

# XAFS測定によるタイヤゴム中の 接着反応解析

横浜ゴム株式会社  
タイヤ材料開発本部 網野研究室  
鹿久保 隆志

## 発表内容

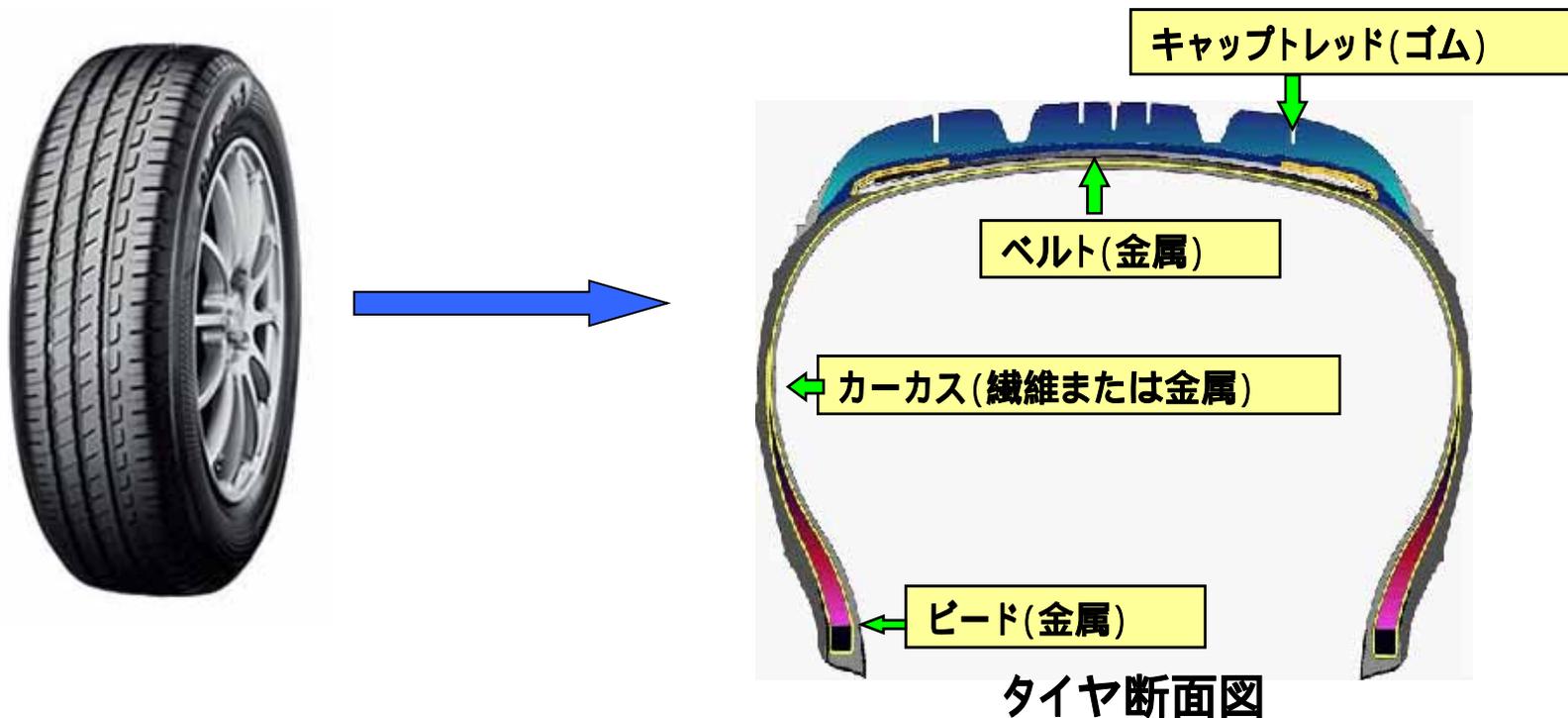
- ・背景：タイヤと耐久性について

### 接着事例

- ・実験：サンプル作製、XANES測定条件
- ・各種接着関連金属の硬X線XANES測定
- ・硫黄の軟X線XANES測定について
- ・まとめ

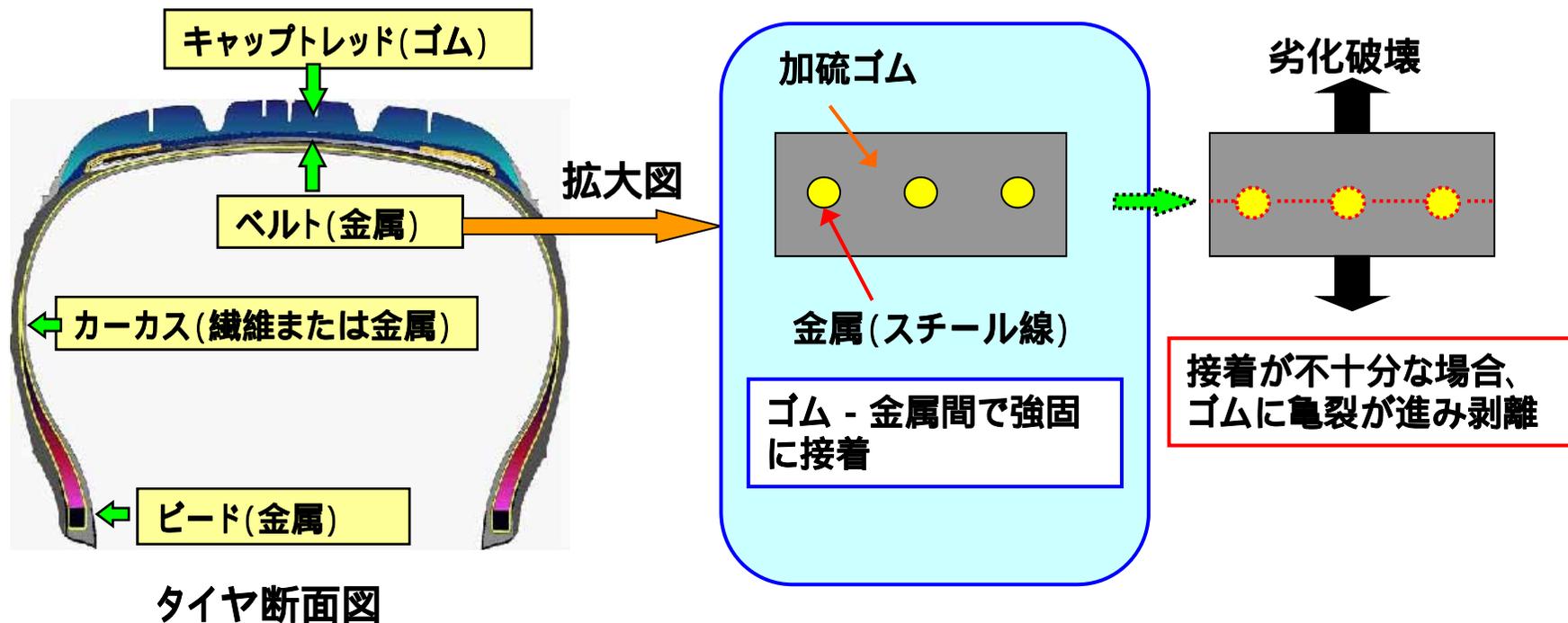
## 背景：自動車用タイヤと内部構造について

- ・タイヤの基本機能：「支える、走る、止まる、曲がる、振動を緩和する」  
→ 安全性が最も重要
- ・長期間の耐久性が要求される → 製造直後より使用末期まで安全に走行
- ・近年は環境対応としてタイヤの低燃費性も重要視されている
- ・タイヤ性能を発揮するために、内部に金属(ワイヤー状)を使用



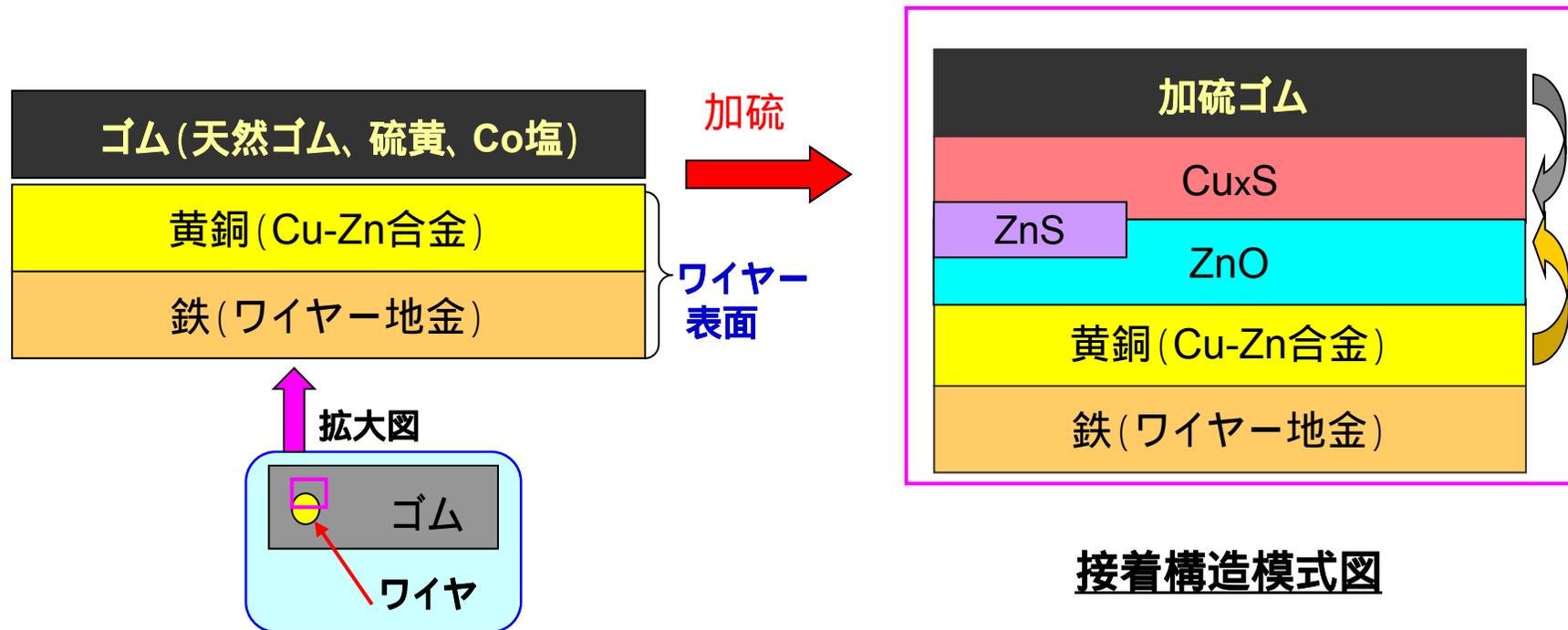
## 背景：タイヤ中のゴムと金属の接着

- ・タイヤ性能を発揮するために、内部に金属(ワイヤ)を使用しゴムと強固に接着
  - ・弾性率がゴム(数10MPa)と鉄(約200GPa)では大きく異なる
  - ・高温、低温、温水、塩水、高荷重等の耐久条件下でも接着力を保持する
- 接着、劣化機構を把握するため、ゴムと金属の界面接着層の分析が必要である



# 背景: ゴム - 金属の接着機構

・ゴム加硫時に、ゴム - 金属間に多層からなる接着界面層が形成



ゴム配合、加硫条件、老化条件により接着性(接着層)が変化

加硫前後のゴム - 金属接着界面の変化を比較し、  
接着機構を把握することが重要  
耐久性を改善できる

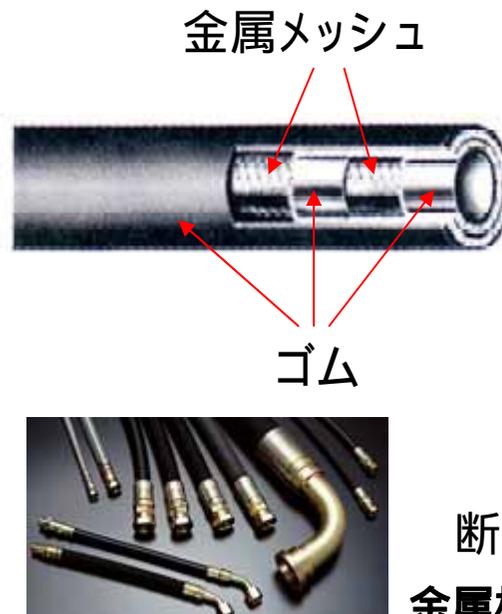
# タイヤ以外でのゴムと金属の接着事例

- ・タイヤ以外での主なゴム、金属接着部材
  - …ベルトコンベア、高圧用ホース、免震ゴム
- 金属部がゴムで覆われていて使用時は見えない  
強力な接着力、長期耐久性が必要

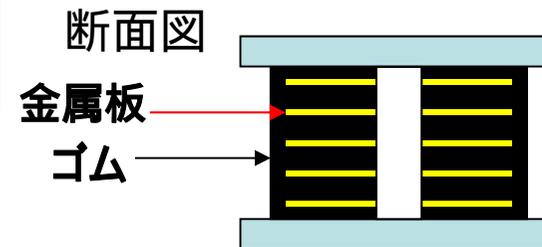
ベルトコンベア (硫黄加硫)



高圧用ホース (硫黄加硫)



いずれも弊社HPより  
免震ゴム (接着剤)

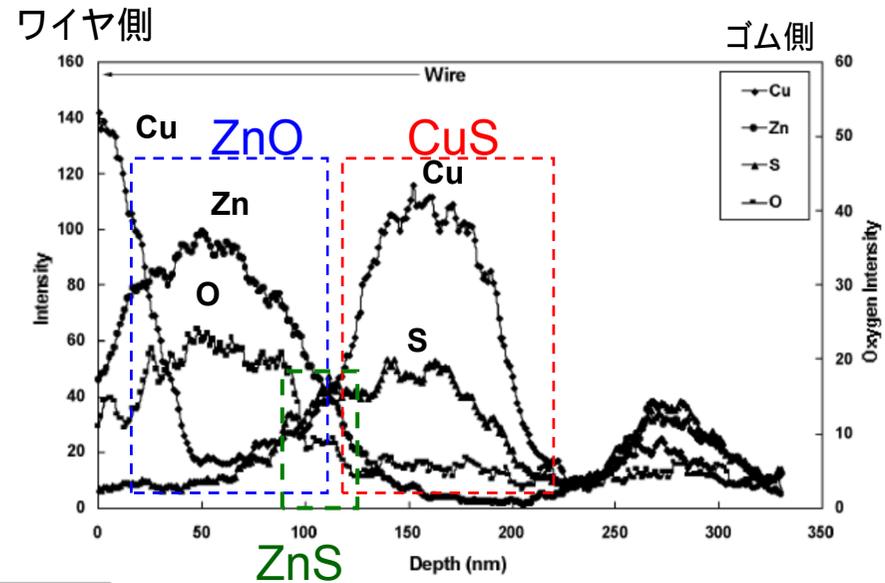
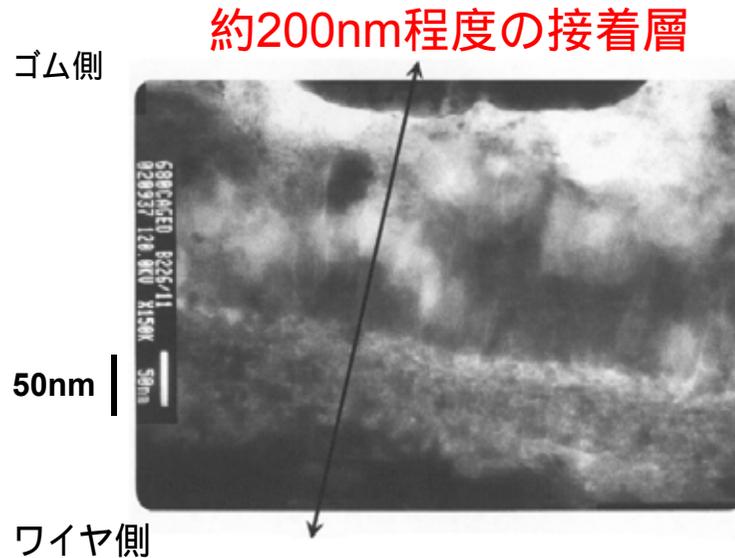


見えない内部で接着した金属によりゴムの  
大变形を抑制し、耐久性を向上する

- ・X線回折測定  
結晶物の結合情報、金属の酸化度等が特定できる。非結晶は分析不可。
- ・XPS測定(X線光電子分光法)  
エッチングと組み合わせて、表面の微量元素を特定できる。層ごとの特定が可能。非結晶物でも検出できる。
- ・HAXPES測定(SPring-8)  
入射エネルギーは強力で、非破壊で30nm程度の観察が可能。  
非破壊でバルクの分析情報が得られる。
- ・電子顕微鏡(SEM)  
実際のスケールや位置を見ながら分析が可能、局所的情報が得られる。

XANES(XAFS)測定で接着に関連する金属の反応性を観察した  
→ 接着層の化学状態把握

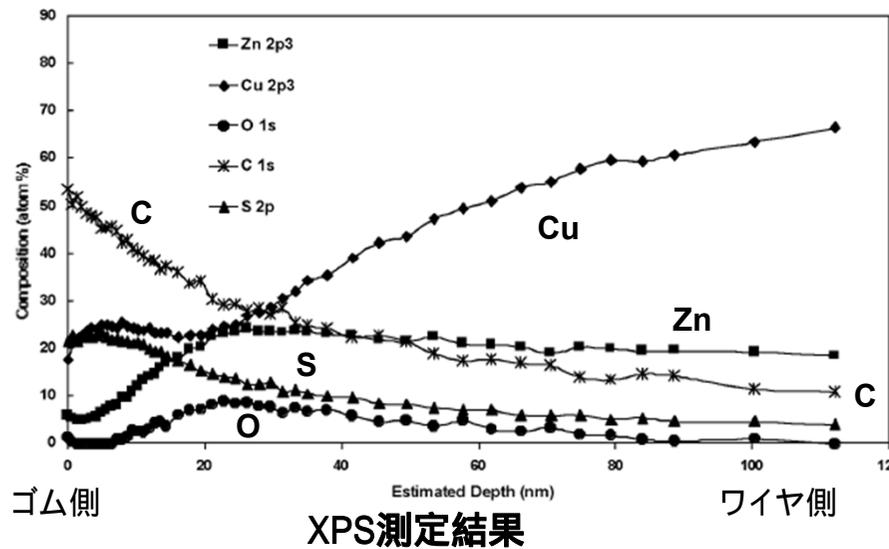
# 接着層の分析結果事例



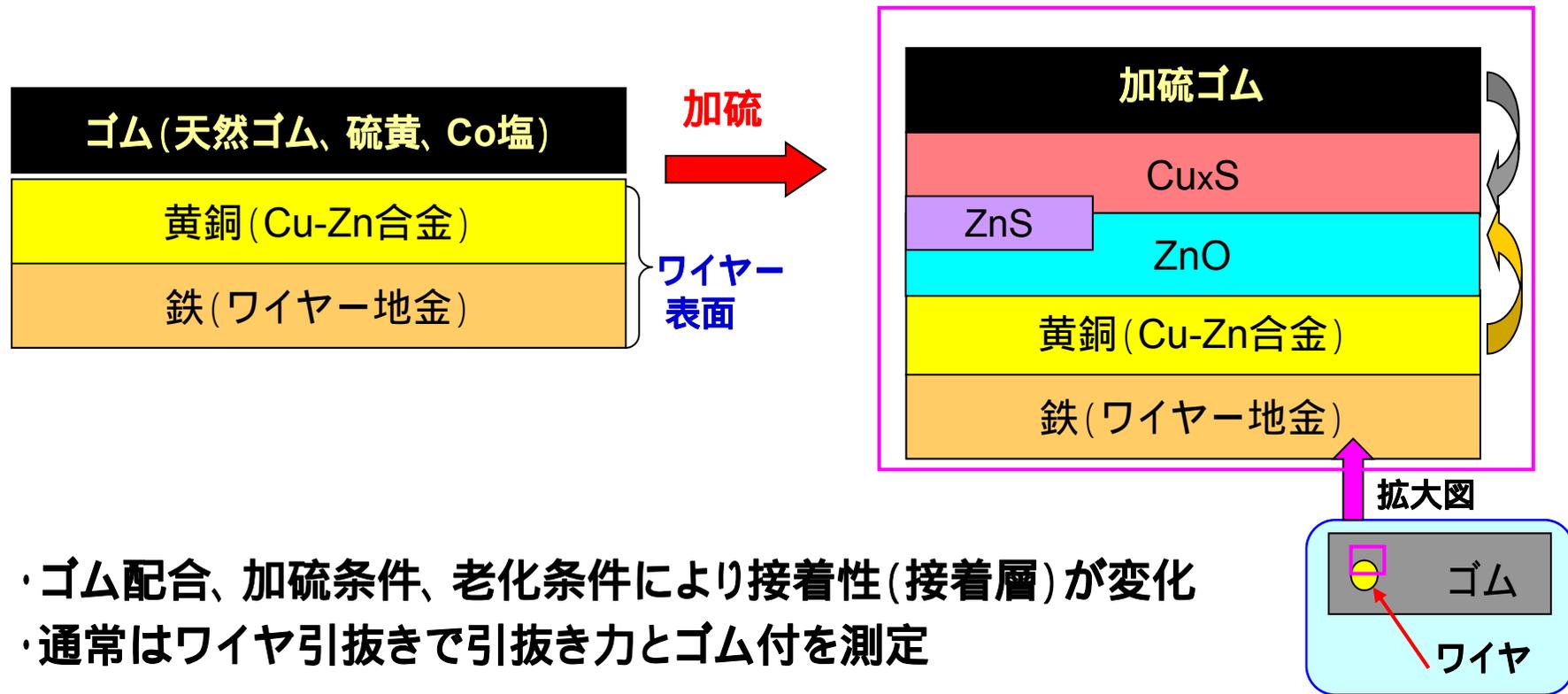
TEM- EDXスキャン結果

参考文献

・W. S. Fulton, Rubber Chem. Technol., 78, 426(2005)



X線分析、電子顕微鏡、光電子分光測定(XPS)等を測定  
 →それぞれの測定から異なる有効な情報が得られる…サンプル調整も重要



- ・ゴム配合、加硫条件、老化条件により接着性(接着層)が変化
- ・通常はワイヤ引抜きで引抜き力とゴム付を測定

**目的: XAFS測定で、Cu、Zn、Sを測定し、化学状態を把握する。**

# 実験：サンプル作製

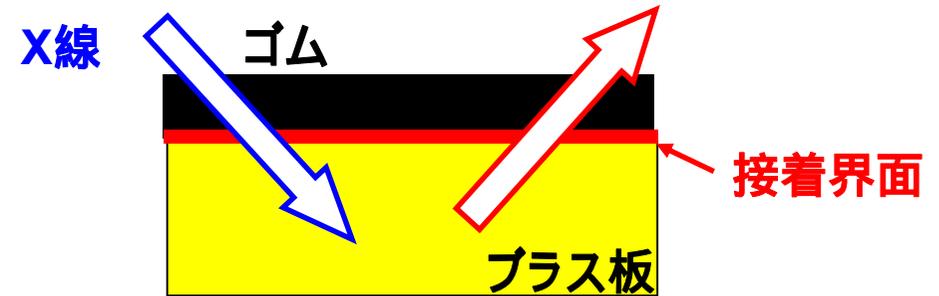
## ゴム配合

	配合 (phr)
天然ゴム	100
カーボンブラック	60
HAF-LS	10
酸化亜鉛	1
老化防止剤6PPD	2
ステアリン酸Co	8
硫黄	0.5
加硫促進剤	0.5

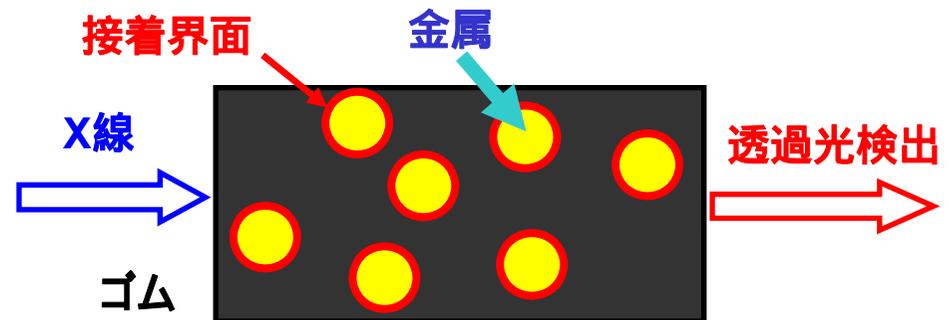
加硫条件170 × 10min or 30min

### プラス粒子

- ・Cu / Zn比 = 75 / 25
- ・平均粒子径約3 $\mu$ m、厚さ約200nmの薄板状
- ・5wt%混合



プラス板：良好なスペクトルが得られにくい



今回測定方法：プラス粒子

同じ組成のプラス(CuZn)を粒子でゴムに混合することで界面検出

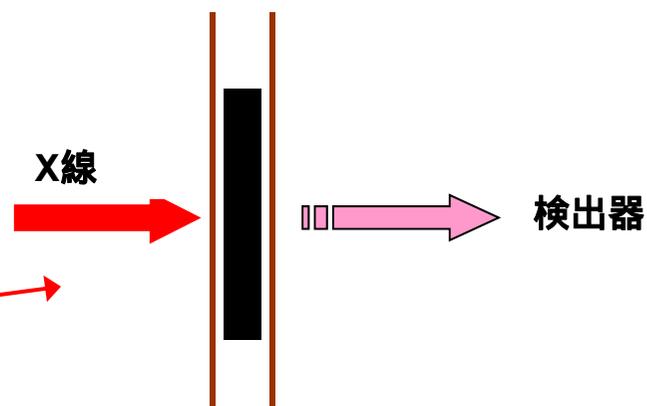
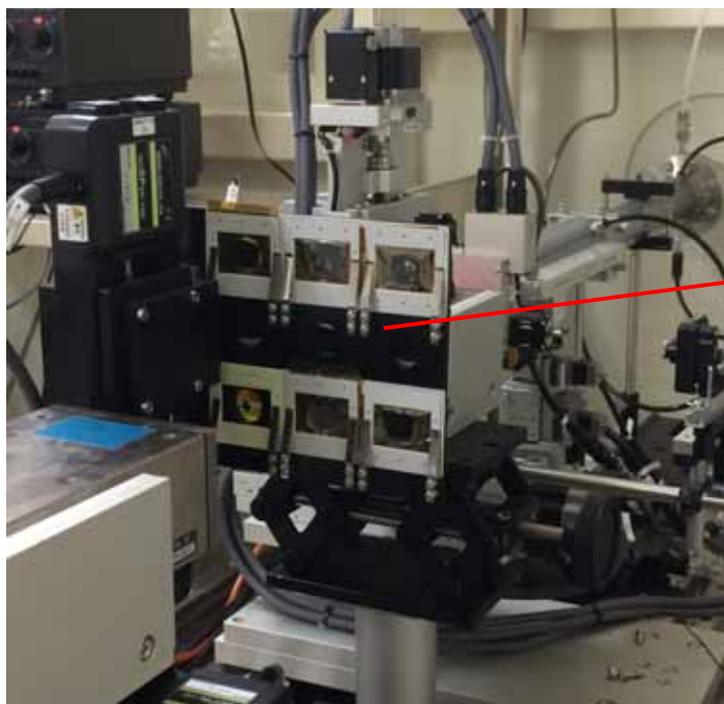
# XANES測定について

BL5S1 硬X線XANES測定・・・Cu、Zn、Co、Fe

モノクロ結晶Si(111)、検出器は7素子SDD検出器

BL6N1 軟X線XANES測定・・・S

モノクロ結晶InSb(111)、1素子SDD検出器蛍光収量法

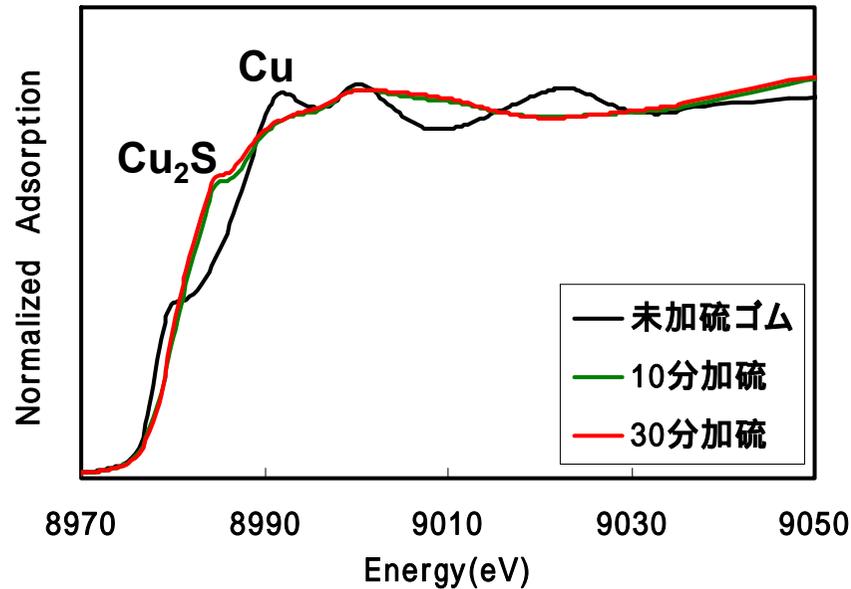


サンプル(2mm厚)  
カプトン膜でカバー

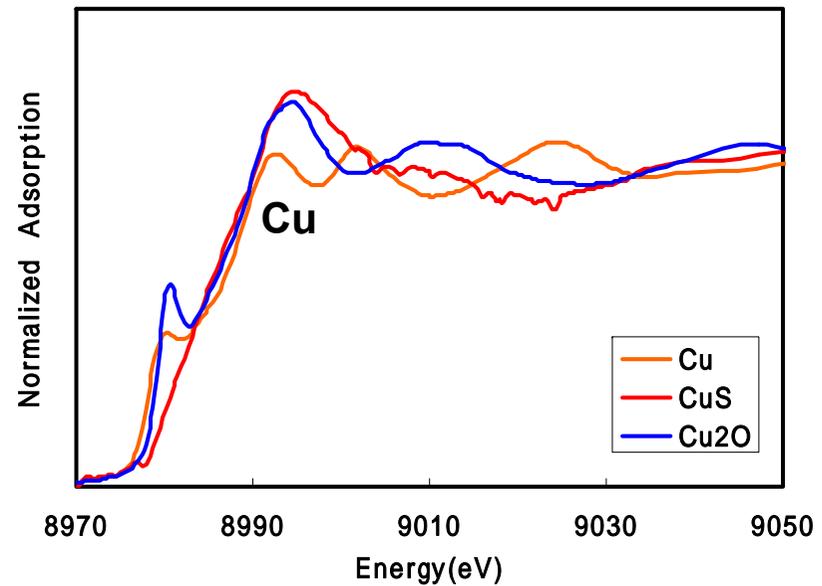
9連サンプルチェンジャー：BL5S1

# XANES測定結果 加硫前後の接着界面:Cu

## ゴム中のプラス粒子のXANES測定



CuのXANESスペクトル



Cu標準試料のXANESスペクトル

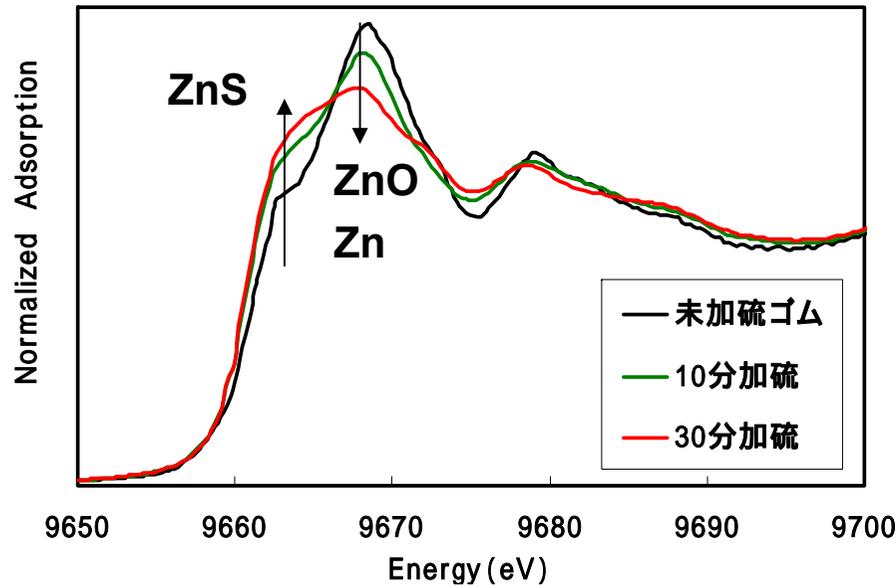
未加硫	...	金属Cu
170 × 10min	...	CuS、Cu <sub>2</sub> S
170 × 30min	...	Cu <sub>2</sub> S不変

プラス粒子を用いることで良好な測定結果が得られた

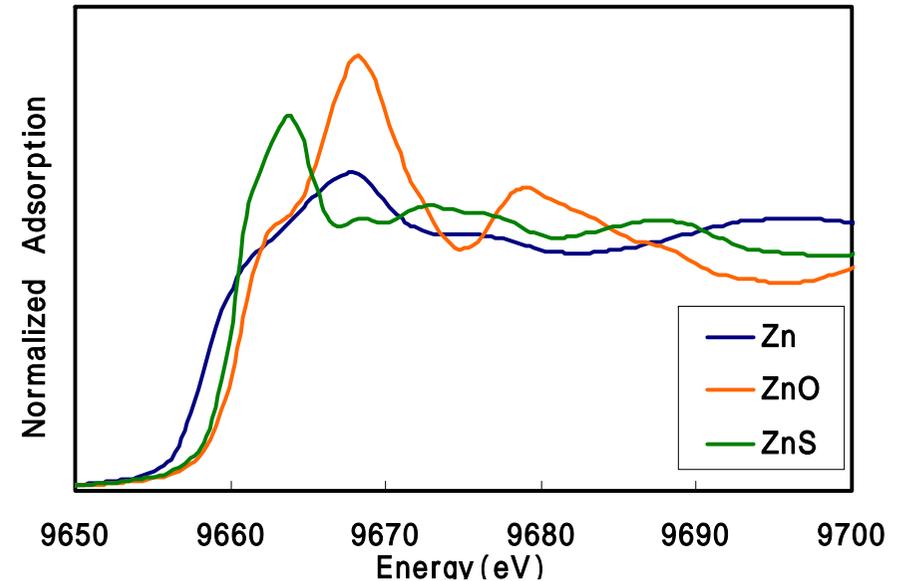
# XANES測定結果 加硫前後の接着界面:Zn



## ゴム中のプラス粒子のXANES測定



ZnのXANESスペクトル



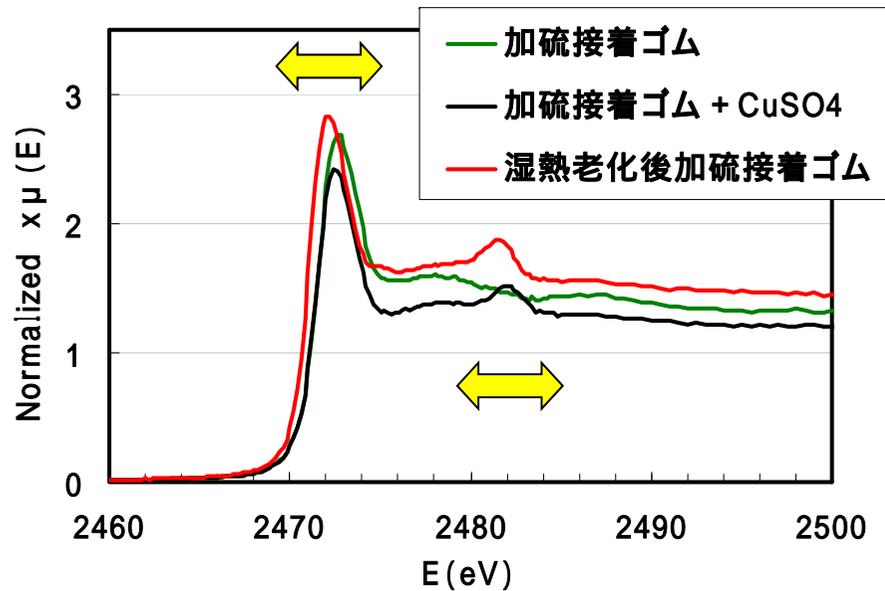
Zn標準試料のXANESスペクトル

未加硫	...	ZnO(プラス表面安定化)
170 × 10min	...	ZnO減、ZnS増
170 × 30min	...	さらにZnO減、ZnS増

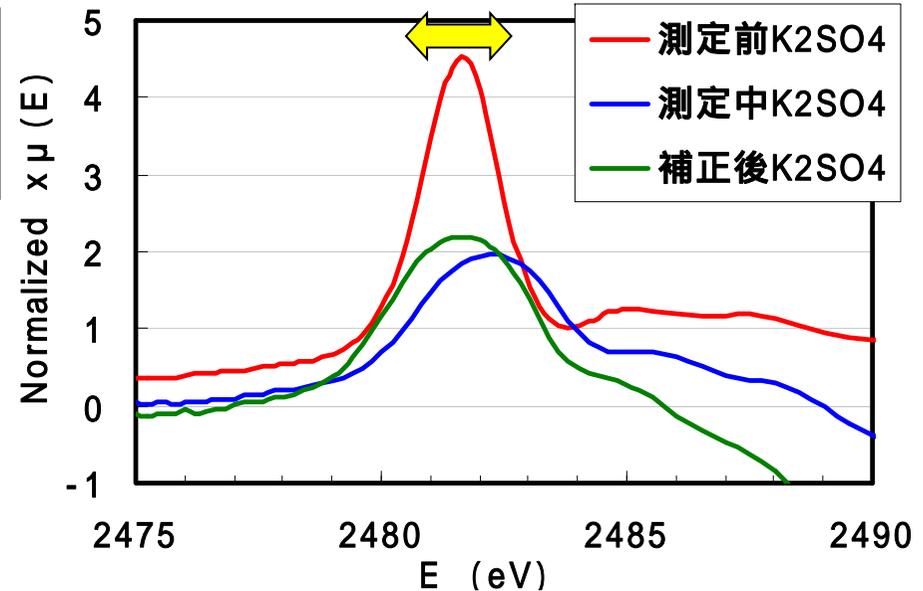
プラス粒子を用いることで良好な測定結果が得られた

# XANES測定結果 ゴム中の硫黄

湿熱老化前後のゴムのS2pスペクトルを測定



微妙にピークが重ならない

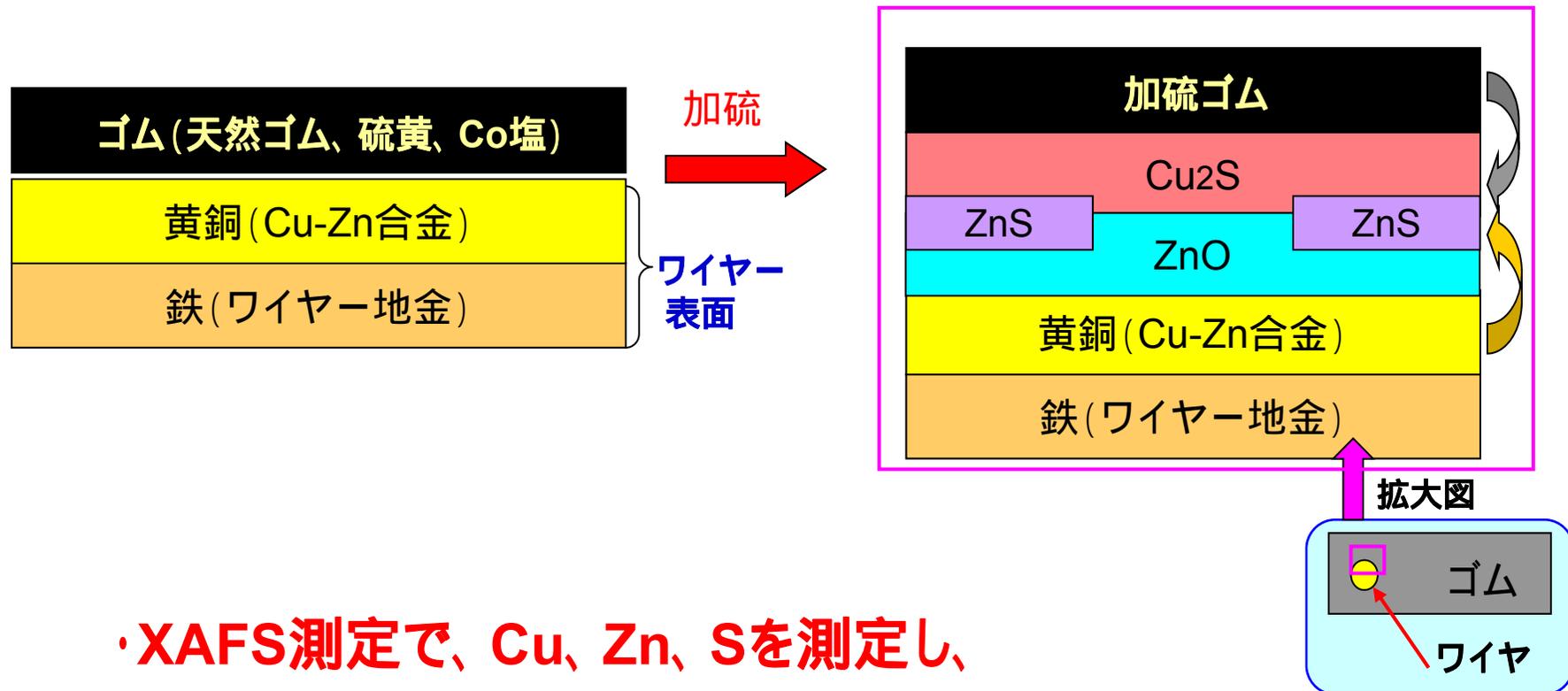


標準試料 $K_2SO_4$ のXANESスペクトル  
1eV程度のシフト

- ・軟X線XANES測定をBL6N1にて実施。測定時間によりピークシフトが見られたため詳細な議論はしにくい。
- ・サンプルのX線照射位置を特定できると測定しやすい。

# XANES測定結果

- ・ゴム加硫時に、ゴム - 金属間に多層の接着界面層が形成



- ・XAFS測定で、Cu、Zn、Sを測定し、それぞれの化学情報が得られた。
- ・乾熱処理ではZnSが生成しやすく、Cu<sub>2</sub>Sよりも変化しやすい 劣化挙動

## XANES測定まとめ

- ・接着関連の金属 (Cu、Zn) がゴム中の硫黄により硫化され、接着層を形成
  - ・Znは加硫時間(熱処理)とともに硫化比率が変化した
- 粒子金属、表面の化学情報測定において、XANES測定は非常に有用
- ・軟X線測定については、エネルギーシフトの抑制が必要である。

## 謝辞

本研究の放射光利用実験は、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センター成果公開無償利用事業によりBL6N1(課題番号:2016P1006)、およびBL5S1(実験番号:2014PB002、2016P1006)にて行った。