

1P051

多層カーボンナノチューブを用いた各種ポリマーナノコンポジットのチップ増強ラマン散乱測定

(関西学院大理工¹、ESPCI²、(株)ユニソク³) ○鈴木 利明¹、佐藤 春実¹、北濱 康孝¹、閻新蕾¹、Liliane Bokobza²、三浦 健³、尾崎 幸洋¹

【序論】 ポリマーナノコンポジットは、ポリマーの性質を改善するためにポリマーにナノフィラーと呼ばれるナノ物質を混合したものである。ポリマーナノコンポジットでは、微量のナノ物質によって劇的にポリマーの性質が変化することから、この性質改善はポリマーとナノ物質界面での相互作用が大きく関与していると考えられている。

このような相互作用の直接測定には分光学的手法が適しているが、ポリマーナノコンポジットではフィラーの混合量がポリマーと比較してごく微量のため、相互作用を起こす場所はポリマーの中でも限られている。そのため、ポリマー・フィラー間の相互作用を詳しく測定するには微小空間領域の測定が必要となってくるが、分光学的手法は光の回折限界から空間分解能が限られ、ナノ領域からのシグナルを高感度に測定することは難しい。チップ増強ラマン散乱法(Tip-enhanced Raman scattering)は、金属のナノ探針の先端に光を照射して増強電場を発生させ、局所からのラマン散乱を増強して測定する手法であり、ポリマーナノコンポジット中のポリマーとフィラー間での相互作用を測定するのに適していると考えられる。

本研究では、チップ増強ラマン散乱法を用いてスチレンブタジエンゴム/多層カーボンナノチューブ(SBR/MWCNT)ポリマーナノコンポジットの微小領域測定を行い、カーボンナノチューブの分散の度合いやフィラーとポリマー間の相互作用の様子について、直接測定を試みた。

【実験】 TERS 用プローブには、STM 用のタングステンの針を銀でコーティングして、チューニングフォークに接着したものを用いた。励起レーザーにはアルゴンイオンレーザーの 514 nm のラインを用いた。TERS 装置の顕微ラマンユニットは、不透明なサンプル表面を測定するために反射型の構造を用いた。ポリマーナノコンポジットフィルムは、スチレンブタジエンゴムにカーボンナノチューブを 1phr (phr : ポリマー重量 100 としたときの混合物の比率) 混合したものを (SBR/MWCNT nanocomposites) を用いた。ポリマーナノコンポジット表面の各点において、TERS チップの針がサンプルに接近した時と針が離脱した時のラマンスペクトルを測定し、その差スペクトルを取って TERS スペクトルとした。同時に、AFM でポリマーナノコンポジットフィルムの表面形状も測定した。

【結果】 TERS チップを用いた AFM による表面形状の測定結果を figure 1 に示す。測定の結果、ポリマー表面には比較的平らな面と、数十 nm の小さな凹凸が観測された。しかし、

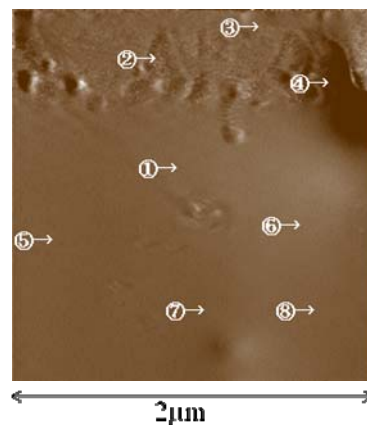


Figure 1. Frequency-shift image of SBR/MWCNT naocomposites

この凹凸は純粋なスチレンブタジエンゴムのポリマー表面でも似たような形状が観測されており、TERSチップを用いたAFMの結果だけではポリマーとフィラーの判別は難しかった。

SBR/MWCNT ナノコンポジット表面の各点において測定した通常のラマンスペクトルの結果を figure2 に示す。ラマンスペクトルのピークはカーボンナノチューブ由来のもの (1604 cm^{-1} :G-band, 1354 cm^{-1} :D-band) と、ポリマー由来のもの (3064 cm^{-1} :aromatic C-H, 2990 cm^{-1} :Vinyl, 1668 cm^{-1} : Trans C=C, 1641 cm^{-1} : cis C=C, 1032,1004 cm^{-1} : Phenyl) に帰属された。しかし、通常のラマンスペクトルでは各点でのスペクトルには大きな差異は観測されなかった。この結果は、通常のラマンスペクトルでは空間分解能がそれほど高くないため、比較的大きな範囲からのスペクトルの平均値を取ることになり、微細な変化は平均に埋もれてしまったのではないかと考えられる。

次に、ラマンスペクトルと同じ点での TERS スペクトルの結果を figure3 に示す。TERS スペクトルの結果からは主にカーボンナノチューブのシグナル (1604 cm^{-1} , 1354 cm^{-1}) と、ポリマーのピークの一部 (3064 cm^{-1} : aromatic C-H, 2990 cm^{-1} : Vinyl, 1668 cm^{-1} : Trans C=C, 1641 cm^{-1} : cis C=C) が増強されているのが観測された。また、各測定点のスペクトルを比較すると、場所によってスペクトル形状が大きく変化するのが観測された。この結果より、TERS スペクトルを用いることでポリマーナノコンポジット中の微小領域からのスペクトルを測定できたものと考えている。

スペクトルを詳しく検討した結果、おもにカーボンナノチューブに由来するピークが強く観測される点と、ポリマーに由来するピークが強く観測される点とに分けることができた。この結果について、カーボンナノチューブ由来のピークの変化は、おもにカーボンナノチューブのナノコンポジット中での分散度合いを表すものと考えられる。この結果は、チップ増強ラマンの空間分解能の高さを示唆する結果である。また、ポリマーのスペクトル変化を詳しく検討すると、ポリマー中のビニル基(2990 cm^{-1})、二重結合(1668 cm^{-1} : 1641 cm^{-1})に由来するバンドと芳香族 C-H のバンド (3064 cm^{-1}) の強度比率が場所によって大きく変化することがわかった。この変化については、カーボンナノチューブとポリマー中の二重結合、芳香環が何らかの相互作用を起しているのではないかと考えられる。

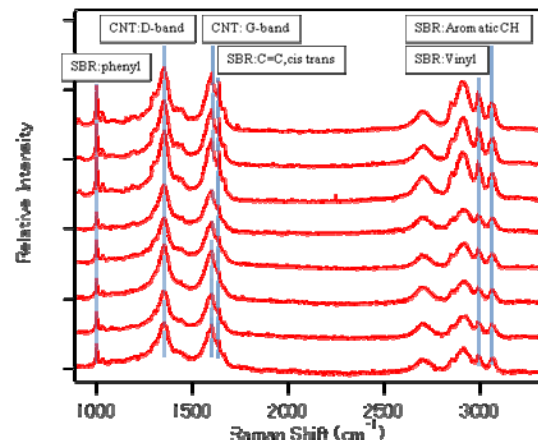


Figure 2. Raman spectra of SBR/MWCNT nanocomposites at each point

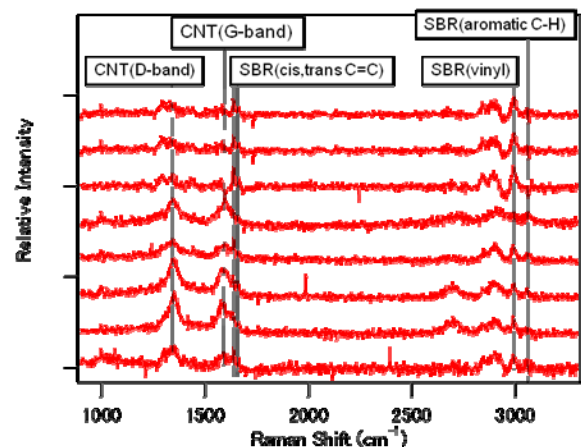


Figure 3. TERS spectra of SBR/MWCNT nanocomposites at each point