
次世代変性溶液重合SBR

Modified Solution SBR for the Next Generation

柴田昌宏
Masahiro Shibata

曽根卓夫
Takuo Sone

但木稔弘
Toshihiro Tadaki

森川明彦
Akihiko Morikawa

In recent years, 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 is primarily related to the hysteresis loss in the tire tread compounds and silica has been widely used owing to its lower hysteresis nature than that of carbon black. New concept of styrene butadiene copolymers polymerized in solution (S-SBRs) which can strongly interact with silica has been proposed to reduce rolling resistance. Various S-SBRs having two different functional groups were polymerized and the viscoelastic properties of their compounds were measured. S-SBRs that have both amino group and alkoxysilyl group showed superior improvement on hysteresis loss property in silica compound compared to that of only alkoxysilyl group. This new class of S-SBRs also showed excellent mechanical properties and abrasion resistance because of the strong interaction with silica and the resulting improvement of silica dispersion.

1 緒言

自動車の燃費を向上させるうえで、タイヤの転がり抵抗を低減することは重要な因子の一つであり、ポリマーとフィラーの両面から改良が進められている。タイヤの転がり抵抗は接地するタイヤトレッド部分の配合物が示すヒステリシスロスとの相関性が高く、これを小さなスケールの試験片で評価する場合には、加硫配合物の $\tan \delta$ 値を指標として用いている。50 ~ 70 における $\tan \delta$ 値が低いほどヒステリシスロスが少なく、転がり抵抗が小さく良好となる。

タイヤ用配合物におけるヒステリシスロスの大部分はフィラーとフィラー間の相互作用に由来するため、ヒステリシスロスを低減するにはフィラーとポリマー間の相互作用を強くすることがポイントとなり、この低減を目的として末端変性された溶液重合SBR (S-SBR) が種々開発されている。末端変性したS-SBRIによるヒステリシスロスを改善できる理由としては、ポリマー末端がフィラーと結合することにより、ポリ

マーの自由末端数が減少すること、およびフィラーが微分散されることがあげられる。こうした考えから、1980年代にはスズ系化合物^{1,2)}、イソシアネート系化合物³⁾、あるいはアミノベンゾフェノン系化合物⁴⁾などを変性剤としたS-SBRが研究開発された。これらはいずれもカーボンブラックの分散状態を著しく向上させ、ヒステリシスロスを低減させている。

1990年代になると、米国のCAFE規制 (企業平均燃料規制) の強化により、さらにヒステリシス特性に優れた新たなポリマーが必要となった。新しい方法として開始剤に官能基を導入する手法が見出され、従来の変性剤との組み合わせにより「両末端変性ポリマー」が開発されるようになった。開始剤に官能基を導入する手法としては、アルカリ金属アミド化合物⁵⁻⁷⁾、あるいはトリブチルスタニルリチウム⁸⁾を開始剤とするものが報告されている。これらの「両末端変性ポリマー」は、それまでの「片末端変性ポリマー」よりも低

いヒステリシス特性を示した。

一方、フィラーとしてシリカを使用すると転がり抵抗とウェットスキッド特性を顕著に改良できることから、特にヨーロッパと日本において、乗用車用タイヤトレッドにおいてシリカ配合物の使用が増大してきている。しかし、シリカの粒子表面は多孔質であり、また極性が高いため、カーボンブラックは先ゴム中に分散させることが難しい。シラン化合物はシリカ粒子表面へ化学結合させることによりポリマーとシリカ間の濡れ特性を改善できることから、ゴム以外の配合物ではシリカを配合する際の加工性および配合物の力学特性の向上のためシランカップリング剤が広く使用されている。しかし、ゴムの配合物では、シランカップリング剤を使用しても加工時にシリカが再凝集するため、シリカを細かく分散させることは容易ではない。

ポリマーとシリカの親和性を向上させるために種々の検討が行われている。最近の技術としては、シリカに適した官能基によるS-SBRの変性が主流である。1990年代はじめに、アルコキシシラン化合物で末端変性したS-SBRによってシリカ配合物のヒステリシスロス低減できることがすでに報告されている^{9,10)}。しかし、近年タイヤに対する低燃費性能への要求の高まりに応じて、ヒステリシスロスの低減がより強く求められるようになった。小澤らはアミノ基とアルコキシシリル基を有するS-SBRがヒステリシスロスと耐摩耗性のバランスが良好であると報告しており¹¹⁾、2種類の官能基をポリマー末端に有するS-SBRは、次世代のS-SBRとして期待されている。

本論文では、アミノ基とアルコキシシリル基を有するS-SBRの特性について述べ、アミノ基とアルコキシシリル基の配置、およびアミノ基の種類の影響について議論する。

2 実験

2.1 ポリマーの重合と変性反応

図1に示した構造のポリマー(S-SBR)を標準的なアニオン重合処方によって合成した。

SBR(ii)2, (ii)3, (iii)2, (iii)3, および(iii)4は、5L反応器に窒素雰囲気下で、シクロヘキサン2.5kg, スチレン(ST)150g, 1,3-ブタジエン(BD)350g, テトラヒドロフラン(THF)17.5gを加え、次いでn-ブチルリチウム0.28gを添加して重合を開始し、重合温度20 から90 の断熱重合を行った。重合転化率が100%に達した段階で、末端変性剤であるアルコキシシラン化合物またはアミン化合物3.93mmolを添加し、変性反応を行った。老化防止剤としてジ-t-ブチル-p-クレゾール3.5gを添加した後、水蒸気蒸留により凝固し、100ロールにより乾燥することで目的のSBRを得た。SBR(i)1は末端変性剤を添加せず少量のメタノールで反応を停止する以外は、またSBR(ii)1およびSBR(iii)1はピペリジン0.38gをシクロヘキサン, ST, BD, THFにあらかじめ混合しておく以外は、上と同様の手順で目的のSBRを得た。

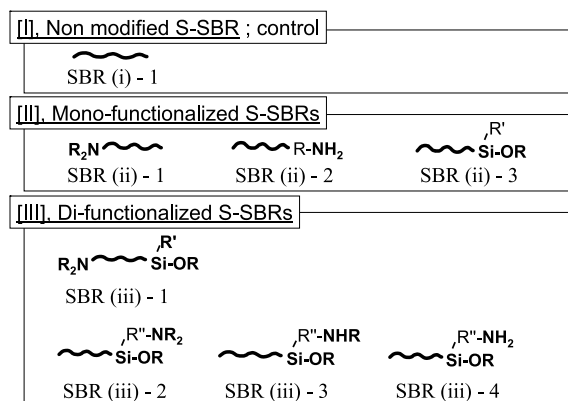


Fig. 1 Structural scheme of functionalized S-SBRs

Table 1 Analytical data of S-SBR samples

No.	Function groups		Vinyl in BD %	Styrene %	Tg	ML ₁₊₄ 100
	From Initiator	From Modifier				
(i)1	None	None	59	24	-34.0	20.5
(ii)1	R ₂ N-	None	60	24	-33.0	16.5
(ii)2	None	-NH ₂	61	23	-33.0	25.0
(ii)3	None	-Si-OR	59	24	-33.5	17.5
(iii)1	R ₂ N-	-Si-OR	60	24	-33.5	14.0
(iii)2	None	-Si-OR & NR ₂	59	24	-34.0	22.5
(iii)3	None	-Si-OR & NHR	59	24	-33.0	37.0
(iii)4	None	-Si-OR & NH ₂	60	24	-32.5	34.5

表1に各SBRの分析値を示す。マイクロ構造は重クロロホルム溶媒でテトラメチルシラン(TMS)を内部標準として¹H-NMR(JEOL EX270)で測定した。分子量はGPC(Tosoh HLC8120, Columns:TSK gel GMHxl 30cm x 2, 1ml/min)を使用して測定した。ガラス転移点はDSQ(TA Instruments DSC 2910)を使用し, ASTM D-3418に準拠して測定した。ムーニー粘度(ML₁₊₄, 100)はJIS K 6300-1に準拠して測定した。

2.2 配合・加硫

表2に示す処方で250mlブラベンダー型ミキサーで配合物を作製し, 160℃でプレス成型して加硫物を得て, 2.3の評価に供した。

2.3 試験方法

耐摩耗性はDIN摩耗試験をJIS K 6264に準拠して実施した。バウンドラバーは未加硫配合物200mgをトルエン50mlに3日間浸漬し, フィラーに吸着したS-SBRの重量を求めた。粘弾性特性tan δはARES動的粘弾性測定装置を使用し, 歪み0-10%, 温度50℃, 周波数100rad/sで測定した。透過型電子顕微鏡写真はHitachi H7500を使用し, 凍結切片(-90℃)を300meshの銅網上に置き100kVで撮影した。

2.4 末端変性ポリマーのシリカへの吸着実験

末端変性ポリマーがシリカにどれくらい吸着しているか, ポリブタジエン(PBD)のモデルポリマーで調べた。

表3に作製したモデルポリマーの模式図と分析値を示した。BR(v)2, (v)3, (vi)2, および(vi)4は100ml耐圧瓶に, シクロヘキサン50ml, THF1ml, BD6 2gを加え, 次いでn-ブチルリチウム1.15mmolを添加した。5分後, 変性剤を1.15mmol添加し, 70℃で15分間変性反応を行った。ジ-t-ブチル-p-クレゾールを0.5phr添加後, メタノールで凝固し, 60℃で18時間真空乾燥を行い, 変性PBDを得た。BR(iv)1は変性剤を添加せず少量のメタノールで反応を停止する以外は, またBR(v)1はピペリジン0.92mmolをシクロヘキサン, THF, BDにあらかじめ混合しておく以外は, 上と同様の手順で作製した。

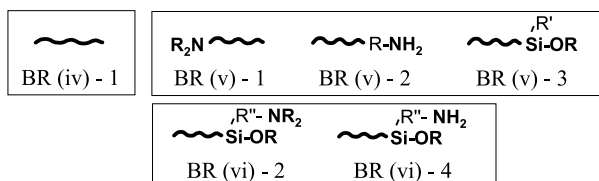
シリカへの吸着量は次のように求めた。50ml耐圧瓶にモデルポリマー(変性PBD)0.10gと内部標準用ポリスチレン(分子量約2600)をTHF3mlに溶解し, シリカ ZEOSIL 1165MP)1gを加えて浸漬した。室温で15分または30分後に, THF20mlを加えて攪拌し, 静置後に上澄み液を分取し, GPCにて測定した。PBDのポリスチレンを基準とした浸漬前後の面積比より溶液中のモデルポリマーの減少量を算出し, シリカへの吸着量とした。

Table2 Formulation for evaluation

No.	Function groups		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	From Initiator	From Modifier											
(i)1	None	None	100										
(ii)1	R ₂ N-	None		100			50						
(ii)2	None	-NH ₂			100			50					
(ii)3	None	-Si-OR				100	50	50					
(iii)1	R ₂ N-	-Si-OR							100				
(iii)2	None	-Si-OR & NR ₂								100			
(iii)3	None	-Si-OR & NHR									100		
(iii)4	None	-Si-OR & NH ₂										100	
	Silica; ZEOSIL 1165MP, Rhodia							50					
	Silane; Si75, Degussa AG							4					
	Carbon black; N339							4					
	Oil							10					
	Stearic Acid							2					
	ZnO							3					
	N(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine							1					
	Diphenylguanidine							1.5					
	N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide							1.8					
	Sulfur							1.5					

Table 3 Analytical data of PBD samples

No.	Function groups		Vinyl in BD %	Mw ($\times 10^3$ g/mol)
	From Initiator	From Modifier		
(iv)-1	None	None	70	10
(v)-1	R ₂ N-	None	70	10
(v)-2	None	-NH ₂	70	10
(v)-3	None	-Si-OR	70	10
(vi)-2	None	-Si-OR & NR ₂	70	10
(vi)-4	None	-Si-OR & NH ₂	70	10



3 結果と考察

3.1 変性SBRの構造

本検討で使用したSBRはその構造からI]未変性SBR, [II]1官能変性SBR, [III]2官能変性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)に付加したもの, および両者が同一末端(片末端)に付加したものに分けられる。

3種類のポリマーを比較することによりシリカ配合でのヒステリシロス低減に最も効果的な構造を, また1官能変性SBRのポリマーを比較することで最も有効な官能基を, さらに2官能変性SBRのポリマーを比較することにより官能基の位置の効果を, それぞれ明確にすることができる。

3.2 ポリマーブレンド系の評価

アルコキシシリル基とアミノ基の相互作用をより明確にするため, ポリマーブレンド物も検討に加えた。3級アミノ基を有するSBR(ii)-1とアルコキシシリル基を有するSBR(ii)-3の組み合わせ, および1級アミノ基を有するSBR(ii)-2とSBR(ii)-3の組み合わせを表2に示す配合で評価し, 両官能基を片末端に持つSBR(iii)-2およびSBR(iii)-4とそれぞれ比較した。

3.3 未加硫特性

3.3.1 バウンドラバー

図2にバウンドラバー量の測定結果を示す。バウンドラバー量はポリマー末端に導入された官能基に強く依存している。3級アミノ基あるいは1級アミノ基単独ではバウンドラバーの目立った増加は認められない。一方, アルコキシシリル基変性SBRは高いバウンドラバー量を示した。この結果から, アミノ基とシリカの相互作用は, 可逆的な水素結合に近い状態であるのに対し, アルコキシシリル基の場合

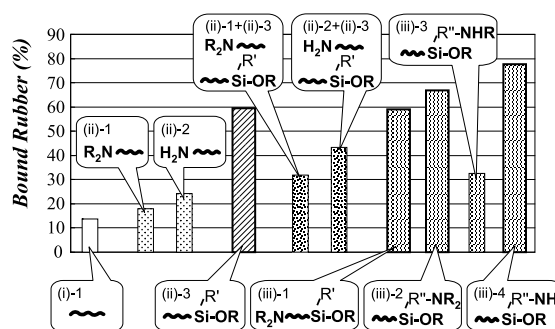


Fig. 2 Bound rubber content of S-SBR compounds

は, シリカ表面のSi-OH基との間で強い化学結合Si-O-Siが形成され则认为される。

アミノ基とアルコキシシリル基を有するSBRはより高いバウンドラバー量を示し, 1級アミノ基とアルコキシシリル基を有するSBRが最も高い値を示した。2級アミノ基の場合は, バウンドラバー量の増加は小さいが, これは2級アミノ基の置換基がフェニル基を有したものであったため, アルコキシシリル基とシリカの相互作用が立体障害により困難になったためと考えられる。

アミノ基とアルコキシシリル基を有する2官能性SBRと比較すると, 同一末端に両官能基を有しているものの方がやや高いバウンドラバー量となった。一方, ブレンド系では, 官能基が両末端に配置されたものより低い値であった。

3.3.2 配合ムーニー粘度

図3および図4に生ゴムのムーニー粘度と配合物のムーニー粘度の関係, およびバウンドラバー量と配合ムーニー粘度の関係をそれぞれ示す。変性SBRはシリカと強く相互作用することができ, 配合ムーニー粘度が上昇している。ムーニー粘度の上昇幅は官能基の種類に依存しており,

アミノ基を有するポリマーはムーニー粘度の上昇が小さく、アルコキシシリル基を有するポリマーは上昇が著しい。このことから、前者では水素結合のような可逆的な相互作用、後者ではポリマー末端とシリカ表面とのSi-O-Si結合生成を考慮することができる。

3.4 加硫配合物性

3.4.1 耐摩耗性

図5にDIN摩耗試験結果を示す。3級アミノ基または1級アミノ基を単独で有するSBRでは、耐摩耗性はあまり向上しない。一方、アルコキシシリル基を導入したポリマーは優れた効果を示した。さらに、アミノ基とアルコキシシリル基を有するSBRは、それぞれを単独で有するSBRのブレンド系より優れた結果を示した。アミノ基とアルコキシシリル基の配置に着目すると、両者を同一末端に有するSBRの方が、両末端に有するSBRより優れた耐摩耗性を示した。

また、図6に示すように耐摩耗性はバウンドラバー量との相関性が高い。これはフィラーによるポリマーの補強作用

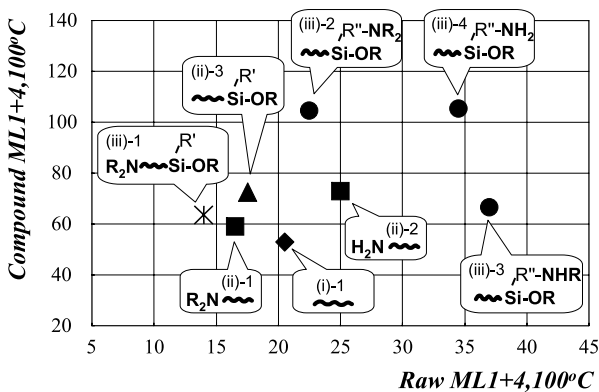


Fig. 3 Relation between compound moony viscosity and raw moony viscosity of S-SBRs.

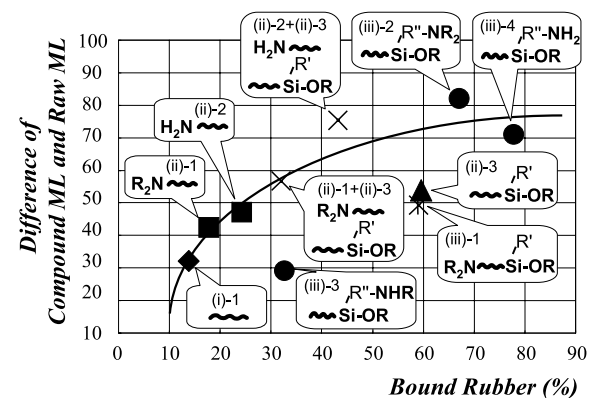


Fig. 4 Relation between compound moony viscosity and bound rubber content of S-SBRs

がフィラーに結合したポリマー(バウンドラバー)により発現しているためと考えられる。

3.4.2 ヒステリシロス特性

図7に50における3%歪み時のtan δ値(3%tan δ値)を示す。3%tan δ値はヒステリシロスの指標として用いられるが、いずれも官能基をSBRに導入することにより減少している。

(a) 官能基単独の効果

未変性SBRおよび1官能変性SBRを比較すると、官能基単独の効果に分かり、その優劣は以下ようになる。

1級アミノ基 > アルコキシシリル基 > 3級アミノ基 > 未変性

(b) 官能基数と配置の効果について
図8には未変性SBR, 1官能変性SBR, および2官能変性SBRの中で、アルコキシシリル基と3級アミノ基の組み合わせで比較した結果を示した。アミノ基とアルコキシシリル基を有する2官能変性SBRは特に優れたヒステリシス特性を示した。官能基の数の効果は以下ようになる。

2官能性 > 1官能性 > 未変性

さらに詳しく見ると、アミノ基とアルコキシシリル基を同一

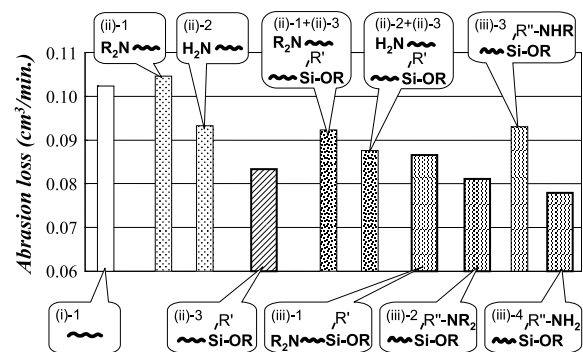


Fig. 5 DIN abrasion loss of S-SBRs

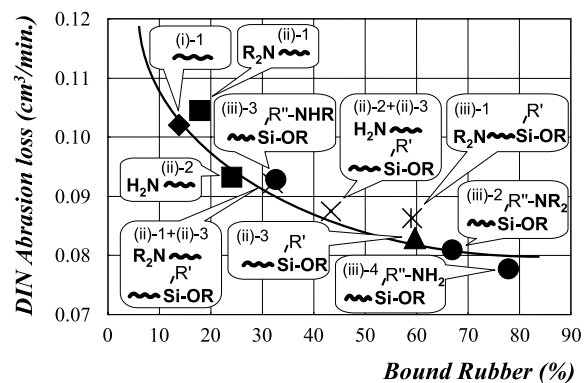


Fig. 6 Relation between DIN abrasion loss and bound rubber content of S-SBRs

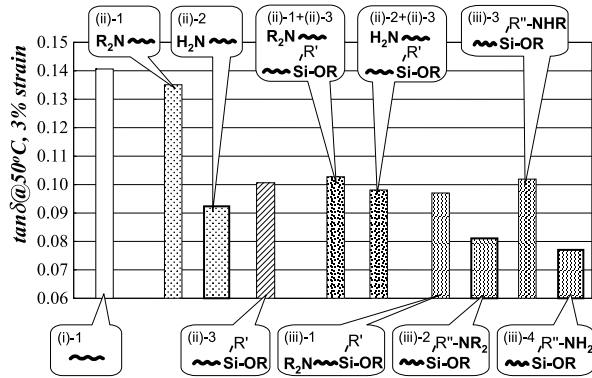


Fig. 7 $\tan \delta$ at 50 , 3% strain of S-SBR vulcanizates

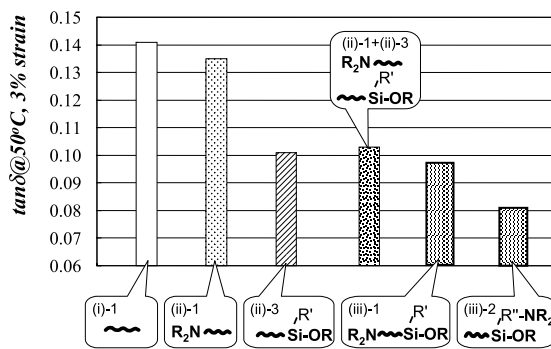


Fig. 8 $\tan \delta$ at 50 , 3% strain of S-SBRs having alkoxysilyl group and tert-amino group

末端に有するSBR (iii)2の方が両末端に有するSBR (iii)1は先特に優れたヒステリシス特性を示した。3級アミノ基を単独で有するSBR (ii)1とアルコキシシリル基を単独で有するSBR (ii)3のブレンド系では、両者の中間的な $\tan \delta$ 値しか示さなかった。

(c) アミノ基の種類の効果

図9に、1級、2級、および3級アミノ基を比較した結果を示す。1官能性ポリマーのSBR (ii)1とSBR (ii)2の比較、および2官能ポリマーのSBR (iii)2, SBR (iii)3, SBR (iii)4の比較により、1級アミノ基のものが他のアミノ基のものより優れていることがわかる。

3.5 官能基とシリカ表面の相互作用

3.5.1 モデル実験

図10に低分子量の変性ポリブタジエンを用いたモデル実験によりシリカへの吸着量を求めた結果を示す。変性ポリマーのヒステリシスロス低減の効果は官能基とファイラー表面との相互作用と相関があると考えられ、官能基の効果を明確にするために行った。アルコキシシリル基単独変性ポリマーの吸着量はそれほど高いものではない。アミノ基を有

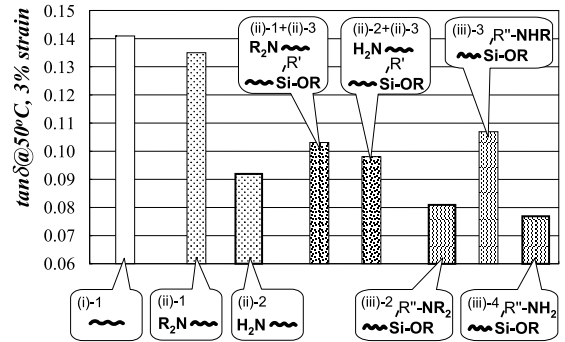


Fig. 9 $\tan \delta$ at 50 , 3% strain of S-SBRs, influence of kinds of amino groups

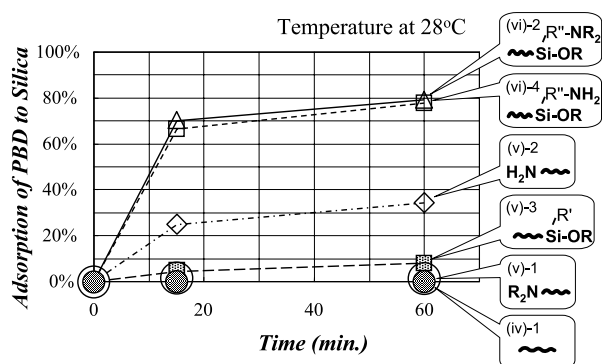


Fig. 10 Adsorptive activity of functionalized PBDs to silica

するポリマーの挙動は特異的であり、1級アミノ基を単独で有するポリマーはかなりの吸着量であったが、3級アミノ基単独のポリマーは未変性ポリマーと同程度でほとんど吸着していなかった。

一方、アミノ基とアルコキシシリル基を有するポリマーは優れた吸着特性を示した。この結果から、アルコキシシリル基に隣接するアミノ基がアルコキシシリル基のシリカ表面への結合反応を触媒的作用により加速していると推定された。

3.5.2 配合物におけるシリカの分散状態

図11に $\Delta \tan \delta$ 値と50における $\tan \delta$ 値の関係を示した。 $\Delta \tan \delta$ 値は歪みを変量して得られる $\tan \delta$ の最大値と最小値の差である。 $\Delta \tan \delta$ 値はファイラーの分散状態が良好であるほど小さくなり、ファイラー分散状態の指標として用いられている。ファイラーを微分散させることによりファイラーとファイラーの間で発生するエネルギーロスが低減し、転がり抵抗を改善すると考えることができる。図からファイラーの分散状態の指標である $\Delta \tan \delta$ 値と転がり抵抗の指標である50 $\tan \delta$ 値とがよく相関していることがわかる。

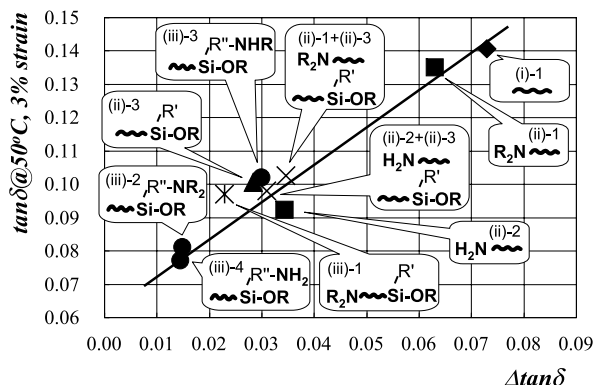


Fig. 11 Relation between $\tan \delta @ 50^\circ\text{C}$, 3% strain and $\Delta \tan \delta$ of S-SBRs

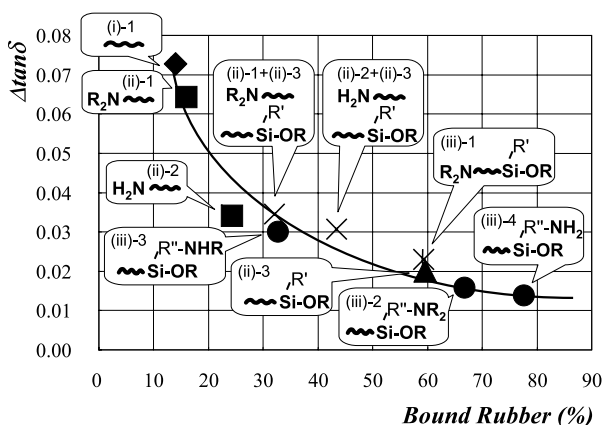


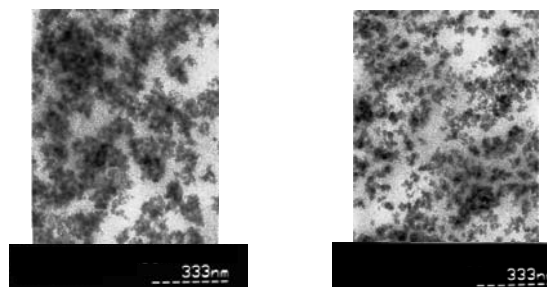
Fig. 12 Relation between $\Delta \tan \delta$ and bound rubber content of S-SBRs

図12には $\Delta \tan \delta$ とバウンドラバー量の関係を示した。これらは、いずれもポリマーとシリカの相互作用の指標であり、良好な相関関係が認められる。

変性SBRは、シリカと多くの結合を生成するため、ミキサーによる混練時に発生するせん断エネルギーはファイラーに結合したポリマーを介して、凝集したファイラーを解離する力として有効に作用し、ファイラーの分散を細かく分散すると考えられる。図13に未変性ポリマーSBR(i)1、および1級アミノ基とアルコキシシリル基を有するポリマーSBR(iii)4の加硫配合物のTEM写真を示す。黒く見える部分がシリカ粒子であるが、変性ポリマーSBR(iii)4は未変性ポリマーSBR(i)1と比較して明らかに優れた分散状態となっている。

4 結論

未変性、1官能変性、両末端2官能変性、および同一



(a) Non-modified SBR

(b) SBR having both alkoxyethyl and primary amino groups

Fig. 13 Electron micrographs of vulcanizates of non-modified SBR and SBR having both alkoxyethyl and primary amino groups

末端2官能変性の溶液重合SBRを合成し、シリカと配合した加硫物の耐摩耗性、ヒステリシス特性を比較した。

- (1) 同一末端にアミノ基とアルコキシシリル基を有するSBRは、シリカ配合物において優れたヒステリシス特性を示し、耐摩耗性も優れたものであった。これらは低燃費タイヤ用の次世代S-SBRとして期待されるものである。
- (2) 2官能変性ポリマーは1官能変性ポリマーより先ヒステリシスロス低減効果が高く、優劣は以下のようであった。

2官能変性 > 1官能変性 > 未変性
- (3) シリカに対して最も優れた官能基は、1級アミノ基であり、優劣は次の順であった。

1級アミノ基 > アルコキシシリル基 > 3級アミノ基 > 未変性
- (4) 同一末端にアミノ基とアルコキシシリル基を有するSBRが、シリカ配合においてヒステリシスロス低減に優れている結果について、モデルポリマーのシリカへの吸着実験により検証することができた。

IRC Yokohama, (2005) 26-S1-I-01

参考文献

- 1) N. Ohshima, F. Tsutsumi and M. Sakakibara: IRC Kyoto, (1985) 16A04
- 2) F. Tsutsumi, M. Sakakibara and N. Ohshima: *Rubber Chem. Technol.*, **63**, 8 (1990)
- 3) T. Tadaki, F. Tsutsumi, M. Sakakibara and I. Hattori: 146th Meeting of Rubber Div. ACS, Pitts-

-
- burgh (1994), paper No.64
- 4) N. Nagata, T. Kubatake, H. Watanabe, A. Ueda and A. Yoshioka: **Rubber Chem. Technol.**, **60**, 837 (1987)
 - 5) T. Tadaki, I. Hattori and F. Tsutsumi: **“Application of Anionic Polymerization Research”** ACS, Symposium Ser. 695, Roderic P. Quirk Ed. (1998), Chapter 5, p.62
 - 6) D.F. Lawson, D.R. Brumbaugh, M.L. Stayer, J.R. Schreffler, T.A. Antkowiak, D. Saffles, K. Morita, Y. Ozawa and N. Nakayama: **“Application of Anionic Polymerization Research”** ACS Symposium Ser. 695, Roderic P. Quirk Ed. (1998), Chapter 6, p.77
 - 7) T. Tadaki, H. Akema, N. Kobayashi, A. Koike and F. Tsutsumi: IRC Seoul (1999), p.288
 - 8) T. W. Bethea, W. L. Hergenrother, F. J. Clark and S. B. Sarker: **“Novel Tin-containing Elastomers Having Reduced Hysteresis Properties”** JSRP (1994)
 - 9) I. Furuta and I. Hattori: 142nd Meeting of Rubber Div. ACS, Nashville (1992), paper No. 103
 - 10) I. Hattori, M. Sakakibara, I. Furuta, K. Makino and Y. Hongu: 143rd Meeting of Rubber Div. ACS, Denver (1993), paper No.22
 - 11) Y. Ozawa, N. Endo, H. Kondo, T. Shimizu, K. Morita and D. F. Lawson: IRC Nuremberg (2003), p.163