カーボンおよびシリカ配合SBRブレンドゴムの摩擦特性[†]

網野 直也^{*1}・内山 吉隆^{*2}・岩井 智昭^{*2}・前田 真人^{*2}

Studies on the Friction Mechanism of Silica-Filled and Carbon Black-Filled SBRs, Part 3. The Friction of Carbon Black-Filled and Silica-Filled SBR Blends

Naoya Amino, (Yokohama Rubber Co., Ltd., 2-1 Oiwake, Hiratsuka, Kanagawa 254-8601, Japan), Yoshitaka Uchiyama, Tomoaki Iwai, and Masato Maeda (Department of Mechanical Systems Engineering, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa, Ishikawa 920-8667, Japan)

Tire tread compounds usually consist of polymer blends. In this paper the friction for immiscible SBR blends which consist of two different SBRs having different glass transition temperatures of -51°C and -6°C are investigated. The effects of the blend ratio of these two SBRs and the added fillers such as carbon black and silica on the friction are also investigated. The friction forces are measured when rubber specimens are rubbed against dry or wet metal gauze. The friction force-sliding speed curves for the SBR blends are related to their storage modulus E' , loss tangent $\tan \delta$, contact area A and shear strength s .

The adhesion component of the friction for each SBR blend shows a peak at the sliding speed range examined. As the blend ratio of the SBR having higher T_g of -6°C is raised, the peak value is lowered and the peak shifts to lower sliding speed. The adhesion component of the friction for silica-filled SBR blends is higher than that of carbon black-filled SBR blends. These trends are also shown when rubber specimens are rubbed against the wet metal gauze. On the other hand, the hysteresis component of friction is raised when the blend ratio of the SBRs having higher T_g is increased.

(Received on June 22, 2001)

(Accepted on August 16, 2001)

Key Word : Friction, Adhesion, Hysteresis, Viscoelastic property, Silica-filled SBR, Carbon black-filled SBR, Polymer blend

1. 緒 言

前報¹⁾において、ガラス転移温度 T_g の異なる3種類のSBRと金網との摩擦試験を実施し、 T_g の違いによって摩擦の凝着の項とヒステリシスの項がそれぞれどのように変化するかを調べた。この結果、摩擦力 F は、接触面積 A 、ゴムのせん断強さ s 、貯蔵弾性率 E' 、損失正接 $\tan \delta$ により表すことができた。本報告では、 T_g の異なる相溶しない2種類のSBRをブレンドすることによって摩擦の凝着の項とヒステリシスの項がそれぞれどのように変化するかを調べた結果について報告する。

タイヤトレッド用ゴムでは、いくつかの性能を同時に満足させるために、複数のゴムをブレンドして使用する場合が多い。タイヤトレッドゴムの摩擦特性を調べるために、ゴム試料としてブレンドゴムを用いたいくつかの報告²⁻⁶⁾があり、また、ブレンドゴムの粘弾性特性と摩擦力を対比

させた報告⁷⁾⁸⁾もある。しかし、摩擦の凝着の項に注目した研究はほとんど報告されていない。

そこで、本研究では、乾燥面およびぬれ面において、異なる T_g をもつ2つのSBRを種々の割合でブレンドしたSBRブレンドゴムの摩擦力を、それぞれ凝着の項とヒステリシスの項にわけて考えることにより、ブレンドゴムの摩擦特性と粘弾性特性との関係について明らかにすることを目的とした。また、カーボンブラックを配合した時と、シリカを配合した時の効果についても合わせて検討した。

2. 実験装置および試料

摩擦力は、ピン-ディスク型摩擦試験機を用いて測定し、その概略図をFig.1に示した。この装置は、ピンホルダー①に取り付けたゴム試料とディスク③上に取り付けた金網②とを摩擦させる試験機であり、実験中に発生する摩擦力は、平行ばね⑥に取り付けたひずみゲージ⑤で測定した。ゴム試料は、厚さ2mm、底辺4mm角の柱状とし、あらかじめ耐水研摩紙cc#1500と摩擦し、当り出しを行った。

実験は、 23°C の室内で行い、試験片にかかる荷重は1.6Nとした。滑り速度は、0.1mm/sから200mm/sの範囲

[†]「シリカ配合およびカーボン配合SBRの摩擦機構に関する研究(第3報)」とする。

^{*1} 横浜ゴム㈱(〒254-8601 平塚市追分2-1)

^{*2} 金沢大学工学部(〒920-8667 金沢市小立野2-40-20)

Fig.1 A pin-on-disk type tribometer :
① rubber specimen attached to the specimen holder,
② metal gauze, ③ disk, ④ driving belt, ⑤ strain gauge,
⑥ parallel leaf spring, ⑦ dead weight, ⑧ speed-meter.

で変化させた。

相手面には、JIS G335に規定されたTW-Sで示されるステンレス鋼線製綾織金網の#250を使用した。ステンレス鋼線の線径は $40\mu\text{m}$ で、 25.4mm の間に250個の格子をもっている。金網は規則的な突起を有するために、摩擦のヒステリシスの項に対する考察が容易である。

Fig.2にステンレス金網とゴムとの接触状況を示した。

Fig.2 Contact of rubber on metal gauze

ゴムと金網の接触面は、短軸の曲率が $1/20\mu\text{m}^{-1}$ 、長軸の曲率が $1/60\mu\text{m}^{-1}$ の回転だ円体の表面と見なすこととした。また、突起間の距離は、鋼線に平行な方向で $102\mu\text{m}$ 、鋼線に対して 45° の方向で $143\mu\text{m}$ であり、摩擦軌道上の平均の突起間距離は、ほぼ $120\mu\text{m}$ となる。この金網上を滑るゴムの変形周波数 ω (Hz)は、ゴムの滑り速度を v (mm/s)とし、平均突起間距離 L (mm)を鋼線に平行な方向と 45° 方向の突起間距離の平均値としたとき、

$$\omega = v/L = 8.1v \tag{1}$$

と、書ける。

ぬれ面の測定は、このステンレス金網にシリコンオイルを塗布した状態で実施した。シリコンオイルは、東レダウコーニングシリコン社製SH200の動粘度が $1\text{mm}^2/\text{s}$ のものを使用した。シリコンオイルは定期的に塗布し、常に金網表面がぬれた状態を保つようにした。

粘弾性試験は、粘弾性スペクトロメーター(上島製作所(株)製)を用い、周波数および温度を変量して測定した。ゴム試料に1%の伸長ひずみを静的に与えた状態で $\pm 0.2\%$ の動ひずみを与えた。動ひずみの周波数を1Hzから90Hzまで5Hz間隔で変化させ、温度は -7°C から 48°C まで 5°C 間隔で測定した。得られた各測定温度の粘弾性の周波数分散を水平方向にシフトし、 23°C の曲線に重ね合わせることでマスターカーブを得た。このマスターカーブを粘弾性特性値とした。

ゴム試料としては、Table 1に示すように、 T_g が -51°C と -6°C の2種類のゴムSBR-1、SBR-2を用い、そのブレンド比率を0~100phrまで5水準に変量した。また、それぞれにカーボンあるいはシリカを配合した合計10種類のゴム試料を、摩擦試験、粘弾性試験に供した。

Fig.3(a) (b) (c)は、SBR-1とSBR-2とをそれぞれ75 : 25, 50 : 50, 25 : 75の比率でブレンドした無充てんゴムの透過型電子顕微鏡写真である。Fig.3(a)~(c)のいずれの

Table 1 Compound formulations (phr)

Specimen No.	1 100/0- Carbon	2 75/25- Carbon	3 50/50- Carbon	4 25/75- Carbon	5 0/100- Carbon	6 100/0- Silica	7 75/25- Silica	8 50/50- Silica	9 25/75- Silica	10 0/100- Silica
SBR-1 ($T_g = -51^\circ\text{C}$)	100	75	50	25		100	75	50	25	
SBR-2 ($T_g = -6^\circ\text{C}$)		25	50	75	100		25	50	75	100
N339 black	90	90	90	90	90					
Silica						90	90	90	90	90
Coupling agent *1						9	9	9	9	9
Diethylene glycol						6	6	6	6	6
ZnO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Anti oxidant *2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Process oil	50	50	50	50	50	60	60	60	60	60
Accelerator CZ *3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Accelerator DPG *4						0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sulfur	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

*1 Bis- (3-triethoxysilylpropyl) -tetrasulfide

*2 N-1,3-Dimethylbutyl-N'-paraphenylenediamine

*3 N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfeneamide

*4 1,3-Diphenyl guanidine

Fig.3 Morphology of unfilled SBR blends : (a) SBR-1 : SBR-2 = 75/25, (b) SBR-1 : SBR-2 = 50/50, (c) SBR-1 : SBR-2 = 25/75.

Fig.4 Variations in the friction force rubbed against the dry metal gauze with frequency or sliding speed : (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

写真においてもSBR-1とSBR-2が相溶しないことがわかる。ブレンド比率から、黒い相がSBR-1、白い相がSBR-2である。

3. 結 果

3.1 ブレンドゴムの乾燥面との摩擦

乾燥面におけるブレンドゴムの摩擦力 F_{dry} と滑り速度 v あるいは変形周波数 ω との関係を Fig.4(a) (b) に示した。Fig.4(a) (b) に示すように、乾燥面におけるブレンドゴムの摩擦力は、滑り速度あるいは変形周波数に対して1つのピークをもった。そのピークは、 T_g が高いSBR-2のブレンド比率を増やすことで低速度側に移動し、ピーク値が低下した。同一ポリマーに対するカーボン配合ゴムとシリカ配合ゴムの比較では、シリカ配合ゴムの方が、摩擦力が高い傾向が見られた。

3.2 ブレンドゴムのぬれ面との摩擦

ぬれ面におけるブレンドゴムの摩擦力 F_{wet} と滑り速度 v あるいは変形周波数 ω との関係を Fig.5(a) (b) に示した。ぬれ面におけるブレンドゴムの摩擦力も、滑り速度あるいは変形周波数に対して1つのピークをもつが、乾燥面の $F-v$ 特性のようにピーク位置やピーク値とブレンド比率との間に一定の傾向が見られなかった。また、乾燥面にお

Fig.5 Variations in the friction force rubbed against the wet metal gauze with frequency and sliding speed : (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

ける摩擦力に比べて試料間の差が小さかった。カーボン配合ゴムとシリカ配合ゴムの比較では、ぬれ面においてもシリカ配合ゴムのほうが、摩擦力が高い傾向が見られた。

Fig.6 Frequency dependence of storage modulus E' : (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

Fig.7 Frequency dependence of $\tan \delta$: (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

3.3 各種ブレンドゴムの物理的性質

23℃における各試料の貯蔵弾性率 E' の周波数依存性を Fig.6(a) (b) に示した。Fig.6(a) (b) に見られるように、SBR-2 のブレンド比率が増えるに従って、 E' が増加した。

同様に、23℃における各試料の損失正接 $\tan \delta$ の周波数依存性を Fig.7(a) (b) に示した。Fig.7(a) (b) に示すように、SBR-2 の試料および SBR-2 を含むブレンド試料では、実験を行った周波数の範囲に 1 つのピークが見られた。そのピークは、SBR-2 のブレンド比率を増やすことで低周波数側に移動し、また、ピーク値が増加した。

4. 考 察

4.1 摩擦の凝着の項とヒステリシスの項

前報¹⁾において、乾燥したステンレス金網とゴムの摩擦力を測定し、摩擦力 F は、凝着の項 F_A とヒステリシスの項 F_H の和によって表されると考え、接触面積 A 、ゴムのせん断強さ s 、 E' 、 $\tan \delta$ により次式で表されることを明らかにした。

$$F_A = As \quad (3)$$

$$F_H = kE'^{-1/3} \tan \delta \quad (4)$$

$$F = As + kE'^{-1/3} \tan \delta \quad (5)$$

定数 k の値は、式(5)を以下のように変形して、

$$\frac{F}{A} = s + \frac{kE'^{-1/3} \tan \delta}{A} \quad (6)$$

F/A と $E'^{-1/3} \tan \delta / A$ のプロットの勾配を求めれば良い。ここで、 F/A と $E'^{-1/3} \tan \delta / A$ が線形関係となるためには、 s の値が一定値でなければならない。そこで、 s の速度依存

Fig.8 Variations in the tensile strength with rate of elongation: (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

Fig.9 The relationship between F_{dry}/A and $E'^{-1/3} \tan \delta/A$

性を調べるために、引張強さの伸長速度依存性を測定し Fig.8(a)(b)に示した。引張試験では、JIS K6251に基づき、伸長速度を500mm/min(8.33mm/s)とし、伸長速度を変化させるかわりに、 -10°C から 100°C まで温度を変化させて測定を行った。その結果をFig.5, 6に示したマスターカーブを作成する際のシフトファクターに従って温度 23°C における伸長速度依存性に換算した。ゴムをブレンドしていない試料では、高速度側で引張強さが一定となった。一方、ブレンドゴムの引張強さは伸長速度に対してピークを持ち、引張強さが一定となる領域がなかった。そこで、SBR-2の試料の E' 、 $\tan \delta$ および乾燥面における摩擦係数 F_{dry} を用いて、 F_{dry}/A と $E'^{-1/3} \tan \delta/A$ とをプロットし、Fig.9に

Fig.10 The hysteresis component of friction as a function of frequency : (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

示した。 F_{dry}/A と $E'^{-1/3} \tan \delta/A$ は線形関係にあり、滑り速度が1mm/s以上に相当する範囲で、勾配 k は5であった。勾配 k の値が、前報¹⁾で得られた値($k=3$)と異なる理由は、前報では粘弾性試験を動ひずみ0.5%で測定したのに対し、本研究では周波数を変量した関係で動ひずみ0.2%で測定したためである。動ひずみが小さいほうがペイン効果⁹⁾により E' が大きくなり、それに伴って $\tan \delta$ が低下するために、 F_H が小さく見積もられる。その結果 F_H の係数 k は、前報¹⁾より大きな値となった。

4.2 ブレンドゴムの摩擦に及ぼす F_H の寄与

上記の結果から、式(4)の k の値を5とし、Fig.6とFig.7のデータを用いて、摩擦力のヒステリシスの項 F_H を計算しFig.10(a)(b)に示した。ヒステリシスの項が、金網の凹凸により変形するゴムのヒステリシスロスに起因するものであるならば、乾燥面上をゴムが滑る時のヒステリシスの項も、ぬれ面上をゴムが滑る時のヒステリシスの項もほぼ同じと考えられる。

Fig.10(a)(b)によれば、SBR-2のブレンド比率を増やすと、実験を行った滑り速度の範囲で F_H が増加した。特に高速度域で増加の幅が大きかった。シリカ配合ゴムとカーボン配合ゴムの比較では、低速度側ではシリカ配合ゴムの方が F_H が低く、高速度側ではほとんど差がなかった。

Fig.11 The adhesion component of friction rubbed against the dry metal gauze as a function of frequency : (a) carbon black-filled SBR blends, (b) silica-filled SBR blends.

4.3 ブレンドゴムの摩擦に及ぼす F_A の寄与

一方, 式(5)に従って, Fig.4およびFig.5に示した摩擦力 F_{dry} , F_{wet} からFig.10の F_H を引くことにより, 乾燥面およびぬれ面における摩擦の凝着の項 F_{Adry} , F_{Awet} を求め, Fig.11, 12に示した. Fig.11(a)はカーボン配合ゴム, Fig.11(b)はシリカ配合ゴムの F_{Adry} を示し, Fig.12(a)はカーボン配合ゴム, Fig.12(b)はシリカ配合ゴムの F_{Awet} を示している.

Fig.11(a) (b)に示すように, F_{Adry} は測定した滑り速度の範囲で1つのピークをもった. そのピークは, SBR-2のブレンド比率の増加とともに低速度側に移動し, ピーク値が低下した. また, シリカ配合ゴムのほうが, F_{Adry} のピークが高速度側に見られ, ピーク値が高かった.

Fig.12(a) (b)に示すように, F_{Awet} は測定した滑り速度の範囲で1つのピークをもち, そのピークはSBR-2のブレンド比率の増加とともに, 低速度側に移動した. シリカ配合ゴムは, カーボン配合ゴムに比べ F_{Awet} が高かった. また, F_{Adry} と比較すると, F_{Awet} は大幅に低い値を示した.

このように, 試料間の差は小さくなるものの, 摩擦の凝着の項は, ぬれ面においても乾燥面と同様の傾向が見られた. ぬれ面においては潤滑膜によってゴムと路面との接触が妨げられるが, 部分的に固体接触しており, 乾燥面と同

様に摩擦の凝着の項が寄与するものと考えられる. 試料間の差が小さくなるのは, 固体接触する面積が低下するためと考えられるが, 依然としてシリカ配合ゴムはカーボン配合ゴムに比べて F_{Awet} が高かった.

4.4 界面におけるせん断強さ

次に, 式(3)あるいは式(5)のせん断強さ s とFig.8に示した引張強さとの関係について考察する. せん断強さ s は, 式(5)を変形した次の式から求められる.

$$s = \frac{F}{A} - \frac{kE'^{-1/3} \tan \delta}{A} \quad (7)$$

式(7)から求めたせん断強さ s の滑り速度依存性をFig.13(a) (b)に示した. ブレンドしていないゴムの s は高速度側でほぼ一定の値となるが, ブレンドゴムの s は滑り速度に対して1つのピークをもった. この傾向は, Fig.8(a) (b)に示した引張強さの伸長速度依存性と類似している. また, Fig.13(a) (b)とFig.8(a) (b)は, 高速度側での各試料間の大小関係, 更に速度の減少に伴いその関係が逆転する様がほぼ一致している. このように, せん断強さ s と引張強さが類似の傾向を示した. したがって, 2種類のSBRをブレンドした場合でも, 凝着の項は, 接触面積 A とゴムの強度の積によって説明される.

Fig.12 The adhesion component of friction rubbed against the wet metal gauze as a function of frequency : (a)carbon black-filled SBR blends, (b)silica-filled SBR blends.

Fig.13 Variations in the shear strength with sliding speed : (a)carbon black-filled SBR blends, (b)silica-filled SBR blends.

5. 結 論

ガラス転移温度 T_g が -51°C と -6°C の互いに相溶しない2種類のSBRを、各種割合でブレンドしたカーボン配合ゴムおよびシリカ配合ゴムを用い、摩擦特性を調べた。金網と各種ブレンドゴムとの摩擦力と滑り速度の関係を乾燥状態およびぬれた状態で実験を行い、摩擦に及ぼすブレンドの効果や補強剤の影響について調べた結果、以下の結論を得た。

- 1) 乾燥面におけるブレンドゴムの摩擦力の凝着の項は、滑り速度に対して各々1つのピークをもち、そのピークは T_g の高いSBR-2のブレンド比率の増加に伴って低速度側に移動し、また、ピーク値が低下した。
- 2) ぬれ面と摩擦したブレンドゴムの摩擦の凝着の項は、潤滑膜の存在によってその値が低下し、試料間の差が小さくなるが、ブレンド比率による変化では乾燥面とほぼ同じ傾向が見られた。
- 3) 摩擦のヒステリシスの項は、 T_g が高いほうのSBRのブレンド比率の増大に伴い実験を行ったすべり速度の範囲で増加した。

- 4) シリカ配合ゴムはカーボン配合ゴムに比べ、摩擦の凝着の項のピーク値が高かった。一方、ヒステリシスの項は、低速度側ではシリカ配合ゴムのほうが低く、高速度側ではほとんど差がなかった。シリカ配合ゴムはカーボン配合ゴムに比べて凝着の項が高いため、実験を行ったすべり速度の範囲で摩擦力が高い値を示した。

参 考 文 献

- 1) 網野直也, 内山吉隆, 岩井智昭: 日ゴム協誌, **74**, 110(2001)
- 2) Ouyang, G. B., Tokita, N., Shieh, C.-H.: 143rd ACS Rubber Division Meeting, Denver, No.15(1993)
- 3) Veith, A. G.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 654(1996)
- 4) Nahmias, M., Serra, A.: *Rubber World.*, **218**, 38(1997)
- 5) Mouri, H., Akutagawa, K.: 153rd ACS Rubber Division Meeting, Indianapolis, No.19(1998)
- 6) Grosch, K., Heinz, M.: IRC2000 Rubber Conference, Helsinki, Finland(2000)
- 7) Hess, W. M., Klamp, W. K.: *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 390(1983)
- 8) Takino, H., Inada, S., Okazaki, T., Sakashita, T.: 136th ACS Rubber Division Meeting, Detroit, No.36(1989)
- 9) 秋山孝高: “カーボンブラック便覧(第3版)” カーボンブラック協会編(1995), p.448

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

(定価、会員価格はいずれも消費税別)

ゴ ム 用 語 辞 典

B 6 版 400 頁
(1997.10 発行)

定 価	4,500 円
会員価格	4,050 円
送 料	450 円

〔 ゴム産業に係わる技術用語、製品用語を幅広く収録したものです。収録用語約4,500語。 〕

- * お申込の場合は、必要事項(送付先住所、勤務先、氏名、電話番号など)をご記入のうえ、FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03(3401)4143