

反応追跡シリーズ(1) ～リアルタイム FT-IR 法による光架橋反応追跡～

キーワード：リアルタイム FT-IR、UV 光、光架橋、反応追跡

はじめに

光架橋(あるいは光重合)反応は、熱架橋に比べて反応が迅速に進行し短時間で完結することから、ハードコート塗膜やフォトレジスト剤、接着剤などの効率的な硬化プロセスとして工業的に広く利用されています。一般的な光架橋性材料としては、多官能アクリレートやメタクリレート化合物などが用いられていますが、得られた硬化材料の硬さや表面粘着性などの諸特性は、これらの官能基の光反応効率に大きく左右されることが知られています。それゆえ、光架橋反応の反応速度(=ある時間内に光反応によって架橋性官能基がどれぐらい消費されたか)の算出法あるいは架橋反応の時間発展を追跡する手法は、より優れた光硬化性材料を開発していく上で欠かせない評価技術です。

このような光架橋反応の時間発展を追跡する手法として、当研究所森之宮センターでは光反応性の塗膜にUV光を照射しながら時々刻々と変化する塗膜の赤外吸収分光を計測する、「リアルタイム FT-IR 測定」を行ってきました。本稿では以下に本測定の概要と実施例を紹介します。

原理と装置構成

FT-IR とは「フーリエ変換赤外分光」の略であり、分光分析法の一つです。赤外分光(IR)では、材料に含まれる化合物の化学結合の振動に関する情報が得られます。上記のアクリレート化合物を例に挙げると、UV光を照射して図1に示す光重合反応を進行させた場合、カルボニル基の量は光照射によって変化しないのに対し、炭素2重結合の量(およびIR吸光度)は光架橋反応に伴い減少することになります。本測定では、IRスペクトルを時々刻々と細かい時間間隔で取得することで、C=C 結合の減少割合からアクリレートやメタクリレート化合物等の光反応の度合いを見積もることができます。

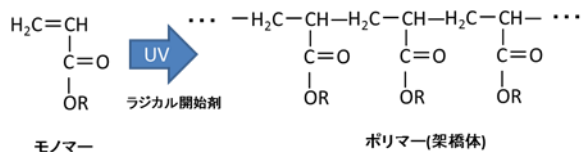


図1. アクリレート化合物の光重合反応

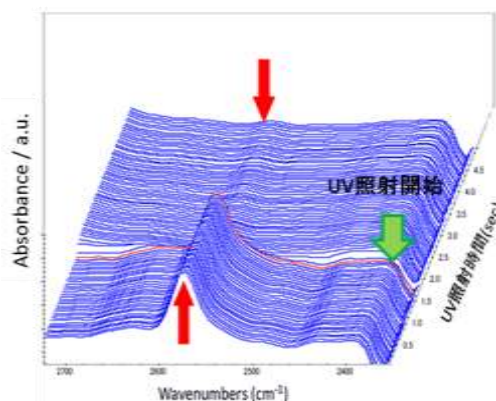
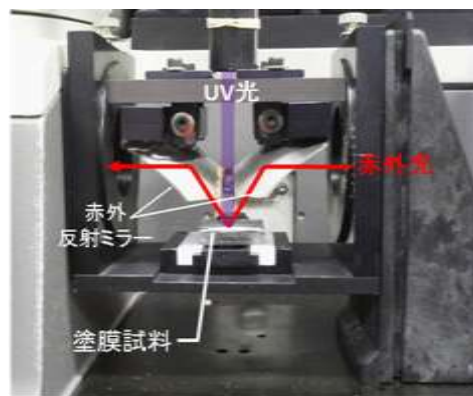


図2. 測定アタッチメントの外観と得られるスペクトルシリーズの例

表1.測定パラメーター

| | |
|----------|--|
| 測定インターバル | 最小0.1 s |
| 測定時間 | 任意* |
| 推奨波数分解能 | 8 cm ⁻¹ |
| 検出器 | MCT(液体窒素冷却) (600-4000cm ⁻¹) |
| UV照射装置 | スポットキュア (SP-9, USHIO製) 照射距離: 6 cm |

*標準60-180秒、長時間の測定は要相談

本測定の装置構成は図2の通りです。既存のFT-IR 装置に専用の反射測定用アタッチメントとUV照射装置を付けることで測定が可能となります。

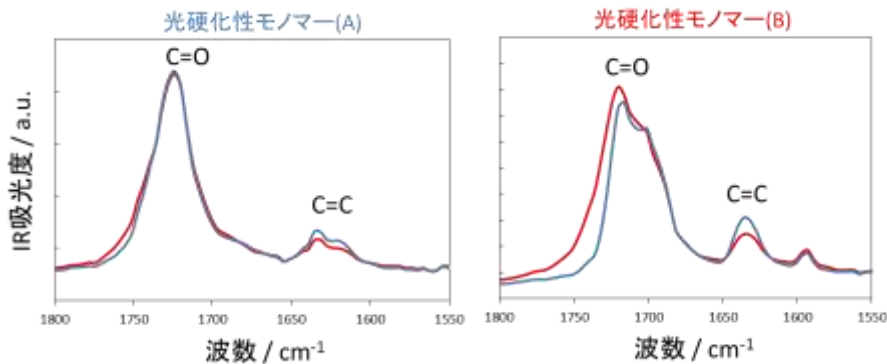


図3. 光硬化性モノマー(A)および(B)のIRスペクトル
(青:UV照射前, 赤:UV照射100秒後)

表1に標準的な分析パラメーター・測定条件を示しました。測定のインターバル時間は最小で0.1秒であり、この時間スライスでIRスペクトルを取得できます。つまり、一次情報としては、図2下段のような3次元プロット(X軸:波数(cm^{-1}), Y軸:時間(s), Z軸:IR吸光度)が得られます。これを注目するピークに対してそのピーク強度(Z軸)と時間(Y軸)をプロットすることで反応の時間推移を調べることができます。

測定例

ここでは、(メタ)アクリレート系光架橋剤の測定例を示します。図3は2種類の光硬化性モノマー(A)、(B)のUV照射前と照射後100秒後におけるIRスペクトルです。アクリレート内のカルボニル基(C=O)と炭素2重結合(C=C)の伸縮振動に由来するIR吸収ピークが各々1730と1640 cm^{-1} 付近に特徴的に現れます。どちらのモノマーもUV照射後にC=C結合に由来する1640 cm^{-1} 付近のピークが減少しているのがわかります。光照射前後のスペクトル比較であれば、通常のFT-IRでも測定可能ですが、本測定はこのC=C結合の減少過程、すなわち光架橋反応の時間発展を知ることができます。それを示したのが図4のグラフです。この図は、C=C結合に由来する1640 cm^{-1} のピーク強度を時間に対してプロットしたものです。この図からは、モノマー(B)はモノマー(A)に対して光照射初期にピーク強度が大きく減衰していることがわかります。このことは、モノマー(B)が光照射初期に素早く消費されていること、すなわち、モノマー(B)の光重合反応が(A)に比べて速やかに進行していることを示しています。また、モノマー(B)は照射後60秒程度で反応が落ち着いてきていますが、モノマー(A)は100秒後でもピークの減少が続いている様子も窺えます。さらに、反応率もモノマー(B)の方が高いことがわかります。

これらのことから、モノマー(A)よりもモノマー(B)の方が、硬化反応が高速かつ高効率で進行し、光硬化剤としてより優れているという判断が下せます。

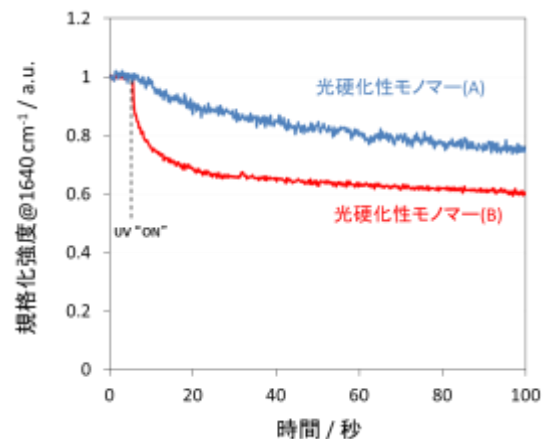


図4. C=C結合の伸縮振動IRピーク強度(@1640 cm^{-1})の時間変化(5秒後にUV照射を開始しUV照射前のピーク強度を1としている)

最後に

光架橋体は(メタ)アクリレート化合物の光重合反応以外にもビニル(C=C)基とメルカプト(SH)基の付加反応であるチオール・エン反応によっても作製することができます。この場合もC=CとSH由来のIRピークの減少過程を追うことで反応のモニターが可能です。また、将来的に本測定を加熱ステージと組み合わせることで熱硬化反応のリアルタイム分析も実現できるよう検討を行っています。

光化学反応のモニタリング法としての本測定は、光を用いる機能性材料の開発において強力な分析ツールとなります。本測定をご希望の方は一度ご相談ください。