

2024 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、を目的とする。本年度の主たる成果を挙げる。

- (I) ナノフィラー補強 NR のき裂先端近傍の SIC を DIC と走査 WAXS 法で解析した。SIC を伴うフィラーによるひずみ増幅効果にはき裂先端から遠方では強く先端ではほぼ消失するという特徴的な空間分布があり、これによって SIC 領域の広域化と先端でのひずみ集中抑制が同時に生じる補強機構を明確化した。
- (II) 不均一変形下の SIC 挙動のこれまでの知見に超弾性解析を組み入れ、ひずみ分布のデータから結晶化度と応力の空間分布を評価する解析法を確立した。
- (III) SIC で生成した結晶のゴムの高速収縮時の融解過程を高速時分割測定で追跡し、融解の特性時間は約5ミリ秒であり、エントロピー弾性による温度降下により結晶の格子定数が変化することを見出した。
- (IV) イソプレン鎖の水酸基末端と相互作用するように分子設計されたリポペプチドを NR に添加すると、水素結合由来の会合ネットワークが前駆体と機能し、SIC を促進することがわかった。
- (V) 伸長変形下の SIC 挙動を計算できる粗視化高分子モデルを構築した。ゴム鎖の末端会合と化学架橋の導入はいずれも SIC を促進する一方で、化学架橋は結晶核の成長を阻害する効果があることがわかった。
- (VI) 両末端変性、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 を凌駕する破壊強度をもつことを示した。NR の優れた SIC 特性の鍵が変性末端を介した会合形成にあることが明確化され、NR を超える高靱性の合成 SIC ゴムの設計指針を与えた。

【代表的な原著論文情報】

- 1) T. -T. Mai, T. Yasui, R. Tanaka, H. Masunaga, T. Kabe, K. Tsunoda, S. Sakurai, K. Urayama, “Unraveling the non-uniform strain induced crystallization around a crack tip in natural rubber”, *Adv. Sci.*, 2307741 (2024).
- 2) T.-T. Mai, K. Tsunoda, K. Urayama, “Crack Tip Stress Intensification in Strain-Induced Crystallized Elastomer”, *J. Mech. Phys. Solids*, **193**, 105895 (2024).
- 3) R. Tanaka, T. Yasui, Y. Kitamura, K. Tsunoda, H. Takagi, N. Shimizu, N. Igarashi, H. Masunaga, K. Urayama, S. Sakurai, “Application of Strained Natural Rubber at High Temperatures”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **6**, 2799-2806 (2024).
- 4) M. Dixit, T. Taniguchi, “Effect of Impurities on the Formation of End-Group Clusters in Natural Rubber: Phenylalanine Dipeptide as an Impurity Protein”, *Macromolecules*, **57**, 2588 (2024).
- 5) M. Dixit, T. Taniguchi, “Exploring the Role of Hydroxy- and Phosphate-Terminated cis-1,4-Polyisoprene Chains in the Formation of Physical Junction Points in Natural Rubber: Insights from Molecular Dynamics Simulations”, *ACS Polym. Au*, **4**, 273–288 (2024).