

Recent Topics

タイヤの構造とダイナミクス

KEK物構研

瀬戸秀紀

東京モーターショーで成果を発表

2015年10月29日 住友ゴム工業株式会社（池田育嗣 社長）

**SPring-8・J-PARC・京の連携活用による新材料開発技術
『ADVANCED 4D NANO DESIGN』を完成**



『耐摩耗マックス*トレッドゴム搭載タイヤ』

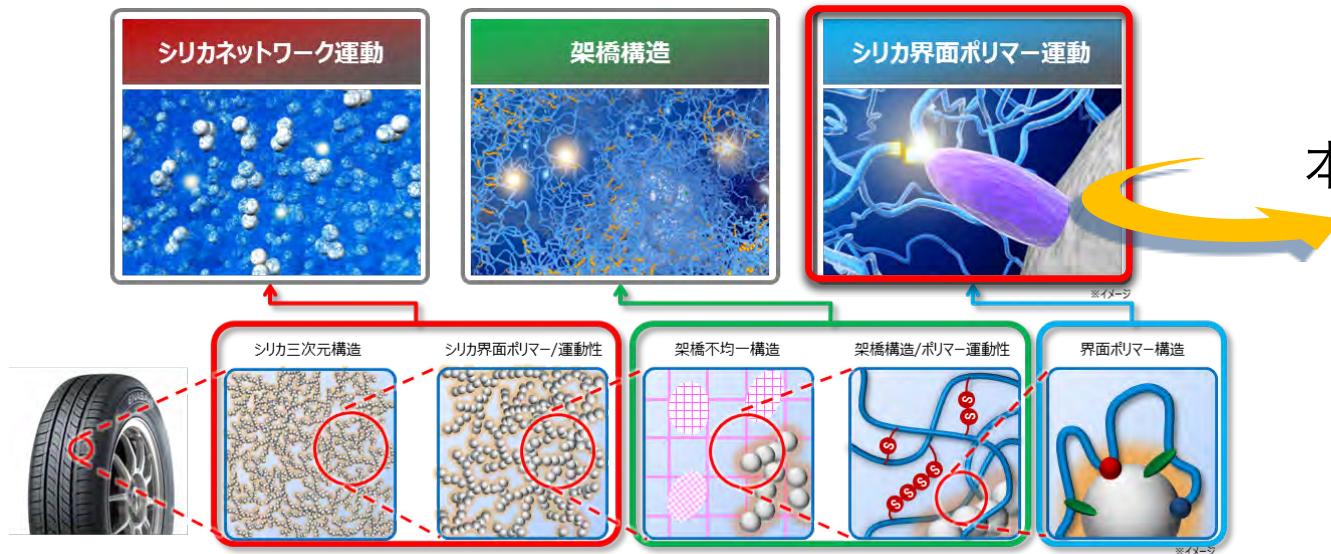


ゴムの構造ダイナミクス研究から
変形時に発生する応力・歪集中の
コントロールに着目

↓
『ストレスコントロールテクノロジー』

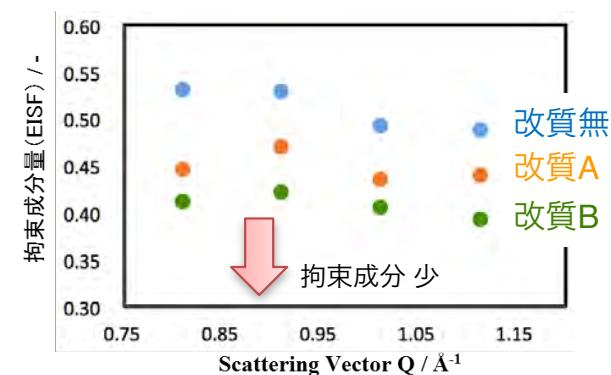
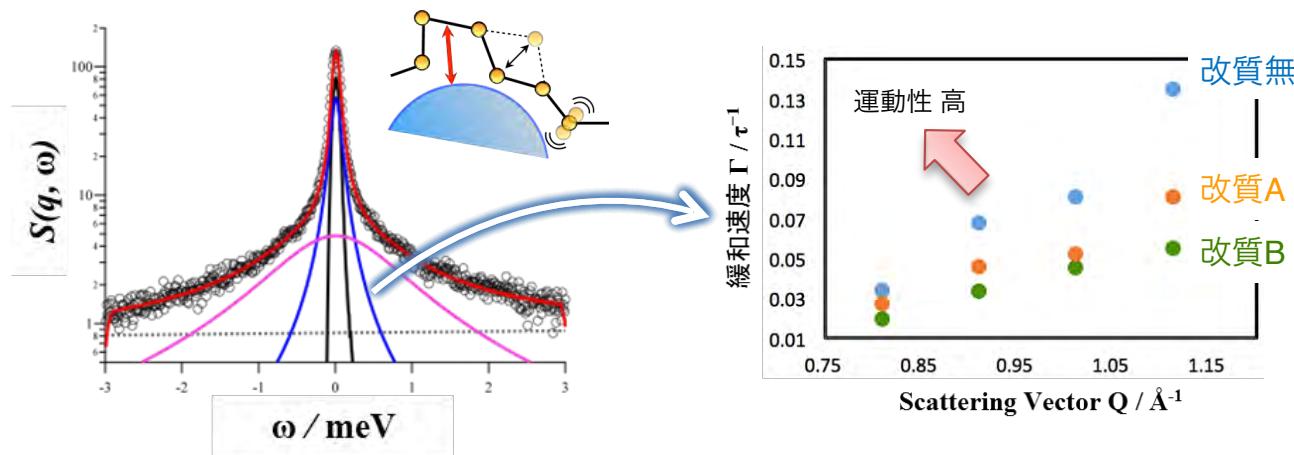
↓
低燃費性・グリップを維持し
耐摩耗性能200%を実現 !!

本プロジェクトの成果を応用することで耐摩耗性を
大幅に向上させる基盤技術が完成



QENSシリカ界面研究 ①

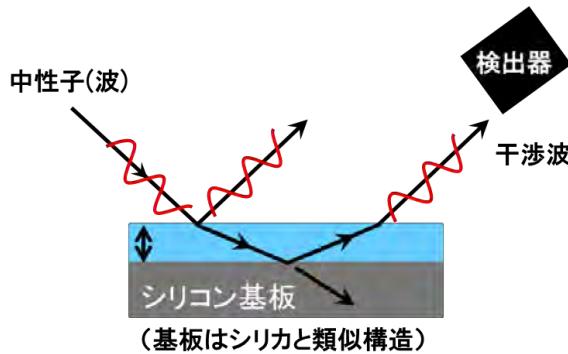
シリカ界面改質して「シリカ界面ポリマーのダイナミクス計測」
AMATERAS, DNA @J-PARC



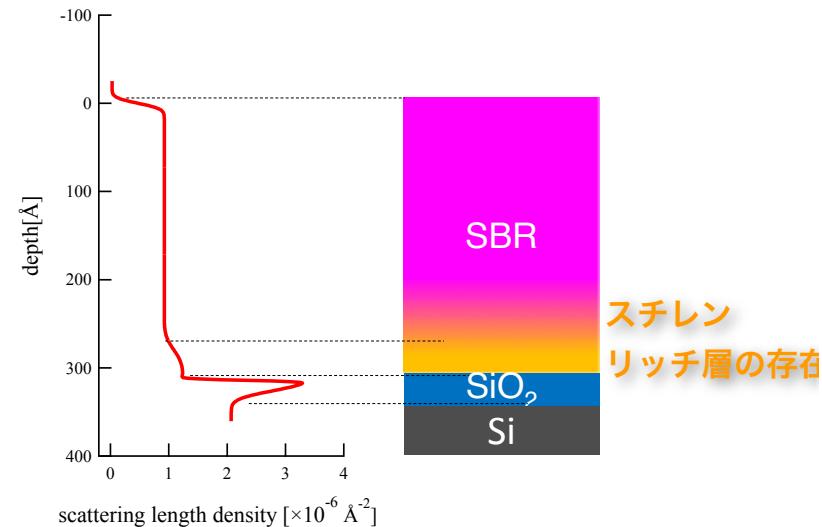
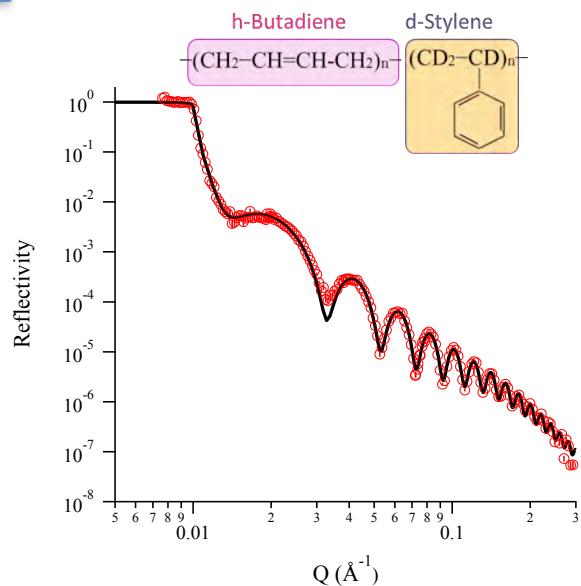
シリカ表面改質によりダイナミクスを変えフレキシブルにできる新たな因子

【疑問】フレキシブルな方が拘束成分が多い!? → 解明すれば別のコントロール因子になる?

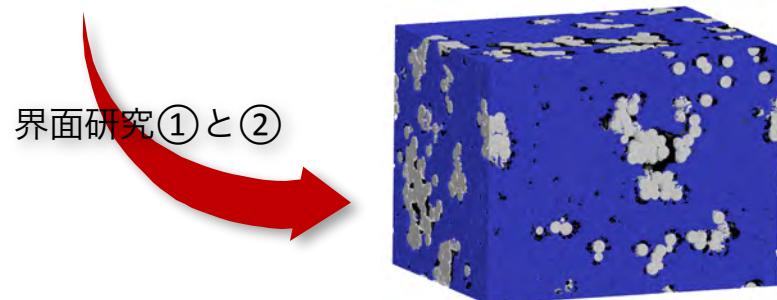
反射率シリカ界面研究②



「シリカ界面構造を調査」



SBR中のスチレンがシリカ表面と強く相互作用 → 改質の仕方で変化する



「京」大規模分子シミュレーションから
耐摩耗性を向上させる材料が設計できた

※住友ゴムで実施

今後の取り組み

【現在】QENS・中性子反射率・SAXSを用いてローカルなファストダイナミクスを研究

【今後】NSE・ミュオンを用いた高分子を特徴付けるスローダイナミクス・界面研究を推進し

新たな材料開発へと繋げる

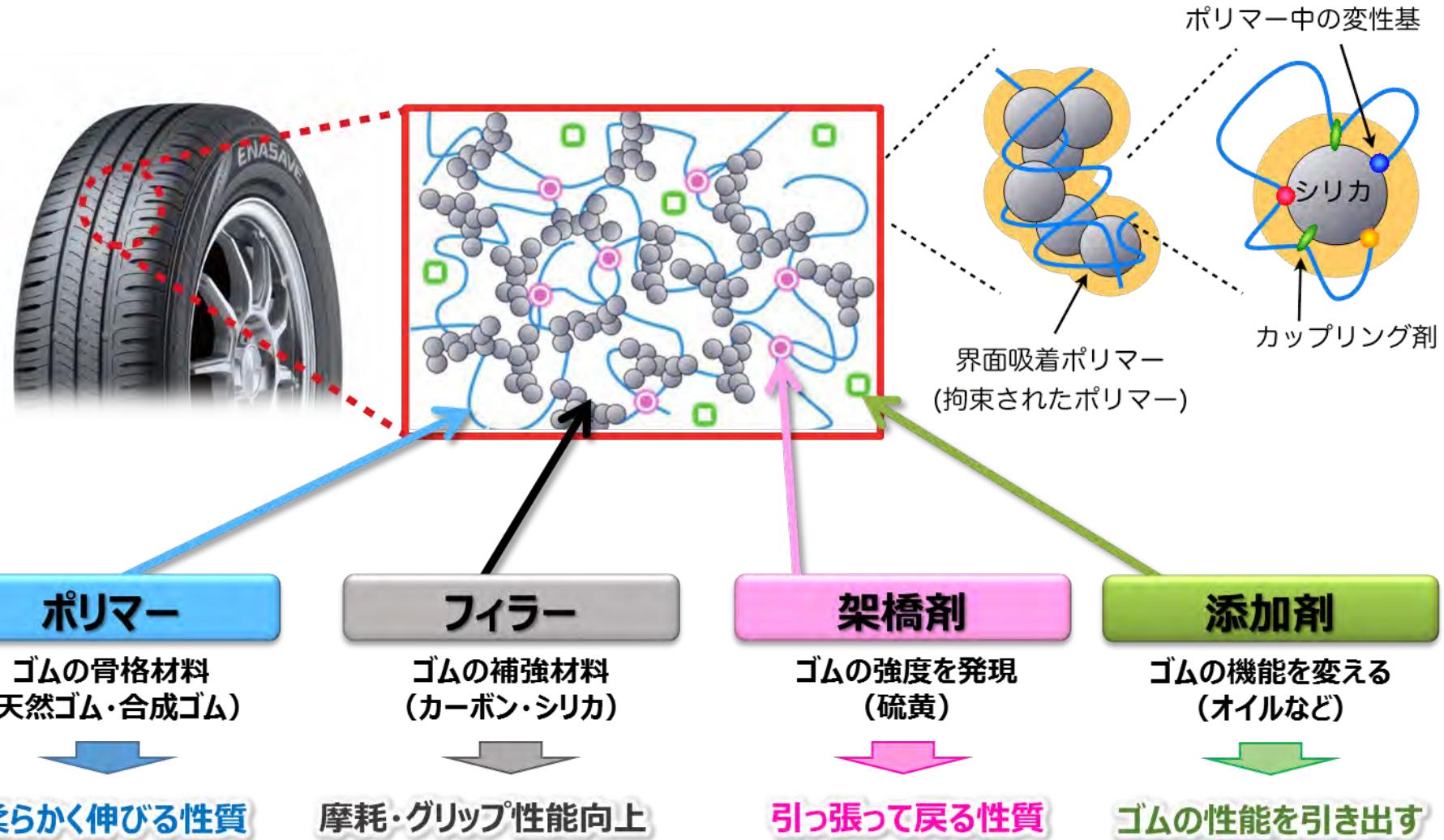
タイヤに求められる三大性能



- 欧米を中心とするグリップ性能への要求
→ 安全・安心への重要な課題

すべての性能を向上させるためには材料イノベーションが必要

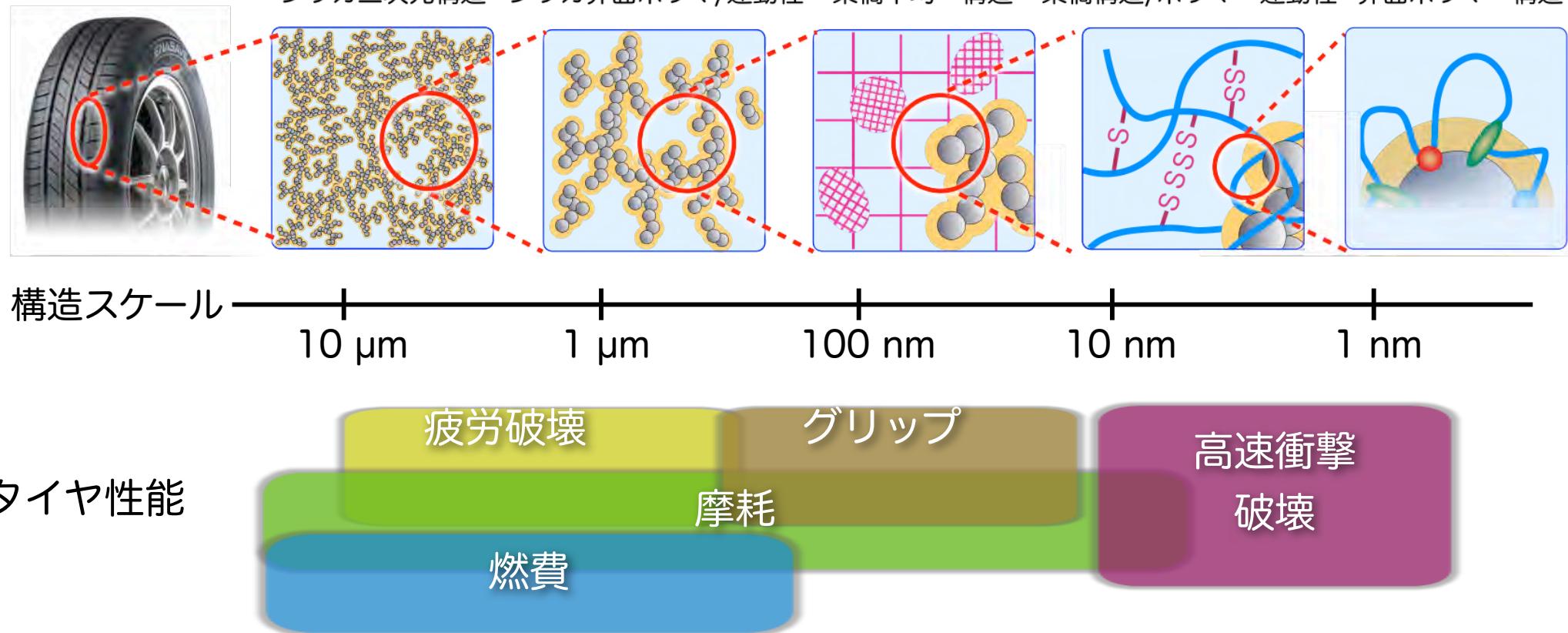
タイヤ用ゴム材料と内部構造



ナノレベルで非常に複雑な構造を形成、
しかしながら、その構造理解だけでは力学物性を理解できない

ゴムの階層構造とタイヤ性能

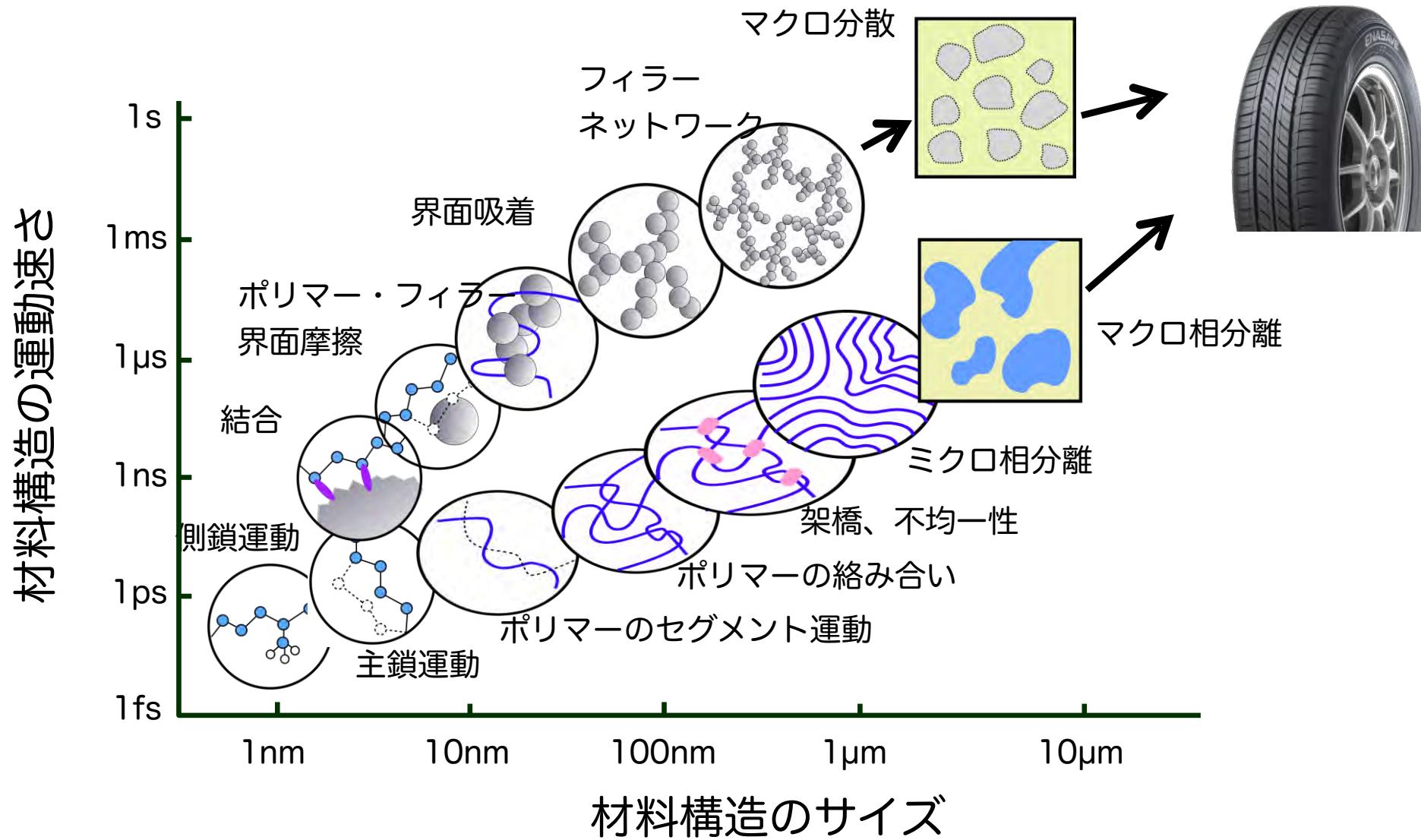
ナノからマクロスケールに至る複雑な階層構造



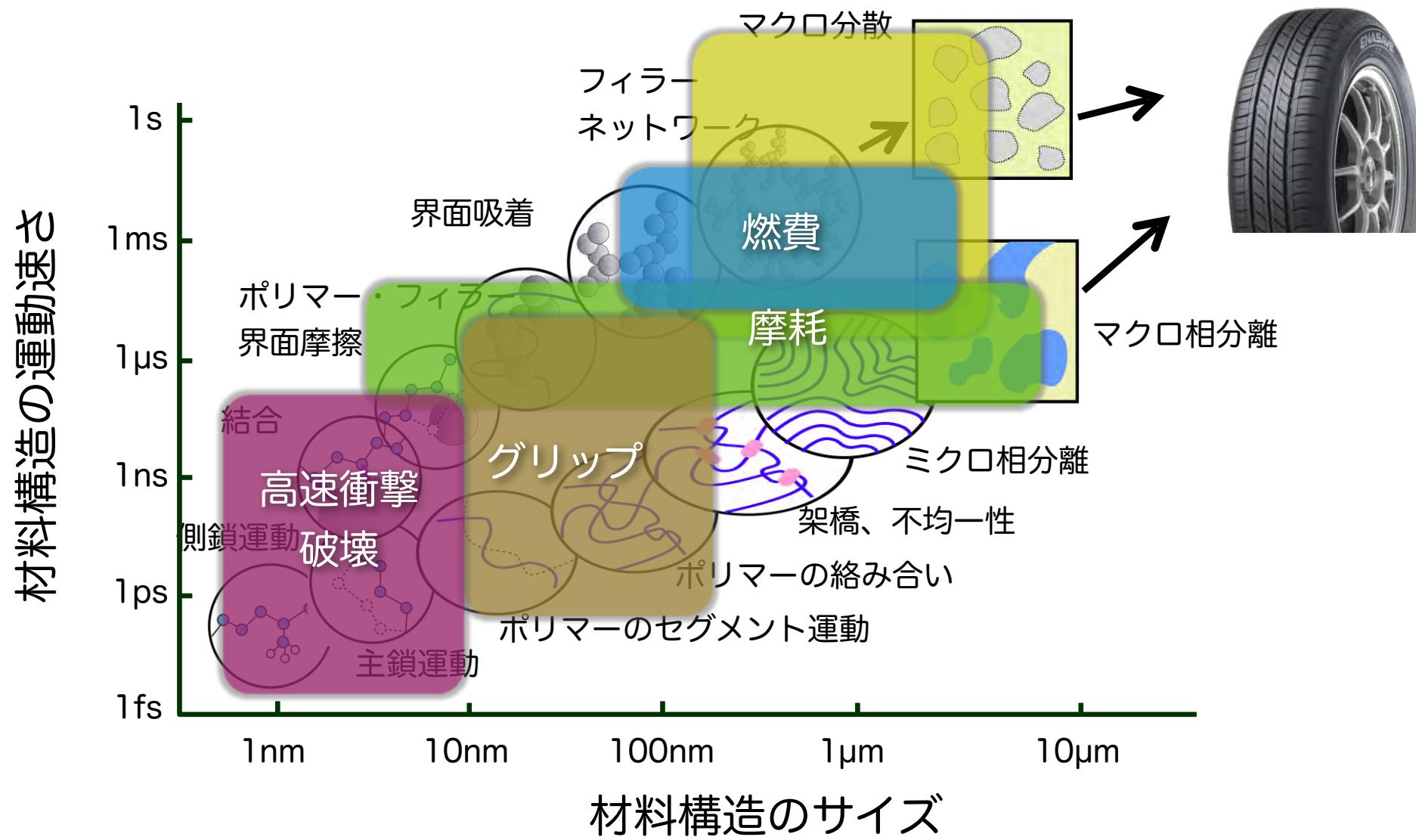
タイヤ性能はゴムの階層構造と関係

相反性能両立には動的構造にも着目して制御因子を見出すことが必要

ゴムの時空間階層構造



ゴムの時空間階層構造とタイヤ性能



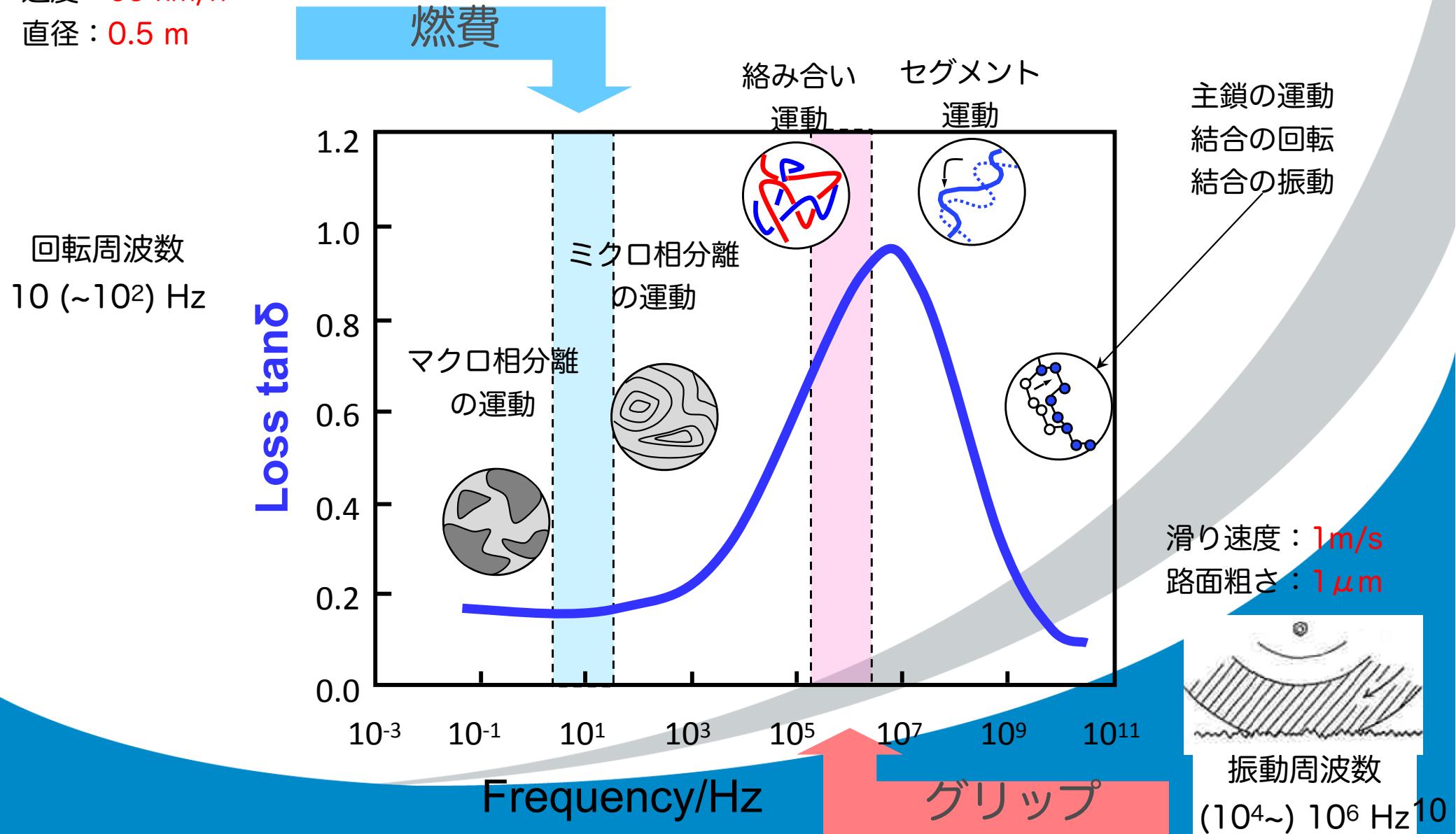
タイヤ性能と時空間の階層構造とは密接な関係がある

タイヤの性能とダイナミクス

損失正接の周波数依存性

速度 : 60 km/h

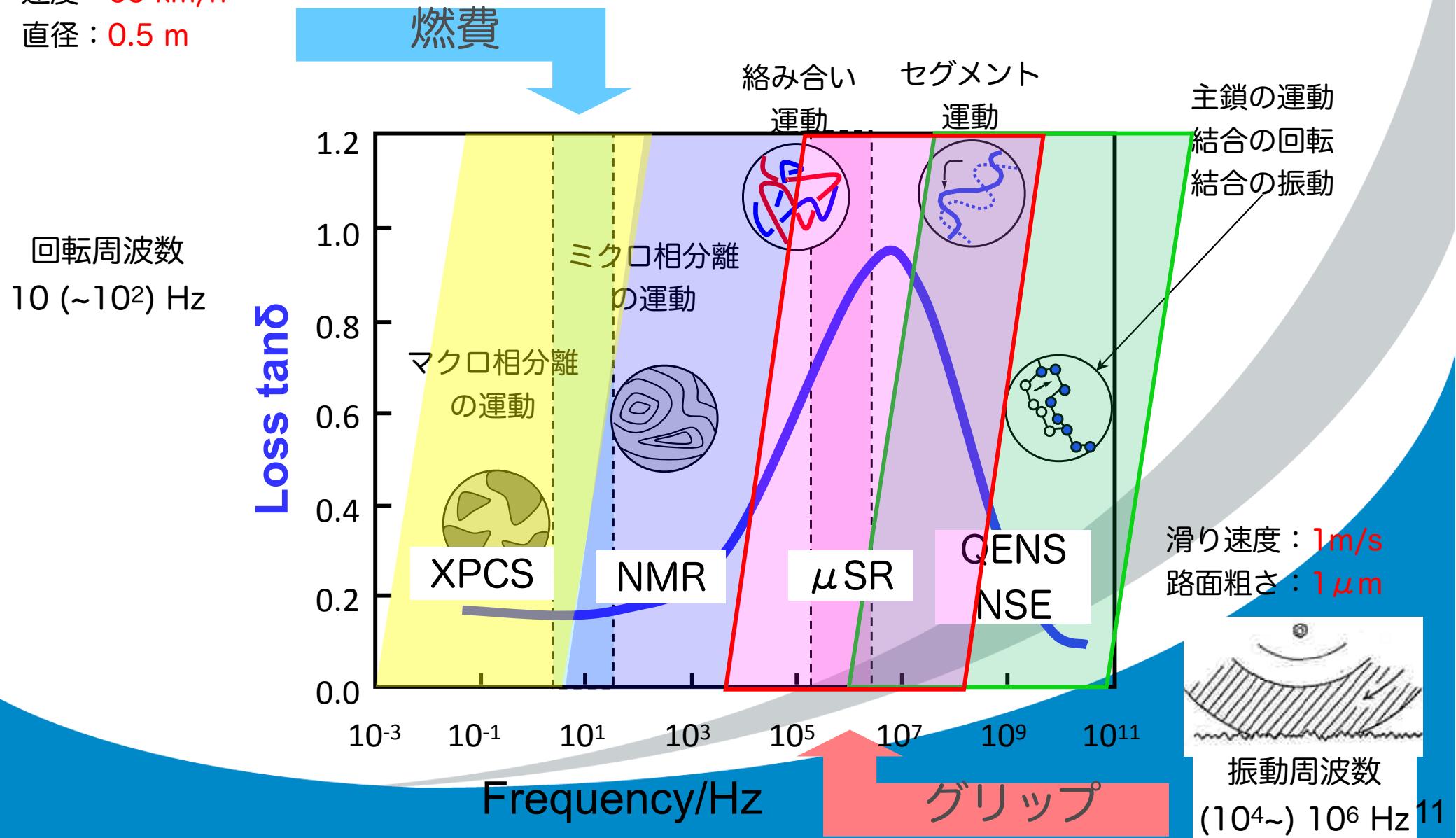
直径 : 0.5 m



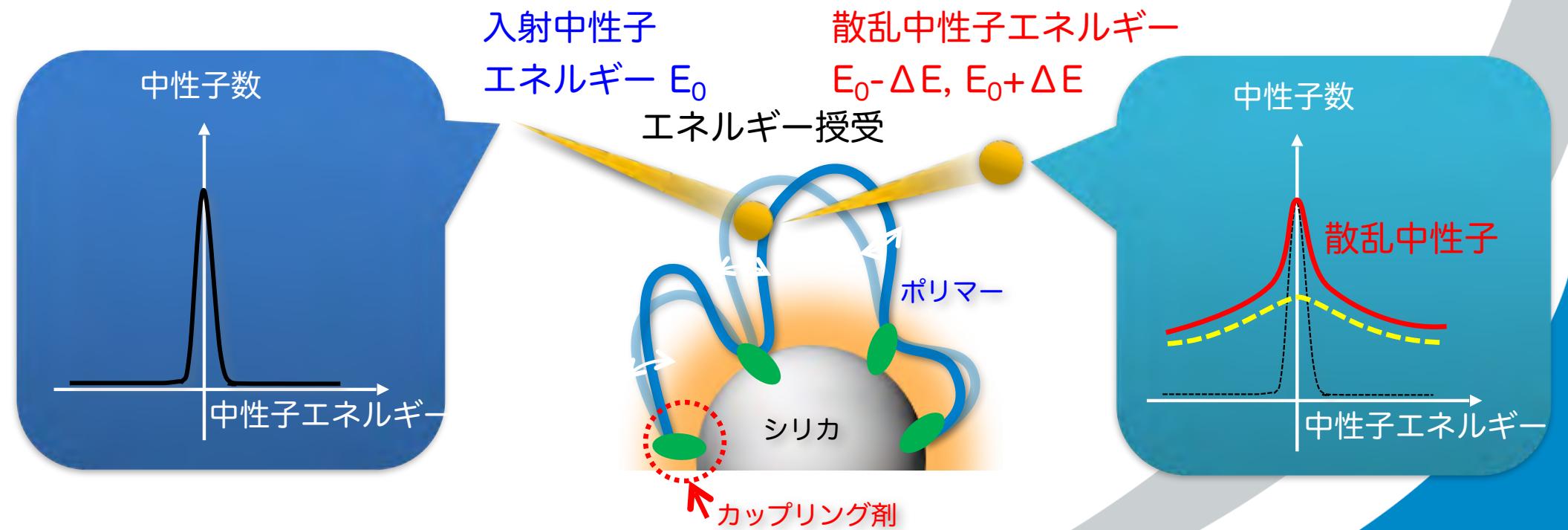
ダイナミクスと実験手法

速度 : 60 km/h

直径 : 0.5 m



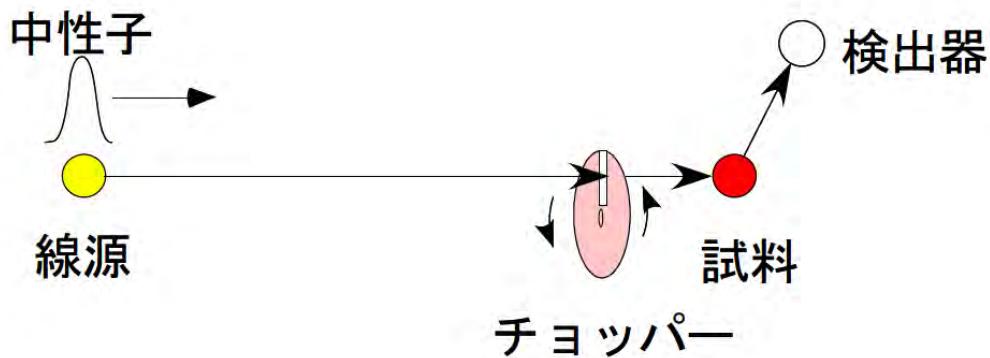
中性子のエネルギーが原子・分子運動エネルギーと同程度であることを利用し
中性子の速度変化（エネルギーの授受）から原子・分子のダイナミクスを調べる



研究内容

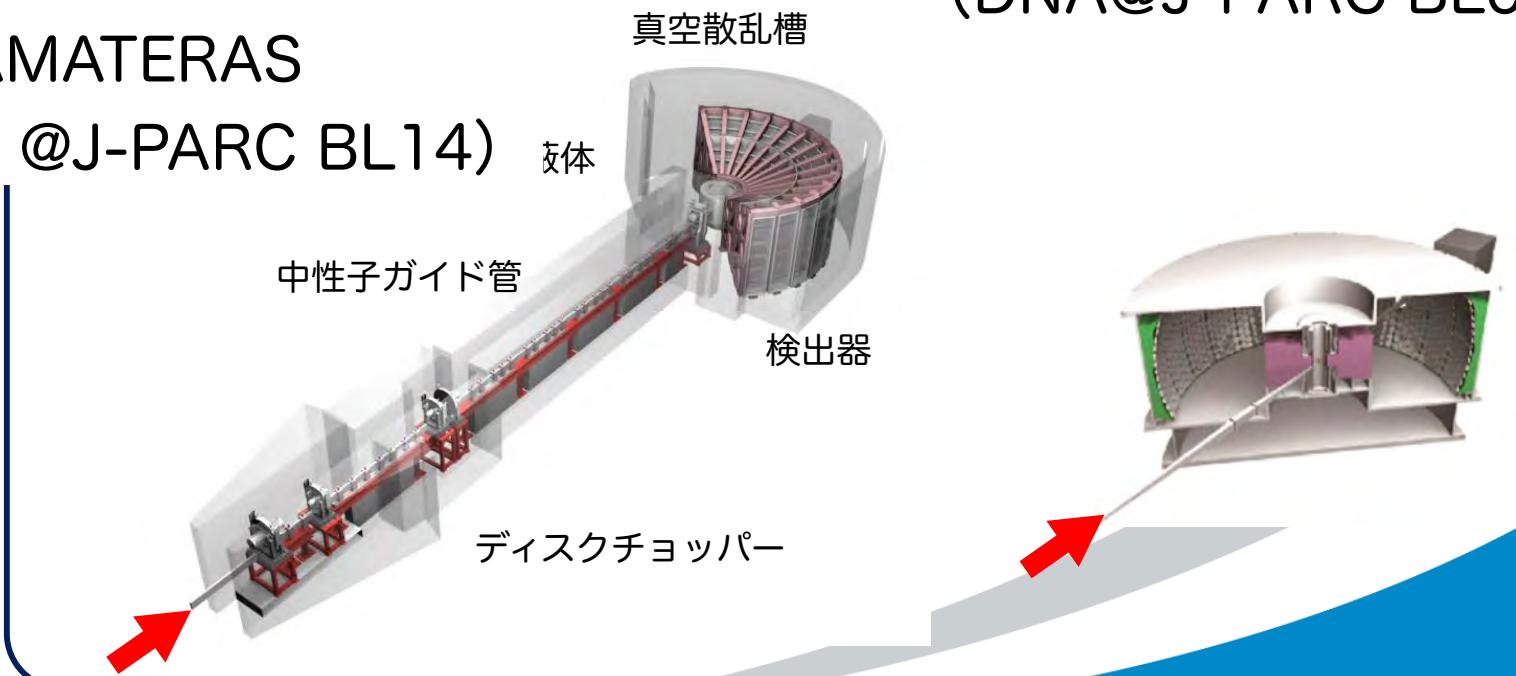
- (i) シリカ充填量によるゴムの運動性の違い
- (ii) カップリング剤の有無での運動性の違い

測定方法概要

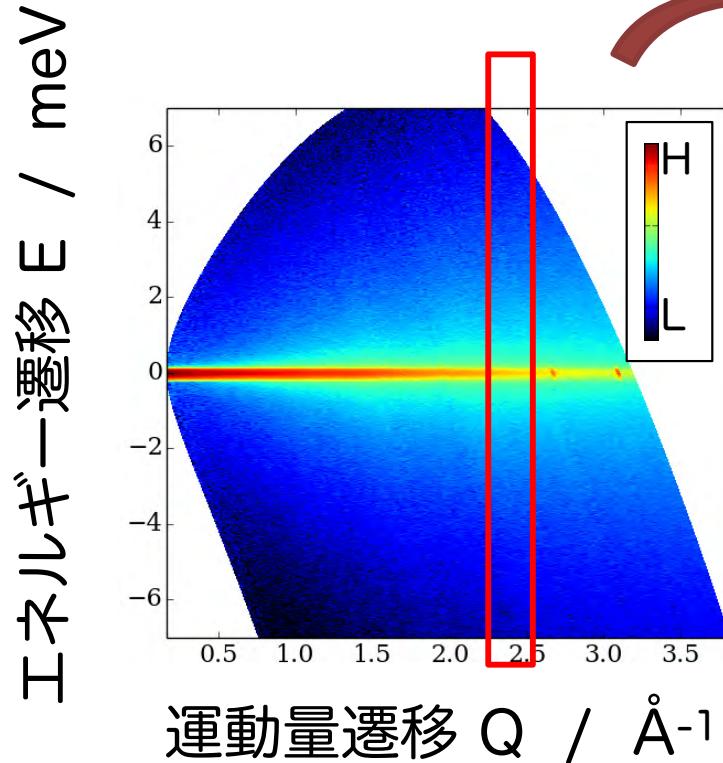


冷中性子ディスク
チョッパー型分光器
(AMATERAS)
@J-PARC BL14)

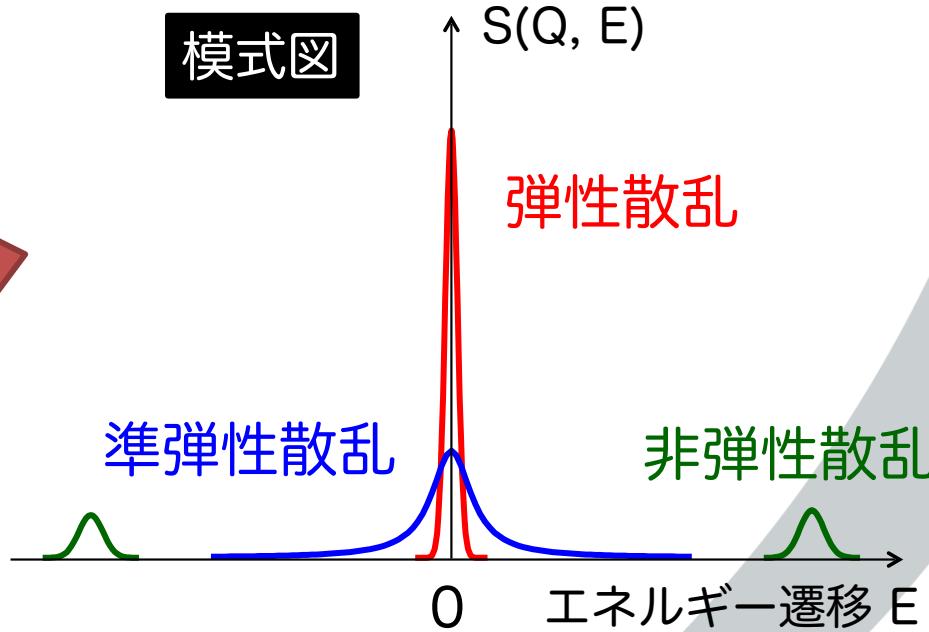
ダイナミクス解析装置
(DNA@J-PARC BL02)



動的構造因子 $S(Q, E)$ or $S(Q, \omega)$ = 中性子散乱スペクトル



模式図



弹性散乱：動かない構造（平均構造）

準弾性散乱：原子・ спинの拡散・緩和

非弾性散乱：振動・励起などの
エネルギー準位（の差）

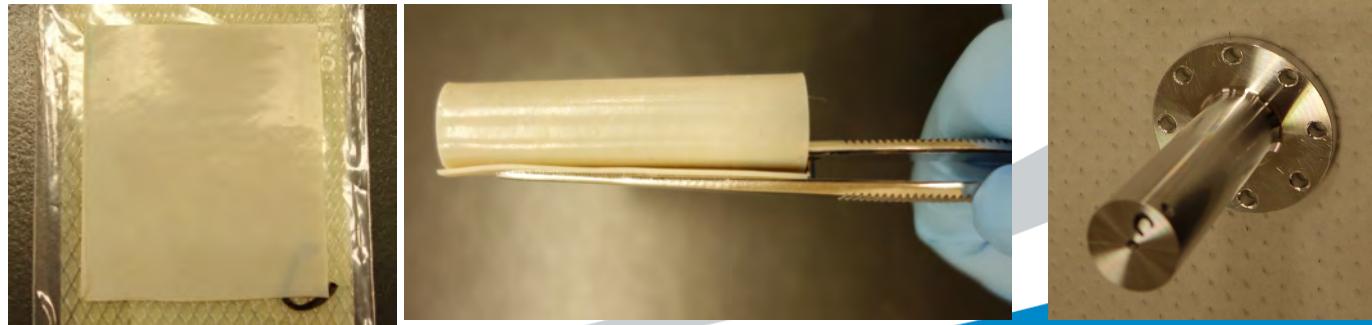
目的 シリカ量の増加によるポリブタジエン(PB)の動きの変化を明らかにする

実験条件 温度 : 1, 27, 47, 88 °C

試料

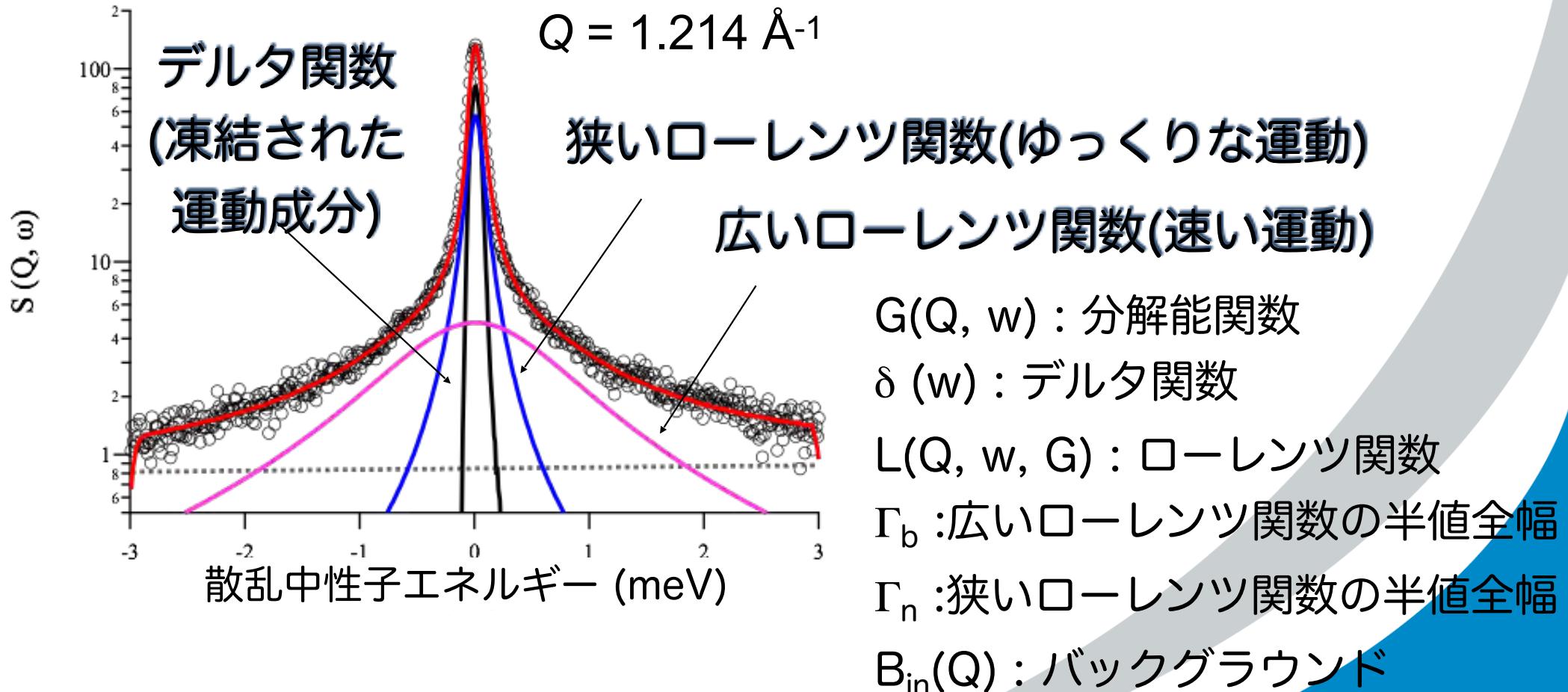
サンプル	シリカ体積分率	PB(phr)	シリカ(phr)	CA剤(phr)
Φ 0.15	0.15	100	40	3.2
Φ 0.21	0.21	100	65	5.2
Φ 0.24	0.24	100	75	6.0
Φ 0.26	0.26	100	85	6.8

※ ZnO: 2.5phr, ステアリン酸 : 2.0phr, イオウ: 1.5phr, TBBS: 1.5phr, DPG: 1.5phr



中性子準弾性散乱の解析

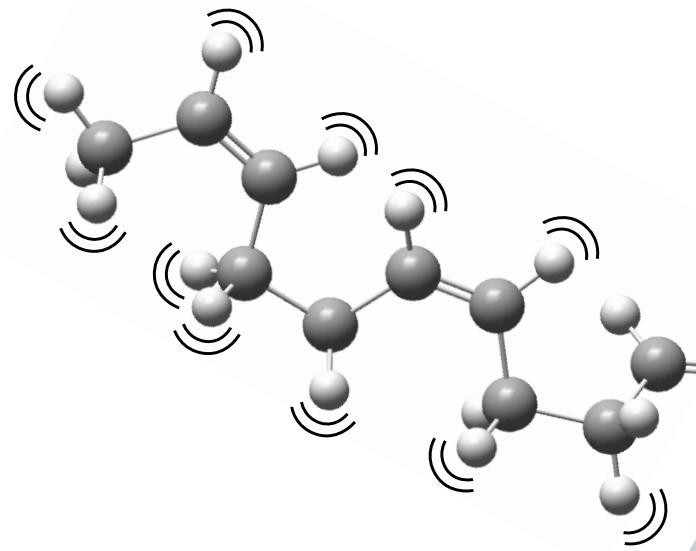
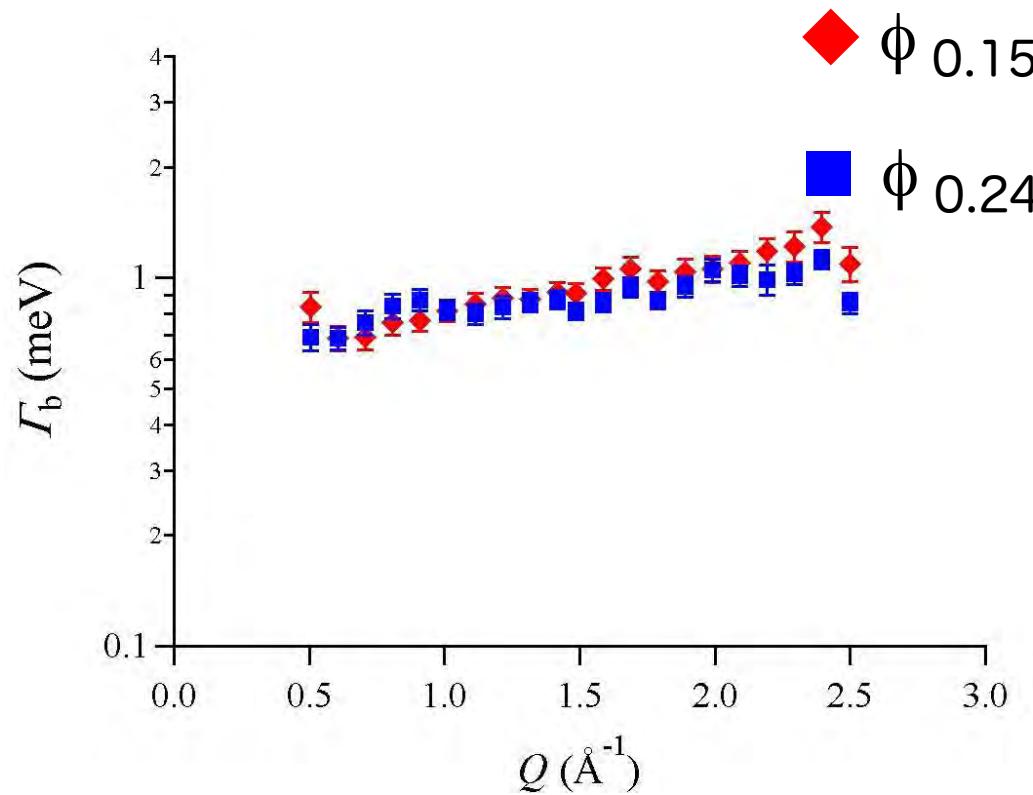
$$S(Q, \omega) = G(Q, \omega) \otimes [A_{\delta} \times \delta(\omega) + A_b(Q)L(Q, \omega, \Gamma_b) + A_n(Q)L(Q, \omega, \Gamma_n)] + B_{\text{in}}(Q)$$



$S(Q, \omega)$ はデルタ関数と2つのローレンツ関数で記述される
⇒ 2つの緩和成分（速い・ゆっくり）がある

速い運動成分の半値全幅 Γ_b のQ依存性

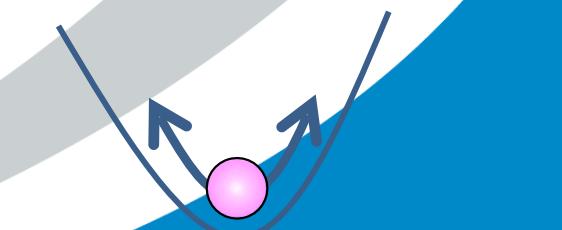
半値全幅 Γ_b のQ依存性 (47 °C)



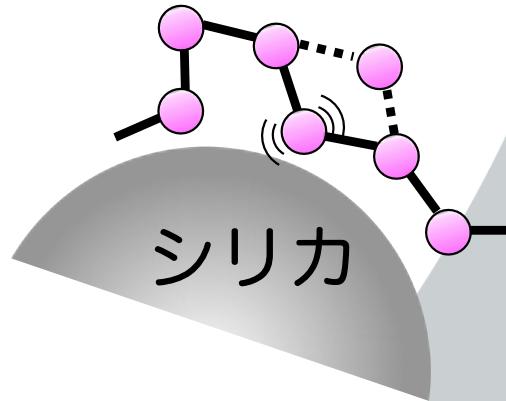
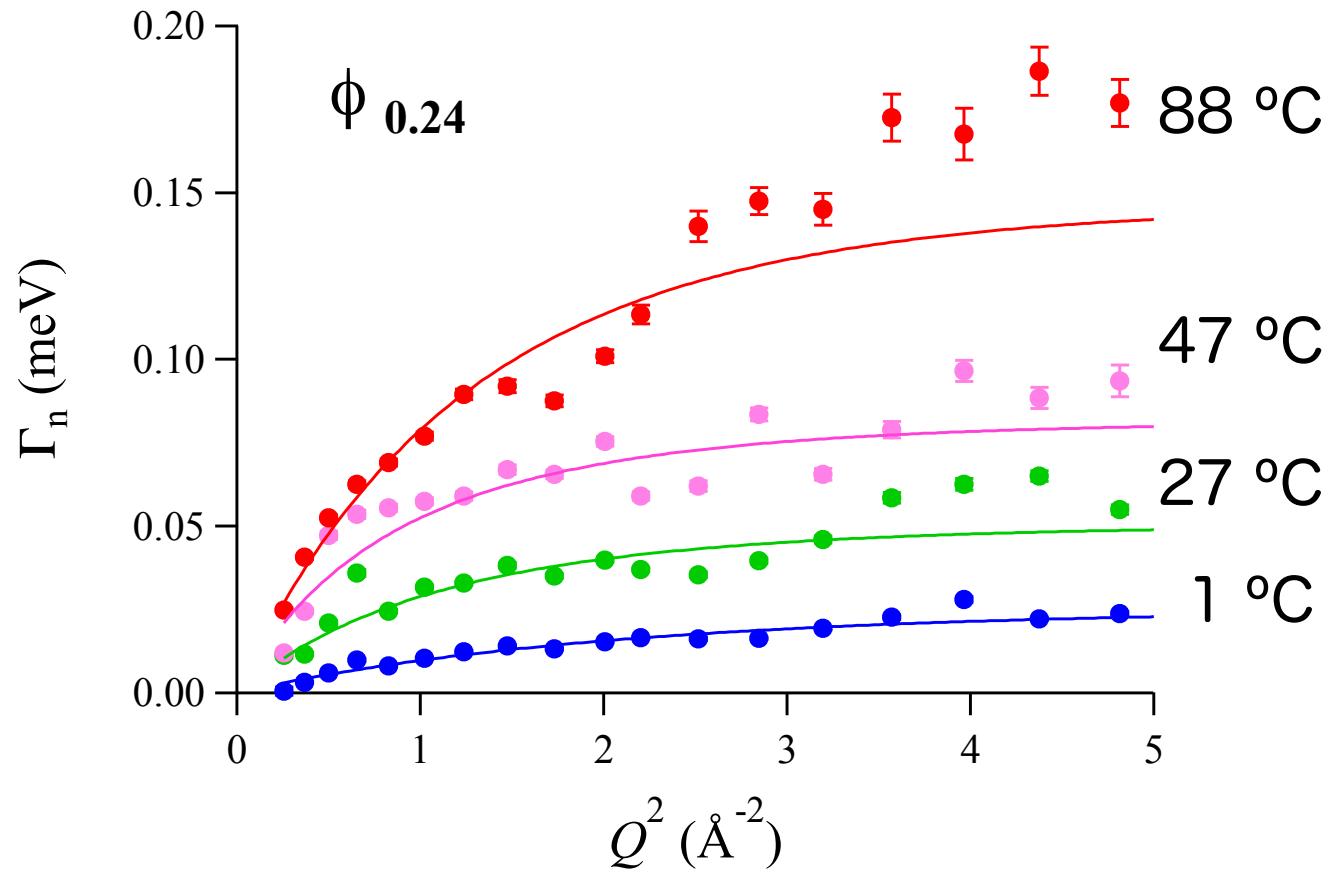
Γ_b はQに依存しない

→空間的に局在化した運動
→水素原子の振動運動

水素原子の振動運動はシリカの影響を受けない



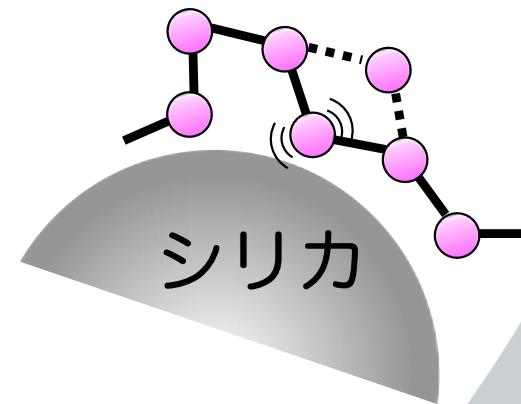
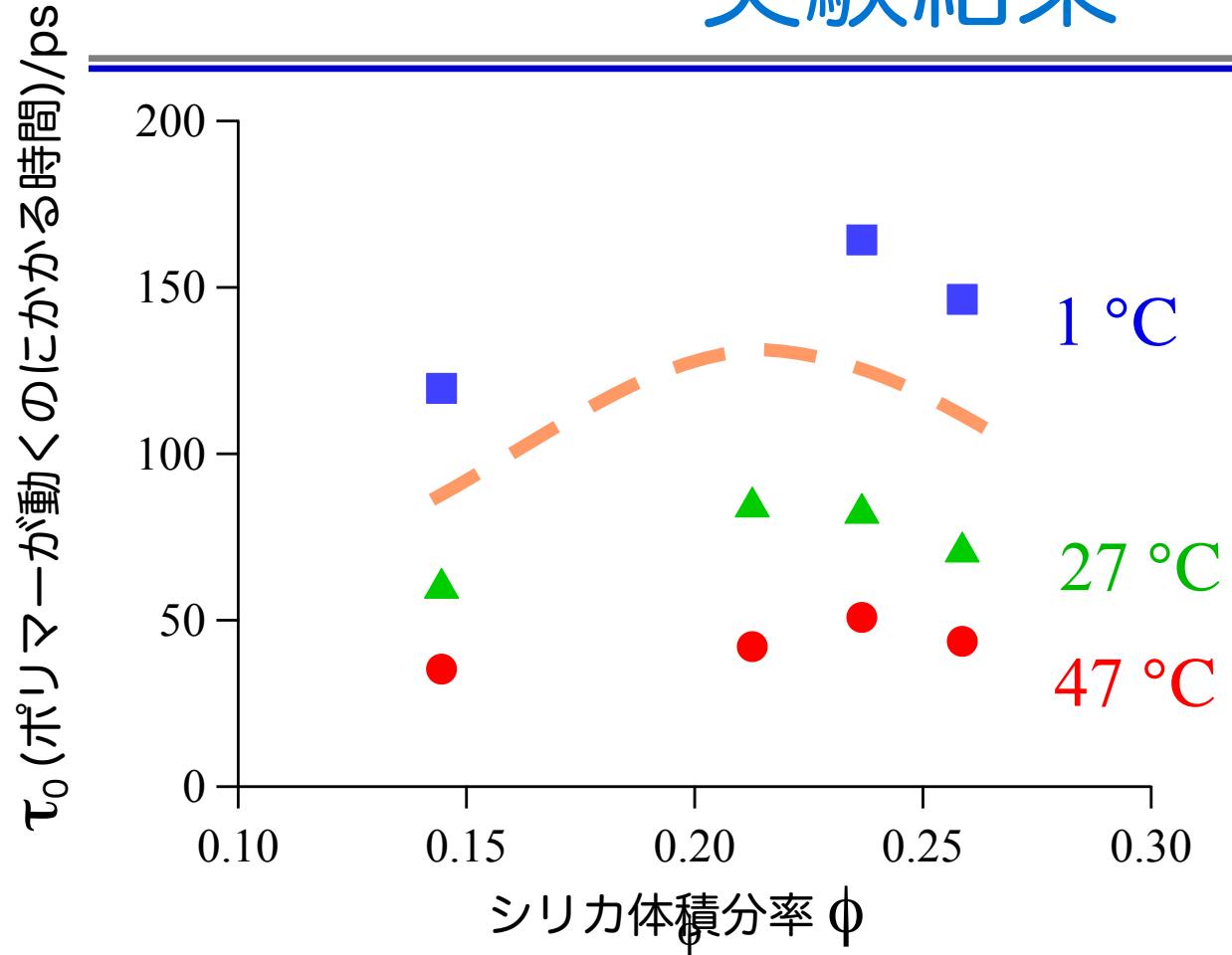
遅い運動成分 Γ_n のQ²依存性



遅い運動成分の半値半幅 Γ_n はジャンプ拡散モデルで記述できる

$$\Gamma_n = \frac{DQ^2 + (1 - \exp(-\langle U^2 \rangle Q^2)) / \tau_0}{1 + DQ^2 \tau_0}$$

τ_0 : 滞在時間
 D : 拡散係数



シリカ体積分率の増加によって τ_0 が変化
 ⇒ シリ力量には比例せずに $\phi_{0.2}$ の付近で極大を持つ
 カップリング剤の改質による運動性の制御に発展

実験目的および試料

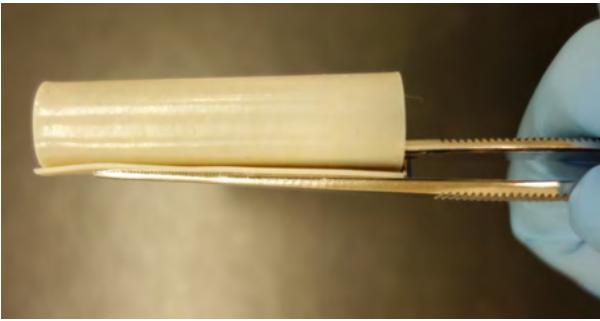
目的 カップリング剤(CA)有無でのスチレンブタジエンゴムの動きを明らかにする

実験条件 温度：80 °C

試料

サンプル	SBR (phr)	シリカ(phr)	CA(phr)
ポリマー単体	100	-	-
シリカあり	100	54.5	-
CAあり	100	54.5	4.4

※ ポリマー単体以外は加硫ゴム
イオウ: 1.5phr, TBBS: 1.0phr, DPG: 1.0phr

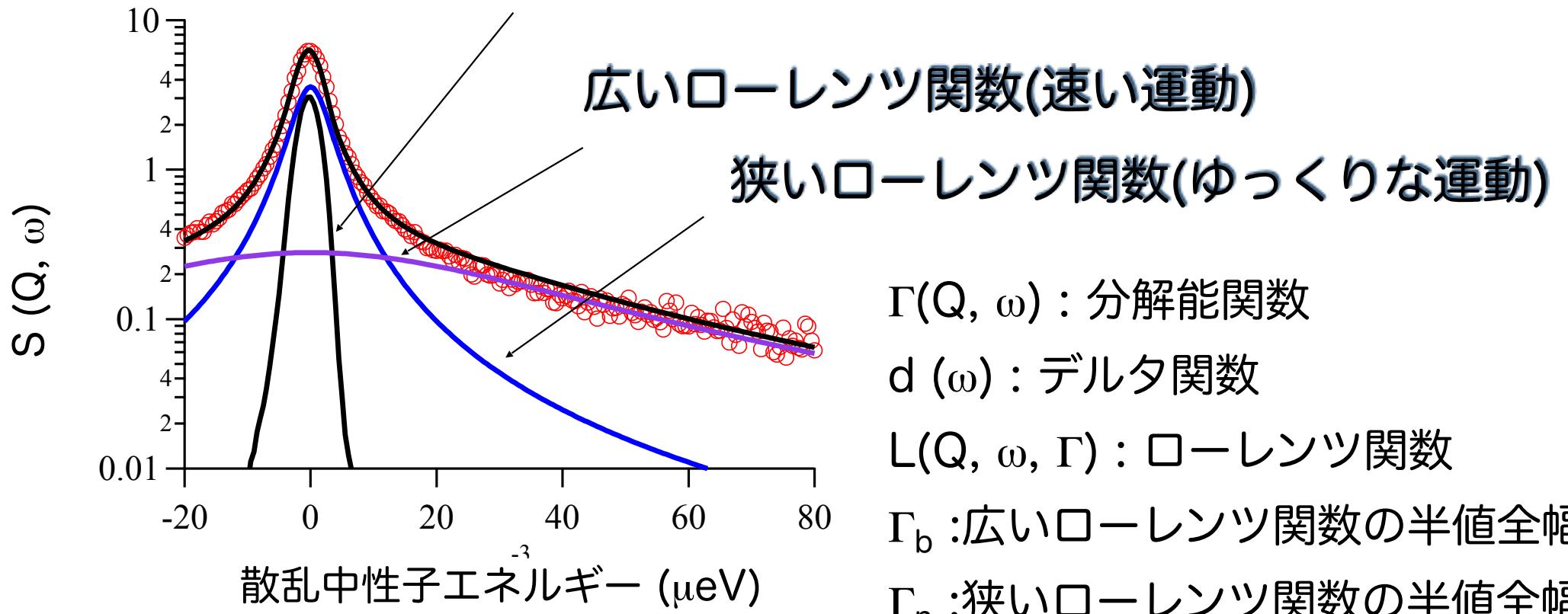


試料セル

中性子準弾性散乱解析

$$S(Q, \omega) = G(Q, \omega) \otimes [A_\delta \times \delta(\omega) + A_b(Q)L(Q, \omega, \Gamma_b) + A_n(Q)L(Q, \omega, \Gamma_n)]$$

$Q = 1.275 \text{ \AA}^{-1}$ デルタ関数(凍結された運動成分)



$\Gamma(Q, \omega)$: 分解能関数

$\delta(\omega)$: デルタ関数

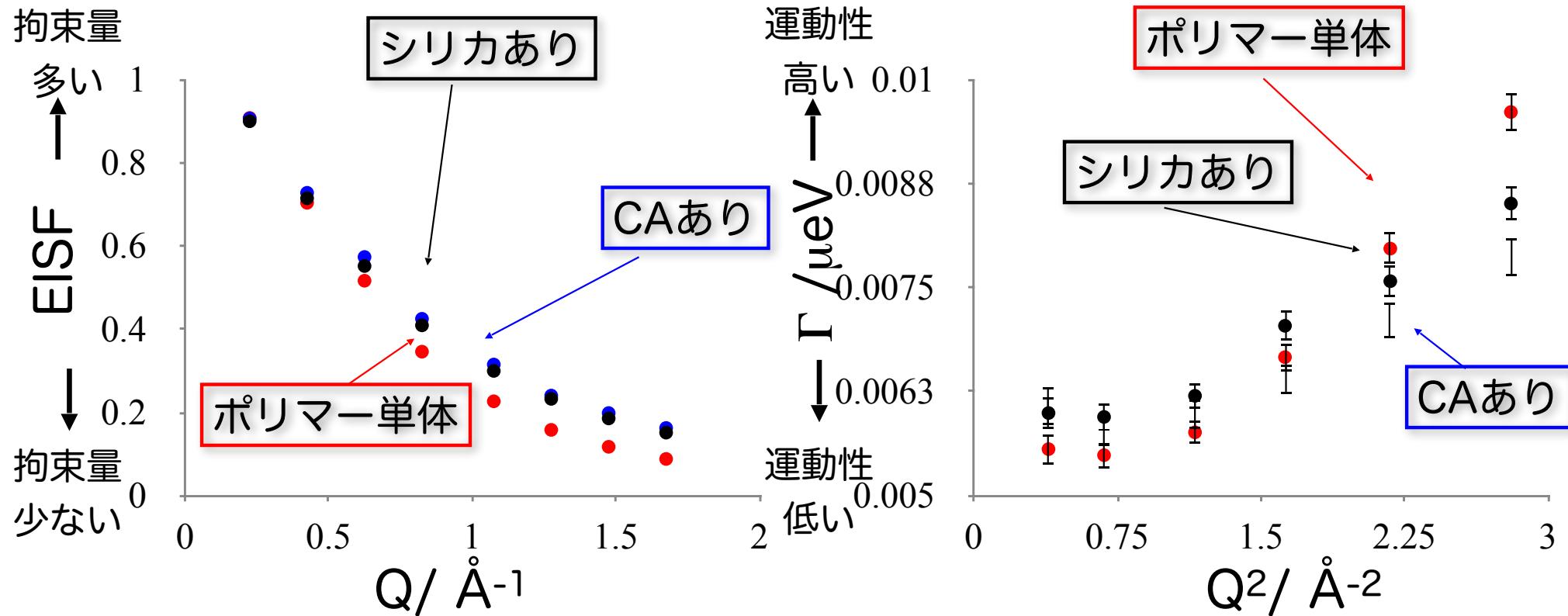
$L(Q, \omega, \Gamma)$: ローレンツ関数

Γ_b : 広いローレンツ関数の半値全幅

Γ_n : 狹いローレンツ関数の半値全幅

$S(Q, \omega)$ は デルタ関数と 2 つの ローレンツ関数で 記述される

シリカ界面ポリマーの運動性



- EISF (拘束成分量)

ポリマー単体 < シリカあり ≈ シリカ・カップリング剤あり

- 運動性

ポリマー単体 > シリカあり > シリカ・カップリング剤あり

CB表面吸着ポリマー構造・運動解析

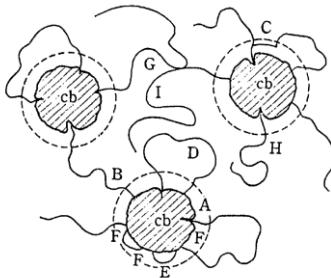
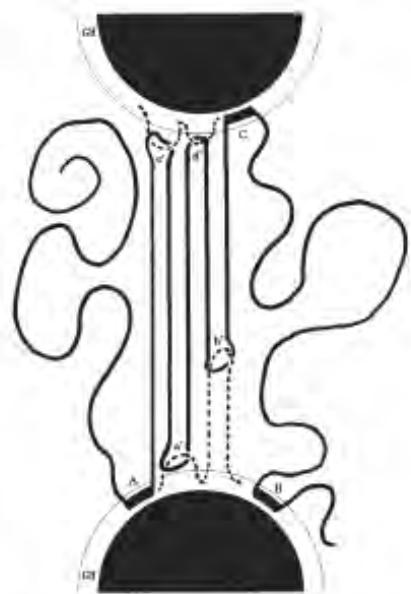
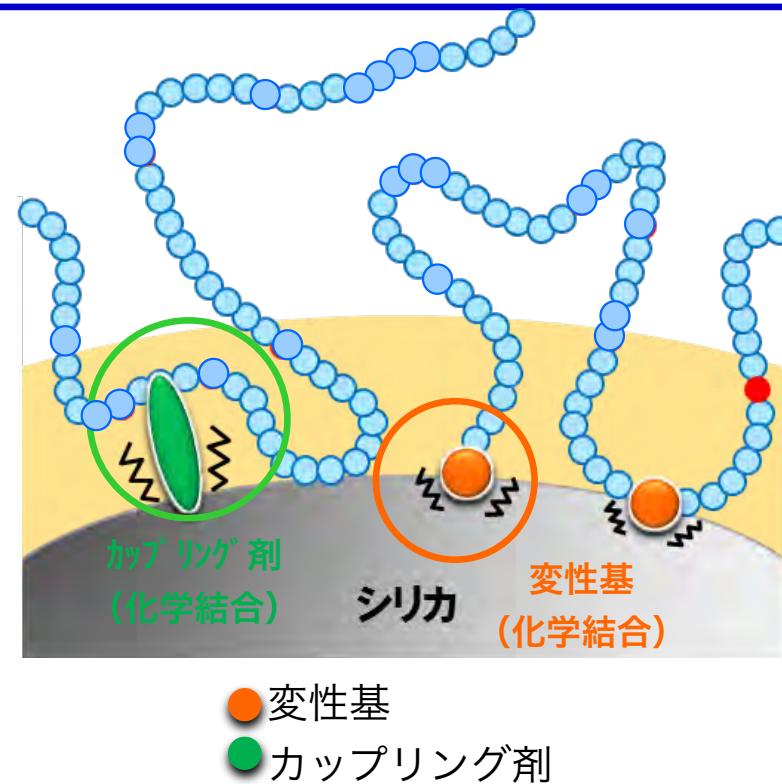


図11 カーボンブラック充てんゴムのモデル¹⁸⁾
A: 物理吸着鎖, B: 化学結合鎖, C: 架橋ゴム分子鎖, D: 緩い折
畳み鎖, E: 銳い折畳み鎖, F: 数カ所で吸着された鎖, G: 粒
子間結合鎖, H: 一端固定鎖, I: 自由なゴム分子鎖

西 敏夫, 日本ゴム協会誌, 75, 2 (2002)

深堀美英 日本ゴム協会 第83巻 第6号 182 (2010)より



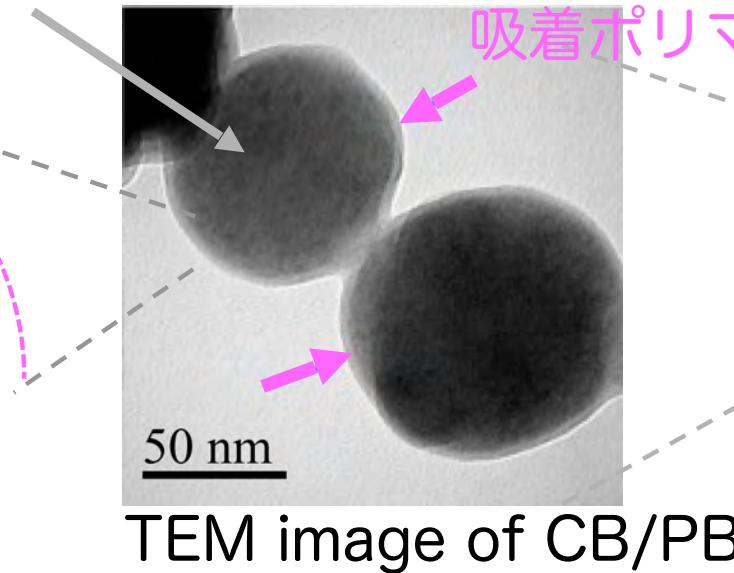
- シリカ配合ゴム 低燃費性・グリップ性能に優れる
- カーボンブラック配合 補強性能に優れる
- ⇒ エコタイヤの多くはシリカ配合ゴム
- ⇒ 耐摩耗性能が要求されるトラックはカーボンブラック配合
- カーボンブラックの優れた補強性の秘密は？

CB表面吸着ポリマー構造・運動解析

カーボンブラック
(CB)

数 nm

CB



吸着ポリマー(PB)

散乱長密度(SLD)

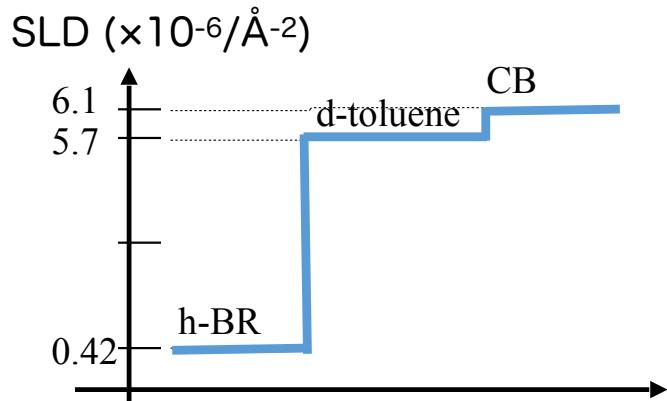
CB: $6.1 \times 10^{-6} / \text{\AA}^{-2}$

PB: $4.2 \times 10^{-7} / \text{\AA}^{-2}$

重水素化トルエン

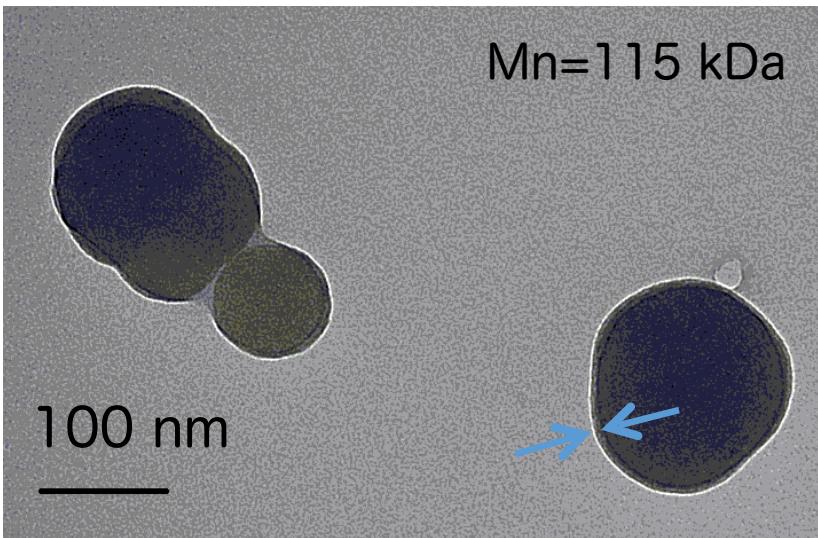
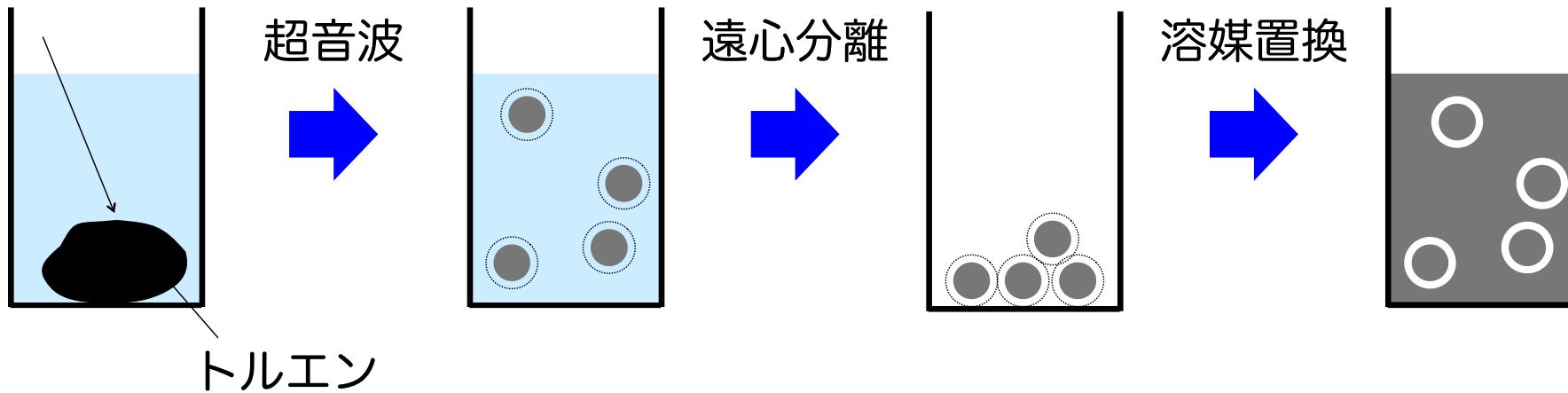
: $5.7 \times 10^{-6} / \text{\AA}^{-2}$

カーボンブラック吸着ポリマー (PB) のみを観測！



CB表面吸着ポリマーの試料調製方法

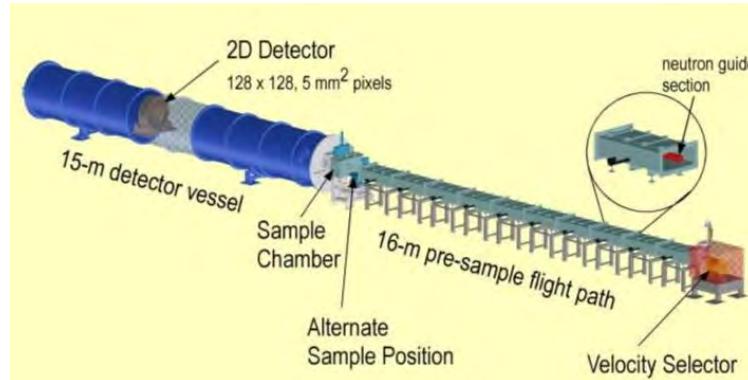
CB/PB配合ゴム



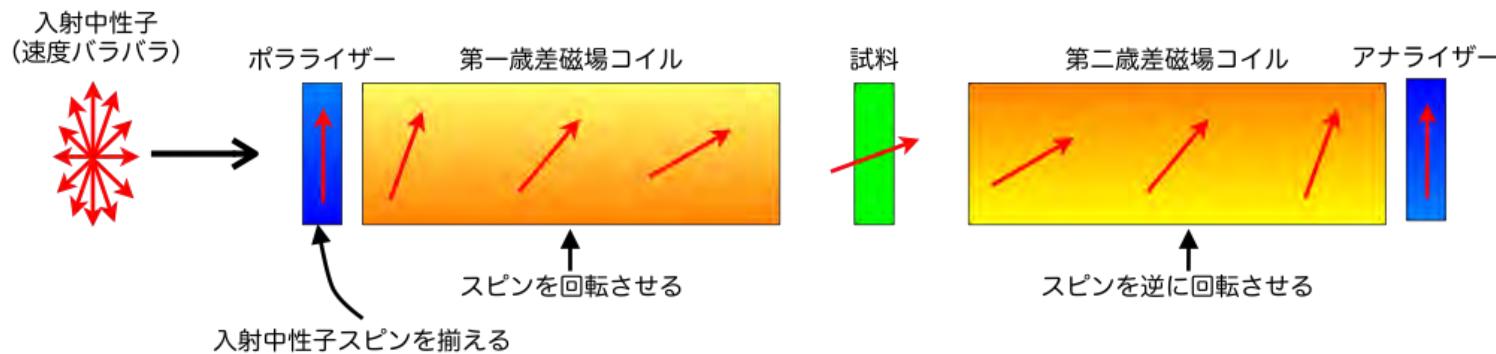
TEM観察によりCB周囲にポリマーが吸着していることを確認

実験装置

■ 小角中性子散乱装置 (NG7 at NIST)



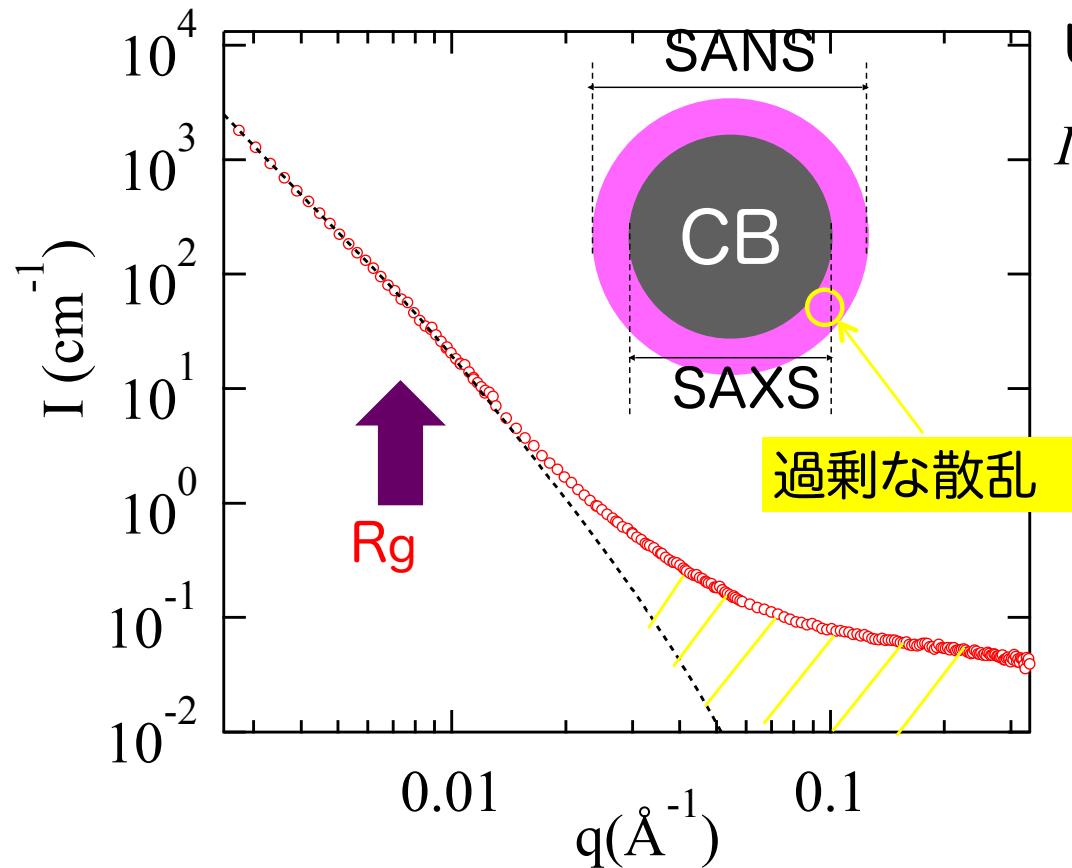
■ 中性子スピニエコー装置 (NG5 at NIST)



サンプルに中性子が当たった時のスピニの角度変化からダイナミクス情報を得る
⇒ 準弾性散乱法よりゆっくりとしたダイナミクスが観測できる

小角中性子散乱実験結果

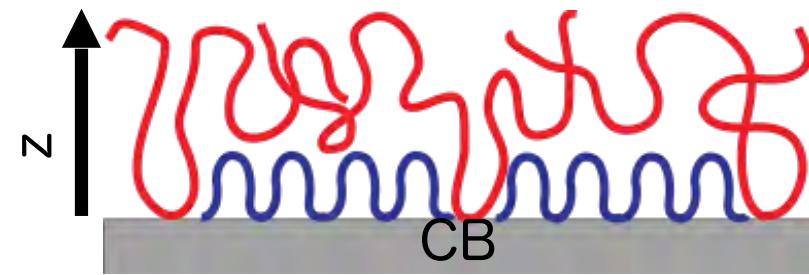
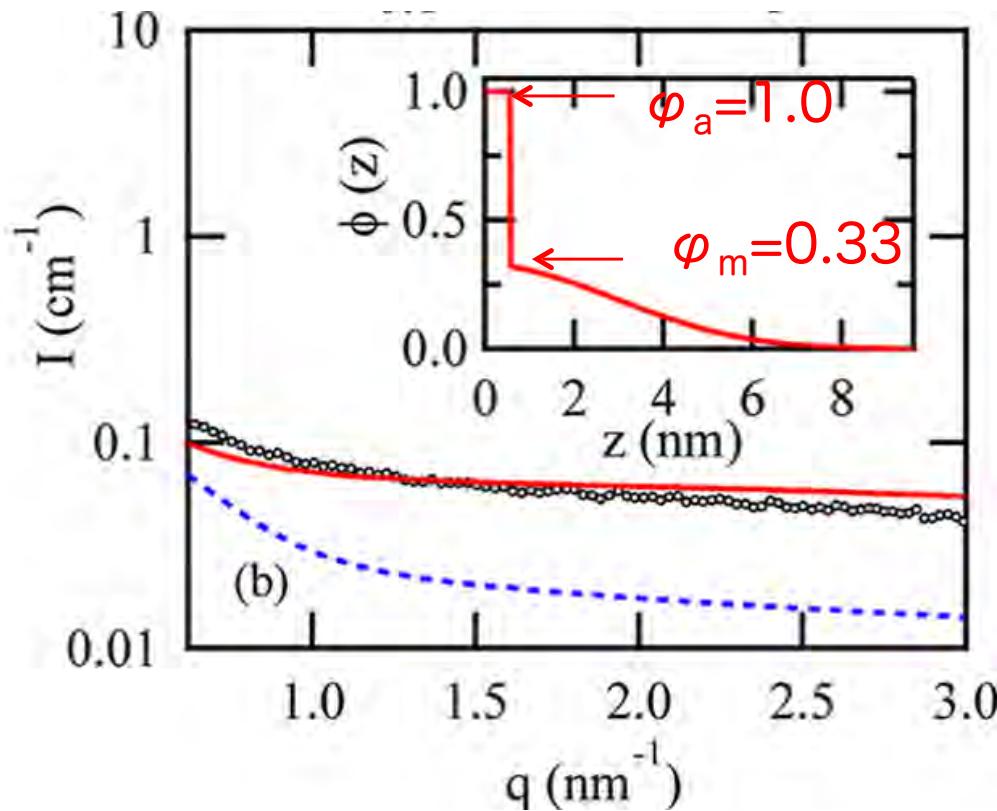
N. Jiang et al., ACS Macro Lett 4, 838(2015)



CB界面吸着ポリマー厚みは約8nm
high q には過剰な散乱が観測される ⇒ 吸着ポリマーに由来する散

2層モデルでの解析

N. Jiang et al., ACS Macro Lett 4, 838(2015)



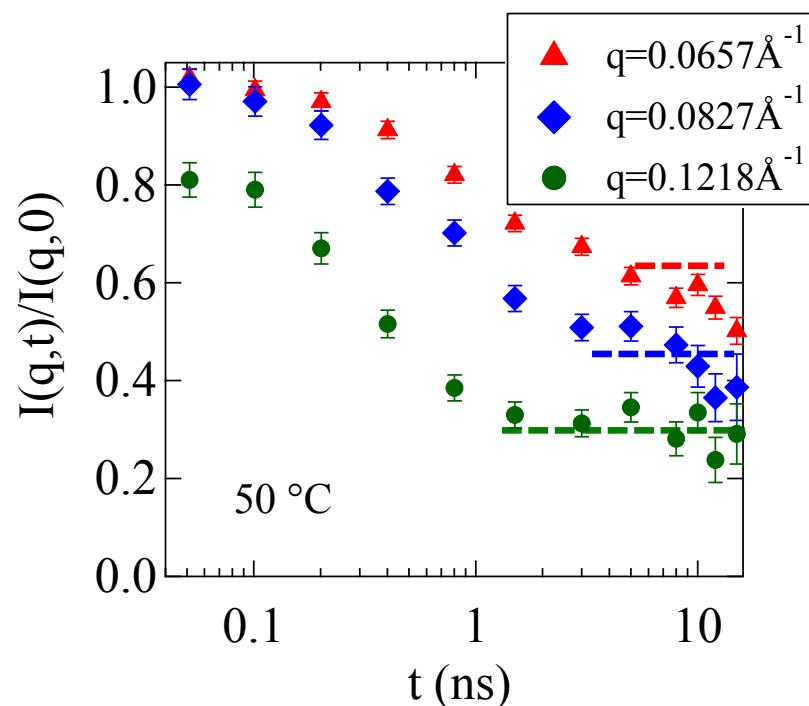
$$\phi = \begin{cases} \phi_a & z < {}_1 z \\ \phi_m [1 - (z / \lambda)] & z \geq {}_1 z \end{cases}$$

外側のポリマーをポリマーブラシと仮定

$$S(q) = F(q)^2 = \left\{ \phi(z) \exp(iqz) dz \right\}$$

CB界面吸着ポリマーはCB界面のトルエン膨潤しないポリマー吸着層と
その外側にトルエン膨潤したポリマー吸着層の二層がある

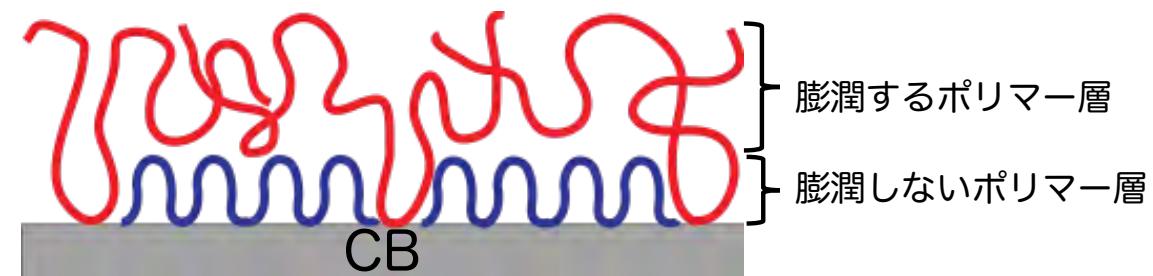
中性子スピントンエコー実験結果



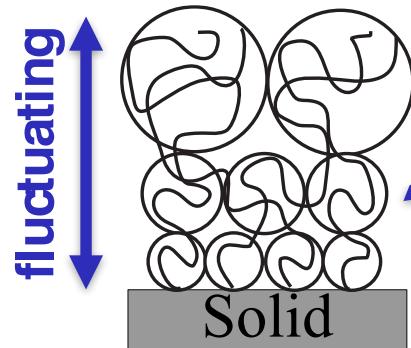
N. Jiang et al., ACS Macro Lett 4, 838(2015)

平坦部が q 依存性を示す

溶媒で膨潤したポリマーによるものと推定

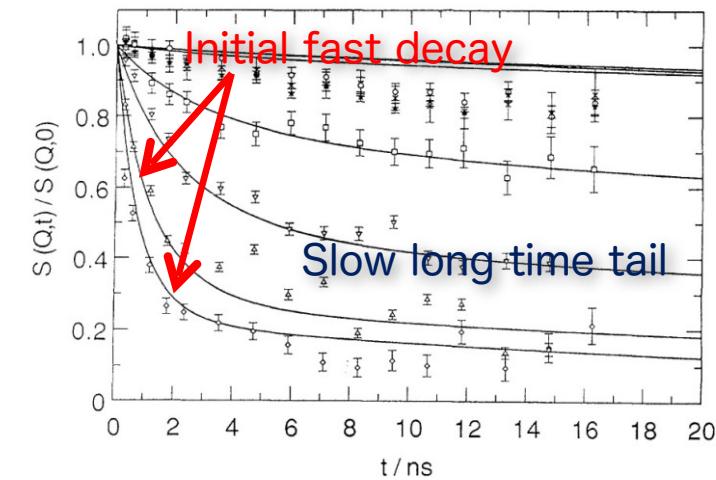


良溶媒中でのポリマーブラシにおける協同的な運動?
(de Gennes, 1987)



Breathing mode的な挙動

- ・浸透圧
- ・復元力



PI corona-PS core (PS-b-PI) in n -hexane
(Farago et al., PRL, 1993)

ブリージングモードでの解析結果

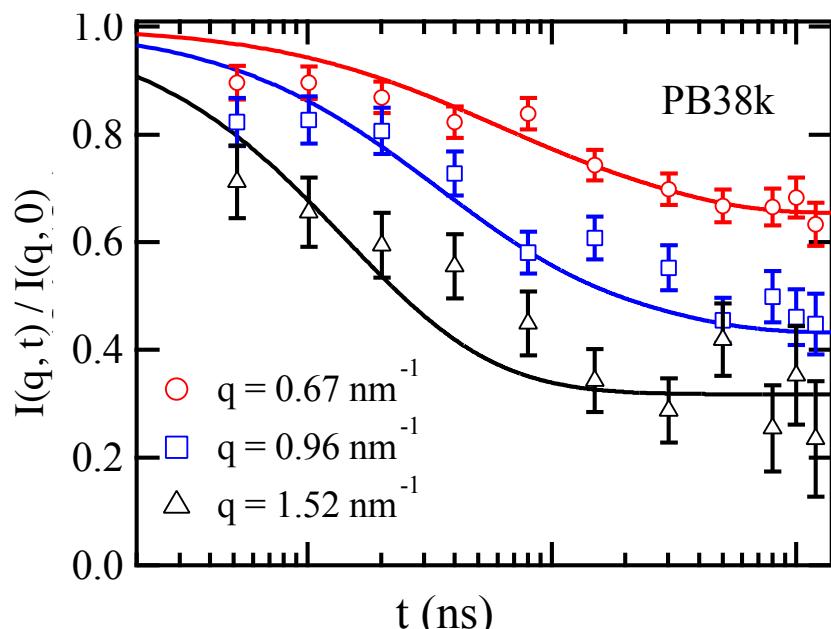
固体平面に吸着したポリマー鎖の中間散乱関数 $I(q, t)/I(q, 0)$

Static structure factor

Multi-decay time relaxation

$$\frac{I(q, t)}{I(q, 0)} = \frac{S_o(q) + \sum_n^{\infty} \frac{2}{E_o \Lambda_n} \tilde{q}_z^2 |\langle \phi_o | u_n \rangle|^2 \exp(-\gamma E_o \Lambda_n t)}{S_o(q) + \sum_n^{\infty} \frac{2}{E_o \Lambda_n} \tilde{q}_z^2 |\langle \phi_o | u_n \rangle|^2}$$

$$\langle \phi_o | u_n \rangle = \int_0^1 \phi(\tilde{z}) u_n(\tilde{z}) e^{i \tilde{q}_z \tilde{z}} d\tilde{z}, \tilde{q} = q \times L, \Lambda_n: \text{固有値}$$



(Richter, PRL, 1993)

パラメータ (2つのみ) E_o ; γ

$$\gamma = \gamma_o \frac{k_B T / (L)^3}{\eta_s} \tau_o$$

$$E_o = E_\pi^0 + 2E_t^0$$

Local bulk modulus
 $E_\pi = E_\pi^0 k_B T / \xi^3$

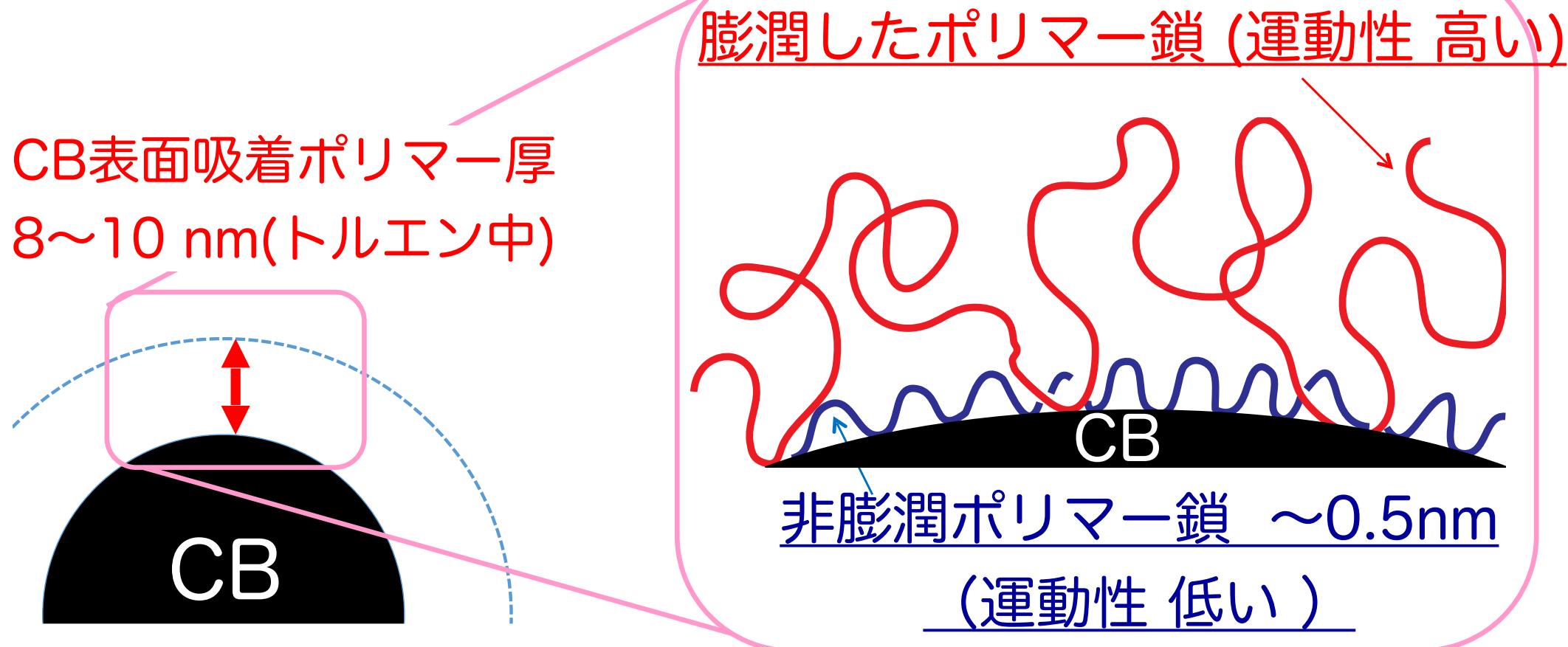
Transverse modulus
 $E_t = E_t^0 k_B T / \xi^3$

	NSE	SANS
膨潤しない層の厚み	0.5 nm	0.7 nm
トータル厚み	8 ± 1 nm	8 nm
2層界面の ポリマー密度 ϕ_m	0.34 ± 0.003	0.33

ブリージングモードで実験結果を良く再現できる

まとめ

N. Jiang et al., ACS Macro Lett 4, 838(2015)

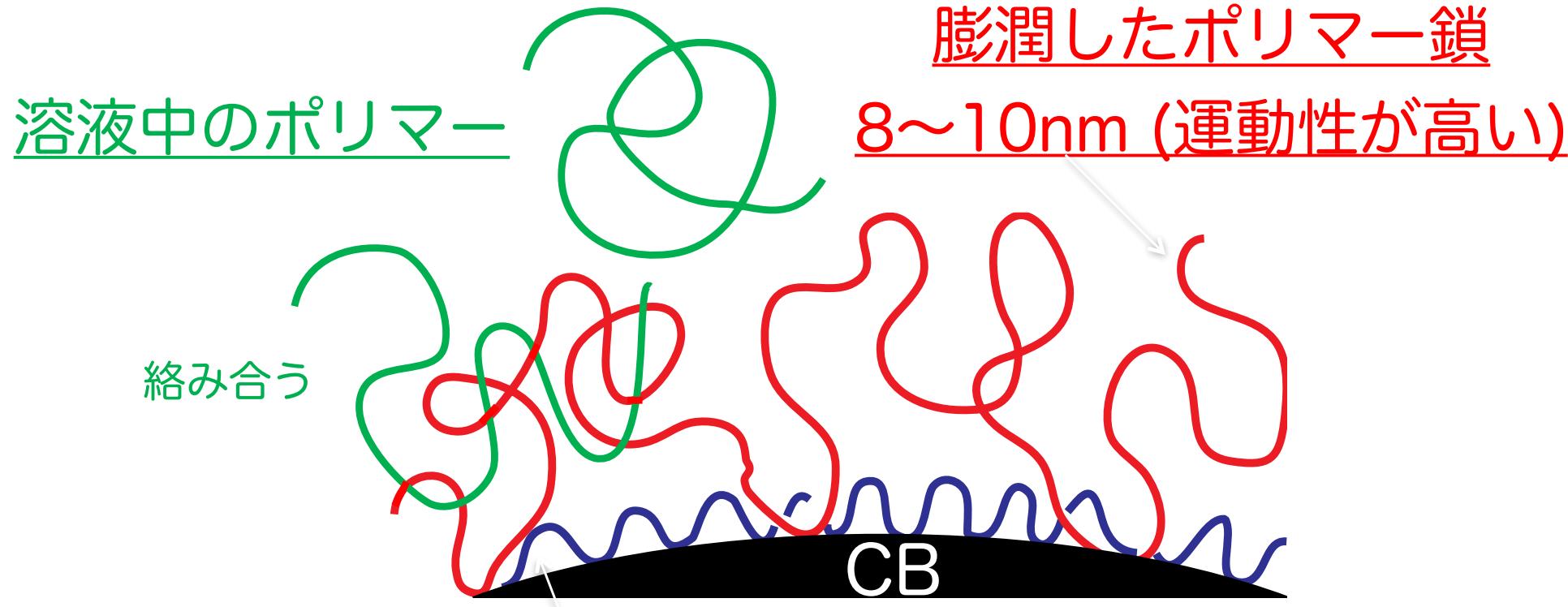


良溶媒 (トルエン) 中でのCB表面吸着ポリマーは
2種類の異なる運動性と構造を有する

実験目的

フィラー表面吸着ポリマーと溶液中のポリマーの絡み合い

絡み合はない
は？

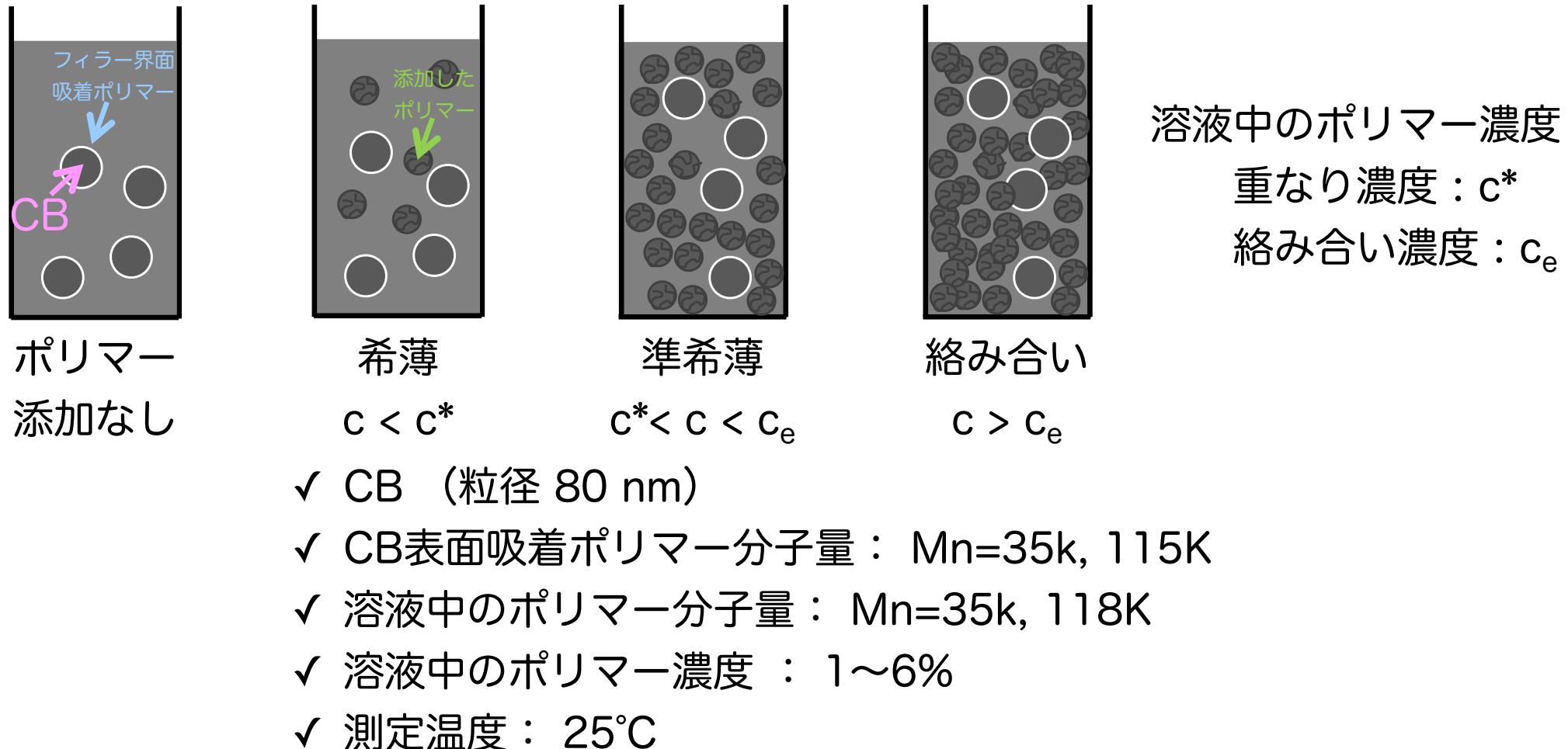


非膨潤ポリマー鎖 $\sim 0.5\text{nm}$ (運動性が低い)

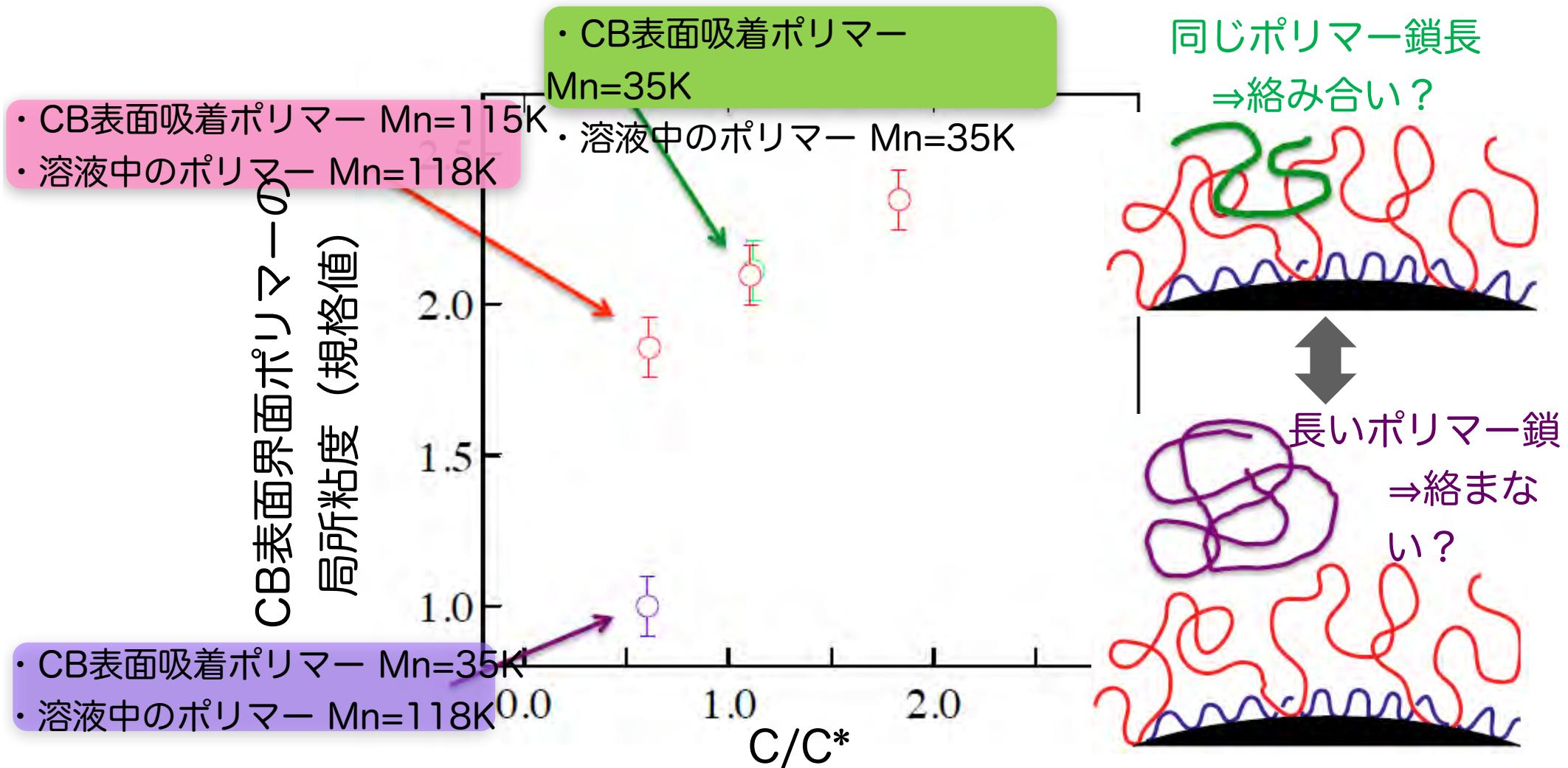
膨潤したポリマー鎖の運動性変化から評価を実施

実験試料

バルクゴムにおけるCB表面吸着ポリマーの特性評価のため、溶液にポリマーを添加し、フィラー吸着ポリマーの構造と運動性への影響を明らかにする

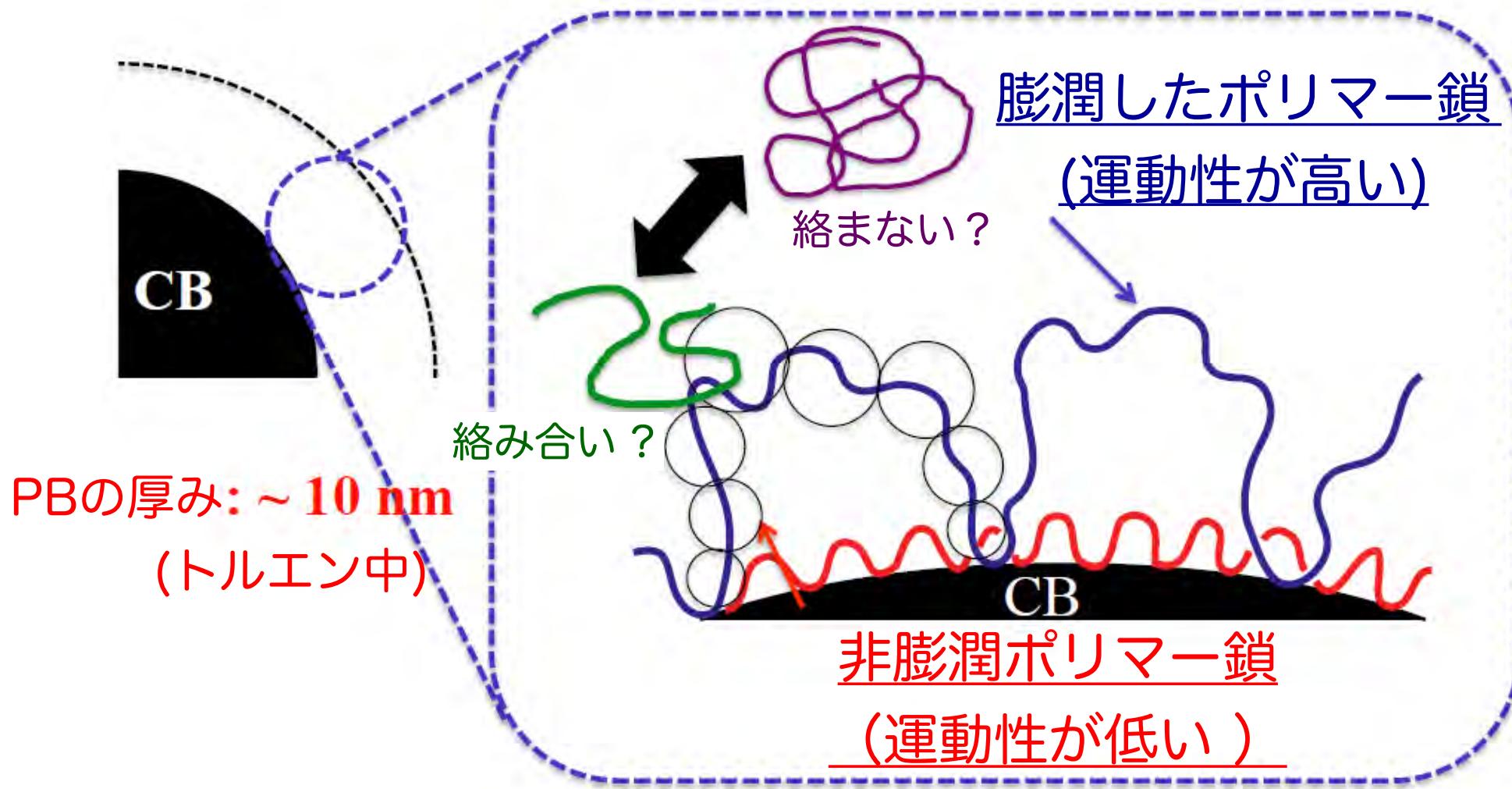


ポリマーの絡み合い 分子量による違い



CB表面吸着ポリマーと溶液中のポリマーの分子量差によって局所粘度による影響が変化

CB表面吸着ポリマーの絡み合い



まとめ

① シリカ界面吸着ポリマーの構造解析

～ 中性子反射率法を用いた解析

⇒親水性のシリカ表面に疎水性であるSBRのスチレン部が相互作用で偏析

② ポリマーの運動性解析

～ 中性子準弾性散乱法を用いた解析

・シリカ充填量の違いによるポリマーの運動性の変化

⇒シリカ充填によりポリマーの運動性が低下、 $\phi_{0.2}$ の付近で最も低下

・カップリング剤(ゴム・シリカ結合剤)有無でのポリマーの運動性変化

⇒シリカ添加により運動性が低下、カップリング剤の添加によりさらに運動性が低下する

③ カーボンブラック界面吸着ポリマーの構造と運動性

～ 中性子スピニエコー法を用いた解析

⇒カーボンブラック表面にはトルエン膨潤しないポリマー層と

トルエン膨潤して運動性の高いポリマー領域がある

運動性の高いポリマー相は添加したポリマーと絡み合いを生じる