

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	田所 大輔
論文題目	ポリトリメチレンテレフタレートのラメラ結晶化		
(論文内容の要旨)			
<p>本学位申請論文は、結晶性ポリエステルであるポリトリメチレンテレフタレート (PTT) について、シンクロトロン放射光小角X線散乱・広角X線回折同時測定、示差走査熱量測定、光学顕微鏡観察を行い、PTTの結晶化機構解明を目的として行った研究成果をまとめたものである。結晶性高分子を熔融状態から融点以下、ガラス転移温度以上に保つと、多くの場合、厚さ10nm程度の薄い板状結晶が形成され、この板状結晶はラメラ結晶と呼ばれている。ラメラ結晶はらせん転位等により分岐を繰り返して積層しながら、一定の厚さを保って扇状に広がり、板の大きさが数μm以上になると球晶と呼ばれる球形のラメラ結晶の集合体を形成する。</p> <p>本論文は4章から成り、第1章では緒言として研究背景と目的を述べている。高分子の結晶化と融解を概説し、高分子結晶が融解時に示す複雑な融解挙動について詳しい説明を行った。高分子結晶成長についてのこれまでの研究、特に十分厚い結晶では準安定であるが薄い場合は安定になり得る中間相と呼ばれる結晶相を経由する結晶化機構を紹介した。中間相を経由する結晶化およびPTTの過去の研究を整理し、研究の動機と目的を挙げ、問題解決方針を示した。本論文ではラメラ結晶の層厚および結晶成長速度の等温結晶化温度依存性の解析よりPTTの結晶化機構について考察を行っている。</p> <p>第2章では本論文で用いた実験手法について述べている。示差走査熱量測定、光学顕微鏡観察および、小角X線散乱・広角X線回折同時測定における測定方法を説明し、X線測定についてはデータ処理方法を解説した。融液から結晶化温度に急冷し、光学顕微鏡観察により等温結晶中の球晶の成長速度を測定した。示差走査熱量測定では等温結晶化後の昇温中の熱量変化、X線測定では結晶化後の融解までの昇温中のX線強度を測定した。</p> <p>第3章では測定結果の説明と議論を行っており、3節から構成されている。</p> <p>第3.1節では、示差走査熱量測定とX線測定の結果を説明している。まず示差走査熱量測定では、異なる温度で等温結晶化させた試料において、いずれも3つの吸熱ピークが観測される結果を示した。X線測定では、広角X線回折の測定結果をブラッグ回折と非晶散乱に分離し、試料中の結晶分率である結晶化度の、結晶化温度からの昇温中の変化を求めた。小角X線散乱の測定結果からは、結晶化度と関係するインバリエントを求め、また、電子密度の自己相関関数を用いた解析により、ラメラ結晶層厚を求めた。以上の測定から求められたラメラ結晶層厚、インバリエント、結晶化度および010反射の面間隔について昇温中の変化を詳細に示し、示差走査熱量測定に観測された吸熱ピークとの対応について</p>			

議論した。ラメラ結晶層厚が大きく変化し始める温度を融点と定義し、異なる等温結晶化温度についての測定結果を比較したところ、融点より上で結晶化度の温度依存性が異なることを明らかにした。この結果をもとに主ラメラの融解と子ラメラの融解再結晶化の関係について速度論的考察を行った。さらに融点と結晶化温度についてラメラ結晶層厚依存性を求めた。融点とラメラ結晶層厚の関係より、表面自由エネルギーを求め、厚さ無限大の結晶の融点である平衡融点を高い精度で求めることに成功した。

ある結晶化温度で成長した結晶のラメラ結晶層厚は、その結晶化温度で融解しない最小の結晶の厚さと、極限層厚または余剰厚と呼ばれる結晶化温度に依存しない厚さとの和で表される。得られた平衡融点と、ラメラ結晶層厚と結晶化温度の関係より、ラメラ結晶層厚の過冷却度（平衡融点と結晶化温度の差）依存性を求めた。これより、ラメラ結晶層厚とその結晶化温度で融解しない最小の結晶の厚さの差を取り、極限層厚を見積もった。その結果、極限層厚は結晶化温度が高い場合は一定であるが、ある結晶化温度以下では結晶化温度の低下とともに増加することを明らかにした。これは第3.3節で議論する中間相の存在を示唆している。

第3.2節では、光学顕微鏡観察により求められた球晶成長速度の過冷却度依存性を解析している。極限層厚が一定の結晶化温度の範囲では、二次核生成理論が与えるモデルで結晶成長速度が良く説明されることを示し、広い温度範囲で成長レジームの変化がないこと明らかにした。また、これらのデータから結晶の側面自由エネルギーを求めた。

第3.3節では、観測されたラメラ結晶層厚と成長速度の結晶化温度依存性を解析し、極限層厚が結晶化温度の低下とともに増加する結晶化温度の範囲では、中間相を経由する結晶化が生じていると考察している。さらに、中間相の平衡融点や中間相と結晶相の平衡転移温度、中間相の融解熱、表面エネルギー等の熱力学パラメータを求め、PTTの場合、中間相は結晶相に近い性質をもっていることを指摘した。

第4章では、第3章の各節に対応した主要な結果をまとめ、この論文の結論が述べられている。

(論文審査の結果の要旨)

本学位申請論文は、結晶性高分子ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の結晶化機構の解明を目的として行った実験的研究の成果をまとめたものである。高分子物質の結晶化過程は1957年の折りたたみ鎖結晶の発見を契機として、実験的、理論的研究が進められた。1本の線形高分子は大きな分子内自由度をもち、熔融状態やガラス状態ではランダムコイルと呼ばれる糸まり状となり、結晶化すると3次元並進対称性をもつ秩序構造となることが知られている。しかし、この過程については、いくつかの理論モデルが提唱され、顕微鏡による観察や成長速度の測定、量子ビームを用いた散乱実験などにより実験データが蓄積されているが、結論は得られておらず、論争が続いている。

線形の結晶性高分子を熔融状態から融点以下の温度に保つと、通常ラメラ結晶と呼ばれる板状結晶が形成される。ラメラ結晶の厚さは10nm程度と薄く、表面エネルギーの効果により、十分に厚い結晶の融点である平衡融点より低い温度で融解する。融液からの結晶化では、平衡融点と結晶化温度の差である過冷却度が、結晶化の駆動力となるため、平衡融点の精度良い評価は高分子結晶化研究では重要事項である。平衡融点は、熱力学的にはラメラ結晶層厚と融点の関係から見積もることができる。しかし、結晶化後に試料を昇温すると、薄いラメラの部分的な融解や、主たるラメラの融解、それらの再結晶化、引き続き融解など熱履歴による複雑な融解挙動を示すため、従来の熱測定、または熱測定とX線測定を組み合わせた研究では、その詳細な構造を明らかにするには不十分であった。

そこで申請者はPTTの等温結晶化後の融解までの昇温過程について、熱測定および、放射光施設での小角X線散乱・広角回折同時測定を行った。また、光学顕微鏡観察により結晶成長速度の測定を行った。本研究の成果は以下のように要約できる。

(1) 広い温度範囲で等温結晶化したPTTについて、広角X線回折測定より結晶化度と010反射の面間隔を求め、また小角X線散乱測定よりインバリエントとラメラ結晶層厚を求め、これらの物理量の昇温中の変化を明らかにした。そして、等温結晶化温度から融解までの、これらの物理量の温度変化を総合的に評価した。ラメラ結晶層厚が広い分布を持つことから、ラメラ結晶層厚が大きく変化し始める温度を、等温結晶化温度で生成した主たるラメラ結晶の融点とすることで、結晶化温度とラメラ結晶層厚およびその融点の詳細な関係を定めた。特に、融点で結晶化度が増加する場合と減少する場合について、熱測定結果と対応させて議論した。さらに、ラメラ結晶層厚と融点の関係から、従来より高い精度でPTTの平衡融点を見積もることに成功した。

(2) 得られた正確な平衡融点をもとにラメラ結晶層厚を検討した。ある結晶化温度で生成したラメラ結晶層厚と、その結晶化温度で融解しない最小の結晶の厚さの差を取ることで、極限層厚(余剰厚)を求めると、結晶化温度が高い場合は一定である

が、ある結晶化温度以下では極限層厚が結晶化温度の低下とともに増加することを見出した。この現象について（４）で中間相の存在を仮定した考察を行っている。

（３）得られた正確な平衡融点をもとに結晶成長速度の過冷却度依存性を検討した。その結果、極限層厚が一定である結晶化温度範囲では、ラメラ結晶層厚と結晶成長速度の過冷却度依存性は二次核生成理論のモデルで定量的に説明できることを示した。つまり、これまで議論されていた成長キネティクスのレジーム転移とは異なり、広い温度範囲で成長レジームの変化がないことを明らかにした。この結果は、正確な平衡融点を求めることで、初めて可能になったと評価できる。

（４）極限層厚が結晶化温度の低下とともに増加する結晶化温度範囲では、1994年に A. Kellerらによって提案された中間相を経由する結晶化機構により結晶化が進行している可能性を指摘した。この機構に基づきラメラ結晶層厚と結晶成長速度の結晶化温度依存性を再吟味すると、極限層厚が広い温度範囲で一定のまま、測定結果と整合的に中間相の平衡融点や中間相と結晶相の平衡転移温度等の熱力学パラメータが求められることを示した。

従来の研究では、すでに結晶化した高分子試料について熱測定、または熱測定と X 線測定の組み合わせで、結晶の融点は評価されてきた。これに対し、本研究では熱履歴により変化するラメラ厚やその分布を、時分割 X 線測定により高精度で総合的に評価したことに独自性がある。この評価方法により、昇温過程で刻々と変化するラメラ厚と融点を正確に見積もり、精度の高い平衡融点を得ることに成功したことは特筆に値する。放射光施設において高度化された X 線迅速測定の利点を活用したこの手法の提示は、国内外の高分子結晶の研究に影響を与えることが予想され、波及性のある研究として評価できる。また、極限層厚の結晶化温度による変化より、中間相経由の結晶化の提案を行い、ラメラ結晶層厚と成長速度の過冷却度依存性を再評価し、矛盾なく説明できたことは、今後の研究の方向性を示すものと考えられる。

以上のように、申請者は独自の着想に基づいて高分子結晶化における成長速度と結晶形態の過冷却度依存性を解析し、結晶化機構の解明に貢献する研究成果を得た。このことから、本学位申請論文は、物質の構造・機能の創成とその形成メカニズムの解明を目指す人間・環境学専攻物質科学講座にふさわしい内容を備えたものといえる。

よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年7月26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。

要旨公表可能日： 令和 年 月 日以降