

高分子材料の炭素・酸素 K 殻吸収端における状態解析

金子 房恵、岸本浩通
住友ゴム工業株式会社

【緒言】

ゴムなどの高分子材料は、使用時における様々な環境の影響を受け製品としての物性が低下する。そのため古くから劣化について研究が盛んに行われてきた。しかし、高分子材料の劣化機構は非常に複雑であり、性能低下を防ぐ技術を開発するには、さらなる研究が求められる。劣化による高分子材料の化学変化は試料表面から起こり内部に進行する。そのため、高分子材料表面の化学状態を詳細に分析する手法が必要となる。材料表面の化学状態変化を検出する手法として、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) などが用いられ多くの知見が得られている。しかし、XPS は内殻電子を X 線にて励起し測定するため、高分子材料の僅かな化学状態変化を検出するには不利となる。一方、FT-IR は検出深さが数 $\sim$ 十 μ m であり劣化初期の状態を捉えることができない。そこで我々は、高輝度 X 線源である放射光を用いた NEXAFS (Near edge X-ray Absorption Fine Structure) 法に着目した。NEXAFS 法は X 線にて内殻電子を励起し終状態をとらえることが可能であるため、XPS などと比べ表面の詳細な化学状態変化の検出が可能と考えられる。本研究では、NEXAFS 法を用い、高分子材料表面の劣化による化学状態解析への応用を行ったので報告する。

【実験】

実験は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL12 軟 X 線ビームラインで行った。試料は、高分子材料をオゾン及び酸素劣化条件下で暴露試験を行ったものを使用した。炭素 K 殻吸収端及び酸素 K 殻吸収端について電子収量法を用いて測定を行った。

【結果】

オゾン処理前後におけるゴムの C K-edge スペクトルを Fig. 1 に示す。オゾン処理前の試料において 285 eV 付近に見られるピークは $\pi^*(C=C)$ 遷移を示す。287 及び 292 eV 付近のピークは、それぞれ $\sigma^*(C-H)$ と $\sigma^*(C-C)$ に帰属され、XPS では分離困難な化学状態の検出が可能であることが分かった。次にオゾン処理を行った試料では、 $\pi^*(C=C)$ のピークが減少し、新たに 288 及び 289 eV 付近にピークが出現し、それぞれ $\pi^*(C=O)$ と $\sigma^*(C-O)$ に帰属された。従来手法では、表面から生じた化学状態変化による C=C 量の変化をこれほど顕著に測定できた例はない。

また O K-edge NEXAFS スペクトルでは、オゾン処理品と酸素処理品で π^* のピークエネルギーが異なることもわかった。この事は、例えば市場で使用された製品について劣化要因を分離できる可能性が考えられる。

以上より、NEXAFS 法は高分子材料表面における化学状態を調べる方法として有効である事が分かった。

【謝辞】

本実験を行うにあたり、SAGA-LS 瀬戸山寛之 副主任研究員および同センターの方々には多大なるご協力をいただきました。ここに厚くお礼を申し上げます。

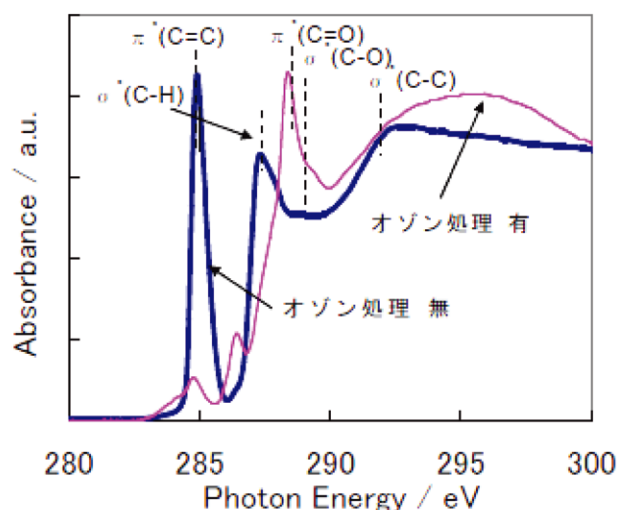


Fig. 1 オゾン処理前後における高分子材料の C K-edge NEXAFS スペクトル