

氏名	まつばら 豪
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2075号
学位授与の日付	平成13年5月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Structure Formation Prior to Crystallization of Polymers (高分子の結晶化誘導期における構造形成)

論文調査委員 (主査) 教授 梶 慶輔 教授 橋本 竹治 教授 堀井 文敬

論文内容の要旨

本論文は、高分子物理における重要な未解決問題の1つである結晶化誘導期における構造形成を、DSC、フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR)、偏光解消光散乱 (DPLS)、時分割小角 X 線散乱 (SAXS) などを用いて、結晶化誘導期の長さ、分子鎖形態の変化、分子鎖セグメントの配向揺らぎ、密度揺らぎなどの時間変化を測定し、それらの研究成果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景と本論文の構成を述べている。すなわち、高分子の結晶化の研究の歴史的背景および本研究の動機を明らかにすることで、高分子の結晶化研究の学術面、工業面における意義を明らかにしている。さらに、最近の結晶化誘導期の研究の発展と特徴を述べている。

第2章では、本研究において用いる相分離理論として、Cahn-Hilliard の線形化理論、古川のスケーリング理論、土井の高分子液晶相転移の動力学理論および Olmsted の結晶化に伴う相転移理論を解説している。これらの理論を背景に本研究の解析が行われている。

第3章では、シンジオタクチック・ポリスチレンをガラス状態から結晶化 (ガラス結晶化) した場合について、分子鎖の形態変化と配向揺らぎの時間発展を時分割 FT-IR および DPLS 測定を行い、結晶化誘導期において、ゴーシュからトランスへのコンホメーション変化が起こり結晶形態 (剛直) セグメント長が増大すること、その結果生じる排除体積の増大が剛直セグメントの平行配向化を引き起こすこと、さらにこの平行配向化はスピノーダル分解型のミクロ相分離を伴うことを明らかにしている。

第4章では、結晶形態が 3/1 らせん構造であるアイソタクチック・ポリスチレンをガラス結晶化した場合について、結晶化誘導期におけるコンホメーション変化と配向揺らぎの時間発展を調べている。その結果、結晶化誘導期にアモルファス形態から結晶形態である 3/1 らせん構造に変化し、そのらせん長がある臨界値を越えると平行配向化が開始されること、また、その臨界長を越える時間がセグメントの平行配向化の開始時間に対応することを初めて実験的に明らかにしている。

第5章では、ポリエチレンナフタレート (PEN) をガラス結晶化した場合について、結晶化誘導期における密度揺らぎの発展を時分割 SAXS 測定により調べている。その結果、結晶化後出現する長周期構造よりも大きな密度揺らぎが結晶化誘導期に起こることを観測している。また、この大きな密度揺らぎはスピノーダル分解型の相分離機構にしたがって成長しており、初期過程は Cahn-Hilliard の線形化理論で、後期過程は古川のスケーリング理論で説明できることを明らかにしている。

第6章では、PEN のガラス結晶化の場合について、コンホメーション変化、剛直セグメントの配向揺らぎおよび密度揺らぎの時間発展の関係を明らかにするために、SAXS 測定と同じ温度条件で FT-IR および DPLS 測定を行っている。その結果、結晶化誘導期には大きく3つの段階があることを示している。すなわち、第1段階は、高分子鎖が局所的にアモルファス状態から結晶形態 (トランスコンホメーション) に変化する過程であり、第2段階は、セグメントの配向揺らぎと密

度揺らぎが（カップルして）同時に起こる過程であり、スピノダル分解の初期過程と挙動が一致している。第3段階は、配向ドメインが拡散・衝突しつつ成長していくスピノダル分解の後期過程と一致する過程であることを明らかにしている。

第7章では、いくつかの高分子のガラス結晶化について、結晶化誘導期の配向揺らぎの時間発展に注目し、分子鎖セグメントの平行配向化過程を調べている。すなわち、セグメントの平行配向化の活性化エネルギーを上記3段階に分けて実験的に決定し、それらの値から後期過程における配向ドメインの成長は、ドメインの拡散・衝突過程であることを明らかにしている。

第8章では、アイソタクチック・ポリプロピレンを用いて、融点直下において結晶化過程を観察し、ガラス転移温度直上におけるガラス結晶化との相違を明らかにしている。まず、FT-IRによるコンホメーション変化の測定から、結晶化誘導期の初期に非晶性の3/1らせんバンドが急激に増大し、結晶化開始後初めて結晶性の3/1らせんバンドが出現することを明らかにしている。この結果は、ガラス結晶化の場合と同じである。しかし、融点直下における結晶化では、スピノダル分解型の成長過程は観察することが出来ず、むしろOlmstedらの理論で予測される通り、核形成・成長過程であることを推定している。

論文審査の結果の要旨

高分子の結晶化誘導期における構造形成過程の解明は、高分子物理における重要な未解決問題の1つである。本論文は、主として高分子をガラス状態から結晶化した場合（ガラス結晶化）について、結晶化誘導期の構造形成過程の研究成果をまとめたもので、得られた主な成果は以下のように要約される。

(1)ガラス結晶化の場合、結晶化誘導期は大きく3つの段階に分けられることを明らかにした。すなわち、第1段階は、高分子鎖が局所的にアモルファス形態から結晶形態に変化する過程であり、第2段階は、結晶形態（剛直）セグメントが平行配向化する過程で、スピノダル分解型のマイクロ相分離を伴う。第3段階は、剛直セグメントの平行配向ドメインのサイズが成長していく過程である。

(2)結晶化誘導期にスピノダル分解を起す原因を詳細に検討し明らかにした。すなわち、融点以下ではエネルギー的に安定な結晶形態セグメントが伸長成長するが、その結果、排除体積が増大し系が不安定になるので、排除体積を減少させるためにセグメントの平行配向化を誘起する。土井理論によると、このときスピノダル分解型の相分離を伴うわけである。

(3)第1段階の検証のため、シンジオタクチック、アイソタクチック・ポリスチレン（sPS, iPS）およびポリエチレンナフタレート（PEN）について分子鎖形態の時間変化をフーリエ変換赤外吸収（FT-IR）測定を行い、結晶化誘導期に実際に結晶形態をとることを確認した。

(4)第2段階の検証のため、sPS, iPS, PENについて時分割偏光解消光散乱（DPLS）測定を行い、セグメントの平行配向領域が実際に生成し、スピノダル分解的に成長することを示した。

(5)第2, 3段階のスピノダル分解過程を検証するため、PENについて小角X線散乱（SAXS）測定を行い、スピノダル分解による密度揺らぎの特性波長を検出し、その時間発展がスピノダル分解理論と一致することを確認した。

以上、本論文は、結晶性高分子の高次構造の骨格が結晶化誘導期に起こるマイクロ相分離によって決まることを明らかにし、高分子材料制御に対する基礎を与えたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものとして認める。また、平成13年3月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。