

FT-IR/Raman分光法による 接着層の構造評価¹⁾

はじめに

赤外およびラマン分光法による分析は非破壊に近い状態で測定が行え、材料表面や内部構造の評価に広く用いられています。従来より接着剤や接着層のキャラクタリゼーションには赤外分光法が多用されており、接着剤/被接着物の表面・界面を分析することによりそれらの接着のメカニズムや構造変化を議論した結果が数多く報告されています。FT-IRの原理や手法については数種の参考書が出版されており^{2),3)}、表面情報ばかりでなく接着層の深さ方向分析 (Depth Profiling) や反応プロセス追跡を行う方法が一般的になってきています。ここでは顕微ATR法、反応過程を知るためのラピッドスキャン法、FT-Raman法、および非破壊で試料の深さ方向への分析が可能となるステップスキャン位相変調光音響法 (PM-PAS) について、接着剤として利用される数種のポリマーへの応用例を選び報告します。

スルホン化したエポキシ樹脂の顕微ATR法による表面分析

全反射法: ATR (Attenuated Total Reflectance) は固体試料の表面分析に頻りに用いられる測定手法です。ATRは高屈折率のクリスタルを試料に接触させ、クリスタルに赤外光を入射するとエバネッセント波という極微量の赤外光が試料にしみ込む現象を利用するものでクリスタルに密着している試料表面のわずかな厚みだけの分析が可能です。この特長により、固体試料の表面はもとより吸収係数の高い試料の測定にも広く用いられています。この手法をさらに微小領域に応用した顕微ATR法は、従来の透過、反射法では面倒な前処理を必要とする試料や非破壊を要求される試料の赤外スペクトルを簡単に得ることが可能です。この応用例として、エポキシ樹脂表面処理の測定例を述べる。樹脂表面に化学反応性の高いスルホ基を導入することは、樹脂用途の拡大につながると期待されています。エポキシ樹脂を硫酸水溶液 (14 M、60 °C) に浸漬し、表面処理を施しました。表面におけるスルホ化の分布を調べるために顕微ATR法を用い、可視で確認した部分のみにIREを接触させスペクトルを得ました。図1に未処理のエポキシ樹脂と表面をスルホ化したスペクトルを示します。硫酸処理したスペクトルには1,207 cm^{-1} 、1,128 cm^{-1} にスルホ基に由来する吸収が出現しました。通常スルホ基は1,350 cm^{-1} と1,160 cm^{-1} 付近に SO_2 の逆対称・対称伸縮振動として現れますが、このスペクトルでは低波数側に大きくシフトしています。これはスルホン酸の水和によりスルホン酸オキソニウム塩 ($[\text{H}_2\text{O}] + [\text{RSO}_3^-]$) として存在していることに起因すると考えられ、人体や環境に影響を与えない緩やかな処理法でもスルホ基が導入できることを確認しました⁴⁾。

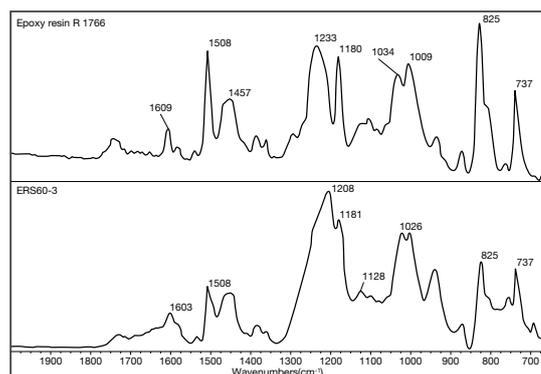


図1. 未処理と硫酸処理をしたエポキシ樹脂の顕微ATRスペクトル

シアノアクリレート接着剤の硬化反応

瞬間接着剤として販売されているシアノアクリレートの硬化過程の時間分割スペクトルを得ました。測定は透過法でKBr窓に接着剤を塗布すると同時に、1スペクトル/秒の速度で測定を開始しました。図2に測定結果を示します。周知のとおり、シアノアクリレートは被着材表面の吸着水でアニオン重合が開始され、極めて高速に重合硬化をします。ここで、1,612 cm^{-1} の吸収はC=Cの結合であり、重合が進むにつれて減少しており、化学的な変化を顕著に反映していると言えます。また1,288 cm^{-1} 、1,257 cm^{-1} の吸収はC-O逆対称伸縮振動であり、重合による物理的な変化が関与するために自由度が高い吸収が増加しているものと考えました。ちなみにC-Nのピークは重合によるピーク強度変化としては確認されませんでした。

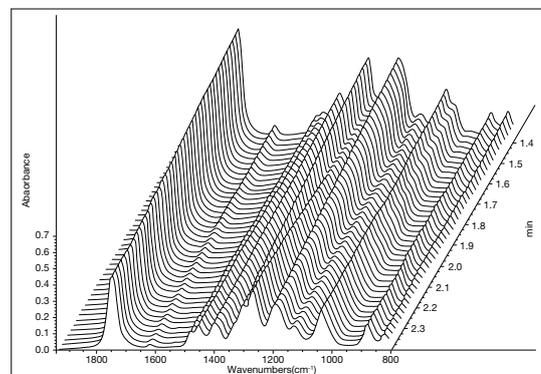


図2. シアノアクリレートの硬化反応のリアルタイムFT-IR測定

FT-Ramanによるポリ塩化ビニルの紫外線劣化の分析

FT-Ramanの特長を次に挙げます。

- ① 近赤外 (1,064 nm) 励起光を使用するため、サンプルからの蛍光の影響をほとんど受けない。
- ② 赤外スペクトルと相補的な情報が得られる。赤外では不活性な官能基分析が可能である。
- ③ サンプルの形状、固/液/気相によるスペクトルの変化がない。
- ④ サンプルの前処理が不要である。
- ⑤ ピークの形状がシャープであるため、Characteristicなピークを識別しやすい。
- ⑥ 赤外分光法のように使用アクセサリによるスペクトル変化や光学的干渉がない。

以上のような特長を利用し、FT-ラマンによる有機物、特にポリマーへの応用が提案されています。このFT-ラマン装置を用いて、微小部分(約50ミクロンφ)のラマンスペクトルを連続測定した例を述べます。分解能は 8 cm^{-1} 、励起光強度は200 mW、 180° 後方散乱を用い、試料は軟質ポリ塩化ビニル(PVC)シートに紫外線照射(30分~60分)を施し、その断面を表面部よりマッピングを行いました。結果を図3に示します。1,493 cm^{-1} および 1,126 cm^{-1} のピークは、PVCの脱塩酸に伴う共役二重結合によるポリエンのピークに帰属されます。1,493 cm^{-1} のピークは $-\text{C}=\text{C}-$ 伸縮振動、1,126 cm^{-1} のピークは $=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動と推測しました。同一の試料を顕微ATR法で測定を行いました。これらの顕著な吸収ピークは見られず、表面のカルボン酸の生成がカーブフィッティング法により確認できるとどまりました⁵⁾。また、木材の接着剤として用いられる水性ビニルウレタンの曝露試験による劣化の分析をFT-ラマンで行い、接着効果の劣化にアミド結合が大きく関与していることを示した例もあります⁶⁾。

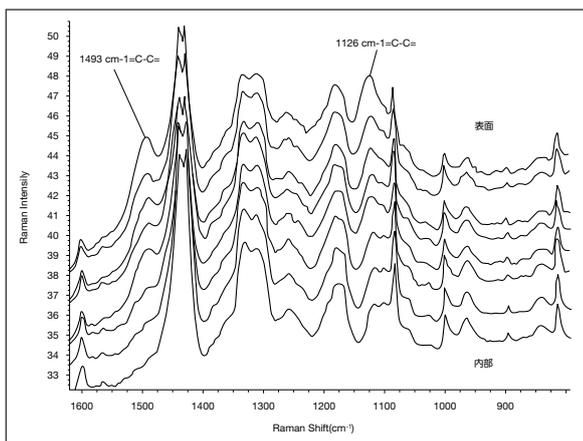


図3. PVC断面のFT-ラマンスペクトル

ステップスキャン法による位相変調光音響法 (PM-PAS法)

試料に赤外光を照射すると試料は赤外光を吸収し、分子の振動エネルギーは励起状態となり、直ちにエネルギーを放出して基底状態に戻る際に試料内部に熱を発生させ、その熱エネルギーの一部は周辺の気体に伝播します。密閉状態に置かれた試料に、ある周期で断続的に光を照射すると熱エネルギーの周囲の気体への伝播も断続的になり、音波が発生します。これをマイクロホンで検出するのが光音響分光法です。この光音響分光法をさらに応用した手法としてステップスキャン位相変調法によってPAスペクトルを得る方法があり、得られるスペクトルは一つの変調周波数で測定されるため、全ての波数において熱拡散長は一定です。また、in-phase (位相差 0°) およびquadrature (位相 90°) スペクトルを得ることにより、試料表面と内部のスペクトル情報が同時に得られます。また、この変調周波数を任意で変えることにより、赤外光の浸透深さを変えることができるため、非破壊赤外分光として、さらに大きな期待が寄せられています。ここで図4に示すスペクトルは、ポリ(スチレン:ブタジエン:アクリロニトリル)のシート上に1 μm 厚のポリメチルメタクリレートコーティングした試料を、PM-PAS法により変調周波数900 Hzで測定を行ったスペクトルです。一つのスペクトルで内部/表面情報どちらも得られることがわかります。また、位相角を1度ステップで計算させることができるため、深さ方向のさらに詳細な情報を得ることが可能です。

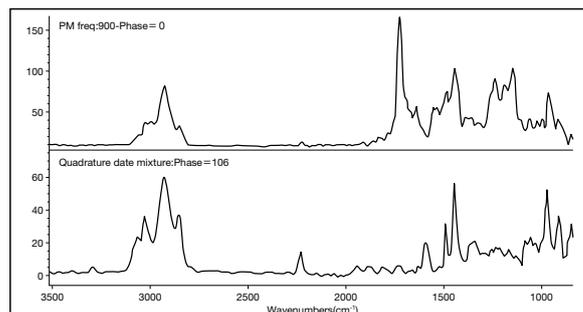


図4. PM-PASスペクトル (In-PhaseとQuadrature, 106°)

参考文献

- 1) 日本接着学会「接着の技術」 Vol.16,3,36 (1996)
- 2) 田隅三生編“FT-IRの基礎と実際”東京化学同人 (1986)
- 3) 錦田晃一、西尾悦雄、“チャートで見るFT-IR”講談社サイエンティフィック (1990)
- 4) 久後行平、渡辺英司、西野潤、縄舟秀美、西尾悦雄、高分子討論会予稿集、**44** (11) ,2732 (1995)
- 5) Akishi Nara, Etsuo Nishio, Mamoru Komatsu, and Chris Petty, “Nicolet Technical News”, AN-9589 (1996)
- 6) サーモフィッシャーサイエンティフィック “Signal to News” M96005

研究用にのみ使用できます。診断用には使用いただけません。
© 2017, 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 **FTIR163-B2208CE**

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