

ふっ素樹脂の結晶性の評価 ～ラマン分光法の適用～

研究開発本部 分析解析室

1. はじめに

ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE）やテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下、PFA）など、ふっ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、クリーン性などに優れるため、さまざまな産業分野で使用されている。当社においても、このようなふっ素樹脂の特性を活かした製品の開発および製造販売を長年にわたり行っている。

ふっ素樹脂製品の加工にはさまざまな方法が用いられており、製造過程によって樹脂の結晶状態（結晶性）は変化する。樹脂の機械強度や熱的性質ならびに外観状態に影響する結晶性が製品内でどのように分布しているかを把握することは、製品開発において有用な情報となる。

結晶性の指標となる結晶化度の評価には、PTFEにおいて、密度（比重）、示差走査熱量測定法（以下、DSC）、X線回折法（以下、XRD）、赤外分光法（以下、IR）などが用いられるが、どの手法もサブμmオーダーの高分解能で結晶状態の分布を見ることは難しい。

今回、結晶性の評価が可能なラマン分光法をPTFEに適用し、既知手法との相関を確認した。さらに高分解能測定が可能な顕微ラマン装置を用いることで、PTFE/PFA試料の結晶状態のイメージング分析が可能となったので報告する。

2. 既知手法による結晶化度の算出方法

PTFEは結晶性高分子であり、密度、DSC、XRD、IRなどから結晶化度を求めることができる^{1), 2)}。

2.1 密度による算出方法

密度を実測し、PTFEの完全結晶密度と完全非晶密度の値を基準として、式(1)より結晶化度(C)を求めることができる。

$$C = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \cdot \frac{\rho_c}{\rho} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- C : 結晶化度
- ρ : 試料の密度
- ρ_c : PTFE完全結晶密度 = 2.30g/cm³
- ρ_a : PTFE完全非晶密度 = 2.00g/cm³

2.2 DSCによる算出方法

DSCによる融解熱の測定（図1）からは、PTFEの完全結晶融解熱を用いて、式(2)より結晶化度(C)を求めることができる。

$$C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

- C : 結晶化度
- ΔH_f : 試料の融解熱
- ΔH_f⁰ : PTFEの完全結晶融解熱 = 92.9J/g

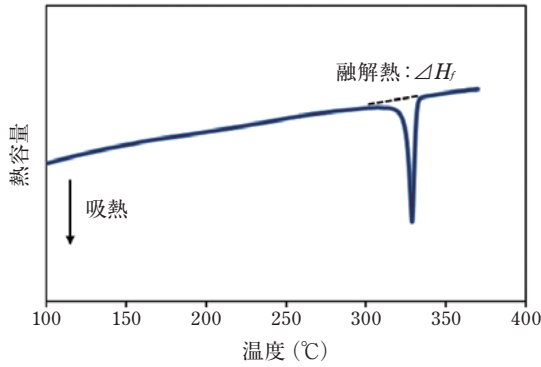


図1 DSC曲線

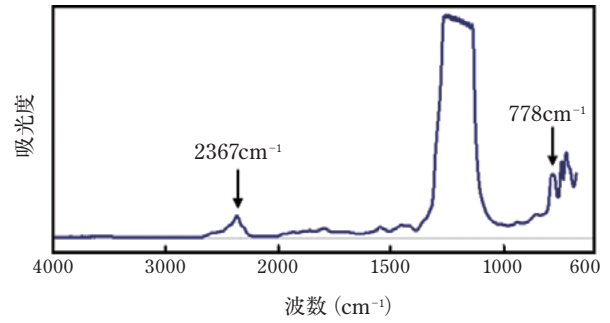


図3 IRスペクトル

2.3 XRDによる算出方法

XRD (図2) からは、 $2\theta = 15^\circ \sim 20^\circ$ 付近のピーク分離を行い、 $2\theta = 16^\circ$ の非晶部の散乱と $2\theta = 18^\circ$ に結晶による回折ピークの面積を用いて、式 (3) より結晶化度 (C) を求めることができる。

$$C = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

- C : 結晶化度
- I_c : 結晶部の面積
- I_a : 非晶部の面積

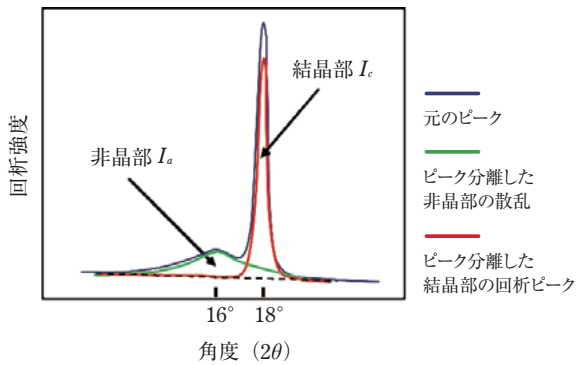


図2 X線回折スペクトル

2.4 IRによる算出方法

IRスペクトル (図3) からは、AI (amorphous index) とよばれる、 778cm^{-1} の吸光度および 2367cm^{-1} の吸光度の比を用いて、式 (4) より結晶化度 (C) を求めることができる。

$$C = 100 - (A_{778} / A_{2367}) \times 25 \dots\dots\dots (4)$$

- C : 結晶化度
- A_{778} : 778cm^{-1} の吸光度
- A_{2367} : 2367cm^{-1} の吸光度

3. ラマン分光法による結晶性の評価について

ラマン分光法は、結晶性に感度が高い特徴をもっているが、前述の既知手法のように直接、結晶化度を算出する方法は確立されていない。

PTFEのラマンスペクトルを図4に示す。 1381cm^{-1} に現れるピークは、C-Cの伸縮振動に由来している。このピークの形状は結晶性に相関して変化し、結晶性が高い場合は鋭い形状、結晶性が低くなるに従い低波数側にテールが出た形状となる。この 1381cm^{-1} 対称型ピーク: $I (1381\text{cm}^{-1})$

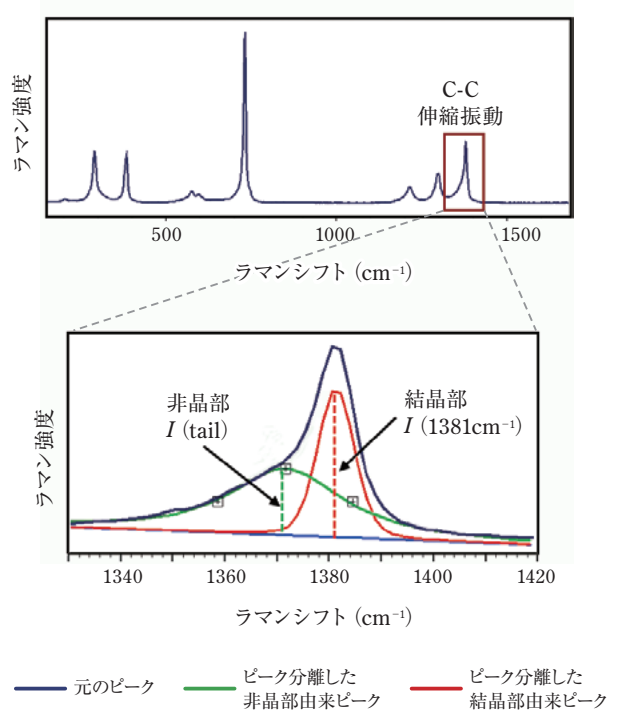


図4 ラマンスペクトル

とテール部分： $I(\text{tail})$ にピーク分離し、それらのラマン強度比として式 (5) を求めると、PTFE の結晶性に相関することが報告されている³⁾。

$$\text{ラマン強度比} = I(\text{tail}) / I(1381\text{cm}^{-1}) \quad \dots (5)$$

4. ふっ素樹脂の結晶性の評価

本検討では、結晶化度の異なる PTFE を用いて、既知手法とラマン分光法の相関をみることで、ラマン分光法による結晶性を評価した。さらに、ラマンイメージング測定によるデータ解析を行うことで高分解能な結晶状態のイメージングを行った。

4.1 PTFE の結晶化度測定

PTFE をさまざまな条件にて加熱冷却することで、結晶化度の異なる試料を作製した。

各手法で結晶化度を測定する場合、必要な試料のサイズや測定分解能などが、それぞれ異なることに注意しておく必要がある。本検討では、同じ試料を用いて各手法の測定ができるように試料形状を調整し、相関データを取得できるようにした。

作製した試料について、密度、DSC、XRD、IR の測定を行い、前述の算出方法により結晶化度を求めた。一例として、各手法により求められた同じ PTFE 試料の結晶化度を表 1 に示す。

同じ試料を測定しても、用いた手法によって結晶化度の値は異なっている。これは、PTFE など結晶性高分子の結晶状態が、結晶または非晶のような完全な二相モデルでは表せず、測定方法によって結晶または非晶とみなすところが異なるためと考えられる。

表 1 各種測定方法より求められた同じ PTFE の結晶化度

(単位：%)

測定方法	密度	DSC	XRD	IR
結晶化度	68	43	52	78

4.2 ラマン分光法による結晶性の評価結果

4.1 で作製した結晶性の異なる PTFE について、ラマン測定を行った。ラマン強度比 $I(\text{tail}) / I(1381\text{cm}^{-1})$ と既知手法より算出した結晶化度の関係を図 5 ～ 8 に示す。

いずれも概ね直線状にプロットされており、相関が取れる結果が得られた。ラマン強度比から結晶化度の推定が可能であることが分かった。

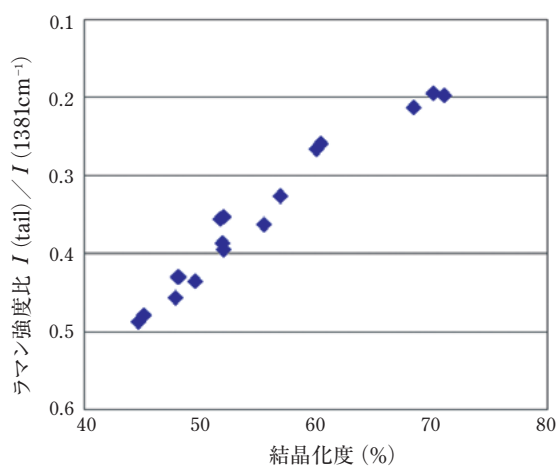


図 5 ラマン強度比 $I(\text{tail}) / I(1381\text{cm}^{-1})$ と密度より算出した結晶化度の関係

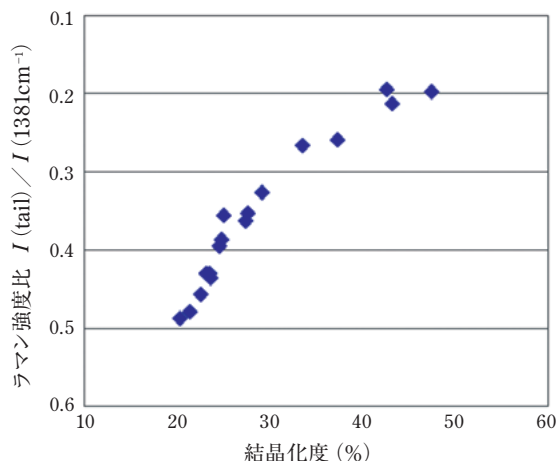


図 6 ラマン強度比 $I(\text{tail}) / I(1381\text{cm}^{-1})$ と DSC より算出した結晶化度の関係

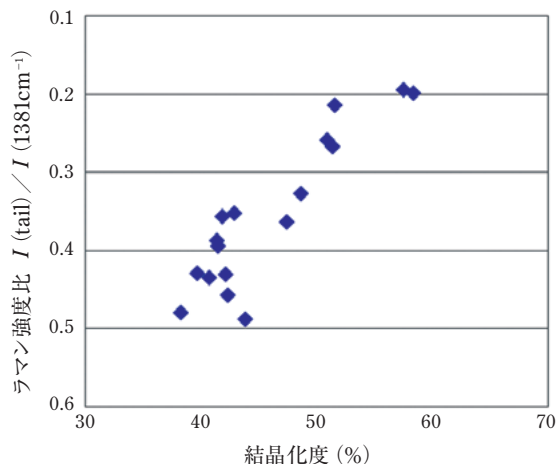


図7 ラマン強度比 $I(\text{tail})/I(1381\text{cm}^{-1})$ と XRDより算出した結晶化度の関係

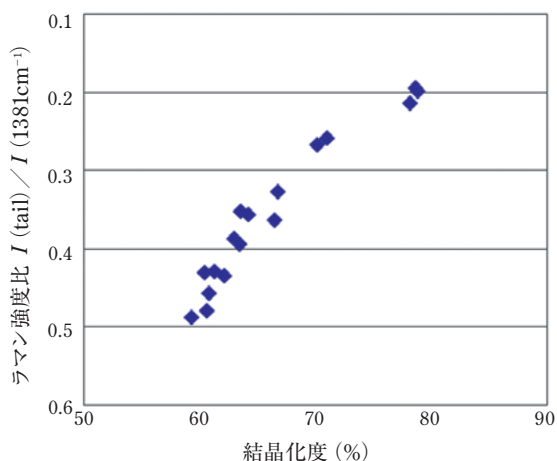


図8 ラマン強度比 $I(\text{tail})/I(1381\text{cm}^{-1})$ と IRより算出した結晶化度の関係

4.3 PTFE / PFA 溶着試料断面の結晶状態のイメージング

以上の結果より、ラマン分光法はPTFEの結晶化度の評価に有効な方法であることが示唆され、PFAにおいてもラマン強度比と結晶化度の関係は同様の傾向を示すことを確認している。近年、高速でのイメージング分析が可能な顕微ラマン装置(図9)が開発され、樹脂成形品の成分や結晶状態のイメージングに有効な手法となってきた。顕微ラマン装置により、従来の結晶化度測定方法では不可能であった高分解能での結晶状態のイメージング分析を試みたので、事例を紹介する。

樹脂材料を用いた製品の中には、用途に応じ

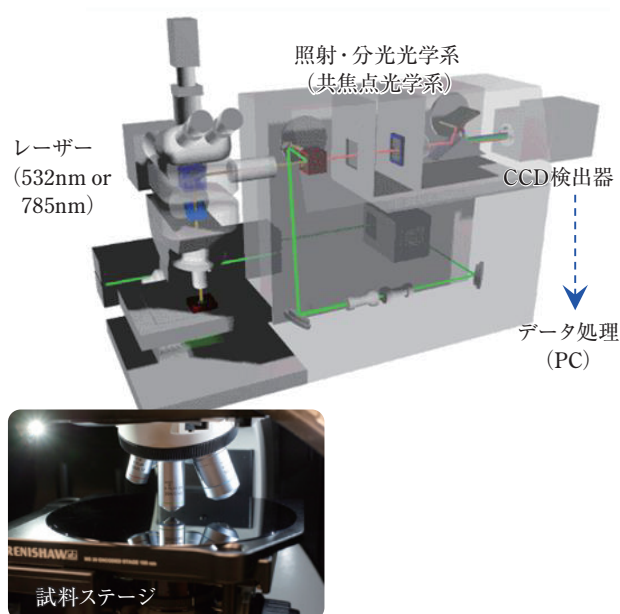


図9 顕微ラマン装置例 (レニショー様, 2019JASIS資料より)

た機能および形状を満たすために、素材同士を溶着加工しているものがある。溶着部分の良しあしは外観観察や成分分析では違いがみられないことが多いが、結晶化度のイメージングができると熱履歴の違いなどが推定できるため、良い評価手法となる。

今回、PTFE / PFA 溶着試料の断面について、顕微ラマンイメージング測定を行い、前述のラマン強度比を用いて結晶化度のイメージング分析した結果を図10に示す。

イメージング分析の像では、スケールのように色が濃い部分ほど結晶化度が高いことを示している。イメージング像で界面付近の結晶化度の異なる部分の存在およびその分布状態が明瞭に確認できた。PTFEおよびPFAともに色の薄い結晶化度が低くなっている部分は、溶着時に熔融した部分と推定される。

イメージング像は見た目でも直感的に状態を把握できるが、ライン分析の結晶化度の解析データでは、サブ μm オーダーの空間分解能で、溶着時の熔融/非熔融界面の状態なども詳細に把握できる。

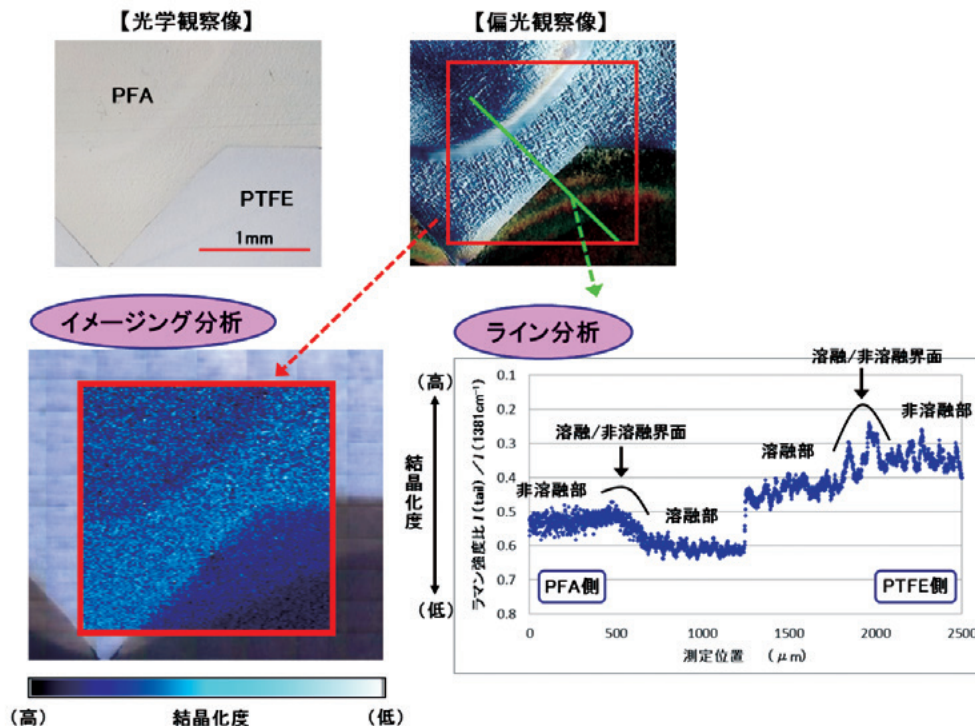


図10 PTFE / PFA溶着試料断面のラマンイメージング分析

5. おわりに

本稿では、ラマン分光法によりふっ素樹脂の結晶性が評価ができ、さらに高分解能かつある程度の広範囲での結晶状態のイメージングができることを述べた。ふっ素樹脂の製品開発において、結晶性が影響する場合に有効な手法であると示唆される。

今後も製品に関する種々の分析要望に対し適切な分析法の開発を行い、より良い製品の供給に貢献できるようにしていく所存である。

※本稿は2019年高分子分析討論会で発表した内容をまとめたものである⁴⁾。

参考文献

- 1) 里川孝臣, ふっ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990).
- 2) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会, 高分子分析ハンドブック, 朝倉書店 (2013).
- 3) R. J. Leher et. al., *Polymer* 36 (12) 2473 (1995).
- 4) 幸田, 橋本, 第24回高分子分析討論会講演要旨集 p197-198 (2019).