

ゴム中のナノ粒子ネットワーク構造のモデル構築による高性能タイヤの開発

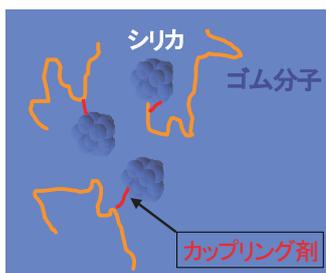
住友ゴム工業株式会社
防衛大学校
産総研ナノシステム

多田俊生, 尾藤容正, 若林昇
萩田克美
森田裕史

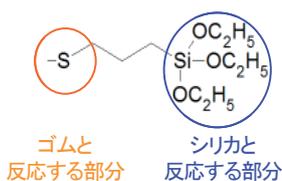
Introduction

低燃費とグリップ性能の背反性能を両立したタイヤを製造するために、シリカ製ナノ粒子（シリカ）は欠かすことが出来ない材料である。シリカはゴム分子と反応し合う性質を有するため、ゴムとシリカとの結合点（グラフト点）の数が重要な因子である事が知られている。

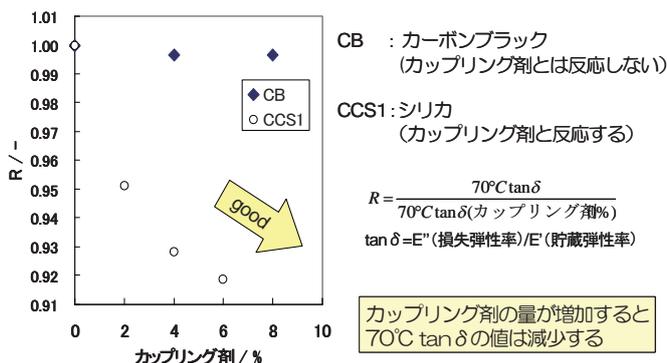
従来の実験的研究から、カップリング剤の量をゴムの重量に対して0から6%まで増加させると、燃費性能の指標である70°Cでの $\tan \delta$ の値が減少し、燃費性能が向上することが知られている。しかし、カップリング剤を多量に用いるとカップリング剤同士の縮合などの副反応が起こり、シリカとゴム分子の結合点を増やすのは、実験的に手間が大きい。その前に、シミュレーションで予備的な評価をしたい。本研究では、 $\tan \delta$ の周波数依存性を調べ、材料設計の指針を与えることを目的とした。



シランカップリング剤の構造



70°C $\tan \delta$ のシランカップリング剤配合量依存性



カップリング剤を介したゴムとシリカとの結合点が増えるとヒステリシスロスの挙動が変化
→ 結合点の数は重要なコントロール因子

Purpose

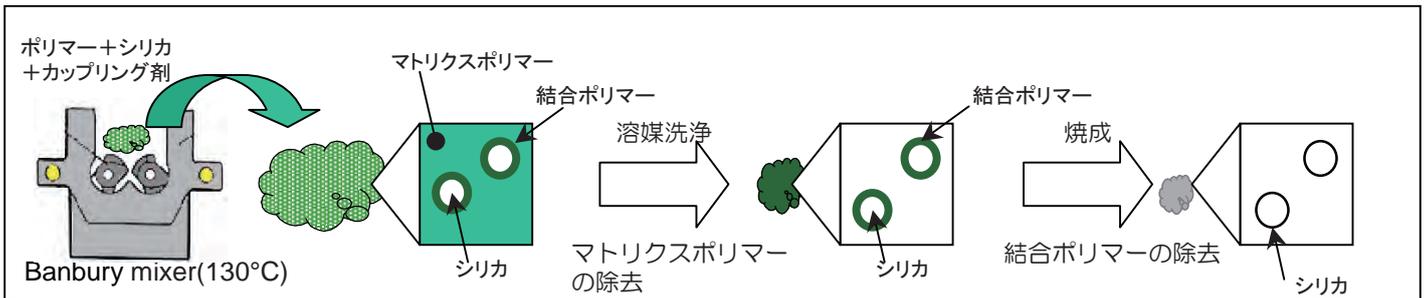
低燃費とグリップ性能の背反性能を両立したタイヤを製造するためには

ヒステリシスロスを制御する事が必要：工業的にはゴムの $\tan \delta$ で評価がされる
 $\tan \delta$ はフィラーの種類（カーボン・シリカ）で異なる
カップリング剤でポリマーとシリカの結合点の数を変えると $\tan \delta$ の挙動を制御できる

ナノ粒子上のグラフト本数（密度）に対する $\tan \delta$ の挙動を調べることを目的とした

Experimental

実際のタイヤゴム材料について、シリカに結合しているポリマーの数「グラフトポリマー量」を実験で推定した。
 [粗視化MDでは、官能基の個数（反応率）よりも、粗視化した状態での結合具合（実際の本数）に意味がある]



結合ポリマー量：焼成前後の重量変化
 グラフトポリマー数：結合ポリマー量と分子量 } から算出

シリカ粒子表面の反応点に対するカップリング剤の割合[%]	0	2	6	16	40
グラフトポリマー数	2.2	2.4	2.6	2.8	2.3

Modeling

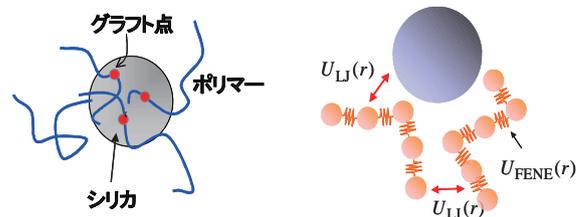
Kremer-Grest Model (バネビーズ模型) をベースとしたナノ粒子と高分子架橋ネットワークを混合した模型
 (詳細は、これまでの利用報告書等参照。)

U_{LJ} : ビーズ間相互作用

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{for } r \leq 2^{1/6} \sigma \\ 0 & \text{for } r \geq 2^{1/6} \sigma \end{cases}$$

U_{FENE} : ポリマーのBond相互作用

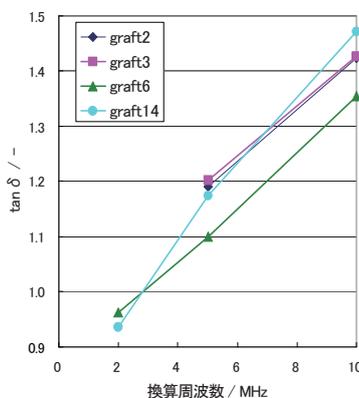
$$U_{FENE}(r) = -\frac{k}{2} R_0^2 \ln \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2} \right)$$



ポリマー	ビーズ1024個からなるポリマーが5120本			
フィラー	直径15nmの粒子を256個 (体積分率20%)			
架橋	56,016個の架橋 (0.5phr相当)			
フィラー/ポリマー間相互作用	斥力 (U_{LJ} のカットオフ長: $2^{1/6}\sigma$)			
換算周波数	2.5, 10MHz			
動的振幅	10%			
グラフト点の数	2	3	6	14
システムサイズ	133 nm/1辺			

Result

Tan δ の周波数依存性に対するグラフト点の数の影響



Summary

- ・実効的なパラメータ範囲でのシミュレーション実験を行うために、コントロールした材料を作成し、実際のタイヤゴム材料における、「有効なグラフト点の密度」（グラフト点の数）を推定した。
- ・高分子の粗視化模型は、これまでの検討と同じ、Kremer-Grest模型をベースとした模型を用いた。十分な統計とは言えないが、予備的な結果を得た。
- ・グラフト点の数が14個のモデルは、tan δ の傾きの増加という興味深い挙動が得られた。(高周波でのロスを増大させ、グリップ性能を高めたい開発の方向性に沿っている。)
- ・今回得られた結果は、小さな系に対して得られた結果であり、議論に足る精度が出ていたかどうかについては疑問が残る。
- ・材料設計の指針を得るためには、高い精度が望まれるが、現時点の計算資源や方法では、困難である。(企業としてはコストが多すぎるため) 学術研究主導での飛躍的な発展を期待している。

Acknowledgement

H21年度までの粗視化分子動力学法を用いたタイヤ材料検討の共同研究(終了)に対して

北海道大学 大宮教授
 慶應義塾大学 高野教授
 東京大学 土井教授

には、特に格別のご指導をいただきました。