<総説>

(受理:平成23年8月10日)

顕微ラマン分光法
—分子配向測定への応用—

Microscopic Raman Spectroscopy

—An Application to Measurement of Molecular Orientation—

山田 浩二*

Koji YAMADA

1. はじめに

ラマン効果は物質に光が入射した際、散乱光の中に入射光の波長と異なる波長の光が含まれる現象である。波長のシフトは、散乱光と入射光のエネルギー差すなわち、物質内の分子や結晶の振動、回転、あるいは電子の各準位のエネルギー差に対応する。したがってその散乱光から、分子や結晶の構造に関する情報を得ることが可能である。ラマン分光法は、入射光に単色光源であるレーザーを用いることで、実用可能な構造解析手法として確立されるに至った。

ラマン分光は分子の振動数をスペクトルとして取得するものである。その意味では赤外分光法とほぼ同じ波長領域となり、得られるピークの帰属域は赤外のそれと同じである。しかしながらピーク強度は大きく異なり、相補的な関係にある。例えばC=C, S-Sなど赤外活性の低い結合種ではラマン活性は高く、逆にO-H, N-H, C=Oなど赤外活性が高い結合種ではラマン活性は低い。したがって双方の知見を組み合わせることで、より正確な帰属が可能となる。

ここではその特徴を生かして筆者が行っている顕微ラマン分光法を用いた射出成形品の分子配向測定について、いくつかの例を示して解説する。模式的には図1に示すように、偏光レーザーを分子に照射した時に、分子結合の向きによってその励起の程度に差を生じさせることに他ならない。その意味では赤外二色比¹⁾と同様の結果を与えると考えられる。

図1 ラマン分光における偏光観察模式図。

2. ラマン分光法の特徴と用途

ラマン分光法の利点を挙げると、照射部と検出部を試料観察面に対して同じ側に置くことができるため、一般的な赤外分光法のように試料を薄片化する必要がないこと、それに付随して主として試料表面付近の情報が選択的に得られること、空間分解能が高いこと(レーザーの照射スポット径に依存)、得られる特性ピークが単一でピーク分離がよく、赤外分光法に比べて半値幅やピーク強度などの精度が高いことなどがある。一方、蛍光によるスペクトルの妨害や、レーザー照射による試料の損傷など高分子材料への

山田 浩二

略歴: 1987年上智大学大学院理工学研究科修士課程修了
1999年大阪市立工業研究所入所
2005年京都工芸繊維大学より学位(博士(学術))取得
専門: 熱可塑性樹脂の成形加工
趣味: おいしいものを作ること, 食
べること

* (地独) 大阪市立工業研究所 加工技術研究部
大阪市城東区森之宮 1-6-50 〒536-8553
Processing Technology Research Division, Osaka Municipal
Technical Research Institute
1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

a) 照射前

b) 照射後

図2 レーザー照射による試料の破損。

(試料：カーボンブラック2%混入ポリプロピレン
レーザー種：532nm グリーンレーザー
出力：3.5mW
スポット径：2μm
照射時間：2s)

応用に際して特に注意すべき問題も存在する。重合時の助剤あるいは製品設計上の添加剤など、高分子材料においては蛍光の発生源となる副資材の存在が避けられないことが多いが、照射レーザー種(波長)を変えることで解決できる場合もある。例えば785nmの近赤外レーザーを使用すると蛍光の低減・除去が図られる。しかし近赤外レーザーのエネルギーはより短波長の532nm(グリーンレーザー)と比べると小さいため、スペクトルピークの強度は低下する。

試料の損傷については、その組成にも依存するので避けられないことが多い。例えば、カーボンブラックなど熱を吸収しやすい成分が少量でも含まれていると、試料がごく短時間のうちに溶融して測定が困難となる。図2はレーザーの照射前後での着色ポリプロピレン(PP)試料表面の変化を示したものである(レーザー種：532nm グリーンレーザー、出力：3.5mW、スポット径：2μm、照射時間：2s)。(b)のようにレーザー照射部に溶融痕が生じると、スペクトルにおける有意なピークは得られなくなる。

ラマン分光法の工業的な用途としては、製造工程に近い分野での異物の分析や同定などがあり、赤外分光法並みに普及しつつある。最近では極微量分析手法として表面増強ラマン分光法(SERS)に関する報告が増えている^{2~4)}。これは、金属ナノ粒子間に存在する微量物質のラマンスペクトル強度が通常と比べて $10^3 \sim 10^6$ 程度増加する現象である。SERSのための専用キットも市販されているようになってきており、今後さらに新たな成果が期待される。

一方、有機系高分子材料を対象とする研究に限定しても、その適用範囲は非常に広い。熱硬化性樹脂においては、特定の官能基由来のピーク強度に着目して硬化反応の追跡や劣化挙動の推定に用いられている^{5~7)}。これらの詳細はそれぞれの文献をご覧くださいこととしてここでは割愛する。

3. 熱可塑性樹脂への適用

熱可塑性樹脂の場合、当然のことながら劣化挙動の検討を除いて化学構造の変化が測定対象となることはあまりな

く、結晶や配向といった分子の構造に関する情報の取得に用いられる。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)のピーク半値幅を用いた結晶性評価はよく知られたラマン分光法の適用例の一つである^{8,9)}。それ以外にもこれまでラマン分光法による研究が報告されている熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン(PE)¹⁰⁾、ポリスチレン(PS)^{11,12)}、ポリ塩化ビニル(PVC)¹³⁾、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)¹⁴⁾、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)¹⁵⁾、ポリ乳酸(PLA)¹⁶⁾、ポリカーボネート(PC)¹⁷⁾など10数種にのぼる。繊維やシート、フィルムといった高延伸状態の成形体に適用する例が多いように思われる。

熱可塑性樹脂の成形法として最も広く用いられている射出成形法においては、高温の樹脂を低温で狭小な金型内に急速に流入・固化させるため、極端なせん断応力が生じる。残留する応力やひずみは不良の一因ともなるため、成形品内部の分子構造の解明は非常に重要である。ラマンスペクトルにおけるピーク強度はレーザー強度、散乱係数、照射面積、物質濃度などの関数であり、強度の絶対値から配向に関する情報を得るのは難しい。また外部標準による手法も樹脂成形品ではあまり現実的ではない。そこで、配向依存性のあるピークと依存性のないピークをスペクトルから選び出し、その強度比を求める手法が用いられる。Takashimaらは、PC製光学ディスクの内部における分子配向の測定にこの手法を適用した¹⁷⁾。実際には成形時の樹脂の流動方向とレーザーの偏光面とのなす角度が0°および45°の時のスペクトルを比較し、強度に差の見られなかった 635cm^{-1} 、および差がみられた 703cm^{-1} の2つのピークの強度比をとり、これを配向の指標としている。これにより、成形品内部のせん断配向層を検出し、複屈折との相関性を明らかにしている。

筆者が行った以下に述べる研究例も、基本的にこの手法を利用したものであり、結晶性樹脂であるPPおよび非晶性であるポリスチレン(PS)の2種類の射出成形用材料を対象としたものである。成形品の深さ方向すなわち1次元の配向分布のみならず、マッピング測定を行い、測定面における配向の分布を明らかにした事例を含む。

4. PPのラマンスペクトル

熱可塑性樹脂のうちで最も多用されるのがPPである。ただし市販のPPはその分子量、共重合モノマーであるエチレンの含量、あるいは結晶核剤、およびタルクやガラス繊維といったフィラーの有無など多種多様である。言い換えればそれらの要因により流動性や各種物性を比較的自由にコントロールできるため、射出成形用の熱可塑性樹脂として最も幅広く用いられていることを意味している。図3はPPを用いてダンベル形状に射出成形した試験片表面のラマンスペクトルを示す。分子配向を測定する場合、得ら

れるラマンスペクトルが照射するレーザー光の偏光面と分子の配向方向とのなす角度に応じてどのように変化するかを把握しておく必要がある。レーザー光の偏光面と試験片の長手方向（樹脂の流動方向）とのなす角を θ とした時の、ピーク 1 (813cm^{-1}) に対するピーク 2 (844cm^{-1}) の強度比をプロットすると図 4 に示すように明確な角度依存性を有することがわかる。ピーク 1 は PP の結晶相の規則構造領域に、ピーク 2 は結晶相の欠陥構造領域に由来すると帰属されている¹⁸⁾。これを利用することにより、成形品の各部分における分子配向に関する知見が得られる。以下、ピーク強度比を I とあらわす。

なお、測定に際しては照射レーザーのスポット径を $2\mu\text{m}$ に絞り込んだ。試料の透明性にも依存するが、スポット径の倍すなわち $4\mu\text{m}$ 程度の深さまで励起される。本誌の特集テーマは「表面」「界面」の分析に関わるものであるが、顕微ラマン分光法では厳密に定義される表面/界面ではなく、この程度の深さを対象として測定せざるを得ない点に留意いただきたい。

図 3 ポリプロピレンのラマンスペクトル。

図 4 ピーク強度比の偏光角度依存性。

5. PP 成形品内部の分子配向

通常射出成形品の表層付近には、流動方向にほぼ平行なせん断配向層が観察される。せん断配向層の厚みやその配向度は成形条件に応じて変化する。図 5 は、汎用グレードの PP で成形したダンベル試験片の流動方向に平行な断面における I を、試験片の $50\mu\text{m}$ 厚切片を直交ニコル下に偏光観察して得た顕微鏡像に重ねて描画したものである¹⁹⁾。レーザーラマン分光法で得られた強度比プロットが配向観察像と良好な一致を示すことがわかる。図 6 に射出速度を変化させたときの I を示す。射出速度が高いほど配向層の厚みが小さく、かつ配向度が高くなることがわかる。またせん断配向層の外側にある比較的低配向のスキン層は減少した。一方、成形品のさらに内部ではいずれの射出速度においてもほぼ同じ配向度を示し、ほとんど変化が見られない。射出成形においては熔融状態の樹脂が金型内に充填する過程でせん断流動により配向を生じるが、充填完了により流動が停止した後の冷却固化過程で内部の配向は十分に緩和したものと考えられる。

図 5 汎用 PP における偏光顕微鏡観察像とピーク強度比。

図 6 せん断配向層におけるピーク強度比 I の射出速度依存性。

PP は結晶性材料であり、結晶核剤の添加によりその結晶化挙動を制御する手法がごく一般的に用いられる。図7は、前述の汎用グレードに結晶核剤を添加したPPの I を示したものである。内部において汎用グレードには見られなかった配向が存在することがわかる。結晶核剤の添加によりその結晶化温度が約14℃上昇することを確認しており、金型内での冷却固化過程で緩和が不十分な状態で結晶

図7 結晶核剤含有PPにおける偏光顕微鏡観察像とピーク強度比。

化が進展したことを示唆している¹⁹⁾。

6. PPのウェルドラインにおける分子配向

射出成形においては、金型内で樹脂が合流する部分にウェルドラインという不良が発生することがある。これは外観上の不具合という点で問題であると同時に、強度が低下する要因ともなる²⁰⁾。図8は前述の2種のPPのウェルド部を含む断面をマッピング測定した結果である。ラマン分光装置にオートステージを組み込むことにより、このようなマッピング測定も可能である。ここでは測定点間隔を50μmとし、測定面3mm×3mmを自動的に測定した。汎用グレードPPでは合流界面の存在を示す何らの特徴も見出せないが、核剤を添加したグレードでは明らかに合流界面に沿った配向結晶構造の存在が確認できる。界面における結晶構造の詳細な検討は、電子顕微鏡や偏光顕微鏡での観察、あるいは熱分析による結晶性の評価などさらなる分析を必要とするが、観察面の調製のみで簡便に知見が得られるラマン分光法は結晶構造の分布などを把握するには最適な手段である。なお、このような界面の構造の差は機械的特性の違いとなって現れる。図9は両グレードの引張

図8 PPのウェルド部におけるラマンマッピング観察像。

図9 ウェルドラインを有する試験片の引張試験における応力-ひずみ曲線。

試験における応力ひずみ曲線を示したものである。汎用グレードでは延性的に破壊するが、核剤を含む場合にはウェルド界面に応力が集中して降伏点付近で脆性的に破壊しており、界面構造と機械的特性との相関性を知る良い例である。

7. PS 成形品内部の分子配向

PS も射出成形に広く用いられる材料の一つである。アクリロニトリルとの共重合物である AS 樹脂や、これにポリブタジエンを分散させた ABS 樹脂などのいわゆるスチレン系樹脂を含めると熱可塑性樹脂のうちでも重要な位置を占める。PS 自体は衝撃に弱く硬くて脆いため試料の薄

片化が困難であり、偏光顕微鏡などでその配向状態を観察した例はほとんどない。このような脆性材料でも観察面の調製のみで測定できるラマン分光法を用いると、その配向状態を観察することが可能である。

ここでは、射出成形した PS 試験片の中央部を流動方向に切り出した断面を測定した²¹⁾。図 10 はピーク強度比 ($1000\text{cm}^{-1}/620\text{cm}^{-1}$) と成形品表面からの距離との関係を表したものである。PP の場合と同様、表面直下にせん断配向層が現れる。PS は非晶性であり、PP のように配向結晶化はしないが、この層におけるランダムコイルがせん断応力により幾分扁平に変形して異方性が発現しているものと考えられる。

図 10 各射出速度における PS 成形品内部の分子配向。

8. PS のウェルドラインにおける分子配向

硬くて脆い PS はウェルドラインによってさらに強度が

図 11 穴付き平板試験片とウェルドライン発生部位。

図 12 ウェルドライン周辺の分子配向。

図13 穴近傍のウェルドラインにおける引張強さ。
(表面を一定深さまで切削除去しながら測定)

低下することが知られている。これは表面のV字形の溝による応力集中、合流界面における絡み合いの不足に加え、分子配向がその要因であるとされてきた²²⁾。しかしながら分子配向を直接的に測定する手法がないために検証には至っていなかった。そこで筆者らはラマン分光法による測定を試みた。図11に示す穴のある平板を成形する際には穴まわりにウェルドラインが生じる。このタイプのウェルドラインは樹脂の流動方向に沿って生成し、配向状態も流動方向に沿って変化する可能性がある。

図12は平板の表面をそれぞれ一定深さ研磨して得た面について、マッピング測定を行った結果である。平板表面にはウェルドラインに沿った明瞭な配向が観察された。表面から内部にゆくにつれその配向は徐々に消失するが、少なくとも140 μmの深さでは、穴からやや離れたところに依然としてその配向が見てとれる。ウェルドライン表面のV字溝の深さは、PSの場合最大15 μm程度であり、その10倍ほどもある配向層が形成されていることがわかる。この部分を短冊状に切り出してウェルド部の引張強さを測定すると図13に示す結果が得られた。表面から配向層を切削除去することでその強さは徐々に増大し、切削深さが140 μmに達するとそれ以上はほぼ一定の強さとなった。このことは、ウェルドラインに沿ったせん断配向層が、いわば外観形状としては検知されない「隠れた溝」として成形品の物性に影響を及ぼすことを意味している。

9. おわりに

本稿では、成形品物性の重要な因子となりうる分子配向を測定する手段としての顕微ラマン分光法について実例を交えて解説した。無論、分子配向測定はラマン分光法の幅広い応用例の一つに過ぎない。前述のSERSは今後さらに発展してゆくと考えられるし、SERSと同様の概念による原子間力顕微鏡のプローブを用いる先端増強ラマン分光

法 (Tip-enhanced Raman spectroscopy: TERS) も従来法の空間分解能を向上させる手法として注目される^{23,24)}。示差走査熱量測定 (DSC) など他の分析手法とラマン分光法とを複合化する検討も行われている^{25,26)}。高分子材料は、蛍光による妨害やレーザーによる破壊など測定困難となる場合もあるが、測定さえ可能ならば得られる情報は極めて有用であり、ラマン分光法は今後も種々のブレークスルーを経てさらに発展を遂げるものと期待される。

文 献

- 1) N. J. Everall and A. Bibby, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1083 (1997).
- 2) M. Bompard, Y. De Wilde and K. Haupt, *Adv. Mater.*, **22**, 2343 (2010).
- 3) J. Ding, V. I. Birss and G. Liu, *Macromolecules*, **30**, 1442 (1997).
- 4) R. S. Venkatachalam, F. J. Boerio, P. G. Roth and W. H. Tsai, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **26**, 2447 (1988).
- 5) J. Rocks, L. Rintoul, F. Vohwinkel and G. George, *Polymer*, **45**, 6799 (2004).
- 6) 並木陽一, 小松 守, 米野正博, *分析化学*, **56**, 107 (2007).
- 7) S. Higuchi, T. Hamada and Y. Gohshi, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1218 (1997).
- 8) M. R. Fernandez, J. C. Merino and J. M. Pastor, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 95 (2000).
- 9) 村上昌孝, *繊維学会誌*, **65**, 208 (2009).
- 10) J. M. Lagaron, G. Capaccio, L. J. Rose and B. J. Kip, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 283 (2000).
- 11) B. Jasse, R. S. Chao and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **16**, 2157 (1978).
- 12) B. Jasse and J. L. Koenig, *ibid.*, **18**, 731 (1980).
- 13) J. P. H. M. Hillemaans, C. M. C. J. Colemonts, R. J. Meier and B. J. Kip, *Polym. Degrad. Stab.*, **42**, 323 (1993).
- 14) A. Matsushita, Y. Ren, K. Matsukawa, H. Inoue, Y. Minami, I. Noda and Y. Ozaki, *Vib. Spectros.*, **24**, 171 (2000).
- 15) B. H. Stewart, *Spectrochim. Acta, Part A*, **53**, 107 (1997).
- 16) G. Kister, G. Cassanas and M. Vert, *Polymer*, **39**, 267 (1998).
- 17) M. Takeshima and N. Funakoshi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3457 (1986).
- 18) A. S. Nielsen, D. N. Batchelder and R. Pyrz, *Polymer*, **43**, 2671 (2002).
- 19) 山田浩二, 泊清隆, *プラスチック成形加工学会第21回年次大会予稿集*, 279 (2010).
- 20) S. C. Malguarnera, A. I. Manisali and D. C. Riggs, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1149 (1981).
- 21) K. Yamada, K. Tomari, U. S. Ishiaku and H. Hamada, *ibid.*, **45**, 1180 (2005).
- 22) K. Tomari, S. Tonogai, T. Harada, H. Hamada, K. Lee, T. Morii and Z. Maekawa *ibid.*, **30**, 931 (1990).
- 23) B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster and G. Ertl, *Single Molecules*, **3**, 285 (2002).
- 24) S. S. Kharintsev, G. G. Hoffmann, J. Loos, G. de With, P. S. Dorozhkin and M. K. Salakhov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **105**, 909 (2007).
- 25) J. C. Sprunt, U. A. Jayasooriya and R. H. Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 4299 (2000).
- 26) J. C. Sprunt and U. A. Jayasooriya, *Appl. Spectrosc.*, **51**, 1410 (1997).