

充てん剤補強加硫ゴムの引裂き物性に及ぼす時間、温度の影響*

鮑力民^{*1}, 桜井正幸^{*1}, 鎌恵介^{*2}
網野直也^{*3}, 三橋健八^{*4}Effects of Time and Temperature on Tear Strength
of Filler Reinforced Rubber VulcanizatesLimin BAO^{*5}, Masayuki SAKURAI, Keisuke YARI,
Naoya AMINO and Kenhachi MITSUHASHI^{*5} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,
3-15-1 Tokida, Ueda-shi, Nagano, 386-8567 Japan

An experimental study of tear strength of styrene-butadiene rubber (SBR) filled with various concentrations of HAF carbon black has been carried out. A trouser-leg tear test was used to determine tear strength. We focus attention with tearing initiation strength and the associated elongation ratio. The effects of temperature and tearing speed on the initiation of the tear properties were investigated. The values of tearing initiation strength obtained at every temperature and every tearing speeds for a kind of samples were found to be approximately proportional to the associated elongation ratios. As results of trying superposition for tear strength at initiation of rubber, time-temperature superposition principle of tearing initiation properties was found to be effective.

Key Words: Tearing Properties of Reinforced Rubber, Tear Strength at Initiation, Time-Temperature Superposition Principle

1. 緒言

引裂きは、ゴム製品の使用中に起こる主な破壊現象の一つであり、それが起こりやすいかどうかは、工業上非常に重視されている。加硫ゴムの引裂き破壊現象の解明は、大伸長による破壊より、破れやクラックによる裂けのほうが生じやすいという実用上の事情だけではなく、さまざまな破壊や摩耗現象に、引裂きと類似の裂け目の成長過程が含まれるという、物性研究上の理由からも重要である⁽¹⁾。ゴムの摩耗は、ゴムが硬い表面の凸凹に接触するとき、接触面でゴムが局所変形し、その結果裂けを生じ引きちぎられるという、微視的規模で引裂きと類似していることが報告されている⁽²⁾。

引裂き現象は弾性率、硬度、引張強度、振動的性質など多くの物性との関連も深く、構造(原料ゴム、結晶子や充てん剤やゲル塊の形状や分散状態、弱点の分布など)に敏感であり、試料の形状や引裂き方式にも大

きく左右される。引裂きの研究はThomas⁽³⁾らによる長年にわたる基礎研究から、多くの成果が得られている。しかしその本質も物性的には不明な点が多く、特に加硫ゴムの引裂き物性についての時間、温度依存性は、ほとんど明らかにされていない。

本研究ではトラウザー形試験片による引裂き試験において、図1に示した曲線における引裂き開始する点に着目し、そのときの引裂き力を用いて求められる引裂き強さを、引裂き開始強さとして次式のように定義した。

$$T_i = F_i/t \dots \dots \dots (1)$$

T_i は引裂き開始強さ、 F_i は引裂き開始時の引裂き力、 t は試験片の厚さである。また、そのときの伸度を引裂き開始伸度(a_i)とする。この引裂き開始強さについて、補強充てん剤配合量、時間、温度の影響などを実験的に調べ、引裂き物性の本質や時間-温度換算則が成立するかについて考察した。

2. 実験および試料

2.1 試料 主に自動車用タイヤに使用されているスチレン-ブタジエンゴム(SBR)に対して、補強充てん剤であるカーボンブラック(HAF)を段階的に増やした、5種類の試料を用いて実験を行った。その配

* 原稿受付 2006年5月24日。

^{*1} 正員, 信州大学繊維学部(☎ 386-8567 上田市常田 3-15-1)。^{*2} 信州大学大学院工学系研究科。^{*3} 横浜ゴム(株)(☎ 254-0047 平塚市追分 2-1)。^{*4} 日本規格協会(☎ 107-8440 東京都港区赤坂 4-1-24)。

E-mail: baolimi@shinshu-u.ac.jp

合内容を表 1 に示す。

2・2 引裂き試験 JIS K 6252 に従い、(株)島津製作所製オートグラフ(AG 20 kN)を用いて、下記の条件で行った。試験片は図 2 に示すようにトラウザー形試験片を使用した。

引張速度：20 mm/min, 50 mm/min, 100 mm/min
250 mm/min, 500 mm/min

試験温度：25°C, 40°C, 55°C, 70°C, 85°C

引裂き試験から得られる波状曲線からは、引裂き開始点がわからないため、(株)ソニー製デジタルビデオカメラ(DCR-VX 700)を用いて試験時の試片を撮影し、それをコンピュータに取り込み、画像から判断

Table 1 Composition of compounds used parts by weight (PHR)

Sample	FL-1	FL-2	FL-3	FL-4	FL-5
SBR1712	137.50	137.50	137.50	137.50	137.50
HAF Black	0.00	30.00	50.00	70.00	90.00
ZnO	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Stearic acid	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
6PPD	2.40	2.40	2.40	2.40	2.40
Process oil	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
Sulfur	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
CBS	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38
TOTAL	149.53	179.53	199.53	219.53	239.53

SBR1712: ZEON CO. Ltd. Bound styrene 23.5wt%

HAF Black : CABOT JAPAN K. K. Carbon Black N339

6PPD : *N*-1, 3-Dimethylbutyl-*N'*-phenyl-paraphenylene-diamine

CBS : *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide

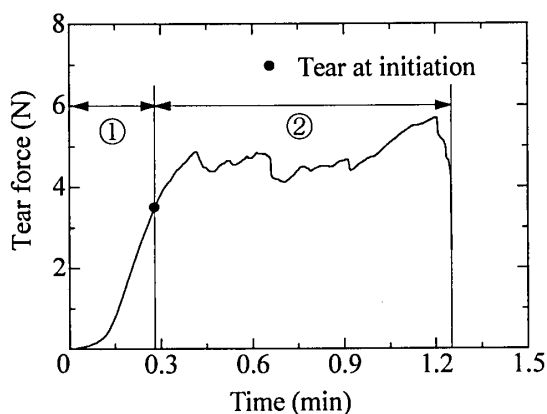


Fig. 1 Typical tear testing curve

した。それより引裂き開始時の引裂力や伸度を測定し、式(1)の引裂き開始強さと引裂き開始伸度を求めた。引裂き開始する点を測定する場合、まず引裂き開始をどのように判断するかが重要となる。引裂き開始を見極める方法として、クラック先端部分に引いた左右の線(裏表になる)が離れるときを主な基準とし、このときを本研究でいう引裂き開始点としている。伸度(a)に関しては、次式で表すことができる。

$$a = L/l \quad \dots\dots\dots (2)$$

l は試料の初期長さで、 L は伸長後の長さである。

クラック先端付近の伸度 a_p と試料全体の伸度 a_{all} を計測できるように、試験片にあらかじめ、クラック先端(O)からの距離が 2 mm(A), 4 mm(B), 6 mm(C), 20 mm(D)の位置に標線を付し、その移動量から 2, 4, 6, 20 mm 地点の伸度を求めた。クラック先端からの距離と各地点の伸度をプロットし、クラック先端からの距離 2 mm(線 A)に外挿した伸度を a_p とした。また、クラック先端からの距離 20 mm(線 D)の伸度を a_{all} とした。引裂き開始時の伸度 a_i としては、 a_p , a_{all} を含め四つの伸度が決まる。図 3 にデジタルビデオカメラによる試験のようすを示す。

2・3 動的粘弾性試験 ゴム材料の動的粘弾性特性と引裂き物性との関係を調べるため、動的粘弾性装

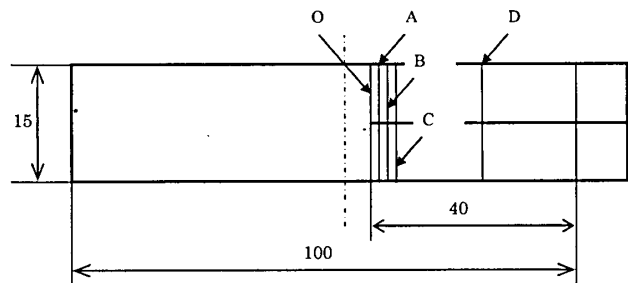


Fig. 2 Test piece of tear testing

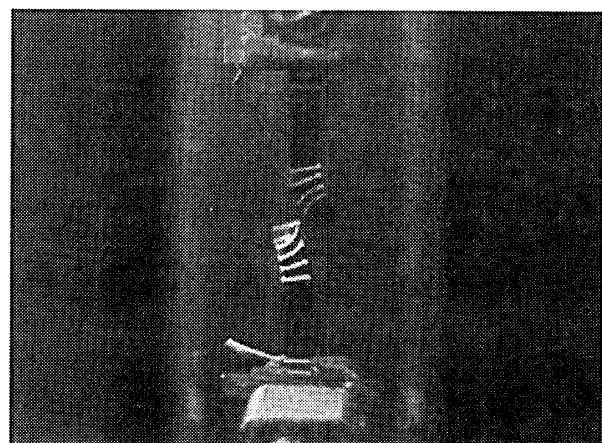
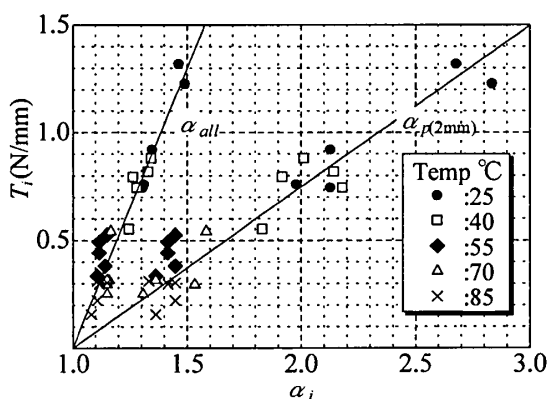


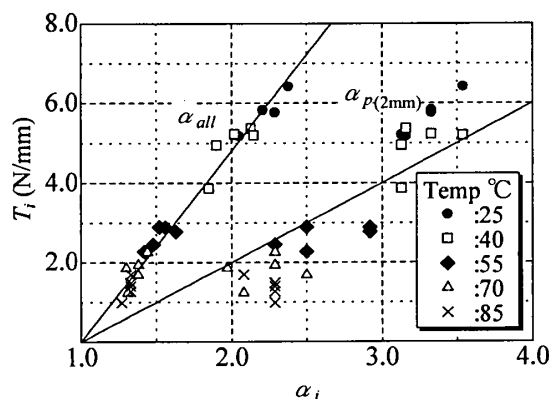
Fig. 3 Photo of tear testing

置 [東洋精機(株)製粘弾性スペクトロメータ] を利用して、動的粘弾性試験を行い、貯蔵弾性率 E' および動的損失 $\tan\delta$ を初期伸長率 10%, 動的伸長率 $\pm 2\%$, 周波数 20 Hz, 温度 0, 20, 60°C の試験条件で求めた。

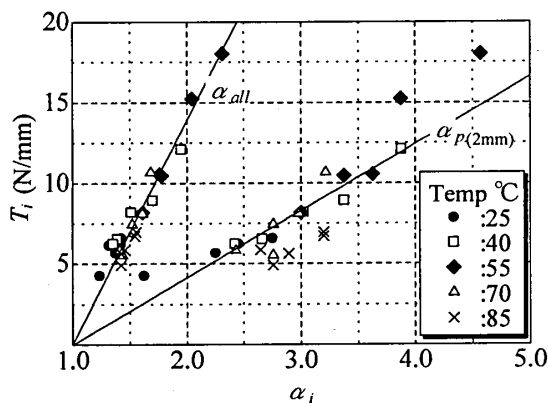
また、ゴム材料の硬さと引裂き物性との関係調べるため、JIS K 6301 に従って、ゴム硬さ試験器 [(株)島津製作所製, 200 形] を利用して、ゴム材料の硬さを求めた。



(a) Carbon black 0 PHR (FL-1)



(b) Carbon black 30 PHR (FL-2)



(c) Carbon black 90 PHR (FL-5)

Fig. 4 Relation between elongation at tear initiation and tear strength at initiation

3. 実験結果および考察

3.1 引裂き開始強さと引裂き開始伸度の関係

図 4 に全試験条件(引張速度と実験温度)における、引裂き開始強さ (T_i) と引裂き開始伸度の関係の例を示す。 α_i が α_p , α_{all} の場合である。 図 4(a) は Sample FL-1 の場合で、Carbon black 量が 0 PHR である。 図 4(b) は Sample FL-2 の場合で、Carbon black 量が 30 PHR である。 図 4(c) は Sample FL-5 の場合で、Carbon black 量が 90 PHR である。 各図に同温度の点は 5 個あり、それは引張速度の影響で、引張速度が高くなると T_i と α_i は高くなる傾向を示している。 また、実験温度が高くなると、 T_i と α_i は低くなる。 これらよりバラツキはあるが、引裂き開始強さと引裂き開始伸度の間には相関があり、特に試験全体の伸度 α_{all} に対して次式で表すことができる。

$$T_i = E_a \alpha_{all} \dots\dots\dots (3)$$

E_a は図 4 より最小二乗法で求めた。 図 4 に示したように、係数 E_a は測定条件(温度、速度)によらない、引裂き開始を特性づける物性値といえるので、ここで、引裂き開始物性値とする。 この引裂き開始物性値より、引裂き開始の予測が可能となると同時に、速度や温度を変えても同じ直線上にのるということは、引裂き開始強さや引裂き開始伸度について、速度(時間尺度)を変えることと温度を変えることは等価であるといえる。 また今回使用した試料すべてについて、この関係が成立した。 一方バラツキはあるが、クラック先端の伸度 α_p に対しても同じことがいえると予想される。 α_p は α_{all} よりも大きく、クラック先端では応力集中していることを示している。

3.2 引裂き開始物性値 (E_a) と諸因子の関連性

図 5 に引裂き開始物性値と 0, 20, 60°C における各試料の、スプリング式硬さ試験機 A 形(JIS K 6301)による硬度の関係を示す。 これより引裂き開始物性値と硬度は相関があり、硬度が高いほど、引裂き開始物性値は大きくなる。 これは引裂き開始(破壊)を硬度という非破壊測定から、ある程度予測することが可能だと考える。

図 6 と図 7 に引裂き開始物性値 E_a と貯蔵弾性率 E' , 動的損失 $\tan\delta$ の関係を示す。 これより引裂き開始物性値と貯蔵弾性率は相関があり、次の一次式で表すことができる。

$$E_a = pE' + q \dots\dots\dots (4)$$

p, q は係数である。

図 7 に示したように、引裂き開始物性値 E_a と動的損失 $\tan\delta$ はかなりの相関があり、 $\tan\delta$ が高いほど、

引裂き開始物性値 E_a は大きくなる。これらは、引裂き開始が粘弾性試験という非破壊測定から予測することが、可能となるという意味で重要である。また E' と $\tan \delta$ は、ゴムのヒステリシス摩擦にも影響する量であるから⁽⁴⁾⁽⁵⁾、摩擦にも起因する摩耗現象に引裂き現象の過程が含まれるということを、物性的に説明する根拠となりうるということが期待される。さらに E_a は比重、硬度とも相関があり、破壊や摩耗の本質を知るための、重要な物性値の一つであると考えられる。

3.3 引裂き開始強さに対する充てん材, 温度の影響 図8に、引裂き開始強さと補強充てん剤配合量 (PHR) の関係の一例を示す。試験速度が 100 mm/min で、引裂き試験の温度は 25, 55, 85°C である。図8に示したように、引裂き開始強さは補強充てん剤配合量に対して、山を持つ曲線になる。低温 (25°C) については、補強充てん剤配合量が 50 PHR から 70 PHR 付近にピークを持つ。高温になるとピークの位置が一定でなくなり、温度変化によって、山のピークが移動するものと推測される。高温状態は、補強充てん剤配

合量と引裂き開始強さの関係に対して、複雑な影響を与えていると考えられる。補強ゴムの強度は補強充てん剤量によりピークがあることが、報告⁽²⁾されている。引裂き開始強さは補強ゴムの強度との相関性が大きい、同じメカニズムで解釈できるかの検討が必要である。

引裂き開始強さと温度・引張速度との関係を調べてみた。図9に引裂き開始強さと温度の関係の一例を示す。引張速度が 100 mm/min の場合である。補強していない試料が高温になるに従い、引裂き開始強さは減少している。補強充てん剤が多い試料では、55°C 付近でピークを持つようである。一般的に、補強ゴムの弾性率などが活性化エネルギーの関係で、温度変化によりピークがあることが報告⁽²⁾されているが、引裂き開始強さについても、それと関連していると考えている。その詳細はさらに検討する必要がある。また、補強充てん剤が増えると引裂き開始強さは増加するが、配合量 70 PHR 付近を超えると逆に減少することがわかる。さらに速度に関しては補強していない試料に

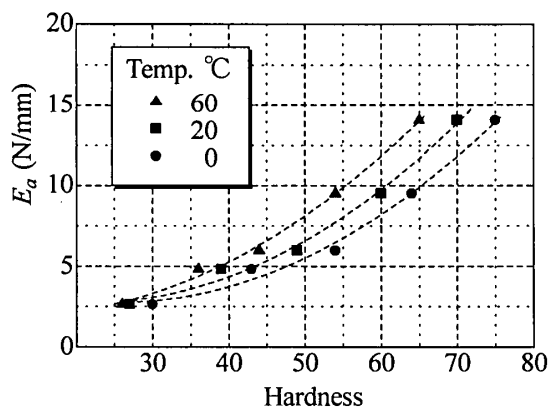


Fig. 5 Relation between E_a and hardness by the spring type hardness tester

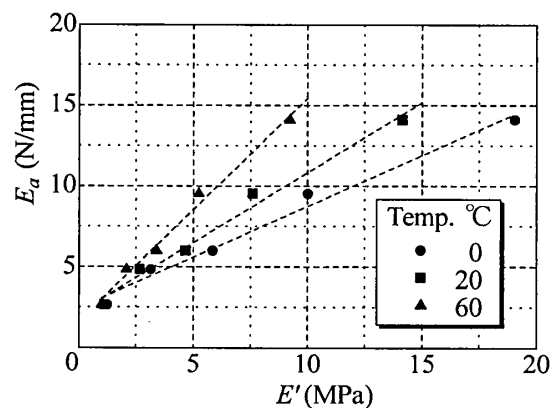


Fig. 6 Relation between E_a and tensile storage modulus E'

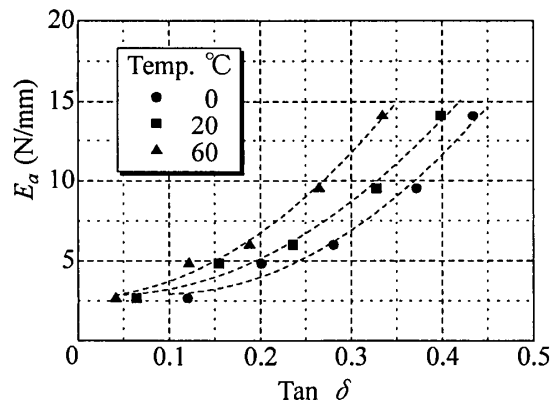


Fig. 7 Relation between E_a and tangent of the loss angle δ

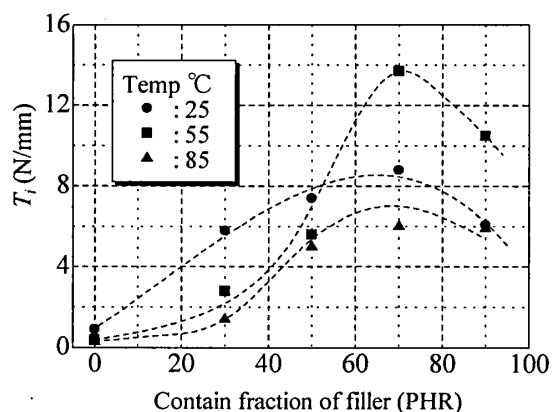


Fig. 8 Relation between tear strength at initiation and concentration of filler

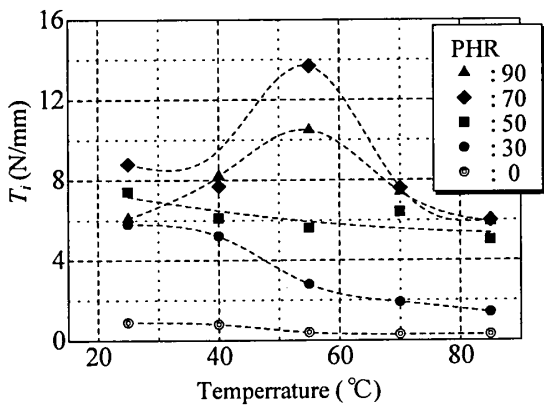
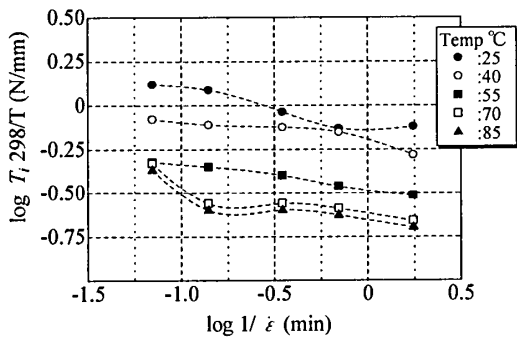
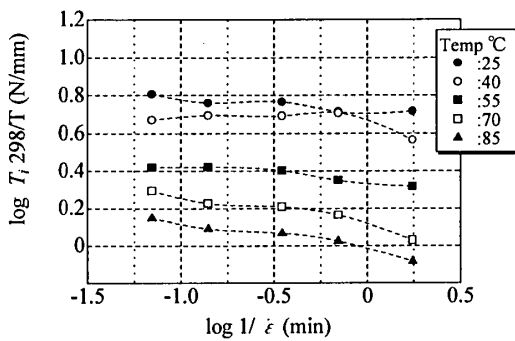


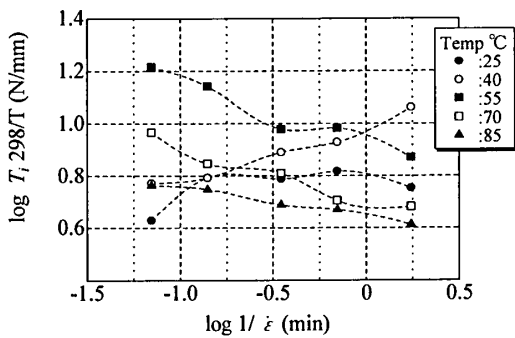
Fig. 9 Relation between tear strength at initiation and temperatures



(a) Carbon black 0 PHR (FL-1)



(b) Carbon black 30 PHR (FL-2)

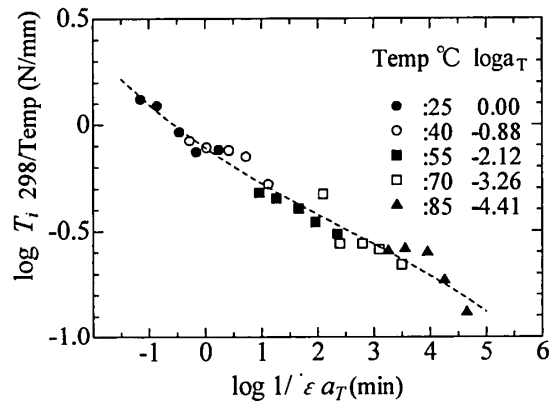


(c) Carbon black 90 PHR (FL-5)

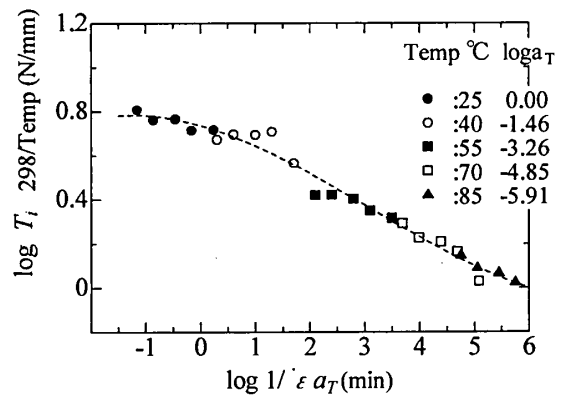
Fig. 10 Temperature-grouping time dependence

対して、高速になるに従い引裂き開始強さは増加していることが、認められた。

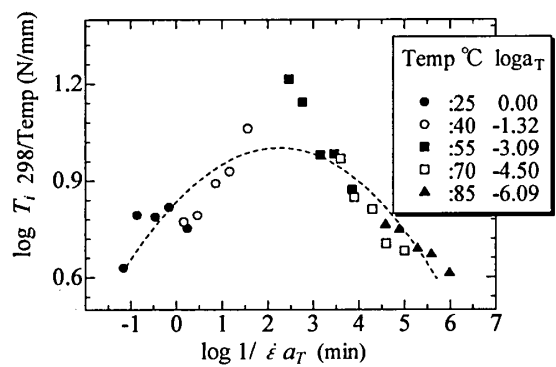
3・4 時間-温度換算則の適用性に関する考察 加硫ゴムの引裂き物性において、時間-温度換算則が成立するか、重ね合わせを行い検討した。図 10 に、引裂き開始強さとひずみ速度の逆数である時間の関係を、対数でプロットした例を示した。ゴム状弾性論によれ



(a) Carbon black 0 PHR (FL-1)



(b) Carbon black 30 PHR (FL-2)



(c) Carbon black 90 PHR (FL-5)

Fig. 11 Time-temperature composites curves of tear strength at initiation

ば応力は絶対温度に比例することから、通常時間-温度重ね合わせで行われているように⁽⁶⁾、各温度の引裂き開始強さ T_i に対して、 $(Temp_s/Temp)$ で温度補正を行っている。ここでは基準温度 ($Temp_s$) を 298 K としている。図 10(a) は Sample FL-1 の場合で、Carbon black 量が 0 PHR である。図 10(b) は Sample FL-2 の場合で、Carbon black 量が 30 PHR である。図 10(c) は Sample FL-5 の場合で、Carbon black 量が 90 PHR である。

図 11 は温度補正した引裂き開始強さと、ひずみ速度の逆数である時間の対数でプロットしたものを、基準温度 25°C として、そのデータの曲線に各温度の曲線を時間軸に沿い、平行移動により重ね合わせた合成曲線である。これよりバラツキはあるが、補強していない試料は右下がりの曲線、補強している試料は山を持つ 1 本の合成曲線が得られることがわかった。また重ね合わせから得られる移動因子 a_T は、時間-温度換算則のアレニウス形⁽⁷⁾ に従うようである。以上から、今回使用したすべての試料の引裂き開始強さに対して、時間-温度換算則が成立するといえる。ただし、時間-温度換算則で得られた重ね合わせ合成曲線の形状と、補強充てん剤・その配合量との関係のメカニズムについて、さらに検討する必要がある。

4. ま と め

充てん剤補強加硫ゴムの引裂き現象について、引裂き開始に着目し、引裂き開始物性値の補強充てん剤配合量、時間、温度の影響などを調べることで、引裂きの物性的意味や時間-温度換算則が成立するかを検討

した。その結果、引裂き開始物性値について、試験条件(温度、速度)によらない引裂き開始を特性づける特性値 E_a を見出すことができ、それより引裂き開始物性値の時間-温度等価性が予測された。さらに、それより得られる物性値がさまざまな因子と関係があることがわかった。また、実際に時間-温度重ね合わせを行うことで、加硫ゴムの引裂き物性についても、時間-温度換算則が成立することを示した。

本研究にご協力いただいた、ゴム関係の研究をされていた信州大学繊維学部繊維応用力学講座の歴代卒業生・修了生にお礼を申し上げる。

本研究は文部科学省科学研究費補助金 [COE 形成基礎研究費; 10 CE 2003 と (C) (2) 11555070-00] の補助を受けて行った。

文 献

- (1) Sato, Y. Break phenomenon of the viscoelastic materials such as rubber, *NIPPON GOMU KYOKAISHI* (in Japanese), Vol. 39, No. 9 (1966), pp. 83-91.
- (2) Urabe, N., *Property and processing of rubber*, Vol. 7 (1965), p. 268, CHIJIN SHOKN.
- (3) Thomas, A. G., Rupture of Rubber. VI. Further Experiments on the Tear Criterion, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 3, No. 8 (1960), 168-173.
- (4) Amino, N. et al., Studies on the friction mechanism of Sillica-filled and carbon black-filled SBRs, *NIPPON GOMU KYOKAISHI* (in Japanese), Vol. 74 (2001), pp. 110-115.
- (5) Moore, D. F., *The Friction and Lubrication of Elastomers*, (1972), p. 12, Pergamon Press.
- (6) Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, (1961), p. 345, Wiley, New York.
- (7) Nakagawa, T., *Rheology*, (1959), p. 605, Misuzu Con., Tokyo.