報 文

誘導体化-電子線プローブマイクロアナリシスによる
ポリ塩化ビニル中の微量官能基の分布分析杉浦 元保^{®*}, 村瀬 篤^{*}, 光岡 拓哉^{*}, 荒賀 年美^{*}Distribution analysis of functional groups in polyvinyl chloride
by derivatization-electron probe X-ray microanalysisMotoyasu SUGIURA, Atsushi MURASE, Takuya MITSUOKA and Toshimi ARAGA^{*}^{*}Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1, Yokomichi, Nagakute, Nagakute-cho, Aichi 480-11

(Received 20 September 1995, Accepted 29 November 1995)

An analytic method referred to as "derivatization-electron probe X-ray microanalysis (EPMA)" has been developed to determine the distribution in polymers of 0.1% order functional groups with μm level lateral resolution. It is designed to increase the sensitivity and the resolution by chemical derivatization and EPMA, respectively. Fundamental performances of EPMA in analyzing derivatized polymers have been investigated. The detection limit for the concentration of Br in the brominated epoxy resin was 0.05% and the lateral resolution was 3 μm . In addition, the depth distribution of C=C bonds in amine-degraded polyvinyl chloride (PVC) has been analyzed by this method. The results agreed well with those obtained by micro-IR spectroscopy. The sensitivity of this method was 30 times higher, and the lateral resolution was 4 times higher than those of micro-IR spectroscopy. These results proved this analysis is useful for the characterization of polymers and studies on polymer degradation.

Keywords : distribution analysis of functional groups in polymer; chemical derivatization; electron probe X-ray microanalysis; depth analysis; polyvinyl chloride.

1 緒 言

高分子材料は光、熱などの環境因子の作用により劣化し、その機能を失う。このため使用に当たってはその材料の劣化機構を解析し、使用環境に適した試験法により試験し、評価されることが重要となる。その場合、物性的な評価に加えて化学的な評価も必要となり、劣化によ

り生じた組成や官能基量の変化を、材料の表面や表面から内部へ調べることが重要となっている。

赤外分光 (IR) 法は化学構造の情報を最も多く有していることと顕微 IR 装置の開発で局所分析が可能になったことから、組成や官能基の分布測定を目的とした利用が増えている^{1)~3)}。特に、深さ方向分析への利用では 1 μm の深さ分解能が達成され、高分子材料の劣化評価などに利用されている⁴⁾。しかし、この方法では数 % 以下の成分をとらえることができない場合が多く、劣化

^{*} (株)豊田中央研究所: 480-11 愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41-1

Fig. 1 Schematic drawing of derivatization-EPMA

解析や劣化度の評価を行うためには長時間試験した試料を用いる必要があった。

一方、高分子材料の表面についてはX線光電子分光(XPS)法や誘導体化-XPS法が用いられ、主にポリオレフィンの化学処理やプラズマ処理などの評価、研究に利用されている^{5)~10)}。しかし、一般に用いられているXPSでは位置分解能が低いため、表面や表面から内部における組成や官能基の分布を数 μm オーダーの分解能でとらえることができない。最近、微小部の分析が可能なImaging-ESCAや飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)が開発され、進歩も著しいがまだ一般に普及している装置ではない。

そこで、本研究では一般に普及している装置を用いて、高分子材料中に存在するあるいは劣化により生成する微量の官能基の分布を、 μm オーダーの分解能で測定するための高感度かつ高分解能な分析法を探索した。その結果、検出感度の向上を図る誘導体化と局所分析に有効な電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)とを組み合わせた、“誘導体化-EPMA法”が有効であることを見いだした。又、本法を塩化ビニル樹脂中の $\text{C}=\text{C}$ 基の分布測定に適用することにより有用性を確認した。

2 “誘導体化-EPMA法”の原理

Fig. 1のようにEPMAに高感度な元素を有し、かつ官能基に対して選択性の高い反応試薬で高分子材料中の官能基を修飾(誘導体化)した後、この元素の分布をEPMAにより測定し、元の官能基の分布を調べるものであり、誘導体化により高感度化を、EPMAの使用により高分解能化を図るものである。

3 実験

3.1 測定条件

1) EPMAによる線分析: EPMAは島津製EPM-810

Q型を用い、通常の測定はビーム径を $1\mu\text{m}$ 、加速電圧を 20 kV 、試料電流を 20 nA に設定し、走査速度が $50\mu\text{m}/\text{min}$ の線分析モードで行い、必要に応じて測定条件を変更した。なお、金コーティングの膜厚は 5 nm (コーティング時間: 1 分)で、検出X線はCl元素に $\text{K}\alpha$ 線(0.4728 nm)を、Br元素に $\text{L}\alpha$ 線(0.8375 nm)を用いた。なお、Cl及びBr元素の定量補正濃度 C は標準物質としてKClとKBrを用い、EPMAで通常用いられるZAF補正により式(1)から求めた。

$$C = G(k) k \quad (1)$$

ここで、 $G(k)$: 補正係数、 k : 試料のX線強度/標準物質のX線強度である。

2) 顕微IRによる線分析: 顕微IRは日本電子製MAU110型顕微赤外ユニット付きJIR-100型フーリエ変換赤外分光光度計を用い、スリットは幅 $20\mu\text{m}$ ×長さ $50\mu\text{m}$ で、送り幅は $20\mu\text{m}$ の線分析モードで行った。

3.2 検討用試料

1) 臭化エポキシ樹脂: ノボラック型臭化エポキシ樹脂(住友化学製ESB-400T, Br濃度: 50%)とビスフェノール型エポキシ樹脂(油化シェル製エビコート828)を所定量混合した後、4,4-メチレンジアニリン(東京化成製)を添加し、 $140^\circ\text{C} \times 3$ 時間の加熱により成型した。Br濃度は両樹脂の配合比を変えることにより調整した。

2) 塩化ビニル樹脂: 笠井産業製カピロンプレートK-7000(硬質, 塩化ビニル濃度: 98%)、三菱モンサント化成ビニル(軟質, 3 mm 厚, 塩化ビニル濃度: 66%)、三菱モンサント化成ビニル(軟質, 1 mm 厚, 塩化ビニル濃度: 68%)及び自製(軟質, 塩化ビニル濃度: 70%)を用い、必要に応じてエーテル抽出で可塑剤を除いた。

3) アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS)

樹脂: 日本合成ゴム製のブタジエン濃度が 23% のものを用いた。

4) E-CO ポリマー (エチレン—酸化炭素共重合体):

日本ユニカー製の C=O 濃度が 3% のものを用いた。

なお, EPMA 測定はマイクローム製 HM-350 型マイクロームにより面出ししたものを, 顕微 IR 測定は 1 μm 厚のフィルムに切り出したものを用いた。

3・3 誘導体化

1) 塩化ビニル樹脂: 2% Br_2 /アセトン-メタノール (2:1) 中で 0°C, 1 時間の反応を行った後, アセトン-メタノール (2:1) で洗浄した。この反応により C=C 基のみに Br_2 が付加される。

2) ABS 樹脂: 2% Br_2 /メタノール中で 0°C, 1 時間の反応を行った後, メタノールで洗浄した。この反応により C=C 基のみに Br_2 が付加される。

3) E-CO ポリマー: 3% 2,4,6-トリクロロフェニルヒドラジン/酢酸中で 90°C, 1 時間の反応を行った後, 酢酸で洗浄した。この反応により C=O 基のみにヒドラジンが付加される。

4 結果及び考察

4・1 検出感度

本法では EPMA に高感度な標識元素を有した誘導体化試薬を用いる必要がある。通常, 官能基の誘導体化に用いられる試薬は H, C, N, O 元素で構成されるが, EPMA に高感度な Cl や Br 元素を含んだ試薬も市販されている。そこで, よく用いられる Cl と Br について高分子中での検出限界 ($S/N=2$) を調べた。試料は Cl 濃度が既知の塩化ビニル樹脂と Br 濃度が既知の臭化エポキシ樹脂を用いた。

その結果, 両元素の定量限界は 0.05% であった。この濃度は塩化ビニル樹脂中に生成する C=C 基に換算すると, 塩化ビニルモノマー 1 万個に対して 2 個の C=C 基が検出できることになる。

又, EPMA 測定において電子線による試料の損傷が見られたので, 加速電圧を 10 kV まで下げて損傷を小さくすることにより感度向上を図った。その結果, 損傷は小さくなったがノイズ幅は低下せず, 逆にシグナル強度が低下したため感度の向上にはならなかった。

4・2 定量性

Cl 濃度と Br 濃度の異なる塩化ビニル樹脂と臭化エポキシ樹脂を EPMA 測定し, Cl と Br の定量補正濃度

Fig. 2 Relation between real concentration of elements and experimental concentration of elements on 5 nm thickness of Au coating

○: brominated epoxy resin (Br); △: PVC (Cl)

を求め, 配合濃度と比較した。

その結果, Fig. 2 に示すように臭化エポキシ樹脂中の Br 濃度は配合濃度とほぼ一致し, かつ直線関係が得られたが, 塩化ビニル樹脂中の Cl 濃度は配合濃度の半分程度と低い値を示し, かつばらつきが大きかった。これは EPMA 測定時の電子線による損傷の受け方が樹脂の種類により異なるためと考えられる。すなわち, 臭化エポキシ樹脂は熱硬化タイプの樹脂であるため損傷が小さいのに対して, 塩化ビニル樹脂は熱可塑タイプの樹脂であるため損傷が大きいものと考えられる。又, 損傷の大きさは樹脂に添加されている安定剤の種類, 量によっても異なるためばらつきが大きくなったものと考えられる。

この結果は高分子材料中の元素濃度を EPMA で定量する場合, 材料の種類によっては定量できないことを示唆している。そこで, この損傷を小さくするため, ① 熱伝導性の高い金コーティングの膜厚を上げる, ② 電子線の加速電圧を下げることをと走査速度を上げることを試みた。その結果は以下のものであった。

① 金コーティングの膜厚効果

Fig. 2 は金コーティング膜厚が 5 nm (コーティング時間: 1 分) の, Fig. 3 は 25 nm (コーティング時間: 5 分) の定量結果である。金コーティングを厚くすると塩化ビニル樹脂はばらつきが小さくなり, かつ配合濃度に近づくのに対して, 臭化エポキシ樹脂は配合濃度の 1.5 倍と配合濃度から大きくなった。すなわち, 金コー

Fig. 3 Relation between real concentration of elements and experimental concentration of elements on 25 nm thickness of Au coating

○: brominated epoxy resin (Br); △: PVC (Cl)

Fig. 4 Relation between thickness of Au coating and X-ray intensity

○: KBr (Br); ●: KCl (Cl); △: brominated epoxy resin (Br); ▲: PVC (Cl)

ティングを厚くすることで損傷を低減させることはできるが、定量補正濃度を配合濃度と一致させることはできないことが分かった。

この原因を調べるため、標準物質と試料樹脂の金コーティング膜厚を変えたときの X 線強度を比較した。その結果、Fig. 4 に示すように金コーティングを厚くするといずれも X 線強度が低下する。これは金による電子線のエネルギー損失が大きくなり、侵入深さが浅くなるためである。しかし、その X 線強度の低下が標準物質（無機物）では直線的であるのに対して、試料樹脂では曲線的である。そのため、標準物質で補正した定量補正濃度は金コーティングの膜厚により変化することになり、前述のずれが起こったものと考えられる。

② 加速電圧と走査速度の効果

電子線の加速電圧を 20 kV から 10 kV に下げても、走査速度を 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ から 300 $\mu\text{m}/\text{min}$ に上げても、定量補正濃度に大きな変化は見られなかった。

以上より、EPMA 測定で電子線による損傷のため、本法の縦軸である官能基の絶対量を ZAF 補正によって求めることができないことが分かった（但し、官能基量が既知の同種の高分子材料があれば ZAF 補正によらず定量することは可能であるが、これを入手することは困難である）。しかし、本法に求められるところは、同一試料内での官能基の分布測定や同一材料間での官能基の分布の比較であるため、絶対量を正確に求めることはそれほど重要なことではなく、むしろ濃度と X 線強度とが

比例関係にあることが重要であり、本実験でこれが確認できた。

4・3 分解能

エポキシ接着剤を接着した塩化ビニル樹脂と臭化エポキシ樹脂を、各々接着界面に直行するようにミクロトームで切削した後、切削面を EPMA で線分析することにより、Cl、Br の X 線強度プロファイルを測定した。分解能は、得られたプロファイルがガウス分布で近似できるとして、その 2σ の幅（X 線強度の 16～84% の測定位置の間隔）とした。

その結果、Fig. 5 に示したようなプロファイルが得られた。これより分解能を求めたところ、塩化ビニル樹脂が 2.4 μm で、臭化エポキシ樹脂が 1.8 μm であった。これは顕微 IR の 10 μm より 4 倍高い分解能である。

4・4 EPMA の検出深さ

4・1 項で得られた検出感度を本法で得るためには、誘導体化反応が EPMA の検出深さまで進むことが必要である。EPMA の検出深さについては金属・無機材料に対しては十分調べられているが、高分子材料に対しては調べられていない。そこで、高分子材料における EPMA の検出深さを調べるため、臭化エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂及び ABS 樹脂（誘導体化物）の 1～15 μm 厚さのフィルムをミクロトームで作製し、EPMA で Cl と Br の X 線強度を測定した。検出深さはフィル

Fig. 5 X-ray intensity profiles of two polymers for the measurement of lateral resolution

A: PVC (Cl); B: brominated epoxy resin (Br)

Fig. 6 Relation between thickness of films and X-ray intensity of Br, Cl for the measurement of detection depth

○: brominated epoxy resin (Br); △: PVC (Cl); □: derivatized ABS resin (Br)

Fig. 7 Schematic drawing of the measurement of derivatization reaction depth

ムを厚くしていったときに X 線強度が最大になる厚さとした。

その結果、フィルム厚さと X 線強度の関係は Fig. 6 のようになり、検出深さは臭化エポキシ樹脂で 4 μm、塩化ビニル樹脂で 8 μm、ABS 樹脂で 10 μm 程度であり、金属、無機材料の検出深さの数 μm に比べ深かった。

4・5 誘導体化の反応深さ

誘導体化の反応深さは XPS 法では検出深さの数 nm で十分であるが、EPMA 法では 4・4 項の結果より EPMA の検出深さが 4~10 μm 程度であることから、最大の感度を得るためにはこれ以上の反応深さが必要である。そこで、ABS 樹脂 (含 C=C 基) と E-CO ポリ

マー (含 C=O 基) について、誘導体化の反応深さを調べた。試料樹脂は Fig. 7 のようにブロックの一面をミクロトームで切削した後誘導体化を行い、切削面を更に傾斜切削した⁴⁾後、切削面を EPMA により線分析した。又、傾斜切削時に 1 μm のフィルムも作製し、顕微 IR による線分析も行った。

① ABS 樹脂の反応深さ

Fig. 8 の深さプロファイルより Br が検出される深さと C=C 基が減少している深さとが一致しており、その深さが 20 μm であることから、反応深さが 20 μm であることが分かる。又、B 点 (内部) の IR スペクトルで存在する、トランス-C=C 基 (966 cm⁻¹) と 1,2-C=C 基 (920 cm⁻¹) が A 点 (表面) の IR スペクトルでは消失していることから、誘導体化が完全に行われていること

Fig. 8 IR spectra of derivatized ABS resin (upper) and depth profiles of C=C Bonds in derivatized ABS resin for the measurement of derivatization reaction depth (lower)

A: surface; B: inside; —: Br element (by EPMA);
○: C=C bond (by micro-IR)

Fig. 9 IR spectra of derivatized E-CO polymer (upper) and depth profiles of C=O Bonds in derivatized E-CO Polymer for the measurement of derivatization reaction depth (lower)

A: surface; B: inside; —: Cl element (by EPMA);
○: C=O bond (by micro-IR)

が確認できる。

② E-CO ポリマーの反応深さ

Fig. 9 の深さプロファイルより Cl が検出される深さと C=O 基が減少している深さとが一致しており、その深さが 15 μm であることから、反応深さが 15 μm であることが分かる。又、B 点（内部）の IR スペクトルで存在する、C=O 基（1720 cm^{-1} ）が A 点（表面）の IR スペクトルでは半分の強度になっていることから、誘導体化が行われていることが確認できる。但し、反応試薬の分子量が大きいため、反応率は 50% 程度であった。

以上より、誘導体化反応は条件を選べば 4・4 項で得た EPMA の検出深さ（4~10 μm ）以上に進むことが分かった。

4・6 劣化塩化ビニル樹脂中の C=C 基の分布測定

4・1~4・5 項の検討から、本法により高分子中の

0.05% の官能基の分布を 3 μm の分解能で測定することが可能であることが分かった。そこで、次にアミン劣化させた塩化ビニル樹脂中の C=C 基の分布測定を実際に行い、本法の有効性を確かめた。

塩化ビニル樹脂はアミンによって脱塩酸反応が促進され、C=C 基が生成することが知られている¹¹⁾ので、このときに生成する C=C 基の分布を測定した。試料は N, N, N', N'-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミンを入れたバイアル瓶の中ぶた部に 3 mm 厚の軟質塩化ビニル樹脂シートをセットし、80°C と 110°C で加熱することにより作製した。得られた試料はエーテル抽出（室温、3 日）で可塑剤を除き、メタノール抽出（室温、3 日）で脱離した塩酸とアミンとの塩を除いた。その後、試料の断面をマイクロトームで垂直に切り出し、本法で C=C 基の分布を測定した。又、比較のため同一断面のフィルムを切り出し、顕微 IR 法でも C=C 基の分布を測定し

Fig. 10 IR spectra of near the exposed surface of amine-degraded PVC

A: 110°C × 20 h; B: 110°C × 5 h; C: 80°C × 20 h; D: before heating

た。

Fig. 10 にアミン暴露面近傍の IR スペクトルを, Fig. 11 に両方法の測定結果を比較するため劣化度の小さい 110°C, 5 時間と 80°C, 20 時間の分布を示した。

Kise らにより, 塩化ビニル樹脂は脱塩酸により孤立した C=C 基 (1670 cm⁻¹) や共役した C=C 基 (1560 cm⁻¹) が生じ, 放置すると酸化され OH 基 (3350 cm⁻¹) や C=O 基 (1715 cm⁻¹) に変化することが知られている¹¹⁾。そのため, Fig. 10 では C=C 基の明確な吸収ピークは見られず, 一部の C=C 基は酸化されて C=O 基に変化したものと思われる。しかし, C=O 基は C=C 基から生成したものであるから濃度分布に違いはないものと考え, Fig. 11 では 1670 cm⁻¹ の吸収ピークを C=C 基とみなしてプロットした (実際の C=C 基量はこの吸収量よりも少ない)。

その結果, Fig. 11 に示すように 110°C, 5 時間の両方法による分布はよく一致し, 本法で C=C 基が確かにとらえられていることが確認できた。又, 80°C, 20 時間では顕微 IR 法では分布が全くとらえられていないのに対して, 本法では明らかにとらえられており, 本法の感度の高さが確認できた。ちなみに両方の感度を比較すると本法のほうが約 30 倍高い。

以上, “誘導体化-EPMA 法”は高分子材料中の 0.05% の官能基の分布を 3 μm の分解能で測定することが可能であり, 高分子材料の混合状態や劣化状態の解析に有効であることが確認できた。

本研究を行うにあたり, 御助言をいただいた当所の磯谷

Fig. 11 Distributions of C=C bonds in amine-degraded PVC by derivatization-EPMA (upper) and micro-IR (lower)

主監に感謝申し上げます。

(1994 年 6 月, 第 55 回分析
化学討論会にて一部発表)

文 献

- 1) M. A. Harthcock, S. C. Atkin: *Appl. Spectrosc.*, **42**, 449 (1988).
- 2) M. A. Harthcock, S. C. Atkin, B. L. Davis: *Microbeam Anal.*, **1988**, 203.
- 3) T. Nishioka, T. Nakano, N. Teramae: *Appl. Spectrosc.*, **46**, 1904 (1992).
- 4) A. Murase, Y. Esaki, M. Sugiura, T. Araga: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 1597 (1991).
- 5) J. S. Hammond, J. W. Holubka, R. A. Dickie: *J. Coat. Tech.*, **51**, 45 (1979).
- 6) C. D. Batich, R. C. Wendt: *Polym. Prepr. A.C.S.*, **21**, 135 (1980).
- 7) D. S. Everhart, C. N. Reilly: *Surf. Int. Anal.*, **3**, 126 (1981).
- 8) K. B. Abbas, E. M. Sorvik: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2395 (1976).
- 9) J. Boissel: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 855 (1977).
- 10) A. Garaculacu: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A12**, 307 (1978).
- 11) H. Kise: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edition*, **20**, 3189 (1982).

要 旨

高分子材料中に存在する微量の官能基の分布を μm オーダーの位置分解能で測定できる新しい分析法の探索を行い, “誘導体化-電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA)” が有効であることを見いだした. 本法は EPMA に高感度な元素を有する反応試薬で官能基を誘導体化した後, この元素の分布を EPMA で測定することにより, 元の官能基の分布を得るものであり, 0.05% の検出感度と, 3 μm の位置分解能が達成できることを確認した. 本法をアミンで劣化させた塩化ビニル樹脂中の $\text{C}=\text{C}$ 基の分布測定に適用したところ, 顕微 IR 法で測定した分布とよく一致した. 本法は顕微 IR 法に比べて検出感度が 30 倍, 位置分解能が 4 倍高く, 高分子材料の混合状態や劣化状態の解析に有効であることが示された.