SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No.A458

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

偏光 ATR 法による一軸延伸 PET フィルムの測定

Polarized ATR Measurements of Uniaxially Drawn PET Film

フィルムの製膜法である溶融法においては，用途に応じてフィルムの特性向上のために一軸延伸あるいは二軸延伸の処理が行われます。延伸されたフィルムは，分子の向きが延伸方向に沿って変化しますが，このとき分子は配向性をもつことになります。

透過法による配向性の評価は，試料の延伸軸に対して平行な偏光と垂直な偏光を照射して得られるスペクトルの吸光度比を二色比として表すことで可能となります。これは 2 次元方向のみの評価であるのに対して，ATR 法による偏光測定では試料表面の X 軸，Y 軸に加えて Z 軸方向（厚さ方向）の評価を行うことが可能です。

ここでは，偏光 ATR 測定によって一軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET) フィルムの評価を行った例をご紹介します。

S. Takeuchi

■ ATR 法による偏光測定

Polarized ATR Measurements

透過法の場合は，フィルムの膜厚が厚くなりすぎるとピークが飽和して測定できない場合がありますが，ATR 法の場合は膜厚を気にせずに測定できるメリットがあります。さらに 1 回反射 ATR 法の場合は，多重反射 ATR 法と比較すると，プリズムサイズが小さいため，試料の回転がしやすく，また密着性にもすぐれていることから，再現性のよいスペクトルを得ることができます。

偏光 ATR 法の特徴は，Fig. 1 に示されたように，2 軸対称性の試料（フィルム状の試料）に対して，分子が X，Y，Z の軸方向に対してどのように配向しているかの情報が得られる点です。この図では Y 軸が延伸方向，X 軸は面内における延伸軸と垂直な方向，Z 軸は試料面に対して垂直方向で厚さ方向を示します。測定は，試料の延伸方向に光の進行方向を合わせて，平行偏光と垂直偏光を照射する場合と，試料の向きを 90 ° 回転して同様に平行偏光と垂直偏光を照射する場合の合計 4 回が必要となります。ここで平行偏光とは入射光と反射光を含む面に平行な電場を持つ直線偏光のことで，垂直偏光はそれと垂直な面（試料面と平行な面）に電場を持つ直線偏光のことを意味します。このとき反射点でのエバネッセント波は，Fig. 2 に示したように垂直偏光の場合は X 軸方向にベクトルを持ちます。また平行偏光の場合は Y 軸，Z 軸方向にベクトルを持ちます。

したがって上の手順で得られたスペクトルは，X，Y，Z 軸方向の分子振動の情報を含んだものになります。

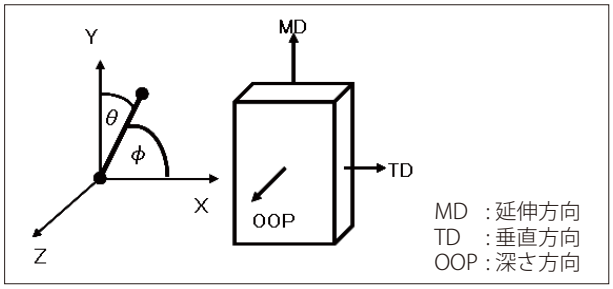

Fig. 1　分子配向の表現
Expression of Molecular Orientation

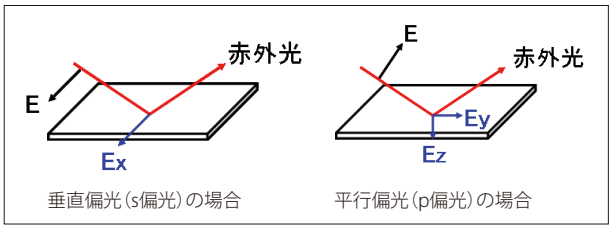

Fig. 2　偏光方向とエバネッセント波の方向
Evanescent Electric Field in s- and p-Polarized Light

■装置および試料

Instruments and Samples

FTIR の試料室にグリッド偏光子（GPR-8000）および，1 回反射型全反射測定装置（デュラサンプラーⅡ，ダイヤモンドプリズム）をセットして測定を行いました。分析条件は Table. 1 に示したとおりです。

試料は一軸延伸 PET フィルム（延伸率：1, 2, 3）を用いました。

Fig. 3　1 回反射型全反射測定装置（デュラサンプラーⅡ）
Appearances of Single Reflection ATR (DuraSamplIR Ⅱ)

Table 1　装置および分析条件
Instruments and Analytical Conditions

Instruments	: IRPrestige-21 DuraSamplIRⅡ (diamond/KRS-5)
Resolution	: 4 cm^{-1}
Accumulation	: 32
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS

■計算方法

Calculations

ここでは延伸軸を X 軸方向として，配向状態の評価に用いる吸収係数（*kx, ky, kz*），および配向パラメータ（*fx, fy, fz*）を，P. A. Flournoy[1]，K. Palm[2] らの文献をもとに計算によって求めました。

計算に必要な数値として，ダイヤモンドプリズムの屈折率：2.38，試料（PET フィルム）の屈折率：1.57，入射角：45 ° を使用しました。

■測定結果
Results

Fig. 4 に無延伸 PET フィルムの偏光 ATR スペクトル，Fig. 5 に 3 倍延伸 PET フィルムの偏光 ATR スペクトルを示します。無延伸の場合は四つのスペクトル間に強度変化はほとんどなく，配向していないことを示しています。一方，3 倍延伸の場合にはスペクトルが大きく変化しています。このうち 1337 cm^{-1} の CH_2 縦ゆれ振動のピークを用いて配向パラメータを計算した結果を Table 2 に示します。CH_2 縦ゆれ振動は分子軸に平行に振動するモードです。*fx* の値は延伸率とともに増加しており延伸軸方向に大きく配向している様子が示されています。

なお，ここで 1337 cm^{-1} のピークを用いましたが，評価ピークには，分子軸と振動の遷移モーメントのなす角度が 0 °あるいは 90 °となるような二色比の大きなピークを選ぶことが重要となります。

Table 2　吸収係数と配向パラメータの計算結果
Calculated Absorption Indices and Orientation Parameters

	吸収係数			配向パラメータ		
延伸率	*kx*	*ky*	*kz*	*fx*	*fy*	*fz*
1	0.00704	0.00694	0.00500	0.375	0.345	0.280
2	0.01789	0.00623	0.00557	0.678	0.149	0.173
3	0.03707	0.00636	0.00789	0.778	0.064	0.138

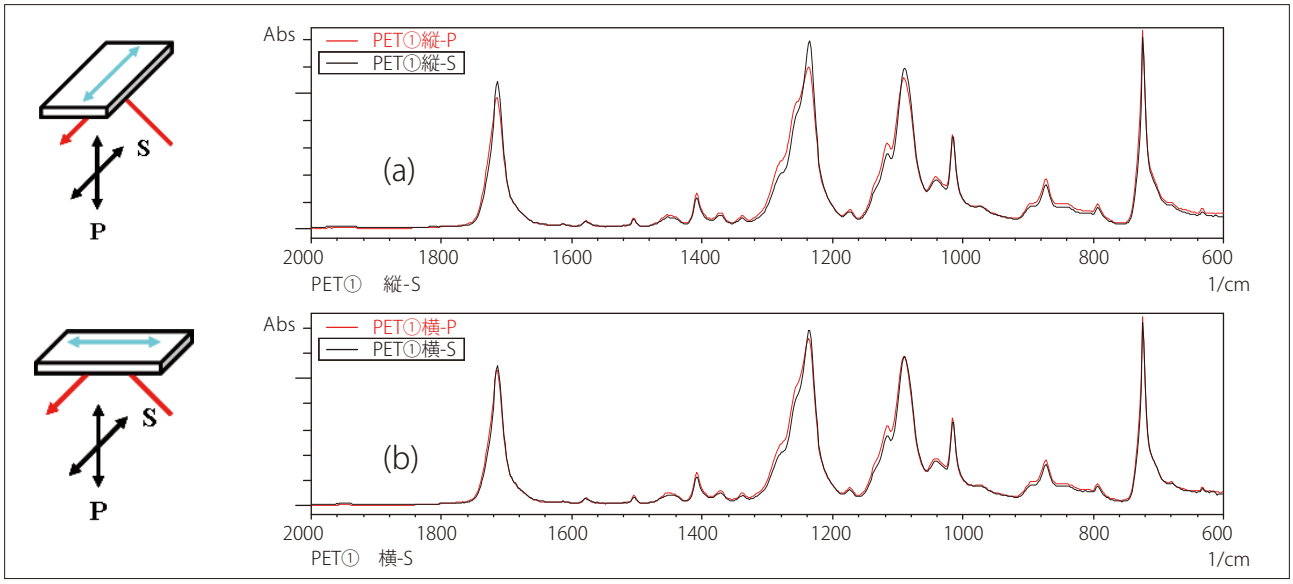

Fig. 4　無延伸 PET フィルムの偏光 ATR スペクトル　(a) 縦位置での測定　(b) 横位置での測定
Polarized ATR Spectra of PET Film with Draw Ratio × 1.0 in Vertical Position (a) and in Horizontal Position (b)

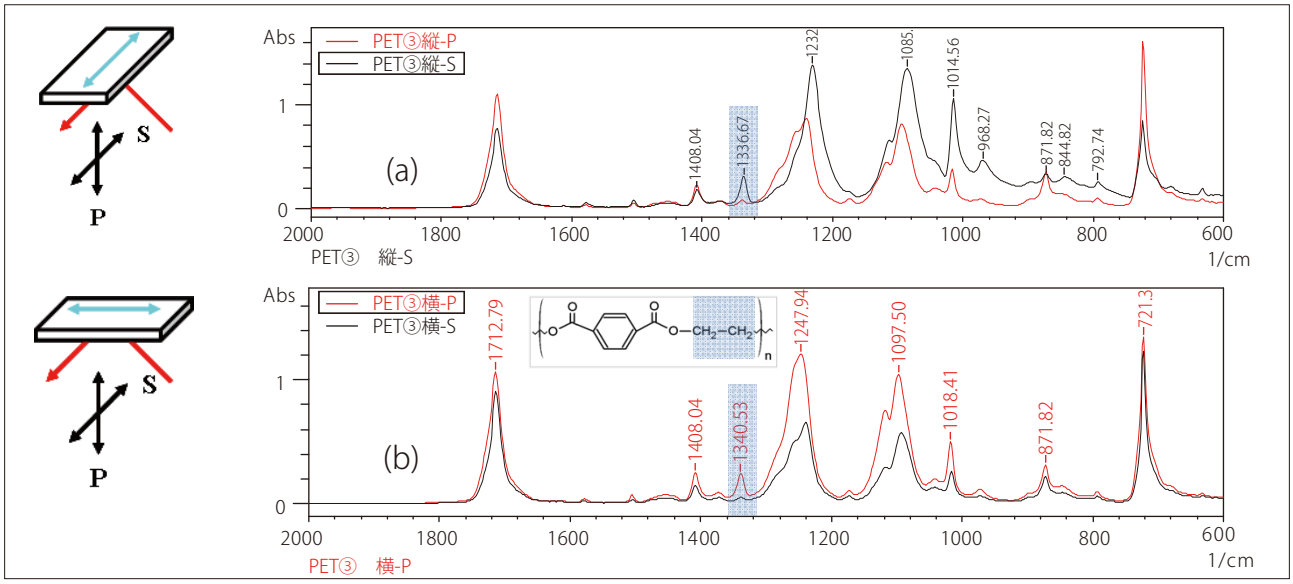

Fig. 5　3 倍延伸 PET フィルムの偏光 ATR スペクトル　(a) 縦位置での測定　(b) 横位置での測定
Polarized ATR Spectra of PET Film with Draw Ratio × 3.0 in Vertical Position (a) and in Horizontal Position (b)

参考文献
1）P. A. Flournoy, W. J. Schaffers, Spectrochim. Acta, 22, 5-13 (1966)
2）K.Palm, Vibrational Spectroscopy, 6, 185-191, (1994)

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

初版発行：2012年12月

島津コールセンター　0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。

3100-12201-560-IK
2012.12