

2011B1794

BL14B2

タイヤの耐久性向上のための黄銅/ゴムの接着結合様式の解析
— ゴム中の Co 塩の化学状態解析
**Analysis of the Adhesion Binding Style of Brass/Rubber
for Durable Improvement of the Tire**
— **Analysis of the Chemical State of Cobalt Salt in Rubber Compound**

清水 克典、鹿久保 隆志、網野 直也
Katsunori Shimizu, Takashi Kakubo, 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耐久性が維持される。金属接着用ゴムには有機酸コバルト (Co) 塩が含まれるが、ゴム中のコバルト (以下、Co) の化学的情報はこれまであまり知られていない。そこで、有機酸 Co 塩を配合したゴムを加硫 (加熱) 処理して、加硫時間ごとにゴム中の Co の化学状態を XAFS 測定にて解析した。加硫時間を変えることにより 170 °C では 3 min までに Co の酸化反応が進行し、それ以降は化学状態がほとんど変化しないことがわかった。今回の測定により、金属接着ゴム中の Co 塩の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、コバルト、XAFS、XANES、EXAFS

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破壊を起こさせないこと、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グラス (Cu-Zn 合金) めっきが施してあり、グ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^[1]。グ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^[2,3]。グラスとゴムの接着性向上には有機酸 Co 塩の添加が有効であるとされているが、Co の触媒作用はまだ明らかになっていない。Co 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の検討やレアメタルである Co に代わる触媒の探索が可能となる。ゴム中に微量に存在する Co 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。ゴムの熱処理 (加硫) 時における Co 塩の化学状態を把握することで、Co の解離状態及び再結合状態が観察でき、ゴム中に配合されている化合物との相互作用について議論ができる。また、加硫後の Co 塩の化学状態を観察することで加硫後のゴムの劣化メカニズムの把握を目指す。本実験ではゴム中や金属表面の Co 塩の変化を把握することを目的とする。

実験：

ゴム試料を 170 °C で 1, 3, 5, 10 min 加硫し、2 mm の加硫ゴムシートを得た。またグラスによる影響を調べるためグラス板上にゴムが 100 μm 程度の厚さになるよう加硫処理したサンプルを調製した。

ゴム試料には天然ゴムにカーボンブラック、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤とステアリン酸 Co 塩が含まれる。基準試料として加熱処理しない厚さ 2 mm のゴムシートも作製した。

モノクロ結晶面方位は Si(111)を用いて、蛍光法で XAFS 測定した。検出器は 19 素子 Ge 半導体検出器を使用した。スペクトル解析には Ifeffit の Athena を用いた。測定した Co 化合物を特定するため、Co、CoO、CoSO₄ を基準試料として透過法により測定した。標準物質と熱により化学変化した Co 化合物の Co-K 吸収端のピーク形状を比較することにより、ゴム中に存在する Co の化

学状態を解析した。

結果及び考察：

実験結果から以下のことが観察された。今回観察された Co-K 吸収端のピークは加硫時間 0 min から 3 min までのサンプルにおいて大きく変化した(図 1-a)。大幅なピーク変化は加硫時間 3 min までにほぼ収束していることから、加硫によるステアリン酸 Co の化学変化は加硫時間 3 min の間に行われることがわかった。ピーク位置の変化はあらかじめ測定した基準物質である CoO と Co₃O₄ のピーク位置との比較により加硫 0 min 及び 1 min のサンプルでは Co(II)、加硫時間 3 min 以降のサンプルでは Co(II, III)に変化していることが確認できた。これらの結果より、Co は加硫初期に酸化していることが推測された。プラス上にて加硫したゴムサンプルの Co-K 端 XAFS スペクトルを図 1-b に示す。ゴムシートのスペクトルと比べてノイズは多いが、傾向は一致していることから、プラスによる影響は顕著ではない。

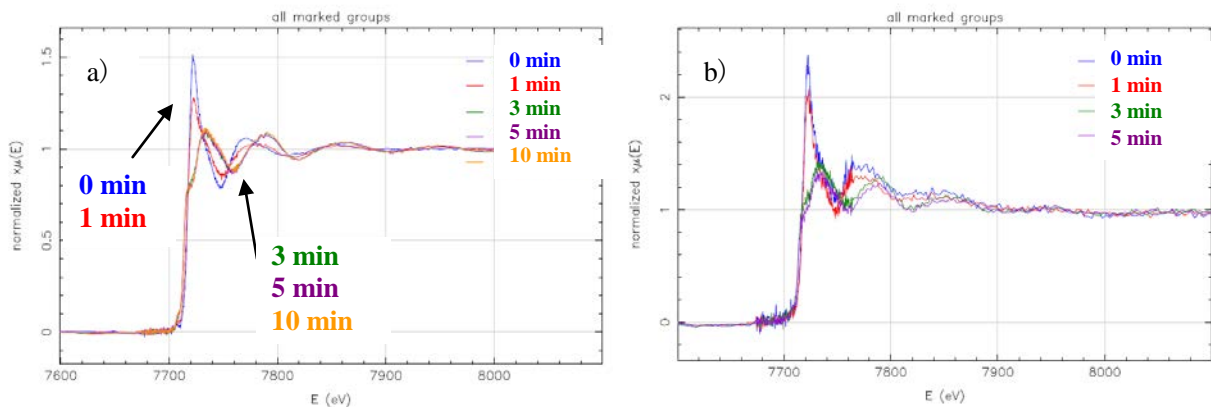


図 1. Co-K 端 XAFS スペクトル(a : ゴムシート b : プラス上に被覆したゴム)

図 1 に示した XAFS スペクトルの EXAFS 領域を波数変換した時の $k^3\chi(k)$ -XAFS スペクトルを図 2 に示す。10 Å⁻¹ 以降はノイズとみなし除去した。

図 2 で行った補正成分を基にフーリエ変換して、得た動径構造関数を図 3 に示す。

図 3 は Co 原子に隣接する化合物の原子間距離を示している。

図 1 と同様に加硫時間 3 min までにピーク変化が起こっていることが確認できた。加硫初期に Co に隣接する化合物の原子間距離がわずかに遠くなったことが確認された。プラス上にて加硫したゴムサンプルも同様の傾向が見られた。これまでゴム中の Co の化学状態解析は含有量が微量であったため特定が困難であったが、SPring-8 における XAFS 測定により加硫時間ごとの化学状態を特定することができた。

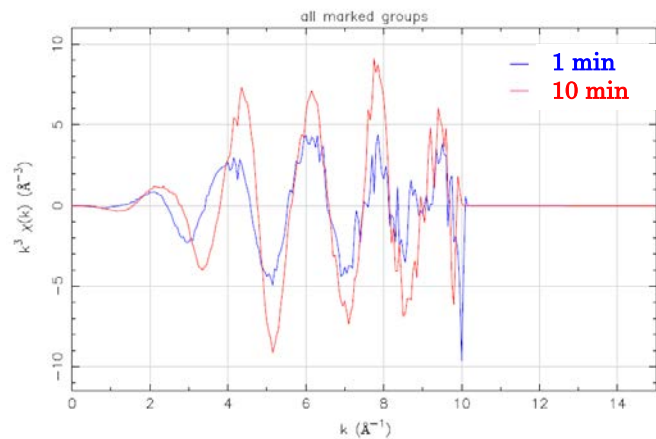


図 2. $k^3 \chi(k)$ -XAFS スペクトル

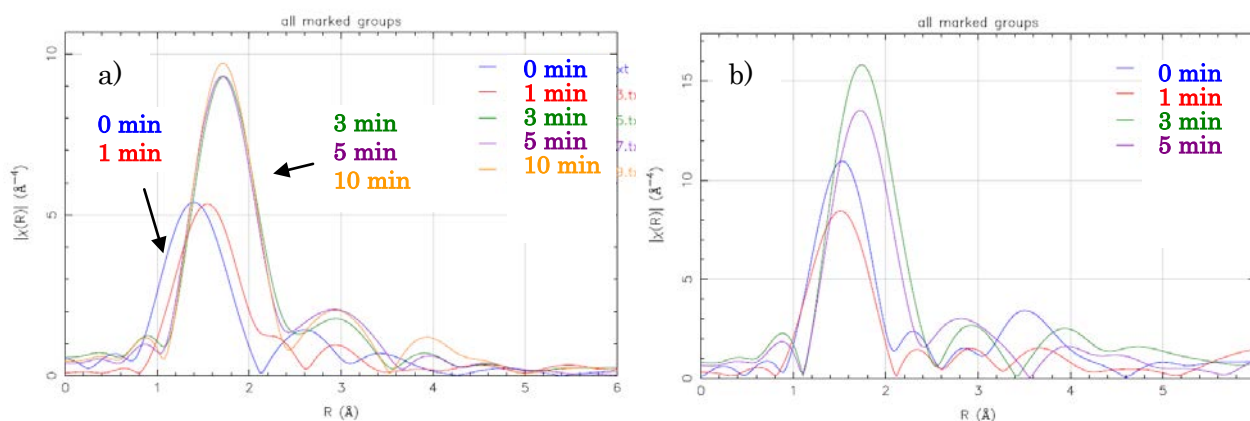


図3. EXAFS 領域より求めた Co 原子に隣接する化合物の動径構造関数
(a: ゴムシート b: プラス上に被覆したゴム)

今後の課題：

SPring-8 における XAFS 測定により、加硫初期にゴム中の Co の化学状態変化(酸化)が起こり、また隣接する化合物の距離が変化することが分かった。これらの結果より、加硫中においてステアリン酸 Co から Co が解離し、なんらかの元素と反応を起こすことで、硫化のプロモーターとして作用していると推測する。ただし、詳細な化学構造変化、隣接化合物の推定、酸化物の定量等を行っていない。今後、種々の基準物質を追加測定したりスペクトルの詳細解析を行い、さらに詳細な化学状態を把握することで接着層形成における Co の役割について調査を行う。

参考文献：

- [1] 平川弘, 石川泰弘, 日本ゴム協会誌, **45** 巻, 10 号 (1972) .
- [2] Y. Ishikawa: *Rubber Chemistry and Technology*, **57**, pp. 855-877 (1984).
- [3] Y. Ishikawa and T. Hotaka: *Wire Journal International*, pp. 69-78 (2002).

© JASRI

(Received: April 6, 2012; Accepted: March 8, 2013; Published: June 28, 2013)