

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21104

研究課題名（和文）偏光赤外・近赤外分光イメージング法による高分子材料中の異方性の可視化解析

研究課題名（英文）Near-infrared / infrared spectroscopic birefringence imaging of polymeric materials

研究代表者

引間 悠太 (Hikima, Yuta)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50721362

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：赤外/近赤外分光イメージング測定において、偏光板の挿入枚数・方向を変更することで、複屈折性を有する試料を測定した際のNIR領域の透過光強度が大きく変化することがわかった。この透過光強度の波長依存性は、試料の厚さと複屈折の積であるリタレーションの値と遅相軸方向に関する関数として理論的に記述できることを示した。また、吸収バンドの影響を除去することで、実測値からリタレーション値を定量的に取得することに成功した。NIR領域から試料の複屈折情報を、IR領域から試料の化学情報を同時に取得し、二次元分布化することで、複屈折性を有する試料内のモルフォロジーを同時に2つの視点から可視化することに成功した。

研究成果の概要（英文）：We developed the evaluation technique of the birefringence, which is a material property of optical anisotropy, from NIR spectrum obtained with linear polarizers. NIR transmission spectra of birefringent materials measured with two polarizers were different from the spectrum measured with the single polarizer. The retardation, which is the product of birefringence and thickness of sample, was calculated by fitting the NIR transmission spectra obtained using two polarizers with a function induced from polarization theory. The reliability of calculated retardation from the polarized NIR spectrum was confirmed by the good linearity between the calculated retardation values of the layered optical films and the number of layers. The proposed method was applied for visualizing a poly (L-lactic acid) banded spherulites. The two-dimensional images of the quantitative birefringence and IR absorption indicated the obvious band-structure and the area where crystalline PLA existed, respectively.

研究分野：高分子材料の分析

キーワード：近赤外分光法 赤外分光法 イメージング 複屈折 球晶

1. 研究開始当初の背景

赤外分光法を拡張した赤外分光(IR)イメージング法は、マイクロメートルオーダーの空間分解能で各位置のIRスペクトルを取得し、材料内の化学情報を二次元分布として可視化する手法である。本手法に直線偏光を組み合わせることで、化学情報だけでなく、分子の配向状態の二次元分布も同時に取得することができる。しかしこの手法では赤外吸収を利用するため、試料の厚さに制限があり、その精度も使用する吸収バンドの二色性や吸収係数の大きさに依存する問題があった。

一方で、赤外領域に現れる吸収バンドの吸収係数と比較して、近赤外波長域(NIR)の吸収バンドの吸収係数が非常に小さい。言い換えると、赤外領域に比べ、近赤外領域は透明性が高いといえる。

この点に着目し、近赤外域を屈折率の異方性である複屈折の測定に利用し、同時に赤外域を吸収スペクトルの評価に用いることで、ミリメートルオーダーの厚さを有する高分子成形体に利用可能な、化学情報・異方性同時可視化評価法の開発が可能であるかを検討した。

2. 研究の目的

研究代表者の予備的な検討において、異方性を有する高分子試料の偏光 IR/NIR イメージング測定の際に、赤外領域での吸収バンドの二色性に加えて、近赤外領域でのスペクトルベースライン、すなわち全透過光強度が大きく変動することを明らかにした。これを踏まえ、近赤外領域における透過光強度変化から材料の複屈折の定量的な評価が可能であるか、理論的に明らかにすることが本研究の目的である。また、赤外吸収の二色性と比較して、どのような特徴、精度の違いがあるかを検討を行う。

3. 研究の方法

波長約 1.4~15 マイクロメートルまでの近~中赤外領域において分光イメージング測定が可能な装置を用いて、近赤外領域の全透過光強度が、複屈折に依存して変化していることを確認した。まず、光路内に偏光板を 1 枚または 2 枚挿入した際の透過スペクトル強度変化を調べた。このとき、偏光板の挿入位置は、光源-試料間、試料-検出器間の 2 箇所とした。以下これらをそれぞれ P1, P2 と呼称する。

複屈折の値が既知の試料として、位相差フィルム(1, 設計波長 560 nm)について測定を行い、全透過光強度の波長依存性が理論式と一致するかを確認した。さらに、理論式とのフィッティングにより、実測値から複屈折の値を算出できるか確認を行った。

その後、高分子球晶について同手法を応用した。

4. 研究成果

(1)透過光強度変化からの複屈折情報の抽出

1 位相差フィルム 5 枚を同方向に積層し

た試料について、偏光板 1 枚および、偏光板 2 枚挿入時の NIR 透過スペクトルを図 1 (a) に示す。このとき、偏光板の方向は、P1 の方向を基準(0°)としたとき P2 も 0° (平行)、または P2 は 90° (垂直)の 2 種類で測定した。また、位相差フィルムの遅相軸は 45° 方向に固定した。図 1(a)より偏光板 1 枚の際には一般的な透過スペクトルが得られるのに対し、偏光板を 2 枚挿入することで、吸収バンドのない波長も含めて大きくスペクトル形状が変化した。また、偏光板が平行、垂直の場合で透過光強度の大小が大きく変化した。試料厚さと複屈折の積であるリタデーションの値に依存してこの形状は大きく変化した。理論式にフィッティングし、リタデーションの値を実測値から算出するにあたり、吸収バンドの影響の除去が必要であったため、偏光板 2 枚の各スペクトルを偏光板 1 枚のスペクトルで除すことにより、吸収バンドの影響を除去した(図 1b)。位相が反転した 1 対のサインカーブが得られたため、偏光板特性の除去のために、図 1(b)の 2 つのスペクトルについて差スペクトルを計算し、試料がない同条件での透過スペクトルで規格化した。以降ここで得られたカーブを  $T_B$  と呼称する。得られた  $T_B$  は下記の理論式によく一致した。

$$T_B = \sin^2\left(\frac{\pi R}{\lambda}\right) \sin^2 2\theta \quad (1)$$

ただし、 $R$  はリタデーション、 $\lambda$  は波長、 $\theta$  は P1 に対するサンプルの遅相軸方位を示す。

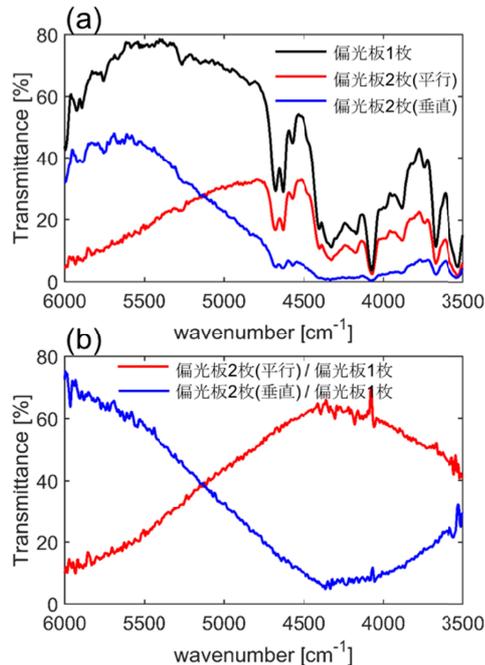


図 1 (a)偏光板挿入枚数・方向を変更したときの 1 位相差フィルム 5 枚の NIR 透過スペクトル(b) 偏光板 2 枚の透過スペクトルと偏光板 1 枚のスペクトルの比

(2) 位相差フィルムの測定結果

1 位相差フィルムの積層枚数を 1~5 枚に変化させた際の  $T_b$  を図 2 に示す。

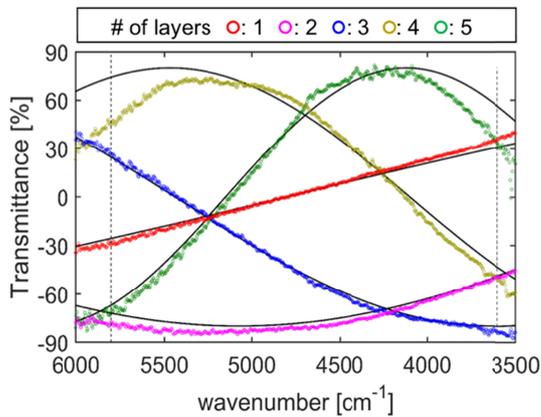


図 2 1 位相差フィルムを 1~5 枚積層した際の  $T_b$  の変化

フィルムの積層数の増加とともに、スペクトル形状が大きく変化することがわかった。また実測した  $T_b$  の振幅は、顕微鏡の焦点位置の影響により小さくなった。この影響を補正するため、(1)式の右辺に経験的に求められた値、0.8 を掛けた式を用いて、 $R$  をフィッティングパラメータとして、各カーブにフィッティングを行った。図 2 の黒線はフィッティングカーブを意味しており、各積層数において、良好に実測値と一致した。

表 1 は各試料について、フィッティングにより得られた値と、ベレックコンペンセーターを用いて可視光領域で測定した値を比較したものである。

表 1 本手法及びベレックコンペンセーターにより求められた積層 1 位相差フィルムのリタデーション値の比較

# of layers	Retardation [nm]	
	By NIR spectrum	By Berek compensator ( $\lambda = 546.1 \text{ nm}$ )
1	520.9	553.8
2	981.8	1106.3
3	1380	1657.0
4	1830	2206.4
5	2419	2764.3

層数に対してどちらの手法によるリタデーション値も非常に良好な比例関係を示した(どちらも決定係数が 0.99 以上)。一方、1 枚あたりのリタデーションの値は、NIR スペクトルから算出したものが、464 nm と、公称値に比べて 100 nm ほど小さい値を示した。この理由としては、複屈折の波長分散が考えられる。以上より、本手法により算出したリタデーション値は、絶対値の信頼性には議論の余地があるものの、相対値としては定量性が保証されると考えられる。

(3) 高分子球晶の可視化分析への応用

ポリ-L-乳酸(PLA)は特定の温度で等温結晶化させることで、同心円型に帯状の複屈折の高低を示す、バンド球晶を形成する。この PLA バンド球晶について、本手法を適用した。図 4 (a)に、PLA バンド球晶に対する(a)偏光顕微鏡写真、(b)に  $T_b$  から算出した NIR リタデーション像を示す。偏光顕微鏡と、NIR リタデーション像で観察されたモルフォロジーはよく一致することがわかる。また偏光顕微鏡像では各位置でのリタデーションの違いは、干渉色の違いから定性的に観察されるだけだが、NIR リタデーション像では、リタデーションの大小を各位置で定量的に議論することが可能である。図 4(c)に、図 4 (b)中の各四角形の位置における IR 吸収スペクトルを示す。消光リング内(青四角)と球晶外(赤四角)はどちらも低リタデーションを示すが、各位置のスペクトル形状は大きく異なる。また高複屈折領域(紫四角)のスペクトルと消光リング内(青四角)のスペクトルが一致することから、このスペクトルの違いが結晶-非晶由来であると考えられる。図 4 (d)に、図 4 (c)で変動の大きかった  $3560 \text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドの吸光度分布を示す。球晶の外形がはっきりと現れることがわかる。また、球晶内の縞状の分布は、偏光板を 1 枚挿入したことで現れた赤外二色性の影響に由来する。使用した吸収バンドの吸収係数が小さく、二色性による縞状分布は、NIR リタデーション像と比較すると、明瞭ではなかった。

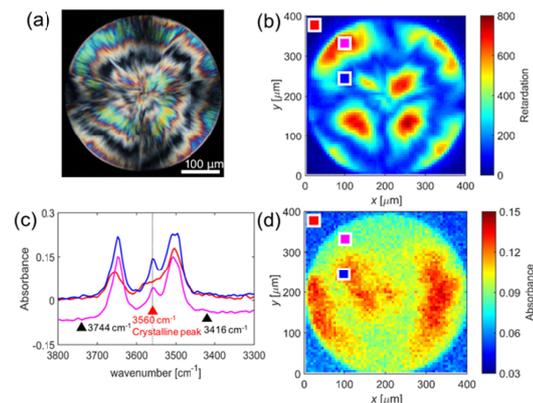


図 4 (a) PLA 球晶の偏光顕微鏡像、(b)NIR リタデーション像、(c) 図中各位置における IR 吸収スペクトル、(d)  $3560 \text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドにおける吸光度分布

偏光板の挿入枚数・方向を変更することで、複屈折性を有する試料を測定した際の NIR 領域の透過光強度が大きく変化することがわかった。この透過光強度は、試料のリタデーション値と挿入方向で理論的に記述できることを示した。また、吸収バンドの影響を除去することで、実測値からリタデーション値を定量的に取得することに成功した。NIR 領域から試料の複屈折情報を、IR 領域から試料の化学情報を同時に取得し、二次元分布化することで、複屈折性を有する試料内のモルフ

オロジーを同時に2つの視点から可視化することに成功した。

本研究では、近赤外～赤外波長域での分光イメージング装置で検証を行ったが、装置の使用可能波長により、フィッティング精度や算出可能なリタデーション値が大きく変化すると考えられる。また、複数回のイメージング測定を必要とすることから、時間変化を追跡する場合には、より短時間測定可能な装置が必要である。今後の課題として、スキャン回数の低減方法の検討、感度向上手法の検討が必要であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

Shun Muroga, Yuta Hikima, Masahiro Ohshima, “Near-Infrared Spectroscopic Evaluation of the Water Content of Molded Polylactide under the Effect of Crystallization”, Applied Spectroscopy, 査読有, 2017,

〔学会発表〕(計 5件)

室賀駿, 引間悠太, 南條卓也, 奥野俊明, 大嶋正裕, 近赤外分光イメージングを用いた高分子射出成形体の構造評価, 第27回プラスチック成形加工学会年次大会, 2016年06月14日～2016年06月15日, タワーホール船堀(東京)

Yuta Hikima, Ryoki Mitsui, Masahiro Ohshima, IR/NIR Spectroscopic Birefringence Imaging of Polymeric Spherulite, 20th European Symposium on Polymer Spectroscopy (ESOPS20), 2016年09月11日～2016年09月14日 Dresden, Germany

三井亮輝, 引間悠太, 大嶋正裕, 近赤外分光イメージングを用いた複屈折評価手法の開発, プラスチック成形加工学会関西支部2016年度若手セミナー, 2016年11月07日, 大阪大学豊中キャンパス(大阪)

Yuta Hikima, Ryoki Mitsui, Masahiro Ohshima, Simultaneous imaging of NIR spectra and birefringence in polymer

products, Asian NIR Symposium 2016 (ANS2016), 2016年12月01日～2016年12月02日, Kagoshima, Japan

Yuta Hikima, Ryoki Mitsui, Shun Muroga,

Masahiro Ohshima, Near-Infrared

Spectroscopic Birefringence Imaging of

Polymeric Products, 9th International

Conference on Advanced Vibrational

Spectroscopy (ICAVS9), 2017年06月11日～

2017年06月16日, Victoria, BC, Canada

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

引間 悠太 (HIKIMA, Yuta)  
京都大学大学院 工学研究科・助教  
研究者番号: 50721362

(2) 研究協力者

室賀 駿 (MUROGA Shun)  
京都大学大学院 工学研究科 博士後期課程学生  
三井 亮輝 (MITSUI Ryoki)  
京都大学大学院 工学研究科・修士課程学生

