

原 著 論 文 (10)

ポリエチレン (PE)／ポリプロピレン (PP) 混合比の ESCA による評価[†]

飯 島 善 時

日本電子(株)電子光学機器技術本部応用研究センター 〒196 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(1991 年 2 月 19 日 受理)

Mixing Ratio Measurement of Polyethylene/Polypropylene Analyzed by ESCA

Yoshitoki IJIMA

JEOL Ltd.

1-2 Musashino 3-Chome Akishima Tokyo 196

(Received February 19, 1991) (Accepted May 13, 1991)

An experimental approach is presented for a quantitative determination of the mixing ratio of two different polymers having the same molecular chain. The method is based on the measurement of the relative intensities of C-H bond signals reflecting the electronic structure of valence band. Usefulness of this treatment is confirmed for the sample of polyethylene/polypropylene mixture.

1. 緒 言

表面分析における X 線光電子分光法 (ESCA) は化学シフトが顕著に表われる高分子化合物の状態分析において有効利用されており、各種高分子化合物の表面解析に用いられている^{1,2)}。最近、各種用途に合わせて数種類の高分子を混合し、共重合体を形成した高分子化合物が用いられはじめた。その異なる高分子化合物を混合したときの結合状態、混合比を求める方法として ESCA が注目されてきている。

このうち 2 種類の異なる化合物が混合し合っている場合の測定方法、および混合比を求める方法にはつぎの二つの方法が一般的に用いられている。

- (1) 内殻 C 1s スペクトルの波形分離によって得られる各官能基の存在率から求める方法。
- (2) C 1s スペクトルのピーク形状 (対称性、半値幅) を参考に標準 (参照) スペクトルから差スペクトルを求める方法。

これらの解析方法は波形分離を行う際の半値幅の設定

の方法、ピーク形状の見方など複雑なデータ処理が必要となる。しかしながら化学シフトが明確に観測される場合には有効なデータ処理方法となる。

しかし混合物の混合比を求める際の問題点として

(a) 同一種類の官能基を含む試料

(b) 類似した骨格を形成する化合物の試料
のような化合物を含む混合物の混合比を求めることは困難となっている。

上記問題点を解決する方法として、価電子帯スペクトルを用いる測定がある。ESCA における高分子化合物の価電子帯スペクトルは今まで構造の違いを比較するうえでのフィンガープリント的な扱いであった³⁾。そこで本研究ではこの問題解決へのアプローチとしてポリエチレン (PE) とポリプロピレン (PP) の価電子帯スペクトルの解析より混合物評価法を検討してみた。特に PE と PP の価電子帯は著しくピーク形状が異なることより混合物の評価に適していると思われる⁴⁾。

PE と PP は —C—C— の骨格をもち、



構造的には類似して、また表面自由エネルギーもほぼ同

[†] 第 10 回表面科学講演大会 (1990 年 12 月 3～5 日) にて発表。

等であり、そのため表面偏析については考慮しなくてもよい。

PE と PP の違いは C-H 結合の形態である。この C-H 結合が価電子帯スペクトルにどのように反映しているか検討するため初めに価電子帯スペクトルのアサイメントを試みた。そのアサイメント結果を基に混合物評価法の検討を行った。

以下にその検討結果について述べる。

2. 実験方法

測定に使用した試料はつぎの5種類を用いた。

No. A: ポリプロピレン (PP) 単体

No. B: PE/PP=80/20 (wt%)

No. C: PE/PP=45/55 (wt%)

No. D: PE/PP $\approx$ 20/80 (wt%) (固体 NMR にて確認)

No. E: ポリエチレン (PE) 単体

測定に用いた X 線光電子分光装置 (ESCA) は日本電子 (株) 製 JPS-90 MX μ を使用した。ESCA の測定条件は X 線アノード MgK $\alpha_{1,2}$ (1253.6 eV), アナライザー通過エネルギー: 価電子帯スペクトル測定は 30 eV (分解能 1.3 eV), C1s スペクトル測定は 10 eV (分解能 0.9 eV) で行った。

帯電補正は C1s スペクトル中の -C-C- 結合ピークを 285.0 eV として行った。

測定真空度は $\sim 10^{-7}$ Pa で行った。

固体 NMR は日本電子 (株) 製 JNM-ESH-270 NU を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 PP と PE の価電子帯スペクトル

ESCA における高分子試料の価電子帯スペクトルを用いてのエネルギーレベルの研究は、UPS に比べ光イオン化断面積が小さい⁵⁾、励起エネルギーの線幅が広い (MgK $\alpha_{1,2}$ では 0.7 eV, これに対し HeI 共鳴線では 5 meV) などの理由のため限られた試料に制限されていた⁶⁾。

近年 ESCA における価電子帯スペクトルが注目されはじめ、価電子帯スペクトルの研究が盛んとなり、特に測定可能なエネルギー領域を広く取れるなどの理由から広く各種化合物の測定にもちいられるようになってきている⁷⁻⁹⁾。この価電子帯スペクトルのピークは結合に関与する分子軌道を現わしている。よってこれらのピークをアサイメントすることにより、結合の状態変化を詳しく解析することが可能となる。

Fig. 1 に PP と PE の ESCA による価電子帯スペクトルを示す。Fig. 1 に示すように、4 $\sim$ 10 eV, 11 $\sim$ 22 eV にピークが観測されている。このうち 4 $\sim$ 10 eV に出現しているピークは C2p によるもので、11 $\sim$ 22 eV に出現しているピークは C2s によるものである。PP, PE ともに σ 結合しかないのであるからこれらのピークは C2p σ , C2s σ ピークである¹⁰⁾。この ESCA スペクトルにおいて C2p σ より C2s σ のほうが光イオン化断面積が大きくなる¹¹⁾。C2s σ ピークは PP, PE ともに3つのピークに分裂しており、それらのピークをアサイメントすると、a: 弱い C-H 結合, 弱い C-C 反結合, b:

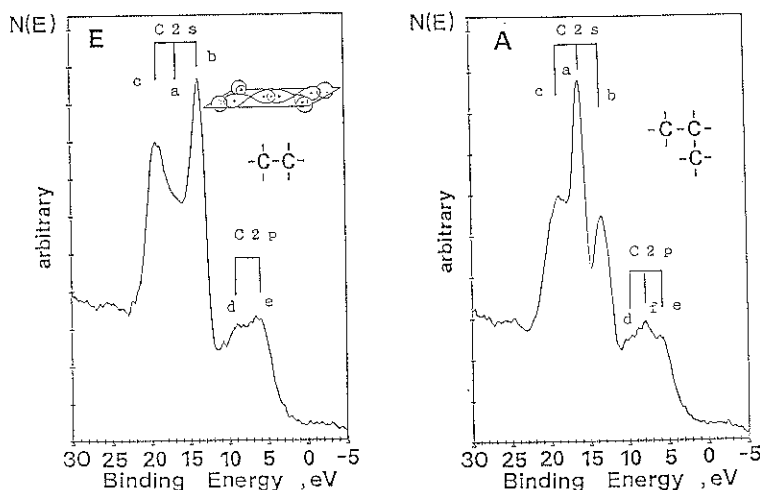


Fig. 1 Polyethylene (A) and Polypropylene (B) Valence Bands Spectra.

C2s: peaks assignment.

a: weak C-Hbonding and weak C-Cantibonding, b: strong C-Hbonding and strong C-Cantibonding, c: strong C-Cbonding.

強い C-H 結合, 強い C-C 反結合, c: 強い C-C 結合とそれぞれアサイメントできる。このアサイメントは気相における UPS 測定結果をもとに行った^{12,13)}。固相測定結果は気相に比べイオン化ポテンシャルが約 2~3eV ほど下がる^{14,15)}。このイオン化ポテンシャルの変化量を考慮し, 今回測定スペクトルのアサイメントを行った。

3.2 PP と PE の C1s スペクトル

Fig. 2 に PP と PE の内殻 C1s スペクトルを示す。PP と PE は C-C 結合のみから構成されているため, C-C 結合によるシャープな 1 本のピークしか観測されていない。また半値幅はいずれも 1.12 eV, ピーク形状(対称性)も同等である。

同一の結合構造しかもたない炭素同素体(ダイヤモンド, 黒鉛, ポリエチレンなど)の ESCA における内殻軌道 C1s スペクトルのピーク形状(半値幅, 対称性)には違いが見いだされる¹⁶⁾。このことは形成する分子構造が立体構造をとるか平面構造をとるかににより, C1s ピークの半値幅に違いが観測されることとなる。PE と PP は $-C-C-$ の共有結合のみで構成されている分子が有限の長さをもつ鎖状分子である。そのため, $-C-C-$, $-C-C-$ といった平面構造をとり, PP と PE



が混合しても構造に違いは生じない。そのための混合物の C1s スペクトルは単体と同様な 1 本のシャープなピ

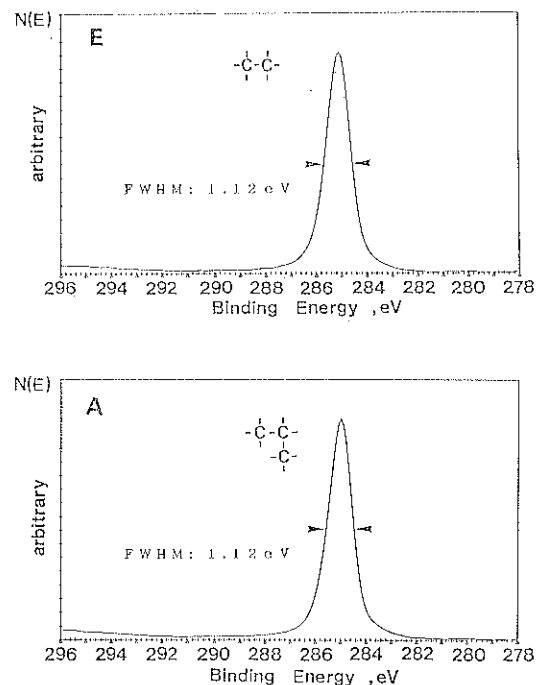


Fig. 2 Polyethylene (E) and Polypropylene (A) C1s spectra.

ークとなり, 内殻 C1s スペクトルだけでは PP と PE の混合したときの判別(量的関係)は困難となる。そこで Fig. 1 に示すような価電子帯スペクトルに注目すれば, PP と PE との混合比が求まる可能性がある。

3.3 PP と PE 混合試料の ESCA 測定

3.3.1 混合試料の C1s スペクトル

Fig. 3 に PE と PP の混合試料 (No. B, C, D) の C1s スペクトルを示す。それぞれの半値幅は No. B: 1.38 eV, No. C: 1.36 eV, No. D: 1.13 eV となり, No. B, C 間ではほとんど差がない。No. D は No. B, C に比べシャープなピークとして観測されている。しかしピークの形状は No. B, C, D とも同一であった。そのため Fig. 3 のスペクトルから PE と PP の混合比を求めるためには, 参照スペクトル (PP または PE 単体 C1s スペクトル) を基に差スペクトルを求めなくてはならない。このデータ処理方法はピークの形状に違いが

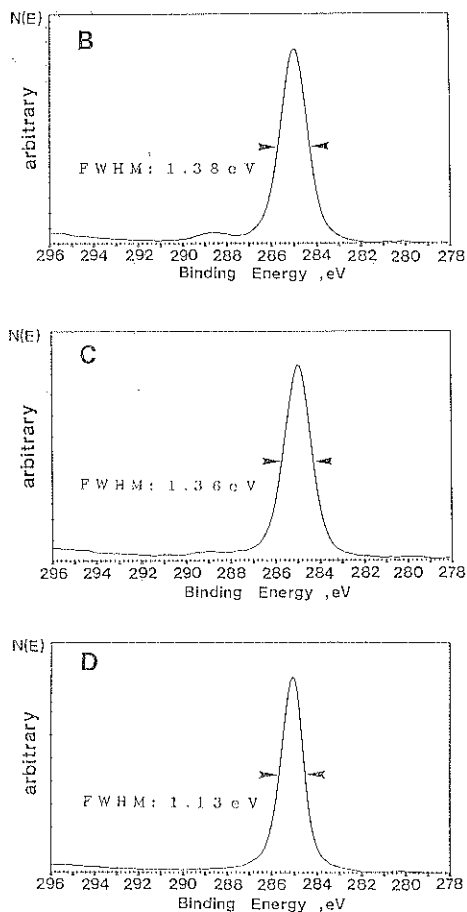


Fig. 3 C1s Spectra of PP and PE mixing Samples (A, B, C).

A: PE/PP=80/20 (No. B), B: PE/PP=45/55 (No. C), C: PE/PP=20/80 (No. D).

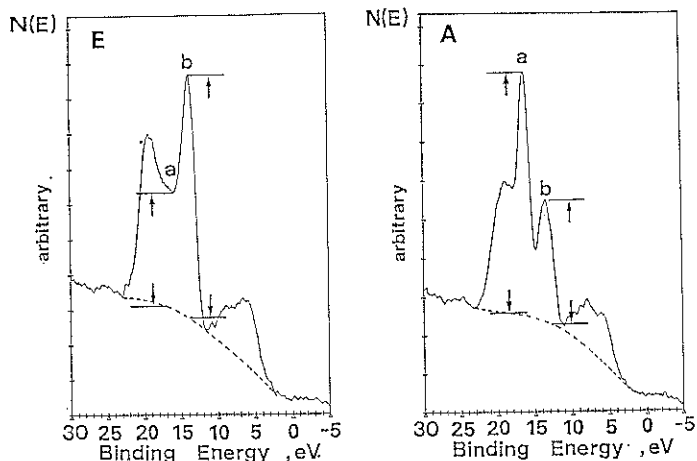


Fig. 4 Valence Bands Spectrum of PP (A) and PEB). The distinctive features of PP and PE valence bands peaks are *a* (16.7 eV) and *b* (14.3 eV).

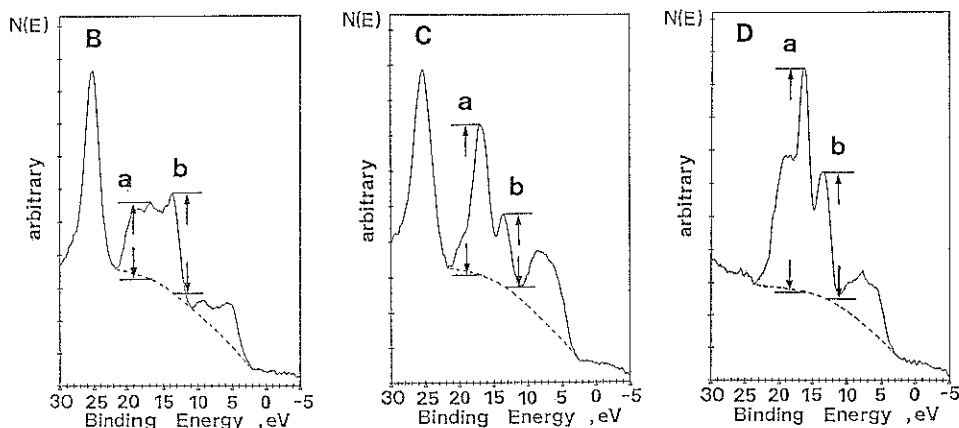


Fig. 5 Valence Bands spectra obtained from PP and PE mixing samples (A, B, C).
A : PE/PP=80/20 (No. B), B : PE/PP=45/55 (No. C), C : PE/PP=20/80 (No. D).

見出されるときに有効であるが、Fig. 3 に示すようにピーク形状に違いが観測されない場合は困難となる。そこで PE, PP 価電子帯スペクトルでの特長な C 2s_σ ピークを用いて混合比を求めることを試みた。

3.3.2 価電子帯スペクトルの見方

PE と PP の価電子帯スペクトルでの特徴的なピークはつぎの3本のピークである¹⁰⁾。

14.2 eV (*b*), 16.7 eV (*a*), 19.0 eV (*c*)

PE と PP の構造における差は C-H 結合の数である。C-H 結合性の軌道が関与している価電子帯のピークは、Fig. 4 に示すように (*a*), (*b*) のピークである。このうち (*a*) のピークは PE の場合、Fig. 1, 4 に示すように、(*b*), (*c*) ピーク間に存在している。今回測定した条件下では波形分離をしなくては直接的に見出すことは困難である。しかし PE の構造を考えると、(*a*) のエネルギー

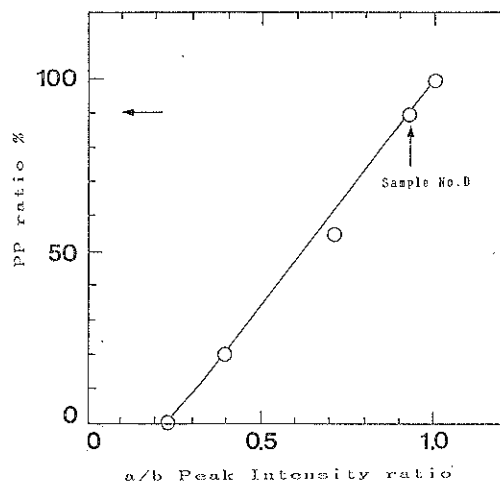
値にピークが存在することが判明できる。今回着目しているのは C-H 結合の量的変化であるから、Fig. 4 に示すように、バックグラウンドからのピーク強度を直接 (*a*), (*b*) のピークより導き出した。これら (*a*), (*b*) のピークは C-C 反結合を示すバンドと縮重はしているが、C-H 結合を強く反映している。ESCA における各ピーク強度は結合の量的関係を示している。特に同一ピーク中での各ピーク強度は結合の状態変化の量的関係を表わす。よってこれら (*a*), (*b*) のピーク強度を用いれば C-H 結合の量的変化が求まり、その結果として PP と PE の混合比が求められると推定される。

3.3.3 検量線の作成

Fig. 5 に混合物試料 No. B, C, D の価電子帯スペクトルを示す。これらの価電子帯スペクトルにおいて、Fig. 4 に示すように *a*, *b* ピークを求め、そのピーク強

Table 1 Valence Bands (a) and (b) peak intensity ratio (a) 16.7 eV peak, (b) 14.3 eV peak.

Sample	a/b	No. A, a/b=1
PP 100% (No. A)	2.03	1.00
PE/PP=80/20 (No. B)	0.79	0.39
PE/PP=45/55 (No. C)	1.45	0.71
PE/PP=20/80 (No. D)	1.84	0.93
PE 100% (No. E)	0.50	0.25

**Fig. 6** Calibration Curve for the mixing ratio of PP. No. D is solid NMR measured sample.

度比 (a/b) を求めた。その結果を **Table 1** に示す。

Table 1 には PP 単体 (No. A) および PE 単体 (No. E) の a/b の値も示す。また **Table 1** に PP 単像 (No. A) の a/b の値を $a/b=1$ として、規格化した各試料の a/b 値も示す。

PP の各試料における変化量を求めるうえで a/b 比に注目する必要がある。そこで C-H 結合に寄与するピーク強度の割合を PP を 1 ($a/b=1$) として PP 存在量をプロットしてみた。その結果を **Fig. 6** に示す。この検量線は C-H 結合に基づくものであり、検量線は良い直線性を示した。固体 NMR の測定により PP が ~80% (wt%) 以上、PE が 20% (wt%) 以下と求められた試料 (No. D) を **Fig. 6** の検量線に適用して PP の混合比を求めると、~90% (wt%) とよい一致が得られた。なお **Fig. 6** に示す検量線が原点を通らないのは PE も C-H 結合を含んでいるためである。

4. ま と め

以上の結果より PE と PP の価電子帯スペクトルの特徴的な C 2s ピークの解析より、C 2s σ の強度比から PE と PP の混合比が求められた。このときの注意点と

して、(1) PP と PE は表面自由エネルギーがほぼ同一であるため表面偏析が存在しない。そのため得られた値がそのままバルク混合比となる、(2) 価電子帯スペクトルのアサイメントから C-H 結合に基づいて検量線を作成することが可能となった、がある。特に (1) の表面偏析が存在しないのが条件となる。

よって内殻軌道 C 1s スペクトルの波形分離を行わずに、価電子帯スペクトルの特徴的なピークの強度比を用いれば混合比が求められることになる。

本研究手法は表面における形状を定量的に把握することが可能となる。今回測定した価電子帯スペクトルのさらなる解析により、他のポリマーへの適応も可能となるであろう。また解析結果から表面における電子状態の変化が求められ、結合に関与する化学的、物理的要因をさらに追究可能となるであろう。

文 献

- 1) 三木哲郎, 二瓶好正: 高分子加工 **37**, 172 (1988).
- 2) 三木哲郎: 化学と工業 **42**, 837 (1989).
- 3) D. T. Clark and H. R. Thomas: J. Polym. Sci., Polym. Chem. **16**, 791 (1978).
- 4) D. Briggs: "Practical Surface Analysis, edited by D. Briggs, M. P. Seah" (John Wiley & Sons, New York) p. 365 (1983).
- 5) G. Tourillon and Y. Jugnet: J. Chem. Phys. **89**, 1905 (1988).
- 6) F. R. McFeely, D. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak and D. A. Shirley: Phys. Rev. **B 9**, 5268 (1974).
- 7) J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas and Ph. Durand: J. Chem. Phys. **77**, 371 (1982).
- 8) G. Distefano, M. Guerra, D. Jones, A. Modelli, P. R. Olivato and S. A. Guerrero: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **49**, 281 (1989).
- 9) J. L. Bredas, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance and R. Silbey: J. Chem. Phys. **79**, 5656 (1983).
- 10) S. G. Anderson, H. M. Meyer, III, L. J. Atanasoka and J. H. Weaver: J. Vac. Sci. Technol. **A 6**, 38 (1988).
- 11) U. Gelius: "Electron Spectroscopy, edited by D. A. Shirley" (North Holland, Amsterdam) p. 311 (1972).
- 12) B. O. Jonsson and E. Lindholm: Ark. Fysik. **39**, 65 (1969).
- 13) C. R. Brundie, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky and A. Bond: J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3663 (1970).
- 14) S. Noda, L. Kevan and K. Fueki: J. Phys. Chem. **79**, 2866 (1975).
- 15) D. Grand and A. Bernas: J. Phys. Chem. **81**, 1209 (1977).
- 16) 飯島善時: 日本電子ニュース, **30**, 50 (1990).