

ラマン分光による紫外線硬化樹脂の硬化反応評価

1. はじめに

分子の構造や反応状態を評価する手法として、分子振動スペクトル分析は非常に有効です。代表的な手法に、赤外分光法とラマン分光法があります。赤外分光法は、極性変化を伴う振動に対して高感度であり、官能基の同定に広く用いられています。一方、ラマン分光法は対称性の高い振動を高感度に検出できるため、赤外分光法では検出困難な情報を補完することが可能です。また、ラマン分光法は照射するレーザー光を $1\mu\text{m}$ 程度まで絞ることができ、共焦点光学系を用いることで、試料が透明であれば内部の情報を高い空間分解能で測定することが可能です。

本稿では、紫外線硬化樹脂の硬化反応をラマン分光法によって評価した事例を紹介します。

2. 紫外線硬化樹脂とその硬化機構

紫外線硬化樹脂は、光開始剤を含むモノマーやオリゴマーが紫外線照射によってラジカル反応を起こし、短時間で架橋構造を形成することで硬化する材料です。塗料、接着剤、印刷インキ、電子材料など多岐にわたる分野で利用されています。図1に硬化前後の紫外線硬化樹脂のラマン分光スペクトルを示します。硬化後のスペクトルは、ラジカル重合が進行したことで 1640cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に由来するピーク強度が減少していることがわかります。このピーク強度を硬化反応により強度が変化しない 1000cm^{-1} のピークで規格化し、硬化前と比較することで $\text{C}=\text{C}$ の残存率を計算し、硬化反応の進行度を定量的に評価することができます。

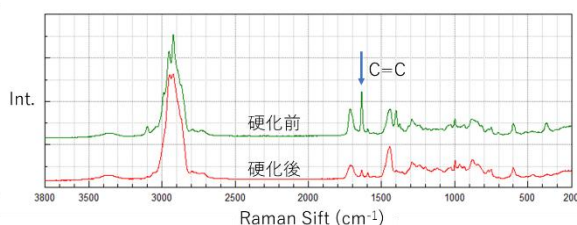


図1 硬化前後のラマンスペクトル

3. ラマン分光による深さ方向分析

紫外線硬化樹脂をスライドガラスに塗布し、

大気中と窒素雰囲気中でそれぞれ紫外線照射により硬化させた試料をラマン分光にて深さ方向分析を行いました。大気中で硬化させた試料のスペクトルを図2に示します。 $45\mu\text{m}$ より深い位置はスライドガラスのスペクトルとなっています。 1640cm^{-1} のピーク強度が表面近傍で高くなっていることがわかります。図3は $\text{C}=\text{C}$ 結合の残存率を表面から深さ方向にプロットした図です。大気中で硬化させた試料は表面から $10\mu\text{m}$ 程度まで硬化反応が十分ではなく、試料の表面にはネバつきがありました。これは、表面近傍で生成したラジカルが酸素と反応してしまい、重合反応が十分に進行しない酸素阻害と呼ばれる現象が起こったためです。一方、窒素雰囲気中で硬化した試料は表面から内部まで均一に硬化反応が進んでいることがわかります。

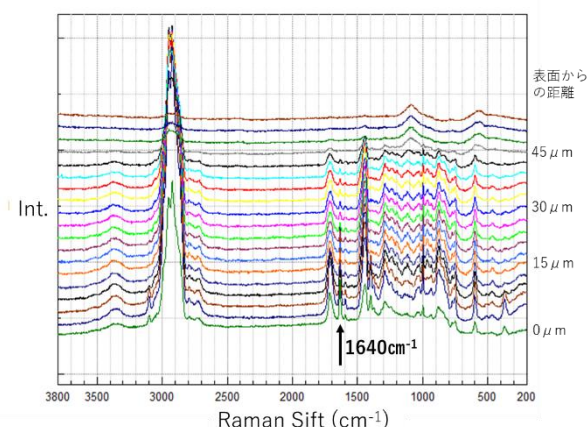


図2 ラマン分光による深さ方向分析

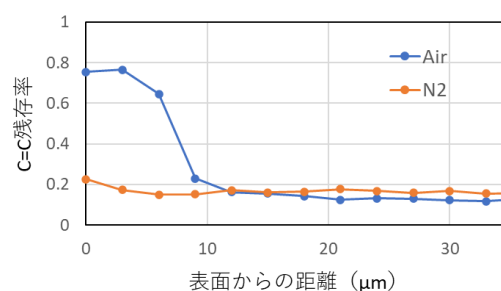


図3 各雰囲気での $\text{C}=\text{C}$ 残存率

4. おわりに

技術支援部では各種材料のラマン分光分析、赤外分光分析の測定を行っております。ご興味がある方は技術支援部までご相談ください。

技術支援部 計測分析室 濱口裕昭 (0561-76-8315)

研究テーマ： ラマン分光による構造評価

担当分野： 分光分析、元素分析