

2013A1387

BL27SU

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
— 硫黄の化学状態解析 II
**Analysis of Adhesion Bonding System between Brass and Rubber for High
Durability of Tires: Analysis of the Chemical State of Sulfur in Tires II**

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。これまで金属側からの XAFS 測定を行ってきたが、今回は硫黄に着目し、軟 X 線 XAFS 測定より加硫前後、老化前後の硫黄の環境情報を測定した。ゴムシートに硫黄粉末を練りこんだ後、加硫（加熱）処理して、加硫前後の硫黄の化学状態を XAFS 測定にて解析した。また、加硫後のゴムシートを空气中で熱老化させて、老化前後の硫黄の化学状態を同様に解析した。硫化物標準試料と対比することで硫黄の結合状態等を推定した。今回の測定により、金属接着ゴム中の硫黄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、硫黄、軟 X 線 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、接着破壊を起こさないこと、が挙げられる。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。しかしながら、ラボ分析機器では少量配合されている硫黄の検出及び反応メカニズムを調査することは困難であった。そこで、これらの問題を解決する手法として高感度による分析が可能な XAFS 測定を検討している。前回の BL27SU 測定（課題番号 2012A1377）では、加硫時間を変えたときの硫黄の化学情報を観測した。これらの結果から老化前後の硫黄の反応挙動についても調査する必要があると考えた。使用時と同様な劣化条件にて硫黄の接着反応、劣化メカニズムの調査はこれまで観察したことがないため、今回観察することができれば、接着層の開発や耐久性の向上において大変有意義なデータが得られる。今回も軟 X 線領域の照射が可能である BL27SU を用いて硫黄の化学情報を解析した。

実験：

1 試料あたりの測定時間を 20 min とし、60 水準の測定を計画していたが、実際は約 1 h の測定が必要であった上、5 個の試料についてはアルミふたの閉め忘れ等もあったことから満足なデータを得ることができなかった。特に標準試料測定において粉末試料を用いたが、試料濃度の強弱によりきれいなスペクトルが得られなかった。このため、良好なデータが得られた試料について詳細な検討を行った。

未加硫ゴム試料をブラス板上に少量載せた後、170 °C で 10 min 加硫した。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。ブラス板上に加硫ゴムが 50 μm 程度の厚さになるようにサンプルを調製した。さらに、70 °C の空气中にて 2 週間熱老化を行い、老化前後のサンプルを調整した。BL27SU にて、モノクロ結晶面方位 Si(111)を用いて、蛍光法で XAFS 測定した。検出器は SSD 検出器を使用した。スペクトルの解析には Iffeffit の Athena を用いた。さ

らに硫黄 (S8)、および合成イソプレンゴム (IR) と硫黄を混ぜ合わせた試料およびこれを 170 °C で 10 min 加硫した試料を用意した。標準試料には CuS、Cu₂S、ZnS、CoS、単体硫黄を用いた。硫黄化合物の S-K 吸収端の XANES ピーク形状を比較することにより、ゴム中に存在する硫黄の化学状態を解析した。硫黄の 1s エネルギーは 2472 eV であるため、2300-3200 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。図 1 に各種硫化物標準試料の XANES スペクトルを示す。2470 eV 付近には-2 価の硫黄が、また 2483 eV 付近には+6 価の硫黄のスペクトルが見られた。2475 eV 付近には 0~+2 価の硫黄のスペクトルが検出されると考えられる。それぞれに特徴的なスペクトルが得られたため、硫化物の XANES スペクトル解析の参考とする。

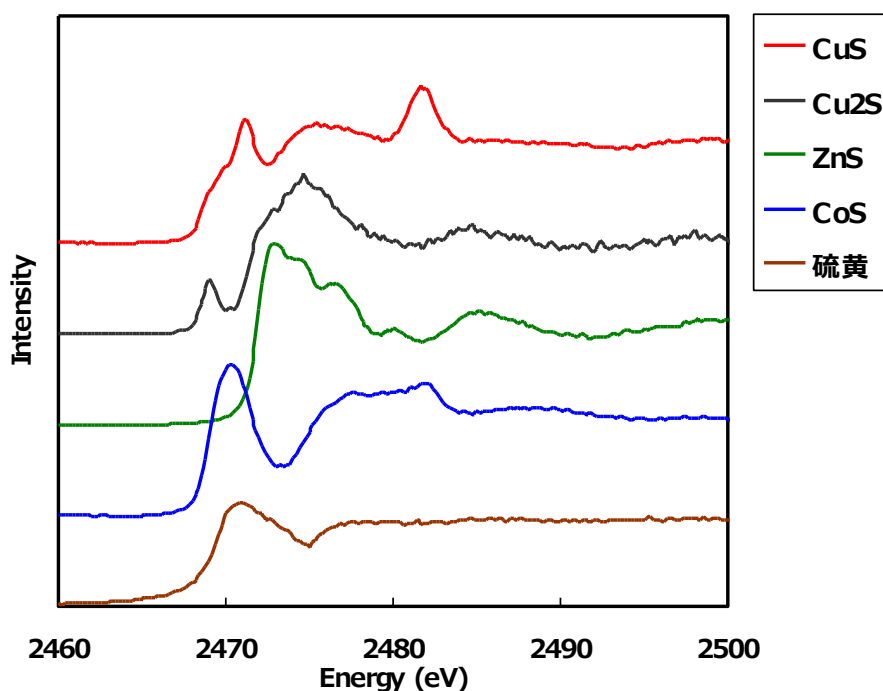


図 1 各種硫化物標準試料の硫黄の XANES スペクトル

次に、ガラス板上にゴム薄片を載せて加硫、熟老化処理した試料、およびイソプレンゴムに硫黄のみを 10 phr 混合したときの XANES スペクトルを図 2 に示す。70 °C の熟老化により 2482 eV 付近に価数の異なる硫黄の吸収が見られた。6 価の硫黄が検出されていると思われるが、CuS 由来のものなのか、それ以外の要因かは特定できなかった。IR と硫黄を加えた試料では、加硫前後に 2482 eV に吸収は現れなかった。ガラス上のゴムを測定しているが、ゴム層は 50 μm 厚であり、ガラス界面までは測定されていないが、ガラス中の Cu がゴムに移行してゴム中での反応に関与している可能性は考えられる。また、ゴム中には酸化亜鉛を配合するため ZnS 由来の検出も考えられたが、共通する吸収は現れなかった。

以上の結果から加硫前後のゴム中の硫黄および熟老化前後のガラス上のゴム中の硫黄の化学情報が得られた。

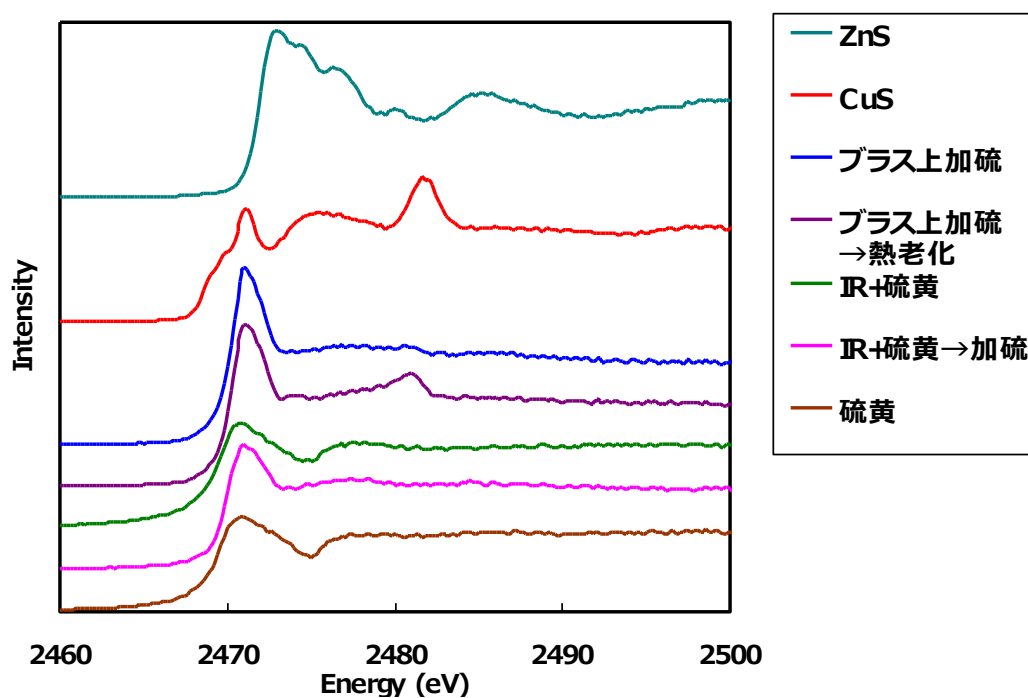


図2 加硫前後、老化前後のゴム中の硫黄の XANES スペクトル

今後の課題：

SPring-8 における XAFS 測定により加硫前後および老化前後の硫黄の化学状態や各種標準試料を測定することができた。XANES スペクトルから化学情報についての違いが見えつつあるが、詳細には解析できていない。モデル化合物の測定や配合条件、加硫、老化条件を変えて、接着層での硫黄の詳細な結合情報を把握する必要がある。

©JASRI

(Received: January 20, 2014; Early edition: September 30, 2014; Accepted: January 16, 2015;
Published: February 10, 2015)