

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), ^b(財) 高輝度光科学研究センター
^aSUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD., ^bJASRI

金属表面とポリマーの接着状態の XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 解析の応用を検討している。今回、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、検出法として Lytle 検出器、He 置換転換電子収量法および 19 素子 SSD (Solid State Detector) でどのような XAFS スペクトルが得られるのか検討した。その結果、19 素子 SSD による XAFS 測定が S/B が高く高速に測定できることが分かった。また、透過法で得た標準試料のスペクトルと比較した結果、ブラスメッキ層が非常に薄いため自己吸収影響はほとんどないと考えられた。

キーワード： 金属接着, ポリマー, XAFS

研究背景・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である。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る。例えば、高分子中にカーボンファイバーやガラス繊維などの補強材を入れた 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す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)・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) にて Ar スパッタすることで深さ方向の化学状態分析が行われてきた。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。近年、益々要求特性が高度化する高分子複合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。軟 X 線領域では高分子を透過させることができないため、まずは硬 X 線による XAFS 法を検討することにした。硬 X 線 XAFS に適した試料として、タイヤ用のスチールコードを検討材料に選んだ。その理由は、ゴムとスチールコードを接着させるためにスチールコード表面に 100-200 nm 程度の Cu と Zn のブラスメッキが施されているが、このような試料を XAFS 法で測定された事例が少ないためである。今回、各種蛍光法を用い、自己吸収されることなく非破壊で XAFS 分析ができるか検討した。

実験：

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。高調波はミラーにて除去した。検出器は、Lytle 検出器、He 置換転換電子収量法、19 素子 SSD を用いた。PILATUS 検出器の応用も視野に入れたが、今回の対象元素番号が非常に近く PILATUS 検出器のエネルギー分解能では蛍光 X 線の分別が不可能と判断し用いなかった。

試料は、ゴム中にブラスメッキを施したスチールコードを埋めイオウ加硫させたものを用いた。XAFS 測定の際は、ゴム層を剥離せずにそのまま測定を実施した。

結果と考察：

Fig.1 に Lytle 検出器で測定した Cu K-edge (青線) と Zn K-edge (赤線) の k^3 -weighted EXAFS スペクトルを示す。Lytle 検出器でも、適切な元素と吸収係数を有するフィルターを選択することにより十分に測定が可能であることが分かった。また、19 素子 SSD で測定した結果、Lytle 検出器よりも S/B 比が高く高速に測定できることが分かった。また、透過法による標準フォイルや標準試料と比較した結果、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) および EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 共に同等のスペクトルが得られることから、自己吸収の影響を受けずに測定できているのではないかと考えた。He 置換転換電子収量法を検討したが、スチールコード表面に被覆されているゴム層によって測定が阻害され、全くスペクトルを得ることができなかった。念のため、Lytle 検出器および 19 素子 SSD 検出器にてスチールコードの芯材である Fe K-edge の測定も実施したが、自己吸収のためまともな XANES スペクトルを得ることができなかった。以上の結果より、19 素子 SSD を用いることで、短時間で S/B 比の高いスチールコードのブラスメッキの XAFS スペクトルの測定が可能であることが分かった。

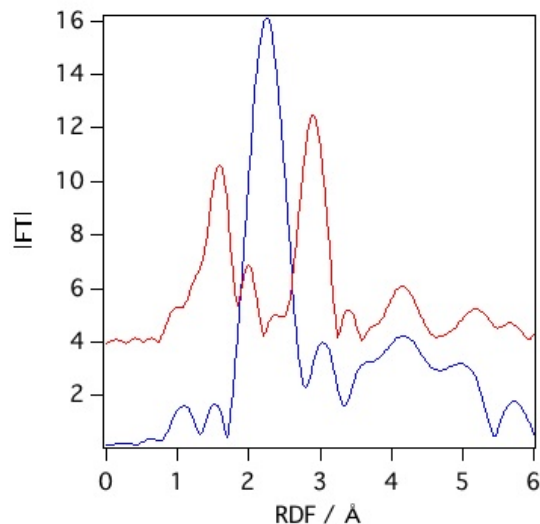


Fig.1 k^3 -weighted EXAFS スペクトル. (赤) Zn K-edge および (青) Cu K-edge.

今後：

透過法による標準試料との比較だけでなく、今回時間がなく検討できなかったが、スチールコード単体の He 転換電子収量法で得たデータと比較し、Lytle 検出器および 19 素子 SSD 検出器で得たデータが自己吸収の影響がないか検討する必要があると考えている。

また、様々な金属表面に化学的処理を施しポリマーと接着させた試料について継続的に調査していきたいと考えている。