

ナノスケール赤外分光法による ペットボトル厚さ方向の配向分布の可視化

Visualization of orientation distribution in a PET bottle along the direction of wall thickness by nanoscale infrared spectroscopy

○馬殿直樹、小林華栄、浦山憲雄(日本サーマルコンサルティング)

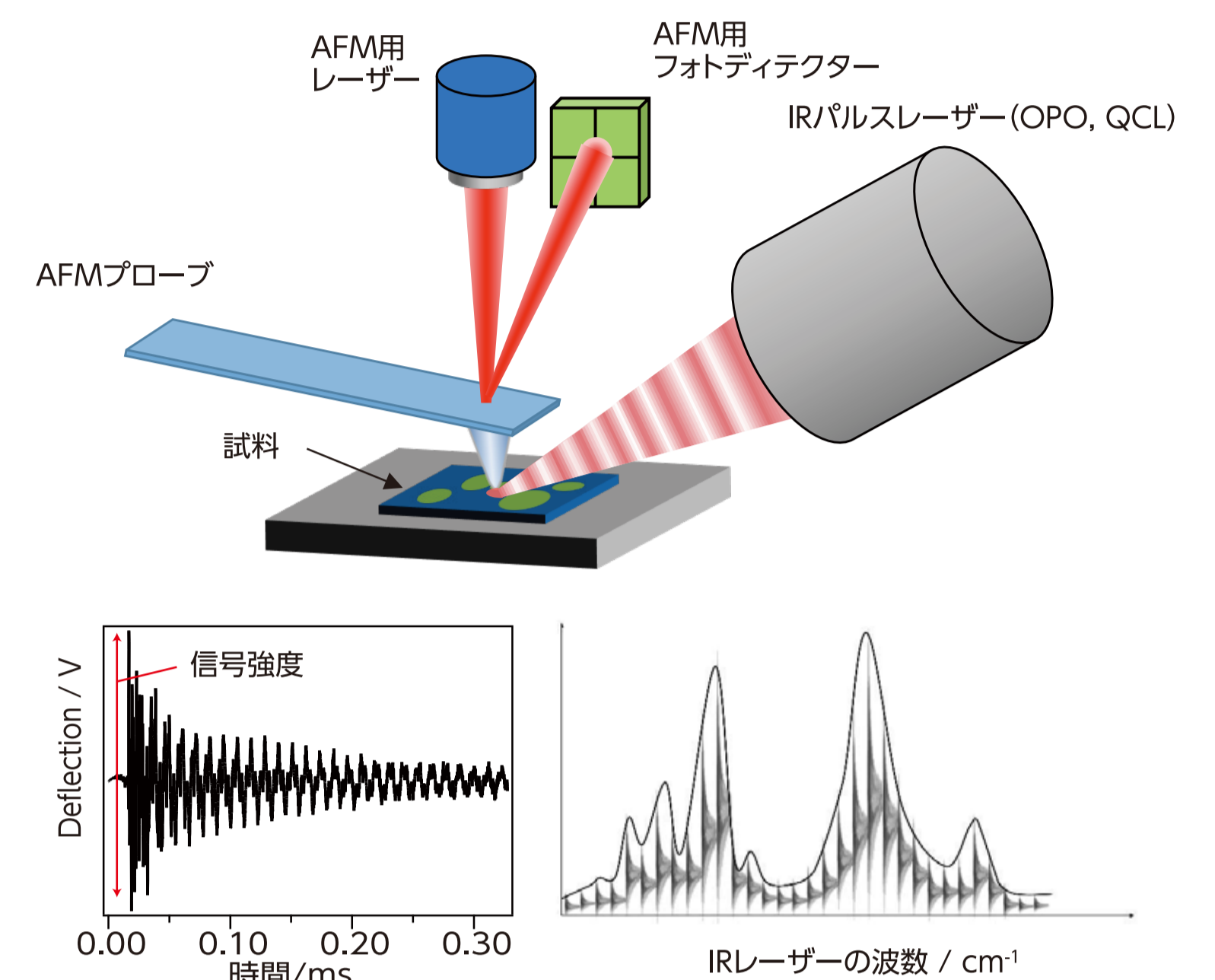
背景

- PET分子配向は、ペットボトルの硬さやガスバリア性といった製品特性に影響する。
- 赤外分光法(IR)は、官能基ごとの配向情報が得られる、結晶・非晶の配向を区別して検出可能、ラマンで見えない振動モードを利用可能(相補的な情報)といった特長があり、配向分析に良く用いられる。
- 従来の顕微IRの問題点:
 - ・空間分解能不足(回折限界により3 μm程度)
 - ・透過法:サンプルの薄片化が必須(時間がかかる、技術必要)
 - ・反射法:スペクトルが歪む
 - ・ATR法:測定場所確認困難、サンプルとの接触均一性
 - (※)AFM-IRは空間分解能は高いが、マッピングエリアが狭い(80μm角)。
- 近年開発されたO-PTIR(Optical Photothermal IR)は以下の特長がある。
 - ・サブミクロンの空間分解能
 - ・センチメートルオーダーの大面积のマッピング可能
 - ・反射モードでFT-IR透過スペクトルとほぼ同じデータが得られる。
 - ・非接触
 - ・ラマンも測定可能(詳細な配向分布関数の測定が可能。P₂、P₄)
- O-PTIRを用いてペットボトルの厚さ方向の配向分布の可視化を試みた。

AFM-IR



測定原理



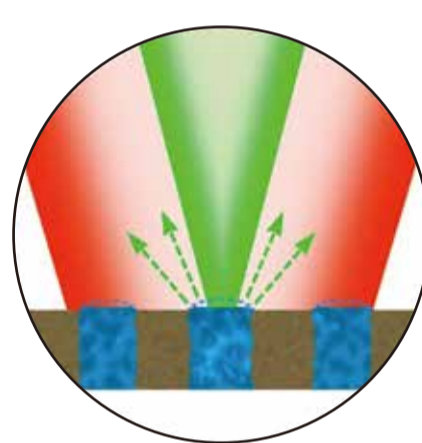
特長

- 最高空間分解能:10 nm以下
- 多様な分析機能
 - ①AFM-IR
 - ②各種AFMモード
 - ③硬さ・粘弾性測定
 - ④熱測定
 - ⑤近接場測定(s-SNOM)

O-PTIR

測定原理

- ①赤外レーザー光吸収によりサンプル表面が熱膨張
- ②同軸入射の可視光プローブレーザーの反射光強度が変化。変化量が赤外吸収に相関。



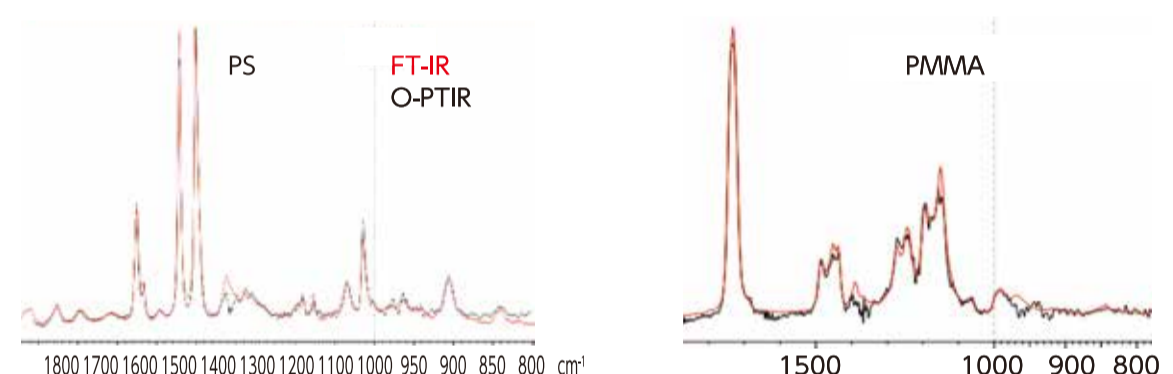
主な赤外レーザー光源

赤外レーザー	HYPERspectra QCL	FASTspectra QCL	Enhanced OPO
波数範囲 (cm ⁻¹)	800 - 1850	910 - 1960	2700 - 4000
波数分解能 (cm ⁻¹)	≤ 1	≤ 1	10

今回使用

O-PTIRSスペクトル

- IRレーザー波長を掃引
- FT-IRのデータと非常によく一致



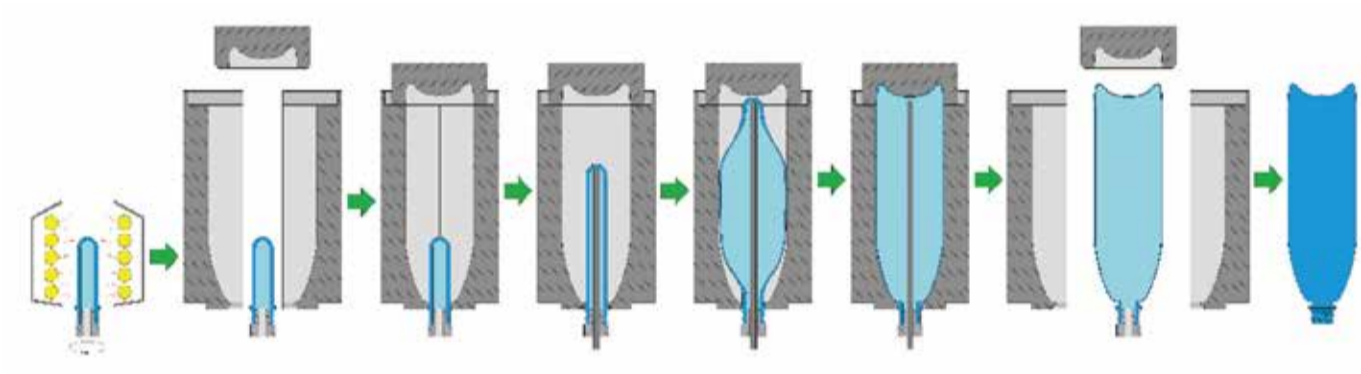
測定サンプル

炭酸飲料用ペットボトル



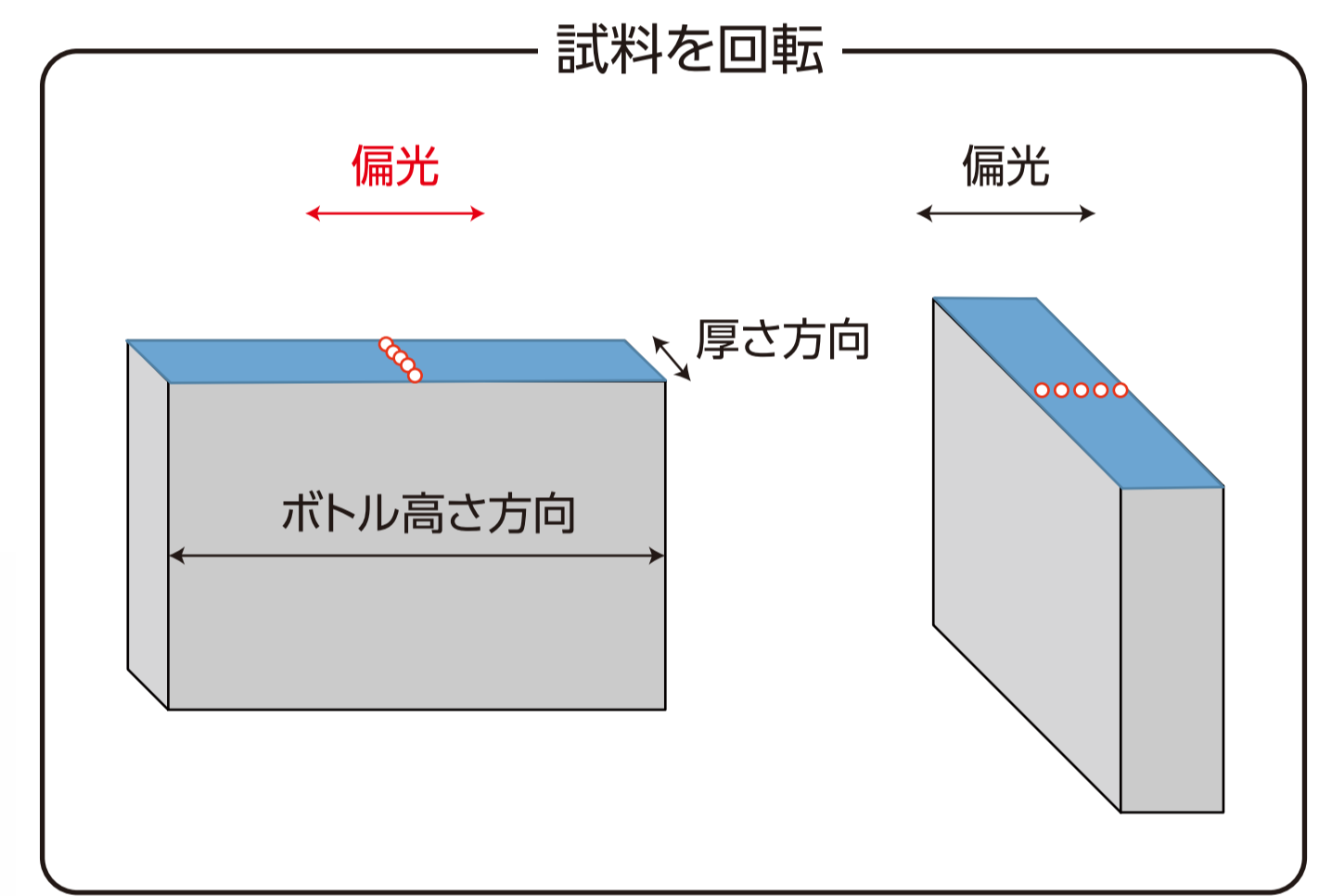
- 飲み口の少し下付近をサンプリング(一軸延伸に近い)
- 断面Aを測定

(※)ペットボトルの製造方法:ブロー成形



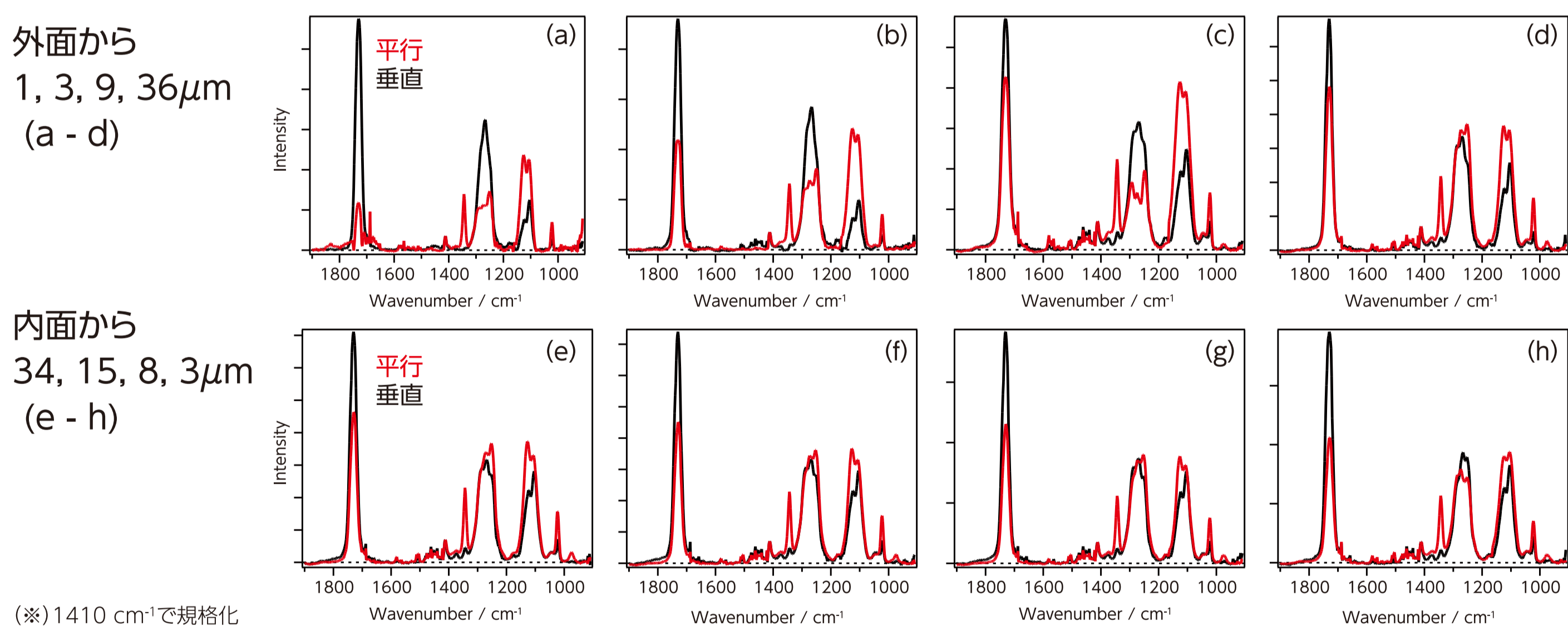
測定配置

- 平行偏光条件: ボトル高さ方向と偏光方向が平行
- 垂直偏光条件: ボトル高さ方向と偏光方向が垂直

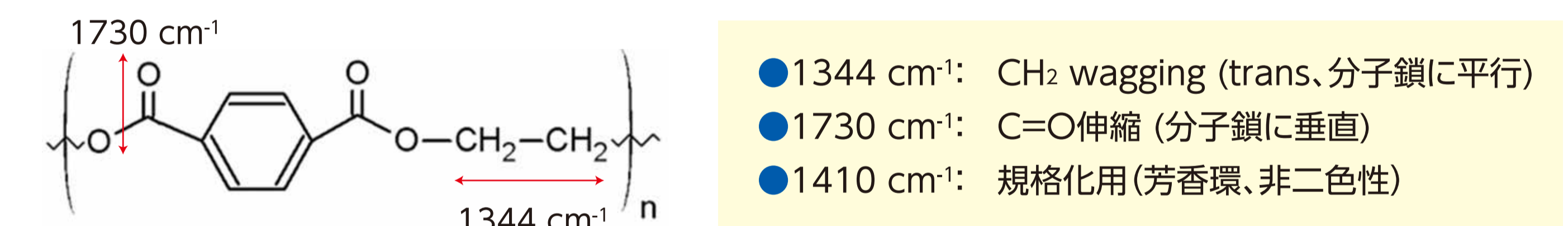


結果

1. O-PTIRSスペクトル(ライン測定)



2. 配向パラメータ

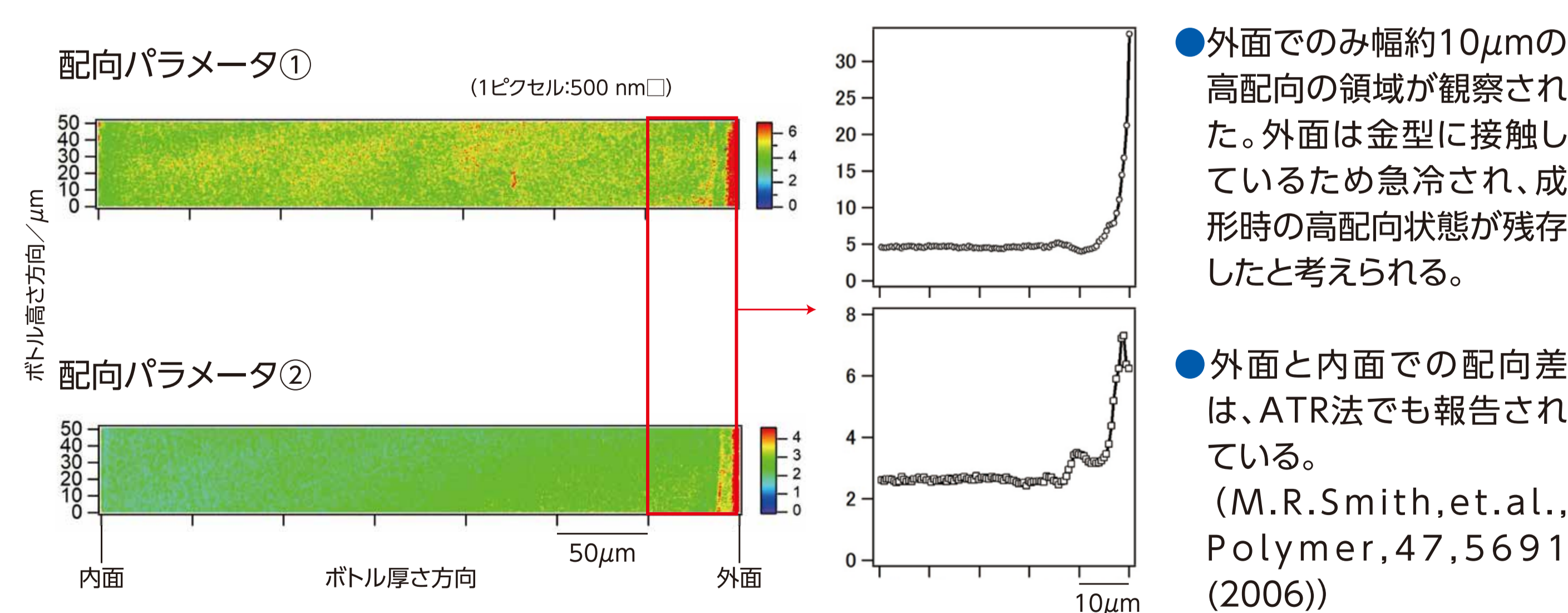


二色性(簡易的な配向パラメータ)

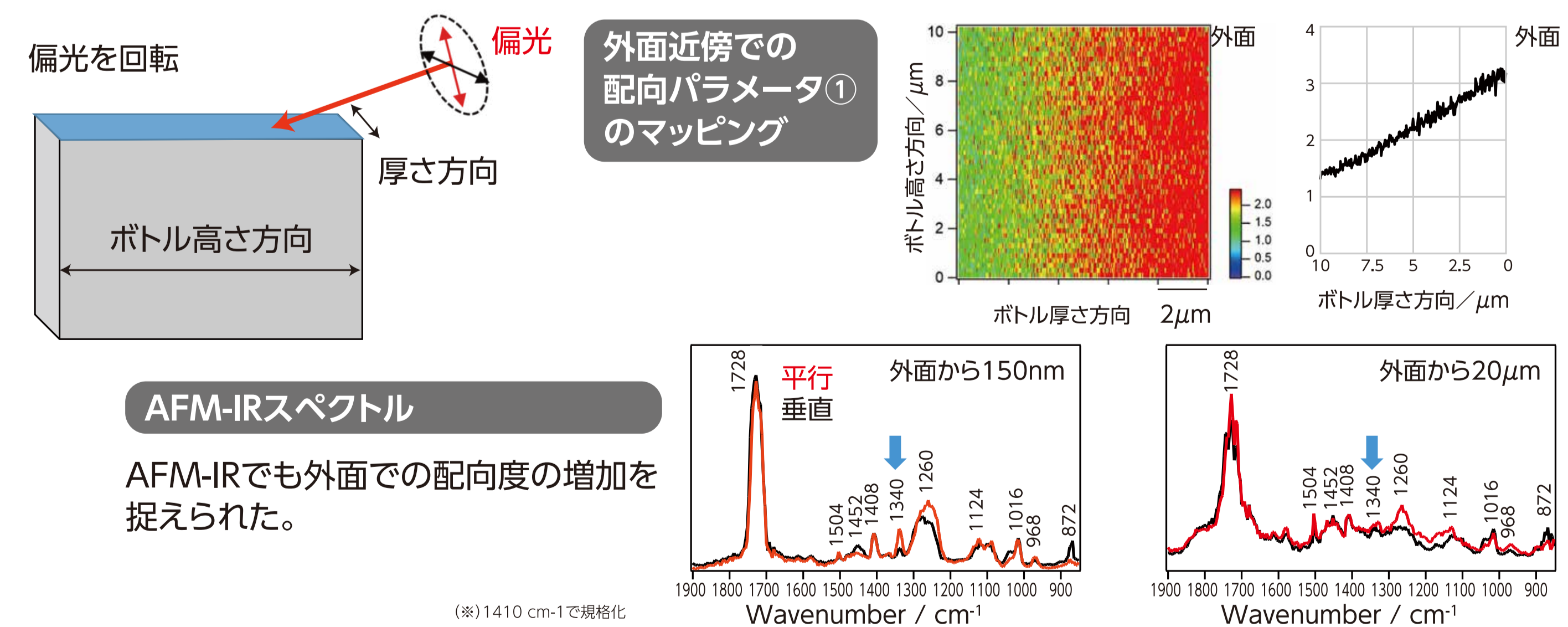
$$\text{配向パラメータ①} = \frac{(I_{1344}/I_{1410})_{\parallel}}{(I_{1344}/I_{1410})_{\perp}} \quad \text{配向パラメータ②} = \frac{(I_{1730}/I_{1410})_{\perp}}{(I_{1730}/I_{1410})_{\parallel}}$$

- 値が大きいほど分子鎖がボトル高さ方向に配向していることを表す。
- 無配向の場合は1 (M.R.Smith, et al., Polymer, 47, 5691 (2006))

3. マッピング



4. AFM-IR測定結果



まとめ

- O-PTIRにより、簡便な前処理で、従来の顕微IRより高い空間分解能で配向分布の可視化が可能であることを示した。
- AFM-IRと組み合わせれば、さらに高い空間分解能で分析可能。
- 今後、非晶ピークによる測定、配向分布関数の導出、ラマンとの組み合わせにトライする

