

天然ゴム／カーボンブラック複合体 の新規カップリング剤による 高性能化

住友化学株式会社

エネルギー・機能材料研究所

上北泰生

渡邊要介

井山浩暢*1

オズトゥルク オルハン*2

Performance Improvement of Natural Rubber / Carbon Black Composites by Novel Coupling Agents

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Energy & Functional Materials Research Laboratory

Yasuo UEKITA

Yousuke WATANABE

Hironobu IYAMA

Orhan OZTURK

In recent years, various actions for saving resources and energy have been taken and the demand for a contribution by tires to saving energy has become higher. In order to achieve energy savings from tires, the reduction of rolling resistance, which is one of the resistances against driving force, is very important.

In this article, we review the trends in the field of coupling agents and report on the performance of newly-developed carbon black coupling agents for energy-saving tires.

はじめに

近年、環境保護の観点から、様々な分野で省資源、省エネルギーの取り組みがなされており、自動車業界もCO₂削減のため、燃費の向上（省燃費化）が強く要望されている。エネルギーの使用の合理化に関する法律（省エネ法）に基づいた燃費基準を達成すべく、各社、エンジンの効率化や車両の軽量化等、様々な対策を講じている。このような状況の中、実際に路面と接するタイヤにおいても、省燃費化への貢献が要望されている。

ゴム強度の向上によるタイヤの肉薄化や高分子材料による金属部品代替によって、タイヤそのものの重量を低減させることでも燃費向上に繋がる。一方、タイヤによる省燃費化を図るには、タイヤが自動車の駆動力に対して受ける抵抗の1つである転がり抵抗を低減させることが極めて重要となる。例えば、タイヤの燃費への寄与率を10%と仮定した場合に転がり抵抗が20%低減すると、自動車の燃費は一般市街地走行で約2%向上することとなる¹⁾。

タイヤの転がり抵抗の要因は、①タイヤの変形によるエネルギーロス（ヒステリシスロス）、②路面との接地

摩擦によるエネルギーロス、③タイヤの回転に伴う空気抵抗によるエネルギーロスの3つの要因から構成されており、90%近くがタイヤの変形に起因するものである。タイヤの変形が繰り返されることでヒステリシスロスが増大し、タイヤの変形に要した運動エネルギーの一部が、熱エネルギーへ変換されることによりエネルギーが失われる。従って、ヒステリシスロスを小さくすることは、運動エネルギーの消費を抑えて走行することを意味し、省燃費性能の向上につながる（Fig. 1）。ヒステリシスロスが生じる原因は、走行時の周期的なタイヤ変形に伴い、自由度の高いポリマーの分子末端同士や、ポリマーと充填剤の間で摩擦が生じる、あるいは充填剤の凝集塊が崩壊と再凝集を繰り返すことにより、充填剤同士の摩擦が生じることに起因すると考えられている²⁾。

本稿では、ポリマーとシリカやカーボンブラック（以下、CB）に代表される充填剤とのカップリング剤の技術を概観するとともに、著者らが開発した高性能の低燃費タイヤを指向した新規カーボンブラックカップリング剤（以下、CC剤）について報告する。

省燃費タイヤの技術動向

一般に、転がり抵抗が低減すると、雨天時の路面把握力を示すウェットグリップ性能は悪化する傾向にある

*1 現所属：合成ゴム事業部

*2 現所属：化成品事業部

Hysteresis Loss = Visco-elastic behavior of rubber

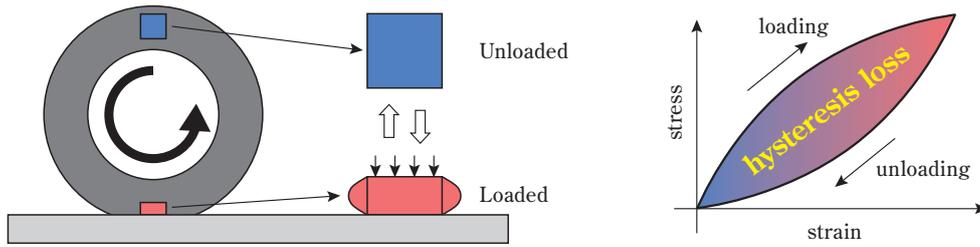


Fig. 1 Hysteresis Loss

ため、各タイヤメーカーは、相反する性能を両立すべく、様々な技術開発を進めている。また、一般社団法人日本自動車タイヤ協会（JATMA）は、ラベリング制度（2010年1月より国内運用開始）（Fig. 2）として、両性能を表示することで、一般消費者への情報提供を進めている。欧州では、前述の二性能に加え、騒音レベルの表示も加えた三項目によるラベリング制度が運用されており、韓国においても欧州と同時期にラベリング制度の運用が開始されている。さらには、米国でもラベリング制度の導入が予定されており、世界的に高性能低燃費タイヤへの関心が高まっている。

Fig. 2 Tire label³⁾

10年ほど前までは、乗用車用タイヤトレッド（路面と接触する部分）には天然ゴム（以下、NR）/CB配合系が多く用いられていた。しかし、乗用車の安全面が重視されるようになり、欧州にて省燃費性能とウェットグリップ性能のバランスに優れたスチレン・ブタジエン共重合体ゴム（以下、SBR）/シリカ配合系が採用された現在では、全世界でSBR/シリカ配合系が、乗用車用タイヤトレッドの主流の配合となっている。SBR/シリカ配合系の開発当初は、シリカは炭化水素系ポリマーとの親和性が低く、分散性に乏しいため、補強性に劣るという欠点を有していた。しかし、乗用車の燃費規制がトラックやバスといった重量車より先に導入された経緯もあり、SBR/シリカ配合系における技術開発は、急速に進んだ。その結果、シリカの分散を高める手段としてEvonik De-

gussa GmbHのTESPTに代表されるシランカップリング剤が開発された。シランカップリング剤は、アルコキシシラン部位がシリカと、また、スルフィド部分がポリマーと反応し、親和性の低いポリマーとシリカ粒子とを化学的に結合することにより、充填剤をポリマーへ固定化し、さらに、充填剤近傍に物理吸着するバウンドラバーを形成する。この固定化とバウンドラバー形成により、充填剤の分散性向上、充填剤同士の摩擦抑制さらには補強性改善が達成され、より高い省燃費性能の発現が可能となっている。Fig. 3に代表的なシランカップリング剤を示す。なお、シリカ配合系に関しては、シランカップリング剤の研究が多数されており、現在ではシランカップリング剤の併用が主流となっている。

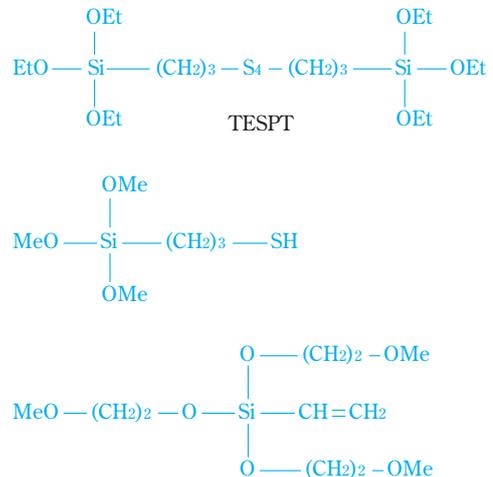


Fig. 3 Various silane coupling agents

一方、現在でも、その高い弾性と耐久性から、長距離走行や粗い路面での走行が強いられるトラック・バス用タイヤトレッドにはNR/CB配合系が使用されている。また、トレッド以外にも内部部材であるベルトや、側面のサイドウォールも重要なタイヤ構成部材であり、車両タイプによらずNRを主体とするCB配合系が用いられているため、タイヤにおけるNR/CB配合系の占める割合は依然として高い。トラック・バスの燃費規制

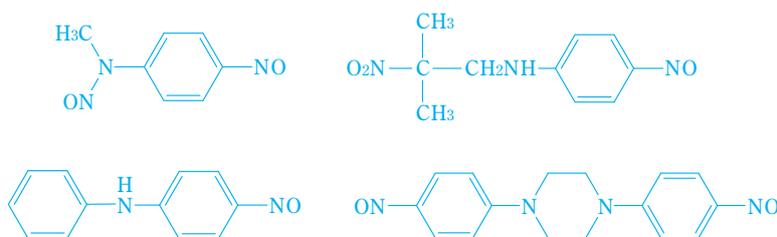


Fig. 4 Various carbon black coupling agents

やタイヤラベリング制度は乗用車から遅れて進行しているものの、今後、NR/CB配合系においても省燃費化ニーズが高まることが予想されていた。そのため、乗用車同様、車両やタイヤの軽量化等、対策は講じられていたもののNR/CB配合系に有用なカップリング剤は、見出されていなかった。そこで我々は、タイヤメーカーの新規カップリング剤に対する将来的なニーズも非常に高いと考え、NR/CB配合系における、走行時のタイヤのヒステリシスロス低減を図り、NR/CB配合系での省燃費化を達成すべく、その開発に着手することとした。

コンセプトと分子設計

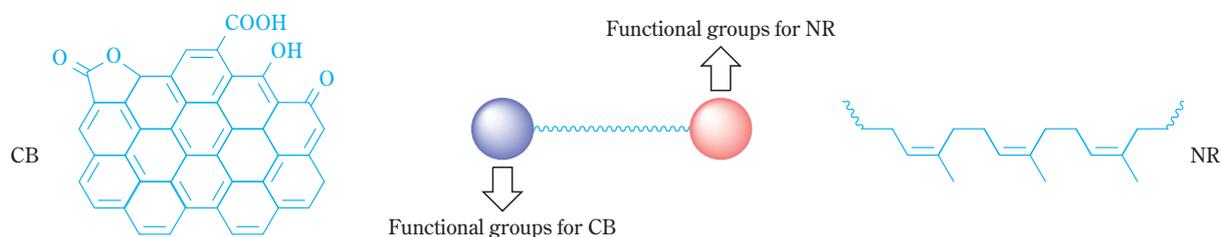
ヒステリシスロス低減の手段として、ポリマー分子末端の低減、あるいは運動性の抑制が考えられるが天然物であるNRの変性は、品質確保とコストの面から難しいと考えた。そこで、シランカップリング剤の例を参考に、NRとCBをカップリング剤と化学結合もしくは相互作用させることによりCBの分散性を向上させ、充填剤同士の摩擦熱を抑制することを狙い、検討に着手した。

CBの分散技術は古くから研究されており、Howlandらは、N,4-ジニトロソ-N-メチル-アニリンが、NR/CB



Fig. 5 BNAH

配合系におけるCBの分散性を向上させ、ヒステリシスロスを低減させるカップリング剤として有用であることを見出している⁴⁾。また、Walkerらは、N-(2-メチル-2-ニトロプロピル)-4-ニトロソアニリンが、ヒステリシスロス低減の効果を有することを見出している⁵⁾。代表的なカップリング剤をFig. 4に示すが、全てニトロソ系化合物であり、1975年頃に生産中止となっている。以来、各メーカーが非ニトロソ系カップリング剤の開発を行ってはいたが、ニトロソ系カップリング剤の性能を超えるものは見出せていなかった。そのような中、1989年に山口らにより、ヒステリシスロスを大きく低減させるカップリング剤として、ジニトロジアミン化合物 (Fig. 5) が見出された⁶⁾。非常に大きな省燃費性能を示したものの、加工性の問題から、シランカップリング剤ほどの広がりには至らなかった。それ以降、カーボンブラックカップリング剤で、高い性能を発揮するものは、開発されていなかった。



Functional groups for CB	Spacer	Functional groups for NR
-NH ₂ , NHR, NR ₁ R ₂	-(CH ₂) _n -	-S-SO ₃ M (H, Na, K, Li, Ca, etc)
-Ph-OH, -CH ₂ OH	n = 2, 3, 4, 5, 6, 9	-S-SO ₃ R ₁ (NH ₄ ⁺ , NR ₄ ⁺ , etc)
-CO ₂ H, anhydride	-Cyclic	-S-SO ₂ R ₂ (4-Me-Ph, Et, etc)
-Isocyanate	-Aromatic	-S _x , (-S ₂ , -S ₄), SH
-Epoxy	-(Ph)-	-Olefin
-Olefin		-α, β - unsaturated carbonyl
-etc.		-etc.

Fig. 6 Screening of NR/CB coupling agent

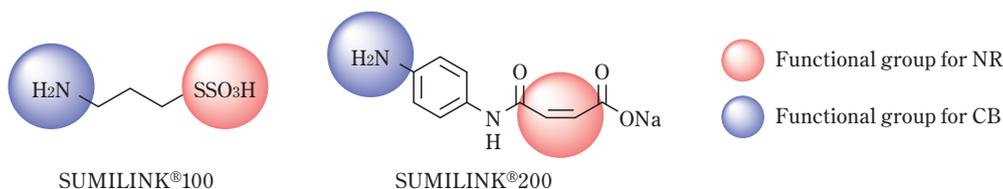


Fig. 7 SUMILINK®100/200

前述のコンセプトおよびニトロソ系カップリング剤の2官能型機構⁷⁾から、1分子内にCBとの相互作用基、NRとの相互作用基の両方を有する化合物を標的分子として設定し、開発に着手することとした。CBとの相互作用基としては、CB表面に存在するフェノール性水酸基やカルボニル基等の酸性官能基との相互作用が可能な官能基を選択し分子設計を行った。一方、NRとの相互作用基としては、NR鎖中の二重結合に反応し得る官能基、あるいは、NRと充填剤を含む他の配合剤を混練する際に、機械的・酸化的にNR分子鎖が切断され生じるラジカルと反応し得る官能基を選択し、多数の化合物を合成し、評価スクリーニングを行った (Fig. 6)。その結果、1次評価スクリーニングにて特に高い省燃費性能を示した2化合物 (SUMILINK®100/200) を開発化合物として選定した (Fig. 7)。

結果および考察

1. 省燃費化効果

(1) SUMILINK®100/200の効果

一般にタイヤ用ゴム製品は、ポリマー、充填剤、加硫促進剤、加工助剤、老化防止剤等を高温にて混練する工程A、加硫剤、加硫促進剤などを低温にて混練する工程B、加圧高温条件で金型等により成形する加硫工程Cを経る (Fig. 8)。Table 1にSUMILINK®

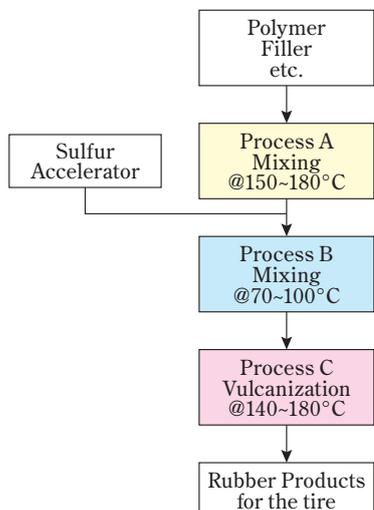


Fig. 8 Processing steps

100/200を工程Aで添加し測定した、省燃費性能に関係するゴム物性を示した。(なお、省燃費性能のラボ評価指標としては、動的粘弾性特性 (tanδ@60°C) を用い、この値が小さいほど、省燃費性能が優れることを示す。) SUMILINK®100/200を一般的なNR/CB配合条件 (Table 2) に少量添加することで、燃費性能が大きく改善されることが分かった (Table 1)。架橋剤である硫黄の添加量を増加することでも省燃費性能自体は向上するが、架橋点が増加し硬度が上がるため、柔軟性が低下することが知られている。柔軟性が低下することにより、タイヤの変形が路面

Table 1 Effect of SUMILINK®100/200

	Control	SUMILINK®100	SUMILINK®200
tanδ@60°C	0.105	0.084	0.078

Table 2 Recipe

		phr
Process A		
NR	polymer	100
CB (N330)	filler	45
Zinc oxide	accelerator activator	5
Stearic acid	accelerator activator	3
6PPD	antioxidant	1
SUMILINK®100/200		1
Process B		
sulfur	vulcanizing agent	2
CBS	vulcanization accelerator	1

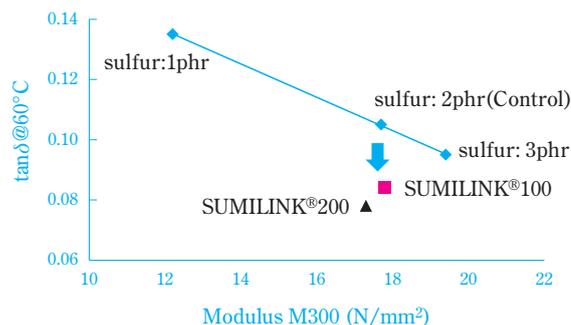


Fig. 9 Comparison with sulfur variate

の凹凸に追従できなくなるため、路面把握力の低下に繋がる。また、タイヤにかかる衝撃が吸収されず、そのまま車体に影響するため、乗り心地の悪化にも繋がる。しかしながら、SUMILINK®100/200は、硫黄増量とは異なり、硬度等他の特性への影響を及ぼすことなく、省燃費性能を向上させることが可能である点が大きな特徴である (Fig. 9)。

SUMILINK®100/200による省燃費性能向上が、コンセプト通り、CBの分散によるものかどうか確認すべく、SUMILINK®200を添加した系にて3D-TEM測定を実施した。Fig. 10において、同一色の部分がCBの凝集塊のひとつを表し、色が異なる部分は異なる凝集塊を表しており、凝集塊同士がある一定以上の距離を持って離れていることを示す。Controlでは凝集塊が比較的大きいのに対し、SUMILINK®200を添加した系では、凝集塊の一つ一つがcontrolより小さくなっていることが明らかとなった。この結果から、SUMILINK®200を添加することで、CBの凝集塊が崩れ、分散していることが示唆される。

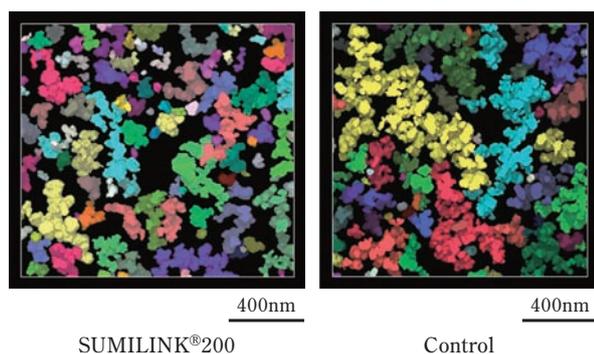


Fig. 10 3D-TEM

さらなるコンセプトの確認のため、SUMILINK®100/200を添加した系にて、体積抵抗値およびPayne効果についても測定および解析を行った。(なお、Payne効果とは、ゴムに歪を与えた際、充填剤間の相互作用が破壊される現象であり、この値が大きいと、充填剤間の結合が強い、つまり分散性が悪いことを示す。) その結果、体積抵抗値については、上昇が確認され、加硫ゴム中での導電体であるCBの分散性が向上していることが示唆された。また、Payne効果についてはその低減が確認されており、CB凝集塊同士の相互作用 (おもに分子間力) が低下し、CBの分散性が向上していることが示唆された。

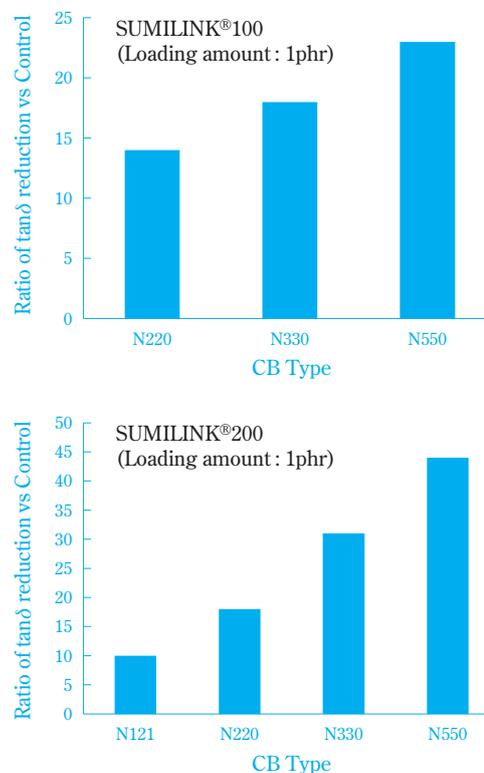
(2) CB種における効果

CBには様々な種類があり、トレッドには、粒径が小さく高補強性を有するCB (N121,N220)、路面に接し

Table 3 CB type used in tire components

	Tread	Belt	Sidewall
CB type	N121(20), N220(22)	N330(28)	N550(45)

() : CB mean particle size (nm)



Ratio of tanδ reduction vs Control

$$= 100 - \frac{\tan\delta@60^{\circ}\text{C} (\text{SUMILINK}^{\circledR})}{\tan\delta@60^{\circ}\text{C} (\text{Control})} \times 100$$

Fig. 11 Effect of SUMILINK®100/200 in CB type

ないサイドウォールには、粒径が大きく、低発熱性のCB (N550) が用いられるといったように、用途によって使い分けられている (Table 3)。そこで、各CB種におけるSUMILINK®100/200の効果を確認した。結果をFig. 11に示す。一般的に、CB製造時の処理条件の影響で、CB種によって、酸性官能基量が異なり、粒径が小さいCBは酸性官能基量が多く、粒径が大きいCBは、その数が少ないことが知られている⁸⁾。同添加量対比において、酸性官能基量の多い小粒径CBの方が、酸性官能基の少ない大粒径CBと比べ、省燃費性向上効果が小さくなる結果となった。CB表面の酸性官能基との反応を想定していたにも関わらず、酸性官能基量との相関性は見られなかった。

(3) 作用機構

CB分散の作用機序を明確にするために、ゴムの各混練工程におけるゴムコンパウンドのパウンドラバー量

とPayne効果の挙動を確認した。その結果をTable 4に示す。なお、バウンドラバーとは、CBに付着するポリマー成分のことであり、生ゴムが溶解するトルエンに不溶の成分である (Fig. 12)。CC剤種によって、効果の大きさは異なるものの、CC剤を添加した混練工程 (Fig. 8, Process A) において、Payne効果の低減とバウンドラバーの増加が見られており、CBの分散にバウンドラバーが関与している可能性が示唆される。Fig. 13に示すように、CBは、混練時に分散状態となっているが、加硫時に再凝集しネットワークを形成することが提唱されている⁹⁾点、およびTable 4の結果を踏まえ、SUMILINK[®]200については、下記の作用機構を推定している (Fig. 14)。

Table 4 Behavior of bound rubber and Payne effect

	SUMILINK [®] 100	SUMILINK [®] 200
Bound rubber	increased	increased significantly
Payne effect of unvulcanized rubber	decreased slightly	decreased significantly
Payne effect of vulcanizates	decreased	decreased significantly

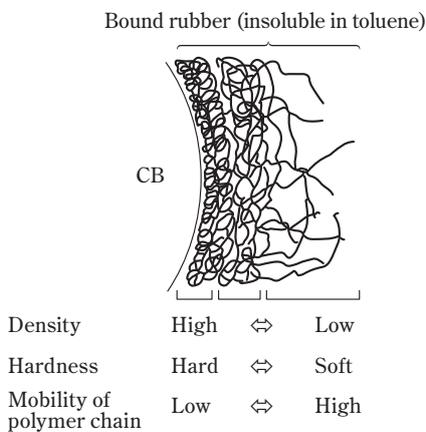


Fig. 12 Model of bound rubber

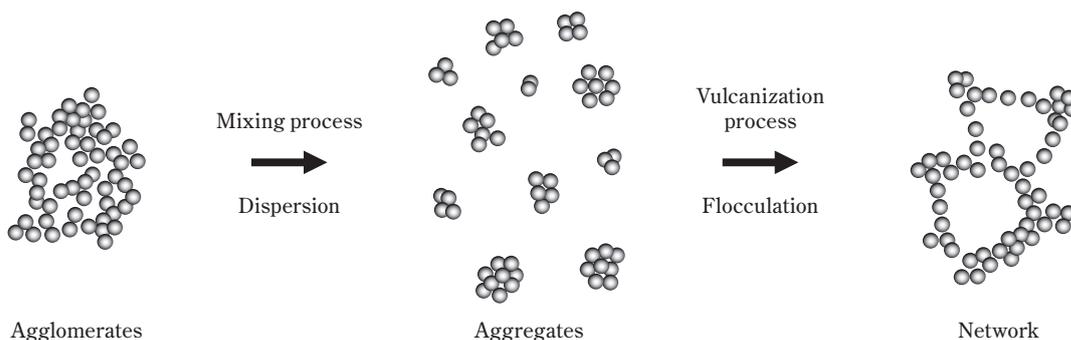


Fig. 13 Hypothesis of CB network

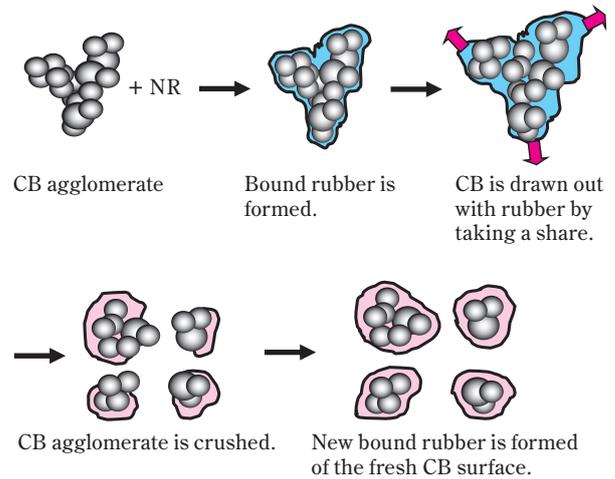


Fig. 14 Hypothesis of CB dispersion effect by SUMILINK[®]

- (i) 混練工程 (Fig. 8, Process A) において、SUMILINK[®]200とNRおよびCBとが化学結合形成もしくは相互作用することにより、バウンドラバー形成が促進・増量される。
- (ii) ポリマーとバウンドラバーの絡み合いが増加し、ゴムコンパウンドにせん断がかかる際、ポリマーに引っ張られ、CBの凝集塊破壊が進行しやすくなる。
- (iii) 破壊されたCB凝集塊表面に新たなバウンドラバーが形成され、CB分散状態が維持される。
- (iv) 増加したバウンドラバーが、加硫工程 (Fig. 8, Process C) でのCBの再凝集を抑制することにより、加硫後においてもCBの分散状態が維持され、結果として省燃費性能を有するゴムコンパウンドとなる。

なお、(2) のCB種における効果の結果を上記の推定作用機構に基づいて再度考察すると、大粒径CBは、CB同士の凝集力が弱いため、加硫後も加硫前の分散状態を維持する。一方、凝集力の強い小粒径CBは、加硫時にバウンドラバーの形成されていない箇所ではCB同士のネットワークを形成するため、CB分散効果が小さくなっている可能性があると考えられる。

一方、SUMILINK®100に関しては、未加硫ゴムにおけるバウンドラバー量の増加やPayne効果の低減が小さいものの、加硫後は、大きなCB分散効果を示している。このことから、加硫工程において、SUMILINK®200とは異なる機構で、CBネットワーク形成を抑制しCB分散効果を発現しているものと考えている。また、NRとの相互作用基が、S原子上におけるラジカル発生型であることから、硫黄（あるいは加硫促進剤）との複合体を経て、効果を発現しているものと推測している。

2. 低動倍率効果

NR/CB配合系は、タイヤだけではなく、防振ゴムにも広く適用されており、防振ゴムの要求特性としては、低動倍率、高減衰（高ヒステリシスロス）などが挙げられる。動倍率とは、動的ばね定数（Kd）と静的ばね定数（Ks）の比であり、式(1)に示す式において、動倍率が1に近づく、つまり周波数依存性が小さくなるほど、優れた防振特性であることを表す。動倍率改善の従来技術としては、CB減量、硫黄増量等が挙げられるが、それぞれ硬度が低下する、耐熱性が悪化する等の問題を抱えており、新しいアプローチが求められていた。

$$\text{Dynamic-to-static modulus ratio} = \frac{\text{Dynamic elastic modulus (High frequency)}}{\text{Static elastic modulus (Low frequency)}} \quad (1)$$

そこで、これまでのNR/CB配合系での検討にて、よい結果を与えたSUMILINK®100/200について、防振ゴム特性の評価を行った。その結果を、Table 5に示した。低ヒステリシスロスにはなるものの、高い動倍率改善効果を示した。従来技術とは異なり、硬さや耐熱性に対する悪影響も見られないことから、低動倍率化の新しい手段として有望であると考えられる。また、加硫系の配合に応じた、SUMILINK®100/200を使い分けについても検討を行った。Table 5に示したように、SUMILINK®100は、硫黄存在下にて大きなCB分散効果を発揮し、硫黄量が多い配合ではSUMILINK®100の方が大きな効果が得られた。一方、硫黄量が少ない配合では、SUMILINK®200の方が動倍率低下効果は大きいという結果であった。

Table 5 Effect on dynamic-to-static modulus ratio of SUMILINK®

sulfur/accelerator	Control	SUMILINK®100	SUMILINK®200
2/1	1.36	1.29	1.34
0.3/2	1.44	1.43	1.39

このように、加硫系の配合に応じて、SUMILINK®100/200を使い分けることにより、低動倍率効果を得ることができることも明らかとなった。

おわりに

以上、本稿にて述べてきたとおり、SUMILINK®100/200はNR/CB配合系の新しいCC剤としての機能を有し、今後、トラック・バス用タイヤや防振ゴム用途を中心にゴムの高性能化に貢献するものと期待される。また、CBを用いる他の分野への用途展開や、CBとCC剤の組み合わせによる既存技術の代替などへも展開したい。

年々、タイヤに求められる性能のレベルは高くなっており、より高度な技術が要求されるようになってきている。そのため、SUMILINK®100/200につづく、より高いCB分散効果を得られる添加剤の開発だけでなく、新しいアプローチによる省燃費化、高性能化技術を開発する必要があると考えており、今後もゴム製品の高性能化のニーズにこたえるべく、鋭意開発を進めていきたい。

引用文献

- 1) 一般社団法人日本自動車タイヤ協会, “転がり抵抗の低減の効果”, <http://www.jatma.or.jp/labeling/faq02.html> (参照2016/5/11).
- 2) 富永 哲雄, “平成19年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書, 課題番号: 2007B1942”, https://support.spring8.or.jp/Report_JSJR/PDF_JSJR_19B/2007B1942.pdf (参照2016/5/11).
- 3) 一般社団法人日本自動車タイヤ協会, “ラベリング制度とは”, <http://www.jatma.or.jp/labeling/outline.html> (参照2016/5/11).
- 4) L. H. Howland, US2315855 (1943).
- 5) L. A. Walker, J. J. D'amico and D. D. Mullins, *J. Org. Chem.*, **27**, 2767 (1962).
- 6) T. Yamaguchi, I. Kurimoto, H. Nagasaki and T. Okita, *Rubber World*, Feb., 30 (1989).
- 7) L. A. Walker and J. E. Kerwood, *Rubber Age*, **90**, 925 (1962).
- 8) カーボンブラック協会, “カーボンブラック便覧 第3版”, (1995).
- 9) A. I. Medalia, *Rubber Chemistry and Technology*, **59**, 432 (1986).

PROFILE



上北 泰生
Yasuo UEKITA

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主任研究員



井山 浩暢
Hironobu IYAMA

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員
(現職：合成ゴム事業部 ラバーケミカル部長)



渡邊 要介
Yousuke WATANABE

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員



オズトゥルク オルハン
Orhan OZTURK

住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員
(現所属：化成事業部)