

氏名	はしもとまさと 橋本雅人
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	論理博第1446号
学位授与の日付	平成16年5月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	光散乱を用いた高分子球晶形成の時間発展の研究

論文調査委員 (主査) 教授 小貫 明 教授 八尾 誠 教授 田中耕一郎

論文内容の要旨

申請論文は溶融体から成長するイソタクチックポリスチレン (iPS) 球晶の HV 光散乱 (偏光解消光散乱) の結晶成長時間依存性を測定している。光散乱は数百 nm から数 μm 程度の長さスケールの構造を屈折率の揺らぎから観測する手段であり、数十 μm の大きさを持つ高分子球晶の内部構造を研究する有力な手段である。高分子球晶からの HV 光散乱は「四つ葉のクローバー」と呼ばれるパターンと方位角に依存しない等方的散乱が観察される。論文では、特に等方的散乱に注目して、その散乱角依存性から得られる相関距離を解析することによって、溶融体からの高分子球晶形成の時間発展を明らかにしている。

まず、セルフシーディング法を用いて、球晶が球晶間の衝突によりトランケートすることを避けるとともに、多数の同一半径の孤立した球晶を含んだ試料を作製している。したがって、実験から得られた光散乱強度は一個の球晶からの散乱強度と比較することが可能である。その結果、球晶の光散乱強度は「四つ葉のクローバー」の強度と等方的散乱強度の和で与えられることを確認している。この等方的散乱の散乱ベクトル依存性がローレンツ型関数であたえられることを見出し、相関距離の時間発展を得ている。

等方的 HV 散乱によって球晶成長を初期過程と後期過程に分けられることを示した。初期過程では、相関距離は球晶とともに結晶化時間に比例して増加し、常に球晶半径の半分程度の長さであり、約 $1\mu\text{m}$ で最大値となる。この過程での等方的散乱は球晶の中心にある光学的異方性を持った結晶束からの散乱であり、光学異方性を持った均一な球の散乱関数をローレンツ型関数で近似し相関距離は結晶束の大きさに対応し、時間とともに増加していると提案している。このことは、半径の半分程度の球晶中心部が放射対称性を示していないことを偏光顕微鏡によって観察して実証している。このような不完全な球晶においても、実験で得られる「四つ葉のクローバー」を与えることを確認している。

後期過程では結晶化時間の経過とともに、球晶は引き続き成長していくが、等方的散乱から求められた相関距離は減少し、約 $0.6\mu\text{m}$ の一定値となる。したがって、後期過程では球晶中心の結晶束の成長は停止し、中心の結晶束の光散乱への寄与は相対的に減少する。後期過程では球晶は充分大きく、等方的散乱は球晶全体の乱れによって生じていると結論した。乱れのある球晶の標準的なモデルである Yoon 等のセルモデルを検討し、分割セルの大きさが相関長であることを再計算して示し、充分大きな球晶の場合に適用できることを明かにしている。乱れの原因は結晶束が空間充填のため分岐し、球晶の放射対称性を破っていることが原因であると結論した。したがって、充分大きな球晶からの等方的散乱から得られた相関距離は球晶内の結晶の分岐間距離に対応している。結晶の分岐機構として、結晶板面に垂直ならせん転位によるらせん成長が有力である。実際、約 $0.6\mu\text{m}$ の相関距離の値は電子顕微鏡で観察される結晶のらせん転位間の距離にほぼ一致していることを確認している。

HV 光散乱によって明かにされた球晶の成長は次のような時間発展であると提案している。まず溶融体中に結晶の束が形成される。この結晶束は積層を増加させながら成長する (初期過程)。引き続き結晶は成長するが、らせん転位によるらせん成長によって結晶は分岐を繰り返して空間を充填し (後期過程)、球晶を形成していく。この球晶形成過程はポリスチレ

ンに固有のものではなく、高分子球晶の形成に一般化される。

論文審査の結果の要旨

溶融体から結晶化した結晶性高分子の固体は球晶と呼ばれる放射対称を持った直径数十 μm の球形の組織から成り立っている。この球晶は中心から放射状に成長した厚さ約10 nmの板状結晶の集合体である。近年、球晶はその内部構造と関連して成長機構が注目を集めている。すなわち、数十 nm 程度の板状晶が成長してどのように空間を充填するのか、中心部の構造は放射対称を満足するのかという問題である。

申請者がこれらの問題を解決するために、数百 nm から数十 nm の構造の情報を持つ光散乱法を採用したことは、高分子固体の長さのスケールに基づく階層構造の観点から評価できる。

まず、セルフシーディング法を巧みに用いて、多数の同一半径の孤立した球晶を含んだ試料を作製し、実験から得られた光散乱強度を一個の球晶からの散乱強度と比較することを可能にしたことが研究目的に適っている。

高分子球晶からの H_V 光散乱は「四つ葉のクローバー」と呼ばれるパターンと方位角に依存しない等方的散乱が観察される。前者は放射対称性を持った構造から得られ、後者は放射対称性からのずれから生じる。申請者は特に等方的散乱に注目して、散乱強度の散乱角依存性がローレンツ型であることから相関距離の時間発展を詳細に解析している。その結果、球晶形成の時間発展を相関距離が球晶とともに結晶化時間に比例して増加する初期過程と相関距離が最大値に到達後一定の値を保持する後期過程に分けられることを初めて示したことは大きな成果である。

初期過程では球晶中心に生じた結晶束が結晶化時間と共に成長すると結論している。一様な球の散乱関数をローレンツ型関数で近似し、この結晶束の大きさが球晶半径の半分程度あることを推論し、偏光顕微鏡観察によってこの推論を実証したことは申請者の物理学への深い洞察力を示している。後期過程では結晶束の成長は停止し光散乱への寄与は相対的に減少するため、等方的散乱は球晶全体の乱れによって生じていると結論している。そこで、乱れた球晶の標準的なセルモデルを検討した結果、分割セルの大きさが相関長であることを示し、後期過程の球晶に適用できることを明かにしたことは高分子の光散乱の研究において大変意義深い。さらに、乱れの原因は空間充填のため結晶束が分岐したことによる放射対称性の破れであり、等方的散乱から得られた相関距離は結晶の分岐間距離に対応していると推論している。事実、約0.6 μm の相関距離の値が電子顕微鏡で観察されるらせん転位間の距離にほぼ一致していることを発見し、分岐機構を明らかにしたことは大きな成果である。

以上述べたように、申請者は球晶形成の時間発展が初期の結晶束の形成と成長および後期の結晶の分岐と成長であると光散乱によって明快に決定した。また、この時間発展は一般の高分子球晶形成に適用できると結論している。

これらの成果は、参考論文における高分子構造に関する研究成果と共に、高分子物理学への貢献は少なくない。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と判定した。