

# 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

岸本 浩通 住友ゴム工業株式会社

## 著者

萩田 克美<sup>\*1</sup>、岸本 浩通<sup>\*2</sup>、尾藤 容正<sup>\*2</sup>、上野 真一<sup>\*2</sup>、白石 正貴<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 21 年 4 月 1 日～平成 22 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、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、ナノからマイクロスケールにおける幅広いレンジでの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粗視化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。SPring-8での時分割二次元 X 線散乱実験で計測した二次元散乱パターンと、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によって、フィラーの空間分布（凝集構造）の情報を得ることができる。これまで、地球シミュレータなどを利用し、タイヤゴム材料の粗視化モデルの構築や、フィラーを充填した架橋高分子ネットワークの系に特化した超並列コードを作成してきた。昨年度の研究では、32 個のフィラーを含む系を用いて、フィラーの有無による補強効果の発現や、フィラーとポリマーの相互作用による影響を明らかにした。本年度は、粗視化 MD で評価したフィラーの凝集構造に対応する二次元散乱パターンを評価するためにより大きな 256 個のフィラーを含む系についての計算を行った。延伸率に応じて、二次元散乱パターンに特徴的な変化が現れることがわかった。また、sin 型で変化する歪みをあえた場合の応力の位相遅れ  $\delta$  から、タイヤゴム材料の設計指標としても用いられる  $\tan \delta$  を評価した。グリップやブレーキに対応する周波数の  $\tan \delta$  の振る舞いが概ね評価できることがわかった。

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向上させることができるが、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す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。

本プロジェクトでは、タイヤゴム材料の粗視化分子動力学 (MD) シミュレーションによる次世代のタイヤ材料開発スキームの構築を目指している。これまで、SPring-8 実験で観測したフィラーの動きの逆空間情報から実空間情報を再構築する方法や、タイヤゴム材料の粗視化 MD 模型の構築などを行ってきた。今年度は、本年度から供用開始された地球シミュレータ (ES2) への最適化作業を行うとともに、大規模な粗視化 MD シミュレーション結果からフィラーの構造に対応した二次元散乱パターンの評価が可能であるかについて検討や、実際のタイヤゴム材料の設計指標となる動的粘弾性特性の評価法の検討を行った。

## 2. 研究背景

タイヤ用ゴムの『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係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。

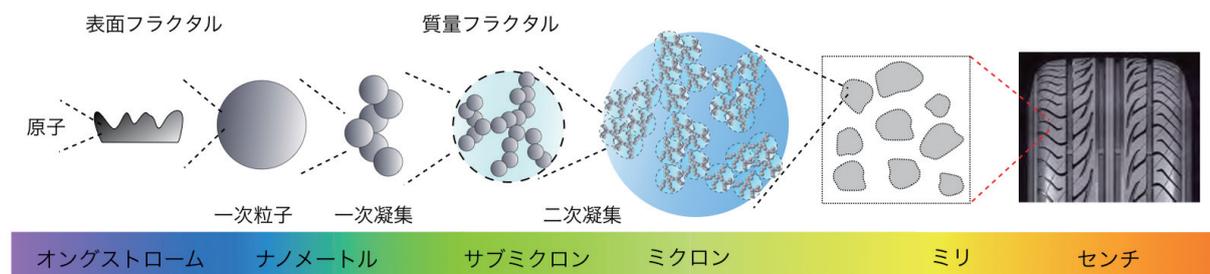


図 1 ゴム中の階層的なフィラー凝集構造のモデル図

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、これまで不可能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 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より詳しく、フィラー構造の詳細やゴム分子まで考慮した分子レベルでの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粗視化分子動力学法(MD)シミュレーションが必要である。また、このような大規模な粗視化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が可能となる。平成19年度と平成20年度は、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」のもとで、タイヤゴム材料の粗視化モデルの構築と、フィラーを充填した架橋高分子ネットワークの系を扱う粗視化MD法の超並列コードの開発を行った。高分子鎖の粗視化モデルとしてよく用いられているKremer-Grestモデルをベースとして、タイヤゴム材料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粗視化モデルを構築した。計算の高速化のために、正20面体フラレン構造に中心から力を課して球状にしたモデルをフィラーとして用いた。また、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を実装した。また、中空としたフィラーの中心座標をすべてのMPIプロセスで保持することで、この問題に特化した高速化を行った。ここでは、慣性モーメントの計算コードやフィラーの中心座標の位置と速度の交換を省くことで高速化した。これらの準備的研究をもとに、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。これまでのMD計算では不可能であったことであり、今後の分子レベルでの補強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。

今年度は、SPring-8実験との比較を目指して大規模な粗視化MDシミュレーション結果からフィラーの構造に対応した二次元散乱パターンの評価が可能であるかについて検討した。また、実際のタイヤゴム材料の設計指標となる動的粘弾性特性の評価法についても検討した。

### 3. 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

#### 3.1 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を用い、高分子のつながりを表す Bond 相互作用は、FENE ポテンシャルを用いて計算する。時間発展を考える運動方程式では、ランダム力によるランジュバン動力学を考える。パラメータは、昨年度と同じ、標準的なものを用いた。

#### 3.2 タイヤゴム材料の粗視化模型

我々は、これまでの研究で、高分子鎖の粗視化模型としてよく用いられている Kremer-Grest 模型をベースとして、タイヤゴム材料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粗視化模型を構築した。本節では、このタイヤゴム材料の粗視化模型について概要を説明する。

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、なるべく少ない数の粒子で球形を再現できるように、対称性の高い正 20 面体フラレン構造を用いた。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した。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とを比較すると、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。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モデル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よれば、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」を用いた。

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。したがって、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。

### 3.3 フィラー充填高分子ネットワークに特化した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。本研究で用いた超並列コードの実装では、空間を 3 次元立方格子状に分割した領域分割法を適用し、1MD ステップあたりの全体通信が 1 回となるようにした。粒子毎に持つ高分子のつながりの情報は、全ての MPI threads 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 thread 内で計算を行うためには、このグローバル番号を thread ローカルな番号に置き直す必要がある。グローバル番号の高分子のつながり情報を、thread ローカルな番号に変換する操作が若干煩雑である。

中空のフィラーを扱い領域分割法で空間を分割し、MPI thread に割り当てる場合、あるフィラーの表面粒子と中心粒子が同じ MPI thread で扱われるとは限らない。フィラーの表面粒子の力を計算するためには、何らかの通信で、中心粒子の情報を得ておく必要がある。我々の超並列コードでは、すべての MPI threads ですべてのフィラーの中心の座標、速度、力を保持し、時間発展を同時に行う方式を用いた。また、温度の制御に利用する 1 回の MPI\_Allreduce 関数で和をとることによって、同時に、すべてのフィラーが表面粒子から受ける力の和を通信・計算することが可能である。計算量の観点では、フィラーの個数分の計算だけ、すべての MPI threads で重複することとなるが、通信やコードの煩雑化を避ける意味では、現在扱う計算規模にとっては最適なものとなっている。

### 3.4 ポリマーとフィラーの初期配置の作成

本研究では、昨年度と同様に、格子模型 (ボンドフラクチュエーション模型) 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。

#### 4. 地球シミュレータ (ES2) への移行にともなう最適化の検討

2009 年度から供用開始された地球シミュレータ (ES2) では、ベクトル計算機の新しい高速化手段として導入された ADB (Assignable Data Buffer) をうまく活用することが、高速化のために重要である。これまでのベクトル計算機では、キャッシュ機構は存在せず、MD 計算ではやや不利なところがあった。今回搭載された ADB はキャッシュに相当する機能として利用することができるので、MD 計算でベクトル計算機が苦手であった部分を解消し高速化できる可能性があるとして期待される。全原子分子動力学法では、数百個の近隣粒子との相互作用計算があることからその効果の期待は大きい。一方で、粗視化分子動力学法では、相互作用計算を行う粒子が数個程度であることから、実効的な性能が出ない可能性も高い。本研究では、近隣粒子間の相互作用計算について、ADB 利用による効果測定を行った。ADB の実効性を確かめるためには、コード上で、「!CDIR ON\_ADB(変数名)」の指示文を挿入し、動作させて評価する必要がある。また、ADB のバッファをオーバーしているかどうかも確かめる方法がないため、理論的に検討するよりも、経験的に確かめていくことがポイントである。実際に、コードへの指示文に関して多くのパターンの計算を行うことで、種々の検討を行ったが、顕著な効果は見られなかった。結果としては、ES2 移行時の最適化としては、ベクトル CPU 及びメモリの性能特性が変わったことを受け、更なるベクトル化率向上のために、LISTVEC によるベクトル領域の増加、unroll による高速化などの検討を行った。ES2 の ftrace の結果では、BANK CONFLICT の値が、以前に比べて非常に大きい箇所があった。BANK CONFLICT (NETWORK) の比率は、30%程度では問題はないとのことであるが、BANK CONFLICT (NETWORK) の割合が 70%を超える箇所があった。BANK CONFLICT (NETWORK) は、BUSY となっている時間を積算しているため、必ずしも演算をしていない無駄な時間とは限らないとのことであった。unroll により演算密度を高くすることで、BANK CONFLICT の軽減を図る対応をした。並列化チューニングについては、メモリ容量の増大や計算性能の向上により、少ない MPI thread 数の実行となったことから、同じ計算規模でも、通信の割合が小さくなったため、移行に伴うチューニングは行わなかった。

#### 5. フィラーの一軸伸張変形シミュレーションからの 2 次元散乱パターンの計算

昨年度までの研究により、フィラーが充填された架橋高分子ネットワーク、つまり、タイヤゴム材料の粗視化モデルが、一軸伸張変形実験の応力歪み曲線を概ね再現することがわかった。今年度は、SPring-8 実験との比較検討を可能とするために、一軸伸張変形させた粗視化 MD シミュレーションの結果から 2 次元散乱パターンを計算する検討を行った。フィラーの数が少ない場合は、情報量の不足から 2 次元散乱パターンの計算ができない。そこで、今年度は、昨年度のフィラーの個数 32 に比べて 8 倍の 256 個のフィラーを扱う計算を行い、256 個のフィラーから 2 次元散乱パターンを計算する工夫などについて検討した。

##### 5.1 計算条件

タイヤ用ゴムで用いられるイソプレングムや 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グムは、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。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いる。今年度は、フィラーの数を昨年度の 8 倍の 256 個とするため、系の大きさを、昨年度の 2 倍の約 133nm としたこと、高分子の鎖の数は 5120 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。

## 5.2 計算結果

予備検討のために、 $5 \times 10^{-5} \% / \text{MDsteps}$  の割合でおおよそ 40% 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ており<sup>10)</sup>、この変形は現実と比べると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斥力的な場合についてのみのシミュレーションを行った。2 次元散乱パターンの計算について検討するために、周期境界条件中に 256 個の剛体球がある場合と、2048 個の場合について、実際に 2 次元散乱パターンを計算した。256 個の粒子配置から評価した 2 次元散乱パターンは、精度は十分と言えないが、傾向をつかむことが出来るものであった。一方、2048 個の剛体球から求めた 2 次元散乱パターンは、おおむね理想的なものであった。このような前提を踏まえつつ、延伸率  $\epsilon$  が 0%、20%、40% の場合について 2 次元散乱パターンを評価した。得られたの結果を図 2 に示す。

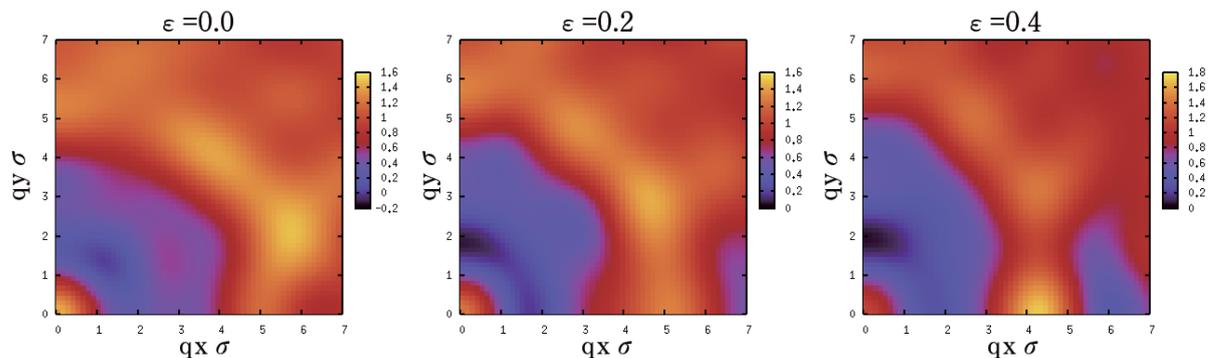


図 2 粗視化 MD 計算の結果から計算した二次元散乱パターン

延伸率に応じて、構造因子の値がゼロとなる領域の振る舞いに、顕著な差が出るのがわかった。これらの詳細や、より大きな延伸率の計算を行い SPring-8 で観測した 2 次元散乱パターンとの比較は、今後行う予定である。

## 6. タイヤゴム材料の設計指標となる動的粘弾性特性の評価法の予備検討

一軸伸張変形実験のとの対応に加えて、タイヤゴム材料のエネルギーロスに関する設計指標である  $\tan \delta$  を評価するための動的変形実験との対応を検討した。タイヤゴム材料の設計指標として用いられる  $\tan \delta$  は、貯蔵弾性率と損失弾性率の比で定義される量である。実際の実験では、sin 型の振動的な変形（歪み）を与えたときに、応答する応力の位相遅れ  $\delta$  を評価している。つまり、周波数  $\omega$  の変形  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$  に対して、応力の時間変化  $\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$  にフィットすることで、位相遅れ  $\delta$  を評価している。

本研究では、予備検討として、ファイラーが4個と32個の系（それぞれ、周期境界条件の1辺が約33nmと約66nmで、鎖の本数が80本と640本。）を、振動的に変形させるシミュレーションを行った。結果の詳細は省くが、周波数  $\omega$  が MD 単位で  $10^{-3}$  の付近において、グリップやブレーキに対応する  $\tan \delta$  の振る舞いを示していた。これは、末端鎖を持たないエンドリンクゲル（理想ゲル）に関するシミュレーション結果とコンシステントであった<sup>11)</sup>。これらの結果から、分子レベルで自由に設計したタイヤゴム材料の特性評価が原理的に可能であることが示されたと言える。今後は、より大きな系で、たくさんのケースを系統的に計算していくなどのシミュレーション検討によって、一定の確度をもった設計技法としていく必要がある。

## 7. まとめ

昨年度開発したタイヤゴム材料の粗視化模型を用いた大規模な粗視化分子動力学シミュレーションを行い、SPring-8 実験で観測される2次元散乱パターンの計算を行った。256個という少ないファイラー配置からは、精度は十分ではないが、傾向をつかむ程度2次元散乱パターンが評価できることがわかった。実際に、延伸率を変えた場合を計算すると、特徴的な変化が見られることがわかった。また、振動的な変形シミュレーションを行い、タイヤゴム材料のエネルギーロスに関連する設計指標  $\tan \delta$  を評価する予備検討を行った。結果として、グリップやブレーキに対応するタイヤゴム材料の  $\tan \delta$  を直接的に評価できることが明らかになった。これらの検討結果から、今後実施する大規模なシミュレーション結果と現実の実験結果との対応付けによって、ファイ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。

なお、今年度の研究では、新しい計算機への対応に遅れたこと、実質的にプリ処理に必要な計算リソースの大幅な不足により初期配置の準備が大幅に遅れたことなどで、地球シミュレータでの大規模計算の着手が大幅に遅れた。この教訓から、規模を大きくする際には、プリポストのコードや計算環境の整備が欠かせないことが教訓となった。現在、プリポスト処理のために、SINET 上にある北海道大学などの大学の計算機と地球シミュレータを連携させて利用しており、今後の HPCI(ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ)の発展によって、より効率的に利用できるようになることを期待している。

## 8. 今後の計画

今後は、フィラーが混在した系の粗視化分子動力学シミュレーションで、グリップやブレーキ領域の周波数に対応した粘弾性特性、特に  $\tan \delta$ （設計指標）を評価できることに目処がついたことから、タイヤゴムに配合される代表的なナノ粒子であるカーボンブラックとシリカナノ粒子の粘弾性挙動の差異と、分子レベルでの挙動・メカニズムの差異を明らかにしたい。これらの研究と並行して、中性子（ポリマー）・放射光（ナノ粒子）を用いて、分子レベルでの構造やダイナミクスの情報取得を行い、その結果をシミュレーションと比較することで、変形速度の違いによる高分子挙動の詳細な差異について解明する研究も進行中である。最終的には、大規模な粗視化 MD シミュレーションにより、フィラー形状や立体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3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>。

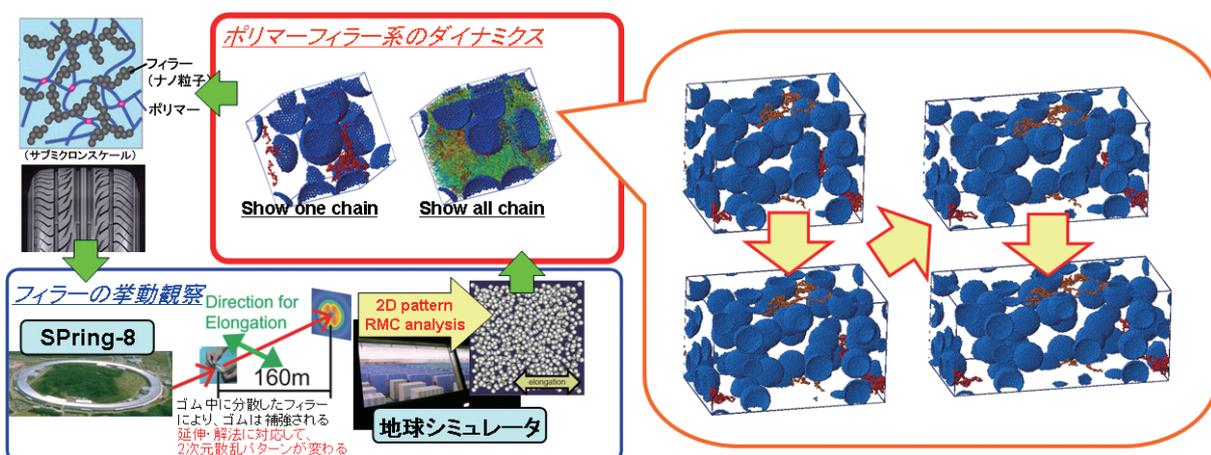


図3 SPring-8 実験とシミュレーションのタイヤ開発への活用イメージ

## 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「先端的大規模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 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 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.
- 11) K Hagita, "Simulation Study of Polymer Network Gel Confined and Deformed by Two Parallel Walls" , *Euro. Phys. J. Special Topics*, (2010) submitted.