

赤外顕微鏡とラマン顕微鏡を組み合わせたラミネートフィルムの分析

ポリマーラミネートフィルムは、特定の物理的および化学的特性を与えるために異なるいくつかのポリマー層を精密に構成した複合材料です。強度や柔軟性などの機械的特性に加え、ガスや湿気、光などの環境要因に対するバリアー機能も追加でき、食品パッケージなどに利用されます。ポリマー層は、それぞれ1 μm 以下から100 μm 以上の厚さで構成されています。

各層の組成や厚みを確認することは、品質保証や故障解析、あるいはリバーエンジニアリングにとって重要です。赤外顕微鏡やラマン顕微鏡は、このようなラミネートフィルム中にある個々の層の分析に適しています。

赤外分光法とラマン分光法は、しばしば補完的な技術と見なされています。どちらも化学的な同定と分子構造に関する情報を提供する振動分光法ですが、いくつかの明確な違いがあります。まず、赤外スペクトルにおける選択性は分子の双極子モーメントに基づいているため、カルボニル、エステル、アミド、ヒドロキシ基など、ポリマーに見られるさまざまな官能基の情報を強調するのに適しています。さらに、利用可能な赤外スペクトルライブラリーの数が多く、未知の材料の同定に有利です。ラマンスペクトルにおける選択性は分子の分極率に基づいており、ポリマー骨格や芳香族構造などの非局在結合の情報を強調する傾向があります。ラマン分光法は、低波数域のデータ取得が容易なため、無機顔料のような重い分子でも観察しやすいという特徴があります。また、可視レーザーを利用するため、赤外顕微鏡よりも優れた空間分解能を提供できます。どちらの手法にも利点と欠点がありますが、多層ラミネートフィルムの個々の層の分析には非常に有効な手段と言えます。

このアプリケーションノートでは、赤外顕微鏡とラマン顕微鏡の両方の技術を用いて、多層ポリマーラミネートフィルムの断面を分析した結果を比較します。赤外顕微鏡の透過分析には、薄い断面サンプルを作製する必要があります。一方、ラマン分析ではサンプリングの必要はありません。今回は、このような試料の前処理方法の違いから生じるばらつきを避けるため、それぞれの分析に同じ断面サンプルを使用しました。

実験

ポリマーフィルムをポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の2つの硬い層で挟みこみ、このアセンブリをホルダーにクランプし、マイクロームを用いて薄い断面サンプルを得ました。多層ポリマーフィルムの断面はPTFEから容易に分離できます。その薄膜切片をフッ化バリウム窓板の上に平らに置きました。分析は、Thermo Scientific™ Nicolet™ RaptIR™赤外顕微鏡を用いて透過モードで実施しました。また、ラマン分析はThermo Scientific™ DXR™3xiイメージング顕微ラマンを用いて行いました。



DXR3xiイメージング顕微ラマンと Nicolet RaptIR赤外顕微鏡

赤外顕微鏡を用いた評価

Nicolet RaptIR赤外顕微鏡で、まず4倍の対物レンズを使用してサンプル全体の高画質なモザイク画像を素早く収集しました。次に15倍の対物レンズに自動的に切り替わり、サンプルをより高分解能下で観察しました。最初のモザイク画像は、ユーザーがサンプル全体やターゲットを見つけるための視覚的なガイドとなり、15倍の対物レンズは、赤外分析だけでなく、より詳細で高分解能なモザイク画像を提供しました。図1はNicolet RaptIR赤外顕微鏡を用いたワークフローを示しており、4倍と15倍のモザイク画像の両方を示しています。図1で選択された領域は、サンプル断面の一部です。アパーチャーはポリマーの層に垂直な方向に対して5 μm に設定し、2 μm ステップでフィルム断面全体のスペクトルを収集しました。

図2は、多変量カーブ分解 (MCR) 分析に基づくFT-IRの測定結果です。この分析では、各スペクトルを測定領域内の他の全てのスペクトルと比較し、類似したスペクトルを成分としてグループ化します。グループ化されたさまざまな成分にはそれぞれ色が割り当てられ、ケミカルイメージング画像が生成されます。この場合、5つの異なる成分 (青、緑、水色、黄、赤) と6つの異なる層構造が確認できます。MCR分析の利点は、スペクトルの特徴に関する予備知識がなくても、異なる成分の判別が可能であることです。

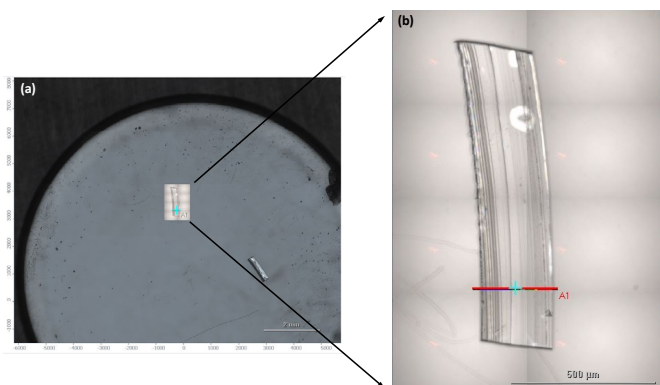


図1. (a) 4倍の対物レンズで撮影したモザイク画像 (b) 15倍の対物レンズで撮影した断面のモザイク画像
領域A1を分析した

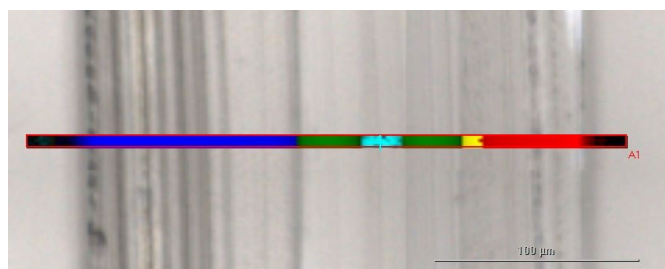


図2. 多層ポリマーフィルムの断面のMCR画像
各色は異なるポリマー材料を表し、5つの異なるポリマー材料と6つの層が確認できた

これらの結果は、さまざまな層をより明確にするための出発点としても使用できます。図3は、相関プロファイルに基づく参照スペクトルを使用した各層のイメージ像です。ライブラリーに対してスペクトルを検索することで、さまざまな層を特定できます。第5層は、第1層と第6層のスペクトルと比較することで、ポリ(プロピレン-エチレン)と同定されました。各層の厚さは、ソフトウェアに付属の定規ツールを使って計測しました。Nicolet RaptIR赤外顕微鏡は、多層ポリマーフィルムのさまざまな層を同定できるだけでなく、各層の厚さも決定できます。

ラマン顕微鏡を用いた評価

同じラミネートフィルムサンプルをDXR3xiイメージング顕微ラマンで分析しました。図4は、50倍の対物レンズを使用して得られたモザイク画像です。選択された領域は、分析した断面の一部を示しています。ラマンスペクトルから生成されたMCR画像は、5つの成分と6つの層があるという結果を示し、この結果は赤外顕微鏡分析で見られたものと非常によく類似しています。

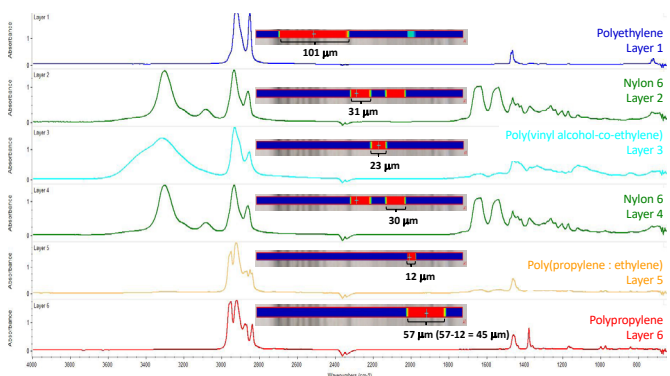


図3. 各ポリマー層から得られた代表的な赤外スペクトルと、異なる種類のポリマー材料の存在を示す相関イメージ画像
各成分はライブラリー検索によって同定し、層の厚さはソフトウェアの定規オプションを用いて決定した

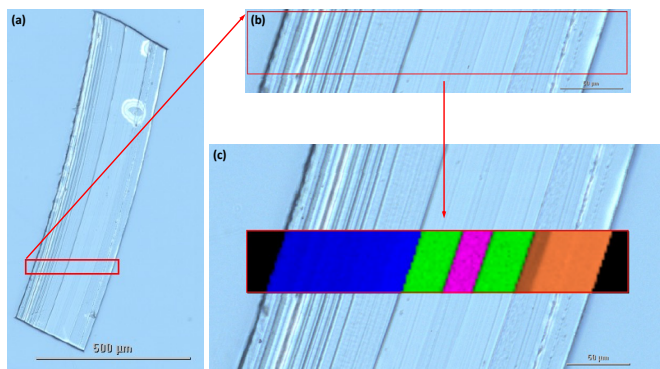


図4. (a) 50倍対物レンズを使用して収集した断面の可視モザイク画像 (b) ラマンイメージング分析用に選択された断面上の領域 (c) 5種類のポリマー材料と6つの層の存在を示すMCRラマンイメージ

サンプルの各層は相関プロファイルを用いて定義され、その結果を図5に示します。ラマンスペクトルのライブラリー検索により、ラミネート中のさまざまな層を特定できますが、ラマンスペクトルには、赤外スペクトルで容易に確認できた極性基に関連する強いスペクトルの特徴がありません。ナイロンのスペクトルにはN-Hが含まれますが、赤外スペクトルに比べてラマンスペクトルではその強度がかなり弱くなります。ポリ(ビニルアルコール-エチレン)層では、O-Hのピークがラマンスペクトルでは明確ではないため、同定はさらに困難となります。

今回取得したラマンスペクトルでもライブラリーとの一致は得られましたが、赤外スペクトルほど決定的な一致は得られませんでした。逆に、ポリプロピレン-エチレン層のポリエチレンの同定は、1295 cm⁻¹のポリエチレンに関連するピークが存在し、このピークはポリプロピレンのピークと重ならないため、ラマンスペクトルの方が、より明確に識別できました。赤外スペクトルのポリエチレンとポリプロピレンのピークは干渉するため、これらのスペクトルの違いは明確ではありません。

各層の厚さは、ラマン顕微鏡のソフトウェアの定規ツールを使って計測しました。層の厚さは赤外顕微鏡の値と非常に一致しています。ラマン顕微鏡の分析では赤外顕微鏡よりも高い空間分解能が得られましたが、層の厚さの計測にはあまり影響しませんでした。

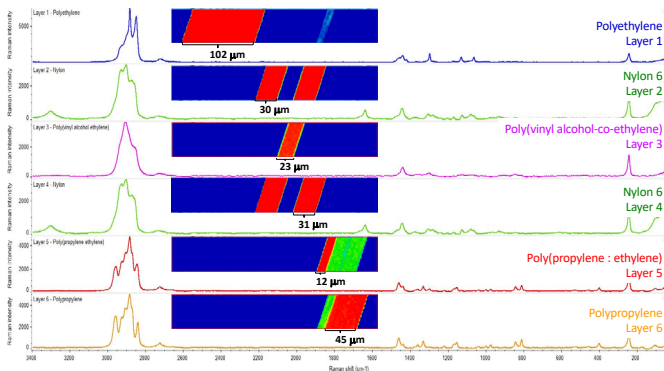


図5. 6つの層から得られた代表的なラマンスペクトルと、それに対応するラマン相関イメージ画像

ポリマー層は、スペクトルライブラリーを用いた検索によって同定し、また、層の厚さはソフトウェアの定規ツールを使って決定した

まとめ

赤外顕微鏡とラマン顕微鏡は、ポリマーラミネートフィルムの分析において同等の結果を示しました。また、それぞれの手法にかかる測定時間は同程度でした。赤外顕微鏡におけるマッピングのステップサイズとラマンイメージングのイメージピクセルサイズはともに2 μmであり、このサンプルの分析ににおいて、空間分解能の違いは明確ではありませんでした。

赤外スペクトルはスペクトルのS/Nがやや優れていましたが、得られた赤外とラマンのスペクトルはいずれも良質で、各層の同定と層の厚みの計測ができました。赤外スペクトルとラマンスペクトルの選択性の違いにより、分子の官能基に関連するピーク強度にはばらつきがあります。これは、それぞれの測定手法がラミネート中のさまざまなポリマーの異なる側面を強調することを意味します。例えば、ポリ(ビニルアルコール-エチレン)層は赤外スペクトルではより容易に同定されますが、ポリ(プロピレン-エチレン)層中の少量のポリエチレンの存在はラマンスペクトルでより明らかになります。今回はそれぞれの分析に同じ断面を使用しましたが、ラマン顕微鏡の分析は透過法ではありませんので、測定用に薄い断面サンプルを準備する必要はありません。これは、ラマン顕微鏡分析の試料調製がより単純で、時間と労力を節約できることを意味します。

サンプルによって、蛍光特性、薄膜における空間分解能特性、顔料の分析の必要性など、他にも考慮すべき点がありNicolet RaptIR赤外顕微鏡とDXR3xiイメージング顕微鏡ラマンは、どちらもラミネートフィルムの分析に適した分析機器としてご使用いただけます。

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/raptir

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2023 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc FTIR219-A23120B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

thermo scientific