

特集 広がる加速器の利用 中性子

加速器中性子源の利用

先進タイヤ材料開発に向けた中性子応用

岸本 浩通*・増井 友美*

Application of Neutron Techniques for Development of Advanced Tire Materials

Hiroyuki KISHIMOTO* and Tomomi MASUI*

Abstract

With increasing concern, and safety consciousness in the global environment, we have been working to develop fuel efficient tire required to achieve two contrary objectives: low fuel consumption performance and high level grip performance. As a contribution to environmental protection, we have focused on the resource savings, and promoted the development of technology of simultaneously improving low fuel consumption performance, grip performance, and wear resistance, which are contradictory to each other. We promoted the combining of J-PARC MLF, SPring-8 and K computer, and achieved the development of new materials to improving tire performances.

1. はじめに

自動車普及に伴う地球環境への国際的な関心と安全意識が高まる中、タイヤは性能の多様化と高度化が求められている。2008年のG8北海道洞爺湖サミットにおいて、IEA（国際エネルギー機関）より、タイヤが自動車燃費に与える影響が約20%もあることから、低燃費タイヤ普及に関する提言がなされ、各タイヤメーカーは低燃費タイヤの開発にしのぎを削っている。現在においては、先進国だけでなく、新興国においても重要視されるようになってきた。

タイヤの低燃費性能を向上させるためには、タイヤ表面でゴムが変形した際のエネルギーロス（ヒステリシスロス）を低減させる必要があるが、逆に安全性に関わるグリップ性能を向上させるためにはエネルギーロスを大きくする必要がある。このように、相反関係にあるタイヤの低燃費性能とグリップ性能を同時に向上させる技術を開発することは非常に困難な課題となる。さらに、ゴム材料は我々の生活に欠かせない重要な材料である

が、世界で生産される新ゴム（ポリマー）消費量のうち約80%がタイヤ生産で消費されるため、省資源化への取り組みは重要になってくると考えられる。タイヤにおいて省資源化を行うために必要なことの一つとして、耐摩耗性能（耐破壊性能）を向上させることが必要となる。しかし、耐摩耗性能も低燃費性能およびグリップ性能と相反関係にある。例えば、良く消える消しゴム（摩擦力が大きい）は良く削れる（摩耗する）のと同じことになる。このように、タイヤには低燃費性能・グリップ性能・耐摩耗性能の全てを同時に向上させる技術を開発する必要がある。そのためには、タイヤゴムにおける材料イノベーションが必要となる。

タイヤゴムは、骨格となるポリマーに補強性を付与するためのフィラー（カーボンブラックやシリカなどのナノ粒子）、ポリマーを橋架けする硫黄などの架橋剤、シリカとポリマーを結合させるためのカップリング剤など、10数種類以上の素材から構成された複雑系となっている。そのため、各素材の構造や物性が分かってもタイヤゴム

* 住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 分析センター
Chemical Analysis Center, Research & Development HQ., Sumitomo Rubber Industries, Ltd.
(E-mail: h-kishimoto.az@srigroup.co.jp)

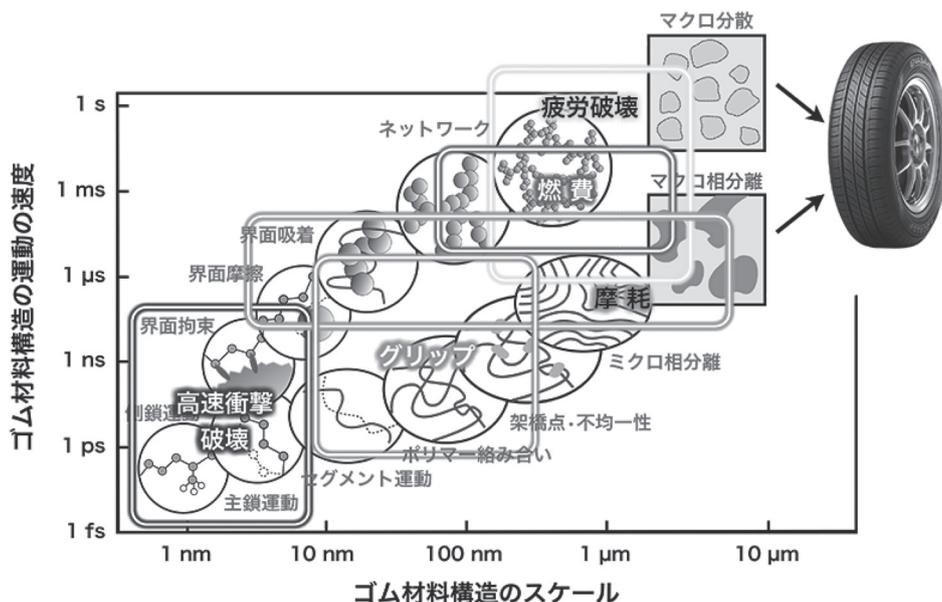


図1 タイヤ性能とゴム内部の時空間階層構造モデル

の特性を理解することはできない。その理由は、図1に示すように広い空間と時間スケールにおいて複雑な階層構造を形成し、その階層構造によりタイヤゴムとしての性能を発現しているためである。しかし、これら階層構造は、これまで精力的な研究が行われてきたが、複雑すぎて十分に理解されていない。さらに、これまでの研究開発において、構造と物性との相関解析が主に行われてきたが、性質や機能と直接関係する時間構造（ダイナミクス）については十分な研究は行われていないのが現状である。そのため、タイヤゴムにおいて、過去100年以上の間同じような材料が使われており、大きな材料変化が起こっていない。もし、ゴム内部の各階層の特性がどのように連結しマクロ物性を発現しているのか統合的理解が進めばタイヤ材料イノベーションに繋がると考えた。

そこで我々は、ゴム内部の時空間階層構造の理解を進め、タイヤゴムの低燃費性能、グリップ性能および耐摩耗性能の全てを向上させる技術を開発するためにSPring-8・J-PARC・スーパーコンピュータ「京」の連携活用を行った。

ゴム内部の時空間階層構造を解析するためには一つの手法では困難であるため、我々はSPring-8・J-PARCにおける様々な手法を活用している。本稿では、J-PARC MLFで行った中性子実験について紹介する。

2. ゴム中のシリカ界面ポリマーの構造ダイナミクス

ゴム中に配合されたフィラーは、ネットワーク的な階層構造を形成し、ゴムの補強効果と密接に関係していると考えられてきた。我々は、ナノメートルからミクロンスケールにわたりゴム中で形成されたシリカ階層構造と動的変形下における構造変化の研究を行うために、SPring-8の高輝度X線を活用した2D-USAXS/SAXS（二次元極小角／小角X線散乱法）の技術開発と研究を実施してきた¹⁻³⁾。その結果、電子顕微鏡だけでは分からなかったサブミクロンスケールにおけるシリカ凝集構造とその変化がタイヤゴムの低燃費性能と密接に関係していることを発見した。そこで、マルチスケールシミュレーションにより分子設計することで新規変性ポリマーの開発を行い、トレッドゴムでエネルギーロスを39%低減させ、タイヤとしてグリップ性能を向上させながら燃費性能を6%向上させた低燃費タイヤの開発に成功した。

しかし、前述した通り、低燃費性能・グリップ性能に加え、今後重要となってくるのが耐摩耗性能である。古くからフィラー界面近傍に束縛されたポリマーが存在し、そのフィラー界面ポリマーを介してネットワーク化することでゴムの力学物性を向上させていることが分かっているが、フィラー界面ポリマーの構造とダイナミクスに関して

は未知なる領域であり, これまでよく分かっていなかった.

我々は, タイヤゴムの性能を向上させる技術を開発するために, シリカ界面ポリマーの構造ダイナミクスについて J-PARC MLF の BL02 (DNA), BL14 (AMATERAS) を用いた QENS (中性子準弾性散乱法) 実験, および BL16 (SOFIA) を用いた NR (中性子反射率) 実験を実施した.

中性子は軽水素との散乱断面積が大きいことと, 物質波であり同一波長の X 線と比較してそのエネルギーは非常に小さく, 原子・分子のもつエネルギーと同程度であるという特徴を有している. この特徴により QENS 法は, タイヤゴム中のポリマーのダイナミクスを調べる上で強力な手法となる. シリカ粒子を充填したゴムの QENS 測定した一例を図 2 に示す. 我々は 2 つの運動

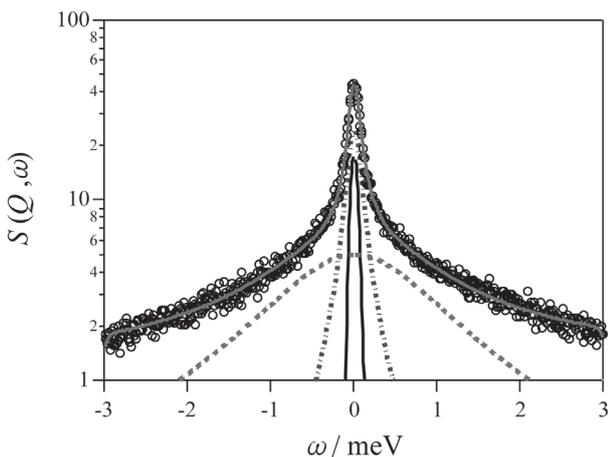


図 2 QENS (中性子準弾性散乱法) 測定によって得られたシリカ充填ゴムの動的構造因子 $S(q, \omega)$, $T=300\text{ K}$, $q=1.991\text{ \AA}^{-1}$

モードが存在すると仮定して, 2 つの Lorentz 関数の和でフィッティングを行い, ジャンプ拡散理論⁴⁾を用いて解析を行った. これら 2 つの運動モードは, ポリマーが空間的に制限されることによる局在化した運動と, 協同的なコンフォメーション遷移に対応する運動と考えている. 今回, ポリマーに乗用車用タイヤトレッドによく用いられる SBR (スチレン-ブタジエン共重合体) を用い, シリカ表面を改質するために用いられるシランカップリング剤の種類を変えた際のシリカ界面ポリマーのダイナミクス変化を調査した. 遅い時定数の運動モードに関して解析した結果を図 3 (a) に示す. その結果, シリカ表面を改質することで, シリカ界面ポリマーのダイナミクスが大きく変化することが分かった. シリカ表面改質は, 疎水性のポリマー中に親水性のシリカを分散させる役割と, ポリマーとシリカを化学結合させることによって補強性向上を目的に行われてきたが, 本研究によりシリカ表面改質方法を変えることでシリカ界面ポリマーのダイナミクス, つまり粘弾性特性をコントロールすることが分かった. さらに, 図 3 (b) に示すように弾性散乱成分を解析した結果, シリカ表面改質方法を変えることでシリカ界面に束縛されたポリマー分量も変化することが分かった.

さらに詳細なシリカ界面ポリマー構造を調査するために, シリコン基板表面の酸化膜層はシリカ表面と同等であるとし NR 法を用いて研究を実施した. ポリマーは SBR を用いたが, NR 実験用に SBR 中のスチレンのみを部分重水素化したもの, ブタジエンのみを部分重水素化したものを準

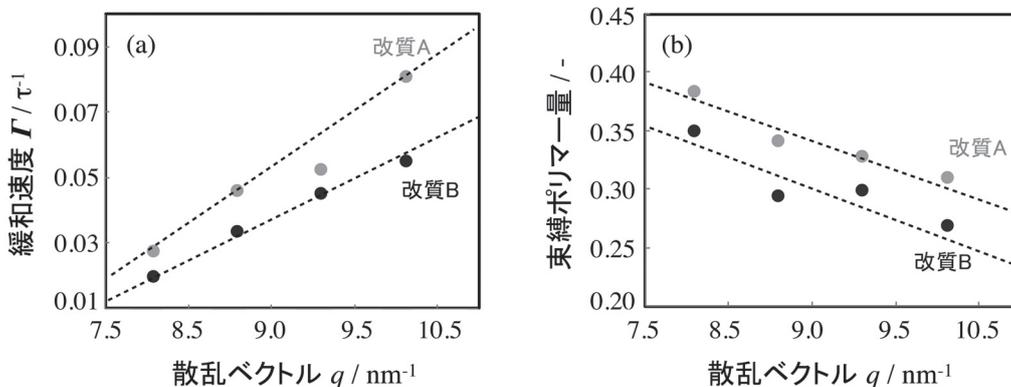


図 3 QENS 解析結果. (a) 緩和速度 Γ の q 依存性, (b) シリカ界面での束縛ポリマー量

備し、スピンコート法を用いてシリコン基板上に製膜したものをを用いた。NR 実験した結果を図4に示す。その結果、SBR中のスチレン成分がシリカ表面と強く相互作用し補強性と関係するという全く新しい発見があった。これより、シリカ表面とSBRの相互作用をコントロールするためには、SBR骨格中のスチレンの配列制御をすればよいということが分かった。

以上の結果より、シリカ表面改質によりシリカの分散を向上させるだけでなく、シリカ界面に束縛されたポリマーの粘弾性特性を変え、相互作用もコントロールするための重要な知見を得ることに成功した。

3. 製品開発への応用

前述したように中性子を用いた実験は、これまで未解明であったタイヤゴム内部の構造ダイナミクスに関して重要な知見を与える有力な手法である。我々は中性子以外にSpring-8の放射光X線を用いた研究も行うことで、ゴム内部に形成された時空間階層構造を手法毎に分解して研究を行えるようにした^{†1,2}。しかし、実際は階層構造間で相互に関係して力学物性を発現しており、このような多体問題を人間の力で考え理解し製品応用することは困難である。本稿では割愛するが、我々はスーパーコンピュータ「京」を用いた分子シミュ

レーションを実施し、特に摩耗の原因となる因子の特定や新材料設計を行うことで、当社独自の新材料開発技術『ADVANCED 4D NANO DESIGN』を確立し、「低燃費性能とグリップ性能を維持しながら耐摩耗性能200%としたコンセプトタイヤ」の開発に成功した^{†1,2}。

さらに、この成果の一部を使用し、特にJ-PARC MLFでのQENSおよびNR実験からの知見を活かし図5に示すように前モデルより耐摩耗性能を51%向上させたタイヤの製品化を行うことにも成功した^{†3}。

4. 最後 に

今回紹介したように、加速器を用いて発生させるパルス中性子や放射光X線を用いることで、ラボの分析技術だけでは解析が困難であったゴム内部の時空間階層構造について研究を進めることが可能となった。しかし、ゴム内部は前述以外に依然未解明な部分が存在する。このような潜在的課題はゴムだけでなく、企業が作り出す様々な製品には共通する部分である。そのような潜在的課題を解決するためには、パルス中性子や放射光X線は欠かせないと共に、それら計測・解析技術の継続的発展は欠かせないと考える。我々は優れた製品を世に提供するために、産学官の連携をさらに強化し研究開発を進めていきたいと考える。

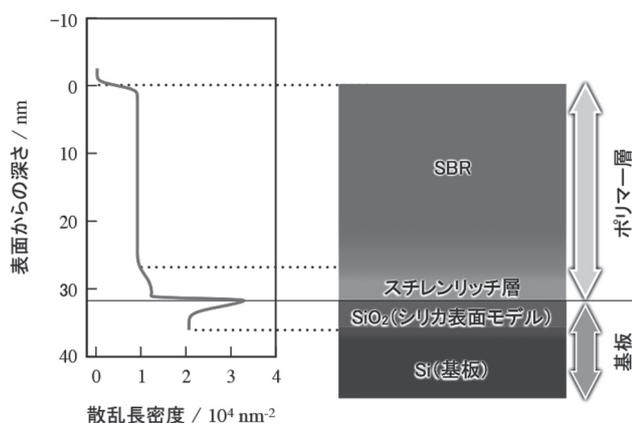


図4 NR (中性子反射率) 測定によって得られたシリカ界面ポリマー構造



図5 J-PARC MLFでのQENSおよびNR実験から得られた知見を中心に新材料開発して製品化されたタイヤ

^{†1} http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2015/151112/

^{†2} <https://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20151112140000/>

^{†3} http://www.srigroup.co.jp/newsrelease/2016/sri/2016_098.html

5. 謝 辞

本研究は、以下の多くの方々のご協力により成し得たものです。厚くお礼申し上げます。公益財団法人高輝度光科学研究センター 為則雄祐博士, 上杉健太郎博士, 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 J-PARC センター 中島健次博士, 柴田薫博士, 菊地龍弥博士, 河村聖子博士, 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 山田悟史助教, 一般財団法人総合科学研究機構 富永大輝博士, 山田武博士, 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 雨宮慶幸教授, 篠原佑也助教, 名古屋大学ナショナルコンポジットセンター 増淵雄一教授, 国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター, 公益財団法人高輝度光科学研究センター, 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構, 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構, J-PARC センター, 一般財団法人総合科学研

究機構, 国立研究開発法人理化学研究所 計算科学研究機構, 一般財団法人高度情報科学技術研究機構, フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体, 兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター, 株式会社 JSOL, 光・量子融合連携研究開発プログラム (中性子とミュオンの連携による「摩擦」と「潤滑」の本質的理解, 量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション)。

参考文献

- 1) Y. Shinohara, H. Kishimoto and Y. Amemiya: SPring-8 Research Frontiers 2004 (2005) 88-89.
- 2) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Suzuki, A. Takeuchi, N. Yagi and Y. Amemiya: J. Synchrotron Rad. 21 (2014) 1-4.
- 3) H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Amemiya, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi and N. Yagi: Rubber Chem. Tech. 81 (2008) 541-551.
- 4) T. Kanaya, K. Kaji and K. Inoue: Macromolecules 24 (1991) 1826-1832.