

第1節 UV 硬化樹脂の硬化過程のFT-IR測定

金沢大学 瀧 健太郎

1. UV 硬化樹脂の硬化過程の測定法

UV 硬化樹脂の硬化過程の測定法のうち分光学的手法は、大別して表 1 に示す 5 つの方法がある。分光学的手法は、赤外線や近赤外線を吸光度の変化に着目して、C=C などの減少を測定する方法、ラマン分光法で C=C などのラマンシグナルを測定する方法、開始剤の蛍光作用の減衰を利用して、開始剤の減少から硬化過程を捉えようとする蛍光測定法、開始剤の紫外域での吸収が分解されることで減少することを利用した紫外線測定による方法が存在する。このうちラマン分光や蛍光測定は散乱測定であり、ランバートベール (LB) 則が成立しないため、定量的な結果を得たい場合は注意深く測定を行う必要がある。

本稿では、LB 則が成立し、最も時間分解能が高い赤外分光法（以下、FT-IR 法）による方法を紹介する。事実、FT-IR 法は最もポピュラーな UV 硬化樹脂の硬化過程の測定方法である。

2. FT-IR 法の概要

FT-IR 法の概要を図 1 に示す。FT-IR で最も広く採用されている干渉計がマイケルソン干渉計である。光源から出た光はビームスプリッタに向かい、半分は反射し固定鏡に向かう。もう半分の光は、可動鏡に向かう。可動鏡とはその名の通り、図のように左右に一定速度で移動してい

表 1 UV 硬化樹脂硬化過程の測定法

手法の詳細	LB 則	測定対象	定量性	時間分解
赤外分光法 (FT-IR)	○	重合性官能基の赤外吸収	相対測定 検量線の作成は困難	0.01s
近赤外分光法 (FT-NIR)	○	重合性官能基の近赤外吸収	相対測定 検量線の作製は困難	0.1s
ラマン分光法	×	重合性官能基のラマン散乱	検量線が必要	~1s
蛍光測定法	×	開始剤の蛍光	検量線が必要	0.01s
紫外線吸収法 (UV/Vis)	○	開始剤の紫外吸収	検量線が必要	0.01s

UV 硬化技術の基礎と硬化不良対策

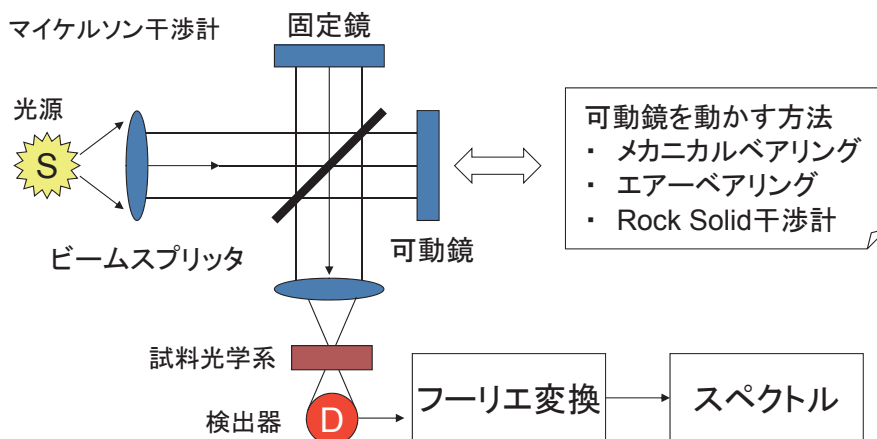


図1 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) の概要

る鏡のことである。この鏡の移動方法によって、メカニカルベアリング、エアベアリング、Rock Solid[®] 干渉計がある。メカニカルベアリングでは鏡がレールの上ののせられており、モーター等により移動する。エアベアリングでは、鏡は空気軸受け上に乗せられており、移動に伴う振動を極力低減するようにかつ高速で移動できるように工夫されている。Rock Solid[®] 干渉計は可動鏡と固定鏡をシーソーのように接続して、どちらも移動させることで、マイケルソン干渉計と同様の機能を実現している。さて、光源から発せられた光は、ビームスプリッタで固定鏡と可動鏡に分けられ、それぞれ反射して再びビームスプリッタに戻ってくる。このときに干渉を起こして、干渉光が試料光学系に向かう。試料光学系を通過した光は、検出器により電気信号に変換され、記録される。可動鏡の動きと検出器のタイミングを同期させておけば、時間に対して干渉光の信号強度が測定される。これをフーリエ変換することで、波数に対して透過光の強度に相当するスペクトルが得られる。試料光学系に試料を置いていない状態の光強度と比較すれば透過率や吸光度を計算できる。

表2にFT-IRの干渉計とその特徴について示す。マイケルソン干渉計はメカニカルベアリン

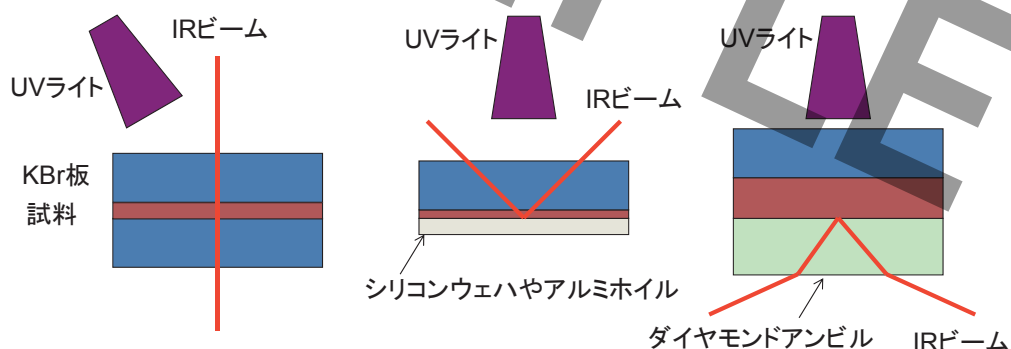
表2 FT-IRの干渉計

	マイケルソン干渉計	マイケルソン干渉計	Rock Solid 干渉計
駆動方式	メカニカルベアリング	エアベアリング	メカニカルベアリング
スキャン速度	遅い 20scan/s	速い >100scan/s	中 33scan/s
高速スキャン時の安定性	良くない	良い	良い
ユーティリティ	なし	大量の窒素 Or 乾燥空気	なし
ブランド・メーカー	Perkin-Elmer 日本分光 Thermo fisher など	Bruker Optics VERTEX 80	Bruker Optics VERTEX 70

グとエアークベアリングが存在し、この他に Rock Solid® 干渉計が存在することは先ほど述べた。エアークベアリング方式はスキャン速度を速くすることができるため、UV 硬化樹脂の硬化過程には最適であるが、大量の空気あるいは乾燥空気が必要であることや装置が高価である。Rock Solid 干渉計は優れた安定性とそこそこ速いスキャン速度が実現されている。メカニカルベアリングは、反射鏡を動かす際に鏡の光軸のずれを補正する機構が組み込まれていることが多いが、UV 硬化のリアルタイム測定のような高速スキャンが必要な場合は、この補正が機能していない場合もあるので、事前に確認しておくことをお勧めする。

3. FT-IR における 3 つの試料光学系

FT-IR の測定においては、試料をどのように置いて、どのように紫外線を当て、IR ビームをどのように通すのかで、おおよそ 3 つの試料光学系がある。図 2 は試料光学系の特徴をまとめたものである。透過光学系では、IR ビームを試料に対して垂直に通し、紫外線は側面から当てる。透過光学系は、ランバートベール則に沿った最も再現性が良くスループットの高い光学系である。反射光学系は、紫外線を試料に対して垂直に当てられる点がすぐれている。一方で、IR ビームを反射させる必要があるため光路長が長くなる。そのため透過系に比べて試料膜厚を薄くする必要がある。ATR は手軽な光学系として、メーカー等で推奨される場合があるが、気を付けておくことも多い。まず、ATR では IR ビームを試料下部から照射して、エバネッセント波を検出している。このエバネッセント波は試料に潜り込める距離に限られており、ダイヤモンドアンビルの



透過	反射	ATR(全反射)
薄い試料厚さ(<10 μm)	透過よりも薄い試料厚さ	厚い試料を測定可能
試料全体の平均的な硬化	試料全体の平均的な硬化	試料下部の数mmの硬化状態
UVライトを垂直に当てにくい	UVライトを垂直に照射可	UVライトを垂直に照射可
酸素阻害の影響を調べる場合は、試料にKBr板を被せないで測定	酸素阻害の影響を調べる場合は、試料にKBr板を被せないで測定	試料の固着に要注意 酸素阻害の影響は調べにくい
スペーサで試料厚さの調節	スピンドットの回転数で厚さ調節	試料厚さに関する制約は少ない

図 2 FT-IR の試料光学系