

Application News

No. A457

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

ラピッドスキャンによる紫外線硬化樹脂の反応追跡

High-Speed Monitoring of Curing Reaction in UV-Irradiated Resin by Rapid Scan

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。フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) はその測定動作の迅速さから、化学反応や変化の追跡手段としてたいへん有効です。今回、島津 FTIR 「IRTracer-100」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。

H. Taniguchi

■紫外線硬化反応とラピッドスキャン Curing Reaction of UV-Irradiated Resin and Rapid Scan

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ても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。ラピッドスキャンは、1秒間に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緻密に観察することができます。ラピッドスキャンの機能を備えた島津 FTIR 「IRTracer-100」の外観写真を Fig. 1 に示します。



Fig. 1 島津赤外分光光度計 IRTracer-100
Shimadzu IRTracer-100 FTIR Spectrophotometer

■測定 Measurement

市販のアクリレート系紫外線硬化樹脂について、金属板に樹脂を薄く塗布し、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。臭化カリウム (KBr) など赤外光を透過する窓板に試料を薄く塗布して透過法で測定することも可能ですが、窓板は測定1回ごとに消耗品となります。

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 Fig. 2 に示します。

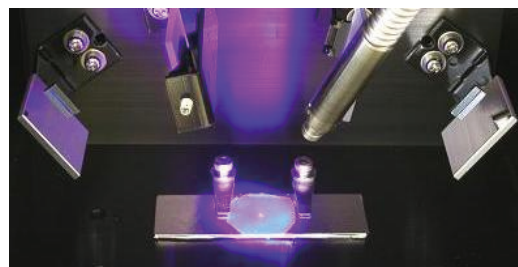


Fig. 2 試料への紫外線照射
UV-Irradiation for Sample

FTIR の測定条件と紫外線ランプの照射条件を Table 1 に示します。また、測定結果のうち1秒毎の赤外スペクトルを抜粋して Fig. 3 に 3D 表示で示します。

Table 1 FTIR の測定条件と紫外線ランプ照射条件
FTIR Measurement Conditions and UV Irradiation Conditions

Instrument	: IRTracer-100
Resolution	: 16 cm ⁻¹
Accumulation	: 1
Apodization	: Happ-Genzel
Detector	: MCT
UV Lamp	: HAMAMATSU L9588 Power < 45 mW

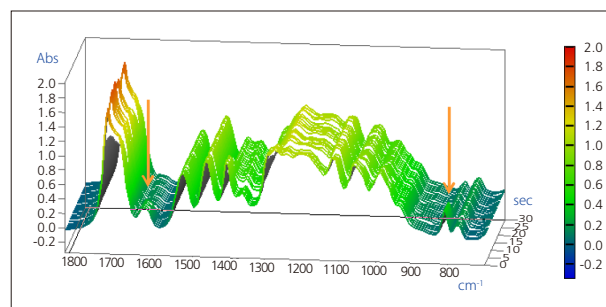


Fig. 3 紫外線硬化樹脂のラピッドスキャン測定結果 3D 表示
3D Spectra of Rapid Scan Measurement Generated in Curing Reaction in UV-Irradiated Resin

また、Fig. 3 の 1635 cm⁻¹ 付近及び 810 cm⁻¹ 付近のピークについて紫外線照射直後約 2 秒間の拡大図をそれぞれ Fig. 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、ビニル基の CH 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、短時間でビニル基が急激に減少したことがわかります。このアクリレート系樹脂のラジカル重合反応を Fig. 6 に示します。

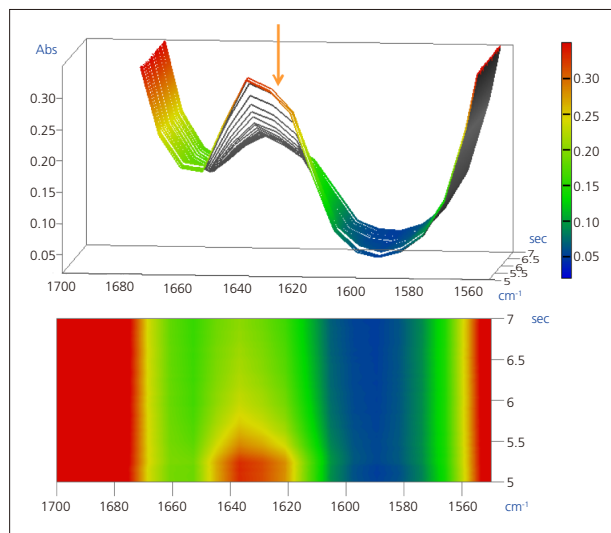


Fig. 4 Fig. 3 における 1635 cm⁻¹ 付近のピーク拡大図
上: 3D 表示 下: 2D 表示
Expanded Spectra of Peak at 1635 cm⁻¹, Upper: 3D, Lower: 2D

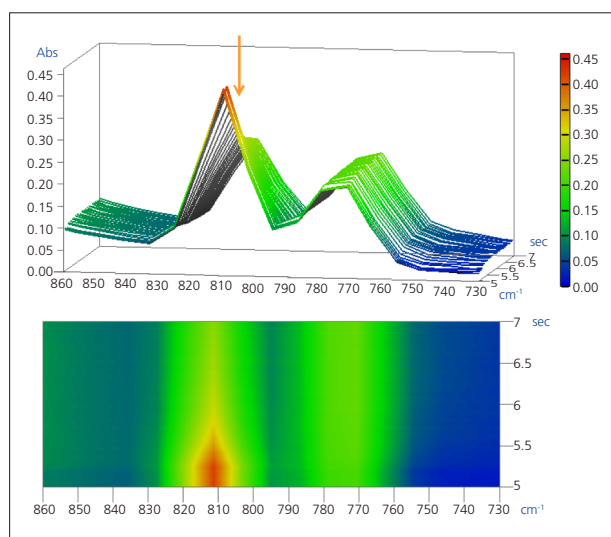


Fig. 5 Fig. 3 における 810 cm⁻¹ 付近のピーク拡大図
上: 3D 表示 下: 2D 表示
Expanded Spectra of Peak at 810 cm⁻¹, Upper: 3D, Lower: 2D

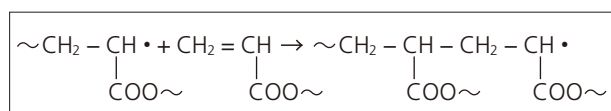


Fig. 6 アクリレート系樹脂のラジカル重合反応
Radical Polymerization Reaction of Acrylate Resin

■ピーク変化のタイムコースグラフと反応率計算

Peak Time-Course Graph and Reaction Rate Calculation

1635 cm⁻¹ 及び 810 cm⁻¹ のピーク面積のタイムコースグラフを Fig. 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。

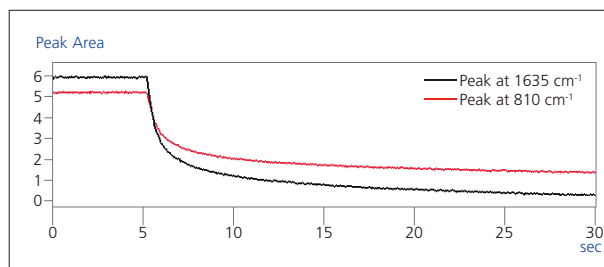


Fig. 7 1635 cm⁻¹ 及び 810 cm⁻¹ のピーク面積のタイムコースグラフ
Peak Area Time-Course Graph of Peaks at 1635 cm⁻¹ and 810 cm⁻¹

1635 cm⁻¹ のピーク面積値を用いて、紫外線照射前を反応率 0% とし、こ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た場合の反応率時間変化グラフを Fig. 8 に示します。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 80% 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。

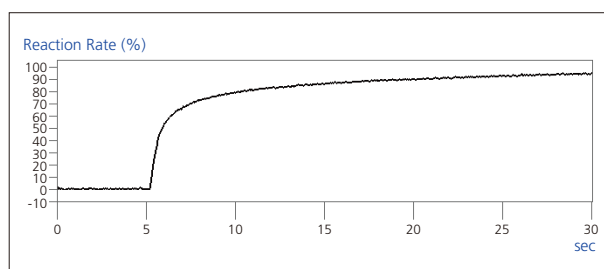


Fig. 8 反応率の時間変化
Time-Course Graph of Reaction Rate

■まとめ

Conclusion

今回は紫外線硬化樹脂の反応過程追跡の結果をご紹介します。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 - ラピッドスキャンは有効な手段であり、その反応過程を緻密に観察することができます。