

氏名	おがわ てつ や 小川 哲也
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第1287号
学位授与の日付	平成3年1月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	Small-Angle X-Ray Scattering from the Surfaces of Polymer Crystals (高分子結晶表面からの小角X線散乱)
論文調査委員	(主査) 教授 遠藤裕久 教授 福留秀雄 教授 石黒武彦

論文内容の要旨

結晶性高分子は、通常の結晶化条件で折り畳み鎖結晶と呼ばれる厚さ数十nmの薄い板状の結晶になる。またいくつかの高分子では、ある条件下で結晶化ないし熱処理をすると、厚さ $1\mu\text{m}$ にもおよぶ伸び切り鎖結晶と呼ばれる結晶が生成することも知られている。これらの結晶の成長機構に関して多くの研究がなされてきたが、近年、従来は無視されてきた結晶化途中での結晶の厚化を考慮して高分子の結晶成長を考え直そうという試みがなされている。厚化を無視した従来の研究においては、これら高分子の板状晶の表面は平らなものと仮定されて理論が構築されてきたが、現在では、この仮定を無条件で認める訳には行かない状況である。

申請者の主論文における研究は、代表的な高分子であるポリエチレンを種々の条件下で結晶化ないし熱処理して得られた折り畳み鎖結晶、伸び切り鎖結晶の表面構造を小角X線散乱の手法を用いて調べ、厚化の機構について検討を加えたものである。

ポリエチレンの結晶構造は、常圧下では斜方晶であるが、高温・高圧下では六方晶となり、この条件下で結晶化ないし熱処理をすると伸び切り鎖結晶が生成することが知られている。申請者は1)常圧下で融液より結晶化させて得られた折り畳み鎖結晶、2)それを斜方晶である条件下で熱処理したもの、及び、3)高温・高圧下の六方晶相である条件下で熱処理して得られた伸び切り鎖結晶を試料として小角X線散乱の実験を行っている。小角X線散乱は数十～数百Åのオーダーの構造を調べる有力な手法である。ポロド領域と呼ばれる比較的大きな角度領域の散乱に注目すると、散乱体の表面構造を決定することができる。実験の結果は、3種類の試料すべてについて、このポロド領域において散乱強度が散乱ベクトルの大きさの -4 乗に比例するというポロド則が成り立っており、これらの結晶の表面が平坦であることを示している。これは厚化が、表面での厚化核の生成とその成長により進むというモデルと一致するものである。一方、申請者等は前報において高圧下で融液より冷却しながら六方晶相で結晶化させて得たポリエチレンの伸び切り鎖結晶では、散乱強度が散乱ベクトルの大きさの -3.2 乗に比例する結果を得ているが、申請者

はこれらを次のように説明している。厚化の駆動力は厚化前後での結晶の表面自由エネルギーの減少分であるが、これは厚化初期のより薄く広い状態の結晶では大きい。この状況下では、厚化核の生成自由エネルギーは小さく、厚化の機構としては結晶のセグメントの拡散あるいは厚化の際に発生する潜熱等の拡散場の揺らぎが重要になってくる。冷却させながら作製した伸び切り鎖結晶に対しては、この厚化の駆動力の大きい状況で結晶の成長・厚化が中断され、拡散場の揺らぎの寄与によりこれらの結晶の表面はカイネティックにラフニングを起こし、小角散乱強度がポロド則に従わなかったと結論している。申請者は、更に、この散乱強度の冪乗則を結晶表面がフラクタル構造をしているためと考えれば、そのフラクタル次元は2.8となるが、その際には拡散場の揺らぎが空間ないし時間的に冪乗の相関を持つ必要があることを指摘している。

論文審査の結果の要旨

高分子は通常 $1\mu\text{m}$ にもおよぶ長い分子鎖が折り畳まれて厚さ数十nmの板状晶に結晶化する。このような結晶を結晶化温度より高い温度で熱処理を行なうと、板状晶の厚さが増加し分子の長さ程度にまで厚くなる、いわゆる厚化現象が知られている。従来このような板状晶の表面は平らであると仮定されて結晶成長及び厚化の理論が構築されてきた。申請論文は高分子結晶の表面構造を精密な小角X線散乱の測定により研究したものであり、高分子結晶の成長および厚化現象の機構について重要な知見を得たものである。

実験試料として最も簡単な高分子であるポリエチレンを用い、分子量分布の効果を調べるため分子量分布の広い試料と狭い試料の両方について等温結晶化を行なっている。更に、これら等温結晶化試料について、ポリエチレンの常圧相である斜方相の温度、圧力領域および高压相である六方晶の領域で等温熱処理を行ない、結晶構造、温度、圧力の効果を調べている。

その結果、等温結晶化および等温熱処理後のポリオチレンの小角X線散乱は、分子量分布、結晶構造に依存せず、全てポロド則を満たしていることを見出している。すなわち、散乱強度 $I(q)$ (q は散乱ベクトルの大きさ) が q^{-4} に比例しており、2nm以上のスケールでは結晶表面が平坦であることを初めて実験で示した。結晶化のみならず、厚化現象が核形成と成長の機構で起こることを実証したことは重要な成果と言えよう。

申請者等は前報において、冷却しながら結晶化させた場合、結晶の表面が平らでなくフラクタルである可能性を提唱している。申請論文では、等温結晶化と冷却しながらの結晶化の場合の表面構造の違いについて詳細に論じている。表面がフラクタルになる原因として、まず、ラフニング転移の可能性を実験結果から否定し、カイネティックラフニングであると結論していることは、申請者の表面科学の深い学識を示している。カイネティックラフニングの原因として、冷却過程での結晶化は厚化核の形成エネルギーが小さく、分子鎖の固体中での拡散および厚化に伴う潜熱の拡散が厚化機構として支配的になることを指摘している。そして、このような拡散場の揺らぎが空間的あるいは時間的に冪乗の相関を持つことがフラクタル表面を形成する為に必要であると結論した。また、具体的に高分子結晶表面の乱れの冪乗則を示していることは意義深い成果である。

以上述べたように、申請論文は、高分子結晶の表面が等温結晶化の場合には平坦であり、核形成と成長

の機構により厚化することを明確に示し、表面がフラクタルになる場合を詳細に検討して必要な条件を具体的に提示したものである。これらの成果は、参考論文における6mの長さの小角X線散乱カメラの立ち上げと先駆的な高分子結晶表面の小角散乱による研究と共に高分子物理学への貢献は少なくない。よって、本論文は理学博士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に関連する分野について試問した結果、合格と判定した。