

タイヤの耐久性向上のための黄銅/ゴムの接着結合様式の解析  
—湿熱処理による接着層劣化の解明—

**Analysis of Adhesive Layer between Brass and Rubber to Improve Tire Durability  
—Studies on Degradation of the Adhesive Layer in High Humidity Conditions—**

網野 直也<sup>a</sup>、鹿久保 隆志<sup>a</sup>、清水 克典<sup>a</sup>、竹中 幹人<sup>b</sup>

Naoya Amino<sup>a</sup>, Takashi Kakubo<sup>a</sup>, Katsunori Shimizu<sup>a</sup>, Mikihito Takenaka<sup>b</sup>

<sup>a</sup>横浜ゴム株式会社、<sup>b</sup>京都大学

<sup>a</sup>The Yokohama Rubber Co.,Ltd., <sup>b</sup>Kyoto University

タイヤ中のスチールコードとゴムにおける接着力は、形成される接着層の形態によって大きく変化する。特に耐熱老化や湿熱、温水老化処理後の接着層の形態変化は接着力低下に影響することが知られている[1]。本研究では、加熱板内蔵恒湿槽を用いて真鍮板に形成されたゴム-真鍮接着層の湿熱劣化過程のリアルタイム計測を試み、老化処理に伴う接着層の結晶構造の変化を追跡することが可能となった。

**キーワード：** タイヤ、ゴム、接着、X線回折、微小角入射 X線回折

**背景と研究目的：**

これまでに我々は、SPring-8 や PF にて、光電子分光法を用いたゴム-真鍮界面の接着層解析を実施してきた。その中で、ゴムに配合される接着プロモーターによる接着界面の変化やゴムの加硫進行に伴う接着層形成過程の解析を行ってきた。さらに、あらかじめ湿熱劣化させたゴム-真鍮複合体の接着層の観測も実施した。しかしながら、湿熱処理によるゴム-真鍮複合体の接着層の老化は、可逆反応であることが予想され、乾燥させると接着力が回復する可能性がある。実験室であらかじめ劣化させた試料を SPring-8 に持ち込んだ場合には、劣化条件と接着層の構造との相関関係を把握することが困難であると考えられた。そこで、湿熱劣化の進行過程をリアルタイムで観測することが望ましい。光電子分光では、湿熱劣化中の試料をリアルタイムで観測することは困難である。そこで、結晶構造の変化に着目し、GIXRD を用いてゴム-真鍮接着層の湿熱劣化過程のリアルタイム計測を実施した。

老化処理によるゴム中の結晶構造形成過程のリアルタイム観察はこれまでに実施した例がなく、これが観察できれば、接着層の劣化メカニズムを解明することが可能である。タイヤの耐久性向上のためには、接着破壊をいかに抑制するかが重要であり、接着結合様式を適切にコントロールして、タイヤの耐久性向上手法を見出すことが本実験の目的である。

### 実験：

ゴム試料は接着プロモーターである有機酸 Co 及び硫黄などを配合した加硫天然ゴムを使用した。真鍮板の形状は縦(入射方向)5 mm×横 20 mm×厚さ 1.5 mm である。接着層の形成にはゴムと真鍮の間にろ紙を挟んで加硫を行い、測定直前に加硫ゴム中からゴム接着層を形成した真鍮板を取り出した。接着層の老化処理には、図 1 に示した加熱板内蔵恒湿槽を用い、水蒸気を発生させ 70 °C、湿度 99 % で真鍮板を湿熱劣化させながら 30 分毎に測定を実施した。

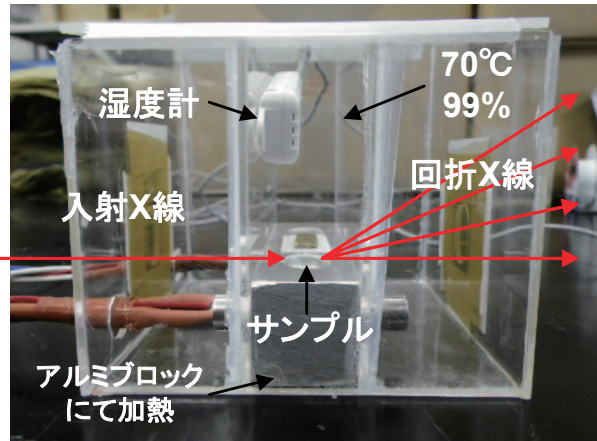


図 1. 加熱板内蔵恒湿槽の概要

BL46XU の多軸回折計を利用し、ゴムと真鍮板の接着層の GIXRD 測定を行った。X 線の照射エネルギーは 20 keV であり、照射角度は  $\theta = 0.1^\circ$  とした。0 次元検出器を用いて  $2\theta=10\sim 15^\circ$  の範囲を  $0.02^\circ$  ごとに X 線を 1 s 照射しながら走査し、XRD プロファイルを測定した。

### 結果及び考察：

GIXRD の測定結果を図 2 に示す。老化処理を行いながら X 線を照射することで、接着層の結晶構造変化を追跡することができた。老化処理時間増加に伴い処理前には見られなかった  $2\theta = 10.3^\circ$  及び  $13.7^\circ$  の回折ピークの成長が確認できた。これらのピークは  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{ZnO}$  と帰属した。老化処理による接着力の低下は  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の結晶構造の成長が起因している可能性があり、新たな知見が得られた。 $\text{ZnO}$  の回折ピークは老化時間増加に伴い強度が増減した。これは  $\text{ZnO}$  の結晶が配向していることにより、0 次元検出器では正確な測定ができなかった可能性が考えられた。

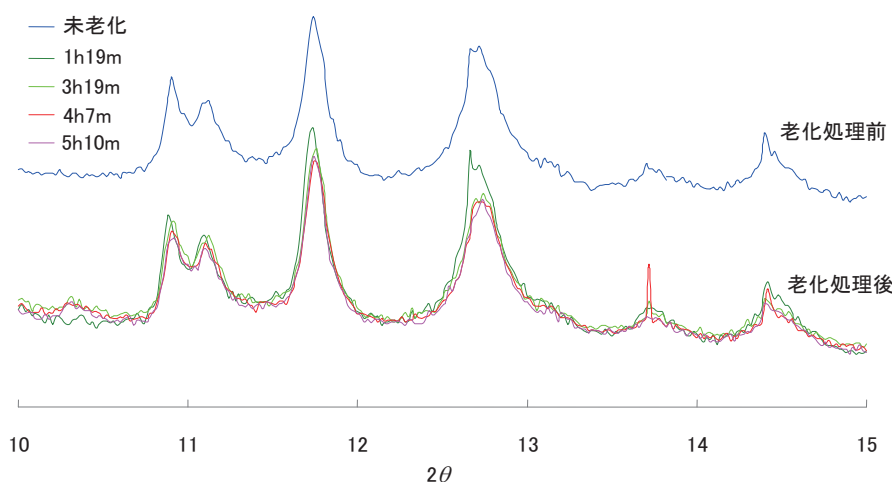


図 2. 湿熱劣化による GIXRD プロファイルの変化

### 参考文献：

[1] Yasuhiro Ishikawa, *Rubber Chemistry and Technology*, **57**, 855 (1984)