

Recent Topics

# タイヤの構造とダイナミクス

KEK物構研

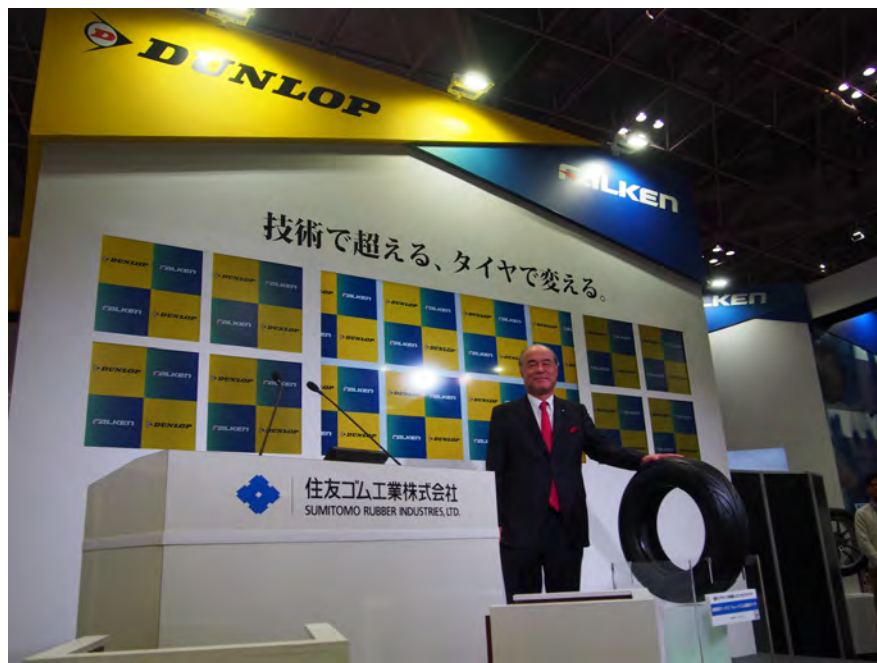
瀬戸秀紀

## 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



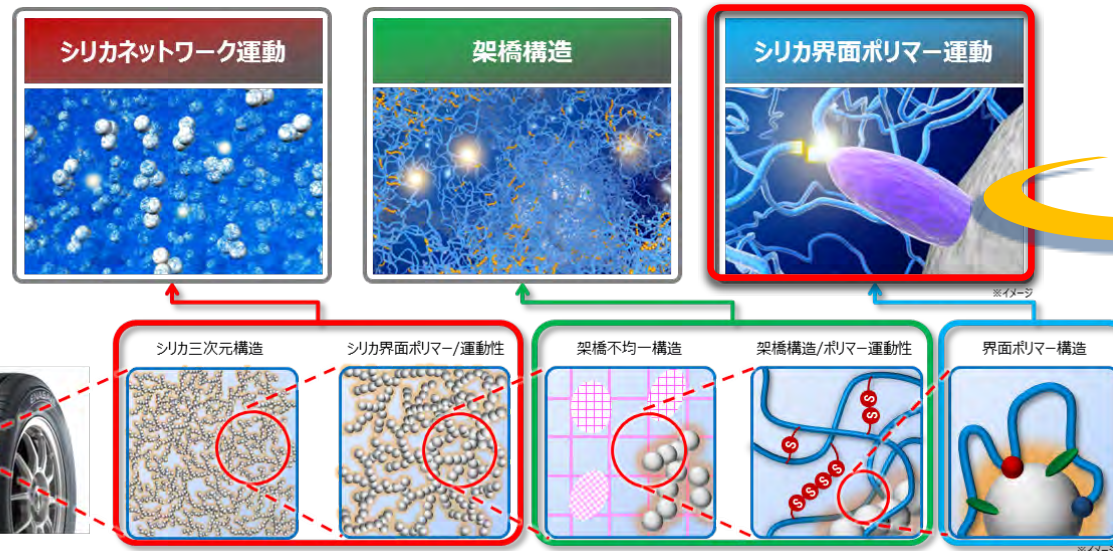
『ストレスコントロールテクノロジー』



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

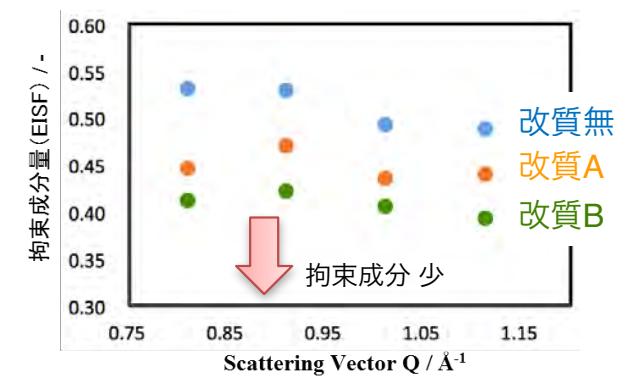
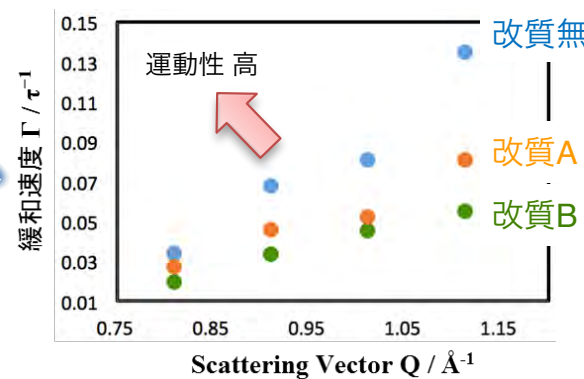
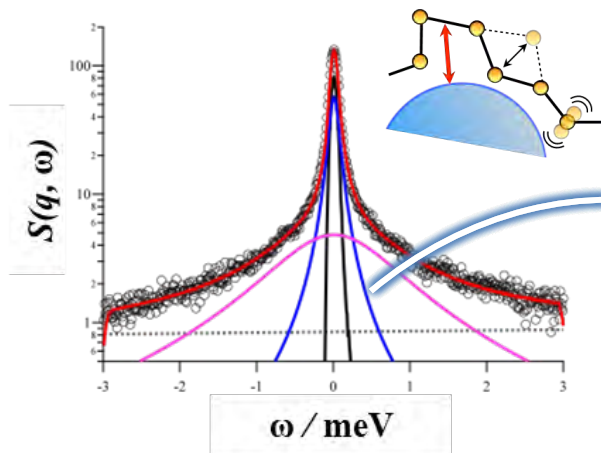


本プロジェクトではゴム特性に  
重要なシリカ界面に着目

## 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



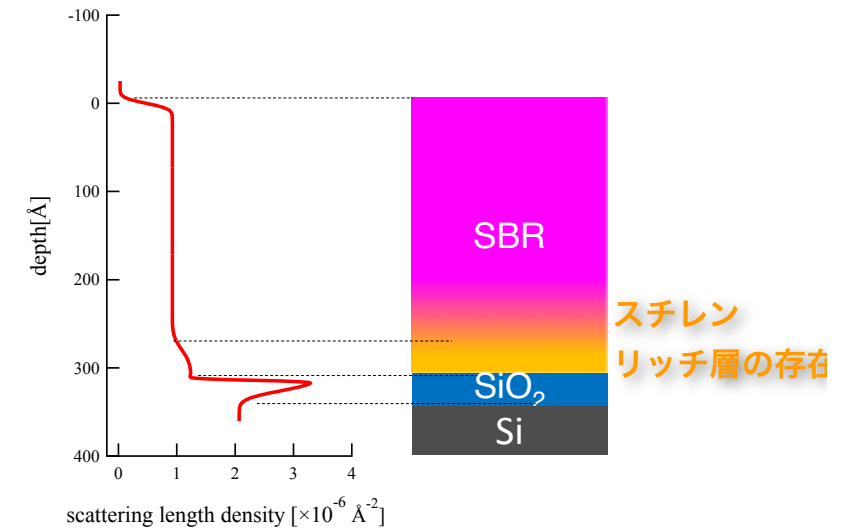
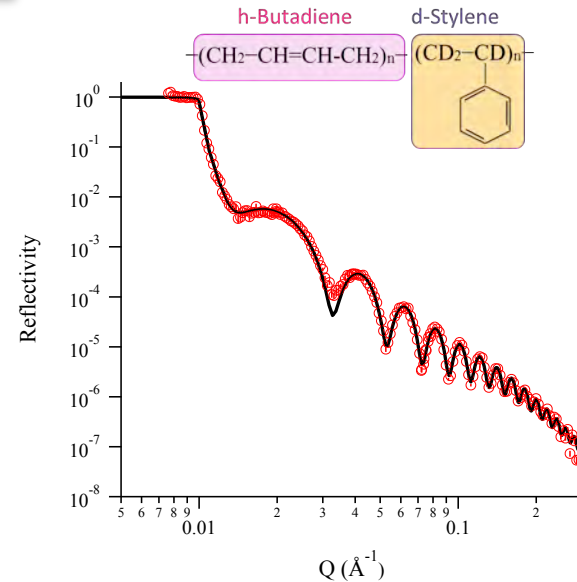
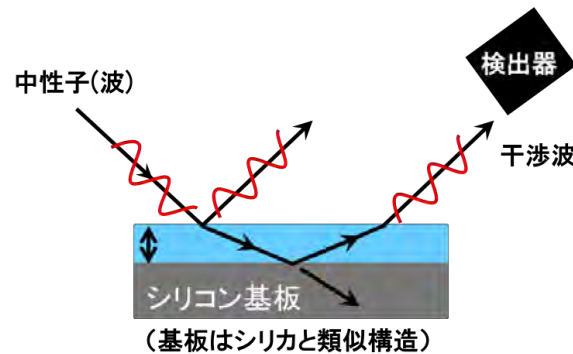
シリカ表面改質によりダイナミクスを変えフレキシブルにできる新たな因子

【疑問】フレキシブルな方が拘束成分が多い!? → 説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

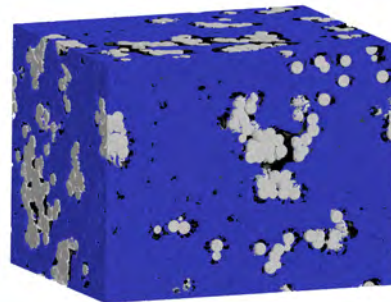
## 「シリカ界面構造を調査」

SOFIA @J-PARC



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

界面研究①と②

「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

- Hybrid・EV・FCV車の走行距離の向上
- CO<sub>2</sub>排出量・省エネルギー  
(タイヤ寄与：車全体の約20%)

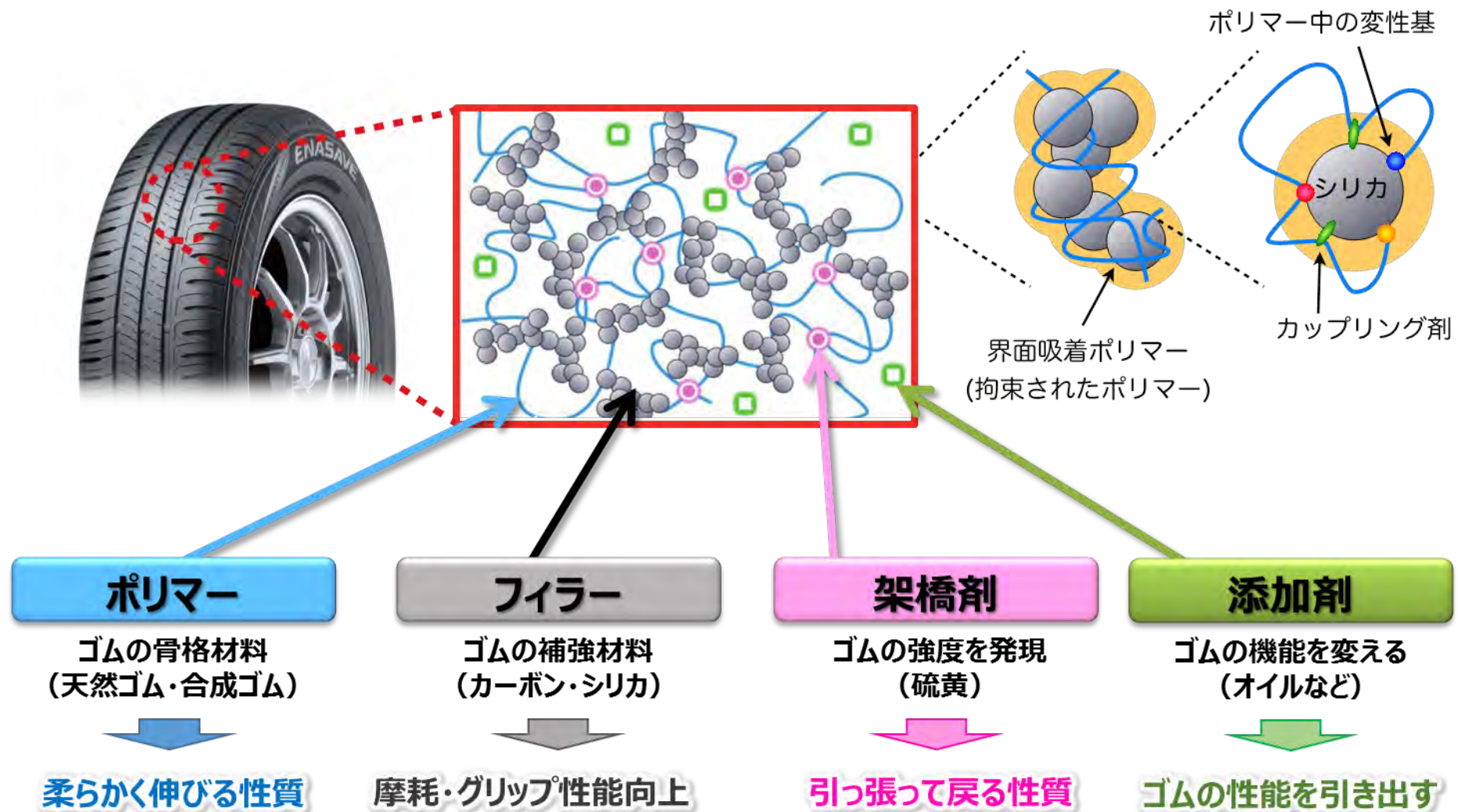


- 欧米を中心とするグリップ性能への要求  
→ 安全・安心への重要な課題

- 自動車保有数の増加  
(2030年には2000年対比で約2倍)  
→ 限られたタイヤ資源を有効活用する必要性  
(天然ゴム：アジアの一部地域でのみ生育)

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

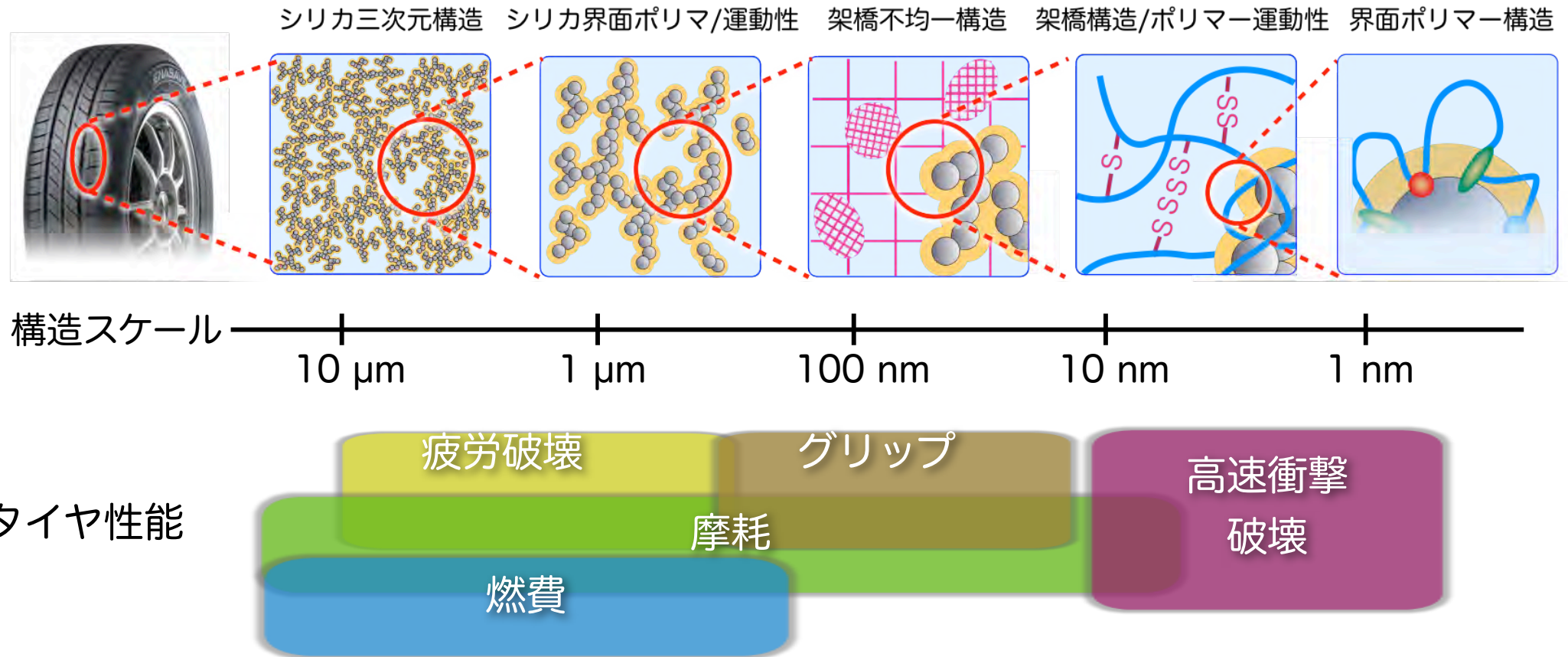
# タイヤ用ゴム材料と内部構造



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

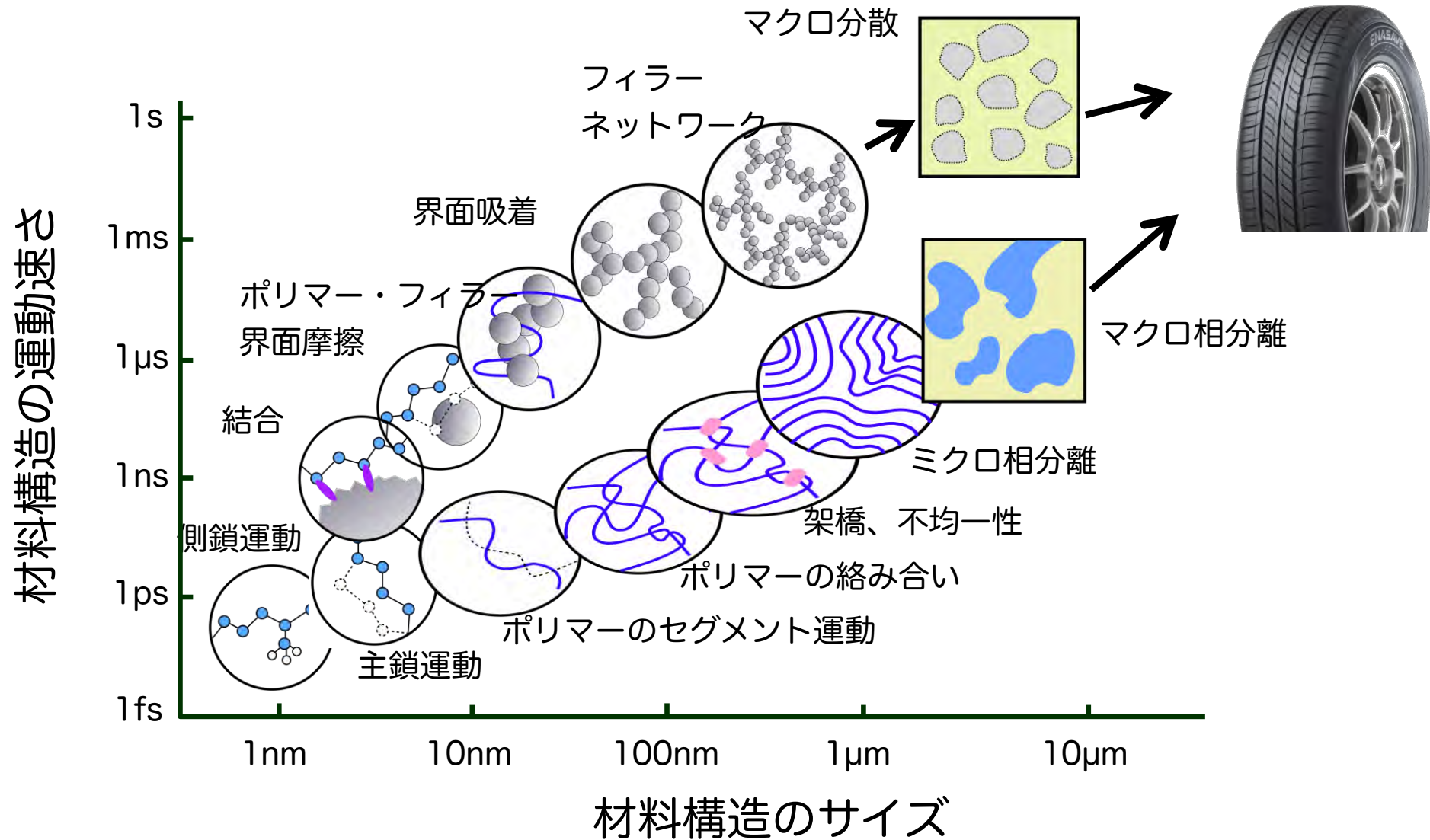


タイヤ性能はゴムの階層構造と関係

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



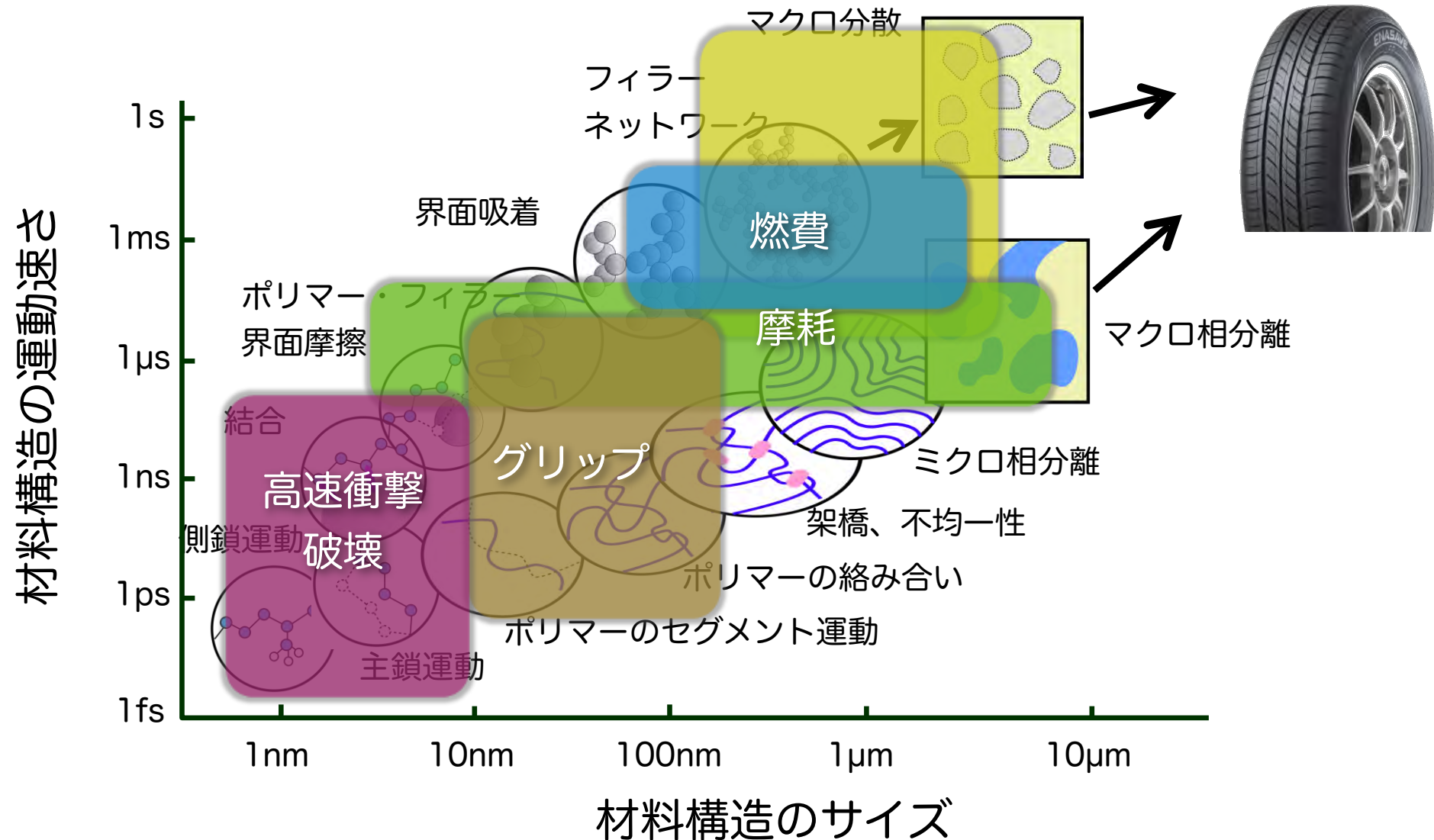
# ゴムの時空間階層構造



タイヤ用ゴムは数桁に渡る時空間階層構造を有している



# ゴムの時空間階層構造とタイヤ性能

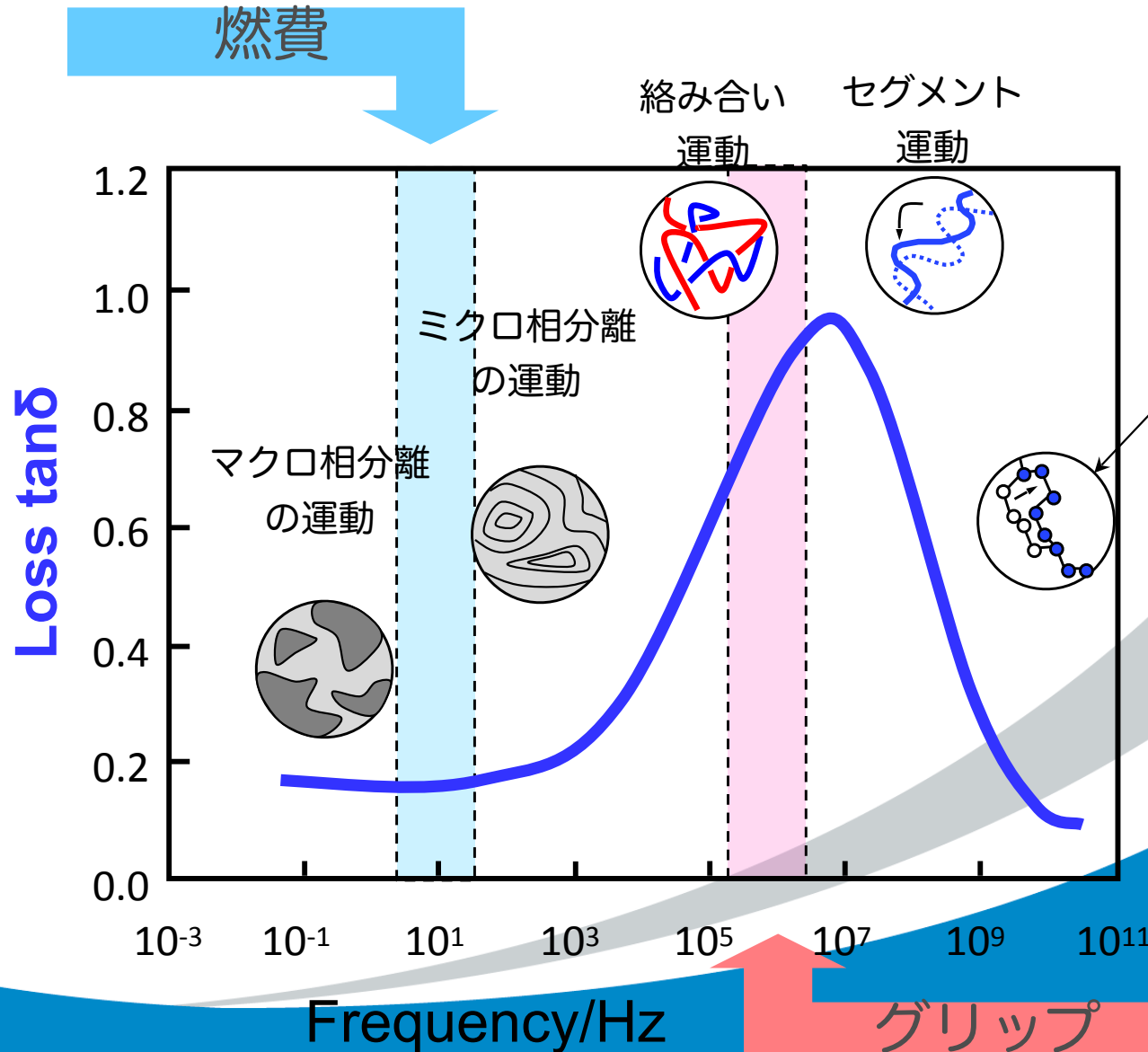


タイヤ性能と時空間の階層構造とは密接な関係がある

# タイヤの性能とダイナミクス

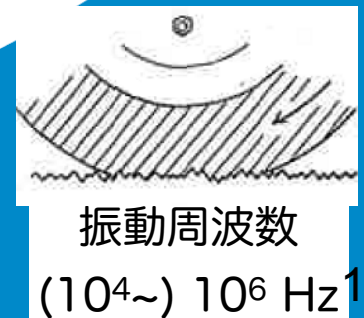
## 損失正接の周波数依存性

速度：60 km/h  
直径：0.5 m



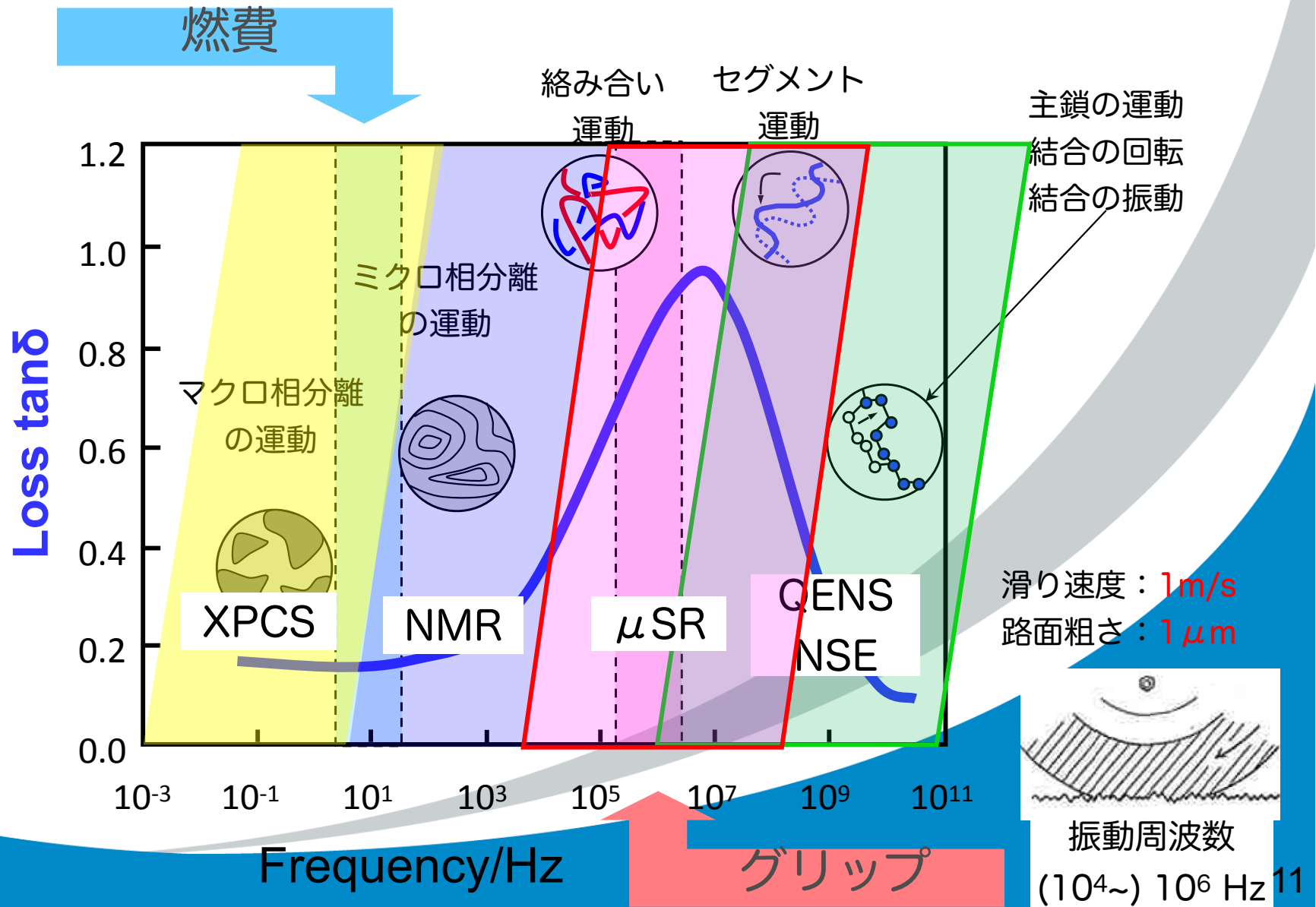
主鎖の運動  
結合の回転  
結合の振動

滑り速度：1 m/s  
路面粗さ：1  $\mu\text{m}$



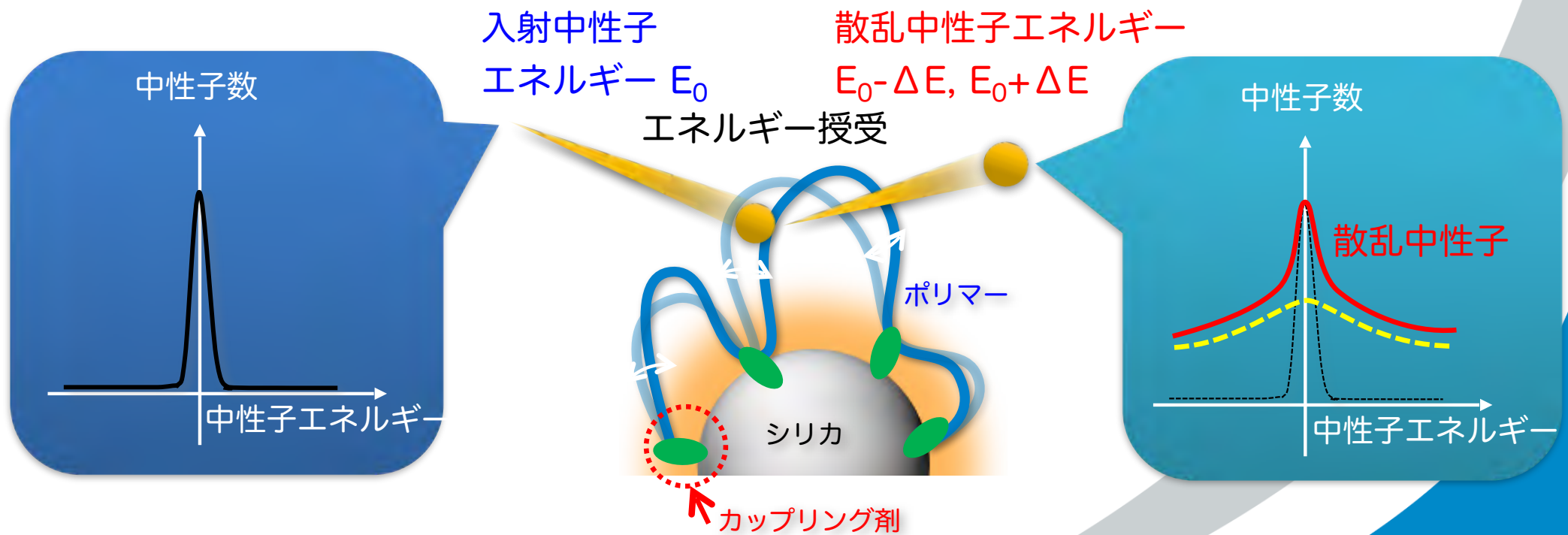
# ダイナミクスと実験手法

速度：60 km/h  
直径：0.5 m





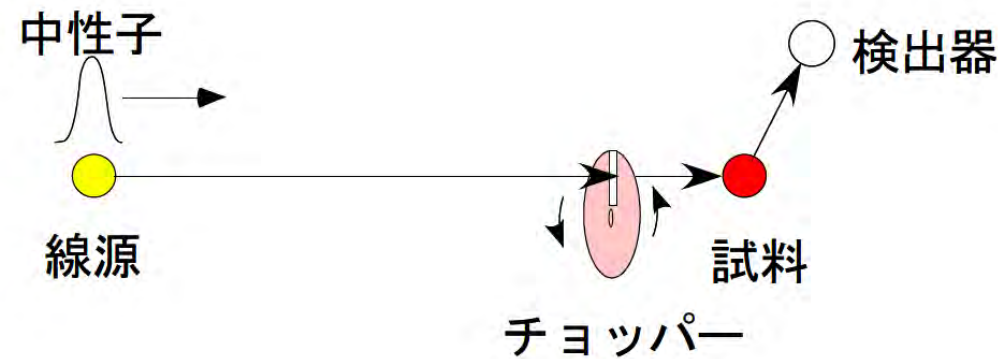
中性子のエネルギーが原子・分子運動エネルギーと同程度であることを利用し  
中性子の速度変化（エネルギーの授受）から原子・分子のダイナミクスを調べる



## 研究内容

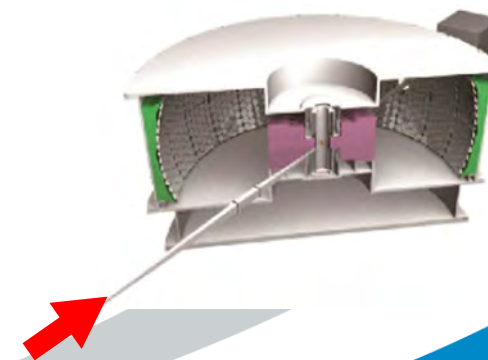
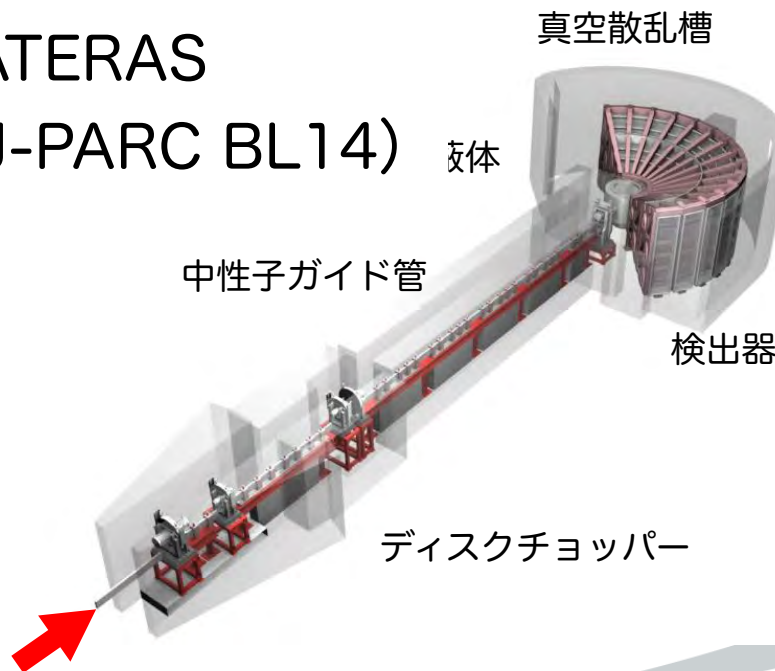
- (i) シリカ充填量によるゴムの運動性の違い
- (ii) カップリング剤の有無での運動性の違い

## 測定方法概要

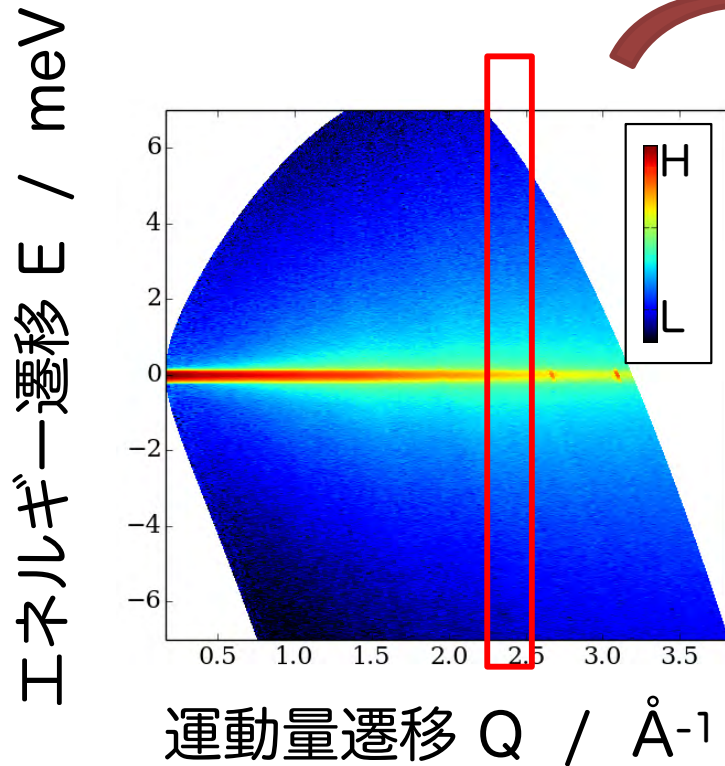


冷中性子ディスク  
チョッパー型分光器  
(AMATERAS  
@J-PARC BL14)

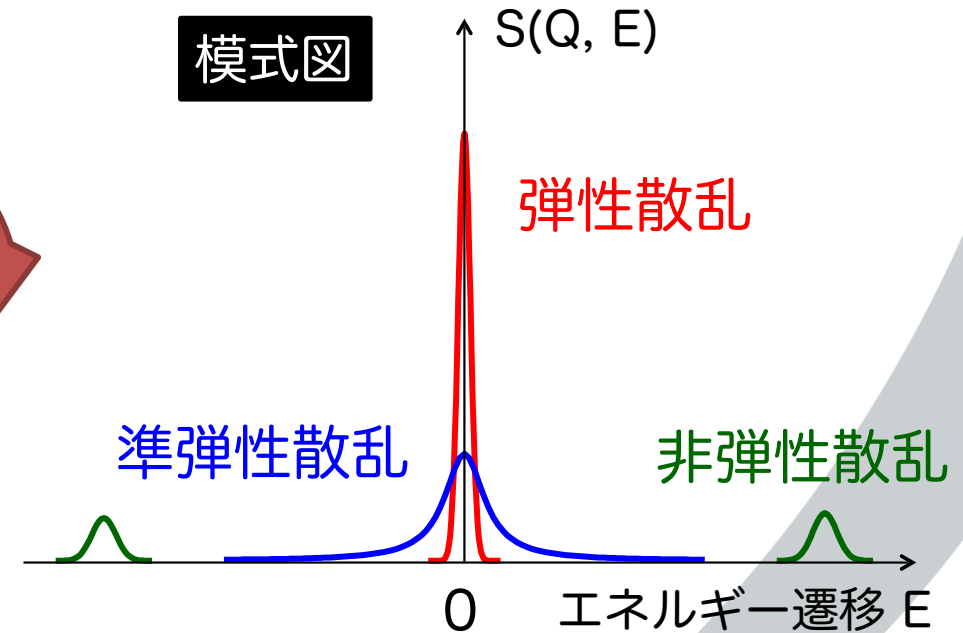
ダイナミクス解析装置  
(DNA@J-PARC BL02)



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



弾性散乱：動かない構造（平均構造）

準弾性散乱：原子・スピンの拡散・緩和

非弾性散乱：振動・励起などの

エネルギー準位（の差）



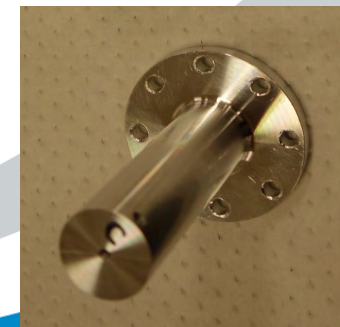
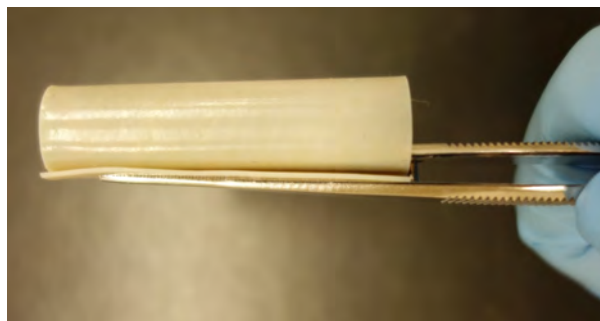
**目的** シリカ量の増加によるポリブタジエン(PB)の動きの変化を明らかにする

**実験条件** 温度 : 1, 27, 47, 88 °C

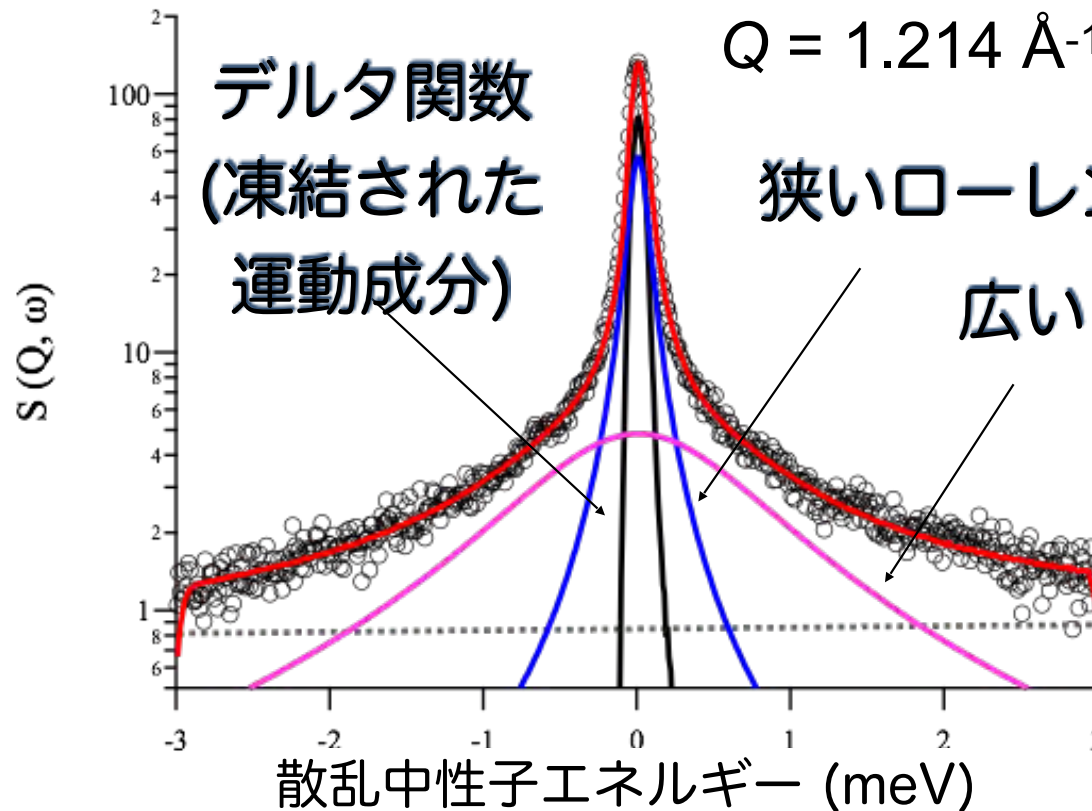
**試料**

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



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



$G(Q, \omega)$  : 分解能関数

$\delta(\omega)$  : デルタ関数

$L(Q, \omega, \Gamma)$  : ローレンツ関数

$\Gamma_b$  : 広いローレンツ関数の半値全幅

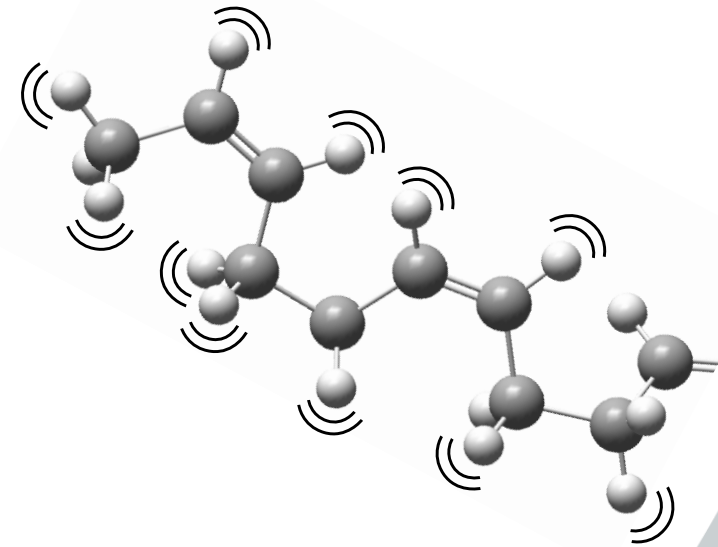
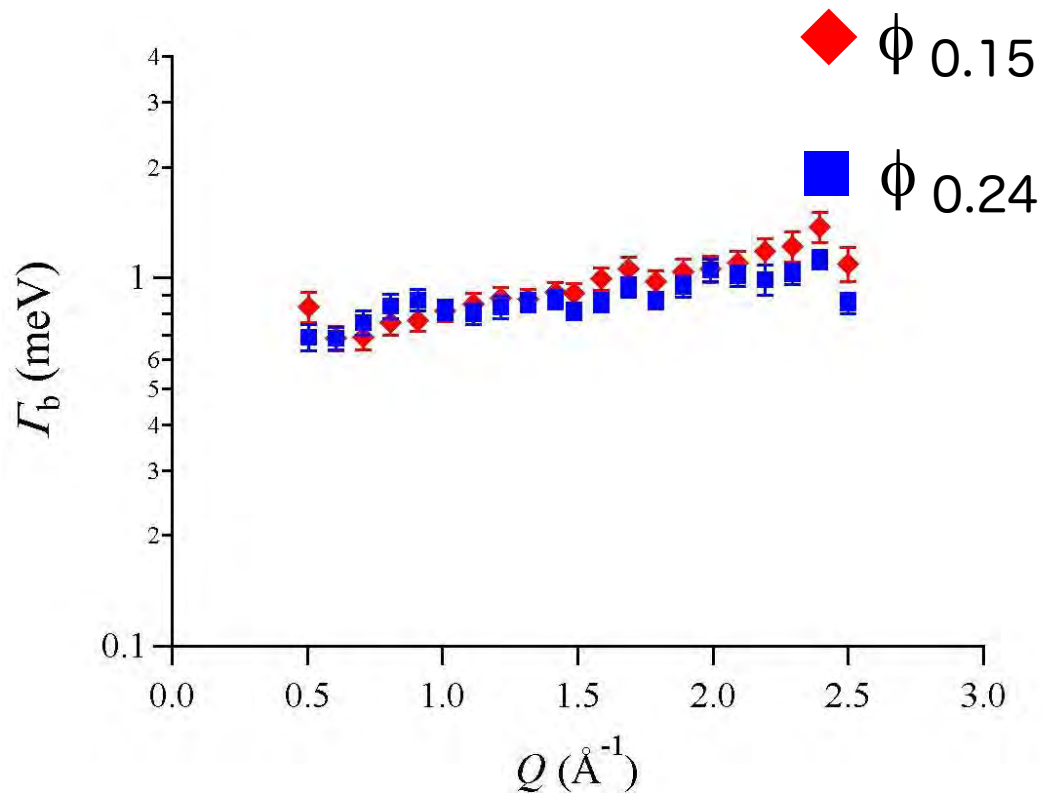
$\Gamma_n$  : 狭いローレンツ関数の半値全幅

$B_{in}(Q)$  : バックグラウンド

$S(Q, \omega)$  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

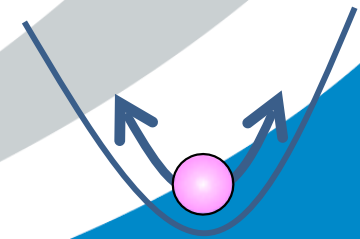
半値全幅 $\Gamma_b$ のQ依存性 (47 °C)



$\Gamma_b$ はQに依存しない

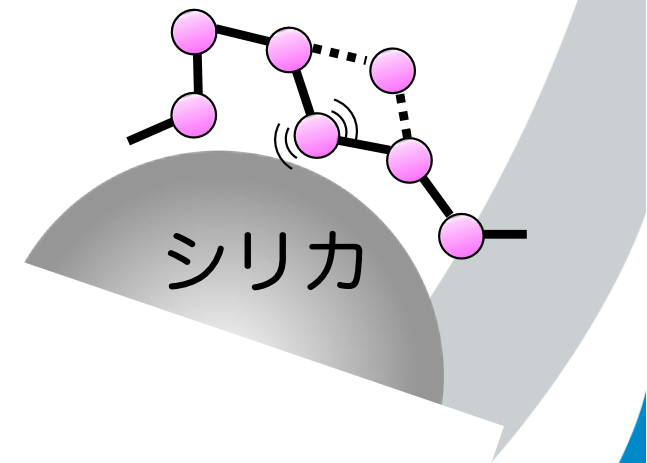
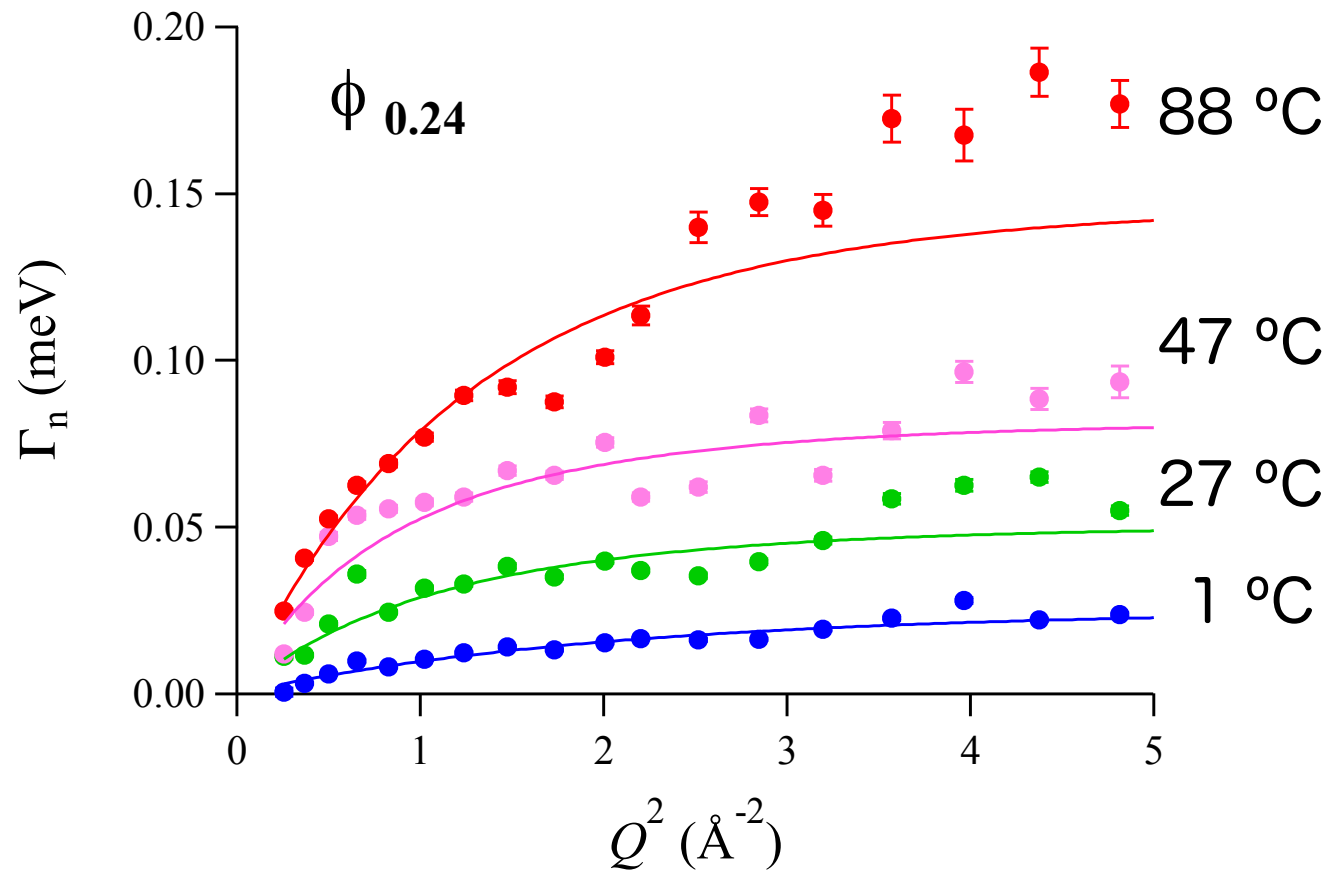
⇒空間的に局在化した運動

⇒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





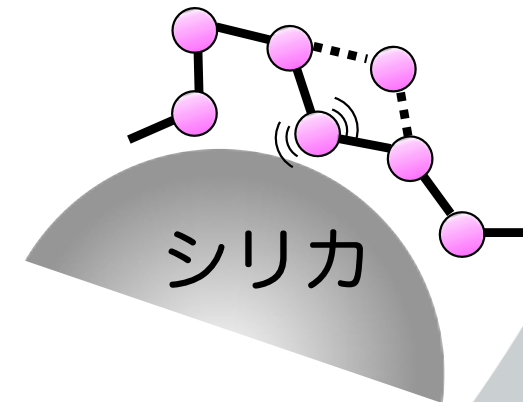
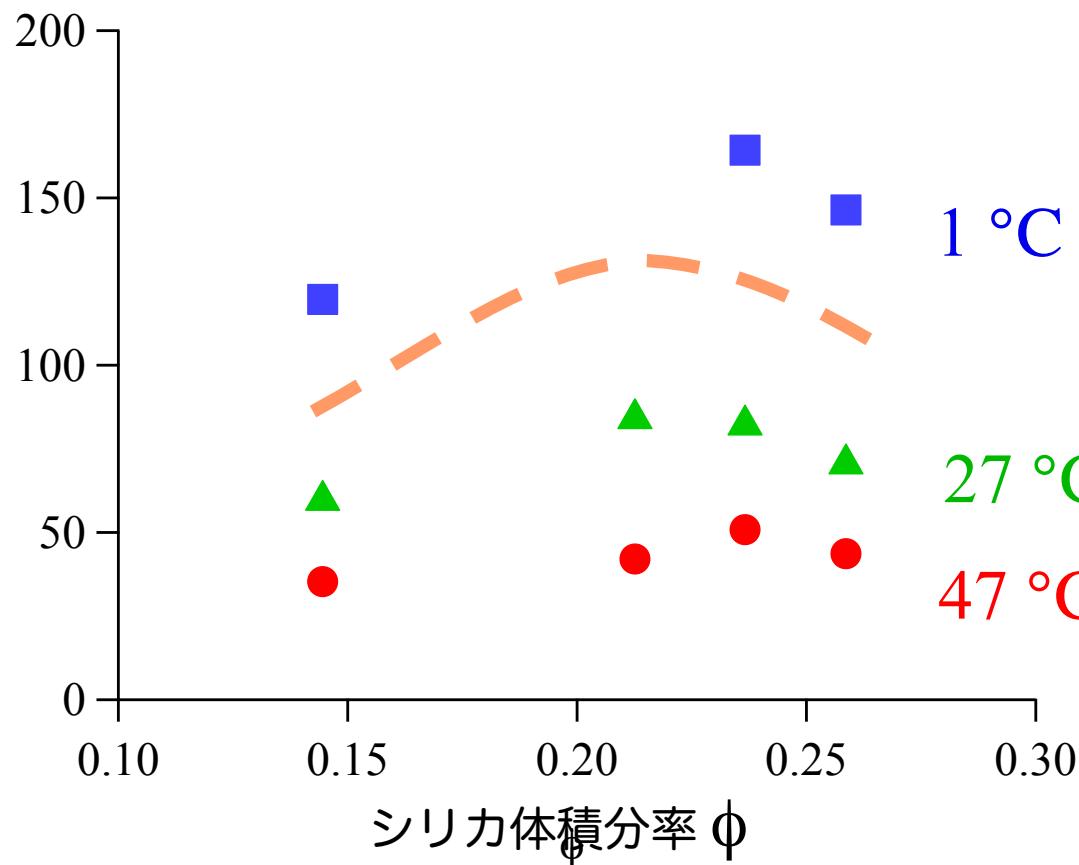
遅い運動成分の半値半幅  $\Gamma_n$  はジャンプ拡散モデルで記述できる

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

$\tau_0$  : 滞在時間

$D$  : 拡散係数

$\tau_0$  (ポリマーが動くのにかかる時間)/ps



シリカ体積分率の増加によって $\tau_0$  が変化

⇒ シリカ量には比例せずに  $\phi_{0.2}$  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

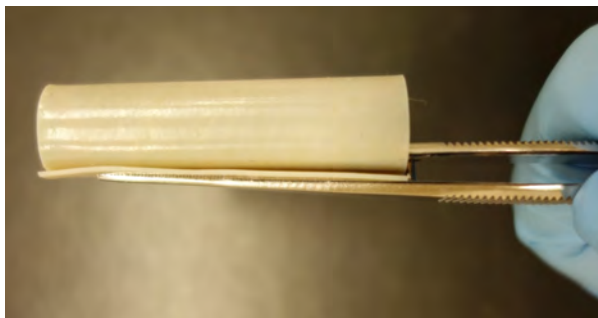
**実験条件** 温度：80 °C

**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



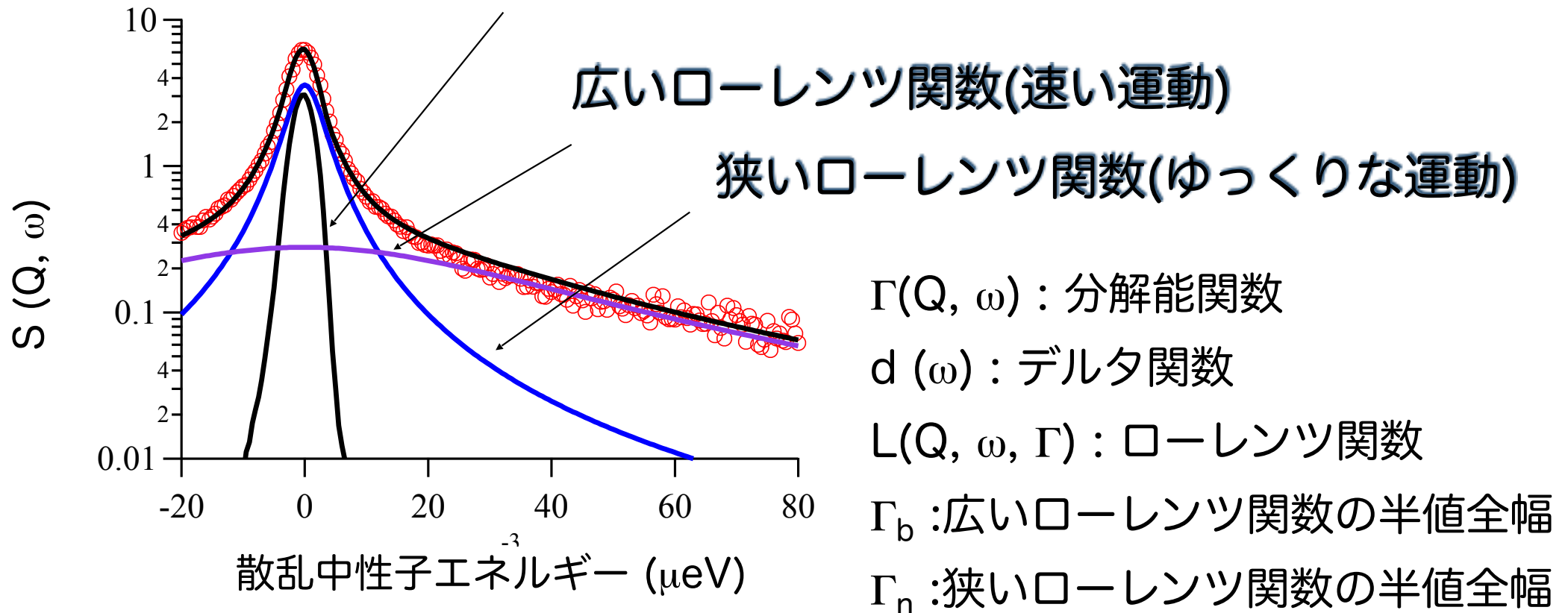
試料セル



# 中性子準弾性散乱解析

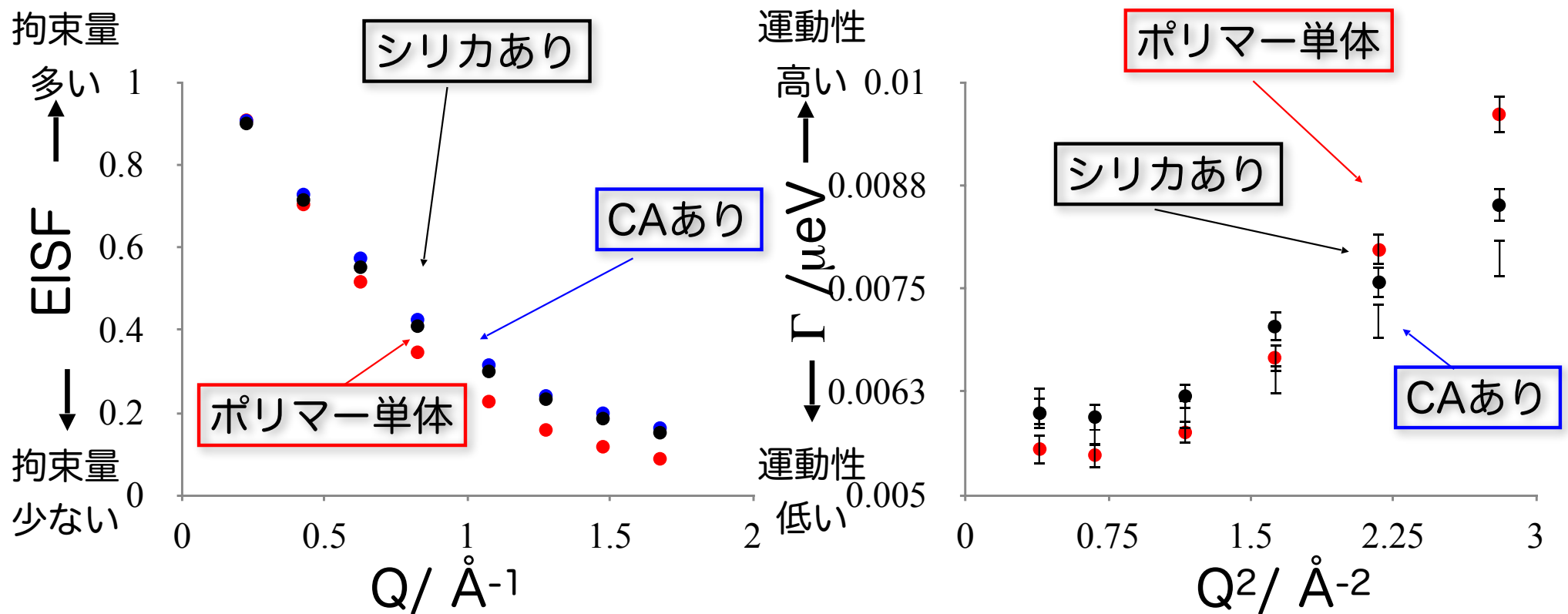
$$S(Q, \omega) = G(Q, \omega) \otimes [A_\delta \times \delta(\omega) + A_b(Q)L(Q, \omega, \Gamma_b) + A_n(Q)L(Q, \omega, \Gamma_n)]$$

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



$S(Q, \omega)$ 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

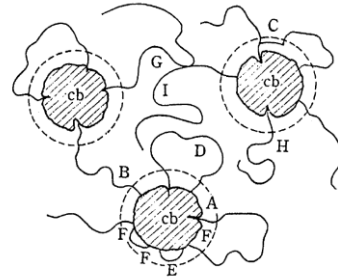
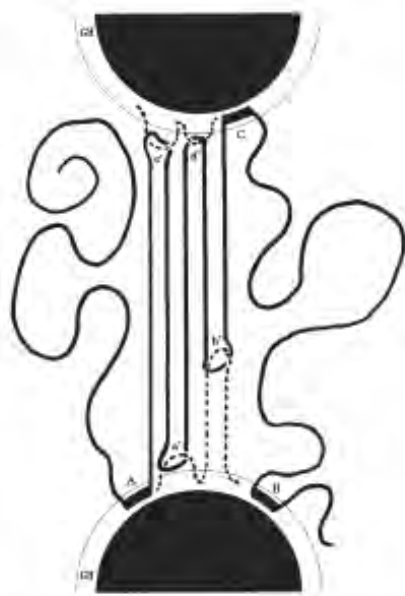
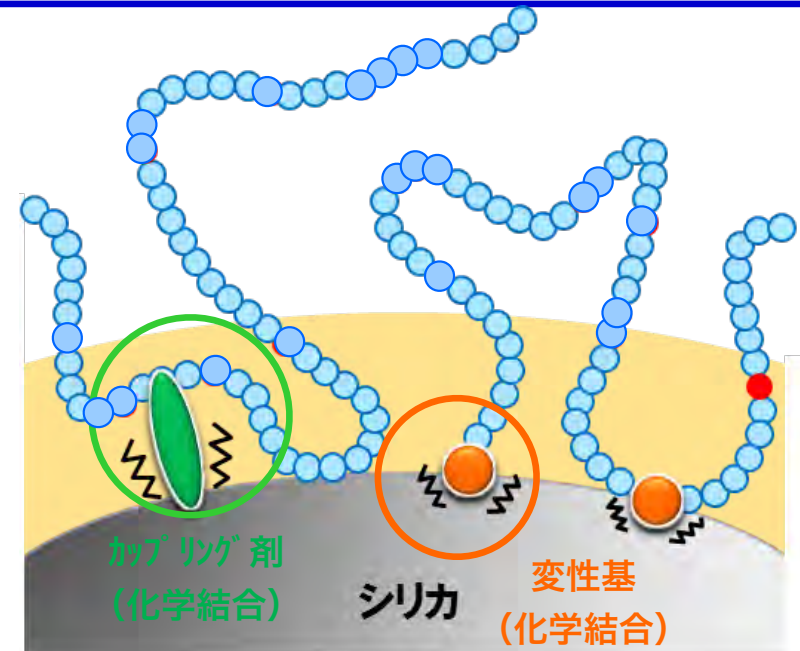


図11 カーボンブラック充てんゴムのモデル<sup>18)</sup>  
A：物理吸着鎖，B：化学結合鎖，C：架橋ゴム分子鎖，D：緩い折  
畳み鎖，E：鋭い折畳み鎖，F：数カ所で吸着された鎖，G：粒  
子間結合鎖，H：一端固定鎖，I：自由なゴム分子鎖

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



●変性基  
●カップリング剤

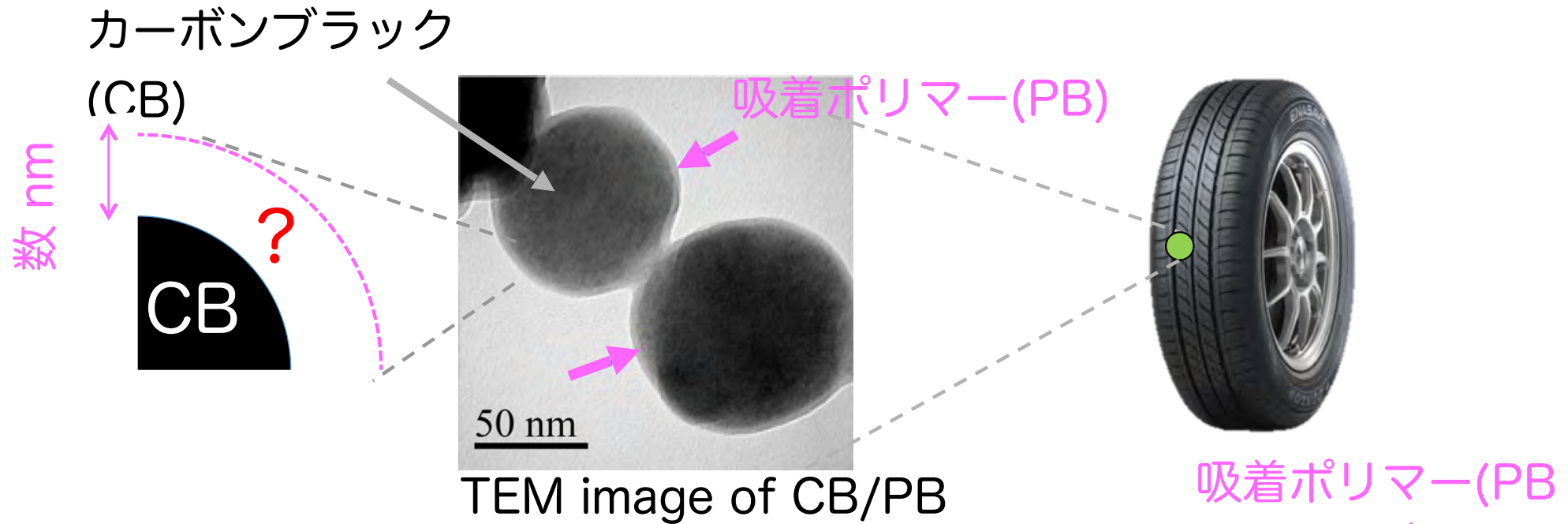
■ シリカ配合ゴム 低燃費性・グリップ性能に優れる

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



散乱長密度 (SLD)

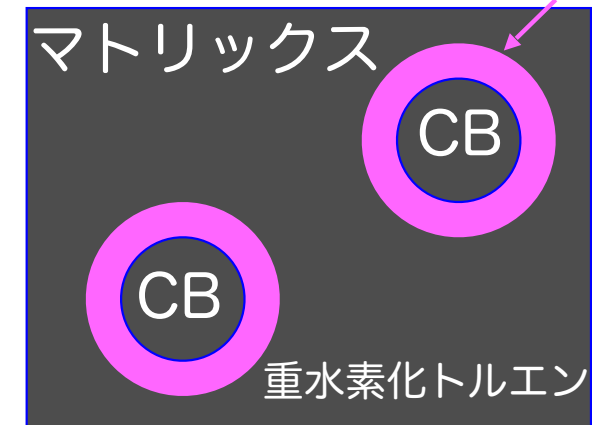
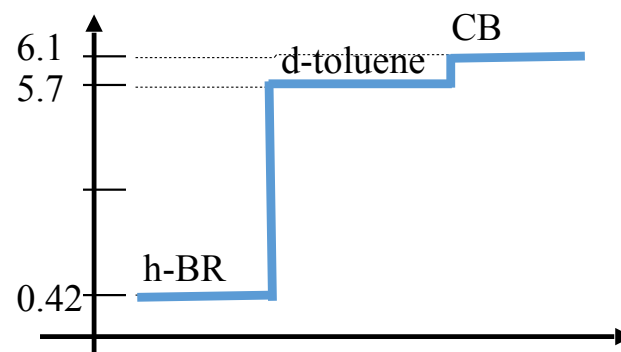
CB:  $6.1 \times 10^{-6} / \text{\AA}^{-2}$

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

重水素化トルエン

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

SLD ( $\times 10^{-6} / \text{\AA}^{-2}$ )

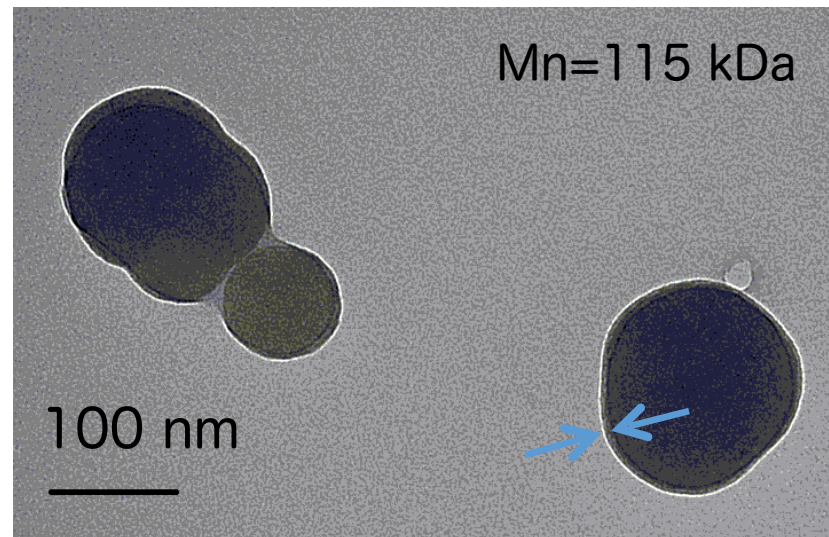
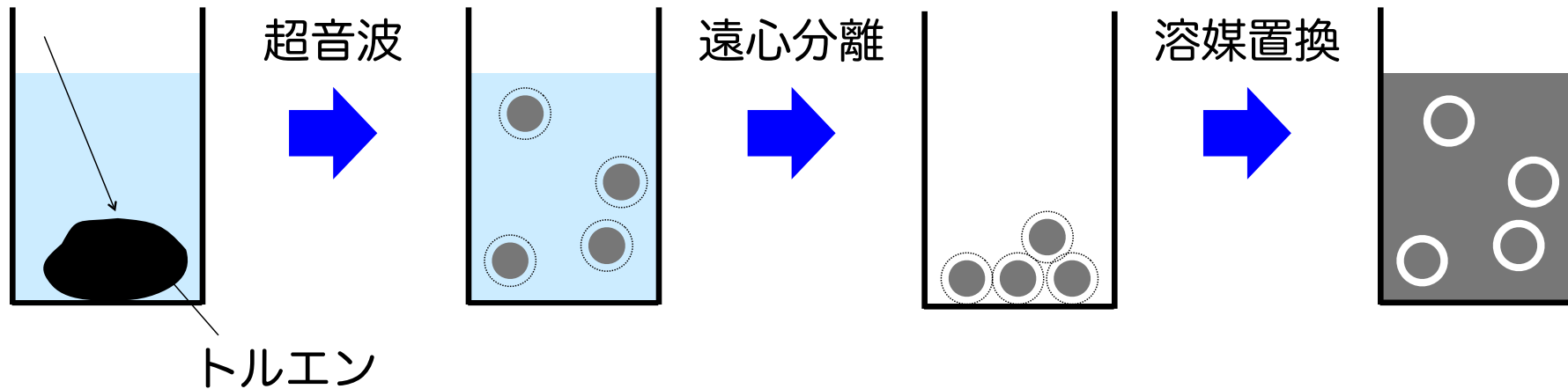


カーボンブラック吸着ポリマー (PB) のみを観測！



# CB表面吸着ポリマーの試料調製方法

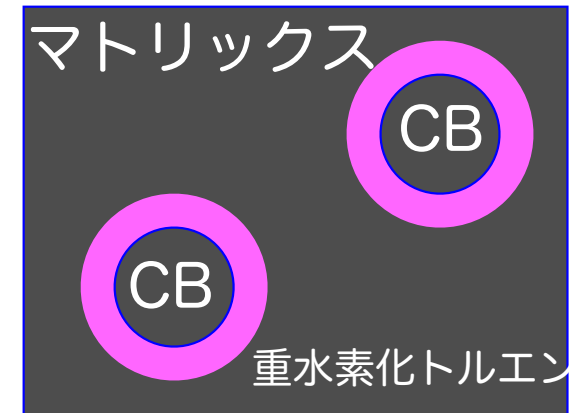
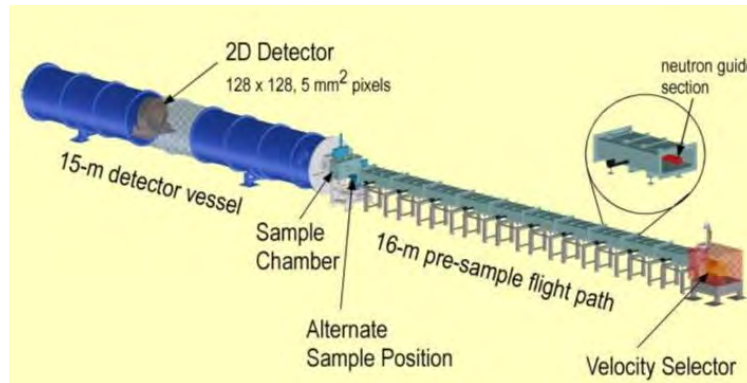
## CB/PB配合ゴム



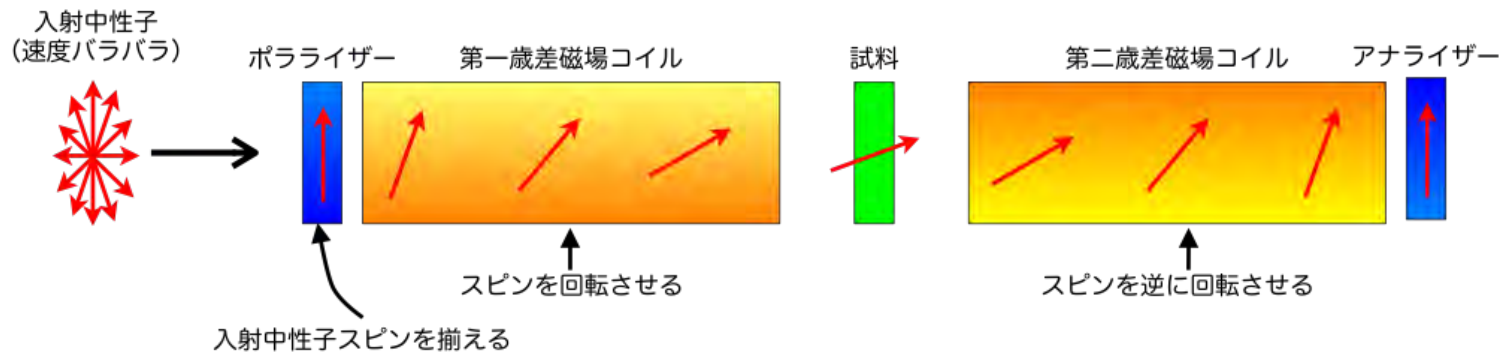
TEM観察によりCB周囲にポリマーが吸着していることを確認

# 実験装置

## ■小角中性子散乱装置 (NG7 at NIST)



## ■中性子スピンエコー装置 (NG5 at NIST)



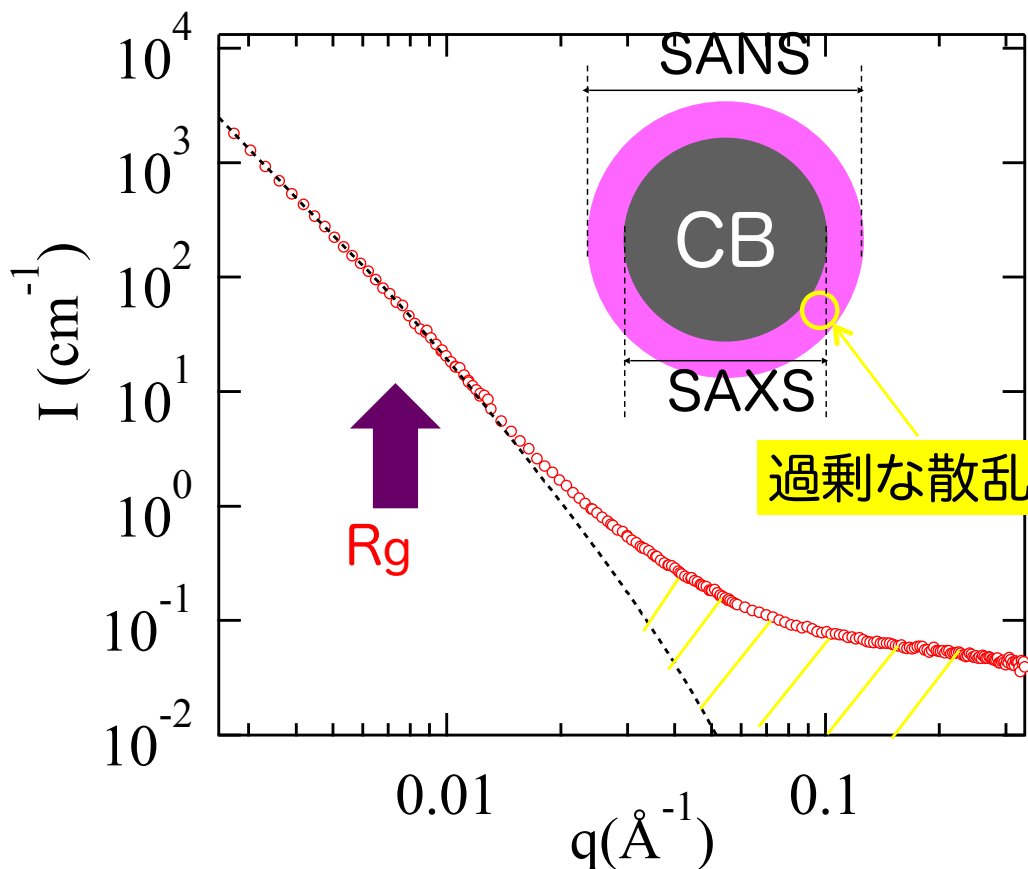
NIST NG5 NSE装置



サンプルに中性子が当たった時のスピン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)



Unified equation (Beaucage, 1995)

$$I(q) = A \exp(-q^2 R_g^2 / 3) q^{-\alpha} + B \exp(-q^2 R_g^2 / 3) + C \left[ \frac{\text{erf}[q R_g / \sqrt{6}]}{q^4} \right] \exp(-\sigma^2 q^2)$$

1) 吸着ポリマー-CB粒子の粒径

$$R_{g,\text{total}} = 57.5 \text{ nm}$$

2) CB粒子の粒径(SAXS実験)

$$R_{g,\text{core}} = 49.5 \text{ nm}$$

⇒PB吸着ポリマー厚

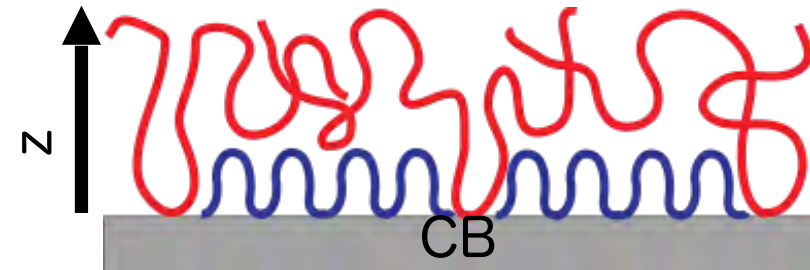
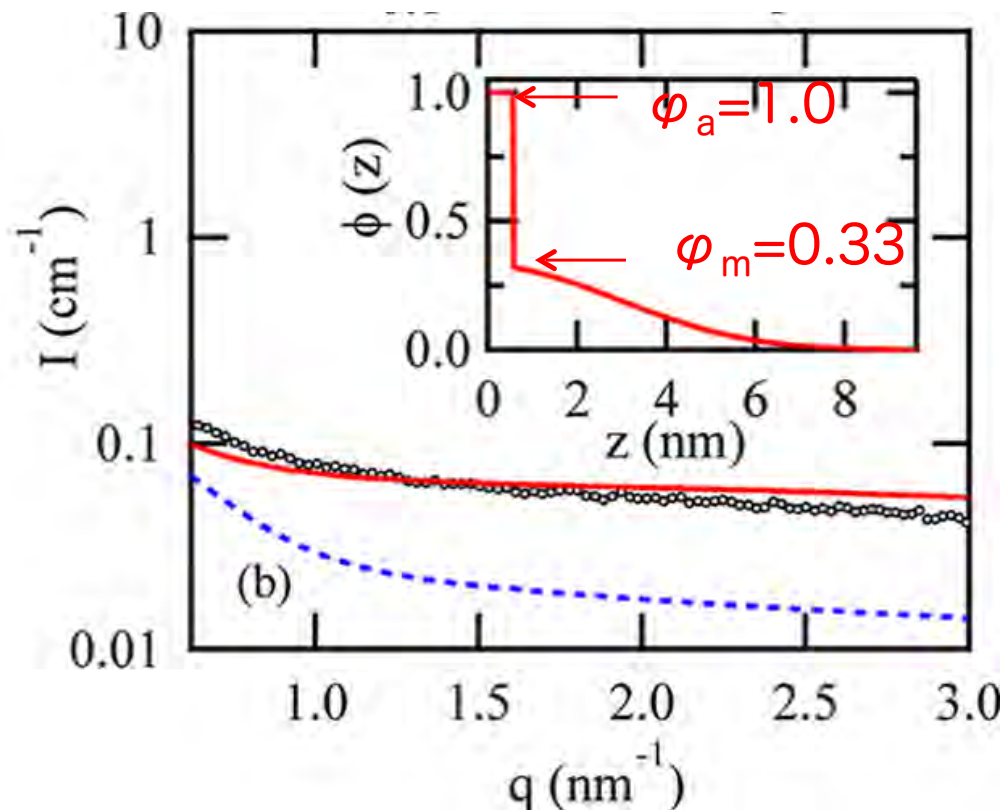
$$t_{\text{PB}} = R_{g,\text{total}} - R_{g,\text{core}} = 8 \text{ nm}$$

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乱

# 2層モデルでの解析

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



$$\phi = \begin{cases} \phi_a & z < z_1 \\ \phi_m [1 - (z/z_1)^2] & z \geq z_1 \end{cases}$$

外側のポリマーをポリマーブラシと仮定

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

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



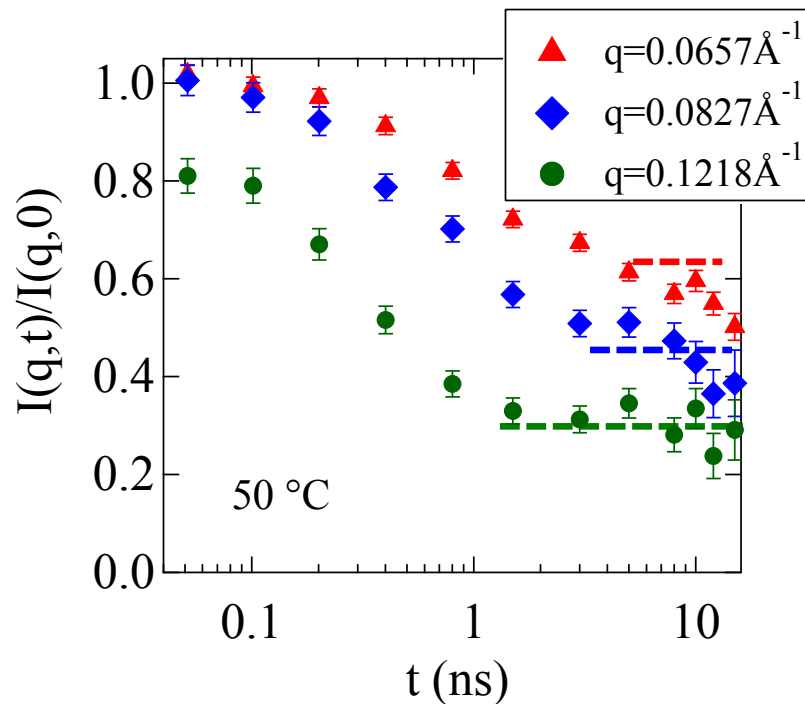
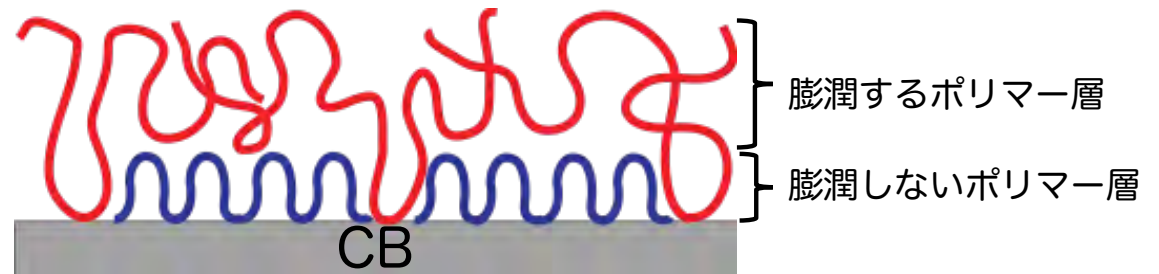
# 中性子スピノエコー実験結果

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

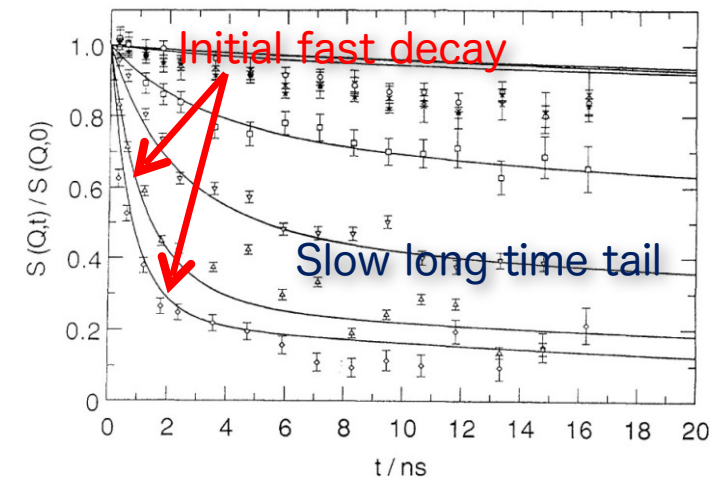
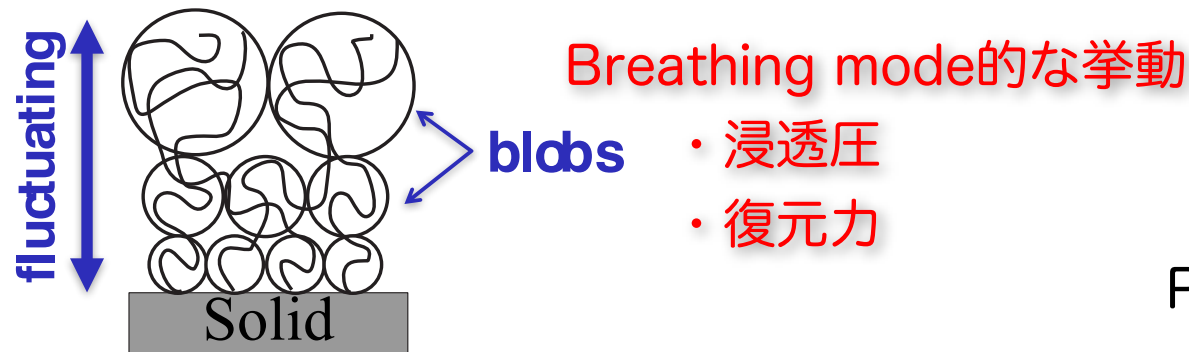
平坦部が $q$ 依存性を示す



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)



PI corona-PS core (PS-*b*-PI) in  $n$ -C  
(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

(Richter, PRL, 1993)

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

パラメータ (2つのみ)  $E_o, \gamma$

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

Local bulk modulus

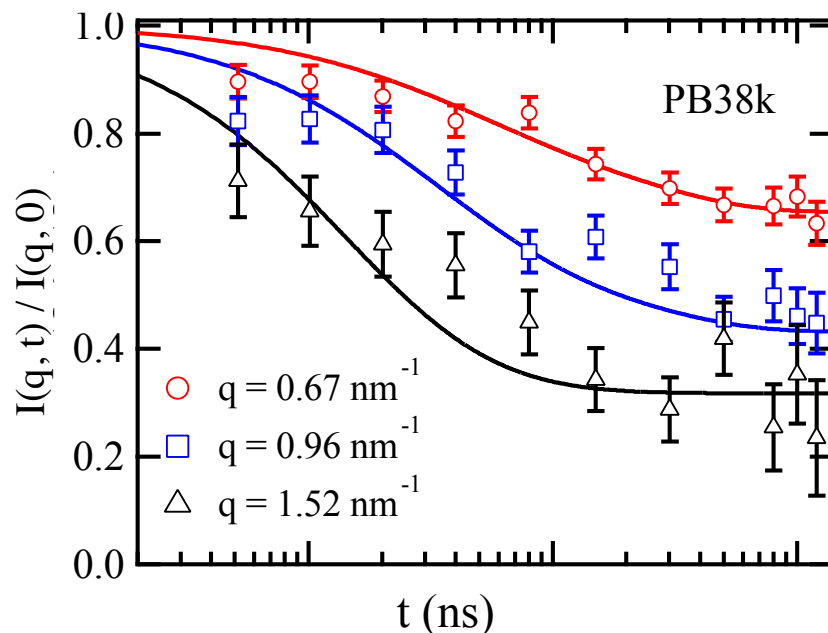
$$E_\pi = E_\pi^0 k_B T / \xi^3$$

Transverse modulus

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

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

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



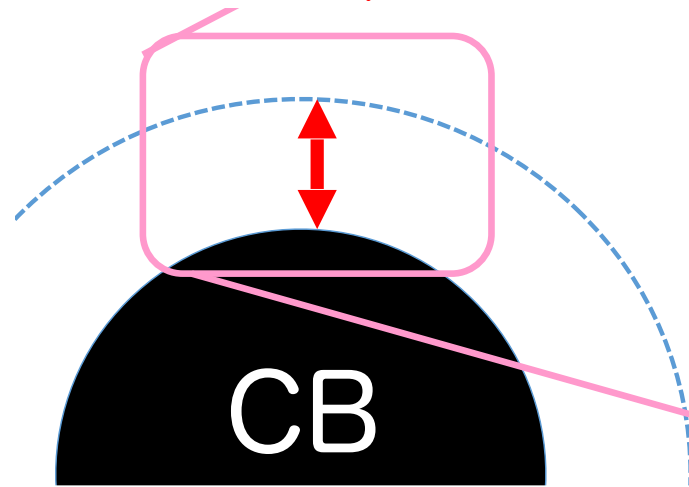
	NSE	SANS
膨潤しない層の厚み	0.5 nm	0.7 nm
トータル厚み	$8 \pm 1$ nm	8 nm
2層界面の ポリマー密度 $\phi_m$	$0.34 \pm 0.003$	0.33

ブリージングモードで実験結果を良く再現できる

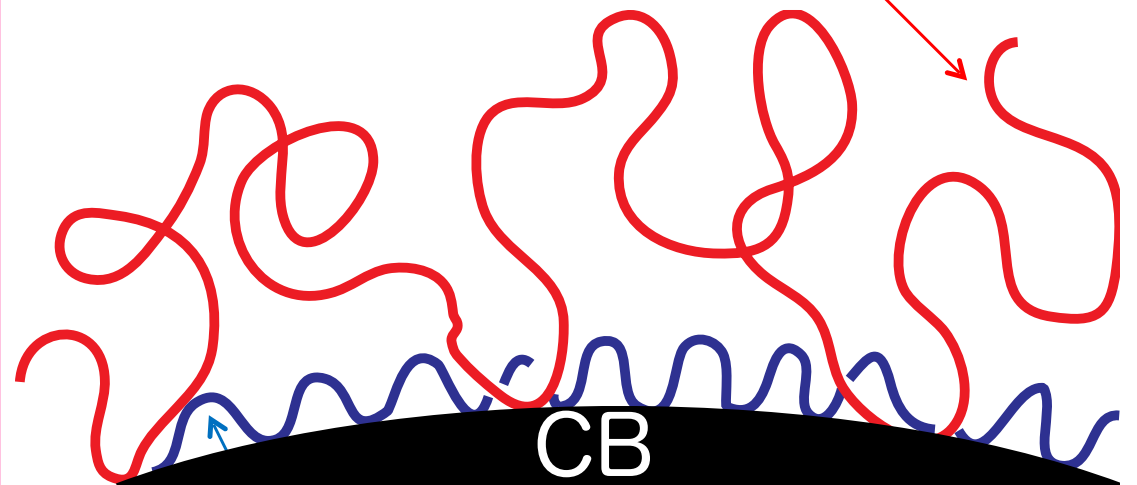
# まとめ

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

CB表面吸着ポリマー厚  
8~10 nm(トルエン中)



膨潤したポリマー鎖 (運動性 高い)



非膨潤ポリマー鎖 ~0.5nm

(運動性 低い)

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

絡み合わない は？

溶液中のポリマー

膨潤したポリマー鎖

8~10nm (運動性が高い)

絡み合う

CB

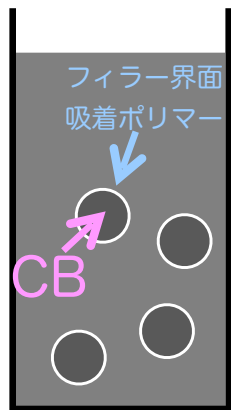
非膨潤ポリマー鎖 ~0.5nm (運動性が低い)

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

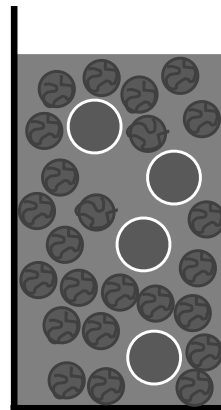


ポリマー  
添加なし



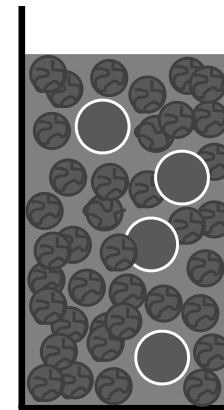
希薄

$$c < c^*$$



準希薄

$$c^* < c < c_e$$



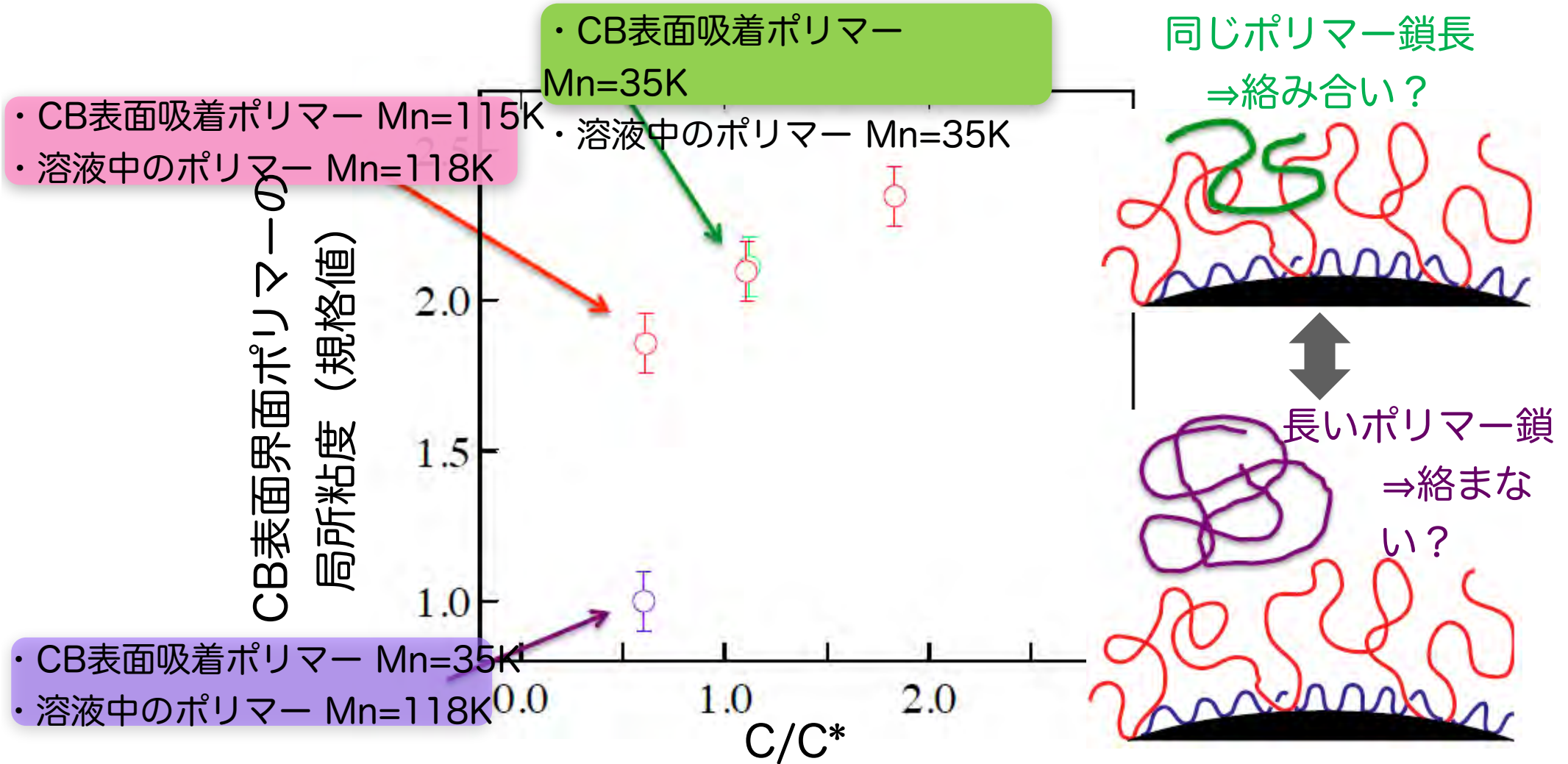
絡み合い

$$c > c_e$$

溶液中のポリマー濃度  
重なり濃度： $c^*$   
絡み合い濃度： $c_e$

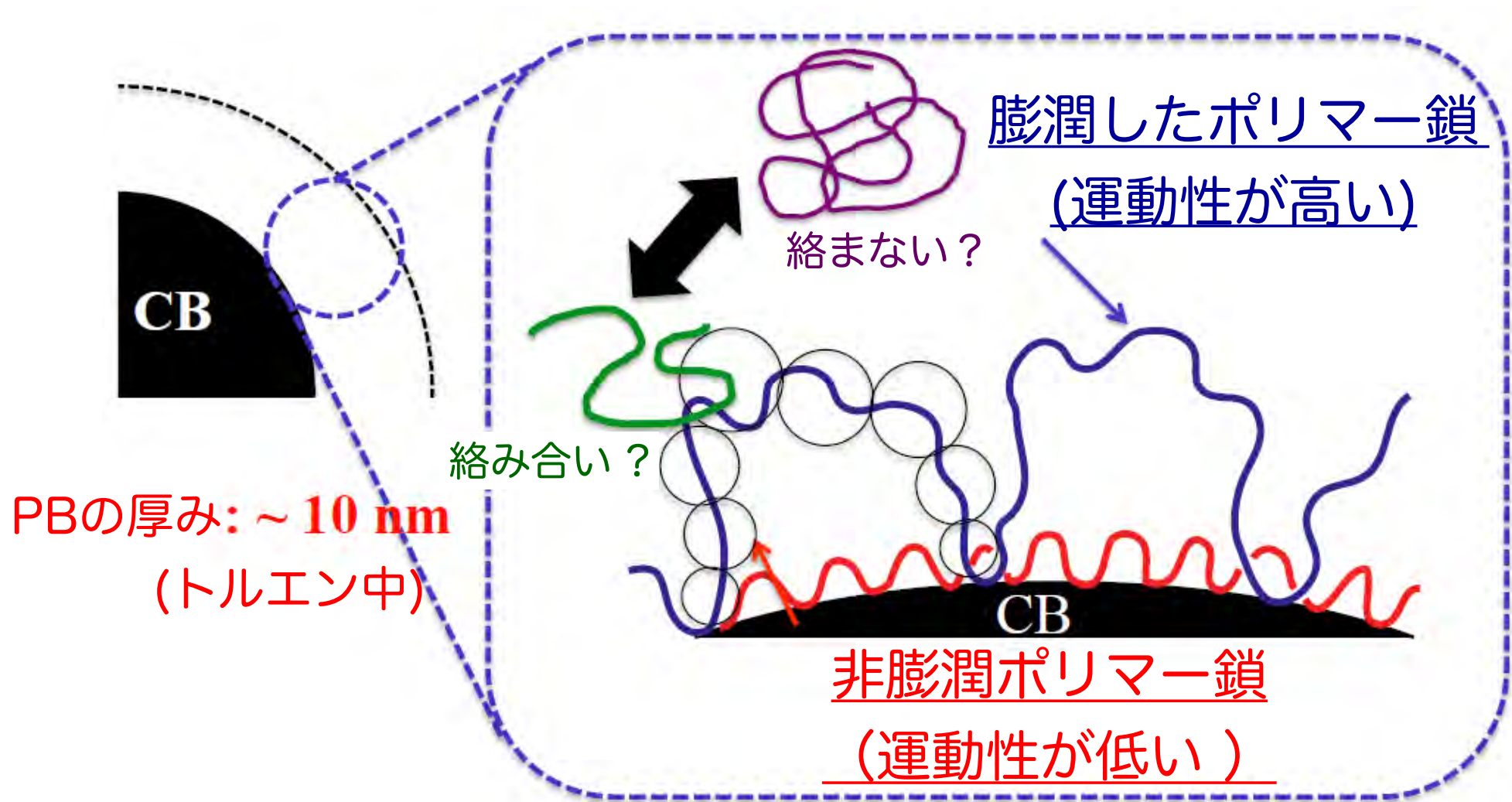
- ✓ CB (粒径 80 nm)
- ✓ CB表面吸着ポリマー分子量：Mn=35k, 115K
- ✓ 溶液中のポリマー分子量：Mn=35k, 118K
- ✓ 溶液中のポリマー濃度：1～6%
- ✓ 測定温度：25°C

# 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

～ 中性子スピン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