

2019年9月30日

## 学位論文の内容の要約

氏名	沼田 香織
学位の種類	博士（工学）
学府又は研究科・専攻	大学院工学府 生命工学専攻
指導を受けた大学	東京農工大学
学位論文題目	Applicability of $^1\text{H}$ Spin-spin relaxation time to evaluate polymer degradation.

### 【論文の内容の要約】

高分子材料の耐久性/寿命評価のためには、劣化促進/使用環境下で、劣化挙動を定量的に解明する必要がある。劣化度定量化のためのパラメータとして、 $^1\text{H}$  スピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) に着目した。 $T_2$  は低磁場における磁化の減衰曲線の測定により得られ、サンプル形状の影響を受けにくい値の再現性が高く、測定が簡単であるという利点を持つ。磁化の減衰曲線を、複数の関数の和として近似すると、各関数の時定数 ( $T_2$ ) と存在比率を得ることができる。 $T_2$  とその存在比率は高分子材料の分子運動性と強く関係するため、 $T_2$  測定により1つの材料に混在する分子運動性が異なる成分の割合、各成分の相互作用を調べることができる。それらは高分子の構造や機械特性と強く関連するため、 $T_2$  が劣化度定量化や、劣化挙動解明に有用であることが期待できる。そこで、本研究では、劣化度定量化と劣化挙動解明のための  $T_2$  の有用性を調べた。

まず、第2章では、ゴムシール材の劣化度定量化に対する  $T_2$  の有用性の明示に向け、2種類のアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) の  $T_2$  と架橋密度、可塑剤濃度、および圧縮永久ひずみ (CS) との関係性を調べた。CS はゴムシール性評価に有用であり、シール性の低下に伴って増加するが、寸法評価に基づくためサンプル形状により信頼性が低下する。熱劣化したゴムは架橋と可塑剤の減少が進み、CSが増加した。架橋および絡み合い点近傍の分子運動性を表す短い  $T_2$  ( $T_2^S$ ) は、劣化に伴い短くなり、架橋密度、可塑剤濃度、およびCSと相関した。この相関性は、劣化速度に影響を与える温度や酸素濃度によらず同じであった。 $T_2$  はゴムシール性能低下の定量化に有用であることが示された。

第3章では、架橋と可塑剤の減少に加えて分子鎖切断も同時に起こる複雑な劣化挙動下においても  $T_2$  が劣化定量化に有用であることを示した。試験に用いた NBR の劣化挙動は3段階に分かれた。初期段階では架橋反応、第二段階では酸化誘導型を含む複数の架橋と分子鎖切断の反応が、最終段階では複数種類の架橋と分子鎖切断の反応が進んだ。また全段階を通じて可塑剤の減少も進んだ。 $T_2$  測定の結果は、全段階における劣化挙動を定量化で

きた。従い、架橋、分子鎖切断、可塑剤の減少が同時進行する複雑な劣化挙動についても、 $T_2$ を用いて劣化度を定量化できることが示された。

$T_2$ を寿命評価に用いる場合、寿命しきい値となる  $T_2$ の限界値の決定が課題となる。そこで、大、小の安全裕度に対応する  $T_2$ の限界値の決定方法を示した。さらに、 $T_2$ の温度依存性は、シーリング性を完全に失うまでの時間の予測に有効であることを示した。

第4章では、ウレアウレタンの劣化挙動解明に対する  $T_2$ の有用性を明らかにした。ウレアウレタンは、赤外分光あるいは高分解能 NMR スペクトルにおいて、ウレタン結合、ウレア結合、ひいては劣化によって生じるカルボン酸の  $C=O$  のピークが近接、あるいは重なるために、特にウレア/ウレタン結合周りで劣化が進行した場合に、劣化サイトを見極めるのが難しい。これに対し、 $T_2$ はウレタンのマイクロ相分離構造の各相の運動性と比率に関連することが知られる。マイクロ相分離構造は、ハードセグメント相、界面相、ソフトセグメント相から構成される。ハードセグメント相はイソシアネート、アミン、それらをつなぐウレア結合の凝集により形成される。ソフトセグメント相はポリエーテルやポリエステルなどのポリオールから成る。ハード、ソフトセグメント相はウレタン結合により連結される。2種のウレアウレタンを熱劣化させると、一方はウレア結合に、もう一方はウレタン結合に切断が生じた。ウレア結合が切断するとハードセグメントと関連する  $T_2^S$ の比率が低下した。これに対しウレタン結合に切断が生じた際には各相の比率は変化せず、界面相とソフトセグメント相の運動性を表す  $T_2^I$ と  $T_2^L$ の値が増加した。これは以下の理由により説明づけられた。①ハードセグメント内でイソシアネートとアミンをつなぐウレア結合の切断は、ハードセグメントの崩壊を引き起こし、その比率を下げる。②ソフト/ハードセグメント相をつなぐウレタン結合の切断時には、両相とも構造を維持するため  $T_2$ の比率は不変となる一方で、両相をつなぐウレタン結合の切断により界面相とソフトセグメント相の運動性は上昇する。従い、ウレア/ウレタン結合のいずれかで劣化が生じた場合には、 $T_2$ により劣化サイトを推定できることを示した。

高分子材料の劣化挙動は、架橋、分子鎖切断、成分の脱落/ブリードアウト、結晶構造の変化に大別できる。本研究で扱った材料においては結晶構造の変化を除くすべての劣化現象が進行していた。従って、本研究によって多くの軟質高分子の劣化度定量化や劣化挙動解明に  $T_2$ の測定が有用であることを示すことができたと言える。