

浦山 健治

Urayama Kenji

京都大学 大学院工学研究科 教授

2020年よりCREST研究代表者

特集
2

天然ゴムの「自己補強効果」の仕組み解明 特徴を応用し優れた合成品の開発を目指す

輪ゴムやタイヤのように、私たちの生活の身近なところにあるゴム製品。天然ゴムは合成ゴムよりも耐久性に優れていることが知られているが、その分子レベルでの仕組みは長年明らかになっていなかった。京都大学大学院工学研究科の浦山健治教授は、天然ゴムを構成する鎖状高分子の末端の官能基が形成する集合体が「自己補強効果」を促進することを解明。この特徴を応用した材料設計の指針を打ち出すことで、より耐久性や耐熱性に優れた合成ゴム製品の開発を目指している。

戦略的創造研究推進事業 CREST

科学技術・イノベーションに大きく寄与する、新たな科学知識に基づく創造的で卓越した革新的技術のシーズ（新技術シーズ）の創出を目的とするネットワーク型研究（チーム型）を推進する。

「液体」の生ゴムが加硫で一変 耐久性と柔軟性を生む架橋反応

天然ゴムの歴史は紀元前までさかのぼり、紀元前1500年頃の中米のオルメカ文明やマヤ文明ではゴムでできたボールを蹴る球技があったという。15世紀には、南米を訪れたコロンブスが弾むゴム球を見て驚き、欧州に紹介したとされている。しかし当時のゴムには、強い力をかけると元の形に戻らないという弱点があった。

ゴムの歴史が一変するのは1800年代半ば。米国の発明家チャールズ・グッドイヤーは、ゴムノキから採取した生ゴムに硫黄を加えて加熱（加硫）すると、耐久性・耐熱性・弾力性が大きく向上することを発見した。これを機に実用化が進み、ゴム製のタイヤなどが広く普及した。

天然ゴムを構成するのは、イソプレンという分子が鎖状につながった「ポリイソプレン」という高分子だ。ゴムのような柔らかい材料「高分子ソフトマテリアル」の性質の研究を専門とする京都大学の浦山健治教授は「生ゴムは無数のポリイソプレン分子が絡み合いながら自由に動いている状態で

あり、その意味では「液体」といえます」と、その意外な性質を説明する。

弾力はあるものの、本質的には液体に近い状態である生ゴムは、大きく伸ばすと元の形に戻らない。だが、グッドイヤーが発明した加硫によって、高分子鎖同士が部分的に結びつき、3次元の網目構造が形成される。この

「架橋」によって、伸ばしても元の形に戻る回復性を持つ「固体」としての性質が加わる（図1）。こうした「液体」と「固体」の二面性を利用して耐久性や弾力性を実現しているのが、現在のゴム製品だ。

架橋された天然ゴムの大きな特徴の1つに、独特の硬さがある。ゴムを引き伸ばすと、最初は容易に伸びるが、ある程度を超えると急に硬く感じられる。実はこの時、分子鎖の一部が規則正しく並び「結晶化」が起こり、柔らか

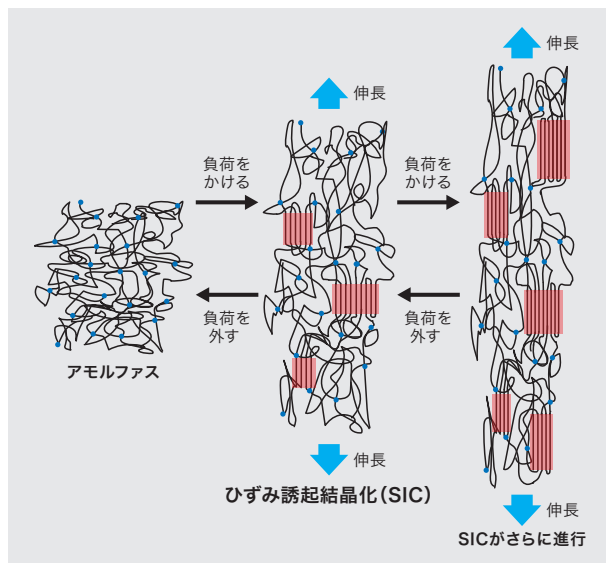


図2 力を加えていないゴムは無数の鎖状高分子が無秩序に配置されている「アモルファス」と呼ばれる状態である(左)。一定以上の負荷をかけると右のオレンジ色部分のように分子鎖の一部が規則正しく並び「ひずみ誘起結晶化(SIC)」が起こって硬化する。負荷が増加するほどSICと硬化は進行する。

い網目構造の中に硬い結晶部が生まれている。結晶化とそれに伴う硬化は、引き伸ばすほど進行し、天然ゴム特有の強靱性^{きょうじんせい}を生み出している（図2）。

ゴムを伸ばした時に結晶化する現象は「ひずみ誘起結晶化^{ストレイン} (Strain Induced Crystallization : SIC)」と呼ばれ、1925年に発見された。SICによってゴム自体がさらに硬くなる自己補強効果もたらされ、ちぎれてバラバラになる破断現象が起こりにくくなる。ゴム製品の持つ強靱性は、SICによる自己補強効果で実現しているのだ。

天然と合成でSIC性能に違い シス体率を高めても変わらず

ゴムには大きく分けて、植物が生産する樹液を原料とする天然由来のゴムと、石油から化学合成して作られる合成ゴムがある。パラゴムノキ由来の天然ゴムとほぼ同じ化学構造を持つポリイソプレンゴムは、合成ゴムの一種として広く普及しているが、SICの性能や強靱性は天然ゴムの方が高い。そのため、大きな負荷がかかり高

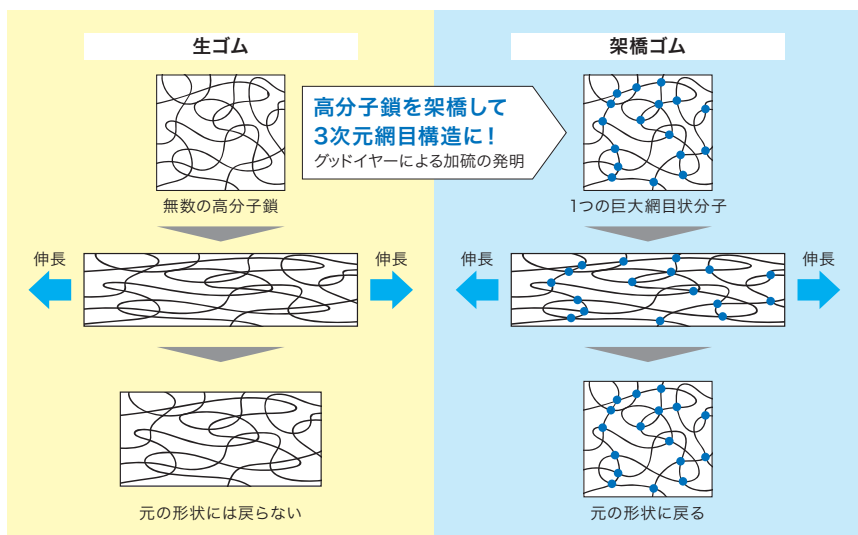


図1 生ゴムに硫黄を加えて加熱すると、高分子鎖の一部が結合して立体的な網目構造になり、この反応を架橋と呼ぶ。架橋によってゴム独特の弾力性と柔軟性が生まれる。

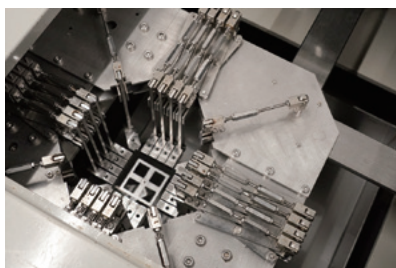


図4 浦山さんの研究室で自作した二軸伸長測定装置。測定中は試料を水に浮かせることで、自重による変形の影響を無視できるように工夫されている。

うど100年後に、その機構を明らかにできました」と感慨深げに語る。

「末端変性の反応制御は容易ではないため、すぐに実用化できるわけではありません。また、会合力が重要なのは確かですが、単に強ければ良いというわけではないことが実験と計算機シミュレーションの両面から明らかになっています」と話し、今後は最適な会合条件を探ることが課題だと指摘する。それでも今回の発見は、SIC起源によるゴム強度を高める新たな設計指針を示すものであり、さまざまなゴム製品の性能向上への貢献が期待される。

直交する力では結晶化を抑制 従来理論の見直し迫る結果も

浦山さんの研究室では、縦軸と横軸の二方向に素材を独立して引き伸ばす二軸伸長測定装置を自作し、一方向の測定では得られない多様な力学データを取得できる体制も整えている(図4)。現実のゴム製品は複雑な形状をしており、多方向から引っ張ったり押し込んだりして複雑な変形を受けるからだ。

ただし、SICを詳しく解析するには試料を大きく引き伸ばす必要があるが、この二軸伸長測定装置ではその点で十分とはいえないことがわかっ

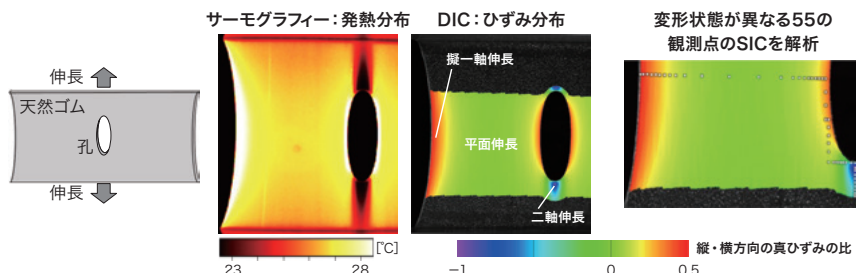


図5 複雑変形で生じるSICの測定の例。小さな孔を開けた天然ゴムシートを一方方向に引っ張り、画像解析(DIC)によりひずみ分布を、サーモグラフィーにより発熱分布を同時に測定する。孔の存在により、縦・横方向の真ひずみ比が場所ごとに異なる多様な二軸変形状態が生じる。その結果、ひずみの組み合わせに応じて結晶化度(SIC)の分布も不均一になる。この研究では変形状態の異なる55の観測点についてSICを解析した。

た。そこで浦山さんが考案したのが、小さな^{あな}孔を開けた天然ゴムシートを^{はんよう}汎用装置で一方方向に引き伸ばし、孔の存在によって生じる複雑な変形を利用するというものだ(図5)。

具体的には、長さ175ミリメートル、幅20ミリメートルの幅広の天然ゴムシートに直径5ミリメートルの孔を開け、幅の方向に引っ張る。その際、画像解析によってひずみ分布を、サーモグラフィーによって発熱分布を同時に調べる。ひずみ分布解析からは各位置でどのような変形が起きているのかを読み取ることができる。すなわち、ある点では一方方向の伸長、別の点ではある割合の二方向変形が生じていることがわかる。ゴムは結晶化する際に大きく発熱するため、発熱分布は結晶化の度合いを示す指標となる。

この方法で試料中の多数の観測点を解析したところ、意外な事実が明らかになった。縦方向の引っ張りと同じ場合でも、横方向の引っ張りが大きく

なるほど結晶化度は低下し、両方向の引っ張りが等しい時に最も結晶化が抑制されていたのだ。「この結果は、従来理論の予測とは逆です。SICを理解するには、変形の二軸性を取り入れた新たな理論が必要です」と浦山さんは熱く語る。

「ソフトマテリアルの複雑変形の解析は私のライフワークの1つです。ひずみ分布や応力分布、さらには結晶化分布までを、多様な変形条件の下でここまで高精度に実験的評価できる研究室は、世界的に見ても他にないと思います」と自信を見せる。広く利用されているゴムだけでなく、人体を構成し生命現象を支えるゲル状物質などのソフトマテリアルには、いまだ解き明かされていない多くの謎が潜んでいる。今後も、浦山さんは多様な解析手法を駆使しながら、複雑変形下で現れるさまざまな物理現象の解明に挑み続ける。

(TEXT:島田祥輔、PHOTO:松井ヒロシ)



やってみようと思ったことや、不思議に感じたことは、ぜひ大切にしてください。たとえ周囲から突拍子もないと言われるアイデアでも、長く温め続けていれば、科学技術の進歩がそれを実現可能にする日が来るかもしれません。研究の種は、時代を超えて芽吹くことがあるのです。私が博士学位を取得した頃に思いついた研究テーマのいくつかは、当時は必要な実験技術や研究環境が整っておらず、実現は困難でした。しかし、それから約30年たった今、合成や測定技術の進歩によって、当時は不可能だった研究が可能になっています。実際に、そのいくつかは現在、私の研究室で進行中の研究テーマにもなっています。