

4P063

チップ増強ラマン散乱と顕微ラマンイメージングを用いたポリマーナノコンポジットの界面における分子間相互作用の研究

(関西学院大理工¹, 産総研四国センター², ESPCI³, UNISOKU⁴) 鈴木 利明¹, 北濱 康孝¹, 佐藤 春実¹, 伊藤 民武², ボコブザ リリアン³, 三浦 健⁴, 尾崎 幸洋¹

Tip-enhanced Raman scattering and microscope Raman imaging study of intermolecular interaction in interface of polymer nanocomposites

(Kwansei Gakuin Univ.¹, AIST², ESPCI³, Unisoku⁴) Toshiaki Suzuki¹, Yasutaka Kitahama¹, Harumi Sato¹, Tamitake Itoh², Liliane Bokobza³, Takeshi Miura⁴, Yukihiko Ozaki¹

【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。ラマン散乱スペクトルは分子間の相互作用やポリマーの構造を議論するのに適している。そこで、顕微ラマン散乱測定法と、より空間分解能が高いチップ増強ラマン散乱法を用いて界面での測定を試みる。フィラーとしてカーボンナノチューブを用いたナノコンポジットのラマン散乱測定を行い、スペクトルの変化から相互作用の様子について議論を行った。また、より空間分解能が高いチップ増強ラマン散乱法を用いて界面での測定を行った。

【実験】

ナノコンポジットは、スチレンブタジエンゴム/多層カーボンナノチューブのナノコンポジットと、ポリジメチルシラン/多層カーボンナノチューブ (PDMS/MWCNT) のナノコンポジットを用いた。

ラマンスペクトルは、Ar レーザーの 514nm のレーザーを光源にした顕微ラマン装置で測定を行った。チップ増強ラマン散乱はサンプルの上方から光を照射して広報散乱を測定する反射型 TERS 装置を用いて測定した。TERS 測定には銀をコーティングしたタングステンの針を付けたチューニングフォークをプローブとして使い、514nm の励起光を用いて測定を行った。

【結果と考察】

SBR/MWCNTs の表面各点においてラマンスペクトルを測定した結果からは、MWCNTs 由来のシグナル(1581 cm⁻¹:G-band, 1347 cm⁻¹:D-band)と、SBR 由来のシグナル(3064 cm⁻¹:aromatic C-H,

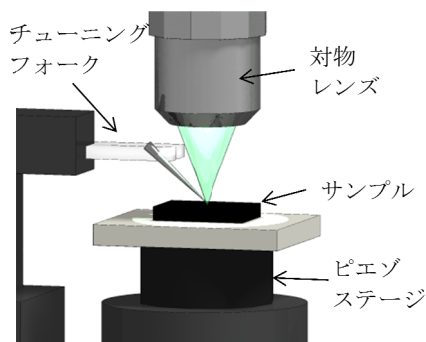
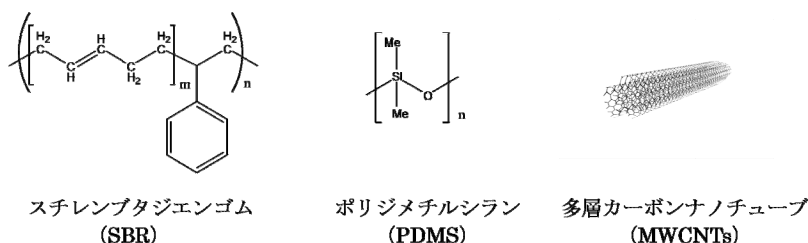


Figure 2. Schematic representation of the TERS spectrometer.

2990 cm^{-1} : Vinyl, 1662 cm^{-1} : Trans C=C, 1638 cm^{-1} : cis C=C) が観測された。各点におけるスペクトルの変化は小さかった。MWCNTs シグナルの強度変化を用いた顕微ラマンのイメージング測定の結果からは MWSNTs の分散に由来すると思われる変化が観測されたが、その変化量はわずかで大きな違いは観測できなかった。AFM の形状との比較も行ったが、表面の構造との関連性は低かった。

SBR/MWCNTs の表面各点において TERS スペクトルを測定したところ、各点でのスペクトル形状に大きな変化が現れた (Figure 3)。MWCNTs 由来のシグナル (1581 cm^{-1} :G-band, 1347 cm^{-1} :D-band) は、シグナルが観測される点と観測されない点が現れた。MWCNTs 由来のピークの変化は、おもにフィラー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。また、SBR の TERS スペクトルと比較すると、ビニル基に由来するバンドと芳香族 C-H のバンド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。MWCNTs のシグナルが大きいところでは芳香環 C-H のバンドが強く、それ以外の場所ではビニル基や C=C 二重結合に由来するバンドが強く観測され

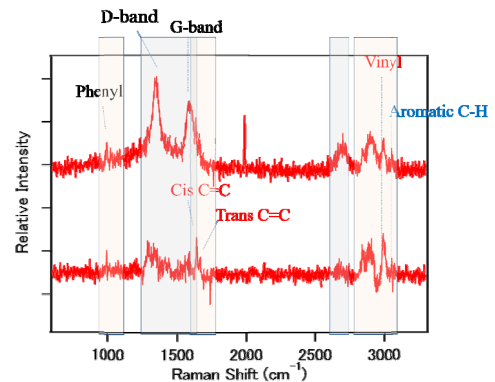


Figure 3. TERS spectra of SBR/MWCNT nanocomposites at each point

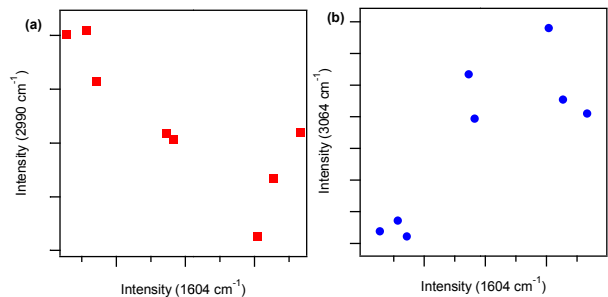


Figure 4. The peak intensity plot of (a) vinyl band (2990 cm^{-1}) vs G-band (1604 cm^{-1}) in TERS, (b) Phenyl band (3064 cm^{-1}) vs G-band (1604 cm^{-1}) in TERS

た。各バンドの強度をプロットすると、ポリマーの強度変化とカーボンナノチューブのシグナル量に関係があることが分かった (Figure 4)。この結果はポリマーナノコンポジット中では MWCNTs と SBR の界面で相互作用があり、SBR の構造が変化しているものをとらえたと考えられる。

シリコン系ポリマーナノコンポジットである PDMS/MWCNTs も同様にラマンスペクトルで検討を行った。Figure 5 に、純粋な PDMS のポリマーと 0.06phr 混合 PDMS/MWCNTs ポリマーナノコンポジットのラマンスペクトルを測定した結果を示す。

PDMS/MWCNT ポリマーナノコンポジットは、測定点によって PDMS に帰属されるシグナルと MWCNTs に帰属されるシグナルの強度比が変化した。これは、フィラーである MWCNTs の混合比が非常に少ないため、均一に分散していないことによるものと思われる。また、ポリマーナノコンポジット各点のスペクトルを比較すると、MWCNTs のシグナルが大きくなるにつれ、ポリマーのシグナルが低波数側にシフトしているのが確認された。このシフトはカーボンナノチューブとの相互作用にかかわるものと考えられる。

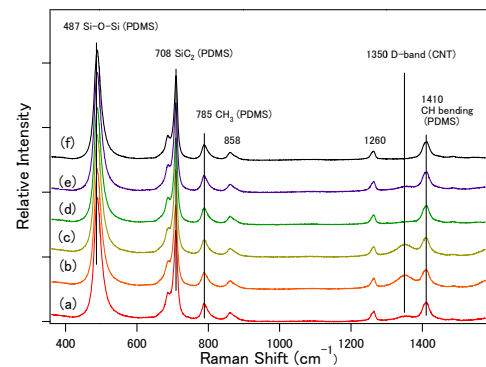


Figure 5. Raman spectra of 0.06phr PDMS/MWCNTs (a-e) and pure PDMS (f)