



XANES 測定によるタイヤゴム中の接着反応解析

Analysis of Rubber / Metal Adhesion Reaction in Tires
by Using XANES Measurement

鹿久保 隆志、網野 直也
Takashi Kakubo, Naoya Amino

横浜ゴム株式会社
The Yokohama Rubber Co., Ltd

1. 測定実施日

2016 年 7 月 15 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1
2016 年 8 月 19 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1
2016 年 10 月 18 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2. 概要

タイヤ中のゴムと金属の接着界面における硫黄とコバルトの化学状態について、XANES 測定により解析した。接着ゴムを加硫した後に、70 の湿熱劣化により硫酸化合物が生成することがわかった。コバルトはタイヤ中の金属接着用ゴム中に 0.1 wt%程度しか含まれないため、従来の方法では検出することができなかった。XANES 測定によりゴム中に微量含まれるコバルトを明確に検出することができ、脂肪酸コバルトの種類による反応性の違いを確認できた。

3. 背景と研究目的

タイヤ中にはブラス (CuZn) メッキされたスチールワイヤが存在する。接着用ゴムとスチールワイヤの接着性はタイヤの性能や耐久性に影響を及ぼすため非常に重要である。スチールワイヤと接着するゴム中には一般的に脂肪酸コバルト塩が配合される。コバルトの配合量は約 0.1 wt%と少量であるため、コバルトの化学反応を検出する分析手段が限定される。一般的に XAFS 測定では ppm 程度のわずかな存在比でも化学情報が得られるため有用である。こ

れまでに 170 × 1 min の加熱により脂肪酸コバルト中のコバルトは酸素との結合から硫黄との結合に変化することがわかった[1]、[2]。また、接着用ゴムには硫黄が配合されており、金属との硫化反応により硫化銅の接着層を形成することが知られる[3]。そこで、今回はゴム金属接着におけるコバルトと硫黄について XANES 測定を用いて反応を解析した。あいちシンクロトロン光センター (AichiSR) の BL6N1 にて硫黄の軟 X 線 XANES 測定を実施した。また、AichiSR の BL5S1 にてコバルトの硬 X 線 XANES 測定を実施した。

4. 実験内容

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、さらに脂肪酸コバルトとしてステアリン酸コバルトまたはホウ酸ネオデカン酸コバルトが配合されている。XANES 測定には、厚さ 2 mm のゴムシートの未加硫ゴムおよび 150 × 3 min の加硫したゴムを用いた。加硫後の湿熱老化は 70 °C、湿度 96 % 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 XANES 測定を透過法にて行った。モノクロ結晶は Si(111)、検出器は 7 素子 SDD 検出器を用いた。S-K 吸収端について、モノクロ結晶は InSb(111)、1 素子 SDD 検出器を用い蛍光収量法にて XANES 測定した。Co の K 吸収端は約 7710 eV であるため、7410-8810 eV の範囲で測定を行った。硫黄の K 吸収端は約 2470 eV であるため、2400-2680 eV の範囲で測定を行った。標準試料として、CuSO₄ をゴムに配合したものおよび K₂SO₄、また CoS を測定した。

5. 結果および考察

軟 X 線 XANES 測定による硫黄の反応解析 (BL6N1)

接着用ゴムの硫黄の劣化反応について XANES 測定結果を Fig.1 に示す。加硫ゴムシートの硫黄の XANES 測定では、2472 eV 付近にピークが見られた。この加硫接着ゴムを湿熱劣化させると、2482 eV 付近にも小さなピークが現れた。このピークは加硫接着ゴムに 2 phr (per hundred rubber, 重量部) の CuSO₄ を配合しても現れるため、硫酸化合物のピークであることが推定される。接着用加硫ゴムを湿熱劣化させるとゴム中に硫酸化合物が生成するため、ゴム中や接着層にて生じる劣化反応の参考となる。

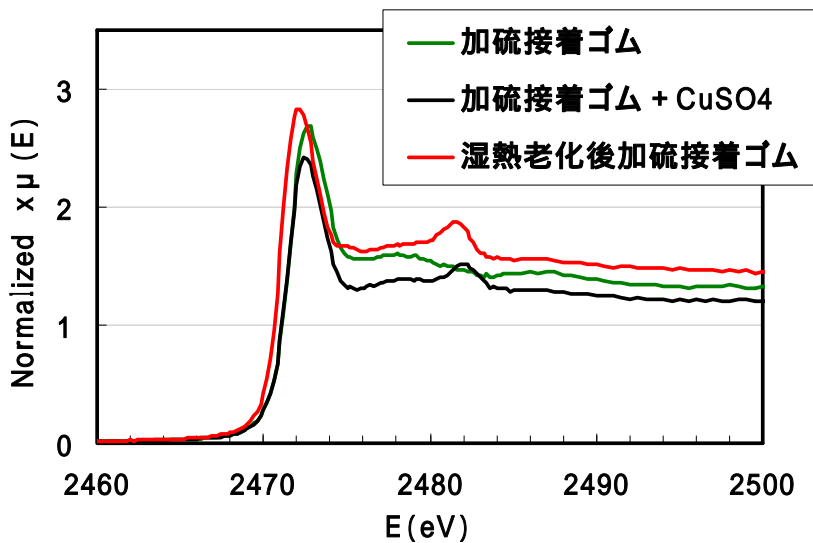


Fig.1 接着ゴムの湿熱劣化前後の S K 端 XANES スペクトル

測定前に標準試料の K_2SO_4 中の S K 端 XANES スペクトルを測定したところ 2481.6eV にピークが検出された (Fig.2)。しかし、数時間後に同じ標準試料を測定したところ 2482.2eV にピークがシフトした。何回か測定しているうちにピーク位置がシフトしたため、再度ピーク補正を行い、元の位置に戻した。ただし、測定するたびにシフトすることが予想されたため、1eV 以内の詳細なピーク解析は避けた。

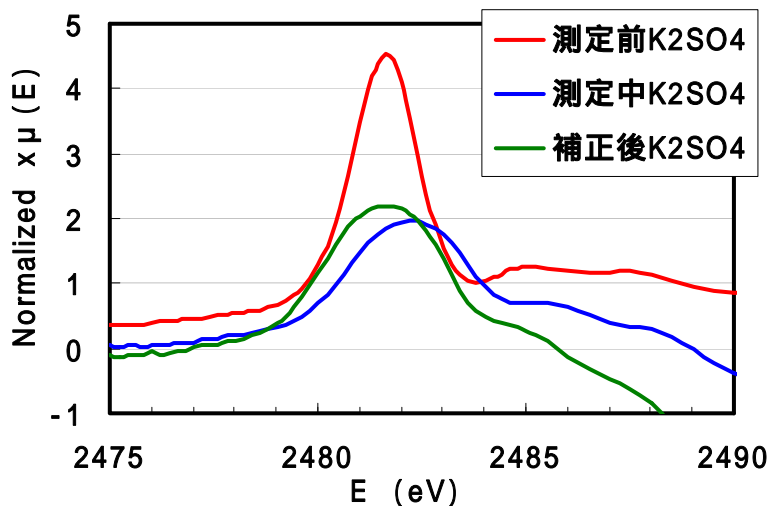


Fig.2 測定前後での K_2SO_4 中の S K 端 XANES スペクトル

硬 X 線 XAFS 測定による Co の反応解析 (BL5S1)

Fig.3 にホウ酸ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルトを配合した接

着ゴムの加硫前後の XANES 測定結果を示す。未加硫ではどちらのコバルトも 7722 eV にピークがみられたが、150 °C、3 min の加硫によりホウ酸ネオデカン酸コバルトを配合したゴムでは 7722 eV のピークが減少し、7740 eV 付近にブロードなピークが現れた。ステアリン酸コバルト配合ゴムでは 7722 eV のピークはあまり変わらずに、7740 eV に小さなショルダーピークが現れた。加硫後のホウ酸ネオデカン酸コバルトのピークは CoS と似ていた。今回の加硫条件ではゴム中に含まれる脂肪酸コバルトの反応性に違いが見られた。

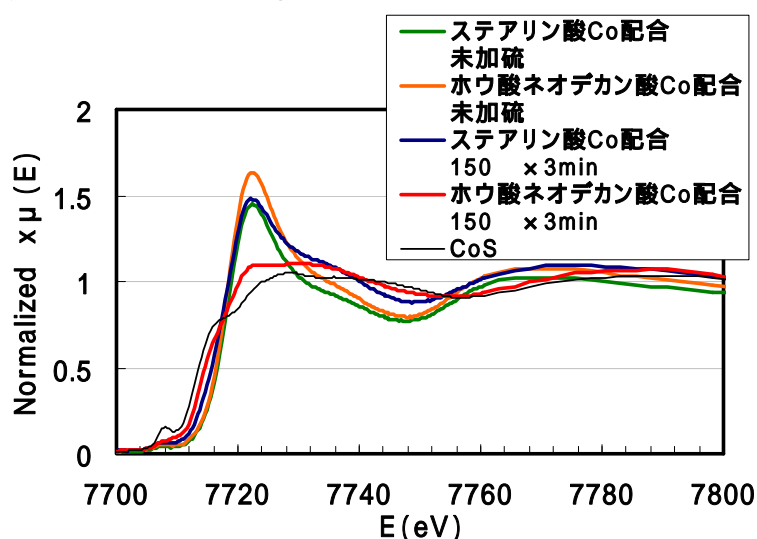


Fig.3 各種脂肪酸コバルトを配合したときの加熱前後の Co K 端 XANES スペクトル

6. 今後の課題

硫黄とコバルトについては、XANES 測定を用いること加硫時、劣化時の金属接着ゴムの反応を解析することができた。これらの結果を実際のタイヤやゴム製品に使われる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。ゴムの反応機構や劣化の詳細機構について不明な点がまだ残されている。硬 X 線 XANES 測定は引き続き利用を進めたいと考える。軟 X 線 XANES 測定については、測定継続によるピーク位置のずれがなくなると詳細解析が可能になると考えられる。

7. 参考文献

- [1] 鹿久保他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol.3, No.2, Sec.B (2015)
2013B1576
- [2] 清水他 SPring-8/SACLA 利用研究成果集 Vol.1, No.2, Sec.B (2013)
2011B1794
- [3] K. Ozawa *et al.*, Applied Surface Science 264(2013)297-304