

タイヤ用バイオマス軟化剤

Biomass Softener for Tire Rubber

南 埜 幸 也 / 野 村 公 太 / 宮 北 奏 紀

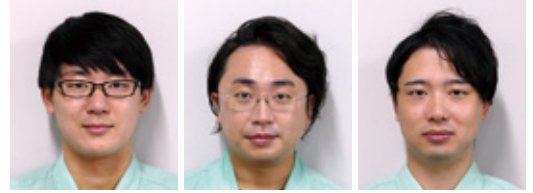
Yukiya Minamino

Kota Nomura

Soki Miyakita

研究開発カンパニー 研究開発センター パインケミカル開発室

Pine Chemicals Development, R&D Center, R&D Company



南埜幸也

野村公太

宮北奏紀

1 はじめに

各産業において持続可能な社会の実現を目指す動きが広まっている。その1つにタイヤ産業がある。タイヤ産業では環境負荷の低減をはじめとしたサステナビリティに注力している。この背景には国連が推進する持続可能な開発目標（SDGs）があり、特に「つくる責任 つかう責任」や「気候変動に具体的な対策を」という目標に対する具体的な取り組みと関連している。

大手タイヤメーカーでは2030年までにタイヤ材料の40%をバイオマス材料に置き換え、2050年までにタイヤ材料の100%をバイオマス材料に置き換えるという目標を設定している。この目標は石油に対する依存からの脱却と、自然資源の持続可能な利用を促進するSDGsの精神を反映したものである。

タイヤゴムの製造にはさまざまな材料が用いられており、その中でもゴム、充填剤の利用が多く、次いで多く配合される材料が軟化剤である。現在使用されている軟化剤のほとんどは石油系であり、その製造と利用から生じる環境負荷は無視できない。そこで、大手タイヤメーカーにとって、軟化剤のバイオマス化は取り組むべき課題の1つとなっている。

これらは気候変動に対する具体的な対策の1つであり、軟化剤のバイオマス化は地球の未来を守るための重要な取り組みであるといえる。

CTO（粗トール油：Crude Tall Oil）は、原料木材に松を用いた製紙工程において得られる副生物であり、持続可能なバイオマス材料の1つとして知られている。当社はこのCTOの精留技術と設備を保有しており、精留によって得られた各種分留物を由来とする化合物を幅広く使いこなしてきた。

この長年の経験と知識を活かし当社では新たな取り組みを行っている。それが、CTO由来のバイオマス材料を用いたタイヤ用軟化剤の開発である。これにより、石油由来の軟化剤を必要とするタイヤ産業に対してサステナブルかつ物性を維持した製品を提供することが可能になる。

本稿では、はじめに軟化剤の役割とその重要性について概略を述べる。その後バイオマス材料であるCTOを利用

した軟化剤の開発品の評価結果について報告する。

2 軟化剤について

2-1 軟化剤の使用目的

『新版 ゴム技術の基礎（改訂版）』によると、軟化剤の使用目的は多岐にわたる。その主要な役割としては架橋ゴム製品の硬度を低下させることである。これによりゴム製品は柔軟で扱いやすくなる。さらに軟化剤はカーボンブラックや架橋用配合剤などのゴム中への混練と分散性の向上にも寄与し、均一なゴム組成物の作製を助ける。また、圧延や押し出し時の加工性の改良や未架橋生地の粘着性の増加による成形加工性の改善などを目的に添加される。

冒頭でも触れたが、タイヤは複数の原料から構成されており、その中でも軟化剤はゴム、充填剤に次ぎ、3番目に多い構成要素であり、タイヤの約10%を占める（図1）。このことからタイヤの性質に軟化剤が大きな影響を与えることがわかる。

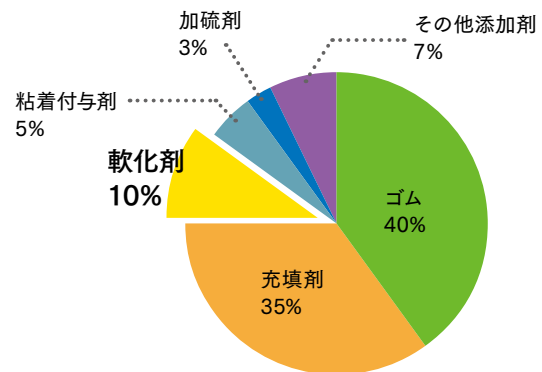


図1 タイヤ用ゴムの構成要素例

2-2 軟化剤の種類

軟化剤には鉱物油系軟化剤と植物油系軟化剤、合成軟化剤がある（表1）。鉱物油系軟化剤はさらに芳香族系・パラフィン系・ナフテン系に分類される。一方、植物油系軟化剤は、ステアリン酸やナタネ油などの脂肪油系・ピントールやロジンなどの松樹系に分類される。合成軟化剤では特定の目的に合わせて設計された、機能性軟化剤が存在する。

表1 軟化剤の分類¹⁾

大分類	小分類	具体例
鉱物油系軟化剤	石油系軟化剤	芳香族系、パラフィン系、ナフテン系
	コールタール系軟化剤	コールタール系、クマロン-インデン樹脂
植物油系軟化剤	脂肪酸系軟化剤	脂肪酸（ステアリン酸）、 脂肪油（綿実油、ナタネ油）
	松樹よりの軟化剤	パインタール、ロジン、サブ（ファクチス）
合成軟化剤	合成樹脂系軟化剤	フェノール・アルデヒド樹脂、 液状ゴム（ポリブテン、液状BR、液状IR）
	合成可塑剤	ジオクチルフタレート（DOP）、ポリエステル系、 ジオクチルセバケート（DOS）

現在タイヤ用軟化剤として主に使用されているのは、鉱物油系の石油系軟化剤であり、中でも特に芳香族系軟化剤が使用されている。その理由としてはゴムとの相溶性が高く、安価であることが考えられる。

本開発では、バイオマス材料であるCTOを原料として使用した。当社では、このCTOを各種分留物に分ける精留技術を保有しており、脂肪酸やロジンといった化合物を得ることができる（図2）。これらの原料から、芳香族系軟化剤と同等の性能を持ち、かつバイオマス材料を用いた軟化剤の開発、検討を行った。



図2 精留・加工プロセスと分留物の代表構造

2-3 軟化剤の比較検討

軟化剤の比較検討には、現在主に使用されている石油系の芳香族系軟化剤であるTDAE (Treated distillate aromatic extract) (以下、芳香族系軟化剤) と植物油系軟化剤およびバイオマス材料であるCTOを用いて新たに開発したバイオマス軟化剤 (以下、開発品) を使用した。本検討で使用した軟化剤の各恒数は表2に示している。開発品は植物油系軟化剤と同様にバイオマス由来材料である。また、ここで特筆すべき点として、粘度に関しては植物油系軟化剤よりも芳香族系軟化剤に近いことが特徴である。つまり、CTOを用いて開発した開発品は、植物油系軟化剤と同様にバイオマス材料でありながら、芳香族系軟化剤に近い物性が得られることが予想できる。

表2 各軟化剤の恒数

	酸価 (mgKOH/g)	粘度 (Pa・s 25°C)
芳香族系軟化剤	0	6.24
植物油系軟化剤	0	0.06
開発品	16	3.60

3

評価方法

3-1 ゴム組成物の作製

ゴム、充填剤、軟化剤をメイン配合としたゴム組成物を評価のため作製した。具体的な配合については表3に示す。ここで、配合は重量部 (phr) で表記している。重量部とは、ゴム100に対して各配合剤量がどれくらいの比率で配合されているかを表す。配合物は特許文献等を参考にスチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR) および充填剤にはシリカを用いた。また、軟化剤については差が明確になるように30重量部という高配合を採用した。これらをラボプラストミルで混練し均一な未加硫ゴムを作製した。その後、プレスを用いて加硫することでゴム組成物を得た。以上の工程でゴム組成物を作製し評価に用いた。

表3 ゴム練配合例

配合物	重量部(phr)
SBR	70
BR	30
充填剤	70
軟化剤	30
その他添加剤	20

3-2 性能評価の方法

タイヤ用ゴムは複数の手法によって評価した。まず、ゴムの加工性および加硫性能を評価するために加硫試験。次に、ウェットグリップ性能および低燃費性能を評価するために動的粘弾性試験を行った。最後に、ゴムの強度を評価するために引張試験を実施した。なお、ウェットグリップ性能と低燃費性能はタイヤ用ゴムにとって重要な性能である。ウェットグリップ性能は、タイヤと濡れた路面の摩擦力であり制動距離に関連している。低燃費性能は、タイヤの転がりやすさであり、自動車の燃費に関連している。これらの評価により、開発品を芳香族系軟化剤および植物油系軟化剤と比較評価した。

3-3 加硫試験

ロータスレオメータを用いて160°Cで加硫試験を行った。加硫曲線を図3に示す。加硫試験とは加硫中にゴムに一定

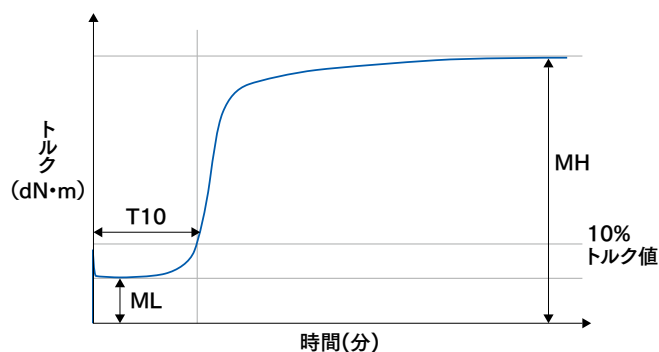


図3 加硫曲線

振幅のひずみや応力を加えることで得られる応力応答（トルク）の時間依存性から加硫度、加硫速度を測定する試験である。今回は、未加硫および加硫時のゴムの硬さを比較するためにML（最小トルク）およびMH（最大トルク）を、また、加工性を比較するために加硫反応開始点（T10：10%加硫時間）を比較することで開発品の評価を行った²⁾。

3-4 動的粘弾性試験

ウェットグリップ性能と低燃費性能を評価するために、動的粘弾性試験を行った。ゴム組成物に、測定温度範囲-60℃~60℃、測定周波数10Hzの引張歪を加えることで測定をした¹⁾。

動的粘弾性試験より得られるtan δとウェットグリップ性能および低燃費性能の関係性を図4に示す。ウェットグリップ性能は0℃ tan δが高いほど良好とされており、低燃費性能は60℃ tan δが低いほど良好であることが知られている³⁾。これは温度一周波数換算則を適用している。自動車濡れた路面でブレーキをかけたとき、タイヤに10⁵~10⁶Hzの周波数が、走行時には10¹~10²Hzの周波数がかかっているといわれている。動的粘弾性装置では10⁵Hzのような高周波数をかけることができないため、温度に換算することで測定している。

ここでいうtan δは損失正接を表しており、図5の式で算出される。これらを比較することで開発品を評価した。

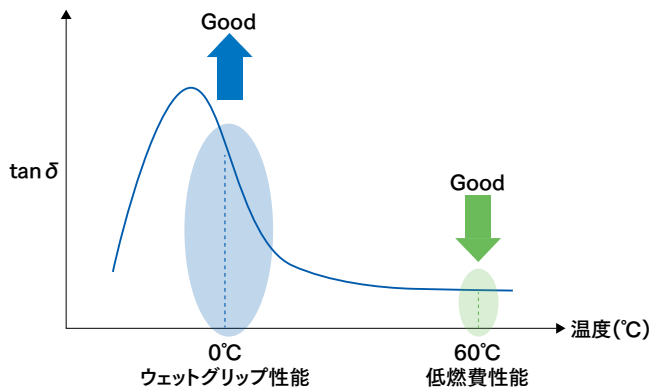


図4 動的粘弾性とウェットグリップ性能・低燃費性能の関係

$$\tan \delta = \frac{\text{損失弾性率 (E'')}}{\text{貯蔵弾性率 (E')}}$$

図5 損失正接(tan δ)の導出式

3-5 引張試験

オートグラフを用いて、3号試験片でJIS規格に従い測定を行った。引張試験はゴムが破断するまで一定の速度で引っ張ることにより、ゴムの破壊物性を評価する試験である¹⁾。ゴムの300%伸び時の応力(M300)から架橋状態について観察した。M300は架橋密度と関連があると知られている。架橋密度はゴムが正しく架橋しているかを比較するための重要な指標である。またゴムの破断時の応力（TB：

Tensile at Break）およびゴムの破断時の伸び（EB：Elongation at Break）からゴムの破壊物性を評価した。これらについてもゴムが破断するまでに耐えられる応力・伸びであり、耐久性などの観点から重要な評価項目である。

4

結果

4-1 加硫試験

各軟化剤の加硫試験結果を図6に示す。図3で示したT10、ML、MHを確認した。まず、加硫開始時間T10は、芳香族系軟化剤が7.28、植物油系軟化剤が5.59、開発品が6.47であり、植物油系軟化剤は芳香族系軟化剤に比べ加硫開始時間がかなり早いのにに対して、開発品は芳香族系軟化剤に近い値を示した。次に未加硫時のゴムの硬さを比較するために最小トルクMLを比較した。芳香族系軟化剤が3.24、植物油系軟化剤が3.77、開発品が3.11であり、植物油系軟化剤は芳香族系軟化剤や開発品よりも硬くなっていた。先のT10の結果から考えると、植物油系軟化剤は混練工程で架橋が多少進行しゴムが硬くなっていると考えられる。さらに、加硫時のゴムの硬さを比較するために最大トルクMHを比較した。芳香族系軟化剤は18.6、植物油系軟化剤が16.4、開発品が15.8であり、芳香族系軟化剤と比べ植物油系軟化剤と開発品は低い値を示した。

以上の結果から、植物油系軟化剤に比べ開発品のほうが芳香族系軟化剤に近い加硫状態を示すことがわかった。特に植物油系軟化剤は混練工程で加硫が進行してしまっていることが原因と考えられる。

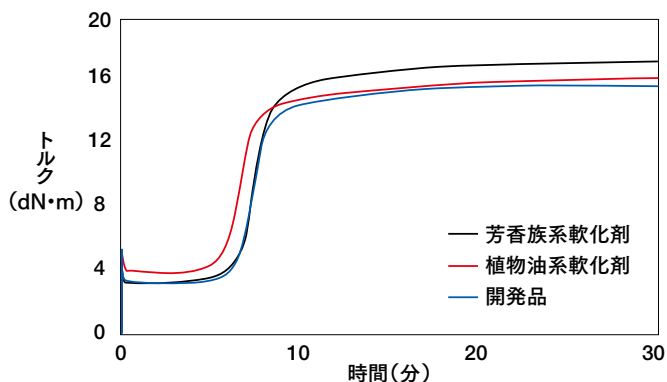


図6 各軟化剤の加硫曲線

4-2 動的粘弾性試験

動的粘弾性試験の結果を図7に示す。0℃ tan δ（ウェットグリップ性能）を比較すると、芳香族系軟化剤は0.328、植物油系軟化剤は0.170、開発品は0.328となった。植物油系軟化剤は芳香族系軟化剤に対して低い値を示したのに対して、開発品は芳香族系軟化剤と同じ値を示した。従来のバイオマス軟化剤である植物油系軟化剤は芳香族系軟化剤よりもウェットグリップ性能が大幅に劣っていたのに対して、

開発品は芳香族系軟化剤と同等のグリップ性能を示した。

60℃ tan δ（低燃費性能）を比較すると、芳香族系軟化剤は0.083、植物油系軟化剤は0.090、開発品は0.091となった。低燃費性能については各軟化剤でほとんど差が認められなかった。

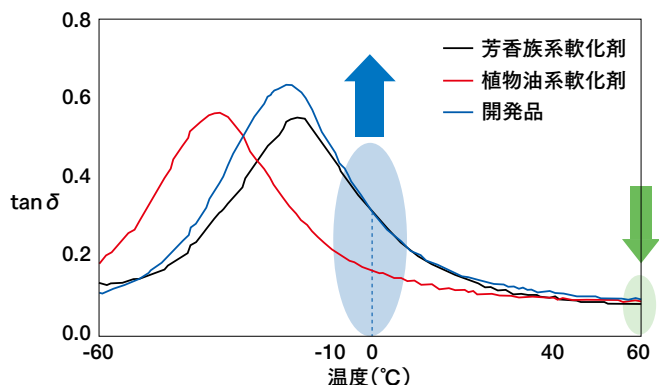


図7 各軟化剤のウェットグリップ性能・低燃費性能評価 (tan δ)

植物油系軟化剤はtan δ ピークトップが芳香族系軟化剤と比較して低温側にシフトしてしまっている。一方で、開発品はtan δ ピークトップが芳香族系軟化剤と比較して低温側にシフトしておらず、ほとんど同じ値を示している。これにより、開発品は芳香族系軟化剤と同等のウェットグリップ性能を示したと考えられる。

開発品は芳香族系軟化剤と同様の動的粘弾性の挙動を示し、ウェットグリップ性能、低燃費性能において良好な軟化剤であるといえる。

4-3 引張試験

引張試験の結果を図8に示す。架橋状態を比較するために300%伸び時の応力M300を比較した。芳香族系軟化剤は11.3、植物油系軟化剤は8.55、開発品は9.28であった。芳香族系軟化剤と比べ、植物油系軟化剤および開発品は架橋密度が低下している中で、開発品は芳香族系軟化剤に近い値を示した。これは先で示したMHの結果とも関連がある。次に、破断応力TBを比較した。破断応力TBは芳香族系軟化剤が17.5、植物油系軟化剤が17.9、開発品が19.3であり、開発品は芳香族系軟化剤に比べ大きな値を示した。破断伸

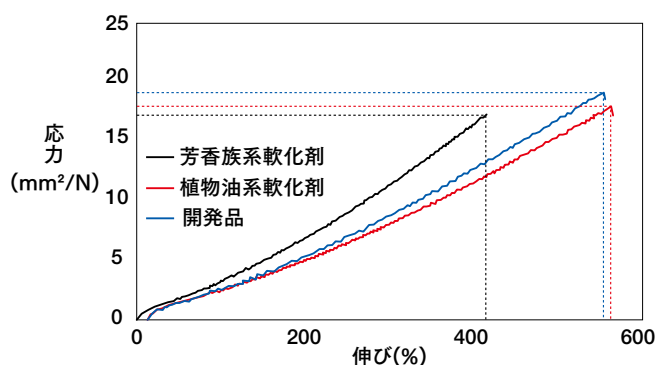


図8 各軟化剤のゴム強度評価

びEBについては、芳香族系軟化剤が417、植物油系軟化剤が548、開発品が541であり、開発品は芳香族系軟化剤に比べ破断応力TB、破断伸びEBともにより値を示した。

4-4 まとめ

各産業は持続可能な社会の実現を目指し新たなアプローチを求められている。その一環として、タイヤメーカーは、製品性能を損なわずに環境負荷の低減に配慮するためバイオマス材料への転換の検討を進めている。現在使用されている軟化剤はほとんどが限られた資源である石油系であり、軟化剤のバイオマス化は各タイヤメーカーがサステナビリティに貢献するための重要な課題となっている。

本検討ではバイオマス材料であるCTOを原料とした脂肪酸・ロジンを活用することで、石油系の芳香族系軟化剤と代替可能なバイオマス軟化剤の開発を行った。

開発したバイオマス軟化剤を含むゴム組成物を作製・評価した結果を表4にまとめる。

表4 各軟化剤の評価結果まとめ

軟化剤	T10	ML	MH	0℃ tan δ	60℃ tan δ	M300	TB	EB
芳香族系軟化剤	7.28	3.24	18.6	0.328	0.083	11.3	17.5	417
植物油系軟化剤	5.59	3.77	16.4	0.170	0.090	8.55	17.9	548
開発品	6.47	3.11	15.8	0.328	0.091	9.28	19.3	541

以上の結果より、現行品の芳香族系軟化剤と同等の性能を示すバイオマス軟化剤の開発に成功した。これにより、タイヤ産業における環境負荷の低減とサステイナブルな社会の実現へ貢献できると考える。

5

おわりに

私たちは自然の恩恵と科学技術の進歩を享受して生活している。新鮮な空気、清潔な水、食物、それらすべてが自然からの贈り物である一方で、自動車、家電製品、インターネットといった便利なテクノロジーもまた私たちの生活を豊かで快適にするためには欠かせないものである。

当社はこれら2つの要素を融合させること、「自然の恵みを暮らしに活かす」という理念の下、研究・開発を行っている。CTOを用いたバイオマス軟化剤は、持続可能な社会の実現に向けた1つの解答であり、自然の恩恵と科学の力の結晶であると考えている。これからも自然の恵みを活かした、社会に貢献できる製品の研究・開発に邁進していく所存である。

〈参考文献〉

- 『新版 ゴム技術の基礎 (改訂版)』(日本ゴム協会編 1999年)
- 第53回初級ゴム技術研修会-加工試験-資料 (CERI 化学物質評価研究機構)
- 『ゴム科学—その現代的アプローチ—』(朝倉書店 2016年)