



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1305054S

BL番号：BL12

(様式第5号)

光電子分光法を利用した  
極性基板上の異極性樹脂の深さ方向組成分析

Depth profile of heteropolar resin composition at the interface of high polar substrates by photoelectron spectroscopy

<sup>1</sup>小林大悟・<sup>2</sup>高原淳

<sup>1</sup>Daigo Kobayashi, <sup>2</sup>Atsushi Takahara

<sup>1</sup>東レ株式会社・<sup>2</sup>九州大学先導物質化学研究所

<sup>1</sup>Toray Industry, Inc.

<sup>2</sup>Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

## 1. 概要

複合材料海面におけるマトリックス樹脂構造、形成過程を理解することを目的に、表面酸化を施した炭素繊維を用いて検討を行った。放射光を利用した低エネルギーX線による光電子分光法により、炭素繊維界面1nmの樹脂組成を分析した。炭素繊維/樹脂の界面において、高極性樹脂の濃縮現象が観察された。これは表面自由エネルギーをドライビングフォースにしていると考えられる。

### Abstract

On this study, resin composition on the oxidized carbon fiber was observed by photoelectron spectroscopy using SAGA-LS BL12. By using low power X-ray, 1 micrometer depth on the surface could be detected. It was revealed that the specific resin was localized on interphase between fiber and resin. It was caused by surface free energy gap of carbon fiber reinforced plastic components.

## 2. 背景と目的

複合材料は軽量ながら高強度、高剛性であるという特徴を有し、近年の自動車や航空機など移動体の燃費改善（炭酸ガス排出量削減）という社会的ニーズの高まりとも合致し、民間航空機へ本格的な採用が進んでいる。複合材料にはC/Cコンポジット、ナノファイバー、ナノグラフェン、炭素繊維強化複合材料と、様々なものがあるが、いずれも強化材料とマトリックス樹脂とが十分接着することでその機能を十分に発揮することが知られており、接着に寄与する界面近傍構造の解析が求められている。

例えば、炭素繊維の表面はグラファイト構造が成長しており、マトリックス樹脂の構造によって、界面における相互作用が大きく異なることが考えられる。複合材料中の炭素繊維間距離は数マイクロメートルレベルであるので、顕微鏡的手法での解析を試みたが、マイクロスケールでの樹脂組成分布は観察できず、数ナノメートルレベルの解析が必要である。炭素繊維周辺数ナノメートルの表面解析を行うためには、X線光電子分光法が適しているが、Mg K $\alpha$ 線による特性X線では、光電子の脱出深さが5~20ナノメートルであり、基質である炭素繊維と芳香族系樹脂の化学シフトが重複するため、定量的な組成解析が困難であった。

2012年度Ⅱ期において九州シンクロトロン光研究センターのBL12を活用して、低エネルギーのX線による光電子分光法<sup>1,2)</sup>を利用し、水酸基、アミノ基、プロピル基を修飾した表面状態が異なる3種の基板における、表面自由エネルギーが異なる脂肪族、芳香族系の樹脂の組成分析を行った(課題番号1208086S)。水酸基、アミノ基を修飾した基板界面では、プロピル基を修飾した基板と比較して、脂肪族系樹脂の比率が高くなっていることが分かった。

また、熱処理が、極性基板上における脂肪族、芳香族系の界面樹脂組成に与える影響を調べた（課題番号1210107S）。室温乾燥品では界面における脂肪族樹脂の局在化が生じておらず、熱処理によって分子運動性が向上し基板との相互作用により脂肪族樹脂の局在化が生じていることを明らかにした。

本課題では、炭素繊維を用いた時にも界面樹脂の局在化が生じることを確認した。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

表面酸化処理を施した炭素繊維を、極性が異なる脂肪族・芳香族樹脂（表1）を1：1で混合した1wt%のアセトン溶液中にディップし、210℃で3分間加熱、乾燥させた。その後、過剰量のアセトンで10分間、2回超音波洗浄を行い炭素繊維／樹脂界面領域を表面に露出させた。

上記により得られたサンプルについて、低エネルギーのX線を利用した光電子分光法を測定する事で、基板の影響を排除した形で界面における樹脂の組成分析を行った。X線のエネルギーは400eV、を用い、理論上、表面1nmの深さの光電子スペクトルを取得した（図1）。

表1. 使用樹脂組成と表面自由エネルギー

エポキシ樹脂名（製造元）	主構造		表面自由エネルギー (mN/m <sup>2</sup> )			性質
			$\gamma_d$	$\gamma_p$	$\gamma_{total}$	
EX614B (ナガセケムテックス)	脂肪族	ソルビトール型	34.2	40.0	74.3	水溶性
EX411 (ナガセケムテックス)		ペンタエリスリトール型	33.6	27.1	60.7	非水溶
EP828 (三菱化学)	芳香族	ビスフェノールA型	40.3	11.7	52.0	非水溶
N740 (DIC)		フェノールノボラック型	44.2	10.4	54.7	非水溶

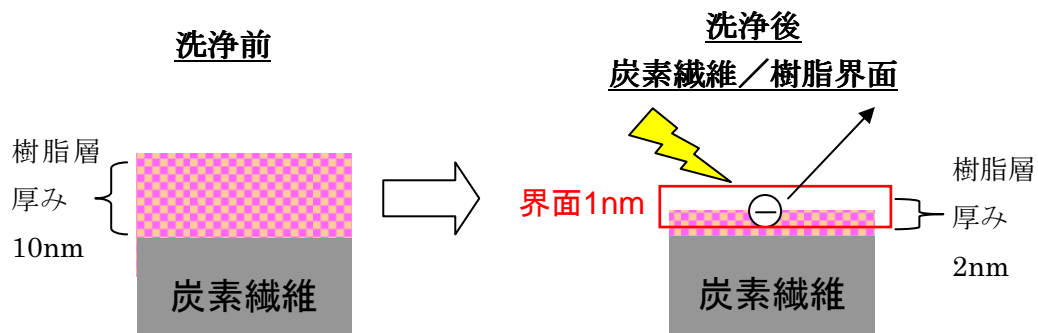


図1. 炭素繊維／樹脂界面の組成分析

### 4. 実験結果と考察

以下に、400eVの放射光によって励起した炭素繊維上に塗布した樹脂単体のC<sub>1s</sub>スペクトルの測定結果を示す（図2）。それぞれの化合物はC,O,Hの3つの元素からなり、C<sub>1s</sub>スペクトルより炭素の結合状態が異なる。低エネルギーにより光電子を励起することにより、表面1nmに特化した情報を得ることができ、炭素繊維のグラファイト構造由来のピークは観察されなかった。本課題では、混合物を塗布したものについて、284.6eVのCH<sub>x</sub>、286.1eVのC-O結合由来のピーク比率より、炭素繊維／樹脂界面における樹脂組成を算出した。

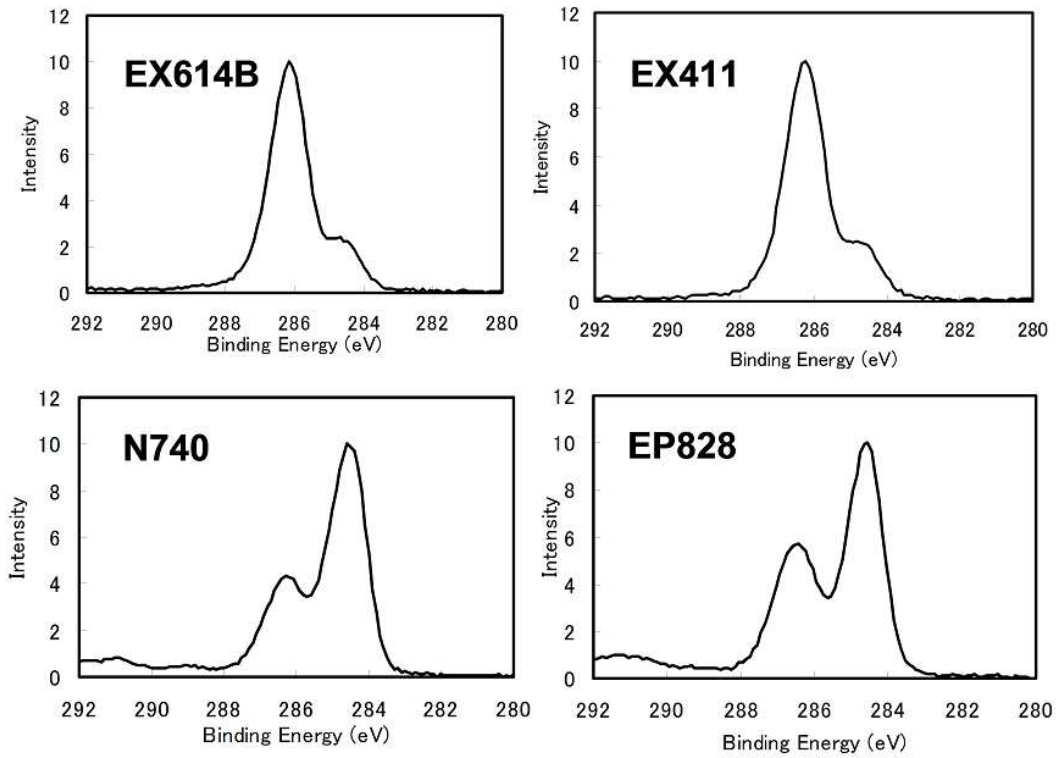


図 2. 炭素繊維上樹脂単体の C1s スペクトル

上記より脂肪族樹脂の比率を求めたものを図 3 に示す。水溶性で高極性の EX614B はいずれの芳香族樹脂と組み合わせても、炭素繊維／樹脂界面に濃縮することがわかり、極性差が炭素繊維／樹脂界面への局在化に大きく影響していることがわかる。一方、EX411 については炭素繊維／樹脂界面では塗布組成と等量の組成であり、極性差が小さいために局在化が生じなかったと考える。

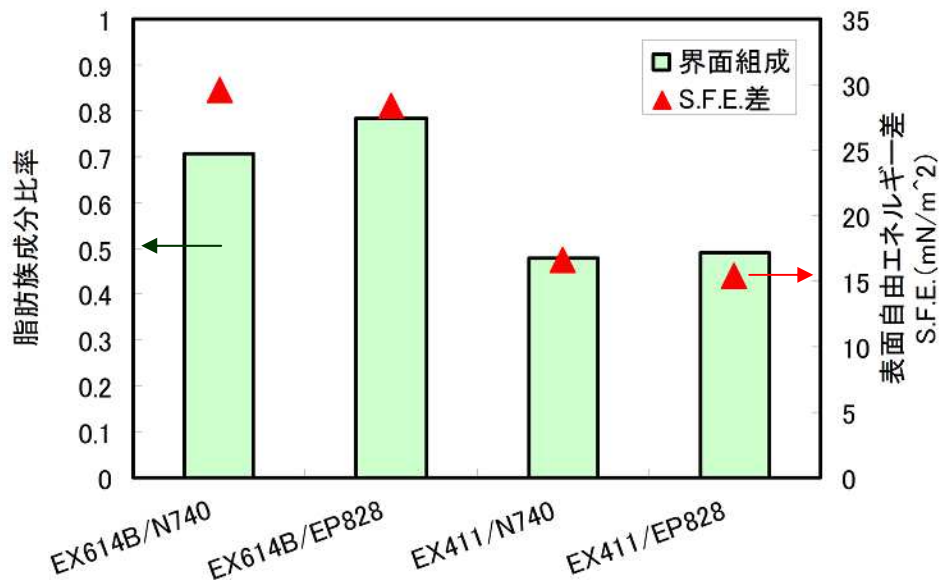


図 3. 界面近傍における脂肪族系樹脂比率

### 5. 今後の課題

樹脂の局在化現象のドライビングフォースについて、表面自由エネルギー以外の観点から考察を進める。

## 6. 参考文献

- 1) 日本表面科学会編「X線光電子分光法」(1998) 丸善株式会社
- 2) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Serf. Interface Anal., 21, 165 (1994)
- 3) J. S. Brinen, S. Greenhouse, L. Pinatti, Serf. Interface Anal., 17, 63 (1991)

## 7. 論文発表・特許

- 1) 小林大悟他、特願 2012-279140 (2012-12-21)

## 8. キーワード

複合材料、光電子分光法、界面樹脂組成

## 9. 研究成果公開について

- ② 研究成果公報の原稿提出 (提出時期： 2014年 9月)