

氏名	清水敏喜
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1955号
学位授与の日付	平成12年3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	TEM STUDIES ON NATURAL RUBBER AND POLYCHLOROPRENE THIN FILMS CRYSTALLIZED UNDER MOLECULAR ORIENTATION (分子配向下で結晶化させた天然ゴムおよびポリクロロプレン薄膜のTEM観察)

論文調査委員 (主査) 教授 鞠谷信三 教授 橋本竹治 教授 梶慶輔

### 論文内容の要旨

本論文は、分子配向下における結晶性ゴムのモルフォロジーと結晶化機構の解明を目的として、透過型電子顕微鏡(TEM)による天然ゴム(NR)とポリクロロプレン(CR)のモルフォロジー観察とNRの時間分解その場TEM観察による研究成果をまとめたものであり、5章からなっている。

第1章では、NRとCR試料の結晶化に関する主な研究報告を概説した。特に、所定の伸長を与えた後、等温結晶化させ、さらにオスmium酸で固定・染色したNR試料のTEM観察による結晶モルフォロジーについては、Andrewsによる報告例を紹介した。しかし、低伸長を与えた場合に観察された伸長方向に対して垂直に配列した $\alpha$ -フィラメントと高伸長を与えた場合に観察された伸長方向に対して平行に並んだ $\gamma$ -フィラメントの実体については、未解決のままであることを示した。

第2章では、低伸長(200%伸長)させた後に、等温結晶化させたNR薄膜の結晶モルフォロジーを考察した。暗視野TEM観察において、伸長方向にはほぼ垂直に配向した明るく細長い筋状領域が観察された。この領域は結晶領域であり、分子鎖軸が伸長方向に配向していることからedge-onラメラ晶であると結論した。さらに、これらのラメラ晶が伸長方向に積層した構造も観察できた。

第3章では、高伸長(500%と800%)させた後に、等温結晶化させたNRの結晶モルフォロジーを考察した。800%まで伸長させたが、その後の等温結晶化を行わなかったNR薄膜において、伸長方向にはほぼ平行に配列した細いフィブリルを、明視野TEM法により観察できた。このフィブリルは、伸長により伸ばされた分子鎖で形成された「シン結晶」と推定した。また、500%、800%、さらには第2章で示した200%伸長させた試料のモルフォロジー観察から、伸長方向に対して垂直に伸びたラメラ晶の平均的な長さは結晶化前に与えた歪みが大きくなるほど短くなることも確認できた。

第4章では、低～高伸長(200%～600%)させた後に、等温結晶化させたCRの結晶モルフォロジーについて考察した。暗視野観察において伸長方向にはほぼ垂直に配向した明るく細長い筋状領域がedge-onラメラ晶であることを確認し、さらに、同じ視野からの明視野像において伸長方向にはほぼ垂直な方向に成長した「フィラメント」成分の各々がedge-onラメラ晶であることを確認した。また、600%伸長の後に等温結晶化させたCR薄膜からの明視野像では、200%の場合に比べてラメラ晶が伸長方向に対してより垂直に成長し、伸長方向に積層するラメラ晶の数が増えることも明らかとなった。第2章から第4章で得られたNRとCR試料の結晶モルフォロジーの結果は、オスmium酸で固定・染色したNRとCR試料の結晶モルフォロジーに対応していることも明らかになった。この結果から、 $\alpha$ -フィラメントの実体はedge-onラメラ晶、 $\gamma$ -フィラメントの実体は伸長により伸ばされた分子鎖で形成された「シン結晶」と結論した。

第5章では、低伸長(200%)させたNR薄膜の時間分解その場TEM観察を行い、その結晶化機構を推定した。試料を伸長することにより、分子鎖が伸長方向に配向した、ほぼ伸びきり鎖からなる「シン結晶」( $\gamma$ -フィラメント)が形成され、引

引き続き等温結晶化過程では、ラメラ晶が「シン結晶」に派生成長し、伸長方向に垂直な方向に成長すると推定された。尚、伸長により形成された「シン結晶」はラメラ晶が homo-epitaxy するための基板の役割を果たしていると考えられる。NR 試料との比較のために、イソタクチックポリスチレン (i-PS) の配向非晶薄膜を試料とし、昇温によるガラス状態からの結晶化過程について時間分解その場 TEM 観察も試みた。i-PS 試料の場合、伸長だけでは「結晶体」(NR の場合においてはシン結晶)は形成されないが、等温結晶化の初期の段階で「結晶体」が形成され、続いてラメラ晶がその「結晶体」へ派生成長し、伸長方向に対して垂直な方向に成長するものと推定された。時間分解その場 TEM 観察は、NR を含めた結晶性高分子の結晶化がどのように進行していくかを追跡する上で非常に有効な手段の一つであることが明らかになった。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、分子配向下における結晶性ゴムのモルフォロジーと結晶化機構の解明を目的として、透過型電子顕微鏡 (TEM) によるオスミウム染色していない天然ゴム (NR) とポリクロロブレン (CR) のモルフォロジー観察と NR の時間分解その場 TEM 観察による研究成果をまとめている。得られた主な結果は次の通りである。

1. オスミウム染色していない NR と CR 試料の明視野観察に成功すると共に、初めて、暗視野観察法により、微結晶の分布状態に関する知見を得ている。

2. 軽度な分子配向下で等温結晶化させた NR 薄膜の暗視野観察において、伸長方向に垂直に配向した明るく細長い筋状領域が edge-on ラメラ晶であると結論している。

3. 800% まで伸長させた NR 薄膜において、伸長方向に平行に配向した細いフィブリルは伸長により伸ばされた分子鎖で形成された「シン結晶」であると推定している。

4. 軽度な分子配向下で等温結晶化させた CR 薄膜の暗視野観察において、伸長方向に垂直に配向した明るく細長い筋状領域が edge-on ラメラ晶であると結論している。さらに、同じ視野からの明視野観察において、伸長方向にほぼ垂直な方向に成長した「フィラメント」成分の各々が edge-on ラメラ晶であることを確認している。

5. オスミウム染色していない NR と CR 試料の結晶モルフォロジー観察の結果は、オスミウム酸で固定・染色した NR と CR 試料の結晶モルフォロジーに対応していることを明らかにしている。

6. 軽度な伸長配向下における NR 薄膜の時間分解その場 TEM 観察を行い、その結晶化機構を次のように推定している。試料を伸長することにより、分子鎖が伸長方向に配向し、ほぼ伸びきり鎖からなる「シン結晶」が形成され、引き続き等温結晶化過程では、その「シン結晶」はラメラ晶が homo-epitaxy するための基板の役割を果たすと推定している。

以上、本論文は、オスミウム染色していない結晶性ゴムのモルフォロジーを TEM を用いて示すとともに、さらに分子配向下における NR 薄膜の時間分解その場 TEM 観察によってその結晶化機構を提案しており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。従って、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 12 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。