

カーブフィッティングを用いたXPSスペクトル解析による ポリマーパウダー表面の分析

丸山達哉、福島整*

富士ゼロックス株式会社 総合研究所分析センター
〒250-01 神奈川県南足柄市竹松1600

ブレンドポリマー微粉における各成分の表面露出比の決定には、X線光電子分光のC1sスペクトルに対する、実測された成分スペクトルを用いるカーブフィッティング処理が有効である。ポリエチレンあるいはポリプロピレンをスチレンブチルアクリレート系ポリマーに混練・粉砕して得られた微粉に対してこの方法を適用し、得られた表面露出比をその混合比率や微粉の摩擦係数と比較した。

1. はじめに

トナーなどに使われるブレンドポリマー微粉の表面組成を知ることは、その粉体特性や溶解性などの物理的特性を制御するために非常に重要である。しかし、ブレンドポリマー微粉における各成分の表面露出比は、微粉化過程の影響でバルク材料の混合比率と必ずしも等しくならない。我々は、ブレンドポリマー表面における各成分の相対存在比の決定に、X線光電子分光(XPS)のC1sスペクトルに対するカーブフィッティング処理が有効であることを示した¹⁾。本報告では、スチレンブチルアクリレート系ポリマーにポリエチレンあるいはポリプロピレンを量を変えて混練・粉砕して得られた微粉に適用した結果について述べる。

2. 実験

試料は、スチレンブチルアクリレート系ポリマーにポリエチレンあるいはポリプロピレンのどちらか一方を、2、4、8、16wt%と量を変えて混練・粉砕して得られた2系統の微粉である。また、カーブフィッティングにおける成分スペクトルのために、スチレンブチルアクリレート、ポリエチレンおよびポリプロピレンの微粉をそれぞれ測定した。試料は、およそ1cm角の金属アルミ製試料皿に入れ、表

面を平らにしてXPS装置へ導入した。

使用したXPS装置は、日本電子製JPS-80である。分析線としてC1sの他に、チャージアップの影響等を評価するためにO1sもあわせて測定した。光電子の励起にはMg K α (出力300W)を用いた。アナライザのパスエネルギーは30eVで、この時のAg 3d_{5/2}の半値幅はおよそ1.4eVである。測定時の分析室の圧力は、およそ10⁻⁷Paであった。測定されたスペクトルは外部のパーソナルコンピューターへ転送され、スプライン関数によるスムージング処理が施された。

C1sスペクトルのピーク分離に用いたカーブフィッティングは、成分カーブに試料を構成する各成分それぞれの実測スペクトルを用いるものである。フィッティングは、成分スペクトルのピーク位置とピーク高さを最小二乗法に基づきガウス=ニュートン法により最適化することによって行った。

3. 結果と考察

得られた各試料のC1sスペクトルは、スチレンブチルアクリレートとポリエチレンあるいはポリプロピレンの二つの成分スペクトルに分離された。Fig.1はポリエチレンの混合比が2wt%のときの微粉のC1sスペクトルを、ス

*現 科学技術庁無機材質研究所超高压力ステーション 〒305茨城県つくば市並木1-1

チレンブチルアクリレートとポリエチレンの実測スペクトルを用いてカーブフィッティングした結果である。同様の解析をすべての試料に対して行った。そして、得られた成分スペクトルの面積強度比から、それぞれの表面露出比(wt%)を算出した。

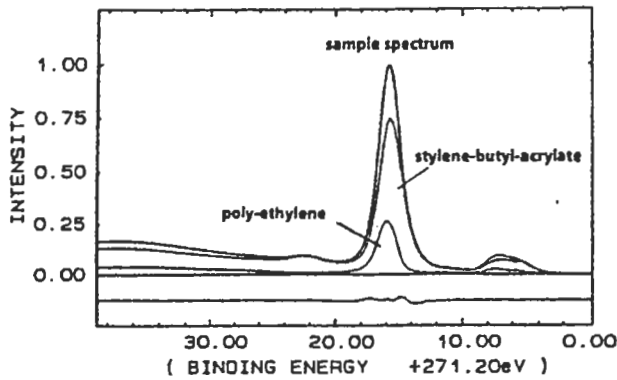


Fig.1. Curve fitting result of C 1s spectrum for styrenebutyl acrylate containing polyethylene. (Mixing ratio is 2wt%).

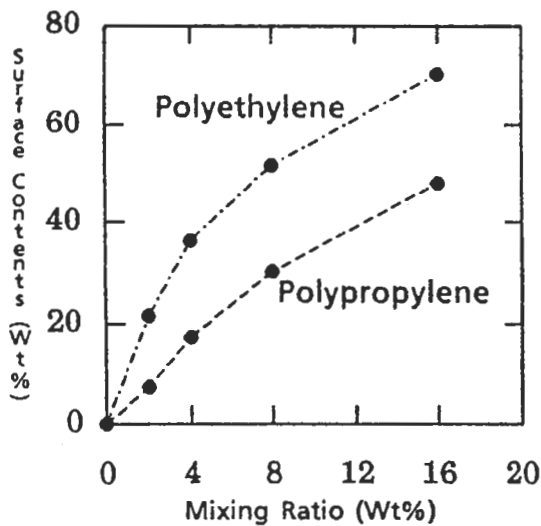


Fig.2. Surface contents of polyethylene(PE) or polypropylene(PP) at the powders which consist of styrenebutyl acrylate containing either PE or PP vs. initial mixing ratio of PE or PP in the matrix polymer.

Fig.2はこうして得られた微粉におけるポリエチレンあるいはポリプロピレンの表面露出比と作製時のバルクとしての混合比率の関係である。これをみると、ポリエチレンあるいはポリプロピレンの混合比率が増すと、その表面露出量も増えていることがわかる。しかも、微粉表面には混合比率の数倍ものポリエチレンあるいはポリプロピレンが過在していた。また、ポリエチレンを混合したポリマー微粉の方がポリプロピレンを混合した場合より、その表面露出比はより大きかった。ポリエチレンおよびポリプロピレンが表面リッチになる理由として、微粉作製時の粉碎過程においてブレンドポリマーがポリエチレンあるいはポリプロピレン界面で破断されやすいことがあげられる。

Fig.3に、ブレンド成分の表面露出比と微粉の摩擦係数の関係を調べた結果を示す。表面ポリエチレン量が増えるにしたがって微粉の摩擦係数は小さくなったが、表面ポリプロピレン量が増えても摩擦係数に変化はなかった。これは、表面におけるポリエチレンの存在がポリマー微粉の摩擦係数を下げることが示唆している。

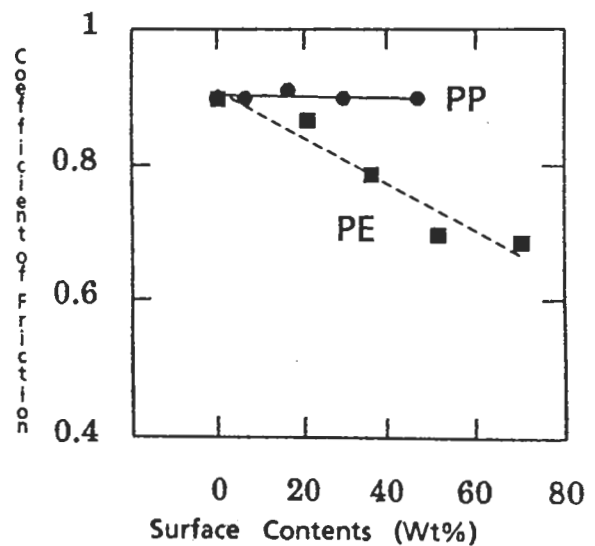


Fig.3. The relationship between coefficient of friction of powders and surface contents of polyethylene(PE) or polypropylene(PP).

以上のような解析が可能なのは、バックグラウンドを含めた各成分スペクトルの加算性が成り立つ場合に限られる。ここで述べたブレンドポリマーは、分子レベルで均一に混合することはなく、量の多い方からなるマトリクス中に量の少ない方が微少な領域を作って散らばる不均一な混合系である。したがって、混合によってそれぞれの成分の化学状態が大きく変化することはなく、スペクトルの加算性が良い近似で成立すると見なすことができる。この方法は、スペクトルの加算性が成り立つ他の混合物系試料に対しても有効である。

文献

1) 福島 整, 丸山達哉, 山田宏一, 高橋栄美,
X線分析の進歩 第25集, 359 (1994)

XPS Data Analysis using Curve Fitting Technique for Polymer Powder

Tatsuya Maruyama and Sei Fukushima*

Fuji Xerox Co., Ltd.
1600, Takematsu, Minamiashigara-shi,
Kanagawa-ken, 250-01, Japan

It was found that the XPS data analysis using curve fitting methods is a useful technique for the determination of the component contents in the surface layer of blend polymer powders. In this analysis, the individual components necessary for the curve fitting are obtained from the spectra of the individual components that constitute the blend polymer powder.

The polymer powders we used in this study were styrenebutyl acrylate containing 2~16wt% either polyethylene or polypropylene. Each C 1s spectrum peak was

deconvoluted into two spectra peaks, representing styrenebutyl acrylate and polyethylene (or polypropylene), respectively(Fig.1).

It was, therefore, revealed that the contents of polyethylene or polypropylene in the powder surface layer were several times greater than the initial mixing ratio before powdering process. And the contents of polyethylene was greater than that of the polypropylene at the same initial mixing ratio(Fig.2).

*Present address: National Research Institute for Inorganic Materials,
1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken, 305, Japan