環境に配慮したタイヤ用材料技術

原 祐 一・桐 野 美 昭

Environmental Compound Technology for Tires

Yuichi HARA, Yoshiaki KIRINO (Research and Development Department, THE YOKOHAMA RUBBER Co., LTD. 2-1 Oiwake, Hiratsuka, Kanagawa 254-8601, Japan)

Usage of silica is an important compounding technology contributing to the improvement of vehicle fuel efficiency. Yokohama Rubber has been developed new material that has an environmental contribution by keeping low rolling resistance of tires, reducing tire weight and conservation of material resources. This paper reviews recent technology of silica compound and new material technology for tire inner liner.

Key Words : Silica, New Material, Fuel Efficiency, Environment

1. は じ め に

近年、地球温暖化防止の観点から車の燃費向上が世界的な課題として加速化する中、タイヤ業界においては低燃費タイヤの開発・商品化の動きが活発になっている。特に国内では2010年度に、共通指針によるグレーディングでタイヤの転がり抵抗（環境性能）とウェット制動（安全性能）をユーザーに示すための、タイヤのラベリング制度がスタートしており、一層の性能向上と幅広い商品展開が求められている。材料における低燃費化技術の中心はタイヤトレッドゴムへのシリカ配合技術であるが、当社では低燃費タイヤの性能を維持する目的で独自にインナーライナーに着目し、新素材の開発と商品展開を行ってきた。本稿ではタイヤの低燃費化技術および、新素材技術について概説する。

2. タイヤの低燃費化技術

タイヤの低燃費化は、タイヤ構造の最適化、各部材の物性改良などにより達成されてきている。図1はタイヤ断面構造、各部材の役割、概算ではあるが転がり抵抗への寄与率¹⁾をあらわしたものである。低燃費材料の改良手法と

しては、タイヤ走行中に受ける変形エネルギーを熱エネルギーとして散逸させない「低発熱化技術開発」と、変形を受ける部材の体積低減、つまり「薄肉化・軽量化」を実現するための物性向上技術（例えば、高モジュラス・強靱・耐摩耗の他に、インナーライナーであればガスバリア性向上）が挙げられる。後者は、省資源という点でも有効な手法である。

2.1 低燃費タイヤ用材料の変遷

低燃費タイヤ用材料の主要な変遷を表1に示す。低燃費タイヤ用材料は、転がり抵抗への寄与率の約半分近くを有するトレッド部の改良に関わる技術開発を中心に進んできた。トレッド部を単純に低発熱化すること自体は、低 T_g のポリマーを選択すること、補強性の低いフィラーを少量配合することで実現可能であるが、一方で、路面との摩擦係数や耐摩耗性の悪化を引き起こす。これら背反する特性を同時に改良し得る原料の開発が進められ、現在も続いている。

2.2 ポリマー

背反する特性を両立するためには、より精密な分子設計

原 祐一；横浜ゴム㈱研究本部研究部（〒254-8601 神奈川県平塚市追分2-1）、グループリーダー。平成8年、富山大学工学部物質工学専攻、修了。同年、横浜ゴム㈱入社、現在に至る。専門は、ゴム、樹脂材料技術。

桐野 美昭；横浜ゴム㈱研究本部研究部（〒254-8601 神奈川県平塚市追分2-1）、グループリーダー。平成6年、東京工業大学高分子工学専攻、修士課程終了。同年、横浜ゴム㈱入社、現在に至る。専門は、ゴム材料技術。

数値は転がり抵抗への寄与率

図1 タイヤ構造と転がり抵抗への寄与率

表1 低燃費タイヤ用材料技術の変遷

1970 年代後半	対米輸出自動車用低燃費タイヤ開発開始 燃費タイヤ開発競争の激化 → 新規ゴム材料の開発競争へ
1980 年代前半	溶液重合 SBR 改良品の開発が始まる
1980 年代	低燃費 CB, 反発弾性向上ゴム薬品の出現
1980 年代後半	末端変性 SBR および BR の出現 → 日本製ポリマーが世界を席巻
1990 年代前半	グリーンタイヤ (SBR/BR/ シリカ配合) の出現
1990 年代後半	シリカ配合における技術開発が進む シリカ分散剤, シリカ結合カーボン, 新規シラン カップリング剤等
2000 年代	シリカ配合用末端変性ポリマー, 高分散性シリカ等

が必要であることから、マイクロ構造・末端構造の制御可能な溶液重合 SBR の開発が積極的に行われている。マイクロ構造としては、ビニル結合量を増やすことで、湿潤路面摩擦に効果のある 0°C 付近の $\tan \delta$ を高く、転がり抵抗に効果のある $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 付近の $\tan \delta$ を低くすることができるようになり、低燃費タイヤの性能が大きく向上している。

末端構造に関しては、初期のものは、カーボンブラック表面への吸着を狙った末端基が主体であったが、2000 年代以降ではシリカ配合化の流れに伴い、シリカ用の末端変性ポリマーに関する報告が増えてきている。シリカ表面にはシラノール基があり、シランカップリング剤同様、これと作用するものが有効である。官能基としては、シラン系の他に、アミン、カルボキシル、エポキシ等が検討されており²⁾、またこれらを複合 (アルコキシシリル基とアミノ基を同一末端に結合) させることでシリカ表面との反応性

図2 末端機能化 SBR/シリカ配合未加硫ゴムのバウンドラバー量³⁾

がいつそう向上したという報告例もある (図2)³⁾。溶液重合 SBR の様な直鎖状の分子鎖では、末端は2つあるが、その両末端に官能基を付与することで、片末端の場合に対し反発弾性が12%向上することが報告されている (表2)⁴⁾。今後更なる性能向上が期待される。

2.3 フィラー

補強性・強靱化・耐摩耗性付与の観点から、フィラーとしてカーボンブラックが利用されてきたが、1990 年代からタイヤトレッド向けには湿潤路面との摩擦力と低発熱のバランスが良好なシリカへの置換が進み始めた。シリカはその表面が親水性のシラノール基に覆われていることからコンパウンドへの分散性が悪い一方、湿潤路面との親和性

表2 多官能ポリマーの評価結果⁴⁾

	M_w	$ML_{1+4}100^\circ\text{C}$	Resilience
35.7	56	57
34.8	51	64
37.7	63	62
29.5	53	65

改善²⁾, シランカップリング剤をはじめとする加工助剤の開発でカーボンブラックでは得難いフィラー／ポリマー界面の化学結合補強やフィラー分散制御による低発熱化・耐摩耗性改善が得られる。また、シリカとカーボンブラック双方の利点を生かしたシリカ結合カーボンといったフィラーも利用されている⁵⁾。

最近ではシミュレーションによる物性発現メカニズム解明や、最適なフィラー配置も着目されている⁶⁻⁹⁾。これらの解析には、SPring-8・地球シミュレータ等、最新の分析機器・スーパーコンピューターが活用されている。

2.4 その他

ポリマー・フィラー関連のほかに、湿潤路面との摩擦改善を狙った原料として、オレンジの皮から抽出される成分を利用した天然系配合剤も活用されている。ポリマーへの相溶性が高いことから、固く絡み合ったポリマーの隙間に入り込みポリマー分子の動きを柔軟にし、路面の微細な凹凸に追従することで摩擦性能が向上していると考えられている¹⁰⁾。

3. 新 素 材 技 術

3.1 新材料開発の背景

タイヤ特性の中で転がり抵抗の燃費性能への寄与は大きい。性能を十分に発揮するには適正空気圧を保つことが重要である。図3は2000ccの乗用車で空気圧が50kPa不足した場合の走行形態と燃費悪化率を示した例であるが、使用状況によって2.5%～4.8%も燃費が悪化するというデータである。空気圧不足の影響は燃費悪化だけに留まらず、高速道路におけるJAFの出勤理由ワーストはタイヤのバ

図3 空気圧不足と燃費の悪化

ンク、バースト、空気圧不足であることから安全性にも大きな影響を与えている。タイヤ業界ではメーカーの責務として空気圧の重要性を訴え、月に1度の空気圧点検を推奨するキャンペーンを実施するなどユーザーの意識向上に努めているが、マーケティングリサーチの1例では70%以上のユーザーが2ヶ月以上空気圧点検を実施せず、そのうち半数以上は6ヶ月以上実施しないというデータがある。また、同様の調査例で指定空気圧自体を知らないユーザーが約半数を占めるとのデータもあり、環境意識の高さに反してタイヤの空気圧に関する関心の低さが窺える。実際の路上調査でも指定空気圧に満たない車が約20%走行していたデータがあり、空気圧不足による燃費の悪化が懸念される。タイヤの空気圧を維持するのはタイヤの中でもインナーライナーと呼ばれる部材の役割で(図1)、従来はゴムの中で最も空気を透過しにくいブチルゴム主体のコンパウンドが用いられてきた。タイヤの空気圧保持性能を高めるには

従来インナーライナーの厚みを増す方法があるが、重量増による燃費への悪影響があり、保持性能の目標によるが1%~6%悪化するという試算がある。またブチルゴムは石油資源由来の合成ゴムであって省資源化が求められる原料であるため、空気圧保持性能と省資源化を両立する新たな方法が必要となっている。

3.2 インナーライナー用DVA技術

石油由来原料を低減し、且つ空気圧保持性能を高めるために従来のゴムコンパウンド技術から脱却し、空気バリア性に優れた樹脂の利用検討を進めてきた。空気バリア性樹脂としては例えば食品包装等で利用されているナイロンやエチレンビニルアルコールが挙げられ（図4）、当初はこれら樹脂フィルムをそのままインナーライナー素材として利用評価した。しかしバリア性樹脂の従来用途に比べるとタイヤ用途では高い動的ひずみに耐える性能、それも二桁以上大きい繰り返し回数での疲労耐久性能が求められる。しかもタイヤは市場で想定される以上の最も過酷な方法で試験されるため、バリア性樹脂単体フィルムでは試験後に材料破壊する問題があった。そこで着目したのがゴム／樹脂動的架橋型熱可塑性エラストマー材料（以降DVA, Dynamically Vulcanized Alloy）の技術である。DVAは樹脂が海、ゴムが島、海島構造を持ち、樹脂の特性とゴムの柔軟性をバランスさせることができる。一般にバリア性樹脂が極性材料であるのに対し、ゴムは非極性であるため良好なDVAを得るには相溶化手法が必要になる。また、樹脂にはタイヤの加硫温度で溶解しない融点が求められる

図5 タイヤ用熱可塑性エラストマーの模式図

がゴムは熱に弱い、熱劣化を最小化する配合手法や混練条件が求められる。さらには前述の通り高い耐久性が求められるためゴムを可能な限り多量に配合し、柔軟性を高める必要がある。これら課題を解決し、得たDVAは図5のように樹脂が海相、架橋ゴムが島相になっており、ゴムは樹脂と反応することで相溶性が改善されて樹脂中に微細分散している。図6はDVAと原料樹脂、ゴムの応力ひずみ挙動を示したものであるが、ゴムに比べて若干弾性率が高いものの樹脂に比べると非常に低く、柔軟であることが分かる。ゴムを高体積率配合することで海相が固い樹脂であってもゴムに近い柔軟性を得ることができるのである。一方樹脂の特性としては空気バリア性が求められるが、図7に示した通りゴムを配合することで樹脂単体と比べた空

図6 新素材DVAと樹脂およびゴムの応力ひずみ挙動

図7 新素材DVAにおけるゴム量と空気透過性の関係

		Permeability*1 (O ₂) x 10 ¹³ /cm ³ cmcm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	Tensile Modulus /MPa
従来技術	天然ゴム	17.6	5*2
	ブチルゴム	0.977	3*2
低透過性樹脂	ナイロン	0.0285	1500-3000*1
	エチレンビニルアルコール	0.00665	2000-4000*3

*1 Polymer Handbook 4th Edition
*2 General compound (YRC data)
*3 Eval (EF-F, Kuraray)

図4 従来ゴム材料と低透過性樹脂の酸素透過性と引張弾性率

気バリア性は悪化するもののその比率は小さく、ゴムが高体積率配合されていても樹脂に近い空気バリア性能を発現することが分かる。DVAにすることでバリア性と柔軟性という本来相反する特性をうまくバランスさせることができるのである。

3.3 新素材インナーライナー

良好な特性バランスを得たDVAは一般の樹脂と同じ技術を用いて省エネルギーで成形することが可能である。樹脂の成形技術によりDVAをフィルムに成形し、試作タイヤを作製して室内および実車評価したところ、一部厳しい条件でDVAの故障が発生した。従来評価項目では問題なかったものの、前例のない新素材に対する十分な評価を行うために、いじめ試験と呼ぶ様々な厳しい試験を追加実施し、その中の一部で新素材インナーライナーに故障が発生したのである。基本的に柔軟性と耐久性は相関があり、柔らかければ耐久性が向上するためにゴムを高体積率充填したが、故障の要因解析を行う中で図8のようにDVA中のゴム分散粒径も疲労耐久性に大きく影響し、微細分散するほど向上することが明らかになった。充填可能なゴムの体積率は単純にはゴムと樹脂の粘度比と相関があり¹¹⁾、樹脂の粘度が低いほど高充填することができる。一方、分散したゴムの粒径も粘度比と相関し、粘度比が1に近いほど分散粒径は小さくなることが知られている¹²⁾。このような関係からゴムの微細分散と高充填は基本的に背反する要素となるが、タイヤ試験の結果からこれらを高いレベルで

両立させる必要があることが分かり、DVAの配合だけでなく、混合プロセスについても詳細な条件検討と工夫を施して改善を行った。以上のようにして材料技術、混合技術、評価技術を改良し続けて高い空気バリア性能と耐久性を両立したDVAインナーライナーは次世代エコタイヤ技術として2009年東京モーターショーで発表し、以降エコフラッグシップタイヤへの採用を中心に商品展開を進めてきた。従来インナーライナーよりも薄くしながらタイヤの空気圧保持性能の向上に貢献しており、2011年に発表した新しいタイヤ商品では従来インナーライナーの約5分の1の厚みの新素材インナーライナーを採用し、従来品に比べて約30%の空気圧保持性能改善を達成した(図9)。環境性能と安全性能を向上させる技術として商品展開を進める一方で、自然な空気漏れに起因した燃費の悪化や故障、事故をなくすことを究極の目標としてさらなる新素材インナーライナー技術の改良に取り組んでいる。

4. お わ り に

近年の環境性能の向上は転がり抵抗への寄与が大きいトレッドゴムのシリカ配合技術が中心であり、従来行われてきたシランカップリング剤の検討だけでなく、末端変性ポリマーや高度なシミュレーション技術を駆使したナノレベルからの材料設計が進められている。その一方で空気圧保持機能を向上させるため、樹脂を使った新たな素材を開発、高い環境性能を維持する取り組みも進められている。今後さらに新素材技術が改良され、自然な空気漏れを最低限に

図8 DVA中のゴム平均粒径と疲労耐久性の関係

図9 従来素材および新素材を用いたタイヤの空気圧保持性能

抑えることができたとしても、タイヤ空気圧の管理はドライバーの責務であり、定期的なチェックが必要であることを明記しておきたい。近年は空気圧を常時監視するタイヤ空気圧モニタリングシステム（TPMS）装着の動きも広がっており、低圧走行による重大事故が問題視されたアメリカでは2007年に、4輪車両の新車すべてで装着が義務化されている。国内においても低価格で追加装着できるシステムが市販化されつつあり、手軽に管理できるようになってきている。本稿により環境に優しいタイヤを選ぶだけでなく、その性能を維持するためのタイヤ空気圧管理の重要性を再認識して頂き、関心が高まることを期待している。

References

- 1) Yokohama Rubber Co., Ltd. Ed., "Jidosha yo Tire no Kenkyu", Sankaido, Tokyo (1995)
- 2) Fujimaki, T.; Morita, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 562 (1998)
- 3) Tadaki, T.: Kobunshigakkai Tokai Symposium, January 2012, Nagoya
- 4) http://www.sumitomo-chem.co.jp/rd/report/theses/docs/2011-1J_3.pdf
- 5) Kawazura, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **73**, 379 (2000)
- 6) Koishi, M.; Miyashita, N.; Amino, N.: 48th Nippon Gakujutsu

Kaigi Zairyo Kenkyu Rengo Koenkai, October, 2004, Tokyo

- 7) Koishi, M.: *Jidoshagijutsu*, **60** (6), 55 (2006)
- 8) Yamaguchi, K.; Sato, Y.; Yamamoto, A.; Akutagawa, K.; Heguri, H.; Jinnai, H.: 26-G2-13, IRC-2005, Yokohama, 2005.
- 9) http://www.jamstec.go.jp/es/jp/project/sangyou_report/H22_SRI_jp.pdf
- 10) Hata, H.: *Gekkan Tire*, **39** (5), 60 (2007)
- 11) Paul, D. R.; Barlow, J. W.: *J. Macromol. Sci - Rev. Macromol. Chem.*, **18**, 109 (1980)
- 12) Wu, S.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987)

日本語表記参考文献

- 1) 横浜ゴム株式会社編集：自動車用タイヤの研究, 山海堂, 東京 (1995)
- 2) 藤巻達雄, 森田浩一：日本ゴム協会誌, **71**, 562 (1998)
- 3) 但木稔弘：高分子学会東海シンポジウム (2012年1月名古屋)
- 4) http://www.sumitomo-chem.co.jp/rd/report/theses/docs/2011-1J_3.pdf
- 5) 川面哲司：日本ゴム協会誌, **73**, 379 (2000)
- 6) 小石正隆, 宮下直士, 網野直也：第48回日本学会材料研究連合講演会 (2004年10月東京)
- 7) 小石正隆：自動車技術, **60** (6), 55 (2006)
- 9) http://www.jamstec.go.jp/es/jp/project/sangyou_report/H22_SRI_jp.pdf
- 10) 畑 寛：月刊タイヤ, **39** (5), 60 (2007)

*

*

*

*

*