

FT-IR および FT-Raman による高分子の 構造解析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman 営業部
編集発行：マーケティング部

M97001

Key Words

- FT-IR
- FT-Raman
- 高分子
- 結晶構造
- トランス構造
- ゴーシュ構造

はじめに

FT-ラマンは波長の長い励起光を用いており、サンプルの熱分解や蛍光による妨害を防ぐことができる。特に、高分子では、合成過程で蛍光を発生する不純物が微量混入することが多く、FT-ラマン分光法による測定の方が適していると言われている。一般的に、IRの透過測定では、出来るだけ薄いサンプルを作製する必要があり、適度の厚みを有する透過用試料を得ることが難しいが、ラマンでは、サンプルの厚みを考慮する必要がなく、小さな破片で測定が可能であることが大きな特徴である。

高分子の構造はIRやラマン分光法で調べることが一般的であるが、多くの研究は、IR分光器を用いたものである。^{1,2)} 今回、FT-IRとFT-ラマン分光法を用いて高分子材料の構造変化を調べたので、ここに報告する。

実験

図1に、本実験に用いた高分子、Poly(ethylene-2,6-naphthalate : PEN)の構造式を示す。PENを280℃に溶解した後、それぞれ260、250、240℃に5分保持し(アニーリング)、直ちに液体窒素下にサンプルを投入して、結晶化度の違うサンプルを得た。また、PENのガラス転移温度にサンプルを保った後、それぞれ120、140、160、200℃にサンプルを5分保持し、直ちに液体窒素下に投入した。サンプルはIR測定用に調整したため、厚みはすべて100 μm以下に調整した。

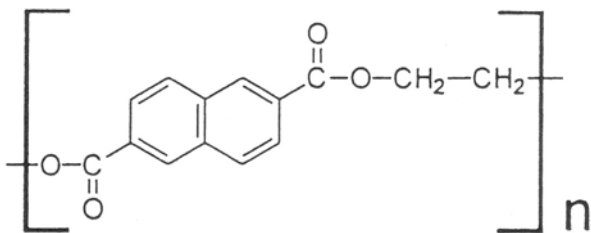


図1 Poly(ethylene-2,6-naphthalate) の構造式

結晶化度の違うサンプルのFT-IRスペクトルは、DTGS検出器を備えたサーモフィッシャー社製 FT-IRを用いて、分解能4cm⁻¹、積算回数32回で得た。また、FT-ラマンスペクトルは、Ge検出器を備えたサーモフィッシャー社製のFT-Raman装置を用いて、分解能4cm⁻¹、積算回数500回で得た。それぞれのスペクトルはゼロフィリングを2に設定した。一般に、ラマン測定においては、厚いサンプルを用いれば遥かに感度が上がるが、今回用いたサンプルはIR測定用に薄くしたため、ラマン測定では積算時間を長くした。

結果と考察

図2aに、それぞれの温度でアニーリングしたサンプルのC-H伸縮振動領域のFT-IRスペクトルを、図2bにC-H伸縮振動領域のFT-ラマンスペクトルを示した。IRスペクトル中の2990と2970cm⁻¹のバンドは、結晶構造(α型)によるエチレン基のCH₂逆対称振動に帰属できる。²⁾ 160、200、240℃でアニーリングしたサンプルには、結晶が生成しており、240℃でアニーリングしたPENの結晶量が最も多い。一方、260、250℃でアニーリングしたスペクトルには、殆ど差異は認められない。なお、2959および2889cm⁻¹のピークは、エチレングリコール基が図3に示したようにゴーシュ構造をとった時のエチレン基のCH₂逆対称および対称伸縮振動に帰属する。ところで、図2bでは、IRスペクトルではほとんど差異のなかった260℃と250℃のスペクトルに違いがあり、250℃のスペクトルは結晶構造が多く含まれている240℃のスペクトルに似ている。このことから、250℃でのアニーリングで既に結晶化が起こっていることが分かる。また120℃のスペクトルは260℃のスペクトルと、140℃のスペクトルは250℃のスペクトルと酷似している。

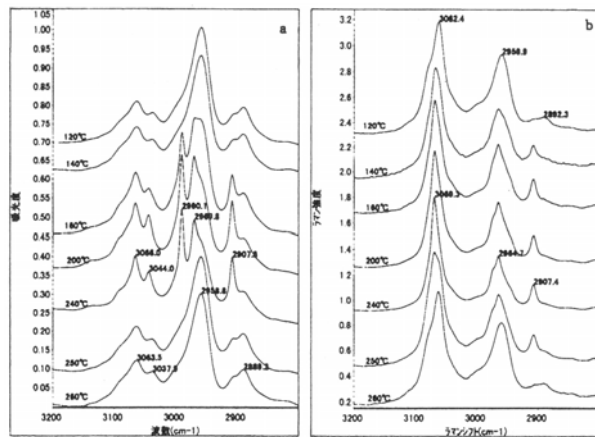


図2 それぞれの温度でアニーリングしたPENのC-H伸縮振動領域のFT-IRスペクトル(a)とFT-ラマンスペクトル(b)

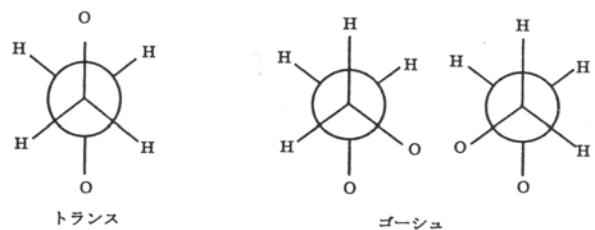


図3 エチレングリコール基のトランス型とゴーシュ型の構造

図4aは、それぞれの温度でアニーリングしたサンプルの1800~1350cm⁻¹の領域のIRスペクトルを、図4bに同じ領域のFT-ラマンスペクトルを示した。IRスペクトルは、C=Oの伸縮振動バンドが1710cm⁻¹付近に現れているが、サンプルが厚いために吸収強度が飽和している。IRスペクトルの1476cm⁻¹のバンドは非晶および結晶のトランス構造のCH₂のはさみ振動に帰属できる。³⁾ また、1452cm⁻¹のピークはゴーシュ構造をとったエチレングリコール基中のCH₂の挟み振動に帰属できる。³⁾ なお、このゴーシュ構造は結晶中には存在せず、非晶構造のみに存在する。図4aから、240℃でアニーリングしたPENが最もトランス構造が多く、ゴーシュ構造が少ない。さらに、240℃、200℃、160℃の順でトランス構造が減少し、ゴーシュ構造が増加している。また、260℃、250℃、140℃、および120℃でアニーリングしたサンプルでは、ゴーシュ構造が最も多く、トランス構造が少ないことが分かった。

図4bのラマンスペクトルでは、IRスペクトルで飽和していたC=Oの伸縮振動バンドが飽和していない。結晶が多い240℃のスペクトルでは、1717.3cm⁻¹にピークが現れるが、非晶が多い260℃のスペクトルでは1721.8cm⁻¹にピークが現れる。結晶化に伴うC=Oバンドの低波数側のシフトは、ナフタレン環とC=Oが同じ平面上に存在するため、C=Oがナフタレン環の二重結合と共役し、C=Oの二重結合性が弱まった結果シフトしたものである。

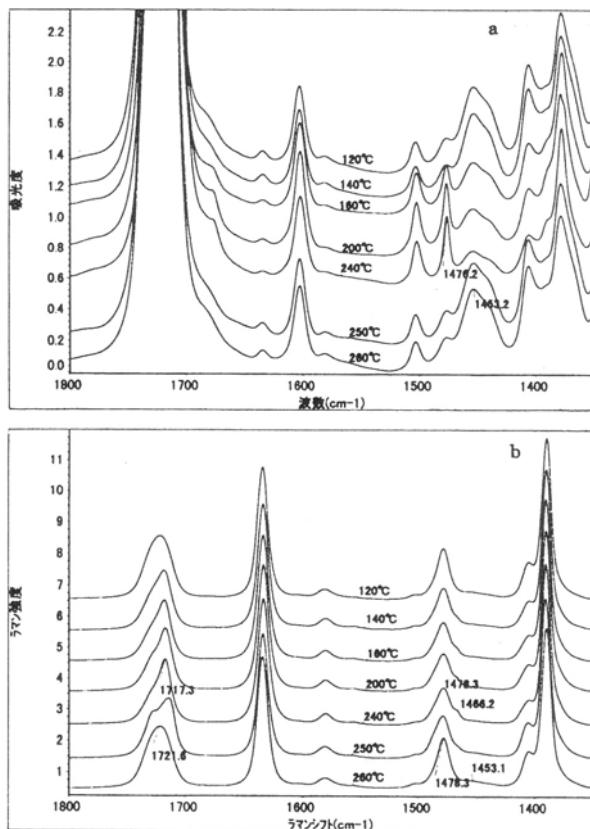


図4 それぞれの温度でアニーリングしたPENの1800~1350cm⁻¹領域のFT-IRスペクトル(a)とFT-ラマンスペクトル(b)

一方、エチレングリコール基がゴーシュ構造をとった場合は、ナフタレン環とC=Oとに平面性がなくなり、C=Oの共役が解けて高波数側にバンドがでる。また、IRスペクトルでは、明白であったCH₂のはさみ振動バンドは、トランスタイプが1466cm⁻¹に、ゴーシュタイプが1453cm⁻¹にショルダーの形で現れる。

このように、FT-IRとFT-ラマンを両方を用いることにより、高分子構造の詳細がより詳しく議論出来ることがわかる。

謝辞

この研究は、東京都立大学工学部木村恒久先生との共同研究であり、サンプルを作製して下さった杉崎亮さんに感謝します。また、帰属について助言を頂いた京都大学化学研究所の梅村純三先生に感謝致します。

参考文献

- 1) 木村史子、小松守、木村恒久、杉崎亮、佐多博暁、徳永久次、伊藤栄子、Polymer Prepr.,Japan **45** (5)、840 (1996).
- 2) 木村史子、小松守、木村恒久、杉崎亮、佐多博暁、徳永久次、伊藤栄子、Polymer Prepr.,Japan **45** (11)、3083 (1996).
- 3) I.Ouchi, M.Hosoi, S.Shimotsuma, J.Applied Polymer Science **21**,3445 (1977).

M97001

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

スペクトロスコピー営業本部
IR/Raman 営業部

横浜本社
045-453-9210

大阪支店
06-6863-1552

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermofisher.co.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.