



赤外分光法による各種ポリマー材料の分析

Application Note M113

はじめに

ポリマーを識別するための分析法として、密度、軟化点、融点、溶解挙動などの物性値を測定する古典的な方法が現在も使用されています。その他にも、熱分解生成物や燃焼挙動の分析と、それに関連した嗅覚テストなどの手法も使用されています。さらには、分析前に試料の溶解を必要とする煩雑な湿式化学分析法が行われています。これらの方法は、時間と試薬、溶剤などの消費を伴うため、迅速な分析を必要とする品質管理には対応できないことがあります。さらに、現在使用されているプラスチックは目的に応じて多様化しており、ブレンドポリマー以外にもフィラー、可塑剤、難燃剤、安定剤などが添加された複雑な構成になっています。このようなプラスチックを分析するにあたり、個々の構成要素を特定し定量化することに大きな関心が集まっています。

フーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR) は、非常に迅速で信頼性の高い分析手法です。高精度のIRスペクトルが数秒程度で取得でき、通常は試料の前処理も必要ありません。わずか1分以内で製品の品質を確認することができ、製品が仕様の範囲内であるか否かも判定することが可能です。さらに、FT-IR顕微鏡を用いることで、粒子や繊維のような微小な含有物をより効率的に分析することができます。特に、ポリマー中の異物や小片のような製品欠陥は不規則に発生するため、試料を空間的に細かく分き、各成分のピーク強度をもとにIRイメージとして視覚化することも可能です。割って分析する手法が非常に有効です。FT-IR顕微鏡は、多層フィルムのような複合材料の個々の層について定性することがで

図1
FT-IR顕微鏡LUMOS II
(右)、FT-IR分光計
ALPHA II (左)

FT-IR分光計ALPHA IIによるポリマーの定性分析

ALPHA II (図1右上) は、A4サイズのコンパクトなFTIR分光計です。ダイヤモンドATRモジュールを装着して使用することで、硬いプラスチックも測定することができます。ATR法はATRプリズムと試料の界面における赤外光の全反射現象に基づいており、試料をATRプリズムに密着させるだけで、簡単に測定を行うことができる手法です。



応用例：ポリマーの識別

ポリマーの多くは、化学構造の違いがIRスペクトルに反映されるため、簡単に識別することが可能です。例として図2に、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP) のIRスペクトルを示します。各ポリマーのIRスペクトルは、明らかに異なることがわかります。

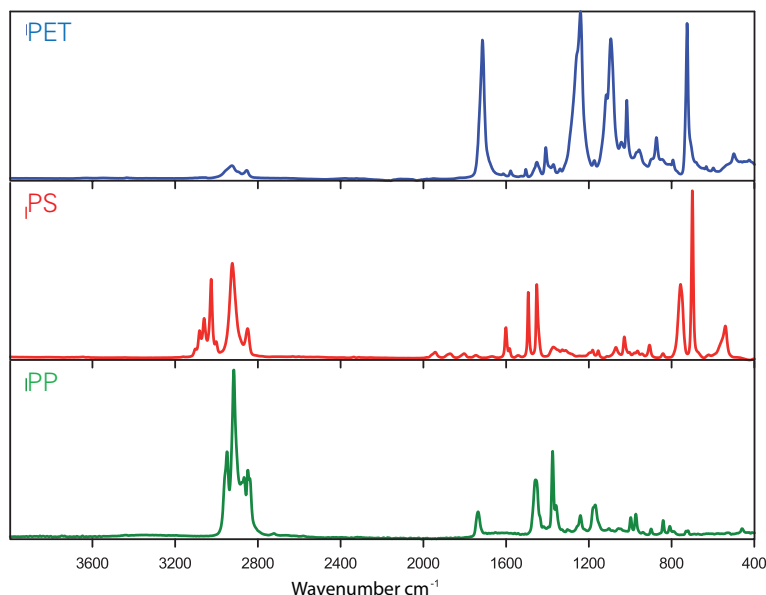


図2
ポリマー3種のIRスペクトル

次に、化学構造の類似したポリマーの例として、ポリアミド類の識別について紹介します。ポリアミド-6、ポリアミド-6,6、ポリアミド-6,10およびポリアミド-6,12は、化学的には類似していますが、物理的に異なる性質を示します。化学的な違いは、ポリマーの合成原料であるジカルボン酸塩モノマーの炭素数の違いのみで、ポリアミドとしての基本構造は等しいため、IRスペクトル上の差異は大きくないと予想されます。実際に測定した4種類のポリアミドのスペクトルを図3に示します。一見、4本のIRスペクトルは全て同一成分に見えますが、1700~400cm⁻¹の領域を拡大するとわずかな差異が確認できます(図4)。ここで捉えられた差異は、ポリマーの種類を識別するためには必要十分な情報となります。ALPHA IIに付属のOPUSソフトウェアの定性分析機能を用いることで、4種類のポリアミドを全て正確に識別することができます。

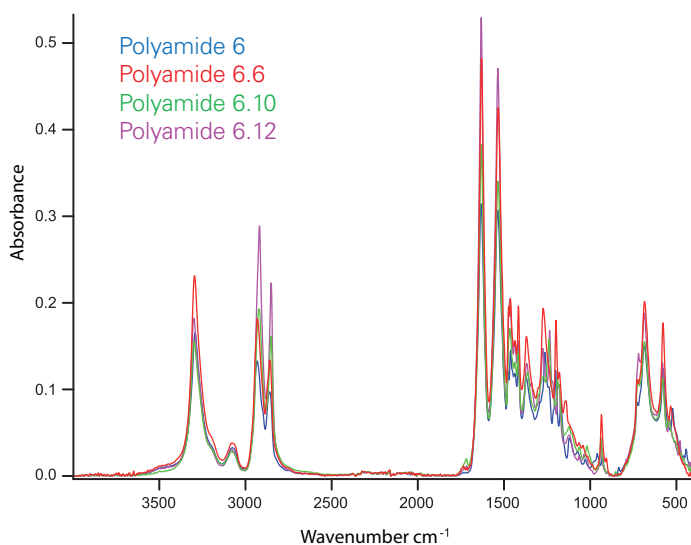
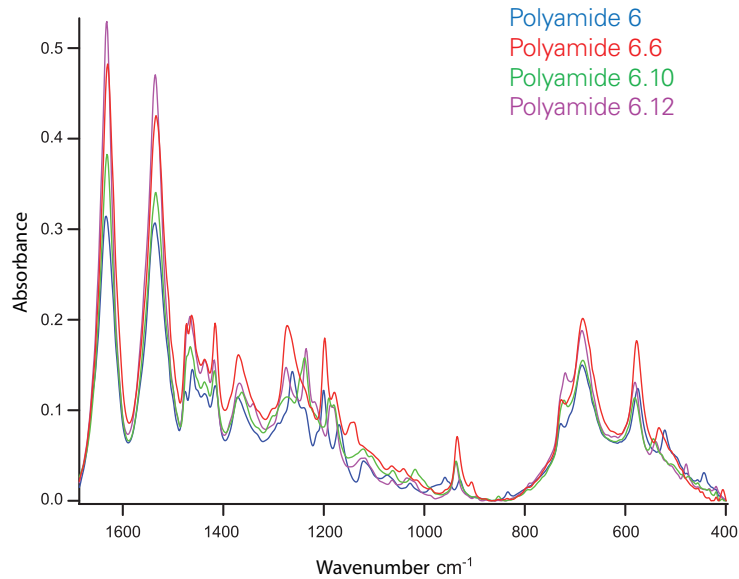


図3
ポリアミド4種のIRスペクトル

図 4

図3における
1700~400cm⁻¹の拡大図

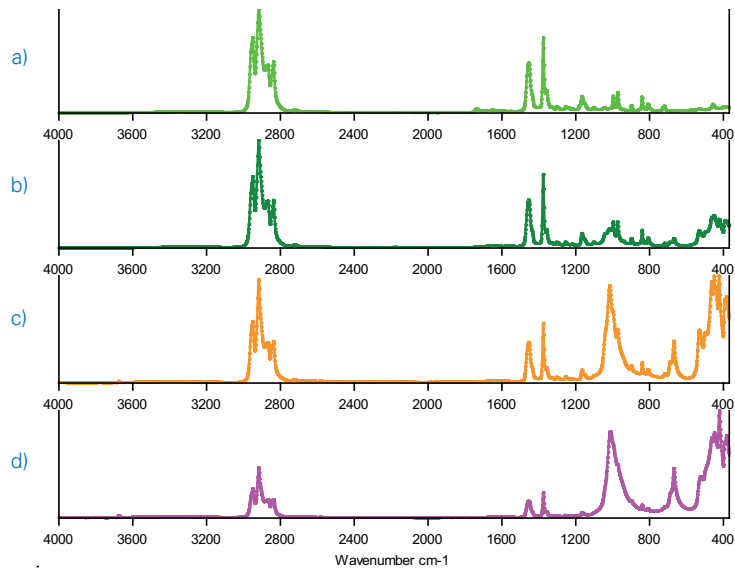


応用例：フィラーの識別と定量

タルクは、多くのポリマーに対してフィラーとして添加されており、FT-IRを用いることで定性と定量の両分析を行うことができます。化学式としては $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ で表されるケイ酸塩鉱物の一種であり、化学的視点より粉末状に加工されています。これをポリマーに練り込むことにより、弾性や耐衝撃性、色素の定着性などの特性を最適化することができます。図5に、タルク含量の異なる4種類のポリプロピレン (PP) の測定結果を示します。aはPPの純品を示し、それ以外のb、c、dはそれぞれタルクが10%、20%、40%充填されたPPのIRスペクトルです。タルクに特徴的なSi-O伸縮振動に由来するピークは、1000cm⁻¹と670cm⁻¹に見られます。さらに、400cm⁻¹付近のブロードなピークは、Si-O-Si変角振動に由来します。タルクの含有量とこれらのピーク強度には高い相関があるため、IRスペクトルをもとに、タルク含有量の定量分析を行うことができます。

図 5

タルク含有量の異なるPP
のIRスペクトル
(a) 0%、(b) 10%、(c) 20%、
(d) 40%



FT-IR顕微鏡LUMOS IIIによる欠陥製品の分析

LUMOS IIIは、赤外分光計が内蔵されたコンパクトなFT-IR顕微鏡です。従来のFT-IR顕微鏡のように、外付けの赤外分光器は不要で、広い設置スペースを必要としません。オートアパーチャやオートステージなど高精度で制御される全自動装備と、ユーザーフレンドリーなソフトウェアの組み合わせにより、シンプルで使いやすい操作性を実現しました。また、高精度な位置再現性で自動制御されるATRプリズムにより、数マイクロメートルの微小物を確実に捉えることができます。さらに、LUMOS IIIは高品質の観察像を保存でき、これ1台で透過法、反射法、ATR法による測定と連続した自動マッピング測定を行うことができます。

応用例：欠陥製品の分析

図6は、ポリカーボネート (PC) 表面に発見された汚染物質の観察像です。ここでは、図6上で示した試料上の6点について連続測定し、IRスペクトルを取得しました (トータルの測定時間は約2分)。

得られたIRスペクトルを図7に示します。上段はPC単体、中段は図6上で紫色の点で示した汚染部のスペクトルです。中段のスペクトルは汚染物質に加えてPC基材のピークが強く現れているため、上段のスペクトルと似ています。そこで、中段のスペクトルから上段のスペクトルを差し引くことで、汚染物の成分を反映するスペクトルを得ました (下段)。このスペクトルについてライブラリ検索を行った結果、汚染物質は黒色インク (黒色マーカーインク6558) に由来することが分かりました。この情報をもとに、汚染物質の発生原因を突き止め、さらに汚染の防止に繋げることができました。

図 6 (左)
LUMOS IIで観察した汚染されたポリカーボネート表面の様子と測定ポジション

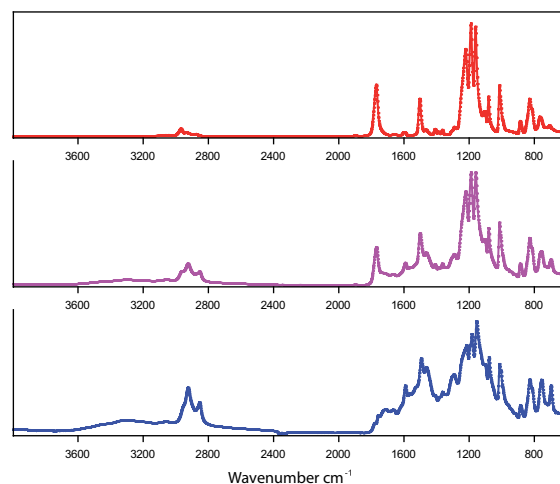
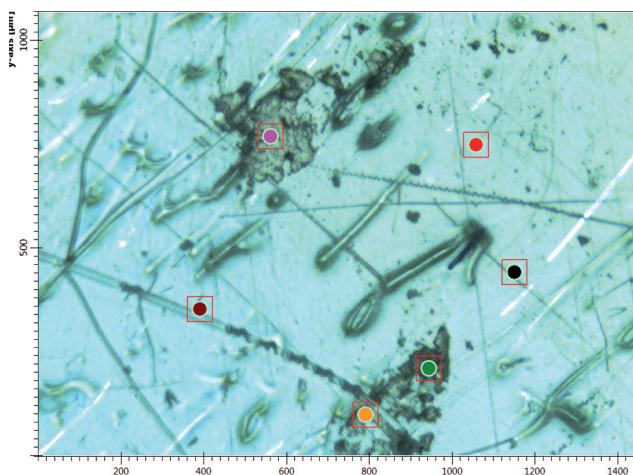


図 7 (右)
ポリカーボネート基材 (上段)、汚染部 (中段)、差分スペクトル (下段)

FT-IR顕微鏡LUMOS IIIによる不均一プラスチック材料のIRイメージング

マイクロメートルオーダーの顕微測定は、プラスチック材料の微細構造の解析に役立ちます。例えばプラスチック材料のマッピング測定結果をもとに、個々の成分 (ポリマー、フィラー、可塑剤) に特徴的なピークを用いることにより測定面内における各成分の分布の様子を把握することができます。均一な材料を製造するにあたり、工程条件における種々の影響を検討し改良を重ねる上では、材料内部の分布に関する情報を得ることは極めて重要です。さらに、競合製品の組成を分析することもできます。

応用例：消しゴムの構成成分の特定

消しゴムは、複数の成分 (主原料としての天然ゴムまたは合成ゴム、軟化剤としての植物油、消しゴムをより粗くする軽石や天然鉱物) で構成されています。ここでは、FT-IR顕微鏡LUMOS IIを用いて、消しゴムに含まれる成分の分散状態について分析した例を示します。試料の600 μm ×180 μm の

領域について、10 μm ×10 μm の空間分解能で連続マッピング測定を行い、1080本のIRスペクトルを取得しました。各スペクトルには測定した位置情報が含まれるため、図8bに示すような各成分に特徴的なピークの積分値を計算することで、図8aのようなケミカルイメージを得ることができ、材料中における各成分の分布の様子を捉えることができます。さらに、粒子サイズやクラスターサイズを求めることで、添加物の分散性を評価することもできます。

図 8a
消しゴムの顕微IR分析結果；ケミカルイメージは各成分の分散状態を表示

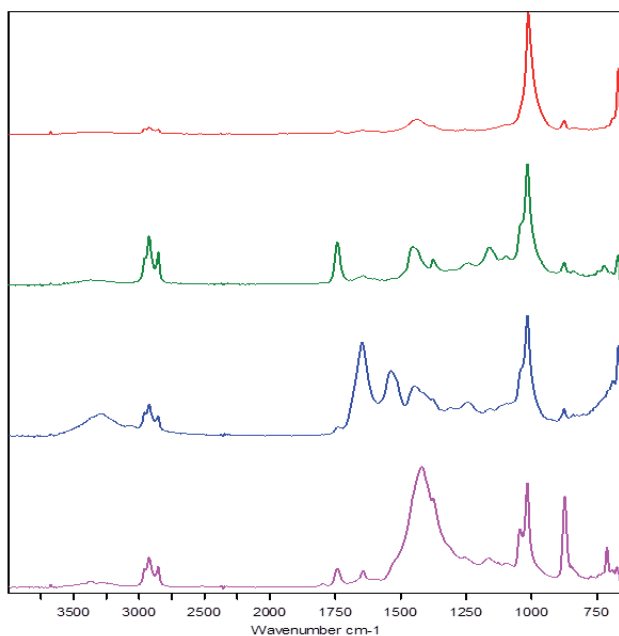
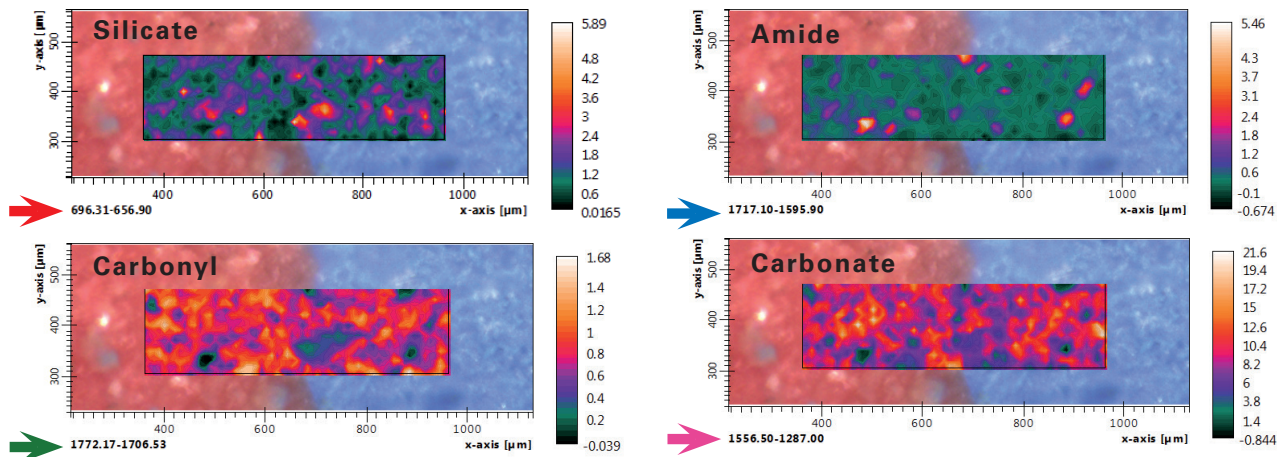


図 8b
消しゴム成分のIRスペクトルとケミカルイメージの作成に用いられたピーク

