

2012A1377

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  
— ゴム中の硫黄の化学状態解析

**Analysis of the Adhesion Binding Style of Brass/Rubber  
for Durable Improvement of the Tire  
— Analysis of the Chemical State of Sulfur 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.

**アブストラクト：**

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 Co が含まれるが、ゴム中の Co 塩の化学的情報はこれまであまり知られていない。そこで我々は加硫中における Co 塩の経時変化について調査を行い、加硫初期に S と化学反応を起こしていると推測した。更なる分析として Co 塩配合コンパウンドにおける S の反応メカニズムを軟 X 線を用いる XAFS 測定より調査を行った。隣接する化合物の動径構造関数より S は加硫初期において Co 及び Cu と化学結合している可能性があることを見出した。

**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：**

プラスチックとゴムの接着性向上には Co 塩の添加が有効であるとされている<sup>[1]</sup>。しかしながら Co 塩の触媒作用については未知な点が多く、反応メカニズムについて解明できれば更なる接着層の強化が期待できると考えられる。だが、ラボ分析機器では微量に配合されている Co の検出及び反応メカニズムを調査することは困難である。そこで、これらの問題を解決する手法として高輝度であり時分割測定による分析が可能な XAFS 測定が有効である。

前回の課題(課題番号 2011B1794)にて BL14B2 を用いて加硫中における Co 塩の経時変化について調査を行った。結果より観察された Co-K 吸収端のピークは加硫時間増加に伴い変化した。大幅なピーク変化は加硫時間 6 min までにはほぼ収束したことから、加硫による Co 塩の化学変化は加硫時間 6 min の間に活発に行われていることが分かった。また EXAFS 領域より求めた動径構造関数より、加硫処理により 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。得られた原子間距離の変化より Co 塩は加硫により解離して、S と結合すると推定した。

これらの結果から Co の反応挙動を解明するためには、加硫時の S の反応挙動についても調査する

必要があると考えた。Co 塩配合における S の反応挙動はこれまで観察したことがなく、今回観察することができれば、接着層の開発において大変有意なデータが得られる。

#### 試料：

ゴム試料をプラス板上に少量添加した後、170 °C で 1、3、5、10、50 min 加硫した。その際にプラス板上にゴムが 50  $\mu\text{m}$  程度の厚さになるようにサンプルを調製した。

ゴム試料には天然ゴムに酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤とステアリン酸 Co が含まれる。

#### 実験：

分析には軟 X 線領域の照射が可能である SPRING-8 BL27SU を用いた。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 SSD 検出器を使用した。スペクトルの解析には Ifeffit の Athena を用いた。測定した S 化合物を特定するため、基準試料としてプラス及びゴムとの反応時に生成が予想される CoS、ZnS、CuS、Cu<sub>2</sub>S の測定を透過法にて行った。基準物質と熱により化学変化した S 化合物の S-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 S の化学状態を解析した。

S 1s エネルギーは 2472 eV であるため、2400~3500 eV の範囲で測定を行った。S-K 吸収端のエネルギー変化をより明確に解析するため、2460~2510 eV では 0.2 eV 刻みとした。また 2400~2460 eV では 0.5 eV、2510~3500 eV では 3.0 eV 間隔で測定した。

#### 結果及び考察：

実験結果から以下のことが観察された。XANES 領域における S-K 吸収端のピーク形状を図 1 に示す。Co 塩配合の有無を比較すると、Co 塩配合サンプルは加硫時間が増加するにつれて吸収端ピークが高エネルギー側にシフトする傾向が見られる。基準物質との比較により、ZnS、CuS 化合物由来の吸収端ピーク(2473 eV)に近づく傾向が見られる。すなわち、Co 塩配合サンプルの S は加硫初期から加硫終盤において S(0)から S(-II)に変化していることが確認できた。

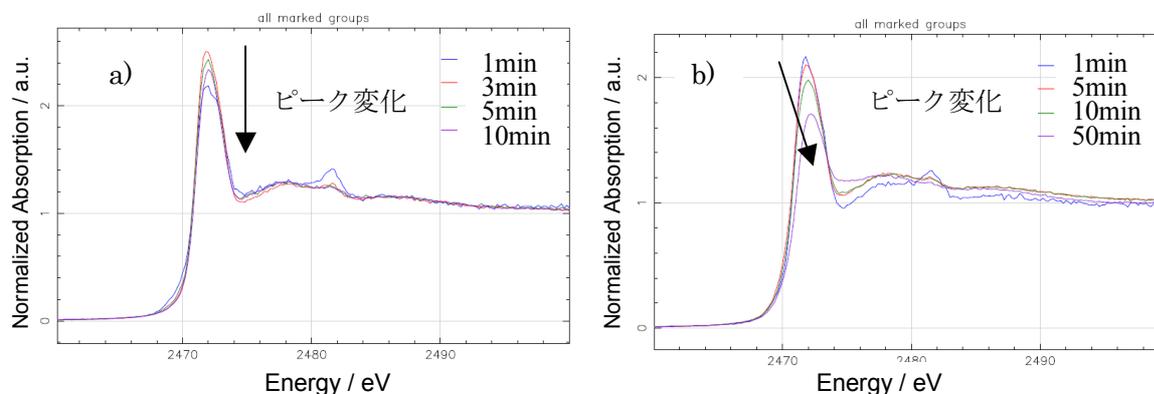


図 1 S-K 端 XANES スペクトル(a : Co 塩未配合サンプル b : Co 塩配合サンプル)

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。 $8 \text{ \AA}^{-1}$  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  $2 \text{ \AA}$  から  $8 \text{ \AA}$  の範囲で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 S 原子に隣接する化合物の原子間距離を示している。

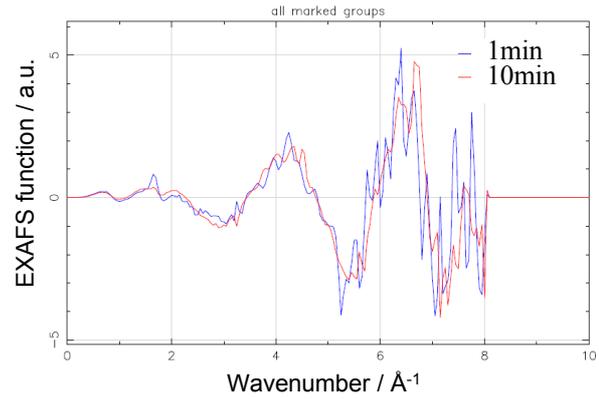


図2  $k^3\chi(k)$ -XAFS スペクトル

まず Co 塩配合有無に関わらず両者に共通する  $1.5 \text{ \AA}$  のピークは  $S_8$  由来の S であると推測できる。Co 塩配合有無を比較すると、Co 塩配合サンプルは加硫時間  $1 \text{ min}$  のサンプルにおいて既に約  $2 \text{ \AA}$  における RSF 値が Co 塩未配合サンプルより高い。予め測定した基準物質から、約  $2 \text{ \AA}$  のピークは CoS 及び CuS と推測でき、Co 塩配合により、硫化反応が促進されることが示唆される。Co 塩未配合サンプルに見られる  $2.5 \text{ \AA}$  に見られるピークは ZnS に由来するピークと推測した。S は加硫反応の際に Zn と化学結合するが、Co 塩配合の場合は Co 及び Cu との硫化反応が促進されると推測できる。

前回の XAFS 測定にて Co 塩の反応は加硫時間  $6 \text{ min}$  にて収束する傾向であったが、S の測定結果では加硫時間の増加に伴い反応が進行する。硫化反応は Co に限らずプラスやコンパウンド中に含まれる加硫促進剤など様々な化合物と加熱の間反応するためと考えられる。

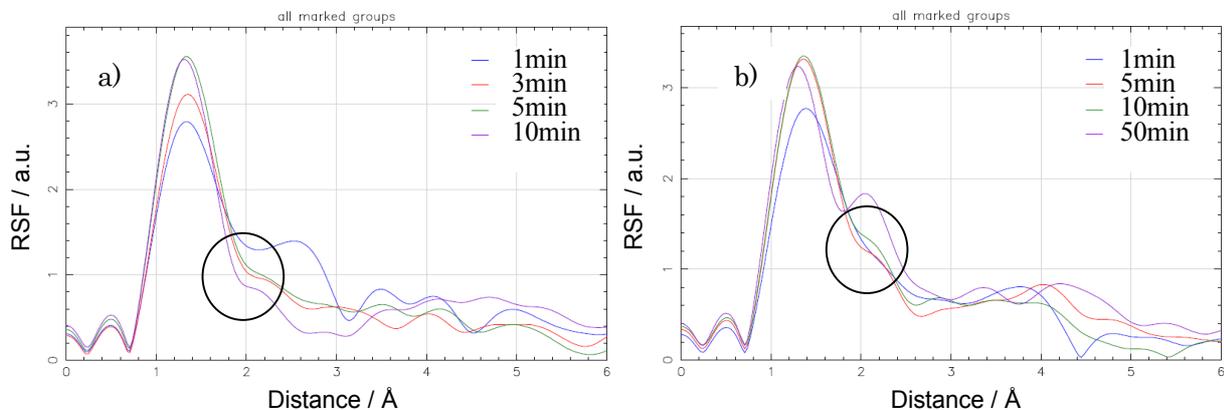


図3 EXAFS 領域より求めた S 原子に隣接する化合物の動径構造関数(a:Co 塩未配合、b:Co 塩配合)

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 S の化学状態変化が起こり、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  $S_8$  から S が解離し、Co あるいは Cu と反応することが推測された。

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や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 と S 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 卷, 10 号 (1972)

©JASRI

---

(Received: November 16, 2012; Early edition: August 30, 2013; Accepted: November 1, 2013;  
Published: December 10, 2013)