フーリエ変換赤外分光法

田中 誠之

Shigeyuki Tanaka, いわき明星大学理工学部

1. はじめに

フーリエ変換赤外分光光度計が便利な市販品として登場したのは1970年代初頭であった。光量利用率の利点および多重度の利点と、さらに波数精度の高さに裏打ちされたスペクトル演算の容易さなどのため、それより20年の間に驚異的進展をとげ、今や大型の高性能装置のみならず、簡易型においても、従来からの分散型装置の牙城をゆるがす勢いを見せている。そもそも、固体試料を容易に取り扱える赤外法は、高分子分析に対し元来好適な機器法であった。それに高性能を加えたフーリエ変換赤外 (FT-IR) 法は、一般高分子分析はもとより、現在では機能性高分子の解析、特に表面分析、微小分析などになくはならぬものになっている。本稿では、一般論は従来の書籍¹⁾、解説²⁾、進歩総説³⁾などに譲り、最近の進展状況について重点的に説明する。

2. 高分子分析への応用

2-1. FT-IR ATR 法

有機材料表面を分析するためには、ATR 法 (Attenuated Total Reflection, 全反射吸収法) が以前より利用されている。この方法では、KRS-5 (Tl Br, Tl I の混晶) など測定波数域で透明かつ屈折率が試料より高い媒質を用い、これを試料表面に密着させ、全反射条件で反射スペクトルを測定する。その結果、透過法による赤外吸収スペクトルとほとんど一致する表面層のスペクトルが得られるもので、高性能の FT-IR 法と組み合わせることにより、従来得られなかった各種の知見が得られるようになった。

例えば、高分子表面に何らかの処理をした高分子二層膜の表面層および下地第二層のスペクトルを得るた

め、2種の入射角で測定した2種のスペクトルから装置内蔵のコンピュータにより計算分離した FT-IR 法初期の成果⁴⁾をはじめ多数の発表がある。それらは文献^{1)~3)}を参照していただくこととし、ここでは、最近の2例につき紹介する。

まず、ATR 法に偏光赤外法を併用して、繊維の構造解析をした例⁵⁾を示す。Samanta らは、ナイロン 6,6 の糸 (紡糸速度 $3.5 \text{ km} \cdot \text{min}^{-1}$ 部分配向糸) をそのまま ATR 測定し、さらにその赤外二色性の変化からナイロン 6,6 繊維の延伸により α 構造が増加すること、延伸により鎖構造と結晶の配向が起こることを明らかにした。図1にその測定結果例、表1にその二色性比定量結果を示す。この結果は、X 線回折のデータとよく一致し、それよりも簡単、迅速に測定できるので、本法は繊維の構造変化をモニターするのに好都合と指摘されている。

次に、ATR 法による表面測定において、高屈折率媒質と試料だけの系ではなく、それに金属が介在すると興味ある増感現象が観察できる。すでに1980年にその最初の報告が出されているが、最近では、増感効果は2種の別々の現象⁶⁾として説明されている。すなわち、第1は、ラマン分光法におけるいわゆる SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)²⁾にあたるもので、表面電磁波励起に基づく増感であり、試料また

田中誠之 いわき明星大学理工学部基礎理学科 (970 いわき市中央台飯野 5-5-1) 教授、工博 1950 年東京帝大第二工学部応用化学科博士課程修了、1950 年東大助手、1959 年講師、1962 年助教授、1973 年教授、1986 年定年退官、東大名誉教授、1987 年よりいわき明星大教授。

図 1 部分配向ナイロン糸 (延伸率60%, 180°C) の偏光赤外 ATR スペクトル (偏光子0度および90度)⁵⁾

表 1 部分配向ナイロン糸の赤外二色性比 (I_{π}/I_{σ})⁵⁾

延伸率%	578 cm ⁻¹ *1		α 型配向度% *2	
	熱延伸*3	冷延伸*4	熱延伸*3	冷延伸*4
0	—	0.2323	—	62
20	0.1413	0.2626	75	58
40	0.0756	0.1138	86	72
60	0.0775	0.0850	86	84

*1: α 型の特性バンド

*2: α 型配向度 = $(I_{\sigma} - I_{\pi}) / (I_{\sigma} + I_{\pi}) \times 100$

*3: 180°C

*4: 室温

は高屈折率媒質に、金、銀、銅などの金属を島状に蒸着し、臨界角付近で測定すると、薄膜試料の赤外強度が数 10 倍から数 100 倍増大する現象である。第 2 は、ATR プリズムと金属という 2 種の高屈折率媒質間に試料という低屈折率媒質がはさまれた単なる“サンドウィッチ効果”による入射電場の増大現象である。

この第 2 の現象を明確にするため、石田らは図 2-1 のように、ポリエーテルウレタンゴムシート上に金属を積層 (33 nm) し、ゲルマニウムプリズム上に作成したポリ酢酸ビニル薄膜をはさんで、p 偏光 (入射面に対して平行な偏光) を用いて測定したところ、図 2-2 C のように増感されたポリ酢酸ビニルのピークが得られた。通常の ATR スペクトル (図 2-2 A) に比べてその感度増大ぶりが明らかである。

この領域の研究は、まだ完成したわけではないが、今後はしだいに、研究としてではなく、実際の応用がなされていく段階に移っていくのではなかろうか。

2-2. FT-IR RAS 法

金属表面上に有機物層がある場合、試料へ大きな入射角で、入射面に平行な赤外偏光をあて、反射スペク

トルを測定すると、高感度なスペクトル (Reflection Absorption Spectra, 高感度反射スペクトル) が得られる。この際、金属表面に垂直な双極子モーメントを有する分子振動のみが検出されるので、金属表面の化学種の配向に関する情報が得られ、表面処理、吸着などの解析に応用できる。

一般の平滑な金属表面上の有機薄膜では、吸収係数の大小にもよるが、100 nm 以下の厚さでは、数 nm 程度まで、強度との間に直線性があり、さらに二重変調法を適用すれば、S/N が上り、銅板上 1 nm の酢酸セルローズが測定されている。

また、粗面上であっても、平均二乗あらしが $1 \mu\text{m}$

図 2-1 石田らの増感法の光学系と試料設定概念図⁶⁾

A. 500 nm (入射角 45°, 13 回反射)

B. 5 nm (入射角 71°, 1 回反射)

C. 5 nm (入射角 71°, 1 回反射, 金の蒸着後)

図 2-2 ポリ酢酸ビニル薄膜の p 偏光 FT-IR ATR スペクトル⁶⁾

図3 ガラス板上のステアリン酸薄膜 (100 nm) の FTIRAS スペクトルの入射角度依存性⁸⁾

程度であれば、その表面上の有機物質の分析が可能であり、PS 版上の感光性樹脂の光化学変化が解析された例⁷⁾もある。

さらに、FTIR の高性能を生かせば、下地が金属でなく、無機支持層であっても、その上の有機薄膜を測定できる。図3にその一例⁸⁾を示す。図はガラス上100 nm のステアリン酸薄膜の反射スペクトルであり、この場合は、入射面に対して平行な偏光でも、垂直な偏光でも測定可能で、角度によってピークの向きが反転する現象も観察できる。金属表面上に比較すれば S/N は約10倍ほど悪くなるが、1000回積算を行えば、ガラス上数nm のポリメチルメタクリレートが測定可能であり、定量的取り扱いも可能であった。今後このような応用が期待される。

2-3. FT-IR PAS 法

物質が光を吸収した際、励起分子から発生する熱を粗密波としてとらえ、検出する方法が PAS 法 (Photo Acoustic Spectroscopy, 光音響分光法) であり、付属装置の利用により簡単に測定できる。ATR 法と同様に表面分析に好適であるが、一般的な測定条件下では、ATR 法では表面から1 μm 程度、PAS 法では10 μm 程度の深さの情報が得られる。

深さ方向分析の応用として、高分子二層膜 (ポリエチレンテレフタレート上エポキシ樹脂) の下地層の検

A. カーボンブラック粉末のみ, B. カーボンブラック 25% 含有天然ゴム, C. 同 15%, D. 同 8%, E. 同 2%, F. 天然ゴムのみ

図4 カーボンブラック充てんゴムおよびカーボンブラック粉末の FT-IR PAS スペクトル (移動鏡速度 $0.316 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)¹⁰⁾

出例⁹⁾などが報告されており、熱拡散長の半分程度の深さならば、差スペクトル法で下層のスペクトルを分離でき、上層のスペクトルも求めることができる。

本稿では、カーボンブラック充てんゴムの PAS 測定例¹⁰⁾を紹介する。このような試料はなかなか測定困難なものであるが、Carter らは各種カーボンブラック充てん天然ゴム試料を作成し測定したところ、図4のような結果を得た。すなわち、移動鏡速度 $0.316 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ の時は、カーボンブラック 15% 程度までゴムのスペクトル測定が可能であること、カーボン量が増加すればするほど、カーボンブラックのため熱拡散長が減じて、ゴムの PAS 強度が比例的に予想した強度より減少すること、30% 以上では完全なカーボンブラックのみのスペクトルになることが判明した。したがって、定性分析には差支えないが、カーボン量の定量には、既知量含有の標準試料による検量線作成が必要である。

なお、そのほかに、高分子物質の圧縮、延伸の研究のための新しい PAS 測定手法¹¹⁾が提案され、繊維、薄膜、粘着薄膜などの高分子に対する延伸の効果が検討し得るようになり、今後の発展が期待されている。

2-4. 顕微 FT-IR 法

赤外顕微鏡を利用する測定法は、すでに分散型装置の時代からあったが、当時は性能的にも今一步という

図5 顕微 FT-IR 法による EAA15 層におけるポリウレタン NH 吸収の深さ方向変化測定¹³⁾

ところで、非常に特殊なものとして位置づけられていた。しかし、極微小領域における測定の必要性の高まりに応じて、FT-IR 法の高性能と組み合わせた、割手手軽に使用できる顕微 FT-IR 装置が市販されるようになり、この測定法も一般化しつつある。

空間分解能は使用赤外線波長程度（約 10 μm ）で、常温常圧下で電極やリレー接点、磁気ヘッド、金属基板上の微小異物や欠陥などの測定に应用されるほか、特別な付属装置を利用すれば、XY ステージ上で材料を移動させながら組成の二次元的均一性のマッピング評価などが簡単にできる¹²⁾。

ここでは、塗装界面付近でのデブスプロファイリング¹³⁾の研究例を紹介する。西岡らは、異種高分子同士による塗装界面付近におけるデブスプロファイリングを顕微 FT-IR 法により観測する方法を開発した。この方法は塗装試料からウルトラミクロトームにより厚さ 5~20 μm 程度の切片を切り出し、切片断面を深さ方向分析するものである。まず、ポリウレタンとエ

チレン-アクリル酸共重合物（アクリル酸含量 15%、以下 EAA15 と略称）との塗装界面付近のデブスプロファイリングを調べた。図 5 のように EAA15 層におけるポリウレタン濃度（NH 伸縮振動強度）の変化よりポリウレタンが界面より 30~40 μm の深さにまで浸透しており、ポリウレタンと EAA15 との混合相を形成していることが判明した。スプレー塗装には希釈剤としてシンナーを使用しており、塗装時塗料のポリウレタンが EAA15 層へ浸透したことが実証された。また、実用試料として、ポリウレタンとポリプロピレン・アクリルゴム・無水マレイン化エチレンプロピレンゴム組成物との塗装界面付近の測定結果も示されている。

2-5. その他

透過法のみにより高度な知見を得る測定も、すでに微小ポリエチレンテレフタレート膜（厚さ 12 μm ）を 12.5 μm のピンホール穴を通し、ビームコンデンサを利用して測定した報告例¹⁴⁾以来、多数行われているが、さらに雲母上に吸着した単分子層の測定¹⁵⁾も報告されている。なお、最近前記 ATR 法にける飛躍的な増感現象が透過法においても認められる報告¹⁶⁾があり、興味深い。

また、NMR 二次元スペクトロスコピーに対応するような赤外二次元相関法¹⁷⁾が、分子振動よりはるかに遅い、外部刺激下における双極子遷移モーメントの配向緩和現象に基づく測定により開発されつつあり、今後の発展が注目されている。

拡散反射法は、粉体試料の測定などによく利用されているが、この拡散反射付属装置を利用して、金属ワイヤ上のコーティングおよび補強ワイヤの劣化表面などの非平面試料の“そのまま (*in situ*)”分析に適用し、ATR 法よりすぐれた結果を得た例¹⁸⁾もある。

なお、汎用の GC-FT-IR に代表されるような他の機器との連繋法も、新たな組み合わせにより、これから進展して行くものと思われる。最近では、例えば熱変化に対する構造解析手段として、DSC（示差走査熱量測定）-顕微 FT-IR¹⁹⁾が発表されている。

3. おわりに

以上、最近の FT-IR 法の進展ぶりについて、ごく概略を解説してきたが、すでに紙数もつきたので、これで筆をおくこととする。FT-IR 法は、従来の IR 法では到底望めなかった高度の知見を得るのに好適な方法である。今後ますます広い範囲で利用されて行くと同時に、また本稿でも触れたような萌芽的研究が発展して実用化されて行くものと思われる。

文 献

- 1) 平石次郎編：フーリエ変換赤外分光法，学会出版センター（1985）p.213；岩本令吉，錦田晃一：赤外法による材料分析，講談社（1986）p.245；田隅三生：FT-IR の基礎と実際，東京化学同人（1986）p.179
- 2) 坪井正道，田中誠之，田隅三生編：赤外・ラマン・振動〔I〕，〔II〕，化学の領域増刊，**139, 140**（1983）；赤外・ラマン・振動〔III〕，（1986）南江堂
- 3) 田中誠之：ぶんせき，**1987**，29；R.S. McDonald：Anal. Chem.，**58**，1906R（1986）；**56**，349R（1984）；D. G. Anderson：Anal. Chem.，**61**，33R（1989）など
- 4) 松井とも子，田中誠之：高分子論文集，**37**，179（1980）
- 5) S.R. Samanta, W.W. Lanier, R.W. Miller, M.E. Gibson, Jr：Appl. Spectroscopy，**44**，286（1990）
- 6) C.G.L. Khoo, H. Ishida：Appl. Spectroscopy，**44**，512（1990）
- 7) 山本 毅，北村竹司，下村正樹，松井とも子，田中誠之：日本化学会誌，**1982**，727
- 8) A. Udagawa, T. Matsui, S. Tanaka：Appl. Spectroscopy，**40**，794（1986）
- 9) N. Teramae, S. Tanaka：Appl. Spectroscopy，**39**，797（1985）
- 10) R.O. Carter III, M.C. Paputa Peck, M.A. Samus, P.C. Killgoar, Jr.：Appl. Spectroscopy，**43**，1350（1989）
- 11) W.F. McDouald, H. Goettler, M.W. Urban：Appl. Spectroscopy，**43**，1387（1989）
- 12) 金内芙美子，神ちひろ，池田敦子：JASCO Report，**31**，12（1989）
- 13) 西岡利勝，西川 孜，寺前紀夫：高分子論文集，**46**，801（1989）
- 14) H.J. Humecki, R.Z. Muggli：Microbeam. Anal.，**17**，243（1982）
- 15) D.A. Guzonas, M.L. Hair, C.P. Tripp：Appl. Spectroscopy，**44**，290（1990）
- 16) 池田昌彦，中川文夫，内原 博，大沢雅俊：第25回応用スペクトロメトリー東京討論会要旨集，3A03（1990）
- 17) 野田勇夫：高分子，**39**，214（1990）
- 18) G. Xue, S. Liu, Y. Jin, S. Jiang：Appl. Spectroscopy，**41**，1172（1987）
- 19) 神ちひろ，池田敦子，金内芙美子：第24回応用スペクトロメトリー東京討論会要旨集，1A13（1989）

新連載講座：高分子機器分析

最近，測定機器の進歩にはめざましいものがあり，従来，専門家が使用していた機器が身近に多数導入されてくる時代になってきた。簡単な操作で，有益な情報が得られるにもかかわらず，測定分析を専門とされている方以外には適用範囲の広さが意外に認識されていないようである。

そこで，「身近にある測定機器で，高分子や高分子関連材料の構造・組成・微量成分・特性などをこのように知ることができる」という解説講座の連載を企画した。各項目は次のとおり

1. FT-IR（偏光，顕微，2次元などを総説的に）（いわき明星大学）田中誠之

2. 高分解能 NMR

①固体 NMR（京都大学化学研究所）堀井文敬

②液体 NMR（大阪大学基礎工学部）右手浩一

3. MS の応用（名古屋大学工学部）大谷 肇

4. DSC, TG/DTA

（繊維高分子材料研究所）畠山立子

5. レーザラマン（大阪大学理学部）小林雅通

6. X 線回折（広角，小角散乱）

（九州大学工学部）高原 淳

7. XPS（SIMS, ESCA, オージェ）

（東レリサーチ）石谷 炯

8. 電顕（SEM, TEM, STEM）

（京都大学化学研究所）辻 正樹

9. 粘弾性測定（京都大学化学研究所）根本紀夫

10. クロマトグラフィー（工学院大学）寺町信哉

11. ESR（名古屋工業大学工学部）嶋田繁隆