

S K-edge XAFS を用いたポリマーの化学状態変化の解析 Analysis of Chemical changes of Polymer using S K-edge XAFS

岸本 浩通^{a,b}, 金子 房恵^a, 篠原 佑也^b, 半田 昌史^b, 雨宮 慶幸^b, 為則 雄祐^c
Hiroyuki Kishimoto^{a,b}, Fusae Kaneko^b, Yuya Shinohara^b, Masashi Handa^b, Yoshiyuki Amemiya^b,
Yusuke Tamenori^c

^a住友ゴム工業株式会社, ^b東京大学大学院 新領域創成科学研究科

^c(財)高輝度光科学研究センター

^aSumitomo Rubber Industries, Ltd., ^bGraduate School of Frontier Sciences, The Univ. of Tokyo,
^cJASRI

高分子材料中のイオウの構造解析を行うために、S K-edge XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定を検討した。S K-edge は Au L-edge と重なるため従来測定が困難とされてきたが、今回 SPring-8 BL27SU の高輝度 X 線を利用することにより測定が可能であるのか検討した。また、透過法・電子収量法・蛍光法の用い同時計測が可能であるのか検討した。その結果、透過法・電子収量法・蛍光法の同時計測が可能であり、イオウ架橋ゴムの促進劣化前後におけるスペクトルの違いが検出することができた。

キーワード： ポリマー、イオウ、XAFS

背景と研究目的：

ゴム材料はイオウ加硫（架橋反応）の発見により飛躍的に工業化が進み、今日では産業・生活に欠かすことのできない材料となっている。イオウ架橋は過酸化物を用いたラジカル架橋に比べ強度・機能的疲労に対し優れた特性を有し、タイヤなどの製品においては欠かすことのできない架橋技術である。

このようにゴム材料においてイオウ架橋技術は重要な役割をしているが、課題もある。例えば、走行時の熱などによる経時変化の問題などがあげられる。イオウ架橋の S-S 結合は、ポリマーの C-C 結合に比べ結合エネルギーが低く、走行時の熱によりイオウ結合が開裂し違うポリマー分子と再結合することによって硬化し、グリップ特性や破壊特性を著しく低下させてしまう。このように、高性能なゴム材料を開発し環境資源問題などに対し社会貢献するには、さらなる架橋制御技術と経時変化抑制技術を開発する必要がある。

イオウ架橋構造に関する化学情報を得る手法として、NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ・FT-IT (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) および Raman 分光法などが考えられる。しかし、NMR では炭素核を測定することによってポリマーとイオウが結合した架橋点構造に関する情報は得られるが、ポリマー間を架橋するイオウの構造情報を得ることはできない。そこで、イオウ核の NMR 測定が考えられるが、イオウ核は四極子核であるため測定・解析が非常に困難である。Raman 分光法はイオウ結合についての解析が可能であるが、ゴムのような有色材料では蛍光が発生することと、光源に可視光レーザーを用いるため試料へのダメージの問題から測定が困難である。このように、イオウ架橋を分析する有力な手法は未だないのが現状である。

本研究では、SPring-8 の軟 X 線を利用した XAFS 分析によってイオウ架橋構造の解析ができないか検討することを目的とし実施した。放射光施設のほとんどのビームラインにおいて光学系に金が用いられているが、これまで Au L-edge が X 線を吸収してしまうため S K-edge の測定が困難であった。S L-edge 測定においては、スピン軌道相互作用による 2 つに分裂し重なるため、測定はできても解析が困難であった。そこで、SPring-8 のアンジュレータ光源を有する BL27SU ビームラインに着目し S K-edge XAFS 測定の検討を実施した。

実験：

実験は SPring-8 BL27SU にて実施した。測定方法は透過法・電子収量法・蛍光法の同時計測を行った。透過法の検出器はフォトダイオードアレイを用いた。電子収量法はドレイン電流を計測

する方法とした。蛍光法は軽元素に対応した SDD (Silicon Drift Detector) を用いた。各種検出器の位置関係は Fig.1 に示す。

電子収量法を行うためには試料の導電性を確保する必要があり、逆に透過法で測定するにはある程度の厚みが必要となる。そのため、両者のトレードオフができる厚みとして、数十 μm 程度の厚みに加工したゴム試料を作成し測定に用いた。

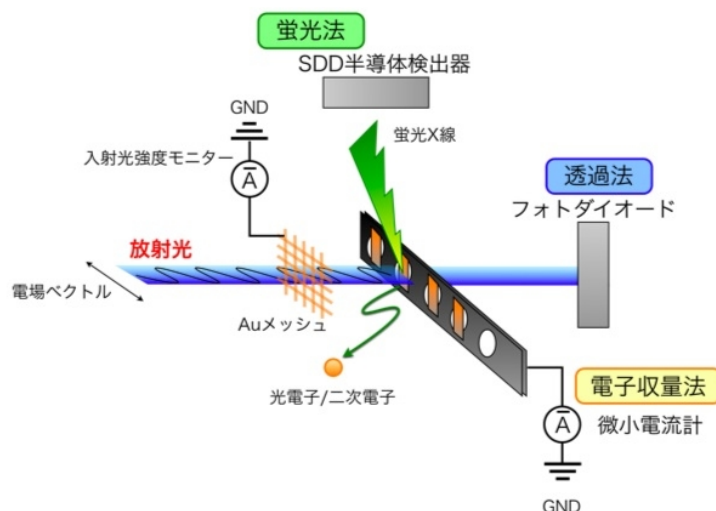


Figure 1. 実験セットアップ概略図

結果および考察：

イオウ架橋ゴムの促進劣化試験前後の S K-edge における XANES (X-ray Absorption Near-edge Structure) スペクトルを Fig.2 に示す。促進劣化後のサンプルにおいて 2482 eV 付近に促進劣化前では見られなかったピークが存在することが分かった。これは劣化によって生成した硫酸物と考えられた。その他、促進劣化前後でスペクトル形状がことなることが分かる。これは、劣化によって架橋に寄与していたイオウの化学状態が変化していることが考えられる。今回、BL27SU を用いることで S K-edge XAFS 測定が可能であり、透過法・電子収量法・蛍光法の同時計測が可能であることが分かった。

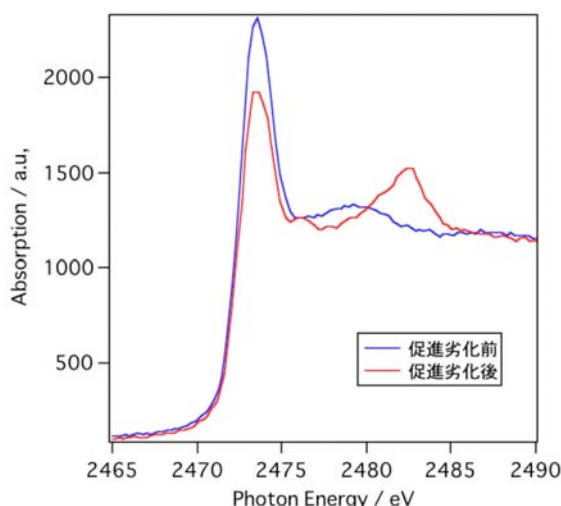


Figure 2. S K-edge における促進劣化前後の XANES スペクトル

今後の課題：

今後、詳細にスペクトルを解析し、理論計算からイオウの化学状態変化について考察したいと考えている。