ノート

# 偏光赤外光を利用した合成高分子の結晶配向性の測定

皆川　森夫*

Measurement of Orientation of Crystallinity in Synthetic Polymer using Polarized Infrared Ray

MINAGAWA Morio*

## 1. 緒　　言

合成高分子材料は，加工が容易であるが，機械的あるいは熱的な加工履歴が材料に残りやすく，残留したその履歴が，材料の歪みとして最終的には製品の欠陥につながることが多い。

この要因のひとつには，合成高分子の分子配列の結晶性が起因しているとされる。また一般的な知見として，合成高分子化合物の高次構造は，分子鎖が一様に配向した結晶性のセグメントと配向していない非晶性のセグメントが混在しているとされているが，この状態で 1 軸方向に延伸すると分子鎖の配向が揃い，延伸率の増加とともにさらに進展すると考えられる（図 1 に合成高分子化合物の延伸に伴う高次構造の変化のイメージを示す）。

そこで本研究では，合成繊維を研究対象として，これに物理的処理を付与することにより生じる合成高分子化合物の分子鎖の配向性の変化に関して，赤外分光分析装置を利用した測定法について検討する。

## 2. 実　　験

### 2.1 供試試料およびその前処理法

本研究の供試試料には，代表的な合繊研究用試料であるポリエステルフィラメント FD（無光沢）糸を使用した（図 2）。なおその仕様を表 1 に示す。

次に試料の前処理法として，試料長 100mm に対して，延伸率 0%（試料長 100mm），10%（試料長 110mm）および 20%（試料長 120mm）で延伸した後，定温乾燥機（ヤマト科学(株)製 DNF84）にて，ポリエステルのガラス転移温度（約 70℃）に満たない温度条件である 60℃で 10 分間熱セットし固定化した（表 2）。このように前処理した試料を赤外分光分析装置による測定に供した。

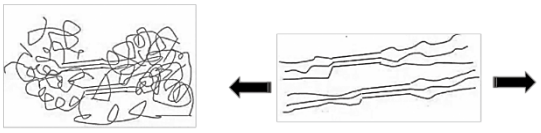


図 1　機械的な処理に伴う合成高分子の高次構造の変化（イメージ）

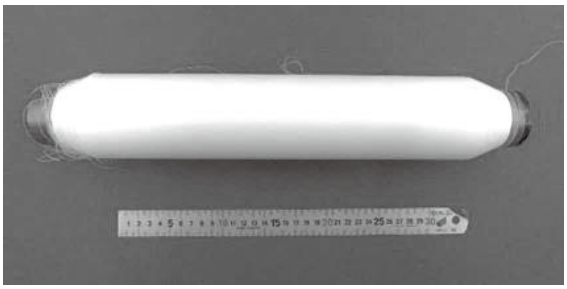


図 2　供試試料

表 1　供試試料の仕様

| 素材・形状 | 繊度・フィラメント数 |
|---|---|
| ポリエステルフィラメント・FD 糸 | 100denir・24filaments |

* 県央技術支援センター

表 2　供試試料の前処理条件

| 項目 | 条件 |
|---|---|
| 延伸率[%] | 0　10　20 |
| 延伸後の熱セット | 60℃・10min |

## 2.2　測定装置及び測定方法

測定には日本分光(株)製フーリエ変換型顕微赤外分光分析装置 IRT-5200（以降，本文中「FT/IR」と略す）を使用した。本研究における FT/IR の測定条件を表 3 に示す。

本研究では，試料を 16 倍カセグレイン対物鏡が付いた本体顕微鏡にセットし，測定画面上でアパーチャーを任意のサイズに設定し，この範囲で試料に赤外光を透過させた（図 3）。さらに装置内蔵の赤外偏光測定ユニット PL-IR-5200 により特定の位相に偏光した赤外線吸光度を測定した。

図 3 中に試料に対する偏光方向を示す。

## 3.　実験結果

### 3.1　延伸条件による FT/IR 測定結果

測定した赤外吸光スペクトルの 1 例（延伸率 20%の場合）を図 4 に示す。

本研究では，指紋領域の中で，特にポリエステルの分子構造に関係していると言われている波数 [1]1340cm$^{-1}$ および 1410cm$^{-1}$ における吸光度の変化に着目した。前者の波数 1340cm$^{-1}$ は，ポリエステル分子の主鎖における $CH_2$ 縦ゆれ振動を反映するとされており，一方 1410cm$^{-1}$ は，分子の配向性に依存しない波数とされていることから,この両波数を評価に使用した。

### 3.2　ポリエステル分子鎖の配向パラメータによる評価

ポリエステル分子鎖の配向性の評価法に関して，ベースライン補正後，1340cm$^{-1}$ および 1410cm$^{-1}$ の各波数における赤外線の吸光度（ピーク高さ）をもとに，次式により配向パラメータを計算した [2]。

表 3　測定条件

| 項目 | 内容 |
|---|---|
| 光源 | 標準光源 |
| 顕微光路 | 透過 |
| 検出器 | MCT |
| 測定波数[cm$^{-1}$] | 4000-600 |
| 積算回数 | 30 |
| 分解[cm$^{-1}$] | 4 |
| アパーチャーサイズ | 任意 |
| 偏光子角度[deg] | 0°，90° |

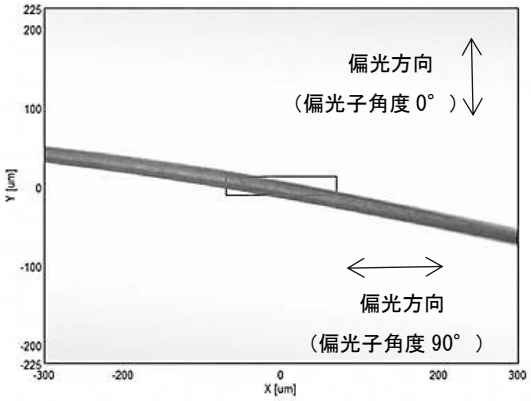
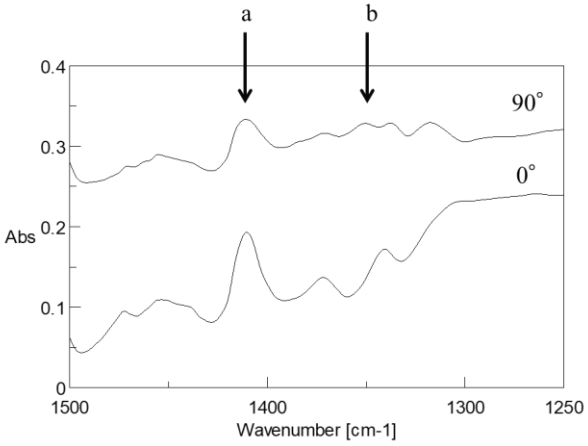



図 3　顕微鏡視野における試料形態とアパーチャー（図中の□）

$$\text{配向パラメータ}\ [-] = \frac{\left(\frac{A\ (1340)}{A\ (1410)}\right)_{\parallel}}{\left(\frac{A\ (1340)}{A\ (1410)}\right)_{\perp}} \quad \cdots (1)$$

ここで式(1)中の A(1340)および A(1410)は，それぞれ 1340cm$^{-1}$ および 1410cm$^{-1}$ における赤外線吸光度を表し，また記号 ∥および⊥は，試料の延伸方向に対してそれぞれ平行（偏光子角度 90°）および垂直（偏光子角度 0°）を表す。なお今回の試料に関して，この配向パラメータは，その数値が大きいほど分子鎖が試料の延伸方向に配向していることを表す。




（a：1410 $cm^{-1}$，b：1340$cm^{-1}$）

**図 4　偏光子角度 0°および 90°での赤外スペクトル（延伸率 20%の場合）**

式(1)により配向パラメータを求めた結果を図 5 に示す。試料の延伸率が 0%，10%および 20%と延伸率が増加するに伴い，各条件での各々の配向パラメータは，1.28，1.44 および 1.89 と増加しており，試料の延伸率の増加に伴い，ポリエステル分子の分子鎖の配向性が増加したことを確認した。

## 4. 結　　言

(1) 偏光子角度 0°および 90°の赤外線吸光度でポリエステルフィラメントの配向パラメータを算出できた。

(2) ポリエステルフィラメントの延伸率の増加に伴い，配向パラメータも増加することを確認でき，FT/IR は分子鎖の結晶配向性の測定に有効であることが分かった

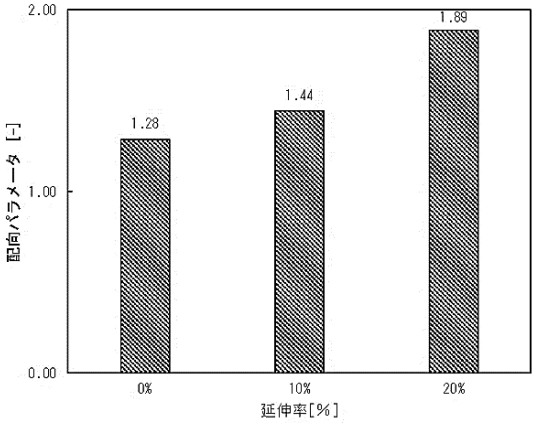



**図 5　延伸率による配向パラメータの変化**

## 参考文献

1) 大阪大学理学部 田所宏行, “高分子物質の赤外吸収”, 分光研究, 1958.

2) (株)日本サーマルコンサルティング 馬殿ら, “ナノスケール赤外分光法によるペットボトル厚さ方向の配向分布の可視化”, 日本分光学会年次講演会, 2019, p.121.

## 謝　　辞

本研究を実施するにあたり，帝人フロンティア DG(株)様より研究用試料をご提供いただきました。本研究にご協力いただき深く感謝申し上げます。