

ポリマーの化学状態解析のための S K-edge XAFS 法の研究 Study of S K-edge XAFS Measurement for Chemical States Analysis of Polymers

岸本 浩通^{a,b}, 金子 房恵^a, 間下 亮^a
篠原 佑也^b, 半田 昌史^b, 井上 伊知郎^b, 雨宮 慶幸^b
為則 雄祐^c

Hiroyuki Kishimoto^{a,b}, Fusae Kaneko^a, Ryo Mashita^a,
Yuya Shinohara^b, Masashi Handa^b, Ichiro Inoue^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

ポリマーの分子骨格あるいは添加剤に含まれるイオウ部分の局所構造解析を行うために、SPRING-8 BL27SUにて S K-edge XAFS 測定を検討した。今回、エネルギー分解能および蛍光法における S/B 比を向上させるために、分光に Si チャンネルカット結晶を用いた。その結果、エネルギー分解能および S/B を向上させることが可能となった。

キーワード： ポリマー、イオウ、XAFS

背景と研究目的：

高分子材料は我々の生活にとって欠かせない材料である。高分子材料は目的・用途によって様々な特性が要求され、その要求に応じて高分子骨格の化学構造を調整したり、添加剤および充填材などが配合される。その中でも我々は、日本の余剰資源の一つであるイオウを含むポリマーや添加剤（化合物）に着目している。その理由は、例えば耐熱性や導電性を向上させるために分子骨格中にイオウを導入した高分子や、官能基として導入された高分子など、イオウを使うことで様々な機能を発現するためである。

このような高分子材料中に含まれるイオウの構造情報を得る方法として、NMR(Nuclear Magnetic Resonance)や FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)および Raman 分光法などが考えられる。しかし、³³S-NMR 測定にて直接イオウの構造情報を得るには、³³S 同位体の天然存在比がわずかで S/N が悪いことと、四極子核であるため実用上の応用レベルに達していない。そのため、イオウ原子が分子骨格中の炭素原子に直接結合部分を ¹³C-NMR で解析することになるが、このイオウ原子の隣がどんな構造になっているのかななどの情報を得ることができない。一方、Raman 分光法は C-S や S-S 結合に活性を示すためイオウ構造情報を得るために重要な分析手法となるが、光源に可視光レーザーなどが一般的に用いられるため、イオウ含有ポリマーのような有色を示す材料では試料ダメージが大きく測定が困難となる場合が多い。また、光源に近赤外などの波長の長い光を使う方法もあるが、蛍光が発生したりすることも多く解析を困難とする。また、放射光を利用した方法としてイオウ元素の XAFS 測定が考えられるが、装置に Au が多く使われているため S K-edge エネルギー付近は輝度が低く精度よく測定することが困難であった。そこで通常 S L-edge 測定がなされるが、スピン軌道相互作用のため分離が難しいという問題があった。

本研究では、高分子中のイオウの化学構造状態を解析するために、SPRING-8 の高輝度 X 線を利用した S K-edge XAFS 法の応用研究を行うことを目的として実施している。これまで、BL27SU ビームラインの C ブランチを用いて実験を行ってきた。その結果、X 線輝度は低いがイオウ元素の XANES 測定は可能となった。しかし、高分子中の微量なイオウ元素を捉えるためには、SDD(Silicon Drift Detector)を用いた蛍光法が必要となるが、装置周りの関係で放射光の電場方向に対して平行方向にしか検出器を設置できなく弾性散乱によって S/B 比が悪くなるという点と、分

光器にグレーティングを用いているためエネルギー分解能が悪いという点が課題としてある[1]。そこで今回、BL27SUビームラインに新たに作られたSi結晶を用いた装置を用いてS K-edge XAFS測定を検討を行った。

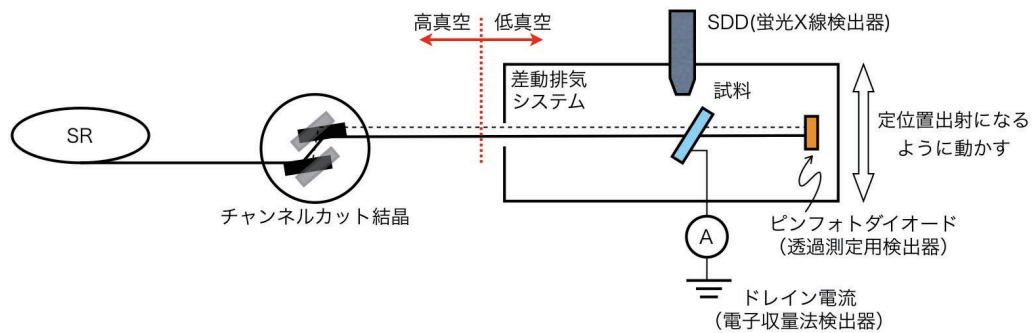


図 1. BL27SU における Si チャンネルカット結晶を用いた実験セットアップ

実験：

実験は、SPring-8 BL27SU にて行った。Si (111)チャンネルカット結晶を用いた実験セットアップを図 1 に示す。また、2010A 期まで行ってきた試料周りのセットアップを図 2(1) [1]に、今回 2010B 期に行った試料周りのセットアップを図 2(2)に示す。測定方法は、透過法・電子収量法・蛍光法の同時測定ができるようにした。透過法はフォトダイオード検出器，電子収量法は試料に流れたドレイン電流を計測し，蛍光法は SDD 検出器にて行った。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高分子試料を作成し測定に用いた。また、標準試料としてイオウおよび ZnS 粉体を用い、蛍光法で測定するために自己吸収の影響を無くす方法として希釈した。

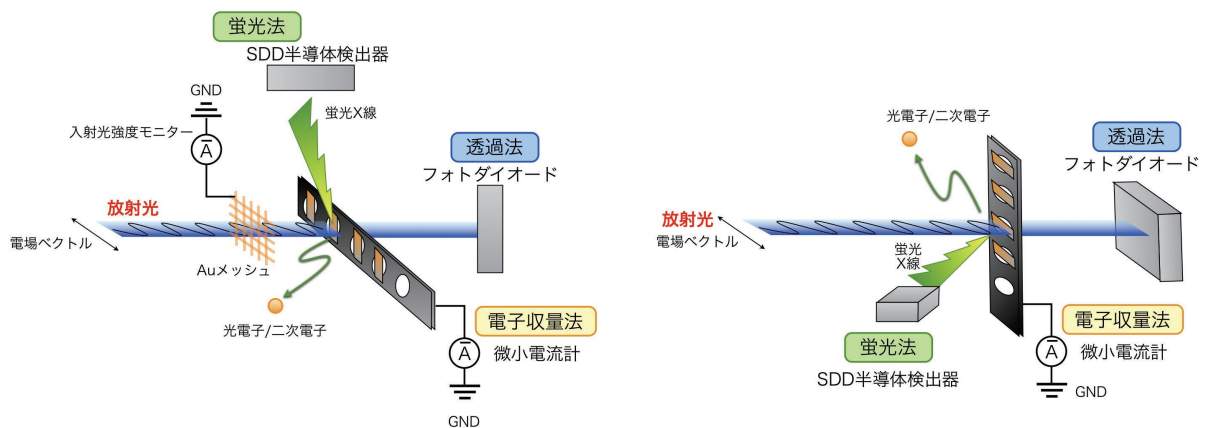


図 2. (1) 2010A 期の試料周りのセットアップ[1]

図 2. (2) 2010B 期の試料周りのセットアップ

結果および考察：

初めに試料交換などを簡単に行えるように、2010A 期と同様に図 2(1)に示すセットアップで行った[1]。しかし、蛍光法で測定する場合、試料からの弾性 X 線散乱が大きく測定することができなかった。また、本ビームラインではアンジュレータにより電場方向を変えることが可能であるが、今回の実験では分光結晶を用いているため利用することができない。そこで、試料周りのセットアップを図 2(2)のように変更した。その結果、弾性 X 線散乱を十分に抑えることが可能とすることができた。一方、図 1 に示す通り分光器に Si (111)チャンネル結晶を用いているため、エネルギースキャンによって試料に照射される X 線の位置（高さ）が変わってしまい、スペクトルが歪んでしまうという課題が発生した。そこで、図 1 の差動排気システム部分を Z ステージによって動かし、X 線ビームの位置と連動させて定位置出射条件を満たすことで、スペクトルの歪みを無くすことが可能となった。

この条件下で測定した ZnS 標準試料の XANES スペクトルを図 3 に示す。図に示す通り、非常にエネルギー分解能よく測定ができることが分かった。

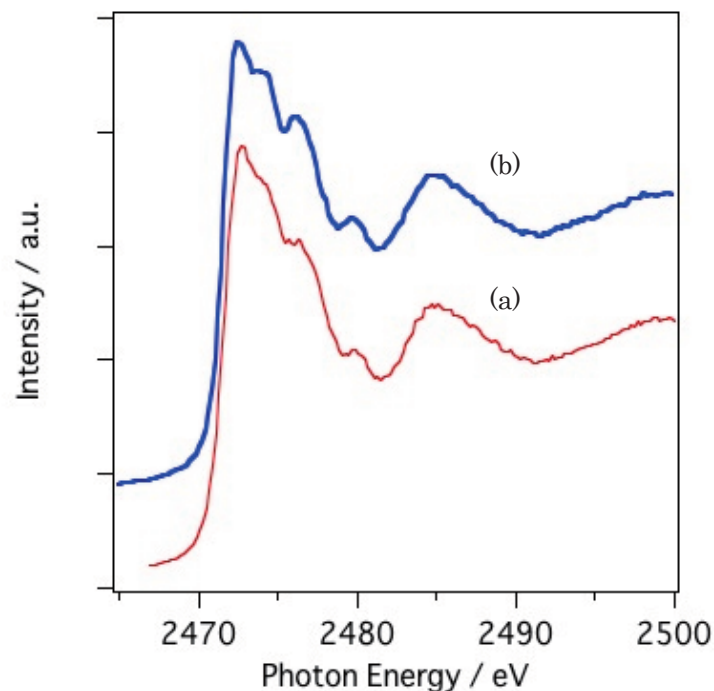


図 3. (a) 2010A 期 分光器:グレーティング, (b) 2010B 期 分光器:Si (111)チャンネルカット結晶

今後の課題：

S K-edge における XANES 測定はエネルギー分解能および S/B 良く測定することが可能となった。今後の課題として、振動成分を測定するためには更に装置および試料を工夫し、精度を向上させる必要があり順次解決していきたいと考えている。

参考文献：

[1] 岸本他、SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2010A, 2010A1722, pp. 56.