自動車の性能向上要求は厳しくかつとどまるところがない。われわれはこの諸要求に応えるべく先に高耐久性・高信頼性耐油ゴムである水素化ニトリルゴムを開発し、またタイヤにおいても粘弾性論的に困難視されていた高ウェットスキッド抵抗～低転動抵抗を両立させた、いわゆる低燃費タイヤ材料としてビニル含量70%の高ビニルポリブタジエンゴムを開発してきた。しかし最近においてはこれら要求はさらに高度化とともに、低燃費性をはじめとして、制動性、耐久性、耐摩耗性、低騒音性、低振動性、操縦安定性のほかオールシーズン性なども加わりますます多様化してきている。そこでこれら諸性能をでき得る限り満足する、より高度なゴム材料の開発をめざした。ポリマーの開発には新しいモノマーを導入する方法のほか、ポリマー中のモノマー成分を大きく変化させないで、ポリマー自身を変化（分子量、立体規則性、ミクロ構造など）、化学変性、複合化する方法が考えられるが、われわれはポリマー～フィラー間の相互作用をより大きくすることに着目し、ポリマー分子末端化学変性の方法を追究した。まず製法としてはLi触媒によるアニオンリビング重合の反応末期に変性剤を添加し、メタノールで重合を停止し、凝固、乾燥して変性ゴムを得る方法を用い、変性剤を種々探索した結果、重合体分子末端をLiに代わって変性剤が付加した構造とするために変性剤はカルボニル基をもち、かつカーボンブラック(CB)表面の含酸素化合物と結合しやすくするために陽イオン基を生じる構造をもった変性剤が最もポリマー変性効果が大きいことを確認した(アミノベンゾフェノン類、*N*-アルキルラクタム類)。得られた末端変性ゴムはCB配合においてすぐれた特徴を示した。1) 反発弾性が著しく向上する(変性度60%で60°C反発弾性が12%向上する)。2) -10°Cでの硬度が低下する(変性度60%で4ポイント下る)。3) 防振ゴム特性が向上する。

次に変性ゴムが上に述べたようなすぐれた性質を示す機構の解明を行い次のような結論に到達した。1) ポリマー～フィラーの強固な結合: CBへのポリマー吸着量は末端変性ゴムの方がかなり大きい(0.025→0.036 g・g⁻¹)。CBへの変性剤の結合反応の機構については、現在進めている実験によりイミニウムイオン(>N=)が関与していると考えている。2) ゴム中におけるCBの分散性の向上: 加硫ゴム中の分散CB粒子の大きさを凝集CB中の基本粒子の数として測定

図1 動的せん断弾性率の動的ひずみ率依存性

した結果、未変性SBRは300個であるのに対して、末端変性SBRは40個であり、末端官能基とCB表面が強固に結合することにより、CBは細かくゴム中に分散していることを示した。3) 動的せん断弾性率の低下: 変性ゴムは低ひずみ領域において動的弾性率の著しい低下を示している(図)。これは混練時間を長くし、また混練を強くすることによりCBの分散をよくし、その結果、動的弾性率が低下することを示したPayneの実験結果²⁾と同じことを意味している。以上1)～3)を総合して、変性ゴムは末端においてCB表面と強固に結合し、これによりCBの高次凝集構造の形成を妨害し、ゴム中でのCBの分散を大きく向上し、この結果、低ひずみ領域の動的せん断弾性率を低下させ、これが反発弾性の著しい向上をもたらしているという機構を確認した。上記2)、3)の向上も同じ原因によると考える。

以上の結果、分子末端化学変性ゴムは高反発弾性を特徴としたウェットスキッド抵抗～転動抵抗バランスのさらにすぐれた高性能低燃費タイヤ材料として広く実用され、また低温硬度の低下を特徴とした氷上スキッド抵抗性にすぐれたオールシーズンタイヤとして、さらに減衰効果を落さずに、低い動的バネ定数をもったすぐれた防振ゴムとして新しい用途が開かれつつあり、現在10,000 t・y⁻¹以上の使用が続けられている。

文 献

- 1) 永田伸夫, 小島拓士, 渡辺浩志, 上田明男, 吉岡 明: *Rubb. Chem. & Tech.*, **60**, 837 (1987)
- 2) A.R. Payne: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2273 (1965)

吉岡 明 Akira Yoshioka (日本ゼオン(株)・代表取締役副会長, 専門=高分子合成, ラテックス)