



ORIST

## 反応追跡シリーズ(4) リアルタイム FT-IR 法による光・熱架橋反応追跡

キーワード：リアルタイム FT-IR、光硬化反応、熱硬化反応、反応追跡

### はじめに

光あるいは熱を利用した架橋(硬化)反応は、ハードコート膜や接着剤・封止剤の硬化過程、3Dプリンタ造形などに広く利用されており、このような硬化材料としてはアクリル樹脂やエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂などがあります。これらの架橋反応の反応効率(反応速度や転化率)は硬化材料の機械特性をはじめとする諸物性に影響を与えるため、製品の品質保証や高スループット化の観点からも非常に重要な知見です。硬化反応過程の評価手法としては、ゲル化点測定などに代表されるレオロジー測定や反応熱の収支を評価する示差走査熱量分析(DSC)などが知られていますが、光架橋反応と熱架橋反応の双方に対応できる分析装置は一般的ではないため、より簡便かつアクセスが容易な定量手法が求められています。そこで、大阪産業技術研究所では赤外分光法と光照射および加熱ユニットを組み合わせた反応評価装置を導入しましたのでご紹介します。

### フーリエ変換型赤外分光とは

フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 法とは分子がその官能基に応じた特定のエネルギーの赤外線を吸収する現象を利用した分析法です。この手法では、化合物がどのエネルギー(あるいは波数、単位は  $\text{cm}^{-1}$ ) の赤外線を吸収したかを計測することで化合物内の官能基を推定することができます。例えば、アクリル樹脂の硬化

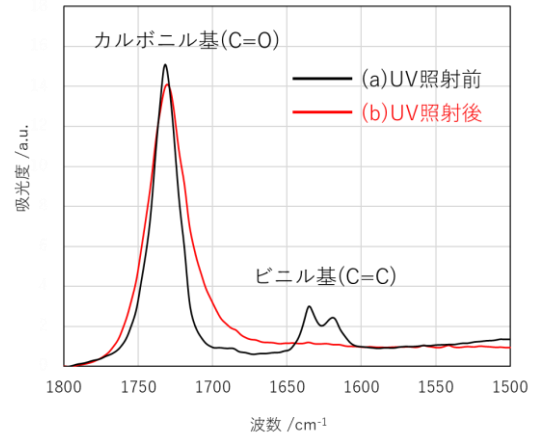


図1 アクリレートモノマーの UV 照射前後の FT-IR スペクトル

前の前駆体(いわゆるアクリレートモノマー)は、一般的にカルボニル基( $\text{C}=\text{O}$ )とビニル基( $\text{C}=\text{C}$ )を持っており、それぞれ  $1730 \text{ cm}^{-1}$  と  $1640 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークを示します(図1(a))。そして、アクリレートモノマーの光/熱硬化が起こると  $\text{C}=\text{O}$  は硬化前後では量的に変わらない一方で、 $\text{C}=\text{C}$  は光/熱重合により炭素-炭素単結合( $\text{C}-\text{C}$ )に変化するため、 $\text{C}=\text{C}$  の吸収ピークの減少が見られます(図1(b))。このピークの減衰度合いは架橋反応の進行度合いの指標として捉えることができます。

### リアルタイム FT-IR 法

FT-IR 法を紫外線(UV)光源や加熱ユニットと組み合わせて、UV 照射下や加熱下での FT-IR ス

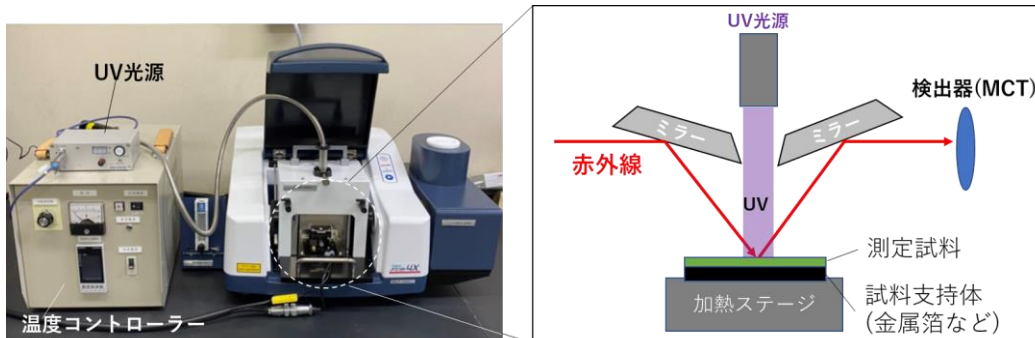


図2 リアルタイム FT-IR 装置の外観(左)と測定系の模式図(右)

表1 本装置の仕様	
測定時間間隔	最小0.05 s
測定時間	最大1200 s
推奨波数分解能	4.0 cm <sup>-1</sup>
検出器	MCT (水銀-カドミウム-テルル) (4000-650 cm <sup>-1</sup> )
UV光源	・ 高圧水銀灯 ・ UV-LED(365 nm)
加熱ステージ	室温～150°C

ペクトルを短い時間間隔で断続的に取得することで、上記の FT-IR ピーク強度の時間変化を評価できます。このような FT-IR 分析法をリアルタイム FT-IR 法と呼びます。後述のように架橋反応に関与する官能基の振動ピークの時間変化を追跡することで転化率や反応速度を見積もることができます。

実際の装置外観と測定系の模式図を図 2 に示しました。本装置は赤外線を試料に反射させて分光を行う、反射型の FT-IR 測定系を採用しています。試料台に加熱ヒーターを配しており、試料上部には UV 光源も設置できる構造となっているため、UV 照射下と加熱下の双方の測定が可能です。試料は赤外線を反射しやすいことと高熱伝導性の観点から金属板(アルミ箔など)を支持体として、その上に試料を数ミクロン程度の厚みに薄膜化します。測定は PC で制御でき、測定時間間隔や測定時間、波数分解能などを設定し、外部トリガーによってデータ取り込みと UV 光源の ON/OFF を同期させて測定できます。検出器は高感度・高分解能の MCT 検出器(液体窒素で冷却)を使用します。具体的な装置仕様を表 1 にまとめました。

## 測定例

具体的な解析法としては、架橋反応によって変化(減少あるいは増加)する官能基のピーク強度の時間変化を追跡します。例えば、図 1 のアクリレートモノマーの硬化の場合は、C=C のピーク強度([C=C])を C=O のピーク強度([C=O])で規格化した  $[C=C]/[C=O]$  の値を UV 照射時間あるいは加熱時間でプロットすることで、図 3 のような C=C の減少率から、架橋反応の転化率を算出できます。また、その時間微分を反応速度に対応させることができます。

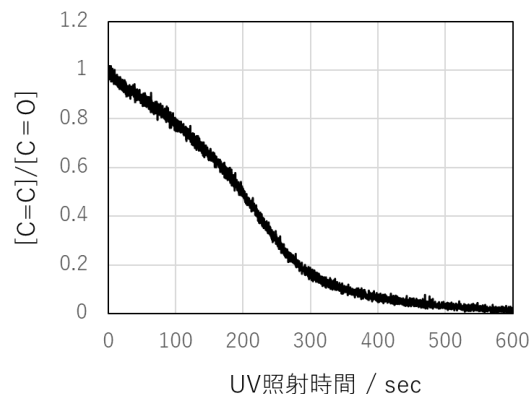


図 3 UV 照射下でのアクリレートモノマーの C=C 振動ピーク強度の時間減衰 (縦軸は C=C の振動ピーク強度を C=O 振動ピーク強度で規格化し UV 照射時間 0 秒の値を 1 とした)

図 3 のアクリレート系の例では UV 照射 600 秒後に C=C が完全に消失していることがわかります。この結果から、本系では硬化を完結させるには最低限 UV 照射時間 600 秒が必要であると判断できます。

本法は加熱ステージを使用することで熱硬化性樹脂の熱架橋反応のモニタリングにも適用することができます。例えば、エポキシ樹脂(エポキシ基: 約 915 cm<sup>-1</sup> の減衰で評価)やウレタン樹脂(イソシアネート基: 約 2260 cm<sup>-1</sup> の減衰で評価)、シリコーン樹脂(シラノール基(Si-OH): 3100~3600 cm<sup>-1</sup> の減衰で評価)などの反応追跡が可能です。

## 最後に

本法を用いることで、添加剤(硬化促進剤や無機フィラーなど)やモノマーの化学構造が架橋反応にどう影響するか、また開発品が既存の材料に比べて硬化挙動においてどの程度優位性があるかなど、様々な知見が得られることから、材料開発における強力な支援ツールになります。本法に興味がありましたらお気軽にご相談ください。

\* 本稿は装置更新に伴い、テクニカルシート「No. 18-08」の内容を刷新したものです。

※ テクニカルシートの内容の一部または全部を転載する場合には、前もって大阪技術研に連絡の上、了解を得てください。

発行日 2026年5月1日  
 作成者 電子材料研究部 ハイブリッド材料研究室 御田村 紘志  
 Phone: 06-6963-8031 E-mail: mitamura@orist.jp