

ノ ー ト

蛍光 X 線分析によるテトラフルオロエチレン/パーフルオロ- (プロピルビニルエーテル) 共重合体中の共重合成分の定量

米森 重明[®], 市倉 栄治, 杉崎満寿雄*

(1992 年 6 月 22 日受理)

1 緒 言

ポリマー中の共重合成分の定量には IR, NMR, 熱分解-GC などの分析法がよく用いられている. IR 法は薄いフィルムを作製すること, NMR 法は溶媒に溶解もしくは熱融解しなければならないこと, 熱分解-GC では試料は少量で良いが非破壊ではなく, 迅速な非破壊分析法が求められていた.

エーテル, エステルなど酸素系官能基を有するポリマーに対して, 酸素含有量を定量することで酸素を含む共重合成分の定量が可能になると考え, ポリマー中の酸素分析を非破壊で行う方法を検討した. 著者らは以前, 窒化ケイ素中の酸素の定量を XRF で行っている¹⁾. 本論文では最近の軽元素に対する感度向上に着目し, 有機ポリマーの XRF による酸素の定量法につき検討を行った. XRF 測定で河野らの報告²⁾に従い分光素子をフタル酸ナトリウムから人工累積膜へ, 又検出器窓板を薄くすることで感度の改善を図った. 含酸素ポリマーとしては大略の測定条件の決定のためフッ素ポリマーではないが酸素含有量を多くし酸素量を任意に調製できるブレンド系であるポリカーボネート (PC) とアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS) のポリマーアロイを用い, 実試料としてはテトラフルオロエチレン (TFE)/パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) 共重合体 (PFA 樹脂) を用いた.

2 実 験

2.1 試 料

分析には以下の 2 種のポリマーを用いた. PC/ABS のポリマーアロイ: PC/ABS 重量比を 25/75, 50/50, 75/25 として作製したペレットを射出成形した厚さ 1.5 mm の板状物.

TFE/PPVE 共重合体: PPVE 量を変化させて懸濁重合法により重合したポリマー (酸素含有量で 0.14~1.74%, PPVE 量で 0.90~10.9 mol%) を 350°C, 5 分間熱プレスした厚さ 2 mm の板状物を使用した. 同一試料を熱プレスで更に薄くした (5~25 μm) フィルムを用い IR 法により PPVE 量を求めた³⁾.

2.2 装 置

XRF は理学電機工業 3270 型を用い, X 線管球は封入式ロジウム対陰極管 (3 kW), 分光素子は W/Si 人工累積膜 ($2d=8.06\text{ nm}$), 検出器は 0.6 μm ポリエステル薄窓型ガスフロー型比例計数管を用いた. ネット強度は付属のデータ処理のうちバックグラウンド 2 点を用いた 2 点法により補正を行い, カウント数/秒で示した.

IR は日本分光工業製 A-202 型を用い, 透過法により 4000 から 400 cm^{-1} までを 6 分間でスキャンし測定した³⁾.

3 結果及び考察

3.1 酸素 K α 線強度の測定条件

TFE/PPVE 共重合体の分析に先立ち酸素含有量の多い PC/ABS ポリマーアロイを用い条件を設定した. 検出角度は 34.20° にバックグラウンドを 32.20°, 37.10° に設定し, X 線管球の印加電圧-電流条件を変え O K α 線強度/バックグラウンド強度の比を調べた. 電流を変えても強度比にあまり変化はないが電圧の変化の影響を受けるため低電圧-高電流の条件が良いことが分かり 40 kV, 70 mA とした. 又, X 線通路の真空度は X 線の減衰に大きく影響するため 0.2 Torr 以下に設定した. ピーク強度を 100 秒間 3 回繰り返し測定しバックグラウンドを 50 秒 3 回同様に測定して補正し正味の強度を求めた. 混合比より算出した酸素含有量と O K α 線強度の関係を調べたが, Fig. 1 に示すように酸素含有量 5~15% 程度で良好な直線性が得られることが分かった.

* 旭硝子中央研究所: 221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150

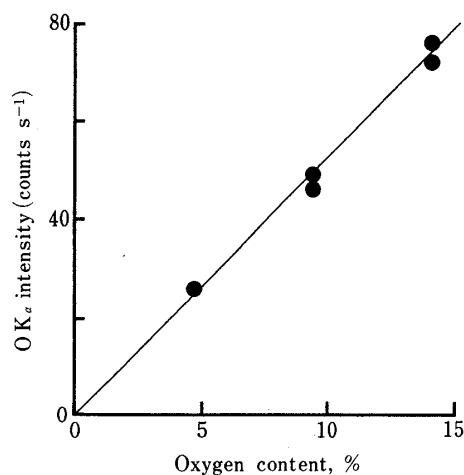


Fig. 1 Relationship between oxygen content of the PC/ABS polymer alloy and the O K α intensity by XRF

The X-ray irradiation area was 10 mm in diameter.

た。

次に酸素含有量の少ない TFE/PPVE 共重合物を用い測定条件の検討を行った。PC/ABS 系と異なりフッ素を多く含有するため F K α 線 ($2\theta=26.2^\circ$) の妨害を受けるが O K α 線のピークは明確に検出されるため検出角度を検討し O K α 34.325°, バックグラウンド 33.00°, 36.03° とすることとした。TFE/PPVE 共重合物に対して広い酸素濃度範囲をカバーするため定めた測定条件を Table 1 に示す。酸素含有率 1.7% (PPVE 量 10.9 mol%) の試料を測定したところ O K α 線強度 481 カウント/秒が得られ、バックグラウンドは $2\theta=33.00^\circ$ で 267 カウント/秒, $2\theta=36.03^\circ$ で 142 カウント/秒であった。

3・2 試料の表面性状

発生する蛍光 X 線の波長が長いと試料の分析深さとしては浅くなり表面状態の影響を受けやすくなると予想されるため、熱プレスの条件を変え測定を行った。

ほぼ同一条件でフィルム化を行い膜厚もほぼ等しい試料を用いて測定した結果を Table 2 に示す。酸素含有量が少ない試料を用いたため試料ホルダー径 30 mm で測定したところ、O K α 線の強度が 3 倍近く異なることが分かった。試料 A は B に比し試料のゆがみが大きいと、試料を両面テープにより試料ホルダーに密着させ測定面の平滑化を行った。この状態での試料 A の O K α 線強度は 95 カウントとなり試料 B とくらべ十分な強度が得られることが分かった。従って表面がゆがまないよう比較的厚い試料を用いるか、薄いフィルム状試料は両

Table 1 Analytical conditions for TFE/PPVE copolymers

Spectrometer	Rigaku 3270
X-Ray tube	Rh target
Voltage and current	40 kV-70 mA
X-Ray pass	vacuum (≤ 0.2 Torr)
Diffraction device	synthetic multilayer (W/Si, $2d=8.06$ nm)
Angle	O K α 34.325° background 33.00°, 36.03°
Detector	gasflow proportional counter (0.6 μ m polyester window)
Counting	O K α 100 s $\times$ 3 background 50 s $\times$ 3
Irradiation area of X-ray	20 mm in diameter

Table 2 Effect of the distortion of the irradiated surface on the measured intensity for TFE/PPVE copolymers

	Sample A (distorted surface)	Sample B (flat surface)
PPVE content (mol%) ^{a)}	1.36	1.28
Oxygen content (%) ^{a)}	0.22	0.22
O K α intensity (counts s $^{-1}$) ^{b)}	32	91

a) IR method; b) Irradiation area of X-ray was 30 mm in diameter.

面テープを用い試料ホルダーによく密着させて測定することとした。

3・3 検量線

IR 法で酸素含有量が 0.17~1.74% (PPVE 量 1.05~10.9 mol%) であると求められた試料につき以上の条件で測定を行い、その関係を Fig. 2 に示した。相関係数 0.998 と良い直線性が得られることが分かりポリマー中の 0.1~2% 程度の酸素が定量でき、共重合物中の 1~11% 程度の PPVE 含有量が求められることが分かった。

3・4 定量精度

測定表面が X 線のダメージを受け著しく精度が低下する場合も考えられるため酸素含有量 1.12% の試料を用い 7 回繰り返し定量し再現精度を調べた。その結果 PPVE 量 (PPVE 量 7.02 mol%) に換算し RSD 2.7% であった。

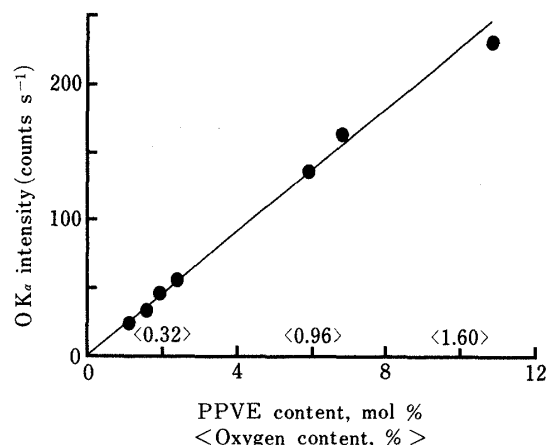


Fig. 2 Calibration curve for the determination of the PPVE content (oxygen content) by the proposed method

The X-ray irradiation area was 20 mm in diameter.

以上, XRF で酸素の定量を行うことにより共重合ポリマー中の酸素を含むモノマーを定量する方法を確立した。この方法は, 板状試料ならば測定表面の平滑性をのぞいては試料形状をほとんど問題とせず, 非破壊であり, 所要時間も約 10 分と迅速であり, 工業分析法としても有用であると思われる。

(1990 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 39 年会において一部発表)

文 献

- 1) 杉崎満寿雄, 牧野一郎, 布施美智雄: 分析化学, **31**, 285 (1982).
- 2) 河野久征, 新井智也: X 線分析の進歩, **18**, 15 (1987).
- 3) 小川孝夫, 実桐幸男, 米森重明: 旭硝子研究報告, **40**, 75 (1990).



Determination of the co-monomer content in tetrafluoroethylene/perfluoro(propylvinyl ether) copolymers by XRF analysis. Shigeaki YONEMORI, Eiji ICHIKURA and Masuo SUGIZAKI (Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221)

A quantitative analysis of an oxygen-containing co-monomer in organic copolymers by an XRF oxygen analysis was investigated. An X-ray fluorescence spectrometer was equipped with a diffraction device having synthetic multilayers ($2d=8.06$ nm) and a gas-flow proportional counter as a detector for the O K α line with a $0.6\mu\text{m}$ polyester film window. The X-ray tube was used with a large current under low potential (40 kV-70 mA); the intensities of the O K α peak ($2\theta=34.325^\circ$) and those of the background ($2\theta=33.00, 36.03^\circ$) were measured three times for 100 s and 3 times for 50 s, respectively. A calibration curve was constructed based on the oxygen contents of tetrafluoroethylene/perfluoro(propylvinyl ether) copolymer, determined by the IR method. It showed good linearity over an oxygen content range of 0.1~2% (1~10 mol% as co-monomer); the relative standard deviation was 2.7% for seven measurements of a 1.12% oxygen-containing polymer. A rapid, nondestructive determination method of an oxygen-containing co-monomer by XRF was thus established.

(Received June 22, 1992)

Keyword phrases

oxygen analysis by X-ray fluorescence spectroscopy; tetrafluoroethylene/perfluoro(propylvinyl ether) copolymer; polycarbonate/ABS polymer alloy.