

## 2B10

チップ増強ラマン散乱測定法を用いたエチレン-プロピレン共重合ゴム/  
多層カーボンナノチューブポリマーナノコンポジットの局所領域におけ  
る相互作用の検証

(関西学院大学\*, (株)ユニソク\*\*)

○日永凌平\*, 鈴木利明\*\*, 尾崎幸洋\*

Investigation of local field interaction of ethylene-propylene diene  
terpolymer rubber/multiwall carbon nanotube  
polymernanocomposites with tip-enhanced Raman scattering

(Kwansei Gakuin University\*, Co., Ltd. Unisoku\*\*)

○Ryohei Hinaga\*, Toshiaki Suzuki\*\*, Yukihiro Ozaki\*

【序論】ポリマーナノコンポジットは少量のフィラーとの複合化でポリマーの性能を飛躍的に向上させることができ、またフィラー特性の付与による機械的・電気的特性などの向上が期待されているので現在注目を集めている。ナノコンポジットの物性改善はポリマー/フィラー間の相互作用とそれによる構造変化が原因と考えられている。ただポリマー/フィラー間はナノ領域に存在しており、一般に用いられる光学顕微鏡の空間分解能は光の回折限界に制限されているため、数百ナノメートル以下での測定が困難である。チップ増強ラマン散乱測定(TERS)法は、表面増強ラマン散乱の手法と走査プローブ顕微鏡の技術を組み合わせた測定法であり、ナノメートルオーダーの空間分解能を持つ。ゆえに、TERS法を用いてナノコンポジットにおけるポリマー/フィラー間の局所領域における相互作用を検証する。

【実験】エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPDM)、および EPDM にカーボンナノチューブ(CNT)を添加した 1phr EPDM/CNT において、TERS スペクトルを測定し、それぞれ同じ箇所におけるラマンスペクトルの結果と比較した。本研究では、レーザーの照射範囲である Far Field から得たラマンスペクトルを”ラマンスペクトル”、針近傍の Near Field から得たラマンスペクトルを”TERS スペクトル”と区別して扱うこととする(図 1 参照)。

【結果・考察】図 2 は、異なる 3 点で測定した EPDM のラマンスペクトルの結果(左)と TERS スペクトルの結果(右)である。図 2 におけるラマンスペクトル(A)の測定点と TERS スペクトル(A)の測定点は同じである。また図 2 は、スペクトルの中でも最も散乱強度が大きいポリマーの CH 伸縮振動領域を拡大して表示している。すべてのスペクトルにおいて、 $2851\text{cm}^{-1}$  にメチレン基の対称伸縮、 $2888\text{cm}^{-1}$  にメチレン基の逆対称伸縮、 $2927\text{cm}^{-1}$  にメチル基の対称伸縮に由来する振動モードが観測された。ラマンスペクトルと TERS スペクトルでスペクトルの形状に大きな差異は観測されなかった。図 3 は、EPDM と同じ条件下で測定した異なる 3 点での 1phr EPDM/CNT のラマンスペ

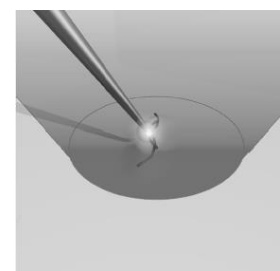


図 1. TERS のイメージ図

クトルの結果(左)と TERS スペクトルの結果(右)である。ラマンスペクトルの結果では EPDM の場合とスペクトルの形状は同じであった。しかし TERS スペクトルの結果を見ると、スペクトル(A)の結果のみ  $2888\text{cm}^{-1}$  の散乱強度が最も大きくなっていった。この変化は EPDM の場合では観測されなかった現象であることから、CNT を添加したことによって引き起こされた変化と推測される。またこの現象は Raman の結果では観測されず、一部の TERS スペクトルでしか観測されなかった。ゆえにこの変化は一部の局所領域においてのみ広がっていると考えられる。

この散乱強度の変化の原因を検討するために、EPDM を共重合させる前のポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(PP)のラマンスペクトルと EPDM のラマンスペクトルを比較した。図 4 を見ると、PE、および PP のラマンスペクトルにおいて  $2883\text{cm}^{-1}$  の散乱強度が大きく突出しているのに対し、それらを共重合させた EPDM のラマンスペクトルにおいては  $2883\text{cm}^{-1}$  のピークが消失している。ここで PE と PP はプラスチックであり EPDM はゴムであることから、PE や PP は EPDM よりも結晶性が高いと推察される。EPDM およびそのナノコンポジットは、DSC の結果から、部分的に結晶性を有することがわかっている。また過去の文献でも、PE のラマンスペクトルにおける  $2883\text{cm}^{-1}$  の散乱強度が加熱とともに減少することが既に報告されている<sup>(1)</sup>。したがって  $2883\text{cm}^{-1}$  のピークはサンプルの結晶性を反映したピークであるということが示唆される。

図 2、図 3 および図 4 の結果から、CNT の添加はポリマーの分子配列を変化させ、一部でより結晶性が高い構造を形成させているのではないかと推察される。

#### 【参考文献】

(1 : S. Lu et al. *Spectrochimica Acta Part A*, **55**, 3-8 (1999))

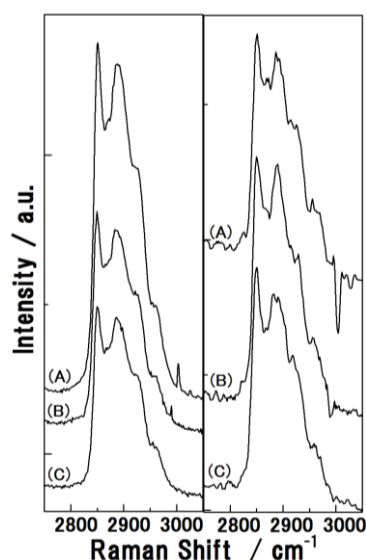


図 2. 異なる 3 点で測定した EPDM のラマンスペクトル (左)および TERS スペクトル(右)

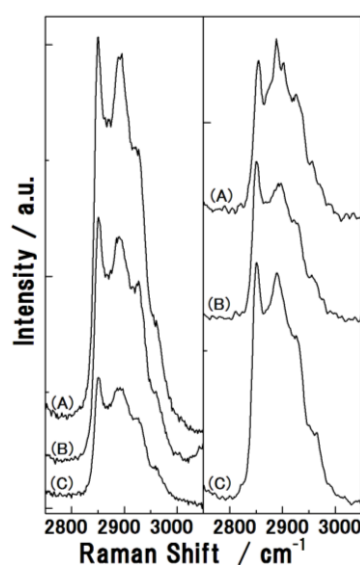


図 3. 異なる 3 点で測定した 1phr EPDM/CNT のラマンスペクトル (左)および TERS スペクトル(右)

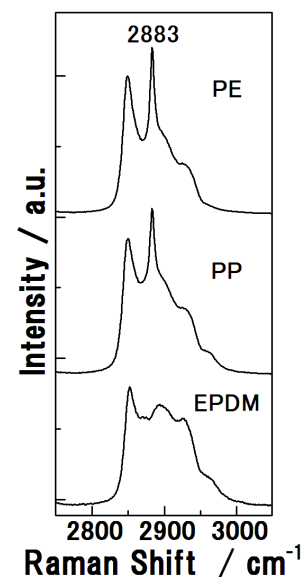


図 4. PE、PP および EPDM のラマンスペクトル