

S17030

タイヤ中の金属／ゴム接着層内の微量金属の XAFS 解析

XAFS analysis of trace metal in metal / rubber
adhesion layer in tire鹿久保 隆志^a, 網野 直也^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b, 太田 俊明^b
Takashi Kakubo^a, Naoya Amino^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b, Toshiaki Ohta^b^a 横浜ゴム株式会社, ^b 立命館大学 SR センター^a The Yokohama Rubber Co., Ltd., ^b The SR Center, Ritsumeikan University

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

タイヤ中のプラスめっきされた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。モデルとしてプラス板を用いて、加硫時のプラス近傍での Co の化学情報について、Co K-edge のイメージング XAFS 測定により確認した。脂肪酸 Co では Co-O 結合が観測され、加硫時間が進むにつれ硫化 Co の Co-S 結合が観測された。プラス近傍のゴム中の脂肪酸 Co の硫化が遅いことがわかった。

The rubber for adhesion with steel wire covered by brass in tire contains fatty acid Co salt for improving adhesion. To investigate the chemical state of Co around brass plate as model system in curing rubber, Co K-edge imaging XAFS measurements was performed. As a result for Co K-edge XANES and chemical state map from imaging XAFS, the Co-O bond was observed in fatty acid Co and the Co-S bond of cobalt sulfide was observed as the vulcanization time progressed. It is revealed that the sulfurization of fatty acid Co in rubber proceeded slowly around the brass plate.

Keywords: Co K-XANES, Rubber, Adhesion, Brass, XAFS imaging**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 が含まれ、初期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コバルトを形成することが知られている[1]。しかしながら、Co の化学情報は不明な点が多く、プラスが存在するときに金属表面で活性化させるのかどうかわからなかった。そこで、加硫時のゴムとプラス近傍で脂肪酸 Co がどのように硫化反応するか把握するためにイメージング XAFS 測定を行った。モデルとしてプラス板を用いて、加硫時間を変えたサンプルを用いてプラス板近傍のゴムの化学情報を調べた。

実験

脂肪酸Coとしてステアリン酸Coを用いて、測定の感度も考慮して天然ゴムに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。5mm×5mm×0.5mm厚のプラス板（Cu:Zn=65:35）を未加硫ゴムに埋め込み、150°Cにて加硫時間を変えたサンプルを作製した。

Co K吸収端についてのイメージングXAFS測定を立命館大学SRセンターのBL-4で実施した。分光結晶はSi(220)を用いた。入射X線強度はN₂フローした電離箱で測定し、試料を透過したX線像は可視光変換型二次元CMOS検出器により取得した。素子ごとのスペクトルを解析し、吸収端エネルギーE₀を元に試料中のCoの化学状態を判別した。本研究では、E₀をスペクトルの一次微分が極大となる点のエネルギーとした。

結果、および、考察： Fig. 1 にブラス板近傍の透過 X 線像 (7675 eV) を示す。下部に 5mm 四方のブラス板の一部が影になっているが、解析の対象であるゴム部ではスペクトルを解析するために十分な透過 X 線強度が確保できている。ブラス近傍の I1~I3 の領域の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。ブラス近傍 (I1 領域) では 7720 eV 付近にステアリン酸 Co 由来の Co-O のシャープなピークが見られる。I2、I3 領域へとブラスから離れるにつれてこのピークが弱くなり、7715 eV 付近に Co-S 結合に由来するショルダーが現れたことから、試料中でブラスからの距離により Co が異なる化学状態をとっていることが示唆された。

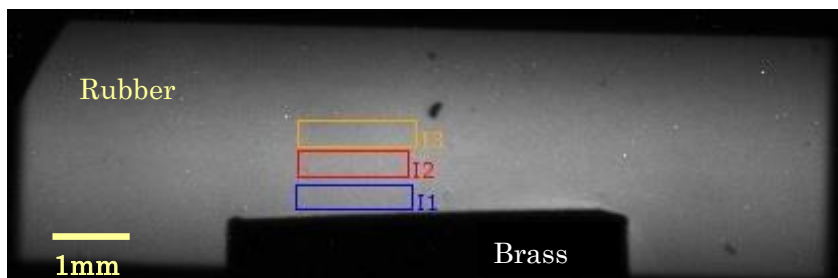


Fig. 1. Imaging XAFS results of adhesion rubber with brass plate.

Fig.3 にブラス近傍の化学状態分布の結果を示す。硫化 Co 成分と考えられる Co-S 結合を青で表示し、ステアリン酸 Co 由来の Co-O 結合を黄色に表示した。ブラス板近傍では Co-O 成分が多く、ブラス板から離れると Co-S 成分が多くなった。この傾向は、3 領域について比較した Fig. 2 の XANES スペクトルとも一致する。加熱とともにゴム側からコバルトが硫化する様子がわかった。ブラスには Cu や Zn が含まれるが、ブラス表面で Co の硫化が活性化されるのではないことがわかった。金属接着用ゴム中の加熱時のコバルトの反応挙動が明らかになった。

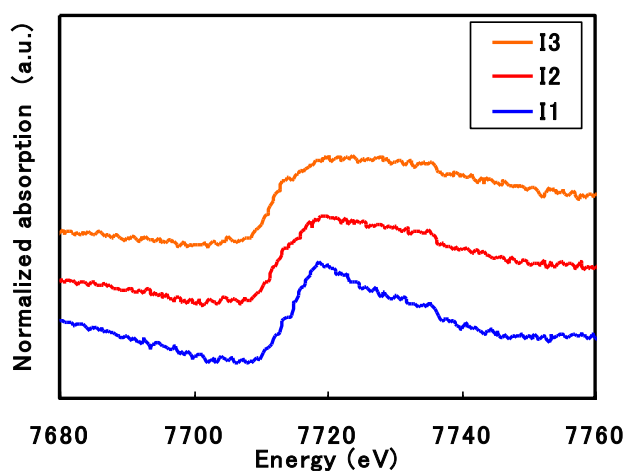


Fig. 2. Co K-edge XANES spectra of adhesion rubber cured for 8 min.

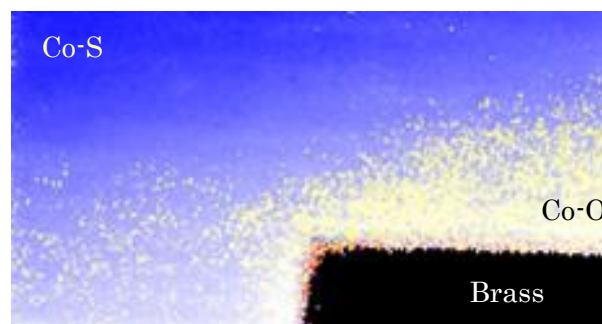


Fig. 3. Chemical state map of adhesion rubber with brass plate cured for 8 min.

参考文献

[1] K. Shimizu et al., SPring-8 / SACLA Research Report, Vol. 1, No. 2, 2011B1794 (2013).

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。これらの結果はタイヤ向けの金属接着用ゴムの開発に役立つと考えられる。