ラマン分光法による高分子材料 (ポリエチレンテレフタレート)の高次構造解析

Raman Study of Orientation and Crystallinity in Poly (ethylene terephthalate)

村 上 昌 孝

1. はじめに

ラマン分光法は赤外分光法や核磁気共鳴法、X線回折法などとならんで、物質の分子構造を評価する分析手法として欠かせないものとなっている。ラマンスペクトルから得られる情報の主なるものは分子内振動や格子振動であり、分子構造を特徴づける化学組成、コンフォメーション、高次構造などについて知ることができる。

ラマン分光法の大きな特徴の一つはその適用性の広さであり、測定条件(レーザー波長、偏光、時間、など)や試料状態(相、温度、圧力、雰囲気、など)の組み合わせにより、多様な情報を得ることができる。また、対象とする材料も高分子・金属化合物・半導体・生体物質など多岐にわたり、あらゆる物質系にラマン分光が適用されている¹⁾。本稿ではとりわけ、高分子材料の構造解析に着目し、ポリエチレンテレフタレート(PET)の分析例をもとに、ラマン分光法による構造解析の例を紹介する。

2. ラマン分光法の特徴^{1,2)}

ラマン分光法は赤外分光法と同様に赤外領域のエネルギーを持つ振動状態を評価する分析法であるが、赤外分光法が赤外光の吸収を用いてその応答を観測するのに対して、ラマン分光法は紫外から近赤外域の光の散乱を通して赤外域の現象を観測する。そのため、ラマン分光法は水の吸収の影響を受けることなく、大気中での測定や生体高分子の水溶液の測定などが容易である。また、赤外光に比べて励起光の波長が短いサブミクロンオーダーの空間分解能で測定することができる。

物質の有する固有振動が、赤外活性であるためには振動に伴い分子の双極子モーメントが変化するためには振動に一方で、ラマン活性であるためには電子状態が示す分極率に変化が生じる必要がある。これとともに、振動スペクトルの選択律は物質の持つ対称性に強い相関がある。例えば、

対称中心を持つ物質においては、対称中心に对称(全対称)となる基準振動はラマン活性であり、反転対称(逆対称)となる基準振動は赤外活性を示す。このことは、ラマンスペクトルと赤外吸収スペクトルが相補的な関係にあることの根拠となっている。また、赤外吸収においては双極子モーメントの大きい極性結合(官能基)の振動モードが明瞭であり、ラマンスペクトルには分極率の大きい等極性結合(骨格構造)に由来するバンドが強く観測されることもこれにより説明される。

図1にPETの赤外吸収およびラマンスペクトルを示す。主なラマンバンドの帰属は図中に示した³⁾。赤外スペクトルではエステル基やエチレングリコール部分の振動モードが明瞭に観測されるのに対し、ラマンスペクトルでは主としてベンゼン環由来の振動モードが観測されていることがわかる。1615cm⁻¹付近のテレフタル酸ユニットのベンゼン環C=C伸縮モードは、部分構造の持つ対称性の高さを反映して、ラマンスペクトルにおいてのみ観測されている。ラマンスペクトルにおいてこのような骨格構造が高感度に観測されることは、ポリマー主鎖の配向性を評価する際に有利となる。

3. PETの配向度の評価

ラマンスペクトルに現れる分子や結晶の振動モードはラマンテンソルに方向性を有しており、入射電場の方向に対して散乱効率に差異が生じる。したがって、偏光ラマンスペクトルを測定することにより、振動モードの方向に関す

MASATAKA MURAKAMI
 (株)東レリサーチセンター 研究員
 2004年大阪大学大学院工学研究科化学系専攻博士課程修了(理学博士)
 〒520-8567 大津市園山3-3-7
 Tel: 077-533-8608 Fax: 077-533-8696
 E-mail: masataka_murakami@trc.toray.co.jp
 〈専門〉レーザー分光、高分子・炭素材料分析
 〈趣味〉阪神タイガースの応援

図1 PETのラマンスペクトルと赤外吸収スペクトル

図2 顕微ラマン光学系と偏光測定配置

る情報が得られ、各振動モードと分子鎖軸との幾何学的な関係から配向解析を行うことができる⁴⁾。

図2に顕微ラマン測定における偏光測定の光学配置の一例を示す。顕微ラマン光学系では入射光と同軸で散乱光を検出する後方散乱配置(180° 散乱)が一般的であり、入射光の偏光方向について2軸(x,y)、検出側の偏光方向について2軸(x,y)の偏光配置が選択でき、組み合わせで計4通りの偏光配置が可能である。配向測定においては、下記に示す分析例の様に、ある特定のラマンバンドの絶対強度が必要となる場合がある。そのような場合には共焦点光学系に設定するなど、各測定における照射体積を一定にする工夫が必要となる。また、配向度が非常に高い試料では、偏光方向に対する屈折率の差異が大きくなり、ラマン散乱強度に与える影響が無視できなくなるために、絶対強度を用いた配向評価における誤差は大きくなる。そのような試料では、散乱強度の基準となるラマンバンドを選択し、そのバンドに対する相対強度比で配向度を評価することが望ましい。

図3にPETの(a)未延伸糸、および(b)5倍に熱延伸した延伸糸の偏光ラマンスペクトルを示した。入射光の偏光方向と散乱光の偏光検出方向を平行(x,x)に固定し、入射光の偏光方向と繊維軸が一致する角度を0°として、試料を0~90°まで回転させて測定を行った。

未延伸糸ではいずれのラマンバンドの強度にも偏光角に

図3 PETの偏光ラマンスペクトルの偏向角依存性 (a)未延伸糸(b)5倍延伸糸

対する依存性は認められない。一方で、延伸糸ではラマンバンド強度に偏光角依存性が認められ、特に、1615cm⁻¹付近のC=C伸縮モードではその変化が顕著に認められている。試料の回転角を角度方向に、C=C伸縮モードのバンド強度を動径方向にとってプロットした極座標グラフを図4に示す。未延伸糸では強度分布はほぼ円形となり、C=C伸縮モードの分極方向が均一に分散していることを示している。すなわち、未延伸糸は無配向状態であることがわかる。一方で、延伸糸では延伸方向と相関してバンド強度が強くなっており、延伸方向に分子鎖が配向していることがわかる。また、この結果は、C=C伸縮モードのラマン散乱テンソルの長軸は分子鎖方向とほぼ一致していることを示している。実際はPETのベンゼン環ユニットは主鎖軸に対して20°程度の傾きを持っているが、主鎖軸に対して回転分布を持つために、平均としては主鎖方向の分極率変化を観測することができる。これらのことから、PET系の配向評価においては、ある方向で測定した偏光ラマンスペクトルのC=C伸縮モードのバンド強度とそれと直行する方向のバンド強度の比($I_{1615\parallel}/I_{1615\perp}$)が試料間の比較においても有効な配向パラメーターとなることがわかる。今回の試料においては、この配向パラメーターは未延伸糸で1.0、延伸糸で8.5と得られた。一軸延伸糸ではこのパラメーターは複屈折率と線形的な相関を示し、半定量的な配向評価が可能である⁵⁾。

図4 C=C伸縮バンド強度の極座標プロット(a)未延伸糸 (b)5倍延伸糸

PETのC=C伸縮モードは非晶状態と結晶状態で同程度の散乱効率を有しているので、ここで得られた配向パラメーターは非晶部と結晶部の両方の配向度を反映している。トランス型のグリコールユニットに由来する993cm⁻¹や1096cm⁻¹付近のラマンバンドは結晶構造を反映しており(図3では延伸糸のみに観測されている)、これらのラマンバンドの異方性から結晶配向についての情報が得られる。このように、ラマン分光法による配向解析では個々の成分についての配向状態を議論できることも特徴の一つである。

4. PETの結晶性の評価

一般的に、ラマン遷移過程におけるエネルギー準位は周辺構造の不均一性を反映して変動する。そのためラマンスペクトルの線幅はその状態に応じて変化する。典型的な例

として、気相、液相、固相の順番で線幅が狭くなることが挙げられるが、固相内においても、コンフォメーションや結晶性を反映した線幅の変化が認められる。結晶性に対するラマンバンドの依存性は振動モードにより様々であり、標準試料などによる検証が必要となるが、多くの物質において、ラマンバンドの変化から結晶性に関する情報が得られる。

図5に、PETの(a)非晶質フィルム、(b)延伸糸、(c)アニール処理後の延伸糸のラマンスペクトルを示す。スペクトルは 1700cm^{-1} 付近のラマンバンドを高波数分解モードで測定した結果である。偏光条件は無偏光とした。PETでは 1730cm^{-1} 付近に認められるC=O伸縮モードのラマンバンドに結晶性変化に伴うバンド形状の変化が顕著に認められる⁵⁾。本試料においても、延伸糸やアニール処理後では、熱履歴を反映してそれらのバンド幅が先鋭化していることがわかる。一方で、C=C伸縮モードのラマンバンド形状には試料間で明瞭な差異は生じていない。C=O伸縮バンドのバンド半値幅は、非晶質フィルムで 26.0cm^{-1} 、延伸糸で 19.5cm^{-1} 、アニール処理後の延伸糸で 14.5cm^{-1} と得られ、段階的に結晶性が増大していることがわかる。

PETにおいては、C=O伸縮バンドのバンド幅と他手法で得られた密度との間には比較的広い密度範囲で線形関係が成り立つことが認められており、半定量的に結晶化度を評価することができる。様々な配向度や結晶性を有するPETのC=O伸縮バンドのバンド半値幅と密度勾配管により測定された密度の相関から得られた次の経験式を用いてそれぞれの結晶化度を算出すると⁵⁾、

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

$$\Delta\nu_{1/2}:\text{バンド半値幅}(\text{cm}^{-1})$$

$$\rho:\text{換算密度}(\text{g}/\text{cm}^3)$$

非晶フィルムで0%、延伸糸で26%、アニール処理後の延伸糸で46%となった(結晶及び非晶の密度はそれぞれ、 1.455 、 $1.335\text{g}/\text{cm}^3$ とした)。

図5 C=O伸縮バンド付近のラマンスペクトル
(a)無配向膜(b)延伸糸(c)アニール処理後の延伸糸

先に述べたように、PETのラマンスペクトルには結晶構造のみに由来するラマンバンド(993cm^{-1} や 1096cm^{-1} 付近のトランス型のグリコールユニットに由来するバンド)が存在しており、それらのバンド強度も結晶性を反映するパラメーターとして用いることができる。ただし、それらのパラメーターは配向度の影響を強く受けることに留意する必要がある。

5. 微小部の結晶性の評価

ラマンスペクトルから得られる結晶性には配向による分子鎖の秩序化などの寄与も含まれるために、定量的な扱いとしての重要性は低い、局所領域での構造に関する情報が得られる点からは大きな意味を持つ。図6は、10%程度の結晶性を有するPET延伸糸をヘキサフルオロイソブ

図5 繊維断面から測定した結晶化度分布

ロパノール(HFIP)に浸漬させ、断面方向からのラマンスペクトル測定により結晶性分布を評価した結果である。測定は、顕微ラマン光学系を用い、約 $1\mu\text{m}$ 径のレーザースポットで表面側から $1\mu\text{m}$ 間隔で行った。C=O伸縮バンドのバンド幅からの見積もりにより、表面から $3\mu\text{m}$ までの領域で結晶化度が20%程度にまで増大していることがわかる。PETはHFIPに対する溶解性が高く、HFIPが $3\mu\text{m}$ 程度にまで浸透し、揮発に伴うPETの再結晶化により表面の結晶性が増大したと考えられる。

このような局所領域での構造評価は、先に述べた配向分析についても適用可能であり、ラマン分光法の利点が最大限に生かせる領域となる。繊維内部の屈折率や密度の分布を直接的に評価できる手法として極めて有用である。ここでは繊維軸に直行する方向で切り出した断面試料を用いた測定結果を示したが、傾斜断面や切片を作成することにより、見かけ上の深さ分解能を上げることができる。試料の前処理次第で、数 100nm 間隔での深さ方向分布や極表面(～数 100nm)の構造を評価することも可能である⁸⁾。

6. おわりに

本稿ではラマン分光法によるPETの組成、配向、結晶

性の解析例について述べたが、多くの高分子材料に対して同様の構造評価が可能である。ラマン分光法は、得られる情報が多分に定性的であり、スペクトルの解釈は非常に複雑なものとなるが、微小部での評価や偏光などの条件設定の多様さなど、ユニークな特徴を有しており、アイデア次第で様々な応用が可能な分析手法である。

参考文献

- 1) 浜口宏夫、平川暁子編：ラマン分光法(1988)学会出版センター
- 2) 水島三一郎、島内武彦著：赤外線吸収とラマン効果(1958)共立出版
- 3) J. Stokr, B. Dchneider, D. Doskocilova, J. Lovy, P. Sedlacek : *Polymer*, **23**, 714(1982).
- 4) Bower D.L. : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **10**, 2135 (1972).
- 5) Shuying Yang and Stephen Michielsen : *Macromolecules*, **36**, 6484(2003).
- 6) A. J. Melveger : *J. Polymer Sci., A-2*, **10**, 314(1972).
- 7) Bernard J. Bulkin, Menachem Lewin, Frank J. DeBlase : *Macromolecules*, **18**, 2587(1985).
- 8) 村木直樹、青木靖人、吉川正信 : *THE TRC NEWS* **86**, (2004).