

顕微 FT-IR と蛍光イルミネーションによるポリプロピレンフィルム中の微小異物の分析

はじめに

ポリプロピレン (PP) は市販製品に広く用いられている材料です。モノマーから高分子化させてポリマーフィルムを作る際、フィルム中に欠陥・異常が生じることがあり、これはその市場価値に大きく影響を与えます。赤外顕微システム (顕微FT-IR) は、これらの欠陥部位を分析し、製造過程における欠陥発生を最小限に抑えるための強力なツールとなります。

ポリマーフィルムでは、「フィッシュアイ」と呼ばれる構造の欠陥がしばしば発生します。フィッシュアイはポリマー表面に観察される円形の欠陥・異常であり、原因は粒子状のコンタミネーションであったり、未反応物質やフィルム中の不均質成分の偏在によるものであったりします。フィッシュアイが同定できれば、製造工程を改善することにより、欠陥発生を制御できることが多くあります。顕微FT-IRは、フィッシュアイ構造を発生させるコンタミネーションや、フィルムの不均一性の分析に有効に用いられてきました。

ポリマーの欠陥解析において重要となるのは、顕微鏡の標準的な可視観察であり、周辺ポリマーとよく似た状態で存在している欠陥部分を「目視」確認できるか否かにあります。Thermo Scientific™ Nicolet™ Continuum™ 赤外顕微鏡では、スペクトル測定を行う欠陥部分の位置確認のために、さまざまな観察オプションを利用することができます。たとえば、小さな物体には暗視野観察が有効です。これは、通常の照明で観察しにくいサンプルに対し、光路差を利用して物体をネガに近い状態で観察する手法です。

素材の色や透明性などの特徴が欠陥部分とよく似ている場合、さらなる観察の手法が必要になってきます。製造中に機械で引き伸ばされたポリマーフィルムには、屈折率特性が異なる部位が存在することがあり、屈折率特性は配向状態に依存します。このような場合は偏光観察が有効です。

配向していないサンプルの場合には、その表面状態や屈折率のわずかな違いを強調するテクニックとして、微分干渉コントラスト (Differential Interference Contrast : DIC) オプションがあります。しかし、偏光やDICによるハイコントラスト観察を行っても、ポリマーシート中の異常部が判別しづらいこともあります。そのような場合は、蛍光イルミネーションを用いることが有効です。この手法では、高出力の紫外光源をサンプルに照射し、発生する蛍光を可視観察します。サンプル中の化学的環境から引き起こされる発光を、光学フィルターを通してより明瞭に観察することができます。サンプルによっては類似した材質でも蛍光の特徴が異なるので、蛍光イルミネーションにより、可視光観察では確認できない微妙な違いをより明瞭に特定することが可能となります。

PPフィルムそのものは蛍光を発しませんが、フィルム中の欠陥であるフィッシュアイには蛍光を発するものが多くあります。ここでは、蛍光イルミネーションアクセサリを搭載したNicolet Continuum赤外顕微システム (図1) を用い、PPフィルムのフィッシュアイ欠陥を観察した例を紹介いたします。



図1. 赤外顕微鏡用蛍光イルミネーションオプション

フィッシュアイ状異物

PPは、多くの形状で広く使用されているポリマー材料です。透明で硬いポリマーフィルムとは対照的に、今回測定したサンプルは不透明で柔らかく、弾力性もありました。このフィルムには、たくさんのフィッシュアイ状異物が見られました。図2aは、PPフィルム中の三つのフィッシュアイを可視光で観察したものです。それぞれよく似ていますが、UV光と可視光両方で観察すると違いが見られます。図2bに示すように、二つの領域から非常に強い蛍光を発していることがわかります。

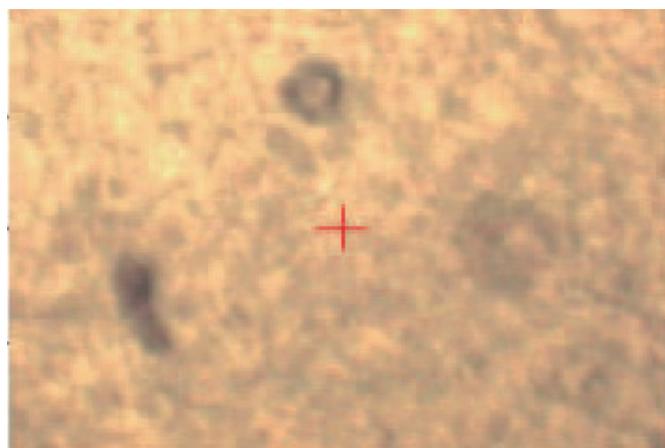


図2a. 可視光下での3個のフィッシュアイの画像

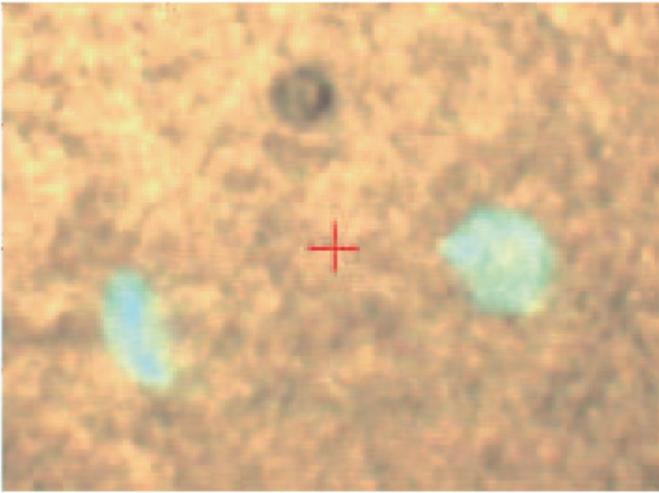


図2b. 可視光と紫外光の両方で観察した3個のフィッシュアイの画像

図3に示すように、蛍光を発するフィッシュアイのスペクトルには、アミド構造を推測させる大きな違いが現れました。3284 cm^{-1} はN-H伸縮振動、1644、1536 cm^{-1} はアミドI、アミドII由来のピークに帰属されます。

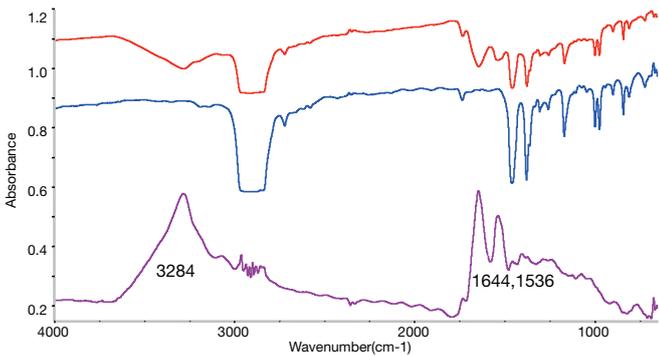


図3. 蛍光を発するフィッシュアイ (上) と正常部 (中) の顕微赤外スペクトルならびにその差 (下)

図4に、蛍光を発しないフィッシュアイと正常部分 (バルク) のPPフィルムの顕微赤外スペクトルを示します。1746 cm^{-1} のC=O伸縮振動のピーク強度が異なり、しかもフィッシュアイでは、正常部分のピーク位置1734 cm^{-1} より高波数側にシフトしている様子が見られます。これはフィルム中に、異なる種類のカルボニル化合物が存在することを示します。

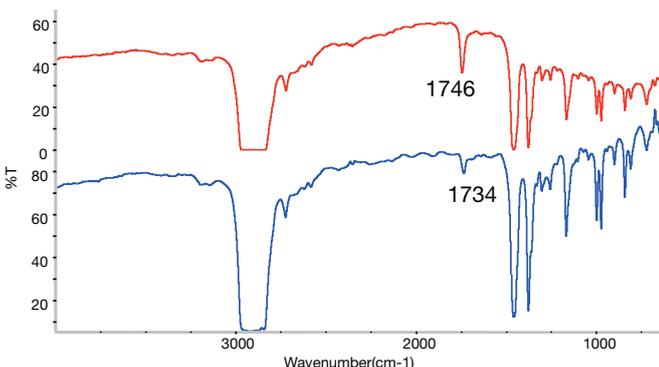


図4. 蛍光を発しないフィッシュアイ (上) と正常部 (下) の顕微赤外スペクトル

図5に、蛍光を発しない円形のフィッシュアイについてケミカルイメージ測定を行った結果を示します。上の図はカルボニルのピーク強度、下の図は CH_2 の横ゆれ (rocking) 振動ピークの強度によるケミカルイメージです。二つのイメージが一致することから、このフィッシュアイはカルボニル基を持つ化合物と720 cm^{-1} の長鎖 CH_2 振動に關与する官能基を持つ化合物であり、PPの添加物として知られている長鎖エステル的一种であると考えられました。

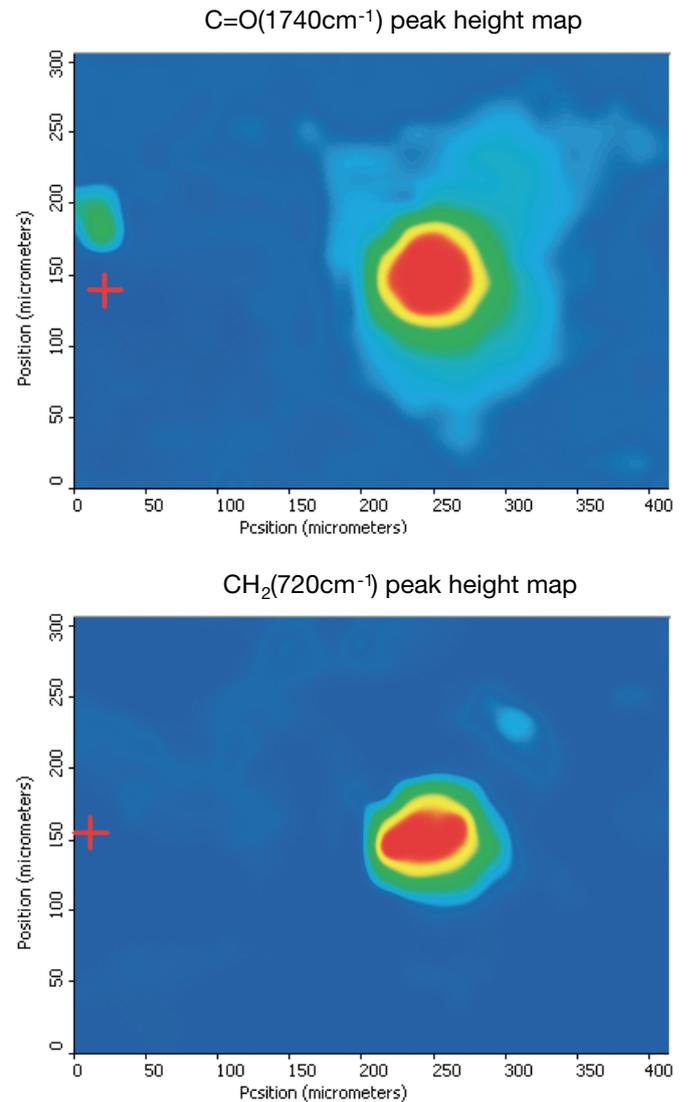


図5. 蛍光を発しない円形フィッシュアイのケミカルイメージ。カルボニル基 (上図) と CH_2 横ゆれ振動 (下図) によるケミカルイメージ

さまざまな形状の異物

図6に示すように、蛍光イルミネーションを用いるとポリマー中の欠陥がはっきりわかります。欠陥には、薄片 (6a)、リボン状 (6b)、繊維状 (6c) のものがありました。すべて異なる色の強い蛍光を発しています。それに比べて、大きな薄片 (6d) は弱い蛍光しか発していません。

図7に、リボン状異物 (6b) の赤外スペクトルと、PPフィルムとの差スペクトルを示します。強い蛍光を発するリボン状物質はセルロースと同定されました。比較のため、標準的なセルロースの赤外スペクトルを並べました。

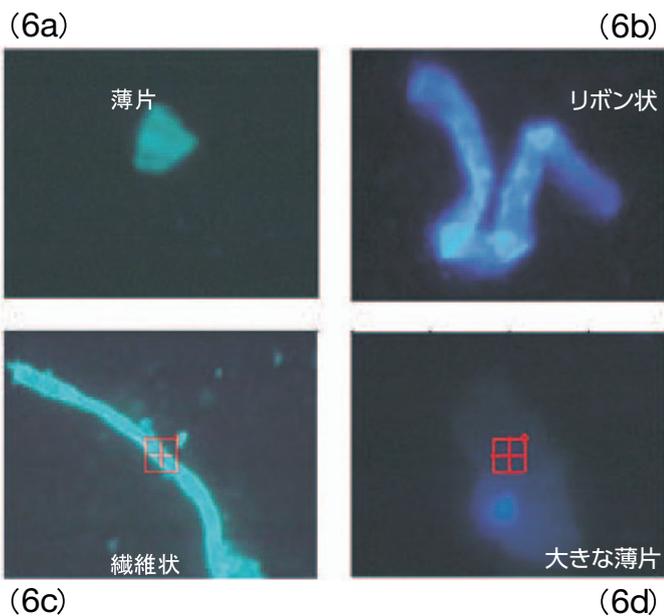


図6. PPフィルム中の異物で蛍光を発する物質 (中央の四角は20×20 μm)

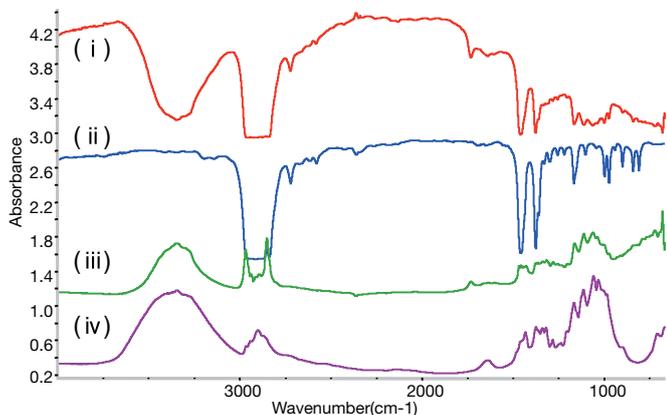


図7. 青い蛍光を発するリボン状物質 (i)、PPフィルム正常部 (ii)、リボン状物質とPPフィルムの差 (iii)、および標準的なセルロース (iv) の赤外スペクトル

繊維状物質 (6c) では、 1733 cm^{-1} に強いピークが見られました (図8)。これはフィルムのバルク部 (正常部) を測定した際に見られたピークと同じ位置であり、蛍光を発しないフィッシュアイのC=Oピーク位置とは異なります。

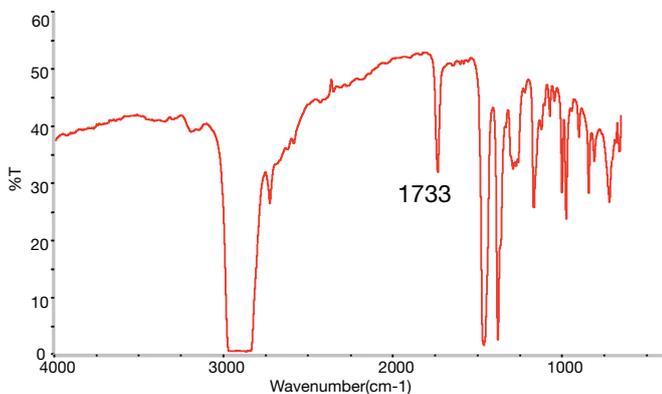


図8. 蛍光を発する繊維状異物の顕微赤外スペクトル

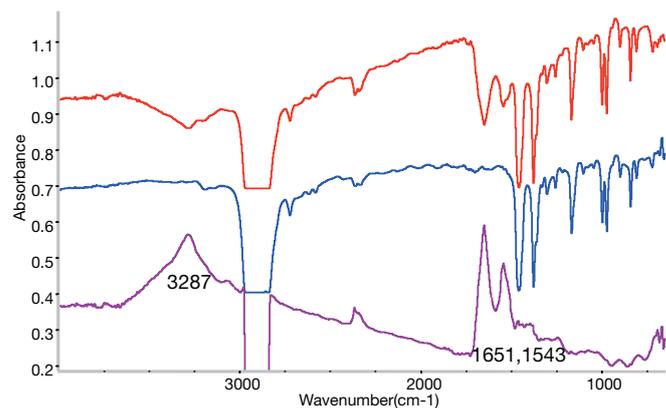


図9. 弱蛍光性の大きな薄片 (上) と正常部 (中) の顕微赤外スペクトルならびにその差 (下)

大きな薄片 (6d) についてはほとんど蛍光を発していません。わずかに見られる弱い蛍光は表面に薄く塗られた蛍光物質より発せられている可能性も考えられます。図9に、大きな薄片とPPフィルム正常部のスペクトル、ならびに差スペクトルを示します。明らかに、アミド系化合物を示唆する特徴が見られます。

考察

異物1. カルボニル化合物

1733 、 1746 cm^{-1} のC=O伸縮振動が観察されたことから、このサンプルフィルム中に2種類のカルボニル化合物の存在が確認されました。

1733 cm^{-1} にピークを持つ化合物はポリマー添加剤であると推測されます。添加剤が分離している事実から、フィルム製造の際に開始材料の溶解が完全でなかったことが示唆されます。

1746 cm^{-1} にピークを持つ蛍光を発しない化合物は、ほのか茶色を呈しており、異質の化合物のように見えます。この化合物はコンタミネーションもしくはフィルムから分離した欠陥部分であることが疑われました。

異物2. アミド系化合物

アミド系化合物については、蛍光を発するものと発しないもの、2種類のタイプの存在が確認されました。これらの化合物は蛍光特性は異なっているものの、赤外スペクトルの形状はよく似ています。このことは、製造過程で黄色の蛍光を呈する化合物に多く触れていたものと、そうでないものが存在したことを示唆します。

PPの添加剤に用いられるアミド化合物として、エルカ酸アミドや長鎖アミドなどが知られています。しかし、今回観測されたアミド化合物は、これら添加剤と考えられる化合物の特徴とは、かなり異なっています。スペクトルの形状から、検出された異物はナイロンのようなポリアミド系化合物である可能性が高いです。もし添加剤である場合には、タンク中に溶かされたPPが均質ではなかったため、不均質なフィルムが製造されたと考えられます。

異物3. セルロース、他

異物の赤外スペクトルの測定の結果、先述の異物以外に、セルロースなど複数の化合物（カオリナイト、炭酸カルシウム、ニトリル由来ピークを持つ未知の化合物など）が異物として存在していることも分かりました。もし、これらが意図的に添加されたものであれば、溶解したPP中にセルロース薄片、カオリナイトやこれらの化合物が分離した粒子が観察されるのは良好な状態ではありません。

これらの化合物が意図的に添加されたものではなく、コンタミネーションだと考えられる場合、製造装置の洗浄が不十分であった可能性があります。

まとめ

欠陥や異物の分析、ケミカルイメージングにおいて、目的のサンプルや分析対象物の位置を確認する際、視認性を向上させる方法として、高コントラスト化の技術が有用となります。ここで取り上げたPPフィルムには、実際にたくさんのコンタミネーションが含まれていました。異物・フィッシュアイには、可視観察でその位置の特定が容易でないものもありました。

Nicolet Continuum用蛍光イルミネーションオプションを用いることにより、蛍光のさまざまな色合いを参考として、PP中の混入異物による欠陥を見つけることができました。さらに赤外スペクトルを測定することで、類似した異物を識別することも可能でした。

参考文献

- (a) K. Nishikida, E. Nishio, R. W. Hannah, "Selected Application of Modern FT-IR Techniques", p78 - 83, Gordon and Bleach Publisher, Luxemburg (1995).
(b) D. Dschiering, "Infrared Microspectroscopic Solutions to Manufacturing and Quality Control Problems" in "Infrared Microspectroscopy", p229, ed. R. G. Messerschmidt, M. A. Harthcock., Marcel Dekker (1988).
- B. Foster, "Optimizing Light Microscopy for Bio-logical and Clinical Laboratories", ed. American Society for Clinical Laboratory Science, p89, Kendall /Hunt Publishing (1997).
- (a) "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Third Edition, N.B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, Academic Press, New York (1990)
(b) K. Nishikida, J. Coates, "Infrared and Raman Analysis of Polymers" in "Handbook of Plastics Analysis", pp 201-340, ed H. Lobo and J. V. Bonilla, Marcel Dekker, New York (2003)
(c) ref 1 (a).
- J. Haslam, H. A. Willis, D. C. Squirrel, Identification and Analysis of Plastics, John Wiley & Sons, New York (1979).

© 2018 Thermo Fisher Scientific Inc. 無断複写・転写を禁じます。 FTIR085_A18110B
ここに記載されている会社名、製品名は各社の商標または登録商標です。
ここに記載されている内容は予告なく変更することがあります。
ここに記載されている製品は研究用機器であり、医療機器ではありません。

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

www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC