

# 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

## 主著者 岸本 浩通<sup>\*1</sup>

多田 俊生<sup>\*1</sup>、尾藤 容正<sup>\*1</sup>、上野 真一<sup>\*1</sup>、白石 正貴<sup>\*1</sup>、数納 広哉<sup>\*2</sup>、上原 均<sup>\*2</sup>、福井 義成<sup>\*2</sup>、  
岩沢 美佐子<sup>\*2</sup>、新宮 哲<sup>\*2</sup>、大宮 学<sup>\*3</sup>、高野 宏<sup>\*4</sup>、土井 正男<sup>\*5</sup>、森田 裕史<sup>\*6</sup>、萩田 克美<sup>\*7</sup>

\* 1 住友ゴム工業株式会社

\* 2 独立行政法人海洋研究開発機構

\* 3 北海道大学 情報基盤センター

\* 4 慶應義塾大学 理工学部 物理学科

\* 5 東京大学大学院 工学系研究科 物理工学専攻

\* 6 産業技術総合研究所

\* 7 防衛大学校 応用物理学科

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 22 年 4 月 1 日～平成 23 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と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の関係を明らかにするためには、ナノからマイクロメートルスケールにわたる幅広いレンジで観測したフィラーの凝集構造情報に基づき、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。これまで、地球シミュレータを用いて、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によって、フィラーの空間分布（凝集構造）の情報を得る手法を検討してきた。また、タイヤ用ゴム材料の粗視化分子動力学シミュレーション技法も検討し、平成 21 年度の研究では、32 個のフィラーを含む系について、正弦波の周期的変形を与えたときの応力の応答から位相遅れ  $\delta$  を求め、タイヤ用ゴム材料の設計指標としても使われる  $\tan\delta$  が概ね評価できることを明らかにした。平成 22 年度は、タイヤゴム材料で用いられるシリカナノ粒子とカーボンブラックのフィラーにおいて、Wet グリップ性能が異なるメカニズムを解明することを目的として、32 個のフィラーを含む系に対して、フィラー表面とポリマーとの間の相互作用の違いに応じた  $\tan\delta$  の周波数依存性を評価した。

キーワード： 粗視化分子動力学法、ポリマー・フィラー系、タイヤ用ゴム材料

## 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材料の場合、強度上昇により耐久性や耐摩耗性が増大する。また、一般に、ヒステリシスロスを増大させると、Wet グリップ性能を向上させ車の安全性を向上させることができるが、一方で、燃費性能を低下させてしまう。車の燃費に対するタイヤの寄与は約 20%程度といわれており、近年の世界的な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。ヒステリシスロスが Wet グリップ性能及び燃費性能を支配する因子なので、これら性能を両立する技術を開発するためには、フィラー充填による『補強効果の起源』を分子レベルで明らかにする必要がある。

本プロジェクトでは、大学等との共同研究で、タイヤ用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 で観測したフィラーの動きの逆空間情報を実空間情報に再構築する方法や、タイヤ用ゴム材料の粗視化 MD 模型について検討してきた。それらの検討結果を踏まえ、Wet グリップ性能を向上するポリマーの構造やフィラー表面特性、メカニズムを調べるために、Wet グリップの設計指標となる動的粘弾性特性 ( $\tan \delta$ ) を、Wet グリップの周波数領域に対応した粗視化 MD シミュレーションで系統的に調べている。

従来、タイヤの Wet グリップ性能を向上させるためには、カーボンブラックなどのフィラーが使われてきた。近年、フィラーとして、シリカ粒子を用いると、カーボンブラックと比較して転がり抵抗を下げつつも、転がり抵抗と背反関係にある Wet グリップ性能を向上させることが可能であるため、フィラーとしてシリカ粒子を配合することが一般的になってきた。

これまでの実験から、カーボンブラックとシリカ粒子は、表面構造や化学的性質が大きく異なることが知られている（詳細は次章を参照）。しかしながら、シリカ粒子の配合により、転がり抵抗と Wet グリップ性能が両立できるメカニズムについては、明らかになっていない。そこで、我々は、フィラーの表面構造やカップリング剤（ポリマーとシリカ粒子を共有結合で繋げる薬剤）による結合の有無などの物理的な特性が、フィラー・ポリマー間の相互作用に影響を与え、その結果、補強効果や動的粘弾性特性に影響を及ぼすメカニズムが存在していると予想した。

本年度の研究では、フィラー・ポリマー間の相互作用が異なる場合の動的粘弾性特性の差異と、分子レベルでの挙動の関係を明らかにすることを目的として、粗視化 MD シミュレーションを行った。フィラー表面とポリマーとの結合の有無の効果については平成 22 年度中に計算を実施できなかったが、フィラー・ポリマー間の表面相互作用のみを変えた 2 種類のモデル間で  $\tan \delta$  の周波数依存性に違いが生じることを確認した。この事から、フィラー・ポリマーの相互作用がフィラー充填ゴムの粘弾性に影響する事を見出した。今後、フィラー表面におけるポリマーとの結合の効果や、分子レベルでの挙動の詳細については、すでに計算したシミュレーション結果を分析することで、詳しく調べる予定である。

## 2. 研究背景

タイヤ用ゴム材料の『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結果から、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、分子レベルでの『補強効果』と構造の関係は未だよく分かっていない。フィラーの凝集構造を調べるために、平成17年度、18年度の文部科学省 戦略活用プログラムのもとで、高輝度、高分解能である 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マイクロメートル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) を実施した結果、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>1)</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パース・モンテカルロ法を開発した<sup>2,3)</sup>。一軸伸長時における各ひずみの 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を比較するために、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1億メッシュ規模) 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>4)</sup>。

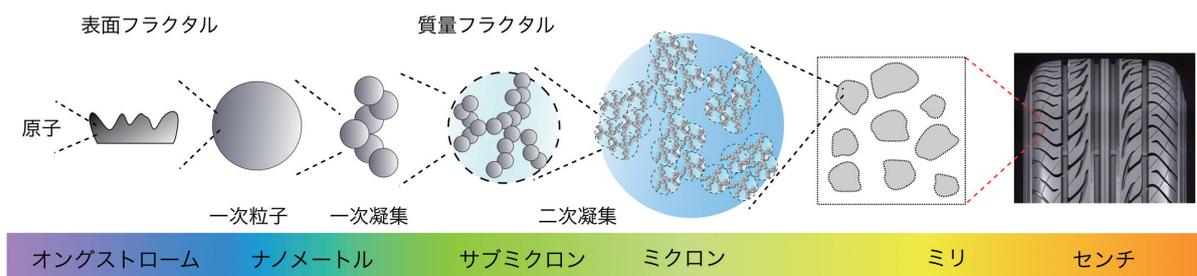


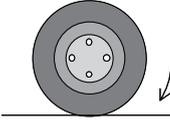
図1 ゴム中の階層的なフィラー凝集構造のモデル図

より詳細にフィラー構造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、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 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によ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) の分子運動に対する影響、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19～21年度は、文部科学省先端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、タイヤ用ゴム材料の粗視化モデルと、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検討を行った。この粗視化モデルでは、高分子鎖の粗視化モデルとして広く用いられている Kremer-Grest 模型<sup>5)</sup>をベースとして、タイヤ用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することを、最も重要なポイントとした。予備計算では、実験で得られる応力ひずみ曲線の特徴的な振る舞いが実験と概ね一致し、実際のタイヤ用ゴム材料の設計指標となる動的粘弾性特性  $\tan \delta$  の値を分子シミュレーションで評価できることを明らかにした。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、これまでに開発したタイヤ用ゴム材料の粗視化模型とプログラムコード<sup>6)</sup>を用いて、タイヤ用ゴム材料の粘弾性特性の一つである  $\tan\delta$  の実験結果との比較を目指し、フィラー表面相互作用が引力的な場合と斥力的な場合で  $\tan\delta$  の挙動がどのように変化するかについて調べた。

タイヤの開発フェーズにおいて、タイヤの試作にかかる工数と期間を短縮するために、燃費及びWetグリップ性能は、タイヤを構成するゴム組成物の粘弾性特性で評価している。タイヤの燃費性能は、転動時にタイヤが接地面で受ける圧縮、開放の繰り返し変形で生じるゴムの発熱に起因する。この繰り返し変形の周波数は、時速80km/hで走行した場合、

表1 燃費とウェットグリップ性能の周波数帯

	燃費	ウェットグリップ
		
	転動による圧縮・開放	路面の凹凸上の滑り
周波数	10-10 <sup>2</sup> Hz	10 <sup>4</sup> ~10 <sup>6</sup> Hz

10Hz程度になると考えられている(表1)。また、Wetグリップ性能も、タイヤ表面のゴムが接地面に於て路面から受ける振動の繰り返し変形で発熱として失うヒステリシスロスと関係する事が知られている。路面を時速80km/hで滑った時の路面の粗さに起因した周波数帯はおおよそ10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup>Hzと考えられており、様々な路面や走行環境に対するタイヤゴム材料開発にはこの周波数領域を検討することが経験的に有効であると考えられている(表1)。一般的なタイヤの開発においては、Wetグリップ性能も燃費と同様にゴム組成物の  $\tan\delta$  という量で評価されている。燃費性能を向上するためには、ゴムの変形による発熱を小さくする必要があり、Wetグリップ性能を向上するためには、発熱などによるエネルギーの散逸を大きくする必要があり、燃費特性を向上するためには、タイヤを構成するゴム組成物の  $\tan\delta$  を小さく、Wetグリップ性能を向上するためには  $\tan\delta$  を大きくする必要があり、燃費とWetグリップ性能は背反関係にある。ゴム組成物の動的粘弾性特性はフィラー、ポリマー、及びこれらの界面の性質によって決まる。従来の材料開発では、フィラーの形状特性や、ポリマー材料の種類を変化させて燃費とWetグリップの性能の両立を試みていた。ポリマー材料の種類を変え、ガラス転移温度を調整する検討指針では、図2の  $\tan\delta$  の周波数依存性曲線が水平方向へシフトさせる

だけなので、燃費とWetグリップ性能の両立を図るのは難しかった。そこで、近年では、フィラーの形状特性の調整に加えて、フィラーとポリマーの界面に着目した材料開発が行われている。カーボンブラック充填ゴムに対して、フィラーをシリカ粒子に変えると10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup>Hzの  $\tan\delta$  は高くなり、且つ10Hzの  $\tan\delta$  は低くなるという事実(図2)が知られており、実開発でも利用されている。図2をよく観察すると、シリカ粒子の場合とカーボンブラックの場合で、転移領域の  $\tan\delta$  の傾きが大きく異なっ

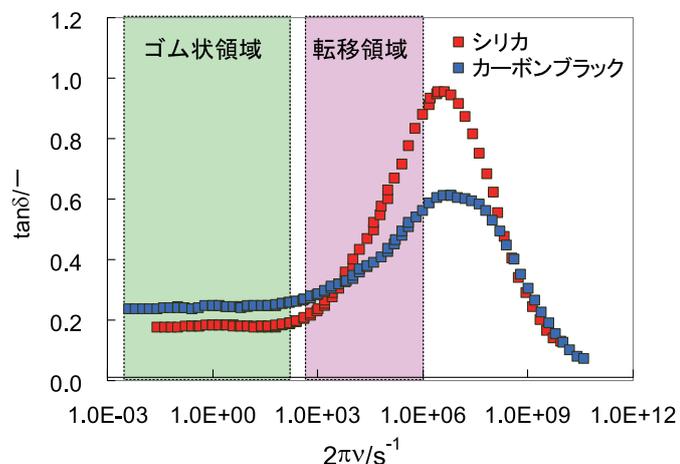


図2 シリカ粒子とカーボンブラックの  $\tan\delta$

ていることがわかる。シリカ粒子をフィラーとして用いた場合に、カップリング剤を調整することで、この傾きを制御できることが知られている。高分子物理学の近年の研究成果等に基づけば、 $\tan \delta$  の周波数特性が大きく変わるのは、フィラーの形状特性やフィラーとポリマーの界面の性質による分子レベルの挙動への影響のためであると考えられている。即ち、フィラーの形状特性やフィラーとポリマーの界面の性質に着目した材料開発を行うことで、燃費と Wet グリップの両性能を両立させることは可能である。燃費性能とグリップ性能に関係する周波数領域は 3 桁以上異なっており、工業的な実用の場でも、制御することが可能であると考えている。ただし、現状の実験的研究や開発現場では 2 つの周波数領域に対して経験則に基づいた議論をしているのみであり、今後、実験やシミュレーションを駆使して周波数依存性について検証していく必要がある。

高分子物理学の視点では、カーボンブラックとシリカ粒子の違いは表面のポリマーとの相互作用の様式が異なっていると近似的に見なすことができる。カーボンブラックの場合はポリマーとフィラーの間が引力的で、シリカ粒子の場合はポリマーとフィラーの間が斥力的で、かつ、カップリング剤の影響でポリマーとフィラーの間に結合を有している特徴がある。これらの化学的な詳細によらない物理的な構造モデルがメカニズムとなって、性能差を生み出している可能性がある。このことから、フィラーとポリマーとの相互作用の様式を調整すれば燃費と Wet グリップを両立するゴム組成物が開発できると考えている。

まとめると、粗視化 MD 法で検討可能な時間周波数領域である転移領域における  $\tan \delta$  の振る舞いについて、実験結果によると、カーボンブラックとシリカ粒子では、 $\tan \delta$  の周波数依存性のグラフでの傾きが大きく異なることがわかる。平成 21 年度の検討で、粗視化 MD 法で  $\tan \delta$  の値の算出が可能になったことから、平成 22 年度の計算では、カーボンブラックとシリカ粒子の特性に応じたフィラー表面での相互作用様式を変えたモデルで、 $\tan \delta$  の周波数依存性の傾きがどのようになるかを明らかにする目標を設定した。

### 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 MD 法である。この方法は、化学的な詳細を無視したバネビーズ模型であり、高分子物理分野でよく使われている。高分子を、排除体積効果を考慮した粒子（ビーズ）と高分子のつながりを伸びきらないバネで表現している。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 Langevin 動力学を考える。本研究で使用したパラメータは、これまでと同じ、標準的なものを用いた<sup>6)</sup>。

#### 3.2 タイヤ用ゴム材料の粗視化模型

タイヤ用ゴム材料の粗視化模型としては、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使用した。本研究では、周期境界条件の一辺の長さは約 66nm、粒子数は約 100 万粒子とした。

タイヤ用ゴム材料で用いられるポリイソプレンやスチレン・ブタジエン共重合体 (SBR) は、実用

に足る耐摩耗性能や燃費性能を満足するために分子量 10 万以上のものが使われる。Kremer-Grest の論文<sup>5)</sup>に示された現実の材料とシミュレーションパラメータの対応関係を用いると、高分子溶融体のからみ点間分子量(Me)とからみ合い長(Ne)から Kremer-Grest 模型(バネ・ビーズ模型)の粒子1個の重さが、チューブ半径  $d_T$  から粒子1個の直径がそれぞれ推定できる。Kremer-Grest の論文<sup>5)</sup>によれば、ポリイソプレンの場合  $Me = 4100$ ,  $d_{T(PI)} = 5.1\text{nm}$  であり、数密度 0.85 の Kremer-Grest 模型の場合  $Ne = 35$ ,  $d_{T(KG)} = 7.7$  であることから、Kremer-Grest 模型の粒子1個の重さは  $Me/Ne \approx 117$ , 粒子1個の直径は  $d_{T(PI)}/d_{T(KG)} = 0.66\text{nm}$  と推定される。この関係から、約 10 万分子量のポリイソプレンは、1,000 粒子程度の Kremer-Grest 模型(バネ・ビーズ模型)に対応すると考えられる。本研究では、 $N = 1024$  粒子の Kremer-Grest 模型を高分子の主鎖とした。系の大きさは、 $N = 1024$  の主鎖を用いたことから、高分子が、周期境界条件による自分自身の像と接触することがないように大きな周期境界条件を利用する必要があるため、本計算では約 66nm とした。

タイヤ用ゴム材料では、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ことが経験的に知られている。本研究では、多くのフィラーを扱いつつ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 とした。フィラーの表面構造や球形からの形状のずれについては実際の物作りでは十分に制御できない項目なので、ここでは、平均的な描像である球形とした。計算時間を減らすために、なるべく少ない数の粒子で球形を再現できるように、フィラーは、対称性の高い正 20 面体フラレン構造を用い、フィラーの中心とフラレン構造を構成する粒子との間に、調和バネを設定し、一定の半径を保つようモデルを用いた。Kremer-Grest 模型と同じ粒子とボンドを用いる場合、直径 15nm のフラレン構造は、 $C_{1280}$  を用いればよい。タイヤ用ゴム材料においては、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。

タイヤ用ゴム材料においては、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が、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。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して知られている。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、架橋の数密度を考慮し、架橋が局在しないモデルとした。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。

### 3.3 フィラー表面での相互作用様式モデル化

タイヤ用ゴム材料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。さまざまな実験事実によれば、ポリマーとフィラーの間の相互作用は、フィラーの表面構造や化学的な性質によって変化する。最も基本的な性質の分け目は、フィラーとポリマーの相互作用が引力的か斥力的かという点である。本研究では、まずは、フィラーとポリマーの結合が無く、フィラーとポリマーの相互作用を引力にした「表面引力モデル」と、斥力にした「表面斥力モデル」について検討した。実際のタイヤゴム材料に用いるシリカ充填ゴム材料の特徴を捉えたフィラーとポリマーの間に結合がある場合の影響を調べるために、フィラーとポリマーの相互作用が斥力であ

り、ポリマーとフィラーが結合している「表面グラフトモデル」についても検討することとした。これらの「表面斥力」、「表面引力」及び「表面グラフトモデル」はそれぞれカーボンブラック、シリカ粒子及び、カップリング剤でポリマーと結合したシリカ粒子をフィラーとして配合した系の特徴を表現していると考えている。

### 3.4 動的粘弾性特性の評価方法

タイヤ用ゴム材料のヒステリシスロスに関する設計指標である  $\tan \delta$  を評価するために周期的な変形を加える実験との対応を検討した。粘弾性の理論によれば、正弦波の周期的な変形(ひずみ)  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(2\pi\nu t)$  を与えたときに、応答する応力の時間変化  $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(2\pi\nu t + \delta)$  から、位相遅れ  $\delta$  を評価することができる(図3参照)。ここでは、x方向に周期的に伸長・開放させた場合を考えており、応力は  $\sigma(t) = \sigma_{xx}(t) + (\sigma_{yy}(t) + \sigma_{zz}(t))/2$  の関係から計算される。

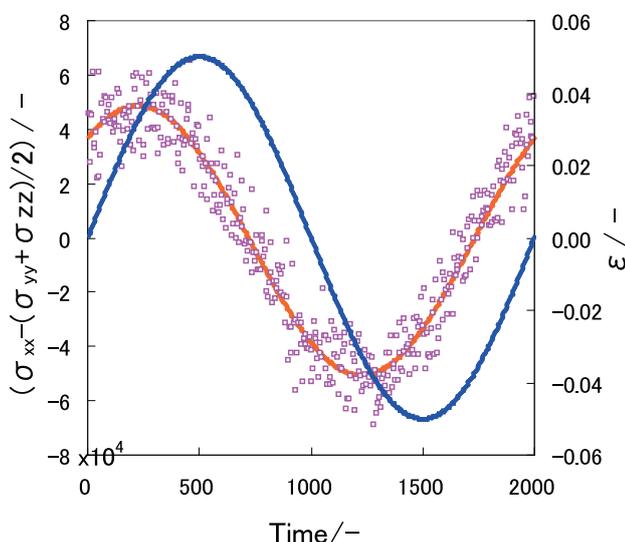


図3. 周期的変形下の応力の時間変化と位相遅れ  $\delta$   
(表面引力モデル；歪み振幅5%)

本研究では、理論に従い、タイヤゴム材料の  $\tan \delta$  挙動の評価実験と同様に周期的な伸長変形を与えるシミュレーションを行った。シミュレーションで求めた応力の時間変化から、位相遅れ  $\delta$  を求め  $\tan \delta$  を計算した。周期的な変形シミュレーションの条件は、昨年度の検討に基づき、換算周波数は、5MHz を中心とし、ひずみ振幅は5%を用い、繰り返し回数は10周期とした。ここで、換算周波数は、ポリイソプレンと Kremer-Grest 模型の対応関係から評価した時定数を単位として換算したものであり、あくまでも参考的な値であることに注意しておく。

## 4. フィラー表面相互作用が異なる場合の動的粘弾性特性の評価

### 4.1 ひずみ振幅依存性の確認

タイヤゴム材料の  $\tan \delta$  は、多くの場合、応力の値がひずみ振幅の大きさに比例する線形粘弾性を示すひずみ領域で測定される。分子動力学法で応力の評価を行う場合、ひずみ振幅が小さいほど応力の S/N 比が低いので、十分な統計量を得るために必要なシミュレーション時間が長くなる。もし、大

きなひずみ振幅を用いても  $\tan \delta$  のひずみ振幅依存性が無視できれば、短いシミュレーション時間で有意な評価値を得ることができる。実験では、歪み振幅が 1% よりも小さい値を用いているが、シミュレーションでは多数の統計を取ることが難しいので、本研究ではひずみ振幅を 5% とした。比較的大きなひずみ振幅 5% を用いた場合の影響を確かめるために、ひずみ振幅が 1% と 5% の場合を比較し、線形の範囲から大きくずれていないかどうか確かめた。10 周期分の応力のデータに対して最小二乗法で求めた応力の振幅は、ひずみ振幅 1% と 5% に対し、それぞれ  $1.06 \times 10^4$ 、 $4.96 \times 10^4$  となり、位相差  $\delta$  は、1.15、1.16 であった。ひずみ振幅を 5 倍にすると応力の振幅が 4.68 倍と、約 5 倍になり、位相差  $\delta$  値もほぼ同じ値であったことから、線形領域であることが期待できる。これらの確認を踏まえて、本研究では、ひずみ振幅を 5% として評価することとした。

#### 4.2 動的粘弾性特性指標 $\tan \delta$ の周波数依存性

周期的な変形の換算周波数が 2MHz、5MHz、10MHz の場合について、表面引力モデルと表面斥力モデルの  $\tan \delta$  を評価した結果を図 4 に示す。図 4 から表面斥力モデルの方が表面引力モデルより  $\tan \delta$  の周波数依存性の傾きが大きいことが分かる。図 2 の結果から、 $\tan \delta$  が周波数の増加に伴い増加していることから、得られた  $\tan \delta$  の挙動は、転移領域付近の挙動を表していると考えられる。「表面斥力モデル」と「表面引力モデル」の  $\tan \delta$  の周波数依存性の傾きの違いが、図 2 の実験結果と整合しており、用いたタイヤゴム材料の粗視化模型が現実を反映していることが期待される。各周波数において実験とシミュレーションの時空間スケールの対応関係が取れているのであれば、 $\tan \delta$  の大小関係や交差する挙動を現実として再現できているものと見なすことが可能である。しかしながら、現時点では、シリカ粒子とカーボンブラックのモデルについて、実験との対応関係を議論できるほど、相互作用などのパラメータについて合わせ込むための検討をしていない。今後、相互作用パラメータの合わせ込み検討を行うと共に、実験における温度軸、周波数軸との対応関係を合わせることが出来れば、定量的な議論が可能になると期待される。

「表面グラフトモデル」は、平成 22 年度に実施予定として申請していたが、作業の遅れから、シミュレーションを平成 22 年度中に実施することが出来なかった。したがって、平成 23 年度中に「表面グラフトモデル」の計算を行い、グラフト鎖の影響が  $\tan \delta$  に及ぼす影響を明らかにするとともに、そのメカニズムについても検討する予定である。今後、系統的に表面相互作用の強さや形式を変えた計算を行い、実験との対応関係を調べることでシミュレーションを用いた材料設計の可能性を検討していく。

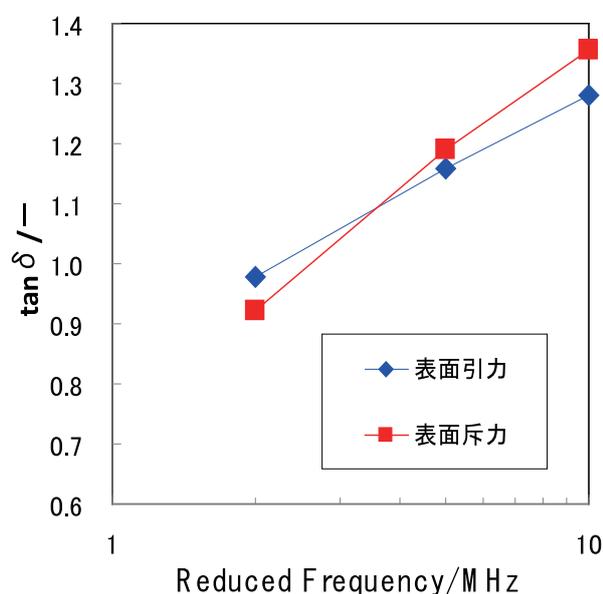


図 4  $\tan \delta$  の周波数依存

### 4.3 シミュレーション結果の可視化

粗視化 MD 計算は、 $\tan \delta$  や応力など、マクロな物理量を求めるだけでなく、実験で測定することが困難な分子鎖の伸びや配向、運動性などの微視的な観察を行うことを可能にし、マクロな物理量が発現するメカニズムを深く理解する手助けとなると考えている。例えば、フィラーとポリマーが結合することで力学特性が変化するメカニズムを、フィラー周囲のポリマーの運動性やグラフト部分のボンド長などを「表面グラフトモデル」と「表面斥力モデル」についてそれぞれを可視化し比較することで、分子レベルの挙動の一部を理解することができると期待している。粗視化 MD シミュレーションの結果である分子レベルでの挙動を実験研究者と共有することで新材料開発に繋がるアイデアが出てくるとも期待される。図5に AVS/Express を用いて、「表面グラフトモデル」の予備計算の結果を可視化した結果を示す。サイバネットシステム株式会社の協力の下、AVS/Express の機能を利用することで、シミュレーションモデルの俯瞰図から分子鎖レベルまでの可視化をシームレスに実行する枠組みを構築した。今後、分子レベルの特徴的な振る舞いを大規模な系から抽出する方法を検討するとともに、微視的な挙動がマクロ物性に影響を及ぼすメカニズムを調べていく。

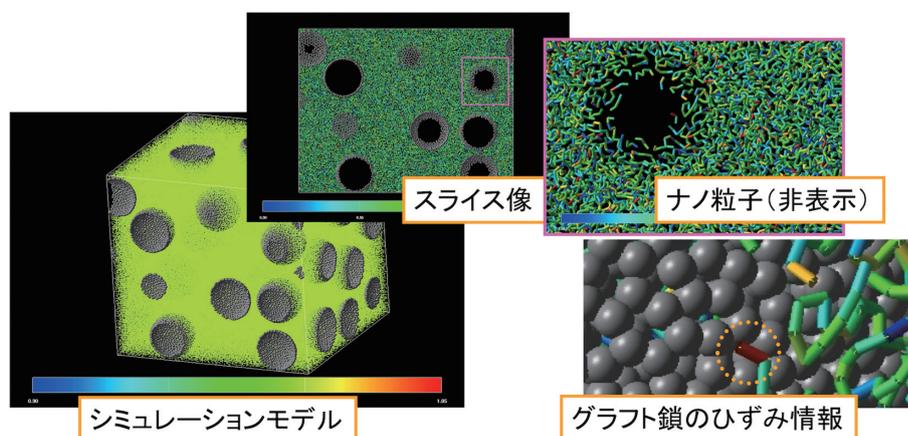


図5 表面グラフトモデルの可視化

## 5. まとめ

タイヤ用ゴム材料に使用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粒子の特徴を表現した大規模粗視化モデルを用いて周期的な伸長変形シミュレーションを行い、タイヤ用ゴム材料のヒステリシスロスに関連する設計指標  $\tan \delta$  の評価を行った。その結果、「表面斥力モデル」の方が「表面引力モデル」より  $\tan \delta$  の周波数依存性の傾きが大きくなり、実験で見られる特徴を再現していることが分かった。

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が高まり、タイヤ用ゴム材料の新材料開発への貢献が期待できる成果となった。このような計算技法の積み重ねにより、タイヤ用ゴム材料関連業界をはじめ高分子材料分野における粗視化 MD 計算の活用した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

今後は、表面相互作用の強さや形式を系統的に変えた計算を行うとともに、シミュレーションで想定している系を再現した実験を系統的に実施し、実験とシミュレーションとの対応関係を詳しく調べ、シミュレーションを用いた材料設計の可能性を検討していく。また、変形による発熱の大きさは、理論的には、ゴム組成物の試験片に周期的な変形を加えたときの損失弾性率( $E''$ )で記述できる。これまで、貯蔵弾性率 $E'$ との比 $\tan \delta (=E''/E')$ を用いてきたが、近年、多数のゴム材料が用いられているタイヤ製品の複合的な材料選択の検討開発の現場では、 $\tan \delta$ よりも詳細な $E'$ と $E''$ の値が重視されつつある。そのため、粗視化分子シミュレーションでも直接 $E'$ と $E''$ を評価したいというニーズがある。実際にシミュレーションで $E'$ と $E''$ を評価するためには、モデルのパラメータの変更が必要となる。簡単に言えば、いま、計算量軽減と簡単化のために、ポリマー間を斥力として扱っている所を、引力に変えなければならない。この変更は、材料との対応関係の修正にとどまらず、系が示す物理が変わり、これまでの膨大な知見の多くを見直し検証する必要性が誘起される。今後、引力に変更した場合のシミュレーション結果の理解のために、見直し検証のシミュレーション研究を行いつつ、前進させなければならない。最終的には、粗視化 MD シミュレーションは、フィラーの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の変化に関する微視的な観察など、従来の実験だけでは分かりにくい複雑な現象や物理を理解するのに有用であり、メカニズムの解明を踏まえた材料開発を目指したいと考えている。

## 謝辞

大規模粗視化 MD 法の超並列コード、初期配置及び可視化技法は、本研究の大学側参加者が実施している学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点 (JHPCN) 研究「粗視化分子動力学法による高分子系シミュレーション基盤の計算機科学的な高度化検討」の検討成果を一部利用しており感謝致します。また、フィラー配置については、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の成果を一部用いており、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 梅咲主席研究員に感謝致します。

## 参考文献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) 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.

- 4) 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).
- 5) K. Kremer and G. S. Grest, “Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation” , J. Chem. Phys., 92 (1990) 5057-5086.
- 6) 萩田, 岸本他 : 「平成 21 年度地球シミュレータ産業利用プログラム」 利用成果報告書 ,(2010) 39-48.