

氏名	張 春 暁		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	工 学		
学位授与番号	博甲第1733号		
学位授与の日付	平成10年3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文題目	全芳香族棒状高分子結晶に関する研究		
論文審査委員	教授 島村 薫	教授 高田 潤	教授 山下 祐彦
	教授 田中善之助	教授 阿部 武治	

### 学位論文内容の要旨

剛直棒状高分子Poly(p-phenylene benzobisthiazole)(PBZT)に関する構造異性体及び類似棒状高分子の固体構造および構造形成過程について研究した。これまで合成できなかったシス体の高分子を合成し、従来のトランス体および類似の高分子であるPoly(p-phenylene-cis-benzobisoxazole)(cis-PBZO)のX線回折、電子線回折、電子顕微鏡を用いて構造解析を行なった。cis-PBZTはそのbenzobisthiazole環の構造から、分子鎖が湾曲している。その結晶内での繊維周期は化学構造二個分に相当する。また希薄溶液から単結晶を作製し、その分子鎖充填構造の解析、また類似の高分子であるcis-PBZOについても、同様に希薄溶液から単結晶を作製し、その構造および形成過程について検討した結果、シス体の分子鎖充填状態はトランス体より3次元の規則性を有し、分子鎖に沿ってランダムにシフトしている結晶欠陥axial shiftの程度が小さいことが判明した。さらにカラム法による分子量分別を行い、分別した試料から結晶化を行うことにより、結晶形態の分子量依存性を求め、平均分子鎖長や分子量分布が固体構造形成にどの様に影響を与えるかについて検討した。これらの結果から、剛直高分子の固体構造形成に関する分子構造依存性を検討した。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、高弾性・高強度さらに耐熱性を備えた高性能剛直高分子の構造形成に関するものである。高分子の結晶構造、高次構造、構造形成に関する従来知見は、分子鎖折れたたみ (fold) を基本とした屈曲性高分子に関して研究されたものであり、剛直高分子には適用できない。本研究では、剛直な全芳香族棒状高分子の各種の構造異性体の結晶化及び構造解析を行うことにより、「剛直高分子」の構造形成を明らかにしたものである。

まず、化学構造異性と固体構造の関係を解明するために、各種の全芳香族剛直高分子を合成した。特に、従来合成できなかった poly(p-phenylene-cis-benzobisthiazole) の合成法を開発し、その結晶構造を斜方晶系  $a=1.15\text{nm}$ ,  $b=0.37\text{nm}$ ,  $c=2.41\text{nm}$  と決定し、剛直棒状高分子の結晶中に一般に存在するとされている結晶欠陥「axial shift」を含まないことをX線回折、電子格子像より明らかにした。

次に、これら剛直高分子を稀薄溶液から結晶化することにより「高分子単結晶」を作製し、その結晶形態の分子鎖長、分子量分布への依存性を明らかにしている。その結果、結晶の両側に突出した配向分子鎖部分 (cilia) が結晶成長機構に重要な役割を果たすことを明らかにした。また、剛直高分子の分子量分別を行った。その過程で、剛直高分子は強酸にしか溶解しないため、従来の分子量分別装置は使用できず、新しくシリカゲルを充填剤、メタンスルホン酸を展開溶媒とした分子量分別装置の開発を行っている。分別された剛直高分子結晶の形態、結晶格子像、分子像および結晶欠陥などの詳細な電顕観察を行い、この剛直高分子の結晶構造、結晶化に新しい考え方を導入した。

以上のように本研究は、全く曲がることのできない剛直高分子の結晶に関する基礎的かつ本質的な知見を得ており、学術的、工業的に社会に貢献することが多い。したがって本論文は博士学位論文 (工学) に値するものであると認める。