

**HAXPES 測定による黄銅／ゴムの接着結合様式の解析**  
**－熱老化機構の解明**  
**Analysis of adhesion processing of brass/rubber by HAXPES**  
**- Investigation of the heat aging mechanism**

鹿久保 隆志, 清水 克典, 網野 直也  
Takashi Kakubo, Katsunori Shimizu, 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グラス（黄銅）板とゴムの間にろ紙を挟んで接着処理を行った。熱老化前後のグラス板を採取して表面の HAXPES 測定を行ない Cu、Zn、S、O、C の元素比率を算出した。熱老化前後の加硫処理グラス板表面の HAXPES 測定より、熱老化後に Cu、S はわずかに減少し、Zn、O は減少傾向であった。また、CuS、ZnO 標準物質を測定し、接着界面中の物質がこれらから成り立つことを確認した。今回の実験により、非破壊で加硫処理グラス表面の数 10 nm の金属の比率を求めることができ、ゴム／グラス板の接着層の新たな知見が得られた。

キーワード： タイヤ、ゴム、接着、グラス、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グラスめっきが施されており、ゴムとグラスが反応して接着する。その接着界面におけるグラス表面ではグラス中の銅 (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は重要である。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いか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る、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グラス板と直接ゴムを接着させるのではなく、グ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硬 X 線光電子分光測定 (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy: HAXPES) を行った。本装置は硬 X 線領域 (6 ~8 KeV 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 10 nm 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：**

1.5 mm 厚のグラス板（ニラコ製：銅/亜鉛重量比率=65/35）を 5 mm × 8 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。ゴムとグラス板の間にろ紙 (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ノールと酸化亜鉛、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、グラス

板表面に移行する。ガラス板がゴムに覆われた状態のままオーブン中で 70 °C で 1 週間または 2 週間熱老化処理を行なった。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、測定面に傾斜角 10° で硬 X 線を照射した。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。脱出角は 80°、15° で測定した。脱出角 80° では最表面から 30 nm 程度、15° では 5 nm 程度の深さの情報が得られた。また、CuS と ZnO の標準試料粉末については、1.5 mm 厚 × 5 mm × 8 mm のアルミ板上に標準試料粉末を押しあてて測定した。

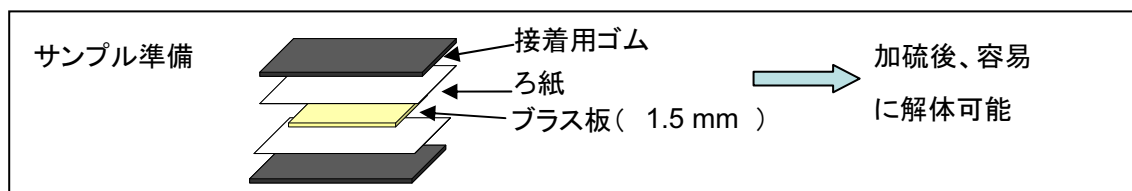


図 1 サンプルの作製方法

### 結果及び考察：

標準試料 (CuS、ZnO) を測定し、ガラス板表面に生成する Cu、Zn のピーク位置を比較した (図 2)。標準試料の CuS と接着処理後に生成するガラス板表面の銅化合物は同一成分であることを確認した。ZnO についても標準試料とガラス板表面の亜鉛化合物は同一成分であることを確認した。このことから、ガラス板を加硫接着処理して表面に生成する Cu は CuS であること、また ZnO が存在することを確認した。

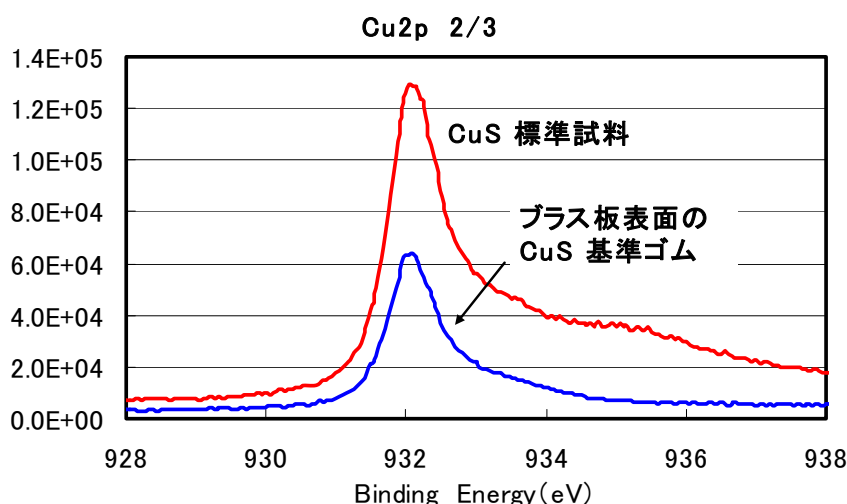


図 2 CuS 標準試料および加硫処理後ガラス板表面の HAXPES 測定結果

図 3 に接着処理したガラス板サンプルの 70 °C 熱老化前後の Cu/C、Zn/C、Cu/Zn、O/C、S/C の比率を示す (脱出角 80°)。最表面に存在する炭素 C で規格化を行った。加硫処理後にゴム中でガラス板を熱老化すると Cu と S は若干低下傾向であり、Zn と O は低下傾向であった。Cu/Zn 比は増加傾向であった。このことから表面から数 10nm の範囲ではより深部にある Zn と O (ZnO) が熱老化により検出されにくくなったことがわかる。また Cu と S (CuS) も C と比べると低下傾向であったが、熱老化しても減少が下げ止まる傾向が見られた。脱出角度を 15° に変えたときも傾向は同様であった。今回の一連の実験により、老化条件を変えた接着処理ガラス板の表面の元素比率を HAXPES 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。深さごとの内部元素の比率を算出することができた。

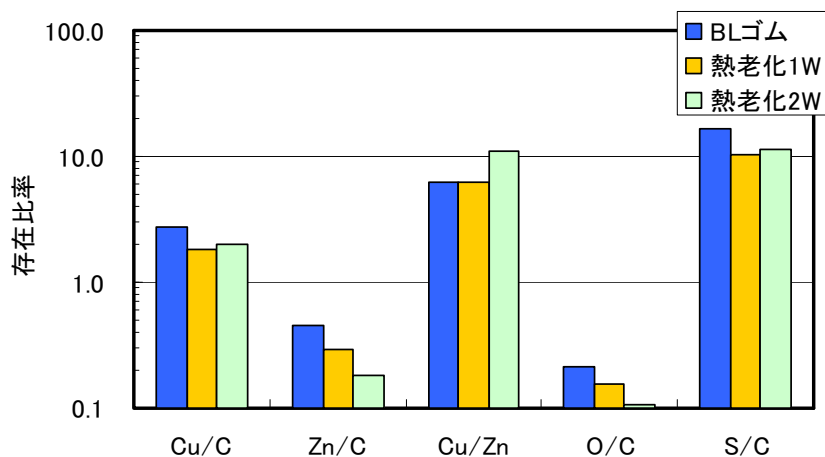


図3 HAXPES 測定より求めた老化前後の加硫処理ガラス板表面の元素存在比率結果（脱出角 80°）

**今後の課題：**

非破壊で深部まで検出できる HAXPES 測定を用いて、これまで加硫条件や老化条件を変えたときのガラス板表面状態を効率よく観測できた。今後は数 10 nm より深部を非破壊で測定したいので、HAXPES の装置が改良されれば実施したい。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 巻、3 号(2004)