

埋もれたゴム－真鍮界面での硫黄拡散と接着層形成過程の その場・リアルタイム観察

In Situ and Real-Time Observation of Sulfur Diffusion and Adhesion Layer Formation at the Buried Rubber-Brass Interface

小澤 健一^a, 鹿久保 隆志^b, 網野 直也^b, 池永 英司^c, 中村 哲也^c
Kenichi Ozawa^a, Takashi Kakubo^b, Naoya Amino^b, Eiji Ikenaga^c, Tetsuya Nakamura^c

^a東京工業大学, ^b横浜ゴム(株), ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Institute of Technology, ^bThe Yokohama Rubber Co., Ltd., ^cJASRI

自動車タイヤゴムと真鍮メッキスチールコードの界面には硫化銅層が形成されており、両者を強力に接着させる原因物質となっている。硫化銅の生成反応を理解するためには、反応物である硫黄と銅のゴム/真鍮界面への供給過程を理解する必要がある。本研究では、角度分解 HAXPES 測定により、ゴムに添加された硫黄が硫化銅生成反応の際にどのようにゴム中を拡散するのかを検証した。硫黄の一部はゴム分子の架橋に使われ、一部は界面で硫化銅生成に用いられるが、その他の多くの未反応硫黄はゴム/真鍮界面から遠ざかる方向に拡散する。その結果、反応中あるいは反応後の界面近傍のゴム中の硫黄密度は、反応前に比べると低くなることが示唆された。

キーワード： 自動車タイヤ, ゴム, 真鍮, 硫黄, 接着, HAXPES, リアルタイム観察

背景と研究目的：

現行の自動車タイヤには、真鍮メッキが施されたスチール製コードが細密間隔で埋め込まれ、タイヤの耐久性向上と長寿命化が図られている。ゴムはスチールコードに強力に接着しているが、これはメッキ真鍮膜とゴムの間で強い相互作用が発生しているためである。この強い相互作用は、ゴム－真鍮界面に形成される硫化銅により生み出されている[1]。硫化銅は、ゴムに添加した硫黄がゴム分子を架橋することで弾性を向上させる加硫反応の際に、真鍮の銅とも反応した結果形成される。ゴム－真鍮間の接着力は界面硫化銅層の状態(銅/硫黄組成比や界面層の厚さ)に依存するが、最適な接着力が生じる時の硫化銅層の化学的、物理的性質については未解明の部分がまだ多く残されている。

我々は硫化銅層の化学的性質を調べるために、真鍮表面に擬似的に界面状態を再現した“露出接着界面”を作製し、この化学状態解析を軟 X 線を用いた光電子分光測定を行った[2][3]。これにより、二種類の組成の異なる硫化銅—CuS と Cu_xS ($x \approx 2$)—が界面に形成されていること、 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CuS}$ 比が大きいほど接着力が大きくなることを明らかにした。さらに我々は、露出接着界面が実際の接着界面の化学状態をどの程度反映しているかを検証するために、硬 X 線を励起光源とした光電子分光法(HAXPES)により、ゴムが接着した状態で接着界面を調べた[4]。その結果、(1)露出接着界面には多量の未反応硫黄が堆積していたが、ゴム接着界面にはそれがなかったこと、(2) CuS と Cu_xS の二種類の硫化銅が形成されており、CuS と Cu_xS の深さ方向の分布(ゴムと硫化銅の接着界面から硫化銅層内部への方向の分布)は露出接着界面とゴム接着界面で同じ傾向を示すこと、などを明らかにできた。露出接着界面に多量に存在した未反応硫黄がゴム接着界面で見られなかったのは、露出接着界面では過剰の硫黄が界面に供給されるのに対し、ゴム接着界面では硫黄供給量が多くなかったためだと予想される。生成される硫化銅の種類(CuS と Cu_xS)は硫黄の供給量に強く依存しないことが示されたが、化学反応の反応速度は反応物の濃度に比例するため、二種類の硫化銅の比は露出接着界面とゴム接着界面で異なるであろう。そのため、定量的に接着界面の化学状態を評価するためには、HAXPES によるその場観察が必須である。

本研究では、ゴム－真鍮界面における硫化銅生成反応を反応物の拡散を含めて理解することを目標とし、ゴム接着界面試料を加熱した状態で、接着界面とゴム層の化学状態が時間と共にどのように変化するのかを角度分解 HAXPES 測定により検証した。

実験：

角度分解 HAXPES 測定は BL47XU にて、7.94 keV の励起光を用いて行った[5]。±30°の広捕集角対物レンズを備え付けた R4000 電子エネルギー分析器(VG SCIENTA)を用い、パスイエネギー200 eV、アナライザースリット幅 0.5 mm(円弧形)の測定条件で HAXPES スペクトルを得た。アナライザーは放射光の入射方向と 90°の位置に配置されており、光の入射角度が試料表面から 30°から 90°の範囲(TOA; take-off-angle)の脱出光電子が捕捉できるように試料を設置した。試料表面上での光の照射域は、40 mm(垂直)×70 mm(水平)であった。角度分解能は 5°に設定した。HAXPES スペクトルの結合エネルギーは蒸着 Au 膜のフェルミ端とし、このフェルミ端の形状から求めたエネルギー分解能は 0.3 eV(室温)であった。

測定試料は以下のようにして作製した。鏡面研磨した多結晶真鍮板(ニラコ;バルク組成比 Cu/Zn =65/35, サイズ 5×5×0.5 mm)の表面上に、クライオウルトラマイクロームにて 600×800 μm, 厚さ 0.4~0.5 μm のサイズに切り出した未加硫ゴム薄片を乗せた。これを複数個用意し、このうちの一部はさらに加圧下で加熱して、加硫処理を施した。この加硫処理では、ゴム薄片側にガラス板を乗せ、真鍮板とガラス板でゴム片を挟み込んだ状態にし、熱プレス機で上下から 6 MPa の圧力をかけながら加熱をした。加熱開始から目標温度まで 1 °C/s の速度で昇温し、目標温度になったら 10 分間保持し、その後室温まで冷却した。加熱温度はタイヤ製造時と同じ 170°C のほか、150°C と 220°C の二つの温度とした。

ゴム接着界面試料の加熱時間依存測定(実時間測定)では、測定槽の試料マニピュレータに加硫処理を施していない試料を設置し、セラミックヒータにより銅製の試料ホルダーごと加熱する方法で 140°C に加熱した。試料温度は、試料ホルダー近くに設置した温度センサーの読値とした。加熱温度を低く設定したのは、真空中での加熱によりゴムから揮発性分子や添加硫黄が脱離することを最小限に抑えるためである。スペクトル測定は、加熱開始後に温度と真空度の変動がほぼなくなった 65 分後から始めた。

結果および考察：

加硫温度の違いは界面硫化銅の生成速度に影響を与え、加硫温度が低すぎても高すぎてもゴムと真鍮の間に強力な接着力が生じない。自動車タイヤの製造では約 170°C 前後の温度で加硫を行うが、温度の違いによる反応物あるいは生成物の分布がどのように変化するかについての情報はあまりない。そこで、3 つの温度で加硫した試料の硫黄、銅、炭素の各元素の深さ分布を調べるため、S 1s, Cu 2p_{3/2}, C 1s 内殻準位の角度依存測定を行った。その結果を Fig.1 に示す。TOA に依存したピーク強度の変化を濃淡マップで表しており、各パネルにおいて TOA 値が小さい上側がゴム層の情報を多く持つ斜出射条件であり、接着界面の情報を多く持つ垂直出射条件が下側(TOA 値が大きい)になる。Cu は接着層より深い領域にしか存在しないので、斜出射条件では Cu

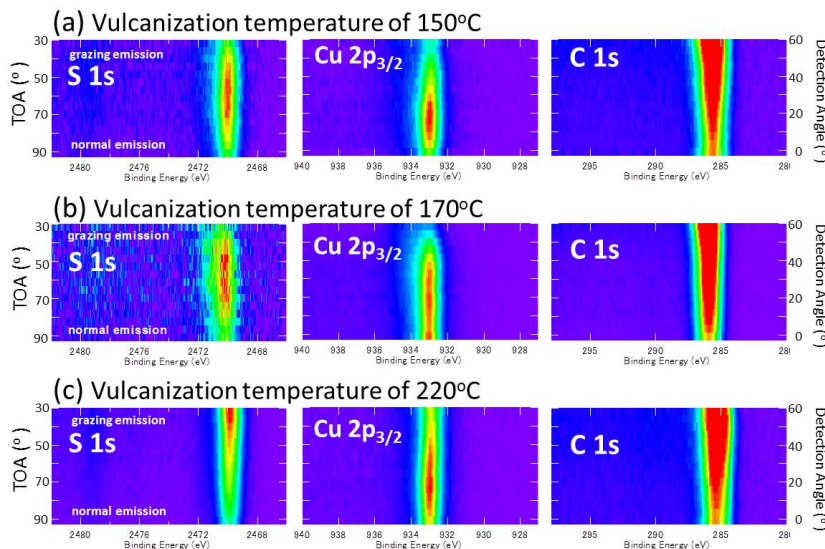


Fig.1. Intensity maps of S 1s, Cu 2p_{3/2} and C 1s core-level peaks of the rubber-bonded brass samples, which were subjected to heating at (a) 150°C, (b) 170°C and (c) 220°C for 10 min.

由来ピークの強度は減少する。3 試料で測定部位のゴム層の厚さが異なるため、Cu 2p_{3/2} ピーク強度の TOA 依存性は試料により異なるものの、基本的には TOA が 50°より小さくなると強度が著しく減少している。C 1s ピークは観測された他の元素に由来するどのピークよりも大強度で観測されるが、TOA が大きいところで強度が小さく、TOA の減少に伴い大きくなるという点に関しては 3 試料で共通である。これは炭素がゴムの主要構成元素であり、ゴムが接着層より浅い領域にしかないという構造を反映しているためである。

注目すべきは S 1s ピークである。硫黄はゴム層と硫化銅層にしか存在しないため、TOA が大きいところでは C 1s ピークと同じように S 1s ピーク強度は 3 試料とも小さい。TOA が小さくなるにつれて S 1s 強度は増加するが、150°C と 170°C の加硫試料では 40°から 30°で再び強度の減少が見られる。ただし 150°C と 170°C の濃淡マップをよく見ると、170°C 試料の方が 150°C 試料に比べるとピーク強度の大きい領域が TOA が小さい方にシフトしているのが分かる。一方、220°C 加熱試料では観測している下限の TOA = 30°まで、単調にピーク強度が増加している。温度に依存した S 1s ピーク強度分布の違いは、加硫処理の間に硫黄がゴム/真鍮界面ではなくゴム表面(実際には、ゴムとガラス板の界面)側に拡散していることを反映している。この結果は、ゴム/真鍮界面に未反応の硫黄の堆積がないという我々の以前の HAXPES 測定結果[4]を支持している。

次に、真空中で加熱している時の硫黄拡散を調べた結果を Fig.2 に示す。加熱前と 140°C 加熱後では、試料上の測定領域は厳密には同じでないため S 1s ピーク強度の単純比較はできない(マニピュレータロッドの熱膨張のために試料が移動してしまい、位置補正を行ったが完全に元の位置に戻すことができていないため)。しかし、TOA に依存した S 1s ピーク強度分布は加熱前と 1.5 時間加熱後の試料では似ている。1.5 時間から 2.7 時間になると TOA の小さい領域(50°~30°)の強度が減少し、4 時間から 7 時間にかけて全体の強度が徐々に減少してゆく。7 時間加熱試料になると、TOA = 90°での S 1s ピーク強度は非常に小さくなる。この変化は、ゴム中の硫黄が加熱中にゴム表面に拡散し、その一部が脱離したことを反映している。ここでもやはり、硫黄がゴム/真鍮界面とは反対側に拡散する様子が捉えられた。

加硫処理の際、ゴムに添加した硫黄がゴム/真鍮界面側でなくそれと反対側に拡散することの理由は今のところ不明であるが、この拡散の結果、反応中あるいは反応後の接着界面近傍のゴム中の硫黄密度は反応前に比べると低くなることが示される。最大接着力の実現という観点からすると、界面への硫黄供給量が少ないと硫化銅層の生成速度が低下するために、通常に加硫条件では最適な接着層の形成に至っていない可能性がある。また、接着力の持続という観点からすると、反応後の界面近傍の硫黄密度が低い状態は二つの相反する効果をもたらす。一つは、自動車タイヤが使用されている間に硫化銅層が過剰に成長することを抑制する事であり、これは接着力の持続性を保証する。しかし一方では、硫黄の供給不足により硫化銅層の分解反応が促進される可能性もあり、これは接着力の低下につながる。界面近傍の未反応硫黄を最適な密度に調整する技術開発により、最大接着力の実現とその長期間保持が達成できるであろう。

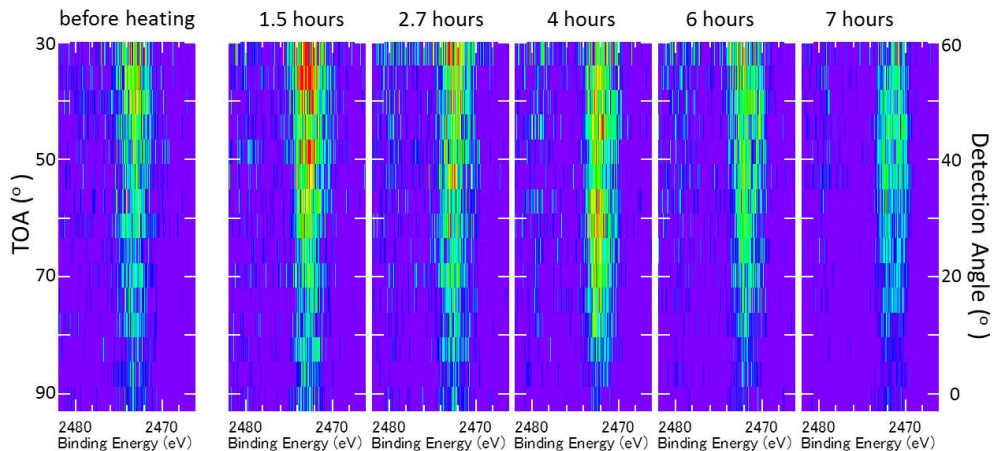


Fig.2. Intensity maps of S 1s core-level peaks of the uncured-rubber-bonded brass sample, which was subjected to heating at 140°C for different times indicated. The measured position on the sample before heating is not exactly the same as that after heating, so that the intensity variation before and after heating does not reflect the difference in the S concentration.

今後の課題：

ここで述べた議論は得られた結果を定性的に解釈したものに基いているが、定量解析を行うことで詳細な硫黄拡散の情報が得られるものと期待される。また、今回の実時間観測では 140°C でのスペクトル変化を検証したが、複数の異なる温度で同様の測定を行うことで拡散エネルギーが導き出せる。これにより、ゴムに添加する硫黄の量や加硫条件(温度, 圧力)等の最適化が可能となり、より効率の良い自動車タイヤ製造につながると期待できる。

謝辞：

クライオウルトラマイクロームによるゴム薄片は、東京工業大学大岡山分析支援センターの幸喜氏の協力の下、作製しました。

参考文献：

- [1] “Handbook of Rubber Bonding”, B. Crowther, ed., Rapra Technology, UK, 2001.
- [2] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.*, **264**, 297 (2013).
- [3] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.*, **268**, 117 (2013).
- [4] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.*, **320**, 177 (2014).
- [5] E. Ikenaga et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **190**, 180 (2013).