

令和元年6月10日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02288

研究課題名(和文) 試料延伸3次元電子顕微鏡法と計算科学の連携によるナノ複合材料力学物性の解明

研究課題名(英文) Development of a three-dimensional tomography holder for in situ tensile deformation for soft materials

研究代表者

陣内 浩司 (Jinnai, Hiroshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：20303935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,900,000円

研究成果の概要(和文)：高分子と無機物をハイブリッド化した複合材料(「ナノ複合材料」)は、軽量で高強度という特性を活かし、これまで金属・無機材料しか用いられなかった素材を次々と置き換えつつある。本研究では、試料に引張り変形を加えながら最大75度まで傾斜させ、同一視野の3次元像をひずみの関数として連続取得できる電子顕微鏡用「試料延伸トモグラフィーホルダー」を開発し、ナノ複合材料の延伸による3次元構造の変化を3次元可視化することに世界で初めて成功した。さらに、計算科学(有限要素法)との連携により、(試料内部での)延伸度合いの不均一性の違いを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

試料延伸トモグラフィーホルダーの新規開発とこの装置によるナノ複合材料(高分子と無機物をハイブリッド化した複合材料)の延伸実験はこれまで世界に例が無い。さらに、このような動的過程における構造観察結果を計算科学と連携させることで、ナノ複合材料の力学物性発現のメカニズムをナノスケールから解明し、軽量高強度なナノ複合材料における構造設計法につなげてゆくという点で学術的な意味は大きい。

ナノ複合材料は、軽量で高強度という特性を活かし、これまで金属・無機材料しか用いられなかった素材を次々と置き換えつつある新素材である。本研究は、新素材開発に新しい方法論を提供するものであり、その社会的な

研究成果の概要(英文)：An in situ straining holder capable of tensile deformation and high-angle tilt for electron tomography was developed for polymeric materials. The holder has a dedicated sample cartridge, on which a variety of polymeric materials, such as microtomed thin sections of bulk specimens and solvent-cast thin films, can be mounted. Fine, stable control of the deformation process with nanoscale magnification was achieved. The holder allows large tensile deformation with a large field of view (800 x 200 micrometers before the deformation), and a high tilt angle during in situ observations.

With the large tensile deformation, the strain on the specimen can be as large as 50. We expect that meso- and microscopic insights into the dynamic mechanical deformation and fracture processes of polymeric materials can be obtained by combining the holder with a transmission electron microscope. We used this technique to study the deformation process in a silica nanoparticle-filled isoprene rubber.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子材料物性 電子線トモグラフィ 有限要素法 その場延伸観察

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は、金属・ガラス・セラミック材料に比べると歴史は浅い反面、近年になって高分子そのものの改良、高分子と無機物などとのハイブリッド化も進み発展を続けている。例えば、輸送分野では、航空機の胴体部分(Boeing 787)や自動車のモノコック(Alfa Romeo 4C)など、これまで金属材料で占められていた基幹部分を軽くて強い炭素繊維複合材料が急速に置換し始めており、高燃費・高効率社会の実現に大きく貢献している。また、(天然)ゴムと無機ナノフィラー(カーボンブラックなど)の複合材料は、タイヤのトレッドゴムとして 100 年以上の長きに渡って使われており、タイヤが自動車の全エネルギー損失の約 20%を占めることから、その高性能化は省燃費という点で非常に重要である。

このような新旧さまざまな高分子と無機物をハイブリッド化した複合材料（以後、「高分子(ナノ)複合材料」あるいは「ナノ複合材料」とする）において、相分離構造・高分子の分子設計・無機フィラーの改良などによる性能向上が模索されており、膨大な経験と知識に基づく経験的な材料開発はそろそろ限界に達しつつある。本来、高機能ナノ材料の創成のためには「材料の内部不均一構造を正確に評価し、その知見を材料の諸特性・機能と相関づける」ことが必須であるが、そのためには 3次元(3D)構造評価・解析技術といった基盤技術の充実が必要であり、研究代表者は高分子ナノ構造の 3D 可視化を可能とする「3次元電子顕微鏡法」または「電子線トモグラフィー法(Transmission Electron Microtomography, TEMT)」と呼ばれる顕微鏡法の開発に取り組んできた。

研究代表者は、ナノ複合材料分野において、ゴム中のカーボンブラック(CB)の 3次元空間配置の TEMT による実験的な解明ばかりでなく実験で得られた実際の 3D 構造を計算機実験(有限要素法, Finite Element Analysis, FEA)と連携させ、CB/ゴム系の応力-ひずみ挙動の予測も行ってきた。この成果は TEMT(実験)と FEA(計算科学)を相補的に用いる初めての研究として画期的であり、また、ナノ複合材料の力学物性予想の精度を飛躍的に高めた点で先駆的であったが、実験結果と計算結果の間の一致は半定量的なレベルに留まっていた。これは、実験で得られた 3D 構造を初期構造として用いているものの、引っ張り状態下の 3D 構造は FEA に依存しており、予測される 3D 構造が実際の(試料内での)3D 構造を反映しているかどうか正確に確認できていないことに原因があった。

そこで、試料に引っ張り変形を加えながらナノ複合材料の内部構造を 3次元直接観察する新しい「試料延伸 3次元電子顕微鏡法」を開発し、延伸下の 3D 構造を実験的に可視化しながら FEA による予測構造と厳密に比較することで、材料モデル(構成則)・要素分割(モデル化手法)・境界条件(荷重条件、拘束条件、界面滑り)といった FEA のアルゴリズムの妥当性を検証しながら、ナノ複合材料の力学挙動を定量的に再現するという発想に至った。

2. 研究の目的

高分子ナノ複合材料は軽量で高強度という特性を活かし、これまで金属・無機材料しか用いらなかった素材を次々と置き換えつつある。本研究では、試料に引っ張り変形を加えながら最大 75° 程度まで傾斜させ、同一視野の 3次元像をひずみの関数として連続取得できる電子顕微鏡用「試料延伸トモグラフィーホルダー」を開発し、ナノ複合材料の延伸による 3次元構造の変化を実験的に初めて 3次元可視化することを目指す。さらに、このような動的過程における 3次元構造観察結果を計算科学と連携させることで、ナノ複合材料の力学物性発現のメカニズムをナノスケールから解明し、軽量高強度なナノ複合材料における構造設計法の確立につなげてゆくことを目的とする。

3. 研究の方法

3年の研究期間で(i)試料にひずみを加えながら高傾斜観察を可能とする「試料延伸トモグラフィーホルダー(以下、試料変形ホルダー)」を開発し、(ii)CB や Si ナノ粒子などを含むナノ複合材料の同じ視野を延伸しながら 3D ナノ構造観察を行う。さらに、(iii)ひずみを与えていない状態での 3D 像を初期構造とする FEA によりナノ複合材料の力学挙動および構造変化を予測し、これらを実測応力値および実測 3D 構造と厳密に比較することで、(iv)FEA のアルゴリズムに改良を加え、(v)最終的にナノ複合材料における「構造-物性の相関」を nm スケールから解明し、ナノ複合材料の構造設計法の確立につなげる。

4. 研究成果

初年度(平成 28 年度)は、(i)試料延伸トモグラフィーホルダーの設計、(ii)同ホルダーの作製、さらに、(iii)同ホルダーへの高分子ナノ複合材料の固定方法の検討、について検討を行った。

項目(i)および(ii)について、ホルダーの色動作の確認を行い、電子顕微鏡 (TEM) による2次元観察であれば、試料を約8倍まで延伸した状態で同一視野観察が可能であることを確認した。また、ナノ複合材料を超薄膜化(膜厚約100nm程度)にすると、接着剤などを使わずに試料を最小3nmピッチで延伸できることも確認した。

第2年度(平成29年度)は、試料の変形が純粋に一軸延伸と見なせるようになるために必要な試料の大きさについて検討を行った。その結果、試料延伸軸と垂直な方向の長さが(ホルダーの)ギャップの約8倍程度であれば、試料の中心付近は一軸延伸と見なせることが分かった。次に、試料延伸状態でのホルダー傾斜による電子線トモグラフィ観察の可能性についても検討を行い、開発した試料延伸トモグラフィホルダーを用いて定量的な3次元像の取得が可能であることを確認した。さらに、計算科学(有限要素法、FEA)と連携し、延伸途中の2次元像を画像処理することで(試料の内部構造による)延伸度合いの不均一性の違いを明らかにした。

最終年度(平成30年度)は、ナノ複合材料の延伸過程の「その場」構造観察に取り組んだ。その結果、無機物ナノフィラーの凝集体が延伸によって変形し、高分子(ゴム)とナノフィラー界面でナノボイドが発生する様子(界面剥離)を直接観察することに成功した。また、ナノボイドが凝集体内部で発生する事例も観察され、これは界面剥離とは異なった応力集中メカニズムの存在を示唆する結果を得た。さらに、ナノ複合材料における亀裂の進展の「その場」観察にも初めて成功し、亀裂先端での応力集中の様子を可視化する解析に取り組みつつある。ただし、このような「その場」観察において、電子線によるゴムへのダメージが予想以上に大きいことも判明した。研究の目的である、延伸下での3次元観察には、電子線ダメージを(照射量を絞ることで)低減することで対応し成功した。現在、計算科学(FEA)との連携による応力集中の様子についても、実験とFEAの直接比較を行うための基礎を確立することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計14件)

1. Adding Symmetry: Cylindrically Confined Crystallization of Nylon-6, S. Yu, Z. Lai, H. Jinnai, X. Zeng, M. Ageishi, B. Lotz, S. Z. D. Cheng, N. Zheng, S. Zhang, X. Feng, Y. Cao*, *Macromolecules*, in press (2019). DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02672 (査読あり)
2. Scattering Patterns and Stress - Strain Relations on Phase - separated ABA Block Copolymers under Uniaxial Elongating Simulations, K. Hagita*, K. Akutagawa, T. Tominaga, H. Jinnai, *Soft Matter*, 15, 926-936 (2019). DOI: 10.1039/c8sm02363h (査読あり)
3. Cascade Self-Organization of Shish Kebabs in Fibers Spun from Polymer Solutions: Crystalline Fibrils Bridging Neighboring Kebabs Discovered by Transmission Electron Microtomography, H. Murase*, H. Jinnai*, T. Toriyama, T. Hashimoto*, *Macromolecules*, 52, 575-591 (2019). DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02246 (査読あり)
4. Interfacial Morphologies and Associated Processes of Multicomponent Polymers, H. Jinnai*, *Polym. J.*, 50, 1121-1138 (2018). DOI: 10.1038/s41428-018-0103-1 (査読あり)
5. Development of a three-dimensional tomography holder for in situ tensile deformation for soft materials, T. Higuchi, T. Gondo, H. Miyazaki, A. Kumagai, K. Akutagawa and H. Jinnai*, *Microscopy*, 67(5), 296-300 (2018). DOI: 10.1093/jmicro/dfy027 (査読あり)
6. Stabilizing the Ordered Bicontinuous Double Diamond Structure of Diblock Copolymer by Configurational Regularity, C.-H. Lin, T. Higuchi, H.-L. Chen*, J.-C. Tsai, H. Jinnai* and T. Hashimoto*, *Macromolecules*, 51, 4049-4058 (2018). DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02404 (査読あり)
7. Anatomy of triply-periodic network assemblies: Characterizing skeletal and inter-domain surface geometry of block copolymer gyroids, I. Prasad, H. Jinnai, R.-M. Ho, E. L. Thomas and G. M. Grason*, *Soft Matter*, 14, 3612-3623 (2018). DOI: 10.1039/c8sm00078f (査読あり)
8. Super-resolution for *asymmetric resolution* of FIB-SEM 3D imaging using AI with deep learning, K. Hagita*, T. Higuchi, H. Jinnai, *Sci. Rep.*, 8, 5877 (2018).

9. Controlled Self-Assemblies of Polystyrene-*block*-polydimethylsiloxane Micelles in Cylindrical Confinement through a Micelle Solution Wetting Method and Rayleigh-Instability-Driven Transformation, H.-W. Ko, T. Higuchi, C.-W. Chang, M.-H. Cheng, K. Isono, M.-H. Chi, H. Jinnai* and J.-T. Chen*, *Soft Matter*, 13, 5428-5436 (2017). DOI: 10.1039/c7sm01024a (査読あり)
10. Three-dimensional visualization and characterization of polymeric self-assemblies by transmission electron microtomography, H. Jinnai*, T. Higuchi, X. Zhuge, A. Kumamoto, K. J. Batenburg and Y. Ikuhara, *Acc. Chem. Res.*, 50, 1293-1302 (2017). DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00103 (査読あり)
11. Direct three-dimensional imaging of the fracture of fiber-reinforced plastic under uniaxial extension: Effect of adhesion between fibers and matrix, H. Saito, Y. Aoyanagi, T. Mihara, T. Tanaka, T. Higuchi, H. Morita* and H. Jinnai*, *Polymer*, 116, 556-564 (2017). DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.072 (査読あり)
12. Evaluation of the Appropriate Size of the Finite Element Representative Volume for Filled Rubber Composite Analysis, H. Kadowaki*, G. Hashimoto, H. Okuda, H. Jinnai, E. Seta, T. Saguchi, *J. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 3(5), Paper No.16-00372 (2016). DOI: 10.1299/mej.16-00372 (査読あり)
13. Direct Characterization of In-Plane Phase Separation in a Polystyrene Brush/Cyclohexane System, D. Murakami, Y. Norioze, Y. Higaki, A. Takahara, H. Jinnai*, *Macromolecules*, 49, 4862-4866 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00151 (査読あり)

[学会発表] (計 28 件)

1. “Direct visualization of organic-inorganic interface by atomic force microscopy and electron tomography”, Hiroshi Jinnai, Microscopy characterization of organic-inorganic interfaces 2019 (March 7, 2019, Harnack House, Berlin, Germany)
2. “Recent developments of morphological characterization in nano-composite materials by electron microscopy”, Hiroshi Jinnai, American Physical Society March Meeting 2019 (March 4, 2019, Boston Convention and Exhibition Center, USA)
3. 「高分子ナノ構造のホントウの姿を覗いてみませんか?」、陣内浩司、第 36 回コロイド・界面技術シンポジウム (2019 年 1 月 25 日、化学会館 7F ホール)
4. “Electron microscopy for morphological studies in soft materials”, Hiroshi Jinnai, Nanyang Technological University for attending the FACTS Opening workshop (January 11, 2019, Singapore)
5. “Nano-Scale Visualization of a Rubber Composites under Uniaxial Deformation by Electron Microscopy”, Hiroshi Jinnai, MRS-J 2018 F-9: Design and Characterization of Tough Polymer (December 20, 2018, Kitakyushu Convention and Visitors Association, Kokura, Japan)
6. “Morphological and Dynamical Characterizations of Rubber Composites Observed by Advanced Microscopy Techniques”, Hiroshi Jinnai, The International Conference on Polymer Science and Engineering (PSD2018) (December 15, 2018, Yifu Conference Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China)
7. 「STEM によるソフトマテリアルの無染色観察法」、陣内浩司、日本顕微鏡学会 ソフトマテリアル研究部会 第 4 回講演会 (2018 年 11 月 30 日、秋保リゾート ホテルクレセント)
8. 「ソフトマテリアルにおける電子顕微鏡観察技術の最近の進歩」、陣内浩司、TPE 技術研究会公開講演会 (2018 年 10 月 25 日、東京工業大学 蔵前会館 ロイヤルブルーホール)
9. 「高分子ナノ複合材料の延伸状態下での構造変形の電子顕微鏡観察」、陣内浩司、日本顕微鏡学会 その場観察研究部会 第 3 回 (2018 年) 研究討論会 ~テーマ: 次世代その場観

察技術への展望を考える～ (2018年10月18日、大阪大学 吹田キャンパス 銀杏会館)

10. “Helical microphase-separated structures of an ABC-type block copolymer studied by electron tomography”, Hiroshi Jinnai, Reimund Stadler Symposium (October 15, 2018, Max Plunk Institute for Polymer Research, Mainz, Germany)
11. “Direct Visualization of “Bound Rubber” in Rubber Nano-Composites”, by Hiroshi Jinnai, The International Symposium on Polymer Science and Engineering (October 13, 2018, Pekin University, Beijing, China)
12. (**Keynote Lecture**) “Development of 3D tomography holder for tensile deformation of soft materials” by Hiroshi Jinnai, Materials Science Engineering (MSE) 2018 (September 26 - 28, 2018, Technical University of Darmstadt, Darmstadt, Germany)
13. “Direct visualization of Interphase region between fillers and matrix in rubber composites observed by electron tomography with mechanical mapping”, by Hiroshi Jinnai, Division of Polymeric Materials and Engineering, Session: Multifunctional Nanocomposites & Surface Damage Phenomena in Polymers, 256th ACS National Meeting (August 21, 2018, T HE WESTIN BOSTON WATERFRONT, Boston, USA)
14. “Nano-scale visualization of deformation and fracture phenomena in soft materials”, by Hiroshi Jinnai, Division of Polymeric Materials and Engineering, Session: Tough & Toughened Polymers, 256th ACS National Meeting (August 19, 2018, T HE WESTIN BOSTON WATERFRONT, Boston, USA)
15. 「3次元イメージングが拓く高分子構造解析の現状と今後の展望」、陣内浩司、18-1 高分子学会講演会 (2018年7月18日、東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール)
16. “Direct morphological observations of nano-composites under tensile deformation”, by Hiroshi Jinnai, The 13th International Symposium on Polymer Physics (PP’ 2018) (June 11 - 15, 2018, Xi’an Qujiang International Convention Center, Xi’an, China)
17. 「ソフトマテリアルにおける電子顕微鏡ナノ構造観察の最近の話題」、陣内浩司、マイクロビームアナリシス第141委員会 第172回研究会 (2018年5月16日、東北大学 多元物質科学研究所 西1号館 2F セミナー室)
18. “3D imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy - towards large volume dynamical 3D imaging -”, by Hiroshi Jinnai, The 35th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35) (January 31 - February 2, 2018, Imperial Mae Ping Hotel, Chiang Mai, Thailand)
19. “In situ nano-scale observations of polymeric materials under extension by electron microscopy” by Hiroshi Jinnai, Japan-Taiwan Bilateral Symposium - Polymeric Materials for Future Vehicles - (November 20-21, 2017, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan)
20. “Some challenges for 3D imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy” by Hiroshi Jinnai, International Symposium on Polymer and Condensed Matter Physics (November 09-11, 2017, Shenzhen, China)
21. “Nano-scale structural observations of unstained polymeric materials by transmission electron microscopy”, by Hiroshi Jinnai, the International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications, Research and Technology (FiMPART) 2017 (July 9-12, 2017, Bordeaux, France)
22. “Challenges for 3D imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy -towards large volume dynamical 3D imaging -”, by Hiroshi Jinnai, 30th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC-2017) (June 11-14, 2017, Johannes Kepler University, Linz, Austria)
23. “Challenges for nano-scale imaging of soft materials by electron microscopy”, by Hiroshi Jinnai, International symposium on Electrocatalysis: A key of sustainable society (ECAT2016) (September 11-14, 2016, Shonan Village Center, Kanagawa, Japan)

24. “Challenges for nano-scale imaging of polymeric nanostructures by electron microscopy”, by Hiroshi Jinnai, International Conference on POLYMER SCIENCE & ENGINEERING 2016 (August 22-24, 2016, Hilton New Orleans Airport, New Orleans, USA)
25. 「高分子における走査型電子顕微鏡を用いたコントラスト増強について」、陣内浩司、2016年夏の電子顕微鏡解析技術フォーラム（2016年8月19日、伊東ホテル聚楽）
26. 「高分子試料の電子顕微鏡観察法に関する最近の話題」、陣内浩司、第54回高分子材料自由討論会（2016年7月5日、鹿児島県 鹿児島サンロイヤルホテル）
27. “Direct Characterization of In-Plane Phase Separation in a Polymer Brush in Solvent” by D. Murakami, Y. Norizoe, Y. Higaki, A. Takahara and Hiroshi Jinnai, 29th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC-2016) (June 12-15, 2016, Nanyang Executive Center, Singapore)
28. “Electron Microscopy of Soft Materials” by Hiroshi Jinnai, 29th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC-2016) (June 12-15, 2016, Nanyang Executive Center, Singapore)

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

6. 研究組織

(1)研究分担者：

研究分担者氏名：樋口 剛志

ローマ字氏名：Higuchi, Takeshi

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：助教

研究者番号（8桁）：50547304

(2)研究協力者

研究協力者氏名：大藏 喜博

ローマ字氏名：Ohkura, Yoshiharu

研究協力者氏名：宮崎 伸介

ローマ字氏名：Miyazaki, Shinsuke

研究協力者氏名：宮崎 裕也

ローマ字氏名：Miyazaki, Hiroya

研究協力者氏名：芥川 恵造

ローマ字氏名：Akugtagawa, Keizo

研究協力者氏名：門脇 弘

ローマ字氏名：Kadowaki, Hiroshi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。