

角度分解硬 X 線光電子分光による ゴム－真鍮複合材料の硫化反応速度解析 Reaction Rate Analysis of Sulfidation of Rubber-Brass Composite Material by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

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横浜ゴム株式会社, ^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

自動車タイヤに使われる接着用ゴムと真鍮メッキを施したスチール製コードが接した界面には硫化銅層が形成され、これによりスチールコードはゴムと強力に接着するようになる。硫化銅の生成では、界面への硫黄と銅の輸送(拡散)が反応速度を決める因子の一つとなり得る。特に硫黄はゴムの架橋にも使われるため、硫黄の挙動を明らかにすることは硫化銅生成機構を理解する上で欠かすことが出来ない。本研究では、加熱によるゴム中の硫黄の化学状態変化を硬 X 線光電子分光によりリアルタイムで追跡し、硫黄の拡散と架橋反応の量的関係を明らかにした。

キーワード： 自動車タイヤ, ゴム, 硫黄, 架橋, 拡散, HAXPES

背景と研究目的：

自動車ラジアルタイヤは、細密間隔に並べられたスチール製コードがトレッド面(路面と接する部分)のゴム内部に埋め込まれた構造を持つ。これによりゴムの柔軟性を保ちつつ機械的強度が付与され、タイヤ性能と寿命は著しく向上する。スチールコードを内包するゴムの組成は他のタイヤ各部のゴムの組成と異なり、金属と接着しやすい接着用ゴムとなっている。さらに、スチールコードには真鍮メッキが施されており、これにより接着用ゴムとスチールコードは強力に接着するようになる。接着の起源はメッキ真鍮膜の表面とゴムの接触界面に形成される硫化銅であり[1][2]、これがゴムとスチールコードをつなげる“接着剤”の役割をする。自動車タイヤのさらなる性能向上と長寿命化のためには、より強く、長期間の使用でも劣化が起こらない接着を実現する必要があるが、そのためには硫化銅生成の反応速度やエンタルピーを明らかにし、最適な生成条件を見出すことが必要不可欠である。

硫化銅の生成反応では、接着用ゴムに添加した硫黄と真鍮の銅のゴム－真鍮界面への輸送が重要となってくる。添加硫黄はゴムの架橋にも用いられるため、架橋に使われなかった遊離硫黄が硫化銅生成に寄与する。従って、架橋反応と硫化銅生成反応は独立して議論することができず、さらに硫黄の輸送も同時に議論する必要がある。そこで、本研究ではまずゴム中での硫黄の輸送(熱拡散)と架橋反応の反応速度論解析を行い、拡散エネルギーと架橋反応の活性化エネルギーを得ることを目的とした硬 X 線光電子分光(HAXPES)測定を行った。

実験：

実験は、BL47XU の広角捕集対物レンズを備えた角度分解硬 HAXPES 装置[3]を用いて行った。励起光エネルギーは 7.93 keV、電子エネルギー分析器(VG SCIENTA 社製 R4000)のパスエネルギーは 200 eV、アナライザースリットは幅 0.5 mm の円弧形を用いた。光の入射角は表面垂直方向から測って 40°、光電子の検出角

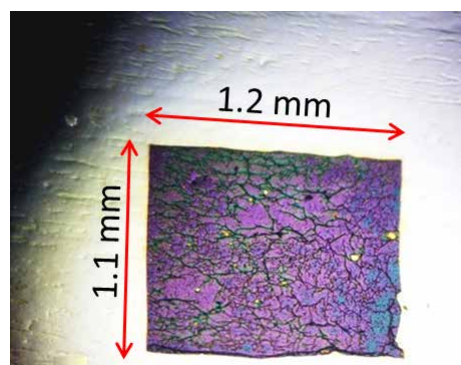


Fig.1. An image of an uncured rubber thin film sliced off by a cryo ultramicrotome. The thickness of the film is ca. 0.4 μm . The color of the rubber film was black, though the appearance of the image is purple.

度は(表面垂直方向から)20°から 80°(試料表面に対する光電子脱出角度 take-off angle は 70°から 10°に対応)とし、表面からバルクまでの試料の化学状態を深さごとに分析した。HAXPES スペクトルの結合エネルギーの基準は、蒸着金のフェルミ端とした。またこのフェルミ端から見積もったエネルギー分解能は 0.27–0.30 eV であった。

測定試料は、多結晶真鍮板(5 mm×5 mm×0.5 mm; バルク組成 Cu : Zn = 65 wt% : 35 wt%)の表面をアルミナで鏡面研磨し、クライオウルトラマイクロームにより約 1 mm 四方、厚さ 0.4 μm に切出したゴム片を乗せたものとした(Fig.1)。ゴムの組成は自動車タイヤの接着用ゴムと同じであるが、未加硫の状態(圧縮加熱による硬化処理をしない状態)で薄片化した。この測定試料を銅製試料ホルダーにチタン製ボルトで固定して、HAXPES 測定真空チャンバーに導入した。HAXPES 測定は、測定チャンバー内でゴム試料を 374 K、412 K、440 K に加熱しながら行った。一定の加熱時間ごとに S 1s スペクトルを測定し、ゴムに添加された硫黄の化学状態変化を検証した。試料の加熱は、セラミックヒーターで銅製の試料ホルダーアクセプタを加熱し、その伝導熱で加熱する方法を採った。温度は試料ホルダーに近接したアクセプタに設置した熱電対でモニターし、所定温度に達した後に試料ホルダーをアクセプタに挿入した。アクセプタと試料が温度平衡に達すると見做せるホルダー挿入後 20–30 min 経過した時点から HAXPES 測定を開始した。

結果および考察：

加熱前の未加硫ゴムから得られた S 1s スペクトルを Fig.2a に示す。測定時の試料温度は室温である。Shirley タイプのバックグラウンドを除去した後、ガウス関数を用いてピークフィッティングを行うと、2473.0 eV、2471.7 eV および 2470.0 eV の成分に分離することができ、化学状態の異なる硫黄が 3 種類あることが分かった。ゴムに添加する硫黄は環状硫黄(S₈)であるが、ゴム分子を架橋する時は C–S_n–C 構造をつくることが知られている。n は 1–8 の整数を取り得るが(ただし実際は n = 1 から n = 4 ないし 5 までが大半を占める)、加硫が進行すると n 値が小さくなるとともに架橋密度が増加し、ゴム弾性が増加する。このようなことを考慮すると、ゴム中の硫黄は、C

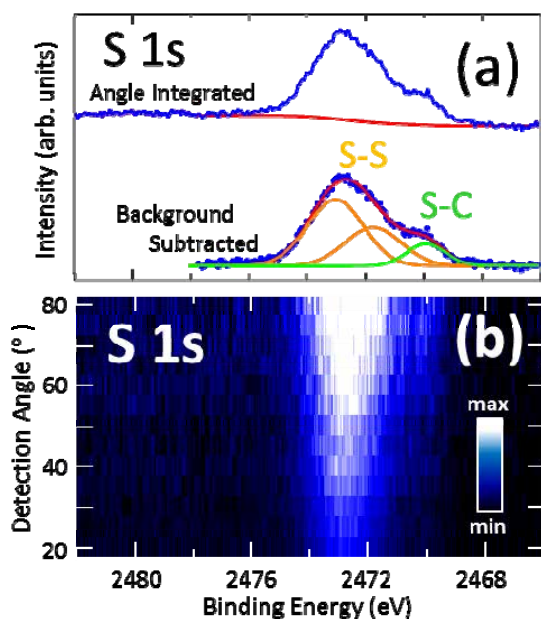


Fig.2. (a) An angle-integrated S 1s HAXPES spectrum of the uncured rubber. A Shirley-type background was subtracted from the raw spectrum, and the background subtracted spectrum was nicely reproduced by three Gaussian peaks. (b) An intensity distribution map of the S 1s spectra. The detection angle is measured from the surface normal direction.

原子と結合を作るもの(S–C)、S 原子だけと結合しているもの(S–S)、さらには O 原子と結合するもの(S–O)などに分類できる。S–O 結合の S 原子は 2480 eV より高結合エネルギー側に S 1s ピークを与えるため、Fig.2 に見られるピークは S–C か S–S 結合の S 原子に帰せられる。後で見るように(Fig.3)、高結合エネルギー側の 2 成分は加熱により強度を減少させるが、2470.0 eV の成分は強度を増加させる。このことから、高結合エネルギー側の 2 成分は S–S 結合、最も低結合エネルギー側の成分は S–C 結合の S 原子のように帰属できるであろう。

S–S と S–C は、ゴム表面からの深さに依存せず観測される。Fig.2b は、検出角に依存したスペクトル強度分布をプロットした図である。検出角の大きいスペクトルほど斜出射の光電子を捉えているため浅い領域の硫黄の化学状態を強く反映し、検出角が小さいスペクトルには深い領域の硫黄の情報まで含まれる。観測されているスペクトル強度は検出角に依存して変わるが(光電子がゴムを脱出するまでに非弾性散乱を受ける確率を反映)、S–C と S–S に対応する成分は検出角に依存せず観測されている。未加硫ゴムで S–C 成分があるのは、ゴム練り工程(硫黄をはじめとする配合剤を天然ゴムに添加して練る工程)の際に 370 K 程度まで発熱するために、限定的ではあるが架橋反応が進行していることを示す。

未加硫ゴムを 440 K で加熱した時の S 1s スペクトル強度分布と角度積分スペクトルの時間変化を追跡した結果を Fig.3 に示す。加熱前の S 1s スペクトル(Fig.2)と比較すると、S-C/S-S 強度比が変わったことが分かる。加熱前は S-S 由来のピーク強度が圧倒的に強いが、加熱時間 $t = 1.1$ h では S-C と S-S 由来のピーク強度はほぼ同じになる。これは、加熱初期の段階で架橋反応が著しく進行したことを示唆する。さらに、この加熱初期の段階では二つの S-S 成分のうち高結合エネルギー側の成分が大きく減少することも分かった。加熱開始から 1 時間以内に硫黄の化学状態は大きく変わるが、加熱時間 1.1 h 以降の変化は緩やかで、二つの S-S 成分は 17.4 h まで徐々に減少する(高結合エネルギー側の成分は 7.7 h 以降は消失する)。S-C 成分も 4.4 h までは微減するが、6.1 h でわずかに増加し、その後一定となる(Fig.3c)。

二つある S-S 成分のうち高結合エネルギー成分は、加熱前には硫黄の主成分であったが、加熱の初期段階(1 時間以内)で大きく減少し、7.7 h までに消失する。これはゴム分子と結合を作っていない(アンカーされていない)遊離硫黄と考えられる。遊離硫黄は(1)ゴム中を拡散する間にゴム分子の不飽和結合の C 原子と結合して架橋反応をスタートさせる過程と、(2)ゴム表面に到達して真空中に脱離する過程の二つで失われてゆく。一方、低結合エネルギー側の S-S 成分は、C-S 結合を介してゴム分子にアンカーされた、いわゆるポリスルフィドに由来する硫黄であろう。ポリスルフィド由来の硫黄も加熱により減少するが、これはジスルフィド(C-S₂-C)やモノスルフィド(C-S-C)に変化することが原因の一つである。Fig.4 に、ゴム中に存在する硫黄の形態を模式的に示す。

S-S 成分と S-C 成分の加熱時間に対する振る舞いが相補的でないのは、遊離硫黄やポリスルフィドを構成するすべての S 原子が S-C 結合を作っていないことを意味する。Fig.3a のスペクトル強度マップを見ると、検出角の大きいところでの S-S 成分の強度減少が著しい。これはゴム表面領域での S-S 成分の減少が大きいことを意味しており、遊離硫黄は言うまでもなくゴム分子にアンカーされたポリスルフィドも真空中に脱離したことが推察される。

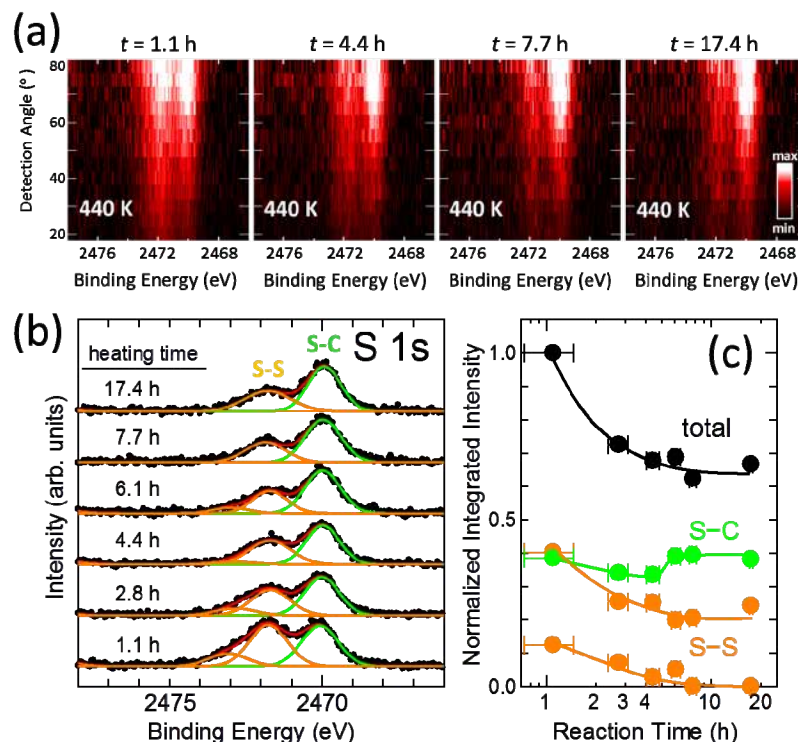


Fig.3. (a) Intensity maps of the S 1s core-level spectra at different heating times. The sample was heated at 440 K, and the spectra were measured also at 440 K. (b) Angle-integrated S 1s spectra, whose background were subtracted from the raw spectra, at different heating times. The spectral line-shapes are reproduced by multiple Gaussian peaks. (c) Plots of integrated intensities of the S 1s components against the reaction time. Solid lines are drawn to guide eyes.

室温と 440 K 加熱試料での S 1s スペクトルの解析から、架橋反応は加熱初期の段階で大きく進行し、その後は反応速度が低下することが分かった。ゴムの架橋密度は反応のごく初期で決まり、反応時間を長くしてもそれほど効果的ではないことが示唆される。一方、この初期段階を経てもゴム中にはまだ多くの遊離硫黄やポリスルフィドが残存していることも分かる。これらの硫黄成分の架橋硫黄への変化は 440 K では限定的であり、多くはゴム表面まで拡散し真空へと脱離して失われている。つまり、ゴム中での硫黄の拡散エネルギーは小さいと考えられる。

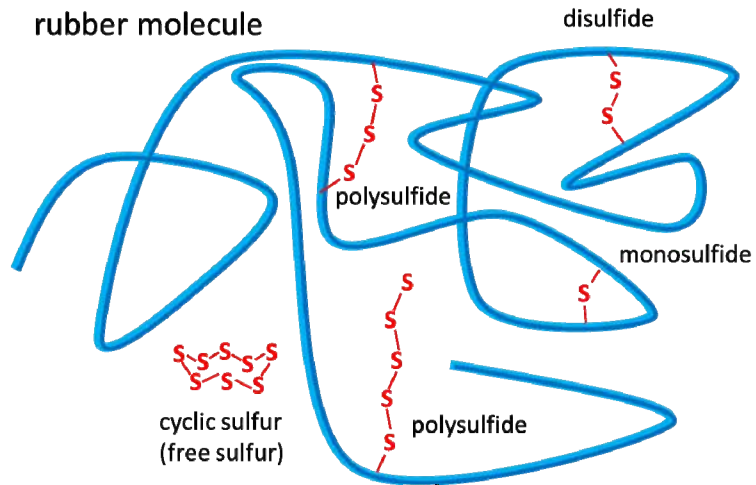


Fig.4. Schematic of various forms of sulfur in rubber compound.

架橋反応に使われない遊離硫黄やポリスルフィドが残存し、なおかつこれらが容易にゴム中を拡散できるという実験結果は、接着界面への硫黄の供給が硫化銅層の形成反応の律速にはならないことを示唆する。ゴムとスチールコードの接着という観点から見ると、硫化銅層の制御をするためには、反応物(この場合は硫黄)の密度より反応温度や圧力のようなパラメータをコントロールした方が良いということになる。ただし、架橋反応も硫化銅生成反応と同時に進行するため、両者ともに最適な反応条件を見出す必要があり、これが今後の研究課題となる。

今後の課題：

本測定では、440 K 以外に二つの反応温度でのデータも取得している。これらの温度依存のデータを合わせると、硫黄の拡散障壁と架橋反応の見かけの活性化エネルギーが決定できるはずであり、今後の解析でこれらのパラメータを決定する。

謝辞：

本研究は、課題番号 2015B1578 に基づいて実施しました。研究を進めるにあたりご協力いただいた木下豊彦博士(JASRI)に感謝いたします。

参考文献：

- [1] B. Crowther, ed, "Handbook of Rubber Bonding", Rapra Technology, UK, 2001.
- [2] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.* **320**, 177 (2014).
- [3] E. Ikanaga et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **190**, 180 (2013).