
末端変性S-SBRによるシリカ分散性の向上 および転がり抵抗の低減

Improved Silica Dispersibility with Functionalized S-SBR for Lower Rolling Resistance

湯浅 毅
Takeshi Yuasa

曽根卓男
Takuo Sone

冨永哲雄
Tetsuo Tominaga

岩野宗貴
Munetaka Iwano

Generally, rolling resistance of tire is closely related to hysteresis loss properties which are considered to depend on the dispersibility of filler in tire tread compounds. It is known that strong interaction between rubber materials and filler can improve the filler dispersibility. For the purpose of achieving the good interaction with silica filler, some modified styrene butadiene rubbers with functional groups at polymer chain ends have been developed by solution polymerization system (S-SBRs). They showed significant reduction in the hysteresis loss of silica reinforced compounds. In particular, the modified S-SBR with both primary amino group and alkoxyethyl group exhibited excellently lower hysteresis loss properties. In order to investigate the dispersion 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 a result, the excellent dispersion state 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 that obtained by dynamic viscoelastic measurement.

1 緒言

近年、環境問題への意識の高まりを背景に、自動車産業では温室効果の原因となる二酸化炭素排出量の削減のための燃費向上が急務の課題となっている。自動車の燃費の向上のためには、タイヤの転がり抵抗の低減は無視できず、現在、タイヤメーカー、材料メーカーが協力し、低燃費用タイヤの開発に活発に取り組んでいる。しかしながら、転がり抵抗を低減させることはタイヤのグリップ力の低下にもつながるため、安全性の面から二律背反の関係にある『転がり抵抗』と『グリップ力』を両立することが必要不可欠である。また、欧州でのタイヤ性能(転がり性、ウェットグリップ性能、騒音性など)のラベリング制度による規制の導入により、今後更なるタイヤの高機能化が求められる

こととなる。以上の背景から、グリップ力を損なうことなく転がり抵抗を低減できる、革新的なタイヤ用ゴム材料として開発しているのが、ポリマー末端に官能基を導入した溶液重合SBR、すなわち末端変性S-SBRである。

タイヤの転がり抵抗は、タイヤトレッドのコンパウンドのヒステリシスロスと密接な関係にあり、また、一般にコンパウンドの物性はシリカ、カーボンブラック等といったフィラー(補強剤)の分散状態により大きく左右されることが知られている。これまでの研究から、末端変性S-SBRはポリマー末端の官能基とフィラーとの相互作用により、コンパウンド中におけるフィラーの分散性を改善すると同時に、運動性の高いポリマーの自由末端の数を減らすことで、効果的にヒステリシスロスを低減できると考えられている。したがって、末

端変性S-SBRの開発は、カーボンブラックやシリカといったフィラーとの相互作用の向上を主な目的としている。

この思想のもと、1980年代から1990年代にかけて、カーボンブラックの分散性改良を目的としてスズ化合物^{1), 2)}、イソシアネート化合物³⁾、アミノベンゾフェノン化合物⁴⁾で変性されたS-SBRが報告されてきた。

一方で、西洋や日本を中心に、乗用車用タイヤトレッドのフィラーとしてシリカが広く用いられるようになってきた。シリカを用いることにより、転がり抵抗とウェットスキッド特性のバランスが大幅に改善されることが知られている。数々の研究者によりシリカとポリマーとの親和性を高めるための研究がなされており、1990年代には、アルコキシシリル基で重合体末端を変性したS-SBR^{5), 6)}がシリカコンパウンドのヒステリシスロス低減に有効であることが報告されている。さらに、筆者らは、本研究で用いた一級アミノ基およびアルコキシシリル基の両方を一方の末端に有するS-SBRもまた、ヒステリシスロスの改善に効果的であることをこれまで明らかにしてきた⁷⁾。

しかしながら、タイヤコンパウンド中のフィラーを直接観察することは難しく、未だ明確な構造は明らかにされていない。したがって、モルフォロジー解析により、コンパウンド中のフィラーの分散状態や凝集構造を明らかにできれば、タイヤの諸物性に関わる有益な情報が得られ、ポリマーの更なる高機能化に応用できると期待される。

超小角X線散乱 (USAXS) 法は、ナノ～サブマイクロスケールにおける構造解析手法であり、天然ゴムやSBRなどを用いたコンパウンド中におけるフィラーの構造解析手法として、近年注目を集めている。USAXS測定により、物性に大きく影響すると考えられている、アグリゲートやアグロメレートといったフィラーの凝集体を定量的に解析できることが報告されている^{8)~13)}。

本研究では、末端変性S-SBRを用いたコンパウンド中におけるシリカの分散状態について、TEMやUSAXSによる構造解析を行い、コンパウンド中におけるフィラーの分散状態と動的粘弾性測定との相関関係について考察した結果を報告する。

2 実験

2.1 S-SBRおよび測定試料の作製

本研究で用いたS-SBRは、*n*-ブチルリチウムを開始剤として用いた、リビングアニオン重合によって合成した⁷⁾。表1に示すように、各々のS-SBRは分子量20万程度であり、ほぼ同様のマイクロ構造及びガラス転移温度を有し、末端の

官能基のみが異なるものであった。図1に末端の官能基の構造を示す。分子量は、RI検出器を用い、サイズ排除クロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算で求めた (Tosoh HLC8120, Columns: TSK gel GMHxl 30cm x 2, 1ml/min)。また、マイクロ構造は¹H-NMR (JEOL EX 270) によりCDCl₃中でテトラメチルシランを標準試料として測定した。ガラス転移温度はASTM基準 (D-3418) にしたがって、DSC (TA Instruments DSC2910) にて測定した。

次に、得られたS-SBRを用い、各測定用に成型した加硫試料を作製した。コンパウンドは、表2に示す配合表に従い、75mlプラストミル (東洋精機) により混練りを実施し、160℃にて40分間プレス成型加硫することにより測定試料とした。シリカは一次粒子の直径が約16nmのTOSOH SILICAのNipsil AQを用いた。

Table 1 Polymers prepared for this study

S-SBR	Functional group (s)	Vinyl (%)	ST (%)	Mw (kg/mol)	Tg (°C)
A	none	62	21	199	-36
B	Si-OR	60	20	204	-36
C	Si-OR + NH ₂	61	20	194	-36

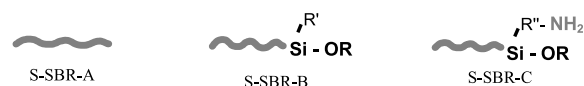


Figure 1 Functional groups at polymer ends in S-SBRs.

Table 2 Formulation for SBR/Silica compounds

Sample No.	(i)	(ii)	(iii)
S-SBR-A none	100		
S-SBR-B SiOR		100	
S-SBR-C SiOR+NH2			100
Silica Nipsil AQ (TOSOH SILICA)	50	50	50
Sillane Si75 (DEGUSSA)	4	4	4
Carbon Black Seast KH (TOKAI CARBON)	4	4	4
oil	10	10	10
Stearic acid	2	2	2
ZnO	3	3	3
A.O. N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl- <i>p</i> -phenylenediamine	1	1	1
Acc Diphenylguanidine	1.5	1.5	1.5
Acc N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide	1.8	1.8	1.8
Sulfur	1.5	1.5	1.5

[phr]

2.2 評価

2.2.1 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は、円柱形に成型した加硫サンプルをパラレルプレートに接着し、動的粘弾性測定装置(TA Instruments RSAIII)を用いて、ずり変形下において測定した。歪みの大きさは0.1~10%とし、50℃雰囲気下、角速度100rad/sにて実施した。

2.2.2 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

TEM観察は、加硫シートを凍結ミクロトームにて100nm程度に切削した試料を作製し、透過型電子顕微鏡(Hitachi H-7650)を用いて、加速電圧100kV、非染色で観察した。

2.2.3 超小角X線散乱(USAXS)測定

USAXS測定は、Spring-8のBL19B2にて実施し、試料は1mm厚の加硫シートを2枚重ねて用いた。X線のエネルギーとして18keV、カメラ長35mの条件において測定を行うことで、散乱ベクトル q として 0.005nm^{-1} から 0.2nm^{-1} の範囲のプロファイルが得られた。

Table 3 Dynamic viscoelastic properties

Sample No.		(i)	(ii)	(iii)
S-SBR		A	B	C
Functional groups		none	alkoxysilyl	alkoxysilyl+amino
Strain Dependence at 50℃, $\omega=100\text{rad/s}$	1% G' (MPa)	5.5	3.9	2.3
	1% $\tan\delta$	0.129	0.095	0.078
	2% G' (MPa)	4.7	3.6	2.2
	2% $\tan\delta$	0.155	0.113	0.082
	3% G' (MPa)	4.2	3.3	2.2
	3% $\tan\delta$	0.167	0.122	0.085
	5% G' (MPa)	3.6	3.0	2.2
	5% $\tan\delta$	0.176	0.131	0.089
	Max $\tan\delta$	0.178	0.134	0.091
	min $\tan\delta$	0.082	0.071	0.071
$\Delta \tan\delta$	0.096	0.063	0.020	
$\Delta G'$ (MPa)	3.6	1.7	0.3	

3 結果と考察

3.1 動的粘弾性測定

表3に動的粘弾性測定の結果を示す。50℃の $\tan\delta$ はヒステリシスロスの指標として用いられ、値が小さいものほどエネルギーロスが小さく、転がり抵抗に優れることを示している。ヒステリシスロスの低減にはS-SBR-C、S-SBR-B、S-SBR-Aの順に有効であることが確認された。また、二種類の末端変性S-SBR-B、Cを比較すると、一級アミノ基とアルコキシシリル基を有するS-SBR-Cは、アルコキシシリル基のみで変性されたS-SBR-Bよりも大幅にヒステリシスロスを低減できていることがわかる。末端変性S-SBRがヒステリシスロスに与える改善効果は、これまでの研究結果と一致していた⁷⁾。

一般的に、動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 G' の歪み依存性は、いわゆる「ペイン効果」として知られ、コンパウンド中におけるフィラーの分散状態と相関関係があると考えられている。 G' の歪み依存性は、試料に変形を加えた際にフィラー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。したがって測定範囲における G' の最大値 $G'(\text{max})$ と、最小値 $G'(\text{min})$ の差である $\Delta G'=G'(\text{max})-G'(\text{min})$ の値が小さいほど、試料中の大きなフィラー凝集体の割合が少なく、分散状態が良好であるといえる。図2に各試料の G' および $\tan\delta$ の歪み依存性を示す。末端変性S-SBRを用いたSample (ii)、(iii)は、未変性S-SBRを用いたSample (i)に比べ $\tan\delta$ が低減されているとともに、 G' および $\tan\delta$ のひずみ依存性が小さく抑えられていた。これはすなわち、ポリマー末端に官能基を導入することにより、試料中におけるシリカの分散性が改善されたことを示唆している。これまでの研究⁷⁾から、末端変性S-SBRはシリカ粒子の表面と化学結合を形成していると考えており、この結合したポリマーを介して、混練り時のせん断応力がシリカに効果的に伝達されることで、シリカの分散が

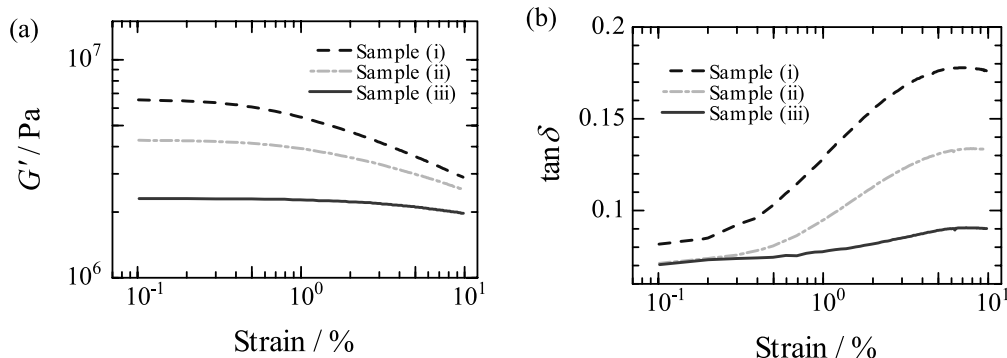


Figure 2 Strain dependences of G' (a) and $\tan\delta$ (b) known as Payne effect.

促されたと推測している。 $\Delta G'$ はS-SBR-C, S-SBR-B, S-SBR-Aの順に小さく、ペイン効果の優劣からも、末端に一級アミノ基とアルコキシシリル基を有するS-SBR-Cがシリカの分散に有効である傾向が確認された。

3.2 TEMによる観察

コンパウンド中におけるシリカの分散性を実空間で観察するため、TEMによる観察を試みた。図3に結果を示す。Sample (i)においては、シリカは比較的大きな凝集体として試料中に不均一に観測された。その一方で一級アミノ基とアルコキシシリル基を有するSample (iii)はSample (i), (ii)と比較して明らかにシリカが細かく均一に分散しており、500nm以上におよぶ大きな凝集塊はほとんど観測されなかった。この傾向は動的粘弾性測定により推測されるシリカの分散性と一致していた。

3.3 3D-TEMによる観察

図4に3D-TEMによる観察結果を示す。図中では個々のシリカの凝集体を区別して示している。3D-TEMによる観察結果は、通常のTEM (2D-TEM)の結果と同様、Sample (i), すなわち、未変性のS-SBR-Aを用いた試料においては、数十nmから数百nmにわたる、様々な大きさの凝

集体が観測された。一方、Sample (iii), すなわち、末端変性S-SBR-Cを用いた試料では、Sample (i)に比べて極めて均一な数十nmスケールの凝集体が試料中に分散していた。表4に3D-TEM像の解析により得られたシリカ凝集体の平均体積、および、そのばらつきを示す。Sample (iii)中のシリカの平均体積はSample (i)中のそれよりも小さく、またばらつきも少なかった。この結果も動的粘弾性測定傾向と一致しており、S-SBR-Cがシリカ分散に優れていることがわかった。

TEMによる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。しかしその一方で限られた範囲での観察となるため、次に示すUSAXS測定を実施し、シリカの構造を相補的に考察した。

3.4 USAXS測定による構造解析

コンパウンド中におけるシリカ粒子の構造を、USAXS測定により解析することを試みた。図5に、各試料から得られたUSAXSプロファイルを示す。未変性S-SBRと変性S-SBRを用いた試料では、形状の異なるプロファイルが得られ、シリカの分散状態の大きな変化が示唆された。未変性S-SBRを用いたSample (i)はべき乗則にしたがった散乱

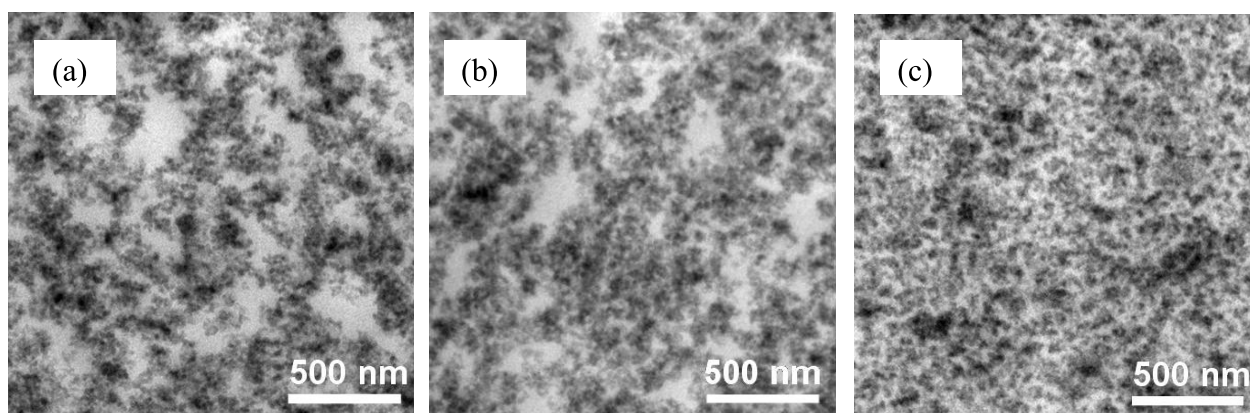


Figure 3 TEM images of sample (i) (a), sample (ii) (b), and sample (iii) (c).

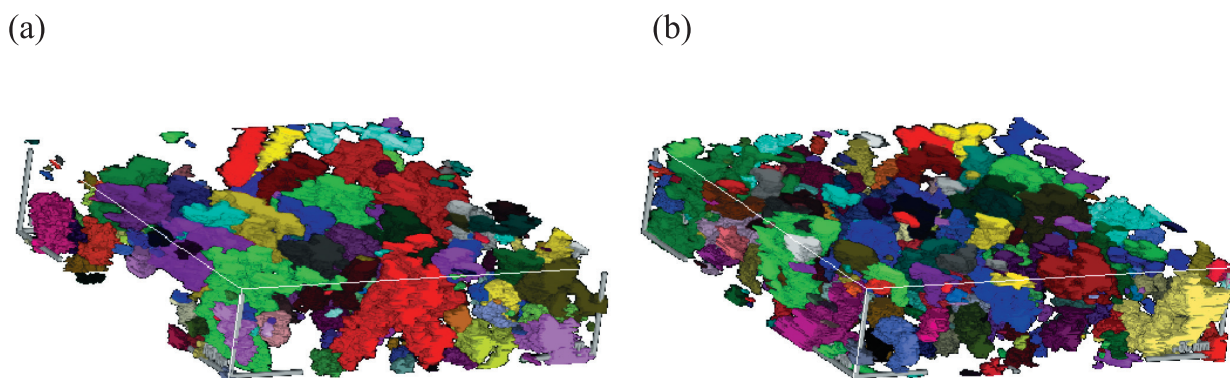


Figure 4 3D-TEM images of sample (i) (a) and sample (iii) (b).

Table 4 Analytical values of 3D-TEM

	Sample (i)	Sample (iii)
Average Volume (nm ³)	30646	23020
Standard Deviation of Volume (nm ³)	86260	45635

プロファイルが観察され、観測した散乱ベクトル q の範囲では特異的な構造は観測されなかった。このことから、未変性S-SBR-Aを用いたコンパウンド中には、数十～数百nmの大小様々なサイズのシリカ凝集体が存在していることを示している。その一方で、Sample (ii)およびSample (iii)の散乱プロファイルはSample (i)とは大きく異なっており、特に二種類の官能基を有するS-SBR-Cを用いたSample (iii)では $0.05 < q < 0.1$ の範囲において特徴的な肩状のプロファイルが観測された。この特異的な肩状のプロファイルを解析すると、コンパウンド中においては、直径としておよそ40～60nm程度の、均一なサイズのシリカの凝集体が存在していると推定された。

USAXSによる測定結果は、動的粘弾性測定、およびTEMによる観察によるシリカ分散性評価の傾向と一致しており、シリカの分散状態とヒステリシスをとの間に非常に良い相関があることが示された。TEMおよびUSAXSにより得られたシリカの構造は、以下に述べる仮説を支持している。すなわち、シリカは重合体末端に導入した官能基と化学結合を形成し、混練りにより、直径として数十nm程度の大きさまで分割されてコンパウンド中に分散されたと考えている。また、末端変性S-SBRと未変性S-SBRとの比較から、シリカコンパウンドのヒステリシスを大幅に低減するためには、100nm以上の大きさを持つシリカ粒子の凝集体を40～60nm程度まで、均一に分散させることが重要であると考えられる。

今回、TEMやUSAXSによりシリカの構造を直接観察することにより、S-SBRの重合体末端に導入した官能基とシリカとの反応性や、コンパウンド中におけるシリカの構造、分散状態に関する有用な情報が得られることが分かった。特に、一級アミノ基とアルコキシシリル基を有する末端変性S-SBR-Cは、他のS-SBRよりもシリカとの反応性に優れ、シリカをより細かく、均一に分散できることが示唆された。

4 まとめ

動的粘弾性測定の結果とTEMやUSAXSにより観察したシリカの分散状態の傾向が一致することが明らかとなった。また、シリカの分散状態を直接観察することにより、末端変性S-SBR、特に一級アミノ基とアルコキシシリル基を有

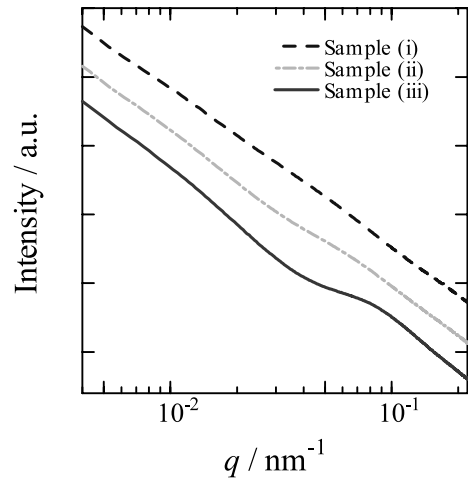


Figure 5 USAXS profiles of SBR/silica compounds.

するS-SBRは、コンパウンド中のシリカの凝集体を細かく分割することで、ヒステリシスを大幅に改善できていることが明らかとなった。

さらに、USAXS測定により得られたプロファイルを解析することで、一級アミノ基およびアルコキシシリル基を有する末端変性S-SBRは、シリカを40～60nm程度に微分散させていることがわかり、シリカとの相互作用がきわめて強いことが示唆された。

以上から、ヒステリシスを効果的に低減させるためには、末端変性S-SBRにより、100nm以上の大きさのシリカの凝集体を、数十nmのレベルまで細かくすることが効果的であると考えられる。

発表先

ITEC 2008 (The International Tire Exhibition and Conference), (2008), 19A

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, Pittsburgh (1994), paper No. 64
- 4) N. Nagata, T. Kubatake, H. Watanabe, A. Ueda and A. Yoshioka: *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 837 (1987)
- 5) I. Furuta and I. Hattori: 142nd Meeting of Rubber

-
- Div. ACS, Nashville (1992), paper No. 103
- 6) I. Hattori, M. Sakakibara, I. Furuta, K. Makino and Y. Hongu: 143rd Meeting of Rubber Div. ACS, Denver (1993), paper No. 22
- 7) A. Morikawa, T. Sone, M. Shibata, and T. Tadaki: IRC Yokohama, (2005), 26-S1-I-01
- 8) Suryawanshi, C. N., Pakdel, P., and Schaefer, D. W.: *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 573 (2003)
- 9) Rajan, G. S., Sur, G. S., Mark, J. E., Schaefer, D. W., and Beaucage, G.: *J. Polym. Sci., Part B: polym. Phys.* **41**, 1897 (2003)
- 10) Vu, B. T. N., Mark, J. E., and Schaefer, D. W.: *Compos. Interfaces* **10**, 451 (2003)
- 11) Petrovic, Z. S., Cho, Y. J., Javni, I.: *Polymer* **45**, 4285 (2004)
- 12) Schaefer, D. W., Agamalian, M.: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 39 (2004)
- 13) T. Koga, M. Takenaka, K. Aizawa, M. Nakamura, and T. Hashimoto: *Langmuir* **21**, 11409 (2005)