

顕微レーザーラマンによる 高分子材料の評価¹

キーワード

顕微ラマン、PET、結晶性評価、ラミネート、異物非破壊測定

はじめに

顕微ラマン分光法における分析は非破壊に近く、ほとんどの場合、サンプリングを必要とせずに、材料表面や内部構造の評価が行えます。特に分子の置かれた環境に影響を与えるポリマーの内部結晶性や配向、成型の履歴、分子構造に敏感です。また、顕微ラマンにおける空間分解能は、約1 μm と、同カテゴリーの顕微赤外分光法に比べてはるかに高分解能であり、微小試料の測定に威力を発揮します。さらに顕微鏡のコンフォーカルに対応したラマン散乱光の取り込みによって、深さ方向の情報を非破壊で確実に得ることが容易となりました。ここでは顕微ラマンの利点を活用した微小領域の分析例を中心に紹介します。

PETの結晶性評価

成型履歴によっては、成型品に結晶性や分子配向の偏り分布が生じる場合があります。これらの影響によって、成型品の変色原因になったり物理的強度に問題を生じる場合があります。試料は射出成型されたPET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂で、樹脂に薄い白色の濁りがあったため、顕微ラマンで評価を試みました。顕微ラマンシステムとしてThermo Scientific™ Nicolet™ Alpha™ XR顕微ラマン分光装置（図1）を使用し、励起レーザーは532 nmを使用しました。試料の断面について100 μm ステップで表面から約3 mmの深さまでラマンスペクトルを測定しました。PET分子構造を図2に、PETのカルボニル基が観測された1,700 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルを図3に示します。スペクトルの半値幅、ピークシフトの変化を図4のグラフにプロットしました。試料表面から内部へ行くに従い、カルボニル基を示すピークは半値幅が減少し、ピーク波数が高波数側にシフトしています。



図1. Nicolet Alpha XR顕微ラマン分光装置。

図5にエチレングリコールのC-O伸縮振動領域のラマンスペクトルを示します。この領域はPET樹脂のエチレングリコール部分のTransとGauche成分が観測されています。一般的に、Trans成分が結晶性を形成することが知られており、この試料はより内部層がTrans成分リッチです。したがって、試料表面は非晶性で、内部へ行くに従い、結晶性が高くなっていることが分かります。さらに、図6のように種々の既知密度（結晶化度）とそのラマンスペクトルとの相関を得ることによって結晶化度の評価をルーチンで行うことが可能になります。

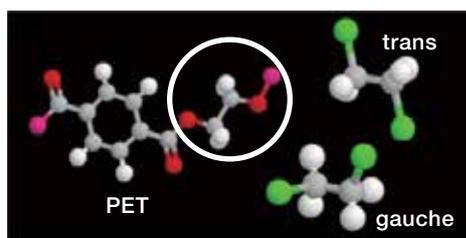


図2. PETの分子構造。

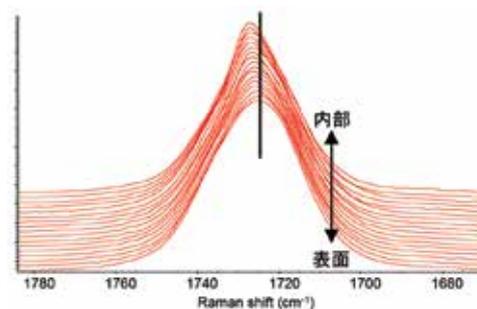


図3. PET樹脂断面の顕微ラマンスペクトル。

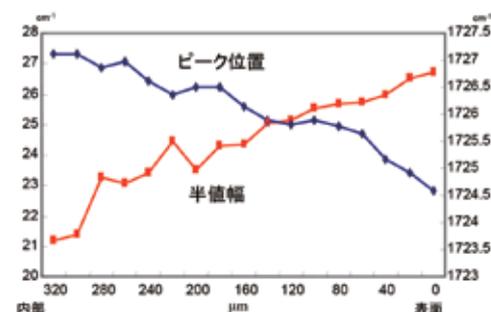


図4. カルボニル基のピーク変化。

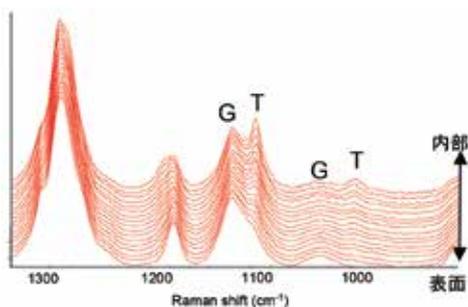


図5. PET樹脂のエチレングリコール領域。

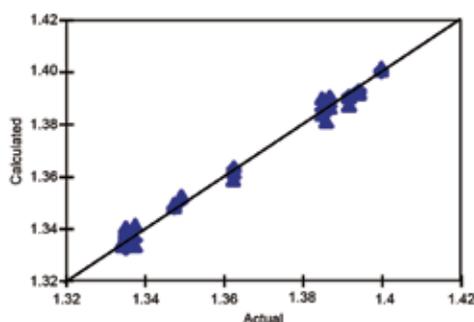


図6. 密度とラマンスペクトルの相関から求めた密度の実測値と予測値の検量線。

ラミネートフィルムの変色部の分析

従来、ラミネートフィルム中のフィッシュアイや変色原因を分析する手段として、顕微赤外分光法が用いられてきました。しかし針やカミソリを用いた目的部分のピックアップ、マイクロームによる薄膜切片の作製などのサンプリングが必要になります。最近、ラミネートフィルム（多層構造）は食品包装以外に付加価値が高い工業製品にも利用され、その品質の要求レベルは高まる一方で、測定対象もサブミクロンレベルに達しています。従って、顕微赤外分光法の能力を超えており、より微小試料に対応できる顕微ラマンへの期待が高まっています。

当社の顕微ラマンはコンフォーカルによるラマン散乱光の取り込みが可能です。ピンホール状のアパーチャーによって、可視での観察位置とラマン散乱光が一致するように焦点位置だけの光を検出器へ導入することができます。焦点位置からずれた光は、ピンホールアパーチャーによってカットされる仕組みです。測定試料としたラミネートフィルムの断面構造を図7に示します。試料は多層で、しかも目的部分が粘着材層にあるため、顕微赤外分光法で行うようなサンプリングは極めて困難であることが分かります。図7のような方向から変色部に焦点を合わせて顕微ラマンによる測定を行い

ました。励起レーザーは532 nmを使用しました。試料の表面から変色部までは約150 μmの深さですが、顕微鏡観察による変色部の特定は問題なく、変色部は数 μm程度のサイズで複数点にしていることが分かりました。

図8に変色部およびその周辺のラマンスペクトル（粘着剤層）と両者の差スペクトルを示します。変色部のスペクトルには粘着剤層のスペクトルがオーバーラップしているため、差スペクトル処理を行いました。得られたスペクトルから、変色原因はPET層からのオリゴマーであることが判明しました。

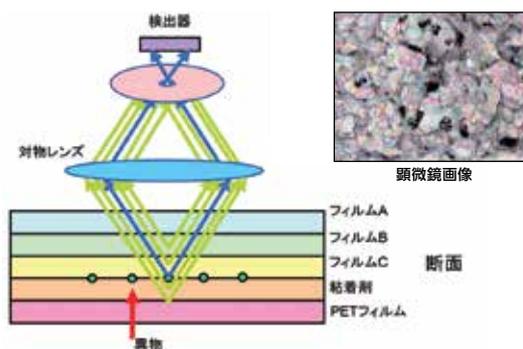


図7. ラミネートフィルム試料とコンフォーカル機能によるラマン散乱光取り込みイメージ。

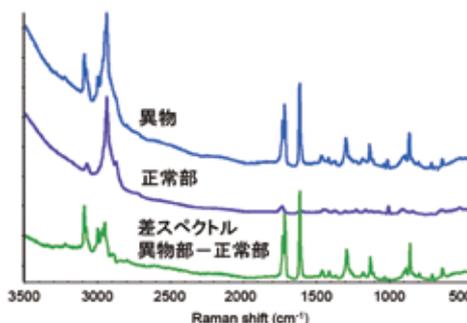


図8. ラミネートフィルムの変色部と粘着剤層のラマンスペクトル。

まとめ

顕微レーザーラマンは、材料評価・分析の微小情報を得る有力なツールです。当社の装置は励起レーザーのデュアル搭載による蛍光回避、光学調整の完全自動化ができ、誰でも簡単にデータ取得が行えるようになりました。ハードウェアが著しく進歩していく中、今後、さらに普及するためには、赤外分光に匹敵するデータベースの構築が不可欠です。

文献

- 1 奈良明司, 日本接着学会誌vol.23, No.3 (2003).

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。

© 2022 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 FTIR143-A2209CE

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