

# レオロジー - ラマン分光法： レオメーターとラマン分光装置の組み合わせ によるポリマー結晶化の追跡

## 著者

Jan P. Plog<sup>1</sup>, Matthew Meyer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe,  
Germany

<sup>2</sup>Thermo Fisher Scientific, Madison,  
USA

## キーワード

レオロジー、ラマン分光法、  
ポリマー結晶化、組み合わせた手法

## はじめに

本アプリケーションノートでは、レオメーターとラマン分光装置を組み合わせで使用し、材料挙動に関する包括的な知見を得る方法について説明します。

レオロジーは、ある物質の絶対流量および変形特性を特定のプロセスまたはアプリケーションにおける挙動と相関させる分析法です。ところが、レオロジーでは、調査対象サンプルのバルクに関する答えしか得られません。特定のステップ中において、分子レベルでは実際に何が起きているかについて知見を得ることはできないのです。

化学分析に関しては、強力で効果的かつ非侵襲的な手法として、ラマン分光法の実績が証明されています。レオメーターとラマン分光装置を組み合わせることで、分子構造および機械的特性に関する直接的な情報を得ることができます。これは、処理中のポリマーメルトの結晶化挙動に関する研究において極めて有用です。また、相対流量のみでキャラクタリゼーションが行われるオンライン法では非常に困難な場合がある *in-situ* 特性のキャラクタリゼーションおよびモニタリングに関する知見を得ることが可能です。

本アプリケーションノートでは、以前に公開された、HDPEメルトに関してNISTと協力して得られた結果を紹介します<sup>1</sup>。

ここに示す結果は、Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS™ レオメーターと Thermo Scientific™ iXR™ コンパクトラマン分光装置を組み合わせる新しい手法 (Thermo Scientific™ HAAKE™ MARS<sub>XR</sub> Rheo-Raman、図1) で得ることができます。



図1. Thermo Scientific HAAKE MARS<sub>XR</sub> Rheo-Ramanシステム。

## 結果および考察

さまざまな複合流体の流れ特性に関して極めて重要な二つの相転移は、融解と結晶化です。これらの温度感受性による転移は、分子構造の変化で示されることがよくあります。一方、光学測定では構造特性を直接観察することができます。しかし、別々の装置を用いて行った測定では、サンプル間、処理履歴、および温度管理にばらつきが生じるため、相関させるのが非常に困難です。MARS<sub>XR</sub>システムの性能を実証するため、高密度ポリエチレン (SRM 1475, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD) の結晶化中にラマンとレオロジーの同時測定を行った結果を示します。

装置構成 (図1) は、市販の分析装置を新たに複合したものです。ラマン分光装置 (Thermo Scientific iXR分光装置) と回転式レオメーター (HAAKE MARSシステム) を、Thermo Scientific™ RheoScopeモジュールをカスタマイズした光学的に透明な石英ガラスプレートを介して組み合わせてあります。結晶化度を観察するには、HDPEのラマンスペクトルを調べる必要があります (図2)。

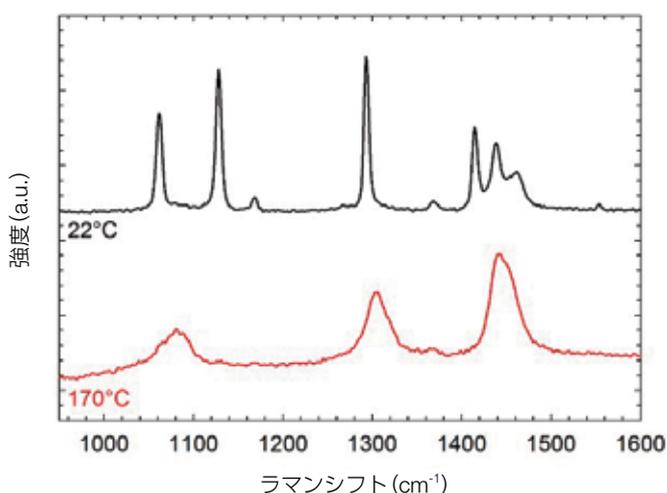


図2. 半結晶性状態 (22 °C) およびアモルファス状態 (170 °C) の温度におけるポリエチレンのラマンスペクトル。

室温では、スペクトルはC-C伸縮、CH<sub>2</sub>ねじれ、およびCH<sub>2</sub>変角に対応する鋭いピークを示しました。170 °CではHDPEは溶解状態となり、鋭いピークではなく広範囲に広がるスペクトルの特徴が現れました。

HDPEのラマンスペクトルを分析して、サンプルの結晶化度を定量することができます。特に、HDPEスペクトルの1,416 cm<sup>-1</sup>におけるピーク面積は、サンプルの結晶化度の質量分率に比例しました。結晶化度を計算するため、積分ピーク面積  $I_{1416}$  をCH<sub>2</sub>ねじれ領域でのピーク総面積および係数 $N_c$ でノーマライズしました (式1)。

$$\alpha_{cr} = \frac{I_{1416}}{(I_{1296} + I_{1303})N_c} \quad (式1)$$

係数 $N_c$ はHDPEサンプルの  $I_{1416} / (I_{1296} + I_{1303})$  とDSCで測定したそのサンプルの結晶化度の比です。

MARS<sub>XR</sub>システムでHDPEを測定する場合、係数は $N_c = 0.80 \pm 0.03$ です。これは以前行った測定<sup>2</sup>から得られた $N_c$ の計算値より大きい値ですが、HDPEのラマンピーク強度と係数値は、散乱角だけでなく入射光と取り込む散乱光の偏光状態に大いに依存します<sup>3</sup>。図2で、室温におけるサンプルの結晶化度は (73±4) %であり、これはDSCで測定した結晶化度値 (74±5) %と一致しました。

ポリマー結晶化中の構造と特性の関係性は極めて重要なポイントであり、MARS<sub>XR</sub>システムを使用すれば同時に調べることができます。厚さ750 μmのHDPEサンプルを155 °Cで5分間加熱し、10 °C/minで134 °Cまで冷却した後、ペースを落として2 °C/minで124 °Cまで冷却し、室温で保持して結晶化させました。

HDPE結晶化中に行ったレオロジーおよびラマンの同時測定結果を図3に示します。小振幅振動せん断中の複素弾性率を、固定ひずみ振幅0.01および振動数 $2\pi$  rad/sにて測定しました。図3からは、結晶化過程の初期には $G' < G''$ であったのが、時間の経過とともに $G'$  および $G''$  の値が二桁以上増大し、係数の逆転現象が生じることが分かりました。後に、 $G'$  および $G''$  平坦域が現れますが、これは複素弾性率で測定した結晶化が終了したことを示します。

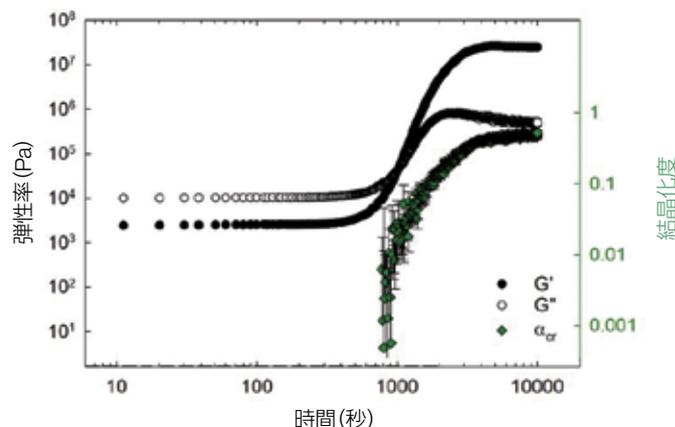


図3. 124 °Cにて等温結晶化中のPEの経時的複素弾性率および結晶化度。

結晶化過程中に測定したラマンスペクトルを使用して、式1でサンプルの結晶化度を計算しました。

図3には、結晶性材料の質量分率を時間経過で示してありますが、質量分率が初めて測定ノイズを超えるのは800 s付近においてであり、時間の経過とともに増大していきました。ラマン分光法で測定した結晶化度の増大は、逆転地点付近での複素弾性率の増大と相関していました。このようにして、結晶化からSRM 1475の相転移が明確に導き出されました。

## 結論

温度変化に対する結晶化過程の感度により、個別の装置で行ったラマン測定とレオロジー測定を関連付けるのは困難です。しかし、MARS<sub>XR</sub>システムを使用すれば、複素弾性率の変化を結晶化過程におけるHDPEメルトの構造および立体配座の変化と明確に相関させることができます。

## 参考文献

1. A. P. Kotula et. al., Review of Scientific Instruments **87**, 105105 (2016).
2. K. B. Migler, A. P. Kotula and A. R. Hight Walker, Macromolecules **48**, (2015).
3. P. J. Hendra, H. P. Jobic, E. P. Marsden and D. Bloor, Spectrochim. Acta, Part A **33**, (1977).

詳細はこちらをご覧ください [thermofisher.com/mars](https://thermofisher.com/mars)

研究用にも使用できません。診断用には使用いただけません。  
© 2017, 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 FTIR070-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

thermo scientific