低燃費タイヤを指向した末端変性溶液重合 SBR に関する研究

曾 根 卓 男*・湯 浅 毅

Study on Solution SBR with Modified Chain End for Fuel Efficient Tire

Takuo SONE* and Takeshi YUASA, (JSR Corporation, Performance Polymer Research Laboratories, Polymer Materials Laboratory, 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie 510-8552, Japan *takuo_sone@jsr.co.jp)

In recent, the reduction of rolling resistance of tires has become more significant in the tire industry, because it has close relation to the fuel consumption efficiency and CO₂ emission of motor vehicles. Rolling resistance of tire is closely related to hysteresis loss properties of tire tread compounds. Dispersibility of filler is considered to affect hysteresis loss. Some styrene butadiene rubbers with functional groups at chain ends have been developed by solution polymerization system (S-SBRs) to achieve good interaction with silica filler. They showed significant reduction in the hysteresis loss of silica reinforced compounds. Especially, the modified S-SBR with both primary amino group and alkoxysilyl group exhibited excellently lower hysteresis loss properties. In order to observe the dispersibility of silica in compounds with this modified S-SBR directly, the measurements of transmission electron microscopy (TEM) and ultra small angle X-ray scattering (USAXS) were carried out. As the results, the excellent dispersion states of silica in the compounds with this modified S-SBR was observed, and we found that smaller size of silica aggregates could reduce the hysteresis loss to much lower level. This result coincided with those obtained by dynamic viscoelastic measurement.

Key Words : S-SBR, Modification, Hysteresis Loss, Silica, Dispersibility

1. 緒 言

近年、資源枯渇や二酸化炭素排出量削減等の環境問題から、自動車の燃費向上は重要な技術課題である。自動車タイヤにおいては転がり抵抗を低減して燃費を向上させる低燃費タイヤの開発が注目されている。タイヤの転がり抵抗低減の技術開発は、1979年の第二次石油危機以降に本格化した。一般にタイヤの転がり抵抗を低減すると濡れた路面でのグリップ力も低下する。この二律背反の関係にある両性能を両立させるために開発されたのが、重合体末端に官能基を導入した(末端変性した)溶液重合スチレンブタジエンゴム(S-SBR)である。一般にタイヤの転がり抵抗は、

トレッド配合物のヒステリシスロスと密接な関係にある。ヒステリシスロスは、配合物中でのシリカやカーボンブラック等の補強充てん剤の分散状態が影響を及ぼすと考えられている。これまでの研究から、ヒステリシスロスの低減は、末端変性S-SBRの末端官能基が充てん剤と相互作用することで、運動性の高い自由末端の拘束に加えて、充てん剤の分散性が改良されると考えられている。従って、末端変性S-SBRは、充てん剤との相互作用の向上を主な目的として開発されている。

実際1980年代には、カーボンブラックの分散を目的に数多くの末端変性S-SBRが開発され、転がり抵抗の低減に貢献した¹⁻³⁾。一方、1990年以降は、転がり抵抗と濡れ

曾根 卓男；JSR株高分子材料開発室(〒510-8552 四日市市川尻町100)主任研究員，博士(工学)。平成7年，東京農工大学大学院工学研究科博士課程修了。同年，JSR株入社。現在に至る。専門分野は，有機金属化学，高分子合成，合成ゴム。

湯浅 毅；JSR株高分子材料開発室(〒510-8552 四日市市川尻町100)。平成18年，京都大学大学院工学研究科修士課程修了。同年，JSR株入社，現在に至る。専門分野は，高分子物性。

た路面とのグリップ力の両性能をさらに改良できるシリカが乗用車用タイヤのトレッドに使用され始め、近年は多くのタイヤメーカーもシリカを積極的に使用している。当然ながら、シリカに対して高い親和性を持つ末端変性S-SBRの開発も進んでおり、アミノ基やアルコキシシリル基等の官能基を重合体末端に導入したS-SBRを使用すると、シリカ配合コンパウンドのヒステリシスロスが改善される⁴⁻⁶⁾。

最近、筆者らもアルコキシシリラン変性S-SBRについて検討を行い、2種類の官能基を片末端に結合させたS-SBRがシリカ配合物のヒステリシスロス低減に有効なことを見出した⁷⁾。本稿では、筆者らの最近の研究成果として、これら末端変性S-SBRの特性について、さらには、ゴム配合物中の充てん剤凝集構造の解析として近年注目されている超小角X線散乱(USAXS)実験⁸⁻¹⁰⁾を行い、解析した末端変性S-SBR配合物中のシリカ分散状態と凝集構造^{11, 12)}について紹介する。

2. 末端変性したS-SBR^{7, 11)}

2.1 S-SBRの構造とバウンドラバー量

S-SBRの重合体末端に導入した官能基の構造とシリカとの相互作用の強さや物性との相関を検討するため、図1に

図1 実験に使用したS-SBRの分類

表1 配合レシピ (加硫条件: 160℃×20分)

Materials	phr
S-SBR	100
Silica; ZEOSIL 1165MP, Rhodia	50
Silane; Si75, Evonik Industries AG	4
Carbon black; N339	4
Oil	10
Stearic Acid	2
ZnO	3
A.O.* ¹	1
Acc.-1* ²	1.5
Acc.-2* ³	1.8
Sulfur	1.5
Total:	178.8

*1 N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine

*2 diphenylguanidine

*3 N-cyclohexyl-2-benzothiazilsulfenamide

示した末端変性S-SBRを試作した。そして、実験は、表1の配合条件で作製した試料で実施した。S-SBRはその構造から、[I]:未変性S-SBR, [II]:1官能変性S-SBR, および、[III]:2官能変性S-SBRの3種類に分類され、[III]はさらにアミノ基とアルコキシシリル基が異なる末端(両末端)に結合したもの、または、両官能基が同一末端(片末端)に付加したものに分けられる。

シリカとの相互作用の強さを比較するため、未加硫物のバウンドラバー量を測定した結果、官能基の種類や構造に大きく依存していた(図2)。バウンドラバー量を[II]と比較した場合、未変性のSBR-(i)-1に比べ、SBR-(ii)-1, および、SBR-(ii)-2ではその増加幅は小さく、一方、SBR-(ii)-3では著しい増加がみられた。これは、官能基によってシリカとの相互作用が異なることに由来し、アミノ基はシリカ表面と可逆的な水素結合の形成に対して、アルコキシシリル基はシリカ表面のシラノール基との間で化学結合が形成されるためと考えている。また、[II]と[III]の比較から、SBR片末端にアミノ基とアルコキシシリル基を結合させるとバウンドラバー量が大幅に増加する(SBR-(iii)-2, -3)。この値は、これら官能基が別々に両末端に結合したSBR-(iii)-1に比べても高く、2種類の官能基を隣接させた効果でシリカ表面と縮合反応が促進され、バウンドラバー量が増加したと推測している。

2.2 耐摩耗性

シリカ表面との相互作用の違いは耐摩耗性にも影響する。図3はDIN摩耗試験の結果で、摩耗量はバウンドラバー量と負の相関を示した。シリカ表面との化学結合が形成可能なアルコキシシリル基をもつS-SBRは、大きな補強効果を発現して、良好な耐摩耗性が得られた。なかでも、バウンドラバー量が多いSBR-(iii)-3は優れた耐摩耗性を示した。一方、バウンドラバー量が少ない3級アミノ基や1級アミノ基を末端に単独で結合させたSBRでは、耐摩耗性の改良効果は小さかった。

図2 末端変性S-SBRシリカ未加硫配合物のバウンドラバー量

図3 パウンドラバー量と耐摩耗性(DIN摩耗試験)の関係

2.3 ヒステリシスロス

ヒステリシスロスもまた、末端変性S-SBRの構造に影響された。タイヤの転がり抵抗と相関する配合物のヒステリシスロスは50℃における3%ひずみ時の $\tan \delta$ 値(3% $\tan \delta$ 値)を指標として使用した。図4に示した各S-SBR試料のヒステリシスロスの測定結果を比べると3% $\tan \delta$ 値はS-SBR末端に官能基を導入すると減少することが分かる。1官能変性S-SBRの場合([I]と[II]の比較)、未変性>3級アミノ基>アルコキシシリル基>1級アミノ基の順に3% $\tan \delta$ 値が減少した。ここで、1級アミノ基が最も良好なヒステリシスロス特性を示したのは、シリカ表面と水素結合を介した強固な相互作用を形成したためと考えている。図5は低分子量の末端変性したポリブタジエン(変性BR)のシリカへの吸着量を比較したモデル実験の結果である。THF溶液中で変性BRのシリカに対する吸着量を測定した結果、1級アミノ基で変性したBRは吸着されやすく、60分後には、シリカに対して30%を超える重合体が吸着していた。対照的に、アルコキシシリル基で変性したBRはシリカへの吸着量は少なく、10%以下であった。1級アミノ基の場合、これまでの結果から、シリカと物理的な相互作用(水素結合)を形成している。その結果、分子末端の運動が拘束されてヒステリシスロスが低減したと推測して

図4 末端変性S-SBRシリカ配合加硫物のヒステリシスロス特性

Non modified BR; BR-(i)-1
Mono-functionalized BRs; BR-(ii)-1, BR-(ii)-2, BR-(ii)-3
Di-functionalized BRs; BR-(iii)-1, BR-(iii)-2

図5 変性BRのシリカに対する吸着量の比較

いる。

[II]と[III]の比較から、S-SBRに結合させる官能基数を増やすと3% $\tan \delta$ 値は小さくなる。また、3級アミノ基とアルコキシシリル基が両末端(SBR-(iii)-1)、および、片末端(SBR-(iii)-2)に結合したS-SBRの比較では、後者がより低い3% $\tan \delta$ 値を示した。そしてアミノ基の比較では、官能基数に関係なく1級アミノ基を結合させた方が3% $\tan \delta$ 値は低かった。特に片末端に1級アミノ基とアルコキシシリル基の両方を結合させたSBR-(iii)-3は優れたヒステリシスロスを示した。この結果は、モデル実験(図5)が示した変性BRのシリカへの吸着量の多さとも一致する。これらの結果より、ヒステリシスロスがSBRに導入する官能基の種類や数、配置で影響をうけることを示した。

これまで述べたとおり、SBR-(iii)-3のヒステリシスロス改善の効果が大きかった。これは、導入した2種類の官能基の相乗効果によると推測している。1級アミノ基は強い水素結合のため、シリカ表面に重合体末端を吸着させる。もう1つの官能基のアルコキシシリル基はシリカ表面のシラノールと反応して化学結合を形成させる。この縮合反応では、おそらく隣接する1級アミノ基は触媒として働くかと推定している。この2つの官能基が相乗的に働くことでシリカの補強効果と分散性改良に寄与していると考えている。

2.4 動的粘弾性挙動(Payne効果)

動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 G' のひずみ振幅依存性は、いわゆる「Payne効果」として知られ、配合物中における充てん剤の分散状態と相関関係がある¹³⁾。Payne効果は、試料に変形を加えた際に充てん剤の凝集体が分断され、弾性率が低下することに起因している。従って、 G' のひずみ振幅依存性が小さいほど、試料中の大きな充てん剤の凝集体割合が少なく、分散状態が良好であることを示す。

図6 末端変性S-SBRシリカ配合加硫物のPayne効果(貯蔵弾性率 G' のひずみ振幅依存性)

図6は、SBR-(i)-1、SBR-(ii)-3、および、SBR-(iii)-3のPayne効果の比較である。S-SBR末端へ官能基が導入されるとPayne効果も小さくなることがわかる。このことは、シリカが末端変性SBRと相互作用を形成することで、シリカの大きな凝集塊が小さな凝集体へと碎かれ分散が改良されたことを示す。なかでも、シリカと強固な相互作用を形成するSBR-(iii)-3は最も小さなPayne効果を示し、ヒステリシスロスの結果とも一致した。

3. シリカ凝集状態の直接観察^{11,12)}

3.1 透過型電子顕微鏡(TEM)

Payne効果は配合物中でのシリカの分散性を比較する有効な手法であるが、間接的な情報しか得られない。しかしながら、配合物中で分散したシリカ凝集体の構造や分布は末端変性S-SBRを設計するうえで重要な情報である。図7はPayne効果でシリカ分散性の違いが確認されたSBR-(i)-1、SBR-(ii)-3およびSBR-(iii)-3のシリカ配合加硫物をTEMで観察した画像である。この図中、暗く観察されるところがシリカ、明るい部分はS-SBRである。未変性のSBR-(i)-1では、シリカは比較的大きな凝集体として試料中に不均一に存在している。一方、Payne効果と同様に官能基を導入するとシリカの凝集体が細くなり、シリカは均一に分散していた。シリカ分散性は、導入した官能基に

依存し、アルコキシシラン変性のSBR-(ii)-3に比べて、1級アミノ基とアルコキシシリル基の両方を片末端に結合させたSBR-(iii)-3はシリカが細かく均一に分散していることがTEM画像を見て分かる。そして、500 nm以上の大きな凝集塊はほとんど観測されなかった。

3.2 超小角X線散乱法(USAXS)

3.2.1 末端変性SBR

TEM観察は実空間での直接観察であり、シリカ分散性の評価に非常に有効である。しかしながら、その情報は限られた範囲の観察結果である。一方、ゴム配合物中のカーボンブラックやシリカの構造解析の有力な手法として超小角X線散乱法(USAXS)が近年注目されている。TEM観察結果と相補的に考察するため、SBR-(i)-1、SBR-(ii)-3およびSBR-(iii)-3の試料についてUSAXS実験を行った。なお、実験は大型放射光施設SPring-8のビームライン(BL19B2)で実施した。

各試料から得られた散乱Profileを図8に示す。未変性のSBR-(i)-1と末端変性したSBR-(ii)-3およびSBR-(iii)-3では異なる散乱Profileが得られ、TEMの観察結果と同様、加硫物中のシリカ分散形態が異なることを示した。SBR-(i)-1の場合、散乱ベクトル q の観測領域ではべき乗則にしたがった散乱Profileが得られた。SBR-(i)-1の場合、配合

図8 末端変性S-SBRシリカ配合加硫物のUSAXS散乱Profile

図7 末端変性S-SBRシリカ配合加硫物のTEM画像

物中にシリカは数十～数百 nm にわたる、大小様々な大きさの凝集体として存在することを示している。一方、SBR-(ii)-3 および SBR-(iii)-3 の試料では、 $0.05 < q < 0.1$ の範囲に 1 次凝集体に由来する肩を持つ特徴的な散乱 Profile が得られた。特に、1 級アミノ基とアルコキシシリル基を隣接させて片末端に結合させた SBR-(iii)-3 でこの特徴的な肩が顕著に現れた。この特徴的な肩の現れは特定の粒子系を持つシリカ凝集体が均一に分散していることを示している。SBR-(iii)-3 で得られた散乱 Profile を球状モデル¹⁴⁾ で予備的に解析したところ、シリカは直径が約 40 nm の 1 次凝集体として均一に分散している結果が得られた。

以上の TEM および USAXS を用いた配合物中のシリカ凝集構造の解析結果は、動的粘弾性の測定結果とも一致し、シリカ分散状態とヒステリシスロスとの間に非常に良い相関があることを改めて示している。なかでも、1 級アミノ基とアルコキシシリル基の両方を片末端に結合させた S-SBR は、500 nm 以上の大きさのシリカ粒子の塊が、混練りにより、約 40 nm の 1 次凝集体まで碎かれ均一に分散していたことを定量的に明らかにした。

3.2.2 シランカップリング剤

一般にシリカ配合では、シリカの補強性増大と分散性改良のため、シランカップリング剤が配合される⁵⁾。そこで、未変性の SBR-(i)-1 および 1 級アミノ基とアルコキシシリル基を片末端に導入した SBR-(iii)-3 について、シランカップリング剤を添加しないシリカ配合加硫物試料を作製し、シランカップリング剤を添加した試料の USAXS 測定結果と比較し、図 9 に示した。

末端変性した SBR-(iii)-3 の各試料では $q \approx 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近の 1 次凝集体に由来する顕著な肩が、シランカップリング剤の添加有無に関係なく現れた。散乱 Profile を球状モデルで予備的に計算した結果、両試料ともシリカ 1 次凝集体

図9 シランカップリング剤添加量のシリカ分散性への影響 (USAXS 散乱 Profile)

図10 シランカップリング剤添加量のシリカ分散性への影響 (TEM 画像)

の粒径は約 40 nm とほぼ同じ値で、シランカップリング剤の添加有無に依存しなかった。同様に、未変性の SBR (i)-1 でシランカップリング剤の添加有無を比較すると両試料とも散乱 Profile はほぼ一致していた。これら結果は、シランカップリング剤と末端変性ではシリカの分散や凝集構造に及ぼす効果が異なることを示している。

図 10 は、図 9 に示した USAXS 測定試料の TEM の観察画像である。得られた画像は、末端変性の有無に関係なく、シランカップリング剤を添加するとシリカ凝集体の分散性が改善されていくのがわかる。当然ながら、SBR-(iii)-3 は、どの試料を比較しても SBR-(i)-1 に比べシリカ凝集体が細かく均一に分散していた。また、TEM 観察から、USAXS で得た散乱 Profile にはシリカ凝集構造に及ぼすシランカップリング剤の効果に関する情報が含まれると考えている。この点については検討を進めて別の機会で報告したい。

以上の TEM と USAXS で得られた実験結果は、これまで動的粘弾性の測定結果を支持している。そして、定量的な解析から、末端変性 S-SBR のシリカの分散性改良に対する効果は、シランカップリング剤よりも有効で、直径数十 nm の 1 次凝集体として均一に分散できることを明らかにした。

4. ま と め

シリカ配合物のヒステリシスロス低減を目的に筆者らが研究を続けてきた末端変性 S-SBR の最近の研究結果を紹介した。ヒステリシスロスの低減には、特定の官能基を単に導入するのではなく、2 種類の官能基を SBR 末端に効

果的に配置することが重要である。特に、SBR主鎖の片末端に1級アミノ基とアルコキシシリル基を隣接させて結合させるとシリカ表面と強固な化学結合が形成され、配合物を製造する混練り過程でシリカの分散性が改良される。そして、ヒステリシスロスが大幅に低減されることを未加硫物、および加硫物の物性試験結果から明らかにした。

一方、これまでは配合物中のシリカの分散性は動的粘弾性測定から得られたPayne効果で判断してきた。今回、筆者らが紹介したTEM観察やUSAXS実験の結果を相補的に利用して解析することで、ヒステリシスロスの低い配合物では、シリカが細かな凝集体として均一に分散していること、そして、これら結果が動的粘弾性の結果と一致したことを示した。末端変性S-SBRがシリカ分散性に改良に有効であることを定量的に示した。今後も、低燃費タイヤ用材料として注目されているS-SBRの研究開発を進め、環境問題の解決に貢献していきたいと考えている。

References

- 1) Tsutsumi, F.; Sakakibara, M.; Ohshima, N.: *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 8 (1990)
- 2) Saitou, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **71**, 315 (1998)
- 3) Nagata, N.; Kubatake, T.; Watanabe, H.; Ueda, A.; Yoshioka, A.: *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 837 (1987)
- 4) Ozawa, Y.: *Koubunshi*, **54**, 754 (2005)

- 5) Ozawa, T.; Akutagawa, K.; Yanagisawa, K.; Hirata, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 219 (2004)
- 6) Matsuda, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 46 (2005)
- 7) Morikawa, A.; Sone, T.; Shibata, M.; Tadaki, T.: IRC 2005 Yokohama, Paper No.26-S1-I-01 (2005)
- 8) Shinohara, Y.; Kishimoto, H.; Amemiya, Y.: *Kinouzairyō*, **27**, 83 (2007)
- 9) Koga, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Nakamura, M.; Hashimoto, T.: *Langmuir*, **21**, 11409 (2005)
- 10) Koga, T.; Hashimoto, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Nakamura, M.; Koizumi, S.; et al.: *Macromolecules*, **41**, 453 (2008)
- 11) Yuasa, T.; Sone, T.; Tominaga, T.; Iwano, M.: ITEC2008, Paper No.19A (2008)
- 12) Yuasa, T.; Sone, T.; Tominaga, T.; Iwano, M.: *Nippon Gomu Kyokai Elastomer Touronkai Youshishyū*, **20**, 5 (2008)
- 13) Payne, A.R.; Whittaker, R.E.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 440 (1971)
- 14) Beaucage, G.: *J. Appl. Crystallogr.*, **28**, 717 (1995)

日本語表記参考文献

- 2) 齊藤章：日本ゴム協会誌，**71**，315 (1998)
- 4) 小澤洋一：高分子，**54**，754 (2005)
- 5) 小澤洋一，芥川恵造，柳澤和宏，平田靖：日本ゴム協会誌，**77**，219 (2004)
- 6) 松田孝昭：日本ゴム協会誌，**78**，46 (2005)
- 8) 篠原佑也，岸本浩通，雨宮慶幸：機能材料，**27**，83 (2007)
- 12) 湯浅毅，曾根卓男，富永哲雄，岩野宗貴：日本ゴム協会エラストマー討論会要旨集，**19**，84 (2007)

*

*

*

*

*