

# 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

プロジェクト責任者

皆川 康久 住友ゴム工業株式会社

著者

萩田 克美<sup>\*1</sup>、皆川 康久<sup>\*2</sup>、尾藤 容正<sup>\*2</sup>、吉永 寛<sup>\*2</sup>、数納 広哉<sup>\*3</sup>、上原 均<sup>\*3</sup>、新宮 哲<sup>\*3</sup>、  
大宮 学<sup>\*4</sup>、森田 裕史<sup>\*5</sup>、高野 宏<sup>\*6</sup>、土井 正男<sup>\*7</sup>

- \* 1 防衛大学校 応用物理学科
- \* 2 住友ゴム工業株式会社 研究開発本部
- \* 3 独立行政法人海洋研究開発機構
- \* 4 北海道大学 情報基盤センター
- \* 5 産業技術総合研究所
- \* 6 慶應義塾大学 理工学部 物理学科
- \* 7 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

利用施設： 独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間： 平成 20 年 4 月 1 日～平成 21 年 3 月 31 日

アブストラクト

フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴムの強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示すことが知られている。『補強効果』の起源はゴム中に形成されたフィラーの階層的な凝集構造およびゴムに変形が加えられた際の凝集構造変化が密接に関係していると考えられているが、その詳細な機構は未だよくわかっていない。このようなフィラーの階層構造とゴムのマクロ物性を明らかにするためには、ナノからミクロンスケールにおける幅広いレンジで観測したフィラーの凝集構造情報とあわせて、ゴム分子を再現した分子動力学法シミュレーションが有効であると考えられる。これまでの地球シミュレータ利用では、SPring-8 から得られる高強度 X 線を用いた時分割二次元 X 線散乱法により計測された二次元散乱パターンから三次元構造モデルを推定する「二次元パターン・リバースモンテカルロ法」で延伸時におけるフィラー凝集構造を評価し、これらのフィラー構造を初期構造として用いた大規模有限要素法でフィラー構造の変化が実験と計算予想が概ね一致することを確かめることで、フィラーを介した応力伝播など『補強効果』に関係する重要な知見が得られた。フィラーの階層構造とゴムのマクロ物性をつなぐ、ゴムの挙動を分子レベルで明らかにし、新材料として産業応用していくためには、ゴム分子を再現した大規模な粗視化分子動力学計算が必要となる。今年度は、昨年度開発した超並列コードを用い、ゴム分子、フィラー粒子、架橋の大きさや密度など構造に関わるスケールを再現したシミュレーションモデルを構築した。また、SPring-8 から得られた結果を用いた計算から、実験で見られる応力歪み曲線の特徴的な振る舞いが再現できる予備的な結果が得られ、今後の期待が高まった。

キーワード： 粗視化分子動力学法、ポリマー・フィラー系、タイヤ用ゴム

## 1. はじめに

フィラー（ナノ粒子）を配合したゴムは、ゴムの強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示すことが知られている。フィラーを配合したタイヤ用ゴムの場合、強度上昇により耐久性や耐摩耗性が増大する。一方、ヒステリシスロスの増大によりグリップ性能を向上することができ車の安全性を高めることができるが、逆に燃費性能を低下させてしまう。タイヤが燃費に与える影響は約 20% 程度といわれており、近年の車社会の急速な発展に伴う環境・エネルギー問題からタイヤの燃費性能を向上させることが急務となっている。このようにグリップ性能と燃費性能を両立させる技術を開発するには、フィラー充填による『補強効果の起源』を明らかにする必要がある。

補強効果の起源は、電子顕微鏡、レオロジーおよび電気抵抗率などの多くの研究から、図 1 に示すようなゴム中に形成された階層的なフィラー凝集構造が密接に関連していると考えられている。しかし、その起源は未だよく分かっていない。ゴム中のフィラー凝集構造を観察するために、透過型電子顕微鏡（TEM）などの顕微鏡技術が非常に良く用いられてきた。近年、三次元 TEM（3D-TEM）の開発によりナノスケールにおける三次元構造情報が得られるようになり、フィラー凝集構造に関する重要な知見が得られるようになってきた<sup>1)</sup>。しかし、TEM は高空間分解能観察が可能であるが、試料厚みの制限から約 200 nm 以内の構造情報しか得られない。これまでの実空間観察手法では、サブミクロンからミクロンにおける Mesoscopic 領域の三次元構造情報を得ることや、繰り返し変形時における動的観察は不可能であったため、ゴム中のフィラー階層構造とゴムのマクロ物性を直接結びつけた研究が困難であった。

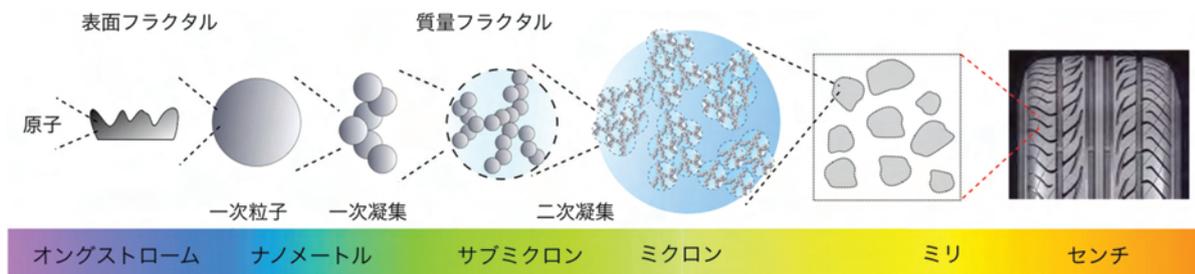


図 1 ゴム中の階層的なフィラー凝集構造のモデル図

近年、SPring-8 や PF などの放射光研究施設では、放射光の特徴である高輝度・高平行 X 線を用いることで、これまで困難であった材料の構造解析が行えるようになってきた<sup>2)</sup>。平成 17 年度、平成 18 年度の文部科学省先端大型研究施設戦略活用プログラムのもとで、SPring-8 の特徴を活かし、これまで計測困難であったナノからミクロンスケールの構造情報が得られる時分割二次元極小角 - 小角 X 線散乱（2D-USAXS-SAXS）法によって、ゴム中のフィラー凝集構造の変化による異方的な二次元 X 線散乱パターンを測定する<sup>2-5)</sup> とともに、地球シミュレータを用いて、この異方的な二次元 X 線散乱パターンからフィラーの三次元構造モデルを構築する二次元リバース・モンテカルロ法<sup>6-8)</sup>を開発した。延伸時における各歪みの X 線散乱パターンから解析したゴム中のフィラーの構造変化の挙動の比較のために、評価したフィラー構造を初期配置として用いた大規模有限要素法（約 1 億メッシュ程度）のコードの開発および検証を行った。その結果、フィラーの構造変化が実験と計算予想が概ね

一致することから、大規模有限要素法の精度の確認及びフィラー凝集構造を介した応力伝播など『補強効果』に関係する有用な情報が得られた<sup>9)</sup>。

上記評価で得られた結果以外に、フィラー構造の詳細やゴム分子まで考慮し複雑な物性発現機構を解明するには、ナノからミクロンスケールにおける幅広いレンジで観測したフィラーの構造情報とあわせて、ゴムを再現した高分子の分子動力学法 (MD) シミュレーションが必要である。また、このような大規模 MD 法を使えば、フィラー形状やそれらの立体的な配置の違いが与えるゴム分子の挙動への影響、架橋点の役割やその分布の違いによる効果、フィラーとゴムの相互作用に応じた摩擦 (吸着や破壊挙動) の変化に関する微視的な観察など、実験だけではわかりにくい複雑な現象や物理を理解することができ、将来的に材料開発に直接結びつける次世代デジタルエンジニアリングが可能となる。平成 19 年度からは、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「地球シミュレータ産業戦略利用プログラム」のもと、高分子系の粗視化 MD 法の超並列コードの開発を開始した。粗視化 MD 法でサブミクロンサイズを扱う場合、数億粒子の計算が必要なため、高分子の粒子やつながりの情報を 1 カ所のノードに集めることは不可能である。従って、分散入出力を基本とし、高分子のつながりの情報を分散局所化するとともに必要に応じて MPI プロセス間で情報交換することで、高分子に沿った力の計算にも領域分割を完全に適用した超並列コードの実装を行った。高分子系の MD シミュレーションによく用いられる Kremer-Grest 模型<sup>10)</sup> の粗視化 MD 法のコードを作成した。それらの最適化を進め、Kremer-Grest 模型では、1 億 3 千万粒子の系で 512 ノードでの実行が可能になった。

今年度は、大規模な粗視化模型での MD 計算を実現するために、タイヤ用ゴムの重要な要素である「高分子」、「フィラー」、「架橋」の大きさや密度などの構造に関わるスケール関係を再現したシミュレーションモデルを構築した。また、SPring-8 実験結果に基づき二次元パターン・リバースモンテカルロ法で評価したフィラー構造モデルを用い、大規模な粗視化 MD 法の予備計算を行ったところ、実験でよく見られる応力歪み曲線の特徴的な振る舞いを再現する結果が得られた。これは、これまでの MD 計算では不可能であったことであり、今後のメカニズム解明や新材料開発への貢献が期待できる成果となった。

## 2. ポリマー・フィラー系の大規模の粗視化分子動力学法の概要

### 2.1 Kremer-Grest 模型

Kremer-Grest 模型は、1990 年に K. Kremer と G. S. Grest が提唱した高分子の粗視化分子動力学法である。この方法は、化学的な詳細を重視しない高分子物理分野でもっともよく使われている手法であり、高分子が粒子間の排除体積効果と高分子のつながりを伸びきらないバネで表現されている。具体的には、粒子間の相互作用は、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルの斥力項

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

から求め、高分子のつながりを表す Bond 相互作用は、FENE ポテンシャルと呼ばれる

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

から計算する。ここで、 $\sigma$  は LJ 半径、 $k$  はバネ乗数、 $R_0$  は最大伸びきり長である。時間発展を考え

る運動方程式では、 $i$  番目の粒子に  $\langle W_i(t) \cdot W_j(t') \rangle = 2k_B T m_i \xi \Delta_{ij} \Delta(t-t')$  で表現されるランダム力  $W_i(t)$  を相互作用させるランジュバン動力学を考える。ここで、 $k_B T$  はボルツマン定数と温度、 $m_i$  は  $i$  番目の粒子の質量、 $\xi$  は摩擦係数であり、 $\Delta_{ij}$  は  $i=j$  で 1、 $\Delta(t-t')$  は  $t=t'$  で 1 となる関数である。なお、ベンチマークにおいては、標準的なパラメータ  $k\sigma^2/\epsilon = 30$ ,  $R_0/\sigma = 1.5$ ,  $m = \sigma = \epsilon = \tau_{MD} = 1$ ,  $\xi = 0.5\epsilon\tau_{MD}/\sigma$  を用い、時間刻みは、 $0.005\tau_{MD}$  とした。

## 2.2 超並列化のアルゴリズムの概要

高分子系の相互作用を計算する場合、粒子間の相互作用と高分子に沿った相互作用の計算が必要である。超並列コードを実現するためには、粒子間の相互作用だけでなく、高分子に沿った相互作用についても領域分割する必要がある。いま、図 2 の左図に示すように、空間中に存在する粒子を MPI プロセス毎に領域分割することを考える。各 MPI プロセスは、太線で囲まれた領域の粒子についての力の計算を分担する。分担した粒子の計算を行うために必要となる他の MPI プロセスが力の計算を担当している粒子の集まりを「のりしろ」と呼ぶことにする。この「のりしろ」部分の粒子の位置座標についての通信は、1MD ステップ毎に行う必要がある。Kremer-Grest 模型の場合、高分子に沿った 2 粒子間の Bond 相互作用を計算することから、この「のりしろ」は、LJ ポテンシャル計算用の領域 (LJ 用領域) の 2 倍とした (図 2 の右図参照)。LJ 用領域の再分割と「のりしろ」の再構築は別のタイミングで行う。LJ 用領域の再分割のタイミングは、分割した領域の幅から LJ カットオフ長  $\sigma$  を引いた値の 1/2 以上動いた粒子が存在した場合である。同様に、「のりしろ」の再構築のタイミングは、「のりしろ」付近の粒子のうち「のりしろ」の長さから LJ カットオフ長  $\sigma$  を引いた値の 1/2 以上動いた粒子が存在した場合である。「のりしろ」の再構築では、近隣の MPI プロセスから力の計算の担当替えを行う粒子に関する情報を受け取り、また、近隣の MPI プロセスに力の担当を委ねる粒子に関する情報の送り出しを行う。

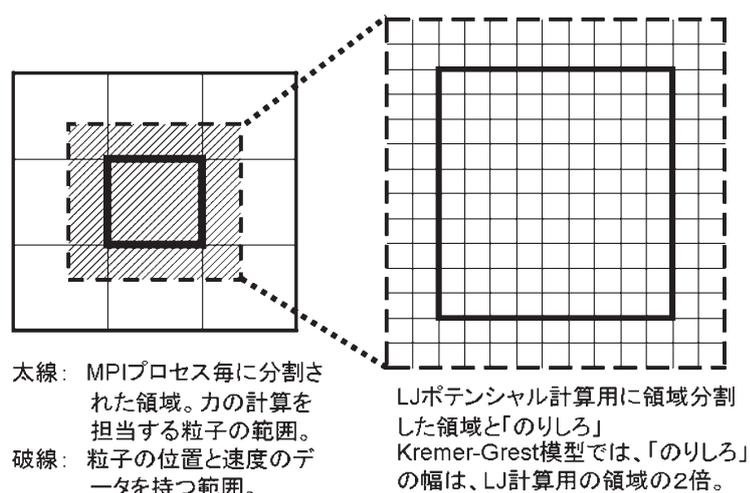


図 2 領域分割された領域とのりしろのイメージ

超並列コードの作成にあたっては、そのデータ構造も重要である。超並列の実現には、データを局所化することが基本である。例えば、高分子のつながりに関する情報は、ある MPI プロセスにおいて、全ての粒子についての情報を持つ必要はなく、力の計算を担当する粒子について力を計算するために

必要な最低限の情報だけを保持していればよい。つまり、どの粒子とつながっているかの情報を、粒子毎に独立に保持していればよい。この場合、ボンド情報の表現に、重複があるため、2倍のデータ量を要することになるが、データの局所性は実現できている。このように局所化されたデータ構造は、OCTA/cognac で採用されている UDF のデータ形式と親和性が高いことをコメントしておく。粒子毎に持つ高分子のつながりの情報は、全ての MPI プロセスで共通のグローバル番号で記録する必要がある。一方で、各 MPI プロセス内で計算を行うためには、このグローバル番号をプロセスローカル番号に置き直す必要がある。グローバル番号で記述された高分子のつながり情報を、プロセスローカル番号に変換する操作が若干煩雑である。

### 2.3 フィラーの模型とポリマー・フィラー間の相互作用

タイヤ用ゴムで用いられるフィラー粒子は、数十～数百 nm の概ね球形のカーボンブラックやシリカ粒子である。表面構造や球形からの形状のずれの平均的描像については精密な実験で観測することも可能であるが、ここでは、球形であることを重視したモデルを考える。計算時間の最小化のためには、球形をなるべく少ない数の粒子で再現したい。対称性の高いフラレン構造の粒子で、球の表面のみを再現することを考える。60n<sup>2</sup> 個 (n は整数) もしくは 80n<sup>2</sup> 個の粒子で構成されるフラレン構造の粒子に、フラレン構造の重心から力を加えて、一定の半径を保つようにすれば良いと考えられる。このとき、表面を構成する粒子やボンドを、Kremer-Grest 模型の高分子と単純に同じものとする。計算時間の最小化には好都合であるが、粒子が詰まった球と表面だけ粒子が存在する球を比較すると質量や慣性モーメントが異なり、力学特性の評価には問題があると考えられる。フィラー粒子の質量を再現するためには、重心に質量を与えればよく、慣性モーメントを再現するためには、表面を構成する粒子の質量を大きくすればよい。この方針に従い、質量と慣性モーメントに関する2つの式を連立させて、表面を構成する粒子の質量と重心の質量を一意に決めることができる。本研究では、このようにして得られた力学的に等価なフィラーの模型を用いて計算することとした。

現実のタイヤ用ゴム材料において、ポリマーとフィラーの間の相互作用は、さまざまな実験事実に基づくと、フィラーの表面構造や化学的な性質によって大きく変化しているものと想像される。最も基本的な性質の分け目は、引力的か斥力的である。粗視化模型として単純な性質から導入していくことが基本であると考えている。ポリマーとフィラーの間の相互作用を引力的とし、一般的な LJ 相互作用で表現した場合、フラレン構造の表面にある粒子が作る六角形の中心から、高分子の端がフィラー内部に侵入してしまう非物理的な状況が発生してしまう。この回避策として、本研究では、ポリマー・フィラー間の相互作用として「シフトした LJ ポテンシャル」

$$U_{f-p}(r) = 4\epsilon_{f-p} \left[ \left( \frac{\sigma_{f-p}}{r - r_{\text{const}}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{f-p}}{r - r_{\text{const}}} \right)^6 \right]$$

を用いることとした。ここで、 $r_{\text{const}}$ 、 $\epsilon_{f-p}$  と  $\sigma_{f-p}$  は、パラメータである。

### 2.4 ポリマーとフィラーの初期配置の作成

本研究では、ネットワーク状のフィラーの間に置かれたポリマーの配置を生成する手法についての検討を行った。フィラーの配置は、SPring-8 の実験結果を二次元パターン・リバースモンテカルロ法で評価した座標やその他の人為的な配置として与えられるものとした。

一般に、ポリマーメルトの力学応答のシミュレーションを行う場合、ポリマーの形態緩和にかかる最長緩和時間よりも短い時間の現象を観測することとなり、初期配置の作成に最も時間がかかることになる。いくつかの研究で初期配置の作成が検討されているが、それぞれに一長一短がある状況である。ポリマー、フィラー、架橋が存在するタイヤ用ゴムの場合、複雑なプロセスで作成されることから、ゴム自身(ポリマー)が緩和された平衡状態に近いのか極度に偏った非平衡状態なのか不明である。本研究では、ポリマーの配置の第ゼロ近似として、不自然に偏りが無い、フィラーという障害物が存在する空間中の平衡に近い配置を用いることとした。

本研究では、最初に、格子模型(ボンドフラクチュレーション模型)のモンテカルロ・シミュレーションを用い、フィラーのネットワークを表す球状の固定された障害物のネットワーク中で、絡まりあったポリマーの配置を作成した。格子模型から、非格子模型である Kremer-Grest 模型のポリマーへの配置の変換を行った。その後、模型に依存した局所的な座標の緩和計算を行い、ポリマーとフィラーの初期配置とした。

## 2.5 架橋のモデルについて

タイヤ用ゴムにおいては、硫黄による高分子間の架橋が重要な役割を果たしていることがよく知られており、研究の歴史は深い。にもかかわらず、硫黄架橋の空間分布、原子レベルでの配置に関しては、実験手法が存在しないために、ほとんど理解されていない。硫黄原子は  $S_8$  の環状構造や複数の原子が連なった鎖状構造であることが知られており、化学処理により架橋を形成する硫黄原子の数を精密に決定する実験から、硫黄架橋は C-S-C のように必ずしも 1 つの硫黄原子で架橋を形成しているわけではなく、C-S-S-C や C-S-S-S-C のように複数の硫黄によって 1 つの硫黄架橋を形成していると考えられている。このようなことから、硫黄に関しては、原子スケールでの構造の理解は非常に難しいと想像される。一方、硫黄架橋点の数密度の推定については、実際に配合した硫黄原子の量から推定する方法や、トルエンなどの溶媒をゴムに浸潤させた場合の膨張率から架橋点の数を推定する膨潤法などが有効な手法と考えられている。硫黄の配合量や膨潤法の結果をもとに、ゴム材料の力学特性が整理できる経験的事実から楽観的に考えれば、マクロな特性の第ゼロ近似としては架橋の数密度を考慮し、架橋が局在しないようにすればよいと考えられる。そこで、本研究では、架橋による結合は、ポリマーの主鎖(Kremer-Grest 模型)と同じく FENE ポテンシャルを用いることとした。なお、ゴムの破壊について調べる場合には、硫黄架橋における炭素と硫黄の結合エネルギーや硫黄間の結合エネルギーと、ポリマーの主鎖の炭素間の結合エネルギーのバランスが重要であり、更なる工夫が必要である。このことから、ここで考えた粗視化模型では、ゴムが破壊するほど大きな変形は対象としていないことを注意しておく。

## 3. ネットワーク状のフィラーの一軸伸張変形の前準備的シミュレーション

前章において、フィラーが充填された高分子ナノコンポジットのシミュレーション模型を検討した。シミュレーション模型の前準備的な検証として、地球シミュレータを利用し、サブマイクロサイズのナノコンポジットの粗視化 MD 計算を行った。タイヤ用ゴムの重要な要素である「高分子」、「フィラー」、「架橋」の大きさや密度などの構造に関わるスケール関係を再現するパラメータを用いた。このシミュレーションモデルを用いた大規模な粗視化 MD 計算を行ったところ、実験でよく見られる応力歪み曲線の特徴的な振る舞いが再現できている前準備的な結果が得られた。

### 3.1 計算条件

タイヤ用ゴムで用いられるイソプレンゴムや SBR のポリマーは、10 万分子量以上で燃費性能や耐摩耗性などの必要な性能を発揮するといわれている。高分子溶融体の絡まりあい長とチューブ半径から推定すると、約 10 万分子量のイソプレンゴムは、1000 粒子程度の Kremer-Grest 模型<sup>10)</sup>に対応すると考えられている。本研究では、 $N=1024$  粒子の Kremer-Grest 模型をポリマーの主鎖とすることとした。 $N=1024$  の主鎖を用いることから、高分子が、周期境界条件のために、自分自身の像と直接接触することがないように、系の大きさを、約 66nm とした。次に、タイヤ用ゴムでは、フィラーの直径が十数～数百 nm である場合に性能を発揮すると、実験から知られている。本研究では、系全体のサイズを小さくするために、フィラーの直径を 15nm とすることとした。Kremer-Grest 模型と同じ粒子とボンドを用いる場合、直径 15nm のフラーレン構造は、 $C_{1280}$  と計算される。タイヤ用ゴムにおいては、フィラーは、おおよそ 20% の体積分率で充填されており、系の大きさを約 66nm としたことから、系の中のフィラーの数は 32 個、高分子の鎖の数は 640 本とした。フィラーの配置については、SPring-8 における散乱実験結果から 2 次元パターン・リバースモンテカルロ法で推定したフィラー配置を部分的に取り出して用いることとした。そして、架橋については、タイヤ用ゴム中の架橋の数密度が現実の範囲内で約  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  程度として問題なく、これに対応するものとし架橋分布は架橋間の距離をなるべく大きく均等に離すために剛体球の配置を用いた。

### 3.2 計算結果

予備検討のために、 $4 \times 10^{-4}\%/\text{MDsteps}$  の割合でおおよそ 100% まで一軸延伸させた変形シミュレーションを行った。ここで、イソプレンの高分子溶融体に関する絡まりあいの時間  $\tau_e$  によれば、1MDsteps が 0.5 ピコ秒に相当することが知られおり<sup>10)</sup>、この変形は現実には非常に速い変形であることに注意しておく。本研究では、フィラーとポリマーが引力的な場合  $\epsilon_{f-p} = 1.0, 2.0$ 、フィラーとポリマーが斥力的な場合、フィラーがない場合などについての応力歪曲線の振る舞いを調べた。図 3 に、結果として得られた応力歪み曲線を示す。粗視化模型の場合、力の単位を決めるパラメータが任意のパラメータとなる。延伸・解放の繰り返し実験で延伸中の応力歪カーブと、フィラー充填されたポリマーとフィラー間の引力相互作用を  $\epsilon_{f-p} = 1.0$  とした場合が、一致するように力の単位を決めると、斥力相互作用の場合のカーブと延伸・解放の繰り返し実験で解放中の応力歪カーブと概ね一致するとともに、フィラーが充填されていない場合のカーブも実験と一致することがわかった。さらに、詳細な結果は示さないが、ポリマーとフィラーの相互作用を変えた場合に、歪に対する応力の値が大きくなることなど、これまでの実験的な検討を支持する有用な知見が得られた。大規模な粗視化 MD 計算では、これまでの MD 計算などでは再現できていなかった応力歪曲線の振る舞いがある程度再現できることから、フィラーの階層構造とゴムのマクロ物性をつなぐメカニズムの分子レベルでの解明が期待される結果となった。

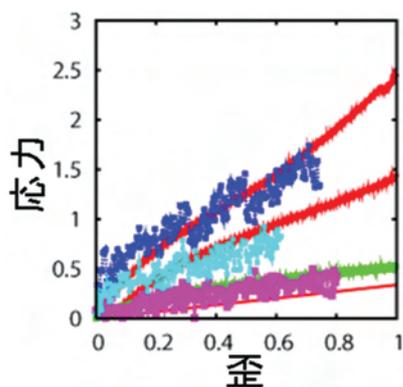


図3 応力歪曲線

上から、計算結果は、青：斥力相互作用、水色：引力相互作用、ピンク：フィラーなし。実験データは、赤：フィラーあり、緑：フィラーなし。実験は延伸（上側）と解放（下側）を繰り返したもの。フィラーなしでは、このスケールでは、差がほとんどない。

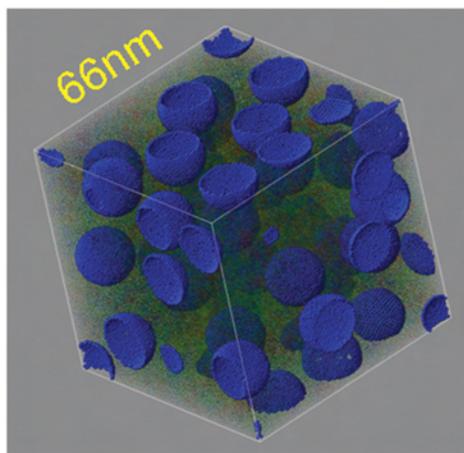


図4 スナップショット

#### 4. 大規模データの解析・可視化手法の検討

分子レベルの挙動を再現した粗視化シミュレーションでは、マクロな物性量だけではなく、分子個々の挙動についての情報も得られていることから、新材料開発のための産業利用の観点からは、メソ領域の物性量の分布を見ることや自由自在にズームして分子個々の動きを見ることが期待される。そこで、100万粒子を超える粒子の時系列データを円滑に可視化するために、KGT社のサポートを受けつつ、可視化ソフトAVSを利用し、粒子とそれら結合を描画する手法の整理を行った。大規模な可視化の場合、レンダリングされる画像にあわせて前面にある粒子のみを扱うようにデータを加工することが負荷軽減のために有効であるが、今回の検討では、大容量のデータをどの程度スムーズに可視化を行うことができるかに検討の力点をおいた。本研究では、平成20年度にJAMSTECに導入された新可視化サーバ（SGI Asterism, 3.2GHz Dual Core Opteron 8CPU, 256GB memory）を利用させていただき、分散入出力用に分割されたデータファイルを並列的にデータ解析（ボンド間力の計算など）しつつ、可視化用のデータを作成する仕組みを整備した。結果としては、延伸率1%ごとに出力したデータを、自由自在にズームしたり自由に視点を動かしたりしながら、分子の個々の挙動を検討することができることを確かめた。なお、スナップショットの1つを図4に示す。

#### 5. まとめ

昨年度開発したKremer-Grestモデルの粗視化MD法の超並列コードを用い、これまでに検討したSPring-8の実験結果に基づき二次元パターン・リバースモンテカルロ法で評価したゴム中のフィラーの3次元構造変化の実空間配置をフィラーの初期配置として、粗視化MDシミュレーションの予備計算を行った。本研究では、最初に、タイヤ用ゴムの重要な要素である「高分子」、「フィラー」、「架橋」の大きさや密度などの構造に関わるスケール関係を再現したシミュレーションモデルの検討を行った。このシミュレーションモデルを用いた大規模な粗視化MD計算を行ったところ、実験でよく見られる応力歪み曲線の特徴的な振る舞いが再現できている予備的な結果が得られた。これは、これまでのMD計算では不可能であったことであり、フィラーの階層構造とゴムのマクロ物性をつなぐメカニ

ズムを分子レベルで解明できる可能性を高める結果となり、タイヤ用ゴムの新材料開発への貢献が期待できる成果となった。このような計算の成功により、タイヤ用ゴム関連業界をはじめ高分子材料分野における粗視化 MD 計算の活用およびそれによる新材料開発が活発になる波及効果があるものと考えられる。

## 6. 今後の計画

今後の計画としては、フィラーが混在した系の粗視化分子動力学法シミュレーションで、フィラーの形状に応じて、延伸・解放サイクル中の歪みと応力の関係がどのように変わるのかについて検討し、フィラー最適化設計のための基礎的な検討を行う予定である。最終的には、大規模 MD 法により、フィラー形状や立体配置の違いが与えるゴム分子の挙動への影響、架橋点の役割やその分布の違いによる効果、フィラーとゴムの相互作用に応じた摩擦（吸着や破壊挙動）の変化に関する微視的な観察などを通じて、実験だけではわかりにくい複雑な現象や物理を理解し、将来的に材料開発に直接結びつける次世代デジタルエンジニアリングを実現し、図5に示すように、SPring-8 とスパコンを組み合わせた次世代タイヤ材料の開発スキームの確立を考えている<sup>8)</sup>。

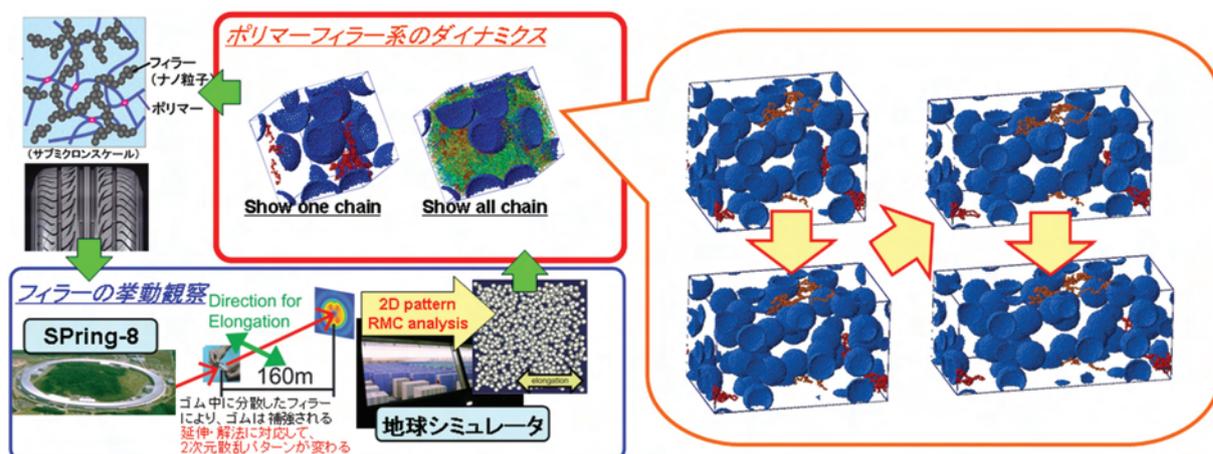


図5 SPring-8 実験とシミュレーションのタイヤ開発への活用イメージ

## 謝 辞

大規模粗視化分子動力学法の超並列コードは、東京大学 物性研究所、北海道大学 情報基盤センター、自然科学研究機構岡崎共通研究施設計算科学研究センターのスーパーコンピュータを利用した成果物であり、ここに感謝の意を記します。初期配置作成法、大容量なデータの操作・解析の初期の検討の一部には、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「先端的な大型計算シミュレーションプログラム利用サービス」のもと、名古屋大学情報連携基盤センターのスーパーコンピュータを利用させていただきました。また、フィラー構造の時分割二次元極小角 X 線散乱法による測定、二次元パターン・リバースモンテカルロ解析、大規模有限要素法計算に関しては、文部科学省先端大型研究施設戦略活用プログラムの支援に感謝いたします。さらに、東京大学大学院 新領域研究科 雨宮教授、篠原助教、防衛大学校 荒井教授、JASRI 梅咲主席研究員、住友ゴム工業 岸本氏、内藤氏、多田氏には、上記研究遂行に関するご支援・ご協力に感謝しております。

## 参考文献

- 1) H. Dohi, H. Kimura, M. Kotani, T. Kaneko, T. Kitaoka, T. Nishi, and H. Jinnai, “Three-Dimensional Imaging in Polymer Science: Its Application to Block Copolymer Morphologies and Rubber Composites”, *Polymer Journal*, 39 (2007) 749-758.
- 2) Y. Shinohara, H. Kishimoto, and Y. Amemiya, “Real Time Observation of Filler Aggregate Structure Using Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering”, *SPRING-8 Research Frontiers 2004*, (2005) 88-89.
- 3) Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, K. Muraoka, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, “Characterization of two-dimensional ultra-small-angle X-ray scattering apparatus for application to rubber filled with spherical silica under elongation”, *J. Appl. Cryst.*, 40 (2007) s397-s401.
- 4) Y. Shinohara, H. Kishimoto, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, “Study of Aggregation Structure of Filled Rubber by Two-Dimensional Ultra-Small-Angle X-ray Scattering”, *The International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 24-28 October, 2005.
- 5) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Ogawa, Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, “Filler Dispersion State and its Change with Stretching: Real-time Observation by Ultra-Small-Angle X-ray Scattering”, *The International Rubber Conference 2005 Yokohama*, 24-28 October, 2005, invited.
- 6) K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, “Two-dimensional pattern reverse Monte Carlo method for modelling the structures of nano-particles in uniaxial elongated rubbers”, *J. Phys.: Cond. Matter*, 19 (2007) 335217.
- 7) K. Hagita, T. Arai, H. Kishimoto, N. Umesaki, H. Suno, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, “Structural changes of silica particles in elongated rubber by two-dimensional small-angle X-ray scattering and extended reverse Monte Carlo analysis”, *Rheo. Acta.*, 47 (2008) pp. 537-541.
- 8) K. Hagita, T. Arai, H. Suno, H. Kishimoto, N. Umesaki, Y. Shinohara, and Y. Amemiya, “Structural changes of silica particles in elongated polymer composites filled with silica particles toward multi-scale simulations of rubber and fillers”, *1st Thailand-Japan Rubber Symposium*, Thailand, 20 August 2007, invited.
- 9) M. Naito, H. Kishimoto, K. Muraoka, K. Hagita, T. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya, H. Suno, and S. Shingu, “Structure and Mechanical Analysis of Filled Rubber. Large-Scale Finite Element Method Simulation using Earth Simulator (in Japanese)”, *The Society of Rubber Industry, JAPAN*, (2007), 1st CERI Award.
- 10) K. Kremer and G. S. Grest, “Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation”, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 5057-5086.