

氏名	と登 坂 雅 とし
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	論工博第 3489 号
学位授与の日付	平成 12 年 1 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	STRUCTURAL STUDY ON POLYMER CRYSTALS BY CRYOGENIC HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY 極低温高分解能透過型電子顕微鏡による高分子結晶の構造研究

論文調査委員 (主査) 教授 鞠谷信三 教授 梶 慶輔 教授 伊藤紳三郎

### 論文内容の要旨

本論文は高分子結晶の解析法の発展を目的として、極低温高分解能透過型電子顕微鏡による様々な試料の観察例とデータの解析方法に関する研究成果をまとめたものであり、9章からなっている。

第1章は序論であり、まず、高分子結晶における微細構造解析の重要性に触れた上で、透過型電子顕微鏡による高分解能観察の意義について述べている。次に、高分子結晶を観察する際には電子線損傷による解像限界があることと、その問題を乗り越えるためのクライオプロテクションの有効性について述べ、本研究で行われた極低温高分解能透過型電子顕微鏡による高分解能観察の意義を示した。第1章の最後には本研究論文の内容が要約されている。

引き続き、本論文は2つの部から構成されている。第1部は第2章～第5章から成っており、様々な形態の高分子結晶について高分解能観察の結果を報告している。

第2章では、極低温(4.2 K)において撮影された、溶液から成長した高分子単結晶の高分解能像が報告された。また、室温と比較して極低温では試料の耐電子線性が10倍以上向上し、より高い分解能の得られることが示された。

第3章では、結晶性高分子の一軸配向薄膜の高分解能像が示された。積層ラメラ構造を為す試料中で、隣り合って結晶ラメラを結合する「タイ結晶」が高分解能像中に確認された。

第4章では剛直鎖分子(ポリパラヒドロキシ安息香酸)の針状結晶、およびその共重合体のフィブリル状結晶について高分解能観察が行われた。ここで観察した針状結晶はほとんど欠陥のない完全結晶に近いものだった。一方、共重合体のフィブリル状結晶は粒状の微結晶から構成されていた。

第5章では引き続きポリパラヒドロキシ安息香酸の針状結晶について解析が行われた。一つの針状結晶を長軸周りに傾斜させて得られた一連の電子線回折図に基づき、従来提唱されていたものの2倍の大きさを持つ新しい単位格子が提案された。

以上、第1部では、極低温電子顕微鏡の広範な有用性が示された。主として定性的な議論が高分解能観察の結果に基づいて展開された。

第2部では、高分解能像を用いて定量的解析を行った例として、シンジオタクチックポリスチレンの $\beta$ 型結晶に見られる積層欠陥に関する研究がまとめられた。

第6章では溶液から成長した単結晶の形態と、その単結晶からの電子回折図が報告された。どの単結晶からの電子回折図にも特定の反射がスジ状に広がる特徴が見られ、その特徴を説明する不整構造として積層欠陥のモデルが示された。高分解能観察の結果はこの積層欠陥モデルに一致した。また、このモデルに基づき電子回折図の強度分布が数式によって示された。

第7章では、積層欠陥の定量が行われ結晶化温度依存性が報告された。前章で導かれた電子回折図の強度分布を示す数式により、スジ状反射の広がりや程度と欠陥の量が関係付けられた。また高分解能観察と暗視野観察の結果も組み合わせて、欠陥の量が議論された。

第8章では積層欠陥が結晶成長時に導入される機構についてモデルが提案され、それに基づいて欠陥量の結晶化温度依存性が解析された。欠陥に帰属される構造と正規な構造の間に自由エネルギーの差を仮定し、そのエネルギー差が結晶化温度に依存すると考えられた。また、高温になるほどそのエネルギー差が小さくなる傾向から、結晶化温度がある臨界点以上の場合には、元々欠陥であった構造が多数派になると予想された。

第9章では前章の予想を確認するため、熔融結晶化によって高温で得られたラメラ状結晶の構造について解析が行われた。この試料の電子回折図は前章で予想された臨界点以上の構造が与えると予想される特徴を示した。また、暗視野像と高分解能像によって欠陥が定量され、第8章に示された結果とよく一致した。ここで第2部の結論として、シンジオタクチックポリスチレンの $\beta$ 型が結晶化する際の挙動が自由エネルギーの振る舞いの観点から統一的にまとめられている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は試料を冷却して耐電子線性を向上させる極低温透過型電子顕微鏡 (Cryo-TEM) を用い、電子線損傷のためきわめて困難とされる高分子結晶の高分解能観察を行った結果の報告、および、シンジオタクチックポリスチレン (s-PS) に見られる特異な積層欠陥の解析において、高分解能像を定量的に用いた例についてまとめている。得られた主な成果は次の通りである。

1. 種々の高分子単結晶の耐電子線性を室温、および Cryo-TEM を用いて極低温 (4.2 K) において評価し、極低温では10倍以上耐電子線性が向上することを確認した。

2. 希薄溶液から成長した単結晶、結晶性高分子の一軸配向薄膜、および重合結晶化により得られた針状結晶など、様々な形態の高分子結晶について 4.2 K において撮影された高分解能像を報告し、電子線損傷を受けやすい高分子結晶の高分解能観察における Cryo-TEM の有効性を示した。

3. s-PS の  $\beta$  型単結晶を希薄溶液から生長させ、その結晶中に特異な積層欠陥が存在することを見出した。また、その積層欠陥の構造を明らかにした。

4. 希薄溶液から生長した s-PS の  $\beta$  型単結晶に含まれる欠陥について電子回折図、高分解能像、および暗視野像を用いて定量に成功し、欠陥量の結晶化温度依存性を示した。さらに、熱処理によっても欠陥の量がほとんど変わらないことを見出し、欠陥量が結晶生成時にほぼ決定されることを明らかにした。

5. 結晶生長の理論に基づいて積層欠陥の量が決定される機構のモデルを提案し、そのモデルと実測の積層欠陥量に基づき、s-PS において  $\beta'$  型と  $\beta''$  型のどちらが生成するかを決定するのは結晶化温度であることを明らかにした。また、 $\beta'$  型が従来言われていたモデルよりも、むしろ、元々欠陥であった構造が多数派となったものであることを明らかにした。

以上、本論文は高分子結晶の局所構造解析における Cryo-TEM の有用性を示し、さらに、得られた高分解能像に基づいた定量的議論を構造形成の機構にまで発展させており、学術上、實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認める。また、平成 11 年 12 月 20 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。