

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

2021 年度 年次報告書

浦山健治

京都工芸繊維大学 材料化学系
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

§ 1. 研究成果の概要

変形によって高配向した高分子鎖の「ひずみ誘起結晶化(SIC)」は、ナノスケールで生じるエラストマーのマクロな強靭化機構である。本研究は、(1) SIC のナノダイナミクスとマクロな強靭化の相関を解明する多角的かつ精密な解析、(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 性能の更新および代替 NR を開発する新戦略の確立、を目的としている。本年度の成果として(I)~(IV)を挙げる。

(I) 幅広試料の伸長で生じる不均一なひずみ(擬平面伸長)を用いて、SIC に対する多軸ひずみ場の効果を明確化した。高伸長側のひずみが同じであっても二軸応力場の異方性が減少するほど、結晶化度が減少すること、結晶配向は円筒対称から平面配向に移行すること、がわかった。この結果はエントロピー減少というスカラー量を変数とした SIC の既往理論では説明できず、配向の方向性も考慮する必要があることを示唆している。

(II) 様々な二軸伸長場の荷重・除荷重を用いて、両軸のひずみを変数とした SIC の発現および SIC 結晶の融解挙動の相関を作成し、結晶融解挙動には印加したひずみの履歴効果が強く現れることがわかった。

(III) 全原子シミュレーションを用いて、平衡状態の NR において、イソプレン鎖は変性末端を介した会合構造を形成することを示した。また、NR 中の非ゴム成分に作用する酵素分解処理を施した試料の SIC 挙動の予備検討により、イソプレン鎖の変性末端間、および変性末端と非ゴム成分の間の相互作用による会合体の形成が NR の SIC において重要な役割をもつことが示されつつある。

(IV) NR に多価アルコール分子を添加すると、SIC 性能が向上することがわかった。分子シミュレーションにより、多価アルコール分子とイソプレン鎖のヒドロキシ変性末端の間には相互作用が存在することが示された。

§ 2. 研究実施体制

(1) 浦山グループ

- ① 研究代表者: 浦山 健治 (京都工芸繊維大学材料化学系 教授)
- ② 研究項目
 - ・多軸ひずみ場の SIC 挙動および強靭化効果の解明

(2) 櫻井グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
 - ・多軸変形場でのひずみ誘起結晶化(SIC)のナノダイナミクスの解明
 - ・多軸変形場での亀裂近傍での SIC 挙動の解明

(3) 沼田グループ

- ① 主たる共同研究者: 沼田 圭司 (京都大学大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・(NR における) 非ゴム成分とその物性への影響の解明

(4) 谷口グループ

- ① 主たる共同研究者: 谷口 貴志 (京都大学大学院工学研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・会合性高分子鎖の伸長場での配向挙動の解明

(5) 角田グループ

- ① 主たる共同研究者: 角田 克彦 ((株)ブリヂストン先端材料部門 首席研究主幹)
- ② 研究項目
 - ・引裂強度の計測値から SIC 由来強度を抽出する評価法の開発
 - ・非ゴム成分と DS 有効成分の SIC での動的分子作用の解明

【代表的な原著論文情報】

- 1) Osumi, R., Yasui, T., Tanaka, R., Mai, T.-T., Takagi, H., Shimizu, N., Tsunoda, K., Sakurai, S., Urayama, K., “Impact of Strain-Induced Crystallization on Fast Crack Growth in Stretched Cis-1,4-Polyisoprene Rubber”, *ACS Macro Lett.*, 11, 747-752 (2022).
- 2) Taniguchi, Y., Mai, T.-T., Yamaguchi, M., Tsunoda, K., Urayama, K., “Investigating Multiaxial Mullins Effects of Carbon Black Reinforced Elastomers Using Electrical Resistivity Measurements”, *ACS Appl. Polym. Mater.* 4(2), 1139-1149 (2022).
- 3) Gimenez-Dejoz, J., Tsunoda, K., Fukushima, Y., Numata, K. “Computational study of the interaction between natural rubber α -terminal groups and L-quebrachitol, one of the major components of natural rubber”, *Polym. J.*, 54, 229-233 (2022).
- 4) Mai, T.-T., Urayama, K., “Biaxial loading effects on strain energy release rate and crack-tip strain field in elastic hydrogels”, *Macromolecules*, 54, 4792-4801 (2021).
- 5) Mai, T.-T., Morishita, Y., Tsunoda, K., Urayama, K.
“Experimental Analysis of Fast Crack Growth in Elastomers” *Adv. Polym. Sci.* (2021). DOI: 10.1007/12_2021_109.