

氏 名	た はら だい すけ 田 原 大 輔
学位(専攻分野)	博 士 (人間・環境学)
学 位 記 番 号	人 博 第 378 号
学位授与の日付	平 成 19 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	人 間 ・ 環 境 学 研 究 科 環 境 相 関 研 究 専 攻
学位論文題目	Light scattering from polymer spherulites in crystal growth simulation (結晶成長シミュレーションにおける高分子球晶からの光散乱)
論文調査委員	(主 査) 教 授 宮 本 嘉 久 教 授 富 田 博 之 教 授 際 本 泰 士

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は高分子球晶の内部構造の解明を目的として行った実験研究、および光散乱法による測定結果の解釈を明らかにすることを目的として行った計算機シミュレーションによる研究の成果をまとめたものである。結晶性高分子を溶融体から結晶化させると、ラメラ結晶と呼ばれる厚さ 10nm 程度の薄い板状結晶が形成される。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扇状に広がり、数 μm より大きい空間スケールでは球晶と呼ばれる球形のラメラ結晶の集合体を形成する。球晶内部にラメラ積層がどのように充填されているかの詳細は明らかではなく、この球晶内部構造を調べるために光散乱法が用いられる。

本論文の第 1 章では研究の背景と目的を述べている。まず高分子結晶における構造の階層性について概説し、光散乱法によるこれまでの実験的、理論的研究を紹介した後、過去の研究における問題点を整理し、研究の動機と目的を挙げ、研究方法を示した。

垂直方向に偏光した光を結晶化試料に照射し、散乱光の水平方向の偏光成分を観測する (H_V 光散乱法) と、散乱方位角について 4 回対称をもち、散乱動径角 (散乱角) について極大をもつ散乱強度が観測される。この散乱強度に加えて、方位角に依存せず、散乱角について単調減少する等方散乱と呼ばれる強度も観測される。従来の研究では、4 回対称散乱は球晶の近似的な放射対称性によるものであり、等方散乱は放射対称性からのずれの原因となる微結晶の配向が減衰指数関数型の相関をもつことに起因するという現象論的な解釈が支配的であった。この等方散乱の原因となる構造を明らかにし、また、球形になるまで成長していない球晶の外形の効果を解析に取り入れることを目的として研究を行った。

第 2 章と第 3 章においては、結晶化過程における光散乱実験、および結晶成長の計算機シミュレーションの方法と結果について説明し、研究のまとめと課題について述べている。

ポリエチレンテレフタレート (PET) を試料として、その結晶化過程における H_V 光散乱実験により、4 回対称散乱と等方散乱の結晶化にともなう時間発展と、これらの散乱強度の相関を明らかにした。4 回対称散乱強度は、結晶成長過程では球晶の大きさの 6 乗と球晶数密度に比例して増加すること、理想的な放射対称をもつ構造 (理想球晶) から計算される強度に比べて、散乱角の大きい領域で過剰な強度をもつことを示した。また、等方散乱より配向相関の相関長の結晶化時間発展を求め、散乱強度は球晶の大きさの 3 乗と相関長の 3 乗および球晶数密度に比例することを示した。さらに、4 回対称散乱と等方散乱のそれぞれの原因となる光学的異方性の間に強い相関があることを明らかにした。

結晶成長の計算機シミュレーションでは、球晶の構成単位であるラメラ積層を薄い円板で近似した。1 つの円板の周りに法線方向にゆらぎをもつ 6 つの円板を付加させることで結晶成長を記述し、円板同士が重なり合うと片方の円板を消滅させることでラメラ積層の衝突による成長の停止を表現するモデルを用いた。法線方向のゆらぎは微結晶の配向相関の再現を目的として導入している。シミュレーションで生成した球晶は、電子顕微鏡で観察される球晶中心部分と、偏光顕微鏡像の特徴をよく表している。実験条件に対応して、球晶核の方位について平均をとった H_V 光散乱強度は、PET や他の代表的な

球晶形成高分子の実験で観測されている4回対称散乱と等方散乱の散乱角依存性、理想球晶散乱強度からのずれ、相関長の時間発展、および2種の散乱の原因となる光学的異方性間の関係を十分な精度で再現した。

計算機シミュレーションが観測結果をよく説明することを確認した上で、一定の角度ゆらぎを与えたモデルにもかかわらず、等方散乱から求めた相関長は結晶化と共に増加していること、また、特定の球晶核方位をもつ、球形にまで成長していない球晶からのHv光散乱は強い方位角依存性を示すことを指摘した。さらに、一軸対称性をもつ分極率分布系からのHv光散乱は、一般に4回対称散乱と等方散乱を与えることを解析的に示し、Hv光散乱の時間発展に次のような新しい解釈を示した。結晶化初期では、球晶は均一な配向をもった厚みのある円板状で、強い等方散乱と弱い4回対称散乱を与える。結晶が扇状に成長していく段階では、結晶化初期に成長した部分の周辺に放射対称を近似的にもつ領域が成長し、主として前者が等方散乱に寄与し、後者が4回対称散乱に寄与する。球晶成長に従って、4回対称散乱の強度分率が増加し、同時に理想球晶による散乱に近い散乱となる。十分に球形に近い球晶にまで結晶化が進行すると、理想球晶で十分近似される4回対称散乱が支配的な散乱となる。

最後に、この論文の結論、提案した新しい解釈を実験的に確認する方法、および今後の展望を述べている。

論文審査の結果の要旨

本学位申請論文は、光散乱法による高分子球晶の内部構造の解明に関する研究成果をまとめたものである。高分子物質はプラスチックや繊維、食品や生物体を構成する物質として身近に存在している。高分子は低分子物質とは異なる力学的、光学的性質をもっており、その特性は人工的に、また自然界では生物によってより巧みに利用されている。高分子の多くは結晶性であり、その結晶化過程については50年前の折りたたみ鎖結晶の発見を契機として、実験的、理論的研究が行われてきた。高分子は結晶化すると厚さ10nm程度の薄い板状結晶を形成し、板状結晶は厚さに比べて幅や長さは十分大きく成長する。溶融体からの結晶化では板状結晶の集合体である球晶を形成し、球晶同士が衝突して空間を埋め尽くすと1次結晶化が完了する。球晶を百nm程度のスケールで観察すると、板状結晶は厚さ方向に積層しており、球晶の表面では板状結晶の法線が球晶の接線方向を向いていることが知られている。しかし、結晶核となる1枚の薄い板状結晶からどのように数 μm から数百 μm の球状の外形をもつ球晶が形成していくのか、板状結晶の積層体が球晶内部をどのように3次元的に充填しているのかは未解決問題である。このように対象とする構造が数百nmから数 μm 程度であるため、球晶構造研究には電子顕微鏡観察や可視光を用いた光散乱法が用いられている。

垂直方向に偏光した光を結晶化試料に照射し、散乱光の水平方向の偏光成分を観測する光散乱(Hv光散乱)では散乱方位角について4回対称をもつ「4つ葉のクローバー」と呼ばれる散乱と、方位角に依存しない等方散乱が観測される。4回対称散乱は、理想球晶と呼ばれる、一軸性の屈折率楕円体が放射対称性をもつ球形物体からの散乱で近似される。先行研究では、4回対称散乱と等方散乱について大別して3つのモデルがあった。(Ⅰ)4回対称散乱は1次結晶化で形成される理想球晶による散乱であり、等方散乱は理想球晶とは独立な、2次結晶化で生成する微結晶の配向相関による散乱である(Keijzers等)。(Ⅱ)4回対称散乱は平均構造としての理想球晶による散乱であり、等方散乱は平均からずれた構造の配向相関による散乱である(Yoon等)。(Ⅲ)結晶化初期の球晶は完全な球ではなく、4回対称散乱は理想球晶の一部を切り取った物体からの散乱であり、等方散乱は球形からずれているために生じる散乱である(Picot等)。Ⅱでは2次元円形格子における数値計算により、Ⅲでは解析的計算により散乱強度の評価を行っているが、いずれも考察は2次元に限られていた。

これらを踏まえ、申請者は球晶成長過程における光散乱測定により4回対称散乱と等方散乱の時間発展と、これらの散乱強度の原因となる光学的異方性の相関について詳しく調べた。さらに、先行研究のモデルの特徴を取り入れつつ、格子を用いない3次元自由空間における結晶成長計算機シミュレーションを行った。本研究の成果は以下のようにまとめることができる。

(1) ポリエチレンテレフタレート(PET)の結晶化の初期過程から完了状態までのHv光散乱測定により、4回対称散乱の散乱角依存性と極大強度、および等方散乱の相関長と散乱強度の時間発展を示した。数値係数を含む散乱強度の解析法を開発し、それぞれの散乱の原因となる光学的異方性の相関を明らかにした。この結果は4回対称散乱と等方散乱が同一の散乱体からの散乱であることを示している。ここで開発した新しい解析法は球晶を形成する高分子一般に応用できるものである。

(2) 結晶成長計算機実験により生成した球晶は、実空間での球晶中心部の構造や、偏光顕微鏡像の特徴をよく表している。逆空間においても、 H_v 光散乱における 4 回対称散乱と等方散乱の、強度分布とその時間発展についての実験結果を十分な精度で再現することに成功した。これは計算機実験に用いた結晶成長モデルが球晶形成機構の特徴を的確に捉えていることを示しており、計算機の今後の進歩により、さらに詳細な球晶内部構造を解明できると期待される。

(3) 光散乱実験と計算機実験のいずれにおいても、等方散乱を与える特徴的な長さである相関長が結晶化の進行と共に増加していることを指摘した。この増加の原因を明らかにするため、特定の方位をもつ不完全な球晶からの散乱を解析し、等方散乱は理想球晶からずれた構造の配向相関による散乱ではなく、等方散乱には球晶中心部の一様な屈折率楕円体をもつ領域からの寄与が大きいことを示した。これは、先行研究の提案を含んだ、懸案の解決となっており、本研究の注目すべき成果である。この結果をもとに、球晶形成過程における 4 回対称散乱と等方散乱の時間発展について新しい解釈を示した。

以上のように、申請者は独自の視点に基づいて、光散乱実験結果の解析を行い、計算機実験によって高分子球晶を生成し、実験で観測される光散乱強度を再現した上で、新しい解釈を提案している。これらのことから、本学位申請論文は、物質の構造形成機構の解明とその制御法の確立を目指して創設された環境相関研究専攻物質環境相関論講座にふさわしい内容を備えたものと言える。

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。また平成19年2月5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。