



エポキシモデル樹脂の低損傷 XAFS 測定

吉田 要¹, 黄 馨慧¹, 佐藤 庸平², 宮田 智衆², 陣内 浩司²

1 ファインセラミックスセンター, 2 東北大学多元物質科学研究所

キーワード：エポキシ樹脂, C, N, O-K 吸収端, XAFS, 照射損傷

1. 背景と研究目的

エポキシ樹脂はエンジニアリングプラスチックや接着剤などとして広い分野において活用されている¹⁾。エポキシ樹脂の組成は種々のプレポリマーと硬化剤の組み合わせによって変化するが、その特性は重合条件などに応じて変化するためその制御が重要となる。我々はそうしたエポキシ樹脂の構造解析手法として電子顕微鏡法に着目して検証を進めている。しかし高分子材料は電子線照射への耐性が低いため、電子顕微鏡により得られるデータには損傷した分子構造の情報も必ず含まれることとなり解析を困難にしている²⁾。そこで今回低損傷の参照データ取得を目的にモデルとなるエポキシ樹脂の XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

モデル樹脂は Fig.1 に示すプレポリマーと硬化剤を十分に攪拌した後、テフロンシート上に 2 mm 程度の厚みに展開・加熱硬化（100°C, 90 min）することで作製した。作製したエポキシ板は~9 mm 角の大きさに切削加工し、硬化時の大気接触面が測定面となるように導電性カーボンテープで試料台に固定した。各 XAFS 測定（C-K, O-K, N-K）はあらかじめ速いスキャンによって損傷によるスペクトル変化が十分に無視できる照射量を確認した上で、測定条件を決定した。そうした条件下において複数の点（試料片あたり 4ヶ所）から取得したスペクトルは計測後に積算することで十分な S/N 比のスペクトルを得た。またスペクトルは部分蛍光収量法により取得した。

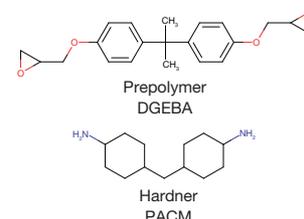


Fig.1 Molecular structures of precursors

3. 結果および考察

観察条件を検討し XAFS 取得での照射時間は各 11 分（C-K）、7 分（N-K）、8 分（O-K）となるように設定した。Fig. 2 には一例として C-K 吸収端の生データ（16 回取得）とその積算スペクトルを示す。Fig. 2a において明らかなように個々のスペクトルの S/N 比は低く、測定毎におけるスペクトル強度のばらつきが見られた。ただし強度のばらつきについては、樹脂片表面の湾曲などによる照射位置毎の検出効率変化に起因すると考えられ、個々のスペクトル内での相対強度に対しては影響がないとし、これらを用いた積算においては問題にならないと判断した。Fig. 2a に示したエネルギー補正後の生スペクトルを用いて積算処理をしたところ Fig. 2b に示すような明瞭な C-K 吸収端が得られた。このような十分な S/N 比を有する積算スペクトルであれば、計算科学との連携などによる解析も可能になると期待される。

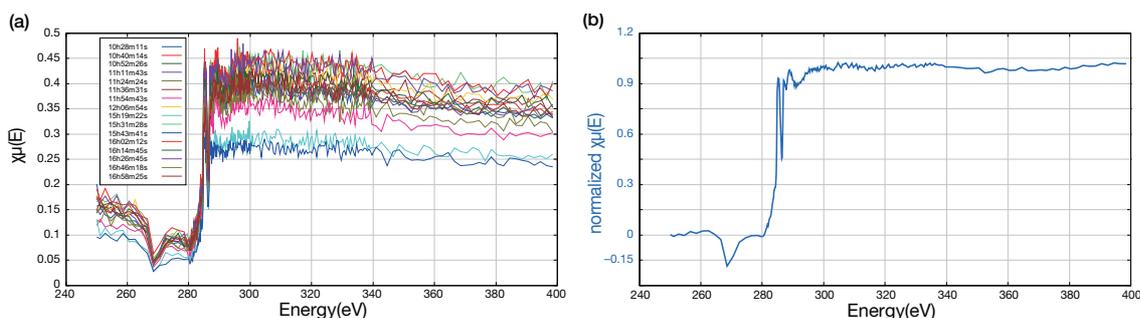


Fig.2 PFY-XAFSs of C-K edge. (a) Raw spectra acquired from 16 different locations of epoxy resin and (b) a merged spectrum of C-K edge.

Fig. 3 には同様に複数スペクトルを積算した各元素の吸収端を示す。C-K 吸収端では結合様式の異なる炭素に応じた微細構造が生じているのに対して N-K、O-K 吸収端については非常にシンプルな形状の吸収端が得られた。こうしたシンプルな吸収端形状は N-K や O-K 吸収端が $1s-\pi^*$ 遷移を含まず、 $1s-\sigma^*$ 遷移のみで形成されているものと考えられる。本研究で用いるエポキシ樹脂は Fig. 1 で示したように N や O に不飽和結合を含んでいないことから、得られた各吸収端形状は全く矛盾していない。この結果は、今回の測定において対象とした樹脂サンプルの表面が酸化などによる劣化層を含まず、測定時の照射損傷も十分に抑えられたことを示している。放射線分解では結合切断による脱水素が容易に進むため、照射損傷による不飽和結合形成などが生じることがある。つまり本測定により得られた XAFS データは低損傷でのリファレンスデータとして今後の活用することが可能であり、電子顕微鏡解析における損傷回避の指針として有用であると期待される。

4. 参考文献

1. M. Tomoi, *Journal of Network Polymer, Japan* **20** (1999) 97-110.
2. W. Zhan *et al.*, *Micron* **120** (2019) 74-79.

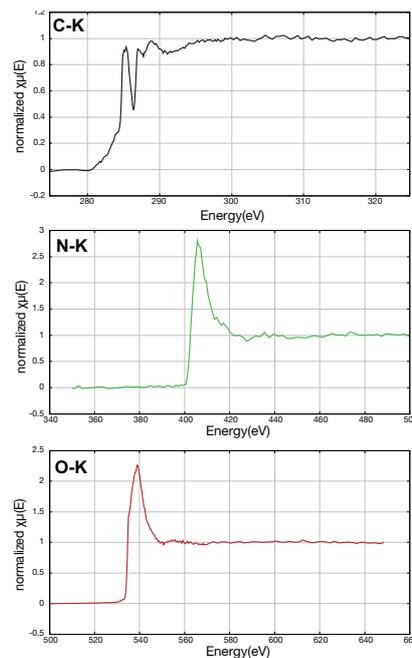


Fig.3 Merged PFY-XAFS spectra of C-K, N-K and O-K edges.