

ラピッドスキャンによる紫外線硬化樹脂の反応追跡

岩崎 祥子

ユーザーベネフィット

- ◆ IRXrossは、1秒間に最大20回の赤外スペクトルを得ることができます。
- ◆ 数秒で完了する硬化反応過程でも詳細に観察することができます。
- ◆ ラピッドスキャン測定ソフトウェアは、反応率計算を一例とした解析機能を備えており、化学反応や変化の追跡手段として大変有効です。

■はじめに

高分子材料は、混合、加熱、光照射などにより分子構造を変化させるものがあります。その変化は数秒で終わるものもあれば、数時間かけてゆっくり進行するものもあります。FTIRは測定が迅速であることから、化学反応や変化の追跡手段として大変有効です。今回、新製品であるIRXrossのラピッドスキャン機能を用いて、紫外線硬化樹脂の反応過程を測定した結果をご紹介します。

■紫外線硬化反応とラピッドスキャン

アクリレート系などの紫外線硬化樹脂は、紫外線を照射するとラジカル重合により比較的短時間で硬化します。室内照明の蛍光灯を用いた場合は、その硬化反応はゆっくりと進行しますが、市販の紫外線照射器を用いて強い紫外線を照射すると、硬化反応の大部分は数秒間で進行します。このように、短時間に進行する反応を追跡するためには高速スキャン機能を備えたFTIRが必要となります。IRXrossのラピッドスキャンは、1秒間に最大20回の赤外スペクトルを得ることができるため、数秒で完了する硬化反応過程でも詳細に観察することができます。ラピッドスキャン機能を備えたIRXrossの外観写真を図1に示します。



図1 IRXrossの外観

■測定

今回は市販のアクリレート系紫外線硬化樹脂を金属板に薄く塗布し、正反射法にて硬化反応過程の赤外スペクトルを測定しました。

金属板をリファレンスとしてバックグラウンド測定を行った後、ピークが飽和しない程度に試料を薄く金属板に塗布しました。

毎秒20スペクトルを取得するラピッドスキャン測定を開始し、約5秒経過後に紫外線照射を開始しました。試料への紫外線照射時の様子を図2に示します。

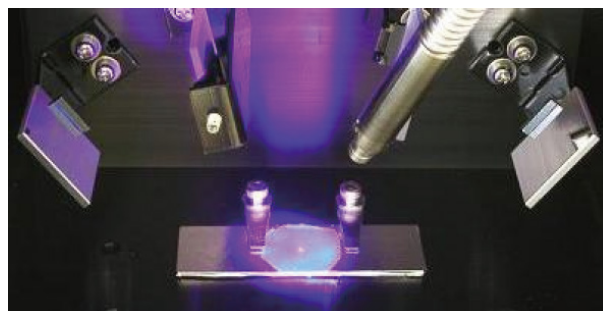


図2 試料への紫外線照射

FTIRの測定条件と紫外線ランプの照射条件を表1に示します。

表1 測定条件

装置	: フーリエ変換赤外分光光度計 IRXross (KBr窓板) 正反射測定装置SRM-8000特型
分解	: 16 cm ⁻¹
積算回数	: 1
アポダイズ関数	: SqrTriangle
検出器	: MCT
UV Lamp	: HAMAMATSU L9588 Power < 45 mW

図3には、波数範囲1700~700 cm⁻¹において得られた赤外スペクトルを3次元 (3D) 表示で示します。

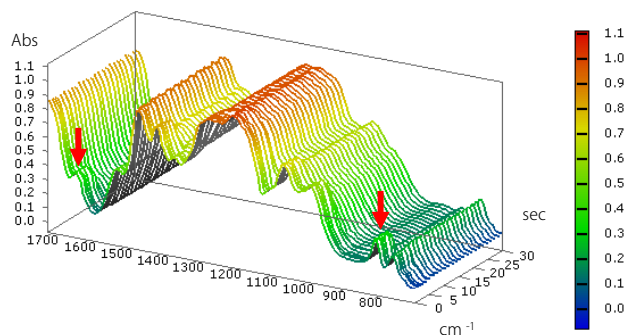


図3 紫外線硬化樹脂のラピッドスキャン測定結果 (3D)

また、図3の1635 cm⁻¹付近および810 cm⁻¹付近のピークについて、紫外線照射直後約2秒間の拡大図を、2次元(2D)および3D表示で図4、5に示します。1635 cm⁻¹、810 cm⁻¹のピークはそれぞれ、ビニル基のC=C伸縮振動およびC-H面外変角振動に由来したものと考えられます。紫外線照射後、短時間でビニル基由来のピークが急激に減少したことがわかります。

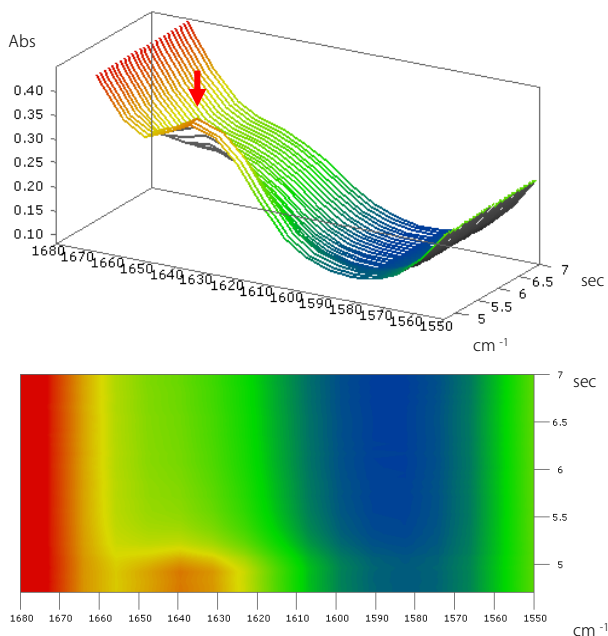


図4 図3における1635 cm⁻¹付近のピーク拡大図
上：3D表示 下：2D表示

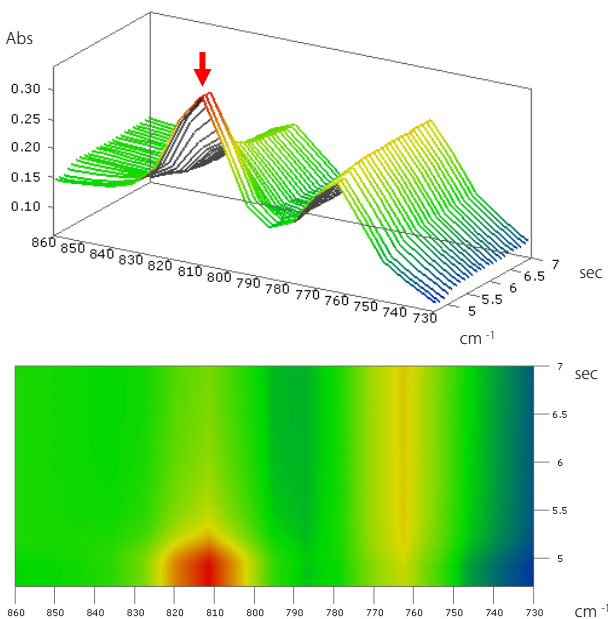


図5 図3における810 cm⁻¹付近のピーク拡大図
上：3D表示 下：2D表示

これは、アクリレート系樹脂のラジカル重合反応(図6参照)により、ビニル基が減少することを示しているものと思われます。

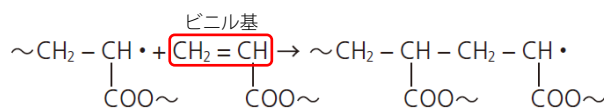


図6 アクリレート系樹脂のラジカル重合反応

■タイムコースグラフとラジカル重合反応の反応率計算

1635 cm⁻¹および810 cm⁻¹におけるピーク面積を縦軸、時間を横軸にとったタイムコースグラフを図7に示します。紫外線照射直後の数秒間で、これらのピークが劇的に減少したことがわかります。このようなタイムコースグラフは、測定開始前に目的のピーク波数を複数指定しておくことが可能で、測定中にリアルタイムでこれらの変化を観察することができます。

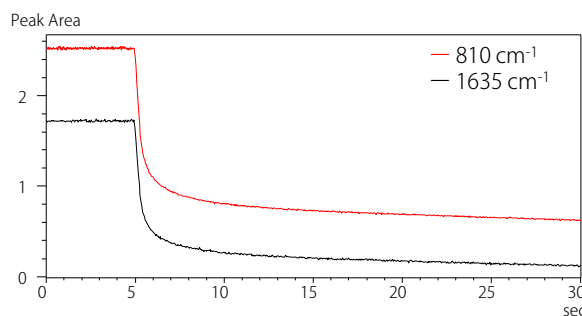


図7 1635 cm⁻¹及び810 cm⁻¹におけるピーク面積のタイムコースグラフ

次に、1635 cm⁻¹のピーク面積値を用いて、ラジカル重合反応の反応率を示した時間変化グラフを図8に示します。紫外線照射前を反応率0%とし、1635 cm⁻¹のピークが消失したことをもって反応率100%、つまり硬化反応終了と仮定しました。紫外線の照射後、1秒足らずで反応率は50%を超え、約5秒間で90%に達した後、ゆっくりと反応が進行していくことがわかります。ラピッドスキャン測定ソフトウェアは、このような反応率計算を一例とした解析機能を備えています。

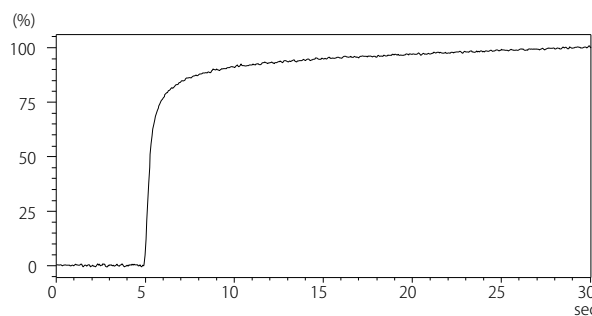


図8 ラジカル重合反応の反応率を示した時間変化グラフ

■まとめ

IRXrossを用いて、紫外線硬化樹脂の反応過程追跡の測定を行いました。短時間に進行する化学反応や変化を追跡する手段として、FTIRによるラピッドスキャンは有効な手段であり、その反応過程を詳細に観察することができます。

なお、反応時間が長い場合には、タイムコース測定ソフトウェアにより測定できます。目的試料の反応時間によって使い分けていただくことをお勧めします。

IRXrossは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00307-JP 初版発行：2022年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691