

ATR法によるゴム関連試料の分析

Rubber Sample Analysis of ATR Method

有機物の分析に広く使われている赤外分光法にはゴム試料の分析手法として、薄切片法、熱分解法、可溶化法、全反射（ATR）法などがあります。

なかでもATR法は他の方法と異なり、調製等の前処理がほとんど不要である点や μm オーダーでの試料表面の情報が得られることなどからゴム及びその添加剤の同定

や表面付着物（析出物）の定性にたいへん有効かつ簡便な方法です。

更にFTIR 赤外顕微鏡を用いることにより、 $10\mu\text{m}$ 程度までの微小領域、微小試料の分析が可能となります。

今回は、上記ATR法及びFTIR 赤外顕微鏡を用いたゴム関連試料の分析例について紹介します。

ゴムのATRスペクトル

ATR Spectra of Rubbers

Fig.1は4種類（ポリエーテルポリオール、シリコンゴム、ニトリル ブタジエンゴム；NBR、スチレン ブタジエンゴム；SBR）のゴムをATR法により測定した結果です。

ATR法では試料をプリズムに密着させるだけで測定できるため、簡便に試料のスペクトルを得ることが出来ます。Fig.1に示したスペクトルのうちポリエーテルポリオール、シリコンゴムについてはZnSeプリズムにて、NBR、SBRについてはGeプリズムにてそれぞれ測定しました。

プリズムには一般にKRS-5、ZnSe、ダイヤモンド（以上屈折率約2.4）、Ge（屈折率4.0）などが用いられ、これらは試料の屈折率や硬さと表面状態、測定波数範囲やもぐり込み深さなどにより目的にあわせて選択します。

ATR法ではプリズムの屈折率が試料の屈折率より十分に大きい必要がありますが、有機物の屈折率は通常1.1～1.9のため、屈折率2.4のプリズムでも十分測定可能です。しかし、ゴム試料には補強材としてのカーボンブラックをはじめ、試料の屈折率を上げる無機添加剤が含有されていることがよくあります。プリズムと試料の屈折率が近い場合、得られたスペクトルのピークが歪んで有効な情報が得られなくなってしまいます。一般に、屈折率の小さいプリズムの方がピーク強度が大きく感度の良いスペクトルを得やすいのですが、ゴムの測定ではGeプリズム以外では有効なスペクトルが得られないことがあり、試料の屈折率にあわせた使い分けが不可欠です。

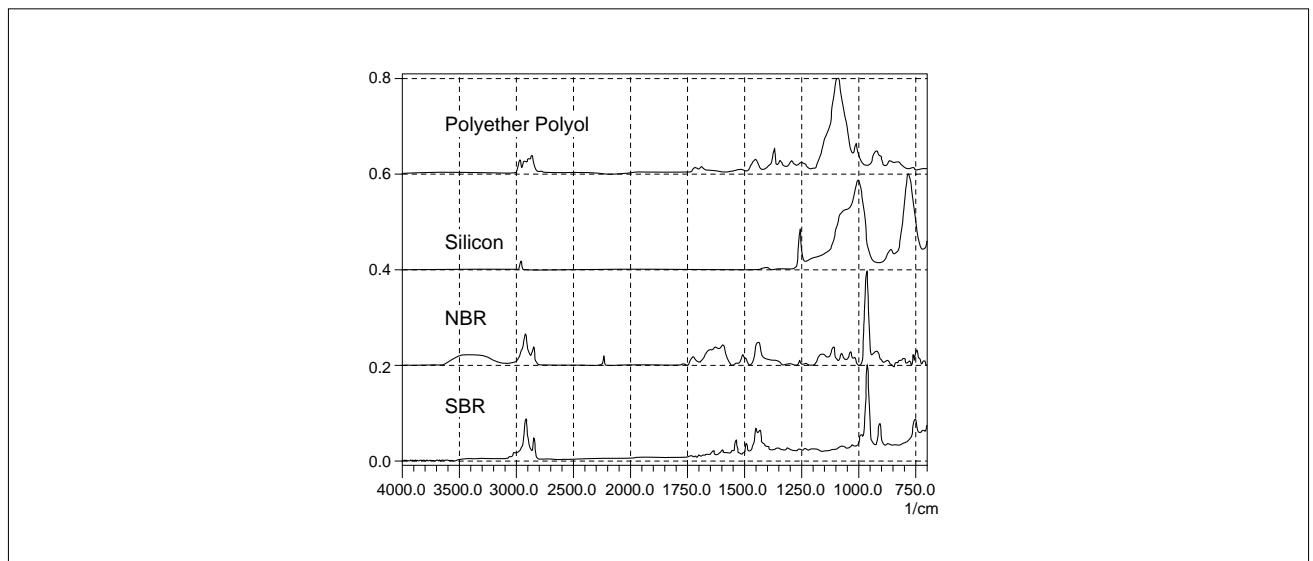


Fig.1 ゴムのATRスペクトル
ATR Spectra of rubbers

ゴム表面の分析

Analysis of Rubber Surface

「水平ATR法による紙の分析」(No.A289)でもご紹介しましたように、表面コーティング物の分析にATR法はたいへん有効な測定手段です。これはATR法で得られるのがプリズムに密着した面から μm オーダーの情報(スペクトル)であるからです。

Fig.2はブチルゴムの表面と内部を切り出して測定したスペクトルです。プリズムにはGeを用いました。内部のスペクトルはブチルゴムの吸収を示しているのに対し、表面のスペクトルはまったく異なったスペクトルパターンを示しており、これは水酸化アルミニウムと炭酸塩による吸収と考えられます。

ゴムやプラスチックの成型品などでは、圧力や光、熱などの影響により内部に分散している添加剤が表面に析出してくることがあり、水酸化アルミニウム、炭酸塩ともに試料ゴム中に存在するものであることから、これらは外部から付着したのではなく内部から析出したものと考えられます。Fig.3は炭酸鉛(A)と水酸化アルミニウム(B)の標準スペクトルです。

赤外顕微鏡によるゴム表面の分析

Analysis of Rubber Surface with Microscope

赤外顕微鏡 ATR法を用いれば微小領域での表面情報を得ることができます。Fig.5はポリイソブレンゴム表面に見つかった白濁部分と正常部分(Fig.4:顕微鏡写真)をGeプリズムを用いた赤外顕微鏡ATR法により測定した結果です。

白濁部分(Fig.4左半面)のスペクトルはポリイソブレンゴムによる吸収の影響を受けているものの、正常部とは1539, 1396 cm^{-1} 付近の吸収強度にはっきりと差異が現れています。

Fig.6は白濁部分と正常部分との差スペクトルで、これはステアリン酸亜鉛のスペクトルパターンを示しています。この結果より白濁の原因は添加剤のステアリン酸亜鉛であり、何らかの原因で表面に析出してきたものと考えられます。



Fig.4 ゴム表面顕微鏡写真
Micrograph of Rubber Surface

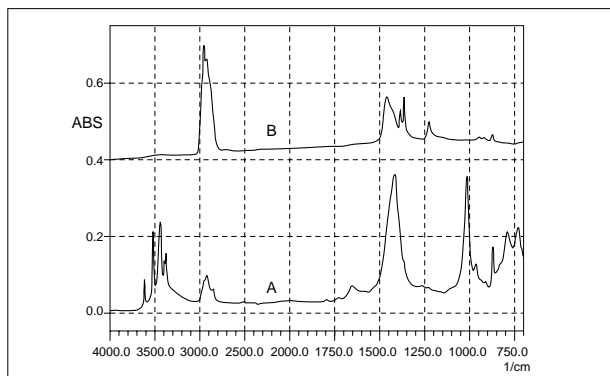


Fig.2 ブチルゴム表面(A)と内部(B)のATRスペクトル
ATR Spectra of Butyl rubber A: surface, B: Inside

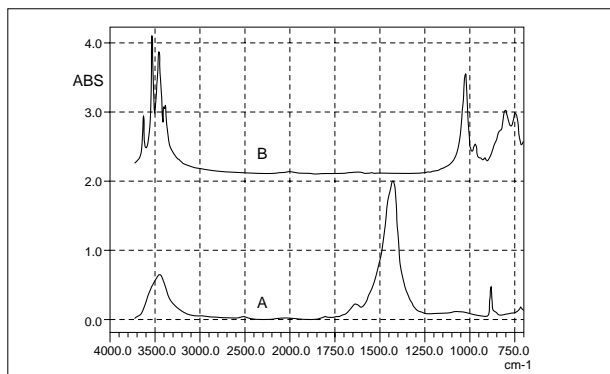


Fig.3 炭酸鉛(A)と水酸化アルミニウム(B)の標準スペクトル
Spectra of Lead Carbonate (A), Trihydroxide Aluminum (B)

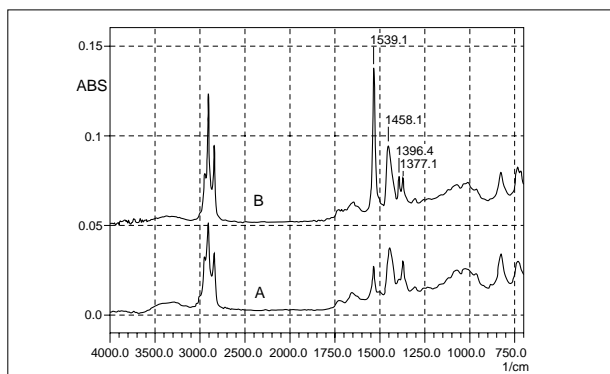


Fig.5 正常部(A)と白濁部(B)のATRスペクトル
Spectra of Rubber Surface (A: normal, B: cloudy)

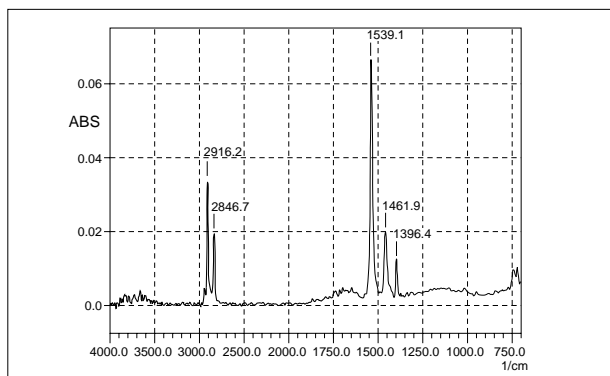


Fig.6 差スペクトル
Difference Spectrum

島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add.: SHIMADZU TOKYO

3100-03012-18A-ADI
2000.3