

# ● 顕微レーザーラマン分光法による多官能アクリレート硬化物の表面硬化状態の解析

Analysis of the surface modified multifunctional polyacrylates

by Laser Raman microscopy

木全 良典\*、津田 隆\*\*

Yoshinori Kimata\*, Takashi Tsuda\*\*

Key Word: Laser Raman microscopy, Polyacrylate, Surface, Hardness, Depth profile

## 1 緒言

固体表面は材料の機能に関わる重要な役割を担っている。例えば塗料など各種コーティング材の開発では、塗膜硬度、耐候性、耐摩耗性、撥水・撥油性などの物性の発現や、意匠性など外観上の特徴を付与するために、表面の化学構造や形状を適切に設計して、所望の機能材料がつくられる。材料の最表面や局所領域の原子・分子構造に関する情報を取得する方法としては、X線光電子分光分析法（XPS）、オージェ電子分光分析法（AES）が常套手段である。その一方で、表面分析装置としては比較的コストメリットが高く、汎用手段になっているFE-SEMとエネルギー分散型X線マイクロ検出器（EDS）を用いた低加速電子ビームによるX線マイクロ分析法でも、軽元素を観測対象とする場合には、分析深さが10 nm程度とかなり浅い表面層の分析を行うことができる。具体例として、窒化ケイ素膜表面の酸化膜をフッ酸処理で除去した状態の評価が報告されている<sup>1)</sup>。

一方、機能材料の開発には表面形状と元素に関する情報に加えて、化学結合や官能基の解析が重要となる。有機・高分子材料ではもちろん、シリカやチタニアなど無機材料においてもヒドロキシル基や表面修飾基の分析など、表面あるいは局所領域における分子振動スペクトル測定の有用性は高い。当該目的にはフーリエ変換赤外吸収スペクトル法（FT-IR）とラマン分光法が利用される。特にFT-IR法は豊富な解析事例と測定技法があり、中でも高屈折率プリズムを介した内部反射を利用した全反射法（ATR）は、測定が非常に簡便であることから多用されている。また顕微IR法を使えば、局所領域に限定したスペクトル測定も可能である。しかし、赤外線波長は2.5~25 μmと長く、回折による光の広がりがある。このため、ATR法では数μm程度の深さ、顕微IR法では空間分解能として数10 μmより局所の情報を得るのは原理的に困難である。これに対して顕微レーザーラマン法によれば、励起波長（例えば532 nm）相当のスポットサイズに

までレーザー光を集光することができるため、1 μm以下の局所における分子振動スペクトルの測定が可能になる。

本報では顕微レーザーラマン分光法の局所分析に適した特徴を利用して、電子線照射により表面改質を行った多官能アクリレート系紫外線硬化樹脂の表面から深さ方向の硬化状態を解析した事例について詳述する。

## 2 ラマン分光法の原理と特徴

### 2.1 原理

ラマン分光法は化学結合および原子の振動に由来する情報を与える分析方法である。スペクトルについてはIRスペクトルと対比して考えると理解しやすいが、測定原理について両者には大きな違いがある。IRスペクトルは、化学結合の振動に伴う双極子モーメントの変化に起因して起きる赤外線の吸収を、波長毎に観測した情報として求められる。すなわち、波長λの入射光強度 $I_0(\lambda)$ に対して、サンプル透過後の出射光強度を $I(\lambda)$ とすると、透過率 $T=I/I_0 \times 100(\%)$ を波長毎に求める。

これに対して、ラマン分光法は試料に照射した光の中から、散乱された成分を観測対象とする方法であり、その起源は振動による分極率の変化である。散乱光の大部分は入射光と同じ波長、すなわちレイリー散乱光であるが、極めてわずか（ $10^{-4}$ 倍よりも微弱）ながら、分子振動によって、入射光とは異なる波長にシフトした光が生じ、これらをラマン散乱光と言う。ここで、照射する光の振動数を $\nu_0$ （波長 $\lambda_0=c/\nu_0$ 、cは光速）、観測対象となる化学結合の振動数を $\nu_i$ とすると、ラマン散乱光の振動数は $\nu_0 \pm \nu_i$ となる。レイリー散乱光より低振動数（長波長）側に検出される散乱光 $\nu_0 - \nu_i$ をストークス線、高振動数（短波長）側に検出される $\nu_0 + \nu_i$ はアンチストークス線と呼ばれる。通常は強度の大きいス

\* 東亜合成株式会社 R&D総合センター 基盤技術研究所、 \*\* 東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所  
\*Base Technology Center, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd., \*\*Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

トックス線が解析に用いられ、シフト量を横軸に、ラマン散乱光強度を縦軸にプロットしたものがラマンスペクトルである<sup>2) 3)</sup>。

## 2.2 特徴

ラマン分光法ではIR法と同様に、官能基の定性・定量分析、配向性や結晶性などの物性に関する知見を取得できる。特に、ラマン散乱は振動に伴う分極率の変化に活性が高いため、IRでは観測できないシリコンやカーボングラファイト<sup>4)</sup>など単一原子で構成される材料について、定性のみならず結晶性や応力歪の物性知見が得られることが特徴として挙げられる。

有機化合物に対するラマンスペクトルでは、C-C、C=C、C≡N、S-S結合など対称性が高く、伸縮振動によって電子雲の体積が変化する官能基には特に強い散乱ピークが得られる。一例として市販の瞬間接着剤に利用されるエチルシアノアクリレート(CH<sub>2</sub>=C(CN)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)のラマンスペクトルおよびFT-IRスペクトルを図1に示した。

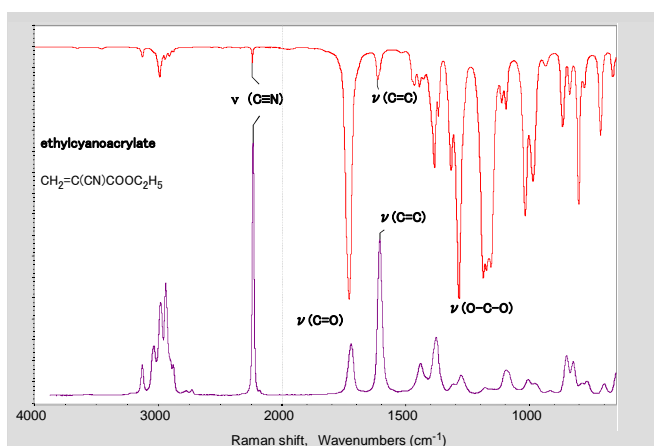


図1 エチルシアノアクリレートの分子振動スペクトル

(上段：FT-IR 下段：ラマン)

IRで強く観測されたカルボニル基(ν(C=O) 1730 cm<sup>-1</sup>)、エーテル結合(ν(C-O) 1286 cm<sup>-1</sup>、1140~1200 cm<sup>-1</sup>)がラマンでは弱く、逆にIRで微弱なシアノ基(ν(C≡N) 2239 cm<sup>-1</sup>)とアクリロイル基の二重結合(ν(C=C) 1615 cm<sup>-1</sup>)が強く観測されており、赤外吸収とは相補的な関係にあることがわかる。アクリル系ポリマーではシアノアクリレートに限らず、C=O結合による特性吸収がIRと比べてラマンでは弱く、当該ピークの近傍に観測されるC=C伸縮振動が強く明瞭に観測される。これを利用して、マレイミドアクリレートのマレイミド基とアクリロイル基をそれぞれ独立に観測し、

光重合に伴う複数の官能基の反応率変化をラマンスペクトルで解析した報告がある<sup>5)</sup>。

## 3 被検試料と解析目的

市販の多官能アクリレートに光開始剤を配合したE9m(以下、モノマーと称する)から紫外線バルク重合により作成した硬化物E9u(厚み=約1mmの無色透明板)および、その表面に電子線照射を行って表面硬度を改質したE9-1、E9-2、E9-3を被検試料とした(表1)。電子線照射条件に応じて、表面硬度(ヤング率、塑性硬度、鉛筆硬度)が向上しており、屈曲性を損なうことなくバランスの良い物性に改質されている(表2)。

電子線による表面硬度の改質効果と表面近傍の重合率の関連性について解明することを目的として、硬化物断面の顕微ラマン分析を検討した。

表1 被検試料一覧

試料名	説明	電子線照射条件	
		加速電圧/kV	吸収線量/kGy
E9m	モノマー	—	—
E9u	紫外線硬化樹脂	—	—
E9-1	表面改質樹脂A	100	150
E9-2	表面改質樹脂B	100	600
E9-3	表面改質樹脂C	80	1200

表2 アクリレート硬化物の物性評価結果

	説明	試料名			
		E9-1	E9-2	E9-3	E9u
微小硬度計	ヤング率/GPa	3.2	3.5	3.0	2.6
	塑性硬度/N・mm <sup>-2</sup>	343	417	319	211
鉛筆硬度		7H	9H	7H	4H
曲げ試験	曲げ弾性率/GPa	2.4	2.5	2.5	2.3
	最大応力/MPa	71.9	76.9	77.7	71.1
	最大歪/%	4.4	4.9	4.4	4.3
	破断歪/%	4.5	7.1	5.2	4.4
	破断エネルギー/MJ・m <sup>-3</sup>	2.1	4.0	2.8	2.0

## 4.1 装置

日本分光 NRS-5100 型顕微レーザーラマン分光装置  
パーキンエルマー Spectrum100 型フーリエ変換赤外分光  
分析装置

## 4.2 ラマンスペクトル測定

アクリレート硬化物の断面を機械研磨して平滑に仕上げ、 $1\ \mu\text{m}$ φ以下に集光したレーザー光を分析対象部位に照射した。最表面から $1\ \mu\text{m}$ 深さの位置を起点として、 $10\ \mu\text{m}$ ステップで深さ方向 $100\ \mu\text{m}$ まで順に、局所ポイントのラマンスペクトルを測定した。

(レーザー波長：532 nm、 検出器：電子冷却式 CCD、  
対物レンズ：×100 倍(開口数 0.96)、 測定波数シフト域：  
 $200\sim 3800\ \text{cm}^{-1}$ 、 分解能： $1\ \text{cm}^{-1}$ 、 露光時間：10 秒、 積  
算回数：3 回)

## 4.3 FT-IR スペクトル測定

アクリレート硬化物の表面については、ATR 法(ダイヤモンド)で赤外スペクトルを測定した。

(検出器：TGS、 測定波数域： $4000\sim 650\ \text{cm}^{-1}$ 、  
分解能： $4\ \text{cm}^{-1}$ 、 積算回数：8 回)

## 5.1 紫外線硬化物 E9u 表面におけるアクリロイル基の反応率

多官能アクリレートモノマー E9m を紫外線バルク重合して作成した板状硬化物 E9u について、板の表面に焦点を合わせてレーザー照射することにより測定したラマンスペクトル、および ATR 法による FT-IR スペクトル(吸光度表示)の比較を図 2 に示した。両者ともアクリロイル基の C=C 伸縮振動に帰属されるピークが  $1630\ \text{cm}^{-1}$  付近に、またエステル基のカルボニル C=O 伸縮振動が  $1720\ \text{cm}^{-1}$  に観測された。IR はカルボニル基の吸収が強いため、C=C 結合は吸収裾野にかかって両ピークの分離が悪い。これに対して、ラマンでは C=C 結合の散乱ピークが明瞭かつ分離しているため、残存アクリロイル基の定量評価に好適であった。

そこで、重合反応による E9u 中のアクリロイル基の反応率を、ラマンスペクトルより算出した。定量解析にあたり、スペクトルの内部基準ピークとして、重合によってモル数が変化しないカルボニル基のラマンピーク面積  $A_{[\text{C=O}]}$  を用いて、アクリロイル基のピーク面積  $A_{[\text{C=C}]}$  を  $A_{[\text{C=O}]}$  で規格化した面積比  $R = A_{[\text{C=C}]} / A_{[\text{C=O}]}$  を算出した。モノマーの R (E9m) を基準として、硬化物 E9u 表面における反応率 =  $(1 - R(\text{E9u}) / R(\text{E9m})) \times 100\%$  を計算すると、64% と求められた。

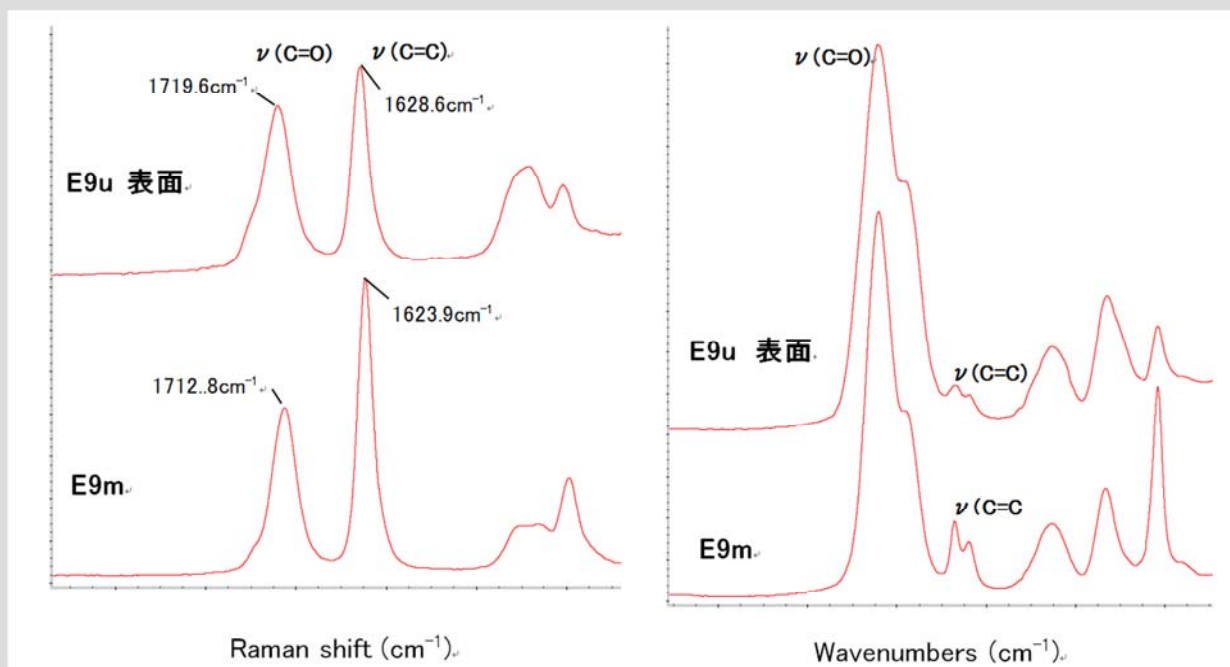


図 2 モノマー E9m および紫外線硬化物 E9u 表面の  
顕微ラマンスペクトル(左図)と FT-IR スペクトル(右図)

## 5.2 紫外線硬化物 E9u の深さ方向分析

E9u 断面に対して深さ方向に沿って測定した顕微ラマンスペクトル (図3) より、各分析箇所におけるラマンピーク面積比 R を求めた結果、硬化物表面 1  $\mu\text{m}$  から 100  $\mu\text{m}$  の領域において、R がほぼ一定値 (深さ方向 11 箇所での平均値 = 0.70、標準偏差  $\sigma = 0.008$ ) になっていた。故に、最表面から 100  $\mu\text{m}$  深部に至って重合反応率は概ね一定であり、均一に硬化していると判断された。

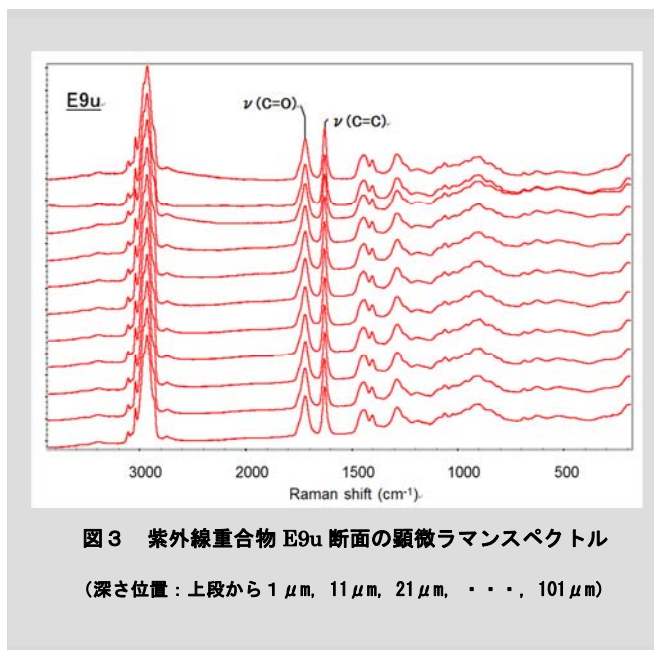


図3 紫外線重合物 E9u 断面の顕微ラマンスペクトル  
(深さ位置: 上段から 1  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ , 21  $\mu\text{m}$ , ..., 101  $\mu\text{m}$ )

## 5.3 電子線照射により表面改質したアクリレート硬化物の深さ方向分析

### 5.3.1 アクリロイル基反応率のデプスプロファイル

E9-1~3 のアクリロイル基反応率のデプスプロファイルを顕微ラマンスペクトル (図4~6) から求め、E9u と比較した結果を図7に示す。電子線照射によって、いずれも表面に近いほど反応率が高くなっており、追加重合が進行していることが確認された。そして、一定深さに至ると反応率は電子線未照射の E9u と同じ 64% に漸近した。反応率は表面から深部に至るまで連続的なシグモイド形状のプロファイルで変化していた。これは電子線が硬化物表面に入射し、内部へと拡散していく過程でエネルギーを消失していくことに起因する。すなわち、表面からの距離が長くなるほど電子線のエネルギーが低くなるため、残存アクリロイル基の活性化・ラジカル生成が減少し、重合反応が起き難くなったことを示している。

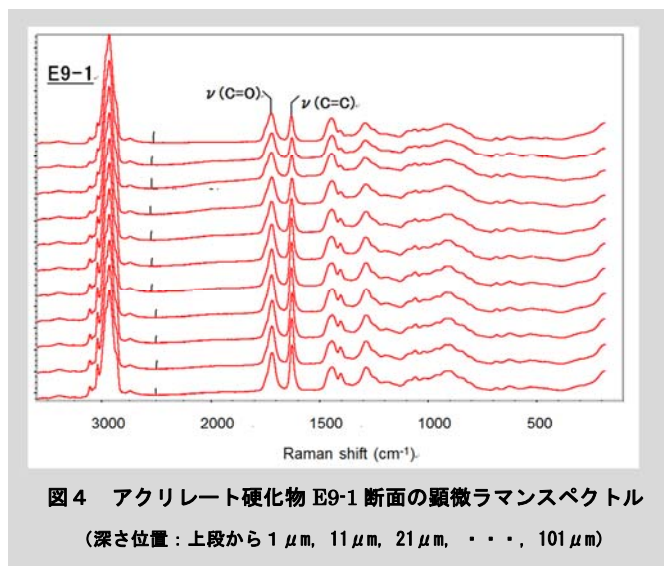


図4 アクリレート硬化物 E9-1 断面の顕微ラマンスペクトル  
(深さ位置: 上段から 1  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ , 21  $\mu\text{m}$ , ..., 101  $\mu\text{m}$ )

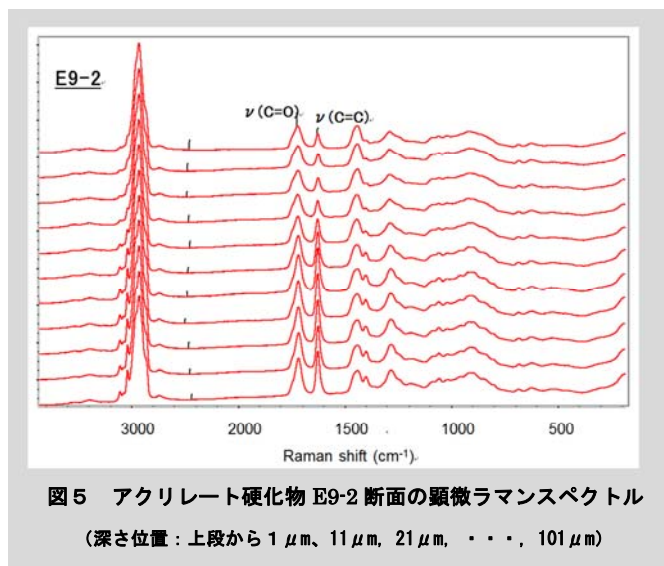


図5 アクリレート硬化物 E9-2 断面の顕微ラマンスペクトル  
(深さ位置: 上段から 1  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ , 21  $\mu\text{m}$ , ..., 101  $\mu\text{m}$ )

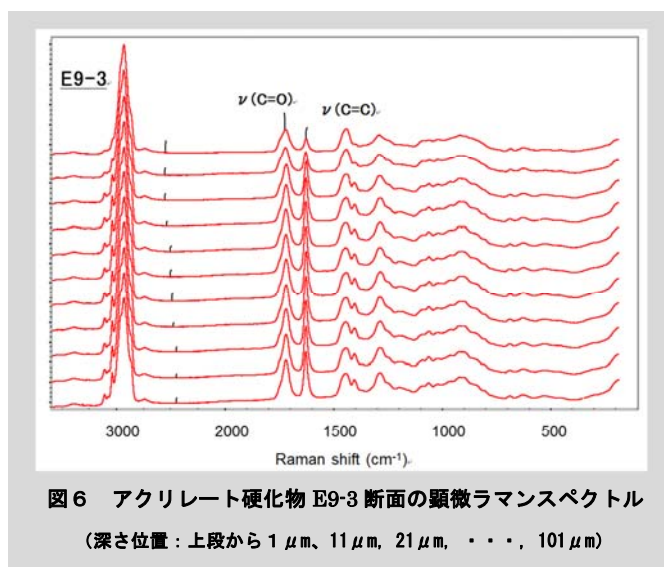


図6 アクリレート硬化物 E9-3 断面の顕微ラマンスペクトル  
(深さ位置: 上段から 1  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ , 21  $\mu\text{m}$ , ..., 101  $\mu\text{m}$ )

電子線のエネルギーによって表面改質層の厚さは変わり、加速電圧 100 kV の電子線を照射した E9-1 と E9-2 は約 60  $\mu\text{m}$  まで、80 kV の E9-3 では約 30  $\mu\text{m}$  深さまで追加重合が起きていた。また、加速電圧が同じ場合、表面改質深さは同じであるが、電子線の照射量によって反応率が変化しており、吸収線量が高いとアクリロイル基の反応率は増加した。

反応率と表面物性(表 2)の関係を比較すると、E9-2 では約 30  $\mu\text{m}$  の深い領域まで反応率が 85% に達しており、鉛筆硬度およびヤング率と塑性硬度は E9-1、E9-3 よりも明らかに高かった。一方、E9-3 においても最表層部の反応率は E9-2 と同じく 85% であった。しかし、その改質深さは 10  $\mu\text{m}$  以下と浅かったことが、表面硬度の改質効果が E9-2 に及ばなかった理由と考えられた。

以上の解析より、電子線照射による多官能アクリレート硬化物の表面改質効果は、加速電圧と照射量で制御することができ、表面硬度の物性改善は反応率と改質深さに依存することがわかった。

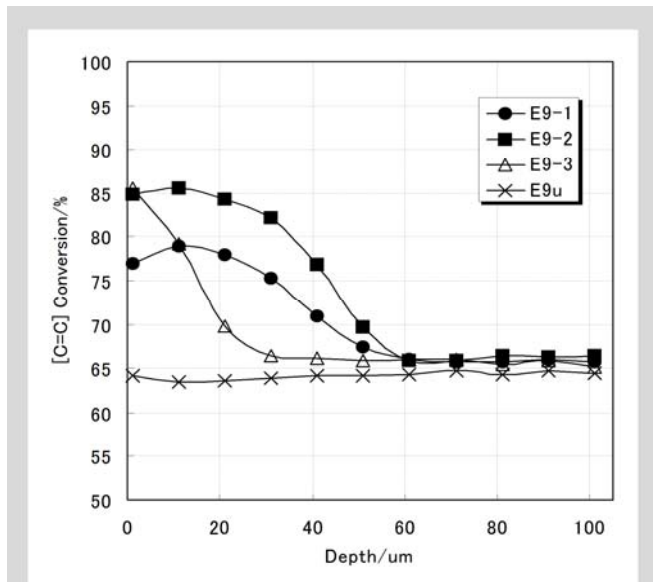


図 7 アクリレート硬化物のアクリロイル基反応率  
デプスプロファイル解析

### 5. 3. 2 表面改質層の化学結合状態

電子線照射によって形成された表面改質層の化学結合状態を把握するため、ラマンピークの微細形状を解析した(図 8)。E9-3 と E9u のラマンスペクトルを比較すると、C=C 伸縮振動ピーク ( $1628\text{ cm}^{-1}$ ) は、深さ位置によらず一定の形状とピーク波数を保持していた。これに対して、C=O 伸縮振動 ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) のピーク形状は、深さ位置によって明らかに形状が変化しており、より表面では高波数側  $1750\text{ cm}^{-1}$  付近の強度が上がり、明瞭なショルダーを伴ってピークのブロード化が起きていた。

カルボニル基の振動波数は隣接基の電気陰性度や共役効果など分子構造による影響を受けるほかに、酸素原子による水素結合や分子間会合などの化学結合状態によって C=O 結合の二重結合性が変化すると、伸縮振動の顕著な波数シフトを起こす。モノマー E9m および紫外線硬化物 E9u のカルボニルピークはそれぞれ  $1713\text{ cm}^{-1}$ 、 $1720\text{ cm}^{-1}$  であり、その差  $\Delta\nu=7\text{ cm}^{-1}$  の高波数シフトは、重合によってアクリロイル基の C=C 二重結合が C-C 単結合に変化したことによる C=C-C=O 共役系の消失による結果である。しかし、電子線による表面改質層ではアクリロイル基の反応率が高い表層部ほど  $1749\text{ cm}^{-1}$  のショルダーピークが増加しており、当該ピークは E9u に対して  $\Delta\nu=29\text{ cm}^{-1}$  の大きな波数シフトであった。これは C=C 結合の単結合化に伴う分子構造の変化のみならず、分子間の相互作用に影響する高次構造による結合状態の変化が起きたことが原因と考えられた。すなわち、表面改質層においては、残存アクリロイル基の電子線重合によって架橋密度が上がった結果、側鎖のカルボニル基が他の高分子鎖と相互作用できずに孤立状態のまま位置固定された構造が増加し、本来の C=O 二重結合 ( $\text{sp}^2$  軌道) に起因する free な分子振動が高波数で観測されたと考えられた。

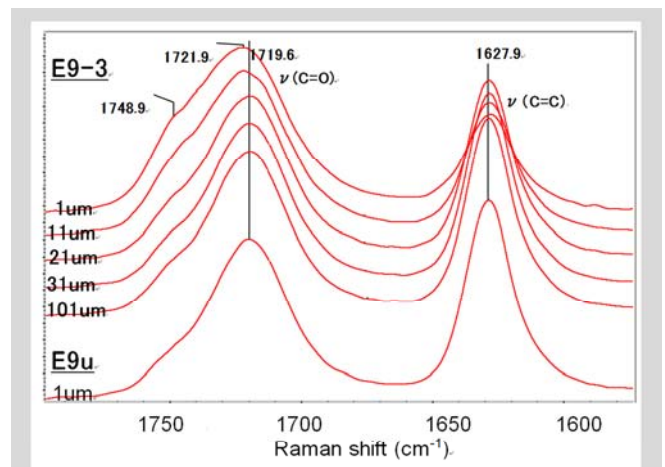


図 8 アクリレート硬化物断面の顕微ラマンスペクトル  
( $1720\text{ cm}^{-1}$  ピーク強度で規格化表示)

---

## 6 まとめ

電子線照射により表面改質を行った多官能アクリレート系紫外線硬化樹脂の表面硬化状態を、顕微レーザーラマン分光法により解析した。硬化物の断面にレーザー光をポイント照射し、深さ方向に沿って局所のラマンスペクトルを測定し、アクリロイル基の反応率デプスプロファイルを得た。解析の結果、反応率は最表面から 30~60  $\mu\text{m}$  深部に至るまで連続的なシグモイド形状で変化しており、傾斜した表面硬度物性を発現するよう表面構造が変化したことを明らかにした。

## 7 謝辞

顕微レーザーラマン測定はアロン化成株式会社ものづくりセンターにて実施した。測定および解析にあたり、テクノロジー開発部の佐藤邦彦部長、成廣樹研究員、棚瀬学研究員にご協力と助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 木全良典, 東亜合成グループ研究年報 TREND, **15**, 38 (2012).
- 2) 田中誠之, 飯田芳男, "基礎化学選書 7 機器分析 (改訂版)", 裳華房, (1971) pp.104~105.
- 3) 濱口宏夫, 磐田耕一, "分光法シリーズ第1巻 ラマン分光法", 講談社, (2015) pp.13~17.
- 4) 片桐元, 炭素 *TANSO*, **1998**(183), 168 (1998).
- 5) 岡崎栄一, 東亜合成研究年報, **5**, 11 (2002).