

表面増強ラマン分光法による ESB 樹脂の押込界面の深さ方向の構造解析
 Analysis of indented interface of ESB elastomer
 in depth direction with surface-enhanced Raman spectroscopy

早大・先進（正）*澤木 鳴 早大・ナノライフ（正）柳沢 雅広 ブリヂストン（正）山口 健

ブリヂストン（非）会田 昭二郎 早大・先進（非）國本 雅宏 早大・先進（非）本間 敬之

Subaru Sawaki*, Masahiro Yanagisawa*, Ken Yamaguchi**, Shojiro Kaita**, Masahiro Kunimoto*, Takayuki Homma*

*Waseda University, **Bridgestone corporation

1. 緒言

エチレン系熱可塑性エラストマーである ethylene-styrene-butadiene 共重合体（ESB）は、炭素と水素のみで構成された、ゴム弾性とリサイクル性に優れた熱可塑性エラストマーであるが¹⁾、実用化のためには耐摩耗性の向上が求められている。そのためには、摩擦特性の起源の分子レベルからの理解が重要となるが、粘弾性を有するエラストマーの摩擦には摩擦面における押込、引張、剪断、局所的な加熱など多くの要素が関係し、中でも押込に伴う化学構造変化には未解明な点が多い。ラマン分光法は、化学構造変化を分子レベルでその場観測できる手法であり、その検討に有用と考えられる。しかし、押込によるポリマーの構造変化は、界面数百 nm オーダーで顕著に変化が生じると考えられ、深さ分解能が数 μm 以上である通常のラマン分光法の適用は困難である。これに対して、表面増強ラマン散乱分光(SERS)法は、数 nm オーダーの深さ分解能で試料界面の局所的な化学構造の観測が可能となる。そこで本検討では、ESB の押込界面に生じる化学構造変化を、SERS 法を用いて解析した。

2. 実験方法

Fig. 1 に本検討に用いた実験装置図を示す。ESB に対して押込荷重を加えながら SERS 計測を行った。SERS 計測は、当研究室で開発された、ガラス基板に Ag ナノ粒子をスパッタリングした素子であるプラズモンセンサ（以下センサ）を用いて行った²⁾。共焦点顕微鏡の試料台に試料を設置し、センサを接触させた。センサはホルダで固定し、ホルダの位置を下げることでサンプルに対して押込荷重をかけた。荷重はロードセルにより測定し、約 200 mN に調整した。さらに、試料とセンサの接触面の中心に対して 532 nm の励起光を照射し、接触面近傍の増強ラマン散乱光を取得した。また、ピエゾステージを 1 nm ずつ動かして各深さ位置における SERS スペクトルを取得することで、押込界面の位置の特定を試みるとともに、各深さ位置における化学構造の情報を取得した。測定範囲は深さ 10 μm とした。

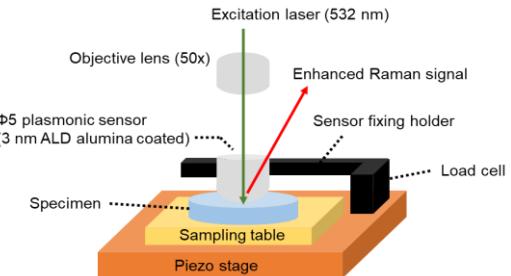


Fig. 1 Schematic image of experimental setup for SERS measurement at the indented interface

3. 実験結果・考察

3.1. ESB と LLDPE のラマンスペクトル

ESB はポリエチレンが主骨格のポリマーであるため、ポリエチレンと特性を比較することで ESB の特性がより明らかとなる。そのため、比較として直線状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)の押込界面 SERS スペクトルも測定した。

Fig. 2 に、ESB と LLDPE のラマンスペクトルを示す。Fig. 2 はセンサを用いて測定した SERS スペクトルではなく、バルクの構造を反映した通常のラマンスペクトルである。LLDPE の 1068 cm^{-1} のピークは、ポリエチレン主鎖の C-C 結合の反対称性伸縮振動由来である³⁾。このピークは ESB においても観測された。また、1660 cm^{-1} のピークはポリブタジエンの C=C 伸縮振動由来と帰属した¹⁾。上記 2 つのピークを基に、押込界面の構造を調査した。

3.2. 押込界面の同定

押込界面の解析のためには、センサと ESB の界面近傍の領域を知ることが必要である。本手法では、励起光をサンプルに入射した際に生じる、励起光と同波長の散乱光（レイリー散乱光）の強度から、センサと ESB の界面が存在す

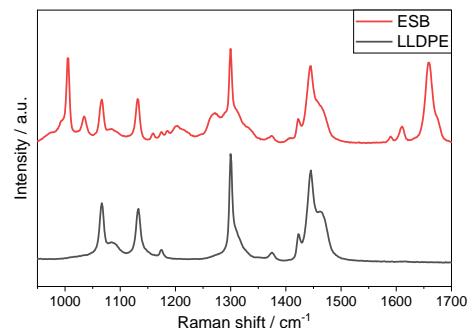


Fig. 2 Raman spectra of LLDPE and ESB

る深さ位置を同定した。レイリー光の強度は、測定点における入射光の反射率を反映する。反射率は材料の屈折率により変化するため、界面に入射光が照射すると、界面の上下でレイリー光強度の変化率が異なる⁴⁾。この原理を利用し界面を同定した。

Fig. 3 に、LLDPE 測定時の各深さ位置におけるレイリー散乱光の強度を示す。測定を開始した 0 nm の位置がセンサ側の領域であり、10000 nm は試料深部側の領域である。深さ位置が 0-5000 nm の領域ではレイリー光強度が上昇している。これは、界面に近づくにつれて反射強度が上昇することを示している。深さ位置が 6000 nm より試料側ではレイリー光強度が低下するが、およそ 6000-7500 nm の範囲と 7500-8500 nm の範囲で強度の変化度合いが異なる。これは試料内部の密度変化により屈折率が変化したためと考えられる。したがって上記の変化から、Fig. 3 の 4000 nm 付近をセンサと ESB の界面と判断した。

3.3. LLDPE と ESB の押込界面の構造

ポリマーに対して外力がかかると、試料に応力が生じる。分子の化学結合の圧縮と引張由来の応力はそれぞれピークを高波数及び低波数にシフトさせることが知られている³⁾。以下、3.1 で述べたピークの波数シフトを基に、押込界面の構造を考察する。

Fig. 4 に、LLDPE の各深さ位置における 1068 cm^{-1} のピークの波数シフトを示す。波数シフトは、Fig. 2 におけるバルクのラマンスペクトルの波数を基準(0)とし、基準との差により算出した。3.2 で述べた通り、4000 nm 付近が押込界面近傍の領域と考えられる。Fig. 4 より、同様の領域内で低波数シフトが観測され、試料深部側の 7500-9000 nm の位置で高波数シフトが観測された。これはそれぞれ、LLDPE の直鎖の C-C 結合の引張と圧縮が原因と考えられる。押込界面では、試料押込時にわずかにせん断が生じたことから引張応力由来のシフトが観測されたと考えられる。

ESBにおいても、Fig. 5 に示すように、バルクのスペクトルを基準として、LLDPE と同様の低波数シフトと高波数シフトの傾向が観測された。Fig. 5 では、 $1068, 1660 \text{ cm}^{-1}$ の各深さ位置におけるピークシフトを示している。この結果では、およそ 500 nm 近傍の深さ位置が押込界面と考えられる。この結果から、エチレン、ブタジエンの成分において、押込界面近傍での引張及び深部での圧縮が生じることが示唆された。さらに、深さ位置 500 nm 付近における低波数シフトの度合いは、ブタジエン成分の方がエチレン成分より大きいことが確認された。したがって、ESB の押込界面近傍にかかる応力の大きさは、成分ごとに違いがあることが示唆された。

4. 結言

本計測手法により、ESB の押込界面を初めて観測することに成功し、ESB 特有の押込界面の基礎的知見を見出した。本検討は ESB の摩擦特性の理解の一助になると期待される。

謝辞 本研究の一部は、JST・先端計測分析技術・機器開発プログラムおよび研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援を受けて行われた(課題番号 : JPMJTR202K)。

文献

- 1) 山口・会田・Bertz・柳沢・本間 : ESB エラストマーの変形時における内部構造変化の計測・解析、トライボロジー会議 2022 秋 予稿集 (2022) 160-161.
- 2) M. Yanagisawa, M. Kunimoto, M. Saito & T. Homma: Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Express* 9 (2016) 122002.
- 3) Y. Hiejima, T. Kida & K. Nitta: In situ Raman Spectroscopic Observation of Polymer Chains in Semi-Crystalline Polyethylene Solids, *Z. Phys. Chem.*, 234, 1-2 (2021) 59-79.
- 4) Y. Maruyama & W. Kanematsu: Confocal volume in laser Raman microscopy depth profiling, *J. Appl. Phys.*, 110 (2011) 103107.

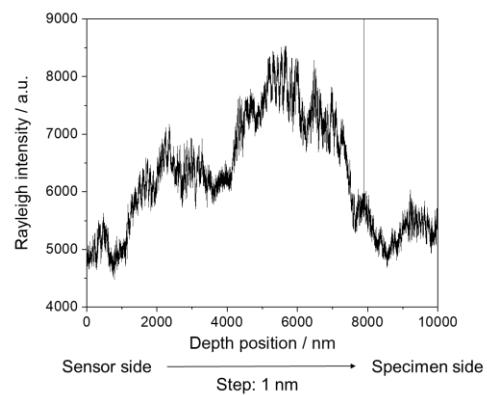


Fig. 3 Intensity of Rayleigh scattering in depth direction (LLDPE)

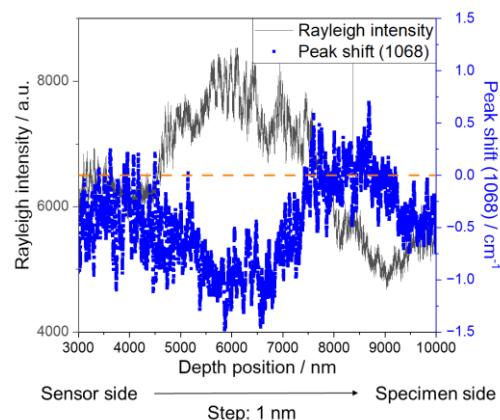


Fig. 4 Peak shift at 1068 cm^{-1} in depth direction (LLDPE)

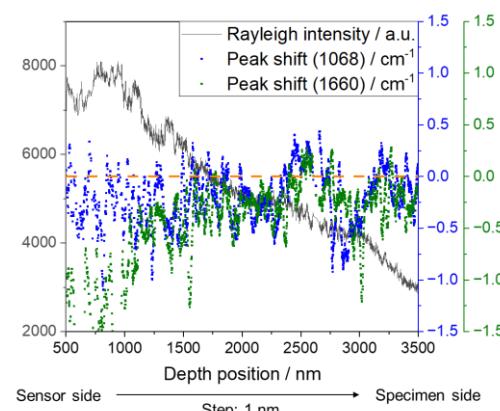


Fig. 5 Peak shift at 1068 cm^{-1} and 1660 cm^{-1} in depth direction (ESB)