

論文内容要旨 (和文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 材料物理工学 講座

学生番号 01522203

氏 名 須藤 信行



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 シンジオタクティックポリスチレンの結晶構造と多形挙動

ポリエチレンの溶液成長結晶が A.Keller らによって発見されて以来、非剛直高分子鎖の単結晶は結晶表面に折り畳み構造を持つと一般に考えられている。高分子単結晶の折り畳み構造は、高分子の構造・物性の基礎となる重要な概念である。その分子鎖の折り畳み部分の形態構造は現在も活発に議論されているが、その決着は未だに着いていない。この理由は、折り畳み鎖の直接観察は不可能であったからで、間接的に折り畳み構造を評価しても実験内容により様々な推察がなされていた。

一方、1981 年に開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、技術の進展に伴って原子間力や水平摩擦力の検出などが可能な走査型プローブ顕微鏡 (SPM) へと改良されて様々な分野に応用され、形態観察技術は著しく向上した。

また、この数十年間の高分子合成技術の進歩により、高い立体規則性を持つシンジオタクティックポリスチレン (s-PS) の合成法が確立された。この s-PS は非常に複雑な多形挙動を示すことが多くの研究者により報告されているが、結晶多形に関する統一見解は未だ見いだされていない。

この SPM を用いて s-PS 溶液成長結晶表面を適当な観測条件を設定すれば、s-PS 高分子折り畳み構造の直接観察ができるのではないかという推察から、博士課程において研究を行った。また、s-PS の複雑な結晶多形挙動について検討を行った。

本論文は 7 章から構成される。第 1 章では「緒論」として、本研究の意義を述べた。

第 2 章では、本実験で主に使用した試料の調整法や各種測定法について述べた。

第 3 章では、「s-PS 溶液成長結晶の特徴」について述べた。透過型電子顕微鏡を用い形態観察と電子線回折像から結晶成長方向を検討した。その結果、明視野像観察から n-テトラデカンとデカリンの混合溶媒を用いた希薄溶液の結晶化から 130° の結晶成長面を持つ、ダイヤモンド形の板状晶が確認できた。さらに電子線回折像からこの結晶は β' -form に帰属が可能で、それと明視野像との方位関係を

結晶構造モデルを用いて検討した。これから結晶成長面は(230)面であり、分子鎖の折り畳み方向は(230)面に沿って配列していると推察した。

第4章では、「s-PS 溶液成長結晶表面の折り畳み鎖を直接観察する試み」について述べた。DSCを用いて s-PS バルクフィルムの熱挙動を確認し、これらの熱特性から折り畳み鎖構造の直接観察の可能性を検討した。s-PS のガラス転移点は他の高分子よりも高いことが示され、熱力学的な観点から見ると結晶表面の折り畳み鎖構造の直接観察に有効な高分子であることが確認された。AFM を用いて、測定条件を精査することにより、s-PS 溶液成長結晶表面において結晶成長面と平行方向に 1.2~1.4nm の周期構造が確認された。s-PS β'' -form の結晶構造モデルと対比させて検討したところ、この周期構造は分子鎖の折り畳み鎖構造を示していると考えられた。また、今回得られた s-PS 溶液成長結晶の折り畳み鎖の配列は regular sharp fold であると推察された。

第5章では、「s-PS の多形挙動」について述べた。s-PS の試料純度に着目しながら、非等温結晶化における多形挙動を DSC、ならびに温度制御 WAXD 測定により検討した。未再沈 s-PS の β' -form は 258°C と 262 °C で、 α -form は 269 °C で融解したが、一方再沈 s-PS では 258、269 °C で融解する β' -form の結晶形が形成した。さらに 258 °C では β' -form のラメラ厚化現象が起こると推測された。

第6章では、「s-PS の再外層表面近傍の分子配列評価」について述べた。第5章において再沈と未再沈 s-PS では内部の結晶形の相違が確認されたが、表面近傍における官能基レベルでの分子配向の変化について NEXAFS 分光法を用いて検討した。その結果、未再沈試料には偏光依存が見られなかったが、再沈試料では偏光依存が確認された。また、表面から 5nm 程度の深さでは乱れた構造、その内部約 50nm では配向性を持つ構造を取っていると推測された。

第7章では「総括的結論」を述べた。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 材料物理工学講座

学生番号 01522203

氏 名 須藤 信行



論文題目 Crystal Structure and Polymorphic Behavior of Syndiotactic Polystyrene
(シンジオタクティックポリスチレンの結晶構造と多形挙動)

This doctoral work was devoted to study on the crystal structure and polymorphic behavior of syndiotactic polystyrene (s-PS).

The thesis consists of seven chapters. The content of the first chapter is concerned with the general introduction, which describes the background of this study.

In the chapter 2, the main experiment procedures have been described in details.

The chapter 3 describes the characterization of solution-grown crystals (SGCs) of s-PS. The morphology of SGCs of s-PS has been investigated using transmission electron microscopy (TEM). Well-defined s-PS SGCs were prepared from 0.005 wt % *n*-tetradecane / decahydronaphthalene solution 2:1 (v/v) by an isothermal crystallization method at 200 °C. It was assigned the SGC exhibited these feature of the e. d. patterns to the β'' -form of s-PS. The angle between the growth faces obtained from s-PS SGCs was 130°. Since, the value of 130° correspond to the {230} angle, the primary growth face of s-PS SGC was assigned to the (230) plane.

The chapter 4 describes the approach to observe folded chains of s-PS on SGCs by atomic force microscopy (AFM). AFM images of selected areas on the SGC surface indicated folded chains existing periodically on the surface with c.a.1.2 ~ 1.4 nm spacing, suggesting that the polymer chains are aligned in parallel with the {230} growth faces of SGC.

The chapter 5 describes the polymorphic behavior of s-PS. The reprecipitated s-PS exhibited the characteristic phase transition behavior related a crystal of the β' -form. Although the α - and β' -form in the as-received s-PS melted out at respective temperatures, 258 °C, 262 °C and 269 °C, the β' -form in the reprecipitated s-PS melted out at 258 °C and 269 °C, and no β' -to- α or β' -to- β'' solid transition occurs in heating process.

The chapter 6 describes the molecular orientation of s-PS studied by polarized near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. The NEXAFS spectra are found to vary with respect to incidence angle, the fusion temperature, purity of the materials, and probing depth of this measurement.

In the chapter 7, summarized comments and conclusive remarks are described.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成17年2月4日

理工学研究科長殿

課程博士論文審査委員会

主査 増子 徹

副査 池田 進

副査 米竹 孝一郎

副査 和泉 義信



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻
氏名 須藤 信行

2. 論文題目

シンジオタクティックポリスチレンの結晶構造と多形挙動

3. 学位論文公聴会

開催日 平成17年2月4日(金)
場所 物質生産工学専攻 2号館 2-301号室

4. 審査年月日

論文審査 平成17年1月25日—平成17年2月4日
最終試験 平成17年2月4日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果

- (1) 学位論文審査 合格
- (2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨

別紙の通り

7. 最終試験の結果の要旨

別紙の通り

専攻名	物質生産工学	氏名	須藤信行
-----	--------	----	------

学位論文の審査結果の要旨

須藤信行氏は、本工学研究科博士後期課程へ入学をして以来、シンジオタクティックポリスチレン (s-PS) の固体構造学的研究に打ち込んで来た。具体的には、この比較的新しい高性能エンジニアリングプラスチックについて、X線回折、透過型電子顕微鏡 (TEM) などの多角的な研究手段を駆使して分子鎖凝集構造の実体を形態学的な観点から把握しようと努力を重ねた。それらの研究成果を基に、須藤氏は『シンジオタクティックポリスチレンの結晶構造と多形現象』と題して次の7章からなる博士論文を提出した。

第1章の「緒論」では、既往の研究と本論文の目的及び工学的意義について述べている。

第2章の「主な実験方法の説明」では、本研究で用いたポリスチレンの特性化手段、溶液成長結晶化試料の調整方法、バルク試料の作製、昇温X線回折方法の内容、DSCによる熱測定方法、TEMや原子間力顕微鏡 (AFM) による形態観察方法などについて詳述した。

第3章の「シンジオタクティックポリスチレン溶液成長結晶の特徴」では、s-PSを0.005wt%の希薄溶液 (溶媒: n-テトラデカン/デカリン) から200℃で等温結晶化させ、ダイヤモンド型の晶癖を持つ溶液成長結晶 (SGC) を得た。SGC成長の過程が明瞭なパターンも確認している。このSGCに対する電子線回折実験の結果、結晶系を β'' 型と帰属し、ダイヤモンド形の長径方向がa軸で、それと直交する方向をb軸と推定した。また、SGC薄片の成長方向は(230)面に垂直と考えた。

第4章の「シンジオタクティックポリスチレン溶液成長結晶における折り畳み鎖を直接観察する試み」では、前章で得た well-characterized SGC を用いて、SGC表面に存在する折り畳み分子鎖をAFMにより直接に観察する実験的検討を述べた。すでに、SGCの成長面が(230)面に垂直としていたので、分子鎖折り畳みは(230)面に平行して存在すると考え、AFMの検鏡条件を工夫しながらその方向に規則的な凹凸構造のある事を見出した。この規則構造の周期は、1.2-1.4 nm であって、分子鎖モデルシミュレーションから得た折り畳み鎖サイズと大凡一致する。

第5章の「シンジオタクティックポリスチレンの結晶多形現象」では、既往の研究における結晶系を例示して相転移系統図を説明し、主として結晶多形と不純物の関係を調べる意義を述べた。試料ポリスチレンを再沈精製し、未精製試料と同じ条件で熱履歴を与えると、未精製試料は α 型と β 型の混在を示すが、精製試料の昇温X線回折像は β 型の結晶系を示す事が明らかであった。この不純物は、ICP分析の結果、主として立体規則性触媒残査と考えられるが、不純物除去が分子鎖凝集構造形成においてどのように規則性に関与するのかは、今後の検討課題とした。

第6章の「NEXAFS分光法によるシンジオタクティックポリスチレンの最外層表面付近の分子鎖配列評価」では、第5章の精製試料を用いてNESAガラス上にs-PS薄膜を作成し、Photon Factoryの実験設備 (Line 7A) によりNEXAFS分光実験を行った。精製試料では、ベンゼン環に基くC1s- π^* (C=C) 光電子が偏光依存性を持つのに対し、未精製試料ではそれは認められず、精製試料は表面近傍で分子鎖の配列規則性が高いと判断した。

第7章の「総括的結論」では、上述の各章において得られた結果を総括して、本論文の結論を示し、今後の課題及び展望を述べた。

審査委員会では、須藤氏を発表者とする博士論文の公聴会を2005年2月4日 (金) に理工学研究科2号館 (米沢) で開催し、約1時間分の研究発表後30分に亘って討論と質疑を行った。発表は明解かつ丁寧に行われ、質疑応答も十分な内容であった。これらを総合勘案し、本論文を博士 (工学) 学位論文として意義あるものと認め、合格とする。

最終試験の結果の要旨

須藤信行氏は、高分子科学全般についての基礎知識、及び専門とする高分子構造学の基本概念把握に関しても、一応のレベルまで到達したと判断する。用いた実験研究手段については、透過電子顕微鏡や原子間力顕微鏡によるナノ構造観察方法、固体試料の熱分析測定方法、X線回折方法、パソコンによるシミュレーションなどに習熟し、それらの教育指導にも充分に関与出来る能力がある。また、英語学力も英語研究論文執筆、海外研究発表を経験しており問題はない。

本人は、大学院在学中に延べ学部卒研究生5名並びに3名の修士学生の研究指導に参加し、彼らの卒業論文や修士論文作成に大きく貢献した。それにより培われた指導力と洞察力は、博士 (工学) の資格にふさわしいものがある。公開研究論文は英語論文3編であり、なお英語論文1編が審査中である。

以上により最終試験を合格と判定する。