

2023 年度年次報告書

革新的力学機能材料の創出に向けたナノスケール動的挙動と力学特性機構の解明

2020 年度採択研究代表者

浦山 健治

京都大学 大学院工学研究科
教授

ひずみ誘起結晶化機構の解明と最大化によるエラストマーの革新的強靱化

主たる共同研究者：

櫻井 伸一（京都工芸繊維大学 繊維学系 教授）

谷口 貴志（京都大学 大学院工学研究科 准教授）

角田 克彦（(株)ブリヂストン サステナブル・先端材料統括部門 首席研究主幹）

沼田 圭司（京都大学 大学院工学研究科 教授）

研究成果の概要

ひずみ誘起結晶化(SIC)は、エラストマーでのナノスケールのマクロな強靱化機構である。本研究は、(1)SIC ナノダイナミクスとマクロ強靱化の相関の解明、(2)分子シミュレーションを併用した SIC の動的分子機構の解明、(3)天然ゴム(NR)の SIC 性能の更新と代替 NR 開発の新戦略の確立、を目的としている。本年度の主たる成果を挙げる。

(I) NR のき裂先端近傍での SIC について、マイクロスケール DIC 解析でひずみ分布を、細いビームの走査 WAXS 測定で結晶化度と結晶配向の空間分布を明確化した。結晶化領域での局所変形を定量し、局所結晶化度は最大主ひずみの大きさで決まること、結晶配向軸とひずみテンソル主軸の方向はほぼ一致すること、を見出した[1]。

(II) 意図的な欠陥導入で生じる不均一変形を利用して、様々な変形をトリガーとした NR の SIC 挙動を単一測定で解析する手法を確立した。ひずみの二軸性は結晶化度に顕著な効果をもつが結晶化開始ひずみへの影響は小さいこと、を明確化し、これらの結果は既往理論では説明できないことを指摘した。

(III) 二軸伸長下の二方向での SIC 由来のひずみ硬化[2], SIC 結晶の昇温に伴う融解過程[3], および二軸伸長下の SIC 結晶の面配向挙動[4]を明らかにし、ゴムの自然収縮による SIC 結晶の高速融解過程を追跡する測定系を確立した。

(IV) 水酸基変性イソプレン鎖との相互作用の観点から単純脂質を NR に添加した系の SIC 挙動を調べ、脂質微結晶の存在が SIC を促進することがわかった。

(V) 全原子シミュレーションを用いて微量タンパク質(PAP)を含む NR での分子会合挙動を調べ、従来説とは逆に、PAP はイソプレン鎖の水酸基末端と強く結合しジメチルアリル末端とはほぼ会合しないことを示した[5]。リン酸基末端のイソプレン鎖はこれまで調べた中では最も強い会合力を示した。

(VI) NR の優れた SIC 特性の源である末端変性、ハイシス率、高分子量の3要素をもつポリイソプレンを合成し、その加硫物が NR と同等の破壊強度をもつことを示した。

【代表的な原著論文情報】

- 1) “Unraveling the non-uniform strain induced crystallization around a crack tip in natural rubber”, T. -T. Mai, T. Yasui, R. Tanaka, H. Masunaga, T. Kabe, K. Tsunoda, S. Sakurai, K. Urayama, *Adv. Sci.*, 2307741 (2024).
- 2) “Strain hardening in biaxially stretched elastomers undergoing strain-induced crystallization”, S. Hiraiwa, T.-T. Mai, K. Tsunoda, K. Urayama, *RSC Adv.*, **13**, 34630 (2023).
- 3) “Application of Strained Natural Rubber at High Temperatures”, R. Tanaka, T. Yasui, Y. Kitamura, K. Tsunoda, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, H. Masunaga, K. Urayama, S. Sakurai, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 2799 (2024).
- 4) “Revisit of crystal orientation in a vulcanizate of natural rubber under planar elongation”, R. Tanaka, T. Yasui, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, H. Masunaga, Y. Kitamura, K. Tsunoda, T.-T. Mai, K. Urayama, S. Sakurai, *Polym. J.*, accepted for publication.
- 5) “Effect of Impurities on the Formation of End-Group Clusters in Natural Rubber: Phenylalanine

Dipeptide as an Impurity Protein”, M. Dixit, T. Taniguchi, *Macromolecules*, **57**, 2588 (2024).