

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman 営業部
編集発行：マーケティング部

M05006

Key Words

- ・ 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、材料表面や内部構造の評価が行える。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、分子構造に敏感である。また、顕微ラマンにおける空間分解能は、約 $1\mu\text{m}$ と、同カテゴリ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する。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った。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する。

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、これらの影響によって、成型品の変色原因や物理的強度に問題を生じる場合がある。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た。顕微ラマンシステムとして Nicolet Almega XR（図1）を使用し、励起レーザーは 532nm を使用した。測定は試料の断面を $100\mu\text{m}$ ステップで表面から約 3mm の深さまでラマンスペクトルを測定した。PET分子構造を図2に、PETのカルボニル基が観測された 1700cm^{-1} 付近のラマンスペクトルを図3に示す。図4にスペクトルの半値幅、ピークシフトの変化をグラフにプロットした。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く様子が観察できる。



図1 Nicolet Almega 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る。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成分リッチである。従って、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わかる。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となる。

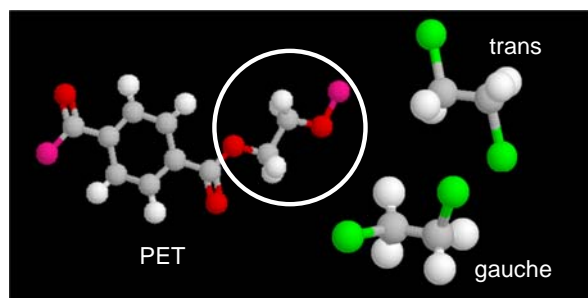


図2 PETの分子構造

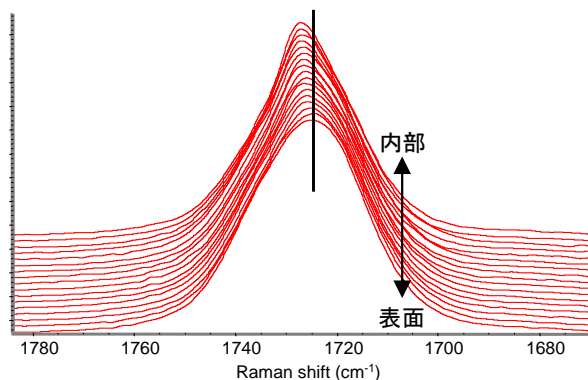


図3 PET樹脂断面の顕微ラマンスペクトル

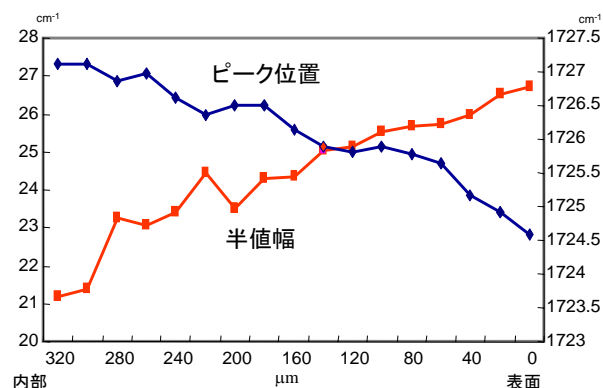


図4 カルボニル基のピーク変化

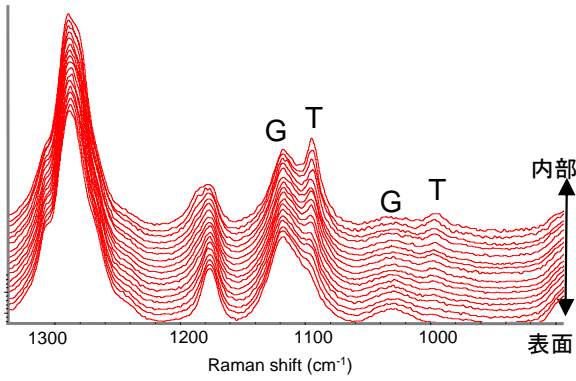


図5 PET樹脂のエチレングリコール領域

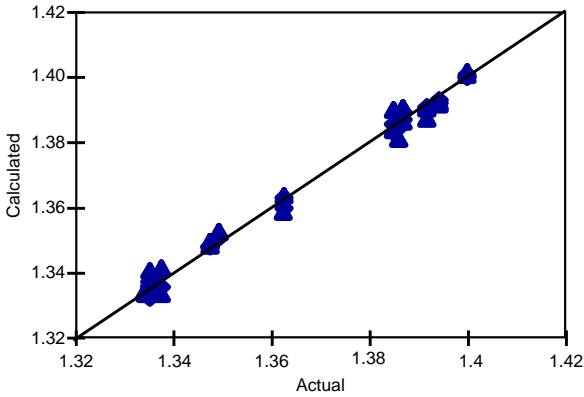


図6 密度とラマンスペクトルの相関から求めた密度の実測値と予測値の検量線

ラミネートフィルムの変色部の分析

従来より、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た。しかし目的部分を針やカミソリを用いたピックアップ、マイクロームによる薄膜切片の作成をおこなう等のサンプリングが必要となる。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、測定対称もサブミクロンレベルに達している。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る。

最新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ある。可視での観察位置とラマン散乱光が一致するようにピンホール状のアパーチャによって、焦点位置だけの光を検出器へ導入することができる。焦点位置からずれた光は、ピンホールアパーチャによってカットされる仕組みである。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、顕微赤外分光法でおこなうようなサンプリングは極めて困難であることがわかる。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った。励起レーザーは532nmを使用した。試料の表面から変色部までは約150 μ mの深さだが、顕微鏡観察による変色部の特定は問題なく、変色部は数 μ m程度のサイズで複数点在していることがわかった。

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おこなった。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。

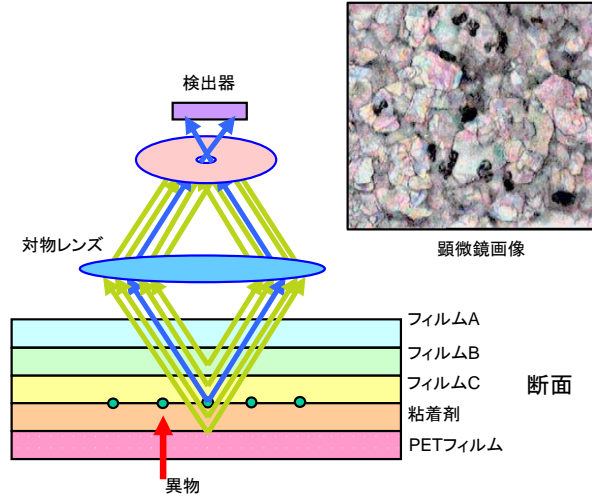


図7 ラミネートフィルム試料とコンフォーカル機能によるラマン散乱光取り込みイメージ

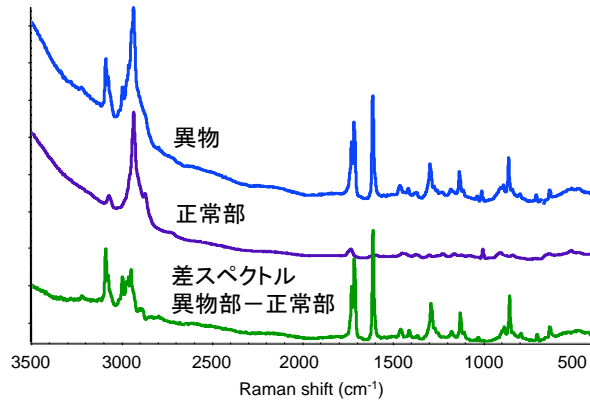


図8 ラミネートフィルムの変色部と粘着剤層のラマンスペクトル

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ある。最新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った。ハードウェアが著しく進歩していくなか、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ある。

文献

- 1) 奈良 明司, 日本接着学会誌 vol.23, No.3 (2003).

M05006

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

スペクトロスコピー営業本部
IR/Raman 営業部

横浜本社
045-453-9210

大阪支店
06-6863-1552

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermofisher.co.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.