



タイヤで用いられるゴム／金属接着詳細解析のための ゴム中の粉状金属化合物の XANES スペクトル

XANES Spectra of Powdery Metal Compounds in The Rubber
for Detail Analysis of Rubber / Metal Adhesion Using 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

1. 測定実施日

2014 年 11 月 6 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2. 概要

タイヤ中に存在するブラス（黄銅、CuZn）メッキスチールワイヤとゴムの加硫接着時の化学状態を把握するため XANES 測定を行った。接着モデルとして接着用未加硫ゴムに粉末状のブラスを 5wt%配合して加硫（熱処理）前後の XANES 測定を行った。通常、ゴムには ZnO を配合するが、ブラスに含まれる Zn と区別するために ZnO 未配合ゴムも用意した。ゴムシートの厚さは 1mm 厚にして加硫処理して、ブラス粉末周囲に接着界面層を形成させた。加硫処理後にブラスの Cu は CuS に、Zn は ZnS に変化することがわかった。加硫時間を延ばすことによりさらに金属硫化物の生成が増えた。加硫前後、長時間加硫後の試料を XANES 測定することで、詳細な接着、劣化時のブラスの硫化メカニズムを把握することができた。今回の結果は、今後の金属接着用ゴムの開発やタイヤの使用状態把握等の新たな指針になると考えられる。

3. 背景と研究目的

通常は外から見えないがタイヤ中にはブラス（黄銅、CuZn）メッキされたスチール線が帯状に配置され、走行性能維持、タイヤ形状維持のためベルト状

に存在している。ワイヤと金属接着用ゴムの接着はタイヤの耐久性や安全性のため非常に重要な機能である。スチール線とゴムが強固に接着することでタイヤの形状が維持され、安全に走行ができる。しかし、これまではゴム／金属接着界面はゴムに覆われているため直接的な分析、測定ができなかった。このゴムー金属接着層の形成、劣化についてシンクロトロン放射光による XANES 測定を行い、接着と劣化メカニズム把握の一助とすることを目的とした。

ゴム中のブラスとゴム間の接着層を検出しようと検討したが、X 線はスチールワイヤや 1mm 厚のモデル用ブラス板を透過しない。また、金属板表面の接着層の存在比率が小さいため反射による蛍光法でも満足な情報が得られなかった。そこで、接着用ゴム中にブラス粉末を 5wt% 配合することでブラス粉末周囲に擬似的な接着層を形成させた。加硫前後、長時間加硫の試料を透過 XANES 測定することで、詳細な接着形成、劣化機構を把握することを目的とした。

4. 実験内容

接着用ゴム試料には天然ゴム、酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤とステアリン酸コバルト塩が含まれる。Zn の XANES 測定向けに、ZnO 未配合のゴム試料も用意した。種々の接着用ゴムに平均粒子サイズ $3\mu\text{m}$ 程度、厚さは 200nm 程度、Cu/Zn 比 = 75/25 である薄板状のブラス粉末を 5wt% 混合した。1mm 厚の未加硫ゴムシートを加圧プレスにて作製して試料にするとともに、さらに 170°C にて加圧プレスで 10min. (標準) または 30min. (過加硫) 加硫処理した。ブラス表面にできる接着層の Cu、Zn の化学状態を XANES 測定した。Cu の K 吸収端は 8979eV であるため、8656-9625eV の範囲で測定を行った。Zn の K 吸収端は 9659eV であるため、9336-11176eV の範囲で測定を行った。標準試料として、Zn 化合物は Zn、ZnS、ZnO を測定した。これらの測定は、全てあいちシンクロトロン光センターの XAFS 測定専用のビームライン (BL5S1) で行った。

5. 結果および考察

Fig.1 に Cu の XANES スペクトルを示す。加硫反応によって生成すると考えられる Cu_2S の標準試料を測定しなかったが、8986eV 付近に認められるピーク

ークを Cu_2S によるものと特定した。このピークは、ゴムに ZnO を配合したとき、30min.加硫すると 10min.加硫よりわずかに大きくなった。本結果から、10min.間の加硫でも Cu_2S が形成されるが、加硫時間とともに Cu_2S がわずかに増加傾向にあることがわかった。一方、 ZnO が未配合の場合、30min.間の加硫により、 ZnO を配合した場合と比較してわずかに Cu_2S が増加した。この結果から ZnO を配合しないときに Cu_2S が生成しやすいと考えられる。

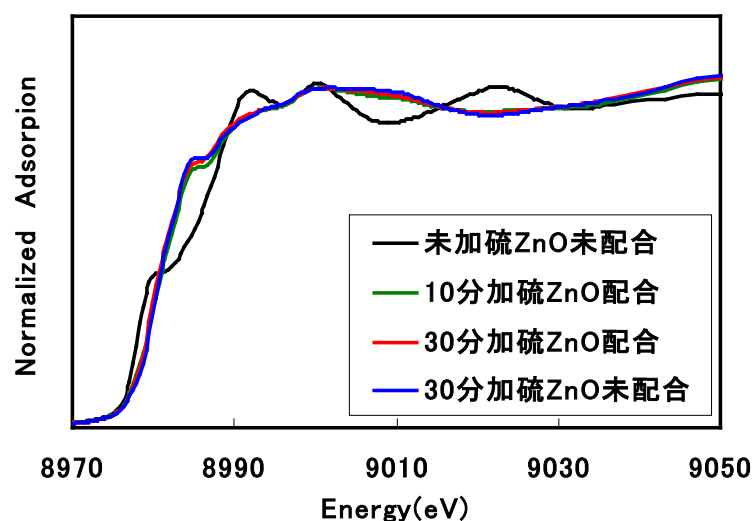


Fig.1 ブラス粉末配合ゴムの加硫前後の Cu K-XANES 測定結果

Fig.2 に Zn 系の標準試料の XANES 測定結果を示す。9664eV 付近に ZnS のピークがあり、9668eV 付近に Zn または ZnO のピークがある。また、9680eV 付近にも ZnO の弱いピークが存在することがわかる。これらの結果を参考にした。

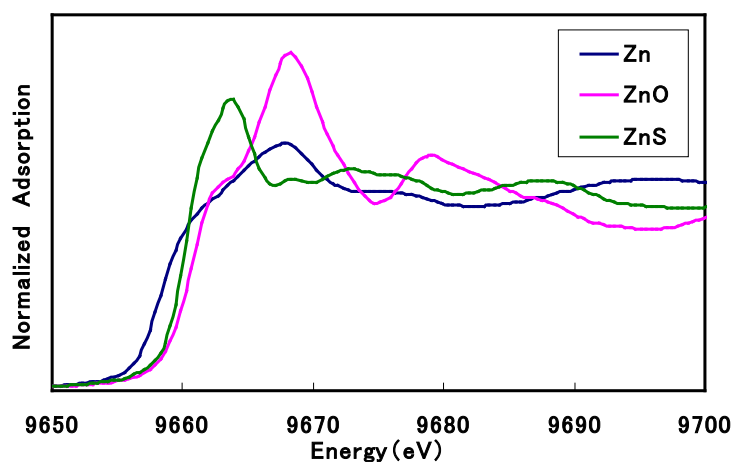


Fig.2 Zn 系化合物標準試料の Zn K-XANES 測定結果

Fig.3 に加硫前後の Zn の XANES 測定結果を示す。加硫とともに 9664eV 付近の ZnS ピークが増加することがわかる。ZnS が加熱度合に応じて形成されることがわかった。また、9668eV 付近の Zn または ZnO ピークについては加熱とともに減少傾向が認められた。ただし、9680eV 付近の ZnO 由来のピークを持つ 3 種類の試料については、主に ZnO からなると考えられる。

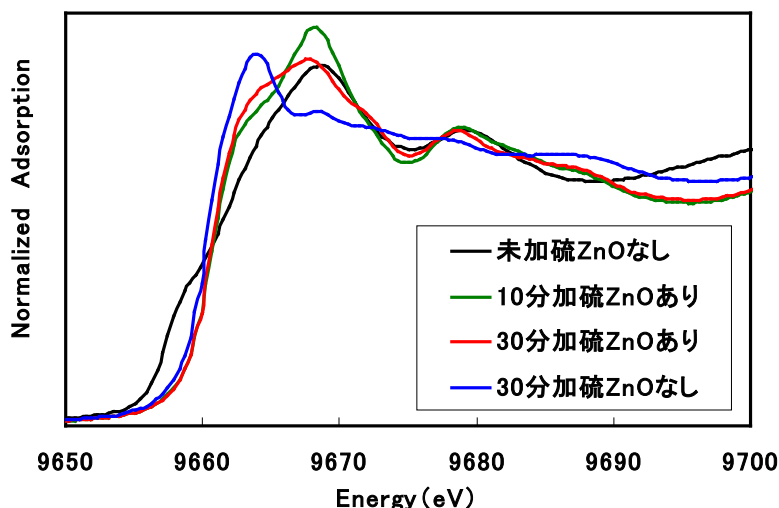


Fig.3 ブラス粉末配合ゴムの加硫前後の Zn K-XANES 測定結果

以上の結果から Cu については加硫時間による Cu_2S 生成量の変化は小さかったが、Zn については加硫時間が延びると ZnS へ変化することが把握できた。加硫時間は接着層を構成する Cu_2S 、ZnS の組成に影響を及ぼし、接着特性にも影響することがわかった。

6. 今後の課題

これらの結果を実際のゴム／金属接着にどのように活用していくかが課題である。従来、ゴムに硫黄を多量配合すればブラスと接着すると考えられていたが、詳細機構について不明な点が多く残されている。これまでのゴム／金属接着解析について大学での研究が中心であったため実用化への展開も不十分であった。最新の放射光技術を使うことで産業界自らが接着劣化機構を把握することにより、性能を制御することができるため産業競争力の強化につながると考える。

また、Zn または Cu を中心とした動径分布を得るために EXAFS 領域のスペクトル測定を実施する予定である。

7. 参考文献

- 1) Prashant Kumar, J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 2448-2454