

# FTIR 顕微 ATR イメージングによる 合成ポリマーおよび合成ゴムに 含まれる異物の同定

## アプリケーションノート

材料試験および研究

### 著者

Dr. Kevin Grant, Dr. Mustafa Kansiz

Agilent Technologies, Mulgrave, VIC,  
Australia



## はじめに

製造ラインにおけるのダウンタイムには大きなコストがかかります。材料の製造中に発生する意図しない異物によるダウンタイムは大きな効率低下を招きます。不純物標準やクリーンアップ規格を日常的に用いることで、ダウンタイムを大幅に短縮することができます。

製品中の異物は、工場の外部からの搬入物、工作時の残留物、規格外の原材料、製造時の規格における成分のわずかな偏りなど、製造プロセスのあらゆる段階で簡単に入り込みます。混入物質を迅速に特定し、その原因を効果的に探ることが、異物問題の解決には重要となります。

最新の合成ポリマー製造は規格が厳しく、ミクロスケールとマク로스ケールの両方で組成の均一性を分析し、確認できることが重要です。特に、合成ゴムポリマーは、異なる添加物の複雑な混合物を混ぜ合わせているため、わずかな組成上の不均一性にも留意しないと、問題が起きやすくなります。可塑剤、加硫剤、保護用添加剤、充填剤、材料加工助剤など、あるいは意図しない混入であっても、あらゆる物質の混入は、製造工程をより複雑なものにし、最終製品の高い品質レベルを確保するために、信頼性の高い継続的な管理が必要となります。原料となる複数の合成材料が、品質に満たなかったり、均一性に乏しかったりする場合、最終製品の品質に大きな影響を与えます。そのため、異物混入のあらゆる可能性を低減し、少なくとも早い段階で異物の存在を明らかにすることが、製造の歩留まりを改善し、利益を増大させることとなります。

本資料では、Agilent Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステムが合成ポリマー内の異物をどのように同定するか、また、組成におけるばらつきを監視するかを説明します。つまり、製造中ないし製造後に混入した異物、および最終製品での不均一性を同定する方法について示します。FTIR ケミカルイメージングの利点は、サンプル前処理をまったく施さなくても有機物とある種の無機物の定性分析および定量分析を短時間で容易に実行できることであり、ポリマー品質管理の重要なツールです。また、FTIR ケミカルイメージングでは、従来の電子/イオンビーム技術で生じる表面帯電の問題を回避できます。

アジレント・テクノロジーの FTIR イメージング顕微鏡は、独自の「ケミカルコントラストライブ ATR イメージングモニター」機能を採用しています。この技術を使用すると、サンプル前処理は不要です。受け取ったサンプルを顕微鏡のオートステージにセットするだけですぐに検査できます。特に細長い形状（ポリマーラミネートやフィルムなどの断面）のサンプルは、マイクロバイスサンプルホルダに固定してステージに置きます。いずれの場合も、サンプルは顕微鏡ステージの所定の位置に設置ができ、可視/赤外用カセグレン（対物鏡）に取り付けられた顕微ATRアタッチメントを用いて分析が可能です。

## 実験手法

合成ポリマー製品の大手メーカーから、新たに製造したサンプルを頻繁に汚染するさまざまな小さな物質（図 1）の原因を突き止めるための問い合わせを受けたときの事例です。異物の大きさや形態は非常にさまざまで、最終製品の内部に入り込んでいるものもあれば、表面に現れているものもありました。このため、異物の正確な特性分析には、複雑な課題がありました。

## 分析手法

Agilent Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステムと Agilent Cary 660 FTIR を組み合わせて使用し、サンプルを分析しました。このようなサンプルの包括的な異物分析に適した手法として実証されている多面的な分析法として、2 種類のデータを取得しました。



図 1. サンプルの可視画像。可視画像は、Cary 620 イメージング顕微鏡の 15 倍可視/赤外用対物鏡を使用して撮影されました。スケールバー = 200  $\mu\text{m}$

- シングルポイント赤外顕微 ATR (全反射) 測定では、検出素子サイズ 250 x 250  $\mu\text{m}$  液体窒素冷却型 MCT (マーキュリーカドミウムテルル) 検出器を使用しました。
- 高分解能赤外顕微 ATR ケミカルイメージング測定では、64 x 64 ピクセル MCT 二次元アレイ (FPA) 検出器を使用しました。

機器の測定条件を表 1 に示します。

## サンプル前処理

サンプル前処理は必要ありませんでした。まず、測定の前に、可視/赤外対物鏡を使用して、可視光でサンプルを観察して位置調整を行いました。その後、赤外光に切替え、独自の「ケミカルコントラストライブ ATR イメージングモニター」機能により、測定開始前にサンプルと ATR クリスタルの接触状態が直接モニターされるため、サンプルとのソフトな接触が可能になります。

## 異物分析

Agilent Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステムを使用すると、多数のさまざまな異物の同定および特性分析が可能になります。ポリマー表面の最も簡単に判別できる異物は、ほぼ球面で直径が 50~100  $\mu\text{m}$  の白い斑点でした (図 1A)。これらは、肉眼で

容易に判別でき、高品質製品の提供を目指すメーカーにとっては明らかな懸念事項です。異物はある程度の大きさがあったため顕微鏡の対物鏡の真下に簡単に配置でき、シングルポイント顕微赤外分光法を用いて測定しました。

シングルポイント顕微赤外測定において、サンプルの測定エリアは、顕微鏡光学系内の電動式可変アパーチャのブレードによって物理的にマスキングされます。その後、顕微鏡の検出器は、アパーチャの開口部を通ってきた赤外光を検出し、測定エリアの平均スペクトルが表示されます。シングルポイント測定の空間分解能は、原理的 (用いている赤外光の波長による) に、通常、20  $\mu\text{m}$  までのエリアとされています。つまり、アパーチャによって設定された領域内の化学的不均一性はすべて平均化され、結果として全体的なスペクトルとなります。したがって、わずかでも空間的に分布しているようなサンプルの場合、その化学的不均一性は検出されません。しかし、図 1A のサンプルの場合、白い斑点は 20  $\mu\text{m}$  よりも大きかったため、優れたスペクトルが採集されました (図 2)。合計取得時間は 60 秒以内で、その後、スペクトルは Resolutions Pro ソフトウェアパッケージに付属のスペクトルライブラリのスペクトルと照合されてポリアミドと同定されました。ポリアミドはこの製品の原料であるバルクポリマーの成分でした。

表 1. Agilent Cary 660 FTIR と 620 FTIR 顕微鏡の構成 (シングルポイント測定モードとケミカルイメージング測定モード)

パラメータ	シングルポイント測定	ケミカルイメージング測定
分光計	Cary 660	Cary 660
顕微鏡	Cary 620	Cary 620
顕微鏡検出器	250 x 250 $\mu\text{m}$ MCT	64 x 64 MCT FPA
顕微鏡の対物鏡	15 倍可視/赤外光	
顕微鏡のアクセサリ	Ge マイクロ ATR	
スペクトル分解能	8 $\text{cm}^{-1}$	
積算回数	64	
測定波数範囲	4000~900 $\text{cm}^{-1}$	
サンプルの測定エリア	20 x 20 $\mu\text{m}$	70 x 70 $\mu\text{m}$
スペクトルの本数	1	4096
測定面積またはピクセル分解能	20 x 20 $\mu\text{m}$	1.1 x 1.1 $\mu\text{m}$
測定時間	60 秒未満	

また、赤色の繊維状の異物 (図 1B) は、サンプル表面に複数見られました。赤色の異物の短辺が 10  $\mu\text{m}$  よりも短く、アパーチャでマスクしたサンプル領域からのすべての光を検出器が採集することになるために、赤色の異物の分析にシングルポイントの顕微分析は使用しない方が適切と判断しました。このケースでは、シングルポイント測定手法の空間分解能の下限を下回っているため、基質物質であるバルクポリマーの影響を受けないスペクトルを得るには十分ではありませんでした (図 3 右上スペクトル)。

サンプルのケミカルイメージ (図 3B および右下スペクトル) は、顕微鏡内にシングルポイント検出器とともに設置されている Agilent 64 x 64 FPA 検出器を使用して取得しました。ボタンをクリックするだけで実行される検出器の切り替えは、ソフトウェアで完全に制御され、測定は数秒で終了しました。このように、検出器のタイプの変更を決めた後でも、高品質で高空間分解能のデータを迅速に得ることができます。

この測定事例が示すように、シングルポイント測定もケミカルイメージング測定も、サンプル測定方法 (顕微 ATR) および分析取得時間 (60 秒未満) はほぼ同じですが、FPA 検出器によって取得されるケミカルイメージングデータは、シングルポイント測定により得られたデータよりもより包括的です (図 3)。FPA 検出器は二次元アレイ素子から構成されており、同時に 4096 個 (64 x 64 ピクセル数の場合) のフルレンジスペクトルを1回の測定で取得します。各ピクセルは、約 1 x 1  $\mu\text{m}$  のサンプル領域に関する独自のスペクトルを提供すると共に、ソフトウェアは即座に1枚の画像として表示します。FPA は 60 秒未満の 1 回のスナップショットで、領域全体の詳細な 2D ケミカルイメージとスペクトルの情報を提供します。ケミカルイメージや可視イメージの任意の場所をクリックするだけで、いずれかの検出器によって測定されたスペクトルが表示され、さらにデータ解析やライブラリ検索を実施することができます。

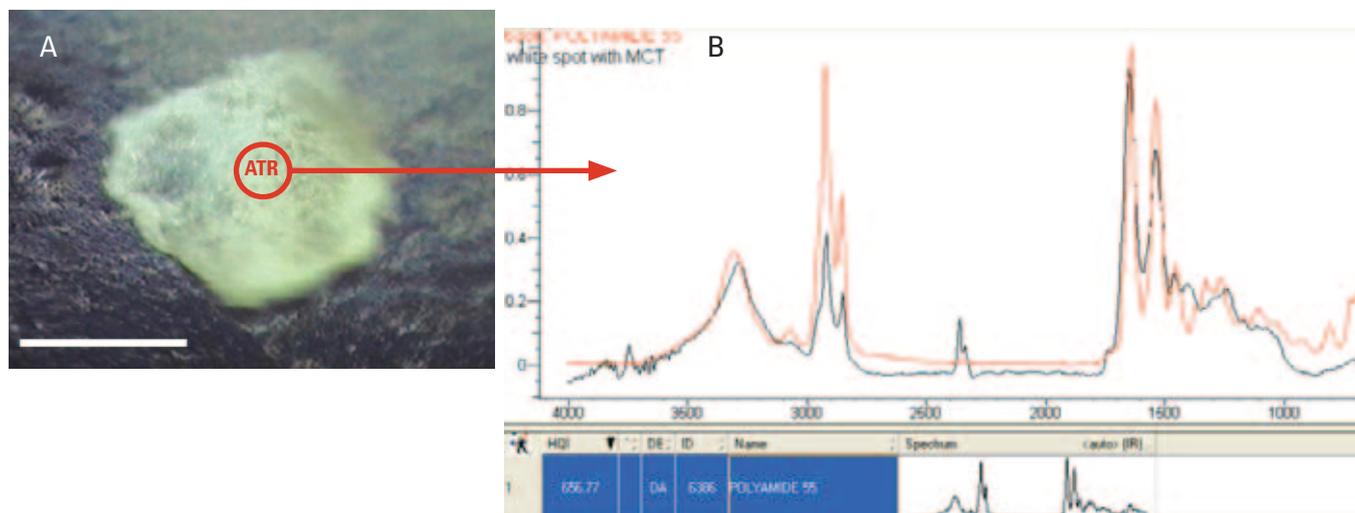
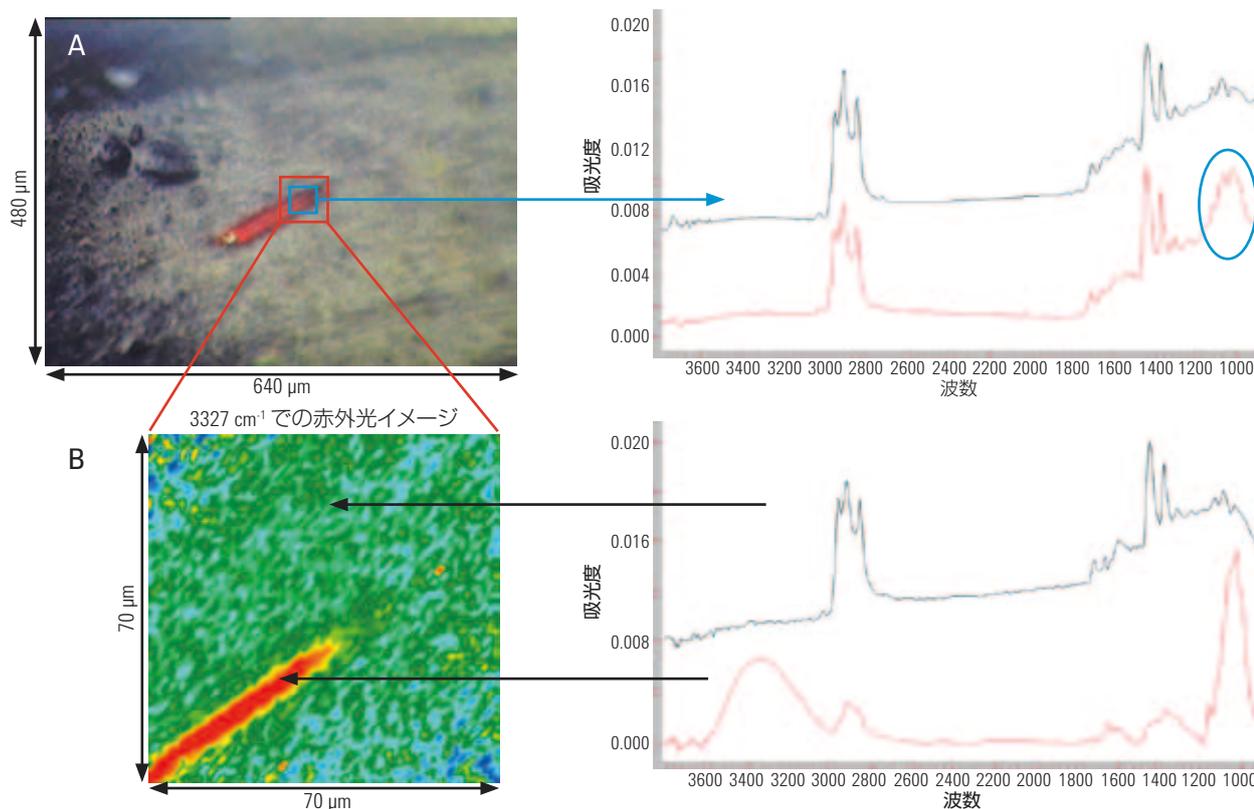


図 2. A) ポリマー表面の白い斑点の可視イメージ測定領域サイズおよび位置を○で示します。イメージは Cary 620 赤外顕微鏡に取り付けた可視/赤外用 15 倍対物鏡を使用して得られました。B) (A) で示す領域から取得されたシングルポイント ATR スペクトルとスペクトルライブラリ検索の結果から、白色の異物がポリアミド (ナイロン) であることが分かりました。スケールバー = 200  $\mu\text{m}$

シングルポイント検出器で取得される異物のスペクトルは正常部であるバルクポリマーの影響を受ける場合が多いですが、二次元アレイ検出器でえられるデータはこれとは異なり、ケミカルイメージの「ホット」領域をクリックするだけで簡単に異物のみのスペクトルを抽出できます(可視光イメージをクリックすることによって任意のポイントデータを容易に得ることができます)。ライブラリ内のスペクトルと迅速かつ容易に照合することによって、赤色の斑点がセルロース類であると短時間で同定され、環境に由来する綿繊維の可能性が示されました。

高感度、高空間分解能のケミカルイメージは、Agilent Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステムを使用し、最小限のサンプル前処理で容易に得ることができ、ポリマーの分析に適した測定手法であり、種々のポリマーの製造に貢献します。

さらに、図 1c のサンプルのケミカルイメージは、マイクロスケールで見ると極めて不均一であることが示されました(図 4)。Ge 顕微 ATR スライドオンアクセサリと Agilent Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステムを使用して 60 秒以内に取得した単一のケミカルイメージにより、ポリエチレン (PE)、ナイロン、炭酸塩、天然ゴム基質のイソプレンなどの 4 種類の異なる化学成分が同定されました(図 4)。この詳細な情報は、他の分析法を使用した場合は得ることはできません(最小限のサンプル前処理法を用いて初心者がサンプルを特性分析できる非破壊法ではもちろん不可能です)。また、この詳しい情報は、これを基に製造プロセスを再評価しようとしていた顧客にとっては極めて重要なものでした。



**図 3.** 3327cm<sup>-1</sup> の赤色繊維異物の可視光イメージ (A) およびケミカルイメージ (B)。図 3A はシングルポイント顕微 ATR 測定 (青色の正方形枠) と顕微 ATR ケミカルイメージ (赤色の正方形枠) の相対寸法も示しています。シングルポイント測定は解析対象の領域 (40 x 40 μm) 全体での平均スペクトルであるため、赤色繊維成分だけのスペクトルを示している。一方、FPA 顕微 ATR 測定は、同様の測定領域をカバーしますが、Agilent 64x64 FPA 検出器は対象の分析領域全体にわたって 1.1 μm 間隔で 4096 の個別のスペクトルを取得し表示します。異物のスペクトルは、ケミカルイメージ (60 秒未満で取得され表示されます) から単純に抽出されたものです。シングルポイント検出器または従来のベンチトップ型分光器を使用して測定したのと同じ品質のスペクトルです。イメージの「ホット」領域をクリックすると、異物はセルロース類 (綿繊維の可能性大) として簡単に同定されました。

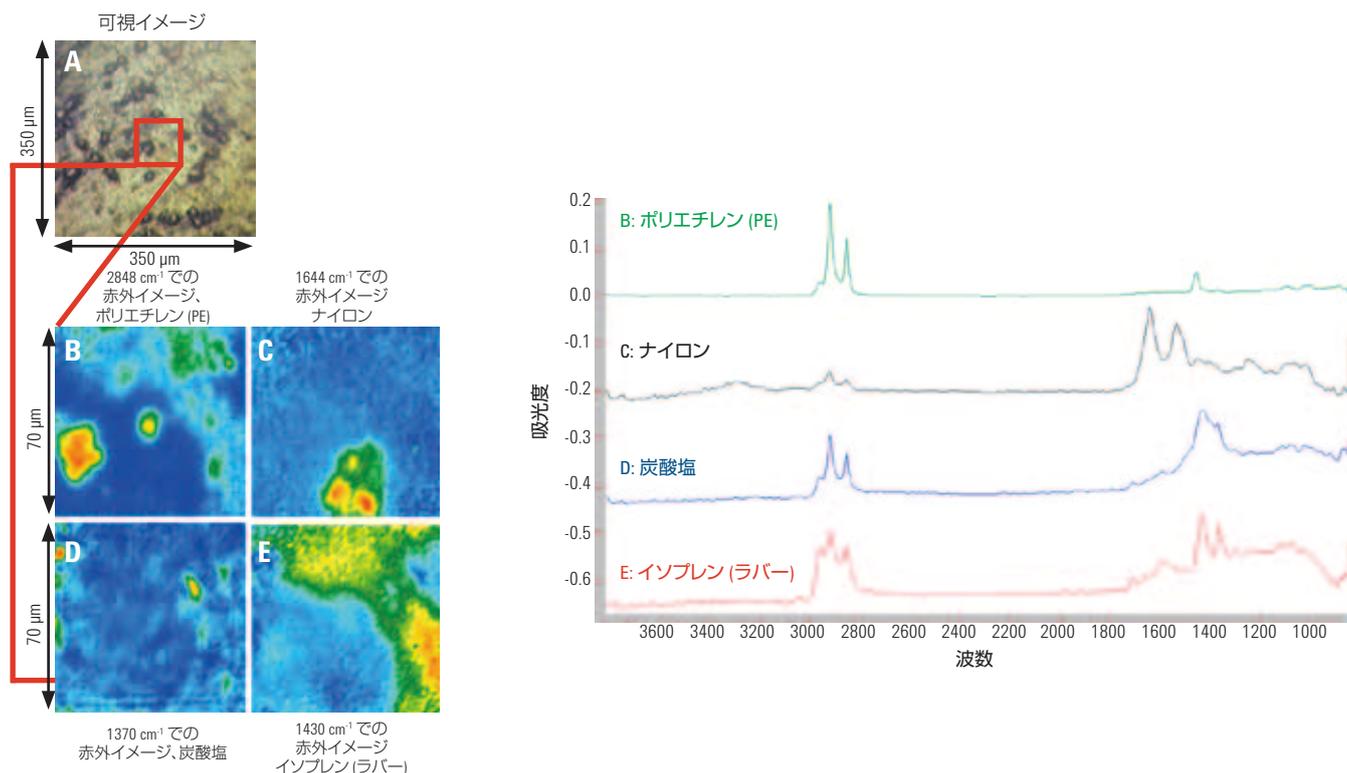


図 4. 異物の不均一な分布を示す可視画像 (A) および赤外イメージ。スペクトラライブラリ検索の結果、異物は、B) ポリエチレン (PE)、C) ナイロン、D) 炭酸塩、E) イソプレン (ラバー) と同定されました。

## 結論

Ge 顕微 ATR スライドオンアクセサリをシングルポイントおよびケミカルイメージング (FPA) モードで使用したポリマー分析により、サンプル前処理は行わず、サンプルに損傷も与えることなく、多数の個別の異物および組成領域を短時間で特定できます。顕微 ATR ケミカルイメージングは、直径が 10 μm よりも小さい粒子の特性分析を行うための重要な分析手法です。この手法の特長である非破壊性と、分析精度が高い Agilent Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステムを組み合わせることで、製造工程において以下のことが可能になります。

- 原材料の特性分析と純度の評価
- 製造上のばらつきが製品品質に与える影響についての理解
- 製造後の材料均一性の確保
- 製造プロセスのあらゆる段階での異物問題への対応

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2014

Published October 1, 2014

Publication number:5991-5224JAJP



Agilent Technologies