

金属表面と高分子の接着機構解析のための XAFS 実用化検討 Feasibility Study of XAFS for Adhesion Mechanism between Metal surface and Polymers

岸本 浩通^a, 金子 房恵^a, 本間 徹生^b
Hiroyuki Kishimoto^a, Fusae Kaneko^a, Tetsuo Honma^b

^a住友ゴム工業株式会社, ^b(財)高輝度光科学研究センター
^aSumitomo Rubber Industries, Ltd., ^bJASRI

高分子と各種素材の接着状態の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 解析の応用を検討している。今回、我々にとって身近な材料であるタイヤに用いられるブラスメッキされたスチールコードを検討試料とし、19 素子 SDD (Solid State Detector) 検出器を用いた蛍光法にて、ゴム中に埋め込まれたスチールコードの反応過程におけるブラスメッキの化学状態変化を調査した。その結果、加熱前後で EXAFS および XANES スペクトルに変化は見られなかった。その理由は、反応によって生成された化合物濃度が低いためと考えられた。そのため、蛍光法よりも表面敏感な検出方法が必要であることがわかった。

キーワード： 界面接着、ポリマー、XAFS

背景と研究目的：

高分子複合材料は様々な製品に使われており、我々の生活にとって欠かせない材料となっている。高分子材料の強度などの特性を向上させるために、様々な方法によって複合化されている。例えば、高分子中にガラス繊維やカーボンファイバーなどの補強材をいれた FRP (Fiber-reinforced Polymer) 材料などがある。ガラス繊維の場合、単体を高分子中に複合化させても、高分子とガラス繊維の界面の接着強度がなく破壊特性が著しく低下する。そこで、ガラス繊維表面にカップリング剤を処理することにより、ガラス繊維と高分子を接着させ破壊特性を向上させる方法がとられている。以上のように高分子複合材料において、高分子中に分散させる素材の界面特性を把握し機能改善をはかることが重要となる。

従来、このような高分子複合材料中の補強材との界面の状態を調査するために、TEM (Transmission Electron Microscope) や SEM (Scanning Electron Microscope) などを用いた断面観察や、補強材界面を機械的に破壊した試料表面を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用い Ar スパッタリングすることによる深さ方向の化学状態解析が行われてきた。しかし、これら手法は厳密な意味で非破壊の状態を得ているとはいえない。例えば、XPS 分析において Ar スパッタリングすると試料の化学状態変化が起こるため、深さ方向の組成分析は可能であるが、精密な化学状態解析が困難になってしまう。近年、益々要求特性が高度化する高分子複合化材料が求められるなか、新しい界面分析手法が必要となる。

本研究では XAFS 法に着目し、非破壊で高分子複合材料中の高分子と補強材の接着界面の解析ができないか検討することを目的とした。2009B 期において XAFS 法を応用し高分子と補強材の接着界面を検討するために、各種蛍光測定法を検討した。その結果、19 素子 SSD 検出器が S/B 比が高く、短時間測定できることが分かった。そこでまず始めに、硬 X 線 XAFS に応用でき且つ我々にとって身近な素材という観点から、タイヤに用いられる 100 – 200 nm 程度のブラスメッキが施されたスチールコードを用いて自己吸収などの基礎検討を行った。別途測定した電子収量法の結果と比較すると、自己吸収の影響なくスペクトルの歪みも見られないことから、19 素子 SSD 検出器による蛍光法測定ができると判断した。今回、実際のゴムとブラスメッキの接着界面を XAFS 分析したところ、スペクトルの歪みも見られず解析可能であることが分かった。今回、19 素子 SSD 検出器を用いて、ゴムとブラスメッキの接着界面が XAFS 分析で検出可能であるか検討した。

実験：

XAFS 実験は、SPring-8 BL14B2 にて実施した。二結晶モノクロメータは Si 111 面を用い、Cu および Zn の K-edge の測定を実施した。測定は蛍光法で行い、検出器は 19 素子 SSD を用いた。試料はスチールコードをゴム中に埋め、加硫プレスを行いながら時間変化について XAFS 分析をおこなった。

結果および考察：

Fig.1 に加熱前および加熱後の Zn K-edge における k^3 -weighted EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルを、Fig.2 に Cu K-edge における k^3 -weighted EXAFS スペクトルを示す。図に示した通り、加熱前後でスペクトルに大きな変化は見られなかった。同様に XANES (X-ray Absorption Near-edge Structure) スペクトルにおいても変化が見られなかった。この理由として、スチールコード表面のぶらすメッキとゴムとの反応が進行していないことが予想された。そこで、加熱後のサンプルからスチールコードを引き抜いたところ、スチールコード表面にゴムが接着されていることが確認された。以上の結果から、ブラスメッキとゴムは接着しているが、その反応層が非常に薄く試料全体からすると反応に寄与した Cu および Zn の濃度が低いため蛍光法では検出できなかったと考えられた。

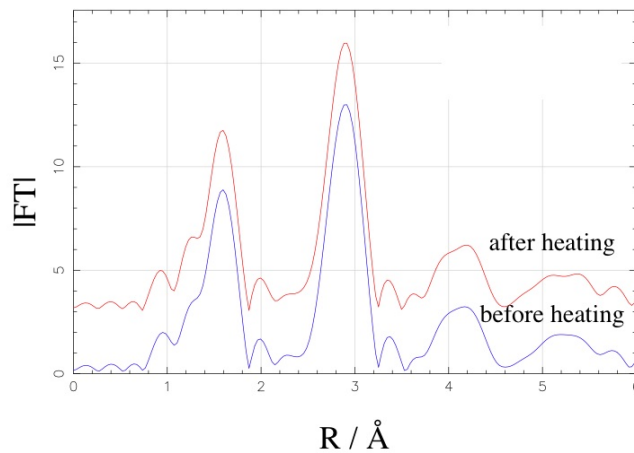


Figure 1. k^3 -weighted EXAFS spectra of Zn K-edge

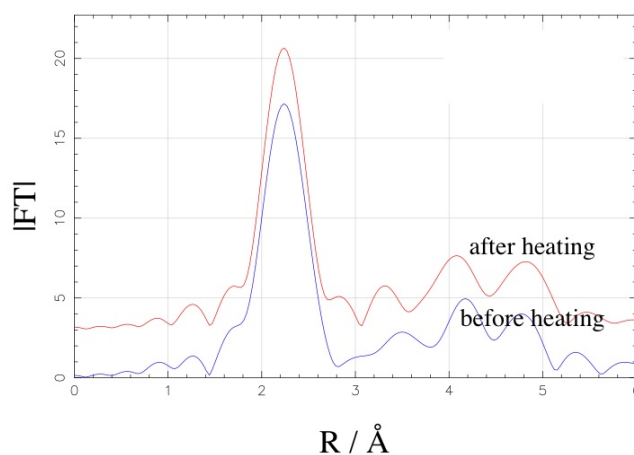


Figure 2. k^3 -weighted EXAFS spectra of Cu K-edge

今後の課題：

今後、表面敏感な方法と組み合わせることで、接着界面の解析手法を構築したいと考える。