

## FTIRによる時間変化追跡測定

### FTIR Time-Course Analysis

高分子材料には、加熱したり、光を照射したり、あるいは混合することにより、時間経過に伴ってその分子構造が変化するものがあります。フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）は、その変化を追跡する有効な測定手段の一つで、同時に複数個の吸収ピークの変化を追跡できるところに特長があります。

FTIRによる時間変化追跡測定の応用例として、

エポキシ系接着剤の硬化過程を取り上げてみました。エポキシ系接着剤は、主剤と硬化剤を混合すると反応し硬化していきます。この硬化過程での分子構造の変化を調べるために、GC-FTIR用ソフトウェアを用いて、異なった加熱温度での各官能基に対するピーク面積の時間変化曲線と、赤外スペクトルを測定し、硬化時間および硬化状態の違いを調べましたので紹介します。

### エポキシ樹脂の硬化過程

#### Hardening Process of Epoxy Resin

エポキシ樹脂は、第一級アミンのような硬化剤と混合した場合、アミノ基とエポキシ基が反応して、エポキシ基が開環し、水酸基が生成されます。さ

らにアミノ基と別のエポキシ基が反応することにより、Fig.1に示したような橋かけ構造が形成され、硬化過程が進行してゆきます。

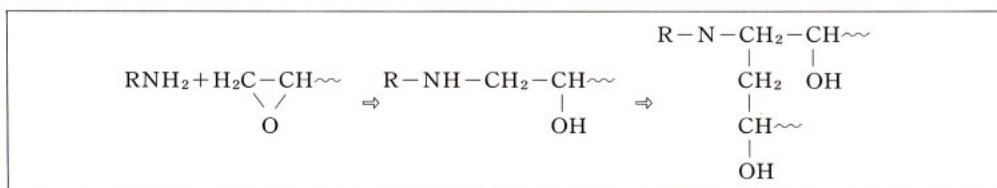


Fig.1 エポキシ樹脂の硬化過程  
Hardening Process of Epoxy Resin

### エポキシ系接着剤の測定

#### Analysis of Epoxy Adhesive

2液混合型エポキシ系接着剤を混合したのち、高温加熱セル（温度80℃）のKBr窓板に塗り透過法で60分間測定し、5分ごとの赤外スペクトルを重ね描きしたチャートをFig.2に示します。アルキル基、カルボニル基やベンゼン環特有の吸収は、時間が経過してもほとんどピーク変化がみられないのに対し、エポキシ基、アミノ基、水酸基のピークは徐々に変化しているのが確認できます。

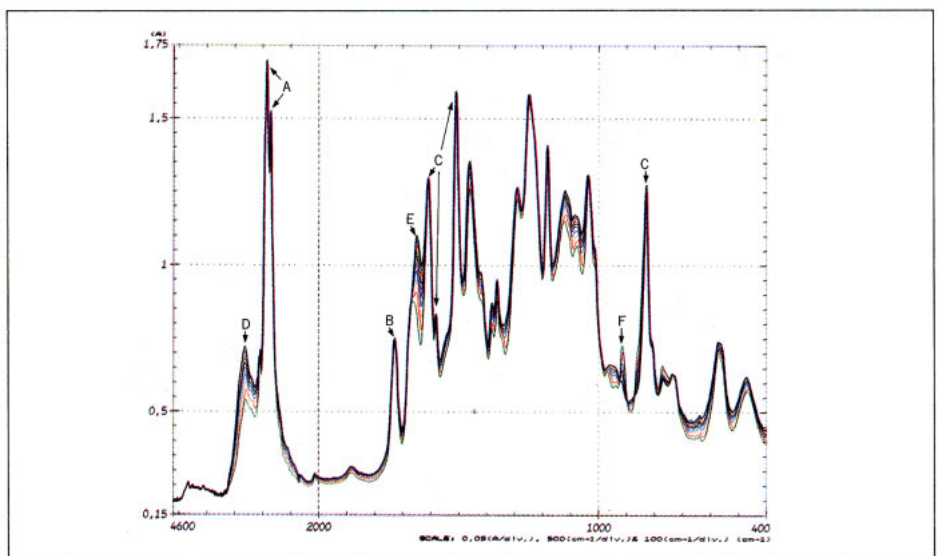


Fig.2 エポキシ系接着剤の赤外スペクトル  
IR Spectrum of Epoxy Adhesive

(A: アルキル基 B: カルボニル基 C: ベンゼン環 D: 水酸基)  
(E: アミノ基 F: エポキシ基)

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

Resolution	: 8 cm <sup>-1</sup>
Accumulation	: 1 min
Detector	: Pyroelectric Detector

## エポキシ基，水酸基のピーク変化 Time Dependence of Epoxy and Hydroxy Groups

80 での硬化過程を測定した赤外スペクトル (Fig.2)の925 ~ 899 $\text{cm}^{-1}$  (エポキシ基)と, 3650 ~ 3140 $\text{cm}^{-1}$  (水酸基)の面積積分値の時間変化曲線をFig.3に示します。エポキシ基の減少に伴って, 水酸基が増加していることがわかります。また, それぞれの5分ごとのピークを重ね描きしたチャートを, Fig.4, 5に示します。

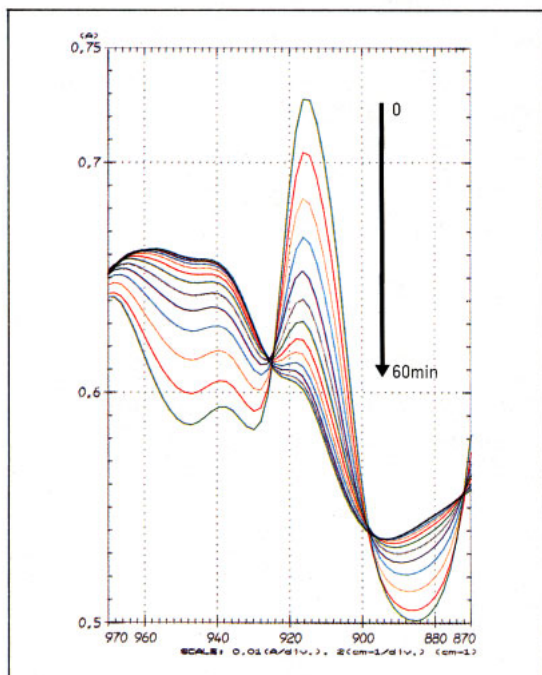


Fig.4 エポキシ基の赤外スペクトル  
IR Spectrum of Epoxy Group

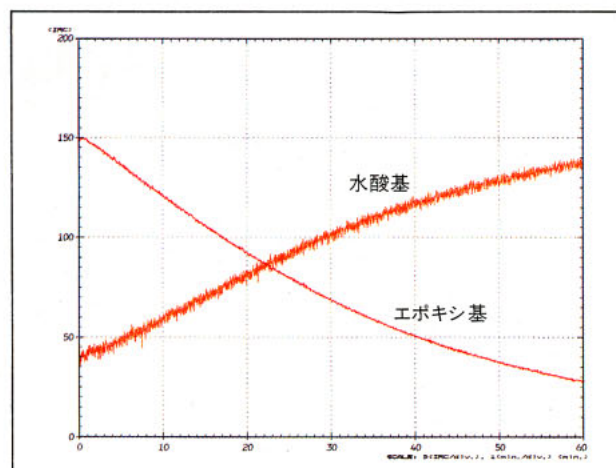


Fig.3 エポキシ基，水酸基の時間変化曲線  
Time-Course Plots of Epoxy and Hydroxy Absorbance Maxima  
Using Peak Area Calculations

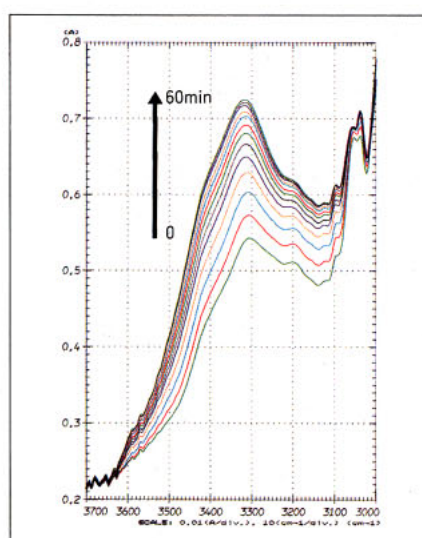


Fig.5 水酸基の赤外スペクトル  
IR Spectrum of Hydroxy Group

## 硬化過程の温度依存性 Temperature Dependence of Hardening Process

高温加熱セルの温度を, 60, 80, 100 と条件を変えて, エポキシ基の時間変化曲線を求めました。結果をFig.6に示します。これより, 60, 80 では, 傾きは異なるものの徐々に硬化が進行しているのに対し, 100 では急激に硬化が進み, 20分ぐらいから硬化が完了するまでは, ゆっくり変化していくことがわかります。

高温加熱セルの温度を, 60, 80, 100 と条件を変えて, エポキシ基の時間変化曲線を求めました。結果をFig.6に示します。これより, 60, 80 では, 傾きは異なるものの徐々に硬化が進行しているのに対し, 100 では急激に硬化が進み, 20分ぐらいから硬化が完了するまでは, ゆっくり変化していくことがわかります。

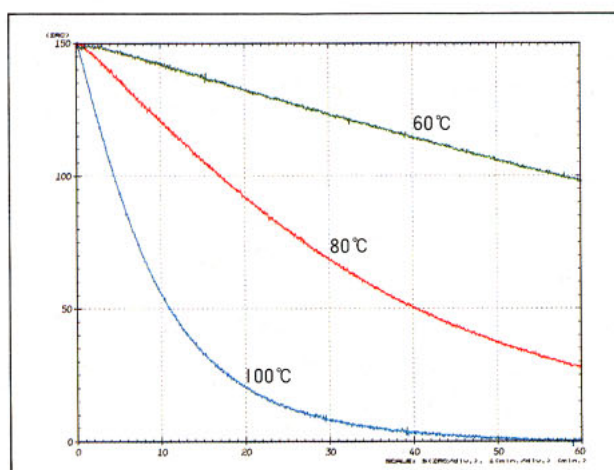


Fig.6 各温度におけるエポキシ基の時間変化曲線  
Temperature Dependent Time-Course Plots of Epoxy Group