



●エコタイヤ用新規石油樹脂の開発

高分子材料研究所 石油樹脂グループ

由里 貴史
内田 良樹

1. はじめに

石油樹脂は、様々な溶剤や高分子に溶解・相溶し、ゴム配合剤、粘接着剤、インキ、塗料、紙用撥水剤、アスファルト改質剤等の用途で広く利用されている。近年では、タイヤや衛生用品（主に紙おむつ）市場の成長に伴い、石油樹脂の需要が拡大している。

当社の石油樹脂は、芳香族（C9）系の「ペトコール®」と脂肪族／芳香族（C5/C9）共重合系の「ペトロタック®」（以下、®を省略）から構成される。ペトロタックは自動車タイヤ用途において、雨天時のブレーキ制動性（ウェットグリップ性）の向上に貢献している。¹⁾

昨今、CO₂排出削減の流れが加速する中、自動車業界では、より一層の低燃費化（電気自動車では省電費化）が求められており、タイヤ業界においても、低燃費タイヤ（エコタイヤ）の普及が進んでいる。本稿では、当社が新たに開発したエコタイヤ用石油樹脂（以降は開発品と記載）について紹介する。本開発の目的は、タイヤの「低燃費性」と「ウェットグリップ性」を両立し、CO₂排出量削減に大きく貢献することを目指す。

2. タイヤ用石油樹脂の特徴

〔1〕石油樹脂について

石油樹脂はナフサの分解留分（C5留分、C9留分）を原料としてカチオン重合により製造されるオリゴマー（重量分子量 Mw：5,000 以下）である。代表的な構造を図1に示す。

〔2〕タイヤにおける石油樹脂の役割

エコタイヤには、低燃費性を向上するため、路面と接するトレッド部に、溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（S-SBR）やシリカが用いられている。²⁾ エコタイヤの要求性能として、低燃費性と、安全面からウェットグリップ性が重要となる。また、ハイブリッド車（HV、PHV）や電気自動車（EV）においては、バッテリー搭載による車両重量の増加に伴い、耐摩耗性の要求が高まっている。

低燃費性とウェットグリップ性の指標として、一般的に粘弾性測定における $\tan \delta$ （エネルギーロスの指標）が用いられる。図2に $\tan \delta$ の周波数、温度依存性とタイヤ性能の関係を示す。低燃費性は、低周波数

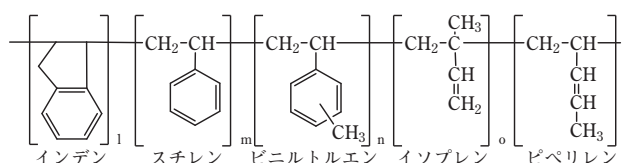


図1 ペトロタック（C5/C9系石油樹脂）の構造

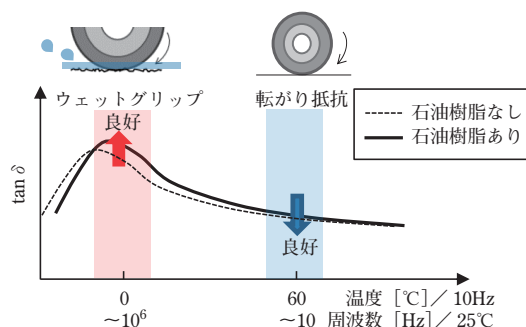


図2 ゴムのエネルギーロス ($\tan \delta$) の周波数（温度）依存性

側（高温側）の $\tan \delta$ を低く、ウェットグリップ性は、高周波数側（低温側）の $\tan \delta$ を高くすることで、性能の向上が可能となる。

一般的に低燃費性とウェットグリップ性は相反関係にあるため、ゴム配合物の粘弾性挙動を制御することが、重要となる。石油樹脂は SBR と相溶し、ゴム配合物の 0°C (10⁶Hz) 付近の $\tan \delta$ を高めることで、ウェットグリップ性を向上する効果を持つ。

〔3〕開発品のコンセプト

相反するタイヤのウェットグリップ性と低燃費性を両立することを目的とした。石油樹脂のゴムに対するナノレベルでの相溶性に着目し、ゴム分子中に均一分散するよう、石油樹脂の構造（モノマーの種類、分子量）を設計した。

3. ゴムとの相溶性評価

石油樹脂のゴムに対するナノレベルでの相溶性を、小角 X 線散乱法 (SAXS) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により評価した。試料は SBR（スチレン含有量 20wt%）100 重量部に対し、石油樹脂 30 重量部をラボプラストミルで混合し、プレス機でシート状（厚み：1mm）にした未加硫ゴムシートを使用した。表 1 に評価に用いた石油樹脂を示す。

表 1 評価試料

石油樹脂種	分子量 (Mw)	軟化点 (°C)
C9 系	1,400	98
C5/C9 系*	1,780	102
開発品	2,300	100

*タイヤ用石油樹脂（当社製品）

SAXS は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光科学研究施設（Photon Factory）にある BL10 C を利用して評価した。^{3) 4)} 図 3 に SAXS および TEM の結果を示す。

SBR 単体と比較し、石油樹脂を配合することで散乱ベクトル $q \geq 0.1 \text{ nm}^{-1}$ にて散乱強度 $I(q)$ の増加が確認された。ここで、石油樹脂のゴムに対する相溶性が高い程、石油樹脂が均一に分散し、X 線散乱が生じにくいため、SBR 単体の散乱強度に近づくと考えられる。

C9 系石油樹脂は、 $q = 0.13 \text{ nm}^{-1}$ 付近にマイクロ相分離構造に由来するピークを持ち、TEM により約 40nm のマイクロドメインが観測された。これは、石油樹脂中の芳香族成分が π - π 相互作用により凝集していると推測される。

同様に、C5/C9 系石油樹脂も、 $q = 0.13 \text{ nm}^{-1}$ 付近にショルダーを持つが、C9 系石油樹脂と比較すると、散乱強度は低い。TEM 像より、C5/C9 系石油樹脂のマイクロドメインサイズは、C9 系石油樹脂より小さく、SBR との相溶性に優れることが分かる。また、C9 系石油樹脂と C5/C9 系石油樹脂は、ともに $q = 0.13 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピーク（ショルダー）を持つことから、SBR のスチレン部周辺に凝集し、ドメインを形成している可能性が考えられる。一方、開発品は、散乱強度のピークやショルダーが観測されず、TEM 像よりマイクロドメインが観測されなかったことから、SBR との相溶性が最も優れることが示唆された。

以上の結果より、SBR と石油樹脂の相溶性モデルを図 4 に示す。開発品は SBR 中のスチレン部および、ブタジエン部に均一に分散しているものと推測される。

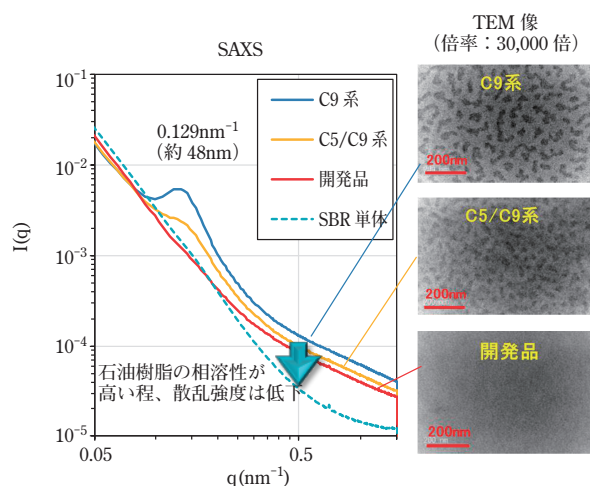


図 3 SBR/石油樹脂の SAXS および TEM 像

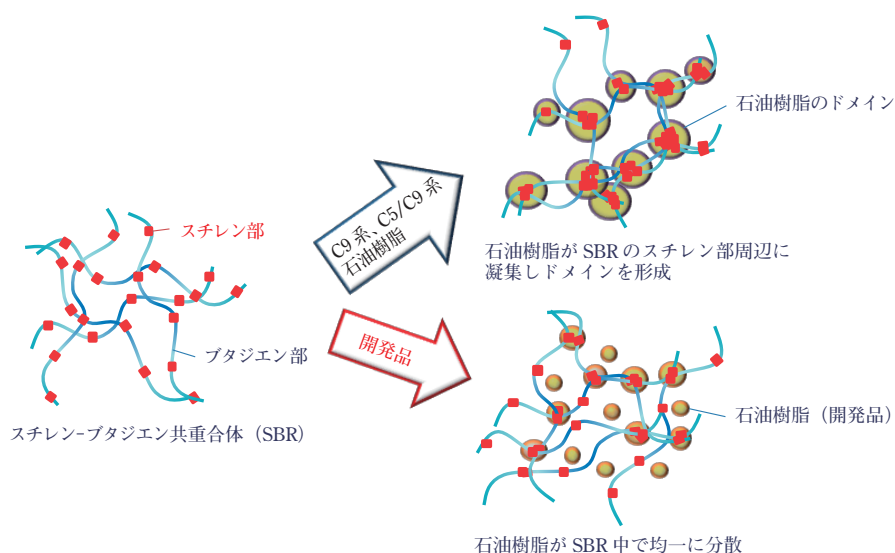


図4 SBRと石油樹脂の相溶性モデル

4. タイヤ配合評価

当社の開発品と既存 C5/C9 系石油樹脂 (タイヤ用) をタイヤ配合にて評価した。図5に加硫ゴムの粘弾性の結果を示す。

開発品は既存 C5/C9 系石油樹脂と比較し、ゴムとの相溶性改良により、 $\tan \delta$ (ピーク値) の上昇および、

ウェットグリップ性 (0°C の $\tan \delta$) を向上することが出来た。

図6にタイヤトレッドの3大性能である低燃費性、ウェットグリップ性、耐摩耗性の結果を示す。C5/C9系石油樹脂を100とした指数で表示し、値が大きい程良好であることを示す。開発品は、C5/C9系石油樹脂と比較し、耐摩耗性を維持しつつ、低燃費性とウェッ

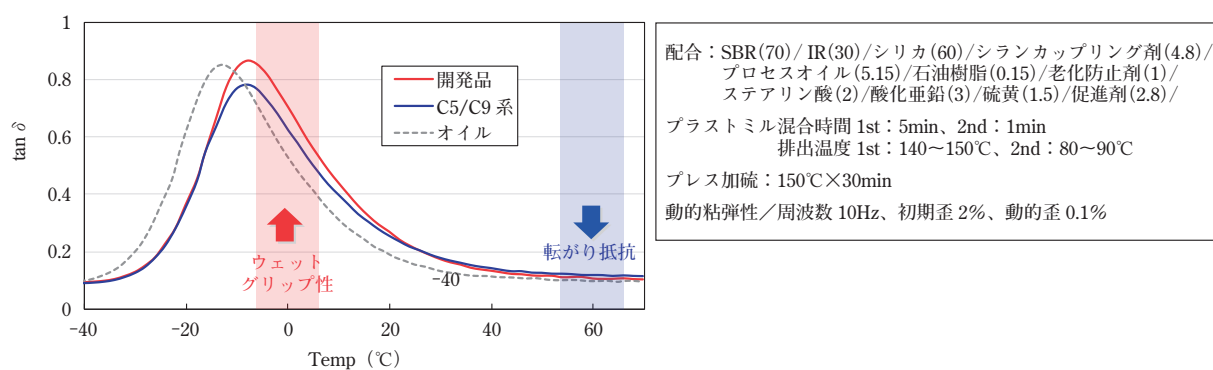


図5 加硫ゴムの粘弾性挙動

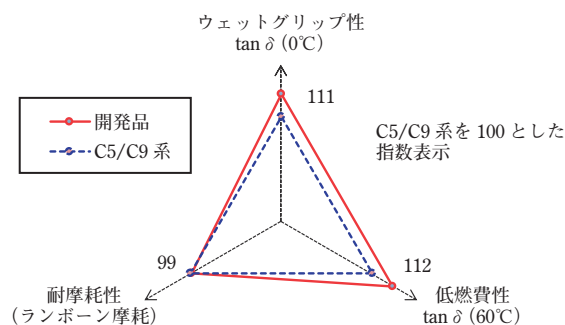


図6 タイヤトレッドの3大性能比較

表2 タイヤ配合評価結果

	樹脂種	開発品	C5/C9 系
ムーニー粘度	ML1+4 (100℃)	73	69
	ML (dNm)	8.3	7.4
	MH (dNm)	49.6	50.9
未加硫特性	t10 (min)	6.4	7.4
	t50 (min)	10.3	12.0
	t90 (min)	26.3	28.2
硬度	Shore A	60	61
引張応力	M100 (MPa)	2.0	2.1
	M300 (MPa)	7.9	8.1
強度	TS (MPa)	28.1	27.9
伸び	EB (%)	744	734
動的粘弾性	Peak Temp. (℃)	-8	-8
温度分散	Peak tan δ	0.865	0.781
	-20℃ E' (MPa)	736	823
初期歪 2%	0℃ E' (MPa)	29.5	41.0
動的歪 0.1%	30℃ E' (MPa)	8.3	11.5
周波数 10Hz	60℃ E' (MPa)	6.3	8.3
	0℃ tan δ	0.689	0.621
	30℃ tan δ	0.173	0.178
	60℃ tan δ	0.106	0.118
ランボーン摩耗 (Load:20N、Temp:23℃)			
Slip ratio	Wear rate (cc/min)	0.0083	0.0082
10%			

トグリップ性をともに10%以上改良することが出来た。

5. おわりに

本稿で紹介した開発品は、エコタイヤ用途において、低燃費性およびウェットグリップ性を両立し、CO₂排出量の削減に貢献できるものである。

また、本開発品はエコタイヤの他に、冬用タイヤや欧米を中心に需要が拡大しているオールシーズンタイヤ（全天候型タイヤ）においても、低燃費性とウェットグリップ性の向上が期待できる。今後もユーザーのニーズに対応し、用途に適した石油樹脂の開発を進めていく所存である。

6. 謝辞

本研究を進めるに当たり御協力して頂いた名古屋工業大学 山本勝宏准教授、東ソー・分析センター様に厚く感謝致します。

参考文献

- 1) 内田良樹・遠藤徹・服部晃幸、東ソー研究・技術報告、**58**、39-42 (2014)
- 2) 原祐一・桐野美昭、日本ゴム協会誌、**85** (6)、187 (2012)
- 3) 山本勝宏、日本ゴム協会誌、**94** (4)、136 (2021)
- 4) 松葉豪・藤山雄士・七五三木智子・石井瑞歩・南地実・加藤卓・河原伸一郎、材料、**68** (1)、20 (2019)