

メソポーラスシリカを用いる低燃費・高耐久タイヤの創製

名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻*

高橋 倫太郎

1. はじめに

現在、世界中におけるエネルギー消費の 23%は摩擦・摩耗によるものと推察されている[1]。したがって各分野において、摩擦・摩耗を低減させることが持続可能社会の実現において必須である。自動車の分野においても低燃費で摩耗しにくいタイヤの開発が盛んに進められている。現在市販されている低燃費・高耐久を志向したタイヤには、シリカナノ粒子が 40~50 wt%もタイヤゴムに充填されている。

このような高分子と無機フィラーの混合物は「高分子ナノコンポジット」と呼ばれ、高分子のもつ柔軟性、靱性と、無機フィラーのもつ高い弾性率、耐熱性、電気・熱伝導性を併せ持つことから注目されている。しかしながら、未解明なことが多く残されている。例えばタイヤの場合、シリカナノ粒子（フィラー）をゴムに混ぜることによって、単にシリカナノ粒子とゴムの物性に加成性が成り立つのではなく、シリカナノ粒子の分散状態（構造）によって、シリカナノ粒子とタイヤゴムとの相互作用や、シリカナノ粒子間の相互作用が異なり、それがタイヤの機械物性に大きく影響することが知られる。しかしながら、タイヤゴム中におけるシリカナノ粒子の構造、分散状態を制御することは困難であり、構造と物性の関係性は、ほとんどわかっていない。シリカナノ粒子のタイヤゴム中での構造とタイヤの力学物性の関係性を明らかにすることができれば、これまでにない高性能なタイヤを開発できると考えられる。

一方、申請者が所属するグループでは、シリカナノ粒子や金ナノ粒子の水分散液について基礎的な研究を行ってきた[2]。その中で、ある種の物質をシリカナノ粒子水分散液に加えることによって、ナノ粒子がチェーン状、リング状、球殻状に自己組織化することを見出してきた(図1)。このほかにも最近著者らは細孔構造をもつシリカ(メソポーラスシリカ)の形成機構に関する研究を進めている。

本研究において著者はこれら非球状のシリカナノ粒子をフィラーとしてゴム・エラストマーに混ぜれば、これまでにない相互作用が働き、高性能なタイヤの開発につながると考えた。例えば、チェーン状シリカナノ粒子それらが絡み合うことにより、より大きな補強効果が得られる可能性がある。メソポーラスシリカは、細孔に高分子が入り、それが物理的な架橋となり、補強効果が得られると期待できる。本研究では、アクリレート系モノマー(液体)にこれらのシリカナノ粒子を分散させた状態でモノマーを重合し、高分子ナノコンポジットを作製することを試みた。アクリレート系モノマーを重合することにより得られるエラストマーは、タイヤゴムのモデル物質とみなすことができる。この高分子ナノコンポジットの構造を解析するとともに力学物性を調べ、高性能タイヤの開発に繋げることを目的として研究を行った。

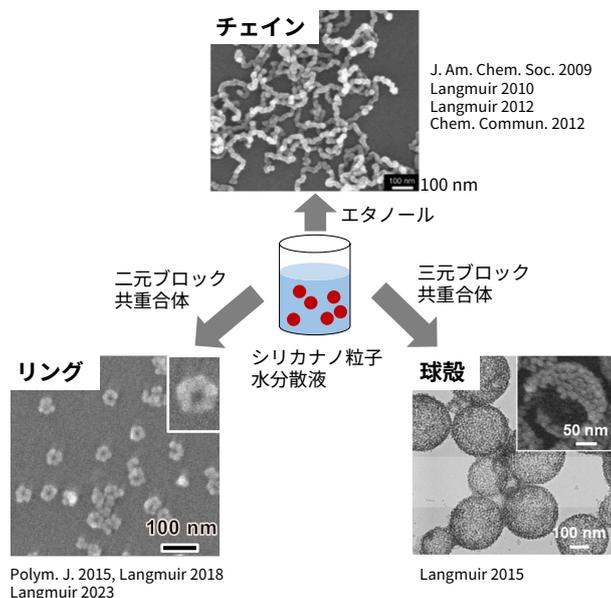


図1. シリカナノ粒子が水中で形成する集合体。

2. 実験

2.1. 種々のシリカナノ粒子の合成および

球状のシリカナノ粒子は以下のように合成した。110 cc のバイアル瓶 (Maruemu Co., Japan) に、L-アルギニン 0.044 g、超純水 34.8 g、長さ 2 cm のスターラーバー、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) 2.60 g の順で加えた。これを 60 °C のオイルバスに入れ、500 rpm で攪拌しながら 24 時間反応させることにより、濃度が 2 wt% の SNP 水分散液を得た。

チェイン状のシリカナノ粒子は以下のように合成した。110 cc のバイアル瓶に L-Arginine 0.052 g、超純水 0.072 g、エタノール 12.73 g、SNP 水分散液 12.80 g、TEOS の順で加えた。この際に加える TEOS の量を 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.5 g, 0.9 g として、それぞれ TEOS 濃度が 0.29 wt%, 0.58 wt%, 1.2 wt%, 2.8 wt%, 5 wt% となるように調製した。この分散液を 60 °C のオイルバスで長さ 2 cm のスターラーバーを用いて 500 rpm の条件で 18 時間攪拌した。これら球状およびチェイン状シリカナノ粒子は遠心分離あるいはエバポレーターによる濃縮の後、室温で 3 日程度真空乾燥することにより、粉末として回収した。

メソポーラスシリカは既報 [3] に従い、Pluronic P123 (Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol)) 存在下で TEOS を原料としてシリカナノ粒子を合成することにより合成した。その後、Pluronic P123 は煏焼により除去し、メソポーラスシリカの乾燥粉末を得た。

2.2. 高分子ナノコンポジットの作製

2-Methoxyethyl acrylate (MEA; モノマー)、Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide (TPO; 開始剤)、Polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA; 架橋剤) をモル比が MEA:TPO:PEGDMA = 180:0.5:1 となるように混合した。この溶液の総量は基本的に 3 g となるようにした。そこへ

粉末状にしたシリカナノ粒子を重量分率が 0 wt%, 10 wt%, 20 wt%となるように混合した。この分散液を 30 分間、超音波処理し、均一に分散させた。その後、この分散液を2枚のガラス板で、1 mm のスペーサーを介して挟んだ。これに対して 10 cm 離れた高さから、LED 光源(朝日分光 CL-1501)を用いて波長 365 nm, 90 W の UV を 10 分間照射して光重合を行い、エラストマーを得た。得られたエラストマーは 100 °C、真空下に 1 日置き、未反応のモノマーを除去した。

2.3. 種々のシリカナノ粒子の構造と力学物性の評価

シリカナノ粒子の構造を解析するため、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を SPring-8 BL40B2 ビームラインにおいて行った。サンプル-検出器間距離は 4.2 m、検出器は PILATUS 2M、X 線の波長は 0.1 nm でサンプルの温度は 25 °C に保ち、X 線を照射した。照射時間はサンプルごとに 5 秒から 120 秒の範囲で調整した。

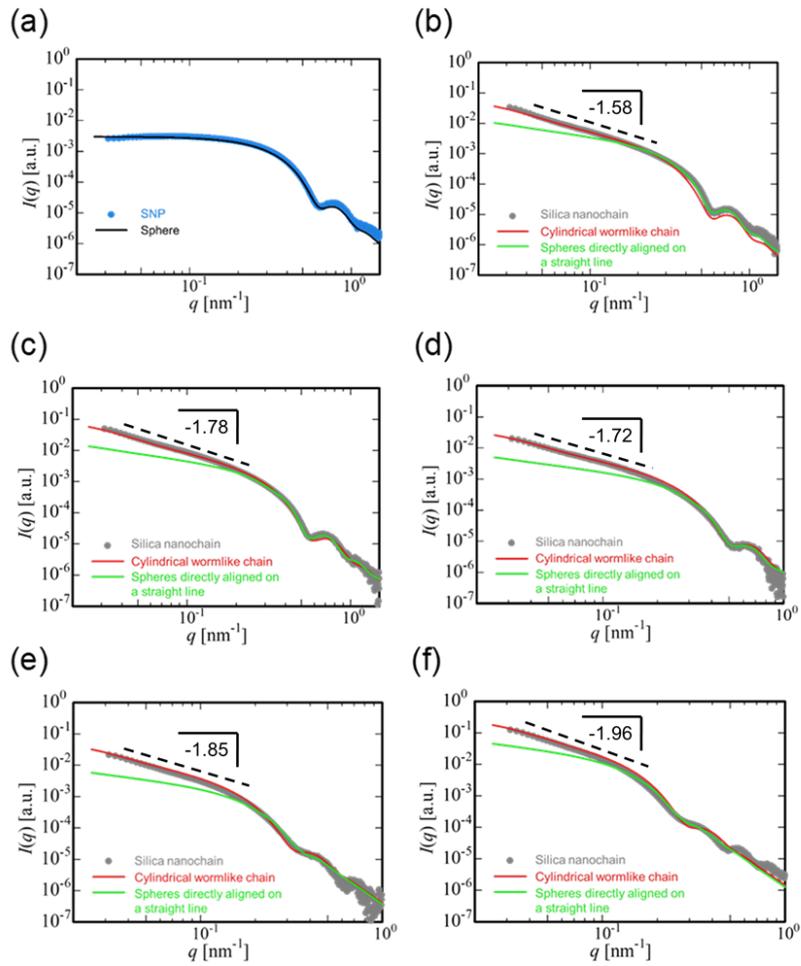
また、作製したサンプルをダンベル型に成形し、各試験片について一軸引張試験を行った。成形した試験片の幅は 2 mm、長さは 12 mm で、厚さはダンベル型試験片ごとに高精度マイクロメータを用いて測定した。各サンプルについて 3 つ試験片を用意した。オートグラフ AGS-50NX (Shimadzu Co., Ltd, Japan) を用いて、これらのダンベル型試験片のヤング率、破断歪みを測定した。

3. 結果と考察

3.1. 高分子ナノコンポジットの構造解析

種々のエラストマーの構造 SAXS 測定により解析した。図2には、球状シリカナノ粒子(パネル a)、チェーン状シリカナノ粒子(パネル b から f になるにつれて TEOS を多く入れて合成した試料)をフィラーとした試料の SAXS プロファイルを示す。縦軸の $I(q)$ は散乱強度、横軸の q は散乱ベクトルの絶対値を表す。球状シリカナノ粒子の場合には q が小さい領域で平坦な領域が見られた。これは粒子が球状を保ち、凝集が起こっていないことを意味する。またこのデータの解析から、球の直径は 15 nm であることがわかった。チェーン状シリカの場合は、散乱強度が q の-1.58 乗から-1.96 乗に従っている結果が得られた。この指数はチェーン状構造であることを示しており、この場合もエラストマー中で凝集は起こらずによく分散したナノコンポジットが作製できた。TEOS 量に依存して指数が異なっている理由は、チェーンの屈曲性が異なるためであると考えられる。TEOS 量が多い試料ほど、屈曲したチェーン状となっていると言える。また、これらの散乱データをモデルを用いて解析することにより、チェーンの断面の直径は、TEOS 量の増加に伴い、16.0 nm から 26.0 nm に増加することがわかった。図2中の実線はチェーン状構造のモデル計算による散乱関数を表す。

図3にはメソポーラスシリカを充填したナノコンポジットの SAXS プロファイルを示す。細孔構造による回折ピークが複数観察され、その比が $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}$ となったことから位置から、細孔構造はヘキサゴナルシリンドラー構造であることがわかった。また、最近接のシリンドラーの中心点間距離は、1次ピークの位置から 11.2 nm であることもわかった。



S

図 2. 球状シリカナノ粒子 (パネル a)、チェーン状シリカナノ粒子 (パネル b から f になるにつれて TEOS を多く入れて合成した試料) をフィラーとした試料の SAXS プロファイル。図中の点は実験値、実線はモデルによるフィッティングカーブを表す。

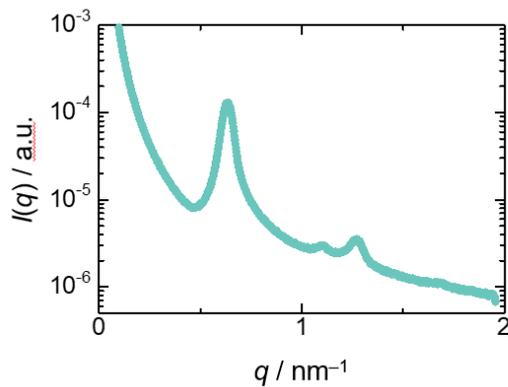


図 3. メソポーラスシリカを用いた高分子ナノコンポジットの SAXS プロファイル

3.2. 高分子ナノコンポジットの力学物性の解析

フィラーを加えていないエラストマー (Neat)、球状 SNP をフィラーとしたエラストマー (Sphere)、および、TEOS 量を変えることにより、太さを制御したチェーン状シリカナノ粒子をフィラーとしたエラストマー (Thin chain- n ; n はチェーンの太さに対応する) の試験片を作製した。これらに対して一軸引張試験を行い応力-ひずみ曲線を作製した (図4)。フィラーを加えると破断ひずみは減少し、ヤング率が大きくなる傾向が見られた。これらの結果の中で特筆すべきことは、最も太いチェーン状シリカナノ粒子をフィラーとしたエラストマーにおいて、球状シリカナノ粒子と比べて最大 4.8 倍ほどヤング率が大きくなったことである。一方、破断ひずみは球状 SNP とシリカナノチェーンをフィラーとした場合で大きな違いは見られなかった。つまり、シリカナノチェーンをフィラーとすると破断ひずみは同程度のままヤング率を増加させる補強効果があることが分かった。球状 SNP とシリカナノチェーンをフィラーとしたエラストマーに対してひずみを与えたとき、チェーン状構造がエラストマー中で絡み合い、それによって球状のシリカナノ粒子の場合よりも高いヤング率を示したと考えられる。チェーンが太いほどヤング率が大きくなったのことは、なのコンポジットに応力がかかると、チェーンの絡み合い点に負荷がかかり、それによりチェーンが切断されることを示唆している。実際に応力をかけた後にチェーンが切断されるかどうかは、現在、煅焼によりエラストマーを除去して電子顕微鏡観察を行う実験を進めているところである。

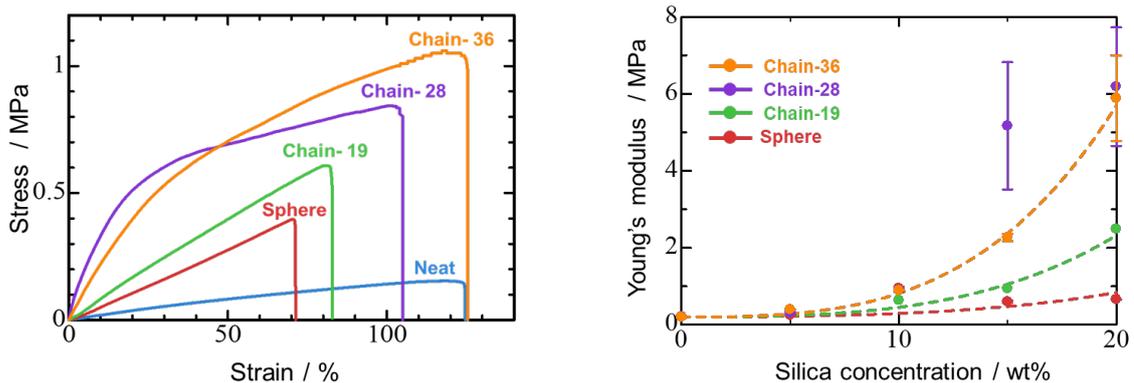


図4. チェーン状シリカをフィラーとする高分子ナノコンポジット応力-ひずみ曲線(a)およびヤング率のシリカ濃度依存性(b)。

一方、メソポーラスシリカをフィラーとする高分子ナノコンポジットは、現時点では球状シリカナノ粒子の場合と同程度の力学物性のサンプルしか作製することができていない。その原因は、細孔が長く高分子が貫通して架橋点となる確率が低いためであると考えられる。そこで、サイズの小さいメソポーラスシリカを合成するための条件を検討している。また、そのためにメソポーラスシリカの形成メカニズムを調べる研究も進めている。

4. まとめ

本研究ではチェーン状シリカナノ粒子やメソポーラスシリカをフィラーとして用いた高分子ナノコンポジットを作製することを試みた。いずれの場合もうまくシリカナノ粒子を分散させた状態を保ったままエラストマ

一を作製することができた。また、チェーン状シリカナノ粒子においては、チェーンの太さと屈曲性を制御することができた。

これらの力学物性を一軸伸長試験によって評価したところ、太いチェーン状シリカは球状シリカの場合と比べて、柔軟性を保ったまま顕著にヤング率が高くなることがわかった。一方、メソポーラスシリカの場合には大きな補強効果は得られなかった。今後本研究で得られた知見を基に、チェーン状粒子の系においては、シリカとバインダー(エラストマー)を共有結合によりつなげることによってより強靱なナノコンポジットを作製することを目指して研究を継続している。

また、メソポーラスシリカにおいては、メソポーラスシリカの全体のサイズをより小さくして細孔の長さを短くすることが重要であると考え、サイズの小さいメソポーラスシリカの調製法の確率を目指して研究を進めている。

さらに、他の形状のフィラーを用いる高分子なコンポジットや、アクリレート系エラストマーではなく実際に市販タイヤに利用されているゴムを用いてナノコンポジットを作製するなど、多方面に展開してゆくことを計画している。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、東京科学大学・鳴瀧彩絵教授、Linköping 大学・Emma Björk 博士、名古屋大学・大石龍喜氏から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) K. Holmberg and A. Erdemir, "Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions" *Friction*, vol. 5, pp. 263–284, 2017.
- 2) T. Oishi, A. Ugawara-Narutaki, and R. Takahashi, "Supracolloidal step-growth polymerization of isotropic silica nanoparticles: a time-resolved small-angle X-ray scattering study" *Polym. J.*, vol. 56, pp. 1089–1092, 2024.
- 3) E. Bjork, P. Makie, L. Rogstrom, A. Atakan, N. Schell., and M. Oden, "Formation of block-copolymer-templated mesoporous silica" *J. Colloid. Interface Sci.* vol. 521, pp. 183–189, 2018.