

2012B1852

BL14B2

タイヤで用いられるゴム/ブラス接着層中の Cu、Zn の化学状態解析 Analysis of Chemical States of Cu and Zn in Rubber/Brass Adhesion Layer Used in Tire

鹿久保 隆志、清水 克典、網野 直也
Takashi Kakubo, Katsunori Shimizu, Naoya Amino

横浜ゴム株式会社
THE YOKOHAMA RUBBER CO.,LTD.

タイヤ中のスチールコードとゴムを接着させることで強固な複合体となり耐久性が維持される。金属接着用ゴムには硫黄 S が多く含まれており、ゴム中の架橋およびゴムと金属の結合の役割をする。しかし、S と銅 Cu、亜鉛 Zn の反応や構造についての詳細は分かっていない。そこで、ゴム中に平均 10 μm 径のブラス（真鍮）粉末を練りこんだ後、加硫（加熱）処理して、加硫時間または老化条件ごとに Cu および Zn の化学状態を XAFS 測定にて解析した。加硫することでブラス表面において Cu の硫化反応が進行し、湿熱老化によりさらに化学状態が変化することが分かった。Zn については、存在比率が低くブラス粉末中の Zn も透過したと考えられるため、金属 Zn との明確な違いや接着前後の変化は把握できなかった。今回の測定により、金属接着ゴム中の Cu の化学状態を把握することができた。

キーワード： タイヤ、ゴム、接着、ブラス、銅、亜鉛、XAFS

背景と研究目的：

タイヤの耐久性向上に対して重要なことは、ゴムの耐劣化性を向上すること、タイヤの補強材として用いているスチールコードとゴムの接着を長期に安定化させ、接着破壊を起させないこと、が挙げられる。特に、車両走行中に接着破壊が生じた場合には、タイヤがバーストして重大事故に派生する危険性があるため、接着の長期安定化は極めて重要な課題である。タイヤ中にあるスチールコード表面にはブラス(Cu-Zn 合金)めっきが施してあり、ブラスとゴムがゴム中の硫黄 S を介して反応することで接着する。ブラス表面のゴム接着反応は数多く研究されてきたが、内容の多くは XPS や XRD による接着界面分析が主であった。Cu や Zn の化学状態、触媒作用を解明することができれば、より接着性を高めるための新たな配合手法が得られる。ゴム中に微量に存在する Cu や Zn の化学状態を解析するには SPing-8 において XAFS 測定することが非常に有効である。ゴム/金属接着における Cu および Zn の役割の把握のため、ゴムの熱処理（加硫）前後および老化前後のゴム中や金属接着層の Cu および Zn を解析することを目的とした。

実験：

ゴム試料をブラス板上に載せるとブラスの影響が強くなるため、接着層の観察モデルとして 10 μm のブラス粉末 (Cu/Zn=80/20) をゴム試料に配合した。モデルの対比として、10 mm 角×1 mm 厚のブラス板の上に 50 μm のゴムを乗せて 10 min 加硫した試料を測定した。ゴム試料には天然ゴムに酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤とコバルト塩が含まれる。170°C で 5、10 min 加硫して 2 mm のゴムシートとした。10 min 加硫したゴムシートを用いて、熱老化は 70°C で 2 週間行った。BL14B2 にて、透過法で XAFS 測定した。ブラス標準物質 (Cu/Zn=65/35) およびブラス板上の測定については蛍光法にて測定を行った。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena を用いた。標準物質として CuZn、ZnO、Zn の測定を透過法にて行った。標準物質と熱により化学変化した Cu 化合物と Zn 化合物の K 吸収端のピーク形状を比較することにより Cu および Zn の化学状態を解析した。Cu-K 吸収端は 8979 eV であるため、8656 – 9625 eV の範囲で測定を行った。Zn-K 吸収端は 9659 eV であるため、9336 – 11176 eV の範囲で測定を行った。

結果及び考察：

実験結果から以下のことが観察された。観察モデルの妥当性の検討のため、グラス粉末入りゴムおよびグラス板上にゴムを載せた時の Cu-K 吸収端の XAFS 測定を行った。グラスおよびグラス板上で 10 min 加硫した試料では加硫前後で XANES スペクトルに大きな違いは見られなかった (図 1)。下地にグラス板が存在すると蛍光法では反応物ではなくバルクの Cu の影響が反映される。そのため、界面情報がより強く現れると考えられるグラス粉末入り試料にて測定を行った。

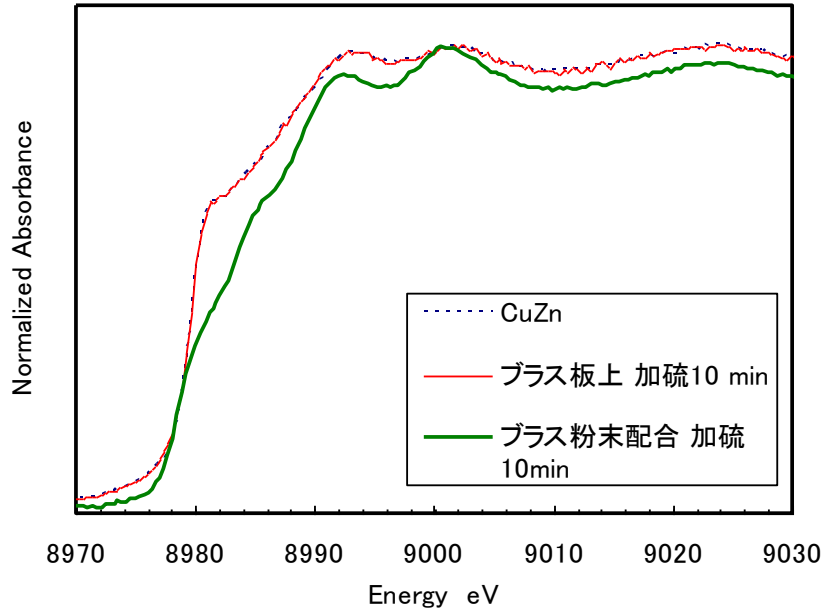


図 1 グラス粉末入りゴムまたはゴムグラス板上にゴムを載せたときの Cu-K 吸収端の XANES スペクトル

グラス粉末入りゴム中の加硫前後、熱老化後の Cu-K 吸収端の XANES スペクトルを図 2 に示す。加硫前はグラスの Cu と強度は異なるが同様のエネルギー帯 (8980, 8992, 9001, 9024 eV) に吸収が観測された。また、加硫後は Cu の主要なピーク (8980, 8992, 9024 eV) が低下して、8985 eV 付近に新たなピークが見られた。これらの傾向は加硫時間が変わっても、また熱老化後の試料でも同様であり、XANES スペクトルはいずれもほぼ同じ形となった。加硫時に Cu と反応が起こり、加硫時間を延ばしても、また熱老化しても Cu の環境は大きく変化しないことが分かった。加硫後に見られる 8985 eV 付近の吸収は、参考文献[1]より、 Cu_2S (8984 eV) による吸収と考えられる。このことから今回の 8985 eV の吸収はグラス表面にて Cu が硫化された Cu_2S であることが考えられる。

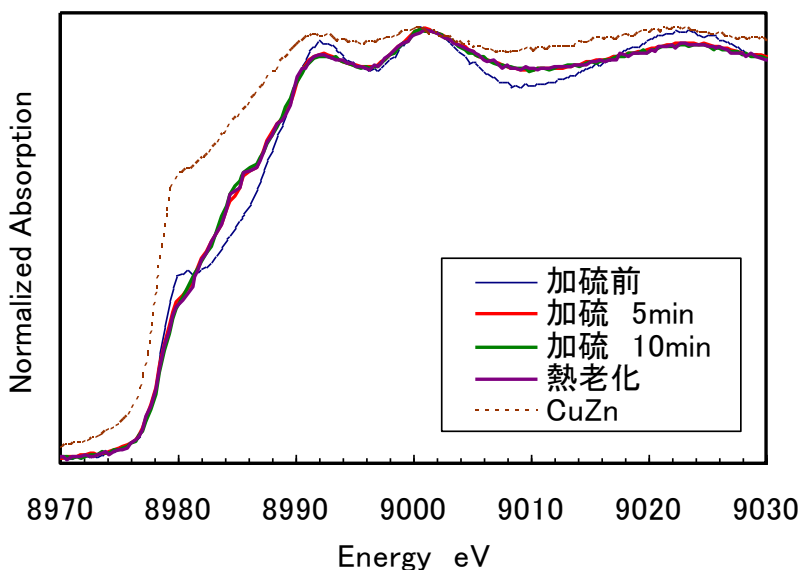


図 2 加硫前後、熱老化後の Cu-K 吸収端の XANES スペクトル

グラス粉末入りゴム中の加硫前後の Zn-K 吸収端の XANES スペクトルを図 3 に示す。グラス中の Zn は少量であったが、検出可能であった。ゴム配合には通常 ZnO が 10 phr 程度含まれるが、今回は XAFS 測定への Zn の影響を考慮して無配合とした。つまりグラス粉末中の Zn 成分が直接検出できていることになる。加硫前は 9670 eV と 9680 eV に吸収が見られた。9680 eV の吸収より、Zn ではなく ZnO の影響が見られた。加硫前後のスペクトルにおいて、9662 eV や 9668 eV あたりにやや変化が見られ、何らかの構造変化が生じていると考えられる。また、加硫前のピークはノイズが大きかったが、加硫後はノイズの小さい曲線になった。加硫前はグラス粉末中の Zn の検出感度は低かったが、加硫後は Zn のゴムへの溶出等により検出感度が良くなったのかもしれない。参考文献[2]の標準試料測定より 9662 eV の吸収は ZnS によると考えられる。通常、グラス表面は空気中では速やかに Zn が酸化されて ZnO が生成する。加硫後も接着層に ZnO が形成されたため、同様の吸収が検出されると推定した。

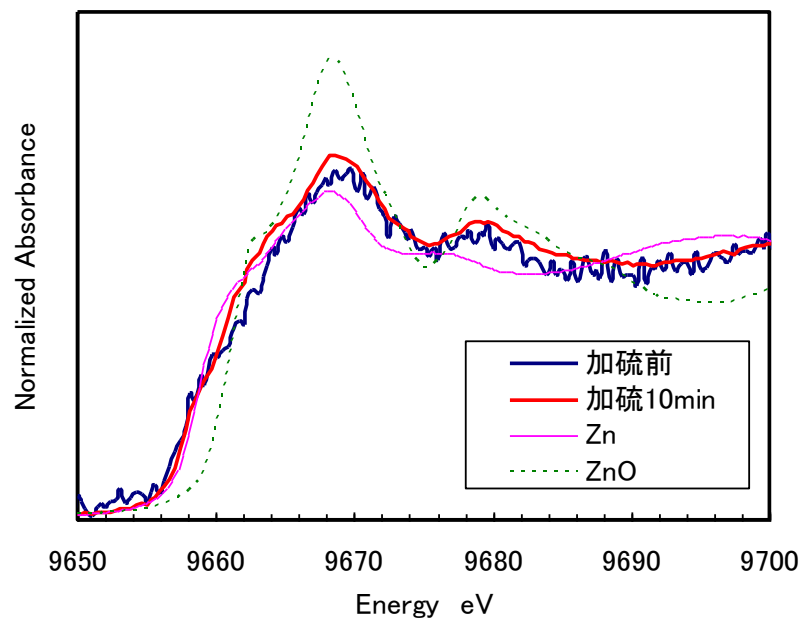


図 3 加硫前後、湿熱老化後の Zn-K 吸収端の XANES スペクトル

以上の結果から、グラス粉末を配合したゴムの XAFS 測定を行うことで加硫時の Cu、Zn の化学状態が観測でき、加硫時間ごとおよび老化後の状態変化を把握することができた。Cu や Zn は加硫によりそれぞれ硫化物を形成することが分かった。

まとめ：

SPring-8 における XAFS 測定により加硫前後および老化前後の Cu、Zn の化学状態を測定することができた。グラス板では Cu や Zn の硫化反応物の把握は難しかったが、グラス粉末をゴムに配合することで透過法にて硫化物を測定することができた。グラス粉末配合による XAFS 測定は有効な方法であった。グラス粉末をさらに小粒径化して混合すれば相対的に表面情報が強くなるため、Cu、Zn の化学状態がより詳細に把握できると考える。また、XAFS 測定において老化後の化学情報をさらに把握できれば、劣化を抑制するゴム配合手法に結びつくと考えられる。

参考文献：

- [1] 市野邦男、伊東純一、SPring-8 課題利用報告書 2006A : 2006A0160
- [2] 藤原茂樹ら、JFE 技報, 13, 65, (2006)

©JASRI

(Received: June 10, 2013; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)