

【技術資料】 難溶解性樹脂の構造解析 ～ 紫外線照射による PEEK の表面劣化解析 ～

概要

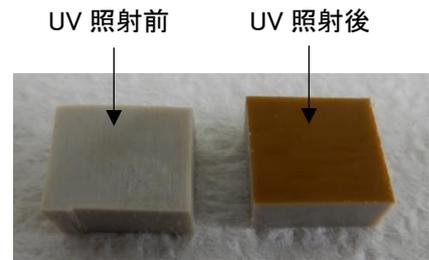
高分子材料を劣化させる環境要因として、太陽光に含まれる紫外線 (UV) があります。極めて高い機械強度、耐熱性等を示すポリエーテルエーテルケトン (PEEK) に UV を長時間照射し、その構造変化を X 線光電子分光法 (ESCA または XPS) 及び赤外分光法 (IR) により解析しました。

分析手法

- 1) ESCA 装置 : VersaProbe II (アルバック・ファイ製)
条件 : X 線源 AlK α , X 線照射径 100 μ m ϕ
- 2) IR 装置 : FT-IR-4100 (日本分光製)
条件 : ATR 法 (結晶板 ZnSe)、検出器 TGS

試料

- ・ 試料 : PEEK 板 (市販品) 【図 1】
- ・ UV 照射条件 :
装置 アイスーパーUV (岩崎電機製 SUV-W161)
方式 メタルハライドランプ方式
照射強度 100mW/cm² (波長 300~400nm)
照射時間/温度/湿度 200 時間/63°C/50%

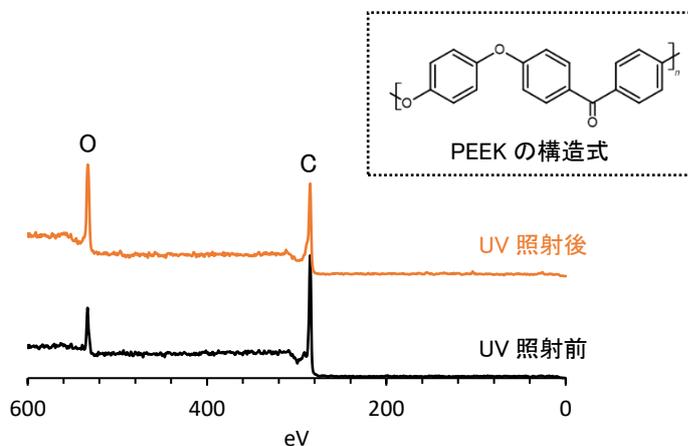


【図 1】試料外観

結果及び考察

1) ESCA による構造解析

ESCA の分析深さは数 nm で、試料最表面の組成や化学状態を解析できます。PEEK 板のワイドスキャンスペクトルを図 2 に示します。UV 照射で O 濃度が増加し、試料表面の酸化が推定されました【表 1】。

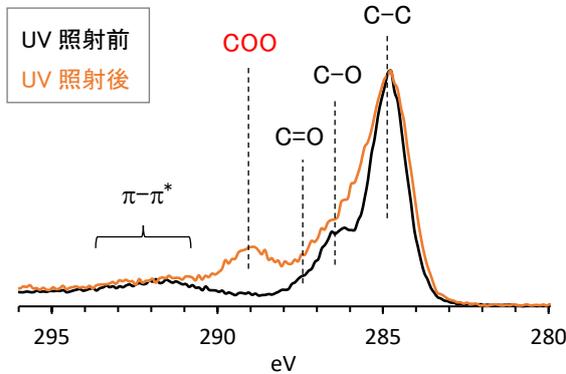


【図 2】PEEK 板のワイドスキャンスペクトル

【表 1】表面組成分析結果

PEEK 板	atom%	
	C	O
UV 照射前	87	13
UV 照射後	76	24

C1sピークを詳細解析した結果、UV照射後にCOO成分が検出されました【図3、表2】。これらの結果より、UV照射によるPEEK分子鎖の切断や光酸化といった構造変化が考えられます^{1,2)}。



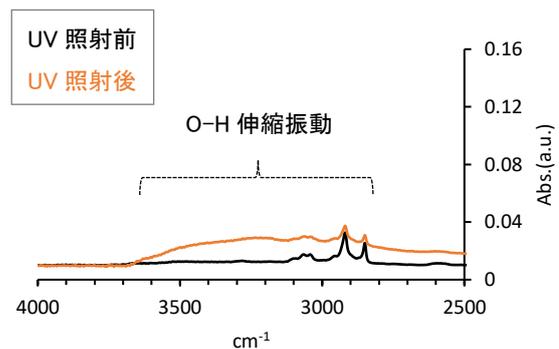
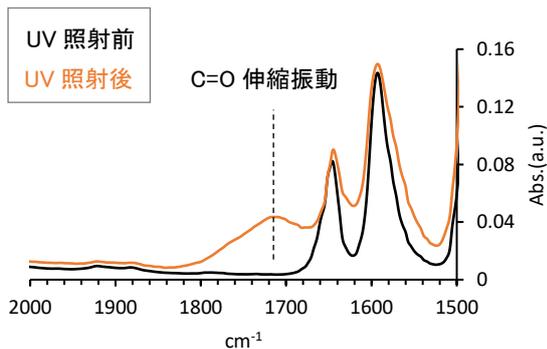
【表2】C成分解析結果

PEEK板	ピーク面積強度比(%)			
	C-C	C-O	C=O	COO
UV照射前	77	19	4	-
UV照射後	61	20	2	17

【図3】PEEK板のC1s高分解能スペクトル
(Yスケールはメインピークで規格化)

2) IRによる構造解析

IRは官能基解析に優れた手法で、今回の測定条件における分析深さは1μm程度です。ESCA分析結果を検証するため、PEEK板(UV照射前後)のIR測定を行いました【図4】。UV照射後、C=O基及びOH基に由来するピーク(C=O伸縮振動: 1720cm⁻¹付近、O-H伸縮振動: 2800~3700cm⁻¹)³⁾が検出されました。この結果はESCA分析結果「UV照射後にCOO成分を検出」と整合し、UV照射によるCOOH基の生成が推察されました。COOH基はUV照射による分子鎖切断で生じた末端基と考えられ¹⁾、UV照射によるPEEK分子鎖の切断や光酸化といった構造変化を支持しました。



【図4】PEEK板のIRスペクトル
(左: 1500~2000cm⁻¹拡大、右: 2000~4000cm⁻¹拡大)

まとめ

ESCA 及び IR により PEEK 板を測定し、UV 照射による分子鎖の切断や光酸化といった劣化を推定しました。ESCA 及び IR は、試料表面の構造解析に優れた手法です。分析時に試料を溶解する必要がないため、PEEK などの難溶解性樹脂に対して有用となります。

ESCA は元素組成や化学状態を解析でき、IR は ESCA 測定で判別困難な OH 基を解析できます。本手法は PEEK 以外の難溶解性樹脂にも適用でき、UV 以外の熱や薬品などによる構造変化も評価可能です。

引用文献

- 1) S. Giancaterina et al., Polymer Degradation Stability, 68(2000) 133.
- 2) Hugh S. Munro et al., Polymer Degradation Stability, 19(1987) 353.
- 3) V. Mylläri et al., Polymer Degradation Stability, 109(2014) 278.

適用分野：プラスチック・ゴム、その他有機製品

キーワード：PEEK、紫外線、UV、劣化、表面分析、X 線光電子分光法、ESCA、XPS、赤外分光法、IR、ATR 法