

## 二次元相関分光法による高分子材料の構造解析

二次元相関分光法は、材料に応力や熱などの外部摂動を加えたときの構造変化に由来する分光スペクトルの動的変化を明瞭に捉える手法である。本稿では、二次元相関分光法の利点と原理について概説し、その後、高分子材料の構造や異種相界面の相互作用の解明に関する応用事例を紹介しながら二次元相関分光法の可能性について解説する。

渡 邊 亮 太, 新 澤 英 之

### 1 はじめに

二次元相関分光法は、材料に外部摂動を加えた時の分光スペクトルの動的変化を捉えることができる手法である<sup>1)~3)</sup>。分光法で、材料の動的変化を詳細に計測しようとした場合、数 100、数 1000本ものスペクトルを一度に解析することがある。こうした場合、スペクトルを単純に見るだけの方法で、動的変化を解析しようとすると、多大な労力がかかってしまう。さらには、感覚的には判別できないような、わずかなスペクトル変化や重複した吸収バンドを解釈しようとすると一層困難が伴うことが想定される。こうした場合、スペクトル解析に二次元相関法を導入することで、上記のような従来解析が困難であった場合においても、スペクトル変化の傾向を一目で容易に解釈することができるようになる。

二次元相関分光法は、スペクトルに観測される二つのバンド間の応答の違いに起因する「相関」を観測することによって、①通常の一次元のスペクトルでは重なり合っているバンドを分離・評価する（見かけ上の波長分解能の向上）、②バンドの帰属を明らかにする、③強度変化の時間的なズレを評価する、といった特徴がある。赤外、近赤外、ラマン、核磁気共鳴、蛍光、紫外可視スペクトルなど、その適用範囲に制約はない。

本稿では、二次元相関分光法を応用した事例として、レオ・オプティカル近赤外分光法と二次元相関マッピングによる高分子材料の分析について紹介する。

### 2 二次元相関法とは

#### 2.1 同時・異時相関解析

まず、摂動  $t$  (たとえば時間) で観測された波長  $\lambda$  でのスペクトルの信号強度を  $y(\lambda, t)$  とする。これは、例えば、ある摂動  $t_1$  の条件下でスペクトルを測定すると、波長  $\lambda_1, \lambda_2$ 、における信号強度が計測されて、最

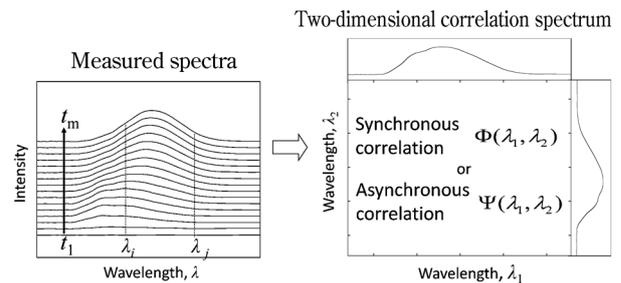


図 1 二次元相関法によるスペクトル解析の概略

終的に一つのスペクトルが与えられる、ということを示している。摂動を  $t_1, t_2, \dots, t_m$  と変化させてスペクトルを測定すると、図 1 の左部分のように一連の時間依存スペクトルが得られる。図中の  $\lambda_1, \lambda_2$  での信号強度は、摂動の変化に伴って増加しており、これら二つの波長の変化が、互いに何らかの相関を持っていることが分かる。1 組の波長間の相関を調べるのは比較的簡単であるが、実際には、すべての波長の組み合わせについての相関を調べる必要がある。このような場合、図 1 の右部分のように一連のスペクトルを縦軸、横軸に並べ、各波長  $\lambda$  間の相関をプロットすれば、すべての波長間の相関が図示でき、解釈も容易になる。

二次元相関分光法では、波長間のスペクトル強度の変化を「同時相関」と「異時相関」と呼ばれる 2 種類の相関で表す。同時相関はスペクトル強度の増減の向きが、互いに同じか逆であるかの関係を表す。一方、異時相関は二つの波長でのスペクトル強度が時間に伴って変化した際に、それらの間で変化のずれ、時間差を生じた時に発生する値である。図 1 右部分に示されるような相関マップから波長間の同時・異時相関を調べることができる。

同時・異時相関スペクトルは次のような式で導かれる。まず摂動  $t_j$  を変化させて観測されたスペクトルを  $y(\lambda, t_j)$  とする。各波長においてスペクトル強度の平均

値  $\bar{y}(\lambda)$  を計算し、その値を  $y(\lambda, t_j)$  から引いたものを動的スペクトルとする。したがって、動的スペクトルは

$$\tilde{y}_j(\lambda) = y(\lambda, t_j) - \bar{y}(\lambda) \dots\dots\dots(1)$$

となる。同時相関スペクトル  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2)$  は次のように与えられる。

$$\Phi(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(\lambda_1) \cdot \tilde{y}_j(\lambda_2) \dots\dots\dots(2)$$

同時相関とは  $\lambda_1, \lambda_2$  における摂動に対する応答の直接的な相関を表している。例えば、摂動が加えられた際、 $\tilde{y}_j(\lambda_1)$  と  $\tilde{y}_j(\lambda_2)$  が共に増加、もしくは減少すれば  $\lambda_1, \lambda_2$  の間には正の同時相関が発生する。また、 $\tilde{y}_j(\lambda_1)$  と  $\tilde{y}_j(\lambda_2)$  のうち一方が増加し、他方が減少した場合、同時相関は負の値になる。従って、同時相関スペクトルを調べることで、変化の方向の違いを明らかにすることができる。

一方、異時相関スペクトル  $\Psi(\lambda_1, \lambda_2)$  は次式で与えられる。

$$\Psi(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(\lambda_1) \cdot \sum_{k=1}^m N_{jk} \cdot \tilde{y}_j(\lambda_2) \dots\dots(3)$$

ここで、 $N_{jk}$  は以下の式で定義されるヒルベルト-野田変換を意味する。

$$N_{jk} \begin{cases} 0 & j=k \text{ なら} \\ 1/\pi(k-j) & \text{それ以外} \end{cases} \dots\dots\dots(4)$$

異時相関とは、 $\lambda_1, \lambda_2$  において観測されたスペクトル強度間の位相差、つまり変化のずれを表す。例えば  $\Psi(\lambda_1, \lambda_2)$  が正の値を示した場合、波長  $\lambda_1$  のスペクトル強度は  $\lambda_2$  よりも先に変化したことを示す。もし、この時  $\Phi(\lambda_1, \lambda_2)$  の値が負であれば、上述の変化の順番は逆となる。この特性を用いてスペクトル中に表れたバンド間の変化の順序を決定することができる。二次元相関スペクトルの簡単な例を図2に示す。図中の白色部分は正の相関値、灰色の部分は負の相関値であることを意味する。左図の同時相関スペクトルにおいて、横軸  $\lambda_1=A$  と縦軸  $\lambda_2=B$  を結んだ位置には負の相関ピークが現れている。これは、摂動を与えた時、Aにおけるピークのスペクトル強度は増加し、Bにおけるピークのスペクトル強度は減少した、もしくはAにおけるピークのスペクトル強度が減少し、Bにおけるピークのスペクトル強度は増加していることを意味する。このことからAとBは互いに反対方向にスペクトル変化する成分に由来するピークであることが分かる。一方、右図の異時相関スペクトルの横軸  $\lambda_1=A$  と縦軸  $\lambda_2=B$  を結んだ位置には正の相関ピークが現れている。上記の変化の順序のルールから、ピークAのスペクトル強度変化がピークBの先に起こっていることを示している。すなわち、試

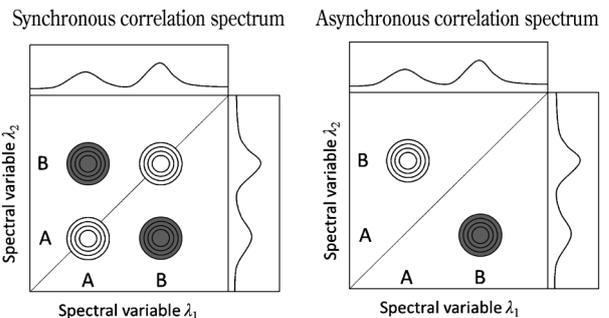


図2 同時、および、異時相関図の例

料に摂動を与えたとき、まずピークAに由来する成分が変化し、その後ピークB由来の成分が変化するという順序であることが分かる。

## 2.2 Disrelation 二次元相関解析

Disrelation 二次元相関解析により、異時相関解析と同様にスペクトル変化の挙動についての情報を得ることができる。異時相関解析との違いは、整然とした変化の順番がなく、乱雑に変化が起こる場合においても適用できる点である。波数  $\nu_1, \nu_2$  における吸光度間の Disrelation 値  $\Lambda_{1,2}$  は以下の式で定義される。

$$|\Lambda_{1,2}| = \sqrt{\Phi_{11}\Phi_{22} - \Phi_{12}^2} \dots\dots\dots(5)$$

ここで  $\Phi_{12}$  は波数  $\nu_1, \nu_2$  における吸光度間の同時相関値を示す。

Disrelation 値は波数  $\nu_1, \nu_2$  における吸光度の変化が異なっている場合に発生する。本稿で紹介する二次元相関マッピングでは、Disrelation 二次元相関法を顕微赤外分光法におけるわずかなスペクトル変化の解析に活用している。

## 3 二次元相関分光法を用いた構造解析

### 3.1 事例1：レオ・オプティカル近赤外分光法

高分子の非晶部や結晶部はそれぞれ特定の波長の光を吸収する。この特性を用いて、高分子の変形機構を分光器で計測する手法はレオ・オプティカル分光法と呼ばれる。レオ・オプティカル分光法はこれまでもいくつか研究事例があるものの、これらの研究は赤外光等の透過性の低い光を用いるため、測定対象として極めて薄いフィルムに限られていた<sup>4)</sup>。一方、レオ・オプティカル近赤外分光法では、試料の透過性が格段に高い近赤外光を用いることで、数 mm 程度の比較的厚い試験片内部の高分子の変形機構を評価することを可能にした<sup>5)~8)</sup>。

図3にレオ・オプティカル近赤外分光器の模式図を示す。引張試験機により試料を一定速度で延伸し、応力とひずみの変化を測定する。これと同時に、音響光学可変フィルターを用い、光源からの光を高速に近赤外光へと分光することで、延伸時の試料の近赤外スペクトル変

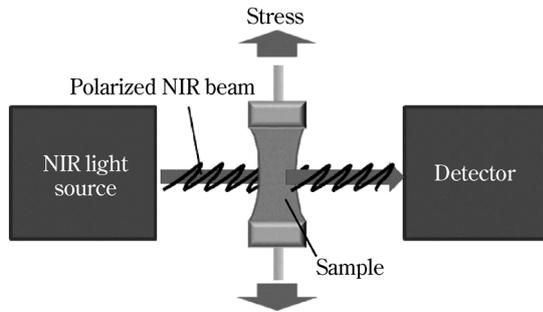


図3 レオ・オプティカル近赤外分光法の概略図

化のリアルタイムな計測を可能にしている。照射する近赤外光は、材料の延伸方向と垂直に偏光しているため、延伸によって高分子鎖が引張り方向に配向すると、スペクトル中の高分子に由来する吸収バンドの吸光度が減少する。バンドの強度変化を解析することで、機械的変形が、どのような分子構造変化によって引き起こされているのか明らかにできる。本稿では、密着性が異なるようにフィラー界面の構造を設計した2種の複合材料に対してレオ・オプティカル近赤外分光法を適用することで、その変形機構からフィラー/高分子密着性と高強度発現メカニズムの関係を解析した事例<sup>7)</sup>について紹介する。

フィラーとして、粒径49 nmのシリカナノ粒子(SNS)とセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)で疎水化処理したSNS(mSNS)を用い、溶融混練により硫酸基含有ポリプロピレン(PPOH)と混合することで、界面構造の異なる2種類のPPOHナノコンポジットSNS/PPOHとmSNS/PPOHを調製した。想定している界面の化学構造を図4(a)(b)に示す。SNS/PPOHでは、界面で水素結合により高密着するが、mSNS/PPOHでは、mSNS表面に静電的に吸着したCTABがスパーサーとして働き、フィラーと高分子の密着性が低下すると考えられる。走査型電子顕微鏡観察により、SNSとmSNSの両方ともPPOH中に均一分散していることを確認した{図4(c)(d)}。以上の結果より、フィラーと高分子間の密着性がSNS/PPOHとmSNS/PPOHの物性に影響を与える主要な要素として考えられる。

表1にPPOH, SNS/PPOH, mSNS/PPOHの引張試験で測定した機械特性をまとめた。弾性率と降伏応力ともに、フィラーの配合により向上し、特にSNS/PPOHはmSNS/PPOHよりも高い降伏応力および弾性率を示した。

各試料を延伸させたときの近赤外スペクトル変化を図5に示す。1700, 1720, 1733 nmにPPOHの結晶および非晶分子中のメチレン(-CH<sub>2</sub>-)やメチル(-CH<sub>3</sub>)基の倍音に由来する吸収ピークが現われた。フィラーの配合やフィラーの表面処理の有無により、ピーク位置に

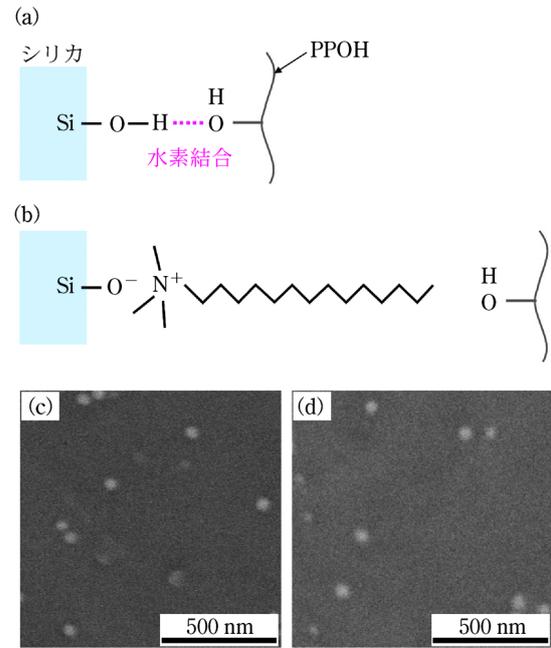


図4 (a,b) フィラー/高分子界面の化学構造の模式図と(c,d) 断面SEM像；(a,c) SNS/PPOH, (b,d) mSNS/PPOH

表1 PPOH, および, PPOH 複合材料の機械特性

Sample	Filler content [wt%]	Yield strength <sup>a</sup> [MPa]	Elastic modulus <sup>b</sup> [MPa]
PPOH	0	10.2	439
SNS/PPOH	10	13.7	686
mSNS/PPOH	10	11.1	528

<sup>a</sup> 短冊状試験片(長さ50 mm, 幅20 mm, 厚さ1 mm)を0.5 mm/minの引張速度で延伸することで測定した。

<sup>b</sup> ダンベル型試験片(平行部長さ15 mm, 平行部幅4 mm, 厚さ0.5 mm)を10 mm/minの引張速度で延伸することで測定した。

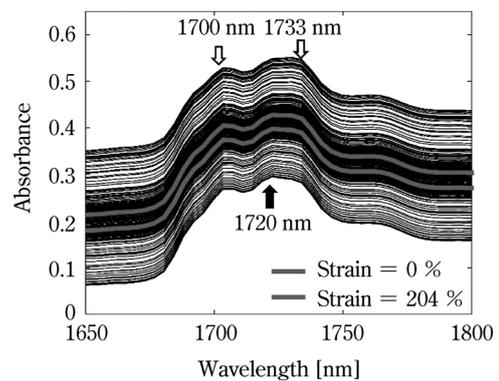


図5 PPOHの近赤外スペクトルから得られた異時相関図{参考文献7より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

変化はみられなかった。これらのピーク強度変化を比較することで結晶と非晶が延伸時にどのような機構で変形するのか明らかにすることができる。しかし、吸収バン

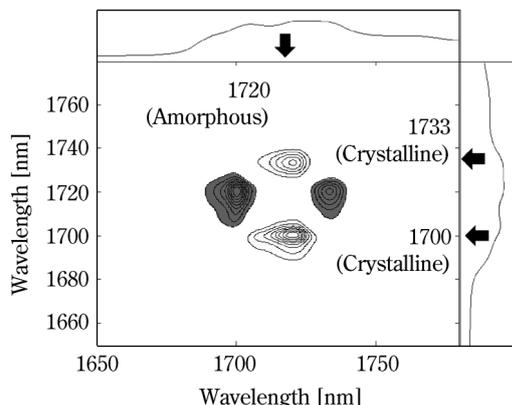


図6 PPOHの近赤外スペクトルより算出した異時相関図 {参考文献7より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

ドの重複や、延伸によるバックグラウンドの変動により、個々のバンドの吸光度変化を計測することが困難である。

そこで、一連の近赤外スペクトル変化の解析に、二次元相関解析が重要となる。PPOHの近赤外スペクトルより算出した異時相関図を図6に示す。異時相関図中の波数領域(1720, 1733), および(1720, 1700)において、大きな正の値をもった交差ピークが観測された。これは1720 nmのピーク強度変化が、1700や1733 nmのピークの強度変化よりも先に起こったことを意味する。1720 nmのピークは非晶部に由来し、一方、1700および1730 nmのピークは結晶部に由来する<sup>6)</sup>。すなわち、PPOHは、引張初期の弾性変形時に非晶部が変形し、その後の塑性変形時では結晶部が変形することを示している。

一方で、交差ピークの異時相関値(等高線の高さ)は、ピーク強度変化のずれの大きさを示す。例えば、(1720, 1700)の交差ピークの異時相関強度が高ければ、非晶が結晶よりも先に動く傾向が高く、また異時相関値が低ければ、非晶部と結晶部が同時に動く傾向が高いことを意味する。PPOHと同様に、SNS/PPOHおよびmSNS/PPOHについても異時相関解析を行い、各試料の(1720, 1700)の交差ピークの異時相関値をプロットした(図7)。SNS/PPOHでは、PPOHと比較して異時相関強度が大きく低下した。これは、SNSの配合により、延伸時に非晶部と結晶部が同時に動く傾向が高まったことを示している。また、mSNS/PPOHの異時相関値は、PPOHとSNS/PPOHの中間に位置していることから、フィラー表面の化学修飾による密着性の低下により、フィラーと分子鎖間ですべりが発生し、若干の非晶部が動きやすくなったことを示している。

以上の結果から想定される延伸時のマイクロ構造変化を模式的に示す(図8)。mSNS/PPOHでは、分子鎖がフィラーに十分固定されておらず動きに余裕があり、

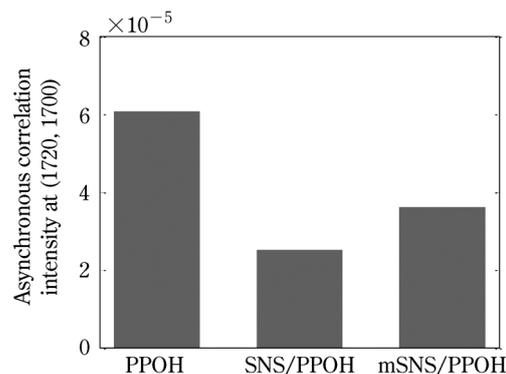


図7 各試料の非晶ピーク(1720 nm)と結晶ピーク(1700 nm)間の異時相関値 {参考文献7より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

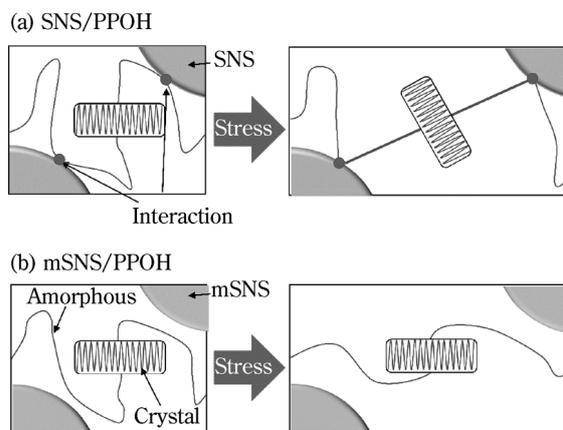


図8 ナノコンポジットを延伸した時のマイクロ構造変化の模式図; (a) SNS/PPOH, (b) mSNS/PPOH

PPOH単独と同様に、柔軟な非晶が優先的に動くと考えられる。一方、PPOH/SNSでは、SNS表面のシラノールとPPOH中の水酸基の間で水素結合を形成し、分子鎖の動きが抑制される。そのため、非晶部が局所的に伸び切るタイミングが早くなり、結晶部の動くタイミングも早まったと考えられる。この結果は、SNS/PPOH中にフィラー間をブリッジする高分子鎖が存在することを強く示唆しており、これらのブリッジした高分子が高強度の発現に寄与したと考えられる。

### 3.2 事例2: 二次元相関マッピング

二次元相関マッピングとは、顕微赤外分光法(IR)のスペクトル解析に二次元相関解析を導入し、従来法では分析が困難であった吸収バンドが複数重なりあった化学成分の情報を分離・抽出し、マッピングにより成分の分布を可視化する手法である<sup>9)10)</sup>。本稿では、二次元相関マッピングにより、高分子多成分系の界面相互作用を評価した事例について紹介する<sup>9)</sup>。

図9に二次元相関マッピングによる解析の概略図を示す。赤外光を利用した分光イメージングは、測定対象

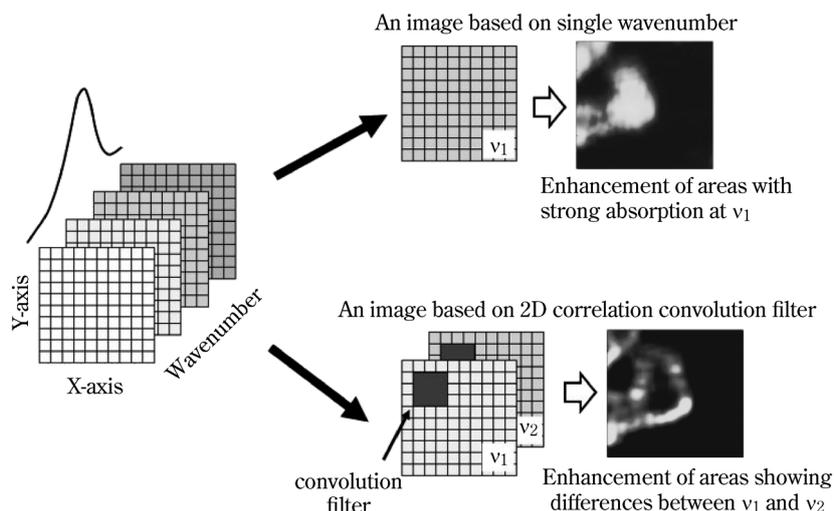


図9 二次元相関マッピングの概略 {参考文献9より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

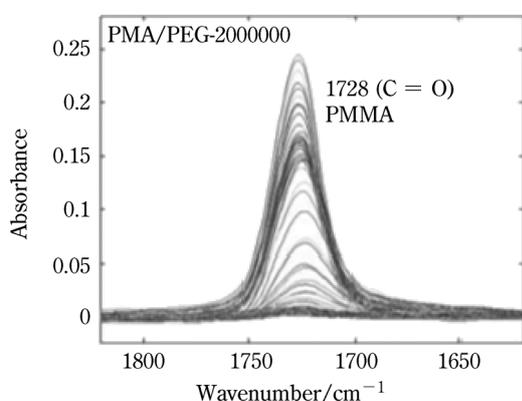


図10 PMMAとPEGのブレンドのIRスペクトル (図11中灰色の直線部分) {参考文献9より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

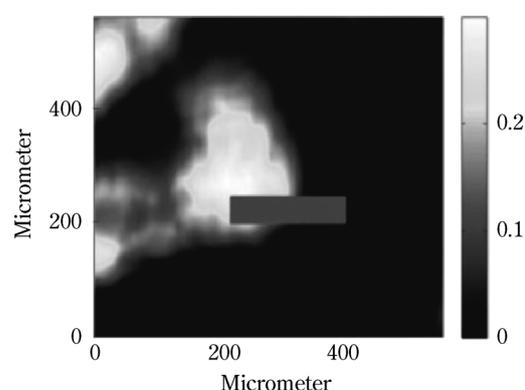


図11 C=O成分の分布 {参考文献9より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

を数  $\mu\text{m}$  サイズの領域に分割し、各領域で赤外スペクトルの測定を行う。このようなデータを解析する際には、多くの場合、特定の1波数での赤外バンドの吸光度を使って赤外イメージを構築し、化学成分の分布を評価する。「二次元相関マッピング」では、特定の波数の異なる二つのバンドにおける吸光度の相関をもとにして赤外イメージを作成する。この方法を活用して、二つの化学成分間での化学的相互作用が顕著に生じている領域の検出を行った。

溶融混練により、ポリメチルメタクリレート (PMMA) とポリエチレングリコール (PEG) を 50:50 で配合したブレンドを作製し、フィルム状に成型した後、赤外イメージングを測定した。図10に試料の赤外スペクトルを示す。スペクトル中の  $1730\text{ cm}^{-1}$  には PMMA の C=O 基に由来する吸収バンドが現れている。図11に、このバンドの強度の値を用いた赤外イメージングを示す。PMMA が多量に存在する部分に大

きな吸光度が示されており、PMMA がどの領域に顕著に分布しているのかを明らかにできる。ただし、PMMA の C=O 基と PEG 末端 OH 基の間で形成する水素結合については、濃度分布イメージを観測する方法では評価することができない。

そこで、Disrelation 二次元相関解析により、相互作用に由来してピークシフトした成分の特定を試みたところ、 $1714\text{ cm}^{-1}$  には MMA の C=O 基が PEG の末端 OH 基と水素結合を生成した際に生じるバンドが存在することがわかった (図12)。図13に  $1730\text{ cm}^{-1}$  と  $1714\text{ cm}^{-1}$  の Disrelation 値で顕微鏡視野内をマッピングした二次元相関マップを示す。図中の disrelation 値は PMMA と PEG の境界面において顕著な増加を示した。以上の結果より、PMMA と PEG 界面領域で水素結合性の相互作用が顕著に形成していることが明らかとなった。

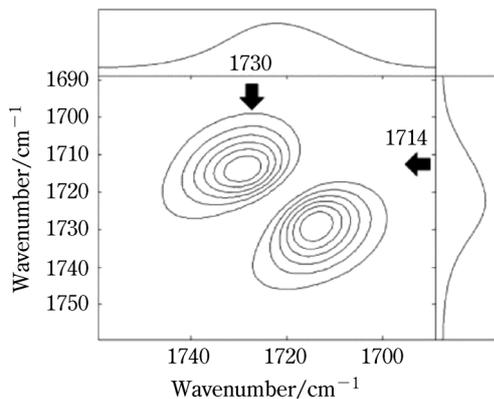


図 12 Disrelation 二次元相関解析の結果 {参考文献 9 より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

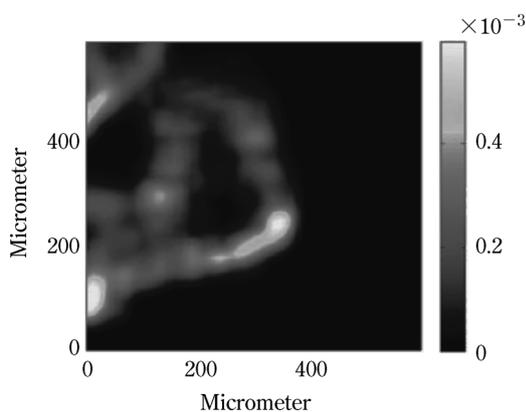


図 13 1730 と 1714  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度を用いて算出した二次元相関マップ {参考文献 9 より許可を得て再掲 Copyright (2017) Elsevier}

#### 4 おわりに

本稿で紹介した二次元相関分光を活用することで、他の手法では得難い、機能発現に関わる界面相互作用に関する新たな知見が得られることがわかってきた。今後、二次元相関分光法の適用範囲がひろがり、これまで評価が困難であった高分子材料の機能や信頼性向上のカギを

握るメカニズムの解明により、高分子材料開発の発展につながることを期待する。

#### 文 献

- 1) I. Noda : *Bull. Am. Phys. Soc.*, **31**, 520 (1986).
- 2) Y. Park, I. Noda, Y. M. Jung : *J. Mol. Struct.*, **1124**, 11 (2016).
- 3) P. Lasch, I. Noda : *Appl. Spectrosc.*, **73**, 359 (2019).
- 4) Marcott C., Dowrey A. E., I. Noda : *Anal. Chem.*, **66**, A1065 (1994).
- 5) H. Shinzawa, W. Kanematsu, I. Noda : *Vib. Spectrosc.*, **70**, 53 (2014).
- 6) H. Shinzawa, W. Kanematsu, I. Noda : *Vib. Spectrosc.*, **78**, 34 (2015).
- 7) R. Watanabe, H. Shinzawa, M. Kunioka, J. Mizukado, H. Suda, H. Hagihara : *Eur. Polym. J.*, **92**, 86 (2017).
- 8) H. Shinzawa, J. Mizukado : *Vib. Spectrosc.*, **99**, 151 (2018).
- 9) H. Shinzawa, J. Mizukado, S. G. Kazarian : *Appl. Spectrosc.*, **71**, 1189 (2017).
- 10) H. Shinzawa, B. Turner, J. Mizukado, S. G. Kazarian : *Analyst*, **142**, 2475 (2017).



渡邊亮太 (Ryota WATANABE)

産業技術総合研究所 機能化学研究部門  
高分子化学グループ (〒305-8565 茨城県  
つくば市東 1-1-1 中央第 5)。東京工業大  
学大学院総合理工学研究科博士後期課程修  
了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》  
高分子構造・物性、分光法、データ解析。  
《主な著書》“押出混練・成形のトラブル  
対策” (共著) (技術情報協会)。《趣味》  
ガーデニング。  
E-mail : r.watanabe@aist.go.jp



新澤英之 (Hideyuki SHINZAWA)

産業技術総合研究所機能化学研究部門化学  
材料評価グループ (〒305-8565 茨城県つ  
くば市東 1-1-1 中央第 5)。関西学院大学  
大学院理工学部研究科博士課程後期課程修  
了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》  
各種分光法及びデータ解析技術の開発。  
《主な著書》“Introduction to Experimen-  
tal Infrared Spectroscopy: Fundamentals  
and Methods” (共著) (John Wiley &  
Sons, Ltd)。