

2013B1576

BL14B2

## タイヤで使用するゴム・ブラス接着層中の金属の化学結合解析 Analysis of Chemical Bonding of Metal in Adhesion Layer of Rubber and Brass in Tires

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.

タイヤ中のブラスとゴムの接着性向上のために添加している Co 塩化合物の役割を解明するために X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により分析を行った。ゴム中の加硫前後の Co 塩化合物の Co の化学状態を測定することができた。加硫前後で Co-O から Co-S に変化することを確認した。加硫時の Co の化学的挙動は Co 塩の種類が変わっても、同様であることが分かった。

キーワード： タイヤ、ゴム、接着、ブラス、コバルト、硫黄、XAFS

### 背景と研究目的：

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タイヤの耐久性が維持される。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長い間多くの人々により研究されてきた。ブラス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が、Co の接着作用は明らかになっていない。Co の化学状態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が可能となる。Co の化学状態を適切に制御して、接着性の向上およびタイヤの耐久性向上を導く手法を導き出すことが本実験での取り組みの主目的である。

以前の課題（課題番号 2011B1794）において、BL14B2 を用いて加硫中における Co の経時変化を測定した<sup>[1]</sup>。結果より観察された Co-K 吸収端のピークは加硫初期において大きく変化した。大幅なピーク変化は加硫時間 3 min までに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 3 min の間に活発に行われていることが分かった。今回は Co 塩の種類、加硫時間、老化条件を変えたときの Co の化学状態変化を解析することを目的とした。

### 実験：

SPRing-8 の XAFS 測定は、高輝度で X 線のエネルギー選択性が高いため、微量 Co の化学状態の解

明が可能である。接着用ゴムには天然ゴムおよびカーボンブラック、酸化亜鉛、硫黄、さらに Co 化合物としてステアリン酸 Co またはホウ酸ネオデカン酸 Co を接着用ゴムに配合した。プラス板 (Cu/Zn = 65/35) は 10 mm×10 mm×厚さ 1 mm の板を用いて未加硫ゴムを載せて、トータルで 1.5 mm 厚になるようにして 170°C で加硫を行った。加硫時間は 0 min (加硫前)、10 min とし、老化は 70°C 乾熱条件で 2 週間行った。これらの試料ゴム側に存在する Co-K 吸収端について XAFS 測定を蛍光法にて行った。試料の性質上、ゴム中と接着界面のどちらに存在するか区別がつかない。モノクロ結晶面方位は Si(111)、検出器は 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた。

当初、Cu の XAFS 測定も検討していたが、オートサンプルチェンジャー可動の不具合があり測定時間が減ったこと、光学調整の時間がかかるために試料数を減らした上で、Co のみの測定とした。

### 結果及び考察：

プラス板上にステアリン酸 Co 配合ゴム (StCo) またはホウ酸ネオデカン酸 Co 配合ゴム (BoCo) を載せて加硫、老化処理した試料の Co の XANES スペクトルを Fig.1 に示す。ステアリン酸 Co 配合ゴム、ホウ酸ネオデカン酸 Co 配合ゴムのどちらも加硫前に 7723 eV 付近にシャープなピークが現れ、全体のピーク形状は一致した。また、10 min 加硫および熱老化後の試料では 7735 eV 付近にブロードなピークと 7718 eV 付近にショルダーピークを持つ、いずれもほぼ同形状のスペクトルが得られた。ゴム中の Co 化合物は加硫前は同じ化学状態であり、また加硫後に形態が変化してそれぞれ同様な構造を保持することが分かった。さらに、加硫後と 70 °C での熱老化後のピーク形状が変わらなかったことから、加硫後の Co の化学状態は安定であると言える。

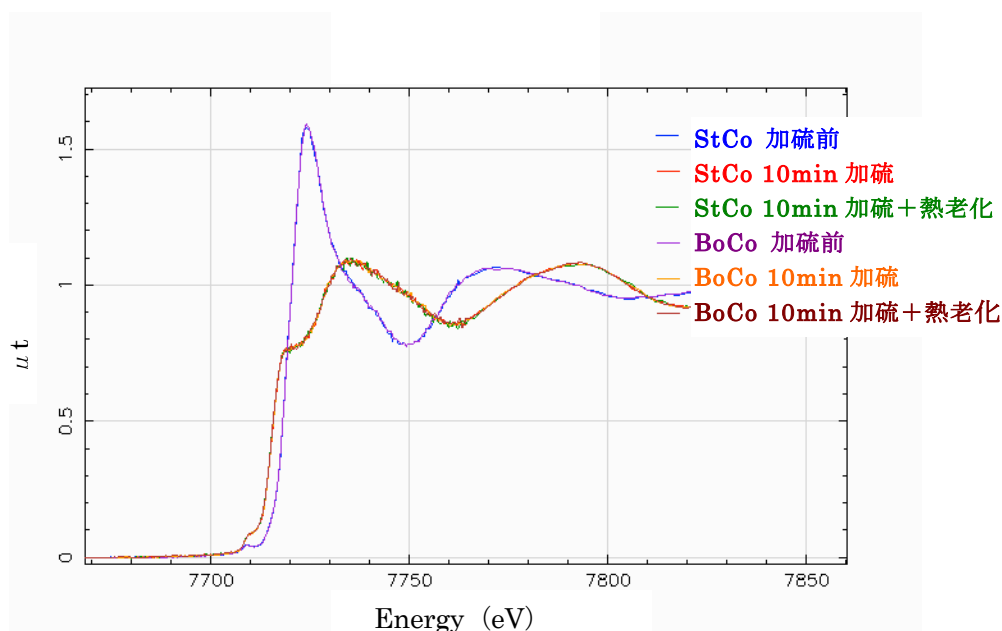


Fig.1 ゴム中の Co の XANES スペクトル

以上の結果から加硫処理前後および熱老化後のプラス上のゴムに配合された Co 化合物の化学情報を把握することができた。加硫時に Co が反応すると Co の化学的環境が安定になり、熱老化後でも

Co の結合状態に変化が見られないことが分かった。Co 化合物の種類が変わっても傾向は同様であった。接着配合向けゴムには各種脂肪酸 Co 塩が用いられるが、Co の反応性や接着への寄与を考える上で有用な知見が得られた。Co は加硫時の加熱により活性化し結合状態が変化する。加硫後は安定状態となり熱老化による化学結合の変化は見られなかった。今後、各種脂肪酸 Co 塩の配合を変更する際に配合手法の選択に対して実施可能な指針が得られた。

**参考文献：**

[1] 清水他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol.1, No.2, Sec. B (2013) 2011B1794.

©JASRI

---

(Received: April 7, 2014; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;  
Published: July 21, 2015)