

Motoyasu Sugiura, Atsushi Murase, Keiko Fukumoto, Takuya Mitsuoka, Masao Tsuji

要

旨

高分子材料中に存在する0.1%オーダーの官能基 の分布をµmオーダーの位置分解能で測定できる 新しい分析法の探索を行い,"誘導体化 - 電子線 プローブマイクロアナリシス(EPMA)"が有効 であることを見出した。本法はEPMAに高感度な 標識元素を持つ反応試薬で官能基を誘導体化した 後,この標識元素の分布をEPMAで測定すること により,元の官能基の分布を得るものである。塩 化ビニル樹脂と臭化エポキシ樹脂を用いて本法の 性能を調べたところ,高分子中の官能基の分布測 定が0.05%の検出感度と,3µmの位置分解能で行 えることが確認できた。また,官能基であるC = C基とCOOH基について,本法のキーとなる誘導

体化が選択的に行える最適反応条件を見出した。 本法をアミンで劣化させた塩化ビニル樹脂中のC = C基の分布測定に適用したところ,本法による 分布は顕微IR法による分布と良く一致し,本法に よる官能基の分布測定の信頼性が確認された。ま た,本法は顕微IR法に比べて検出感度が30倍, 位置分解能が4倍高いことも分かった。更に,加 熱により劣化させた塩化ビニル樹脂,促進耐候性 試験により劣化させたちイロン-6および屋外暴露 と促進耐候性試験により劣化させたポリエチレン の分析に適用し,高分子材料の混合状態や劣化状 態の解析に有効であることを示した。

Abstract

The new analytic method referred to as "Derivatization-Electron probe X-ray microanalysis (EPMA)" has been developed to determine the distribution of 0.1% order functional groups in polymers with μ m level lateral resolution.

This method first derivatizes a functional group using a reaction reagent with indicator elements highly sensitive to EPMA and then measures the distribution of the indicator elements, thus obtaining the distribution of the original functional group.

Fundamental performances of EPMA in analyzing derivatized polymers have been investigated. The results showed that the detection limit for the concentration of Br in the brominated epoxy resin was 0.05% and the lateral resolution was 3μ m.

Also, the optimal reaction condition that makes it possible to derivatize the C = C bonds and the COOH bonds selectively has been found. This condition is the key of this method.

In addition, the depth distribution of C = C bonds in amine-degraded polyvinyl chloride has been analyzed using this method. The results agreed well with those obtained by micro-IR spectroscopy. By this method, the sensitivity was 30 times higher, and the lateral resolution was 4 times higher than those obtained by the micro-IR spectroscopy.

The actual applications to the depth analysis of degraded Nylon-6 and polyethyrene have proved that this method is useful for the characterization of polymers and studies on polymer degradation.

キーワード

分布分析,深さ方向分析,官能基,高分子,誘導体化,電子線プローブマイクロアナリシス, 塩化ビニル樹脂,ナイロン-6,ポリエチレン

1.はじめに

高分子材料は光,熱などの環境因子の作用によ り劣化し,その機能を失う。このため使用に当っ てはその材料の劣化機構を解析し,使用環境に適 した試験法により試験し,評価されることが重要 となる。その場合,物性的な評価に加えて化学的 な評価も必要となり,劣化により生じた組成や官 能基量の変化を材料の表面や表面から内部へ調べ ることが重要となっている。

赤外分光(IR)法は化学構造の情報を最も多く 有していることと顕微IR装置の開発で局所分析が 可能になったことから,組成や官能基の分布測定 を目的とした利用が増えている¹⁻³⁾。特に,深さ 方向分析への利用では1µmの深さ分解能が達成さ れ,高分子材料の劣化評価などに利用されている⁴⁾。 しかし,この方法では数%以下の成分をとらえる ことができない場合が多く,劣化解析や劣化度の 評価を行うためには長時間試験した試料を用いる 必要があった。

一方,高分子材料の表面についてはX線光電子 分光(XPS)法や誘導体化-XPS法が用いられ, 主にポリオレフィンの化学処理やプラズマ処理な どの評価,研究に利用されている^{5~10}。しかし, 一般に用いられているXPSでは位置分解能が低い ため表面や表面から内部における組成や官能基の 分布を数µmオーダーの分解能でとらえることが できない。最近,微小部の分析が可能なµ-ESCA やTOF-SIMSが開発され,進歩も著しいがまだ一 般に普及している装置ではない。

そこで,本研究では一般に普及している装置を 用いて,高分子材料中に存在するあるいは劣化に より生成する微量の官能基の分布をµmオーダの 分解能で測定するための高感度かつ高分解能な分 析法を探索した。その結果,検出感度の向上を図 る誘導体化と局所分析に有効な電子線プローブマ イクロアナリシス(EPMA)とを組み合わせた "誘導体化 - EPMA法"が有効であることを見出 した¹¹⁾。また,本法を塩化ビニル樹脂(PVC)中 のC = C基やナイロン中のCOOH基の分布分析に 適用することにより有用性を確認した。

2."誘導体化 - EPMA法"の原理

Fig. 1のようにEPMAに高感度な標識元素を持 つもので,かつ官能基に対して選択性の高い反応 試薬で高分子材料中の官能基を修飾(誘導体化) した後,標識元素の分布を局所分析装置である EPMAにより測定し,元の官能基の分布を調べる ものであり,誘導体化により高感度化を,EPMA の使用により高分解能化を図るものである。

3.基本性能の把握¹¹⁾

3.1 EPMAの測定条件

 EPMAによる線分析: EPMAは島津製EPM-810Q型を用い,通常の測定はビーム径を1μm, 加速電圧を20kV,試料電流を20nAに設定し,ス キャンスピードが50μm/minの線分析モードで行った。

なお,金コートの膜厚は5nm(コート時間: 1min)で,検出X線はCI元素にKα線(0.4728nm) を,Br元素にLα線(0.8375nm)を用いた。なお, CI及びBr元素の定量補正濃度(C)は標準物質と してKCIとKBrを用い,EPMAで通常用いられる ZAF補正により式(1)から求めた。

 $C = G(k) \cdot k$

ここで,G(k):補正係数,k:試料のX線強度/ 標準物質のX線強度である。

(1)

2) 顕微IRによる線分析:顕微IRは日本電子製 MAU110型顕微赤外ユニット付JIR-100型フーリ



Fig. 1 Schematic drawing of derivatization - EPMA.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 34 No. 1 (1999. 3)

工変換赤外分光光度計を用い,スリットは幅 20μm×長さ50μmで,送り幅は20μmの線分析モ ードで行った。

3.2 検出感度

本法ではEPMAに高感度な標識元素を有した誘 導体化試薬を用いる必要がある。通常,官能基の 誘導体化に用いられる試薬はH,C,N,O元素で 構成されるが,EPMAに高感度なCIやBr元素を含 んだ試薬も市販されている。そこで,CIとBr元素 について高分子中での検出限界(S/N = 2)を調べ た。試料はCI濃度が既知のPVCとBr濃度が既知 の臭化エポキシ樹脂(Br-Epoxy)を用いた。

その結果,両元素の定量限界は0.05%であった。 この濃度をPVC中に生成するC = C基に換算する と,塩化ビニルモノマー1万個に対して2個のC = C基が検出できることになる。

3.3 定量性

CI濃度とBr濃度の異なるPVCとBr-Epoxyを EPMA測定し, CIとBrの定量補正濃度を求め,配 合濃度と比較した。

その結果, Fig. 2に示すようにBr-Epoxy中のBr 濃度は配合濃度とほぼ一致し,かつ直線関係が得 られたが, PVC中のCI濃度は配合濃度の半分程度 と低い値を示し,かつバラツキが大きかった。こ れはEPMA測定時の電子線によるダメージの受け 方が樹脂の種類により異なるためと考えられる。 即ち, Br-Epoxyは熱硬化タイプの樹脂であるため ダメージが小さいのに対して, PVCは熱可塑タイ プの樹脂であるためダメージが大きいものと考え



Fig. 2 Relation between real concentration of elements and experimental concentration of elements on 5nm thickness of Au coating.

られる。また,ダメージの大きさは樹脂に添加されている安定剤の種類,量によっても異なるため バラツキが大きくなったものと考えられる。

そこで,このダメージを小さくするため,1)熱 伝導性の高い金コートの膜厚を上げること,2)ス キャンスピードを上げることと電子線の加速電圧 を下げることを試みた。その結果は以下のようで あった。

1) 金コートの膜厚効果

金コートを厚くするとPVCはバラツキが小さく なり,かつ配合濃度に近づくのに対して,Br-Epoxyは配合濃度の1.5倍と配合濃度から大きくず れた。即ち,金コートを厚くすることでダメージ を低減させることはできるが,定量補正濃度を配 合濃度と一致させることはできないことが分かっ た。

2) スキャンスピードと加速電圧の効果

スキャンスピードを50µm/minから300µm/minに 上げても,電子線の加速電圧を20kVから10kVに 下げても,定量補正濃度に大きな変化は見られな かった。

以上より,EPMA測定時の電子線によるダメージのため,本法の縦軸である官能基の絶対量を ZAF補正によって求めることができないことが分かった(ただし,官能基量が既知の同種の高分子 材料があればZAF補正によらず定量することは可 能であるが,これを入手することは困難である)。 しかしながら,本法に求められるところは,同一 試料内での官能基の分布測定や同一材料間での官 能基の分布の比較であるため,絶対量を正確に求 めることはさほど重要なことではなく,むしろ濃 度とX線強度とが比例関係にあることが重要であ り,本実験でこれが確認できた。

3.4 分解能

エポキシ接着剤を接着したPVCとBr-Epoxyを 各々接着界面に直交するようにミクロトームで切 削した後,切削面をEPMAで線分析することによ り,Cl,BrのX線強度プロファイルを測定した。 分解能は得られたプロファイルがガウス分布で近 似できるとしてその2σの幅(X線強度の16~84% の測定位置の間隔)とした。

その結果, Fig. 3に示したようなプロファイル が得られ,これより分解能を求めたところPVCが 2.4µmで,Br-Epoxyが1.8µmであった。これは顕 微IRの10µmより4倍高い分解能である。

3.5 EPMAの検出深さ

3.2項で得られた検出感度を本法で得るためには,誘導体化反応がEPMAの検出深さまで進むこ

とが必要である。EPMAの検出深さについては金 属・無機材料に対しては十分調べられているが, 高分子材料に対しては調べられていない。そこで, 高分子材料におけるEPMAの検出深さを調べるた め,PVC,Br-Epoxy及びBr-ABS(アクリロニトリ ル-ブタジエン-スチレン共重合体のBr誘導体化 物)の1~15µm厚のフイルムをミクロトームで作 製し,EPMAでCIとBrのX線強度を測定した。検 出深さはフイルムを厚くしていった時にX線強度 が最大になる厚さとした。

その結果,フイルム厚さとX線強度の関係は Fig. 4のようになり,検出深さはBr-Epoxyで4μm,



Fig. 3 X-ray intensity profiles of two polymers for the measurement of lateral resolution.



Fig. 4 Relation between thickness of films and X-ray intensity of Br, Cl for the measurement of detection depth.

PVCで8μm, Br-ABSで10μm程度であり, 金属, 無機材料の検出深さの数μmに比べ深かった。

3.6 誘導体化の反応深さ

誘導体化 - XPS法での反応深さは, XPSの検 出深さが数nmであることから数nmであれば十分 であるが, EPMA法では3.5項の結果よりEPMAの 検出深さが4~10μm程度であることから,最大の 感度を得るためにはこれ以上の反応深さが必要で ある。そこで, ABS(含C = C基)とE-CO(エチ レン - 一酸化炭素共重合体;含C = O基)につい て,誘導体化の反応深さを調べた。試料樹脂は Fig. 5のようにブロックの一面をミクロトームで 切削した後誘導体化を行い,反応面を傾斜切削し た⁴)。切削面をEPMAにより線分析し,傾斜切削 時に得られた膜厚1µmのフイルムも顕微IRにより 線分析した。なお, ABSの誘導体化は2%Br2/メ)で1時間, E-COは3%2, 4, 6-タノール中(0 トリクロロフェニルヒドラジン / 酢酸中(90) で1時間反応させることで行った。

ABSの反応深さ

Fig. 6に本法により得られたBrの分布と顕微IR により得られたC = C基の分布を示す。Brが検出 される深さとC = C基が減少している深さとが一 致しており,その深さが20µmであることから, 反応深さが20µmであることが分かる。また,Fig. 6上図で樹脂内部のIRスペクトルに存在するトラ ンス - C = C基(966cm⁻¹)と1,2 - C = C基 (920cm⁻¹)が,樹脂表面のIRスペクトルでは消失 していることから,誘導体化が完全に行われてい ることが確認できる。

E-COの反応深さ

Fig. 7に本法により得られたCIの分布と顕微IR により得られたC = O基の分布を示す。CIが検出 される深さとC = O基が減少している深さとが一 致しており,その深さが15µmであることから, 反応深さが15µmであることが分かる。また,Fig.



Fig. 5 Schematic drawing of the measurement of derivatization reaction depth.



Fig. 6 IR spectra of derivatized ABS resin (upper) and depth profiles of C = C bonds in derivatized ABS resin for the measurement of derivatization reaction depth (lower).



Fig. 7 IR spectra of derivatized E-CO polymer (upper) and depth profiles of C = O bonds in derivatized E-CO polymer for the measurement of derivatization reaction depth (lower).

7上図で樹脂内部のIRスペクトルに存在するC=O 基(1720cm⁻¹)が樹脂表面のIRスペクトルでは半 分の強度になっていることから,誘導体化が行わ れていることが確認できる。ただし,反応率が 50%程度であるのは反応試薬の分子量が大きいた めと思われる。

以上より,誘導体化反応は条件を選べば3.5項 で得たEPMAの検出深さ(4~10µm)以上に進む ことが分かった。

4. 官能基の誘導体化

本法によって官能基の分布を高感度かつ高分解 能に分析するためには誘導体化反応が次の条件を 満たす必要がある。

1) 誘導体化試薬が, EPMAに高感度でかつ試料 中に含まれていない標識元素を持っていること。

2) 試薬が,目的とする官能基とのみ選択的に反応すること。

3) 反応時に試料の損傷がないこと。

 4) EPMAの分析深さ(5~10μm)まで十分に高 い収率で反応すること。

ここではC = C基とCOOH基についてこれらの 条件を満足する誘導体化反応の最適条件を見出し た。

4.1 C=C(ビニル)基の誘導体化反応条件¹²⁾

 $C = C 基 の 誘導体化 試薬 と U て Br_2 と Hg (CF_3 CO_2)_2$ が良く知られているが,取扱い易さからBr₂を選 んだ。溶媒8mlにBr₂を6滴溶かした(約2%)溶液 をバイアルビンに入れ、その中に試料を投入し、 氷冷下(0)で反応を行った。試料にABS樹脂 と劣化PVCを用いて反応の最適条件を調べたとこ ろ,溶媒はABS樹脂ではメタノールが,PVCでは アセトン / メタノール (2/1) が最適であり,反応 時間は1時間が適当であった。また,反応後には 未反応試薬を除くため反応溶媒と同一組成の溶媒 で洗浄を行い,更に,試料に浸透した溶媒を除く ため一晩の真空乾燥を行うこととした。また,こ の条件ではベンゼン環を持ったポリスチレン, OH基を持ったポリビニルアルコール,エステル 基を持ったポリメチルメタクリレートに対しては ほとんど反応せず,反応の選択性が高いことが確 認できた。

4.2 COOH(カルボキシル)基の誘導体化反応条件¹³⁾

COOH基の誘導体化は酸 - 塩基反応とエステル 化反応とに大別される。前者では硝酸銀,水酸化 ナトリウムなどと反応させる。後者では反応性が 高いトリフロロエタノールとの反応が良く知られ ている。しかし,いずれの反応も試料の損傷のお それがあったり,EPMAの感度が低かったりする ため,ここではトリフロロエタノールの反応性の 高さを利用し,かつFをEPMAに感度が高いBrに 置き換えた2,2,2-トリブロモエタノール(TBE) を用いることとした。TBEは揮発性が高いため試 料の損傷が少ない気相反応を用いることができる メリットがある。

TBE(誘導体化試薬),ピリジン(反応触媒), ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC: 脱水剤) を50mlのバイアルビンに入れ,その中に試薬に 触れないようにガラス試験管内に入れた試料を入 れ,オイルバス中で加熱しながら反応を行った。 試料にポリアクリル酸を用いて反応の最適条件を 調べたところ,反応試薬は50mlのバイアルビン 中にTBEが70mg, ピリジンが70µl, DCCが50mg で,反応温度は110 ,反応時間は2時間が適当 であった。反応後は未反応の試薬を除くため 110 で20時間の真空乾燥を行うこととした。ま た、この条件ではOH基を持ったポリビニルアル コール,アミド基を持ったナイロン-6,エステル 基を持ったポリメチルメタクリレート,C=C基 とニトリル基を持ったABSとはほとんど反応せず 反応の選択性が高いことが確認できた。

5.応用

5.1 劣化軟質PVC中のC = C基の分布分析¹¹⁾
3.4項の検討から,本法により高分子中の0.05%
の官能基の分布を3µmの分解能で測定することが
可能であることが分かった。そこで,次にアミン
で劣化させたPVC中のC = C基の分布測定を実際
に行い,本法の有効性を確かめた。

PVCはアミンによって脱塩酸反応が促進され, C = C基が生成することが知られているので,こ の時に生成するC = C基の分布を測定した。試料 はN,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサ ンジアミンを入れたバイアルビンの中プタ部に 3mm厚の軟質PVCシートをセットし,80 と 110 で加熱することにより作製した。得られた 試料はエーテル抽出(室温,3日)で可塑剤を除 き,メタノール抽出(室温,3日)で脱離した塩 酸とアミンとの塩を除いた。その後,試料の断面 をミクロトームで垂直に切り出し,本法でC = C 基の分布を測定した。

また,比較のため同一断面のフイルムを切り出し,顕微IRでもC = C基の分布を測定した。Fig. 8 にアミン曝露面近傍のIRスペクトルを,Fig. 9に 両方法の測定結果を比較するため110 ×5時間 と80 × 20時間の分布を示した。

H. Kiseらにより, PVCは脱塩酸により孤立した C=C基(1670cm⁻¹)や共役したC=C基(1560cm⁻¹) が生じ,放置するとOH基(3350cm⁻¹)やC=O基 (1715cm⁻¹)に変化することが知られている¹⁴)。 そのため, Fig. 8ではC=C基の明確な吸収ピーク は見られず,一部のC=C基は酸化されてC=O基



Fig. 8 IR spectra of near the exposed surface of amine-degraded PVC.



Fig. 9 Distributions of C = C bonds in aminedegraded PVC by derivatization-EPMA (upper) and micro-IR (lower).

に変化したものと思われる。しかし,C=O基は C=C基から生成したものであるから濃度分布に 違いはないものと考え,Fig.9では1670cm⁻¹の吸 収ピークをC=C基とみなしてプロットした(実 際のC=C基量はこの吸収量よりも少ない)。

その結果, Fig. 9に示すように110 ×5時間の 両方法による分布はよく一致し,本法でC = C基 が確かに捉えられていることが確認できた。また, 80 ×20時間では顕微IRでは分布が全く捉えら れていないのに対して,本法では明瞭に捉えられ ており,本法の感度の高さが確認できた。ちなみ に両法の感度を比較すると本法の方が約30倍高 い。

5.2 ポリウレタンフォームを裏打ちした軟質
PVC中のC = C基の分布分析¹⁵⁾

5.1項ではモデル実験により本法の有効性を確認した。ここでは実際に自動車の内装材などに使用されているポリウレタンフォームを裏打ちした軟質PVC中のC=C基の分布分析を行った。

試料は軟質PVCの粉末(平均粒子径:100μm) をパウダースラッシュ法で0.8mm厚さのシートに 成形したものに,ポリウレタンフォームを裏打ち したものを用いた。

Fig. 10に試料を110 のオーブン中で400時間 加熱したものと未加熱のもののC = C基の深さ方 向への分布を示す。加熱によって裏打ちしたフォ ーム側でC = C基が多く生成することが分かった。 これは、5.1項の結果からも明らかなようにフォ ーム中に残存する硬化触媒のアミンがPVCに移行 し、脱塩酸反応を促進したことによるものと考え られる。また、加熱したものではC = C基の分布 が滑らかなカーブを描かず、局部的に多く生成し

(surface)

× 400h

1000

100µm

5.0

2.5

0.0

0

Concentration of Br, Wt%

(back)

ている。Fig. 10のイメージング像(白くなる程Br 濃度が高く,C=Cが多い)より,この場所はシ ート成形時に樹脂粉末が溶融結合した粒界の位置 と一致している。この結果は,パウダースラッシ ュ法で成形したPVCシートは粒界で劣化し易いこ とを示唆している。

5.3 ナイロン-6中のCOOH基の分布分析¹³⁾

ナイロンは使用環境によってはアミド結合が加 水分解して低分子化する。この場合,分解物の末 端にはCOOH基とNH2基が生成する。これを評価 するには,一般にゲル浸透クロマトグラフィーに よる分子量分布測定や末端基の定量などが用いら れるが,いずれも平均的な情報を得るものであり, 表面から内部へ向かっての深さ方向の分布情報は 得られない。そこで,本法によってナイロン中に 生成したCOOH基の分布分析を行った。試料はナ イロン-6を蛍光灯式促進耐候性試験機¹⁶⁾で劣化 させたものを用いた。

Fig. 11に劣化品と未劣化品のカルボキシル基の 深さ方向の分布を示す。耐候性試験によって, COOH基は表面から300µmの深さまで増加し,加 水分解が起こっていることが分かった。一方,表 面から深さ100µmまでをミクロトームで採取し, 数平均分子量を測定した。その結果,未劣化品が 11000に対して劣化品では5800とほぼ半減してお り,本法によって検出したCOOH基の増加がアミ ド結合の加水分解によって生じた末端基であるこ





500

initial

Fig. 11 Distributions of COOH groups in Nylon-6 obtained by derivatization-EPMA (lower) and IR spectra at *ca*. 20µm depth (upper).

とが確認された。

Fig. 11に同試料の表面から約20µmの深さのIR スペクトルを合わせて示す。COOH基の吸収はア ミドの大きな吸収のすそに重なるため,IR法では 定量的な評価は困難であることが分かる。即ち, 本法はナイロンのような縮重合系のポリマーの劣 化状態の分析に威力を発揮するものと思われる。

5.4 ポリエチレン中のCOOH基の分布分析¹³⁾ 高分子材料の耐候性の評価を促進試験で行う場 合は,用いる試験法が屋外曝露をシミュレートし たものであることが必要である。ここでは屋外曝 露と促進耐候性試験(SWM)で劣化させたポリエ チレンの劣化状態を本法によって分析すること で,両者の試験法を比較した。

Fig. 12に屋外曝露とSWMによって劣化させた ポリエチレン中のCOOH基の深さ方向の分布を示 す。COOH基は屋外曝露,SWM共に表裏両面で 生成している。しかし,曝露面では両者共ほとん ど同じ分布を示しているのに対して,裏面では生 成状態が両者で著しく異なっている。この結果は, 劣化の評価を表面だけで行うか,全体で行うかに よって評価結果が異なってくることを意味してお り,促進試験で評価する場合は注意が必要である。

6.まとめ

"誘導体化 - EPMA法"は高分子材料中の0.05% の官能基の分布を3µmの分解能で測定することが 可能であり,高分子材料の混合状態や劣化状態の 解析に有効であることが確認できた。なお,本報



Fig. 12 Distributions of COOH groups in polyethylene degraded by outdoor-exposure or sunshineweatherometer (SWM) obtained by derivatization-EPMA.

では官能基としてC = C基とCOOH基について報告したが, C = O基, OH基, エポキシ基についても誘導体化条件を決定した¹⁷⁻¹⁹。

謝辞

本研究を行うにあたり,名古屋商科大学の磯谷 教授と当所の荒賀主席技師にご助言を頂きました。

参考文献

- Harthcock, M. A. and Atkin, S. C. : Appl. Spectrosc., 42(1988), 449
- 2) Harthcock, M. A., Atkin, S. C. and Davis, B. L. : Microbeam Anal., (1988), 203
- Nishioka, T., Nakano, T. and Teramae, N. : Appl. Spectrosc., 46(1992), 1904
- 4) Murase, A., Esaki, Y., Sugiura, M. and Araga, T. : Analy. Sci., 7(1991), 1597
- 5) Hammond, J. S., Holubka, J. W. and Dickie, R. A. : J of Coatings Tech., 51-655(1979), 45
- Batich, C. D. and Wendt, R. C. : Polym. Prepr. A. C. S., 21(1980), 135
- Everhart, D. S. and Reilly, C. N. : Surf. and Interface Anal., 3-3(1981), 126
- Abbas, K. B. and Sorvik, E. M. : J. Appl. Polym. Sci., 20(1976), 2395
- 9) Boissel, J. : ibid, 21(1977), 855
- 10) Garaculacu, A. : J. Macromol. Sci., Chem., A12(1978), 307
- 杉浦元保, 村瀬篤, 光岡拓哉, 荒賀年美: 分析化学, 45-3(1994), 251
- 12) 福本圭子, 村瀬篤, 杉浦元保, 荒賀年美: 第55回分析化 学討論会講演要旨集, (1994), 196
- 13) 村瀬篤, 光岡拓哉, 杉浦元保, 荒賀年美: 分析化学, 46-1(1997), 37
- 14) Kise, H. : J. Polym.Sci., Polym. Chem. Edition, 20(1982), 3189
- 15) 村瀬篤, 福本圭子, 杉浦元保, 坪井英明, 伊東裕之, 音成 伸弥:マテリアルライフ, 8-3(1996), 148
- 16) 小山陽一,成田猛,荒賀年美:マテリアルライフ第1回 研究発表会要旨集,(1990),65
- 17) 辻正男, 村瀬篤, 杉浦元保, 荒賀年美: 第56回分析化学 討論会講演要旨集, (1995), 307
- 18) 光岡拓哉, 村瀬篤, 杉浦元保:第45回日本分析化学会講 演要旨集, (1996), 243
- 19) 福本圭子, 村瀬篤, 光岡拓哉, 杉浦元保: 第46回日本分 析化学会講演要旨集, (1997), 71

著者紹介



杉浦元保 Motoyasu Sugiura 生年:1951年。 所属:有機分析研究室。 分野:高分子,塗膜など有機材料の分析。 学会等:日本分析化学会,日本分析化学 会高分子分析研究懇談会会員。



村瀬篤 Atsushi Murase 生年:1955年。

- 所属:有機分析研究室。
- 分野:主にTOF-SIMSを用いた有機・ミク ロ分析。
- 学会等:日本分析化学会,高分子学会, マテリアルライフ学会会員。



 光岡拓哉 Takuya Mitsuoka
生年:1966年。
所属:有機分析研究室。
分野:有機物表面の分析。高分子材料の
ミクロ分析。
学会等:高分子学会,日本分析化学会, 日本接着学会会員。



福本圭子 Keiko Fukumoto
生年:1960年。
所属:有機分析研究室。
分野:NMRを主体にした有機分析。
学会等:日本分析化学会会員。



辻正男 Masao Tsuji
生年:1965年。
所属:有機分析研究室。
分野:有機材料の分析。
学会等:日本分析化学会会員。