

氏 名	山 下 基
学位の種類	博士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2738 号
学位授与の日付	平成 16 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	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
学位論文題目	高分子溶融体からの結晶成長における kinetic roughening 転移 —— Isotactic Poly (butene-1) 正方晶の結晶成長 ——

論文調査委員 (主 査) 助教授 宮 地 英 紀 教 授 小 貫 明 教 授 八 尾 誠

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は溶融体から成長するアイソタクチックポリブテン-1 (it-PB1) 正方晶について、モルフォロジー、成長速度、および長周期を50℃から120℃の広い範囲の結晶化温度にわたって観察・測定を行なっている。また、結晶成長理論を定量的に検証するため、it-PB1 正方晶結晶の熱力学量、すなわち、平衡融点、結晶の表面自由エネルギーを決定している。その結果、申請者は従来の結晶成長理論では成長速度・長周期の過冷却依存性とモルフォロジーの関係を説明できないことを示し、新たな高分子結晶の成長モデルを検討し、提示した。

it-PB1 正方晶の単結晶は屈曲性高分子に共通したモルフォロジーを持っている。すなわち、厚さ数十nmの薄板状で、分子鎖は薄板面に垂直であり、薄板表面で折り畳まれている。申請者は電子顕微鏡と光学顕微鏡を用いて、結晶化温度が85℃以上の高温ではファセット (結晶学的に平らな面) を持つ正方形の結晶が生成し、85℃以下の低温側でファセットが消失して丸いモルフォロジーを呈することを明らかにした。このことは、85℃付近で kinetic roughening 転移が起こっている事を明確に示している。したがって、85℃以下の結晶化温度では成長面が荒れているために、ファセット上での核形成・成長に律速された成長様式ではなく、rough surface 成長様式になっていると結論した。しかし、光学顕微鏡を用いて測定した成長速度の小角X線散乱から得られた結晶厚さは、ファセットの有無に拘わらず、核形成・成長律速の成長様式から導かれる過冷却度依存性を示した。したがって、成長速度と結晶厚さの実験によって、ファセットを前提とした成長機構が rough surface 成長についても成立するという矛盾を明確に示した。

この成長速度の過冷却依存性とモルフォロジーとの間の矛盾は、三方晶のポリスチレン結晶について指摘され、三方晶の対称性に基づく解決が提案されていた。しかし、この解決策は、対称性が異なるため、正方晶には適用できない、申請論文では、対称性に独立の新しいモデルとして、高分子に固有な Pinning model を検討している。その検討のためには、it-PB1 正方晶結晶の熱力学量が必要である。申請者は薄板状結晶の融点がX線小角散乱から求めた結晶厚さの逆数の1次関数で表されることを実験的に示し、ギブストムソン効果から平衡融点と分子鎖の折り畳みエネルギーを得た。このようにして得た折り畳みエネルギーの値は結晶化温度と結晶厚さの関係から得られた値と良く一致し、信頼できる値である。一方、分子鎖に垂直な結晶面の表面自由エネルギーは成長速度の過冷却依存性と折り畳みエネルギーを用いて得た。こうして得られた熱力学量を用いて検討した結果、Pinning model に現れる表面自由エネルギーは実験から得た値を修正する必要があることを明らかにした。その結果に基づき、高分子鎖が成長界面で結晶に組み込まれる素過程の単位の大きさを推定し、モノマー単位であると結論した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

高分子結晶は厚さ数十nmの薄板状で、長さ1μmにも達する分子鎖は薄板面に垂直であり、薄板表面で折り畳まれている。このような結晶が形成する過程は結晶成長の研究の重要な分野であり、現在も活発な研究が行なわれている。結晶成長の研

究は結晶モルフォロジーと成長速度の二つが実験・理論の対象である。特に高分子では、成長界面において、絡み合った分子鎖が規則的な結晶格子に組み込まれる過程が最も重要である。

申請者が三方晶のポリスチレン結晶で議論された結晶成長機構に疑問を持ち、対称性の異なる正方晶のアイソタクチックポリブテン-1 (it-PB1) 結晶の成長に着目した点は結晶学に基礎をおいた発想であり、評価される。モルフォロジーの観察から、結晶化温度が85℃以下の結晶化温度ではkinetic roughening転移を起こしてrough surface成長様式になっていることを確認した。一方、成長速度と結晶厚さは核形成・成長の様式から導かれる過冷却度依存性を示すことを明確に結論したことは、結晶成長の研究において、意義深い。すなわち、申請者は成長速度とモルフォロジーの矛盾は高分子の結晶成長において一般的な矛盾であることを明確に示した。

対称性には独立な新しい結晶成長モデルとして高分子に固有なPinning modelを検討したことは、高分子物理学に対する申請者の洞察を示している。その検討のために必要な it-PB1 正方晶結晶の熱力学量、平衡融点・表面自由エネルギーを、熱測定、X線小角散乱、成長速度測定を駆使して、初めて決定したことは評価される。そしてPinning modelに現れる表面自由エネルギーを修正する必要があること明らかにしたことは意義深い。その結果、高分子の結晶化における素過程の単位の大きさを推定し、モノマー単位であると結論したことは大きな成果である。

以上述べた用に、申請論文はポリブテン1の正方晶結晶の成長を丁寧に研究史、モルフォロジーと成長速度の矛盾が結晶の対称性に依存しない一般的な矛盾であることを示し、結晶成長を記述する熱力学量を初めて決定した。それらに基づき、新しい成長モデルを検討・拡張して、結晶成長の素過程を明らかにした。これらの成果は、参考論文における結晶成長の研究成果と共に、高分子物理学への貢献は少なくない。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

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とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と判定した。