

高分解能位相コントラスト X 線 CT 法を用いた 導電ゴム材料におけるモルフォロジー観察 Observation of Morphology in Conductive Rubber Using High-resolution Phase-contrast X-ray CT

岸本 浩通, 金子 房恵, 間下 亮
Hiroyuki Kishimoto, Fusae Kaneko, Ryo Mashita

住友ゴム工業株式会社
Sumitomo Rubber Industries, Ltd.

複写機に用いられる導電性発泡ゴムの電気特性を高度にコントロールする技術を開発するために、2つの高分解能位相コントラスト X 線 CT 法を用いて、配合されているポリマーの三次元的なモルフォロジー観察が可能であるのか検証した。走査型高分解能微分位相 X 線 CT 法を検証したが、長時間測定における試料ドリフトの影響および電子ビームの軌道変動の影響により十分な検証ができなかった。一方、Zernike 型高分解能位相 X 線 CT 法により、導電ゴム材料に配合されたポリマーの三次元でのモルフォロジー観察することができた。今後、導電ゴム材料の機能向上および機能メカニズムについて新たな知見が得られることが期待される。

キーワード：位相コントラスト、ゴム、モルフォロジー

背景と研究目的：

ゴム材料は様々な分野で応用され、我々の生活にとって欠かすことができない重要な役割を担っている。ゴム材料における主な成分はポリマーであるが、通常は1種類のポリマーだけでなく、用途や機能に合わせて複数のポリマーがブレンドされ、その配合比率だけでなくモルフォロジーが各種物性に大きな影響を与えている。例えば、複写機に用いられる現像ローラーや転写ローラーには、非導電性ポリマー中に導電性ポリマーをブレンドした導電性発泡ゴムが用いられるが、その物理特性や電気特性に応じて印刷品質や解像度などに大きな影響を与える。過去、我々はこれらローラーの電気特性に影響を与える因子として、ゴムの発泡度と電気特性の関係について SPring-8 の高分解能 X 線 CT 法を用いて調査してきた。図 1 にその結果の 1 例を示すが、発泡部分の粒径や連結度が比誘電率などに関係することが分かってきた。しかし、高度に電気特性をコントロールするためには、導電ゴム材料に使用される導電性ポリマーのモルフォロジーを精密にコントロールする必要があると考えた。

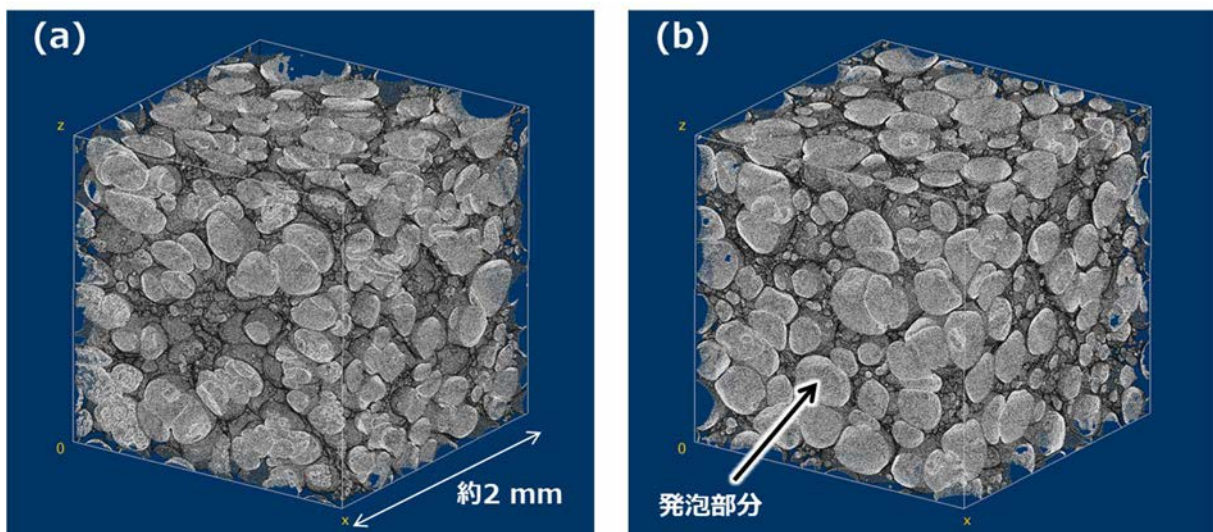


図 1 高分解能 X 線 CT を用いた比誘電率が異なる導電ゴム材料の観察結果。
(a)比誘電率が高い導電ゴム材料、(b)比誘電率が低い導電ゴム材料。

一般的にゴム材料のモルフォロジーの観察は、電子顕微鏡を用いてゴム材料を染色することによって行われる。しかし、導電性ポリマーは配合量が他のポリマーに比べて少なく、電子顕微鏡による二次元観察では島状のドメイン構造として観察される。そのため、そのドメイン構造が三次元的にどのような電氣的ネットワークパスを形成しているのか調べることができない。一方、X線CT法は三次元構造観察において非常に強力な手法であるが、導電ゴム材料に配合されるポリマーの密度差が小さすぎて吸収コントラスト像では観察することができない。

そこで、本研究ではポリマーブレンド系における三次元的なモルフォロジー観察を行うために、高分解能位相コントラスト X線 CT法の検討を行った。

実験：

高分解能位相コントラスト X線 CT法の有用性を検討するために、導電ゴム材料は発泡させず加硫したものを用いた。導電ゴム材料には、2種のジエン系ポリマーに導電性を付与するためのポリエーテル系ゴムを配合した。

高分解能位相コントラスト X線 CT測定は、SPring-8 BL47XUにて実施した。ポリマー間の僅かな密度差を観察できるか検討するにあたり、位相コントラスト X線 CT法として走査型高分解能微分位相 X線 CT法[1]および Zernike型高分解能位相 X線 CT法[2]の2つの方法を検討した。実験に用いたフレネルゾーンプレートの最外輪幅は 100 nmである。

走査型高分解能微分位相 X線 CT法は、X線が透過する際に試料の屈折率に応じてわずかに変化したビームの位置変化を検出する手法である。また、Zernike型高分解能位相 X線 CT法は、フレネルゾーンプレートの後焦点面に $\lambda/4$ 位相変化させる位相板を設置することで、試料を透過した X線の位相変化を強度変化として検出する手法である。

表 1 測定条件

項目	走査型高分解能微分位相 X線 CT法	Zernike型高分解能位相 X線 CT法
X線エネルギー	8 keV	8 keV
露光時間	80 msec	250 ms
走査ステップ	25 nm/step	-
ステップ数	5000	-
投影数	900	3600
空間分解能	約 100 nm	約 100 nm

結果および考察：

走査型高分解能微分位相 X線 CT測定によって得られた再構成像を図 2 に示す。図 2(a)で見られる白い粒状の物質は、ゴムに配合された酸化亜鉛である。酸化亜鉛に着目すると、通常は図 3 に示すように球状に観察される酸化亜鉛が三角形のような形状を示している。酸化亜鉛がこのように観察されるのは、試料が温度変化や振動することに起因するアーティファクトによるものである。そこで、試料のマウント方法について、静電気の効果のみで固定する、接着剤で固定する、両面テープで固定するなど種々検討したが、約 2 時間の計測時間中に試料ドリフトを抑制する方法を確立することができなかった。一方、マトリックス部分に観察されるドメイン状の構造は、ブレンドされたポリマーのモルフォロジーが観察されていると考えられた。しかし、試料ドリフトの影響により明瞭に観察されていない。また、バックグラウンドにコントラストを合わせた再構成像を図 2(b)に示すが、周期的なリング状の像が見られる。この影響により、再構成像の二値化が困難であった。そこで、原因を追究するために計測条件やセッティングの見直しなどに 1 日以上時間を費やし条件検討したが、最終的に加速器部門と話をした結果、当時、地震の発生および別ビームラインにてキッカーマグネットが使用されているため、電子ビーム軌道が周期的に大きく変動していることが原因であると推定された。走査速度などの測定条件を色々と検討することによって、リング状の像の周期を変えることができたが、抜本的に影響を受けない条件を見出すことができなかった。

以上より、長時間測定による試料ドリフトおよび電子ビームの変動により、走査型高分解能位相 X線 CT測定の有用性を十分に検証できなかった。

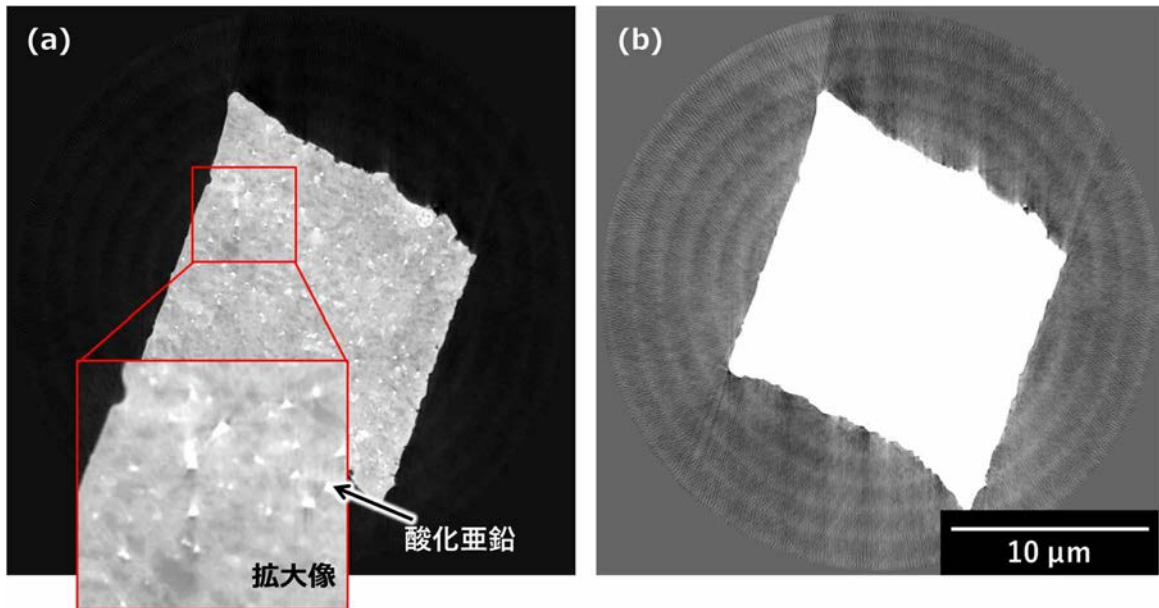


図2 導電ゴム材料を走査型高分解能微分位相 X 線 CT 測定することによって得られた再構成像。
 (a)導電ゴム材料にコントラストを合わせた再構成像、
 (b)バックグラウンドにコントラストを合わせた再構成像。

別日程にて Zernike 型高分解能位相 X 線 CT 法の実験を行った結果を図3に示す。走査型高分解能微分位相 X 線 CT 法に比べ明らかに高コントラストな再構成像を得ることができ、導電ゴム材料に配合された3種のポリマーを区別してモルフォロジーを観察することができた。再構成像における黒と濃灰色のドメインが2種のジエン系ゴムであり、薄灰色のドメインがポリエーテル系ゴムであると配合比から推定された。

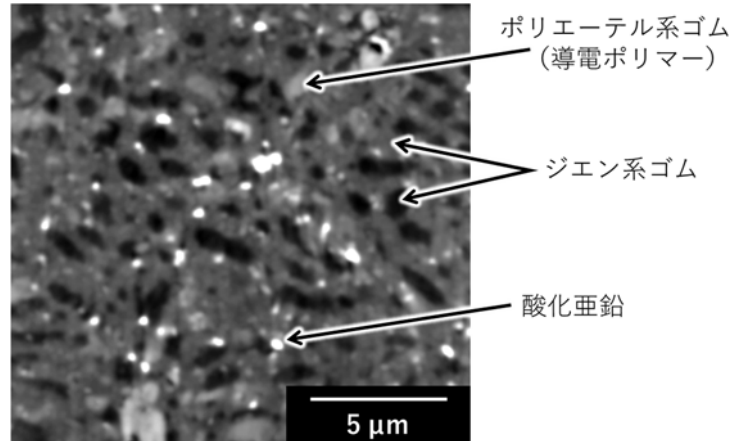


図3 導電ゴム材料を Zernike 型高分解能位相 X 線 CT 測定することによって得られた再構成像

そこで、ポリエーテル系ゴムのみを二値化し得られた三次元像を図4の上段に示すが、ポリエーテル系ゴムを配合した体積分率と一致していた。また、二次元での再構成像では孤立のドメインとしてしか見えないポリエーテル系ゴムが三次元的にネットワークを形成していると考えられた。そこで、三次元的なネットワークを調べるために、クラスタラベリングを行い体積の大きい構造から4つ表示させたものを図4の下段に示す。図からも明らかなように、ポリエーテル系ゴムが三次元的なネットワークを形成し、ポリエーテル系ゴムのドメイン構造の繋がり方や大きさが導電ゴム材料の電気特性に影響している可能性を見出すことができた。

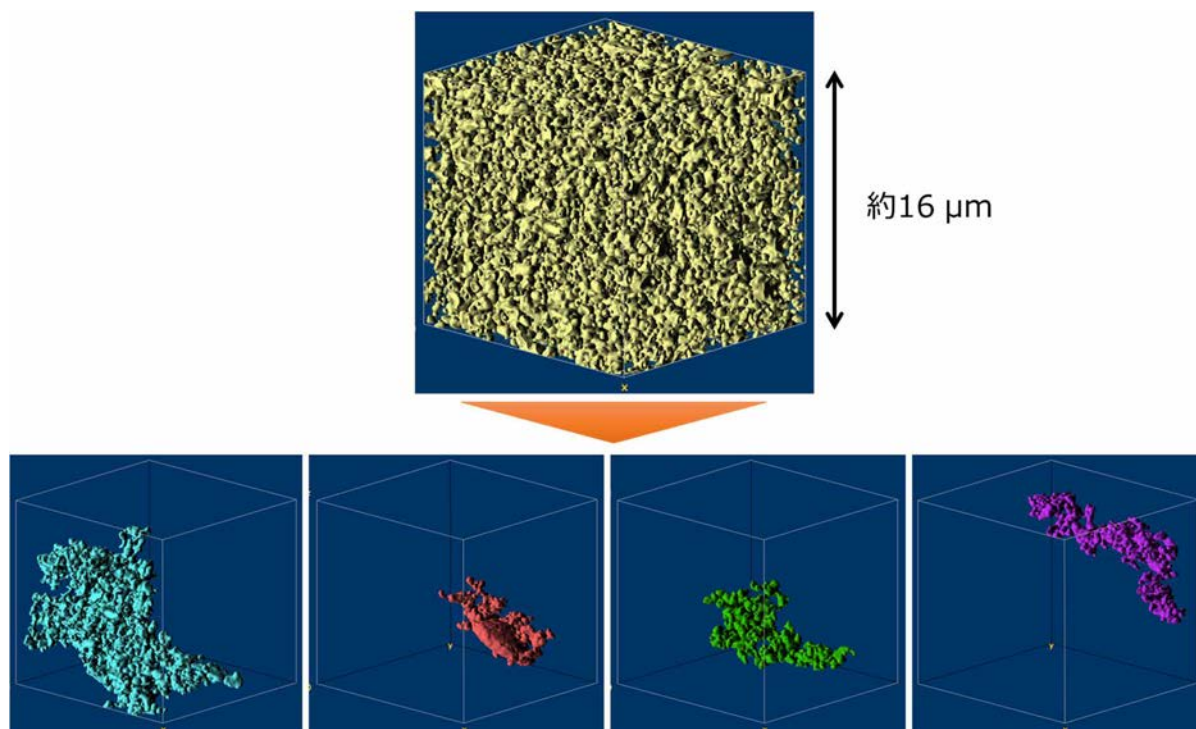


図4 (上段) ポリエーテル系ゴムを二値化し得られた三次元像、
(下段) ポリエーテル系ゴムをクラスタラベリングし体積の大きい構造から4つを表示。

まとめと今後の課題：

今回、2種類の高分解能 X 線 CT 法を用いて、導電ゴム材料におけるポリマーの三次元モルフォロジー観察について検討した。今回の実験では、電子ビーム軌道の変動が大きく走査型高分解能微分位相 X 線 CT 法の有用性を検証することができなかった。一方、Zernike 型高分解能位相 X 線 CT 法では、導電ゴム材料に配合した3種のポリマーを区別してモルフォロジー観察することが可能であることが分かった。導電性ポリマーであるポリエーテル系ゴムのみを二値化し三次元的なネットワーク構造を調べた結果、ポリエーテル系ゴムのドメインの繋がり方や大きさが導電ゴム材料の電気特性に影響している可能性を見出すことができた。

今後、Zernike 型高分解能位相 X 線 CT 法は位相感度の線形範囲が狭いと一般的にいわれているため、今回検証できなかった走査型高分解能微分位相 X 線 CT 法の有用性を確認したい。また、これら高分解能位相コントラスト X 線 CT 法を活用することで、導電ゴム材料の機能向上および機能メカニズムについて新たな知見が得られると期待される。

参考文献：

- [1] A. Takeuchi *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **83**, 083701 (2012).
- [2] H. Kishimoto *et al.*, *Polymer Journal*, **45**, 64 (2013).