


学位論文の要旨

| | | | |
|---|--------------------------|--------|--|
| 専攻名 | 物質生産工学専攻 | ふりがな氏名 | よしみ たけし 吉見 剛司  |
| 学位論文題目 | 液晶の自己秩序性を利用した高分子 LB 膜の作製 | | |
| <p>Langmuir-Blodgett (LB) 法は「究極の有機薄膜作製方法」とよばれ、分子1個のレベルで膜厚を自在に制御できる特徴を有する。LB 膜の素材として高分子を用いた場合、その強靱性と柔軟性といった相反した力学特性により、さまざまな光学・電気電子材料への応用が期待される。しかし、これまでに発表された高分子 LB 膜の品質や安定性には問題を含むものが多い。高分子は長い鎖状の有機化合物であるが、その分子鎖を二次元面内（層内）に留めておくのはエントロピー的に不利なため、高分子 LB 膜の秩序的な多層構造は緩和によって次第にランダム化してしまう。この構造緩和は「高分子 LB 膜の宿命」とまでいわれ、今日に至るまで高分子 LB 膜の実用化を阻む大きな要因となっている。</p> <p>本論文では、高分子 LB 膜における構造緩和を防止するためには、素材として用いる高分子が秩序的な多層構造を自発的に保持する性質をもてば良いと考え、自己組織化・自己秩序化能力を有する化合物としてイオン液晶高分子に着目した。イオン液晶高分子が形成する垂直配向スメクチック A (SmA) 相は LB 膜に酷似した配向構造を有する。この秩序的な多層構造内では、①親水性骨格主鎖の基盤への配向吸着、②親水部と疎水部のマイクロ相分離構造、③メソゲン基間の異方的な排除体積効果が複合的に作用している。これら相互作用が LB 膜として累積した内部でも有効に機能すれば、高分子 LB 膜であるがゆえの構造緩和も抑止できると仮説を立て、研究を遂行した。</p> <p>本論文で選択したイオン液晶高分子 (I-LCPs) は、骨格主鎖に分岐状ポリエチレンイミン (PEI) をもち、アルキルスパーサーを介してアゾベンゼンメソゲン基が結合している。これらの化合物は非常に良好な成膜性を有していた。I-LCPs が形成した単分子膜から LB 膜を作製した。この LB 膜は基板の下降時も上昇時も累積が可能な「Y 型」と呼ばれる二重層構造を示した。この Y 型 LB 膜は、スメクチック A 相の垂直配向構造に類似の配向構造をもち、その構造は2年後も秩序的な多層構造を保持していることを見いだした。液晶性高分子のもつ自己組織化・自己秩序化能力が、LB 膜内でも発揮されていることを明らかにするために、アゾベンゼン基の光異性化 (フォトクロミズム) に伴う構造変化について調査した。これまでも側鎖にアゾベンゼン基を有する楕円高分子から多くの LB 膜が作られているが、フォトクロミズムに伴って構造が無秩序化する場合はほとんどである。本研究の LB 膜は、紫外光照射によるアゾベンゼン基のトランス-シス異性化によって一旦は無秩序化したものの、それにつづく可視光照射あるいは熱的緩和 (シス-トランス異性化) によって秩序化し、多層構造が復元した。さらに、紫外光照射時間を調節することで LB 膜の層間隔はオングストロームレベルで短くなり、可視光照射あるいは熱的緩和によってもとに戻る可逆性を示すことも明らかにした。</p> <p>以上のように、本論文では、「高分子 LB 膜の宿命」とまで言われた LB 膜内構造の自発的無秩序化という問題に対して、I-LCPs の優れた自己秩序性・自己組織性を利用することによって、解決に導いた。自己秩序性・自己組織性は、液晶状態だけではなく、LB 膜の配向構造でも効果的に機能し、光による可逆的再配向制御が可能であり、配向構造崩壊の過渡を制御することで、層の厚さをオングストロームレベルで調節できることも明らかにした。同時に、超微細な屈折率変化が可能であることから、将来的な応用展開として、新規な光学多層膜の開発も期待できることを示唆している。[文字数 1450]</p> | | | |

(注) 和文 2,000 字又は英文 800 語以内

続紙 有 無

学位論文審査結果の要旨

| | | | |
|---|--------------------------|----|-------|
| 専攻 | 物質生産工学専攻 | 氏名 | 吉見 剛司 |
| 論文題目 | 液晶の自己秩序性を利用した高分子 LB 膜の作製 | | |
| 主査 | 氏家 誠司 | | |
| 審査委員 | 大賀 恭 | | |
| 審査委員 | 井上 高教 | | |
| 審査委員 | 西口 宏泰 | | |
| 審査委員 | | | |
| 審査結果の要旨 (1000 字以内) | | | |
| <p>Langmuir-Blodgett (LB) 膜は「究極の有機薄膜作製方法」とよばれ、分子 1 個のレベルで膜厚を自在に制御できる特徴を有する。LB 膜の素材として高分子を用いた場合、その強靱性と柔軟性といった 2 つの相反した力学特性により、さまざまな光学・電気電子材料への応用が期待される。しかし、これまでに発表された高分子 LB 膜の品質や安定性には問題を含むものが多い。高分子は長い鎖状の有機化合物であるが、その分子鎖を二次元面内（層内）に留めておくのはエントロピー的に不利なため、高分子 LB 膜の秩序的な多層構造は緩和によって次第にランダム化してしまう。この構造緩和は「高分子 LB 膜の宿命」とまでいわれ、今日に至るまで高分子 LB 膜の実用化を阻む大きな要因となっている。本論文では、新規の高分子材料であるイオン液晶高分子の優れた自己秩序性・自己組織性の利用によって、「高分子 LB 膜の宿命」とまでいわれた問題を解決できることを明らかにした。本論文は、6 章で構成される。第 1 章は緒言である。第 2 章～第 5 章に研究成果をまとめた。第 6 章は結論である。</p> <p>第 1 章では、本研究での課題の概要および解決のための方法論についてまとめている。第 2 章では、本研究の高分子の基礎的性質と気液界面単分子膜作製についてまとめ、LB 膜作製のための条件決定および選定した高分子の有用性を確認している。第 3 章では、LB 膜作製を行い、その LB 膜の光学的特性および配向特性についてまとめている。第 4 章では、高分子構造単位として導入したアゾベンゼン単位の光異性化反応を利用した LB 膜の構造変化について議論している。従来高分子 LB 膜では一旦乱れた配向構造が復元することがないのに対して、本研究で選定した高分子の LB 膜では可逆的に配向構造を変化させることが可能であることを明らかにした。これは、本研究で選定した高分子がイオン液晶高分子であり、優れた自己秩序性・自己組織性を有することが、液晶状態および LB 膜の両方において普遍的に機能することを初めて明らかにした重要な知見である。第 5 章では、高分子 LB 膜の配向構造を微細に制御することで、層の厚さをオングストロームレベルで調節することも明らかにした。これは層の屈折率制御に繋がる知見であり、光学材料への応用の可能性を示唆する重要な結果である。</p> <p>以上のように本論文では、今までにない新しい知見および重要な基礎的成果を得ており、博士学位論文として価値あるものと認められた。</p> | | | |