

(2) NEXAFSを用いたゴムの化学状態解析

金子房恵、岸本浩通

住友ゴム工業株式会社

1. はじめに

タイヤ等のゴム材料は、熱、酸素、オゾン、光等に曝されることで、表面にひび割れが生じ、発生したひび割れが成長しゴムが欠けるといった問題が生じる。これらを防ぐために老化防止剤などの薬品が配合されているが、これらの劣化に対する研究を行い製品の品質を向上させることは重要な課題である。

ポリマーに対する劣化は古くから研究されており、オゾンによってC=C結合が切断されたり¹⁾、熱酸素では自動酸化反応過程で分子が切断されたり²⁾とされている。そのような化学変化を捉えるために、これまでFT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) やXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) が用いられてきた。しかし、FT-IRは極表面を捉えることが難しく、遷移の始状態を捉えられるXPS法はC 1s光電子ピークから劣化によって切断されるC=C結合の変化を分析するには不向きである。

そこで我々は、表面敏感かつ、遷移の終状態を捉えることが可能な NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)^{3)・4)}に着目し、劣化によるゴムの化学状態変化を調査するのに有効か検討を行った。

2. 実験

実験には、ポリイソプレン(IR)およびポリブタジエン(BR)を用いた。これらのポリマーをトルエンに溶解後、スピコーターを用いて厚み50~100nmになるようにシリコンウェハー上に薄膜を作製した。この時、シリコンウェハーは試料ホルダーへのマウントしやすさを考慮し、5mm角にカットしたものを使用した。

作製した各ポリマー薄膜に、熱酸素処理及びオゾン処理を行った。熱酸素処理品は、窒素80%、酸素20%で温度80°Cの雰囲気中に48時間、120時間暴露したものを使用した。またオゾン処理品は、50pphm、40°C

雰囲気中に1、2、4、7時間暴露したものを使用した。

NEXAFS測定は、九州シンクロトロン光研究センターのBL12で全電子収量法を用いて実施し、炭素K殻吸収端付近及び酸素K吸収端付近の測定を行った。この時のエネルギー分解能は $E/\Delta E=2500$ 、真空度は 8×10^{-7} Pa以下である。

3. 結果及び考察

NEXAFS法で詳細に化学状態変化を捉えることが可能か調べるために、XPS法と比較を行った。図1に熱酸素及びオゾン処理を施したBRのC1sのXPSスペクトル、図2にC K-edge NEXAFSスペクトルを示す。

XPSではオゾン処理、熱酸素処理共にC=C、C-C、C-Hに帰属されるピークが減少し、C-O、C=Oに帰属されるピークが増加するものの、前述したようにオゾンおよび熱酸素によって切断されるC=C結合の変化を分離解析することが困難であることがわかる。一方、NEXAFSではオゾン処理、熱酸素処理共にC=C結合由来の π^* ピークが減少し、C=O結合由来の π^* ピークが増加することが分かった。このようにNEXAFS法を用いることでオゾン・熱酸素によるゴムの化学状態の変化を詳細に調べることが可能であることがわかる。また、図2に示すように熱酸素処理はオゾン処理と比較してポリマー分子の化学状態変化が遅いことがわかる。そこで、IRとBRを熱酸素処理及びオゾン処理させ、その処理時間とC=C結合由来の π^* ピーク面積がどのように変化するか調査した。その結果を図3に示す。オゾン処理は熱酸素処理よりもC=C結合の切断速度が速いだけでなく、オゾン処理ではIRの方がBRに比べC=C切断速度が速いものに対して、熱酸素処理はIRよりもBRの方がC=C切断速度が速く、ポリマー種によってオゾンと熱酸素に対する感受性が異なることが分かった。文献によると⁵⁾、ポリマーとオゾンの反応速度定数は $IR > BR$ であり、今回の結果が

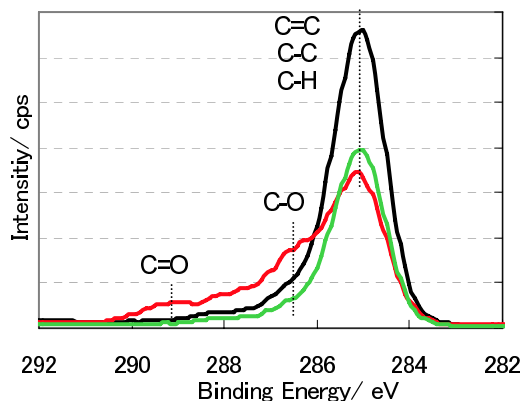


図1 熱及びオゾン処理を施したBRのC1sのXPSスペクトル(黒線:新品、赤線:オゾン処理、緑線:熱酸素処理)

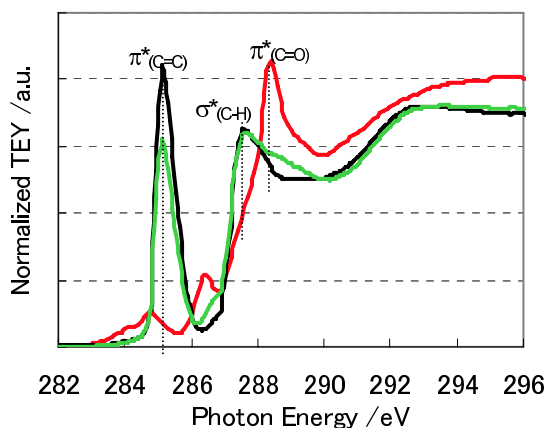


図2 熱及びオゾン処理を施したBRのC K-edge NEXAFS スペクトル(黒線:新品、赤線:オゾン処理、緑線:熱酸素処理)

ら予想通りC=C切断速度はIR > BRであるとわかった。しかし熱酸素に対してもNRの方が劣化しやすいという従来知見⁶⁾とは異なる結果が得られた。このことから、熱酸素劣化は、特に従来知見とは異なる反応で劣化していることが示唆された。

次に熱酸素及びオゾン処理を施したBRのO K-edge NEXAFSスペクトルを図4に示す。この結果より、熱酸素処理品とオゾン処理品で π^* ピークトップのエネルギー位置が異なることが分かった。

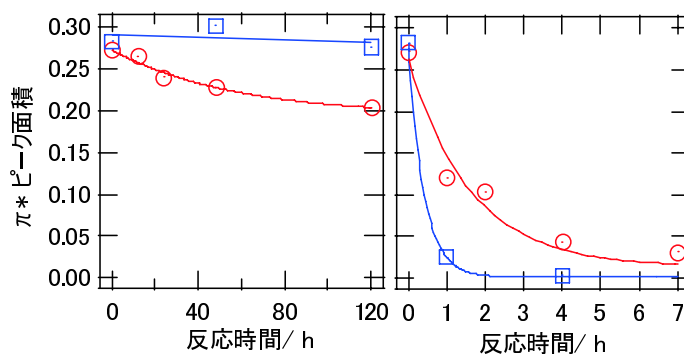


図3 処理時間による $\pi^*(C=O)$ ピーク面積の変化。左:熱酸素処理、右:オゾン処理(青:IR、赤:BR)

これより、NEXAFS法を用いれば、ゴム中のC=C結合量の定量解析だけでなく、オゾンと熱酸素のどちらの因子によって化学状態変化しているのか捉えられることが分かった。

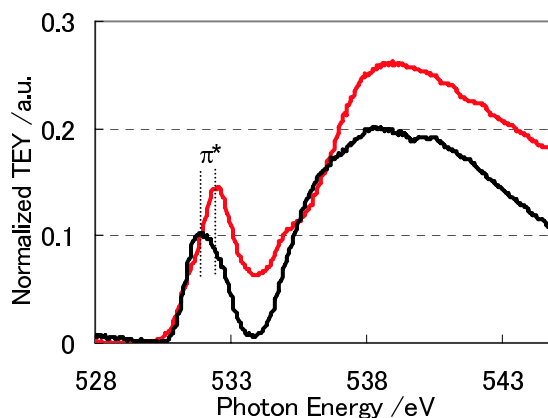


図4 熱及びオゾン処理を施したBRのO K-edge NEXAFS スペクトル(黒線:熱酸素処理、赤線:オゾン処理)

4. まとめ

NEXAFS法は、表面敏感かつ詳細な化学状態分析が可能であるため、ゴムの劣化に伴う化学状態変化の調査に有効か検討した。その結果、従来手法では検出困難だった化学状態変化を定量解析できることがわかり、従来とは異なる知見を得ることができた。また、O K-edge NEXAFSによって、これまで困難だった市場における劣化要因分離の可能性を見出すことができた。今後、さらに研究を進めることで、実際に市場で生じている化学状態変化にも使用できるようにしていく予定である。

参考文献

- [1] R. W. Keller, *Rubber Chemistry and Technology* **58**, 3 (1985) 637.
- [2] J. Cole, *Rubber Age* **63** 743 (1943).
- [3] O. Dhez, H. Ade, S. G. Urquhart, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **128** 85-96 (2003).
- [4] 岡島敏浩, *表面科学*, **23**, 6, 359-366 (2002).
- [5] R. W. Layer et al, *Rubber Chemistry and Technology* **63**, 3 (1990) 426.
- [6] 早川浄, *高分子材料の寿命とその予測*(1989) 272.