三次元透過型電子顕微鏡

加藤 淳・榎谷 信三・池田 裕子

1. はじめに

高分子材料の特性を支配する高次構造の大きさは、ナノメートルからマイクロメートルオーダーにわたっている。高分子のナノテクノロジーでは、高次構造、ミクロ相分離、ナノ粒子分散状態を意識的に制御した高性能材料の創製が進められている。その結果、新しい機能や構造を有するナノマテリアルがいくつか創出され始めている¹⁾。また、身近で目にする車や飛行機のタイヤに使用されているカーボンブラック (CB) 充填ゴムは、まさにナノコンポジットそのものである²⁾。それは典型的なソフトマテリアルとも言える。この材料は大きさ数十 nm のナノフィラーをゴムに配合した後、加硫することにより得られる。加硫ゴムではナノフィラー凝集体 (アグリゲート: aggregate, アグロメレート: agglomerate), いわゆるストラクチャーのモルロジーがその製品特性を左右すると言われている。しかし、従来は、配合技術や製造プロセスに関しては技術者の長年の経験や勘に基づいて行われることが多かった。

他方、近年、高性能なカーボンブラックやシリカが開発されている。たとえば、白色シリカが「グリーンタイヤ」用を中心として多用されるようになった³⁾。しかし、これらのフィラーに関してもそのモルロジーを三次元的に観察する手法がないため、合理的な材料設計を行うことはほとんど不可能な状況にあった。以上のことから、ナノメートルレベルで三次元構造を定量的に可視化する装置・手法の開発が強く望まれてきた。

最近、透過型電子顕微鏡 (TEM) のスライス像撮影と電子線トモグラフィー技術を組合せて三次元形態を観察する

ことができる分析法 (3D-TEM と呼称する) が開発された。3D-TEM 像では厚み方向の情報が得られるので、粒子の三次元的な凝集形態を観察することができる。

本稿では、3D-TEM を用いた、硫黄架橋天然ゴム中の CB 凝集構造の可視化、および、そこから得られる三次元形態パラメーター (凝集体の体積、表面積、大きさ、数など) と物性との関係、さらに CB 凝集体の電気的ネットワーク構造の可視化について概説する。

2. 実験

2.1 試料⁴⁾

使用した一連の CB 充填硫黄架橋天然ゴムは、CB の配合量のみを 5 から 80 phr に変化させた。なお、その他の配合剤はすべて同じ配合量で、ステアリン酸を 2 phr、活性化 ZnO と *N*-ヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS) をそれぞれ 1 phr、硫黄を 1.5 phr 配合した。また、活性化 ZnO はサブミクロン以下の粒径をもつ ZnO である。加硫は加圧下、150℃で、20 分行った。

2.2 3D-TEM 装置および観察条件

Coran⁵⁾ が指摘したように、硫黄架橋では加硫促進剤の ZnO が加硫剤である硫黄や CBS などの加硫酸促進剤と反応してゴム可溶性亜鉛 (Zn) 化合物を生成する。このゴム可溶性 Zn 化合物が電子線を散乱させるため、上記の加硫ゴムから薄片を切り出しただけでは鮮明な 3D-TEM 像が得られなかった^{3), 4)}。そこで、加硫ゴムに関しては独自の 2 種類の前処理を施したものを 3D-TEM 観察試料とし

KATO, Atsushi (左) (株)日産アーク (237-0061 横須賀市夏島町1番地)・主管研究員 理学博士 1985年 東北大学大学院理学研究科後期博士課程修了。専門は高分子化学、高分子物性、高分子分析。
KOHJIYA, Shinzo (中) 京都大学名誉教授、工学博士。1969年 京都大学大学院工学研究科博士課程中退。専門は高分子化学、ゴム科学。
IKEDA, Yuko (右) 京都工芸繊維大学大学院工学科学研究科 (606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町)・助手、工学博士。1988年 名古屋大学大学院農学研究科博士課程中退。専門は高分子化学、ゴム材料科学。

Three-Dimensional Electron Transmission Microscopy

図1 3D-TEM 観察原理と条件

た。すなわち、電子線を散乱させるゴム可溶性 Zn 化合物を除去する手法 (NISSAN ARC-AK 法) を施した後、ウルトラミクロトームを用いて液体窒素温度 (約 -198°C) で凍結した加硫ゴムから薄片試料を切り出した。そして、薄片試料を均一な厚さにすると同時に、その表面を平滑にする処理 (NISSAN ARC-SG 法) を施して観察試料とした。

3D-TEM 観察には TECNAI G2 F20 (FEI 社製) を使用した。電子線の加速電圧は 200 kV とした。試料の傾斜角度は -65° から $+65^{\circ}$ とし、角度間隔を 2° 刻みで画像データ (傾斜像) を連続的に取込んだ。すなわち、合計 66 枚の連続傾斜像を自動的にコンピューターに取込んだ。その際、前述の傾斜像の位置合わせと回転軸検索を行った。これらの傾斜像は単純にスライスされた二次元イメージではなく、サンプルの質量密度分布の二次元投影像である。得られた連続傾斜像を、装置内蔵のソフトウェアである IMOD (Colorado Univ. 作製プログラム) により、角度ごとの質量密度分布像 (スライス像) に変換した。さらに、AMIRA (TGS 社作製プログラム) を用い、各スライス像のスペクトルをフーリエ空間に重ね合わせた後、逆フーリエ変換することにより、三次元画像を再構築した。引き続き、ボリュームレンダリングあるいは、サーフェスレンダリングを施すことにより、ナノメートルスケールの立体像とした^{6)~8)}。なお、ボリュームレンダリングとは三次元画像を表示する方法のひとつであり、ボクセル (立体要素) を集合させて立体像を形成する方法である。この方法では、立体の内部構造を形成することはできるが、その表面を構築することはできない。他方、サーフェスレンダリングではポリゴン (多角形の面積要素) を用いて物体の表面や界面を表示する方法である、視点や光源と各ポリゴンとの角度・距離に応じて陰影をつけることにより物体の立体感を表現する。以上が、3D-TEM の原理である (図1 参照)。この原理は X 線断層写真撮影法とはほぼ同じであり、電子線を用いることから、電子線トモグラフィーと呼ばれている。なお、有機高分子は電子線損傷を受けやすいことがよく知られている⁹⁾ので、3D-TEM 測定においても、この問題をつねに考えておくべきであろう。なお、体積抵抗測定、密度測定、熱重量分析の条件については文献を参照されたい⁴⁾。

図2 CB 充填量=10, 20, 40, 80 phr の 3D-TEM イメージ

図3 CB 充填量=10, 20, 40, 80 phr の 3D-画像処理イメージ

3. CB 充填天然ゴムの 3D-TEM 観察^{4), 10), 11)}

Zn 化合物を除去した CB 充填硫黄架橋天然ゴムの 3D-TEM 像とその画像処理像を図2と図3に示した。試料 CB-10, CB-20, CB-40, CB-80 の CB 充填量はそれぞれ 10, 20, 40, 80 phr である。なお、図3では隣接する CB 凝集体を識別するために、それぞれに濃淡を付けた。CB の充填量が低い CB-10 でも数個の粒子からできた凝集体がいくつか観察された。CB の充填量が増加するのに伴い、CB の凝集体が成長していく様子がわかる。さらに、CB の充填量が高くなる CB-80 では密に隣接する大きな凝集体が多数観察された。以下、この画像処理像から得られた、CB 凝集構造に関する種々の三次元形態パラメーターと物性との相関性および電氣的ネットワーク構造について記述する。

表 1 脱亜鉛処理した CB 充填硫黄架橋天然ゴムの密度の比較

密度 (g/cm ³)	CB 充填量 (phr)				
	10	20	40	60	80
アルキメデスの原理*1	0.972	1.03	1.09	1.14	1.19
熱重量分析 (TG)*2	0.951	1.06	1.07	1.12	1.17
3D-TEM*2	0.960	1.01	1.06	1.08	1.15

*1 溶媒: エタノール

*2 成分の密度に関する混合則: $d = d_1\phi_1 + d_2\phi_2$

d : CB 充填加硫天然ゴムの密度

ϕ_1, ϕ_2 : 天然ゴム, CB の体積分率

(ϕ_2 は TG 測定, 3D-TEM 観察から得られる.)

d_1, d_2 : 加硫ゴム, CB の密度 (0.913, 2.80 g/cm³)

図 4 最近接 CB 凝集体間距離 (d_p) と体積抵抗率 (ρ_v) の CB 充填量依存性

4. 三次元形態パラメーターと物性との相関^{4), 10), 11)}

表 1 に 3D-TEM 観察, 熱重量分析 (TG), アルキメデスの原理から求めた密度の CB 配合量依存性に示した。詳細には, 3D-画像処理データから, 三次元形態パラメーターとして CB 凝集体の体積分率を求め, それから単純な混合則¹²⁾を用いて, Zn 化合物を除去した CB 充填硫黄架橋天然ゴムの密度を算出した。計算に使用した純粋な天然ゴム, CB の密度は文献値である。なお, TG で測定された CB の重量分率から同様の混合則を用いて CB 充填天然ゴムの密度を計算した。また, エタノール浸漬前後の重量からアルキメデスの原理を用いて密度を求めた。表 1 から明らかなように, 3D-TEM 観察から得られた密度が TG やアルキメデスの原理から求められたものとほぼ一致した。また, シリカ充填 NR でも同様の結果が得られている^{13), 14)}。これらの結果は, 試料がほぼ均一であればナノメーター領域の計測結果がマクロな計測結果にほぼ対応することを示している。

次に, CB 充填 NR 架橋体の体積抵抗値 (ρ_v) および, CB 凝集体の最近接粒子間距離 (d_p) の CB 充填量への依存性を図 4 に示した。低 CB 充填量側から, 体積抵抗が急激に低下するパーコレーション挙動が観測された。 d_p は約 40 phr 付近から一定値に収束していく傾向があることがわかった。CB 周囲のバウンドラバーの厚みが数 nm と報告

図 5 各 CB 充填硫黄架橋天然ゴム (CB 充填量 = 10, 40, 80 phr) における CB 凝集体ネットワーク構造 (CB 凝集体間距離約 3 nm で凝集体重心をつないだ線図) とその拡大像

されている^{11), 12)}ことから, 上述の傾向は CB 含量が 40 phr 以上では CB どうしがこれ以上接近できない距離 (約 3 nm) にあることを示すものと考えられる。一方, ρ_v に関しては, CB が増加するに伴い, ρ_v も急激に減少し, CB 40 phr 以上から徐々に減少し, ほぼ一定値に収束する傾向が認められた。したがって, d_p と ρ_v の CB 充填量依存性はほぼ同じである。

5. CB 凝集体ネットワーク構造¹⁵⁾

CB-10, 40, 80 の硫黄架橋天然ゴムにおける CB 凝集体の三次元ネットワーク構造のイメージ (線図) と, CB-40 の線図の拡大像を図 5 に示した。なお, 図 4 中の, CB 高充填領域において体積抵抗と CB 凝集体の最近接粒子間距離が飽和する約 3 nm を, 各 CB 凝集体を連結する距離とした。また, 連結した CB 凝集体の重心を線でつないで線図とした。CB 充填量が 20 phr 以下の低い場合, 孤立したネットワークが局所的に存在するのに対して, 40 phr 以上では CB ネットワーク構造が試料全体に連結, 拡張したものと判断される。したがって, 40 phr 以上における高い伝導性はこのようなネットワークを介して電子が移動することによると考えられる。この比較的強い相互作用で連結したネットワーク構造は電気特性以外の諸特性に密接に関係するものと予想される。なお, いずれの試料においても, CB 凝集体の分岐鎖が観察された。

ここで, ネットワーク構造の架橋鎖分率および分岐鎖分率の CB 充填量への依存性を図 6 に示した。架橋鎖分率は 40 phr 前後でほぼ線形的に増加した後, 減少する。この傾向に対して, 分岐鎖分率は逆の傾向を示す。この結

図6 CB凝集体ネットワーク構造における架橋鎖分率と分岐鎖分率のCB充填量依存性

果もCB充填量が40 phr前後において、CBネットワーク構造が顕著に変化することを支持している。

6. おわりに

従来から、CBやシリカなどのナノフィラー充填架橋ゴムではフィラーの凝集構造がその物性を左右する重要な因子のひとつと信じられてきた。しかし、この凝集構造をナノメートルレベルで三次元的に可視化、定量化する手法がなかったため、架橋ゴムの材料設計では熟練した技術やさまざまなノウハウに頼らざるをえなかった。また、その凝集構造と諸物性を対応させる方法もほとんど手探りの状態であった。このような中、筆者らは3D-TEM観察手法を用いることにより、硫黄架橋天然ゴム中のCB凝集構造をナノメートルレベルで鮮明に三次元的に観察することに初めて成功した。さらに、CB凝集体の三次元ネットワーク構造を可視化することができた。3D-TEM観察法に基づく定量分析は、われわれに有用な情報を与え、近未来的にはナノメートルレベルのフィラー凝集構造と物性との相関を

階層的に解明する有力な分析法となろう。

ここでは、3D-TEMを用いたゴム系ナノコンポジット研究の一例を概説させていただいたが、3D-TEMの高分子科学への利用は今後、加速度的に増加すると予想され、高分子科学の大きな発展が期待される。

文 献

- 1) “ナノマテリアルハンドブック”，第8章，国武豊喜監修，飯島澄男，石原昭也，岩本正和，金子克美，木村茂行，下村政嗣，宝野和博，前田端夫，増原 宏編：エヌ・ティー・エス，東京，2005，pp. 547-682
- 2) 糊谷信三，西 敏夫，山口幸一，秋葉光雄：“ゴム材料の配合技術とナノコンポジット”，CMC，東京，2003
- 3) 池田裕子：繊維学会誌，**61**，34 (2005)
- 4) S. Kohjiya, A. Kato, J. Shimanuki, T. Hasegawa, Y. Ikeda: *J. Mater. Sci.*, **40**, 2553 (2005)
- 5) A. Y. Coran: 日本ゴム協会誌，**4**, 66 (1983)
- 6) The IMOD Home Page (<http://bio3d.colorado.edu/imod/index.html>)
- 7) The TGS Co. home page (<http://www.tgs.com>)
- 8) 馬場則男，鷹岡昭夫，峰雪芳宜，唐原一郎，岩崎憲治，臼倉治郎，緒根信弘，楠見明弘，田中信夫，陣内浩司，西 敏夫：顕微鏡，**39**，2 (2004)
- 9) 辻 正樹，藤田雅弘，糊谷信三：日本レオロジー学会誌，**25**，235 (1997)
- 10) 加藤 淳，池田裕子，糊谷信三：日本ゴム協会誌，**78**，180 (2005)
- 11) 糊谷信三，加藤 淳：高分子論文集，**62**，467 (2005)
- 12) 日本化学会編：“化学総説 No. 8 複合材料”，学会出版センター，東京，1975
- 13) Y. Ikeda, A. Kato, J. Shimanuki, S. Kohjiya: *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1186 (2004)
- 14) S. Kohjiya, A. Kato, J. Shimanuki, T. Hasegawa, Y. Ikeda: *Polymer*, **46**, 4440 (2005)
- 15) S. Kohjiya, A. Kato, T. Suda, J. Shimanuki, Y. Ikeda: *Polymer*, **47**, 3298 (2006)