< 綜 説 >

(受理: 平成 13 年 2 月 13 日)

タイヤにおけるシリカ配合技術の最近の技術課題

Recent Advance in Silica Tire Technology

日 座 操^{*}
Misao HIZA

はじめに

先の ITEC2000 (International Tire Exhibition and Conference 2000, AKRON) において, Michelin の「ラジアルタイヤ」が 20 世紀最大の技術革新に選ばれたり。ラジアル化はタイヤ性能を大幅に改善した歴史的な革新であるが, それに匹敵するタイヤの技術革新が最近急速に進行している。それが「シリカタイヤ」である。シリカタイヤとは, 従来のカーボンブラック補強の代わりにシリカを補強材として使用したタイヤである。このシリカタイヤの技術とはどういうもので, その現状と今後についての文献等を整理する。特に, シリカタイヤ実用化の最大のポイントは, シリカとポリマーの補強であり接着である。それを担うシランカップリング剤の役割とその反応に着目する。

1. シリカのタイヤへの応用の歴史

1970 年代に Metzler がブルータイヤとして出したのが最初のシリカタイヤと言われている。これは文字通り青いタイヤであったが, 摩耗性が悪く実用化されなかった。このタイヤはシリカを添加しただけであったためゴムとシリカ界面が補強されず脆い材料であった。一方, 大型タイヤのチップカット防止のためにシリカを 5% 程度以下添加することは現在も実施されている。この場合は, カップリング剤を使用せず, シリカはモデュラスを下げ, 伸びを出す役割で使用されている。

1990 年代になり, Michelin がグリーンタイヤを発表した²⁾。これは, 環境を意識し, シリカ配合を特徴とし

た低燃費性に優れた性能のタイヤであった。地球環境保護という意識の高まりとともに, このグリーンタイヤという考えが欧州を中心に急速に広まってきている³⁾。

当初は, シリカは低燃費化のための技術と理解され, 欧州以外では, それ程興味をもたれなかった。ところが, 湿潤路面での性能 (WET 性能) や低温性能 (例えば氷上路面での性能) に優れることが次第に明らかになり, 爆発的にシリカタイヤが広まり, 興味をもたれるようになってきた。

2. シリカタイヤの現状

スミサースレポート³⁾によると現在欧州のシリカの利用は平均で 20%, 特に乗用車用途では 32% に達している。欧州の OE 向けタイヤの場合, シリカ入りは必要条件になりつつある。一方, 冬タイヤではシリカタイヤの比率が 50% に達している。欧州の場合, ガソリンが高く, 燃費を良くするタイヤには大きなインセンティブがあり, そのため急速にシリカタイヤが増えたと言われている。

米国では, ガソリンが安く, それほどグリーンタイヤへの訴求性が高くない。むしろ, 米国市場では WET 性能を含む安全性の面から拡大すると予想されている。日

日 座 操

略歴: 横浜ゴム株式会社 タイヤ材料設計部 2G 主幹。1980年 京都大学大学院高分子化学修士課程修了。1983年米国オハイオ州立アクロン大学 Ph.D. 取得 同年横浜ゴム(株)入社。反応性樹脂, 接着剤, 複合材料樹脂開発を経て, 1993年よりタイヤ材料開発に従事し, 現在にいたる。

趣味: 美術観賞

^{*}横浜ゴム(株)平塚製造所
タイヤ材料設計部 2 グループ 主幹
神奈川県平塚市追分 2-1 〒254-8601
Tire Material Development Department
The Yokohama Rubber Co., Ltd.
2-1 Oiwake, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254-8601 Japan

本ではガソリンは欧州同様高いが、元々タイヤの低燃費化技術は進んでいたために、シリカタイヤの必要性が低く、そのため米国同様シリカタイヤの普及は遅れていた。しかし、シリカタイヤのWET性能と冬性能がカーボンよりも明らかに優れることが認識され、最近急速にシリカの利用技術が進展し始めている。

3. フィラー-ポリマー相互作用

初期のタイヤは酸化亜鉛を配合した白いタイヤであったが、1904年 Mote がゴムにカーボンブラックを加えて補強することを発見して以来、タイヤは黒いものになった⁴⁾。カーボンブラックによる補強は、引張強度、引裂強度、耐摩耗性を大幅に向上させるものである。この補強効果は、単純な物理的な補強効果だけでは説明できず、ポリマー vs ポリマー、ポリマー vs フィラー、フィラー vs フィラーの相互作用が複合的に働き、大きな補強効果を出している⁵⁾。

図1に弾性率とせん断変形ひずみのプロットを示した⁶⁾。ポリマーの架橋による効果がポリマー vs ポリマー相互作用であり、フィラーの物理的補強が動力学的效果を示すが、いずれも変形ひずみには影響を受けない。また、フィラー自身の形状因子（一次構造や二次構造など）やフィラーとポリマー相互作用効果がポリマー vs フィラー効果になる。これらも変形ひずみに影響を受けない。このポリマー vs フィラーの相互作用は、後述するが、シリカとカーボンブラックの違いが大きく反映している。

一方、Payne 効果⁷⁾として良く知られるのがフィラー vs フィラー相互作用で、変形ひずみが大きくなると、フィラー同士の相互作用 (van der Waals 力など) は壊れ、弾性率が低下する。このフィラー相互作用は、カーボンブラックの場合大きな凝集体構造を取り、より強く出、カーボンブラック系の高物性に起因している。図1

図1 補強のモデル (PAYNE効果)⁷⁾

図2 せん断弾性率の歪依存性⁸⁾

に示すように、高ひずみでは、この凝集体構造が壊れやすく、弾性率の低下につながる (Payne 効果)。

一方シリカの場合、シリカ表面のシラノール基を通してシリカ同士が水素結合を形成する。シリカはこの水素結合により、より強固な凝集体を形成し、図2にあるように、ひずみに対する依存性が大きい。しかし、カップリング剤などを使用すると、シリカ表面のシラノール基の水素結合が抑制され、凝集体同士の相互作用を下げる事が出来る。それにより、Payne 効果は小さく、むしろポリマー vs シリカの相互作用が強くなる⁸⁾。また、シリカ同士の相互作用が小さくなることにより、シリカのポリマーへの分散が容易になり、低燃費性や耐摩耗性向上につながる。

4. シリカ vs ポリマーの相互作用

シリカ表面は水を含み親水性で、親油性のポリマーとの相互作用は弱い。そこで、シリカ表面を改質するために、シランカップリング剤を使用する。シリカ表面を改質すれば、シリカ凝集体同士の相互作用が弱まり、シリカが分散しやすくなる。これが従来のシリカの欠点（耐破壊性や耐摩耗性）を大幅に改善することになり、最近のシリカ拡大に大きく貢献している。図2に示すようにカップリング剤を添加することにより弾性率が大幅に低下し、劇的にフィラー vs フィラー相互作用を変化させる。

シランカップリング剤 TESPT (式1) はシリカタイプ TESPT: (Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane やで現在一番良く使用されているシランカップリング剤

である。TESPT は、シリカ表面のシラノール基と縮合反応するエトキシ基とポリマーのジェン構造と架橋反応するテトラスルフィドとからなる。

TESPT のエトキシ基は、混合あるいは加硫中に加水分解反応して、シラノール化し、シリカ表面のシラノール基と縮合反応する。シリル化との縮合反応は、ほぼ同時に起こると報告されている。そして、TESPT 中のテトラスルフィドは 160℃以上の熱が加わると容易に開裂してラジカルを発生し、ジェンゴムと架橋反応を引き起こす。この反応により、シリカとポリマーはシランカップリング剤を通して化学結合で結び付けられ、シリカ配合の欠点であった耐摩耗性の改良に大きく寄与した。また、化学結合の形成により発熱も抑制され、転がり抵抗も低下した。シランカップリング剤とポリマー、シリカの反応を図 3 に示した。

図3 シランカップリング剤とポリマー、シリカの反応

5. シランカップリング剤の役割

シランカップリング剤の反応について、DEGUSSA のグループが詳細を報告している⁹⁾。そこでは、

- 1) TESPT の濃度は低い方がアルコキシシランの加水分解反応が速い。TESPT 濃度の適値はシリカに対して 8%前後。
- 2) シリカとシランの反応は、酸性 (pH4.3) あるいはアルカリ性 (pH8.1) 環境の方が速くなり、またシリカの含水量が多いほど反応が速い：

反応速度：2.6% H₂O < 5.5% H₂O < 9.0% H₂O)

- 3) 第一段階反応（加水分解—シリカ表面との反応）と第二段階反応（シラン内部の縮合）の活性化エネルギーを比較すると

第一段階：47kJ/mol

第二段階：28kJ/mol

また、酸性、アルカリ性下ではいずれの反応も速くなるが、水が多いと、第一段階は影響されないが、第二段階は速くなる。

また Coran らは、シリカ中の水がカップリング剤の反応を促進することを報告している¹⁰⁾。以上のように、シリカとシランカップリング剤の反応は詳細に解析され、機構解明がなされている。

実用面では、シランカップリング剤が高価なため、シリカ含有量が増えると原料コストが大幅にアップする。それを避けるために、必要最小限のシランカップリング剤を使用するための研究が盛んに行われている。例えば、シリカとシランカップリング剤の反応を促進する触媒を使う¹¹⁾、アルカリ性水溶液を添加し、加硫促進する¹²⁾などの特許が出ている。一方、シリカ表面のシラノール基の反応性を高めることにより、シランの反応を促進し、高価なシランカップリング剤の必要量を少なくするという報告もある¹³⁾。ポリマーの面から反応を促進するために種々官能基の導入が試みられているが、両末端にアルコキシシラン基を導入し、シランカップリング剤不要なポリマーが提案されている¹⁴⁾。

6. シランカップリング剤

シリカタイヤ拡大の障害の一つはコストが高いことである。シリカはカーボンブラックよりも高いが、シランカップリング剤（TESPT）は更に高価な原料である。現在、複数のメーカーが TESPT を製造しているが、今後も供給メーカーが拡大すると予想される。

現在実用化されている TESPT は実際には複数のスルフィド混合物である。例えば Degussa の Si69 の場合には、S の数は表 1 のような分布をもつ。対比にジスルフィド結合を主成分にする Si75 のデータを示す。Si69 は S3-S6 にかけて幅広い分布である。一方、Si75 は S2 を 77%含む。また、表 2 には、各種硫黄結合の

表 1 Si69 と Si75 の構造比較

n	2	3	4	≥5
Si69	18	29	25	28
Si75	77	15		≥8

数字は%を示す

表 2 結合エネルギー

結合	結合エネルギー
-CS _x C-	<268kJ/mol
-CSSC-	268kJ/mol
-CSC-	285kJ/mol
-C-C-	351kJ/mol

結合エネルギーを示した。ポリスルフィド結合は結合エネルギーが低くなるので、熱安定性が悪い。一方ジスルフィド結合は熱安定性に優れるが、スルフィド結合の分解が遅い。実用的には、混合中にスルフィド結合の解離が起きない条件で、アルコキシシランとシリカの反応を促進させる混合条件が選択され、加硫工程でスルフィド結合の分解による架橋反応を引き起こす。

一方、ジスルフィド構造は熱安定に優れるために、大量生産時に混合での温度制御が容易になるメリットがあるが¹⁵⁾、ポリスルフィドよりも高価なために実用化が遅れている。

TESPT に代わるカップリング剤の研究は多いが、TESPT 全量を完全に置換するものではなく、部分的に TESPT を置換できるものが報告されている¹⁶⁾。

7. 混合機中での反応

シリカの混合は、シランカップリング剤の反応を伴うために混合温度の制御範囲が狭く、従来のカーボンブラックの混合とは大幅に異なる。実際の混合は例えば容積 330dm^3 を使用する場合¹⁷⁾、混合機内の温度ばらつきは 20°C あるいはそれ以上になる。このばらつきはローターの形状や加工条件に依存する。そして、混合機の平均温度と最高温度の安全域を使う必要がある。シリル化反応のためには、最適で $145\sim 155^\circ\text{C}$ の温度制御が必要であり、 160°C 以上ではテトラスルフィドの分解による架橋反応が始まる。 145°C 以下ではカップリング剤がシリカと反応しないために、物性が上がらない。

表3 シリカ混合の具体例¹⁷⁾

反応：1モルのシランが反応し、2モルのエタノールが生成	
混合量	270kg (容積 330dm^3 : 充填率 70%)
シリカ量	95kg (80phr)
シラン量	7.6kg (6.4phr)
エタノール量	1.3 dm^3 (150°C では 1m^3 のエタノール蒸気量)
水	4.8kg (4-6 重量%シリカ含有量) 150°C では 9m^3 の水蒸気

また、混合では反応生成物が発生する。表3に代表的な混合の例を示した¹⁷⁾。多量のエタノールと水が発生するために、これらを混合中に除去することが必要になる。そのために、シリカ混合での必要条件は

- 1) 混合槽内温度の均一化
- 2) 混合槽内温度の制御
- 3) 化学反応の制御
- 4) 反応生成物の除去

などがあり、各社のノウハウとして蓄積されている。シ

リカによる混合設備の摩滅や副生成物による配管の腐食などの問題もある。

8. シリカの作用機構

シリカタイヤが最近注目されたのは

- (1) 転がり抵抗が低い
- (2) 湿潤路面でのグリップ性能 (WET 性能) が良い
- (3) 低温性能が良い。

である。(1) はカーボンブラックの場合は、カーボン凝集体同士の摩擦が大きく、エネルギーをロスし、発熱が大きく、転がり抵抗が大きくなる。シリカの場合には、シリカ同士の摩擦はシランカップリング剤を併用することにより低く抑えることが出来、低転がり、低発熱になる。あるいはシリカは化学結合でポリマーと反応するので強い結合で結びつく。一方、カーボンブラックは物理結合のために弱い結合で、ポリマーとカーボンブラックが摩擦を引き起こす。そのため、ヒステリシスロスが大きく、転がり抵抗が高い。

(2) の湿潤路面でのグリップ性能については、実際の評価において向上することが報告されている。この WET 性能向上の機構については、以下の3つの理由が考えられている：

- (A) 低いひずみ域でのモデュラスが低くなり、路面との接触面積が増え、粘着摩擦が上がった¹⁸⁾。
- (B) シリカ表面のシラノール基と水膜との相互作用が増え、凝着摩擦が増加する¹⁹⁾。
- (C) ヒステリシスロスが増え、ヒステリシス摩擦が上がった¹⁹⁾。

特に最近 ABS が標準装備されるようになると、ブレーキの効果も変化してきた。図4に代表的な摩擦係数 (μ) とすべり率 (S) の例を示した。すべり率とはタイヤと

図4 摩擦係数とスリップ率 (μ -S)
 $S = (\text{走行速度} - \text{タイヤ周速度}) / \text{走行速度} \times 100$

路面のすべりであり、 $S=0\%$ はすべりがなく、 $S=100\%$ はタイヤがロックした状態である。従来は、ロック状態での摩擦であったが、現在のABSは低すべり率の範囲で作動することもあるために、摩擦係数のピーク付近を活用することが出来、低すべり率で制動力が働く。低すべり率の場合、凝着摩擦が強く作用すると報告されている²⁰⁾。(A)(B)に示すように、シリカの場合は、凝着摩擦が大きくなるので、ABS制御ではシリカが凝着摩擦をより強くし、WET性能が向上すると説明できる。

3)の低温性能が良いのは、カーボンブラックの場合には物理結合を通してカーボンブラックの廻りにゲルを形成するためにポリマーが拘束される。一方、シリカの場合にはポリマーとの相互作用は化学結合を形成することによるが、ポリマーはカーボンブラックよりも拘束を受け難いため、ポリマーが自由に動ける。そのために低温性能が良くなる。

しかしながら、シリカとポリマーの相互作用については十分に理解されているとは言い難い。より分子論的レベルでの議論が必要である。

9. シリカに代わる技術

シリカをきっかけに新しいフィラーへの取組みが報告されている。クレイやアルミナはカップリング剤との併用でシリカと同様の効果が出るが、比重が重い欠点を持つ²¹⁾ために、実用化されていない。水酸化アルミニウムや炭酸カルシウムはカップリング剤無しでも性能出ると報告されている。特に、水酸化アルミニウムはシリカと類似した性能をもち、WET性能に優れ、シリカと同様にタイヤ性能を向上することができる²²⁾。また、デンプンをカップリング剤と併用で使う技術もある。有機物のためにカーボンブラックやシリカに比べ比重が軽いフィラーであり、低燃費に寄与すると報告されている²³⁾。

一方、カーボンブラック表面にシリカを付着させたカーボンブラックとシリカのハイブリッドフィラーが開発された(シリカ結合カーボンTM)。図5にそのTEM写真示したが、シリカがカーボンブラック表面に付着している。このフィラーを配合すると、カーボンブラックと同様に混合加工ができ、コンパウンド性能がシリカライクという材料で、シリカの欠点(加工性が悪い、電気抵抗が高い)を改善できる材料である。低燃費と高いグリップを両立するタイヤに使用されている²⁴⁾。

今後の動向

シリカタイヤは、低転がりとWET性能改善に有利なフィラーであることが判明し、現在世界中で拡大されようとしている。カーボンブラックが使われて100年であ

Carbon black aggregate

図5 シリカ結合カーボンTMのTEM画像

るが、今後シリカがカーボンブラックを置き換えられる可能性もある。ただ現状では摩耗レベルがカーボンよりも劣るので、耐摩耗性改良が急がれる。摩耗の改良とは、シリカとポリマーの相互作用の改良を意味し、それにはシランカップリング剤を効果的にシリカとポリマーに反応させれば良い。現在、この相互作用を高めるためにポリマー、フィラー、カップリング剤の3面からのそれぞれ研究が進んでいる。

以上のように、シリカタイヤの最近の動向を報告したが、シランカップリング剤の活用により、シリカがタイヤ性能を大きく変えようとしている。この技術革新はタイヤの歴史を変える大きな流れになるだろう。

引用文献

- 1) International Tire Exhibition and Conference, Akron, September 12-14, 2000.
- 2) 例えば USP 52227425
- 3) L. White, European Rubber J., 181(12), 26 (1999); あるいは T. Harris, Functional Tire Fillers 2001, Florida, Jan. 29-31 (2001)
- 4) M. Morton, Ed. Rubber Technology 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Co., p. 52 (1973).
- 5) J. B. Donnet, Rubber Chem. Technol., 71, 323 (1998).
- 6) S. Wolf and M. J. Wang, Rubber Chem. Technol., 65, 329 (1992)
- 7) A. R. Payne, Rubber Chem. Technol., 39, 365 (1966)
- 8) A. McNeish, Functional Tire Fillers 2001, Florida, Jan. 29-31, 2001.
- 9) U. Gohl and A. Hunsche, 日本ゴム協会誌, 71(9), 549 (1998)
- 10) A. Y. Coran, Functional Tire Fillers 2001, Florida, Jan. 29-31, 2001
- 11) 特開平 11-269313 (ブリヂストン)
- 12) 特開 2000-219779 (住友ゴム工業)
- 13) P. COCHE, International Tire Exhibition and Conference, Akron, September 12-14, 2000

- 14) 特開昭 62-227908 (日本合成ゴム)
- 15) 特開平 10-182847 (グッドイヤータイヤ)
- 16) M. Okuyama, Carbon Black 1999, December 6-8, 1999.
- 17) G. Hess, International Tire Exhibition and Conference, AKRON, September 12-14, 2000
- 18) 土井昭政, 日本ゴム協会誌, 71(9), 588 (1998)
- 19) 藤巻達雄, 森田浩一, 日本ゴム協会誌, 71(9), 562 (1998)

- 20) J. Eberhardsteiner, W. Fidi and W. Liederer, Kautschk Gummi Kunststoffe 51, Jahrgang, Nr. 11/98
- 21) USP 5,900,499 (Michelin).
- 22) H. Mouri and K. Akutagawa, 153rd Techninal Meeting of the Rubber Div., ACS, Indianapolis, 2000
- 23) US Patent 5,672,639 (Goodyear Tire)
- 24) 川面哲司, 日本ゴム協会誌, 73(7), 379 (2000)

図 2 溝深 1.6 mm の WET 性能向上のための溝底形状

る。溝底形状を最適化することで、溝底の排水性を向上させることが可能である。図 2 に示すように、溝底形状を最適化することで、溝底の排水性を向上させることが可能である。図 2 に示すように、溝底形状を最適化することで、溝底の排水性を向上させることが可能である。

以上のように、WET 性能向上のための溝底形状の最適化は、重要な技術課題である。この技術課題を解決するために、溝底形状の最適化を行うことが必要である。

参考文献

- 1) International Tire Exhibition and Conference, Akron, September 12-14, 2000.
- 2) 特開昭 62-227908 (日本合成ゴム)
- 3) 特開平 10-182847 (グッドイヤータイヤ)
- 4) M. Okuyama, Carbon Black 1999, December 6-8, 1999.
- 5) G. Hess, International Tire Exhibition and Conference, AKRON, September 12-14, 2000
- 6) 土井昭政, 日本ゴム協会誌, 71(9), 588 (1998)
- 7) 藤巻達雄, 森田浩一, 日本ゴム協会誌, 71(9), 562 (1998)
- 8) J. Eberhardsteiner, W. Fidi and W. Liederer, Kautschk Gummi Kunststoffe 51, Jahrgang, Nr. 11/98
- 9) USP 5,900,499 (Michelin).
- 10) H. Mouri and K. Akutagawa, 153rd Techninal Meeting of the Rubber Div., ACS, Indianapolis, 2000
- 11) US Patent 5,672,639 (Goodyear Tire)
- 12) 川面哲司, 日本ゴム協会誌, 73(7), 379 (2000)

WET 性能向上のための溝底形状の最適化は、重要な技術課題である。この技術課題を解決するために、溝底形状の最適化を行うことが必要である。図 2 に示すように、溝底形状を最適化することで、溝底の排水性を向上させることが可能である。

溝底形状の最適化

溝底形状の最適化は、WET 性能向上のための重要な技術課題である。この技術課題を解決するために、溝底形状の最適化を行うことが必要である。図 2 に示すように、溝底形状を最適化することで、溝底の排水性を向上させることが可能である。

今後の展望

WET 性能向上のための溝底形状の最適化は、重要な技術課題である。この技術課題を解決するために、溝底形状の最適化を行うことが必要である。