

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
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	庄田 靖宏		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

転がり抵抗の低減と高耐久性の両立は、タイヤ業界で求められる最も重要、かつトレードオフの関係にある性能バランスである。本論文では、この性能バランスの両立を実現すべく、エネルギー散逸の歪み依存性の制御に着目し、「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、構造解析、物性発現メカニズムの解明について、それぞれまとめたものである。

第 2 章では、タイヤへの応用を念頭に、ジエン系ゴム材料の一種であるポリブタジエンに着目し、ポリブタジエンの二重結合と二重結合含有ポリウレタンのメタセシス反応を活用したポリブタジエン-ポリウレタン共重合体 (PBU) の合成と分子設計制御を検討した。その結果、ポリウレタンの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中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、メタセシスによる交換反応の組み換え効率を取っ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。以上の結果から、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。本章の結論として、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 (ジエン系ゴム材料) 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、水素結合の構造変化に着目し、第 2 章で合成手法を確立した PBU の構造解析を実施するため、主に中性子小角散乱 (SANS) による PBU 中のハードセグメント (HS) の凝集状態の解析を検討した。まず、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 (d_4 -PBU) を合成した。得られた SANS プロファイルの構造解析の結果、既報のポリウレタンの解析モデルである球体モデルと Debye-Buche モデルを組み合わせた解析モデルを活用することで、水素結合の形成に伴うマイクロな HS が複数凝集することで HS ドメインを形成することが示唆された。更に、ウレタン導入量が増えるにつれて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ことが示唆された。SANS の構造解析から得られた HS ドメインのサイズは、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察から得られたドメインサイズと対応することが明らかとなり、結果の妥当性が確認された。また、HS ドメインの伸長時の構造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マイクロな 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 ドメインの犠牲破壊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り、HS ドメイン内部の水素結合の犠牲破壊に伴うエネルギー散逸発現が解明された。

第 4 章では、加硫ゴム中で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検討を実施した。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、**PBU** を一定量配合し、物性に与える影響を検証した。その結果、**PBU** の配合によりエネルギー散逸の歪依存性の制御が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からなる HS ドメイン内部の水素結合が、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の犠牲破壊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た。その結果、ウレタン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説明可能であることを見出した。最後に、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が明らかとなり、一連の結果から、**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。

第 5 章にて、本論文の結論と今後の展望について記述し、本研究にて創製した水素結合部位を導入した新規エラストマーを用いることで、転がり抵抗の低減と高耐久性の両立というタイヤの背反性能の解決を実現可能しうる手法の確立に成功した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	庄田 靖宏		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In the context of pneumatic tires, high durability and low rolling resistance reside in a trade-off relationship. This problem may be solved by the introduction of hydrogen bonds into cured rubber, as elastic materials with hydrogen bonds exhibit a different strain dependence of their energy dissipation compared to elastic materials with conventional chemical bonds. In this thesis, I applied cross-metathesis reactions between polybutadienes and olefin-containing polyurethanes to the synthesis of novel polybutadienes with urethane linkages as a source of hydrogen bonds in the polymer main chain (**PBU**s).

In Chapter 2, various series of **PBU**s with different contents of urethane linkages, different structures of raw materials, and different degree of exchange were synthesized. As a result, it was clarified that microstructure of **PBU**s can be controlled by changing reaction conditions.

In Chapter 3, structural analysis was carried out to examine the effect of the hydrogen bonds on the polymer structure. A series of novel deuterated **PBU**s (*d*-**PBU**s) by changing the feed ratios of the polybutadiene and olefin-containing polyurethanes were synthesized. Then, *d*-**PBU**s were analyzed by an atomic force microscope (AFM) and a small-angle neutron scattering (SANS). As a result, *d*-**PBU**s exhibit hard segment (HS) domain that relates to multiple nano-order urethane linkages as a source of hydrogen bonds. Surprisingly, it seemed that the multiple hydrogen bonds with increasing urethane contents caused packing of urethane linkages and thus obtained HS domain shows lamella shaped structure.

In Chapter 4, various physical tests were carried out in order to examine the effect of the hydrogen bonds on the macroscopic mechanical properties. As a result, cured rubber materials prepared from **PBU**s exhibit higher tearing energy and energy dissipation at high strains compared to conventional control rubber samples, and the tearing energy related to energy dissipation at high strains improves with increasing urethane content. Therefore, the present approach represents a powerful strategy for conciliating durability and fuel efficiency in cured rubbers.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).