

氏名(本籍)	張 <sup>ちやん</sup> 玉 <sup>ゆう</sup> 喜 <sup>し</sup> (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第773号
学位授与年月日	平成4年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HIGHLY CONDUCTING POLYACETYLENE THIN FILMS (高導電性ポリアセチレンフィルムの合成とその性質)
主査	筑波大学教授 工学博士 白川英樹
副査	筑波大学教授 工学博士 内島俊雄
副査	筑波大学助教授 工学博士 木瀬秀夫
副査	筑波大学助教授 工学博士 赤木和夫

## 論 文 の 要 旨

本論文は序章、本文7章、および総合結論からなる。序章では本研究の着手にいたる背景を述べ、研究の焦点となるべき高い導電性を有するポリアセチレンの合成条件が、主としてドーピングしたポリアセチレンの電気的性質に及ぼす諸因子を明らかにする点にあること、および本論文の構成について述べている。

第1章ではポリアセチレン薄膜を合成するための触媒について概観し、これらの中で最も標準的につかわれているTi(OBu)<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>系触媒がアセチレンの重合に高活性であり、結晶性の高いポリアセチレンを生成するという点で最も良い触媒でありながら、未だ多くの問題を抱えている点を指摘し、この研究で通じて行う実験の一般的記述をまとめている。

第2章は本論文の根幹の一つであり、触媒の調整条件とアセチレン重合の諸条件を検討し、これらの中で最も顕著な因子は触媒の熟成処理で、熟成温度が80°C以上では延伸性の高い、ドーピングにより電気伝導性の高い薄膜を生成することを明らかにした。

第3章は全シス型ポリアセチレン薄膜の合成に関するもので、この新しい知見はチグラール・ナッタ触媒によるアセチレンの重合がアセチレンのシス開裂により進行するというこれまでの理論的予測を実験により証明した。

第4章はポリアセチレン薄膜の厚さと延伸性がドーピングした薄膜の電気伝導度に大きく影響することを見だし、この原因が薄膜中のフィブリン構造の面内配向によることを明らかにした。

第5章では延伸配向および前章で見いだしたフィブリンの面内配向についてのX線回折および偏

光赤外分光法による測定に関するものである。薄膜の偏光赤外スペクトルにより測定したC-H面外変角振動バンドの2色比から求めたフィブリルの平均配向角は、5倍延伸薄膜では約10度で、ほぼ完全に配向していることを明らかにした。この配向薄膜を使って、シス型およびトランス型のポリアセチレンのそれぞれについて、分子軸方向および直交方向の屈折率を求めることができた。薄膜中のフィブリルの面内配向はX線をフィルム of 側面から入射する事により得られる回折写真から明らかにした。

第6章は異なる重合方法で合成した薄膜および異なる形態をもつ薄膜のヨウ素ドーピング挙動に関するもので、最高伝導度に到達するに要するドーピング時間は薄膜の膜厚に比例することを見いだし、薄膜の密度がポリアセチレンの結晶の密度に近いことと関連づけて論じている。

第7章はシス型ポリアセチレンのトランス型への熱異性化、およびX線回折による薄膜の形態に関するもので、高い温度で熟成した触媒で合成した新しいタイプの薄膜は従来の室温で熟成した触媒により得られたものより結晶性に劣っていることを明らかにした。

## 審 査 の 要 旨

本論文は、近年盛んに研究が行われるようになった導電性高分子の中で最も典型的なポリアセチレンの合成と性質に関するもので、その主眼は均一系チグラ-ナッタ系触媒を用いてアセチレンを重合することによりポリアセチレン薄膜を合成する際に、ポリアセチレンの物性が重合条件によりどのように変わるかを明らかにした点にある。とりわけ、触媒の熟成効果が80°C以上で有効であること、薄膜の厚さにより微細構造のフィブリルが面内に配向すること、全シス型の薄膜を初めて合成することに成功したことなど、この分野に貢献できる多くの新しい知見を含んでいる。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。