

タイヤ中の黄銅／ゴムの接着層における金属表面の解析 Analysis of brass surface after rubber adhesion processing in tire

鹿久保 隆志^a, 小澤 健一^b, 清水 克典^a, 網野 直也^a

Takashi Kakubo^a, Kenichi Ozawa^b, Katsunori Shimizu^a, Naoya Amino^a

^a横浜ゴム株式会社, ^b東京工業大学

^aThe Yokohama Rubber Co.,Ltd., ^bTokyo Institute of Technology

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XPS測定を行ないCu、Zn、S、O、Cの元素比率を算出した。ゴム接着処理後のブラス板の老化時間を変えると、Znの強度が減少し、Cuはほぼ同等であった。また、Oの強度が増加し、Sの強度はやや減少した。最表面で原子組成や化学状態が変化することを確認した。今回の実験により、熱老化が接着（ブラス表面）に与える影響を評価することができ、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、亜鉛

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て接着破壊しないこと、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つながる危険性があるため、接着の長期安定化による耐久性の向上は極めて重要な課題であり、接着システムの仕様変更にはあらゆる面からの評価・解析が必要となる。

スチールコード表面には黄銅めっきが施してあり、ゴムと黄銅が反応して接着する。その接着界面における黄銅表面では黄銅中の銅(Cu)とゴム中の硫黄(S)が反応して硫化銅(CuS)を生成する。この硫化銅はゴム分子と反応して接着する。この結合様式の中で接着の成立から劣化処理を受けたときに堅牢な結合様式はどのようなものであるか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。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。そのためにはそこで生成する結合様式を正確に把握する必要がある。この接着結合様式を制御して、いかにタイヤの耐久性を確保するかを見出す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ゴムの間にろ紙を挟んで接着加熱処理を行った。ゴムがろ紙を透過したときに金属表面に生成するCu、Zn、S、Cの比率を求めるため、高輝度の放射線を用いた光電子分光法(XPS)で測定した(BL27SU)。光の強度は260eVおよび1250eVにて測定した。

実験：

0.5 mm厚のブラス板（ニラコ製：銅/亜鉛重量比率=65/35）を5 mm × 5 mmにカットして、表面を磨いた後、アセトンに浸漬して自然乾燥した。ゴムとブラス板の間にろ紙(No.1)を挟んで、170 °Cで10分間プレス加硫した(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、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、ブラス板表面に移行する。ブラス板がゴムに覆われたまま70 °Cのオーブン中で1週間または2週間熱老化処理を行なった。測定直前にゴムとろ紙をブラス板から剥がし、測定ステージ上に固定して、測定面に入射角45°でX線を照射して垂直方向に放出される光電子を検出した。最表面から0.5 ~数nm程度の深さの情報が得られた。

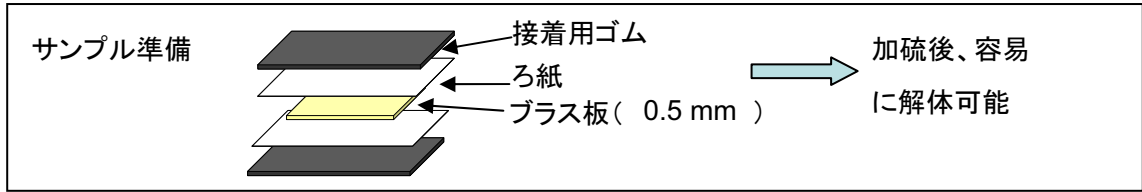


図1 サンプルの作製方法

結果及び考察：

70℃の熱老化前後のガラス板表面に存在するZn、O、Sの傾向を確認した（図2、3、4）。ゴム接着処理後のガラス板を老化すると、Znの強度が減少し、Oの強度が増加した。Sの強度はやや減少した。初期に存在したZn（ZnOで存在）は熱老化とともに内部に移行するため減少し、Oは表面の炭素分の酸化により増加したと考えられる。Sの強度の減少については熱老化とともに硫黄が分解し、ゴム側への拡散が起こったと考えられる。Cuの強度はほぼ同等であり大きな増減は見られなかった。ガラス板の表面から数nmの範囲では老化により各元素の存在比率が変化し、接着の劣化機構にも重要な知見となる。熱老化後のガラス表面の元素量を算出することができた。

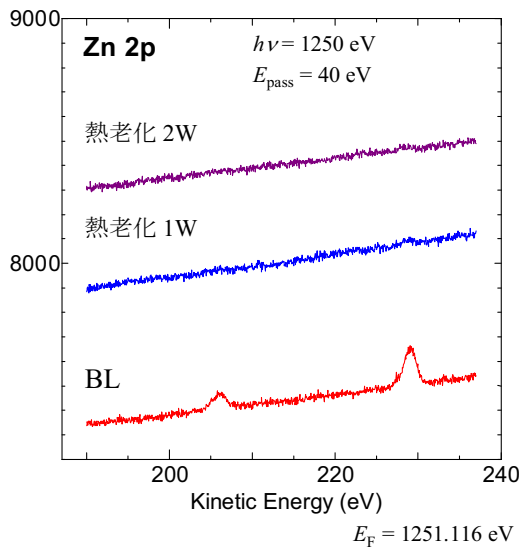


図2 熱老化前後のガラス板表面のZn検出結果

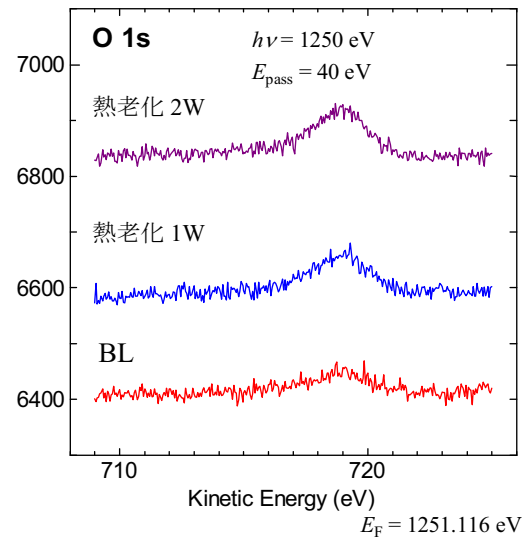


図3 熱老化前後のガラス板表面のO検出結果

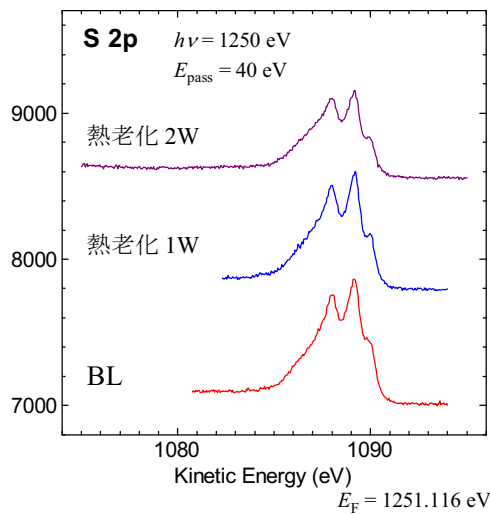


図4 熱老化前後のガラス板表面のS検出結果

今後の課題：

今回、SPring-8のBL27SUで測定することが初めてであり、条件を決めながらの測定であった。今後は今回の知見を活かしてさらに詳細に測定ができると思われる。CuやSについてはさらに測定数を増やして詳細に解析する必要がある。角度分解測定など、他の測定モードを試す機会はなかったため、次回測定することができれば検討したい。今回のような最表面の測定から得られる知見は有用であり、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巻、3号(2004)