

(論文内容の要旨)

申請論文では、光学顕微鏡、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡法を用いた広いスケールにわたる顕微鏡観察により、薄板状の高分子結晶のつくる高次構造である球晶の形成機構について検討されている。球晶とは、微結晶が分岐と再配向を繰り返しながら成長した結果として形成される構造である。論文では、Mullins-Sekerka 型の成長界面不安定性を前提としたモデルに基づいた解析が行なわれ、薄板状高分子微結晶における分岐と再配向の機構について明らかにされている。また、偏光顕微鏡法による球晶高次構造の定量的評価法の提案もなされており、同法による解析結果として、分岐時にランダムな向きへの再配向が起きていること、分岐時の親子微結晶間以外の相関がないことが明らかにされている。

薄板状微結晶の成長界面不安定性を検証するためには、球晶成長先端の微細組織を原子間力顕微鏡、電子顕微鏡法により観察・測定する必要がある。そこで本論文では、アイソタクティックポリブテン-1 のつくる球晶について、急冷可能なホットステージを用いて成長先端の組織を固定し、非晶部の選択的エッチングにより薄板状微結晶の形態・サイズが観察・測定されている。成長面からの不純物排除による組成の勾配あるいは結晶-非晶の密度差に由来する圧力の勾配を原因とする成長界面不安定性の場合、微結晶サイズが成長速度の平方根に反比例する関係にあることが予想されている。本論文では、微結晶サイズおよび球晶成長速度を 80–100℃の温度範囲にわたって測定し、予想された依存性が確認されている。この結果に基づき、成長界面前方に自発的に形成された勾配場を主因として成長界面の不安定化が起こり、ラメラ状微結晶の分岐が生じると結論されている。

一方、光学顕微鏡で観察される高次構造は、構成要素である微結晶の配向相関で決められる。本論文では、複屈折により微結晶の配向を可視化することができる偏光顕微鏡法が用いられ、球晶内での微結晶の配向相関を定量的に評価する方法の提案がなされている。高次構造を特徴づけるためには、球晶動径方向および接線方向の配向相関を定量的に明らかにする必要がある。そこで本論文では、まず、動径方向の相関について、偏光顕微鏡像の自己相関関数が定義され、ポリブテン-1 球晶について、相関が単一指数関数的に減衰していることが確認されている。指数関数的な減衰は微結晶が分岐時にランダムに再配向していることを意味する。そこでさらに、この相関長から微結晶方位の持続長が定義され、その結晶化温度依存性が実験的に確認されている。一次元ランダム分岐モデルに基づいた解析の結果、ポリブテン-1 球晶では、持続長は球晶成長先端の微結晶サイズに比例していることが示され、ラメラ状微結晶の分岐時にランダムな向きへの再配向が生じると結論されている。

接線方向の微結晶配向の相関に関しては、偏光顕微鏡像の画像処理による、微結晶成長方向の決定方法が提案され、ポリブテン-1 の球晶に同法が適用されている。微結晶の成長方向を向いた単位ベクトル場の発散 (div) の 2 次元マップから、微結晶の湧き出し・衝突箇所が可視化されている。解析の結果、衝突箇所は、球晶偏光顕微鏡像の欠陥として観察される領域を含み、球晶内に多数存在していることが確認されている。この結果から、高分子球晶における接線方向の相関は、分岐時の親子微結晶間でのみ引き継がれ、隣接する微結晶同士の相関は特に必要ではないと結論されている。

(論文審査の結果の要旨)

溶融体から結晶化させた結晶性高分子材料は一般に球晶と呼ばれる組織でつくられている。高分子鎖が折りたたまれて結晶化した薄板状微結晶の集合体が球晶であり、微結晶が核を中心に放射状に成長し、分岐と再配向を繰り返しながら3次元空間を密に充填してできた構造である。高分子材料の基本となる高次組織であるため、その構造発現機構、すなわち分岐と再配向の機構の解明は実用上も非常に重要である。

申請者は、観察手段として光学顕微鏡、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡法と、広いスケールにわたる顕微鏡法を採用している。高分子固体の階層構造を明らかにする観点から、この研究手法は評価できる。また、溶融体内部での球晶成長先端における結晶をサブミクロンスケールで直接観察することは通常不可能である。高速急冷による成長先端組織の固定、および化学エッチングによる結晶組織の選択的な観察法は、今回の研究目的に適っている。

球晶を形成する高分子結晶の分岐機構に関しては、成長界面不安定性に基づくKeith-Paddenによる提案が1963年になされて以来、現在でも未解明の問題である。申請者は、このモデルから予想される微結晶サイズの成長速度に対する依存性に着目し、ポリブテン-1球晶で実験的に検討し、このモデルの妥当性を確認している。参考論文にあるポリエチレンでの先行研究でも同様な関係が確認されており、本論文により、当モデルの一般の球晶形成への適用可能性の検証がなされたことは、一つの大きな成果である。

高分子球晶には、ポリエチレンのように同心円状の縞状パターンを持つバンド球晶と、ポリブテン-1のように持たない非バンド球晶がある。バンド球晶に関しては、縞周期という特徴的長さが容易に決定できることもあり、多くの研究報告がある。一方、非バンド球晶については未解明の問題が多い。申請者は、非バンド球晶偏光顕微鏡像の斑状のパターンに着目し、自己相関関数による定量化を、ポリブテン-1球晶に対して行っている。まず、自己相関関数の指数関数的減少から、分岐時の再配向がランダムな向きに生じていることを明らかにし、その相関長が微結晶配向の持続長であることを示し、さらに持続長が微結晶サイズに比例していることを実験的に確認している。このように非バンド球晶組織の定量的な解析を初めて行い、非バンド球晶における分岐と再配向の機構を初めて明らかにできた点は、本論文における最も大きな成果であるといえる。

また一方で、球晶の偏光顕微鏡像の画像処理により、各微結晶の成長方向を決定し、その2次元マップから、分岐による微結晶の生成領域や衝突による消滅領域の特定にも成功している。ポリフッ化ビニリデンのバンド球晶について、分岐時の親子微結晶間の相関以外に特別な相互作用は必要ないとの結論を得たことも、球晶組織を理解する上で大きな成果である。

以上のように、申請者は、球晶組織を形成する上で最も重要な過程である高分子微結晶の分岐と再配向の機構を、顕微鏡法・画像処理法を駆使して、明らかにすることに成功している。また、光学顕微鏡法による新たな解析手法の提案は、申請者の物理学への深い洞察力を示している。本手法は一般の球晶組織に適用できる。

参考論文における研究成果と共に、これらの成果の高分子物理学への貢献は少なくない。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、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。