

## ラマン分光分析による高分子の配向性評価

キーワード：ラマン、高分子、分子配向、結晶性

### はじめに

合成樹脂やプラスチックなどに代表される高分子材料の分子配向や結晶性は材料の力学的強度に大きく影響を与えます。例えば、延伸したポリプロピレンやポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等は分子を一方方向に配向させることで強靱な材料とすることができます。そのため、高分子材料の分子配向・結晶性の評価は製品の品質確保や新材料開発の観点から重要です。

大阪産業技術研究所では高分子材料の分子配向・結晶性を評価する手法のひとつとしてラマン分光分析を実施しています。本稿ではラマン分光分析法による分子配向評価について実例を交えて解説します。

### 偏光ラマン分光分析によるポリプロピレンの分子配向評価

ラマン分光分析とは、化合物に励起レーザーを照射することで発生する「ラマン散乱光」を計測する分析手法です。励起レーザー光とラマン散乱光の振動数の差分が化合物に含まれる官能基の振動エネルギーを反映しており、これをもって化合物の同定を行います。このラマン散乱光の発生効率

は、分子振動の方向と励起レーザーの入射電場の振動方向に依存しており、一般的に分子振動の方向とレーザーの入射電場振動の方向が一致した場合にラマン散乱が強く起こります。例えば、非晶質のような等方的な試料では分子振動の方向はランダムなため、偏光子を通してレーザーの電場振動を変化させてもラマン散乱効率ほどの偏光角でもほぼ変わりません。しかし分子群がある一方方向に整列している場合や結晶などの規則正しい構造をとっている場合は、分子振動の方向が規定されるため、レーザーの電場振動方向(偏光角)に対してラマン散乱効率は強い依存性を持つようになります。この現象を利用して、分子配向や結晶性を評価しようとするものが偏光ラマン分光分析です。偏光ラマン分光では、レーザー偏光に加えてラマン散乱光に対しても偏光を掛けることで分析の精度を上げています。以下にその実例を示します。

ポリプロピレン (PP) は汎用樹脂としては比較的機械的強度や耐薬品性に優れるなどの特徴を有し、幅広い製品や分野で使用される熱可塑性樹脂です。立体規則性が制御された PP (通常はアイソタクティック) は結晶性であり、その結晶構造は主に螺旋状の PP 鎖が整列した斜方晶に分類されます。この結晶相の螺旋鎖由来

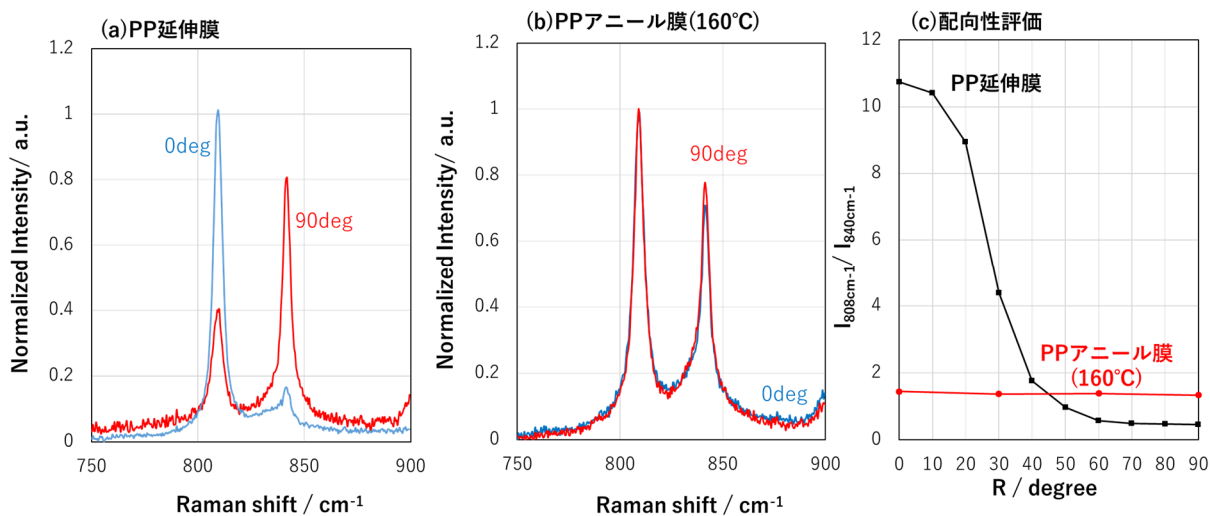


図1 (a)PP 延伸膜と(b)160°Cアニール膜の偏光ラマンスペクトル(試料回転角 R = 0°, 90°)および(c)ピーク強度比  $I_{808\text{cm}^{-1}} / I_{840\text{cm}^{-1}}$  の R 依存性に基づく配向性評価

のラマンピークは  $808\text{ cm}^{-1}$  に現れ<sup>[1]</sup>、螺旋鎖の鎖軸方向と入射電場の振動方向が一致した場合にこのラマン散乱光が強く観測されます。一方、 $840\text{ cm}^{-1}$  のピークはこの螺旋鎖の欠陥に由来しており、螺旋鎖に乱れが多い場合に現れます<sup>[1]</sup>。したがって、 $808\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度 ( $I_{808\text{cm}^{-1}}$ ) と  $840\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度 ( $I_{840\text{cm}^{-1}}$ ) の比 ( $I_{808\text{cm}^{-1}}/I_{840\text{cm}^{-1}}$ ) は分子配列の規則性を表す指標となります。この強度比がレーザー/ラマン光の偏光検出角（あるいは偏光検出角を固定した場合は偏光検出角と試料のなす角）でどのように変遷していくかを調べると分子の配向度合いを評価することができます。

図 1(a) (b) に一軸延伸した PP と  $160^\circ\text{C}$  にアニールした PP の偏光ラマンスペクトルをそれぞれ示しました。この測定ではレーザー及びラマン散乱光の偏光検出角を試料の延伸軸と平行に固定して行い、偏光検出角と延伸軸のなす角 (R、以降は「試料回転角」とします) が  $0$  度 (偏光角と延伸軸が一致) と  $90$  度 (偏光角と延伸軸が直交) の場合を示しています。上記のピーク比 ( $I_{808\text{cm}^{-1}}/I_{840\text{cm}^{-1}}$ ) を試料回転角度 R に対してプロットすると (図 1(c))、延伸 PP において上記ピーク比は R に強い依存性を持っていること、すなわち高度に配向していることがわかります。一方、 $160^\circ\text{C}$  でアニールした PP についてはこのような R 依存性は見られず、非晶質に近いことがわかります。

### ポリエチレンテレフタレートの結晶性評価

次にポリエチレンテレフタレート (PET) の場合を見てみましょう。PET は結晶性ポリマーであり、結晶中ではエステル間の双極子相互作用やベンゼン環同士の  $\pi$  電子相互作用などを介して分子が整然と配列しています。ラマン分光では、振動のエネルギー準位が周囲の分子配列の不均一性に依りて変動するため、結晶構造が乱れているほどラマンピークはブロード化します。このブロード化の検出には、偏光ラマンなどの特殊な測定法は必要なく、十分な波数分解能をもつ分光器や回折格子があれば実施可能です。

PET の場合では、結晶性評価はカルボニル ( $\text{C}=\text{O}$ ) の伸縮振動ピーク ( $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ ) が対象とされます。図 2 に PET 繊維と非晶質 PET (a-PET) のラマンスペクトルを示しました。この図からわかるように、カルボニル伸縮振動は PET 繊維の方が鋭いピークを与え、非晶質 PET ではブロード化しています。

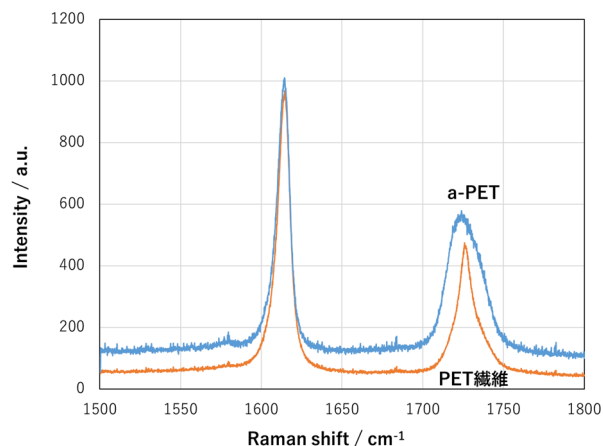


図 2 PET 繊維と非晶質 PET (a-PET) のラマンスペクトル

ためにはピークの半値幅を比較します。半値幅 ( $\Delta \nu_{1/2}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )) と PET の比重 ( $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )) には以下の関係があることが知られており<sup>[2]</sup>、

$$\Delta \nu_{1/2} = 305 - 209 \rho$$

結晶性と非晶質 PET の比重がそれぞれ  $1.46$ 、 $1.34\text{ g}/\text{cm}^3$  であることから結晶化度を見積もることができます。図 2 の半値幅  $\Delta \nu_{1/2}$  の値は PET 繊維と非晶質 PET でそれぞれ  $12.8$ 、 $24.9\text{ cm}^{-1}$  であったことから、結晶化度は PET 繊維で  $48\%$ 、非晶質 PET で  $0.2\%$  以下という結果となりました。

### 最後に

本稿では偏光ラマンあるいは通常のラマン測定による高分子材料の配向性・結晶性評価法について実例を交えて紹介しました。高分子材料の分子配向性・結晶性は材料の強度や諸特性に影響を与えることから、その評価が欠かせません。一般的な材料の結晶性評価には X 線回折などが用いられますが、ラマン分光法による評価は比較的簡易かつ安全に評価ができることから重宝されています。本方法にご興味を持たれましたら担当者までお気軽にお問い合わせください。

### 文献

- [1] M. Chipara ら, J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. 47 (2009), PP. 1644-1652.
- [2] 村上昌孝, 繊維と工業, 65 (2009) PP. 28-31.

発行日 2023年3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  
物質・材料研究部 プラスチック成形工学研究室 埜 幸作

Phone: 06-6963-8031, 8137 E-mail: mitamura@orist.jp, tao@orist.jp