

S17018

タイヤ中の金属接着ゴムの O K 端の XAFS 解析

XAFS analysis of O K-edge of the rubber for metal adhesion in tire

鹿久保 隆志^a, 網野 直也^a, 山中 恵介^b, 太田 俊明^b
Takashi Kakubo^a, Naoya Amino^a, Keisuke Yamanaka^b, Toshiaki Ohta^b

^a横浜ゴム株式会社, ^b立命館大学 SR センター

^aThe Yokohama Rubber Co., Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: takashi.kakubo@y-yokohama.com

タイヤ中のスチールワイヤとの接着用ゴムには接着性向上のため脂肪酸 Co 塩が含まれる。脂肪酸 Co 塩の未加硫ゴム中での解離と加硫後の脂肪酸の化学情報について O K-edge の XANES 測定より確認した。未加硫ゴムでステアリン酸 Co が解離すると水酸化 Co になると考えられるが、未加硫ゴム中では水酸化 Co で見られるような 535 eV から 545 eV あたりのブロードなピークが無く、原料と同等なピークが得られたことから、脂肪酸 Co は解離しにくいと考えられる。また、加硫後にステアリン酸およびステアリン酸亜鉛と類似したピークが得られたことから主にこれらの状態で存在していることがわかった。

Adhesion rubber with steel wire in tire contains fatty acid Co salt for improving adhesion. To investigate the chemical states of Co in uncured rubber and fatty acid in cured rubber, O K-edge XANES measurements were performed. As a result of O K-edge XANES spectra, there was no broad peak associated with Co hydroxide from 535 eV to 545 eV in uncured rubber. It seems difficult to dissociate since a peak assigned to the raw material was observed. A peak similar to that of stearic acid and zinc stearate was obtained in cured rubber, and then it is revealed that both types exist in cured rubber.

Keywords: O K-edge XANES, Rubber, Adhesion, Brass

背景と研究目的

タイヤ中には耐久性維持と性能向上のためスチールワイヤが層状に埋め込まれている。金属接着用ゴムには脂肪酸 Co 塩が微量含まれ、スチールワイヤとの接着性や湿熱接着性を向上させる。Co 塩は加硫後にゴム中の硫黄と反応してゴム中では硫化 Co を形成することが XAFS 測定よりわかった。しかしながら、脂肪酸 Co がゴムの混合中に解離して水酸化 Co になるのかどうか、加硫後に脂肪酸 Co の脂肪酸部分がどのような状態で存在するか明らかになっていない。そこで、ゴム混合前後の脂肪酸 Co の化学情報、また加硫後の脂肪酸の化学情報を把握するため XAFS 測定を行った。混合前後での脂肪酸 Co の化学情報、および加硫後の脂肪酸の O の化学情報について O K 端の XANES 測定より確認した。ゴム中で Co 塩の解離について情報が得られれば、未加硫状態でのゴムの保管中の状態変化を把握できる。また、加硫後の脂肪酸の化学情報がわかれば、加硫反応の制御や耐久性向上につながる。

実験

天然ゴムを使用するとすでに脂肪酸が含まれるため、脂肪酸を含まない合成イソプレンゴムを用いた。脂肪酸 Co としてステアリン酸 Co を用い、XANES 測定の感度も考慮して、合成イソプレンゴムに 10phr 配合した。さらにカーボンブラック、酸化 Zn を 150°C で高温混合し、100°C 以下で硫黄、加硫促進剤を混合した。さらに 160°C、20min の加硫を行い、加硫ゴムを作製した。

立命館大学 SR センター BL-11 にて、O K 端の XANES 測定を行った。測定には刻線密度 600 lines / mm の回折格子を用いた。測定モードは試料電流による部分蛍光収量 (PFY) にて行った。ステアリン

酸Co、水酸化Co、ステアリン酸、ステアリン酸Znを標準試料として測定し、高温混合（150℃）後（未加硫ゴム）および加硫後（加硫ゴム）の比較を実施した。

結果、および、考察： Fig. 1 に未加硫ゴムと標準試料の O K 吸収端の XANES 測定結果を示す。未加硫ゴムの XANES 測定結果より、ステアリン酸 Co と同じ 532 eV にピークが存在する。ステアリン酸 Co が解離すると生成すると考えられる水酸化 Co には、O K 吸収端の 535～545 eV においてブロードで特徴的なピークが出るが、未加硫ゴムにこのようなピークは見られない。未加硫ゴムの 535～538 eV のピーク強度が強いが、これはゴムに含まれる酸化 Zn によるものと思われる。これらの結果より、高温混合時に硫黄が存在しないため、未加硫ゴムではステアリン酸 Co は解離せず、存在することがわかった。

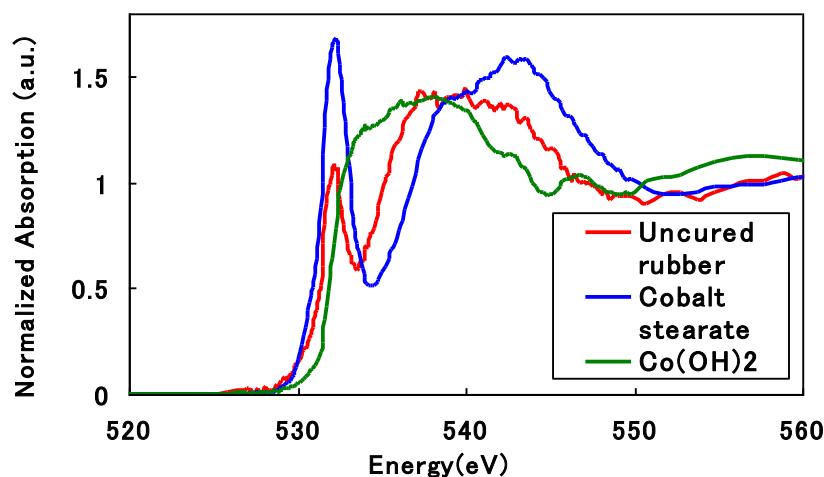


Fig. 1. O K-edge XANES spectra of uncured rubber.

Fig. 2 に加硫ゴムと標準試料の O K 吸収端の XANES 測定結果を示す。加硫時にはステアリン酸と亜鉛が結合して特徴的な構造を形成する[1]。加硫ゴム：532.1 eV、ステアリン酸：531.8 eV、ステアリン酸 Zn：532.4 eV にピークを持ち、加硫ゴムはステアリン酸とステアリン酸 Zn の間にピークが出た。535～538 eV 付近のピーク強度はゴム中の酸化亜鉛によるものである。これらの結果より金属接着用ゴムでは加硫後にステアリン酸 Zn とステアリン酸が存在すると考えられる。

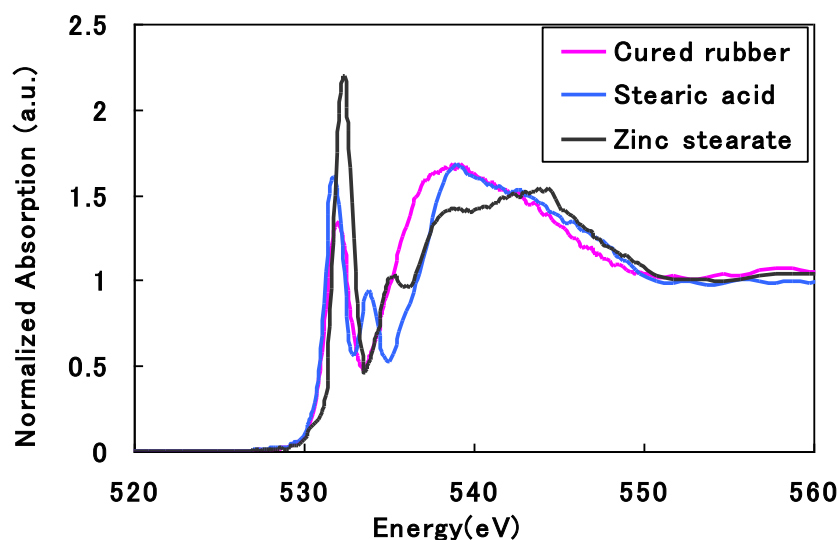


Fig. 2. O K-edge XANES spectra of cured rubber.

参考文献

[1] Y. Ikeda et al., *Macromolecules*, **48** (3), 462-475 (2015).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は「SRセンター研究成果報告会」にて発表予定である。本研究成果はタイヤ中のゴム／金属接着の耐久性の向上につながると考える。