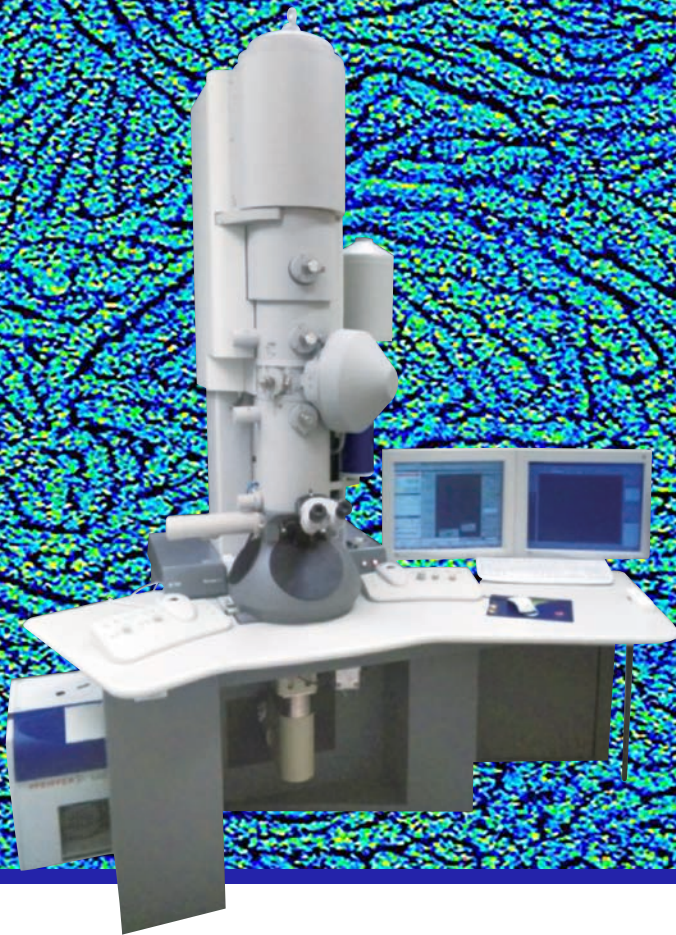


クライオ技法電子顕微鏡を駆使した 材料開発用のナノ構造評価技術



100 nm

背景:プラスチック製品表面のナノ構造

クライオ技法電子顕微鏡を駆使して 材料開発に必要なナノ構造評価をする。

これまで観察できなかった

液中素材や軟素材

高分子材料の表面品質

など

その微細構造 (数マイクロメートルからナノメートルまで) を
この目で確認!

身の回りにある**液中素材・軟素材**



見たかったもの

品質・機能の
改善や設計に有効!

素材開発のための
重要な評価技術

材料開発を **促進** します。

産総研で培った精緻な評価技術で
貴社も一度微細を見極めませんか?

私たちと一緒に、

産総研の
共同研究

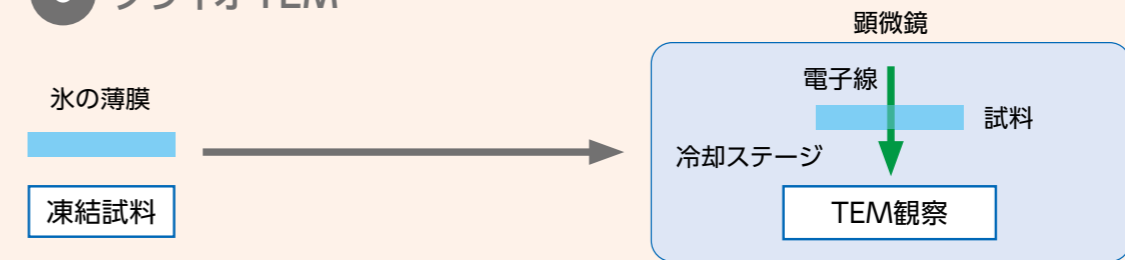
産総研の
技術コンサル
ティング

クライオ技法の 電子顕微鏡観察について

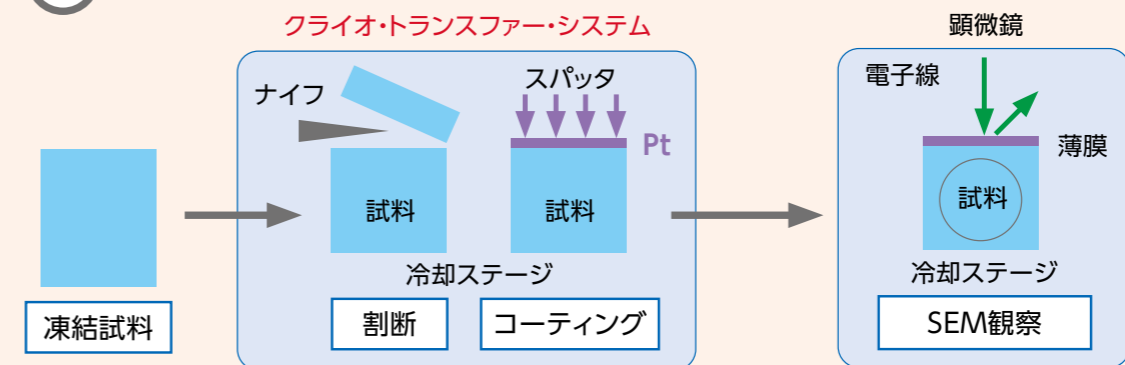
液中・含液素材や“柔らかい”素材は、電子顕微鏡で観察しようとしても、乾燥・真空環境や電子線照射などで試料が損傷するため、固体素材に比べると格段に困難な観察対象です。そこで生物系の電子顕微鏡観察では、この問題を解決するべく「クライオ技法」が発展してきました。「クライオ技法」とは、冷却・凍結を利用して試料調製する技術、あるいは観察を行う技術の総称で、クライオTEM法やクライオSEM法では、凍結させた試料を冷却ステージのある顕微鏡に導入し、低温下で観察します。一方、フリーズ・レプリカ法のように、凍結試料を低温下で観察用に加工してから、常温で観察する技術もあります。



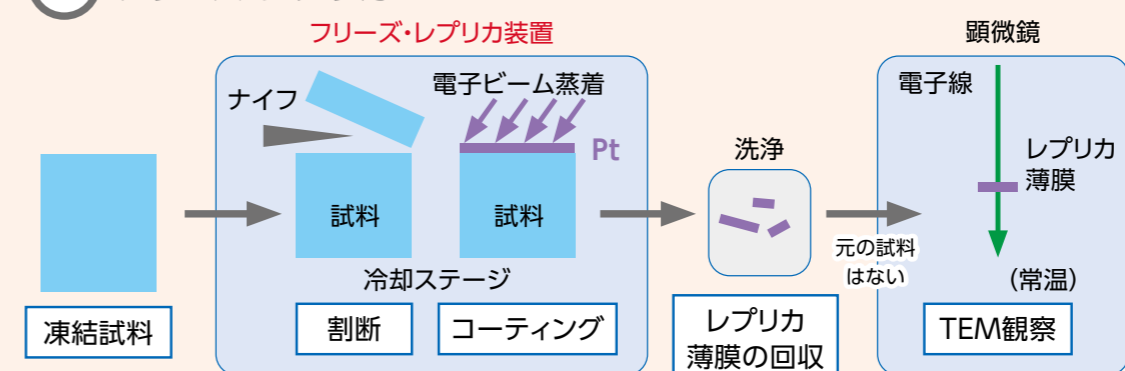
① クライオTEM



① クライオSEM



② フリーズ・レプリカTEM



クライオ技法の工程比較

いずれも、凍結試料を作製して観察。クライオTEMは、凍結試料を鏡体中で冷却して観察。①クライオSEMは、凍結試料に切断とコーティングをし、試料を鏡体中で冷却して観察。②フリーズ・レプリカTEMは、凍結試料に切断とコーティングをし、試料を除去してレプリカ膜のみを常温で観察。

クライオSEM法、フリーズ・レプリカTEM法と表面レプリカ法

電子顕微鏡にはいろいろな水準の拡大能力(倍率レベル)や機能があり、使用する目的と装置・解析能力とをマッチングさせておくことが大切です。材料開発を目的とする場合は、数百 μm から数 nm に至るサイズ領域を把握する、マイクロメカニズム、ナノメカニズムの視点が重要になります。この冊子では、数百 μm から数 nm の構造をカバーすることのできるクライオ技法として、クライオSEM法とフリーズ・レプリカTEM法の評価例を紹介します。さらに、レプリカ法を常温の固体材料に応用させた、表面レプリカ法の新たな展開についても紹介します。

産総研は、「社会課題解決に必要なものづくり」に役立てられるように、「クライオ技法」の技術向上と共に、技術の普及にも力を入れています。

1 クライオSEM法

百ナノメートルから数百マイクロメートル程度までの構造体の観察に適しており、例えば、エマルジョンの観察や水中に分散化したナノファイバーのネットワークの様子を把握する目的に利用ができます。

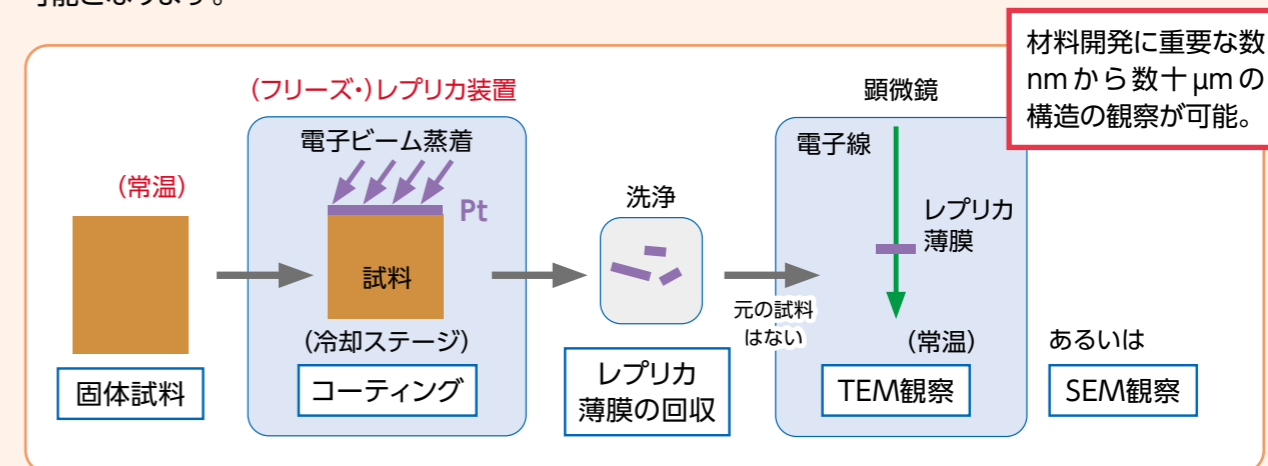
2 フリーズ・レプリカTEM法

数ナノメートルから数マイクロメートル程度までの構造体の観察に適しており、例えば、界面活性剤の分子集合体(ミセル)の形状観察や水中のナノファイバーの繊維径を評価することができます。

3 表面レプリカ法

フリーズ・レプリカ法をこれまでのように凍結試料に用いるのではなく、常温で固体の材料の評価目的に応用したのが、表面レプリカ法です。この手法により、軟材料の表面のわずかな凹凸(数ナノメートル程度)を画像化することが可能になり、例えば、電気自動車(EV)など省エネに必須な軽量複合材料の接着構造の解析に使うことができます。

また、環境プラスチック分野でもPETボトルなど高分子材料の生分解について、鮮明な構造観察が可能となります。



表面レプリカ法の工程

常温試料にコーティングをし、試料を除去してレプリカ膜のみを常温で観察。

評価例の見どころ

次のページからは、評価例をご紹介します。(5ページから22ページまで)

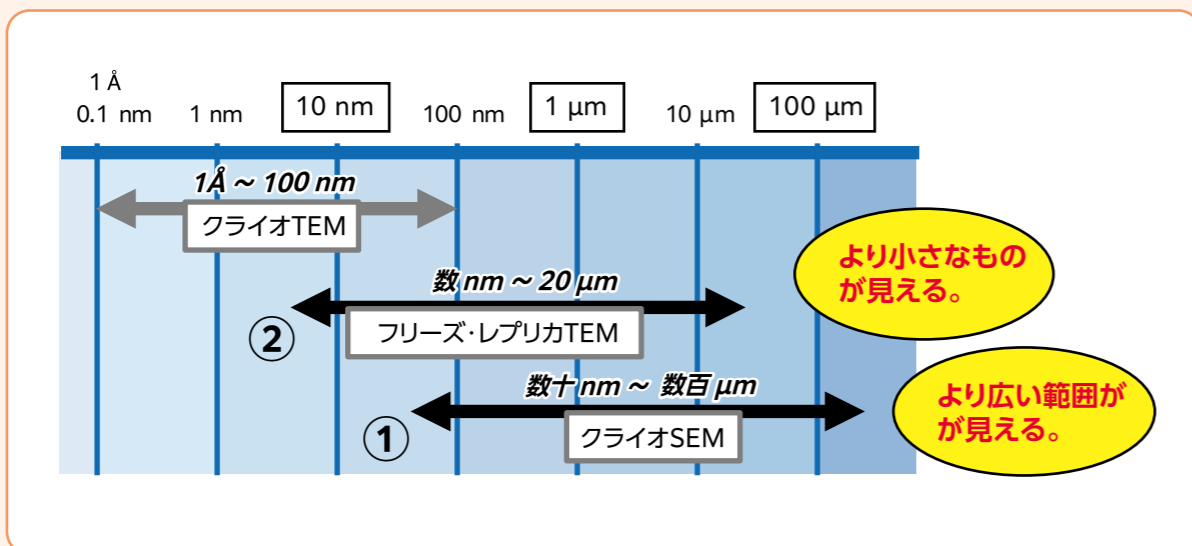
◎ ナノメートル・スケールの分解能。

一見したところ、どの画像も同じように感じられがちですが、



大きさに100倍の違い! ということもあります。

材料を見る解像度がアップ。



クライオ技法で観察が可能なサイズ領域

①クライオSEMおよび②フリーズ・レプリカTEMにより、材料開発研究に重要な数 nm から数十 μm の構造の観察が可能となる。

ナノ粒子と微細気泡の分散液 マイクロプラスチックの可視化解析も可能

液中素材

フリーズ・レプリカTEM

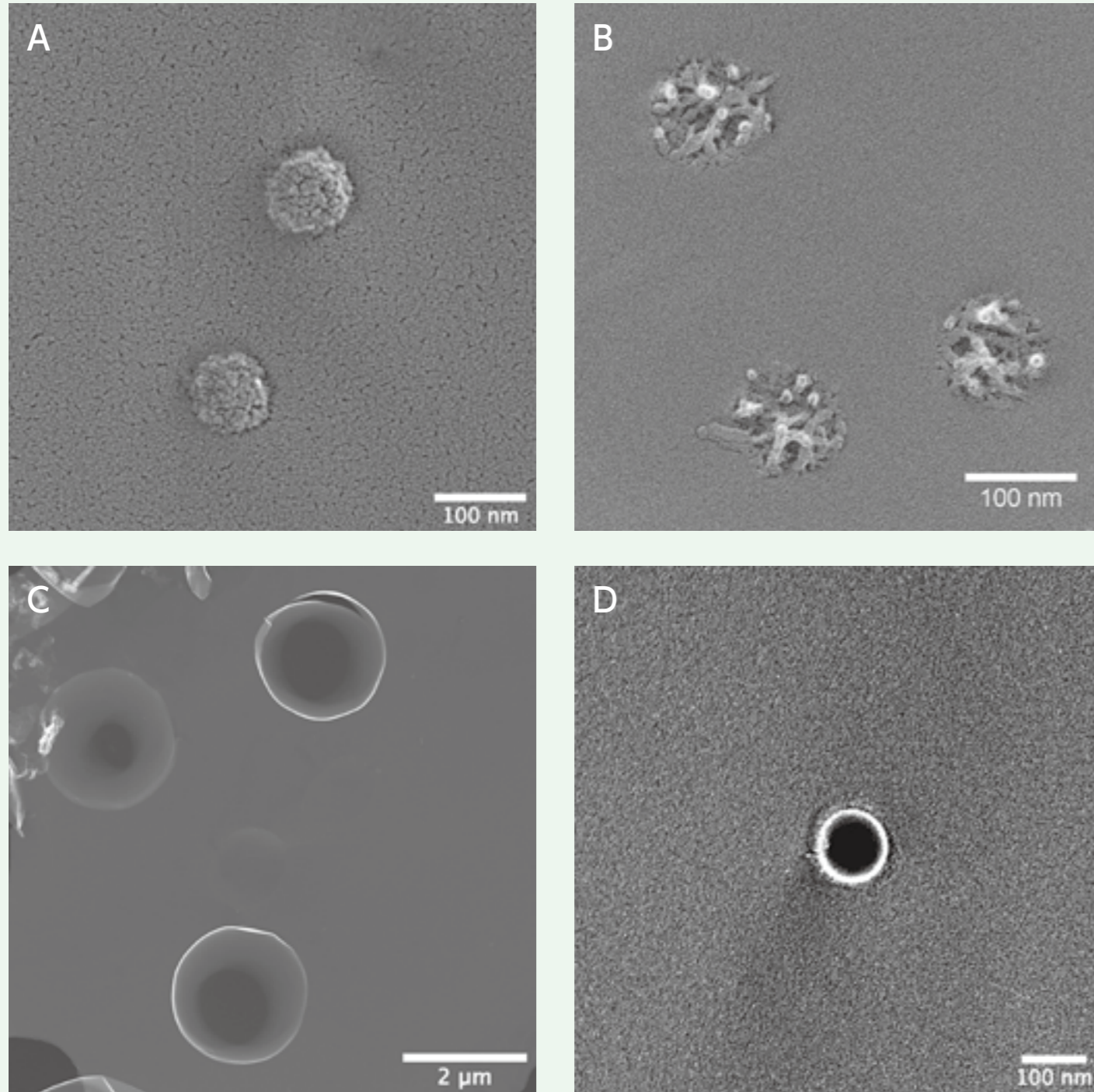


図1. ナノ粒子と微細気泡をフリーズ・レプリカTEMで観察した画像例。
A) 標準粒子(シリカ・ナノ粒子、粒径100 nm)の分散液の画像。B) 標準ナノ粒子(ポリスチレンラテックス粒子、粒径120 nm)の分散液の画像。C) マイクロ・バブル(超音波診断用造影剤、注射用ペルフルブタン)の画像。D) ウルトラファイン・バブル(IDECC株式会社提供、超高濃度試料)の画像。

水中に浮遊のナノ粒子、マイクロ・バブル、ウルトラファイン・バブルを可視化。 マイクロプラスチックの分析によって環境問題の解決を

ナノ粒子の分散状態を、フリーズ・レプリカTEMで観察ができます。図1 Aと図1 Bは標準ナノ粒子のシリカ・ナノ粒子(直径100 nm)とポリスチレン・ラテックス(PSL)のナノ粒子(直径120 nm)の観察例です。100 nm程度の微粒子が、周囲の水領域の凍結断面上に単分散している様子が、確認できました。

シリカ・ナノ粒子は割断されずに球状を保っており、水領域の断面上で凸の構造体として観察されました(図1 A、および図2 A)。粒子の凸面はザラザラとしており、シリカからなる多孔質の様子がわかりました。

PSL粒子の場合は、割断によって粒子内部が露出され、樹脂の微繊維(ナノメートル・サイズ)が固まって粒子ができていた様子がわかりました(図1 B、および図2 B)。

図1 Bの画像は、5 mm以下といわれるマイクロプラスチックが、さらに約4万分の1の120 nmまで細分化しても観察できることを示しており、環境問題解決に役立つ可視化評価の技術として期待されます。

フリーズ・レプリカTEMでは、微細気泡(ファインバブル、直径100 μm未満)も観察できます。マイクロ・バブル(1~100 μm)、およびウルトラファイン・バブル(1 μm未満)の観察例として示した図1 Cおよび図1 Dは、いずれも水中に分散状態の微細気泡を急速凍結で固定化してレプリカ法でTEM観察したものです。

微細気泡は、周囲の水領域の凍結断面上に、マイクロ・メートル・サイズ、あるいはナノ・メートル・サイズの凹みとして確認ができます(図1 C、Dおよび図2 C、D)。

文献) "Ultrafine Bubbles" eds: Terasaka, K. et al. Jenny Stanford Publishing. Sep. 2021. ISBN: 9789814877596

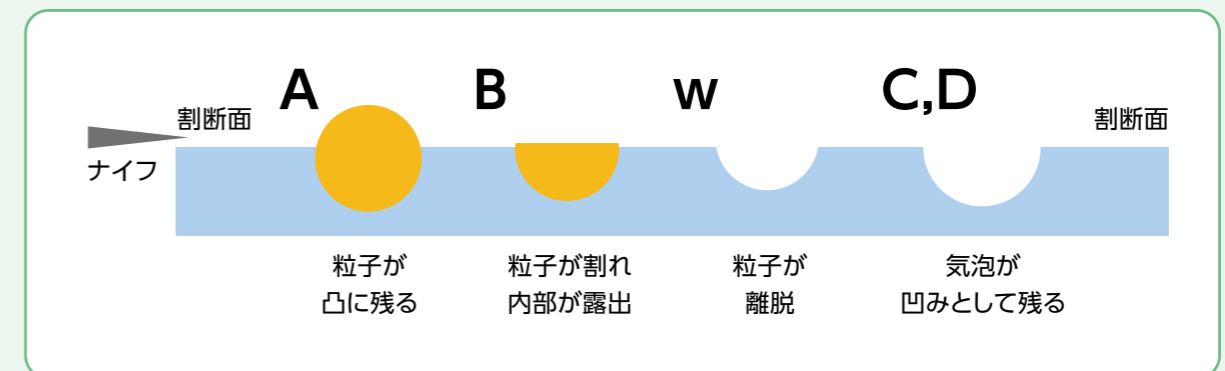


図2. ナノ粒子と微細気泡の分散液が凍結割断された様子の模式図。
A) 粒子が割断されず、水領域の断面上に凸に残るケース。B) 粒子が水領域と一緒に割断され、粒子の内部が露出するケース。W) 粒子が割断の際に離脱し、水領域の断面上に凹みが残るケース。C、D) 気泡が割断されて、水領域の断面上に凹みとして残るケース。

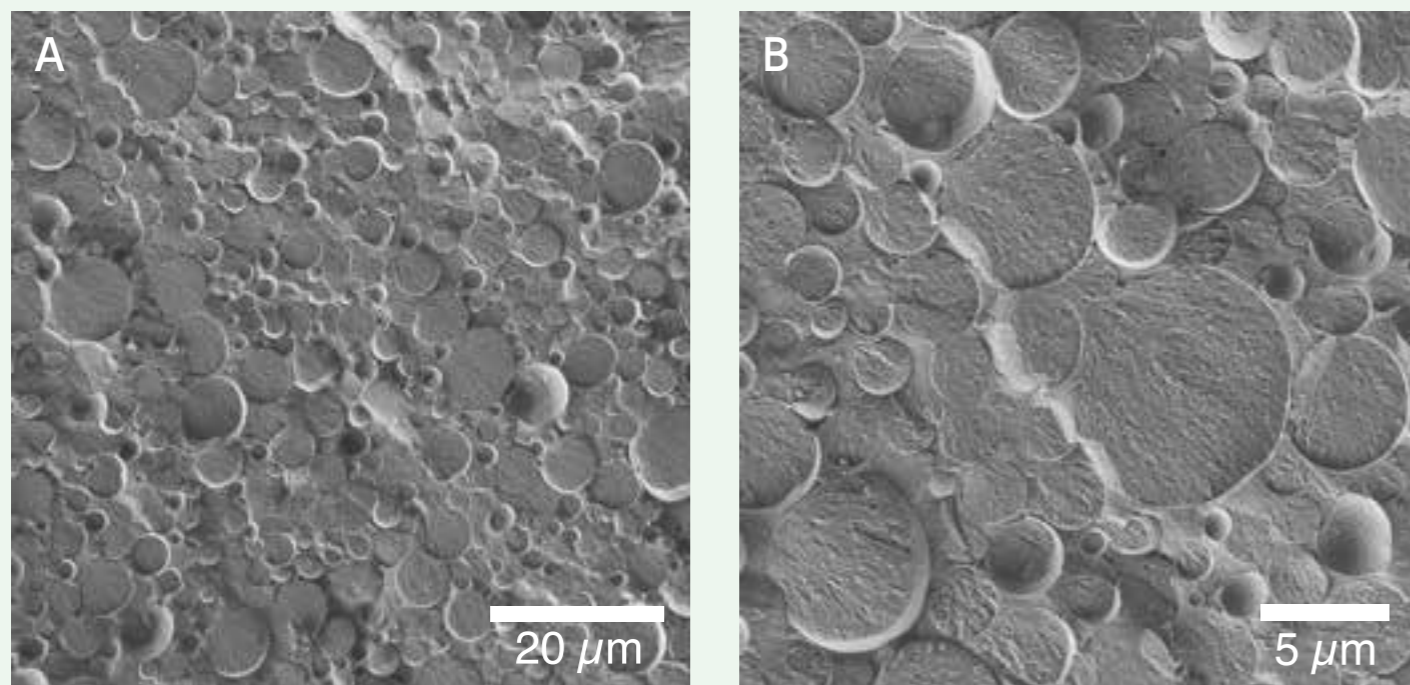
食品の微細構造解析

マヨネーズ中のエマルジョンと、ラメラ、ナノ微粒子が見える

含液素材

クライオ SEM / フリーズ・レプリカ TEM

クライオ SEM 法



フリーズ・レプリカ法

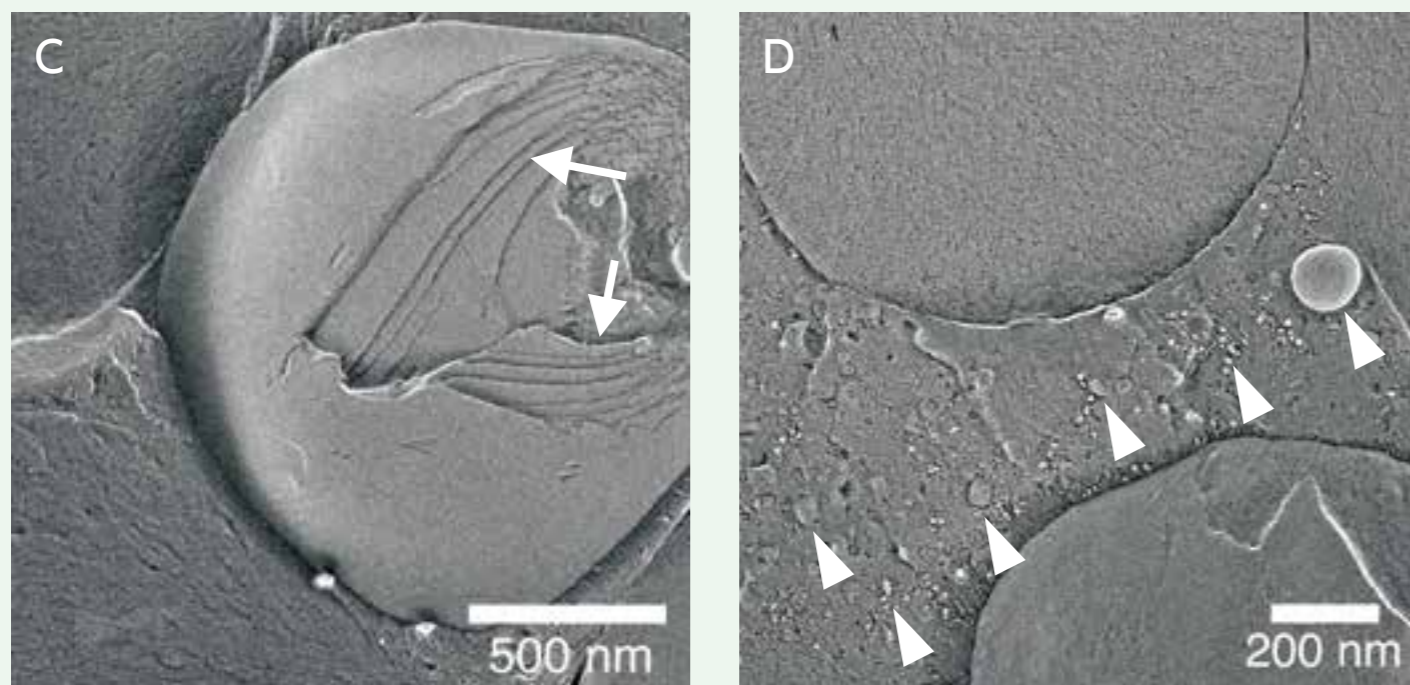


図3. 市販のマヨネーズをクライオSEM、およびフリーズ・レプリカTEMで観察した画像例。

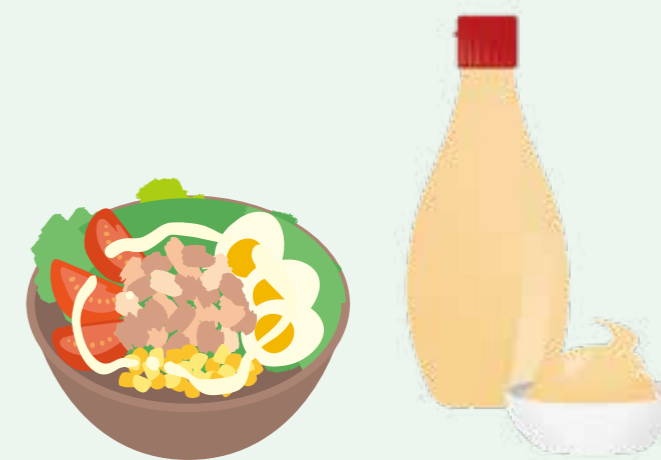
A, B) マヨネーズのクライオSEM画像。マイクロメートル・サイズの球状をしたエマルジョンが多数観察される。C, D) マヨネーズのフリーズ・レプリカTEM画像。エマルジョンの一部にラメラ構造が観察され(Cの矢印)、また、エマルジョンの周辺にはナノメートル・スケールの微粒子(Dの矢頭)が観察される。

クライオSEMで、食品中のエマルジョンが見える。フリーズ・レプリカTEM法では、エマルジョンのラメラ構造やナノ・サイズの微粒子が見える。食品の品質や味覚のメカニズムを解明。

油分や水分の多い食品も、クライオ技法を用いて電子顕微鏡の観察をすることができます。左ページに示した画像は、市販のマヨネーズの観察例です。図3 Aと図3 Bは、クライオSEMによる観察例です。多数の球状のエマルジョンが詰まっている様子が見られました。ほとんどのエマルジョンの直径は、マイクロメートル・サイズであることがわかりました。

図3 Cと図3 Dは、フリーズ・レプリカTEMによる観察例です。エマルジョン像をさらに拡大することが可能で、ラメラ構造を持つものが含まれることもわかりました(図3 C)。エマルジョンの間隙の空間は、これまで顧みられなかったかもしれませんが、フリーズ・レプリカTEMの画像では、ナノメートル・スケールの微粒子が多数存在している様子が見られます(図3 D)。これらは、水溶性のタンパク質成分などが可視化されたものと考えられます。

食品の品質や味覚を、食品成分のマイクロ・メートルやナノメートルの構造と、関連付けしてメカニズムを考えることにより、新規製品の開発を促進できるかもしれません。



エマルジョン化粧品料の微細構造解析 ラメラ構造を安定化させる処方技術の開発

含液素材

フリーズ・レプリカ法

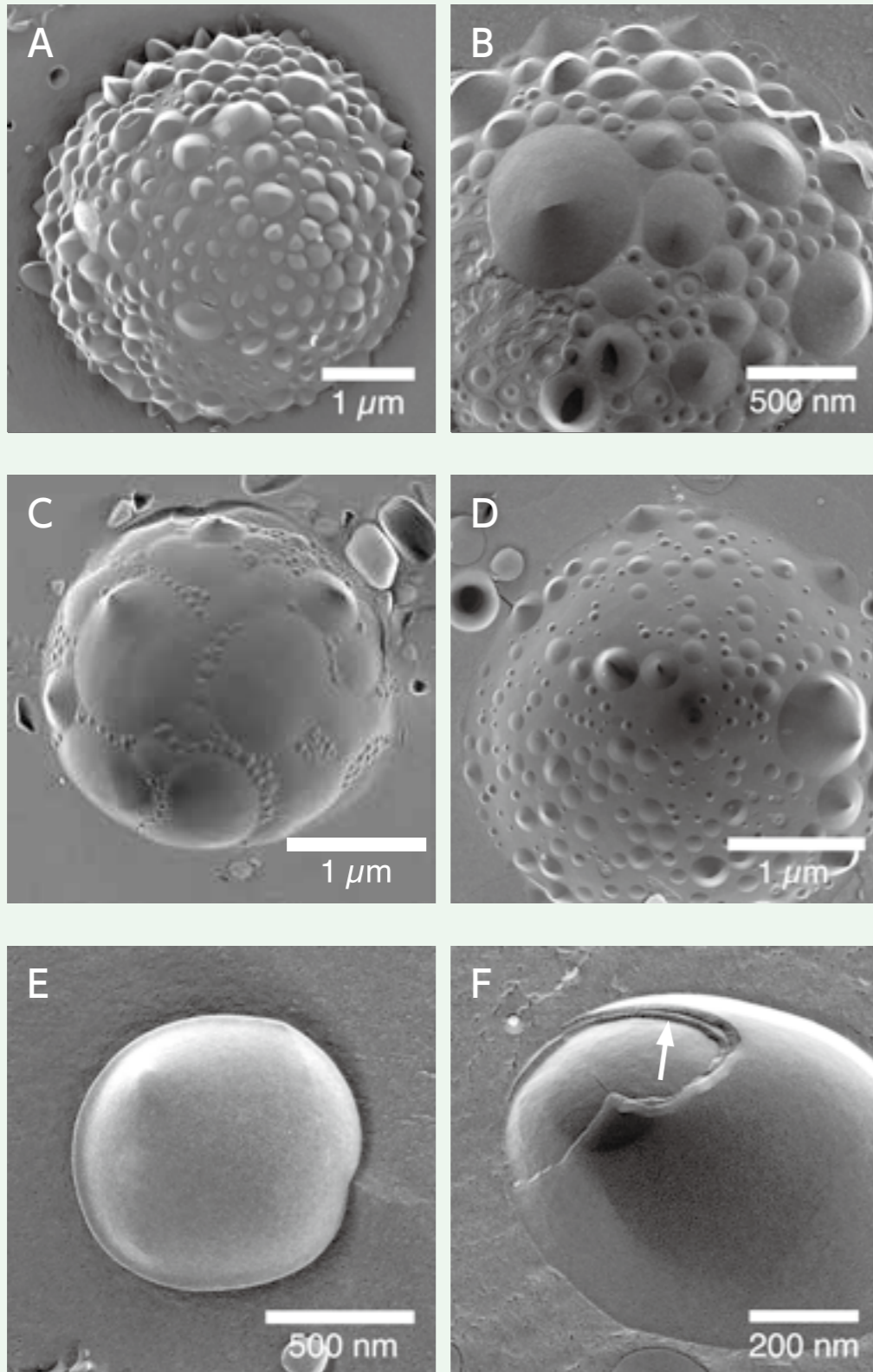


図4. 化粧品素材に加水分解セリシンを添加した場合のエマルジョンの形状変化を、フリーズ・レプリカTEMで観察した画像例。
A, B) 化粧品素材の油状混合物(ステロール脂肪酸エステルとレシチン)のエマルジョンの画像。表面に多数の突起が観察された。
C, D) 混合物に加水分解セリシン(ピュアセリシン™)を添加した際(企業が開発した配合の1/2量)の画像。突起の緩和が見られた。
E, F) 加水分解セリシンを添加した際(企業が開発した配合量)のエマルジョンの画像。表面の突起が消失するとともに(E)、ラメラ構造の形成が確認された(F、矢印)。

素材の化粧品への効果を、微細構造の違いから解明。
配合ごとに変化するエマルジョンをコントロールして製品化。

セリシンは絹糸のフィブロイン繊維を覆って保護・強化を行なっているタンパク質であり、機能性素材としての用途が期待されています。セーレン株式会社では、同社が開発した加水分解セリシン(試薬名:ピュアセリシン™)の応用技術開発に取り組み、その結果、加水分解セリシンがラメラ液晶エマルジョンを形成する可能性を見出しました。

加水分解セリシンがエマルジョンの構造に与える効果を、ナノレベルで明らかにすることを目的にして、同社と産業技術総合研究所が連携して、フリーズ・レプリカTEMを用いた微細構造解析による評価を行ないました(一部は、ふくい産業支援センターの「産総研シーズ活用可能性試験調査研究支援事業」に基づく)。

加水分解セリシン無配合の油状混合物(レシチンとステロール脂肪酸エステル)におけるエマルジョンでは、表面に多数の突起が観察されました(図4 A, B)。このように際立った形状を持つエマルジョンは、少なくとも化粧品分野では、これまでまったく知られていなかったものと思われます。この油状混合物に、セーレン株式会社が開発した配合の1/2量の加水分解セリシンを添加すると、突起が緩和された様子が観察されました(図4 C, D)。さらに、開発の配合量の加水分解セリシンを添加すると、突起のない滑らかな形状のエマルジョンが観察されました(図4 E)。エマルジョンが切断された部分の様子から、表層の近傍に複数の層が重なったラメラ構造が形成されていることが分かりました(図4 F、矢印)。これら観察の比較によって、加水分解セリシンにはエマルジョンに対してラメラ構造を安定化させる、顕著な効果があることが明らかになりました。

本評価試験で得た知見も考慮に加え、セーレン株式会社では天然成分の加水分解セリシンによってラメラ形成を促す新成分を完成し、これを配合した化粧品を製品化、市販しています。

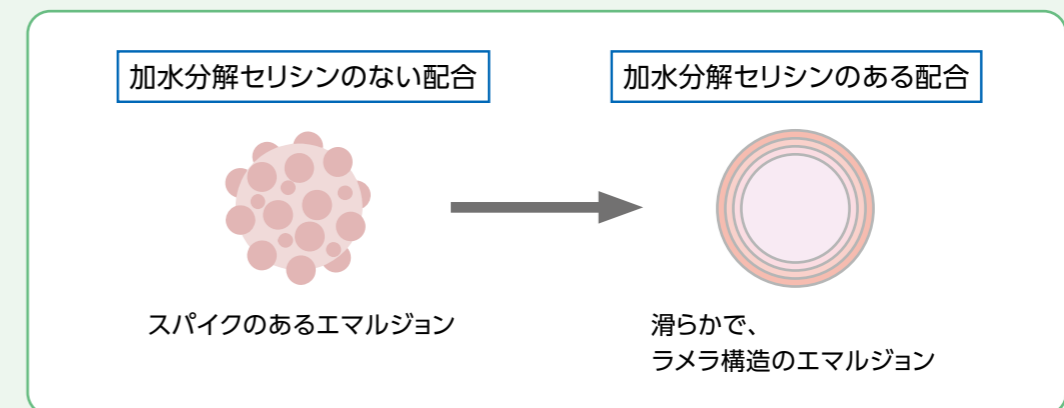


図5. 加水分解セリシンの添加がない場合(左)とある場合(右)のエマルジョンの模式図。

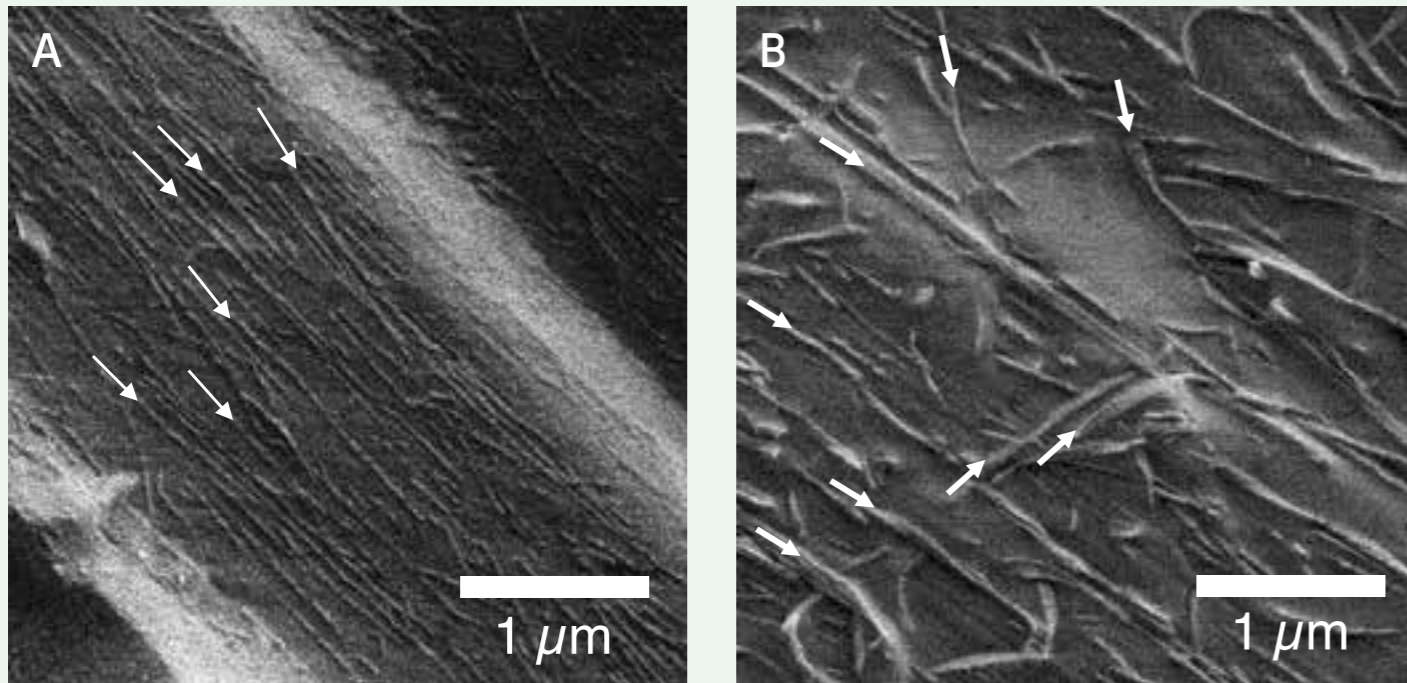
繊維状分子集合体の微細構造解析

アミドアミンオキシド (AAO) 型界面活性剤のミセル構造

含液素材

クライオ SEM / フリーズ・レプリカ TEM

クライオ SEM 法



フリーズ・レプリカ法

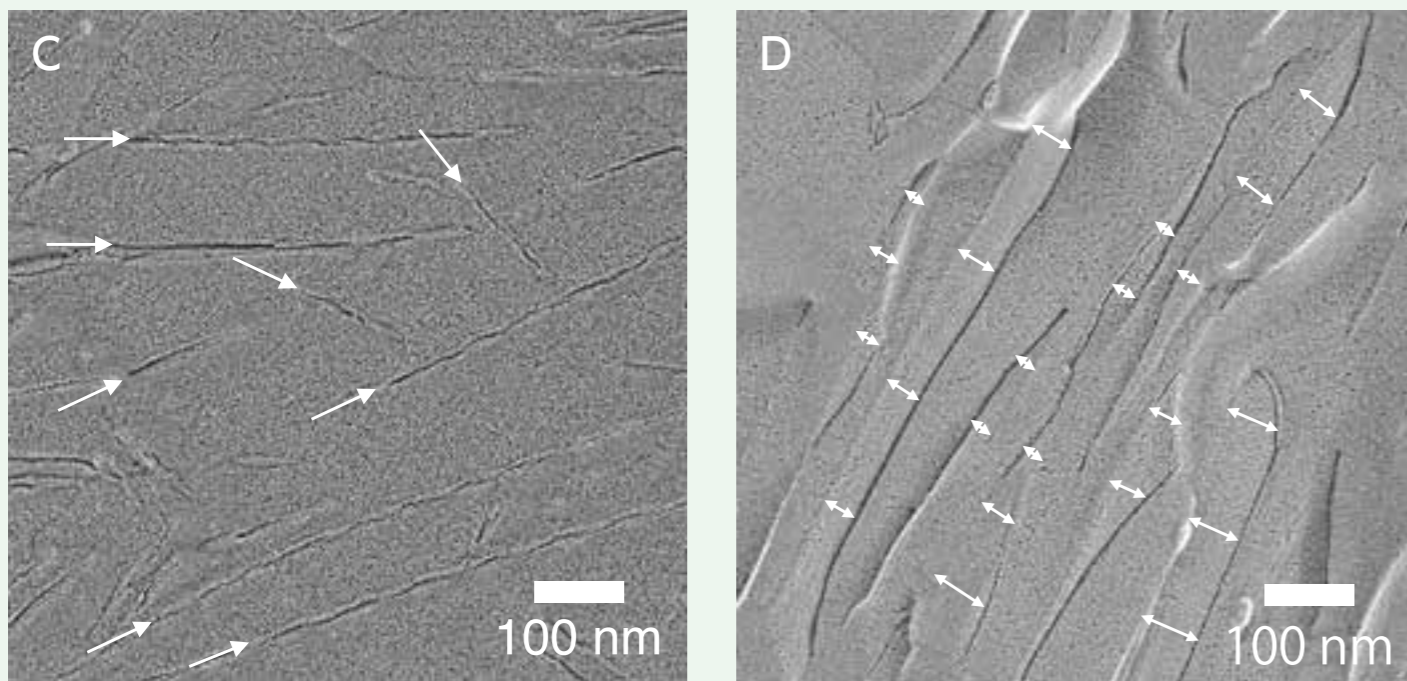


図6. AAO型界面活性剤の分散液をクライオSEM、およびフリーズ・レプリカTEMで観察した画像例。

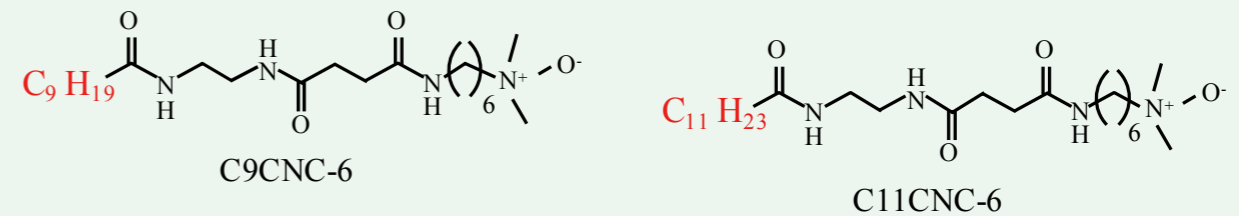
A) 界面活性剤C9CNC-6の分散液をクライオSEMで観察した画像。B) 界面活性剤C11CNC-6の分散液をクライオSEMで観察した画像。C) C9CNC-6分散液をフリーズ・レプリカTEMで観察した画像。D) C9CNC-6分散液をフリーズ・レプリカTEMで観察した画像。

ミセル構造に多形態があることが判明。

界面活性剤、両親媒性化合物の新機能開発を加速。

界面活性剤の分子構造を改変すると、疎水性相互作用や水素結合などの分子間相互作用が変化して、会合体形成に効果が及びます。その結果は、界面活性剤溶液の性質の改良に繋がります。大阪産業技術研究所の懸橋理枝、東海直治両博士は、アミドアミンオキシド (AAO) 型界面活性剤の分子構造を系統的に設計し、ゲル化や増粘挙動の制御を研究しています。開発されたC9CNC-6とC11CNC-6という2種類のAAOは類縁の分子構造ですが、クライオTEMで水溶液を調べた結果では、C9CNC-6はファイバー状、C11CNC-6はリボン状の会合体が形成されると報告しています。

文献) Kakahashi, R. et al. Effects of the spacer length on the aggregate formation and the gelation of alkylamide amine oxides. Colloid Polym. Sci., 2015, 293, 3157-3165.



クライオSEMとフリーズ・レプリカTEMを用いることによって、これらAAO型界面活性剤についても、鮮明な画像を得ることができました(図6)。クライオSEMでは(図6 A, B)、C9CNC-6とC11CNC-6のどちらにも繊維状の構造が確認されました。両者の繊維の形状は異なっており、C9CNC-6の繊維は細く直線的でしたが(図6 A、矢印)、C11CNC-6の繊維はより太く、曲がりや捩れも見られました(図6 B、矢印)。フリーズ・レプリカTEMによるさらに高倍率の観察では(図6 C, D)、C9CNC-6の繊維は径が数nmの直線的なファイバー状(ロッド状)であり(図6 C、矢印)、C11CNC-6の繊維は巾が数十nmのリボン状であることがわかりました(図6 D、矢印)。このような会合体の形状データは、界面活性剤の新機能開発の基盤として、今後ますます重要になると考えられます。

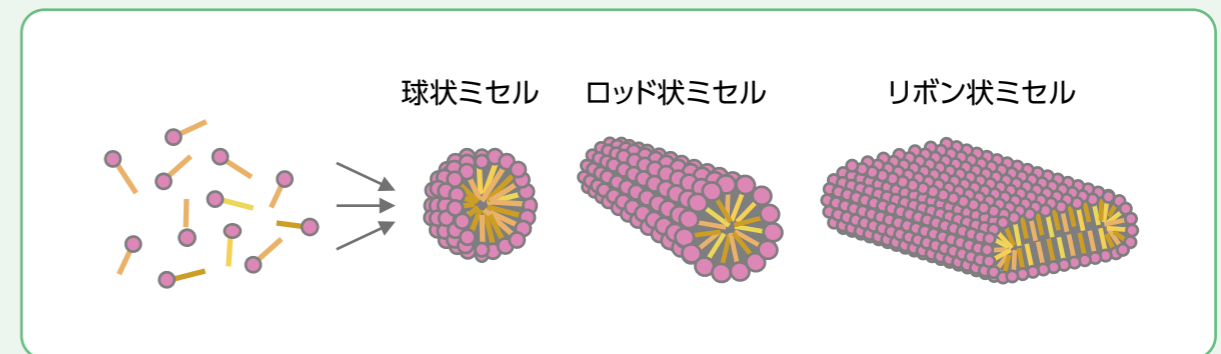


図7. 界面活性剤分子の会合によるミセル構造の模式図。

β-キチン・ナノファイバーのフリーズ・レプリカ 水中でナノファイバーの分散の違いがわかる画像

液中素材

フリーズ・レプリカ法

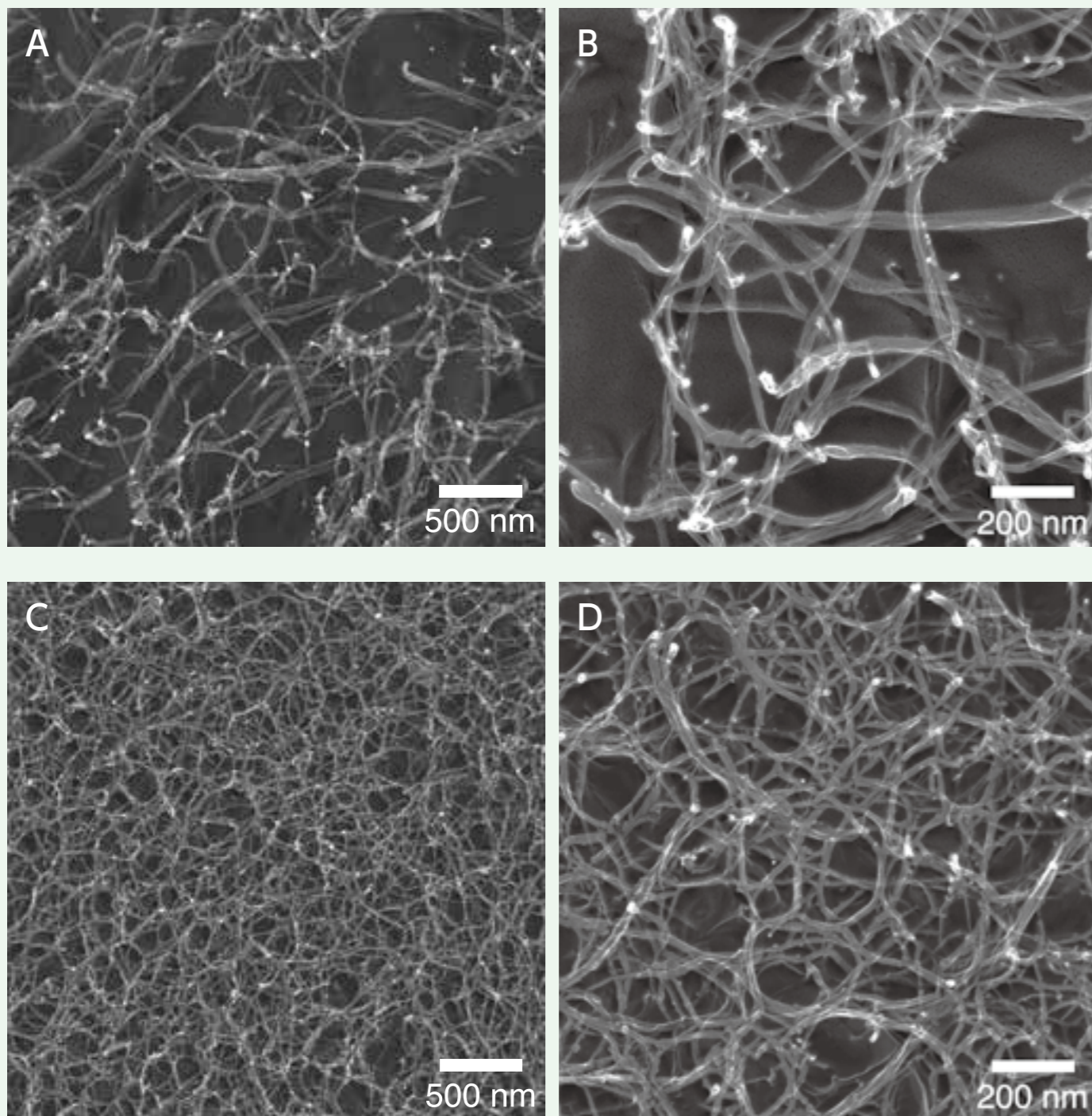


図8. イカの中骨から調製したβ-キチン・ナノファイバーを、フリーズ・レプリカTEMで観察した画像。
三陸産イカ中骨から得られるβ-キチンを、乾式粉碎とウォータージェット処理によってナノ分散化した。A, B) 前処理が酸→アルカリ処理だった場合には、分散化の結果は径が数十nmの解繊度に留まった。C, D) 一方、前処理がアルカリ→酸処理だった場合には、径が数nmにまで分散化され、より高度にネットワーク化された構造が作製された。

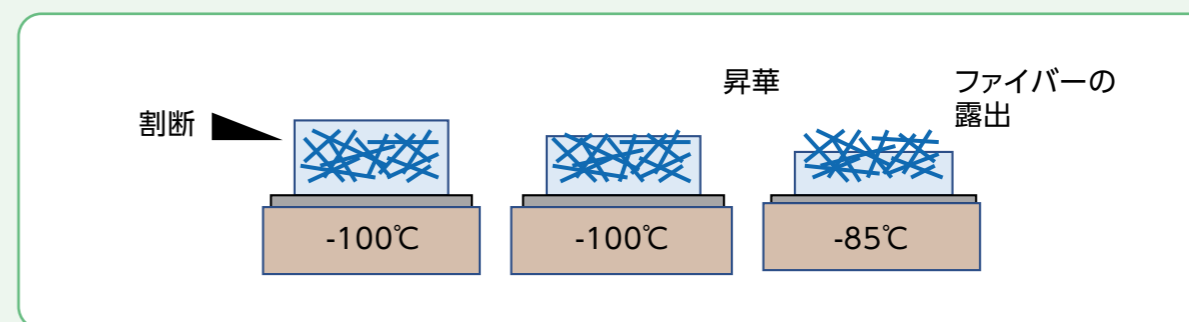
ナノファイバー化した機能性素材の開発に貢献。
ナノファイバーの形成や、ナノファイバーの集合など、
見たことのない反応途中を評価が可能。

イカの中骨は、N-アセチルコリンが多糖化したβ-キチンを多量に含み、機能性素材への可能性を持つバイオマスとして注目されます。一関工専の戸谷一英教授と信州大学の長田光正教授らは、三陸産のイカの中骨からβ-キチンを精製(酸処理で脱灰+アルカリ処理で徐蛋白)した後、乾式粉碎と湿式解繊処理(ウォータージェット処理)によって、β-キチン・ナノファイバーの作製方法を検討しました。前処理の順番が、酸処理→アルカリ処理の場合とアルカリ処理→酸処理の場合では、得られる分散液の物性(透明度、粘性など)が異なることがわかりました。

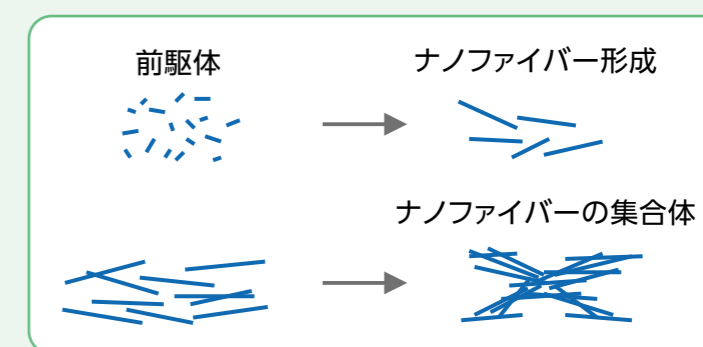
これら2条件の試料液の分散状態を、フリーズ・レプリカTEMで可視化して評価しました。順番が酸処理→アルカリ処理の場合は、β-キチン・ナノファイバーの径が数十nmに留まっている様子が観察されました(図8A, B)。ところが、アルカリ→酸処理の順番では、径が数nmのナノファイバーが作製されており、ゲル化状態の高度なネットワークが確認されました(図8C, D)。効率よくβ-キチン・ナノファイバーを作製する方法が明らかになりました。

文献) Suenaga, S. et al. Effect of purification method of β-chitin from squid pen on the properties of β-chitin nanofibers. Int J Bio Macromol. 2016, 91, 987-993.

ここに紹介したフリーズ・レプリカTEM観察では、凍結切断した試料に対してさらに水分の昇華をさせ、切断面より下に埋まっていたナノファイバーを露出させてから、レプリカ膜の作製をしています(フリーズ・フラクチャー・ディープ・エッチング法)。



ナノファイバーを本方法で可視化することにより、ナノファイバーが形成される反応途中の様子や、ナノファイバーが集合体を形成する様子など、動的な変化の過程を調べることもできます。



リチウム電池用電極(負極)のクライオSEM観察画像 サイクル試験前後のSEM観察でモルロジー変化を把握

液中素材

クライオSEM法

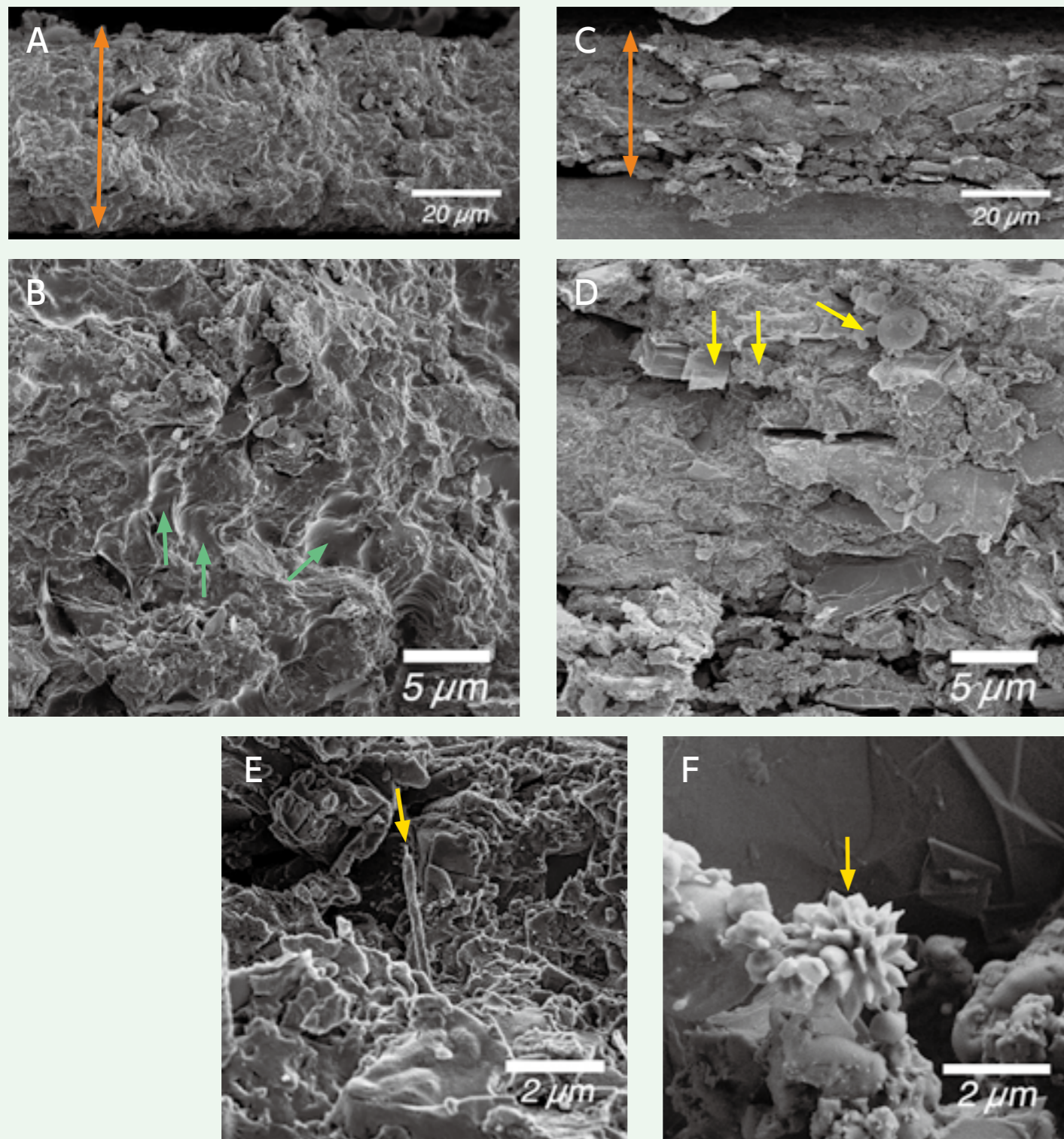


図9. セルに組み込み状態の電極(負極)の形状を、充放電前後で評価した。

A, B) 充放電前の電極のクライオSEM画像の例。C, D) 充放電後(100サイクル)の電極のクライオSEM画像の例。E) 充放電後の電極に見られた初期的なウィスカの構造。F) 充放電後の電極に見られた初期的なデンドライトの構造。

クライオSEM法では試料を凍結状態にして観察し、負極に形成された ウィスカやデンドライトなどの微細構造を画像化が可能。

EV普及や完全自動運転システムの構築に向けて、電池の性能向上は必須の課題です。本観察では、民間企業がリチウムイオン電池用に新規に開発したシリコン系負極材料を評価するために、電池に組み込んだ状態の電極をクライオSEMによって形状観察を行ったものです。

電池セルの内部のサンプル電極(負極、充放電前)は次のように調べました。スラッシュ窒素(窒素の固液二相流体、 -210°C)にセルを浸漬して迅速凍結した後、凍結状態の電極(負極)を取り出し、低温下(-140°C)で切断して白金によるスパッタ・コーティングをしました。クライオSEMにより、負極材料層の破断面の様子を観察ができました(図9 A, B)。倍率を上げた画像では(図9 B)、負極材料層の中の微粒子の様子が観察され、クライオ観察の特性により、微粒子の間に存在する電解液の部分も可視化され、細部まで電解液が浸透していることが確認されました。

同様に、サイクル試験の後の電極についてもクライオSEM観察を行いました(図9 C, D)。電極内に電解液が観察され、細部までの電解液の浸透が維持されていることが確認できました。また、サイクル試験後の観察では、一部に棒状の構造(図9 E)や放射状に枝分かれした構造(図9 F)が確認されました。どちらも充放電前の観察では観察されないため、サイクル試験において発生したものと考えられます。前者は単結晶性のウィスカ(ひげ状結晶)であり、後者は複数方向に結晶成長したデンドライト(樹枝状結晶)と考えられます。撮影された構造はいずれも $2\mu\text{m}$ 程度と微小なサイズの段階であり、電池性能への影響はないと判断されました。これらは空気中では容易に加水分解して観察が困難なため、クライオSEM観察ならではの知見と言えます。



ポリプロピレンの表面処理の効果の評価

表面レプリカ法によるTEM観察でモルロジー変化を把握

軟素材

表面レプリカ法

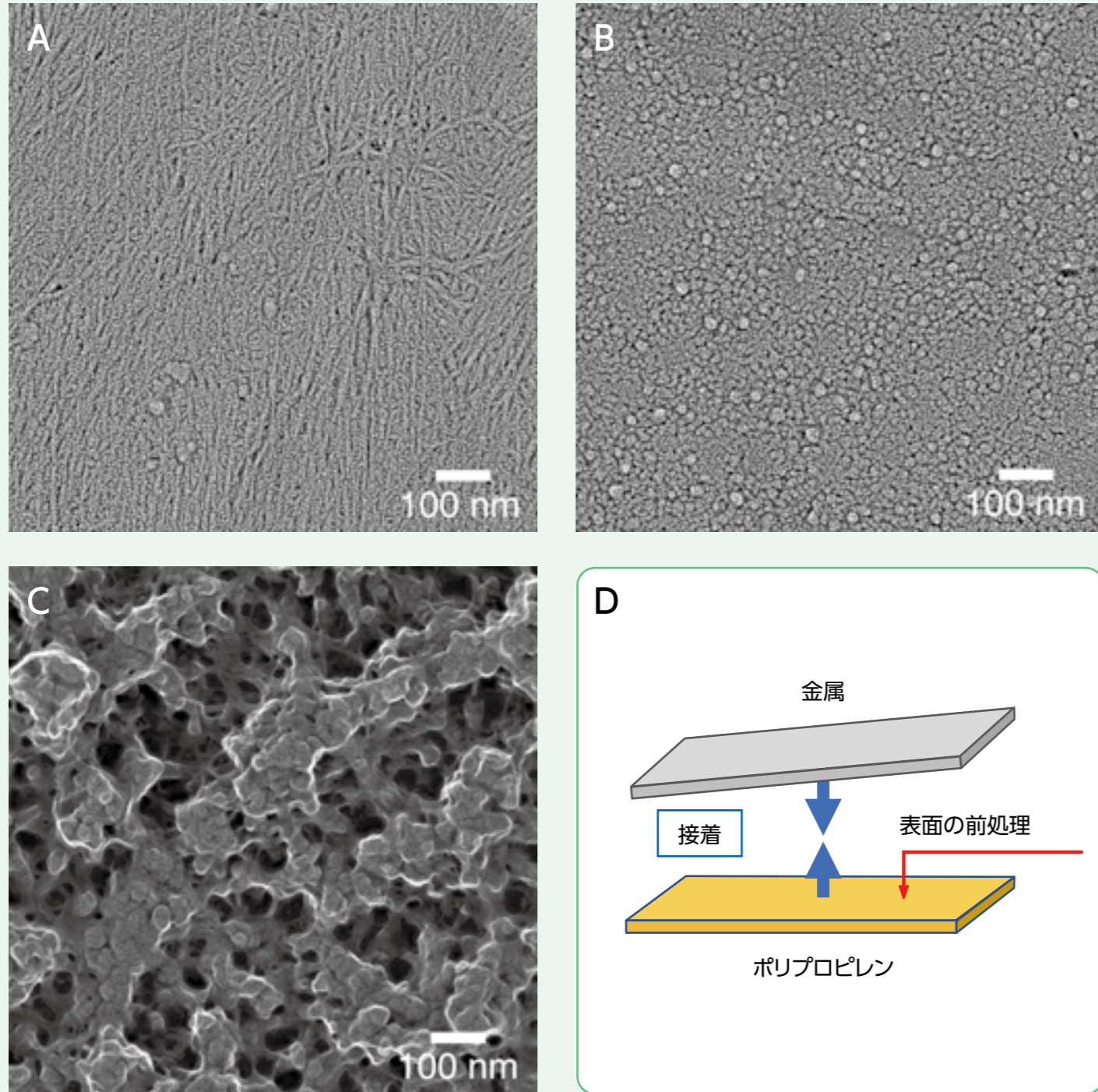


図10. ポリプロピレン(PP)の表面処理に伴う最表面の微細構造の変化を、表面レプリカ法によるTEM観察で画像化した。

A) 未処理のPPの表面レプリカ画像の例。ナノサイズの微繊維(直径10 nm程度)が配列している様子が観察される。B) 火炎処理を施したPP表面の表面レプリカ画像の例。Aのような微繊維の配列は見られない。C) プラズマ処理を施した表面レプリカ画像の例。数十nmの凹凸構造が観察された。D) 最表面の形態は、その材料の他材料との接着特性に大きく影響を与えるので、表面レプリカ法から得られる最表面の高分解画像の価値は高い。

軟素材であるポリプロピレンは、表面の観察が難しかったが、表面レプリカ法によりナノ分解能の画像が可能になった。複合材料の接着性増大のメカニズムに貢献。

プラスチックは、細長い高分子が結晶状あるいは非晶状に配列して形づくられます。結晶部分と非晶部分がプラスチックの中でどのように混在しているのかは、不明な点が多く、効果的な可視化の方法が必要とされています。しかし、プラスチックは導電性が低く柔軟な性質を持つため、従来は電子顕微鏡による高分解観察を適用するには障壁があると考えられてきました。

産総研ナノ材料研究部門の堀内伸上級主任研究員らが行った図10の観察例では、ポリプロピレン(PP)の表面に白金とカーボン真空蒸着して薄膜を作製し、その表面レプリカ膜をTEMで観察しました。表面レプリカ法では、PPの最表面に存在するわずかな凹凸の形状が、導電性が高く物理的に安定なレプリカ膜に転写されます。この方法によって、PPの最表面の形状の変化を、TEMの高分解観察で評価できるようになり、接着技術への貢献が始まりました。

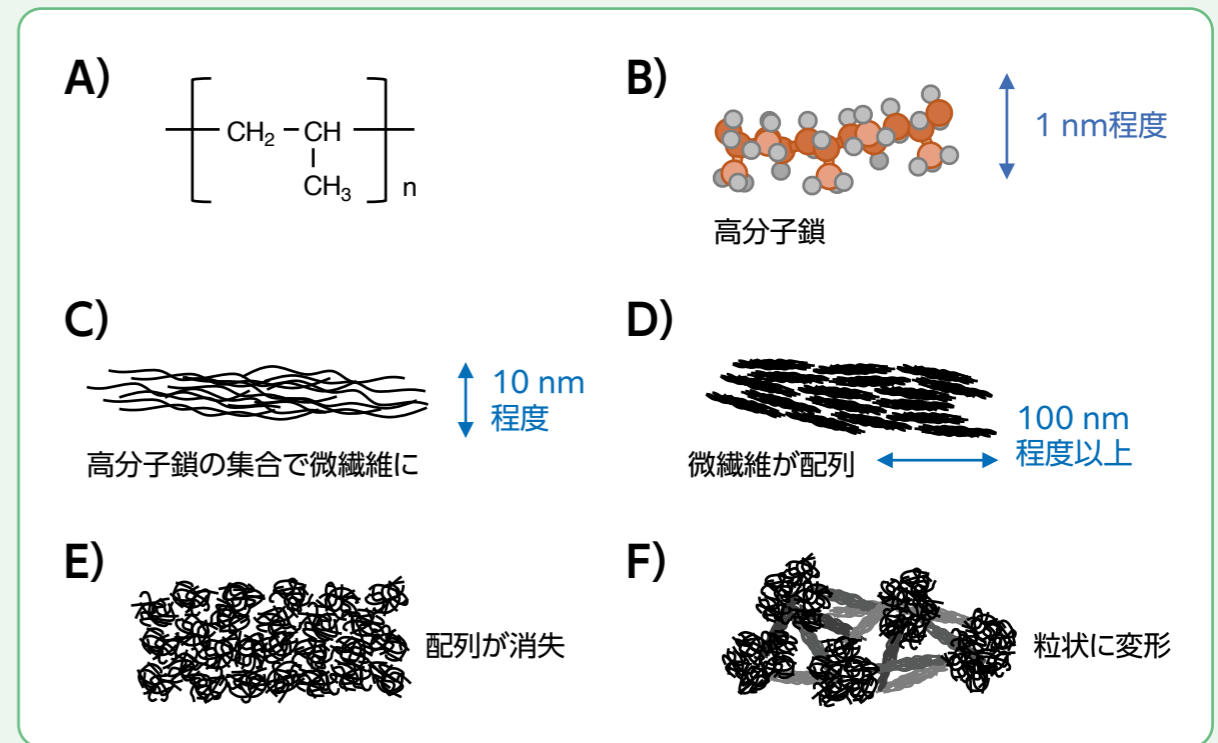


図11. ポリプロピレン(PP)の構造の模式図。

- A) PPの化学式。
- B) PPの分子モデル。
- C) PPの高分子鎖の集合による微繊維の形成の模式図。
- D) PPの表面レプリカで観察された微繊維の配列(図10 A)の模式図。
- E) PPを火炎処理した際の微繊維が消失した状態(図10 B)の模式図。
- F) PPをプラズマ処理した際に観察された粒状の形態(図10 C)の模式図。

複合材料の接着面のTEM観察 プラスチックと金属の接着部の剥離試験

軟素材

表面レプリカ法

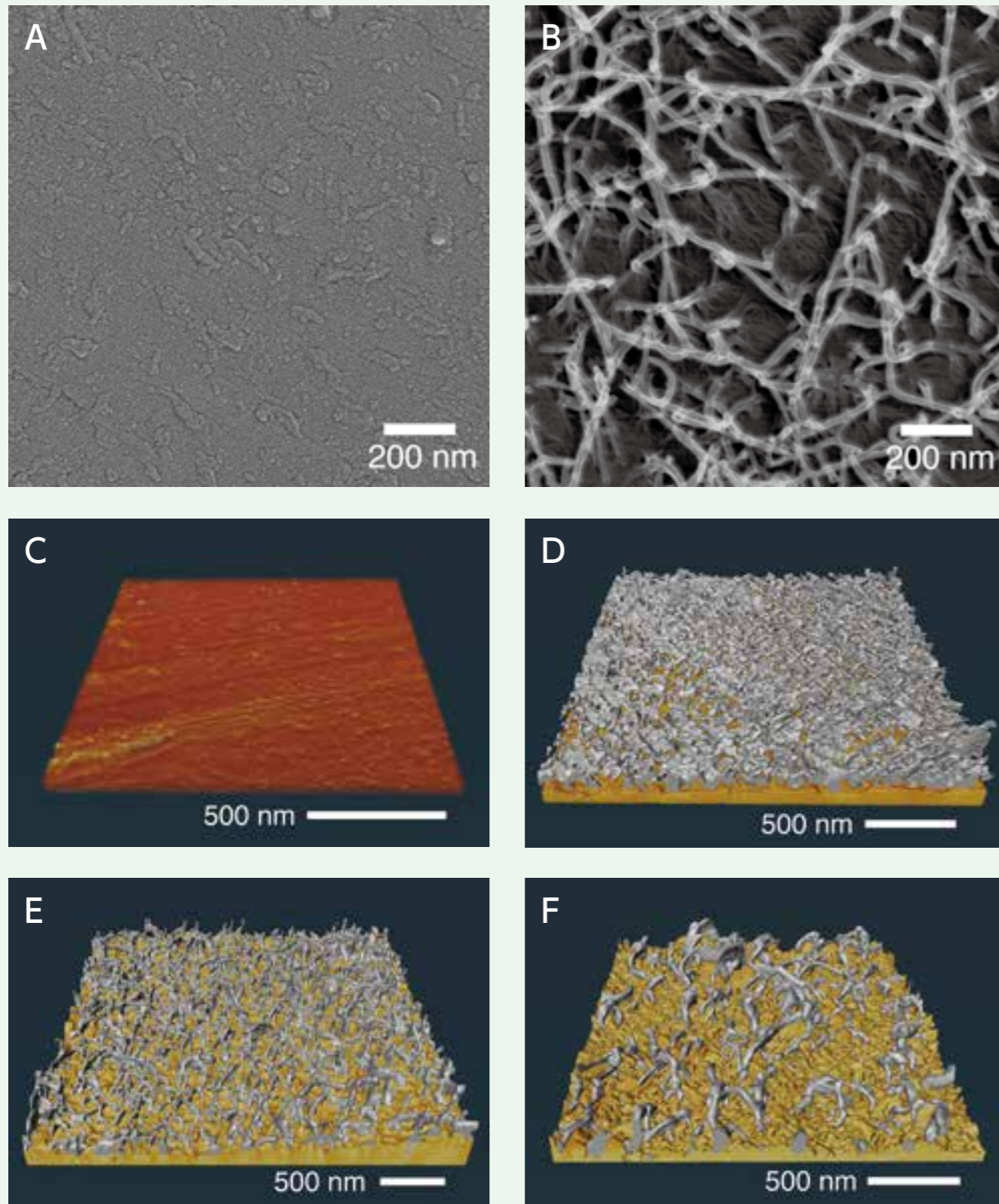


図12. 表面レプリカ法によるTEM観察で得たアルミとポリプロピレン(PP)の接着部剥離試験の画像。

A, 接着させていないアルミ・シート表面の画像。B) PPシート(PP:PPgMA = 9:1)と接着させた後にPPシートを剥離した際の、アルミ・シート表面の画像。C-D) PP:PPgMA比が異なる4種類のPPシートとアルミ・シートを接着させた後、PPシートを剥離した際のアルミ・シート表面について、電子トモグラフィーを用いて取得した三次元再構成像。

プラスチックと金属の接着の強さの様子を、
接着界面の表面レプリカ観察から調べることができる。

複合材料の接着面を評価する方法として、表面レプリカ法はナノ・スケールで形状の情報をもたらし、接着技術の進歩に貢献することが明らかになりました(図12)。産総研ナノ材料研究部門の堀内伸上級主任研究者らと、接着の剥離試験を次のように行いました。アルミ・シートとポリプロピレン(PP)・シートを加熱圧着して接着させた後に、両者を剥離し、アルミ側の剥離面を表面レプリカ法で観察しました(図13)。接着をしていないアルミ・シートでは、比較的平滑な表面であった(図12 A)のに対して、PPシートと接着させた場合は、アルミ表面に微繊維が観察されました(図12 B)。接着に関与していたPP由来の微繊維が、剥離後もアルミ表面に結合したまま残されたものです。

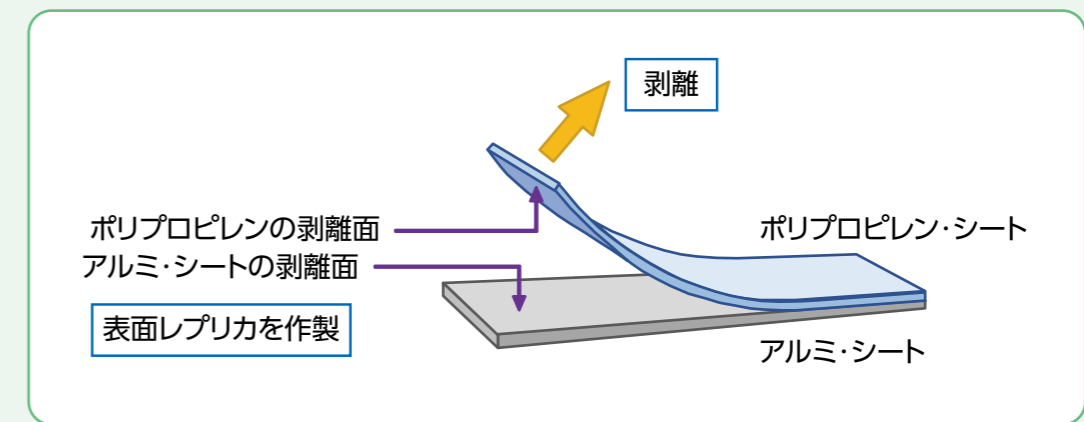


図13. アルミとポリプロピレンの接着部で行った剥離試験の模式図。

PPの接着性は、無水マレイン酸変性PP(PP grafted with maleic anhydride, PPgMA)の添加によって、著しく強くなります。図12 Bの観察は、アイソタクチックPP(isotactic PP, iPP)にPPgMAを9:1の比率で添加したPPシートで行ったものです。PPgMAの比率を変えて接着性の異なるPPの条件で剥離試験を行い、電子線トモグラフィーによって観察した結果を三次元再構成像で表しました(図12 C-F)。

iPPのみでPPgMAのない場合は、アルミ側に微繊維はほとんど残りませんでした(図12 C)。iPP:PPgMA比率が8:2の場合は、微繊維が最も高密度に見られました(図12 D)。PPgMAを増やして、同比率を5:5、および0:10とした場合は(図12 E, F)、比率8:2の場合よりも微繊維の密度は下がりました。微繊維の密度の変化は、接着強度の測定と一致しており、微繊維がアルミ側にアンカーすることが接着の機構であると考えられます。

表面レプリカによる接着界面の解析は、今後もいろいろなタイプの複合材料の接着を評価する手段として期待されます。

文献) Liu, Y. et al. Role of chemical functionality in the adhesion of aluminium and isotactic polypropylene. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 11497-11506.

PETボトルのTEM観察

表面レプリカ法で見てきた微繊維の形状

軟素材

表面レプリカ法

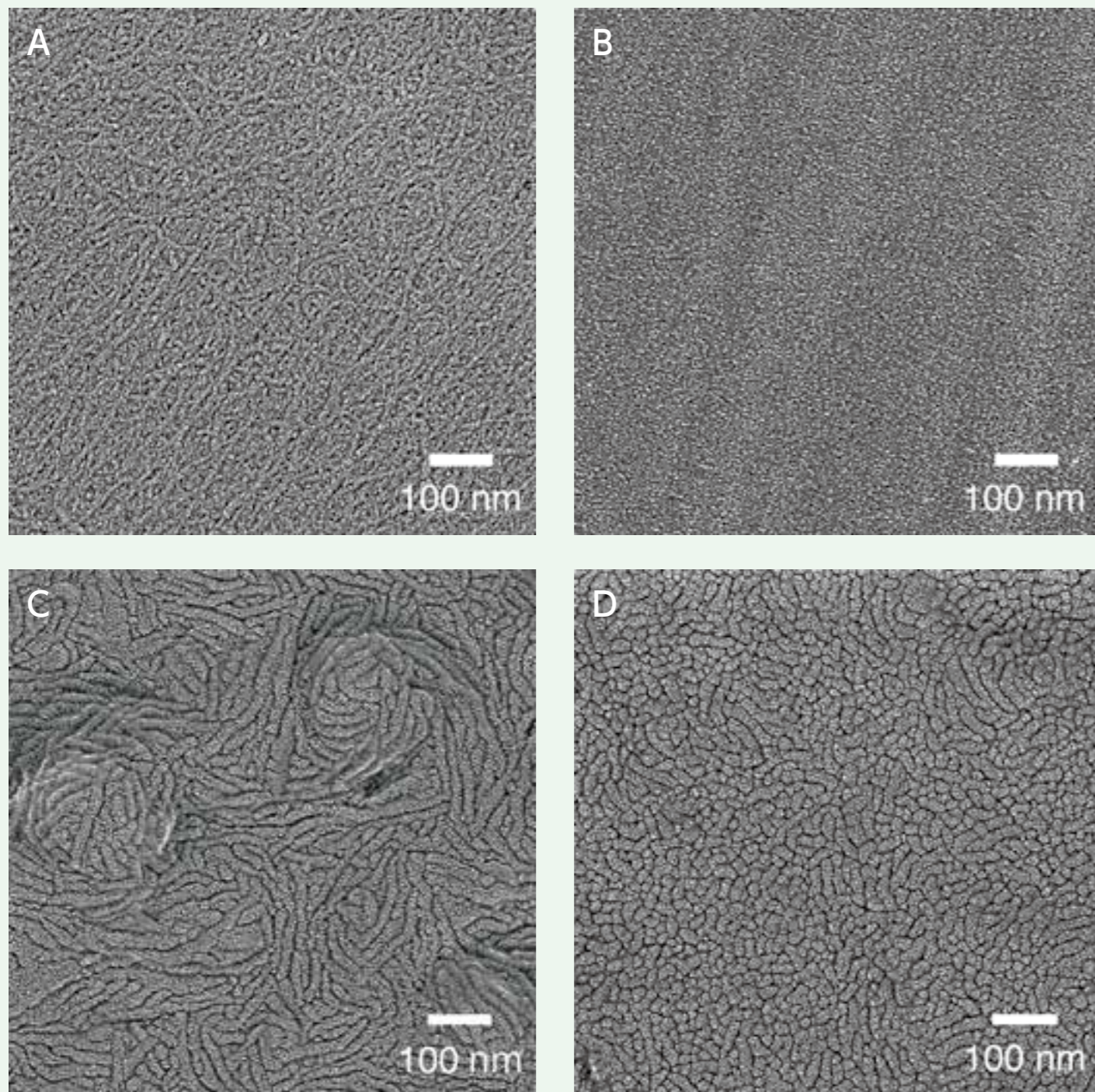


図14. 表面レプリカ法によるTEM観察で得たPETボトルの微細構造の画像例。

A) PETボトルの底部の表面レプリカ画像。ナノサイズの微繊維が観察される。B) PETボトルの最上部の表面レプリカ画像。Aのような微繊維は見られない。CおよびD) PETボトルのキャップ(ポリプロピレン製)の表面レプリカ画像。Aよりも太い微繊維(径20 nm程度)が観察される。同一のキャップの表面上で、指紋状の配列(C)が観察される場所や、表面に対して鉛直に配列(D)して観察される場所がある。

軟素材であるプラスチックは、これまで表面の観察が難しかったが、表面レプリカ法によりナノ分解能の画像が可能になった。

左ページ(図14)に示したPETボトルの評価例では、素材のプラスチックの表面に白金とカーボンを真空蒸着して薄膜を作製し、その表面レプリカ膜をTEMで観察しました。プラスチック表面のわずかな凹凸を、

導電性が高く物理的に安定なレプリカ膜に転写することによって、TEMを用いた高分解の観察が可能になりました。

PETボトルのポリエチレンテレフタレート(PET)からなる表面(図14 A, B)と、キャップのポリプロピレン(PP)からなる表面(図14 C, D)について、それぞれの微繊維の配列の様子を観察することに成功しました。プラスチックの結晶性/非晶性や結晶欠陥の構造、あるいは生分解の過程などを画像によって評価する技術として有用と考えられます。

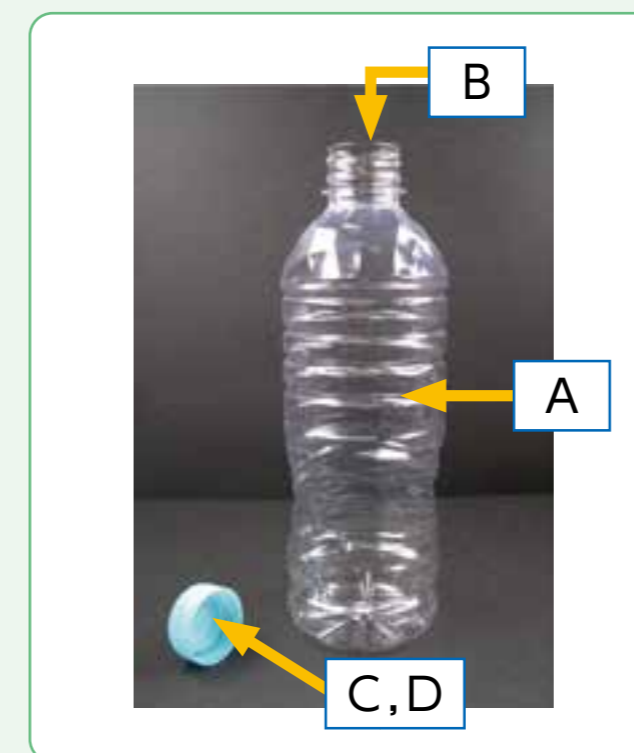


図15. PETボトルの写真。

矢印とA~Dの記号は、それぞれ図14 A-Dの画像の観察に用いたPETボトルとキャップの部位を示す。

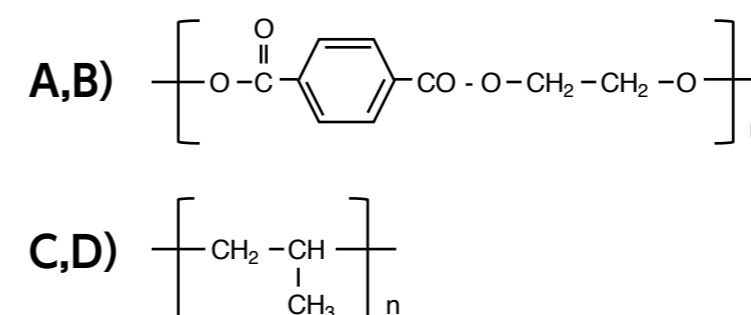


図16. プラスチック素材の構造式。

A, B) PETボトルに用いられているポリエチレンテレフタレート(polyethylene terephthalate, PET)の化学式。C, D) キャップに用いられているポリプロピレン(polypropylene, PP)の構造式。これらの高分子鎖の配列によって、図14の画像で撮影された微繊維の形状が作られる。

国立研究開発法人
産業技術総合研究所

2022年3月現在:関西センター 編

お問合せ・相談窓口

関西センター 産学官連携推進室

Eメール:kansai-counselors-ml@aist.go.jp

電話:072-751-9688

https://www.aist.go.jp/kansai/ja/collabo/inquiry_tech.html



※無断転載禁止

AIST Kansai, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology