

# ラマン分光法を用いた高分子材料の分子配向評価

概要 高分子材料において、分子配向は各種力学物性に大きく影響を与える重要な構造パラメータである。偏光ラマン分光法は高分子の分子配向挙動を評価する非常に強力な手法である。本研究では、偏光状態を制御することにより分子配向の分布を評価する手法について紹介する。また、変形過程の *in situ* 測定により分子配向挙動をその場観察した結果や、配向異方性を利用した高次構造の解析手法についても紹介する。

木田 拓充

## 1 はじめに

高分子材料は流動状態もしくは半熔融状態で複雑な流動場を経て成形加工されるため、多くの場合、非常に複雑な分子配向挙動を示す。材料の弾性率や強度などの力学物性は、分子配向状態に強く影響を受けることから、高分子材料の物性を制御するうえで分子配向状態を正確に把握することは必要不可欠である。そのため、高分子の分野では分子配向状態の評価方法として90度屈折測定や X 線回折測定、赤外(IR)分光測定など、さまざまな測定法が用いられてきた。

ラマン分光法は、上述した各種測定法と同じく、分子配向状態の評価に非常に適した測定手法であり、特に、結晶・非晶どちらの配向状態も評価可能であること、分子配向の平均だけでなく分布を評価できること、一軸引張試験など変形過程の *in situ* 測定が容易であることなど多くの特徴を有している。<sup>1,2)</sup> また、特にポリオレフィン材料に関しては、分子骨格を形成する C-C 振動がラマン散乱に強い活性を有するため、高分子主鎖の配向状態を直接観察できる点も大きな特徴である。

上記のように、ラマン分光法は分子配向状態を評価する非常に強力な手法であるが、一方で解析に適したラマンバンドを選択する必要があるため、また、ラマンテンソル主軸方向と分子鎖軸間の角度補正が必要な場合も多い。<sup>3,4)</sup> 本報では、代表的な結晶性高分子であるポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)を例に配向パラメータ(配向分布係数)および配向分布関数の算出法を解説する。また、変形過程における配向分布状態のその場観察を行った結果を例示し、その場観察の重要性についても解説する。さらに、配向異方性を利用した高分子材料の二次構造解析についても測定例を示す。

## 2 配向分布評価法

### 2.1 偏光ラマン分光測定の光学配置

偏光ラマン分光法を用いて分子配向状態を評価する場合、基本的には図1に示す光学配置で異なる4種類の偏光状態でラマンスペクトルを測定する。図1に示すジオメトリを後方散乱測定と呼び、後方散乱測定では基本的に  $zz$ ,  $yz$ ,  $zy$ , および  $yy$  偏光状態のラマンスペクトルが得られる。ここで、前の文字は散乱光、後ろの文字は入射光の偏光方向を示している。一般的な顕微鏡ラマン分光装置の場合は後方散乱のジオメトリとなるため、基本的には最大4種類の偏光ラマンスペクトルを測定することができる。なお、配向状態が一軸対称性を有する場合、 $yz$  偏光と  $zy$  偏光は同じ値を示すため、測定可能な変更ラマンスペクトルは最大で3種類となる。図2に、各偏光状態で測定した配向 PE のラマンスペクトルを示す。いくつかのラマンバンド強度が偏光状態に応じて変化しているが、偏光状態にほとんど依存しないラマンバンドも存在する。このようなラマンバンド強度の偏光方向依存性は、対応する分子振動のラマンテンソルの種類によって決まる。

### 2.2 ラマンテンソル

ラマン分光法を用いた配向評価の場合、分子鎖の配向状態を直接観察しておらず、ラマンテンソルの配向状態を観察していることに注意する必要がある。そのため、解析に用いるラマンバンドは、対角成分のみに値

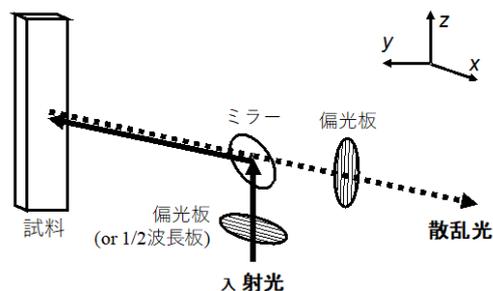


図1. 後方散乱における偏光ラマン分光の測定系。

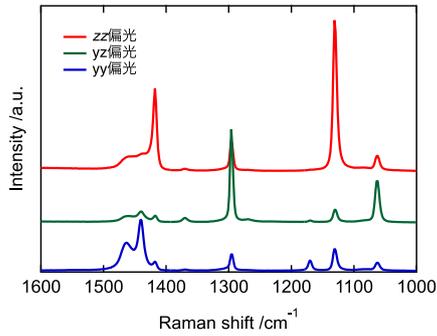


図 2. 異なる偏光状態における配向 PE のラマンスペクトル

1 を有するラマンテンソル, かつラマンテンソル主軸方  
 2 向ができるだけ分子鎖軸方向に近いことが望ましい.  
 3<sup>1,5,6)</sup> 例えば PE の場合, 1130 cm<sup>-1</sup> に位置するラマンバン  
 4 ドは結晶中分子鎖の C-C 逆対称伸縮振動に帰属してお  
 5 り, ラマンテンソルの対角方向のみに値を有する A<sub>g</sub> 対  
 6 称性のラマンテンソルを有する. さらに, 1130 cm<sup>-1</sup> の  
 7 ラマンテンソルは主軸が分子鎖軸方向と一致している  
 8 ため, このラマンバンドを用いることで結晶中分子鎖  
 9 の分子配向挙動を評価することが可能である.<sup>7)</sup> 一方,  
 10 1298 cm<sup>-1</sup> のラマンバンドは CH<sub>2</sub> ねじれ振動に帰属され,  
 11 ラマンテンソルは B<sub>2g</sub> 対称性であり, 非対角成分のみに  
 12 値を有するため, 配向評価には不向きである. 実際に,  
 13 図 2 において 1130 cm<sup>-1</sup> のラマンバンド強度は配向方向  
 14 と偏光方向が一致する場合 (zz 偏光) に増大するため配向  
 15 状態を理解しやすいが, 1298 cm<sup>-1</sup> のラマンバンド強度は  
 16 zz や yy 偏光状態では強度が低く, zy 偏光状態で強度が  
 17 高い. PP の場合は, 998 cm<sup>-1</sup> もしくは 841 cm<sup>-1</sup> に位置す  
 18 るラマンバンドは結晶中分子鎖に帰属しており, ラマ  
 19 ンテンソルは対角成分のみ値を有する A<sub>g</sub> 対称性である  
 20 ため, 分子配向評価に用いることが多い.<sup>3,4)</sup> しかし, こ  
 21 れらのラマンバンドはラマンテンソルの主軸方向が分  
 22 子鎖軸と一致していないため, 傾き角の補正が必要で  
 23 ある. 傾き角の補正方法は過去の文献に詳しく記載さ  
 24 れている.<sup>3,4)</sup> PE や PP など広く用いられる高分子材料以  
 25 外の場合, 基本的には過去の文献から各ラマンバンド  
 26 の帰属を探して, 分子配向評価に適したラマンバンド  
 27 (一般的には A<sub>g</sub> 対称性のラマンテンソル)を用いること  
 28 が必要となる. なお, 材料の種類が異なったり, 同じ高  
 29 分子であっても結晶形態が異なれば, 分子振動の種類  
 30 が同じであってもラマンテンソルの種類は異なる場合  
 31 があるため注意が必要である. 適する文献が見当たら  
 32 ない場合, ラマンテンソルの解析が必要となるが, 詳し  
 33 い方法は過去の文献を参照されたい.<sup>3,8)</sup> 簡便法として,  
 34 熱延伸などで高度に一軸配向した試料を用意し, 図 3 に  
 35 示すように, 入射光および散乱光の偏光方向を特定の  
 36 方向に設定して試料を回転させながらラマンスペクト  
 37 ルを測定し, ラマンバンド強度の角度依存性を測定す

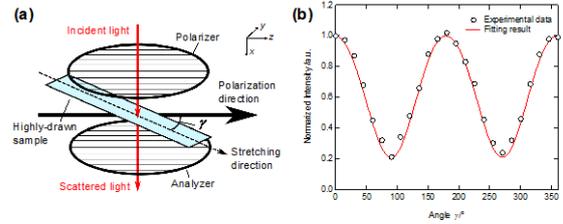


図 3. (a) 傾き角を算出する際の測定系概略図, (b) ポリエチレンの C-C 対称伸縮振動(1130 cm<sup>-1</sup>)における測定結果. この場合, 傾き角は 0°.

38 るとき, ラマンテンソル主軸と分子鎖軸が一致し  
 39 ている場合は最大強度を示す角度が偏光方向と合致す  
 40 るが, ラマンテンソル主軸と分子鎖軸がずれている場  
 41 合, 最大強度を示す角度が偏光方向と合致せず, このと  
 42 きの角度差がラマンテンソル主軸と分子鎖軸間の角度  
 43 (傾き角)とみなすことができる. 分子配向挙動の評価に  
 44 において, 傾き角が 30° 以下であることが望ましい.

### 46 2.3 配向分布関数・配向分布係数

47 試料内部における分子鎖の配向状態は, 分子鎖が特  
 48 定の方向に向いている確率を表す配向分布関数で記述  
 49 される. 最も一般化した配向分布関数の場合には, オイ  
 50 ラー角 ( $\theta, \phi, \psi$ ) における配向分布関数を考える必要があ  
 51 るが, 配向状態が特定の軸方向 (例えば延伸方向) に対し  
 52 て軸対称性を有する場合には, 特定の軸方向からの極  
 53 角  $\theta$  のみを考えれば良く, 配向分布関数  $N(\theta)$  は以下の  
 54 式で与えられる.<sup>1,6)</sup>

$$N(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left( \frac{2l+1}{2} \right) \langle P_l \rangle P_l(\cos \theta) \quad (1)$$

55 ここで,  $P_l(x)$  は Legendre 多項式 ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) である. ま  
 56 た,  $\langle \dots \rangle$  は全分子鎖の平均を表し,  $\langle P_l \rangle$  は配向分布係数  
 57 と呼ばれる. なお, 対称性によって  $l$  が奇数の場合はゼロ  
 58 となり,  $l$  が偶数の場合のみ考えれば良い. 偏光ラマ  
 59 ン分光法の場合, ラマン散乱強度は  $N(\theta)$  の関数となる  
 60 ため, 異なる偏光状態におけるラマン散乱強度から配  
 61 向分布係数の値を決定することが可能となる. なお, ラ  
 62 マン分光測定の場合は  $l = 2$  および  $4$  の配向分布係数が  
 63 得られる.  $\langle P_2 \rangle$  および  $\langle P_4 \rangle$  は以下の式で与えられる.

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2)$$

$$\langle P_4 \rangle = \frac{35 \langle \cos^4 \theta \rangle - 30 \langle \cos^2 \theta \rangle + 3}{8} \quad (3)$$

64  $\langle P_2 \rangle$  は Herman の配向関数と呼ばれ, 平均の配向状態を  
 65 表すパラメーターである. 分子鎖がランダムな配向で  
 66 は  $\langle P_2 \rangle = 0$ , 延伸方向に対して垂直に配向すると  $\langle P_2 \rangle =$   
 67  $-0.5$ , 延伸方向に完全配向すると  $\langle P_2 \rangle = 1.0$  を示す. ま  
 68 た,  $\langle P_4 \rangle$  はより高次の配向関数であり, 配向分布を反映  
 69 する特徴がある. 詳細は後述するが, 二軸配向すると  
 70  $\langle P_2 \rangle < \langle P_4 \rangle$ , 延伸方向から傾いた方向へ一軸配向すると

1  $\langle P_2 \rangle \gg \langle P_4 \rangle$ となる。一般的に、これらの配向分布係  
2 は配向パラメーターとして配向評価に用いられる。

3 ラマン散乱強度から配向分布係数を実際に計算する  
4 場合、用いるラマンバンドのラマンテンソルの種類や  
5 測定するジオメトリーにも依存する。詳細は文献を参  
6 照されたい。<sup>1)</sup> 本報では、PE を例に一軸対称性を仮定し  
7 て配向分布係数を計算する方法を示す。一軸対称性を  
8 仮定した場合、図1に示す後方散乱の光学系で測定でき  
9 る3種類の偏光状態における  $1130 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンド  
10 強度は以下の式で与えられる。<sup>5,6)</sup>

$$I_{yy} = b[(8a^2 + 4a + 3)/15 + 2P_2(4a^2 - a - 3)/21 + 3P_4(a^2 - 2a + 1)/35] \quad (4)$$

$$I_{zz} = b[(8a^2 + 4a + 3)/15 - 4P_2(4a^2 - a - 3)/21 + 8P_4(a^2 - 2a + 1)/35] \quad (5)$$

$$I_{zy} = b[(a^2 - 2a + 1)/15 + P_2(a^2 - 2a^2 + 1)/21 - 8P_4(a^2 - 2a + 1)/70] \quad (6)$$

11 ここで、 $b = I_0 N_0 a_3^2$ であり、 $I_0$ は装置定数、 $N_0$ はラマン散  
12 乱強度に寄与する構造体の数である。また、 $a = \alpha_1/\alpha_3 =$   
13  $\alpha_2/\alpha_3$ 、 $P_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$ 、および  $P_4 = \langle P_4(\cos \theta) \rangle$ であり、  
14  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、および  $\alpha_3$ はそれぞれラマンテンソルの  $xx$ 、 $yy$ 、お  
15 び  $zz$  成分である。ここで、 $A_g$  対称性を有するラマンバ  
16 ンドにおいて、ラマンテンソルは円筒対称性があると  
17 仮定することで、 $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$ とした。また、 $a$ の値が配向  
18 度や構造状態に依存しないと仮定すると、ランダム配  
19 向状態の試料における偏光ラマン分光測定を実施する  
20 ことで、以下の式から  $a$ の値を決定することができる。

$$I_{yz}/I_{zz} = (a^2 - 2a + 1) / (8a^2 + 4a + 3) \quad (7)$$

21 上記の方法はかなり単純化した測定方法ではあるが、  
22 過去の論文において、IRや複屈折測定で測定した配向分  
23 布係数の値と、上記の方法で得られる配向分布係数の  
24 値に良好な相関関係があることが示されている。<sup>10)</sup> 変  
25 形過程の *in situ* 測定を実施する場合、式(4)-(7)を用いた  
26 簡略法を用いる必要がある。

27 実験的にラマン散乱強度から配向分布係数 $\langle P_2 \rangle$ およ  
28 び $\langle P_4 \rangle$ を得られた場合、配向分布係数の値から配向関  
29 数  $N(\theta)$ を再現することも可能である。ただし、ラマン分  
30 光法の場合は  $l = 6$  以上の配向分布係数は得られないた  
31 め、配向分布関数を完全に再現することは難しい。その  
32 ため、最大エントロピー法を用いることにより、 $l = 6$  以  
33 上の配向分布係数を決定し、最尤(most probable)の配向  
34 分布関数を決定することが一般的である。<sup>11)</sup> 最尤配向  
35 分布関数は以下の式で与えられる。

$$N_{mp}(\theta) = \frac{\exp[\lambda_2 P_2(\cos \theta) + \lambda_4 P_4(\cos \theta)]}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \exp[\lambda_2 P_2(\cos \theta) + \lambda_4 P_4(\cos \theta)]} \quad (8)$$

36 ここで、 $\lambda_2$ および $\lambda_4$ はLagrange乗数であり、以下の式を  
37 満たす値となる。

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^\pi \sin \theta d\theta P_2(\cos \theta) N_{mp}(\theta) \quad (9)$$

$$\langle P_4 \rangle = \int_0^\pi \sin \theta d\theta P_4(\cos \theta) N_{mp}(\theta) \quad (10)$$

38 結晶構造の配向分布関数は広角 X 線回折(WAXD)から  
39 直接得ることができる。Bower は WAXD から算出した  
40 配向分布関数と、 $\langle P_2 \rangle$ のみ、もしくは $\langle P_2 \rangle$ および $\langle P_4 \rangle$ を  
41 用いて計算した最尤配向分布関数を比較することで、  
42 最尤配向分布関数の正確さを検討している。 $\langle P_2 \rangle$ のみか  
43 ら計算した最尤配向分布関数は二軸配向性や傾いた方  
44 向(約  $50^\circ$  方向)への配向を表現することができず不正確  
45 であるが、 $\langle P_2 \rangle$ および $\langle P_4 \rangle$ から算出した最尤配向分布関  
46 数は実験から得た配向分布関数を精度良く表現するこ  
47 とができることがわかっている。<sup>11)</sup>

### 48 49 3.3 変形過程の *in situ* 測定

50 高分子材料において分子配向は物性を左右する重要  
51 なパラメーターであるため、材料の変形過程で生じる  
52 分子配向を評価することは重要な課題である。一般的  
53 に、変形過程の配向状態を評価する場合は、特定の変形  
54 量(ひずみ)まで材料を変形させ、引張試験機などの力学  
55 試験機から試験片を取り外してラマン分光測定を行う。  
56 しかし、高分子材料は典型的な粘弾性体であり、変形に  
57 よって誘起された分子配向は時間の経過とともに緩和  
58 する(元のランダム状態に向かって回復する)。すなわち、  
59 力学試験を一旦停止し、試験片から変形を除去すると  
60 直ちに分子鎖の配向が変化してしまう。そのため、応力  
61 -ひずみ挙動などの力学挙動と分子配向を比較する場合  
62 には力学試験過程のその場(*in situ*)測定を行うことが重  
63 要となる。

64 力学試験と分光法の同時測定は流動光学(レオオプテ  
65 イクス)と呼ばれ、高分子材料の力学物性発現メカニズ  
66 ムの解明において以前より広く用いられてきた。レオ  
67 オプティクスを行うためには、単純には分光装置の試  
68 料設置部分に小型の力学試験機を設置すれば測定可能  
69 であるが、実際には測定開始のタイミング調整や、不均  
70 一変形が生じる試料の場合はレーザーが常に変形挙動  
71 に照射されるように工夫することが必要となる。~~PEや~~  
72 ~~PPの場合はネッキング変形が開始するため、一般的な~~  
73 ~~ダンベル試験片ではなく、ゲージ部分が円形で常に試~~  
74 ~~験片中央からネックが開始する試験片を利用し、かつ~~  
75 ~~チャックが両方向に同速度で移動する両袖型を用いる~~  
76 ~~必要がある。~~

### 77 78 3 延伸過程の *in situ* 配向変化

#### 79 3.1 分子量が異なる PE の配向

80 高分子材料において分子量は各種物性を決定する最  
81 も根幹のパラメーターである。結晶性高分子の場合、結  
82 晶のサイズが分子量に依存するため、結果として配向  
83 状態が分子量によって変化することが予想される。

84 図4に分子量が異なるPEの延伸過程における応力-

1 ひずみ曲線および配向パラメーター(配向分布係数)の  
 2 ひずみ依存性を示す。<sup>12)</sup> いずれの試料においても、応  
 3 力-ひずみ曲線における最大値である降伏点を過ぎる  
 4 と配向パラメーターが変化し始めており、分子配向が  
 5 開始している。降伏点では初期の結晶構造が破碎する  
 6 ため、破碎した結晶の配向を反映して配向パラメータ  
 7 ーが変化したと考えられる。また、興味深いことに、降  
 8 伏変形後は $\langle P_2 \rangle$ が増加するものの、一方で $\langle P_4 \rangle$ は低下  
 9 を示した。理想的な一軸配向状態であった場合、 $\langle P_2 \rangle$ と  
 10  $\langle P_4 \rangle$ はどちらも増加するはずであり、 $\langle P_4 \rangle$ の低下は分  
 11 子配向が単純な一軸配向状態ではないことを明示して  
 12 いる。降伏領域における配向状態を可視化するために、  
 13 ひずみ約 1.8 における配向パラメーターから最尤配向  
 14 分布関数を算出した結果を図 5 に示す。配向分布関数  
 15 は延伸方向( $\theta = 0^\circ$ )ではなく、延伸方向から少し傾いた  
 16 方向( $\theta = 30\text{--}50^\circ$ )付近にブロードなピークを示しており、  
 17 一軸延伸過程であるにも関わらず、分子鎖は延伸軸か  
 18 ら少し傾いた方向に配向するという、特異的な配向挙  
 19 動を示すことがわかった。PE は結晶度が非常に高く、降

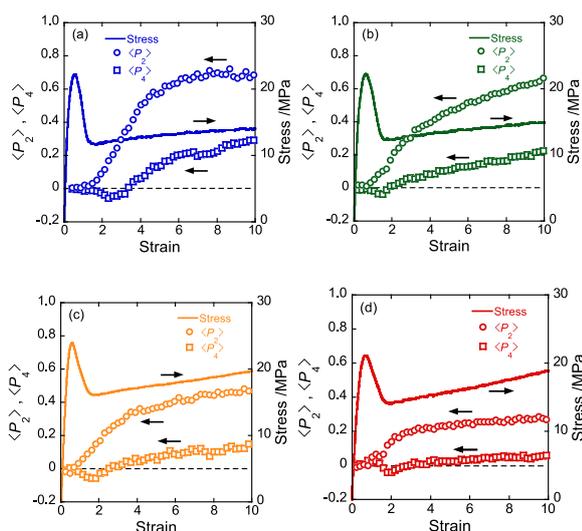


図 4. 異なる分子量の PE における応力-ひずみ曲線  
 および配向分布係数のひずみ依存性 (a)  $M_w = 5.2 \times 10^4$ ,  
 (b)  $M_w = 7.5 \times 10^4$ , (c)  $M_w = 10.0 \times 10^4$ , (d)  $M_w = 15.3 \times 10^4$ .<sup>12)</sup>

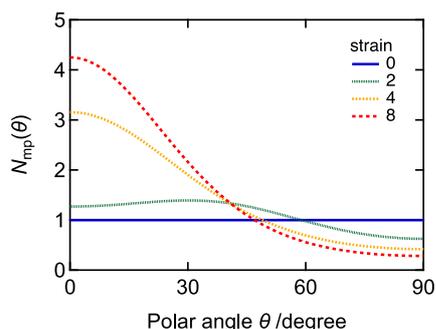


図 5. PE ( $M_w = 10.0 \times 10^4$ ) における延伸過程の最尤配向分  
 布関数。

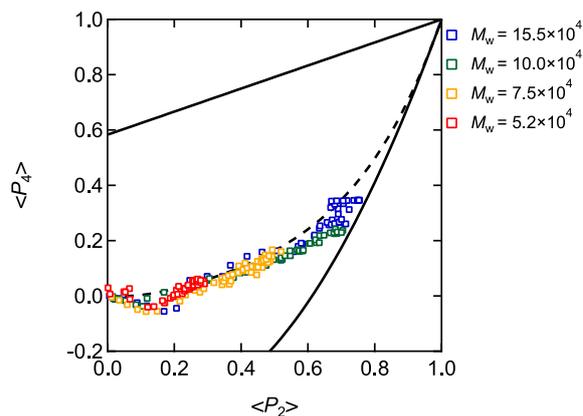


図 6. 異なる分子量の PE における $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線. 図中  
 破線は一軸配向における $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線.

20 伏変形過程で結晶構造が破碎した後に、ブロック状の  
 21 構造単位が形成されることが知られている。<sup>13)</sup> ブロッ  
 22 状の結晶構造は延伸に伴って延伸方向へと回転・配向  
 23 するが、結晶構造自体の排除体積効果によって即座に  
 24 延伸方向へは配向することができないため、結果とし  
 25 て延伸軸から少し傾いた方向へと配向したと考えられ  
 26 る。降伏領域を過ぎると両配向パラメーターともに増  
 27 加を示しており、単純な一軸配向性を示した。特に、分  
 28 子量が最も低い試料に関してはひずみ 6 以降にはほぼ一  
 29 定の値に漸近しており、分子鎖の配向が安定状態に至  
 30 ったことを示している。また、降伏領域以降は配向パラ  
 31 メーターの値に顕著な分子量依存性が現れ、低分子量  
 32 の試料ほど配向分布係数が大きくなる。すなわち分子  
 33 鎖の配向が促進されることを示している。また、 $\langle P_2 \rangle$ に  
 34 対して $\langle P_4 \rangle$ をプロットした結果を図 6 に示す。ここで、  
 35 図中破線は理想的な一軸配向における $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線  
 36 ( $\langle P_2 \rangle$ の値から最大エントロピー法を用いて計算した  
 37  $\langle P_4 \rangle$ の最尤値)である。いずれの分子量においても、  
 38  $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線はほぼ重なっており、最終的な $\langle P_2 \rangle$ およ  
 39 び $\langle P_4 \rangle$ の値のみが分子量に依存している。すなわち、分  
 40 子量が異なっても配向のメカニズム自体は変化してお  
 41 らず、単純に配向の進展度のみが分子量によって決定  
 42 することを意味している。

43

### 44 3.2 熱可塑性エラストマーの配向挙動

45 熱可塑性エラストマー材料は、物理架橋を形成する  
 46 ハードセグメント(HS)と高い柔軟性を有するソフトセ  
 47 グメント(SS)から構成されるエラストマー材料であり、  
 48 HS および SS 分率を変化させることで力学物性を幅広  
 49 く制御することが可能である。ここでは、ポリアミド  
 50 12 が HS、ポリエーテルが SS であるポリアミドエラス  
 51 トマー(PAE)における分子配向挙動について報告する。

52 図 7 に SS 分率が 10 wt%および 50 wt%である PAE10  
 53 および PAE50 の応力-ひずみ曲線と配向パラメーター  
 54 の変化、および各ひずみにおける配向分布関数を示

1す.<sup>14)</sup> PAE10 の場合、応力-ひずみ挙動は PE に類似して  
 2 プラスチック的であり、明瞭な降伏点を示すが破断ひ  
 3 むみが低いことが特徴である。分子配向は降伏点で大  
 4 きく変化し、降伏点を過ぎると $\langle P_2 \rangle$ および $\langle P_4 \rangle$ の両方  
 5 が即座に増加した。また、配向分布は常に延伸方向( $\theta =$   
 6  $60^\circ$ )にピークを示し、一軸配向挙動を示した。一方、  
 7 PAE50 は明瞭な降伏を示さないエラストマー的な応力-  
 8 ひずみ挙動を示し、PAE10 と比較して著しく高い延伸性  
 9 を示した。また、延伸過程において、 $\langle P_4 \rangle$ が常に $\langle P_2 \rangle$ よ  
 10 り高く、ひずみの増加とともに両配向パラメーターが  
 11 単調に増加した。配向分布関数において、延伸方向( $\theta =$   
 12  $0^\circ$ )だけでなく垂直方向( $\theta = 90^\circ$ )にも小さいながらピー  
 13 クを示したことから、一軸延伸過程であるにも関わら  
 14 ず、PAE50 は二軸配向性を示した。図 8 には SS 分率が  
 15 異なるさまざまな PAE の $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線を示している。  
 16 ここで、試料名末尾の数字は SS 分率を示す。図 8 中の破  
 17 線は理想的な一軸配向状態における $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線であ  
 18 り、 $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線が破線よりも上の領域にあり、かつ破  
 19 線からの距離が大きいほど二軸配向性が強いことを示  
 20 す。一方、 $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線が破線より下の領域に存在し、

21 かつ破線からの距離が大きいほど斜め方向( $\theta = 30\sim 60^\circ$ )  
 22 に配向していることを示している。PAE の分子配向挙動  
 23 は SS 分率に強く依存し、SS 分率が低いプラスチック的  
 24 な試料は一軸配向性を示すが、SS 分率が増加するとと  
 25 もに $\langle P_4 \rangle$ の値が増大し、二軸配向性に近づいた。このよ  
 26 うな二軸配向性は PAE が有する球晶構造に起因するこ  
 27 とがわかっている。すなわち、SS 分率が高い柔軟な PAE  
 28 の場合、SS 分子鎖に変形が集中して作用し、HS の変形  
 29 が抑制される。結果として、HS が形成する結晶構造の破  
 30 砕が遅延する。そのため、ひずみが大きくなっても球晶  
 31 構造は破碎されず、球晶のアフィン変形が進行する。球  
 32 晶構造の極領域には分子鎖が延伸方向に対して垂直に  
 33 配列しているが、この領域の分子鎖が変形を受けずに  
 34 高いひずみまで残存するため、結果として二軸配向性を  
 35 示したと考えられる。

36 このように、複雑な高次構造を有する結晶性高分子  
 37 の場合、単純な一軸延伸過程であっても高次構造の影  
 38 響を受けて複雑な配向挙動を示す場合がある。そのた  
 39 め、分子配向挙動を正確に把握するためには、配向分布  
 40 係数を複数種類算出して配向分布の情報を得ることが  
 41 肝要である。

#### 42 4 配向マッピングを用いた構造解析

43 結晶性高分子は結晶化の過程で結晶核を中心に板状  
 44 の結晶ラメラが放射状に成長することで、3 次元的に等  
 45 方的な球状凝集体である球晶構造を形成し、球晶構造  
 46 内で異方的な配向状態を示す。(図 9(a)参照)。球晶構造  
 47 は高分子の種類や結晶化の条件によってサイズや種類  
 48 が変化し、力学物性を左右する。球晶構造の観察には一  
 49 般的に偏光顕微鏡や小角光散乱測定が用いられるが、  
 50 いずれもある程度透明な材料であることが求められ、  
 51 肉厚な試料の場合にはマイクロームを用いた薄片切削  
 52 処理が必要となる。一方、顕微ラマン分光測定を用いる  
 53 と、球晶内部における分子鎖の配向異方性を検知する  
 54 ことができるため、球晶構造を可視化できる。特に、顕  
 55 微ラマン分光測定は非破壊・非接触の測定方法であり、  
 56 肉厚な試験片でも測定が可能という利点がある。

58 図 9 に PP における配向マッピング測定の結果を示す。

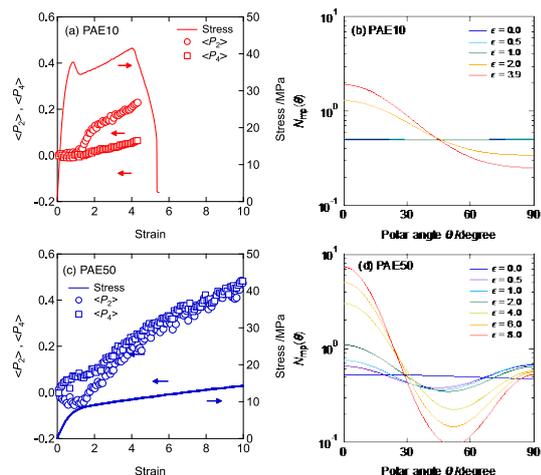


図 7. PAE の応力-ひずみ曲線および配向分布係数のひずみ依存性((a) PAE10, (c) PAE50)および延伸過程の配向分布関数((b) PAE10, (d)PAE50).<sup>14)</sup>

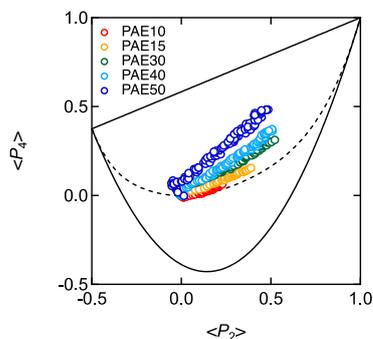


図 8. ソフトセグメント分率が異なる PAE における $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線。図中破線は一軸配向における $\langle P_2 \rangle$ - $\langle P_4 \rangle$ 曲線。

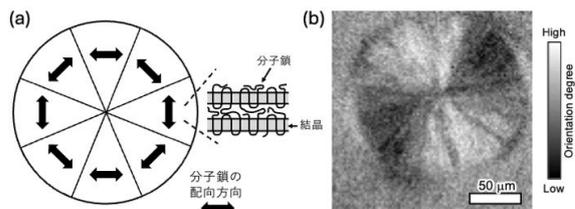


図 9. (a) 球晶構造内部における分子配向状態の模式図。(b) PP の孤立球晶における偏光ラマンマッピング。白色部では分子鎖が横方向に配向、黒色部では分子鎖が縦方向に配向していることを示す。

1 なお、用いた試料は 125 °C で 30 分間等温結晶化を行う  
2 ことで、比較的大きなサイズの孤立球晶を形成させて  
3 いる。また、マッピング画像における明暗の違いは配向  
4 度に対応しており、明るくなるほど分子鎖が画像の左  
5 右方向に強く配向していることを意味する。マッピン  
6 グ測定は深さ共焦点測定で実施しており、深さ方向の  
7 分解能が 1 μm 程度の条件で測定を行うことで、球晶断  
8 面の配向状態を評価している。マッピング画像におい  
9 て、円状の構造体が観察され、円内部の上下領域では分  
10 子鎖が左右に配向しており、左右領域では分子鎖が上  
11 下方向に配向している。これらの配向状態は、まさに球  
12 晶構造の配向異方性と合致しており、顕微ラマンマッ  
13 ピングを用いることで球晶構造を可視化することに成  
14 功している。  
15 本報では配向異方性による球晶の可視化について述  
16 べたが、顕微ラマン分光測定を用いると、ピーク位置や  
17 ピーク強度の変化から分子鎖の残留応力や結晶性の評  
18 価が可能である。すなわち、球晶の特定部位(中心や境  
19 界部)における構造状態や力学状態の異方性まで議論す  
20 ることが可能である点が大きな特徴である。

## 22 5 おわりに

23 本稿では偏光ラマン分光測定を用いた結晶性高分子  
24 材料の分子配向評価法を示し、一軸延伸過程の配向変  
25 化や配向マッピングによる構造解析の例を紹介した。  
26 偏光ラマン分光測定は複数種類の配向分布係数を得る  
27 ことで配向分布関数を算出できるという大きな利点  
28 があり、高分子材料の複雑な配向状態を正確に理解する  
29 ための有力な測定手法である。また、近年では光学装置  
30 の性能が大きく向上したことで、延伸過程の in situ 測定  
31 装置や、本稿では紹介できなかったが、レオメーターと  
32 ラマン分光法を組み合わせた測定方法<sup>15)</sup>も開発されて  
33 おり、多種多様な環境下での配向評価が可能となっ  
34 ている。なお、本稿では PE や PP といった汎用材料の解析  
35 を主に紹介したが、ラマンバンドの帰属が不確かな高  
36 分子材料の場合、自分で配向解析に利用できるラマン  
37 バンドを見つけて解析を行う必要がある。その場合、本  
38 稿で紹介した解析に加えて、より詳細な解析が必要と  
39 なるが、過去の文献<sup>3,8)</sup>で既にラマンバンドの帰属方法  
40 は確立しているため、ぜひ試していただきたい。また、  
41 配向解析以外にもラマン分光法を用いると分子鎖応力  
42 負荷状態や結晶構造解析が可能であり、これらの情報  
43 を組み合わせることで高分子構造をより深く理解する  
44 ことが可能である。<sup>16)</sup> 本稿の内容が、これからラマン分  
45 光測定を用いた解析に取り組む方の参考になれば幸い  
46 である。

47

48 謝辞 本稿で紹介した PE や PAE の分子配向評価は金  
49 沢大学 高分子材料物性研究室にて実施した。多大なご

50 指導を賜った新田晃平教授および比江嶋祐介教授には  
51 深く感謝いたします。

52

53 文献

- 54 1) D. I. Bower, W. F. Maddams: “*The Vibrational*  
55 *Spectroscopy of Polymers*”, (1989), (Cambridge  
56 University Press).
- 57 2) 濱田宏夫, 平川暁子: “ラマン分光法”, (1988), (学会  
58 出版センター)
- 59 3) M. Tanaka, R. J. Young: *J. Macromol. Sci., Part B:*  
60 *Phys.*, **44**, 967 (2005).
- 61 4) T. Kida, Y. Hiejima, K.-H. Nitta: *Express Polym. Lett.*,  
62 **10**, 701 (2016).
- 63 5) D. I. Bower: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **10**, 2135  
64 (1972).
- 65 6) M. Tanaka, R. J. Young: *J. Mater. Sci.*, **41**, 963 (2006).
- 66 7) M. Pigeon, R. E. Prud'homme, M. Pezoiet:  
67 *Macromolecules*, **24**, 5687 (1991).
- 68 8) M. Tanaka, R. J. Young: *Macromolecules*, **39**, 3312  
69 (2006).
- 70 9) S. Frisk, R. M. Ikeda, D. B. Chase, J. F. Rabolt: *Appl.*  
71 *Spectrosc.*, **58**, 279 (2004).
- 72 10) N. Everall: *Appl. Spectrosc.*, **53**, 461 (1999).
- 73 11) D. I. Bower: *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 93  
74 (1981).
- 75 12) T. Kida, Y. Hiejima, K.-H. Nitta: *Macromolecules*, **54**,  
76 225 (2021).
- 77 13) K.-H. Nitta, M. Takayanagi: *J. Macromol. Sci. Phys.*, **42**,  
78 107 (2003).
- 79 14) T. Kida, T. Sasaki, Y. Hiejima, S. Maeda, K.-H. Nitta:  
80 *Polymer*, **189**, 122128 (2020).
- 81 15) T. Kida, K. Janchai, K. Tokumitsu, M. Yamaguchi:  
82 *Polym. J.*, **55**, 1141 (2023).
- 83 16) T. Kida: *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **50**, 21 (2022).