

偏光ラマン分光法を用いた アイソタクティックポリプロピレンフィルムの 分子配向の観察

キーワード

DXR2xiイメージング顕微ラマン、DXR2 顕微レーザーラマン、アイソタクティックポリプロピレン、分子配向、偏光ラマン、ポリマー、ラマンイメージング

はじめに

ポリマーおよびポリマー複合材料の特性を製品に反映させるには、加工段階の過程の、そして最終製品における分子配向をコントロールする必要があります。分子配向は、強度および柔軟性などの力学特性ならびに光学的特性、および耐熱性などの物理学的特性に影響を及ぼします。ラマン分光法を用いると、ポリマーの化学的構造の詳細な情報が得られます。偏光ラマン分光法は分子配向の解析に適しています。

ポリマーの分子配向の解析について説明するには、古典的な立体規則性ポリマーであるアイソタクティックポリプロピレン (iPP) が良い例となります。iPPは、炭素-炭素単結合からなる単純な炭化水素主鎖に、側鎖メチル基 (-CH₃) をポリマー鎖の片側に並んだ状態で有しています。構造がこのような規則的に繰り返されるため、結晶化度は高くなります。iPPは、結晶多形を有することが知られています。

これまでに、複数の結晶相 (α 、 β 、 λ)、中間相 (スメクチック)、および非晶質状態の存在が確認されています。結晶構造には一般的なポリマー鎖のらせん構造が含まれますが、らせん鎖に見られる相対的な順序や位置付けとは異なります¹。一見単純な繰り返し単位であるものが分子構造に多様性をもたらすことがあり、材料の性質を決定づけることにもなります。

ポリマーの配向や分子構造の研究に用いることができる分析技術は数多くあります。



Thermo Scientific DXR2およびDXR2xi顕微レーザーラマン。

より広範に用いられる技術としては、例えばX線回折、広角および小角X線散乱²、固体 NMR³、複屈折⁴、ならびに赤外線およびラマン分光法などがあります。偏光ラマン分光法は簡便かつ速やかに用いることができ、分子構造や配向に関する詳細な情報を直ちに得られます。得られた情報は、他の分析技術の相補的な役割を担うこともあれば、他の分析技術の結果を検証するために利用されることもあります。

実験

2種類の顕微レーザーラマンを用いてラマン測定を行いました。ポイント測定データはThermo Scientific™ DXR™2顕微レーザーラマンを用いて、イメージングデータは Thermo Scientific™ DXR™2xiイメージング顕微ラマンを用いて取得しました。これらの顕微レーザーラマンはともに、ポイント測定データとラマンイメージの両方を得ることができ、それぞれ異なるアプリケーションに適合しています。データは 532 nm レーザーを用いて取得しましたが、偏光オプションを用いれば他のレーザー励起波長 (455 nm、633 nm、および 785 nm) にも対応できます。

偏光オプションでは、サンプルに焦点を絞ったレーザーの偏光方向をソフトウェアを用いて簡単にコントロールできます。また、サンプルから散乱するラマン光を分析する検光子の方向についても同様にコントロールできます。レーザーの偏光方向は、顕微鏡ステージの左右の動きに平行にするか (x 軸と定義)、もしくは x 軸に直交またはステージの前後の動きに平行にする (y 軸と定義) ことができます (図1)。 z 軸は、入射するレーザービームに平行となる軸と定義されます。

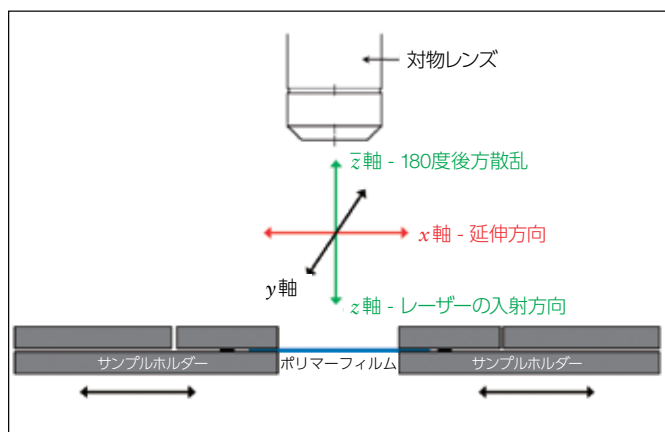


図1. 装置の軸の定義とマウントされたサンプルとの関係。

検光子の方向は、入射するレーザーの偏光方向に平行または直交するようにコントロールできます。また、任意の角度に設定することもできます。偏光ラマンスペクトルが必要ない場合、「偏光解消 (depolarized)」オプションを用いて非偏光ラマンスペクトルを取得することもできます。図1には、装置の軸の定義ならびにサンプルをマウントする方法と、これらの軸との関係を示します。

ポルトの表式 (Porto notation) を用いてさまざまな偏光状態を説明することができます。 $z(xx)\bar{z}$ はレーザーの偏光方向と検光子の方向がともに x 軸に平行 (ステージの左右の動き) である状態を意味します。 $z(yy)\bar{z}$ はレーザーの偏光方向と検光子の方向が顕微鏡ステージの前後の動きに平行である状態を意味します。

本アプリケーションノートでは、分子配向を評価する目的でどのように偏光ラマン分光法を利用できるのかを、2種類のアイソタクティックポリプロピレンフィルムサンプルを分析して説明します。

これらのiPPフィルムは視覚的には同じように見えますが、その偏光ラマンスペクトルと力学特性は異なります。これらのiPPサンプルはともに薄い透明なフィルムで厚さは同程度ですが、引張強度は明らかに異なります。一方のフィルムの切片をサンプルホルダーの二つのクリップの間に挟んで延伸すると、サンプルホルダーの限界まで伸ばすことができます。しかし、もう一方のフィルムを同じ条件で延伸すると、クリップを移動させるためにより大きな力が必要となります。このフィルムもこれ以上延伸できない点に到達しましたが、それ以上力を加えると破れました。

フィルムの保持、延伸には、エス・ティ・ジャパン社のマイクロバイスホルダーを使用しました。サンプルは回転するステージインサートにマウントされるため、装置が規定する座標系に対してその方向を変更できます (図1)。

結果

配向iPPポリマーフィルムと非配向iPPポリマーフィルムの識別

2種のアイソタクティックポリプロピレンフィルムから生じた偏光ラマンスペクトルには、明確な相違点がいくつか示されました。1番目のiPPフィルム (サンプル1) には選択配向性は認められませんでした。 x 軸に対する方向が平行または直交のいずれについても、検光子および入射偏光のスペクトルは同じでした (図2)。フィルムを回転しても、結果は変わりませんでした。

しかし、2番目のiPPフィルム (サンプル2) について同じ解析を行った結果、選択配向性が明らかに得られました (図3)。検光子と入射光の偏光が x 軸に対して平行または直交のいずれかの方向にあるときに、特定のピークの相対強度が著しく変化しました。フィルムを90度回転して分析を繰り返すと、方向がちょうど反対になるように逆の結果が得られました。これは、フィルムの分子配向が異なることを示しています。この配向は、サンプルを x 軸に沿って延伸したときに観察されるものと非常に似ています。後ほどさらに詳しく説明します。

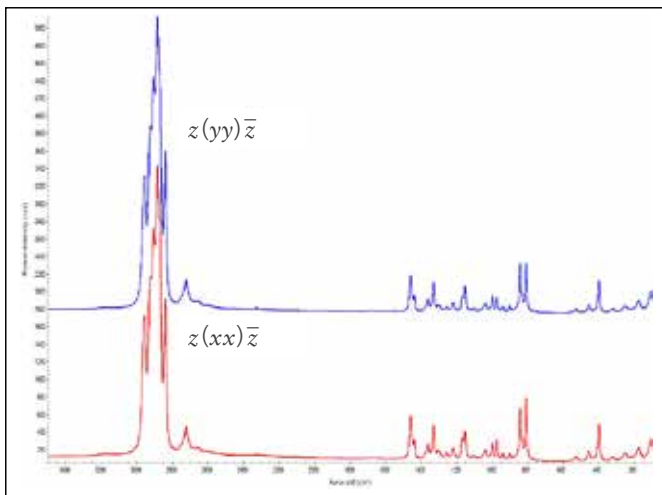


図2. サンプル1から得られた偏光ラマンスペクトル、非配向iPPフィルム。スペクトルには識別できるほどの差はない。

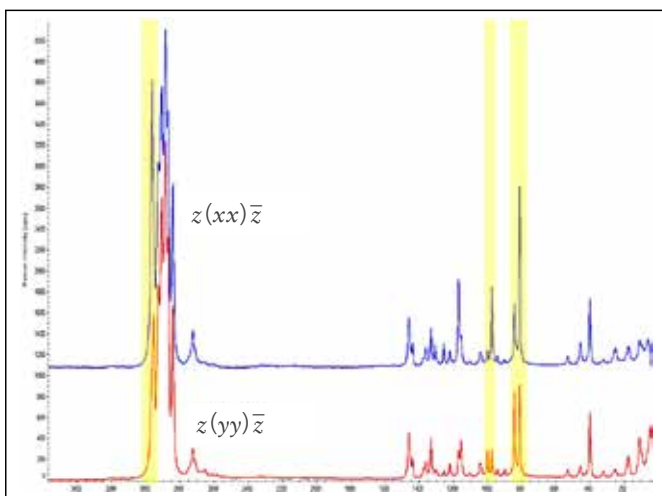


図3. サンプル2から得られた偏光ラマンスペクトル、配向iPPフィルム。差を強調するために、3カ所のピークには色付け(黄色)を行った。

これは、ポリマー解析に偏光ラマンを用いる利点の一つを示しています。つまり、力学特性の差と直接関係する可能性がある配向の差を観察するために利用できます。先に述べたように、これら2種類のiPPフィルムの力学特性には明らかな違いがあり、その差は偏光ラマンスペクトルの差に反映されます。非偏光スペクトルで認められるわずかな差も、これらの材料の差異を示唆するものと考えられ、偏光ラマンスペクトルを用いるとその差がより明確になりました。

図3のスペクトルには数多くのピークがあり、それぞれ偏光状態はさまざまに相対強度も異なっていますが、その中から三つのピークを選び、差について説明します。2,962 cm^{-1} および2,953 cm^{-1} のピークは、アイソタクティックポリプロピレンのメチル基が非対称に延伸されていることに関係します⁵。2,962 cm^{-1} のピークは、 x 軸方向に平行な検光子と入射光の偏光で得られたスペクトル $z(xx)\bar{z}$ の方が強くなっています。

直交する検光子と入射レーザー励起の偏光で得られたスペクトル $z(xx)\bar{z}$ では二つのピークの比は逆転し、2,953 cm^{-1} のピークがより強くなっています。

このことは、これらのピークの変化が分子配向の変化と関連し、メチル基の配向に関わることを示していると思われます。

選択されたピークの2番目は、998 cm^{-1} および 973 cm^{-1} です。973 cm^{-1} のピークは、主に軸方向のC-C結合の非対称性の延伸と関係し、998 cm^{-1} のピークは側鎖メチル基 (-CH₃) の横揺れに関係します。これらのピークの比は分子配向と結晶化度を評価するために用いられます⁶。841 cm^{-1} と808 cm^{-1} のピークもiPPフィルムの結晶化度を評価するために用いられます。これら二つのピークはポリプロピレンが溶解したときに見られる830 cm^{-1} のピークと関係するもので、結晶化した際には808 cm^{-1} と841 cm^{-1} のピークに分かれます。これら二つのピークは、分子配向を含む分子構造と関係します。

偏光を用いたサンプルの配向とサンプルの回転

解析をさらに一段階進めます。サンプル2のiPPフィルムに分子配向があることが明確となれば、次のテーマとして挙げられるのはサンプルの分子配向の方向性です。偏光測定においては、サンプルの軸と装置の偏光方向を関連づけることが可能です。力学特性は、分子配向に関連してサンプルの方向によっても変わると考えられるため、この方向は重要な意味を持ちます。非偏光スペクトルはサンプルの配向に対する依存性は示さず、状況によっては都合が良いこともあります。サンプルの選択配向性を評価したい場合には適していません。図4は、配向したサンプル(サンプル2)について偏光を用いずに得たラマンスペクトルは、サンプルの方向を変えても本質的に同じであることを示しています。

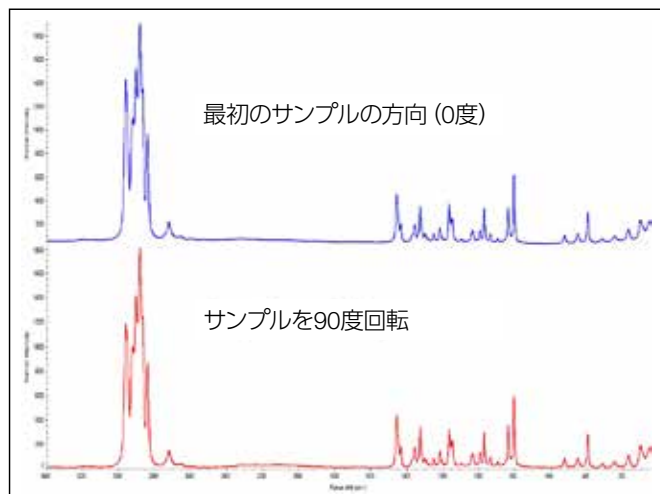


図4. サンプル2から得た非偏光ラマンスペクトルにはサンプルの配向に対する依存性は認められない。

これに対し、偏光ラマンスペクトルでは、サンプルの選択配向性やサンプルの軸を明確にすることができます。図5は、サンプルをレーザー偏光に対して回転したときの、配向iPPフィルム（サンプル2）の808 cm^{-1} と841 cm^{-1} のピーク強度の比をプロットした結果です。サンプル方向が0度のあたりでピーク高さは最大となります。今回の測定ではフィルムが最初にマウントされた方向と配向が一致しましたが、常にこのようにサンプルの配向が0度または90度に対応するわけではありません。この方法を用いると、顕微レーザーラマンで規定される座標系に対してサンプルを方向づけることが可能となります。同様の結果を、973 cm^{-1} と998 cm^{-1} のピーク強度比を用いて得ることもできます。

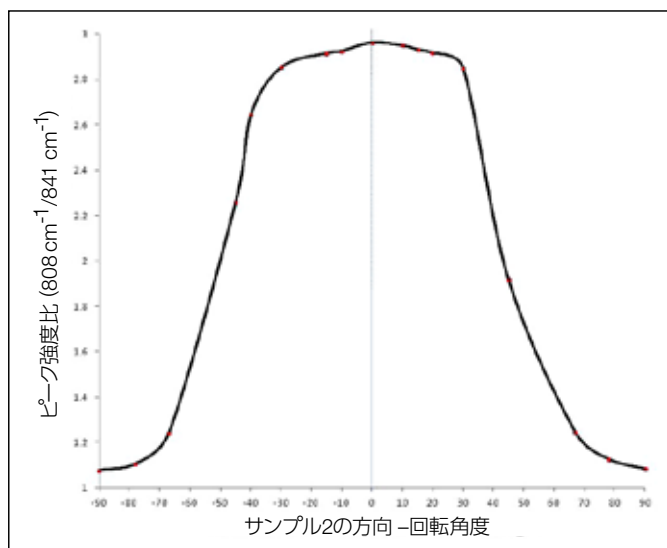


図5. サンプルの配向性の測定： $z(xx)\bar{z}$ の偏光ラマンスペクトルピーク強度比（808 / 841 cm^{-1} ）のプロット、サンプルの方向（回転）の関数。

分子配向の変化 - フィルムの延伸

これまでに、ある特定のサンプルの選択配向性を見極める目的で、偏光ラマン分光法を用いてiPPフィルムの分子配向を評価できることを示しました。これは、力学特性と関連している可能性があるという点で重要です。また、方向が異なるサンプルから得られた偏光ラマンスペクトルを用いて、選択配向性の軸を明確にすることもできます。分子配向によりどのピークが変化するかを知ることにより、分子レベルで何が起きているかの洞察を得ることができます。分子配向が変化したときにラマンスペクトルに起こる変化を観察することにより、分子配向のプロセスを調べることができます。

一例として、ポリマーフィルムに力を加えたときに偏光ラマンスペクトルに起こる変化を調べます。サンプル1は分子の選択配向性は示しませんが、 x 軸に沿って延伸すると、サンプル2で観察されたものと同程度の選択配向性を示します。この方法では、力を加える方向に合わせて選択配向性を引き起こすこともできました。また、選択配向性が確立されているサンプル（サンプル2）に力を加えると、分子配向にさらに作用し得ることも観察されました。

図6は、前述したように、フィルムが連続的に延伸されたときにサンプル2から生じる偏光 $z(xx)\bar{z}$ ラマンスペクトルの、3セットのピークに生じる変化を示しています。サンプルは、 x 軸に沿った延伸方向と直交する y 軸に沿って、図5で規定したサンプルの軸で方向づけました。サンプルが連続的に延伸されると、ピーク比は、 x 軸に平行となるサンプルの軸に直交する方向で最初に観察されたものと似た変化を示します。

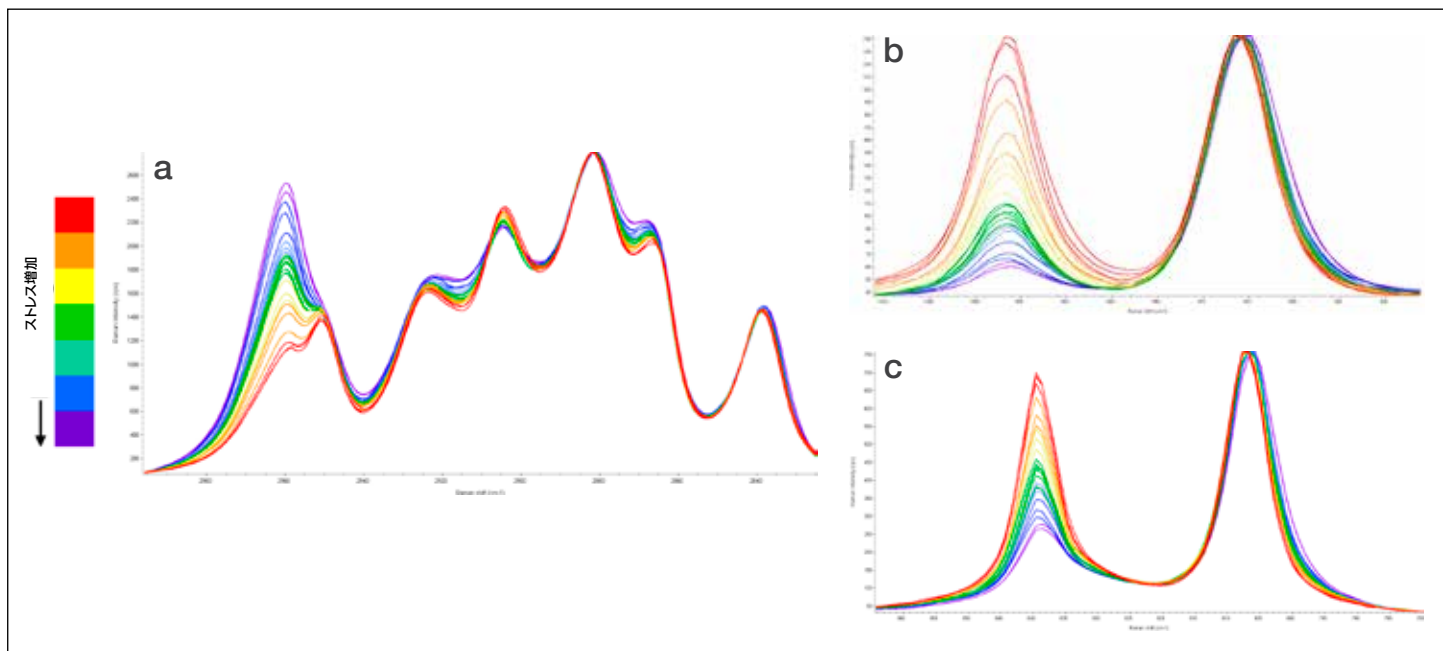


図6. iPPフィルム（サンプル2）を延伸した際のラマン偏光 $z(xx)\bar{z}$ スペクトルに対する効果。
 (a) 2,962 cm^{-1} および2,953 cm^{-1} 、(b) 998 cm^{-1} および973 cm^{-1} 、(c) 841 cm^{-1} および808 cm^{-1} 。

図7は、連続的に力を加えたときに、ピーク面積比 (808/841 cm^{-1} および973/998 cm^{-1}) がどのように変化するかを示しています。フィルムに力を加えたときにピークの位置がやや移動するため、ピーク強度の代わりにピーク面積を用いました。加えた力の大きさを定量的には測定しませんが、サンプルホルダーのクリップを段階的に離してフィルムを延伸させました。これは、最初に選択配向性を有していたサンプルにおいても、フィルムに力を加えることで分子配向を変化させられることを意味しています。

また、サンプルに力が加わったときに起こる分子配向の変化の観察が可能であることも示しています。偏光ラマンスペクトルをポリマーの力学的試験に組み込むことで、試験中の分子レベルにおける変化について、さらなる情報を得ることもできます。

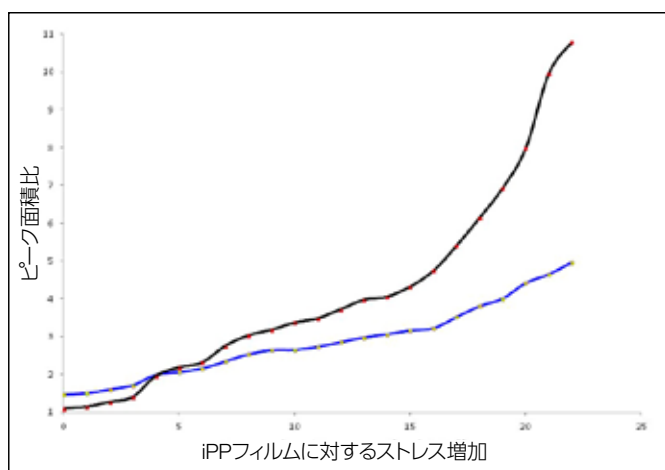


図7. 力を加えたときのラマン偏光 $z(xx)\bar{z}$ スペクトルのピーク強度比 (808/841 cm^{-1} および973/998 cm^{-1}) に対する効果。

偏光ラマンによる応力のイメージ化

偏光顕微ラマン分光法を用いた分子配向の評価は、ポイント測定以外にも拡張することができます。偏光ラマンイメージングは、サンプル間の分子配向の相違や分布を明確に可視化します。この方法を用いると、分子配向を含む分子構造のさまざまな側面を深く理解することができます。

図8は、サンプル1を延伸したときのラマンイメージングの結果です。サンプル1は、延伸するまでは配向効果を示しませんでした。1.32×1.16 mmの範囲のイメージングを取得しました。このイメージのピクセルサイズは10 μm で、一つのイメージの結果は15,561スペクトルから成ります。レーザー露光時間は0.2秒とし、当該エリアを5回スキャンしました。示されているラマンイメージは、ピーク強度比808/841 cm^{-1} に基づきます。赤色は、分子配向が大きくなると観察される、ピーク強度比がより高いエリアを示し、青色は、ピーク強度比が低く、分子配向もおそらく低いと考えられるエリアを示しています。

最初のイメージ (a) は、得られた偏光 ($z(xx)\bar{z}$) ラマンスペクトルを示します。2番目のイメージ (b) は、同じエリアで得られた非偏光ラマンスペクトルを示します。非偏光スペクトルは分子配向の差を多少示してはいますが、その差は非常に小さく、イメージのコントラストも良くありません。偏光ラマンスペクトルを用いて得られたイメージはコントラストに優れ、細部がよく分かります。この種のアプリケーションに偏光ラマンイメージングを利用すれば、より広いエリアの分子配向の様子を明確にでき、より多くの情報を得られる可能性があります。

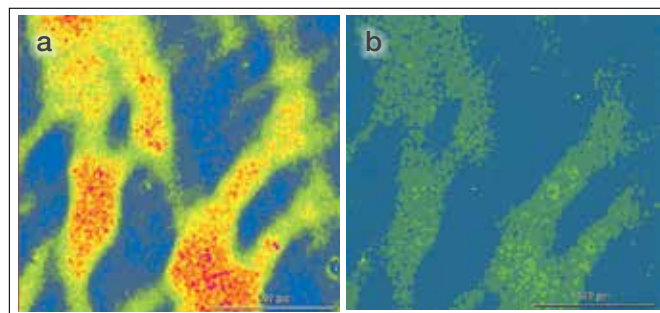


図8. 延伸したiPPフィルム (サンプル1) のラマンイメージ。このイメージは、ピーク強度比808/841 cm^{-1} に基づいたもので、赤色は比が高値の部分 (分子配向が大きい部分) を、青色は比が低値の部分 (分子配向が小さい部分) を示しています。(a) 偏光 $z(xx)\bar{z}$ ラマンスペクトルから得たイメージ。(b) 非偏光ラマンスペクトルから得たイメージ。

結論

アイソタクティックポリプロピレンフィルムを用いて、分子配向を評価する目的での偏光顕微ラマン分光法について説明しました。材料の分子配向を測定することは重要です。なぜなら材料の分子配向は物理的特性と相互に関係することが多く、その特定の物理的特性を最終製品へと落としこんでいくプロセスにおける、それぞれの段階の情報を与えてくれるからです。偏光ラマン分光法とサンプルの回転とを組み合わせる方法は、分子配向に基づきサンプル自体の方向を明確にするために有用です。また、偏光ラマン分光法は、力を加えた結果生じる分子配向を調べるために、そしてサンプルに力を加えたときに分子レベルで生じる変化を観察するために用いることができることも示されました。本アプリケーションノートでは、この概念を説明するためにアイソタクティックポリプロピレンフィルムを用いましたが、その他多くの種類のポリマーフィルムに同様の分析方法を適用できると思われます。このアプリケーションは、ポイント分析またはラマンイメージングのいずれかを必要としますが、偏光オプションを備えたThermo Scientific DXR2xiイメージング顕微ラマンとThermo Scientific DXR2顕微レーザーラマンを用いることで、分子構造と配向に関する情報を容易に得ることができま

参考文献

1. *Conformationally disordered crystals and their influence on material properties: The cases of isotactic polypropylene, isotactic poly(1-butene), and poly(L-lactic acid)*, Mariacristina Cocca, Rene Androsch, Maria Cristina Righetti, Mario Malinconico, Maria Laura Di Lorenzo, **Journal of Molecular Structure**, 1078 (2014) 114–132.
2. *Microfocus X-ray scattering and micro-Raman spectroscopy: Transcrystallinity in isotactic polypropylene*, Gonzalo Santoro, Shun Yu, Christina Krywka, Stephan V. Roth, Gary Ellis, **Phys. Status Solidi RRL** 8, No.8, (2014) 724–727.
3. *Solid-State NMR Characterization of the Chemical Defects and Physical Disorders in a Form of Isotactic Poly(propylene) Synthesized by Ziegler-Natta Catalysts*, Zhen Li, Toshikazu Miyoshi, Mani K. Sen, Tadanori Koga, Akihiro Otsubo, Akihiro Kamimura, **Macromolecules**, 46, (2013), 6507–6519.
4. *Isotactic Polypropylene Morphology-Raman Spectra Correlations*, Xueqin Wang, Stephan Michielsen, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.82, (2001), 1330–1338.
5. *The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene*, M. Arruebarrena de Baez, P.J. Hendra, M. Judkins, **Spectrochimica Acta Part A**, 51 (1995) 2117–2124.
6. *Real-time raman spectroscopy measurements to study the uniaxial tension of isotactic polypropylene: a global overview of microstructural deformation mechanisms*, J. Martin, M. Poncot, J.M. Hiver, P. Bourson, A. Dahoun, **Journal of Raman Spectroscopy**, 44, (2013) 776–784.
7. *Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy*, A.S. Nielsen, D.N. Batchelder, R. Pyrz, **Polymer**, 43 (2002) 2671–2676.

研究用にもみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2014, 2022 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。thermofisher.com/jp-tc FTIR040-B2209CE

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com