

Press Release

報道機関 各位

令和3年6月21日

東北大学多元物質科学研究所

東北大学学際科学フロンティア研究所

高分子材料の結晶配向をナノスケールで可視化 電子顕微鏡をベースとした新規分析法で高分子の研究・開発に寄与

【発表のポイント】

- 結晶性高分子^{注 1)}材料の力学強度と密接に関係するラメラ晶の配向^{注 2)}をナノスケールの高分解能で可視化することに成功
- 電子線照射により損傷を受けやすい高分子結晶の高分解能観察に初めて成功

【概要】

プラスチックやゴムとして知られる高分子材料は、耐熱性・成形加工性・柔軟 性などの優れた物性を生かして、食品容器・飲料ボトル・フィルム・繊維などに 幅広く用いられています。高分子材料中の「結晶の配向」は材料の諸物性に大き な影響を与えますが、可視化する上では従来法の分解能が不十分であること、ま た、高分子結晶が電子線照射で損傷を受けやすい(電子線ダメージ)ことから、 今まで可視化できませんでした。

東北大学 多元物質科学研究所の陣内浩司教授、学際科学フロンティア研究 所の津田健治教授らの研究グループは、電子顕微鏡に高感度の検出器を導入す ることで高分子結晶に対する電子線ダメージを低減し、さらに、顕微鏡の光学 系・測定方法を工夫することで、高分子材料中の結晶の配向をナノスケールで詳 細に可視化することに成功しました。

この研究成果によって、高分子材料の諸物性(特に力学特性)と結晶構造との 相関を調べることが可能になり、既存の高分子製品の性能向上、さらには、環境 適合型の高分子材料の開発に寄与すると期待されます。

本研究成果は、令和3年6月23日(米国東部時間)に、米国化学会(American Chemical Society, ACS)の科学雑誌「Macromolecules」にて公開される予定です。

【詳細な説明】

高分子は、多くの単量体が共有結合で繋がれた長い鎖状の分子です(図 1a)。 結晶性を示す高分子(結晶性高分子)は、耐熱性・成形加工性・柔軟性などの 優れた物性を生かして、食品容器・飲料ボトル・フィルム・繊維などに幅広く 用いられています。結晶性高分子を溶融させた後、融点以下に冷却すると分子 鎖が折り畳まれ、図 1bに示すような板状の結晶(ラメラ晶)が形成されます。 さらに、このラメラ晶は中心から放射状に成長しマイクロメートルサイズの球 状の集合体である球晶を形成します(図 1c)。このように、結晶性高分子はナノ メートル(nm、10億分の1メートル)からマイクロメートル(µm、100万分の 1メートル)に渡る複雑な階層構造を形成するという特徴があります。高分子 材料の諸物性は、この階層構造と密接に相関することから、高分子結晶の構造 の解明は基礎研究としてだけでなく、産業的にも非常に重要な課題です。

これらの様々な階層の中で、その詳細が明らかになっていないのは、ナノス ケールのラメラ晶の局所的な配向です。ラメラ晶が材料中でどのように配向し ているかは、高分子材料の力学特性・熱特性などに大きな影響を与えることが 知られています。

高分子結晶の構造解析によく用いられる X 線回折法では、ラメラ晶のおおよ その配向を知ることはできますが、使用する X 線源の大きさが最小でサブ µm サイズであることから、ナノスケールの局所構造を観察するには分解能が不足 しています。本来、ナノスケールの構造観察には電子顕微鏡が(分解能的に) 最も適していますが、高分子結晶は電子線の照射により損傷を受け、容易に破 壊されます(電子線ダメージ)。このように、これまでの方法では、ラメラ晶の 配向を観察・可視化することは困難でした。

そこで、東北大学 多元物質科学研究所の陣内浩司教授のグループは、走査 型透過電子顕微鏡法 (STEM) ^{注 3)}に高感度の検出器 (カメラ)を装備し、試料 に照射する電子線の強度を弱め、高分子結晶に与えるダメージを最小限にしな がら nm 径まで収束した電子線を試料面で走査するというイメージング法 (ナ ノ回折イメージング、図 2)を用いることにより、結晶性高分子の内部構造を nm スケールで可視化することに成功しました。

高分子試料として、ポリ袋などに用いられる代表的な結晶性高分子であるポ リエチレンを用いました。分子鎖の向き(すなわちラメラ晶の配向)に秩序が 無い試料(無配向試料)と、この無配向試料を延伸することで分子鎖を一方向 に揃えた試料(配向試料)という、ラメラ晶の配向が極端に異なる2つの試料 を作製しました。電子線を直径15 nm というラメラ晶に近いサイズまで収束さ せ、試料上を30 nm 間隔で走査しながら、各点からの電子回折図形^{注4)}を取得し ました。電子線が試料中の結晶に適切な角度で照射されると、その入射方位に 対応した電子回折図形が得られ、その図形に見られる輝点の角度や強度を算出 することで結晶の方位を解析することができます。

 $\mathbf{2}$

本研究の特徴は分解能が 30 nm であることであり、これは X 線の分解能の 1/30 程度になります。本実験では2つの試料について、それぞれ1万枚以上(128 ×128 画素、一辺約4 µm))の電子回折図形を得ました。これらの回折図形を 1 枚ずつ解析し、ラメラ晶の配向を評価した上で2次元プロットしたものを図 3d,eにしめします。無配向試料でラメラ晶の向きに規則性がなく、配向試料で はラメラ晶が(試料の延伸方向に)ほぼ一方向に揃っている様子をとらえるこ とができました。このような高分解能(今回は 30 nm)での配向マッピングは 今回初めて得られたものです。今後、更なる高分解能化に取り組んでいきます。

近年、マイクロプラスチックスによる環境汚染が問題になっており、環境に やさしい環境適合型の高分子材料の開発が急務となっています。しかし、分解 しやすい高分子材料は、一般的に(従来の高分子に比べ)強度が弱く用途が限 られます。この欠点を克服する有効な手段は、材料内の結晶構造を精密に制御 することであり、そのためには、材料内の結晶構造を正確に評価しなくてはな りません。本研究の成果は、今後のカーボンニュートラルな社会の構築にも資 するものとも言えるでしょう。

本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 (CREST) (課題 番号: JPMJCR1993, JPMJCR19T4)、日本学術振興会 (JSPS) 科研費基盤研究 B (課題番号: 20H02782)の助成を受けて行われました。本研究成果は、米国科学 雑誌「Macromolecules」にて公開される予定です。

【研究チーム】

東北大学 工学研究科	大学院生	狩野見 秀輔
東北大学 多元物質科学研究所	講師	丸林 弘典
東北大学 多元物質科学研究所	助教	宮田 智衆
東北大学 学際科学フロンティア研究所	教授	津田 健治
東北大学 多元物質科学研究所	教授	陣内 浩司



図1: 結晶性高分子の階層構造の模式図。(a) 結晶構造、(b) 結晶内部での分子 鎖の折り畳みの様子、(c) 積層ラメラ構造、(d) 球晶。



電子回折図形

図 2: ナノ回折イメージングの光学系の模式図。本研究では、15 nm 径の電子線 をポリエチレン試料上で 30 nm 間隔で走査し、128×128=16,384 枚の電子回折 図形を取得した。



図 3: (a,b) 無配向試料および (c) 配向試料における代表的な電子回折図形。大量の電子回折図形の解析により得られた (d) 無配向試料と (e) 配向試料の配向マップ。両矢印で示した延伸方向を 0° として水色で表している。

【論文情報】

タイトル: Nano-diffraction Imaging of Polymer Crystals

著者: Shusuke Kanomi, Hironori Marubayashi, Tomohiro Miyata, Kenji Tsuda and Hiroshi Jinnai

揭載誌:Macromolecules

DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00683

特記事項: Supplemental Coverに採用予定



カバーアート イメージ

【用語説明】

注1. 結晶性高分子: ポリエチレンやポリプロピレンに代表される結晶性の高い高分子。無機物の結晶と異なり図lcに示したように必ず非晶部分を伴うことから半結晶性高分子と呼ぶ場合もある。内部の結晶の配向・量・サイズなどが力学強度・耐熱性・透明性などの物性と密接に関連している。

注2. 配向: ここでは、高分子材料中でラメラ晶や高分子鎖が一定方向に配列 すること。

注3. 走査型透過電子顕微鏡法(Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM):非常に細く絞った電子線で試料上を走査し、試料を透過した電子を 検出することで像を得る手法。電子線は原子サイズ(直径10⁻⁸-10⁻⁹ cm程度)ま で収束させることが可能。試料内部の結晶により散乱・回折した電子は電子回 折図形を示す。

注4. 電子回折図形: 試料を透過した電子が散乱・回折することで観測される スポットやリングなどのパターン。試料の結晶学的情報を反映しており、結晶 構造の同定や結晶性の評価などに利用される。

【問い合わせ先】 (研究に関すること) 東北大学多元物質科学研究所 教授 陣内 浩司(じんない ひろし) 電話:022-217-5329 E-mail : hiroshi.jinnai.d4@tohoku.ac.jp 東北大学 学際科学フロンティア研究所 教授 津田 健治(つだ けんじ) 電話:022-795-4401 E-mail : kenji.tsuda.b6@tohoku.ac.jp (報道に関すること) 東北大学多元物質科学研究所 広報情報室 電話:022-217-5198 E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp 東北大学 学際科学フロンティア研究所 企画部 鈴木 一行 (すずき かずゆき) 電話: 022-795-4353 E-mail: suzukik@fris.tohoku.ac.jp