

高分子材料の新規分析法の開発と教材化の検討

河原 夏江

長岡技術科学大学 技術支援センター

1. はじめに

近年、マイクロプラスチックによる環境汚染が世界的な問題となってきた。これまでフーリエ変換赤外分光法やラマン分光法が、マイクロプラスチックの分析に用いられてきた。

本研究では、マイクロプラスチックの模擬試料としてポリスチレンやポリプロピレンなどの高分子材料を用いて、赤外分光光度計による分析を行った。加えて、新たな分析手法として電子プローブマイクロアナライザーに搭載されている軟 X 線発光分光器 (Soft X-ray Emission Spectrometer) を用いた分析に着目し、比較検討した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、以下の市販の高分子材料を用いて実験を行った。

- ① ポリスチレンフィルム 40 μm [PS フィルム]
- ② ポリプロピレンシート 0.5 mm [PP シート]
- ③ ポリテトラフルオロエチレンシート 1 mm [PTFE シート]
- ④ ポリエチレンオキシド(TOSOH, 分子量2万) [PEO]
- ⑤ Polystyrene Resin cross-linked with 1% DVB (100-200 mesh) (TCI P1432) [PS]
- ⑥ Aminomethyl Polystyrene Resin cross-linked with 1% DVB (200-400 mesh) (TCI A2047) [AMPS]
- ⑦ Chloromethyl Polystyrene cross-linked with 2% DVG (200-400 mesh) (TCI C1745) [CMPS]

2.2 使用装置と測定方法

2.2.1 フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)

FT-IR 測定には、本学・物質生物工学分野学生実験室に設置してある日本分光製「フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR-4100」を使用した。測定方法は、透過法と一回反射 ATR 法 (ATR PRO450S, プ

リズム: ZnSe) を用いて比較した。(積算回数: 16 回, 分解能: 4 cm^{-1} , スキャンスピード: 2 mm/sec , 波数: $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$)

2.2.2 軟 X 線発光分光法 (SXES)

SXES 測定には、本学・分析計測センター設置の日本電子製「電子プローブマイクロアナライザー JXA-iHP200F (FE-EPMA)」(図 1) を使用した。

- ・インレンズショットキー Plus 電子銃
- ・軟 X 線分光器: SXES-ER (JS300N, JS2000)
- ・回折格子 JS300N (軽元素用: $85\text{-}800\text{ eV}$)

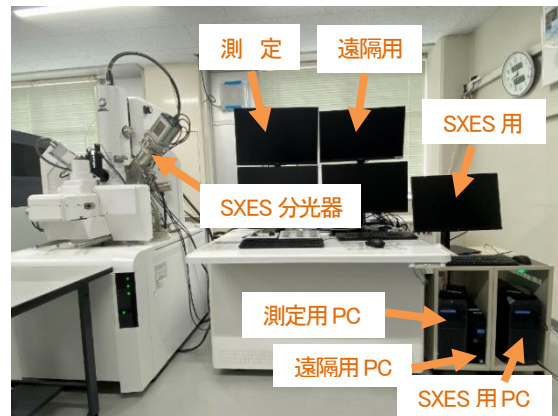


図 1 本学の FE-EPMA 装置の構成

3. 結果と考察

3.1 FT-IR による検討

透過法では、厚さ $40\mu\text{m}$ の PS フィルムでは特徴的な IR スペクトルが得られた。しかしながら厚さ 0.5mm の PP シートでは、透明性はあるものの IR スペクトルが飽和してピークトップが確認できなかった。高分子フィルムを透過法で測定するには、 $40\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。また、NaCl 板に PS 粒子 ($100\text{-}200\text{ mesh}$) を付着させて測定してみたが、粒径が大きく散乱の影響を受けやすいためか、特徴的なスペクトルは観測できなかった。

一方、ATR 法では PS フィルム、PP シート、PTFE シート、PEO では、特徴的なスペクトルが得られ ATR 法が有効であることがわかった。しかしながら、粒子状の PS、AMPS、CMPS (図 2)

では、ベンゼン環由来の $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の領域の複数の吸収ピークと、 750 cm^{-1} 、 700 cm^{-1} 付近のスチレン系樹脂に特有な鋭いピークは認められたものの、 1600 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} 付近のピークは明瞭に観測できなかった。PTFE の IR スペクトルには、 $1200\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ に C-F 伸縮の特徴的な強い吸収が 2 本見られた (図 3)。

今回の測定結果では、PS、AMPS、CMPS の判別は難しかったが、積算回数やアパーチャサイズを変更して測定するなど、さらに検討することによって改善する可能性がある。



図 2 AMPS (200-400 mesh) の光学顕微鏡写真

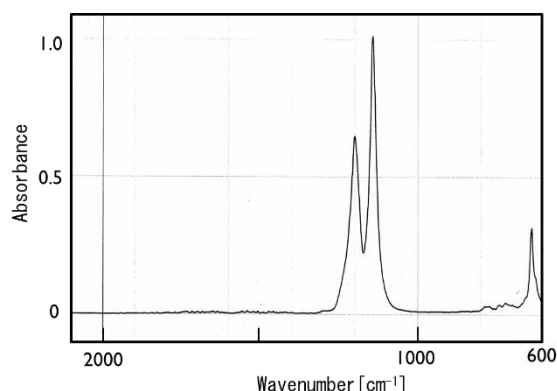


図 3 PTFE の FT-IR スペクトル (ATR)

3.2 SXES による検討

FT-IR (ATR) 法では、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上のサイズで測定が可能であるといわれているが、目視にて取り扱いやすいのは 1 mm 以上であった。顕微 FT-IR や顕微ラマンを用いれば $10\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 程度のサンプルも測定可能であるが、本研究では微小領域の分析に SXES の利用を検討した。SXES は、回折格子と二次元検出器を用いることにより極低エネルギー領域の X 線を検出することが可能で、いくつかの元素の状態分析に有用であることが報告されている^[1]。

本学の FE-EPMA 装置に搭載されている SXES

は、軽元素用の回折格子 JS300N (測定範囲: $85\sim 800\text{ eV}$) と一般用の回折格子 JS2000 (測定範囲: $350\sim 2300\text{ eV}$) の 2 種類があり、測定試料に応じて切り替えて使用することにより、軽元素から有機高分子、セラミックス、金属まで様々な試料の測定が可能である。SXES はエネルギー分散型 (EDS) および波長分散型 (WDS) X 線分光法よりも低加速電圧、低電流値で測定でき、軽元素の感度も良いため有機材料の分析にも適していると考えた。

JS300N を用いて PP と PTFE を加速電圧 3 kV 、電流値 10 nA で測定したところ、特徴的なスペクトルが得られた (図 4)。電流値、露光時間、積算回数を変更して検討した結果、 $3\text{ kV}\cdot 5\text{ nA}$ 、 10 s でもスペクトルは得られたが、積算回数 10 回では明瞭なスペクトルは得られず、積算 30 回は必要であることがわかった。電子顕微鏡で確認して分析位置を指定するため、直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子を選択して測定することも容易に行うことができた。

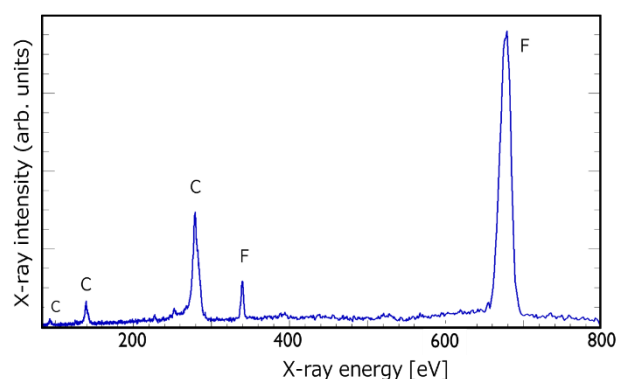


図 4 PTFE の SXES スペクトル
(3 kV , 10 nA , 露光時間: 20 s , 積算回数: 30)

4. まとめ

FT-IR 測定では、 1 mm 程度のサンプルであれば ATR 法で明瞭なスペクトルが得られたが、直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粒子では難しかった。SXES 法では、WDS に比較して低加速電圧・低電流値でも特徴的なスペクトルが得られ、高分子材料の微小部の分析に適していることがわかった。

参考文献

- [1] 寺内正己, 佐藤 庸平, 日本電子 news Vol. 50 No. 3 (2018)

謝辞

本研究は JSPS 科学研究費 (奨励研究) 24H02516 の助成を受けたものです。