ATR-FTIR 法による高分子材料表面の定量分析[†]

巽 大 輔^{*}

Quantitative Analysis of Polymer Materials' Surfaces Using ATR-FTIR

by

Daisuke TATSUMI^{*}

Key words : Polymers, Papers, Infrared spectroscopy, Attenuated total reflection, Surface analysis, Distributions, Depth Profiles

1 はじめに

木材はそれ自身がセルロース、ヘミセルロース、リグニンなどからなる天然の複合材料である。これらの木材中の化学成分については古くから研究がなされているが、木材を材料として見た場合、これら成分の分布状態についてもより深く知る必要があるであろう。木材中に含まれる成分の細胞壁内における分布を検討した例としては、SEM-EDXA¹⁾あるいは紫外線顕微鏡²⁾を用いたリグニンの分布測定、免疫電子顕微鏡法³⁾を用いたヘミセルロースの分布測定などが知られている。

一方、赤外分光法などに代表される分光学的手法は、顕微鏡による直接観察よりも定量性に優れており、木材成分の研究にも広く用いられてきた。木材を赤外分光法で測定する場合、多くは木粉を KBr とともに錠剤に成型して赤外光を透過させる手法がとられてきたが、この方法では成分の分布を検討するのが困難である。すなわち、成分の分布を測定するためには、バルク分析ではない方法を選択する必要がある。

今回紹介する ATR 法は、赤外分光測定法の一つとしてとくに表面分析の分野で広く利用されている。これは、ATR 法が他の様々な表面分析法とは異なり、大気中かつ非破壊で試料を測定できるということ、およびサンプリングが容易であることを特徴としているためである。⁴⁾木材のように直接赤外光を透過させるのに適さない試料や、セルロースのようなフィルム成型が容易ではない試料にも ATR 法を用いることができる。今日、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) の発達により測定精度は飛躍的に向上し、ATR 法は表面定量分析法として用いられるようになってきている。今回は、木質材料の定量分析に ATR-FTIR 法を用いることを念頭に置き、より明瞭な結果が得られる高分子材料への適用例を紹介する。

2 原 理

ATR 法の原理に関しては、成書⁴⁾あるいは総説⁵⁾に詳しく書かれているので、ここでは後章に必要な内容のみをごく簡単に述べることにする。

透明で屈折率の異なる二つの物質 (屈折率 n_1 , n_2 ; $n_1 > n_2$) の界面に光が入射するとき、屈折率のより大きな物

質 (屈折率 n_1) 側から入射するときの界面での反射現象を内部反射と呼び、ATR 法はこの現象を利用している。ここで、 $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ とおくと、入射角 θ が θ_c より大きいとき入射光は界面で全反射する。全反射の際、光は屈折率のより小さな物質 (屈折率 n_2) 側にわずかに浸透する。この光を evanescent 波と呼び、その振幅 E は次式で表される。⁶⁾

$$E = E_0 \exp(-z/d_p) \quad (1)$$

$$d_p = (\lambda/2\pi n_1) \left[\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2 \right]^{-1/2} \quad (2)$$

ここで E_0 は界面における evanescent 波の振幅、 z は界面からの距離、 d_p は evanescent 波の振幅が E_0/e に減衰する界面からの距離であり、penetration depth と呼ばれる。また、 λ は真空中における光の波長である。

ATR 法では、図 1 のように内部反射エレメント (以下、単にプリズムと呼ぶ) に試料を密着させ、界面からの反射光を測定して試料の吸収スペクトルを得る。試料が光を吸収すれば減光 (attenuation) が起こるが、このために本方法は ATR (Attenuated Total Reflectance) 法と呼ばれる。

さて、ATR 法の反射率 R は、

$$R = I/I_0 = [\exp(-a)]^N \approx (1-a)^N \quad (3)$$

で表される。ここで I_0 および I はそれぞれ入射光および透過光強度、 a は一回の反射で evanescent 波が試料の吸収によって失う反射率の損失分であり、 N はプリズム内における反射回数である。 a はまた、

図 1 ATR 法測定概略

[†] 原稿受理 平成 17 年 1 月 7 日 Received Jan. 7, 2005

^{*} 正 会 員 京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町, Div. of Forest and Biomaterials Sci., Graduate School of Agriculture, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

$$a = \frac{n_2}{n_1} \frac{\alpha}{\cos \theta} \int_0^t E^2 dz \quad (4)$$

で与えられる。⁶⁾ここで α は試料の吸光係数、 t は表面層の厚さである。 t が十分大きいとき、式 (4) は、

$$a = \frac{n_2}{n_1} \frac{\alpha}{\cos \theta} \int_0^\infty E^2 dz = \frac{n_2}{n_1} \frac{\alpha E_0^2}{\cos \theta} d_p \quad (5)$$

となる。 $a \ll 1$ のとき吸光度 A は、

$$A = -\log R = Na \log e \quad (6)$$

である。ここで、透過スペクトルにおける試料厚さに相当する量 d_e を導入する。すなわち、

$$a = \alpha d_e \quad (7)$$

とかけ、⁶⁾ d_e は実効厚さ (effective thickness) と呼ばれる。式 (7) を式 (6) に代入すると、ATR スペクトルにおける吸光度は、

$$A = N \alpha d_e \log e \quad (8)$$

である。ここで、試料の濃度を C 、単位厚さあたりの吸光係数を ε とすると、吸光係数 $\alpha = \varepsilon C$ であるので、十分厚い試料では、

$$\begin{aligned} A &= N \varepsilon C d_e \log e \\ &= N \log e \frac{n_2}{n_1} \frac{\varepsilon E_0^2}{\cos \theta} \int_0^\infty C(z) \exp(-2z/d_p) dz \end{aligned} \quad (9)$$

とかける。

式 (5) および (6) から、吸光度 A は d_p の関数であることがわかる。式 (2) より、入射角 θ が大きいほど、プリズムの屈折率 n_1 が大きいほど、また入射光の波長が短いほど d_p が小さくなるため、より表面に近い情報がスペクトルに反映されることになる。このことを利用して、ATR 法は試料の表面分析に広く用いられている。

3 表面定量分析への応用

3・1 試料表面における成分の濃度

Iwamoto ら⁷⁾は、式 (9) を利用してポリウレタン (PU) とポリジメチルシロキサン (PDS) の混練フィルムにおけるそれぞれのポリマーを特徴づけるバンドの吸光度比 $R = A_{\text{PDS}}/A_{\text{PU}}$ と、これらのホモポリマーフィルムにおける同じバンドの吸光度比 R_0 を用いて、混練フィルム表面における PDS の濃度 ϕ_{PDS} (%) を、

$$\phi_{\text{PDS}} = \left[(R/R_0) / (1 + R/R_0) \right] \times 100 \quad (10)$$

で求めている。式 (10) は各純物質試料の実効厚さ d_e が等しい場合に成立つが、これは各試料で屈折率に変化がない場合に適用できる。^{7), 8)}Cowie ら⁹⁾も同様に、ポリスチレン (PS) とポリビニルメチルエーテル (PVME) の混練フィルムにおける PVME の表面濃度 ϕ_{PVME} を求めている。彼らの式は、

$$\begin{aligned} \phi_{\text{PVME}} &= C_{\text{PVME}} / (C_{\text{PVME}} + C_{\text{PS}}) \\ &\approx A_{\text{PVME}} / (A_{\text{PVME}} + k A_{\text{PS}}) \end{aligned} \quad (11)$$

であるが (ただし、 $k = d_{\text{pPVME}} \varepsilon_{\text{PVME}} / d_{\text{pPS}} \varepsilon_{\text{PS}}$)、原理的には先の Iwamoto らの方法と同じで、式 (9) より導くことができる。このようにして得られた濃度組成は体積分率を表す。⁸⁾

3・2 深さ方向における成分の濃度分布

Carlsson ら^{10), 11)}は光照射によってポリプロピレン (PP) フィルム上に生成する $>\text{C}=\text{O}$ および $-\text{OH}$ を分析し

ている。彼らは、深さ方向分布関数を $[C]_z = [C]_0 \exp(-\beta z)$ で仮定して式 (9) に代入し、 n_1 および θ を変化させた測定をもとに PP フィルム上における $>\text{C}=\text{O}$ および $-\text{OH}$ の深さ分布曲線を得ている。すなわち、ある酸化の段階における吸光度と、それに対応する d_p を式 (9) に代入すると、 $[C]_0$ と β が求められる。同様の方法でポリエチレンテレフタレートフィルムの光照射による表面酸化を測定し、これを透過法の測定結果と比較することで表面とバルクの組成の違いを検討した例もある。¹²⁾しかし透過法と ATR 法の測定結果を比較することには限界があり、¹³⁾得られた結果は深さ方向分布としては不十分である。

式 (9) は n_1 、 θ および C の関数であり、 n_1 および θ を変化させて測定を行うことで、原理的には濃度 C が求められる。しかし、一般的には、実際の濃度分布関数を得ることはできない。例えば、step profile と linear decreasing profile は実験的に区別することができないが、これは実験誤差が式 (9) から得られる計算結果の差よりも大きいからである。¹⁴⁾そこで、Tompkins¹⁴⁾は濃度分布関数として step profile を仮定することを提案している。すなわち、

$$C = \begin{cases} C_1 & (z \leq t) \\ 0 & (z > t) \end{cases} \quad (12)$$

このとき、式 (4) より、

$$a = \frac{n_2}{n_1} \frac{E_0^2}{2 \cos \theta} d_p \varepsilon C_1 [1 - \exp(-2t/d_p)] \quad (13)$$

となる。今、薄い表層と十分厚い基層からなる試料を考える。表層の濃度 C_1 とその厚さ t が未知の場合、 θ を変化させて測定することで式 (13) から 2 つの独立な式を得ることができ、 C_1 と t が求められる。しかし、前述のように、実験誤差のために、実際の濃度分布を得ることはできない。そこで式 (13) を、

$$\frac{a}{\varepsilon d_e} = C_1 [1 - \exp(-2t/d_p)] \quad (14)$$

のように変形する。 θ に対して $[1 - \exp(-2t/d_p)]$ をプロットし、すべてのデータが一本の曲線に重なるように C_1 と t を変化させることで両者を求めることができる。あるいは、同一スペクトル内でリファレンスバンドを選び (ただし、リファレンスの濃度は試料の厚さ方向で均一とする)、その吸光度、吸光係数および実効厚さをそれぞれ A_r 、 a_r および d_{er} とすると、

$$\frac{A}{A_r} = \frac{a}{a_r} = \frac{\varepsilon C_1 d_e}{\varepsilon_r C_r d_{er}} [1 - \exp(-2t/d_p)] \quad (15)$$

となるので、先に述べたプロットを用いて t と定数 $F = \varepsilon C_1 d_e / \varepsilon_r C_r d_{er}$ を決定する。この方法では、 ε 、 ε_r および C_r が未知でも t を求めることができる。

ポリマーフィルムをフッ素ガス処理すると表面にフッ素化層が生成するが、この層の分析には Tompkins の方法は使えない。これは、フッ素化層には濃度一定のリファレンスが存在しないこと、およびフッ素ガス処理では表面が粗面化し、ATR 測定には好ましくないことが原因である。このことを改善するために Blackwell ら¹⁵⁾はフッ素化した PP フィルムの表面にポリパラキシリレン (PPX) をコートした (図 2)。この場合、式 (15) は、

$$\frac{A}{A_r} = \frac{a}{a_r} = \frac{\varepsilon_1 C_1 d_{e1}}{\varepsilon_3 C_3 d_{e3}} \frac{1 - \exp(-2t/d_{p1})}{\exp(-2t'/d_{p3})} \quad (16)$$

となる。ここで、フッ素化処理した試料としていない試料で a/a_r の比をとると、

$$\frac{(a/a_r)_{\text{blank}}}{(a/a_r)_{\text{treated}}} = \exp[-2(t' - t)/d_{p3}] \equiv R \quad (17)$$

$$\Delta t = t' - t = -(\ln R) \left(\frac{d_{p3}}{2} \right) \quad (18)$$

となり、フッ素化層の厚さ Δt が求められる。得られた厚さは、可視光スペクトルの干渉縞から求めた値とよく一致した。この方法は、表面が粗く、プリズムとの接触が悪い試料にも応用できる。

Ohta ら¹⁶⁾も二重層フィルムの表層厚さを算出する方法を提案している。二重層フィルムにおいて表層厚さが t であり、基層が d_p に比べて十分厚く、さらに2つの層の間で屈折率に差がないと考える。表層および基層に由来するバンドの吸光度をそれぞれ $A_s(t)$ および $A_b(t)$ とすると、式 (13) より、

$$A_s(t) = A_s(\infty) [1 - \exp(-2t/d_p)] \quad (19)$$

$$A_b(t) = A_b(0) \exp(-2t/d_p) \quad (20)$$

の関係が導かれる。この関係は、吸光係数が小さくかつ偏光（非偏光の時は、吸光度が0.5以下）で測定された場合に正しい。測定で求めた吸光度の値から表層厚さ t を求めることができる。

また、式 (9) を逆ラプラス変換して濃度 C を求める方法もある。¹⁷⁾しかし、この方法は演算が困難であり、この方法を応用した例はほとんど見られない。

3・3 紙の分析への応用

これまで述べてきた方法は、高分子という比較的均質な材料を対象としている。このような方法を木質材料のような複雑な材料にそのまま適用させるのは困難があるので、まずは紙の分析に用いた例を示すことにする。よく知られているようにほとんどの紙は木材繊維を原料として作られており、しかもシート状の形状をしていることから、紙は高分子フィルムと木質材料の間に位置する材料とみることでもできるだろう。それでも紙の分析にATR法を用いた例は少なく、Marton ら¹⁸⁾は、未さらしクラフトおよびサルファイトパルプ中のリグニン含量を定量しているが、彼らはこれをバルク分析としてとらえている。より最近では、塗工層の顔料の組成分析にATR法が用いられている。¹⁹⁾

Forsskahl ら²⁰⁾は、光照射によって黄色化した紙の表面を様々な深さに削り取り、ATR法をはじめとする種々の方法（拡散反射法；DRIFT、光音響法；PAS、臭化カリウム錠剤法；KBr pellet）でFTIR測定している。測

定できる深さは、ATR < PAS < DRIFT ≤ KBr の順である。この他にも、パルプ中の抽出成分の分布を調べた例もある。²¹⁾また我々は、スパッタエッチングとATR-FTIR法を組み合わせることで、紙中の添加剤について depth profile を得ている。^{22), 23)}

4 おわりに

以上、ATR法を用いた高分子材料の表面定量分析について簡単に解説した。これらの方法は、木質材料の成分分析にも大いに役立つことと思われるが、実際このような方法を木質材料に適用した例はほとんど見られない。この分野の今後の発展に期待する次第である。

参 考 文 献

- 1) S. Saka and R. J. Thomas, Wood Sci. Technol., **16**, 1 (1982).
- 2) J. A. N. Scott, A. R. Procter, B. J. Fergus and D. A. I. Goring, Wood Sci. Technol., **3**, 73 (1969).
- 3) T. Awano, K. Takabe and M. Fujita, Protoplasma, **202**, 213 (1998).
- 4) 岩本令吉, 太田浩二, “高分子表面の基礎と応用” 筏義人 (編) 5章 (1986) 化学同人。
- 5) L. J. Fina, Appl. Spectrosc. Rev., **29**, 309 (1994).
- 6) N. J. Harrick, J. Opt. Soc. Am., **55**, 851 (1965).
- 7) R. Iwamoto and K. Ohta, Appl. Spectrosc., **38**, 359 (1984).
- 8) 太田浩二, 岩本令吉, 矢見 勝, 日本化学会誌, 1200 (1985).
- 9) J. M. G. Cowie, B. G. Devlin and I. J. McEwen, Polymer, **34**, 501 (1993).
- 10) D. J. Carlsson and D. M. Wiles, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett., **8**, 419 (1970).
- 11) D. J. Carlsson and D. M. Wiles, Macromolecules, **4**, 174 (1971).
- 12) P. Blais, M. Day and D. M. Wiles, J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1895 (1973).
- 13) G. Müller, K. Abraham and M. Schaldach, Appl. Opt., **20**, 1182 (1981).; 増井暁夫, 山本 清, 太田浩二, 分析化学, **41**, T49 (1992).
- 14) H. G. Tompkins, Appl. Spectrosc., **28**, 335 (1974).
- 15) C. S. Blackwell, P. J. Degen and F. D. Osterholtz, Appl. Spectrosc., **32**, 480 (1978).
- 16) K. Ohta and R. Iwamoto, Appl. Spectrosc., **39**, 418 (1985).
- 17) T. Hirschfeld, Appl. Spectrosc., **31**, 289 (1977).
- 18) J. Marton and H. E. Sparks, Tappi, **50**, 363 (1967).
- 19) 立花龍彦, 藤平茂夫, 重富絃一郎, 永井弘一, 紙パ技協誌, **46**, 1438 (1992).
- 20) I. Forsskahl, E. Kenttä, P. Kyyröen and O. Sundström, Appl. Spectrosc., **49**, 163 (1995).
- 21) P. Kokkonen, P. Fardim and B. Holmbom, Nord. Pulp Paper Res. J., **19**, 318 (2004).
- 22) D. Tatsumi and T. Yamauchi, J. Appl. Polym. Sci., **69**, 461 (1998).
- 23) D. Tatsumi and T. Yamauchi, “The Fundamentals of Papermaking Materials”, C. F. Baker ed., p.789 (1997) Pira International, Surrey.

0	1	PPX	a
t	2	F-PP	
t'	3	PP	a_r
∞			

図2 多層フィルム断面概略