

ノート

全反射吸収スペクトル法及び走査型電子顕微鏡の高分子物品の材質及び表面分析への応用

佐 藤 宗 衛, 池 原 裕可里, 有 銘 政 昭*

**Application of FT - IR - ATR and Scanning Electron Microscope
to The Analysis of Polymer Products**

Souei SATOU, Yukari IKEHARA and Masaaki ARIME

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase Matsudo - shi, Chiba - ken, 271, Japan

Fourier transform infrared spectroscopy - Attenuated total reflection method (FT - IR - ATR) was applied to the identification of raw material in textile and coated or impregnated substances on papers, which are difficult to the preparation of samples for measuring infrared spectra by transmission method.

As a crystalline material having high refractive index, KRS - 5 ($\theta = 45^\circ$ cut) was used for the measurement of ATR spectrum.

It was found that this method is possible to directly measurement and identification of surface substances on base materials without pretreatment.

Scanning Electron Microscope(SEM)was also used for the observation of surface state and cross section of these polymer products.

1 緒 言

分散型赤外分光装置は、未知物質の構造の確認あるいは分離された成分の確認の手段として、税関分析に導入されて既に30年程経過したが、輸入試料の中で、特に、事前に物質の種類、性質、化学構造等に関する情報の得にくい有機化合物、高分子化合物の構造解析や成分分析の最初に利用する分析装置として、また、分離後の各成分の確認のための分析装置として、税関分析室の中で最も利用されており、現在でも最も貢献している分析装置の一つである。さらに、近年の赤外分光装置は、分光器等の測定系の改良、新たな検出法の出現等による高性能化に伴い、利用する波長範囲の拡大（遠赤外領域、近赤外領域）及び適用しうる試料の範囲が拡大し、利用度も著しく向上している。一方、分散型装置とは全く別な測定方式で、且つ優れた特長（高速で高感度測定が可能）を有するフーリエ変換型赤外分光装置（Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT - IR）が1970年代後半に市販されるようになり、ここ数年

間における簡易型の登場とともに次第に一般化し、現在では、分散型分光光度計をしのぐまでになっている。

我が国に輸入される高分子物品は、その種類、構造、組成、表面処理の有無、用途等により、関税率表上の取扱いが異なることから、輸入に際しては、高分子そのものの種類、共重合体の組成分析、複合化されている素材、添加剤等の分析とともに、プラスチックや繊維をベースにした製品の場合はその素材、接合剤、コーティング剤等の成分分析が必要となる。

これまで、素材及び表面材質の直接分析法として、測定する試料の性格、検出する物質の種類等により、種々の分析法が報告されている^{1) - 3)}。この中で、表面構造の状態を観察する走査型電子顕微鏡（SEM）、基材に表面処理した物質を確認する全反射吸収スペクトル（ATR）は比較的利用されている方法である。特に、全反射吸収スペクトルは、かなり以前から表面材質の分析法の優れた手法^{4) - 6)}として、また、水溶液試料への適用等⁵⁾の拡大が図られてきたが、微弱な反射光を測定することとなるため、分散型装置では、実際試料への適用に制限

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

があった。ところが、FT - IR 装置の登場で、測定試料の適用の範囲が拡大されることとなり、従来測定の困難な試料の測定も比較的容易に行えるようになった^{7)・8)}。

著者らは、これまで輸入される物品のなかで、KBr 錠剤の成形が容易でない固体試料や暗い試料の材質分析、あるいは表面に薄くコーティングされた物質の直接的な同定法として、フーリエ変換全反射吸収スペクトル法 (FR - IR - ATR) の適用を検討するとともに、SEM による表面や多層組織の状態を観察してきた。本報告では、それらの幾つかの適用例について報告する。

2 実験

2.1 試料

各種表面処理された紙製品、繊維の生地及び製品、皮革製品、漆がコーティングされた木製品

2.2 装置

日本電子製 JIR - 100 フーリエ変換赤外分光装置

付属装置 IR - ATR 100 全反射ユニット

結晶 : KRS - 5 結晶 (カット45°),

2.3 測定条件

分解能 : 4cm⁻¹, 積算回数 : 500 - 1,000 回, 試料取り込み

時間 : 1秒,

Interporation : 1

3 結果及び考察

3.1 ATRスペクトル

Fig. 1 は本実験で使用した光学系及び測定法を示したものである。通常の反射スペクトルは、空気・試料界面または真空中での試料表面における反射光の測定を意味している。一方、ATR では、Ge, KRS - 5 等透明で屈折率の高い媒質 (第一媒質、屈折率 n_1) に試料 (第二媒質、屈折率 n_2) の測定面を密着させ、これに光源からの光を臨界角以上の入射角で第一媒質側から第二媒質表面へ入射させ、この際の反射光を測定するものである。光源に密な媒質から粗な媒質へ光が入射するとき、屈折角は入射角より常に大 ($< < 90^\circ$) となる。ここで反射光が第一媒質に戻る。このような条件では、高屈率媒質中から反射面に入射してきた赤外線が試料の吸収のない波長領域では全反射てしまい、試料の吸収のある波長領域では、その吸収の強さに応じて反射エネルギーが低下するという原理で得られるスペクトルであり、透過法で得られるスペクトルと極めて良く類似している^{3)・6)}。ATR では、一般に KRS - 5 を高屈折率媒質として入射角45°。付近での多重反射法によりスペクトル測定が行われている。なお、ATR におけるピーク強度、ピーク形状に影響を与える因子としては入射角及び試料と高屈折率媒質との屈折率の比である相対屈折率とされている^{6)・8)}。

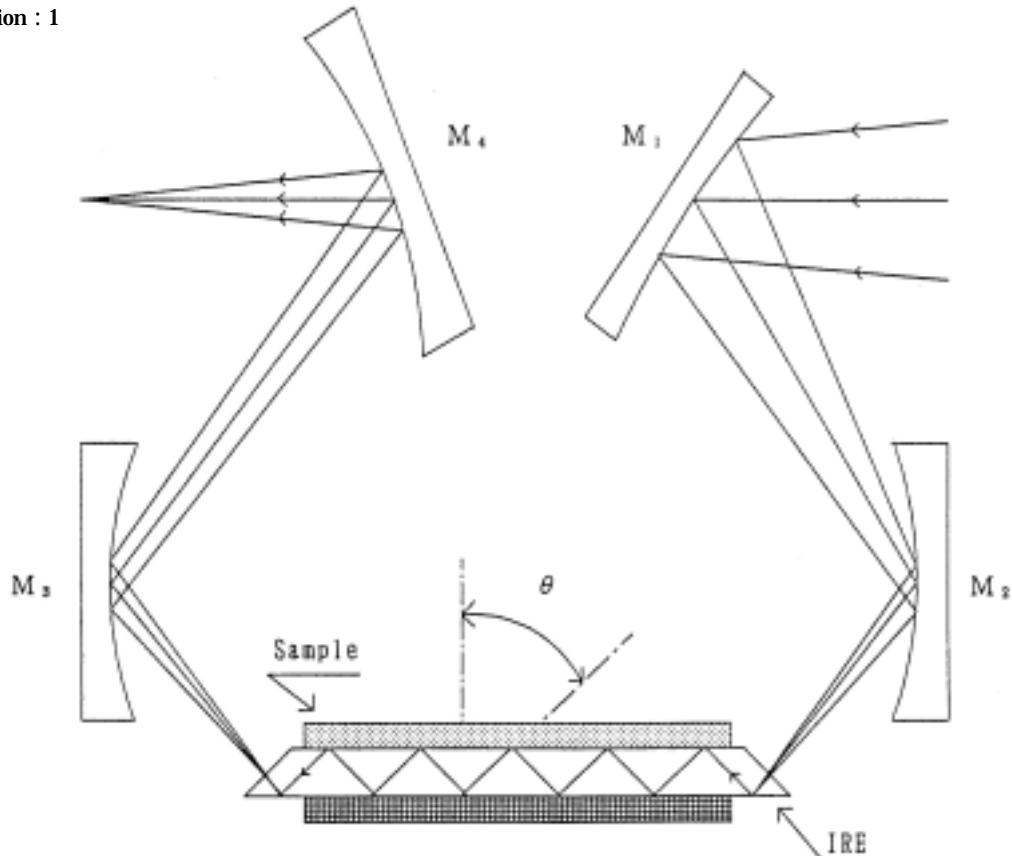


Fig. 1 Optical system for Attenuated Total Reflection method

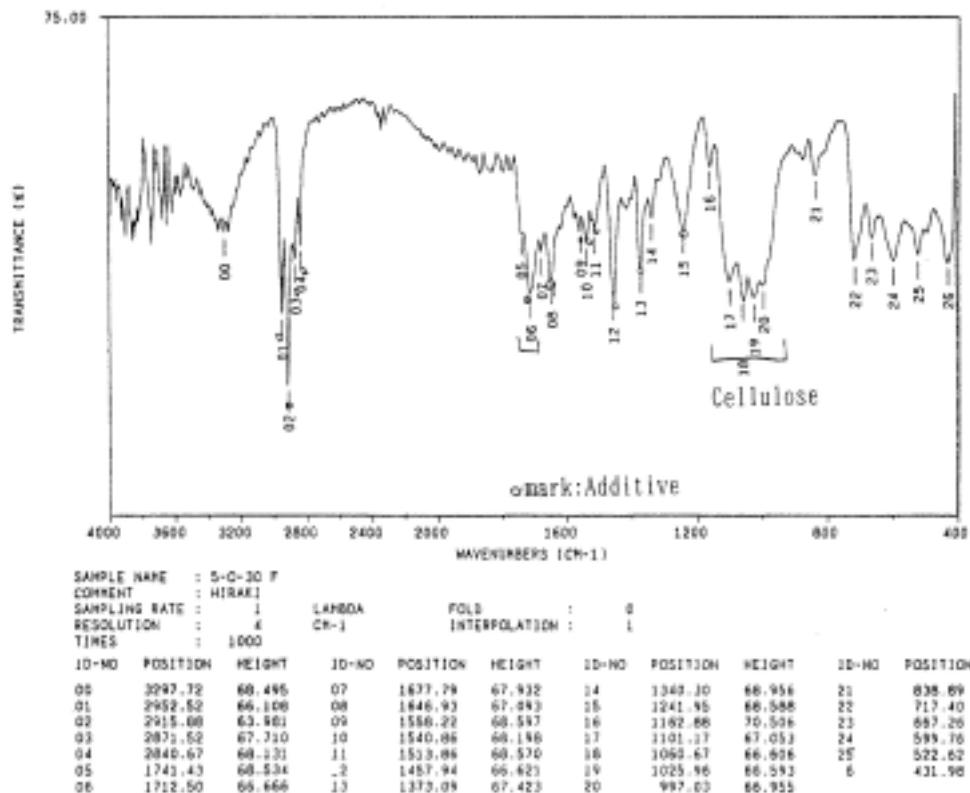


Fig. 2 ATR spectrum of a paper board

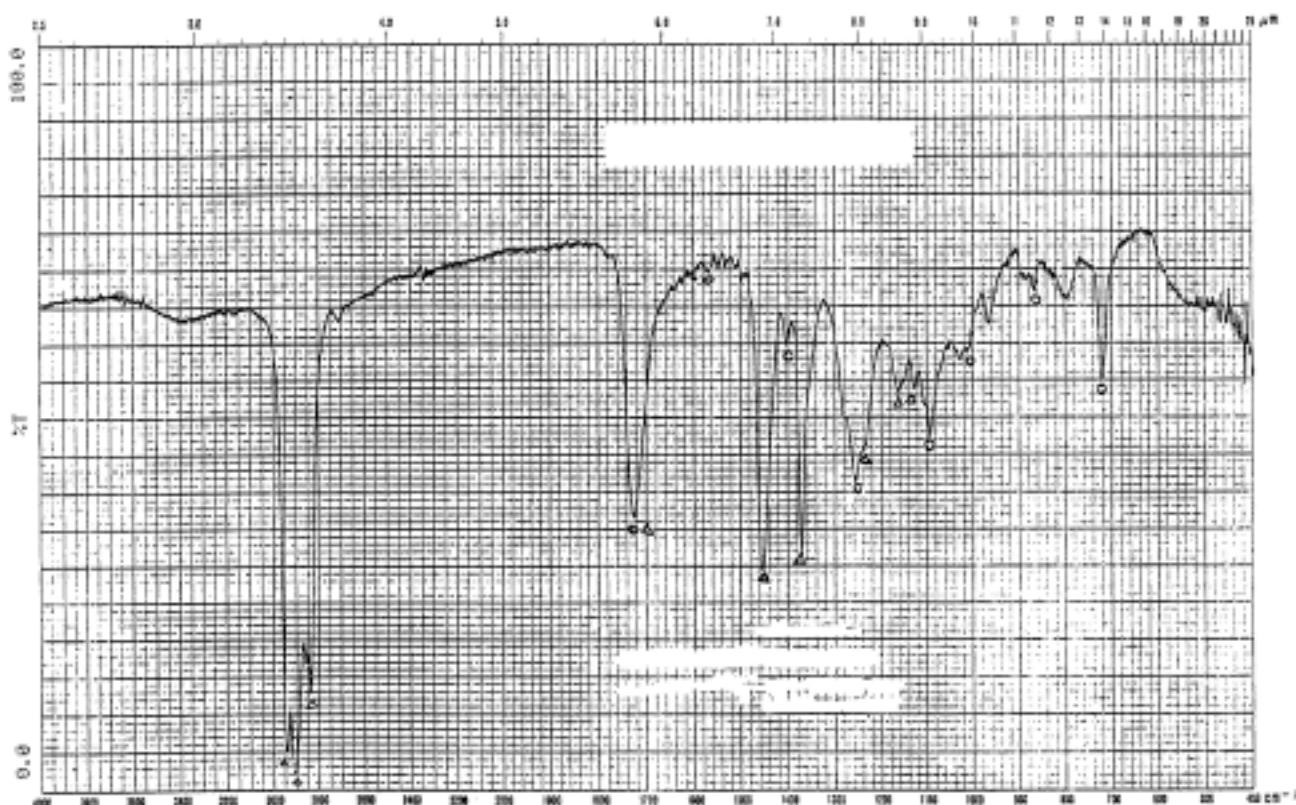


Fig. 3 IR spectrum of chloroform extract from a paper board

mark : Polyester

mark : Rosin ester

3.2 紙製品の表面材質分析への応用

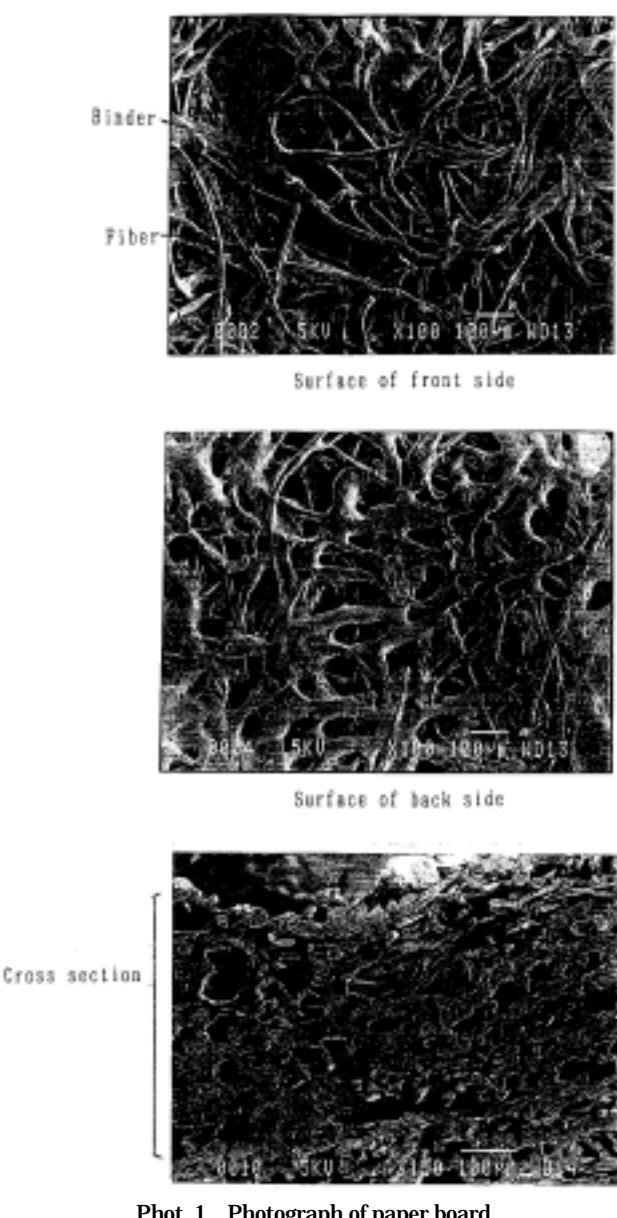
紙製品は、製品の需要に応じて、特定の用途に適するように表面加工や新たな物性を付与するために、片面又は両面を種々の無機物質及びプラスチック等の有機物質を塗布したものあるいはしみ込ませてあるものが多い。紙製品は、基材である紙の表面に各種コーティング剤がコーティングされているか又は内部に染み込ませているか否かにより、関税率表の取扱いが異なっている。

従来、このような表面材質及び表面状態の分析は、光学顕微鏡、電子顕微鏡による表面状態の観察、透過型赤外吸収スペクトル及びX線回折法による物質の確認を行うケースが多いが、塗布される材質の量が非常に少ないために基材である紙のセルロースと分離して検出するのは容易でない。そこで、FT-IR-ATRの測定を試みた。

Fig. 2 は、表面処理した板紙か又は染み込ませた板紙かを確認するために、紙の試料を KRS - 5 に良く密着するように、幅約1cm×長さ2~3cmに切断し、測定した ATR スペクトルである。Fig. 2 に示されるように、セルロース繊維の吸収の他に、アルキル基、カルボニル基、芳香環等の吸収を示すことから異質成分により何らかの加工処理したことが分かる。確認のために、クロロホルムで抽出した抽出物を透過法で測定した赤外吸収スペクトルは、Fig. 3 に示されるように芳香族ポリエスチル及びロジン系化合物の吸収を示し、直接測定して得られた ATR スペクトルとよく対応している。次に、このポリマー成分が表面処理のみあるいは内部までしみ込んでいるかを確認するために、SEM により表面及び断面を観察した。Photo. 1 に示されるように、両面ともセルロース繊維が不規則な方向に配向し、セルロース繊維がポリマー成分で固められている様子が観察される。断面では、繊維が固められた纖維束が観察されることから、ポリマー成分が内部までしみ込んでいることが推定された。

Fig. 4~6 は、いくつかの紙製品の ATR スペクトルを示したものである。(1)の紙は、コピー用紙として用いられている再生紙で、その ATR スペクトルはほぼセルロースによる吸収を示している。(2)の紙は、白色のほぼ平滑な表面で、紙にラテックスを含ませ、耐水性、耐折性、耐摩耗性等の特性を付与したものと説明されているが、ラテックス成分の種類については明らかでない。この紙の ATR スペクトル (Fig. 5) は、紙のセルロースの吸収の他に、エスチル系 C=O, C-O-C 等の明らかな吸収帯が示された。そこで、セルロースの吸収を除くために、(1)の紙のスペクトルを対照とし、(2)の紙のスペクトルとの差スペクトルを測定したが、十分にセルロースの吸収を除くことはできなかった。次に、このポリマー成分を確認するために、クロロホルムで抽出し、抽出物の赤外吸収スペクトル (Fig. 6) を測定した結果、このエスチル系ポリマー成分は、酢酸ビニルーアクリル酸エスチル系共重合体と認められ、主要吸収帯は ATR のものと対応している。(3)は黒色の紙である。白色の紙は、比較的 ATR スペクトルが容易であるが、黒色の紙、特にカーボンブラックや黒色顔料を含む試料はカーボンブラック自

身が赤外線を透過できないので、透過法による測定は困難である。また、ATR 法においても、カーボンブラックを含む試料は、屈折率が KRS - 5 の屈折率に近似することとなるために、反射条件を満足しなくなることから、測定は容易ではないと言われている⁵⁾。しかし、Fig. 7 に示すように、黒色試料のスペクトルも十分な強度を示すスペクトルが得られた。すなわち、ベースであるセルロースの吸収の他に、エスチル系化合物の吸収を示し、アクリル酸エスチルがコーティングまたは、含浸されていることが推定される。このポリマー成分は、アクリレート系ポリマーであることが判明した (Fig. 8)。次に、ポリマー成分が表面加工処理のみか、しみ込ませたものかを SEM により観察した。Photo. 2 に示されるように、表面組織は、セルロースの纖維と纖維との間にはポリマー成分が含浸されており、断面の組織からはポリマー成分が内部までしみ込んでいる様子が観察される。



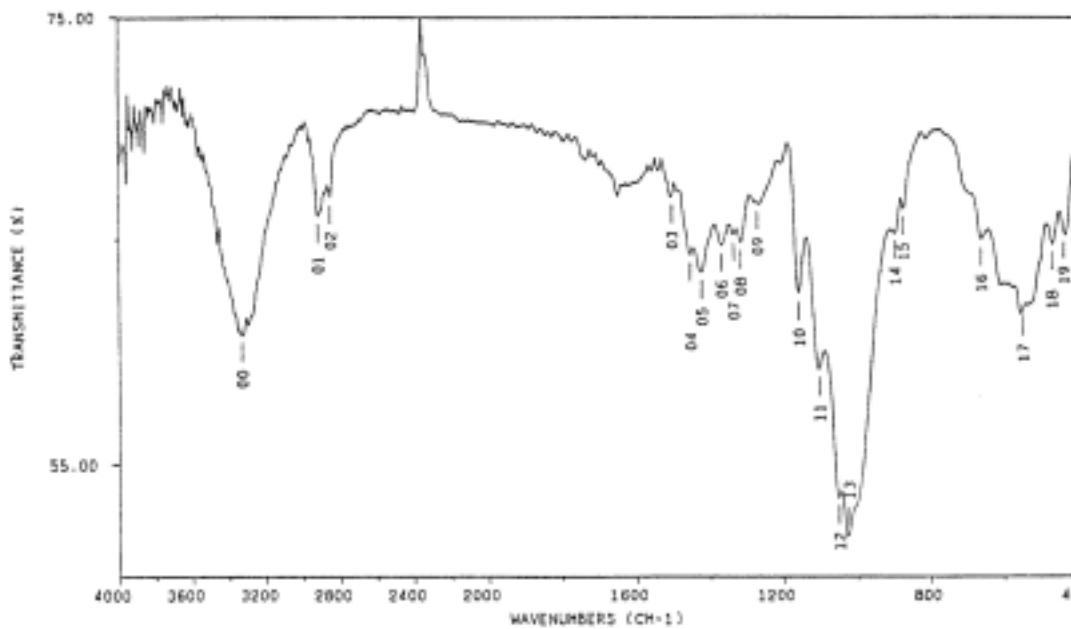


Fig. 4 ATR spectrum of a copy paper (1)

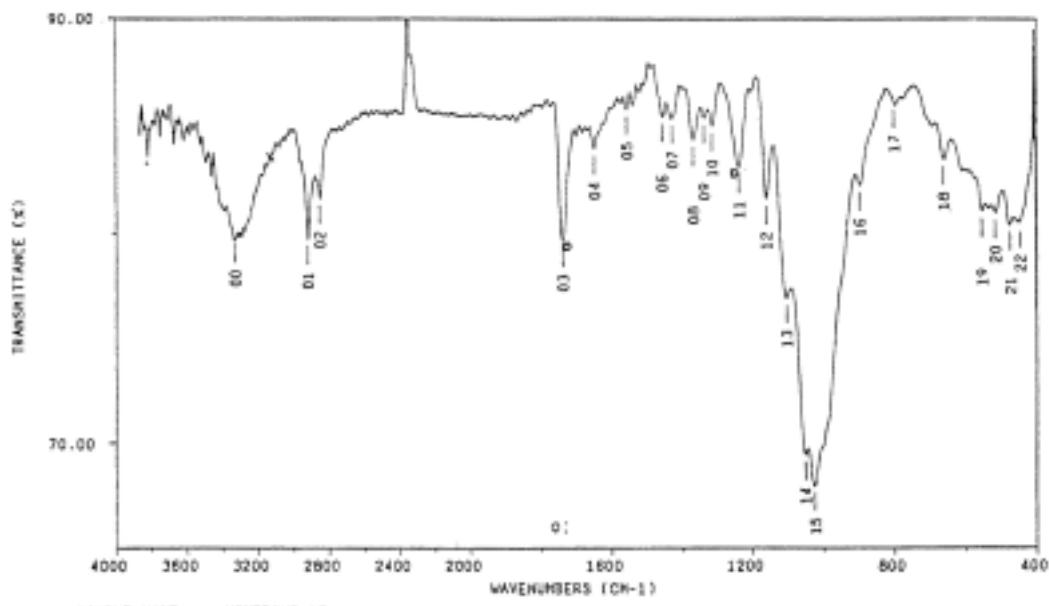


Fig. 5 ATR spectrum of paper coated (or impregnated) with polymers (2)

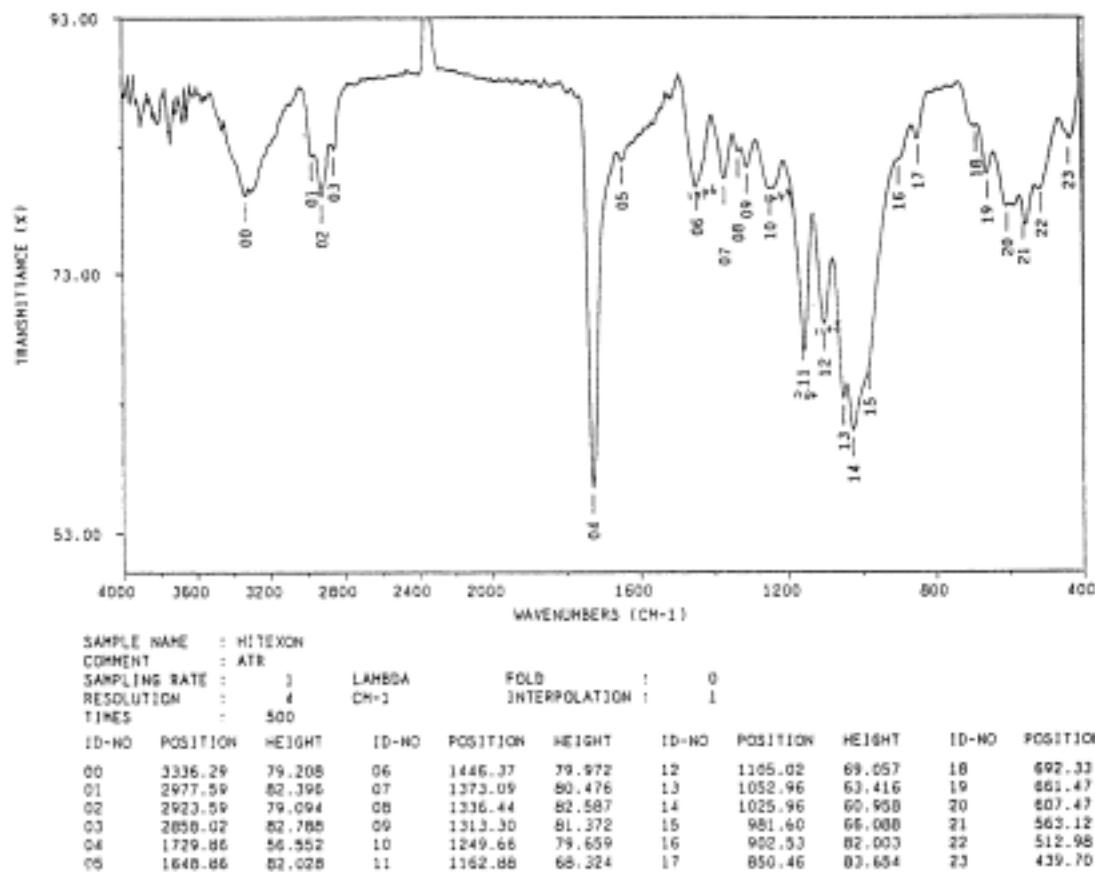


Fig. 6 IR spectrum of chloroform extract, from paper coated (or impregnated) with polymers

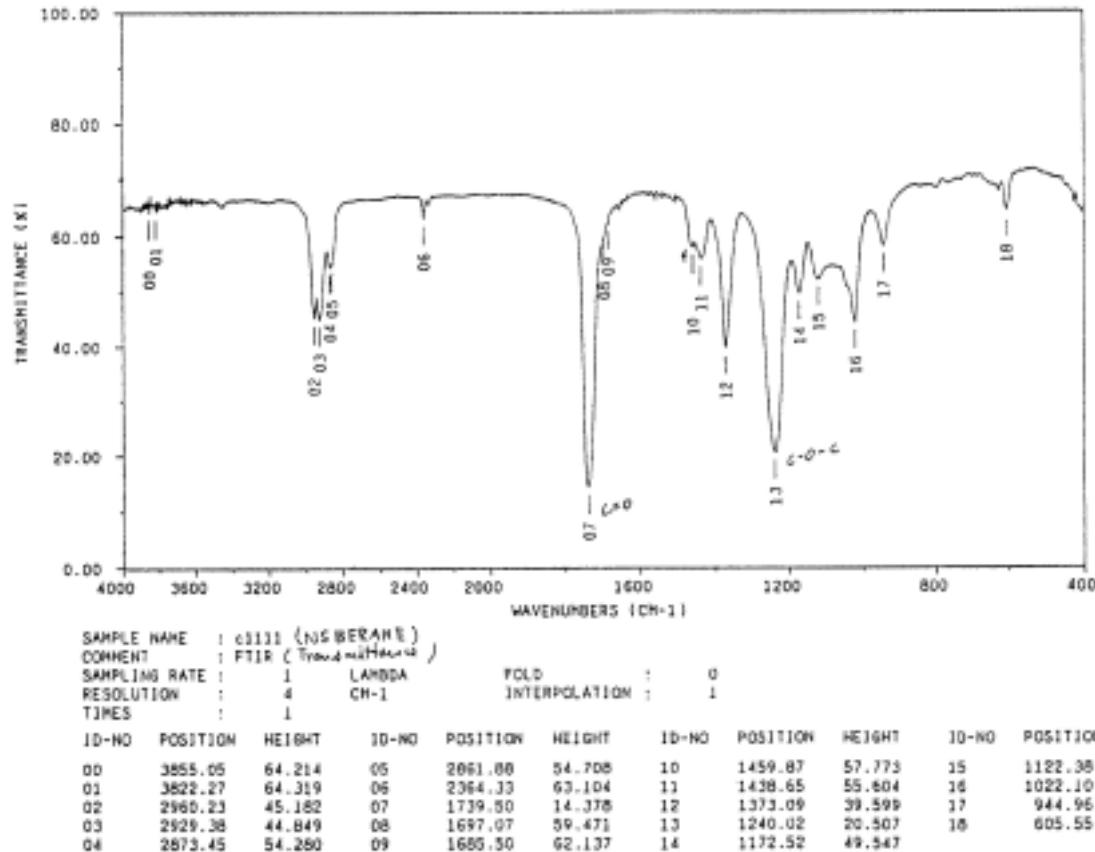


Fig. 7 ATR spectrum of paper coated (or impregnated) with polymers (3)

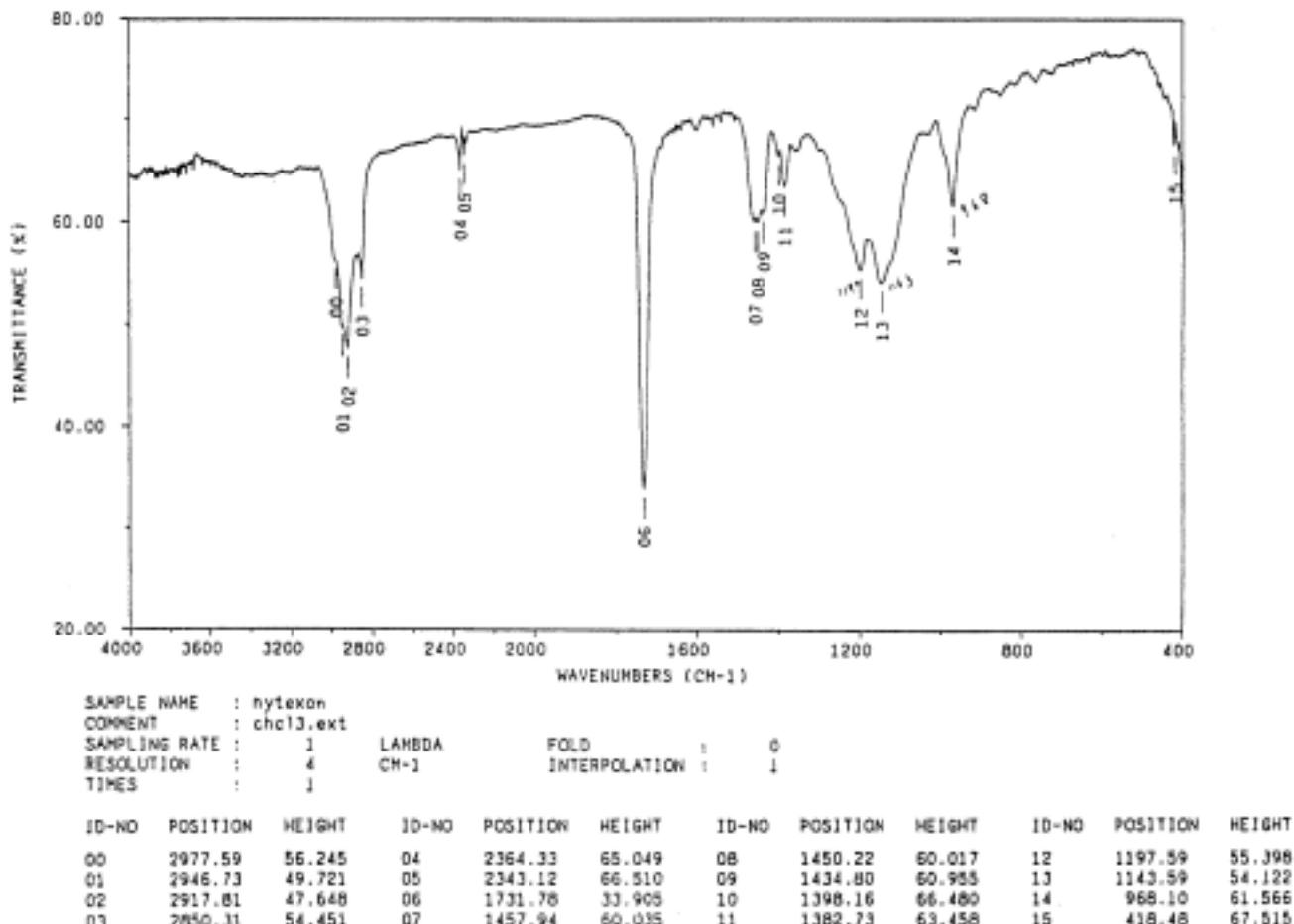


Fig. 8 IR spectrum of chloroform extract from paper coated (or impregnated) with polymers

3.3 繊維の材質、固着剤成分分析への応用

繊維生地の材質を通常の透過法で測定する場合は、KBr 錠剤が一般的に用いられるが、透過率の高い錠剤を作成するのは容易でない。そこで、ATR 法で直接材質分析を試みた。Fig. 9及び10は、グローブの一部を切断した繊維の表面及び裏面の組織を直接測定した ATR スペクトルである。Fig. 9及び10から分かるように、表面及び裏面の材質は、いずれも、NH 伸縮振動、アミド₁、アミド₂、アミド バンド等の吸収を示し、6.6ナイロンに類似した吸収を主体としているが、そのほかに、1,720cm⁻¹にも弱い吸収が見られる。そこで、組織の表面及び断面を SEM で観察した (Photo. 3)。両面の表面組織は、いずれも繊維が無秩序且つ複雑に絡み合っており、繊維と繊維が結合剤で接合した様子が観察される。また、断面組織では繊維の束が不規則に配向し、繊維が結合剤により囲まれた部分や接合されている様子が観察される。ポリアミド繊維は、比較的濃厚な塩酸に溶解するので、20% 塩酸溶液で処理して繊維分を可溶化して除き、残渣(不溶分)を測定したところ、約18%であった。残渣の赤外吸収スペクトル (Fig. 11) は、ポリウレタン系物質の吸収を示した。従って、ATR スペクト

ルで観測される1,720cm⁻¹の弱い吸収は、ポリウレタンのウレタン結合 - NH - COO の C=O によることが判明した。すなわち、この試料は、ナイロン製繊維をポリウレタン系結合剤で接合した不織布と考えられた。

3.4 皮革製品の材質分析への応用

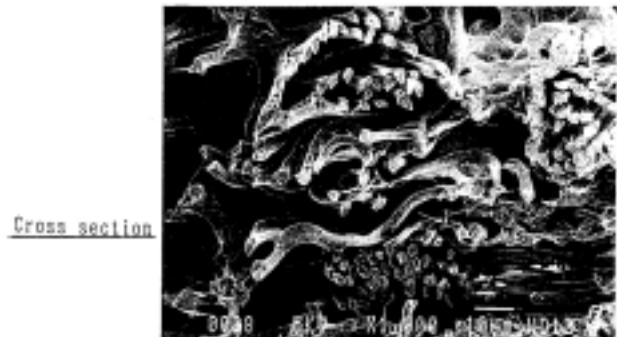
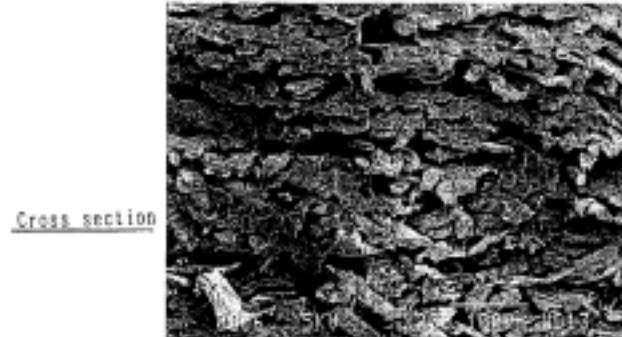
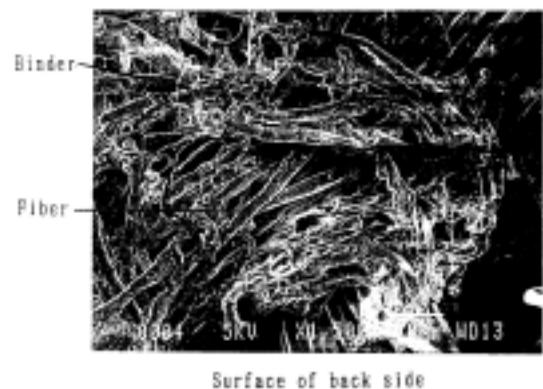
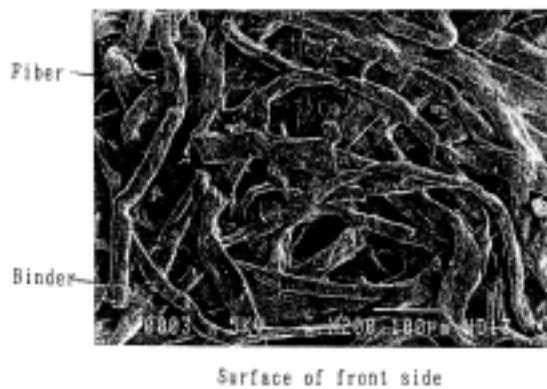
前述したように、ATR スペクトルは、粉末化しにくい試料の直接測定が容易であることを特長とする。ハンドバック等は、外面の材質により関税率表の取扱いが異なるので、外面の材質が皮革か合成プラスチック等の他の材質かの同定が必要となる。そこで、一例としてハンドバックの材質分析に本法を応用した。

この試料は、ハンドバックの一部を切断したもので、厚さ1mmのシートの小片である。外面は赤褐色を帯びた特徴的な模様を呈し、裏面は灰色の繊維が固められスエード様になっている。断面を実体顕微鏡で観察すると、赤褐色の極く薄い表皮の下に天然皮革に類似した断面組織を有し、裏面はスエード様になっているのが観察された。外面の全反射吸収スペクトル (Fig. 12) は、アルキル基の吸収の他に、1650, 1280, 1080, 835cm⁻¹等に強い吸収を示す。これらの強い吸収は、ウレタ

ン系物質の吸収に類似する。クロロホルムに浸すと、試料から赤褐色を帯びたものが脱色されるので、外面の物質は、ウレタン樹脂系塗料と考えられる。クロロホルムに浸漬脱色後の外面のシートの ATR スペクトル (Fig. 13) は、蛋白質の吸収が明瞭に観察される。裏面の ATR スペクトル (Fig. 14) は、蛋白質の吸収を示すことから、革と考えられる。これらのことから、この試料は、外面をウレタン樹脂系塗料でコーティングした皮革製品と認められた。

3.5 漆成分の検出への応用

漆は、基材に光沢を与え、商品価値を高めるために塗布されているが、膜厚は常に薄く、直接検出するのは容易でない。そこで、直接 ATR 法で測定することを試みた。Fig. 15 は、漆塗り家具が否かを確認するために、一部をカットし直接 ATR を測定したものである。Fig. 15 から分かるように、アルコール性 OH 基、長鎖アルキル基、エステル基、フェノール性 C - O - C、アルコール性 C - O - C の吸収の他に、 985cm^{-1} に吸收



Phot. 2 Photograph of paper coated (or impregnated) with polymers

Phot. 3 Photograph of material of glove

を示す。これらの吸収帯は荏(えごま)油に類似していることから荏油を含む漆を塗布したものと推定された。なお、この赤

外吸収スペクトルは、この物品をアセトンで拭き取ったものでも同様な吸収を示し、剥離されないことから塗料ではなく漆と

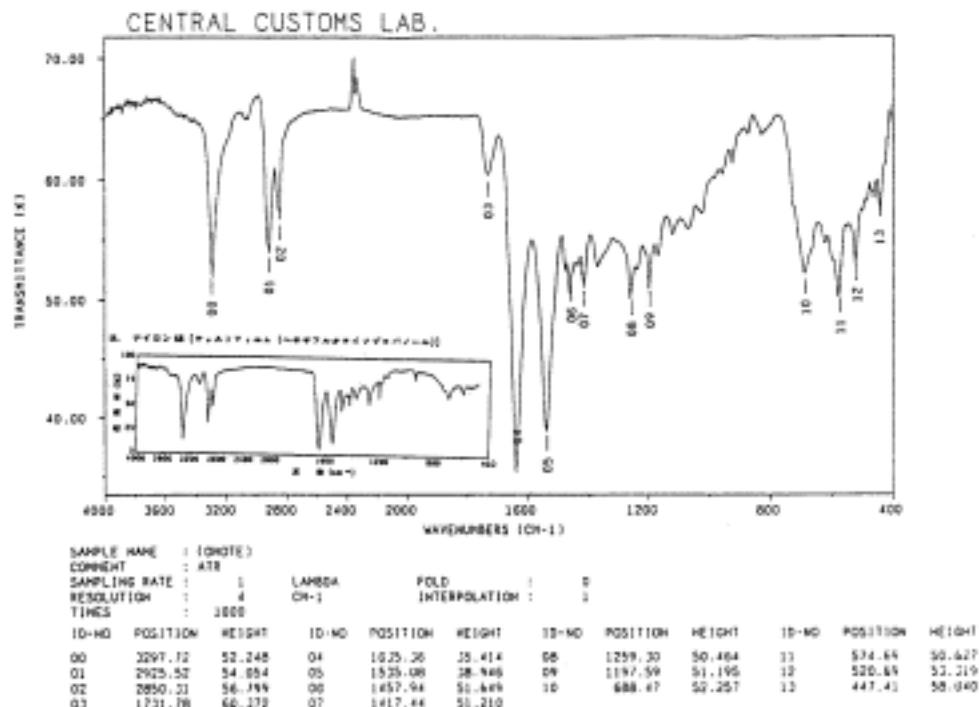


Fig. 9 ATR spectrum of material of glove (outside)

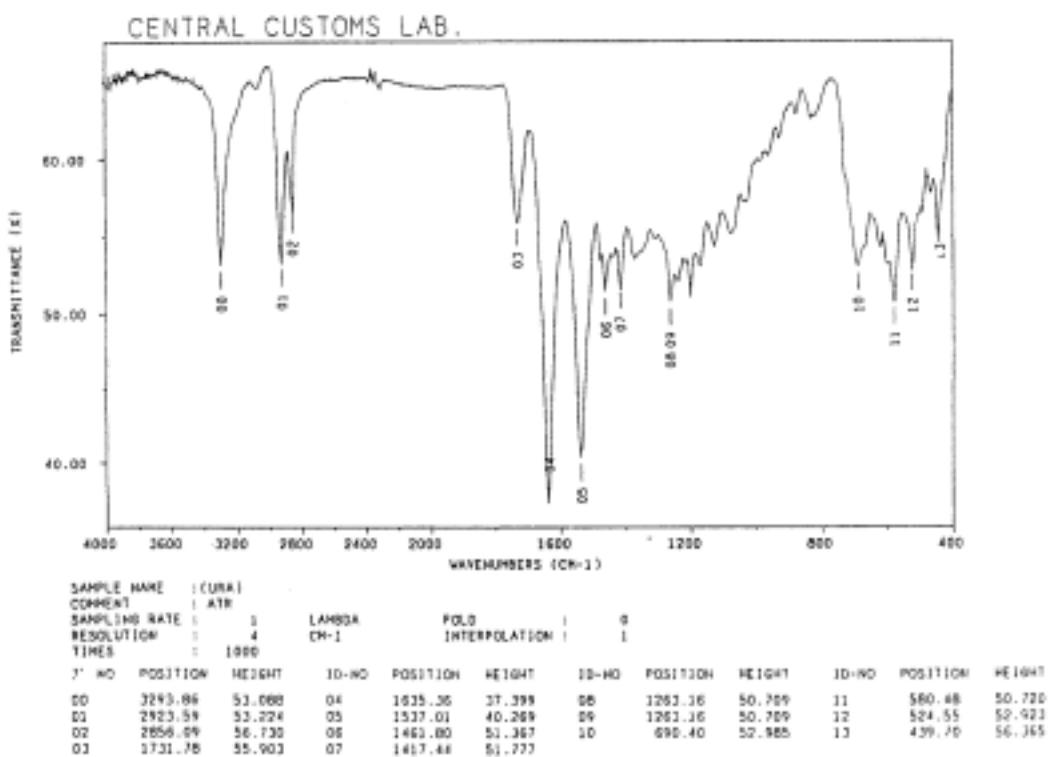


Fig. 10 ATR spectrum of material of glove (another outside)

考えられた。Photo. 4は、この木板の断面を電子顕微鏡写真により観察したものである。断面の表面より約2~3ミクロンの厚みの漆と考えられる層が観察される。通常、ATR 深さ方

向の情報は、波長程度即ち、数ミクロンから数十ミクロンと言われており、漆膜面がスペクトルに反映されたことを示すものである。

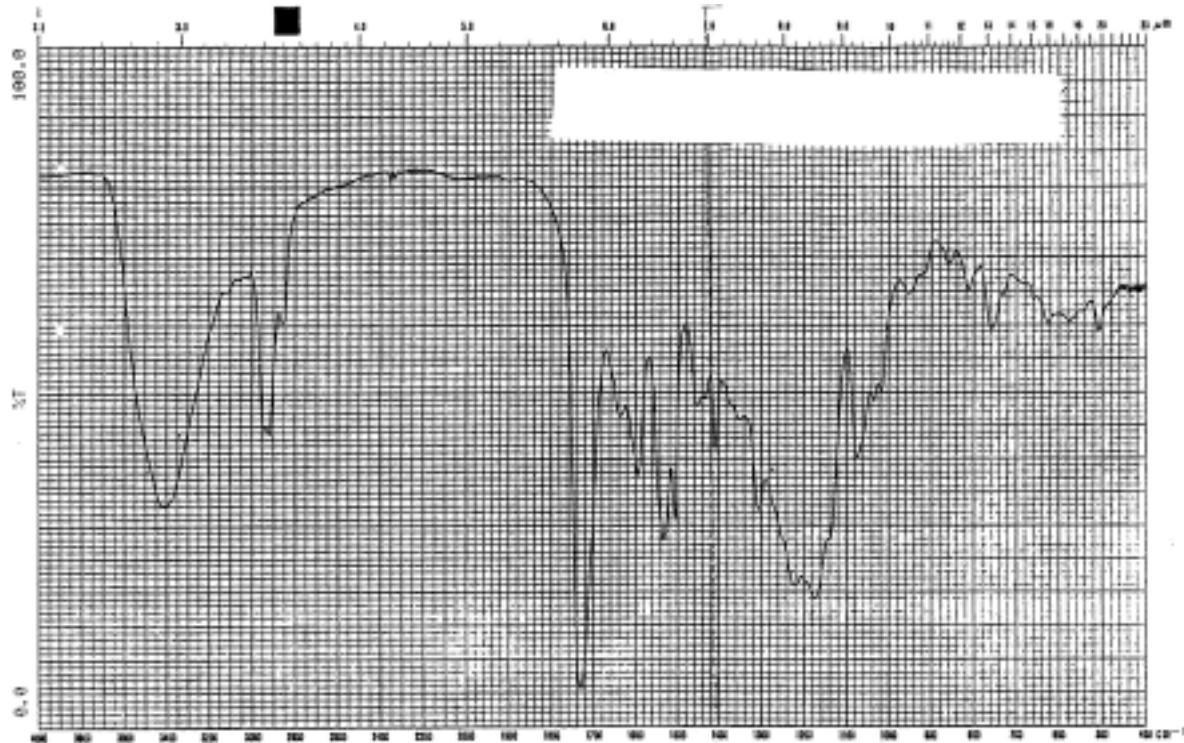


Fig. 11 IR spectrum of chloroform extract from material of glove (outside)

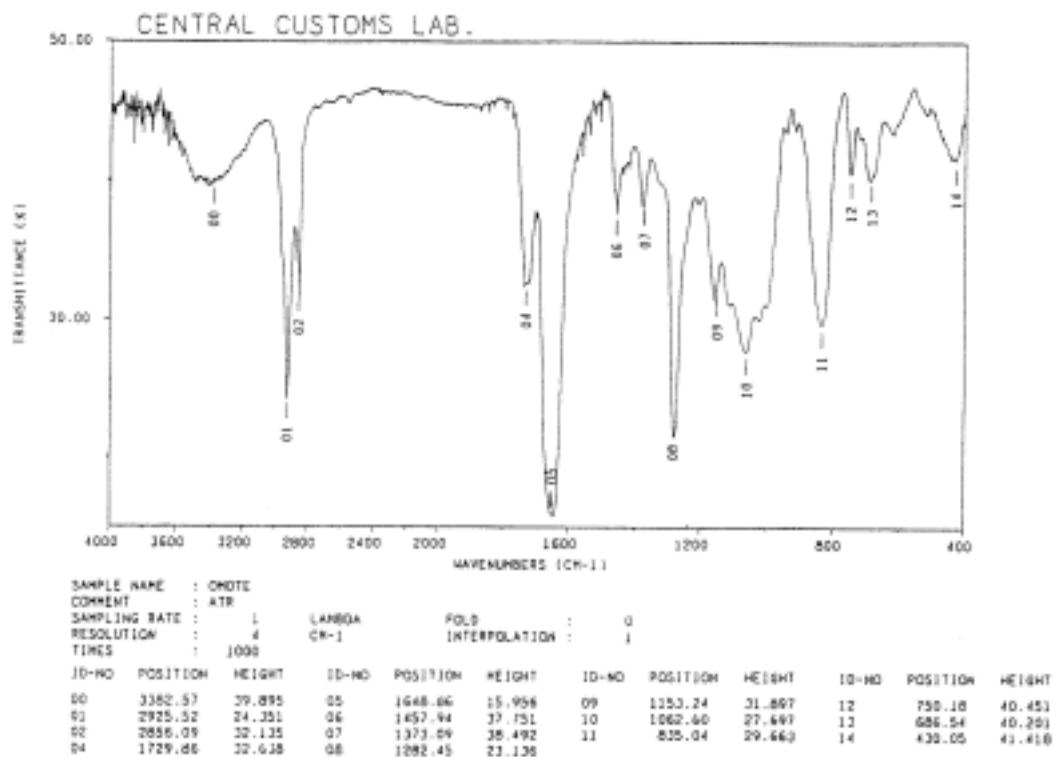


Fig. 12 ATR spectrum of hand bags (outside surface)

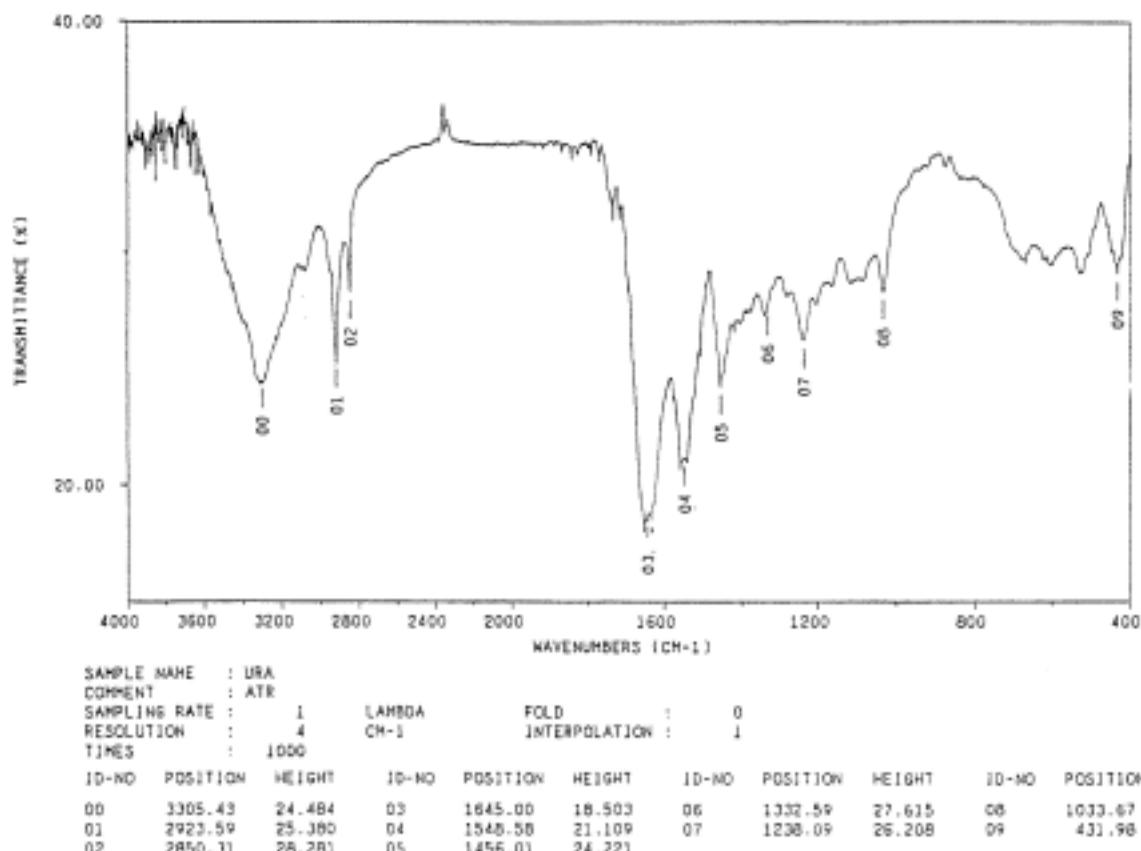


Fig. 13 ATR spectrum of hand bags (outsid surface treated with acetone for remove paint)

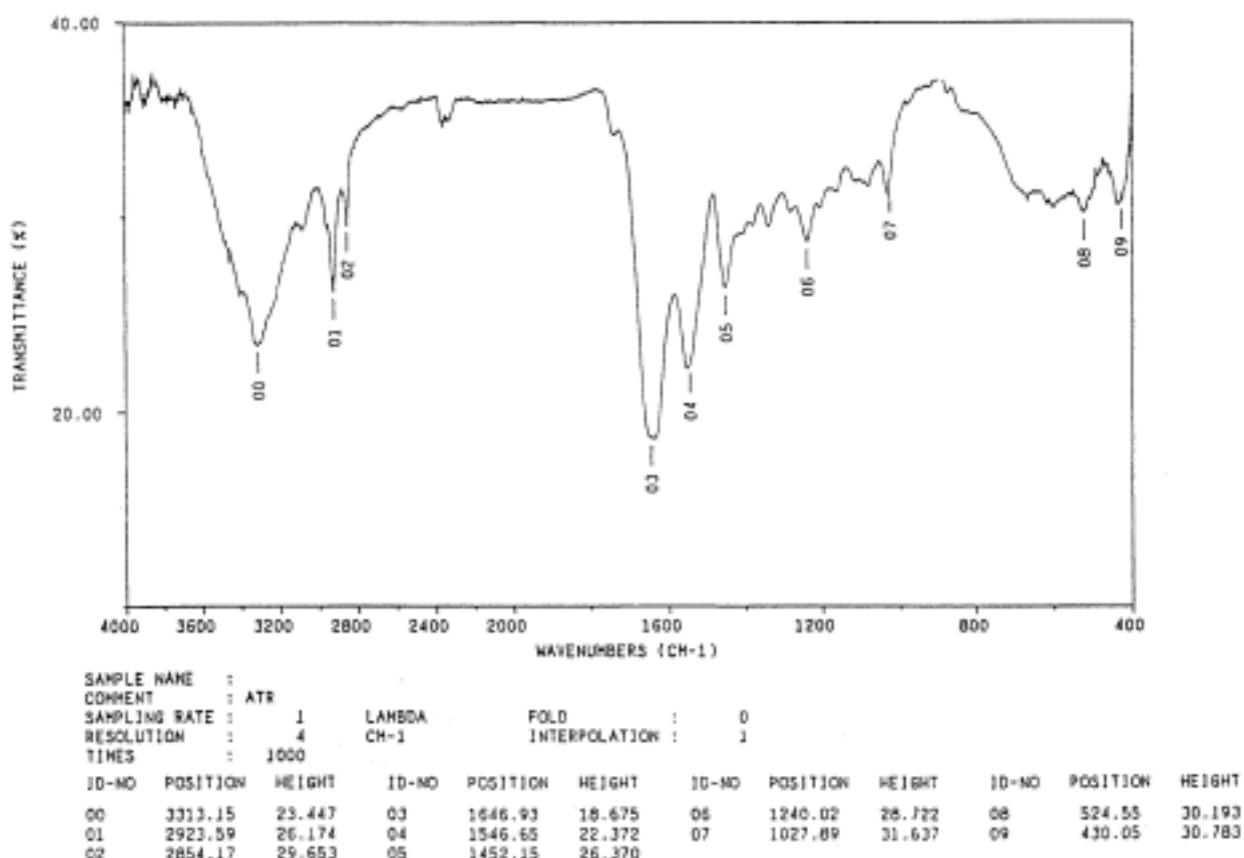


Fig. 14 IR spectrum of hand bags (another outer surface)

4 要 約

KBr 錠剤を作成しにくい試料、黒色顔料を含む試料並びに非破壊しにくい試料等の材質や基材の表面に存在する物質を直接赤外スペクトルを測定するために、FT - IR - ATR 法を適用

し、また、組織状態を SEM により観察した。ATR 法はこれらの物質の分析並びに表面コーティングの有無の確認に有用であり、SEM による組織状態の観察結果を併用すればより確実な結果が得られることが分かった。

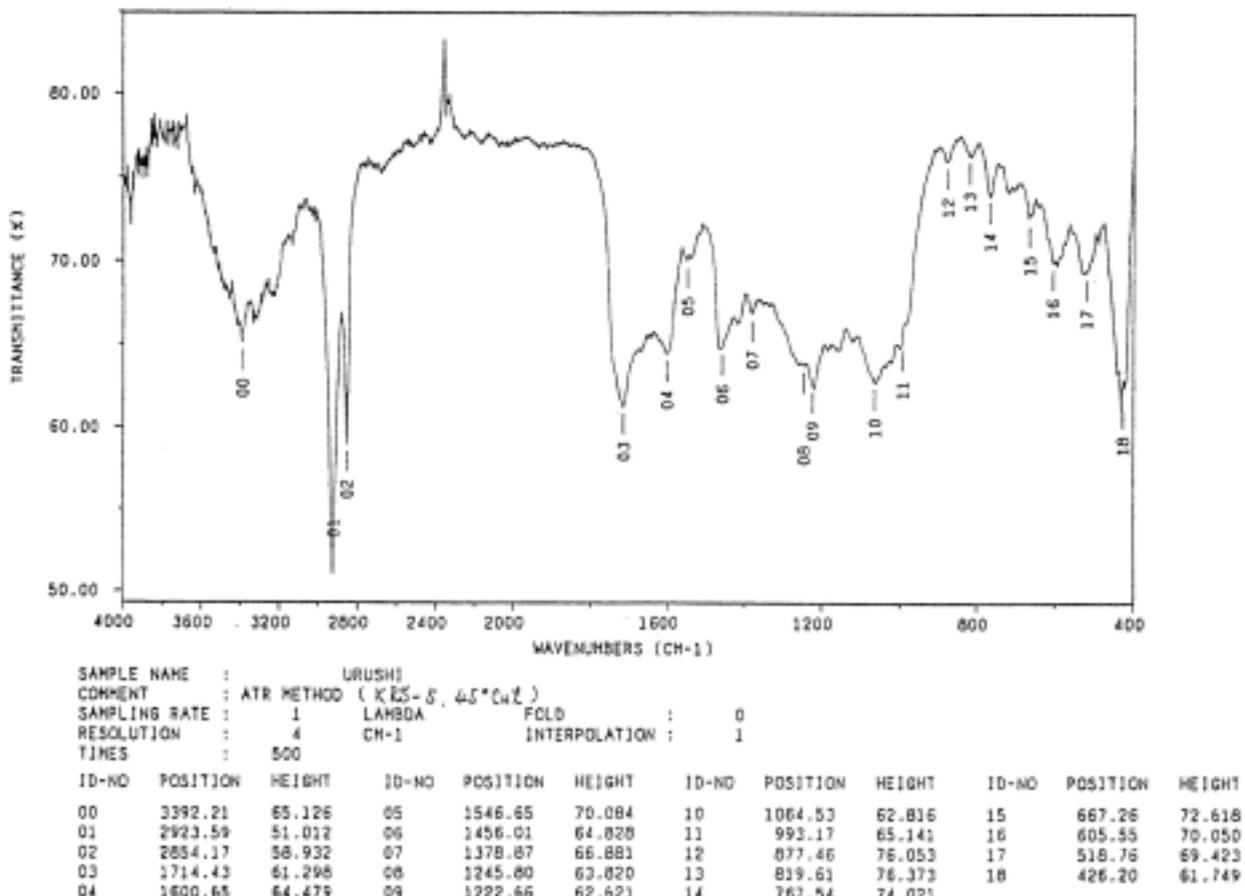
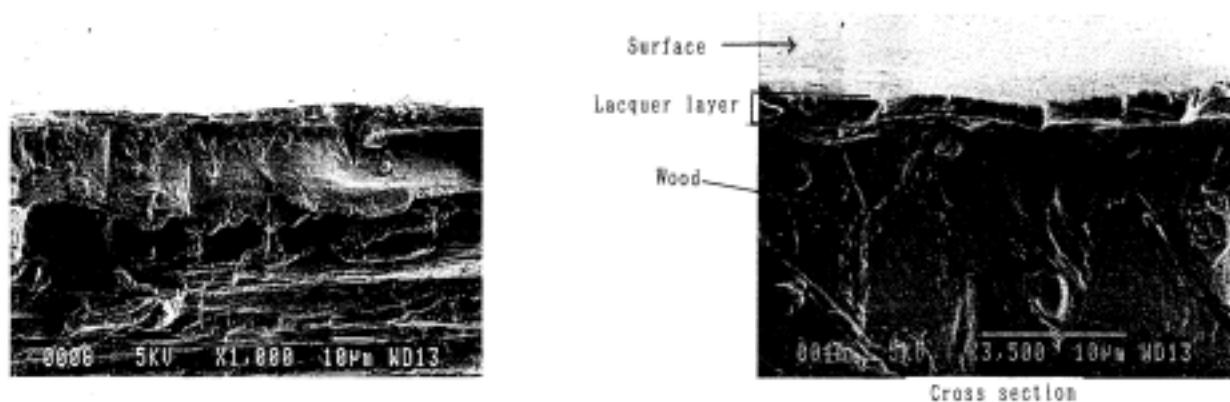


Fig. 15 ATR spectrum of lacquer coated on wood products



Phot. 4 Photograph of lacquer coated on wood products

文 献

- 1) 二瓶好正 : 分光研究 , 1 , 41 (1982)
- 2) 張紀久夫 : 分光研究 , 2 , 121 (1982)
- 3) 末高 治 : 分光研究 , 3 , 197 (1982)
- 4) 田中誠之 , 川端欣五 , 二瓶好正 , 鎌田 仁 : 工業化学雑誌66, 1571 (1963)
- 5) 実例を中心とした赤外吸収スペクトル法 - 基礎と応用 - 田中誠之 , 大場琢磨 , 戸田昭三 p354 (広川書店)
- 6) 田中誠之 , 大野幸雄 : 分析化学14, 506 (1965)
- 7) 田中誠之 , 寺前紀夫 : 「赤外・ラマン・振動(I)基礎さと最近の進歩 P. 1 [フーリエ変換赤外分光法の基礎] , 坪井正道 , 田中誠之 , 田隅三生編集 , 化学の領域 , 増刊139号 (1988)
- 8) 松井とも子 : 学位論文「振動スペクトル法による固体表面解析法に関する研究」
- 9) 達家清明 : 関税中央分析所報 , 9 , 1 (1969)