

ゴム接着処理後のブラス表面の硬 X 線光電子分光解析(2) Hard X-ray Photoemission Spectroscopy analysis of brass surface after rubber adhesion processing

鹿久保 隆志、三原 諭、網野 直也

Takashi Kakubo, Satoshi Mihara, Naoya Amino

横浜ゴム株式会社

The Yokohama Rubber Co.,Ltd.

タイヤ中のスチールコードとゴムとの接着のモデル実験としてブラス（黄銅）板とゴムの間にろ紙を挟んで接着処理を行った。ブラス板を採取して表面の硬 X 線光電子分光測定(Hard X-ray Photoemission Spectroscopy : HAXPES 測定)を行ない Cu、Zn、S、O、C の元素比率を算出した。有機酸コバルト塩を配合しゴムの加硫熱処理時間を変えると、主に Zn の強度が変化したため Cu、Zn 比率は変化した。表面の C を基準としたときの O、S の強度は 5 分後からほとんど変化しなかった。接着性と Cu、Zn の比率に関係があることが確認できた。今回の実験により、非破壊でブラス表面内部の数 10nm の金属の比率を求めることができ、接着状態の推定ができた。

キーワード：タイヤ、ゴム、接着、ブラス、銅、HAXPES

背景と研究目的：

タイヤの耐久性向上に対して重要なことは、①ゴムの耐劣化性を改善すること、②タイヤの補強材として用いているスチールコードとゴムの接着を長期に安定化させ、接着破壊を起こさせないこと、が挙げられる。特に、車両走行中に接着破壊が生じた場合には、タイヤがバーストして重大事故に派生する危険性があるため、接着の長期安定化は極めて重要な課題であり、接着用ゴムの仕様変更には多くの評価・解析が必要となる。スチールコード表面にはブラスめっきが施してあり、ゴムとブラスが反応して接着する。その接着界面におけるブラス表面ではブラス中の銅 (Cu) とゴム中の硫黄 (S) が反応して硫化銅 CuS を生成する。この硫化銅の生成はゴム中に配合されている有機酸コバルトによって促進される。硫化銅中の硫黄がゴム分子と反応することで接着する。さらに熱や水分による劣化処理を受けたときの接着の結合様式の変化を知ることが重要である。接着の結合様式は、ゴムの配合、製造時の加熱の条件、使用時の劣化条件によって影響を受ける。これまでの研究はゴムの配合内容を中心に行ってきたが、今後更なる耐久性向上を目指すためには、各破壊機構の違いを如何に制御するかが重要である。そのために形成された結合様式を正確に把握する必要があり、この接着結合様式を制御して、タイヤの耐久性向上につなげることが本実験での取り組みの主目的である。

今回はモデル実験としてブラス板と直接ゴムを接着させるのではなく、ブラス板とゴムの間にろ紙を挟んで接着処理を行い、金属表面に移行した Cu、Zn や S の比率を観察することを目的に、SPring-8 の高輝度放射光を用いて HAXPES 測定を行った。本装置は硬 X 線領域 (6keV ~8keV 程度) の高い励起エネルギーを用いた光電子分光測定を実現しており、プローブ深さが表面~数 10nm 程度と非常に深い為、非破壊で材料内部の電子状態を観測できる。

実験：

1.5mm 厚のブラス板 (ニラコ製：銅/亜鉛重量比率=65/35) を 8mm×8mm にカットして、表面を 8000 番のサンドペーパーで磨いた後、アセトンに浸漬してさらに自然乾燥した。ゴムとブラス板の間にろ紙 (No.1) を挟んで、170°C で 5 分、10 分、20 分間加圧加硫した (図 1) [1]。ゴム試料は天然ゴムにスクアレンと酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤と接着プロモーターである有機酸コバルト塩を含んでおり、

これら配合剤は加硫時にろ紙を透過して、ガラス板表面に移行する。HAXPES 測定直前にゴムとろ紙をガラス板から剥がし、測定ステージ上に導電性両面テープで貼り付け、さらにサンプル表面のチャージアップを防止するために、カーボンテープをサンプル表面とステージに渡るように貼り付けた。真空度が $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下で測定した。測定面に対して傾斜角 10° で硬 X 線を照射し、脱出角は 80° 、 30° 、 15° で検出し、深部からより表層の情報を得た。

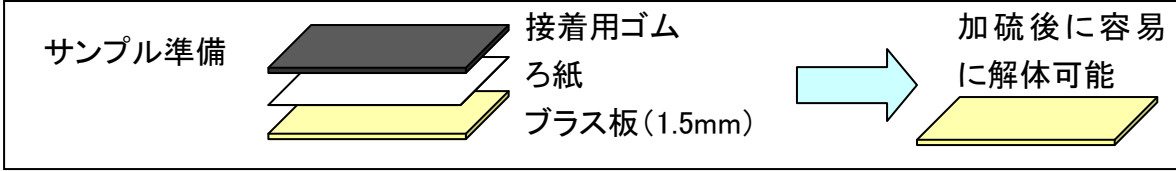


図 1. サンプルの作製方法[1]

結果及び考察：

図 2 と図 3 に加硫時間を変えたときの Cu/Zn 比と S/C 比を示す。Cu/Zn 比は加硫時間とともに増加傾向であったが、5 分から 10 分程度で比率の上昇が抑制された。加硫時間 5 分以上で表面に数 10nm の Cu (主に硫化銅) 層が形成していることが確認でき、その層に Zn はあまり含まれないことがわかった。また、5 分から 10 分の間で接着層の Cu および Zn の形成比が変化することがわかった。脱出角を変えたことによる測定結果の傾向はあまり見られなかった。一方、S/C 比は加硫時間 5 分以上で変化が少なくほぼ一定であった。加硫処理後の短時間で接着層の CuS が形成され、加硫終期まで S の量はあまり変化しなかった。また脱出角 80° での S/C 比が大きくなる傾向が見られた。表層の C は一定量検出され、より深部に存在する S の検出強度が脱出角により変化したと考えられる。

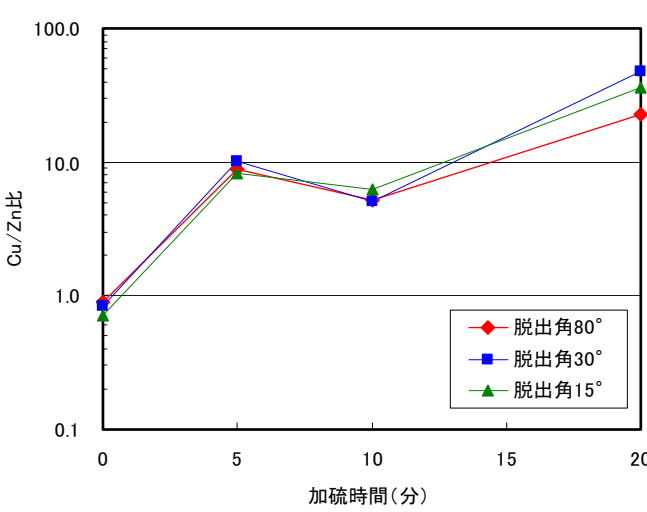


図 2. 加硫時間と Cu/Zn 比の結果

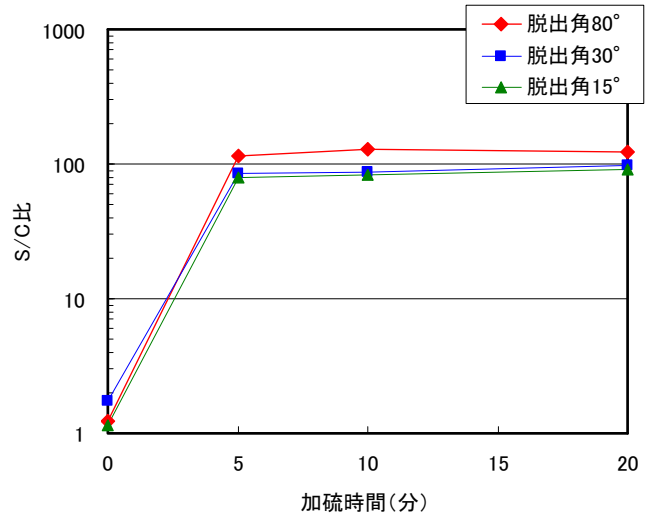


図 3. 加硫時間と S/C 比の結果

図 4. 各サンプルの元素比率結果 (Co 配合、未配合ゴムの比較、加硫時間 $170^\circ\text{C} \times 20$ 分、脱出角 80°)

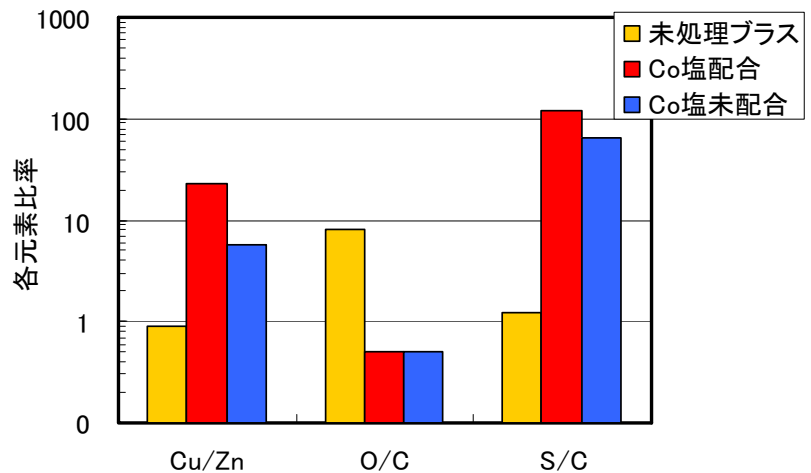


図 4 に未処理ガラスと有機酸 Co 塩配合または未配合ゴムで接着処理したガラス板サンプルの Cu/Zn、O/C、S/C の比率を示す。有機酸 Co 塩配合ゴムで処理したガラス板表面は Cu/Zn 比と S/C 比が未配合ゴムよりも大きくなった。これは有機酸 Co 塩を配合するとガラス表面に CuS がより多く形成することを示唆する。一方、O/C 比は加硫処理すると未処理ガラスよりも低下して、Co 塩の有無によらず同程度であった。今回の一連の実験により、加硫時間や配合を変えて接着処理したときのガラス板の表面の元素比率を HAXPES 測定による非破壊測定によって精度良く求めることができた。

今後の課題：

各結合エネルギーでわずかなピークシフトが見られる場合があった。金属の価数や化学結合様式が変化したためと考えられるが、基準物質の測定を行っていないため、詳細なピーク解析については把握できなかった。今後は基準物質を同条件で測定することによって、正確な帰属を行い、金属の価数や結合状態の特定を行う。また、脱出角依存性が現れにくいサンプルがいくつかあったので、さらに脱出角を低くした条件で測定を行い、より表層部の解析を行う。今回のようなゴム-金属接着層の深さを非破壊で測定するためには SPring-8 を使用するほかに手段はなく、今後の開発を進めるためにも是非継続して測定を行いたい。

参考文献：

[1] 穂高武、石川泰弘、森邦夫、日本ゴム協会誌、77 (3)、79 (2004)