

研究助成研究成果報告書

令和 7 年 9 月 1 9 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 眞 一 郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

中川 慎太郎



記

1.研究課題名

和 文 均一架橋ゴムの精密分子デザインによるひずみ誘起結晶化の自在制御
英 文 Control of strain-induced crystallization through the precise molecular design of homogeneously crosslinked rubber

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 中川 慎太郎	ローマ字表記 Shintaro Nakagawa
所属大学・機関名 東京大学	英訳表記 The University of Tokyo
学部・部課名 生産技術研究所	英訳表記 Institute of Industrial Science
役職名 講師	英訳表記 Lecturer

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

Strain-induced crystallization (SIC) is a phenomenon in which polymer chains constituting rubber crystallizes reversibly in response to applied strain. It is an efficient self-reinforcing mechanism that contributes to toughness of rubber. In particular, SIC is a key for high performance of natural rubber (NR). SIC, or crystallization in general, depends largely on the primary structure of polymer. However, the relationship between the primary structure and the SIC capability has not been clarified yet. This study aimed to reveal how the crystallizability of the polymer chains in rubber could correlate with the SIC. Based on the applicant's previous work (*Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2301124), model network rubber with controlled network structure was synthesized. A monodisperse star-shaped polymer was synthesized, end-linked to form a gel, and then dried into a solvent-free rubber material. The main polymer component was a random copolymer of 4-methyl- ϵ -caprolactone (MCL) and ϵ -caprolactone (CL). By increasing the fraction of the crystallizable CL segments (x), the crystallizability of the copolymer chain could be tuned, as revealed by differential scanning calorimetry. Tensile testing of the rubber samples showed a significant strain-stiffening due to SIC. The onset of strain-stiffening shifted to lower strains with increasing x (i.e., increasing crystallizability). In situ X-ray scattering analysis also proved the variation in the onset of SIC with x . In conclusion, the SIC was successfully controlled through a simple modification of the primary structure of polymer chains constituting the rubber network. This knowledge will open new possibilities to actively utilize SIC to design high-performance rubber materials.

5.研究目的

ひずみ誘起結晶化 (strain-induced crystallization、SIC) は、ゴムを構成するポリマー鎖がひずみを受けて可逆的に結晶化する現象である。SIC は、ひずみによってトリガーされる自己強化機構であり、材料の強度・靱性向上に貢献する。SIC は結晶性の *cis*-1,4-polyisoprene を主成分とする天然ゴムの架橋体において特によく知られ、研究されてきた。近年では、結晶性ポリマーからなるハイドロゲルにおいても SIC が観察され、さらなる注目を集めている。SIC が起こるひずみや形成される結晶の量などの SIC 特性は、繰り返し単位の構造や配列などのポリマー鎖の一次構造に強く依存すると考えられる。しかし、これまでの研究の多くは一次構造にほぼバリエーションのない天然ゴムとその架橋体を対象としており、ポリマー鎖の一次構造と SIC 特性の相関は未解明である。

最近、申請者らは非晶性ポリマーからなる構造均一なゴムにおいて SIC が起こるという興味深い事実を見出した。単分散な星型ポリマーの末端間結合によって、架橋点間分子量等が均一に制御された構造均一なポリマーネットワークが得られる。申請者らはこの手法を非晶性の脂肪族ポリエステルに適用し、均一架橋ゴムを世界で初めて合成した。X 線散乱を用いた構造解析により、均一なネットワークにおいては本来は非晶性の高分子であっても SIC を起こしうることが初めて明らかになった。この均一架橋ゴムは、ネットワークの均一性を保証しながら構成ポリマー鎖の一次構造を比較的自由にデザイン可能であるため、一次構造と SIC 特性の相関解明に役立つと思われる。

そこで本研究では、均一架橋ゴムを構成するポリマー鎖の一次構造設計を通じて結晶性を変化させ、一次構造・結晶性・SIC 特性の相関を明らかにする。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

SIC 特性のさらなる自在制御・極限化のための材料設計指針を確立する。本研究では脂肪族ポリエステル共重合組成比により SIC 特性の制御に成功したが、天然ゴムと比べると、SIC により大きなひずみ量を要するなど不十分な点もある。使用するポリマー種のさらなる拡張等により、SIC 特性がどこまで制御できるか、追究していきたい。

また、本研究では網目構造が制御された均一架橋ゴムを用いたが、得られた知見は一般的なゴムのように網目構造が不均一な場合にもある程度適用できると考えられる。網目構造と SIC の関係についても解明を目指す。

SIC 制御を利用した実材料への展開にも挑戦する。本研究で、脂肪族ポリエステルから SIC により強靱なゴム材料が得られることが分かった。天然ゴムは極めて強靱である一方、C=C 二重結合を多く含むことから熱や酸化に対する耐性が必ずしも高くない。C=C 二重結合を含まないポリマーでも天然ゴムのような SIC による自己強化・強靱化が可能であることが分かったため、強靱性と化学的安定性を兼ね備えた新しい高性能ゴム材料への展開が期待される。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

論文発表準備中

[注 1] 本報告書は、助成金を受けた翌年 9 月末までに必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。〈E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com〉

[注 3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

このたびはご支援ありがとうございました。多額の助成金をいただき大変助かりました。強いて申し上げれば申請書のフォーマットが Excel ファイルでやや入力しづらいと感じましたが、今は Word ファイルとなっているようですので問題ないかと思います。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以 上