

# Application News

## No. A462

光吸収分析  
Spectrophotometric Analysis

### FTIR とラマンによる ABS 樹脂の紫外線劣化評価

Investigation of Deterioration for UV Irradiated ABS Resin by FTIR and Raman Microscope

一般に樹脂は紫外線によって変性、劣化することが知られており、特に屋外で使用される樹脂製品には紫外線に対する耐性が求められます。樹脂の分子構造を解析する上で有用な赤外分光光度計 (FTIR) と顕微ラマン分光光度計を用いて、紫外線を照射したアクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 樹脂の分析を行なった例をご紹介します。

H. Taniguchi

#### ■ FTIR (ATR 法) による分析

Analysis by FTIR (ATR Spectroscopy)

ABS 樹脂に紫外線を照射して表面の赤外スペクトルの変化を調べました。照射時間は 0, 15, 30, 60 分としました。FTIR の装置および分析条件と紫外線照射条件を Table 1 に示します。また、測定結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示します。Fig. 2 は Fig. 1 の拡大図で、比較のために 935  $\text{cm}^{-1}$  においてベースライン補正処理を行なっています。測定は 1 回反射 ATR 法を用いました。紫外線の照射時間が増加するとともに OH 基や C=O 基の伸縮振動ピークが生成されており、紫外線による影響で酸化したことがわかります。一方、966  $\text{cm}^{-1}$  付近のトランスビニレンの =C-H 面外変角振動ピークは減少していることがわかります。トランスビニレンは ABS 中のブタジエンに含まれる官能基です。ニトリル基の -C≡N 伸縮振動 (2240  $\text{cm}^{-1}$  付近) やスチレンの C=C 伸縮振動 (1500, 1450  $\text{cm}^{-1}$  付近) のピークに顕著な変化は見られませんでした。

これらの結果より、ABS 樹脂は紫外線によってブタジエンの部分から酸化劣化が進行すると考えられます。

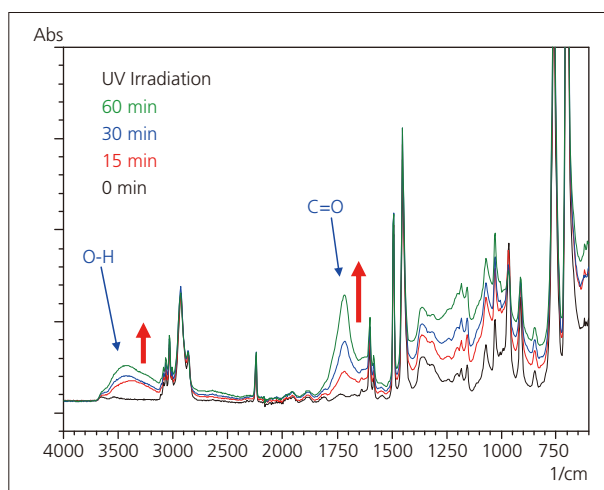


Fig. 1 紫外線を照射した ABS 樹脂の赤外スペクトル  
Infrared Spectra of UV Irradiated ABS Resin

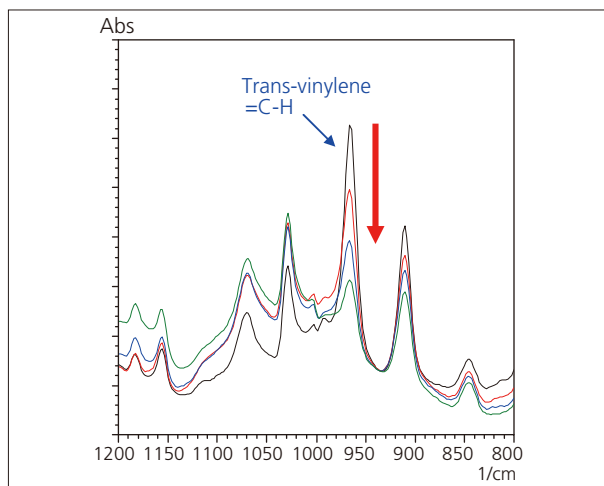


Fig. 2 Fig. 1 の拡大図  
Expanded Infrared Spectra of Figure 1

Table 1 FTIR の装置および分析条件と紫外線照射条件  
Analytical Conditions of FTIR and UV Irradiation Conditions

Instrument	: IRPrestige-21, DuraSamplIR II
Resolution	: 4 $\text{cm}^{-1}$
Accumulation	: 40
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: DLATGS
UV Irradiation	: Mercury-Xenon Lamp 300-450 nm, <45 $\text{mw}/\text{cm}^2$

#### ■ 顕微ラマン分光光度計による分析

Analysis by Raman Microscope

紫外線照射による劣化は、樹脂表面のごく浅い領域で進行していることが想定されます。そこで、照射時間 60 分の ABS 樹脂について断面を切り出し、深さ方向のラマンスペクトルを調べました。顕微ラマン分光光度計を用いると、試料へ照射する励起レーザーのスポット径を最小 1  $\mu\text{m}$  程度 (100 倍対物レンズ使用時) に絞ることができますので、ミクロンオーダーの深さ分析が可能です。

Fig. 3 に樹脂断面の顕微鏡画像を示します。表面から 10  $\mu\text{m}$  の深さまで 1  $\mu\text{m}$  ステップで得られたスペクトルを

Fig. 4 に示します。また、ラマン分光の装置および分析条件を Table 2 に示します。さらに、同ラマンスペクトルを前述の赤外スペクトルと対比させて Fig. 5 に示します。赤外スペクトルでは明瞭に検出された C=O 基のピークがラマンスペクトルでは検出されませんが、代わりに赤外スペクトルではほとんど確認できないブタジエン由来の C=C 伸縮振動 (1670 cm<sup>-1</sup>) が確認できます。ラマン分光法では、赤外分光法と比較して極性の低い官能基に対して感度が強い傾向があります。

C=C 伸縮振動のピーク強度は試料表面ほど小さく、深さ約 10 μm でその強度はほぼ一定になっています。このピークとベンゼン環の C=C 伸縮振動 (1605 cm<sup>-1</sup>) のピーク強度比 (I<sub>1670</sub> / I<sub>1605</sub>) を深さ方向に対してプロットしたものを Fig. 6 に示します。紫外線照射による劣化は樹脂表面から概ね 8 μm の深さまで進行していることがわかります。

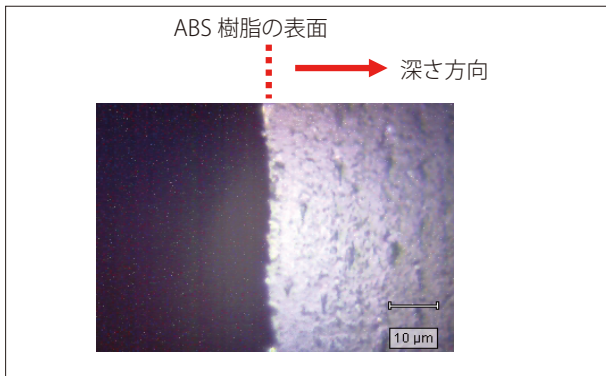


Fig. 3 ABS 樹脂断面の顕微鏡画像  
Micrograph of Cross Section of ABS Resin

Table 2 ラマン分光の装置および分析条件  
Analytical Conditions of Raman Spectrometry

Instrument	: RENISHAW inVia Reflex/StreamLine
Laser	: 785 nm
Exposure Time	: 1 sec
Accumulation	: 100
Magnification	: X100

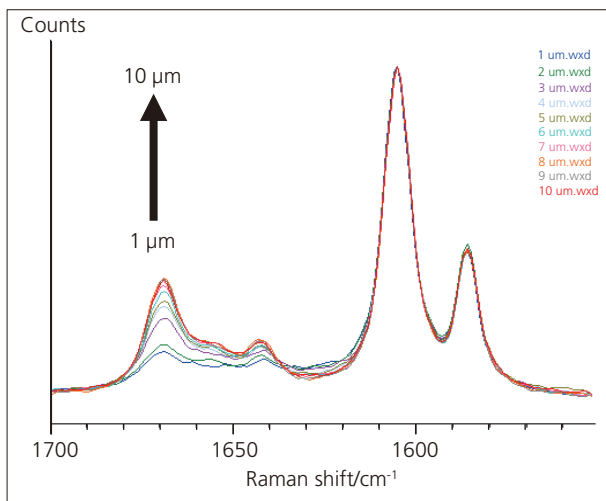


Fig. 4 ABS 樹脂断面のラマンスペクトル  
(1605 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度を合わせて表示)  
Raman Spectra of Cross Section of UV Irradiated ABS Resin

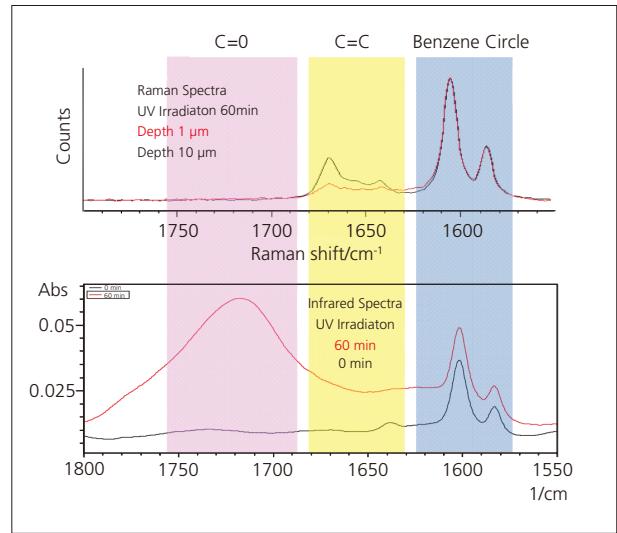


Fig. 5 ABS 樹脂のラマンスペクトルと赤外スペクトルの比較  
Comparison of Raman Spectra of UV Irradiated ABS Resin with its Infrared Spectra

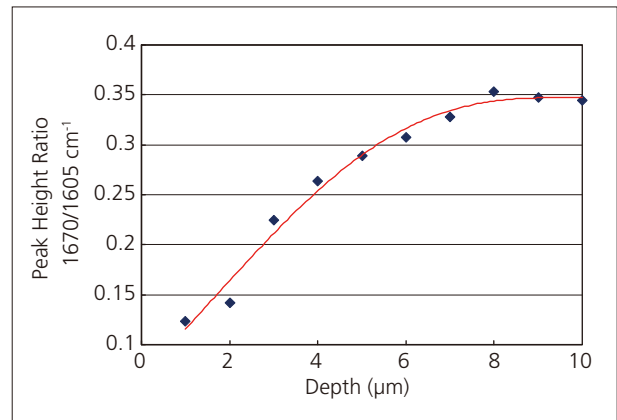


Fig. 6 ABS 樹脂の深さ方向に対するピーク比のプロット  
Depth Profile of Peak Ratio of ABS Resin

## まとめ Conclusion

赤外スペクトルでは OH 基, C=O 基, トランスビニレンによるピークの検出により, ブタジエン部分からの酸化劣化が確認されました。一方, ラマンスペクトルでは C=C 基のピークが検出され, 樹脂断面の測定により深さ方向の劣化進行状態を調べることができました。これらは赤外スペクトルとラマンスペクトルでピークの現れ方が異なる一例であり, ピークの大小はそれぞれ双極子モーメント, 分極率の変化量に起因するものです。FTIR とラマンを相補的に活用することにより詳細な不良解析が可能です。

なお, アプリケーションニュース A433 では, ABS 樹脂を含む各種プラスチックに紫外線を照射し, FTIR とダイナミック超微小硬度計を用いて紫外線照射による化学的および物理的影響を分析, 評価していますので, 合わせてご覧ください。