

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02782

研究課題名(和文) 4D-STEM法を用いた結晶性高分子材料のナノ局所構造解析法の確立

研究課題名(英文) Establishment of nano-local structure analysis method for crystalline polymeric materials using 4D-STEM

研究代表者

丸林 弘典 (MARUBAYASHI, Hironori)

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：00723280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノビーム電子回折法である4次元走査型透過電子顕微鏡(4D-STEM)法を用いて結晶性高分子の階層構造の基本単位であるラメラ晶の時空間分布をナノメートルスケールで明らかにし、高分子の階層構造とその形成過程である結晶化の分子描像を得ることを目的として研究を実施した。その成果として、結晶性高分子の4D-STEM測定条件を最適化し、ナノメートル間隔で基盤目状に試料上の各点から電子回折図形を取得しこれを解析することで、電子染色などの前処理を用いることなく、ラメラ晶および内部の分子鎖の空間分布をナノメートルスケールで明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

4D-STEM法では回折図形に基づき再構成した暗視野像(結晶の形態の情報)と個々の回折図形(分子鎖の配向の情報)の両者を効果的に組み合わせて用いることが可能であり、ナノスケールの局所構造の詳細な実験的知見を直接的に得ることができる。今後、ナノスケールで計測と計算とを融合させることで、ラメラ晶の分岐やねじれのメカニズムといった、高分子結晶の成長機構を理解する上で不可欠な諸問題の解明が期待される。また、ミクロな構造とマクロな物性の関係の解明により、結晶性高分子を構成要素とする広範な材料の物性・機能の開拓も期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to clarify the space-time distribution of lamellar crystals of semicrystalline polymers on a nanometer scale using four-dimensional scanning transmission electron microscopy (4D-STEM), a nanobeam electron diffraction method, and to obtain the molecular pictures of the hierarchical structure of polymers and its formation process (i.e., crystallization behavior). As a result, by optimizing the 4D-STEM measurement conditions for semicrystalline polymers and acquiring electron diffraction patterns from each point on the specimen in a raster manner at nanometer intervals, the spatial distributions of lamellar crystals and inner molecular chains were successfully revealed on a nanometer scale without the use of electron staining or any pretreatment.

研究分野：高分子の構造と物性

キーワード：結晶性高分子 階層構造 4D-STEM 電子回折 結晶構造 配向 ラメラ晶 球晶

1. 研究開始当初の背景

ポリエチレン(PE)を始めとした結晶性高分子材料は多くの工業製品に用いられ、その結晶構造は材料物性の主要な制御因子である。しかし、これまで数十年にわたる多くの研究にも関わらず、結晶性高分子の構造制御に必須であるナノメートルからマイクロメートルスケールに渡る階層構造と物性の関係について不明な点が数多く残されている。これは、X線散乱法を始めとした従来の解析手法が結晶構造のミクロンスケールの統計的な平均構造情報しか与えず、従って、大局的な構造情報のみから物性の議論がなされてきたことに問題がある。

2. 研究の目的

本研究では、ナノビーム電子回折法である4次元走査型透過電子顕微鏡(4D-STEM、図1、文献)法を用いて結晶性高分子のラメラ晶の時空間分布をナノメートルスケールで明らかにし、高分子の階層構造とその形成過程である結晶化の分子描像を得ることを目的とする。

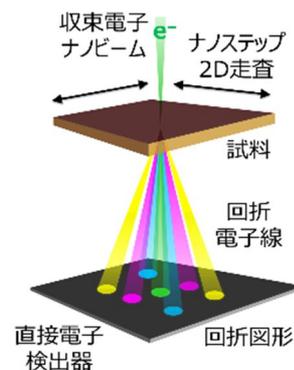


図1. 4D-STEMの模式図.

3. 研究の方法

本研究では、結晶性高分子について(1)試料作製、(2)4D-STEM測定条件の検討、(3)階層構造の空間分布の解析を3年間で行なった。

(1) ラメラ晶の配向の異なるPE試料(無配向・配向試料)を作製し、マイクロトームによりその超薄切片を得た。電子染色した切片について透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行ない、無染色切片について制限視野電子回折(SAED)測定を行なった。また、バルク試料の広角X線回折(WAXD)・小角X線散乱(SAXS)測定により、結晶構造と積層ラメラ構造を解析した。

次に、ラメラ晶からなる球状の集合組織であり、結晶性高分子の典型的な高次構造である球晶を対象とした。イソタクチックポリスチレン(iPS)を熱処理することで球晶を含んだ結晶化試料を調製し、マイクロトームを用いてその連続切片を作製した。観察対象の球晶を決定するために、連続切片の偏光顕微鏡(POM)による観察や、無染色試料の低ドーズ条件でのTEM観察を行なった。この時、バルク試料のWAXD・SAXS測定により、空間平均された構造情報も取得した。

(2) 各無染色試料について、直接電子検出器(K3 IS, Gatan)を搭載した透過型電子顕微鏡(JEM-F200, JEOL)を用いて加速電圧200 kV(電子線の波長: 2.51 pm)にて4D-STEM測定を行なった。この時、試料の電子線ダメージを低減させるため、クライオ試料ホルダー(Gatan)を用いて試料を-177 Kに冷却した。4D-STEM測定条件の検討のため、トレードオフの関係にある空間分解能と試料の電子線ダメージの両者を考慮しながら、電子線照射条件を最適化した。

(3) 得られた結晶性高分子の4D-STEMデータ(回折図形群)の解析を行なった。代表的な電子回折図形の指数付けにより、各走査点におけるラメラ晶の結晶方位を解析した。この結晶方位を参考にして、再構成に用いる逆空間領域を変化させることで、ラメラ晶の局所配向を反映した種々の暗視野像を作成した。

4. 研究成果

(1) 電子染色したPEの切片についてTEM観察を行ない、明瞭な積層ラメラ構造を確認した。無染色切片についてSAED測定を行ない、マイクロメートルスケールで平均化された階層構造の情報(結晶構造や分子鎖の配向に関する情報)を得た。また、WAXD・SAXS測定により、PEの結晶構造と積層ラメラ構造に関する平均情報(空間平均された構造情報)を得た。SAEDやWAXD/SAXSで得られた平均構造情報と、4D-STEM法により得られた局所構造情報を平均化した情報を比較した。両者がよく一致したことから、4D-STEM法の測定の妥当性を確認した。

iPSのPOM観察では、正の複屈折を有する直径10-20 μmの球晶が互いに衝突した形態が見られた。iPS分子鎖の分極率の異方性と正の複屈折から、分子鎖が球晶の半径方向に対して垂直かつ球晶断面上に存在することが分かった。また、ラメラの周期的なねじれを示す消光リングが確認されなかったため、非バンド球晶(文献)であることも分かった。この時、WAXD・SAXS測定により、結晶構造・積層ラメラ構造・結晶化度などの空間平均された構造情報も取得した。

(2) 4D-STEM測定条件の検討を行ない、電子線照射条件を最適化した。電子線を細く絞るほどドーズ量($e^-/2$)が増加し、試料の電子線ダメージも大きくなる。電子線ダメージは、電子回折

ピーク強度の減少量から評価した。最適化の結果、一桁ナノメートル分解能での高分子の 4D-STEM 測定に成功した。PE 試料については、1.2 nm 径の電子線を 6 nm 間隔で走査し、計 36 万枚の回折図形を取得した。iPS 試料については、2.4 nm 径の電子線を 7 nm 間隔で走査し、計 25 万枚の回折図形を取得した。この時、走査点毎に回折図形が多様に変化した(図 2)。なお、PE よりも iPS の方が高い電子線耐性を有する(文献) ため、PE のドーズ量 ($10^0\text{-}10^1 \text{ e}^-/\text{Å}^2$) に比べて iPS のドーズ量 ($10^2\text{-}10^3 \text{ e}^-/\text{Å}^2$) を数桁大きく設定した。このことは、測定対象の高分子の電子線耐性に応じて、4D-STEM 測定条件の最適化を事前に行なう必要があることを意味する。

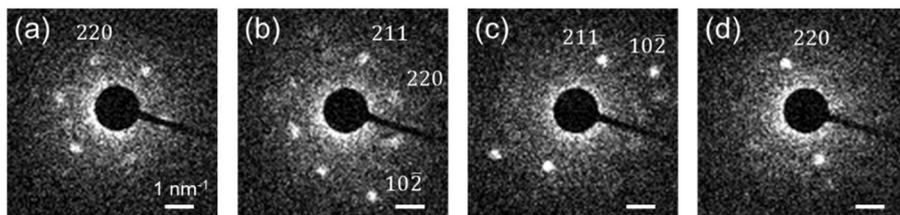


図 2. ナノ領域から取得した電子回折図形の例。試料は iPS の球晶である。スケールバーは散乱ベクトル $s = 2\sin \theta / \lambda = 1/d$ (θ : Bragg 角, λ : 電子線の波長, d : 面間隔)の値を示す。

(3) 4D-STEM 法を用いて、まずラメラ晶の配向の異なる PE 試料(無配向・配向試料)の解析を行なった。それぞれの電子回折図形群から分子鎖の配向を評価した結果、ラメラ晶中の分子鎖の配向分布を 30 nm の空間分解能で可視化することに成功した(文献、)。さらに、分解能を 6 nm まで高めて、回折強度から暗視野像を再構成すると、明暗の縞模様が観測された。この縞の幅は SAXS により求めた平均的なラメラ厚(約 20 nm)と概ね一致することから、電子染色など試料の前処理を行わずに積層ラメラ構造を可視化することに成功した(文献)。

次に、iPS の球晶について、4D-STEM 法により得られた回折図形群の解析を行なった。代表的な電子回折図形(例を図 2 に示す)の指数付けにより、代表的な走査点におけるラメラ晶の結晶方位を把握した。この代表的な結晶方位を参考にして、再構成に用いる逆空間領域を変化させることで、種々の暗視野像を作成した。その結果、特定の配向のラメラ晶を選択的に可視化することに成功した。得られたラメラ晶の配向のナノスケール空間分布に基づいて、高分子球晶の成長機構を考察した。その結果、球晶中のラメラ晶の成長機構について新たな知見が得られた。具体的には、元々のラメラ晶と結晶方位に明確な相関の無いラメラ晶が新たに高次核生成し得ること(非結晶学的な分岐)、結晶方位の似通ったラメラ晶からなる領域(疑似的な結晶粒)がマイクロメートルスケールで形成されること、などが実験的に示された。

以上のように、4D-STEM 法では回折図形に基づき再構成した暗視野像(結晶の形態の情報)と個々の回折図形(分子鎖の配向の情報)の両者を効果的に組み合わせることが可能であり、ナノスケールの局所構造の詳細な実験的知見(例: ラメラ晶と内部の分子鎖の配向の関係)を直接的に得ることができる。今後、シミュレーション研究と比較検討するなどして、ナノスケールで計測と計算とを融合させることで、ラメラ晶の分岐やねじれのメカニズムといった、高分子結晶の成長機構を理解する上で不可欠な未解決問題の解明が期待される。また、ミクロな構造とマクロな物性の関係の解明により、結晶性高分子を構成要素とする広範な材料の物性・機能の開拓も期待される。さらに、計測と解析の飛躍的な高速化が求められるが、ラメラ晶と分子鎖の配向のナノスケール空間分布の時間発展、すなわち時空間分布の解明により、高分子の結晶化機構の理解が深化することも期待される。

< 引用文献 >

- Ophus C., Four-Dimensional Scanning Transmission Electron Microscopy (4D-STEM): From Scanning Nanodiffraction to Ptychography and Beyond, *Microsc. Microanal.*, vol. 25, 2019, 563-582.
- Kajioka H., Hikosaka M., Taguchi K., Toda A., Branching and Re-Orientation of Lamellar Crystals in Non-Banded Poly(Butene-1) Spherulites, *Polymer*, vol. 49, 2008, 1685-1692.
- Kumar S., Adams W. W., Electron Beam Damage in High Temperature Polymers, *Polymer*, vol. 31, 1990, 15-19.
- Kanomi S., Marubayashi H., Miyata T., Tsuda K., Jinnai H., Nanodiffraction Imaging of Polymer Crystals, *Macromolecules*, vol. 54, 2021, 6028-6037.
- 狩野見秀輔, 丸林弘典, 陣内浩司, ナノ回折イメージングによる高分子結晶の詳細構造解析、顕微鏡、56 巻、2021、87-90.
- Kanomi S., Marubayashi H., Miyata T., Jinnai H., submitted.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kanomi Shusuke, Marubayashi Hironori, Miyata Tomohiro, Tsuda Kenji, Jinnai Hiroshi	4. 巻 54
2. 論文標題 Nanodiffraction Imaging of Polymer Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6028 ~ 6037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c00683	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 狩野見 秀輔、丸林 弘典、陣内 浩司	4. 巻 56
2. 論文標題 ナノ回折イメージングによる高分子結晶の詳細構造解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 顕微鏡	6. 最初と最後の頁 87 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11410/kenbikyo.56.2_87	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 狩野見秀輔, 丸林弘典, 宮田智衆, 陣内浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングに向けた結晶性高分子の電子線ダメージの評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第76回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 狩野見秀輔, 丸林弘典, 宮田智衆, 陣内浩司
2. 発表標題 電子顕微鏡を用いた結晶性高分子のナノ回折イメージング
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸林弘典, 狩野見秀輔, 宮田智衆, 陣内浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる高分子の結晶高次構造のナノマッピング
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸林弘典, 佐藤洋哉, 狩野見秀輔, 宮田智衆, 陣内浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによるイソタクチックポリスチレン結晶のナノ空間分布の解明
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによるポリエチレンの局所構造解析
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる結晶性高分子の局所構造解析と電子線ダメージの評価
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸林 弘典, 佐藤 洋哉, 狩野見 秀輔, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる高分子球晶中のラメラ晶のナノ空間分布の解明
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丸林 弘典, 狩野見 秀輔, 東 宏一, 佐藤 洋哉, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる高分子球晶の局所構造解析
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusuke Kanomi, Hironori Marubayashi, Tomohiro Miyata, Kenji Tsuda, Hiroshi Jinnai
2. 発表標題 Nano-diffraction Imaging of Polymer Crystals
3. 学会等名 The 5th Symposium for The Core Research Cluster for Materials Science and Spintronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる結晶性高分子の積層ラメラ構造の解析
3. 学会等名 2021高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 狩野見秀輔, 丸林弘典, 宮田智衆, 陣内浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる結晶性高分子の階層構造マッピング
3. 学会等名 2021年 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 結晶性高分子の階層構造のナノ回折イメージング
3. 学会等名 第21回東北大学多元物質科学研究所研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shusuke Kanomi, Hironori Marubayashi, Tomohiro Miyata, Hiroshi Jinnai
2. 発表標題 Nanoscale Orientation and Relative Crystallinity Mapping of Polyethylene by Nano-Diffraction Imaging
3. 学会等名 PACIFICHEM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hironori Marubayashi, Yuji Hamada, Ryo Mizukami, Shuichi Nojima
2. 発表標題 Structure and properties of crystalline substituted poly(lactic acid)s
3. 学会等名 PACIFICHEM 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる結晶性高分子のラメラ晶の構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東 宏一, 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる高分子球晶中のラメラ晶の局所構造と成長様式の解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第78回学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸林 弘典, 東 宏一, 狩野見 秀輔, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる高分子球晶の局所構造と成長機構の解析
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸林 弘典
2. 発表標題 結晶性高分子のナノスケール構造解析
3. 学会等名 第49回東北地区若手研究会夏季ゼミナール (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 東 宏一, 狩野見 秀輔, 丸林 弘典, 宮田 智衆, 陣内 浩司
2. 発表標題 ナノ回折イメージングによる高分子球晶の局所構造の解析と成長モデルの提案
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸林 弘典
2. 発表標題 Advanced Electron Microscopy Analysis of Semicrystalline Polymers
3. 学会等名 化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 丸林 弘典
2. 発表標題 高分子結晶の集合組織のナノスケール構造解析
3. 学会等名 2022年度 高分子学会東北支部 支部研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

陣内研究室 Research 4. 高分子結晶のナノ構造マッピング http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/jinnai/research/ 高分子材料の結晶配向をナノスケールで可視化 http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/news_press/20210624/ 高分子材料の結晶配向をナノスケールで可視化 https://www.tohoku.ac.jp/japanese/newimg/pressimg/tohokuuniv_press20210621_01web_crystal.pdf
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮田 智衆 (MIYATA Tomohiro) (10838949)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	
研究分担者	陣内 浩司 (JINNAI Hiroshi) (20303935)	東北大学・多元物質科学研究所・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関