

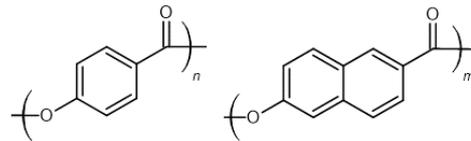
【技術資料】 化学修飾 ESCA による液晶ポリマーの表面水酸基解析

概要

エンジニアリングプラスチックの一つである液晶ポリマー(LCP)【図 1】に耐光性試験を行い、X 線光電子分光法(ESCA または XPS)によって劣化(分子切断)で生成した表面水酸基(OH 基)の定量事例を紹介します。

分析手法

- ・ 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 $1000 \times 300\mu m$



【図 1】 LCP の化学構造

試料

- ・ 試料 : LCP(市販品)
- ・ 耐光性試験(UV 照射) :

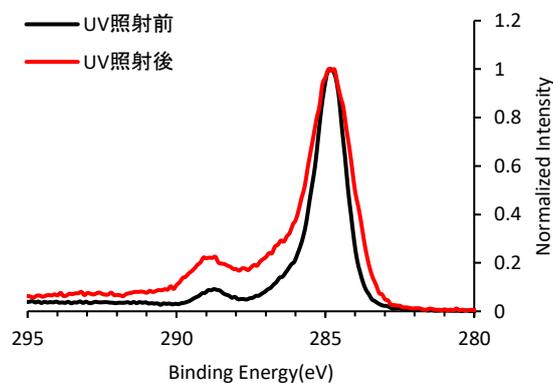
装置	アイスーパーUV(岩崎電機製 SUV-W161) メタルハライドランプ方式
照射条件	強度 $100mW/cm^2$ (波長 $300\sim 400nm$)、時間 200hr、温度 $63^{\circ}C$ 、湿度 50%

結果及び考察

LCP などのエンジニアリングプラスチックは劣化による構造変化が小さいため、材料の極表面を分析できる ESCA(分析深さ数 nm)が有用です。UV 照射した LCP の表面 OH 基に着目し、選択的な化学修飾法を組み合わせた化学修飾 ESCA による構造解析を行いました。

1) 通常測定

初めに化学修飾していない通常の ESCA 測定結果を示します【図 2】。C1s メインピーク(C-C)に対する C-O 及び COO ピーク強度比は UV 照射で増加しました。LCP 分子鎖の切断による OH 基(末端基由来)の増加が推測されます^{1,2)}。しかし、ESCA は OH を直接検出できず、生成量は分かりません。



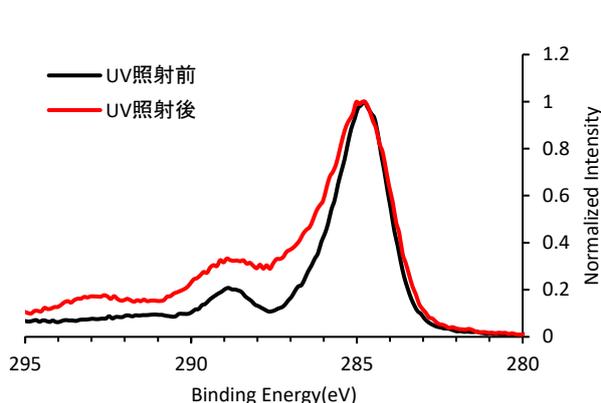
【図 2】 C1s 高分解能スペクトル(通常測定)

※Y スケールはメインピークで規格化表示

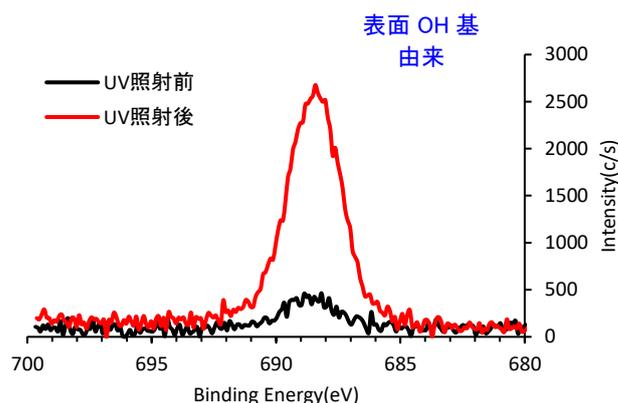
2) 化学修飾 ESCA

化学修飾 ESCA は特定の官能基と選択的に反応する試薬を用いてマーカー元素を導入し、その定量値を官能基量に換算する手法です^{3~4)}。トリフルオロ酢酸による化学修飾を LCP に行い、フッ素をマーカー元素とした OH 基の定量を行いました。 $(R-OH + (CF_3CO)_2O \rightarrow R-O-CO-CF_3 + HO-CO-CF_3 \uparrow)$ 。

化学修飾 ESCA の測定結果を図 3~4 に示します。OH 基はフッ素のピークとして検出できます。C-F ピーク【図 3】及びフッ素のピーク強度【図 4】は UV 照射で増加し、OH 基の生成を確認しました。さらに、化学修飾 ESCA では R_{OH} (全炭素あたりの OH 基の炭素比率) を定量でき、今回の UV 照射で約 3% の炭素が OH 基に構造変化したことが明らかとなりました【表 1】⁵⁾。



【図 3】 C1s 高分解能スペクトル(化学修飾後)
※Y スケールはメインピークで規格化表示



【図 4】 F1s 高分解能スペクトル(化学修飾後)

【表 1】表面 OH 基の定量解析結果

LCP	$R_{OH}(\%)*$
UV 照射前	< 1
UV 照射後	2.8

* 全炭素あたりの OH 基の炭素比率

まとめ

ESCA は分析深さ数 nm の表面に敏感な分析手法で、エンジニアリングプラスチックなど劣化しにくい材料の構造解析に有用です。化学修飾法を組み合わせることで表面官能基の定量評価が可能となります。

化学修飾 ESCA を用いて LCP を構造解析した結果、UV 照射で生成した表面 OH 基量(末端基由来と推定)を定量的に評価可能でした。本手法はエンジニアリングプラスチックのほか汎用ポリマーにも適用でき、反応試薬を変えることで OH 基以外の官能基も定量できます。

参考文献等

- 1) Yuxi Liu et al: Polymer Degradation and Stability, 98, 1744 (2013)
- 2) 渡辺ら: エレクトロニクス実装学会誌, 11, 152 (2008)
- 3) 白水ら: 表面化学, 15, 34 (1994)
- 4) <http://www.tosoh-arc.co.jp/techrepo/files/tarc00665/t2008t.html>
- 5) 中西ら: プラスチック成形加工学会 第 34 回年次大会, H-210

適用分野 : プラスチック・ゴム、その他有機製品、その他無機製品

キーワード : 液晶ポリマー、LCP、エンジニアリングプラスチック、劣化、表面、水酸基、XPS、ESCA、
エンブラ、酸化