

氏名	内 田 哲 也		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	工 学		
学位授与番号	博乙第3777号		
学位授与の日付	平成14年 9月30日		
学位授与の要件	博士の学位論文提出者 (学位規則第4条第2項該当)		
学位論文の題目	剛直高分子の結晶および架橋体の構造に関する研究		
論文審査委員	教授 酒井貴志	教授 山下祐彦	教授 田中秀雄

### 学位論文内容の要旨

本研究では折れ曲がることのできない高分子を採り上げ、分子鎖の剛直性のために生じる固体構造やその形成過程の特徴を明らかにした。剛直高分子としてポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール（以下それぞれPBZT, PBZOと略す）を希薄溶液から結晶化させ、剛直高分子の単結晶の形態、結晶化機構および固体構造を解析した。続いてPBZTを基本構造とする剛直高分子三次元架橋体を合成し、その構造を明らかにするとともに、高空隙率・多官能性の構造を利用して力学特性に優れた複合体を作製した。その内容を以下に示す。

まず、PBZT, PBZOを用いて理想的な結晶化条件に近い希薄溶液からの結晶化について検討した。形態観察の結果から、結晶化機構を明らかにした。枝分かれ構造を含む剛直高分子や分子量分別により分子鎖長が揃えられた試料の結晶化も本研究で提案した結晶化機構で理解された。結晶成長速度( $G$ )と過冷却度( $\Delta T$ )には $G \propto 1/\Delta T$ の関係が成り立ち、結晶化は二次核形成律速型であり、その結晶成長速度は分子鎖の回転拡散により支配されることが判明した。透過型電子顕微鏡による直接観察により、剛直高分子に特徴的な結晶欠陥（分子鎖が軸方向に互いにずれた axial shift および分子鎖末端による edge dislocation）の存在を明らかにした。これらの欠陥は熱処理でも改善されず、特に後者による格子縞の湾曲や微結晶配向の乱れはかえって増大した。

次に分子鎖が板面に対して垂直に配向したPBZT板状晶の表面構造を走査プローブ顕微鏡（SPM）観察により明らかとした。PBZTは折れ曲がることができず、分子鎖長も不揃いであるため板状晶表面からは長さの異なる分子鎖末端部が垂直に突出している。本研究ではこの一本の分子鎖末端を直接像として検知することに成功した。さらにその方法を利用して板状晶表面に存在する分子鎖末端の空間分布を明らかにした。

次に剛直セグメント(PBZT)からなる三次元架橋体を作製し、そのキャラクタリゼーションを行った。架橋点間が棒状で折れ曲がることのできないため、その構造中にはナノメートルスケールの空隙が存在し、その中には未反応末端基（-COOH）も数多く存在した。その高空隙率・多官能性の特徴を利用して作製した“剛直高分子三次元架橋体/ナイロン6複合体”は優れた力学的性質を示した。

## 論文審査結果の要旨

一般に高分子は分子鎖を折りたたみながら結晶化する。本研究は折れ曲がることのできない高分子としてポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール(PBZT)、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBZO)を取り上げ、分子鎖の剛直性のために生じる固体構造やその形成過程の特徴を明らかにしたものである。本論文の要点は次のとおりである。

(1) PBZTおよびPBZOを理想的な結晶化条件に近い希薄溶液から結晶化させ、単結晶の形態および固体構造を解析した。形態観察の結果から、剛直高分子に特有の結晶化機構を明らかにした。透過型電子顕微鏡による直接観察により、剛直高分子に特徴的な結晶欠陥の存在を明らかにした。

(2) 剛直な分子鎖が板面に対して垂直に配向したPBZT板状晶の表面構造を走査プローブ顕微鏡観察により明らかにした。PBZTは折れ曲がることができず、分子鎖長も揃いであるため板状晶表面からは長さの異なる分子鎖末端が垂直に突出している。本研究では通常の測定法では検出不可能であったこの一本の分子鎖末端を直接像として捉える方法を確立した。さらにその方法を利用して板状晶表面に存在する分子鎖末端の空間分布を明らかにした。

(3) PBZTを基本構造とする剛直高分子三次元架橋体を合成し、そのキャラクタリゼーションを行った。架橋点間が棒状で折れ曲がることのできないため、その構造中にはナノメートルスケールの空隙が存在し、その中には未反応末端基(-COOH)が数多く存在した。その高空隙率・多官能性の特徴を利用して作製した“剛直高分子三次元架橋体/ナイロン6複合体”は優れた力学的性質を示した。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。