

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 寺田 康彦

最近の材料の微小化・微細化に伴って、表面物性の理解、特にナノスケールでの理解がますます重要な課題となっている。本論文では、原子間力顕微鏡 (AFM) および走査トンネル顕微鏡 (STM) による有機分子・高分子表面の評価を議論している。

本論文は、Preface に加え Chapter 1 から 5 までの 6 部構成になっている。初めに AFM の原理に関して Chapter 1 で述べている。球晶のモルフォロジーに関しては二つのテーマ (Chapter 2 と 3)、ポリマーブレンドのナノトライポロジーに関しては一つのテーマ (Chapter 4)、自己組織化膜 (SAM) に関しても一つのテーマ (Chapter 5) を取り扱っている。Preface は全体のアブストラクトと研究全体の総括を兼ねたものである。

Chapter 1 で AFM の原理について簡単に述べた後、Chapter 2 では球晶が形成する際のモルフォロジーの変化を AFM で実時間観察している。ポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) 球晶の AFM 像から、球晶形成の初期段階では一次ラメラがまず形成して、その間を二次ラメラが埋めることが直接観察できた。また、PCL/ポリビニルブチラールブレンドの球晶に特有な同心円状球晶パターンが AFM 像ではそれと同じ周期の凹凸パターンとして観察できた。これらの観察手法は、結晶性高分子全体に広く応用可能である。特に、AFM で球晶の個々のラメラを識別しながら成長過程をその場観察する手法は、球晶形成の動力学を探る新しい実験手法となり得る。

Chapter 2 では結晶性/結晶性高分子ブレンドであるポリブチレンサクシネート (PBSU) / ポリ (ビニリデンクロライド-ビニルクロライド) 共重合体 (PVDCVC) ブレンドの相互侵入球晶を AFM で観察することにより、ラメラの相互侵入の直接的な証拠を示している。相互侵入球晶のモルフォロジーの研究はこれまで光学顕微鏡によるものが主で、ラメラどうしが侵入しているかまではわからなかったため、その直接的な証拠を示す研究が望まれていた。AFM 観察によれば、ブレンドでは PBSU のラメラ凝集密度が PVDCVC よりも高かった。これにより PBSU のラメラが PVDCVC の球晶に侵入することが可能となる。PBSU と PVDCVC 球晶の境界では、PBSU のラメラは成長方向を変えているのと、境界に窪みが観察されなかった。このことは、PBSU のラメラが PVDCVC のラメラに沿って侵入していることを示している。PVDCVC 球晶のラメラ凝集密度は、PBSU が侵入したもののほうが侵入していないものよりも高くなっていた。また、相互侵入球晶を PBSU の融点以上まで温めると、室温状態のものよりもラメラの凝集密度が低くなったが、これは PVDCVC ラメラ間に存在する PBSU ラメラが融けだしたためである。

Chapter 3 ではポリスチレン (PS) /ポリビニルメチルエーテル (PVME) ブレンドのナ

ノレオロジー特性とナノトライボロジー特性を AFM で解析している。ガラス転移温度測定によれば PS 濃度が 80% のブレンド試料 (PS80) はガラス状態に、60% のブレンド試料 (PS60) はガラス-ゴム転移状態にあった。AFM のフォースカーブ (探針-試料間に働く力の探針-試料間距離依存性) はこの結果に一致していた。また、AFM のフリクショナループ (探針を試料表面方向に往復運動させ、摩擦力の探針位置依存性を示す曲線) 測定から得られたマイカの摩擦-荷重依存性は、凝着項のみ摩擦に寄与することを示していた。対照的にブレンド試料の場合は表面の粘弾性的な変形が付加的に摩擦に寄与することを示していた。ガラス-ゴム転移状態の PS60 は表面の変形が大きいため摩擦力が最大であった。PS60 の摩擦力は荷重を増やしていく過程と減らしていく過程でヒステリシスを示したが、これは後者の過程では探針の表面貫通深さが深いためである。PS60 では負の荷重領域でさえ大きな摩擦力が測定されたが、これはポリマー鎖が探針に引き上げられたことを意味していた。

Chapter 5 では金上のデカンジチオール (DDT) の自己組織化機構を STM で解析している。低被覆量では DDT 分子は金基板に分子軸を平行にして縞状の島を形成していた。被覆量を増やしても相転移は観察されなかったが、これはアルカンチオール SAM の場合と異なる。さらに、ドデカンチオール (DT) SAM に STM で非弾性電子トンネルスペクトロスコピーを行うと、C-H 伸縮振動ピークと弱い CH₂ はさみ振動ピークが検出されたが、これは C-H 伸縮振動の方がはさみ振動よりも基板に垂直になっていることを示している。対照的に、DDT SAM の場合は C-H はさみ振動ピークのみが検出された。このことは、DDT の主鎖を含む平面が表面に平行であることを示している。

以上を要するに本研究で得られた成果は、高分子工学および物理工学上非常に重要なものである。よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。