報 文

選択的化学修飾/X線光電子分光法による高分子表面 官能基解析

岡本 昌幸*, 八川 亮子*, 若狭 正信*, 脇阪 達司®*

Functional-group analysis on a polymer surface by X-ray photoelectron spectroscopy preceded by selective chemical derivatization

Masayuki OKAMOTO, Ryoko YAKAWA, Masanobu WAKASA and Tatsushi WAKISAKA*

*The Research Center for Characterization and Analytical Science, KAO Co.,
1334, Minato, Wakayama 640-8580

(Received 2 October 1997, Accepted 12 March 1998)

Numerous studies on surface functional-group analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) preceded by chemical derivatization have been reported. In the present work we established a novel gas-phase chemical-derivatization technique for amine groups. Pentafluorobenzaldehyde (PFBA) has been reported to be a derivatization reagent for primary amine, but trifluoroacetic anhydride (TFAA) has been found to be more effective for the amine group. Although TFAA is known to react with primary and secondary amines and hydroxyl groups, we found that the hydroxyl group derivatized by TFAA could be cleaved by exposure to ammonia vapor; on the other hand, the amine group was not. According to this set of preparations, only the amine groups could be selectively modified, even if both the hydroxyl and amine groups existed on the surface. We concluded that this method is superior in chemical reactivity and selectivity for derivatization with PFBA; furthermore, it is available for derivatization of both the primary and secondary amine groups.

Keywords : XPS, functional group; polymer surface; selective chemical derivatization; hydroxyl group; amine group.

1 緒 言

X線光電子分光法(XPS)は高分子の分野においても広く用いられており、表面組成分析だけでなく分子構造解析、置換基・異性体解析や官能基解析等の状態解析に有効である。これらの中において、高分子表面に存在する官能基は吸着・接着現象、親水・疎水化、帯電防止等、

高分子材料の物性支配因子の一つであり、よって XPS による表面官能基解析は高分子研究において重要であると言える。

高分子表面の官能基解析として、F や Cl 等の光イオン化断面積の大きいヘテロ原子を含む試薬を特定の官能基と選択的に反応させ、ヘテロ原子を XPS で検出する方法が提案されている^{1)~3)}。これによると、特定の官能基を修飾試薬に含まれるヘテロ原子の XPS 強度で定量できるため、化学シフトによる解析と比較して容易であ

* 花王(株)構造解析センター：640-8580 和歌山県和歌山市湊1334

り、更には検出感度が向上するといった特徴がある。この方法では、官能基との反応が穏和な条件で速やかに進行し、特定の官能基のみを選択的に誘導体化する修飾反応を確立することが重要である。本研究では、特定官能基を部分構造に持つモデル試料を用いて、アミノ基 (NH_2 基) についての反応を検討し、従来よりも反応性・選択性に優れた修飾法を確立した。

NH_2 基についてはこれまでにペンタフルオロベンズアルデヒド¹⁾³⁾⁷⁾による修飾反応が報告されているが、気相反応ではトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) のほうが反応性が高い³⁾。しかし、TFAA は NH_2 基だけでなく、水酸基 (OH 基) の優れた修飾剤でもあるため^{1)~6)8)~10)}、 OH 基が混在する場合は NH_2 基だけを選択的に修飾することはできなかった。著者らは、TFAA で誘導体化された OH 基を選択的に元に戻すための気相反応を検討することで、 OH 基と NH_2 基が存在する表面でも、TFAA によって NH_2 基のみを選択的に修飾する方法を確立した。

2 実 験

2.1 試料及び反応条件

修飾反応の探索を行った各種官能基、水酸基、 NH_2 を部分構造に持つモデル試料として、以下のものを使用した。

1) $-\text{OH}$ 基: ポリビニルアルコール (PVA)、アルドリッチ製、けん化度 99% 以上、2) $-\text{NH}_2$ 基: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DADPE)、和光純薬製、3) フェノール性 OH 基: ポリビニルフェノール (PVP)、ポリサイエンス製、平均分子量 22000

PVA についてはイオン交換水、DADPE はアセトン、PVP はエタノールを溶媒として 3% 溶液を調製し、スライドガラス上で滴下、乾燥することで作製した薄膜を測定試料とした。

官能基の修飾反応には、以下の試薬を用いた。

1) TFAA、和光純薬製、試薬特級、2) アンモニア水、和光純薬製、試薬特級、25% 水溶液、3) ペンタフルオロベンズアルデヒド (PFBA)、アルドリッチ製

PFBA、TFAA、及びアンモニア水との反応は、1 ml の試薬を 900 ml の容器中に試料とともに密閉して気化させ、その後 25℃ で一定時間放置することにより行った。

2.2 XPS 測定

XPS 装置はパーキンエルマー製の PHI-5400 を用いた。X 線源は $\text{Mg K}\alpha_{1,2}$ 線を 15 keV-20 mA (300 W) の

Fig. 1 Chemical derivatization reaction of DADPE with PFBA

Table 1 Surface atomic concentration of DADPE and PVA for derivatization with PFBA

Model compound		% atomic			
		%C	%O	%N	%F
DADPE	Blank	78.4	9.0	12.6	—
	Derivatized with PFBA	61.9	5.5	5.0	27.6
PVA	Blank	67.4	32.1	—	—
	Derivatized with PFBA	61.1	27.6	—	11.3

出力で使用し、光電子のバースエネルギーは 31.5 eV とした。光電子の検出領域は 1 mmφ であり、光電子検出角度は試料表面から 45° とした。スペクトルは 0.1 eV ステップ、30 ms 積算で取り込み、各元素についてそれぞれ 20 回積算した。測定中は試料ステージを液体窒素で冷却し、測定中のチャンパー内の真空度は約 5×10^{-7} Pa であった。

3 結 果

3.1 PFBA による NH_2 基の修飾反応

NH_2 基に選択的な修飾剤としては、PFBA¹⁾³⁾⁷⁾ がこれまでに報告されている (Fig. 1)。最初に PFBA について、DADPE と PVA をモデル試料として反応性・選択性を調べた。著者らが 2 時間の気相反応を行った結果を Table 1 に示した。修飾反応が 100% 進行した場合の表面 F 濃度は 26 atom% と計算されるが、今回得られた値はこれに近く、よって本条件でも高い収率で修飾されることが分かった。しかし、同じ条件で PVA を処理すると表面 F 濃度は 11% 以上であり、副反応を生じるという問題点のあることが確認された。そこで次に、PFBA よりも NH_2 基により選択的な修飾法の探索を行った。

3.2 NH_2 基に選択的な新規反応の探索

NH_2 基については、PFBA 以外に TFAA が修飾試薬と

Model compound	Functional group	Reaction formula
	DADPE	-NH ₂ -NH-CO-CF ₃
	PVA	-R-OH -R-O-CO-CF ₃
	PVP	-Ph-OH -Ph-O-CO-CF ₃

Fig. 2 Chemical derivatization reactions with TFAA

Fig. 3 Variation of the fluorine concentration as a function of derivatization time with TFAA

して報告されており⁵⁾, これを用いると一級だけでなく二級アミンも修飾可能である。しかし, TFAA は OH 基の優れた修飾剤^{1)~6)8)~10)}として一般的に知られており, よってこの反応では OH 基と NH₂ 基が存在する表面ではどちらかだけを選択的に修飾することはできなかった。本研究で用いたモデル試料と TFAA との反応を Fig. 2 に示した。

高橋ら¹⁰⁾は, TFAA で同時に修飾されるアルコール性水酸基とフェノール性水酸基の識別法を反応速度の違いに着目することで行っている。著者らはこの方法が OH 基と NH₂ 基の識別にも有効ではないかと考え, 両官能基と TFAA との反応速度を調べた。OH 基, NH₂ 基を部分構造に持つモデル試料としてそれぞれ PVA, DADPE を用いた。各反応時間での表面 F 濃度の変化を Fig. 3 に示した。両官能基共に TFAA と非常に速やかに

Fig. 4 Schematic of derivatization reaction

Fig. 5 Cls XPS spectra of PVA and DADPE derivatized with TFAA and cleaved with aq NH₃

a: PVA derivatized with TFAA; b: DADPE derivatized with TFAA; c: PVA cleaved with aq NH₃; d: DADPE cleaved with aq NH₃

反応し, 従ってこの違いから両官能基を個別に分析するのは困難と考えられた。そこで著者らは, より簡便な修飾方法として, 以下を検討した。

TFAA は有機合成反応における OH 基の保護基として古くから知られている¹¹⁾。よって, TFAA で OH 基と NH₂ 基を修飾後に, OH 基のみ保護基をはずす方法によって元に戻せないかと考えた (Fig. 4)。本研究では, 気相で反応可能な試薬としてアンモニアを選択し, TFAA 修飾後の PVA, DADPE との反応を調べた。

Fig. 6 Variation of the fluorine concentration as a function of reaction time with aq NH_3

Fig. 5 に TFAA で 30 分反応後と、更にアンモニアで 15 分反応後の PVA (Fig. 5, a, c), DADPE (Fig. 5, b, d) の C1s スペクトルを示した。PVA, DADPE 共に、TFAA と反応後のスペクトルには、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ に帰属されるピークが存在している。しかし、PVA ではアンモニアと反応後にはこのピークは存在せず、空試験のスペクトルと一致した。一方、DADPE ではアンモニアと処理後もスペクトルに変化はなかった。よってアンモニアは TFAA で修飾された OH 基に対して速やかに反応し、更に OH 基に選択的であることが分かった。これは、エステルの $\text{C}=\text{O}$ はアミド結合の $\text{C}=\text{O}$ よりも電子密度が低いためにアンモニアの求核攻撃を受けやすく、よってエステルのみに選択的にアセチル基の脱離が生じると考えられる。以上の結果から、これまでは OH 基と NH_2 基が存在する試料では TFAA で NH_2 基のみを選択的に修飾する方法はなかったが、TFAA とアンモニアとの反応を続けて行うことにより、 NH_2 基のみを TFAA で選択的に修飾可能であることが分かった。

アンモニアとの反応時間と表面 F 濃度の変化を調べた結果を Fig. 6 に示した。5 分の処理でも反応はほぼ完了しており、速やかに反応が進むことが分かった。15 分以降は表面 F 濃度に変化がなく、従ってアンモニア処理時間は 15 分で十分であると結論づけられた。

更に、フェノール性 OH 基を持つ PVP をモデル試料として用い、同様に調べた。PVP は PVA よりも TFAA との反応速度は遅いと報告されており¹⁰⁾、これはフェノール性 OH 基とアルコール性 OH 基の求核性の違いで

Fig. 7 C1s XPS spectra of PVP derivatized with TFAA and cleaved with aq NH_3

a: derivatized with TFAA; b: cleaved with aq NH_3

Table 2 Changes in surface atomic concentration of PVP for derivatization with TFAA and cleavage in aq NH_3

Sample	% atomic		
	% C	% O	% F
Blank	89.2	10.8	—
Derivatized with TFAA	72.4	10.6	17.0
Cleaved with aq NH_3	88.4	11.5	0.4

あるとされている。よって求核性の低いフェノール性 OH 基でもアンモニアによる反応がより容易に進行することが予想される。TFAA と 30 分、更にアンモニアと 15 分反応後の XPS スペクトルを Fig. 7 に、表面元素濃度を Table 2 に示した。TFAA 修飾後の C1s スペクトルには CF_3 、 $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ に帰属されるピークが見られるが、アンモニアと反応後では空試験のスペクトルと一致した。又、このときの表面 F 濃度は 1% 以下であり、反応はほぼ完全に進行していた。以上の結果から、TFAA でエステル化されたフェノール性 OH 基においても、アンモニア処理することで速やかに元に戻ることが確認され、フェノール性 OH 基が存在する試料でも NH_2 基の選択的修飾が可能であることが示された。

NH₂ 基の修飾反応として, TFAA/アンモニアによる反応を確立した. TFAA は NH₂ 基の優れた修飾試薬であるが, これまでは OH 基を持つ試料では NH₂ 基への選択的な修飾反応として用いることができなかった. しかし著者らは, TFAA とアンモニアとの反応を続けることにより, OH 基が存在する試料でも NH₂ 基への選択的な修飾が可能であることを示した. この修飾反応は非常に速やかに進行し, 選択性も優れていた. 又, TFAA では一級アミンだけでなく二級アミンも修飾可能であり, これらの特徴を生かせばアミノ基の修飾反応として非常に有効であると考ええる.

文 献

- 1) D. S. Everhart, C. N. Reilly: *Anal. Chem.*, **53**, 665 (1981).
- 2) C. N. Reilly, D. S. Everhart: "*Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*", (1982), (Wiley-Interscience Pub., New York).
- 3) 白水正樹, 堀 良万: 表面科学, **15**, 34 (1994).
- 4) R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. E. deVries, J. W. Holubka: *Anal. Chem.*, **54**, 2045 (1982).
- 5) Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, K. Hatada, S. Nagaoka, J. Suzuki, A. Ishitani: *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **26**, 559 (1988).
- 6) S. Zeggane, M. Delamar: *Appl. Surf. Sci.*, **31**, 151 (1988).
- 7) T. A. Dang, R. Gnanasekaran: *Surf. Interface Anal.*, **15**, 113 (1990).
- 8) A. Chilkoti, B. D. Ratner: *Surf. Interface Anal.*, **17**, 567 (1991).
- 9) E. Sheng, I. Shutherland, D. M. Brewis, R. J. Heath: *Surf. Interface Anal.*, **19**, 151 (1992).
- 10) 高橋久美子, 中山陽一, 笹本 太: 第 15 回表面科学講演大会講演要旨集, p. 111 (1995).
- 11) T. W. Greene: "*Protective Groups in Organic Synthesis*", p.56 (1981), (Wiley-Interscience Pub., New York).

要 旨

表面官能基を分析する方法として, 各種官能基と選択的に反応する試薬で材料表面を修飾し, 試薬に含まれるヘテロ原子を XPS で検出する方法が報告されている. 本研究では, この方法に用いる新しい修飾反応として, アミノ基について気相での反応を確立した. NH₂ 基についてはこれまでにペンタフルオロベンズアルデヒド (PFBA) が報告されているが, 著者らはトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) による修飾反応がより有効であることを見いだした. TFAA は一級, 二級アミン及び OH 基と反応することが知られているが, 本検討からアンモニアを気相で作用させることで, TFAA によって修飾された OH 基は元に戻るのに対し, NH₂ 基は修飾されたままであることが分かった. 従って, この方法によれば OH 基と NH₂ 基が存在する表面でも NH₂ 基のみを TFAA で選択的に修飾することが可能である. この反応は反応性・選択性共に PFBA による修飾反応よりも優れており, 更に一級だけでなく二級アミンも修飾可能である.