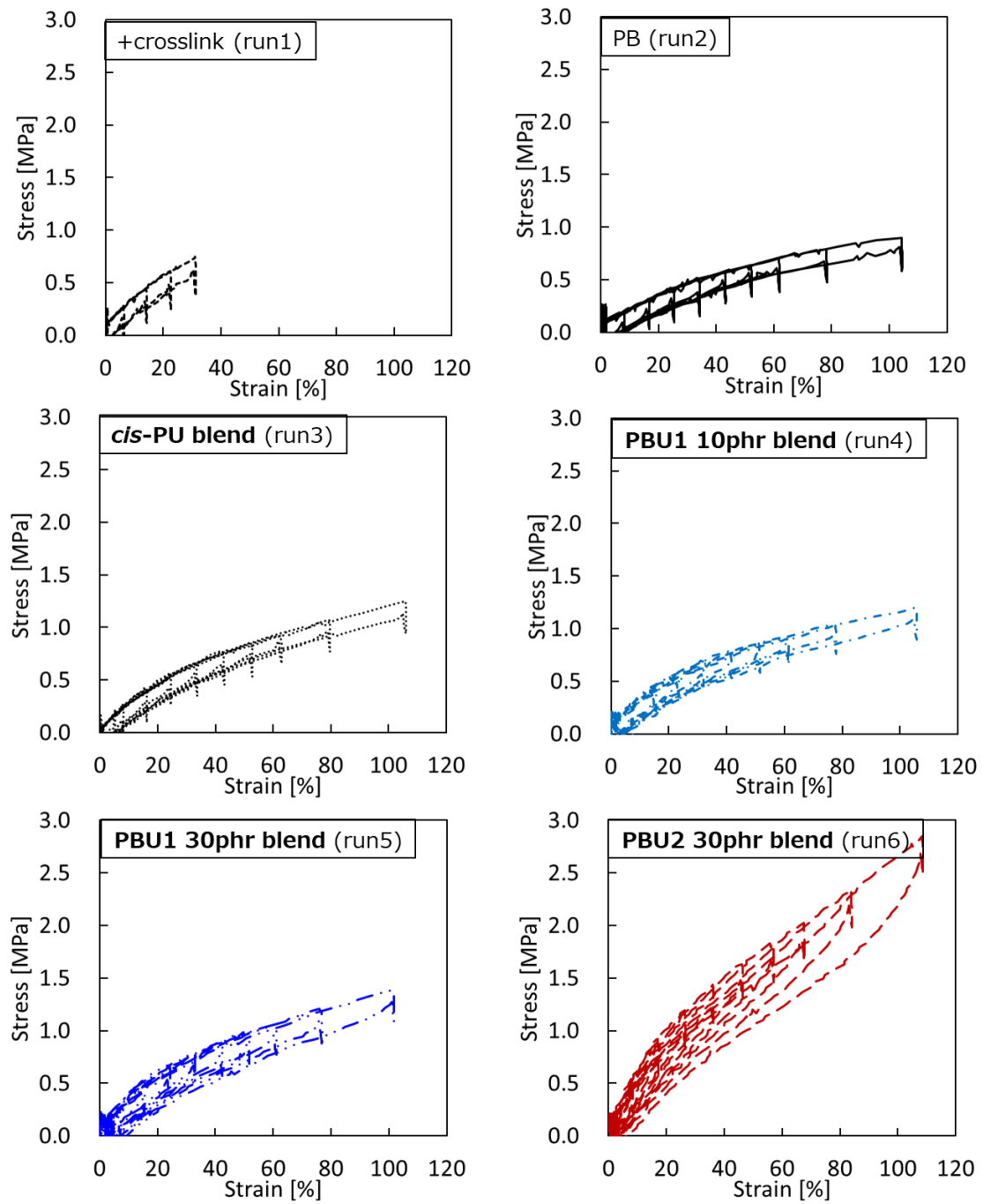


Fig. 4-9. Strain dependency of the hysteresis loss of PBUs with various introduction ratios of *cis*-PU.

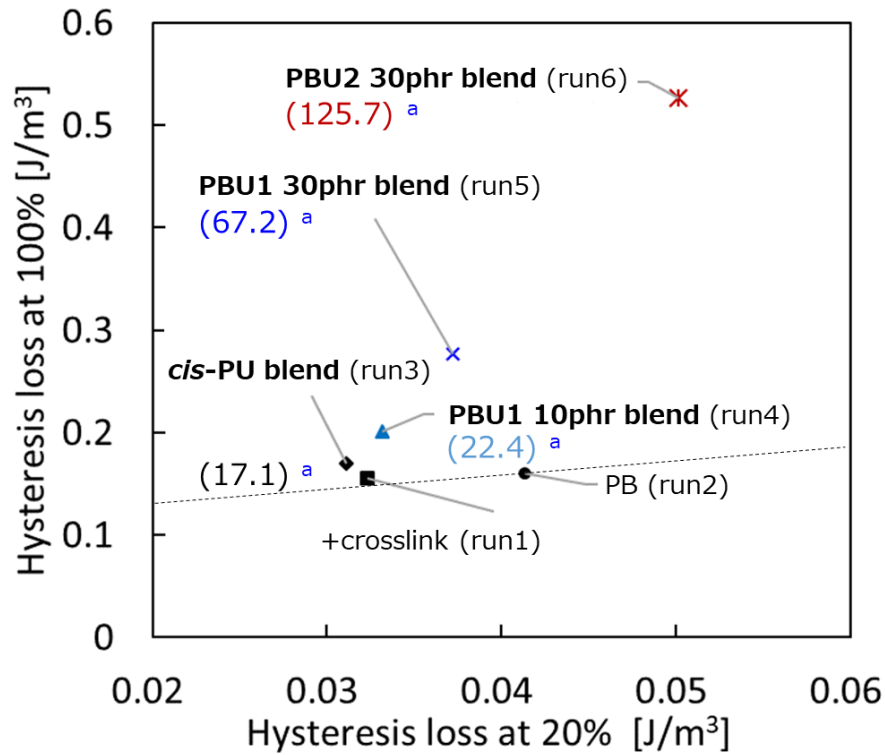


Fig. 4-10. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

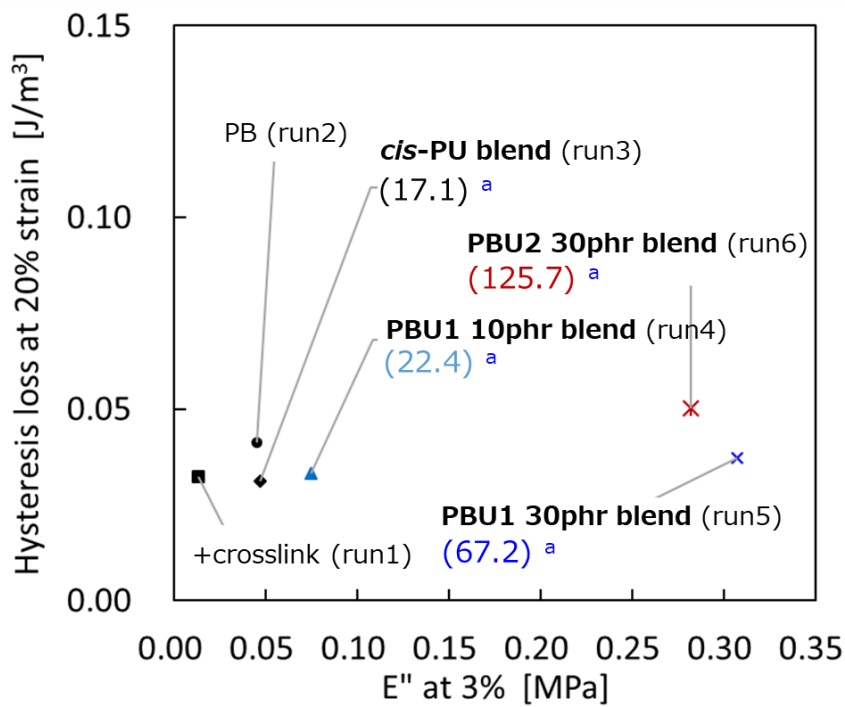


Fig. 4-11. Relationship between loss modulus (E'') and hysteresis losses at 20 % at 3%. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

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 C_1 と C_2 を計算した (Fig. 4-12)。 C_1 と C_2 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 C_1 は硫黄架橋などの共有結合による架橋と相関し、 C_2 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 C_1 と C_2 与える影響を検証した。得られた C_1 と C_2 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 C_2 が増加することが明らかとなった。一方で、配合で *cis*-PU をブレンドした水準 (Run 3) は C_2 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 C_2 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、 C_2 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。

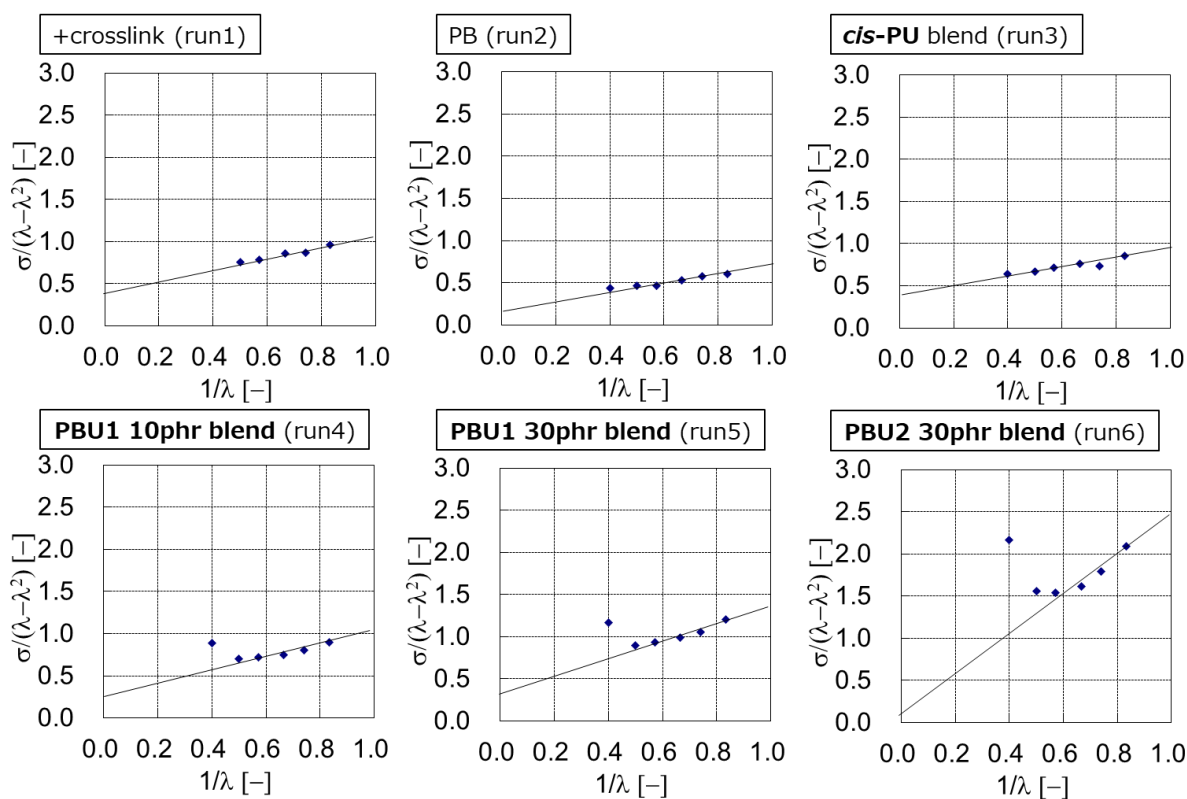


Fig. 4-12. Mooney-Rivlin plots of the sliced surfaces of cured rubber samples that contain PBUs in various ratios.

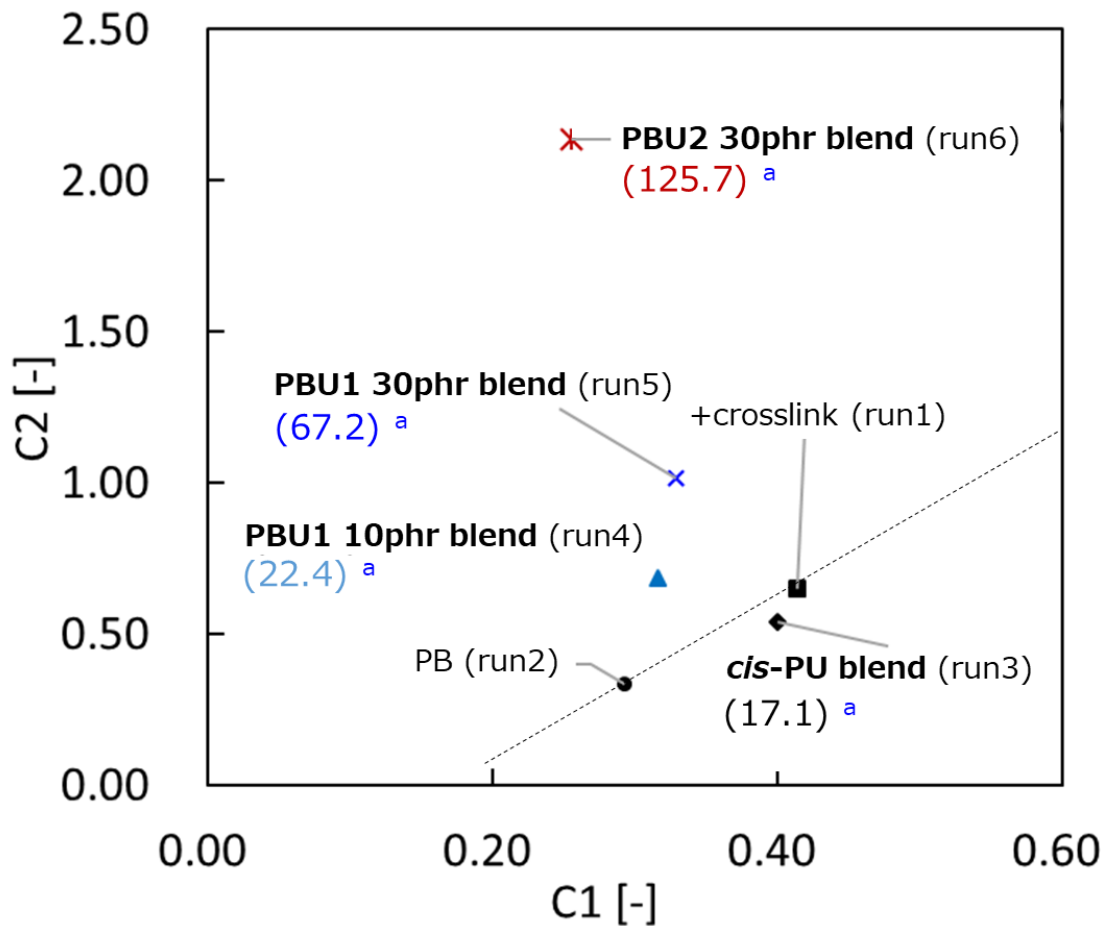


Fig. 4-13. Relationship between C_1 and C_2 obtained from Mooney-Rivlin plots. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

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 C_2/C_1 と各歪みのヒステリシスロスとの関係を 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 C_2/C_1 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。

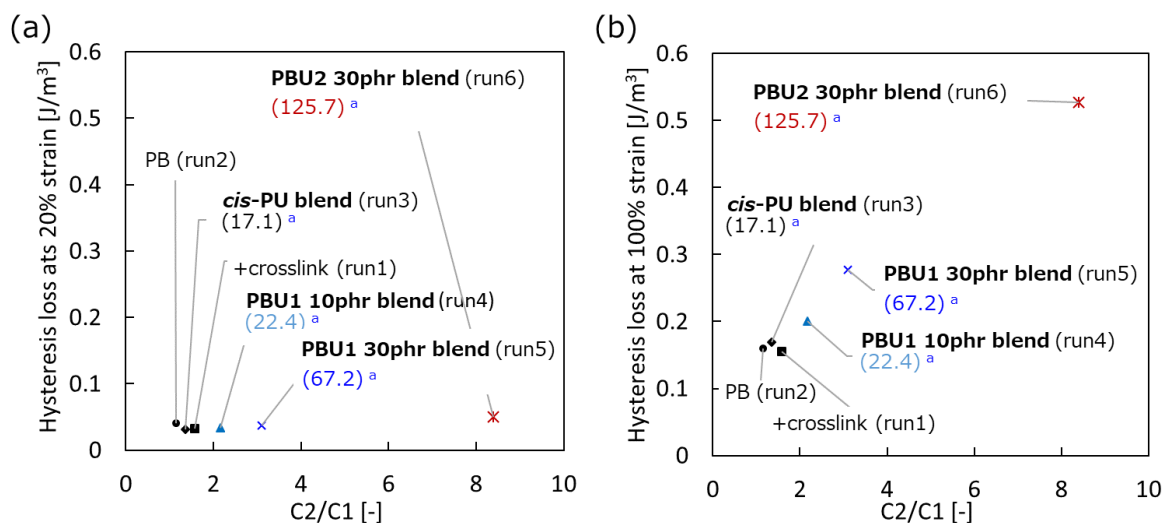


Fig. 4-14. Relationship between C_2/C_1 and the hysteresis loss of cured rubber samples (a) at 20% strain and (b) at 100% strain. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100g].

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—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 (高靱化) 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。

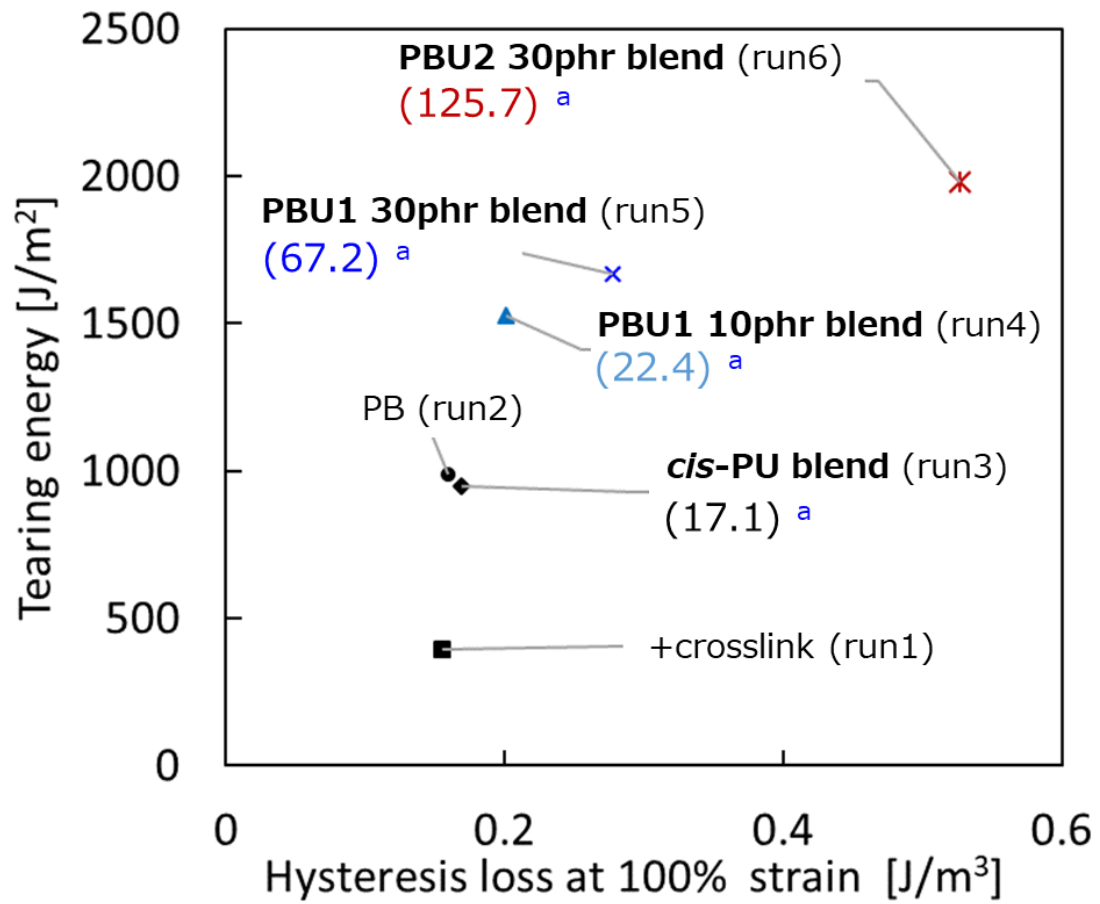


Fig. 4-15. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy.

^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 of 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			
Dibenzothiazyl disulfide	0.4	0.4			
N-t-Butyl-2-benzothiazolylsulfenamide	0.4	0.4			
ZnO	2.5	2.5			

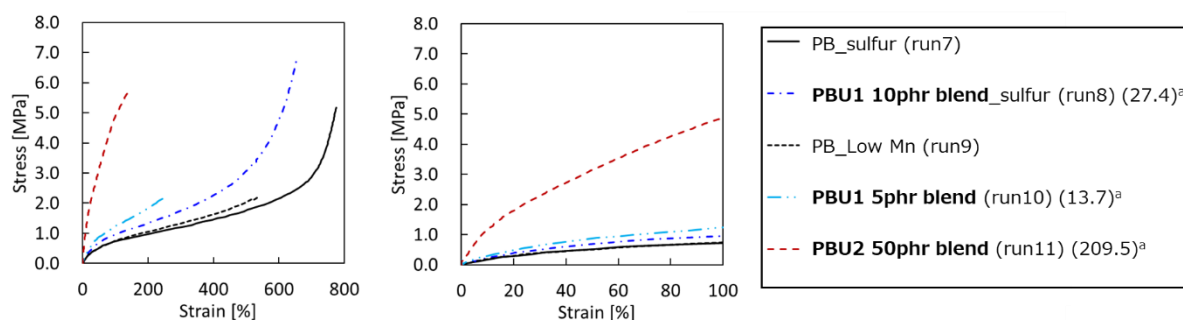


Fig. 4-16. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain **PBU**s in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain). ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

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

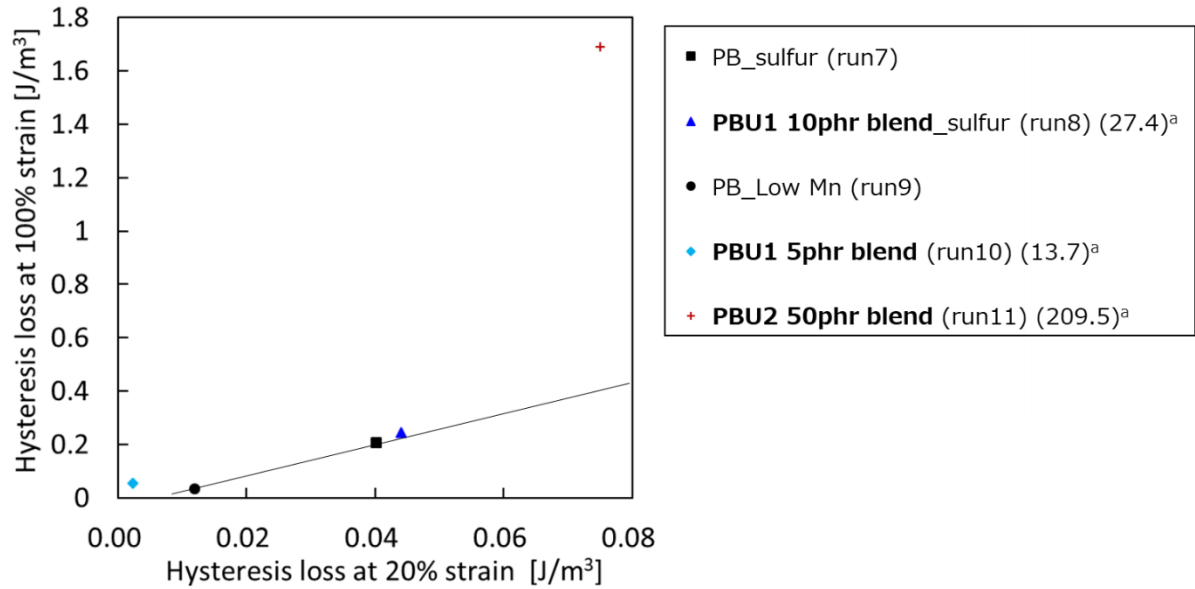


Fig. 4-17. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100 g].

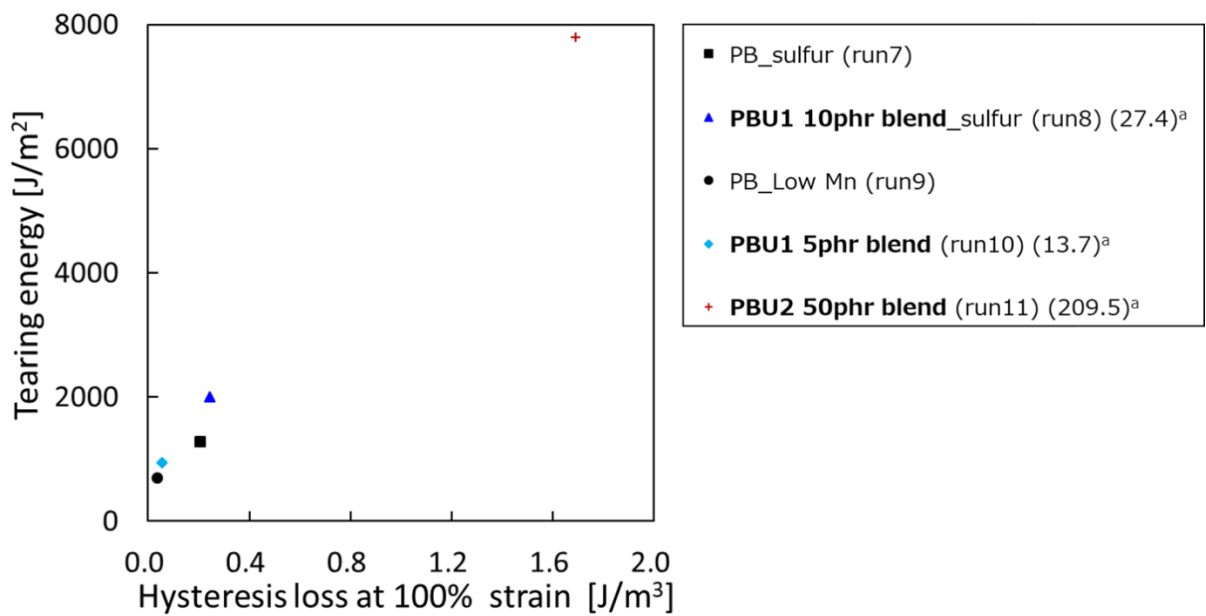
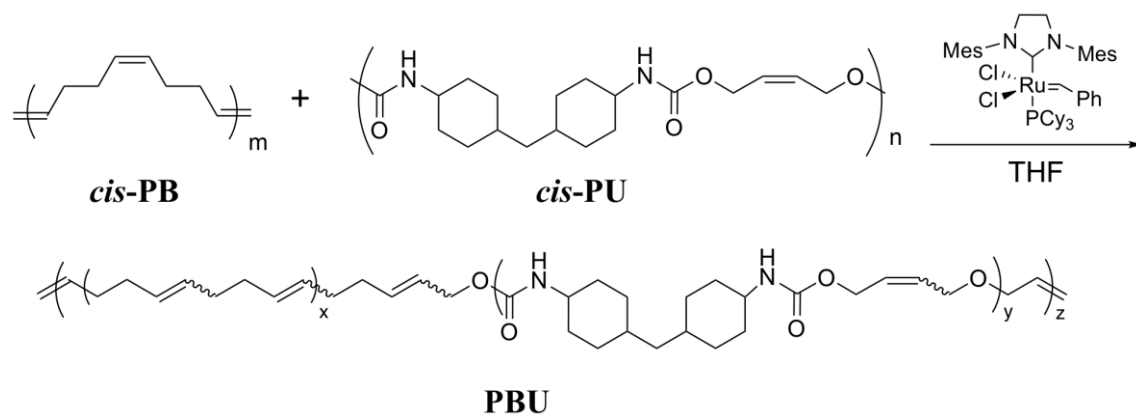


Fig. 4-18. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy. ^aValues in parentheses refer to the amount of urethane units [mmol/100g].

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。



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	<i>High cis</i> - PB : <i>cis</i> - PU/ mol%	<i>Low cis</i> - PB : <i>cis</i> - PU/ mol%	M_n^a	M_w/M_n	Degree of exchange ^b / %
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。

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

Run / Sample code	1 +crosslink	2 / PB	3 / <i>cis</i>-PU blend	4 / High <i>cis</i> PBU-A blend	5 / Low <i>cis</i> PBU-B blend	6 / Low <i>cis</i> PBU-C 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
<i>N</i> -phenyl- <i>N</i> -(1,3-dimethylbutyl)- <i>p</i> -phenylenediamine	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Dicumyl peroxide	6.0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
<i>N,N</i> - <i>m</i> -phenylene bismaleimide	2.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

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。

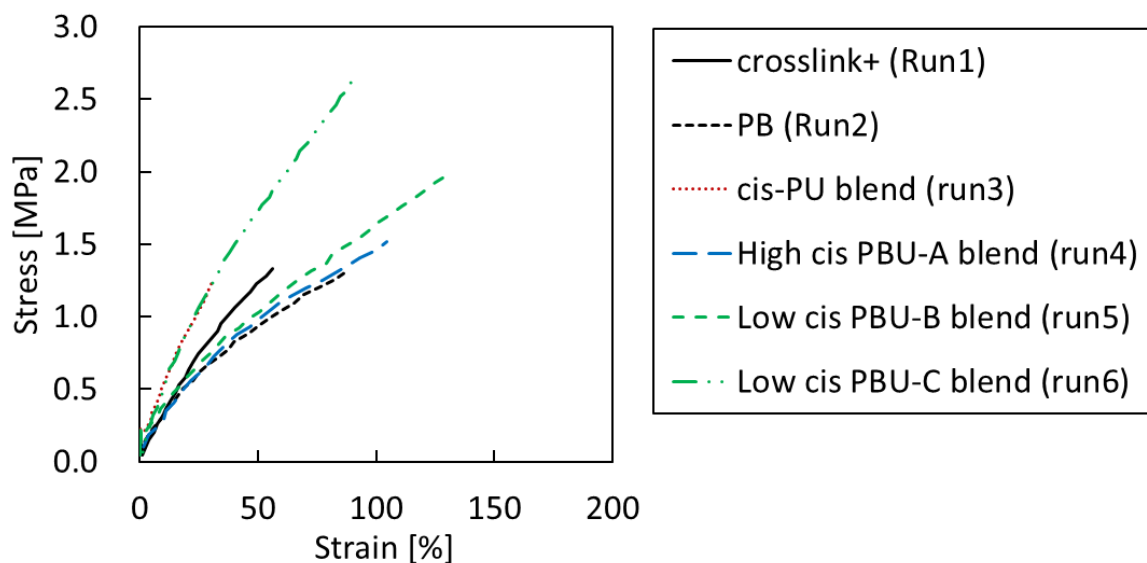


Fig. 4-19. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain PBUs in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain).

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.

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

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。

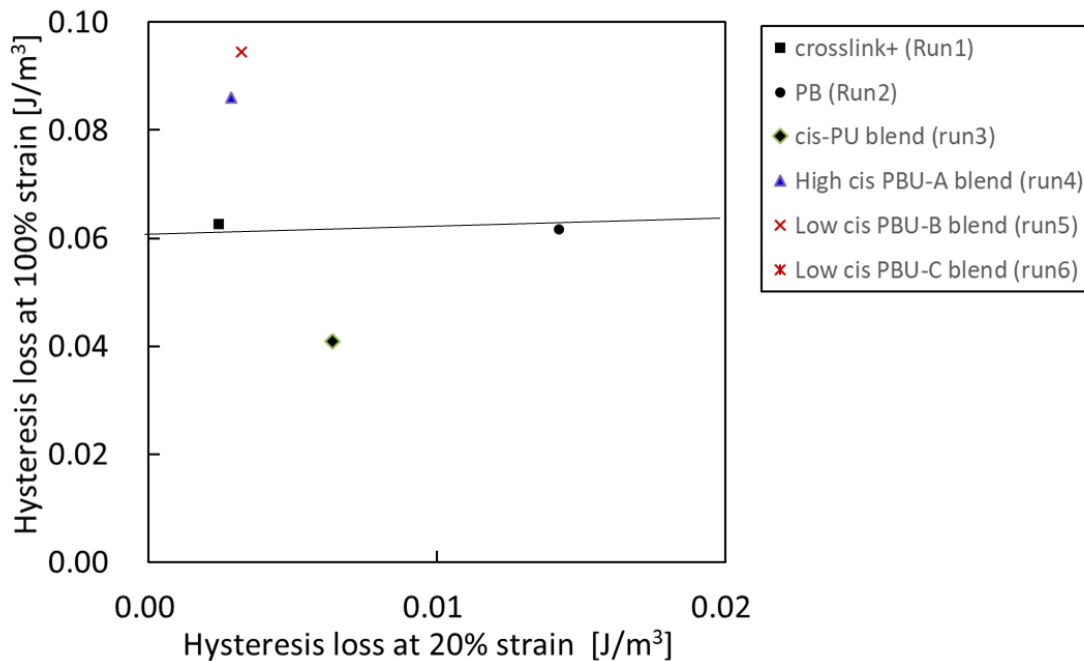


Fig. 4-20. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain.

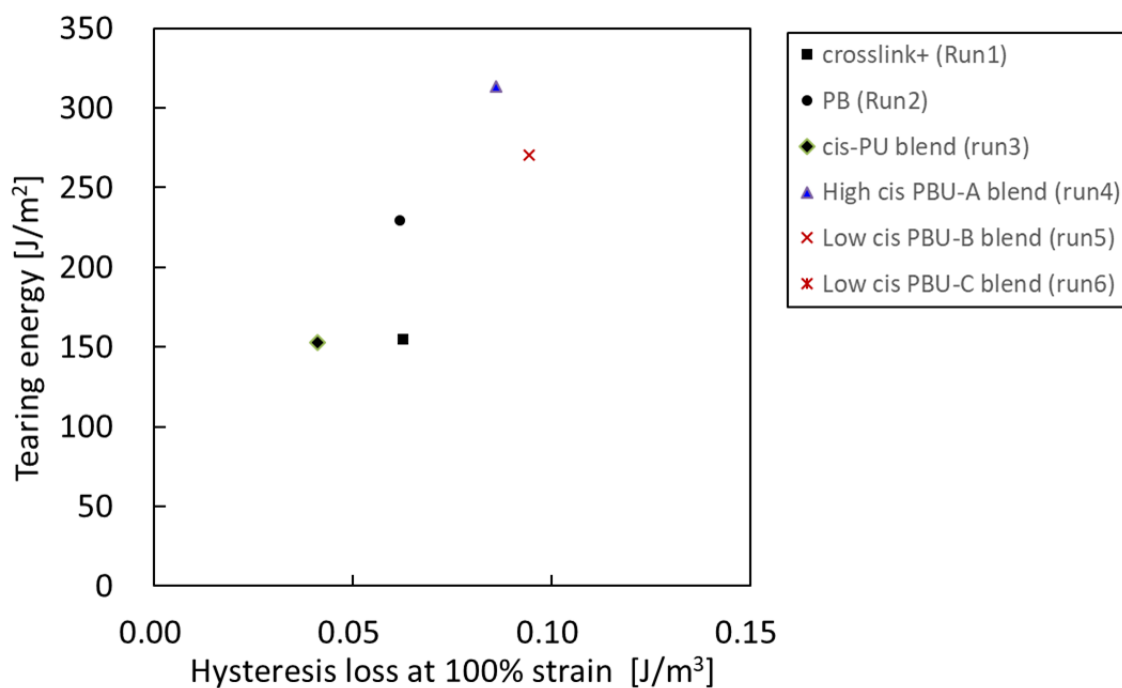
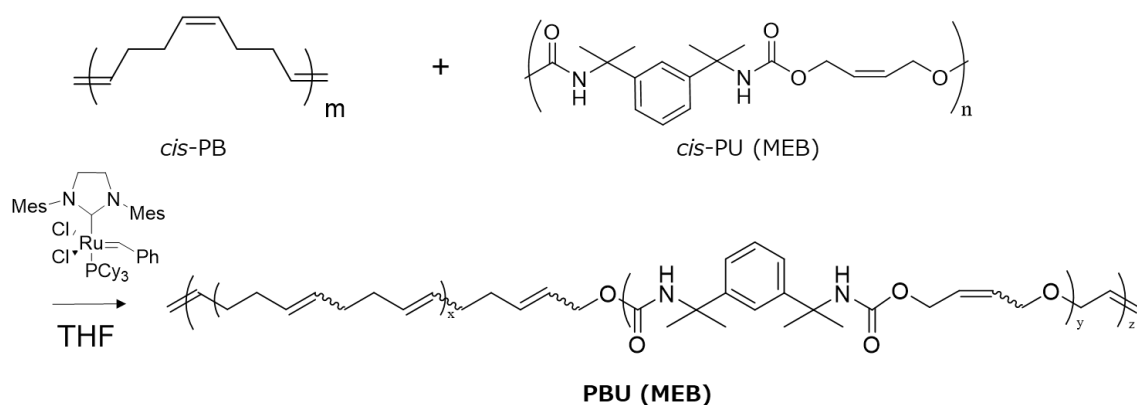


Fig. 4-21. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy.

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).

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)

No.	Parent polymer	<i>cis</i> -PB : <i>cis</i> - PU/ mol%	M_n^a [Da]	M_w/M_n [-]	Degree of exchange ^b / %
1	<i>cis</i> -PB (150L)	-	216 000	2.2	-
2	<i>cis</i> -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

^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。

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

Run / Sample code	1 +crosslink	2 / PB	3 / PBU (MEB)-A blend	4 / PBU (MEB)-A 20phr blend	5 / PBU (MEB)-B blend	6 / PBU (MEB)-C 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- dimethylbutyl)- <i>p</i> - phenylenediamine	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Dicumyl peroxide	6.0	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
<i>N,N</i> - <i>m</i> - phenylene bismaleimide	2.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

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。

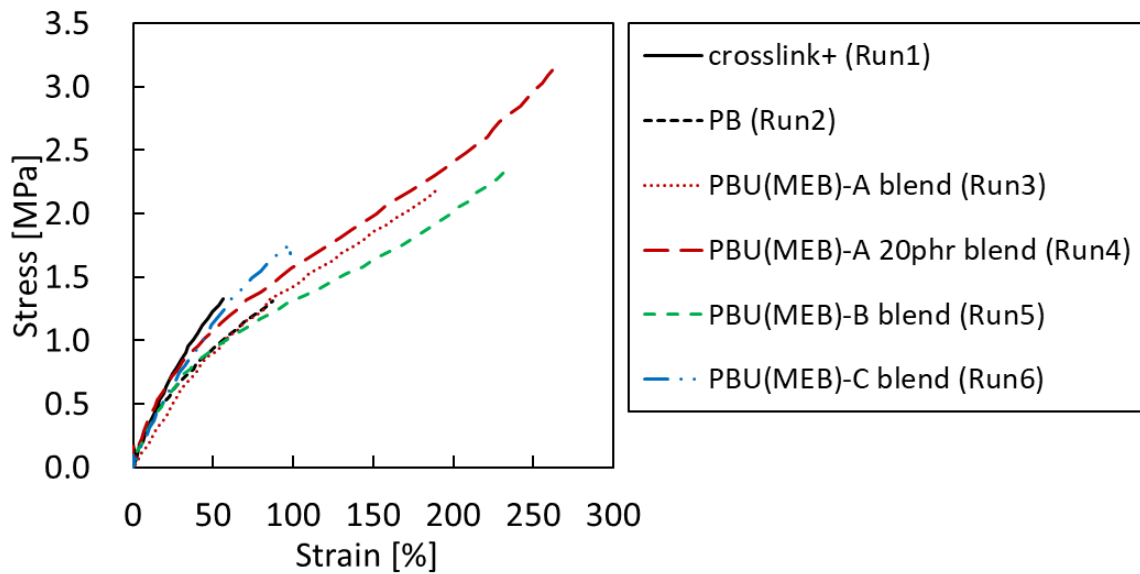


Fig. 4-22. Stress-strain curves for cured rubber samples that contain PBUs in various ratios (right: enlarged figure for 0–100% strain).

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.

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

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。

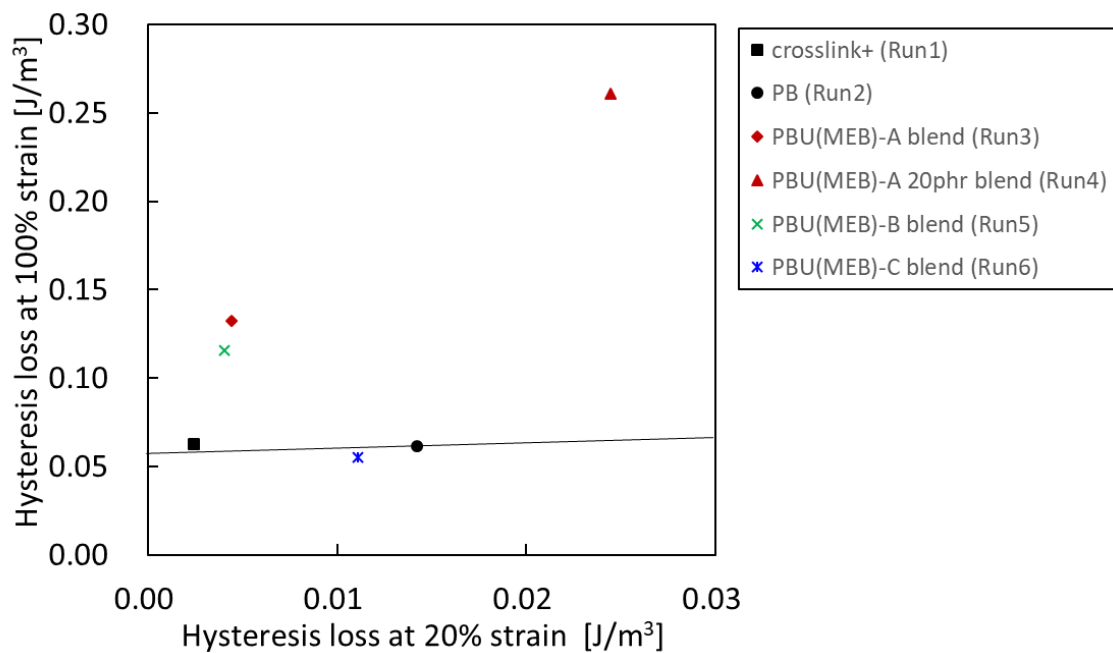


Fig. 4-23. Relationship between hysteresis losses at 20 % and 100% strain.

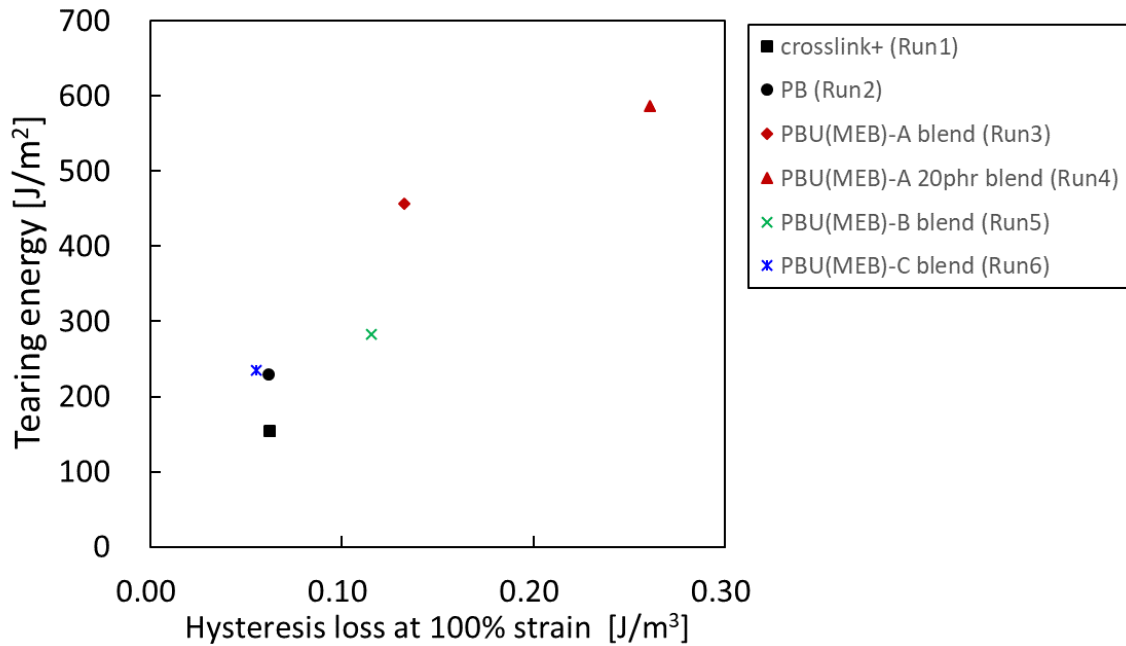


Fig. 4-24. Relationship between the hysteresis loss at 100% strain and the tearing energy.

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。

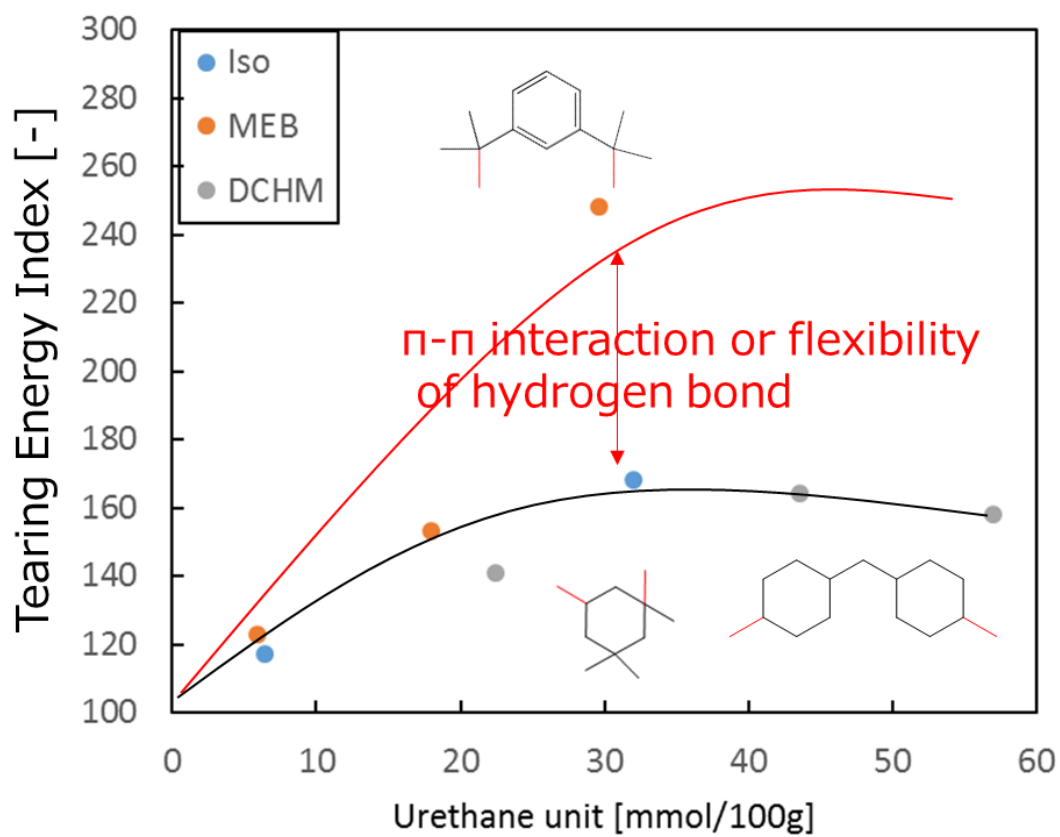
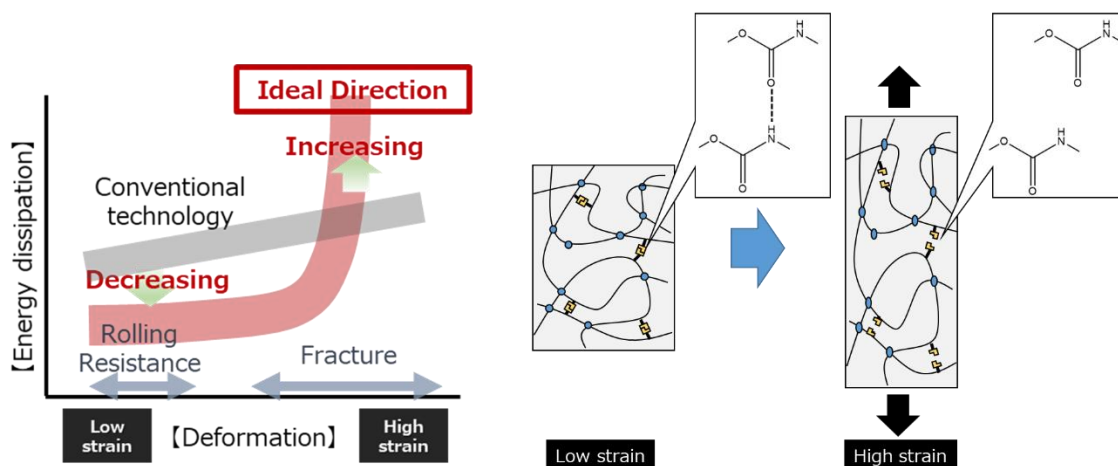


Fig. 4-25. Relationship between the amount of urethane units and the tearing energy index compared with control sample.

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 C_2 が増加することを見出し、水素結合比率として C_2/C_1 を取ることで大変形領域のヒステリシスロスを実験的に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に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. Mozhdghi 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。

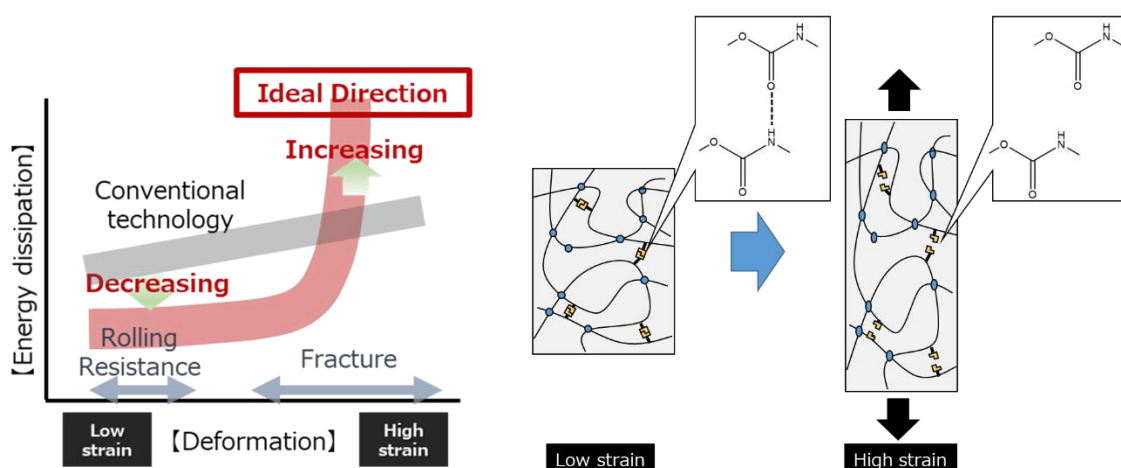
第2章では、タイヤへの応用を念頭に置き、ブテンジオールから合成した二重結合含有ポリウレタンとポリブタジエンのオレフィンメタセシスによる主鎖組み換え反応の活用と制御を検討した。その結果、イソシアネートの分子構造を変更することで、任意のポリウレタン骨格をポリブタジエンに分子レベルで導入可能であることを明らかにした。更に、原料ポリマーの仕込み比を変えることで、ポリブタジエンとポリウレタンの比率を制御可能であることを見出し、オレフィンメタセシスによる主鎖組み換え効率を敢えて低く抑えることで、ポリウレタンをブロック状に導入可能であることが明らかとなった。これらの結果から、導入するポリウレタンの分子設計、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に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

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 q 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 C_2 が増加することを見出し、水素結合比率として C_2/C_1 を取ることで大変形領域のヒステリシスロスと引き裂きエネルギー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、ポリブタジエンのマイ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

- 1) Yasuhiro Shoda, 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.
- 2) Yasuhiro Shoda, 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

- 1) 「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
- 2) 「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
- 3) 「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

- 1) Yasuhiro Shoda, 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) Yasuhiro Shoda, 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