

SPMを用いたゴムシール材観察例のご紹介

研究開発本部 研究開発部門 松 村 岳

1. はじめに

産業における配管や機器などには内部の流体の漏れを防ぐためにシール材が使用されている。シール材は相手材と密着することで漏れを防ぐため、柔らかく、弾性を有するゴムを用いることが多い（図1）。



図1 ゴムシール材の一例（ゴムOリング）

ゴムシール材はゴム弾性だけでなく、使用環境に応じた耐性が求められる。例えば半導体製造装置では耐熱性、耐薬品性などが挙げられる。これらの特性は単一のゴムでは達成できないことも多く、近年複合材料の研究開発が盛んに行われている。複合材料の1つとして、異なる種類のゴム同士を混合したブレンドゴムが知られており、ブレンド構造（以下、分散状態）が物性をコントロールする大きな因子となる。そのため、分散状態の評価は重要であり、当社では走査型プローブ顕微鏡（以下、SPM）による評価を行い、開発の一助としている（図2）。

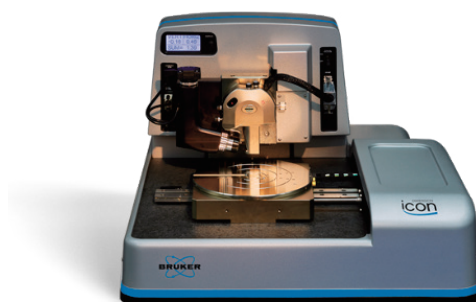


図2 SPMの装置外観（Bruker Corporation製）

本稿では当社の評価技術として、SPMを用いたゴムの分散状態の評価例を紹介する。

2. ブレンドゴムの評価手法

ブレンドゴムの分散状態の評価には、一般的にイメージング分析が用いられることが多い。イメージング分析とは試料中のイメージ種の分布状況を可視化する手法であり、それぞれのイメージ対象を見分ける方法は分析装置によって異なる。例えば、イメージング赤外分光分析（以下、イメージングIR）では試料に赤外線を照射して得られた化学結合の情報を元に、色分けすることで分布を見分けることができる。図3に各種分析手法の分解能とその装置が捉えるイメージ対象の関係を示す。

イメージ対象と分解能によって分析手法が異なるため、分析したい対象・目的に適した分析手法を選定する必要がある。例えば、類似の組成もしくは化学結合を有するゴム同士を混合したブレンドゴムでは、組成もしくは化学結合を観察対象とする分析手法を使用すると、ゴム同士を見分けら

れない可能性が高い。実際に当社で検討したところ、図3に示した透過電子顕微鏡（TEM）、イメージングIR、顕微ラマンによる分析が困難であった。一方、SPMは力学物性が異なればゴム同士を見分けることができ、類似の化学結合を持つゴム材料に適用できる可能性が高い。

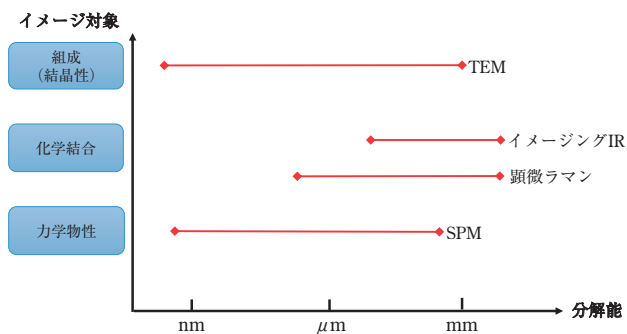


図3 各種分析手法の分解能とイメージ種

3. SPMの原理

SPMは微小な針（プローブ）を用いて、試料の形状や性質を観察する顕微鏡である。図4にSPMで使用するプローブを示す。プローブの先端は数nm～数十nm程度と微細であるため、SPMはナノレベルの分解能を持つ装置である。

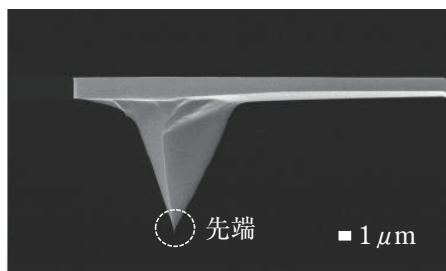


Image courtesy of Bruker Nano Surfaces and Metrology

図4 プローブのSEM像

SPMはプローブを接触させたときにプローブが受ける力を計測することで、力学物性をイメージングすることが可能である。このように微小領域の力学物性を観察できることが本装置の大きな特長である。

プローブと試料を接触させた時の力学物性をイメージング可能なモードの中には、位相モードやPeakForce QNM® (BRUKER, USA)（以下、QNMモード）といったモードがある。これらの

モードで力学物性のマッピング像を得る原理を図5で説明する。

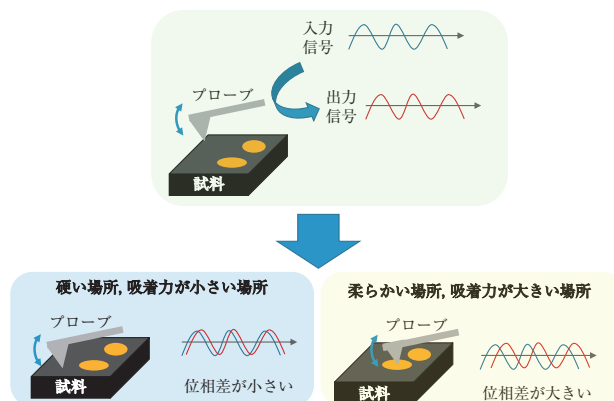


図5 SPMの測定モードの説明（位相モード）

位相モードではプローブを振動させ、プローブの振動振幅が一定になるように制御する。材料の力学物性に差があると、入力信号と出力信号の差（位相のずれ）が発生する。この動作を繰り返しながら試料表面を走査することで、力学物性に差があるものをイメージングすることが可能となる。ただし、位相のずれは試料の粘弾性、吸着力など全ての力学物性の情報を含んでおり、これらの分離は困難である¹⁾。

近年、開発されたQNMモードは弾性率と吸着力を分離することができ、材料が有する力学物性をより詳細に分析できるようになった。今回の事例紹介は位相モード・QNMモードの2種類で観察した結果を紹介する。

4. 評価手順

4.1 ゴムシール材開発の流れ

SPMを用いたゴムの観察事例を述べる前に、一般的なゴムシール材開発の流れを図6に示す。

まず、配合といった機能設計を行い、設計に従ってゴムを作製する。ブレンドゴムの場合、複数のゴムをゴム練り工程で混合する（未架橋ゴム）。次に熱をかけて、金型でプレス成型を行い、架橋したゴムを得る（架橋ゴム）。次に劣化試験を行い、その結果を機能設計にフィードバックし、これらをループさせることで開発を進めている。

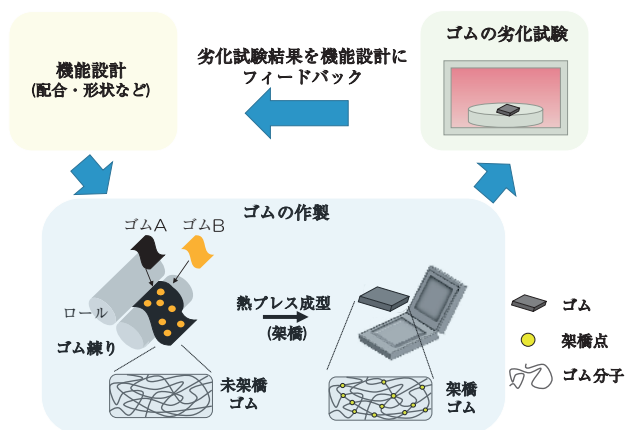


図6 ゴムシール材開発の流れ

ゴムシール材開発に有用な情報としては、以下の4つが挙げられる。

- ①未架橋ゴムの分散状態
- ②架橋ゴムの分散状態
- ③架橋ゴムの最表面と内部の分散状態
- ④劣化試験後のゴム表面の変化

今回、類似した化学構造を持つゴムAとゴムBのブレンドゴムを用いて、4つの分散状態をSPMで観察した事例を次項から述べる。

4.2 観察試料の作製方法

SPMの観察試料は図7に示すように、対象のゴムを切り出し、マイクロトームで平滑な断面を持つ観察試料を作製した。

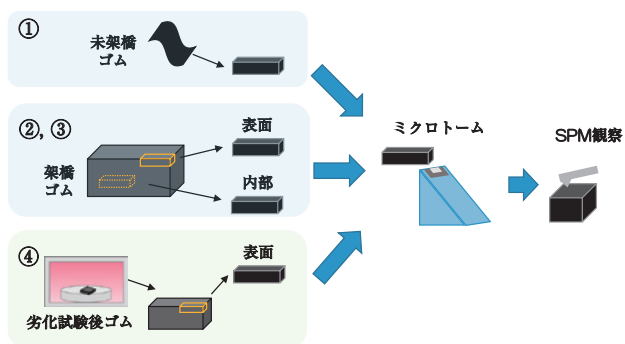


図7 SPM観察試料の作製方法

5. 評価例

5.1 ①未架橋ゴムの分散状態

ゴムA/ゴムBブレンド未架橋ゴムを位相モードで測定した結果を図8に示す。

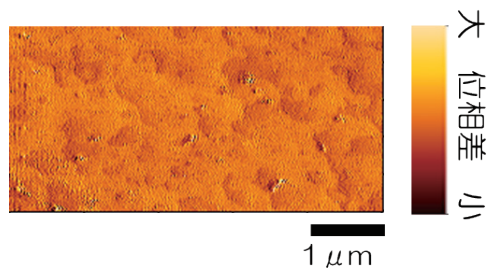


図8 ゴムA/ゴムBブレンド未架橋ゴムの位相像

図8より、ゴムAとゴムB間にコントラストがつかず、分散状態の判断が難しいことが分かった。

次に、QNMモードで図8と同じ試料を観察した結果を示す(図9)。

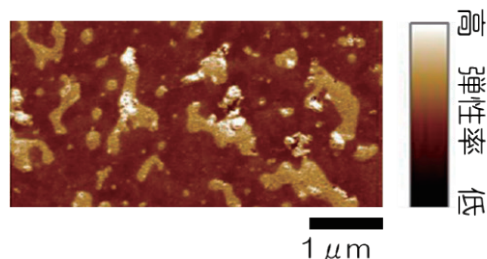


図9 ゴムA/ゴムBブレンド未架橋ゴムのQNM像

QNMモードでは図8に比べ、分散状態を鮮明に判断することができ、海島構造を形成していることが分かった。これはゴムAとゴムBの弾性率の情報のみを抽出することができたためと考えられる。

5.2 ②架橋ゴムの分散状態

ゴムA/ゴムBブレンド架橋ゴムの位相像を図10に示す。

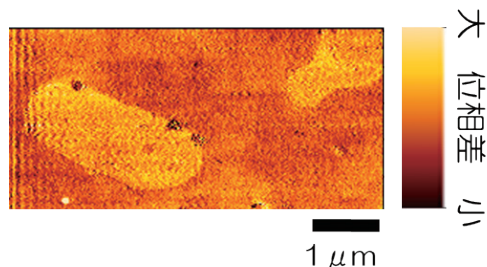


図10 ゴムA/ゴムBブレンド架橋ゴムの位相像

架橋ゴムでは位相モードで鮮明な像を得ることができた。このことから、架橋によってゴムAとゴムBの力学物性の差が大きくなったことが分かる。

また図9と図10を比較すると、架橋する際の熱によって島側のゴムの分散径が大きくなることも観察された。

5.3 ③架橋ゴムの最表面と内部の分散状態

図11に架橋したゴムの表面と内部の観察結果を示す。ゴム表面ではゴムの最表面、ゴム内部ではゴム表面から100μm程度内部側を観察した。

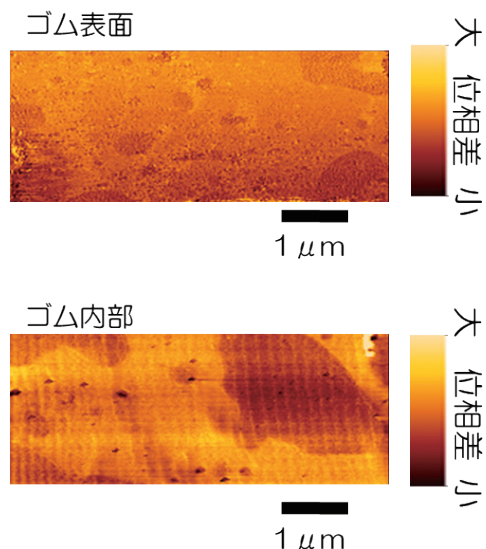


図11 ゴムA/ゴムBブレンド架橋ゴムの表面と内部の位相像

図11より、ゴム表面とゴム内部で分散状態が異なることが分かる。ゴム表面は内部に比べて、島側のゴム分散径が小さくなる傾向が見られた。

5.4 ④劣化試験後のゴム表面の変化

図12に劣化試験前後のゴムA/ゴムBブレンド架橋ゴムのSPM像を示す。

図12のSPM位相像から、ブレンドしたゴムのうち、一方のゴムが劣化試験によって消失していることが分かる。SPM形状像からは、劣化試験により表面が荒れることが分かる。位相像と形状像の対比から、劣化試験によってゴムがなくなると凹部ができることで、表面が荒れた形状となることが分かる。このようにSPMは力学物性の情報と併せて、表面形状を同時に取得できるため、劣化状態に関して詳細な解析を実施することが可能となる。

詳細は割愛するが、劣化状態は分散状態に影響を受け、得られた知見をさらなるゴムの高機能化にフィードバックすることが可能となる。

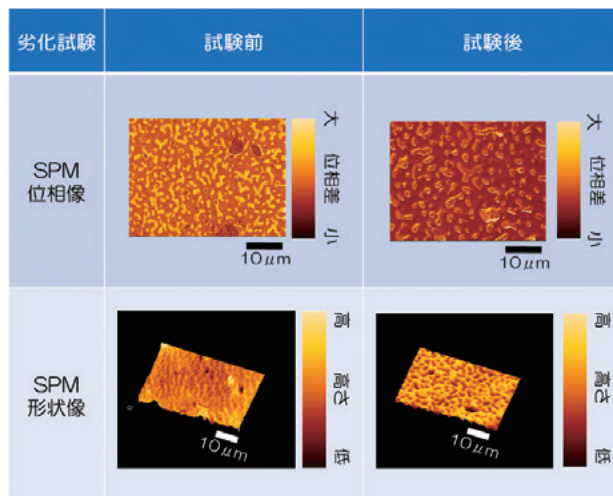


図12 劣化試験前後のゴムA/ゴムBブレンド架橋ゴムの形状像・位相像

6. おわりに

本稿では当社の製品開発における分析評価事例の一つとして、SPMを用いたゴムツール材の評価例を紹介した。観察対象に適したSPMのモードを選択することで、類似の化学結合を持つゴムの分散状態を把握することができた。今回紹介したSPMをはじめとして、さまざまな分析手法を組み合わせることでユーザー各位にご満足いただける新製品の開発につなげる所存である。

参考文献

- 1) 藤波, 中嶋, 西: AFMフォースマッピング測定とJKR解析を基にした新規粘弾性測定手法, 日本ゴム協会誌, 第84巻, 第6号, pp.171-175 (2011).

*「PeakForce QNM」は米国Bruker Corporationの登録商標です。

筆者紹介



松村 岳

研究開発本部 研究開発部門
ゴムの研究開発に従事