



Application Note AN M123

ATR法を用いた遠-中赤外スペクトルによる ポリマー中の無機フィラー材料の定性

はじめに

今日、特定の用途のために最適化された、新たな高分子材料に対する需要が高まっています。その種類は、ホモポリマーから複数の異なるモノマーから成るコポリマー、あるいはブレンドポリマーまで多種多様です。多くのポリマー成形品には、新たな機能や物性を付与するため、あるいは加工性の向上やコスト削減のために、フィラー（充填材）や添加剤がブレンドされています。フィラーには多くの種類があり、目的に応じて最適なフィラーを充填することで、例えば、機械的特性、光学的特性、導電性、加工性、難燃性などを向上させることができます。材料を設計、開発する上で、フィラーの種類や配合比と、それにより得られる成形品の性質との関係を分析することは極めて重要です。これらの複合材料の特性評価をするためには、中赤外領域および遠赤外領域のスペクトルは欠かすことができません。

中赤外と遠赤外、それぞれの領域からは、物質の化学構造を反映した情報が相補的に得られます。中赤外領域（4000～400 cm^{-1} ）は、基材となるポリマー材料の定性に必要な有機化合物の組成と構造に関する貴重な情報源です。対照的に、遠赤外およびテラヘルツ領域（< 400 cm^{-1} ）は、重い原子または固体の結晶構造における格子振動等に関する重要な情報を示します。特に後者は、フィラーとしてしばしば使用される無機化合物の吸収が強く現れることから極めて有用です。

キーワード	装置およびソフトウェア
ポリマー	VERTEX, INVENIO
フィラー	A225/Q ATRアクセサリ
無機化合物	広帯域ビームスプリッタ
FMオプション	広帯域検出器
FM ATRライブラリ	

ブルカー製のリサーチグレードFT-IR、VERTEX 70v および INVENIO R は、遠赤外領域（Far-infrared; FIR）から中赤外領域（Mid-infrared; MIR）をカバーする広帯域ビームスプリッタと広帯域検出器を組み合わせた「FM オプション」により、光学部品を交換することなく一回の測定で遠赤外から中赤外にわたる広域赤外スペクトルの取得を可能にします。^[1] さらに真空型ハイエンドFT-IR分光計 VERTEX 80v では、自動ビームスプリッタチェンジャーオプションを利用することで、光学系の真空を破ることなく、遠赤外領域から可視領域におよぶ超広帯域スペクトルを連続的に取得することが可能となります。^[2] なお、遠赤外領域には水蒸気の強い吸収バンドが現れ、スペクトルを解析する際の大きな障害となります。この問題を解決するために、真空光学系の分光計を使用することが推奨されます。

ポリマーの分析のために最もよく使用される測定手法は、迅速で使いやすいATR (Attenuated Total internal Reflection) 法です。ATR法は、試料調製を必要とせず、試料をATR結晶に密着させるだけで簡単に測定ができます。ATR法において赤外光は、ATR結晶と試料の接触界面において試料の深さ方向に対して数 μm だけ潜り込みながら反射され(潜り込み深さはATR結晶に依存)、この過程における光吸収により試料の赤外スペクトルデータが得られます。ダイヤモンド製ATR結晶を装着するブルカーのPlatinum ATRアクセサリ(データ取得可能範囲: $8000\text{-}10\text{cm}^{-1}$)を用いることで、遠赤外領域までのATR測定が可能となります。

ATR法で得られたデータと透過法によるデータを、より正確に比較するためには、OPUSソフトウェアの拡張ATR補正機能を使用することが賢明です。ATR法において、試料に対する赤外光の潜り込み深さには波長(波数)依存性があり、スペクトル全体の強度を補正して透過スペクトルに近付ける方法がATR補正です。また、ATRスペクトルの吸収バンドの位置は屈折率にも依存するため、吸収周辺で起きる屈折率の異常分散の影響により、透過スペクトルと比較して、必ず低波数側へシフトします。OPUSソフトウェアの拡張ATR補正機能は、試料の屈折率、ATRプリズムの屈折率、入射角、反射回数を元に、赤外光の潜り込み深さの波長(波数)依存性に伴う赤外吸収強度の変化とピークシフトを補正します。文献[3]には、様々な炭酸塩鉱物に関する解析結果を交え、拡張ATR補正機能の多様性と有効性が示されています。ポリマーに充填された少量のフィラーに関する赤外吸収バンドのピーク位置は、フィラー材料単体をそのままATR法で測定した場合とは異なり、透過法で取得したデータと比較する方が好ましい場合があることに留意しなければなりません。これは、複合系材料においては、無機フィラーがポリマーマトリックスで希釈された状態にあるためと考えられます。物質の遠赤

表1: フィラー材料の定性

Ammonium polyphosphate (15 % in SB)			
powder ATR cm^{-1}	polymer matrix ATR cm^{-1}	powder ATR cm^{-1}	polymer matrix ATR cm^{-1}
62	70	882	880
124	133	1009	1011
159	161	1058	1053
339	339	1244	1250
440	440	1422	1424
479	478	2891	
546	545	3013	
797	798	3169	

ポリリン酸アンモニウムの粉末単体およびSBフィルム中に充填された状態でのピーク位置比較。

外スペクトルを測定する場合、一般的にはポリエチレンで希釈した試料を圧縮してペレットにして透過測定を行います。この過程を考慮すると、ポリマー中に充填されたフィラー材料のバンド位置が、透過法のデータに近くなるということは妥当と言えます。従来、複合材料を構成する各成分の識別は、スペクトルライブラリデータとの照合によって行われてきました。ただし、ポリマーマトリックスおよびフィラーに特徴的な情報が遠赤外領域で見られるにも関わらず、これまでは中赤外領域のスペクトルデータのみで比較・分析されることがほとんどでした。例えば、中赤外領域では無機材料の識別が十分にできない場合、さらに遠赤外領域のデータベースが必要とされます。このような問題に対して、遠赤外から中赤外まで連続する領域をカバーする FM ATR ライブラリを導入することにより、余分な作業を行うことなく全ての情報に一度にアクセスすることが可能となり、分析効率の向上が期待できます。

測定および拡張ATR補正

ポリマー成形品および粉末試料について、標準中赤外光源、広帯域ビームスプリッター、広帯域DLA TGS検出器からなるFM機能オプションを備えたVERTEX 70v真空分光計を用いて測定しました。測定パラメータについては、波数分解を 4cm^{-1} 、積算時間を1分としました。さらに、遠赤外低波数領域のデータ品位をさらに改善するため、光源を水銀灯に切り替え、積算時間を6分に増やした測定も行いました。全ての測定は、ブルカー製 Platinum ATRアクセサリを用いて行いました。ここで示すスペクトルデータは、標準中赤外光源を用いて測定したFIR-MIR広域赤外スペクトル ($4000\sim 50\text{cm}^{-1}$)と、水銀灯光源を用いて測定した遠赤外スペクトル ($680\sim 30\text{cm}^{-1}$)とを結合したものです。無機粉末試料のATRスペクトルに対して適用した拡張ATR補正では、次のパラメータを使用しました。ATR結晶の屈折率を2.4、入射角を45度、反射回数を1.0とし、試料の平均屈折率は全ての無機フィラー材料について1.6と設定しました。^[5]

スチレン-ブタジエンコポリマーのIRスペクトル

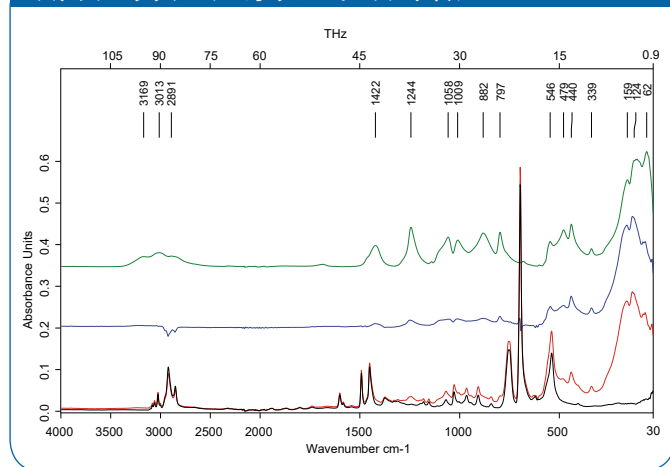


図1: スチレン-ブタジエンコポリマーのIRスペクトル
フィラーとして15%のポリリン酸アンモニウムが含まれるスチレン-ブタジエンコポリマー (SB) のIRスペクトル。上段: ポリリン酸アンモニウム粉末のIRスペクトル。中段: フィラーが充填されたポリマーのIRスペクトル (下段、赤色) からポリマー単体のIRスペクトル (下段、黒色) を差分した、差スペクトル。

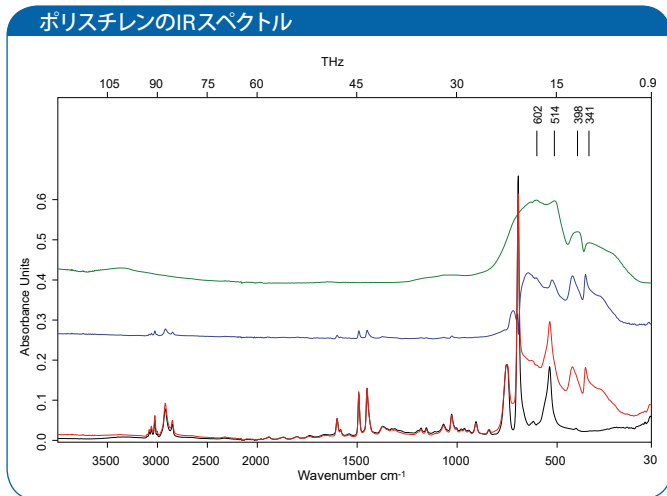


図2：フィラーとして10%のルチル型酸化チタンが含まれるポリスチレンのIRスペクトル。上段：拡張ATR補正された酸化チタン粉末のIRスペクトル。中段：フィラーが充填されたポリマーのIRスペクトル（下段、赤色）からポリマー単体のIRスペクトル（下段、黒色）を差分した、差スペクトル。

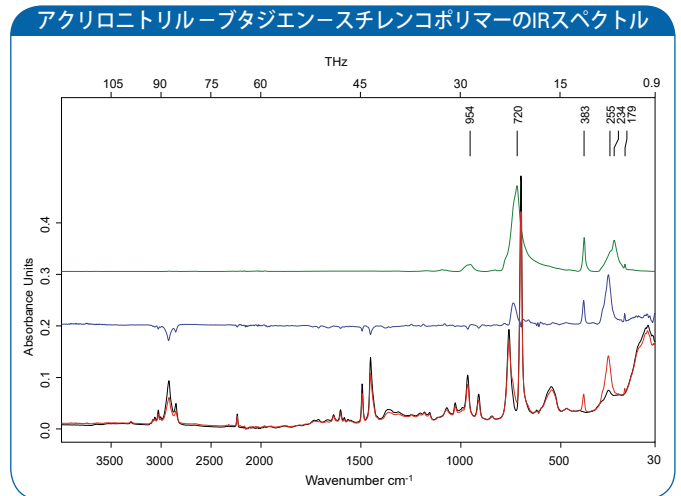


図3：アクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマーのIRスペクトル。フィラーとして3%の三酸化アンチモンおよび5%のヘキサブROMシクロドデカン（HBCD）が含まれるアクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマー（ABS）のIRスペクトル。上段：拡張ATR補正された三酸化アンチモン粉末のIRスペクトル。中段：フィラーが充填されたポリマーのIRスペクトル（下段、赤色）からポリマー単体のIRスペクトル（下段、黒色）を差分した、差スペクトル。

表2：フィラー材料の定性

Titanium dioxide (10% in PS)		
powder ATR corrected cm ⁻¹	polymer matrix ATR cm ⁻¹	transmission cm ⁻¹ [6]
341	358	359
398	424	419
514	523	558
		589
604	644	653

ルチル型酸化チタンの粉末単体およびPSフィルム中に充填された状態でのピーク位置比較。透過率データは、文献[6]から引用。

結果、考察

ここでは、各種ポリマー中のフィラー成分に対して行ったFIR-MIR広域スペクトルによる定性分析について、3つの解析事例を紹介いたします。最初に、15wt%のポリリン酸アンモニウムを充填したスチレン-ブタジエンコポリマー（SB）をSBコポリマー純品と比較した例を紹介いたします。FIR-MIR広域のスペクトルを図1に、その特徴的なピークの位置を表1に示します。試料（SBコポリマー+フィラー）からコポリマー純品を差分したスペクトルは、標準のポリリン酸アンモニウム単体のスペクトルとほぼ一致し、この情報からフィラーの成分を容易に同定することができました。SBコポリマー中にフィラーとして存在するポリリン酸アンモニウムのピーク位置は、単品粉末のATR測定とのピーク位置と非常によく一致しています。次に、フィラーとして10%のルチル型二酸化チタンが充填されたポリスチレンポリマーの例について紹介いたします。FIR-MIRスペクトルを図2に、試料成分に特徴的なピークの位置と文献[6]の透過スペクトル

表3：フィラー材料の定性

Antimony trioxide (3% in ABS)		
powder ATR corrected cm ⁻¹	polymer matrix ATR cm ⁻¹	transmission cm ⁻¹ [6]
179	181	
234	263	
255	277	272
383	386	390
720	736	744
954	948	976

HBCDの粉末単体およびABSフィルム中に充填された状態でのピーク位置比較。透過率データは、文献[6]から引用。

ルデータのピーク位置を併せて表2に示します。先の解析例で示したフィラーとは異なり、二酸化チタンは中赤外スペクトル領域に現れる吸収が限られるため、遠赤外領域の分析が効果的です。ここに示す測定結果では、試料とポリマー単体との差スペクトルは、粉末のルチル型二酸化チタンのATR補正スペクトルに近いピーク位置を示したものの、僅かにずれが見られます。FIR領域における両スペクトル間のピーク位置のずれは、ダイヤモンドATR結晶の屈折率（ $n = 2.4$ ）を超えるルチル型二酸化チタンの持つ特異的に高い屈折率（多形に応じて >2 ）によって引き起こされます。ポリマー中の二酸化チタンのピーク位置を粉末の二酸化チタンのピーク位置へより近づけるためには、拡張ATR補正のパラメータを調整することで最適化することができます。その結果、ライブラリデータを用いて定性分析を行った場合、二酸化チタンがヒットしました。

最後に、2種類のフィラー、3%の三酸化アンチモン（無機化合物）および5%のヘキサプロモシクロドデカン（HBCD、有機化合物）が充填されたアクリロニトリル-ブタジエンスチレンコポリマー（ABS）の例について紹介します。FIR-MIR全領域のスペクトルを図3に、その特徴的なピークの位置と文献[6]の透過スペクトルデータのピーク位置を併せて表3に示します。有機化合物のHBCDは濃度が低いためか、残念ながら赤外スペクトルにおいて差スペクトル法を用いても、その存在を捉えることができませんでした。対照的に、三酸化アンチモンの吸収は強く、FIR-MIRの全領域においてピーク位置は三酸化アンチモン粉末試料のATR補正スペクトルとよく一致しており、この手法による同定が可能であることが確認できました。ここに示す全てのスペクトル例は、ブルカー製のFM ATRライブラリ[4]に収録されています。

結論

遠赤外領域と中赤外領域を同時に組み合わせで解析することで、分析に大きな価値が見出されます。ここでは、ポリマー中の無機フィラーに関する定性分析が、新たな測定手法と拡張ATR補正機能の組み合わせによって、より効率的に行えることを示しました。

VERTEX 70vとINVENIO Rに用意されたFMオプションは、ひとつの試料に対して一度のスペクトル測定を行うだけで、遠赤外と中赤外、ふたつの領域にまたがる連続したスペクトルを簡単に得ることが可能で、それぞれ個別の測定では困難であった広範な情報を一気に取得することができます。

さらに、FM ATRライブラリを用いることで、化合物の定性分析をよりシンプルに、なおかつ効率的に行うことが可能となります。

参考文献

- [1] Bruker Application Note AN118: BRUKER FM: Far and Mid IR Spectral Range Spectroscopy in One Step.
- [2] A. Simon, G. Zachmann, *Vibrational Spectroscopy* 60 (2010), 98-101.
- [3] Bruker Application Note AN122: Carbonate Minerals and Other Samples Studied by Far IR ATR Spectroscopy.
- [4] Bruker Product Note S39: BRUKER FM ATR library.
- [5] Advanced ATR-Transformation, Koichi Nishikida, N & K Spectroscopy, LLC, Honorary Associate/Fellow, Materials Science and Engineering, University of Wisconsin.
- [6] S.E. Stein, director, "Infrared Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved September 30, 2014).

● Bruker Optik GmbH

Ettlingen · Germany
Phone +49 (7243) 504-2000
Fax +49 (7243) 504-2050
info.bopt.de@bruker.com

www.bruker.com/optics

Bruker Optics is continually improving its products and reserves the right to change specifications without notice.
© 2018 Bruker Optics BOPT-4001217-01

ブルカー・ジャパン株式会社 オプティクス事業部

〒221-0022 神奈川県横浜市
神奈川区守屋町 3-9
Phone 045-450-1601
Fax 045-450-1602
info.bopt.jp@bruker.com

[大阪オフィス] 〒532-0004
大阪府大阪市淀川区西宮原1-8-29
テラサキ第2ビル
Phone 06-6394-8118
Fax 06-6394-9003