

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

若林 昇 住友ゴム工業株式会社

著者

若林 昇^{*1}、多田 俊生^{*1}、尾藤 容正^{*1}、数納 広哉^{*2}、岩沢 美佐子^{*2}、新宮 哲^{*2}、
森田 裕史^{*3}、萩田 克美^{*4}

* 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 独立行政法人産業技術総合研究所

* 4 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 23 年 4 月 1 日～平成 24 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、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と、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の組み合わせを検討してきた。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、フィラーの空間分布（凝集構造）の情報を得る研究を受け、平成 21 年度に、32 個のフィラーを含む系の粗視化分子動力学法シミュレーションを行い、正弦波の周期的変形を与えたときの応力の応答の位相遅れ δ から、タイヤ用ゴム材料の設計指標としても使われる $\tan \delta$ を評価した。平成 22 年度は、タイヤゴム材料で用いられるシリカ粒子とカーボンブラックのフィラーをモデル化した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。平成 23 年度は、実際にフィラー表面にカップリング剤で結合する本数の面密度を材料実験から評価し、そのパラメータを用いて、フィラー表面にカップリング剤で結合したポリマーの数が $\tan \delta$ の周波数依存性に与える影響を評価した。結果、フィラー表面にカップリング剤で結合したポリマーの本数が増えると、 $\tan \delta$ の周波数依存性の傾きが大きくなるという傾向が得られた。

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。ヒステリシスロスは Wet グリップ性能及び燃費性能を支配する因子なので、これらの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、及びヒステリシスロスの発現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（ナノ粒子）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）によるフィラー・ポリマー間の結合の有無などの構造的な違いが、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。

昨年度の研究では、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・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。このことから、フィラー・ポリマー間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。昨年度の計算では、作業の遅れから、フィラー・ポリマー間の結合の有無の効果について検討できなかったため、今年度実施した。今年度は、材料実験からフィラー表面に結合している鎖の本数を評価し、その結果（パラメータ）を反映させたシミュレーションを実施した。

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¹⁾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・モンテカルロ法を開発した^{2,3)}。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』に関する有用な情報が得られた⁴⁾。

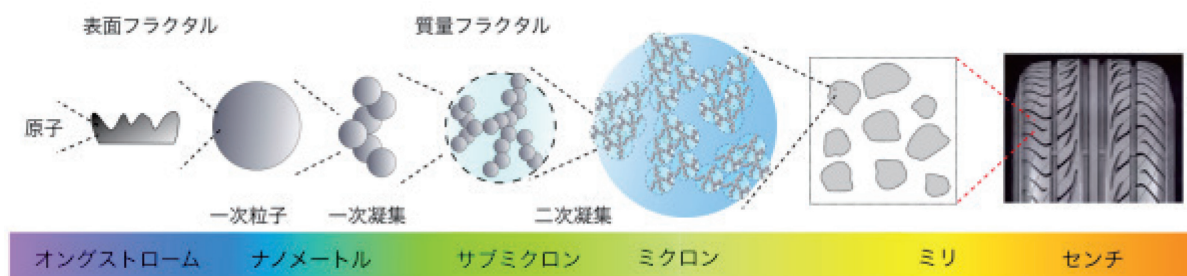


図1 ゴム中の階層的なフィラー凝集構造のモデル図

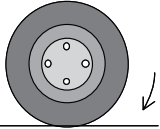

より詳細にフィラー構造やゴム分子まで考慮した分子レベルでの複雑な物性発現機構を解明するには、フィラーの構造情報とあわせて、ゴムを再現した高分子の粗視化 MD シミュレーションが必要である。また、このような大規模な粗視化 MD 法を使えば、フィラー形状やそれらの立体的な配置の違いによるゴム分子の挙動への影響、架橋点の役割やその分布の違いによる効果、フィラーとゴムの相互作用に応じた摩擦 (吸着や破壊挙動) の分子運動に対する影響など、実験だけではわかりにくい複雑な現象や物理を理解し、将来的に材料開発に直接結びつける次世代デジタルエンジニアリングが可能となる。平成 19 ~ 21 年度は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】及び、先端研究施設共用促進事業「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⁵⁾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。

昨年度までは、タイヤ用ゴム材料の粗視化モデルとプログラムコード⁶⁾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・ポリマー間の相互作用が

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、 10^4 ~ 10^6 Hz 程度と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 10^4 ~ 10^6 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)。

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	10^4 ~ 10^6 Hz	10^4 ~ 10^6 Hz

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る。このように燃費及び 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 10^4 ~ 10^6 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

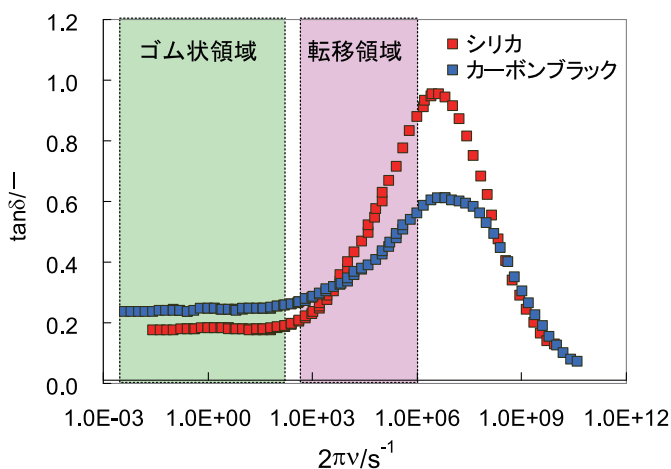


図 2 シリカ粒子とカーボンブラックの $\tan \delta$

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事が必要になる。

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グリップ領域における $\tan \delta$ 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。これまでの取り組みで、粗視化 MD 法で $\tan \delta$ の値の算出が可能になり、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に差異が出ることを明らかにした。今年度は、H21 年度と同じシミュレーション粗視化模型を引き続き使い、フィラー表面に結合するポリマー本数の面密度を実験から評価し、それら評価値や実験では実現が難しいより本数の多い場合の挙動について、仮想実験室としてのシミュレーションを実施し、得られる結果の比較検討を行うこととした。

本年度の課題申請時には、無次元量の $\tan \delta (=E''/E')$ のみならず、変形による発熱の大きさに関係した損失弾性率 (E'') と貯蔵弾性率 (E') を評価する挑戦的な申請を行った。これは、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背景がある。実際にシミュレーションで E' と E'' を評価するためには、モデルの変更が必要となる。シミュレーションを実行する観点から最も重要な点は、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とである。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・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。今年度の4月5月にて、必要な基礎検討や必要な計算時間を評価したところ、とうてい完遂不可能であるとの結果となり、昨年度までの実績などを鑑みて、今回実施した内容への計画の変更を行った。将来、科学研究による基礎固めがなされ、 E'' と E' が評価できるようになると、タイヤゴム材料開発に大きく資する物と考えられる。

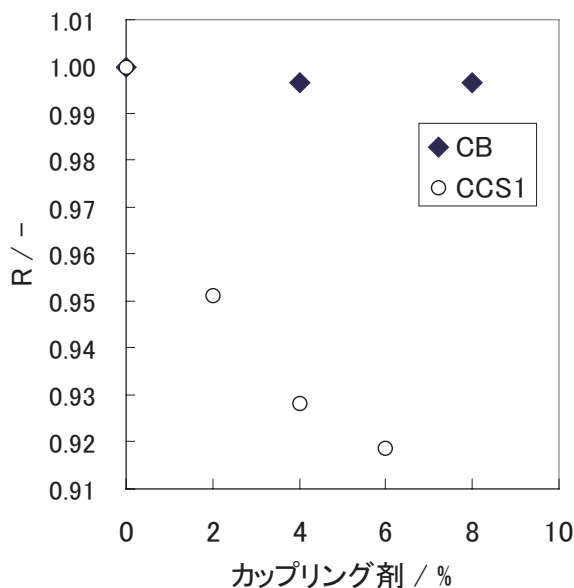
3. タイヤゴム中でカップリング剤によりフィラー表面にグラフトされた鎖の本数の評価実験

3.1 評価実験を行う背景

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発し合う性質を有するため、カップリング剤を介してゴム分

子と結合することで、ゴム中での分散を高め、機能を発現する。シリカをタイヤ用ゴム材料の開発に用いる為には、このカップリング剤を介したゴムとシリカとの結合点（グラフト点）の数のコントロールが重要な因子である事が知られている（図3）。

図3にグラフト点の数が燃費性能の指標として用いられる70°C tan δに与える影響を示す。70°C tan δの値が小さいほど燃費の性能は良いことを示す。図3において、燃費指標に対するカップリング剤濃度の影響に着目する為に、各カップリング剤濃度の70°C tan δをカップリング剤未添加の70°C tan δで規格化した量(R)を用いた。図3において、CB



$$R = \frac{70^{\circ}\text{C tan } \delta}{70^{\circ}\text{C tan } \delta(\text{カップリング剤}0\%)}$$

図3 70°C tan δのシランカップリング剤配合量

たないカーボンブラック配合ゴムでは、Rはカップリング剤の濃度に関係なくほぼ一定の値を示している事に対して、CCS1では、カップリング剤の濃度の増加に伴いRは減少した。カップリング剤濃度が増加すると、シリカとゴム分子の結合点が増え、燃費の指標である70°C tan δが低下する事が分かる。

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阻害反応が起こり、シリカとゴム分子の結合点を増やすのは実験的に困難である。このため、結合点を多くしたときの燃費特性について実験的な検討を行う為には、長時間の期間を要する。産業界での実用開発において、答えの分からない開発を実施する事は、開発のリソースを考えた場合、大きなリスクになる。

そこで、シミュレーションでtan δの周波数依存性を調べ、tan δの傾きが最も大きくなるグラフト点の数を調査し、材料設計の指針を得たいと考えている。本シミュレーションの結果、最大のtan δの傾きを持つゴム材料を開発するためには、現在の製造方法では達成出来ない量のグラフト点が必要であることが明らかになることも想定される。このような場合、ゴム中でシリカとカップリング剤を反応させるのではなく、予めシリカとカップリング剤を反応させる表面修飾シリカという新技術の導入や、表面修飾シリカのシリカとカップリング剤の反応量の決定に本シミュレーションの結果を活用する。

3.2 評価実験の目的

本年度は、シリカのナノ粒子とポリマーの結合点（グラフト点）の数に着目し、グラフト点の数がtan δに及ぼす影響とそのメカニズムを明らかにすることを目的としている。材料開発に繋げることを強く意識し、実験結果と粗視化MD計算の対応を考えながら検討を進める。

そこで、以下に示す実験を行いシリカ粒子表面に結合した平均のポリマーの本数を調べ、その結果

から粗視化 MD 模型でのグラフト点の数を決め、シミュレーションモデルを作成した。

3.3 実験方法

実験は以下の手順で実施した。

- ① カップリング剤の量をシリカ粒子表面の反応点に対して、2, 6, 16, 40% と変えたゴムを練り、試料を作製する。
- ② 作製した試料をテトラヒドロフラン溶媒に浸し、シリカ粒子に結合していないゴムを取り除く。
- ③ シリカ粒子表面に残ったポリマーを高温で燃焼させ燃焼前後の重量からシリカ粒子表面に結合したポリマーの重量を求める。
- ④ シリカ粒子に結合したポリマーの重量とポリマーの平均分子量からシリカ粒子に結合したポリマーの平均本数を求める。

3.4 実験結果

表 2 に実験で求めたシリカ粒子に結合したポリマーの平均の本数に対するカップリング剤の割合の影響を示す。

表 2 シリカ粒子に結合したポリマーの平均本数

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
シリカ粒子表面に結合したポリマー の平均本数	2.2	2.4	2.6	2.8	2.3

表 2 から、カップリング剤の割合がシリカ粒子表面の反応点に対して 0, 2, 6, 16% と増加すると、シリカ粒子に結合したポリマーの本数は、2.2 から 2.8 まで 0.2 ずつ増加した。

カップリング剤の割合を 40% にした場合は、シリカ製ナノ粒子に結合したポリマーの平均本数は逆に減少した。これは、①カップリング剤の量が大幅に増えたためにシリカ粒子のモルフォロジーが変化して反応が起こりにくくなった、②カップリング剤が過剰に存在するため、フィラー近傍の鎖で急激に反応が進み他の鎖との反応が起こりにくくなった、③カップリング剤同士が縮合反応してしまい有効なカップリング剤量が低下した、等の理由が考えられる。

実際のゴム材料でシリカ粒子に結合しているポリマーの平均本数は、使用されるカップリング剤の割合が 16 ~ 40% 程度であることから 2 ~ 3 本程度であることが分かった。この結果に基づき、実験に対応した粗視化 MD 模型としてシリカ粒子とポリマーとの結合点の数が 2 個と 3 個のモデルを用意した。

4. フィラー表面のグラフト鎖の本数が動的粘弾性特性に与える影響の評価

4.1 目的

フィラー表面のグラフト点の数が動的粘弾性の指標である $\tan \delta$ に対する影響を、実験に基づくシミュレーションモデルを用いて評価することを目的とする。本年度は、シミュレーションの統計精度や信頼性を高めるために、かねてより実施を予定していた 256 個のフィラーを含む 800 万粒子の大規模モデル

を使用してシミュレーションを行った。

4.2 系のサイズが統計精度に与える影響

図4に32個のフィラーを含む100万粒子のモデルと256個のフィラーを含む800万粒子のモデルで動的伸長計算を行った場合の応力の値を示す。100万粒子のモデルと800万粒子のモデルでそれぞれfittingを行い（100万粒子：水色、800万粒子：ピンク）、fittingに対する分散を求めた。

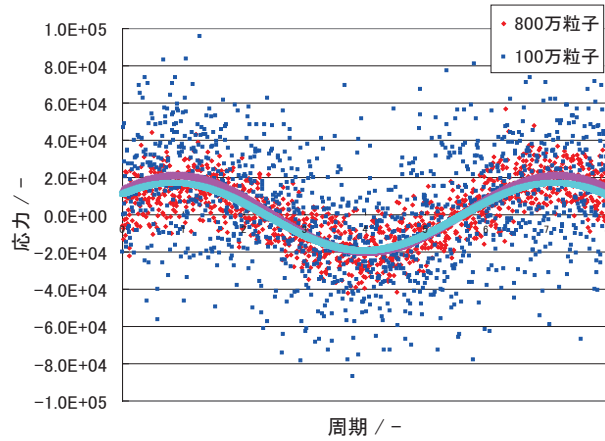


図4 系のサイズが応力に与える影響

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - x_i)^2}{n} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 σ は分散、 X_i はfittingで求めた応力、 x_i はシミュレーションで求めた応力、 n はデータ数である。

結果、800万粒子のモデルでの分散は 1.01×10^8 、100万粒子のモデルでは 7.44×10^8 と800万粒子の分散が100万粒子の1/8倍となっており、妥当な結果が得られた。

4.3 動的粘弾性を評価するのに必要な変形回数の決定

シミュレーションで動的に変形を行う場合、ひずみ=0、応力=0から正弦ひずみが印可されるが、変形開始直後の分子鎖は、正弦ひずみに対して定常的に応答していないため、本来評価すべき定常条件下の応力より小さな値となる（図5で赤丸で囲んだ領域）。このため、動的粘弾性の評価を行うためには、変形開始直後の影響が無い領域でfittingを行う必要がある。そこで、fittingを行う区間をひずみ=0から徐々にずらし、応力の振幅がほぼ一定となる区間を探した。その結果0.20～0.25周期以降になると応力の振幅がほぼ一定になることが分かった（図6）。fitting関数には正弦関数を用いるので、

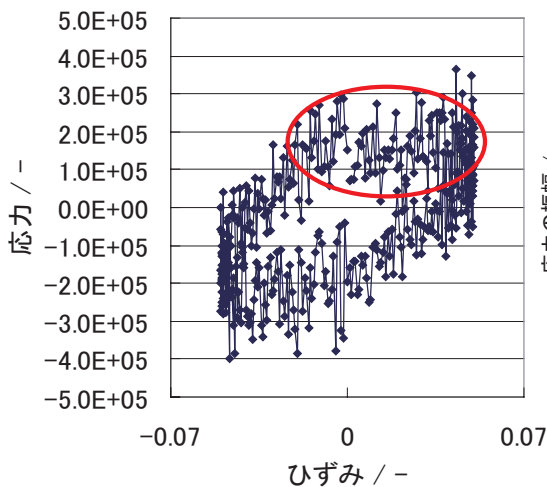


図5 応力-ひずみ曲線の例

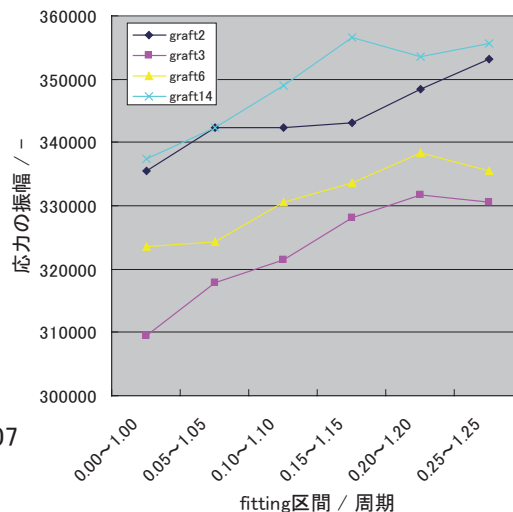


図6 fitting区間を変えた時の応力の振幅の変化

fitting を行う区間は最低でも 1 周期は必要と考えた。このため最低限必要な繰り返し回数は 1.20 周期必要であることが分かった。

4.4 動的粘弾性特性指標 $\tan \delta$ の周波数依存性

H22 年度は、シリカ粒子とカーボンブラックのモデルについて $\tan \delta$ の周波数依存性の変化を調べた。

これまでは、シリカ粒子とカーボンブラックのモデルに対する、実験とシミュレーションとの間の時空間スケールの対応関係が各周波数で十分に取れていなかったため、シミュレーションで求めたシリカ粒子とカーボンブラックの $\tan \delta$ に関して大小関係や周波数依存性の違いを議論することが出来なかった。H23 年度は、ナノ粒子の種類をシリカ粒子に限定し、ポリマーとナノ粒子間の結合点の数のみを変えたシミュレーションを実施し、相対的な評価を行う。モデル間の時空間スケールの違いは特に考慮しなくても検討は可能である。このため、本年度はシミュレーションで求めた $\tan \delta$ の大小関係や周波数依存性の違いに関して相対的に議論を行う。

図 7 に、グラフト点の数を 2, 3, 6, 14 と変えた時の $\tan \delta$ の周波数依存性を示す。グラフト点の数が 2 個、3 個および 6 個のモデルでは $\tan \delta$ の傾きに有意の差が認められなかったが、グラフト点の数が 14 個に増えると傾きが大きくなることが分かった。グラフト点の数が 14 個のモデルは、換算周波数 10MHz で最も $\tan \delta$ が大きくなり、換算周波数 2MHz では最も $\tan \delta$ が小さくなっている。

図 8 に換算周波数 10MHz における、 $\tan \delta$ のグラフト数依存性を示す。図 8 から、グラフト数が 2,3,14 と増加すると $\tan \delta$ が大きくなる傾向が見られ、14 個の時に最大となることが分かった。グラフト点の数が増えるとフィラーやポリマーの運動性が低下し $\tan \delta$ が減少すると予想していたため、この結果は予想外であった。ただし、現時点で、系のサイズが小さいため、結論付けることは出来ない。

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ため、検証が必要である。将来、大きな系に対する計算で真相が明らかにされることを期待する。

また、グラフト点が 6 個の時に、 $\tan \delta$ が減少していることから、グラフト点の数が 3 個～ 14 個の

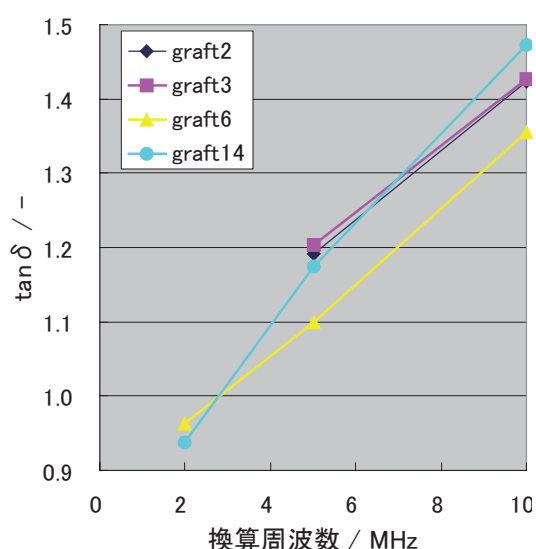


図 7 グラフト点の数を変えた時の $\tan \delta$ の周波数依存性

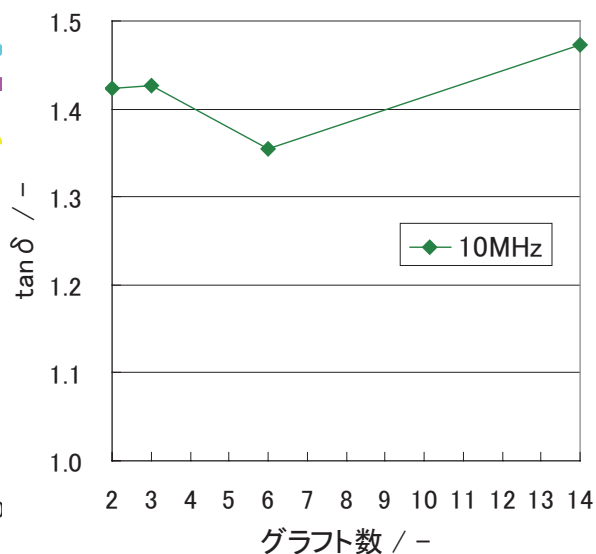


図 8 換算周波数 10MHz における $\tan \delta$ のグラフト点の数に対する依存性

間に $\tan \delta$ が極小となるグラフト点の数が存在するかのように見える。現時点では、この減少が真実なのか、誤差なのかを判断することはできないが、このような結果は、シミュレーションの更なる大規模化・高精度化だけでなく、新たな実験を考える上でのモチベーションになると考えてられる。

5. まとめ

H19 年度に高分子系の粗視化 MD 法の超並列コードの開発を開始し、H20 年度にスケールの対応関係を考慮したタイヤゴム材料の粗視化モデルの構築、H21～H22 年度にヒステリシスロスの設計指標である $\tan \delta$ の評価手法を開発することで、タイヤゴム材料の設計指針を大規模粗視化 MD を用いて評価する基盤固めを行ってきた。さらに、本年度は、実験でシリカにグラフトしたポリマーの数を評価し、その結果に基づいたシミュレーションモデルを構築することで、最適なグラフト点の数を設計するための手法開発に取り組むことができた。結果として、グラフト点の数が増加すると $\tan \delta$ の傾きが大きくなるという、予備的な結果を得ることができた。将来的には、計算の信頼性を大きく高めることができれば、グラフト点の位置や分布に関する影響も考慮した材料設計が可能になると考えている。

現時点では、十分な検証は出来ていないため、今回得られた現象が誤差によるものなのか、真実なのかを判断することは出来ない。しかし、今後新たな実験を考える上でのモチベーションを生み出すものになると考えている。

6. 今後

タイヤラベリング制度の導入により、タイヤ業界では、研究開発競争がますます激化している。住友ゴム工業としては、開発競争に勝ち抜くために、積極的に粗視化 MD 法をタイヤ材料の開発へ適用することを検討してきた。その中で、住友ゴム工業としては、大学・産総研と共同で粘弾性特性評価等を行ってきた。結果として、シリカやカーボンといったフィラーの特徴をモデル化し、その動的粘弾性特性を評価することで、いくつかの方向性と課題が明らかになった。これまでの検討結果から、実際の高性能タイヤに用いる材料の開発の方向性を見出す事ができたので、今年度で本共同研究の活動は一旦、終了することとした。このような研究の取り組みは、大学や公的研究機関で研究が進められ、基礎が固められた後、将来再びタイヤ開発の研究手段として、積極的に活用していくことを期待している。これまでの地球シミュレータの6年間の取り組みを通し、SPring-8でのタイヤゴム中のフィラーのモルフォロジー（3次元配置）の評価や、粗視化 MD 法によるタイヤゴム材料等の機械的性質の評価は多く業界に知られ、各社が検討を開始するところとなり、計算機シミュレーション分野を中心に科学技術の進展として、大きな波及効果があったと言える。

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、大学等の共同研究者ら（防衛大 萩田講師、北大 大宮教授、産総研 森田主任研究員、慶大 高野教授、東大 土井教授等）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。

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, Y. Tomita, 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戦略利用プログラム」 利用成果報告書 ,(2010) 39-50.