

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

導電性高分子を用いた組織転写による機能性材料開発

工藤 友紀

物性・分子工学専攻

## 論文目次

第一章	序論	3
1.1	導電性高分子を用いた組織転写による機能性材料開発	4
1.2	生物の有する組織の材料開発への応用	5
1.3	共役系高分子による生体組織の転写	5
1.4	液晶	6
1.5	液晶中電解重合法	7
1.6	磁場による液晶配向の高次制御	7
1.7	ポリアニリンコンポジット	8
1.8	参考文献	9
第二章	コレステリック液晶中で電解重合されたポリマー薄膜の光学的性質の検討	10
2.1	緒言	11
2.2	コレステリック液晶の選択反射原理	11
2.3	実験	14
2.3.1	単層膜の光学的性質の検討	14
2.3.2	結果・考察	16
2.3.2.1	得られた単層膜の表面観察	16
2.3.2.2	反射スペクトル測定	18
2.4	多層膜の作成	20
2.4.1	多層膜の重合	20
2.4.2	結果・考察	22
2.4.2.1	得られた多層膜の偏光顕微鏡観察	22
2.4.2.2	反射光測定	23
2.5	結論	25
2.6	参考文献	26
第三章	回折格子状基板における電解重合	27
3.1	緒言	28
3.2	回折格子	28
3.3	コレステリック液晶に由来する回折	29
3.4	実験	31
3.5	結果と考察	33
3.5.1	表面観察	33
3.5.2	顕微鏡観察	34
3.5.3	干渉縞の観察	36
3.5.4	回折格子複合体の反射特性	38
3.5.5	酸化還元特性	39
3.6	結論	40
3.7	参考文献	41
第四章	鮫の皮のリブレット構造を有したポリアニリンコンポジットの合成	42
4.1	緒言	43
4.2	実験	44

4.3	結果・考察	44
4.3.1	得られたポリアニリン複合体の赤外吸収スペクトル	44
4.3.2	電子顕微鏡観察	46
4.3.3	ポリアニリン／鮫皮のコンポジットの電氣的・磁氣的性質	48
4.4	結論	49
4.5	参考文献	50
第五章	海藻類を基材として用いた複合材料の開発	51
5.1	緒言	52
5.2	実験	52
5.3	結果と考察	54
5.3.1	電子顕微鏡写真による表面観察	54
5.3.2	赤外吸収スペクトル	57
5.3.3	電氣的・磁氣的性質	58
5.4	結論	59
5.5	参考文献	60
第六章	タツナミガイ由来の天然色素による液晶性高分子の着色加工	61
6.1	緒言	62
6.2	実験	63
6.3	結果・考察	63
6.4	結論	64
6.5	参考文献	65
第七章	総論	66
	謝辞	68
	Publication List	69

# 第一章

## 序論

## 第一章 序論

### 1.1 導電性高分子を用いた組織転写による機能性材料開発

導電性高分子は、共役系高分子ともよばれ、近年、広く様々な分野で活用されており、導電性高分子からなる薄膜は、太陽光電池や、発光素子など多くの材料に用いられている。導電性高分子の更なる機能化が行われているが、分子設計による電子準位や分子会合性の調整による高機能化などの、いわば、化学的なアプローチが多くを占めている。

他方、導電性高分子自体の表面構造などを工夫することにより、高機能化を図るといような、物理的なアプローチについては、未だ多く研究がなされていない印象がある。そこで、導電性高分子薄膜の表面構造を調節することによって、光学的機能を付与することを目的として、新たな材料を開発することを試みた。

その際に注目したのが、生物が有する多様な機能を有する組織である。例えば、ハスの花の撥水性や、タマムシの持つ構造色など、自然界には、多彩な機能を有する組織が存在することが知られている。自然界にみられる組織から学び、それを材料へと応用することは、エコロジーの観点からも非常に有用である。

本研究においては、導電性高分子による組織転写という観点から、自然界にみられる組織を鋳型として導電性高分子薄膜を合成することにより、それらの構造のもつ機能を有する導電性高分子薄膜の合成を試みた。

さらに別の側面から、生体材料の界面において、直接的に導電性高分子の薄膜を合成することによって、導電性高分子と生体材料の複合化を行い、機能材料化を行うことについても検討した。

まず、本研究では、コレステリック液晶の光学的特性に注目し、コレステリック液晶中電解重合により、導電性高分子薄膜にコレステリック液晶の組織転写を行った。コレステリック液晶に類似した構造は、タマムシの翅等として、自然界に多く見られる階層構造の1つである。さらにこのコレステリック液晶に類似した構造は、回折格子や、一次元フォトニクスなどとして、近年、材料開発の分野において注目を集めている。このコレステリック液晶に類似した階層構造を有する薄膜を合成することにより、生体の有する様々な光学的な機能を再現した導電性高分子の多層膜を設計することを目的として検討を行った（第二章）。

次に、導電性高分子のさらなる応用を期待するうえで、回折格子基板上で電解重合を行うことにより、指紋状模様と、回折格子との相互的な光の干渉及び回折を示す機能材料を検討した。電解重合法が様々な形状に加工された電極上においても薄膜を形成する手段として有効であることを示したうえで、コレステリック液晶の示す表面構造と、回折格子基板が有する形状に起因する二つの光学的機能を有する機能材料を作成し、この光学的性質について研究を行った（第三章）。

また、自然界の特色ある構造や組織、あるいは、生体が生成する化合物などを導電性高分子を用いた材料開発に応用することができれば、導電性高分子薄膜の更なる機能化が期待される。本研究においては、特に海洋生物の有する組織に着目し、検討を行った。まず、転写という側面から、生体の由来の組織界面が導電性薄膜の形成にどのような影響を与えるかについて検討を行った（第四章）。

加えて、生体組織と導電性高分子を複合化することにより新たな素材開発を行うことも視野に入れ、水溶性の繊維を有する海藻類の界面での導電性高分子の合成についても検討を行った（第五章）。

さらに、天然素材を直接的に用いた光学材料の開発について検討を行った。海洋生物からえられた色素を液晶性高分子に添加することにより、高分子液晶に対する着色性について検討し、天然素材を直接的に用いた光学材料について検討した（第六章）。

## 1.2 生物の有する組織の材料開発への応用 [1-9]

生物の組織を模倣することによってその組織が有する機能を持つ材料を開発することが求められている。地球環境問題の深刻化に伴い、資源・エネルギーは低消費で、低環境負荷でありながら、高い機能を発揮する材料を生産する技術の開発が望まれる。

その中で、極めて優良な機能を示す生物機構・構造を手本として、材料開発の分野などに応用する「バイオミメティクス(生体模倣)」と呼ばれる取り組みが注目を集めている。生物がもつ機能を材料開発へと応用することができれば、材料の高機能化を図ることができるとともに、環境との調和が可能な材料開発が可能になることが期待される。

生体模倣の例としては、昆虫のもつ構造色や、水に対して極めて低い抵抗を有する鮫の皮のリブレット構造などが有名である。例えば、タマムシ等の昆虫の外骨格では、表角皮と内角皮の素材が螺旋構造を有し、コレステリック液晶に類似する性質を有する。コレステリック液晶は、その螺旋の周期構造から、円偏光を反射する性質を有し、これら昆虫の翅などからの反射を円偏光版で観察すると、その反射が円偏光を有していることを観察することができる。このような円偏光選択性は、レーザー発振などの素子に応用されている。また、甲虫の仲間には、回折格子の機能を有するものや、ゾウムシの仲間では、屈折率が周期的に異なるナノ構造体であるフォトリソニック結晶に類似する機能を有するものが多く報告されている。このように、生物がもつ機能的な組織を材料開発に応用することによって、新規の光学素子の開発に応用できるものと考えられる。

また、鮫の皮のリブレット構造のように、水に対する低摩擦性等、特色のある力学的な機能を有する組織も生物には多くみられる。このような組織の構造を、成膜などの成型加工に応用すれば、従来以上に効率的な成型加工の手段となり得る可能性がある。

一方で、生体組織を模倣した材料開発を行う上で、どのように生体組織を模倣するかが重要となってくる。従来、生体組織を模倣した材料を作成するためには、電子線描画装置によるパターンニングを行った後に、エッチング処理等を施すことで、生物の組織に類似した構造を再現することが試みられてきた。しかしながら、このような成型加工の方法は、大掛かりな処理を必要としたり、また、製造工程が複雑化するなどの課題がある。そうすると、バイオミメティクスに期待されるエコロジーの側面において、これらが有効な手段であるとはいえない。したがって、より簡単でかつ低コストな方法で、生体組織の模倣を実現することが求められる。

## 1.3 共役系高分子による生体組織の転写

バイオミメティクスに係る従来技術の課題点を解決する手段として着目したのが、共役系高分子による組織転写である。共役系高分子を用いた組織転写の例としては、液晶中電解重合による液晶の分子配向の転写や、ポリアニリンを直接的に生体組織に合成し、複合体を得た例が報告されている。

液晶構造は、自然界に見られる多層構造の形成に深く関与していることで知られている。液晶中電解重合を用いて、自然界に存在する多層構造に似た組織を人工的に再現することができれば、生体に類似した光学的性質を有する材料開発に応用が可能である。

また、ポリアニリンを直接的に生体組織の界面において合成し、コンポジット化する試みについても、生体組織の転写、あるいは、その生体組織の機能化という面では非常に有効である。自然界には、流体力学的な要因等により、親水性等の特色ある機能を有するものが多い。これらの構造を共役系高分子薄膜の形成に応用することができれば、より均一な薄膜形成への知見を得ることができる。加えて、そのなかで、直接的にポリアニリンを界面に形成することは、それらの生体組織の構造が、薄膜形成に与える影響について考慮するうえで、有効な検討材料となり得る。さらに、共役系高分子であるポリアニリンを直接的に生体組織に合成することは、電気伝導性を生体材料に付与するという点においては、有効な手段である。絹糸とポリアニリンのコンポジット化を行った複合材料化、生体組織の材料化という点

では既に研究が進められており、新たな生体組織を用いた複合材料の開発が求められている。

#### 1.4 液晶 [10-11]

ある温度範囲において、液体と結晶の性質を示す物質を液晶と呼ぶ。液晶という中間状態を作り出すためには、ある物質を加熱・冷却するか、または、ある物質に溶媒を加えて溶液化する2通りの方法が用いられる。加熱・冷却によって液晶になる物質をサーモトロピック (Thermotropic) 液晶といい、溶液性の液晶をライオトロピック (Lyotropic) 液晶と呼ぶ。

ライオトロピック液晶は、自然界、特に生体組織に多く存在していることで知られている。神経等の多くの生体の構造はライオトロピック液晶からなるといわれ、合成ポリペプチド、核酸などの剛直な高分子のある濃度以上の溶液は、コレステリック液晶を形成する。このように、液晶構造は、自然界に多く存在する特徴的な組織の形成に関係が深いことが知られている。

液晶は、分子配列構造によって、液晶秩序や対称性が異なる様々な相が存在する。その代表的なものとして、スメクチック (Smectic) 相、ネマチック (Nematic) 相、コレステリック (Cholesteric) 相などがある。スメクチック相は、一次元的な秩序を有する相であり、層構造を示す。また、ネマチック相は、分子の重心位置に秩序性がなく、液体と同様であるが、分子の長軸の向きが一様な方向に揃っている配向秩序を有する相である。また、コレステリック相は、配向秩序の向きが螺旋を描くように回転している液晶相である。

この中で、特にコレステリック相は光学活性を有し、光学的に特色のある構造として知られている。その螺旋的な周期構造と同じ向きの子午線を反射する選択反射の性質を有している。また、屈折率が1次元かつ周期的に変化しているため、Bragg 反射が観測され、この Bragg 反射が可視光領域で起こる場合には、虹色に呈色する。

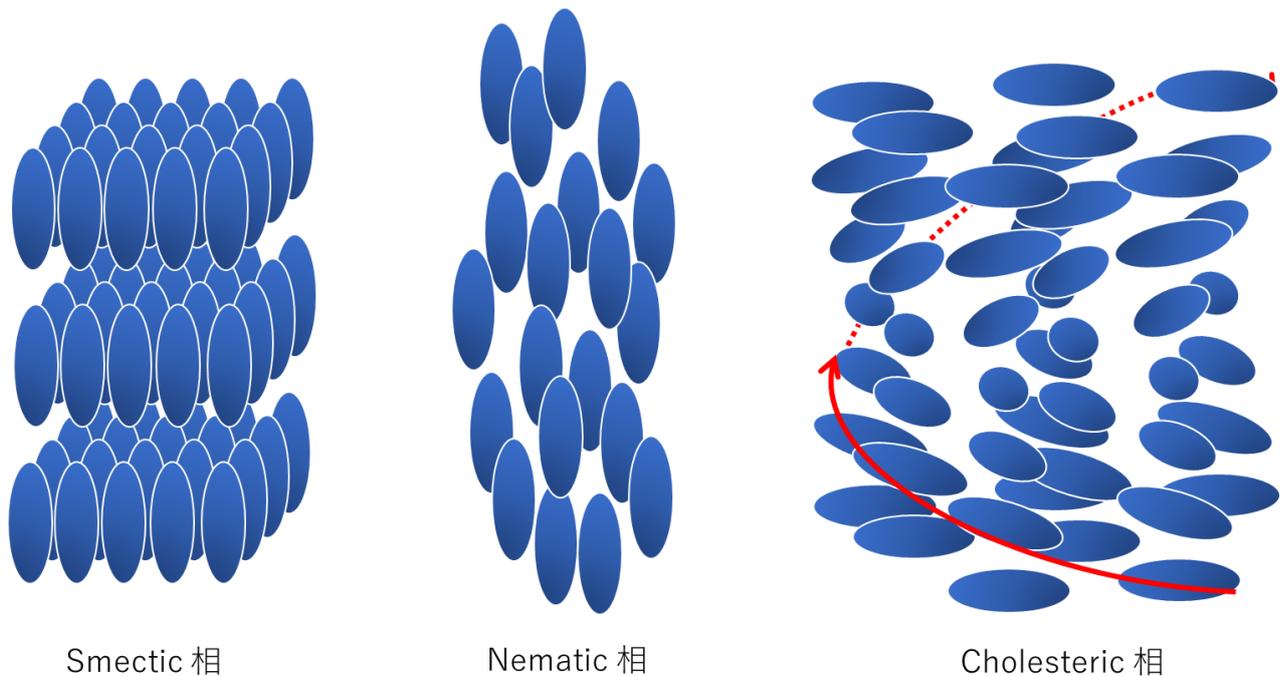


図 1-1. 主な液晶相

## 1.5 液晶中電解重合法[12-16]

共役系高分子の重合法には、大別すると、触媒などの化学反応を用いて溶液中で行う重合反応と、電氣的酸化還元を利用した2種類の方法がある。

ここで、共役系高分子は、一般に溶液に不溶であり、熱を加えても溶融しにくい性質があるため、成型加工が困難であり、フィルムや薄膜に成型することが難しい。

電解重合法は、合成の際、電極表面に共役系高分子の膜が形成されるため、直接的に共役系高分子からなるフィルムを形成できるという利点を有している。さらには、印加する電圧や、重合時間を適宜調整することによって、フィルムの膜厚等を任意に設計することが可能となる。

言い換えれば、電極として用いる基材について、その素材や表面加工等、様々な工夫を施せば、一回の重合反応で、積層体などの多層からなる複合材料や、半導体等の材料が製造可能となる。

通常電解重合法では、溶媒としては有機溶媒や水を用いて重合を行うが、重合溶媒として液晶を用いる電解重合法が確立されている。この方法を用いれば、液晶の分子配向を転写した共役系高分子を得ることができるため、共役系高分子の分子配向を制御することができ、さらに共役系高分子薄膜に光学的な機能を付与することができる技術として期待されている。

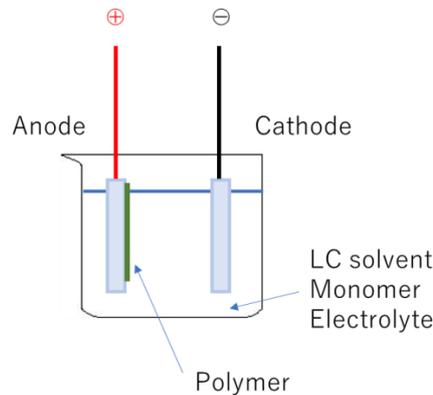


図 1-2. 電解重合法の模式図

## 1.6 磁場による液晶配向の高次制御[17]

電解重合を行う際に、任意の方向に磁場を印加することによって、液晶の配向方向を制御することができる。

磁界中に置かれた液晶の自由エネルギーについて以下に示す。

液晶の配向ベクトルの方向の磁化率を $\chi_{\parallel}$ 、配向方向と垂直方向の磁化率を $\chi_{\perp}$ とすると、電磁気学から、液晶と磁界 $H$ との相互作用の自由エネルギー密度  $f_{mag}$  は、

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\mu_0\chi_{\perp}H^2 - \frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 \quad (1.1)$$

で表される。ここで、 $\Delta\chi$ は、磁化率の異方性であり、

$$\Delta\chi \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (1.2)$$

である。

ここで、上記の式の第1項は、液晶の配向には関係しないため、液晶の配向に寄与する項のみを考慮すると、

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\mu_0\Delta\chi(\mathbf{n}\cdot\mathbf{H})^2 \quad (1.3)$$

となる。ここで、分子の中にベンゼン環を含む液晶分子の場合には、磁場を印加した場合に磁場を打ち消すため反磁性が起こる。この時、反磁化率は異方性のために、 $|\chi_{\perp}| > |\chi_{\parallel}|$  となり、 $\Delta\chi > 0$  となる。

したがって、配向ベクトル  $\mathbf{n}$  が磁界と同じ方向に向いたときに、自由エネルギーは最小となり、液晶分子は、磁界の方向に液晶分子を配向させることができる。

### 1.7 ポリアニリンコンポジット[18-20]

ポリアニリンと生物由来の材料を組み合わせることにより、生体材料の機能化を図る研究が、近年多く報告されている。

先行研究では、綿の繊維の界面でアニリンの重合を行うことにより、ポリアニリンを合成すると、綿の繊維に由来するキラリティーを有したポリアニリンが合成され、アキラルなモノマーから、キララルなポリマーを得ることができることが報告されている。さらに、セルロースや絹などの他の生体由来の材料の界面で導電性高分子であるポリアニリンを重合することにより、導電性を有する繊維などの作成が行われている。

このように、天然由来の素材にポリアニリンを重合することによって、天然由来の素材の機能化を図ることができると同時に、ポリアニリンの機能化を達成することができる。生物由来の組織に注目し、その界面で重合を行うことは、導電性高分子の機能化という側面においても有効なアプローチであるといえる。

## 1.8 参考文献

- [1] バイオミメティクス研究会, 『次世代バイオミメティクス研究の最前線—生物多様性に学ぶ—』, 2011, シーエムシー出版, ISBN 978-4-7813-0410-6.
- [2] Bhushan, Bharat. Biomimetics: lessons from nature—an overview. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2009**, 367, 1445-1486.
- [3] Brathelat, Francois. Biomimetics for next generation materials. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2007**, 365, 2907-2919.
- [4] Matranga, Ariosto.; Baig, Sarwat.; Boland, Jessica.; Newton, Christopher.; Taphouse, Timothy.; Wells, Gary.; Kitson, Stephen. Biomimetic Reflectors Fabricated Using Self-Organising, Self-Aligning Liquid Crystal Polymers. *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 520-523.
- [5] Saito, Akira. Material design and structural color inspired by biomimetic approach *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2012**, 12, 1-13.
- [6] Ball, Philip.; Engineering Shark skin and other solutions. *Nature*, **1999**, 400, 507-509.
- [7] Jung, Yong Chae.; Bhushan, Bharat. Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philicity and Oleophobicity/philicity. *Langmuir*, **2009**, 25(24), 14165-14173.
- [8] Martin, Samuel. Bhushan, Bharat. Fluid flow analysis of a shark-inspired microstructure. *Journal of Fluid Mechanics*, **2014**, 756, 5-29.
- [9] Liu, Yunhong.; Li, Guangji., A new method for producing “Lotus Effect” on a biomimetic shark skin., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 388(1), 235-242.
- [10] 液晶便覧編集委員会, 『液晶便覧』, 2000, 丸善, ISBN 4-621-04798-1.
- [11] 松本正一, 角田一郎, 『液晶の基礎と応用』, 1992, 工業調査会, ISBN 4-7693-1087-0.
- [12] 奥崎秀典, 『PEDOT の材料物性とデバイス応用』, 2012, サイエンス&テクノロジー株式会社, ISBN 978-4-86428-038-9.
- [13] Goto, Hiromasa. Vortex fibril structure and chiroptical electrochromic effect of optically active poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT\*) prepared by chiral transcription electrochemical polymerisation in cholesteric liquid crystal. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4914-4921.
- [14] Hayashi, Hiroki.; Kawabata, Kohsuke.; Nimori, Shigeki.; Goto, Hiromasa. A Poly(ter(3,4-ethylenedioxythiophene)) Showing Concentric-circle Morphology Prepared by Electrochemical Synthesis in Smectic A Liquid Crystal under Vertical Strong Magnetic Field. *Chem. Lett.*, **2016**, 45(2), 170-172.
- [15] Goto, Hiromasa.; Circular Dichroism of Bipolarons in a Chiroptically Active Conjugated Polymer. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2016**, 55, 471-482.
- [16] Kawabata, Kohsuke. Takeguchi, Masaki.; Goto, Hiromasa. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction *Macromolecules*, **2013**, 46(6), 2078-2091.
- [17] 岡野光治, 小林駿介, 『液晶・基礎編』, 1985, 培風館, ISBN 4-563-03414-2.
- [18] Goto, Hiromasa.; Jwa, Jinmi.; Nakajima, Kuniharu. Wang, Aohan. Textile-surface interfacial asymmetric polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131, 41118.
- [19] Goto, Hitomasa.; Kikuchi, Ryosuke.; Wang, Aohan. Spider Silk/Polyaniline Composite Wire. *Fibers*, **2016**, 4(2), 12.
- [20] Wang, Aohan.; Goto, Hiromasa., Carbon Material with Fibonacci Parastichy Structure. *Soft*, **2017**, 5, 1-8.

## 第二章

# コレステリック液晶中で電解重合されたポリマー薄膜の光学的性質 の検討

## 第二章 コレステリック液晶中で電解重合されたポリマー薄膜の光学的性質の検討

### 2.1 緒言

本章では、コレステリック液晶を用いて、導電性高分子薄膜の合成を試みた。その際、磁場中で電解重合を行うことによって、配向方向の異なる多層膜を形成することにより、各層の界面が明確に分けられた多層構造を作成することで、より生体の組織に近い光学的性質を有する多層膜の作成を行った。

磁場を印加することによって、より配向制御された高分子薄膜の形成について検討を行った。これにより、光学的性質と、コレステリック液晶の電解重合法を用いた新しい光学的機能性材料開発を目指した。加えて、タマムシの翅が有する特徴的な光学的特性を示す多層構造の再現を試みた。

### 2.2 コレステリック液晶の選択反射原理

生物に見られる微細な構造の1つに、コレステリック液晶に類似した層構造がある。近年、このコレステリック液晶が光学の分野において広く注目を集めている。

コレステリック液晶は、その螺旋軸の横から観察される場合に、そのヘリカルピッチに由来する指紋状模様が発現する。この指紋状模様は、ヘリカルピッチに由来する凹凸構造を示し、回折格子としての役割を担うことで知られている。

この時、回折格子の関係式としては、以下の式が成り立つ。

$$d(\sin \theta_{\alpha} + \sin \theta_{\beta}) = m\lambda \quad (2.1)$$

上記の式において、 $d$  は回折格子の周期（開口間隔）であり、 $m$ は回折次数、 $\lambda$ は波長である。コレステリック液晶に見られる指紋状模様において、回折格子の周期にあたる  $d$  は、ヘリカルピッチ（螺旋周期の長さ） $P$  に依存する。図 2-4 に示す通り、コレステリック液晶の螺旋の分子配向は、 $180$  度と  $360$  度で相違することがないため、指紋状模様の凹凸構造は、理論的には、 $P/2$  の間隔で現れることとなる。

したがって、上記の式 (2.1) において、その回折光とコレステリック液晶のヘリカルピッチ  $P$  の関係は以下のように表される。

$$\frac{P}{2}(\sin \theta_{\alpha} + \sin \theta_{\beta}) = m\lambda \quad (2.2)$$

したがって、コレステリック液晶に見られる指紋状模様は、コレステリック液晶に見られる螺旋周期  $P$  に依存する回折光を示す回折格子として働く。したがって、コレステリック液晶中で電解重合された導電性薄膜も、同様の回折を示す回折格子としての機能を有する。

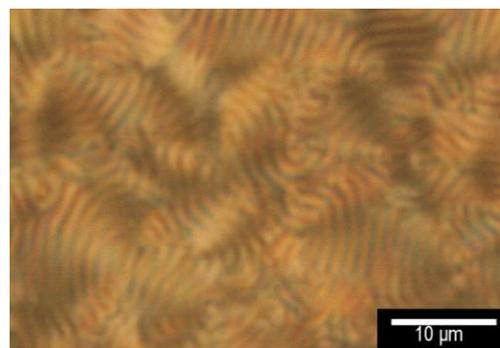
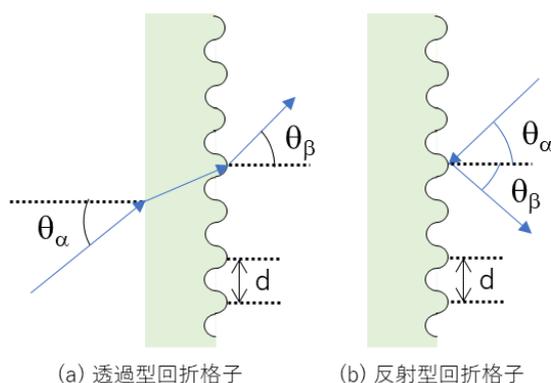


図 2-1. コレステリック液晶の指紋状模様



(a) 透過型回折格子 (b) 反射型回折格子

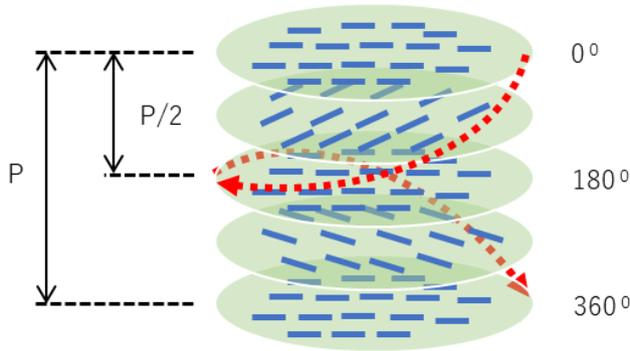
図 2-2. 回折格子の入射角と反射角



図 2-3. 虹色の回折を示す高分子薄膜

さらに、コレステリック液晶の周期構造は、一次元フォトニックとしても知られている。その配向構造に起因して、円偏光の選択反射を示すことが知られている。

以下に、コレステリック液晶の円偏光の選択反射の原理を示す。



コレステリック液晶のヘリカルピッチ  $P$  は、配位方位角が  $360$  度回転する場合の距離と定義されるが、液晶分子は極性を有しないため、 $180$  度と  $360$  度に回転した際は区別されず、したがって、誘電テンソルは  $P/2$  の周期を有する。ここで、コレステリック液晶における常光、異常光の屈折率をそれぞれ  $n_o, n_e$  とすると、

$$n_o P < \lambda < n_e P \quad (2.3)$$

図 2-4. コレステリック液晶の螺旋配向

の範囲にある時、選択的な反射が生じる。

すなわち、コレステリック液晶の選択反射は、上記式の (2.3) を満たす領域にある波長の光を選択的に反射する性質を有し、この選択的な反射が、コレステリック液晶に特徴的な虹色の呈色の要因となっている。

次に、この反射の円偏光選択性についても以下に示す。一般に、コレステリック液晶の光学的特性は、 $4 \times 4$  行列法が用いられるが、ここでは、誘電率の摂動と入射電場により生じる分極が反射波を放出するという考えに基づき、入射光と反射光との偏光の関係を示す式を採用する[1]。

まず、 $xyz$  座標系における局所的に見たときの光軸の方向が  $x$  軸と平行である層の誘電テンソルは以下の式で表される。

$$\epsilon_{local} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} n_e^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_o^2 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

これを用いると、コレステリック液晶の誘電テンソルは、

$$\epsilon(z) = \mathbf{R}(\theta) \epsilon_{local} \mathbf{R}(-\theta) \quad (2.5)$$

である。ここで、 $\mathbf{R}(\theta)$  は  $xy$  平面における回転行列であり、右回りのコレステリック液晶を想定すると、

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

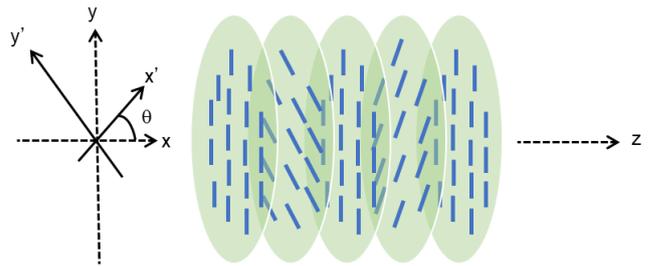


図 2-5. コレステリック液晶の回転

である。ここで、右回りのコレステリック液晶を想定すると、

$$\theta = \left(\frac{2\pi}{P}\right) z \equiv qz \quad (2.7)$$

となる。ここで、 $q$  は、螺旋周期構造の波数である。ここで、常光と異常光の屈折率を考慮にいれ、

$$\alpha = \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{2} \quad (2.8)$$

$$\beta = \frac{(n_e^2 + n_o^2)}{2} \quad (2.9)$$

として、上記の (2.5) の式を整理すると、

$$\boldsymbol{\varepsilon}(z) = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \beta + \alpha \cos(2qz) & \alpha \sin(2qz) & 0 \\ \alpha \sin(2qz) & \beta - \alpha \cos(2qz) & 0 \\ 0 & 0 & n_0^2 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

と表すことができる。この時、式 (2.3) の条件 (Bragg 条件) が満たされる場合を考慮し、かつ、光波が  $z$  軸方向にのみ伝搬していると考え、かつ、電場ベクトルは  $xy$  平面に局在しているとして上記の式を書き直すと、

$$\boldsymbol{\varepsilon}(z) = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \beta & 0 \\ 0 & \beta \end{bmatrix} + \varepsilon_0 \alpha \begin{bmatrix} \cos(2qz) & \sin(2qz) \\ \sin(2qz) & -\cos(2qz) \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

となる。ここで、第二項 (摂動項) をさらに変形すると、

$$\Delta\boldsymbol{\varepsilon}(z) = \varepsilon_0 \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -i & 1 \end{bmatrix} e^{i2qz} + \varepsilon_0 \frac{\alpha}{2} \begin{bmatrix} 1 & i \\ i & -1 \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

となる。ここで、各項は、媒質中の進行波と後退波に対する摂動である。

さらに、入射波を  $\mathbf{E}_i = \exp(i(\omega t - kz))$ 、反射波を  $\mathbf{E}_r = \exp(i(\omega t + kz))$  で表すとす。ここで、 $\mathbf{E}_i$  と  $\mathbf{E}_r$  は  $xy$  平面に局在化した電場ベクトルであり、波数  $k$  は以下の式で与えられる。

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{(n_e^2 + n_o^2)}{2}} \quad (2.13)$$

そうすると、入射波と、誘電率の摂動成分によって、

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\boldsymbol{\varepsilon}(z)\mathbf{E}_i \exp(i(\omega t - kz)) \quad (2.14)$$

の分極が発生し、これが反射光を放射する。光波は  $z$  軸方向にのみ伝播しているとするため、Bragg の反射条件は、 $2k=2q$  で与えられる。

ここで、光の入射方向に対して、右回りの媒体を想定し、入射光が右回偏光であるとする、入射光は、

$$\mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{-kz} \quad (2.15)$$

となる。そうすると、 $-z$  方向に伝搬する Bragg 反射は、

$$\Delta\mathbf{P} = 0 \quad (2.16)$$

となり、反射波は発生しない。

一方で、入射光が左回りの偏光であるとする、

$$\mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{-kz} \quad (2.17)$$

となり、Bragg 反射は、

$$\Delta\mathbf{P} \propto \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{-kz} \quad (2.18)$$

となり、左回りの円偏光を反射する。

したがって、入射光に対して、右周りの媒質においては、右周りの偏光を透過し、左回りの偏光は反射される。

このようなコレステリック液晶の性質から、光変調素子、回折格子、フォトニック構造の光・電場制御への応用が検討されている。このようなコレステリック液晶の性質を、共役系高分子薄膜へと応用することが可能であれば、共役系高分子の機能材料開発へとつながる。例えば、円偏光選択性を利用すれば、任意の偏光を選択的に反射できるというだけではなく、任意の円偏光を有する光を共役系高分子に吸収させることも可能となり、共役系高分子の反射・吸収制御することにも応用が可能である。

本研究においては、このような光学的性質を有する共役系高分子の多層膜を作成し、その光学的性質について検討を行った。

## 2.3 実験

### 2.3.1 単層膜の光学的性質の検討

まず、多層膜を得る予備実験として、コレステリック液晶中電解重合により得られた単層膜の光学的性質について検討を行った。サンプルとしては、磁場を加えない単層膜と、磁場を加えた単層膜を作成した。詳細な実験条件は表 2-1 及び表 2-2 に示す。

まず、室温でコレステリック相を示す液晶溶液とするために、4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) にキラリンインデューサーとしてペラルゴン酸コレステロールを加え、重合溶液とした。反応セルは ITO ガラス基板を二枚用意し、間にスペーサーとしてテフロンを挟んだものを用意した。反応セルに予め作成した反応溶液を注入し、加熱することによって等方相にしたのち、室温まで冷却した。この際、磁場を加える場合は、等方相にした後に、8T の磁場を印加し、1 時間配向させた。その後、この ITO ガラス基板の片方をアノード電極、もう一方をカソード電極として 4.0 V の直流電圧を加え重合を進行させた。重合時間は約 20 分間とした。反応終了後、得られた薄膜を THF で洗浄し、残留した液晶、電解質塩、モノマーを除去した。

表 2-1 各サンプルの配向条件

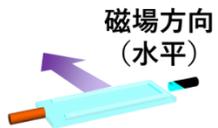
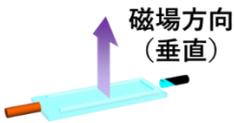
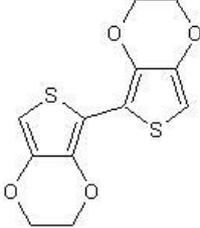
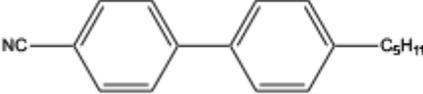
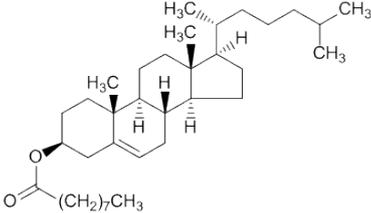
Sample Name.	磁場配向	重合条件
<i>Poly(ter-EDOT_Mag_N)</i>	無	4.0 V, 20min, at r.t.
<i>Poly(ter-EDOT_Mag_H)</i>	8T, 1h, r.t. 配向方向：水平 	4.0 V, 20min, at r.t.
<i>Poly(ter-EDOT_Mag_V)</i>	8T, 1h, r.t. 配向方向：垂直 	4.0 V, 20min, at r.t.

表 2-2 単層膜の重合条件

Monomer	 <p style="text-align: center;">Bis-EDOT</p>
	1.7~1.8 wt%
Supporting salt	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NClO}_4$ (Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)
	0.5 wt%
LC solvent	 <p style="text-align: center;">4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB)</p>
	85~90 wt%
Chiral inducer	 <p style="text-align: center;">Cholesteryl pelargonate</p>
	9~13 wt%

## 2.3.2 結果・考察

### 2.3.2.1 得られた単層膜の表面観察

得られた高分子薄膜は、虹色の回折光を反射することが観察された（図 2-3(a)）。これは、得られた共役系高分子薄膜の表面の凹凸構造に由来する回折によるものである。

次に、得られた高分子薄膜に、右偏向の偏光板、左偏向の偏光板を透過させた光を照射し、その反射光を観察した(図 2-3(b),(c))。偏光板は、MeCan Imaging Inc.製の CP125L、CP125R 円偏光フィルムを用い、該偏光フィルムを透過させた光をサンプル表面に照射した。

まず、右偏向、左偏向の光を照射したいずれの場合においても、虹色の回折光は観察された。これは、共役系高分子の表面構造に由来する回折であるため、その共役系高分子薄膜の分子配向に依らないためである。

他方、図 2-3(b),(c)においては、右偏向の光を照射した場合においては、反射の光が暗く、左偏向を照射した場合には反射光が明るくなることから、右偏向の光に対して、左偏向の光を強く反射していることが観察される。

先行研究において、ペラルゴン酸コレステロールをキラルインデューサーとして用いた液晶中電解重合により重合された共役系高分子薄膜は、左巻きの分子会合性を有していることが報告されている[2]。

このことから、本実験においても、得られた共役系高分子薄膜は、左巻きの分子会合を有しており、その分子会合に起因して、左円偏光を反射する選択反射の性質を有していることが示唆された。

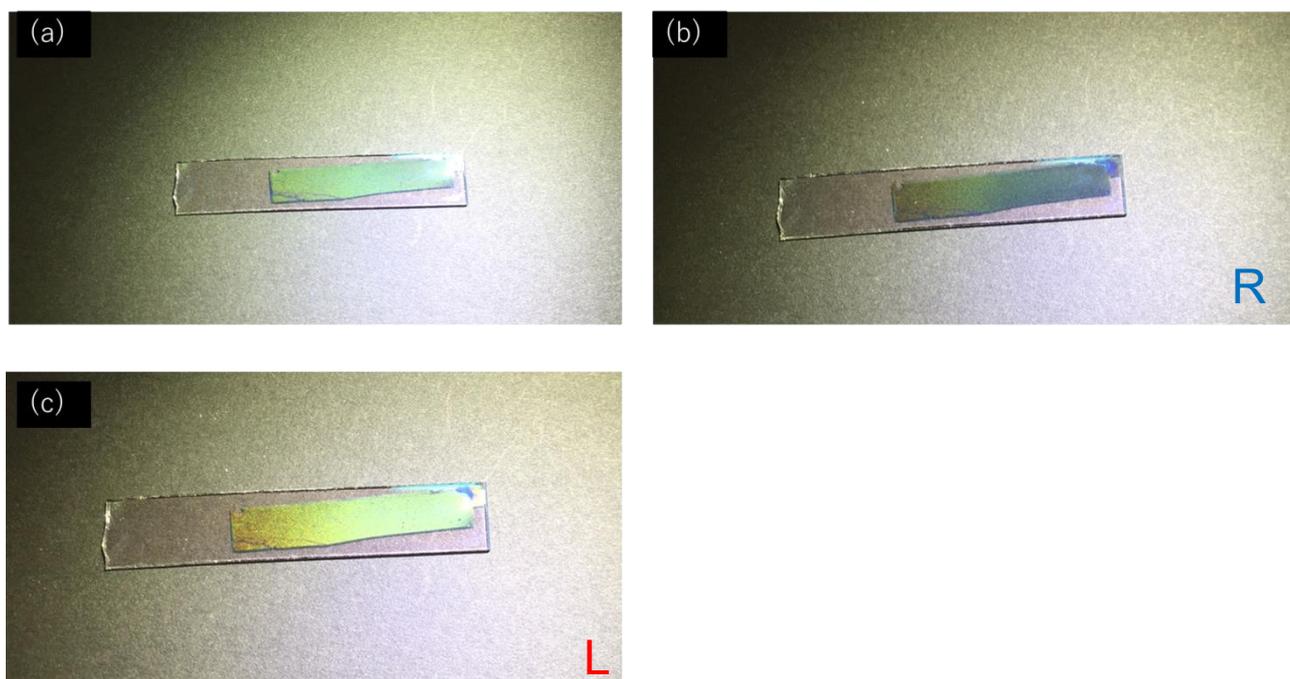


図 2-6. *Poly(bi-EDOT\_Mag\_N)*の偏光板による反射光の観察.円偏光版を透過させた光を得られた共役系高分子薄膜に照射した.(a)偏光板なし.(b)右円偏向の光を照射.(c)左円偏光の光を照射.

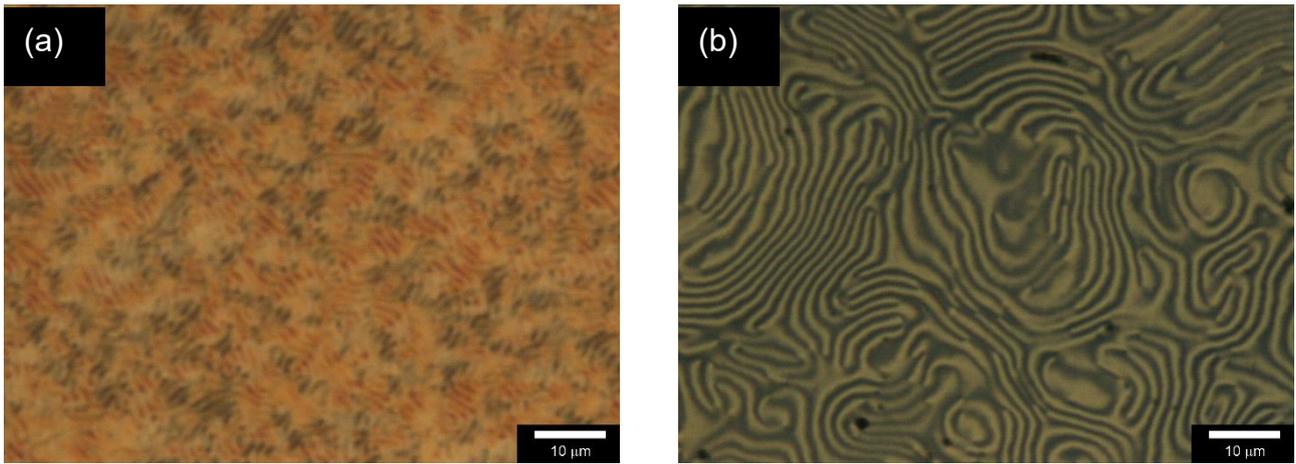


図 2-7. *Poly(bi-EDOT\_Mag\_N)* の偏光顕微鏡観察. (a) 反応溶液. (b) 重合後の単層膜.

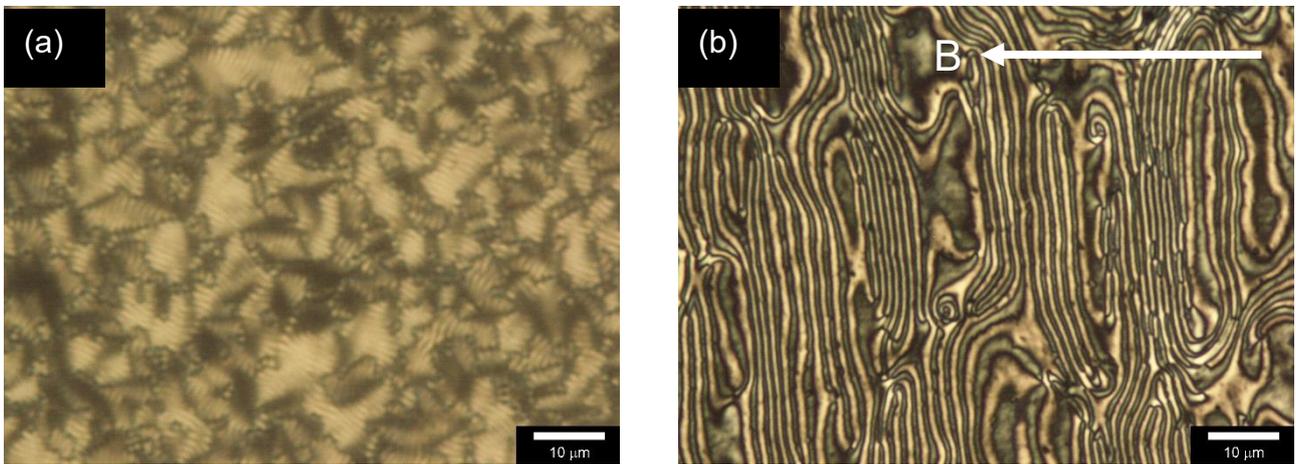


図 2-8. *Poly(bi-EDOT\_Mag\_H)* (配向方向：水平) の偏光顕微鏡観察. (a) 反応溶液. (b) 重合後の単層膜.

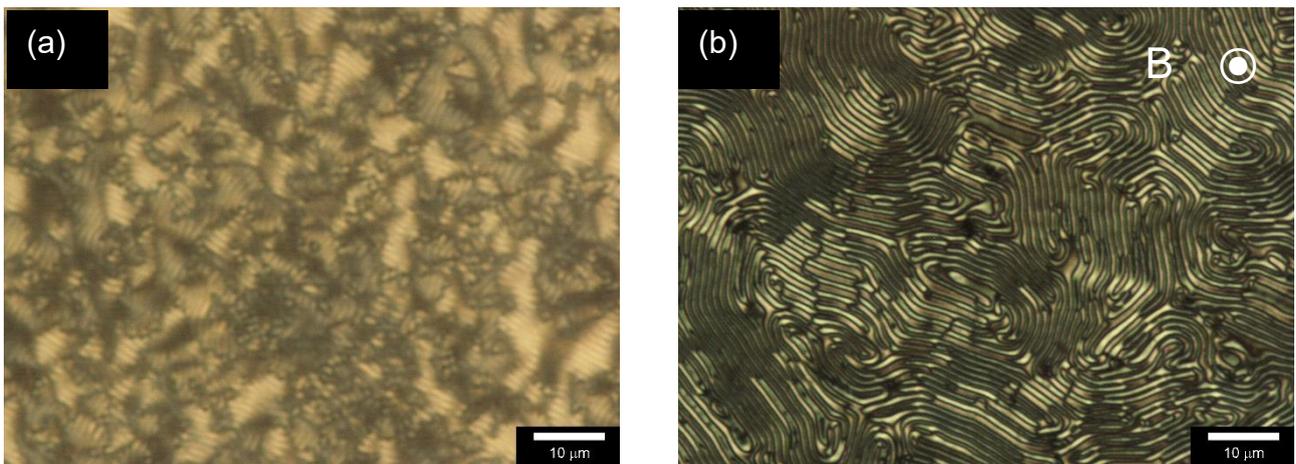


図 2-9. *Poly(bi-EDOT\_Mag\_V)* (配向方向：垂直) の偏光顕微鏡観察. (a) 反応溶液. (b) 重合後の単層膜.

図 2-7 から図 2-9 は、得られた各サンプルの偏光顕微鏡写真を示している。偏光顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV 100 POL 顕微鏡(Nikon)を用いて観察を行った。いずれのサンプルも、コレステリック液晶の螺旋配向に由来する指紋状組織が観察された。この指紋状模様を有する表面的な凹凸構造が回折格子としての役割を果たし、虹色の回折光を呈している。

さらに、磁場配向を垂直に加えた場合においては、未だに指紋状模様が現れることが、偏光顕微鏡観察によって明らかになった (図 2-9)。磁場配向において、磁場を加えた場合、液晶分子の長軸は、磁場の方向へと配向するため、磁場に対して垂直な平面においては、指紋状模様が消失することが予想されるが、本実験はその予想に反するものである。

そして、この結果は、液晶性分子の螺旋配向性は、その分子同士の螺旋的な配向のみならず、より巨視的な範囲においても螺旋的な配向をしていることを示唆するものであり、その螺旋的な誘起力は磁場を加えた場合においても、ある程度であれば残存していることが考えられる。

### 2.3.2.2 反射スペクトル測定

次に、各サンプルの反射特性について、反射スペクトルを測定した。反射スペクトルを検討するうえで、各サンプルの左円偏光、右円偏光の反射特性についても検討した。反射スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計 V-670(JASCO)を用いた。また、円偏光測定においては、MeCan Imaging Inc.製のCP125L,CP125R 円偏光フィルムを用いて、入射光を当該フィルムに透過させることで、測定を行った。

図 2-11 から図 2-12 は、得られた各サンプルの反射スペクトルを示している。いずれのサンプルも、右円偏光に対して、左円偏光を強く反射する傾向があることが明らかになった。

よって、コレステリック液晶中電解重合によって得られる共役系高分子薄膜は、そのコレステリック液晶中の分子配向を転写し、回折格子、および円偏光二色性といった、光学的性質を有することを確認した。

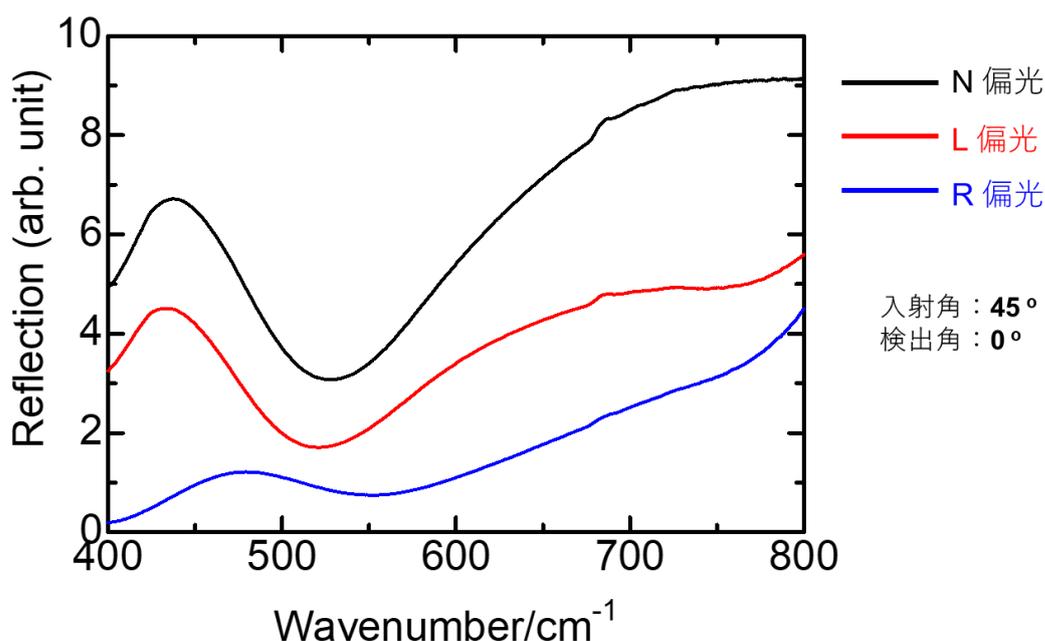


図 2-10. Poly(bi-EDOT\_Mag\_N)の円偏光二色性

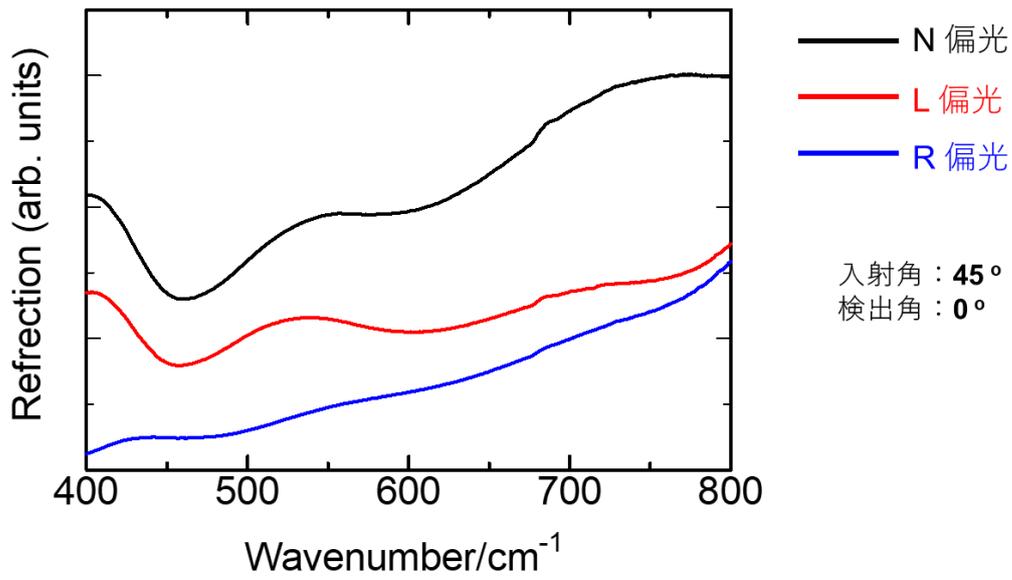


図 2-11. *Poly(bi-EDOT\_Mag\_H)* (配向方向：水平) 得られた単層膜の円偏光二色性.

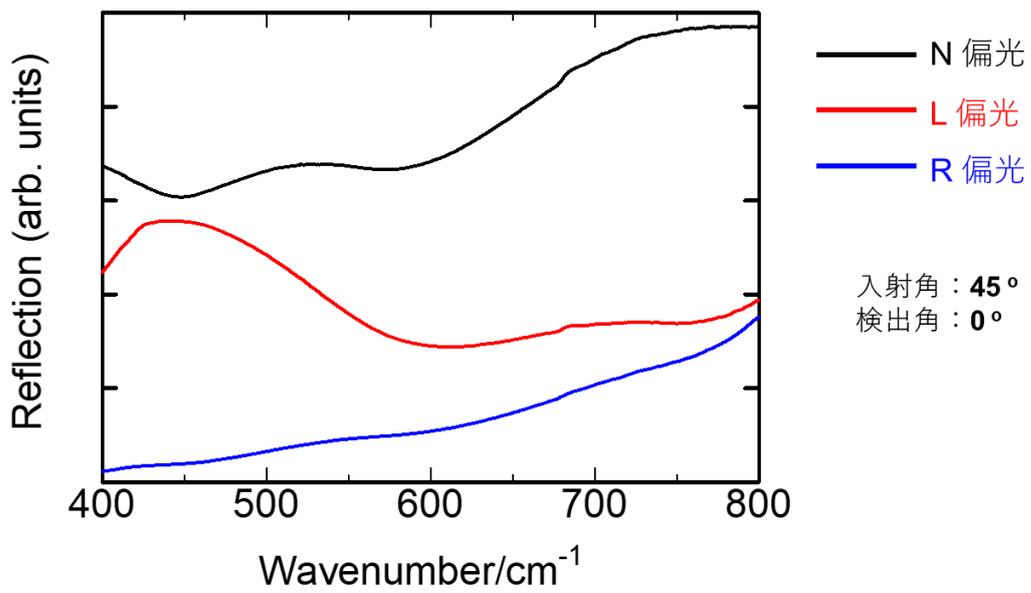


図 2-12. *Poly(bi-EDOT\_Mag\_V)* (配向方向：垂直) 得られた単層膜の円偏光二色性.

## 2.4 多層膜の作成

共役系高分子の多層膜を形成するために、本実験においては、磁場配向を用いた。まず、セルの面に対して垂直または水平方向に磁場を印加した。次に、磁場の長辺に対して平行に磁場を印加して、配向方向の異なる積層体を得た。

本実験における多層膜とは、らせん配向の配向方向が異なる膜が複数重なっている状態のことである。各層において、膜の配向方向は磁場の配向方向を変化することによって制御する。この主な目的としては、配向方向の異なる層を重ねることで、光学的な界面を設けることによって、界面において光を反射、あるいは屈折させることによって、より複雑な色彩を有する多層膜を作成するためである。

### 2.4.1 多層膜の重合

室温でコレステリック相を示す液晶溶液とするために、液晶 5CB 又は 6CB にキラルインデューサーとしてペラルゴン酸コレステロールを加え、重合溶液とした。反応セルは ITO ガラス基板を二枚用意し、間にスペーサーとしてテフロンを挟んだものを用意した。この ITO ガラス基板の任意の方向に 12T の磁場を印加し、4.0 V の直流電圧を加え重合を進行させた (Scheme 2-1)。重合時間は 5 分間とした。多層膜を得るために、重合後、セルを磁場配向装置から取り出し、加熱を加えて等方相に戻した後に、再び磁場配向装置に戻し、12T の磁場を 1 時間印加し、その後 4.0 V の電圧を加え 5 分間重合した (図 2-13)。重合条件は表 2-1 のとおりである。反応終了後、得られた薄膜を THF で洗浄し、残留した液晶、電解質塩、モノマーを除去した。

#### 多層膜の作成

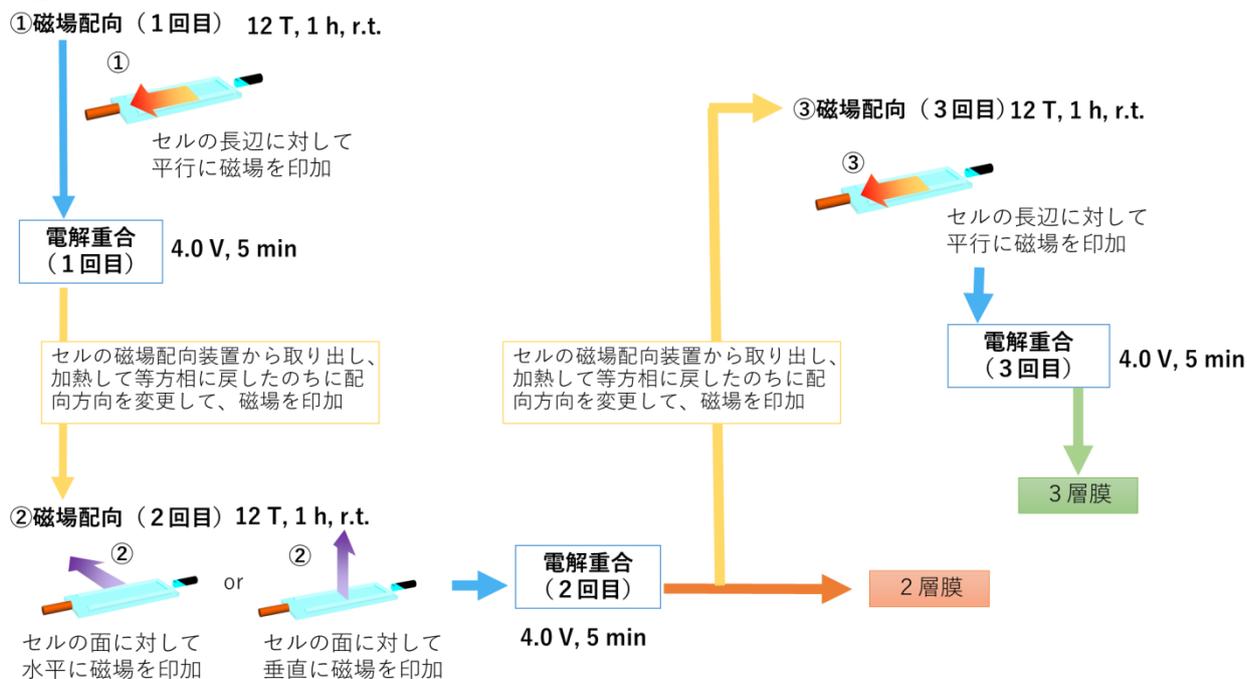
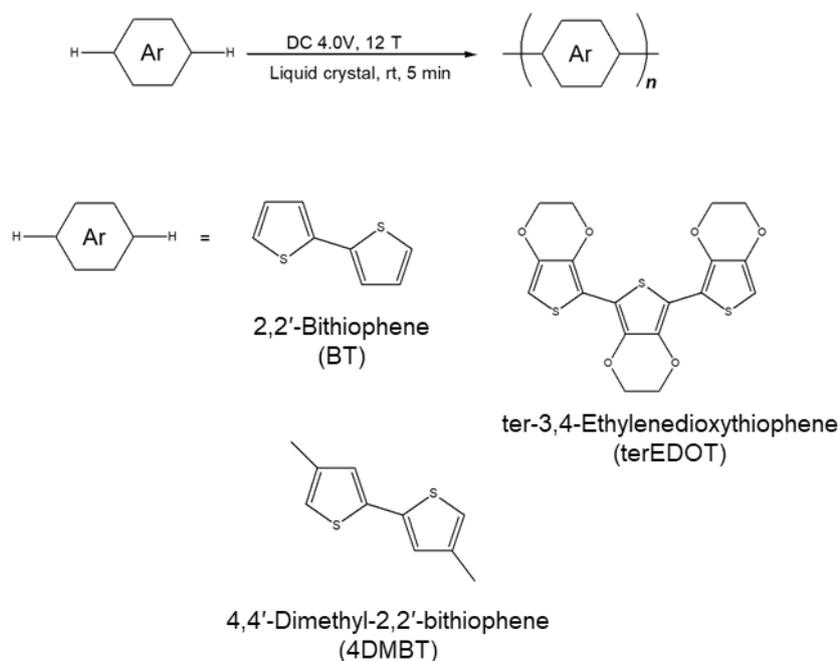


図 2-13. 多層膜の作成



Scheme2-1 磁場中電解重合

表 2-1 重合条件

Monomer	
	1~2 wt%
Supporting salt	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NClO}_4$ (Tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)
	0.5wt%
LC solvent	
	4-Cyano-4'-pentylbiphenyl 88~89 wt%
Chiral inducer	
	Cholesteryl pelargonate 10 wt%

## 2.4.2 結果・考察

### 2.4.2.1 得られた多層膜の偏光顕微鏡観察

得られた共役系高分子の多層膜を偏光顕微鏡で観察した。得られた多層膜は、磁場の配向方向に対して垂直な方向に縞模様が観察された。偏光顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV 100 POL(Nikon)を用いて観察を行った。

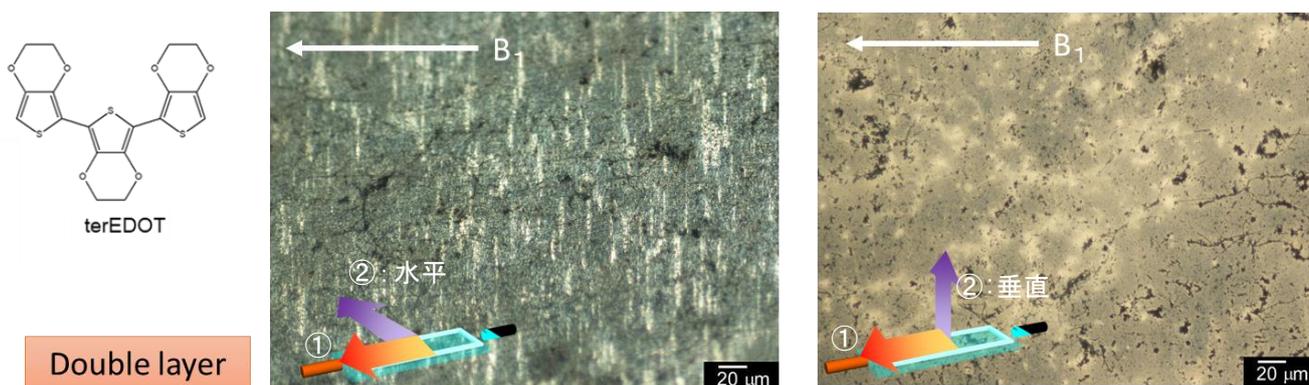


図 2-14. 得られた *poly(ter-EDOT)* 二重膜の偏光顕微鏡写真

図 2-14 における①、②はそれぞれ一回目の磁場の配向方向と、二回目の磁場の配向方向を示している。いずれも一回目においては、セルの長辺に対して水平に磁場を印加した (図 2-14 ①)。さらに、二回目の磁場配向では、短辺に対して水平 (図 2-14②: 水平)、または、セルの面に対して垂直に磁場を印加した (図 2-14②: 垂直)。

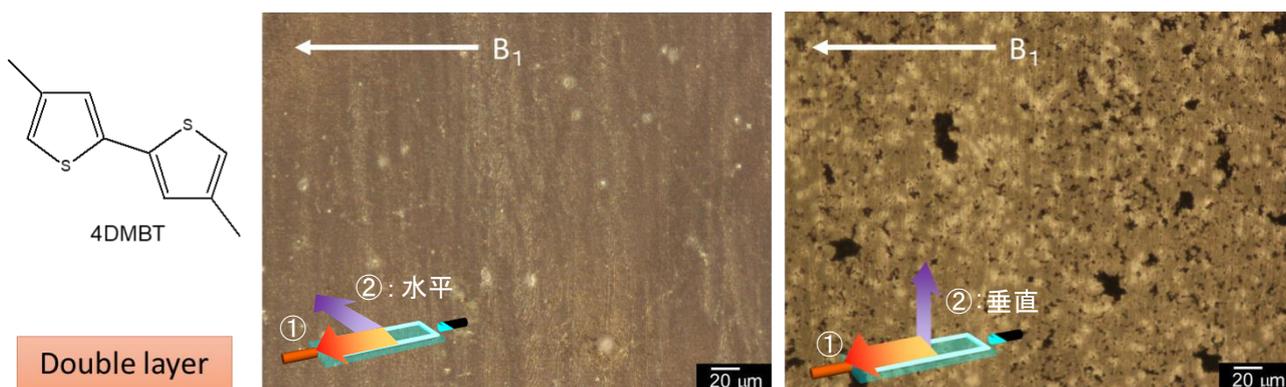


図 2-15. 得られた *poly(4DMBT)* 二重膜の偏光顕微鏡写真

図 2-15 における①、②はそれぞれ一回目の磁場の配向方向と、二回目の磁場の配向方向を示している。いずれも一回目においては、セルの長辺に対して水平に磁場を印加した (図 2-15 ①)。さらに、二回目の磁場配向では、短辺に対して水平 (図 2-15②: 水平)、または、セルの面に対して垂直に磁場を印加した (図 2-15②: 垂直)。

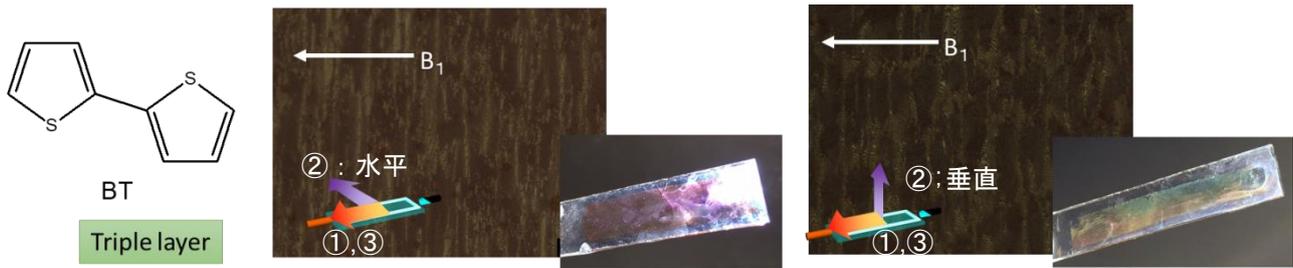


図 2-16. 得られた *poly*(BT)の三重膜の偏光顕微鏡写真

図 2-16 における①～③はそれぞれ一回目～三回目の磁場の配向方向を示している。いずれも一回目、三回目の磁場配向においては、セルの長辺に対して水平に磁場を印加した (図 2-16 ①, ③)。さらに、二回目の磁場配向では、短辺に対して水平 (図 2-16②: 水平)、または、セルの面に対して垂直に磁場を印加した (図 2-16②: 垂直)。

結果は予想に反して、*poly*(*ter*-EDOT)、および *poly*(4DMBT)のいずれの二層膜においても、明瞭な回折、および選択反射を得ることができなかった。多層膜を作成する際の配向方向に起因するものであるのか、重合条件に起因するものであるのかは、検討を要する。

他方で、三層膜においては、いずれの多層膜においても、回折光が観察された。

#### 2.4.2.2 反射光測定

次に、得られた三層膜のサンプルについて、反射光の測定を行った。得られた薄膜の反射光の傾向について、色度図 (CIE chromaticity)でその傾向を観察した。反射スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計 V-670 (JASCO)を用いた。

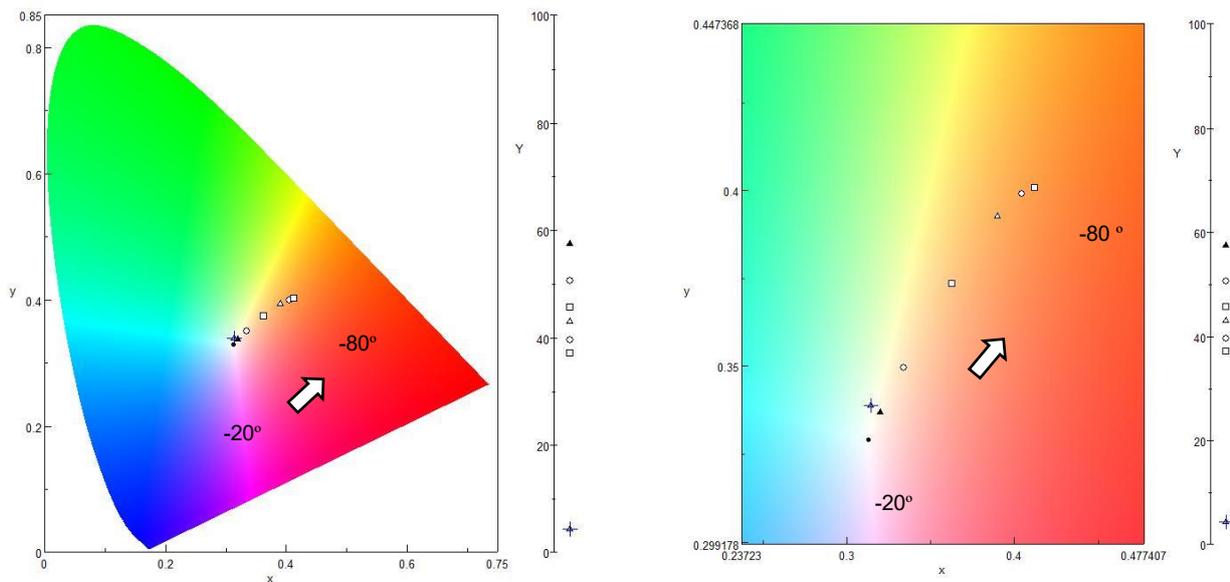


図 2-17. 三重膜の色度図 (1)

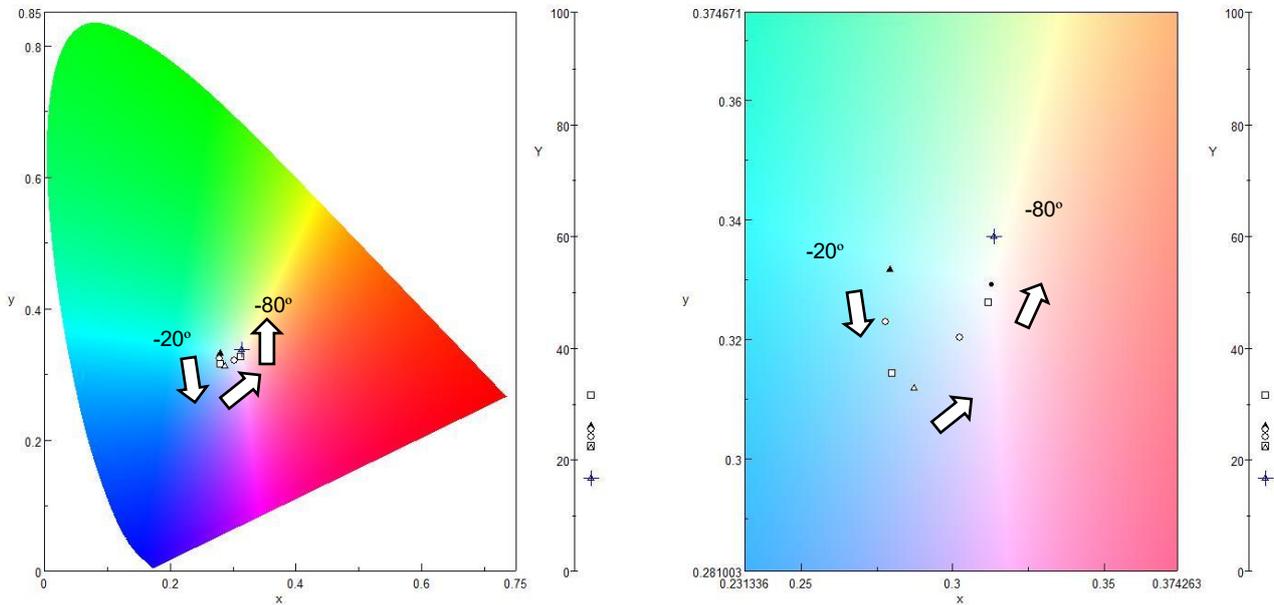


図 2-18. 三重膜の色度図 (2)

図 2-17 は、いずれも反応セルに対して並行方向に磁場を加えたサンプルの色度図を示している。得られたサンプルは、比較的赤色の反射を示すことが観察された

図 2-18 は、垂直方向に磁場を印加した層を含む三層膜の色度図を示している。図 2-18 に示されたサンプルは、青から緑、赤などの様々な反射を示すことが分かる。このように様々な色調の反射を示す多層構造は、タマムシの翅が有する階層構造が示す特徴的な光学特性に類似している。

したがって、上記の結果からは、磁場配向の印加方向によって、異なる反射特性を有する多層膜が得られることが示唆される。加えて、磁場の印加方向を、セルに対して垂直にした層を設けることによって、よりタマムシの有する階層構造に近い多層膜が形成されることが明らかになった。

この結果を踏まえば、磁場方向がセルに対して垂直に印加された場合、磁場に対して垂直な平面においては、螺旋的な分子配向が未だ維持されていることが示唆される。これは、先の 2.3 の実験結果とも一致している。

上記の結果から、磁場配向を組み合わせることによって、生物組織に近い多層膜が形成されるとともに、磁場の印加方向を制御することによって、反射スペクトルの異なる多層材料を形成できることを確認した。

## 2.5 結論

コレステリック液晶中電解重合によって得られた共役系高分子薄膜は、コレステリック液晶の分子配向に起因する回折及び選択反射を有する薄膜材料であることを示した。また、磁場を印加した際においても、コレステリック液晶の螺旋配向性は、磁場の印加方向、および磁場に対して垂直な平面においても残存しており、磁場を加えた薄膜材料において、コレステリック液晶の円偏光二色性を示すことを明らかにした。

この結果は、コレステリック液晶中電解重合により得られる共役系高分子薄膜は、円偏光に依存する反射及び吸収特性を有することを示唆している。言い換えれば、本研究によって得られた共役系高分子薄膜は、左円偏光を選択的に反射し、右円偏光を選択的に吸収する薄膜であるといえる。このような特性を有する導電性薄膜は、光学材料の分野における応用が期待されると考えられる。

さらに、磁場配向と電解重合法を組み合わせることによって、異なる分子配列を有する共役系高分子の多層膜を作成した。また、磁場配向、電解重合法を組み合わせることによって、比較的簡便な操作で、共役系高分子の多層膜を得る方法を確立した。

加えて、得られた、多層膜は、その配向方向によって、異なる反射を示すことが明らかになった。特に、基板に対して垂直に磁場を印加した場合に、コレステリック液晶の選択反射が顕著に表れることが明らかになった。磁場が基板に対して垂直に印加されている場合に、磁場に対して垂直な平面における液晶分子の螺旋的な分子配向が僅かながらに残存するため、その平面の分子配向を共役系高分子が写し取るために、このような効果が表れるものと考えられる。これを踏まえれば、配向方向を制御することにより、異なる光学的活性を有する境界面が接する多層膜の製造が可能になることが期待される。そのような多層膜は、特に光学素子の分野での応用が期待される。

また、得られた多層膜は、タマムシの翅の組織が示す光学的な特性により近い性能を有するものであり、人工的に自然界に存在する類似する組織を再現することに成功した。

このように、本研究においては、コレステリック液晶中電解重合により得られる共役系高分子薄膜の有する光学的特性を明らかにするものであり、磁場配向による多層膜の新たな製造方法について提案した。

## 2.6 参考文献

- [1] 小野浩司, 『偏光伝搬解析の基礎と応用』, 2015, 内田老鶴圃, ISBN 978-4-7536-5034-7.
- [2] Kawabata, Kohsuke. Takeguchi, Masaki.; Goto, Hiromasa. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction *Macromolecules*, **2013**, 46(6), 2078-2091.
- [3] 多田邦雄, 神谷武志, 『ヤリーヴーイェー 光エレクトロニクス 展開編』, 2014, 丸善, ISBN 978-4-621-08777-0.
- [4] Mitov, Michel. Cholesteric Liquid Crystals with a Broad Light Reflection Band. *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 6260-6276.
- [5] Song, M. H.; Park, B.; Shin, K.-C. et al. Effect of Phase Retardation on Defect-Mode Lasing in Polymeric Cholesteric Liquid Crystals. *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 779-783.
- [6] Hwang, Jisoo.; Song, MyoungHoon; Parl, Byoungchoo et al. Electro-tunable optical diode based on photonic bandgap liquid-crystal heterojunctions *Nature Materials*, **2005**, 4, 383-387.
- [7] Schmidtke, Jürgen; Stille, Werner; Finkelmann, Heino.; Kim, Sung Tae. Laser Emission in a Dye Doped Cholesteric Polymer Network. *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 746-749.
- [8] Finkelmann, Heino; Kim, Sung Tae; et al., Tunable Mirrorless Lasing in Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1069-1072.
- [9] Schmidtke, Jürgen.; Stille, Werner.; Finkelmann, Heino. Defect Mode Emission of a Dye Doped Cholesteric Polymer Network *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 083902.
- [10] 折笠宏, 『液晶の物理』, 2004, 内田老鶴圃, ISBN 4-7536-5622-5.

## 第三章

### 回折格子状基板における電解重合

### 第三章 回折格子状基板における電解重合

#### 3.1 緒言

第二章では、コレステリック液晶中で、磁場による配向制御を行いながら電解重合を行うことにより、多層膜を得ることで、昆虫の翅を模倣した光学的な性質を有する多層膜を得ることが明らかになった。

昆虫などの翅が有する光学的な性質は、その光周期的な構造がもたらす干渉や屈折などによるものである。この光周期的な構造がもたらす光の干渉や回折、反射といった現象は、光学の分野において多く用いられている。層構造のフォトニックバンドギャップ、Bragg 反射等の現象は、高反射率のブラッグミラーや、分布型ブラッグ反射レーザー (DBR レーザー) 等の光電子素子に広く応用されている。

従来、共役系高分子薄膜に光学的な機能を付与し、さらにその機能を向上しようとした場合、その構造設計からバンドギャップなどを調整する必要があるため、そのような化合物を得るためには、多段階の反応を必要とするため、非常にコストや時間がかかるといった課題点がある。

他方で、光学の分野においては、回折格子などの周期性のある構造が多く用いられている。この周期性という点でいえば、コレステリック液晶中で電解重合された共役系薄膜も、回折格子に類似の光学的性質を有する材料であるといえる。したがって、このような光学的な機能を有する回折格子を作成する際に、共役系高分子薄膜は、無機材料で得られる光学材料とは異なり、フレキシブルな光学材料になり得るため、新たな光学的な材料となることが期待される。

これらの分野において、電解重合法によって得られる共役系高分子薄膜を活用する際に、電極として特色のある基材を用いることができれば、重合後にそのままその基材の上に共役系高分子が製膜した材料を得ることが可能となる。すなわち、共役系高分子薄膜の形成と、多層膜化が同時に一つの工程で行えることとなる。

第二章においては、液晶の配向方向を制御することによって多層膜を得る方法について検討を行ったが、本章においては、電極基板として直接的に回折格子を用いることによって、光学的な多層膜を有する素材を同時に合成する手法について検討を行った。具体的には、電極基板として、回折格子を用いることにより、回折格子に由来する回折と、共役系高分子薄膜に転写されたコレステリック液晶に由来する指紋状模様起因する回折との二つの回折を有する材料の開発を行った。

#### 3.2 回折格子

回折格子は、特徴的な光学的機能性を有する素子として知られている。その回折パターンの式は、第二章で述べた通り、以下の式で表される。

$$d(\sin \theta_{\alpha} + \sin \theta_{\beta}) = m\lambda \quad (3.1)$$

式(3.1)において、 $\theta_{\alpha}$ は入射角、 $\theta_{\beta}$ は出射角である。また、入射光が基板に対して垂直であるとき、すなわち、 $\theta_{\alpha} = 0^{\circ}$ である際には、上記の式は、以下のように示される。

$$d \sin \theta_{\beta} = m\lambda \quad (3.2)$$

よって、

$$\lambda = \frac{m}{d} \sin \theta_{\beta} \quad (3.3)$$

と表される。したがって、任意の波長 $\lambda$ の光が回折格子に垂直に入射した場合には、任意の角度 $\theta_{\beta}$ で回折した像が得られる。

### 3.3 コレステリック液晶に由来する回折

コレステリック液晶の螺旋配向に由来する分子配向は、そのヘリカルピッチが可視光領域程度である場合には、回折格子に類似する光学的な機能を示すことで知られている。

通常回折格子のように、互いに平行なスリットが連続しているような回折格子の場合には、上記に述べた回折格子に類似する回折パターンが得られる。一方で、指紋状模様のような構造を有する場合には、同心円状の回折パターンが得られる。

以下に、指紋状模様由来する回折パターンの原理について示す。

指紋状模様を有するフィルムを透過してきた光の回折は、透過型回折格子と同様に、式(3.1)で表される。

ここで、 $\theta_{\alpha}$ は入射角、 $\theta_{\beta}$ は出射角であり、各角度については、回折格子の法線から反時計回りの向きを正とするから、図3-1における $\theta_{\alpha}$ と $\theta_{\beta}$ は、 $\theta_{\alpha} > 0$ であり、 $\theta_{\beta} < 0$ である。ここで、 $d$ は回折格子の格子周期である。コレステリック液晶の指紋状模様においては、指紋状模様の格子間隔であり、これは、コレステリック液晶の有するハーフピッチに由来するから、コレステリック液晶のヘリカルピッチを $P$ とすると、

$$d = \frac{P}{2} \quad (3.4)$$

である。

ここで、入射光が、指紋状模様を有するフィルムに対して、垂直に入射する場合には、

$$\sin 0^{\circ} = 0 \quad (3.5)$$

となるから、上記の回折の式は、以下ようになる。

$$\sin \theta_{\beta} = 2m\lambda/P \quad (3.6)$$

よって、

$$\lambda = \frac{P}{2m} \sin \theta_{\beta} \quad (3.7)$$

が成り立つ。

したがって、任意の波長が、指紋状模様を有するフィルムに入射する場合には、そのヘリカルピッチに応じて任意の角度で回折する。ここで、コレステリック液晶の指紋状模様は、一般的な回折格子とは異なり、その構造はランダムである。したがって、任意の波長に依存する角度 $\theta_{\beta}$ で反射した光は、一方方向に反射されるのではなく、角度 $\theta_{\beta}$ を保ちつつ、様々な方向へと反射されるため、その回折光は同心円状の回折を示す。

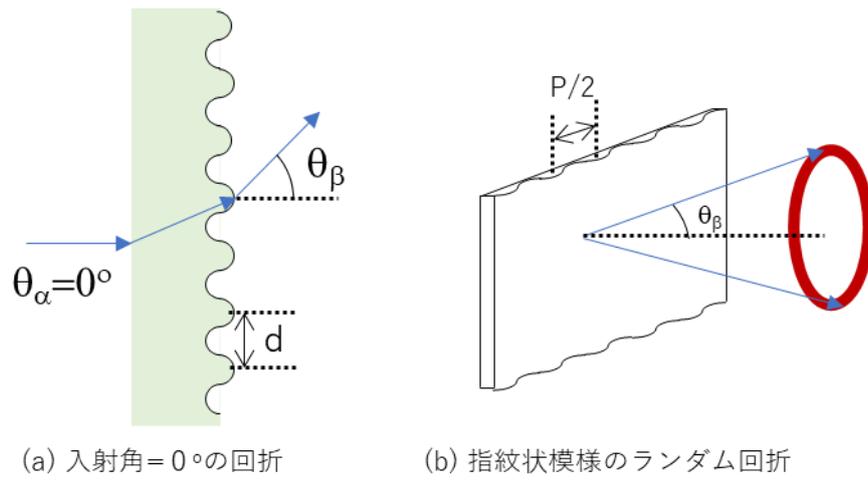


図 3-1. コレステリック液晶のランダム回折の原理

### 3.4 実験

本研究では、導電性を付与した回折格子を直接重合基板として用いて、実験を行った。重合に用いた電極基板の模式図を示す（図 3-2）。

まず、モノマー、キラルインデューサー（ペラルゴン酸コレステロール）と電解質塩 TBAP を液晶（6CB または 5CB）と混合し、液晶反応溶液を作成した。反応セルとしては、正極として回折格子状の基板を用い、負極として ITO ガラスを用いて、これらの基板の間にスペーサーとしてテフロンを挟んだものを用意した。この反応セルに予め作成した反応溶液を注入し、加熱することによって等方相にしたのち、室温まで冷却した。その後、4.0 V の直流電流を 30 分間加え、重合を行った。

重合後、反応セルのうち、正極側に薄膜が形成されていた。この薄膜を THF で洗浄し、残留した液晶、電解質等を除去した。

具体的な重合条件を表 3-1 に示す。導電性薄膜のモノマーとしては、当研究室で合成されたものを用いた。

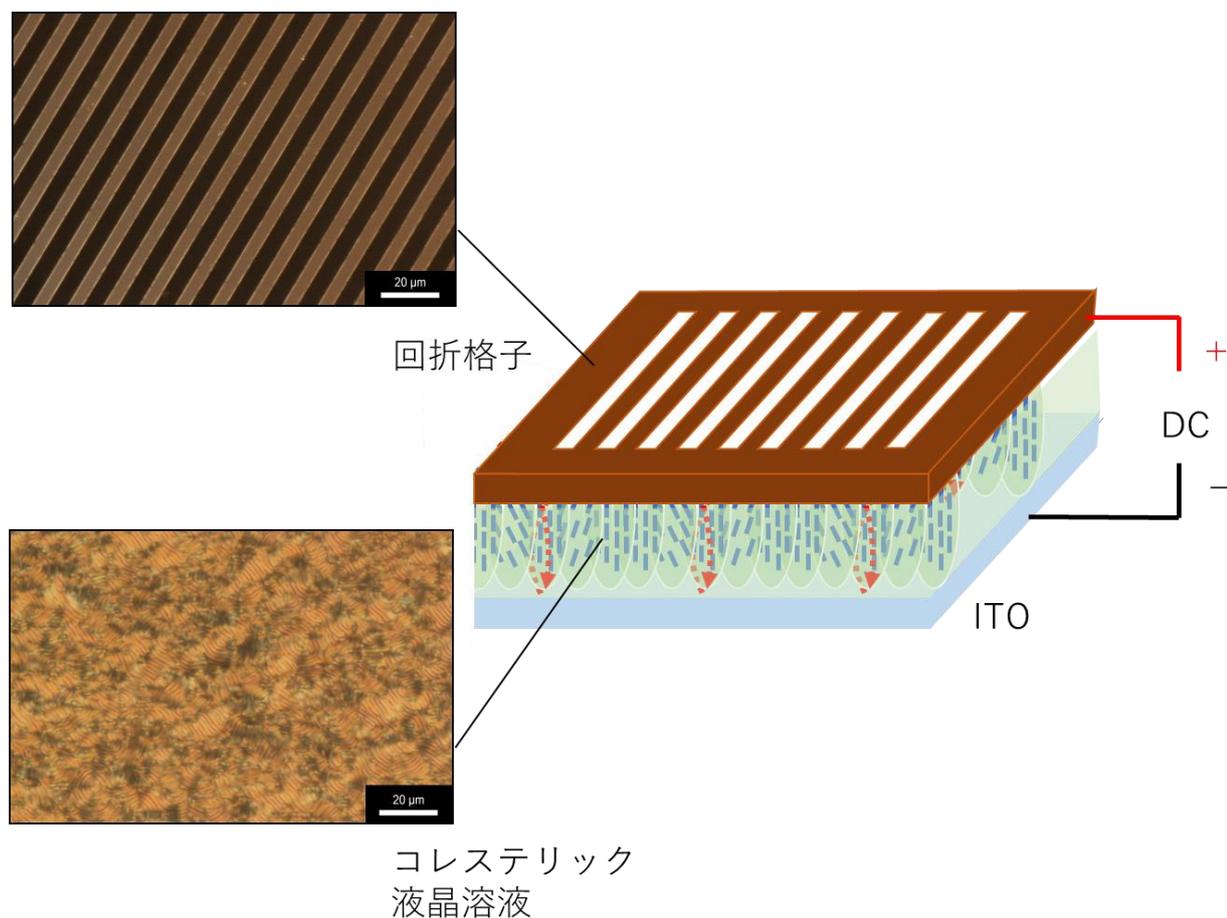


図 3-2. 回折格子状基板における電解重合の模式図



### 3.5 結果と考察

次に、得られた回折格子／導電性薄膜複合材料の光学的性質について検討を行った。

#### 3.5.1 表面観察

図 3-3、図 3-4 は、得られた複合材料の反射をそれぞれ示している。図 3-3, 図 3-4 からわかるように、得られた複合材料は、表面の回折に由来する虹色の反射を示した。

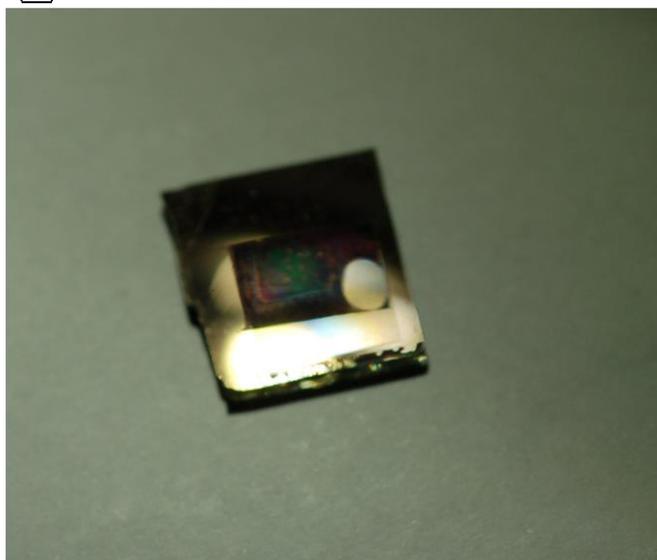
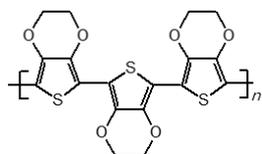


図 3-3. 得られた *poly(ter-EDOT)* の回折格子複合体サンプルの反射

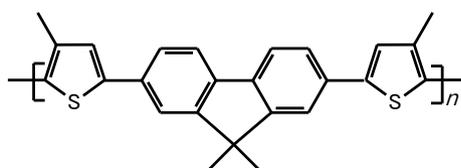


図 3-4. 得られた *poly(MT-F-MT)* の回折格子複合体サンプルの反射

### 3.5.2 顕微鏡観察

#### (1) *Poly(ter-EDOT)*

偏光顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV 100 POL 顕微鏡(Nikon)を用いて観察を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真は、走査型電子顕微鏡 JSM-5610 (日本電子) を用いた。

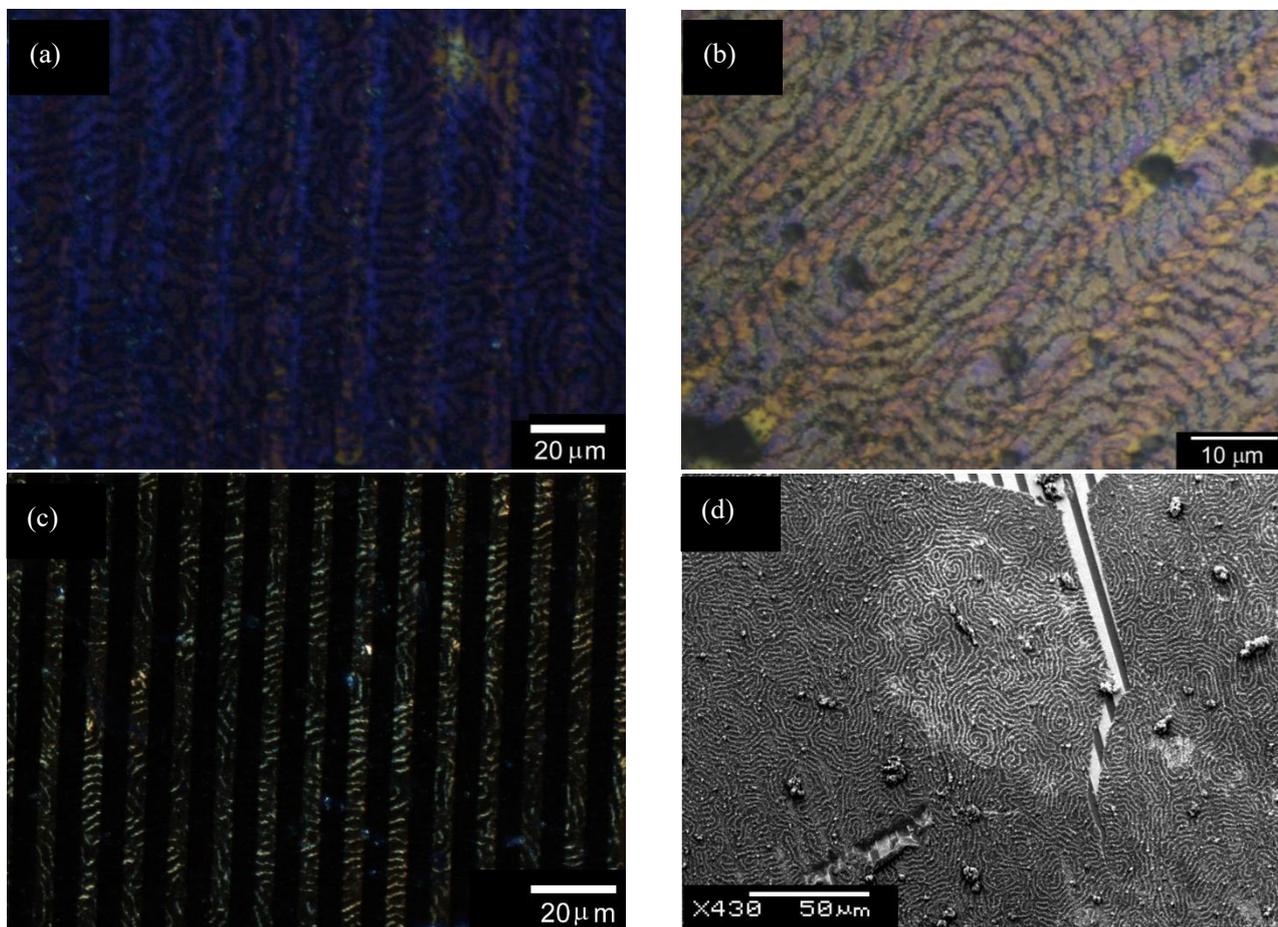


図 3-5. *Poly(ter-EDOT)*の表面観察.(a)微分干渉顕観察.(b)反射による偏光顕微鏡観察.(c)透過光による偏光顕微鏡観察.(d)電子顕微鏡写真.

薄膜に指紋状模様が形成されていることが分かる。また、共役系高分子薄膜は、回折格子の格子間を覆うように形成されており、電極が存在しない隙間であっても、重合が進行していることが確認された。さらに、格子間においても、コレステリック液晶の指紋状模様を転写していることが観察された。

これは、電極に対し垂直方向のみならず、水平方向においてもラジカル重合反応が進行し、ポリマーの重合が平面的なものであることを示唆しているものと考えられる。

したがって、開口部を有する回折格子といった複雑な形状を有する電極基板においてもポリマー薄膜の製造が可能である。

(2) *Poly*(MT-F-MT)

図 3-6 は POM で観察した *poly*(MT-F-MT) の表面である。*Poly*(*ter*-EDOT) と同じように薄膜に指紋状模様が形成されていることが分かる。また、共役系高分子薄膜は、回折格子の格子間を覆うように薄膜が形成されていることが確認された。したがって、回折格子上でポリマーの製膜性はポリマーの主鎖構造には依らないものと考えられる。

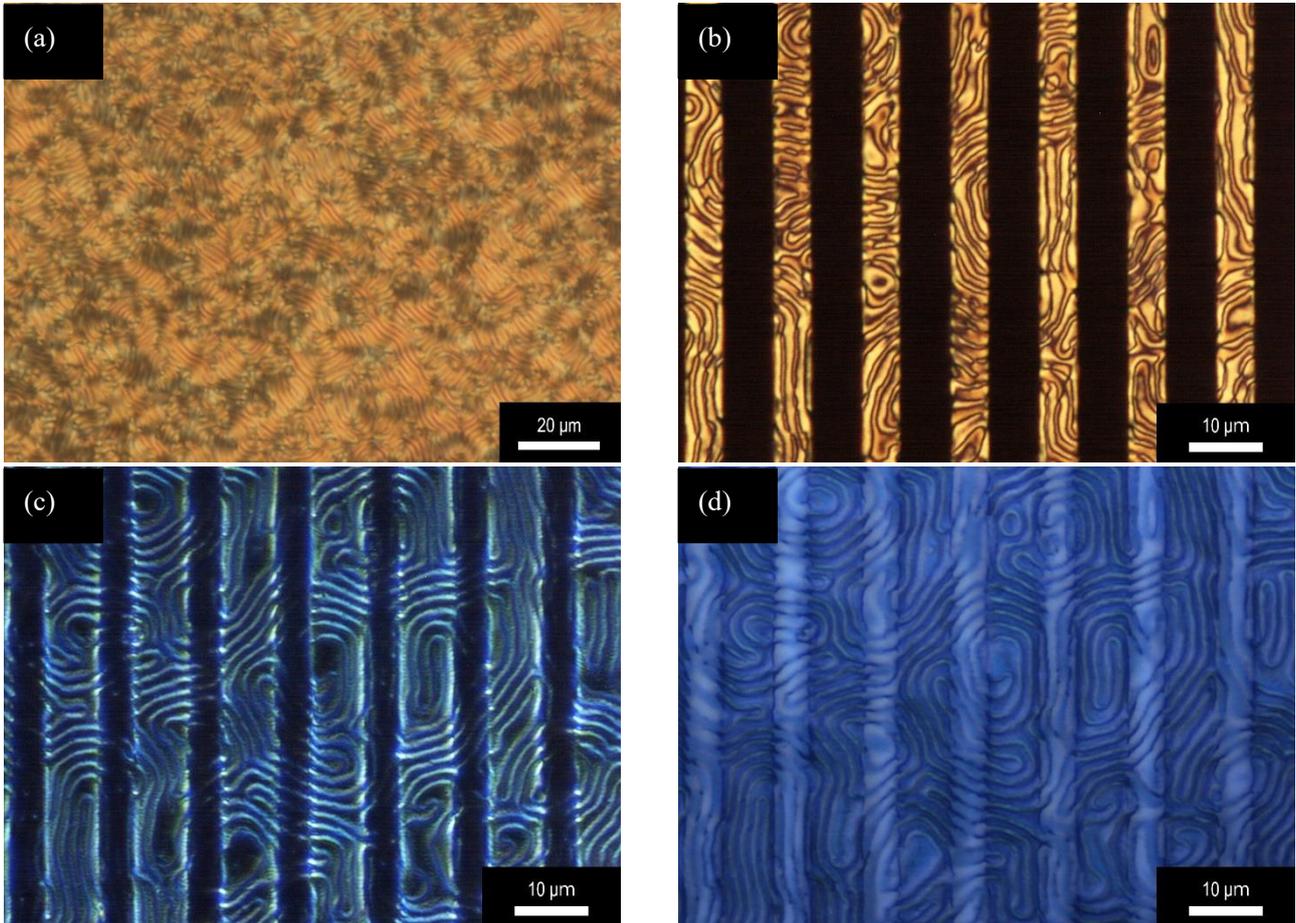


図 3-6. *Poly*(MT-F-MT) の表面観察. (a)反応溶液の透過光による偏光顕微鏡観察. (b)重合後の回折格子基板の透過光による偏光顕微鏡観察. (c)重合後の回折格子基板の反射光による微分干渉観察. (d)重合後の回折格子基板の反射光による偏光顕微鏡観察.

### 3.5.3 干渉縞の観察

図 3-7, 3-8 は、ポリマー薄膜からの回折像を示している。これらの結果は、基板である回折格子の直線的な回折像と、ポリマー薄膜表面の凹凸構造に由来する回折の、2種の回折パターンが混在する二重回折を示した。

まず、直線的に一系列に並ぶ回折は、重合基板として用いられた回折格子に由来するパターンである。さらに、*poly*(*ter*-EDOT)のサンプルは、指紋状模様起因するランダム回折が顕著に観察された。

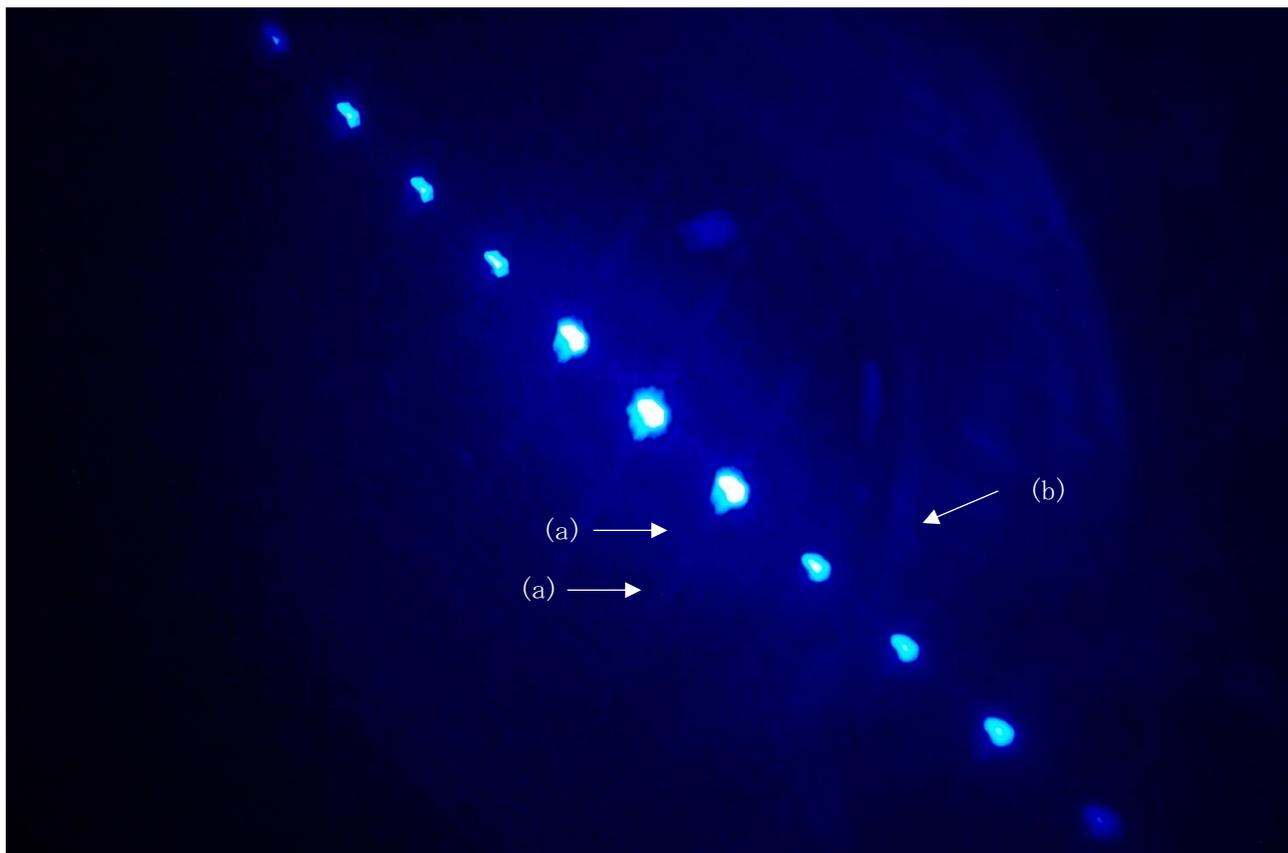


図 3-7. *Poly*(*ter*-EDOT)の回折光. (a)は指紋状模様の凹凸に起因する直線的な回折、(b)は指紋状模様起因するランダム回折.

他方、*poly*(MT-T-MT)で得られた回折については、指紋状模様起因するランダム回折の他に、通常の回折格子と同様の垂直に並ぶ回折も確認された。

これは *Poly*(MT-F-MT)のサンプルにおいては、格子に対して、垂直に指紋状模様が形成されたことによるものと考えられる。

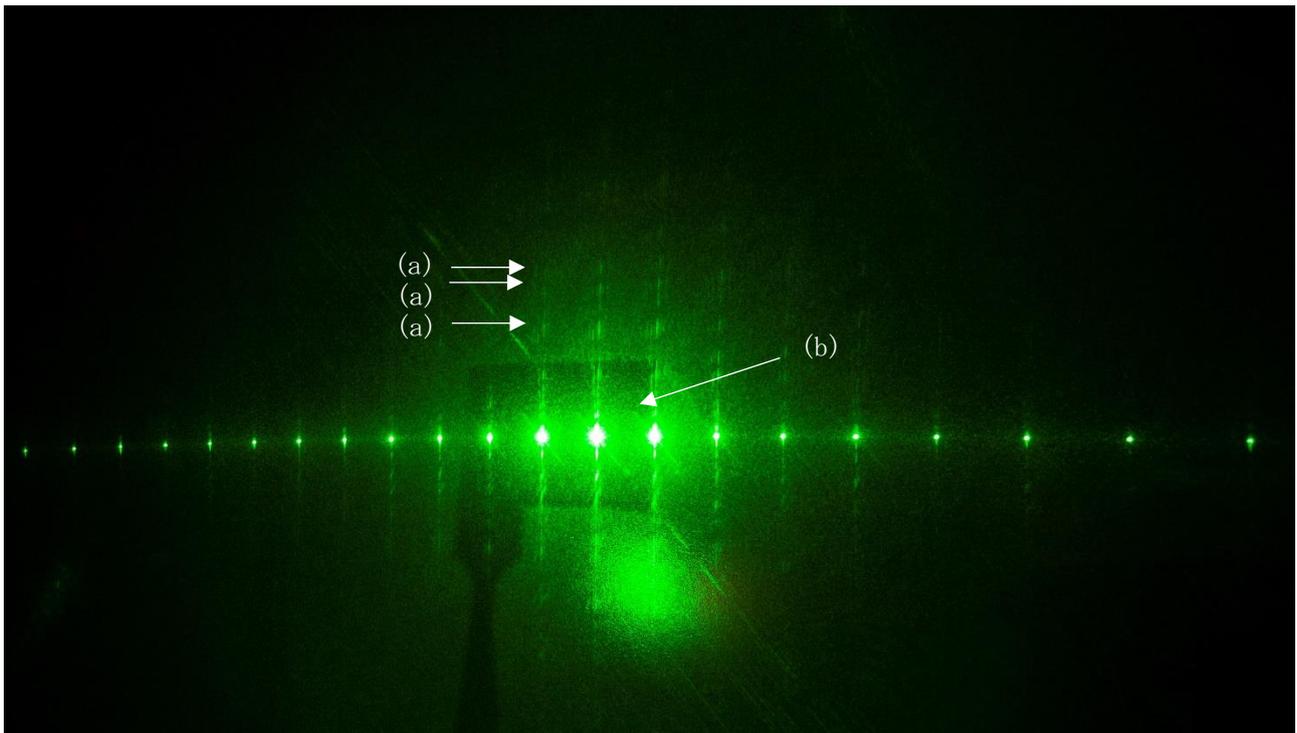


図 3-8. *Poly(MT-T-MT)*の回折像.(a)は指紋状模様の凹凸に起因する直線的な回折.(b)は指紋状模様に起因するランダム回折.

*Poly(MT-F-MT)*の回折光の観察では、緑色の入射光が僅かに明るくなっており、レーザー光の増幅が僅かに観察された。これはらせんピッチの間隔誘導励起のキャビティと一致したことによるものと考えられるが、レーザー発振には到っていない。この主要な要因としては、コレステリック液晶が、基板に対してホメオトロピック的な配向をしているためと考えられる。

回折格子と、コレステリック液晶状の分子配向を利用したレーザー素子を作成するためには、コレステリック液晶中の **Bragg** 反射を利用することが行われており、効率的な光増幅を起こすためには、コレステリック液晶を、基板に対してホモジニアス的な方向に配向させる必要がある。

しかしながら、電解重合を行う際は、通常、液晶分子は基板に対してホメオトロピック的な配向になることが知られている。ホモジニアス的な配向方向を実現するためには、入射光の角度を基板に水平にするなどといった方法が考えられる。

*Poly(MT-F-T)*のサンプルにおいては、反応中のコレステリック液晶の分子配向が、わずかに基板に対してホモジニアス的な配向になったために、このような光増幅が生じたものと推察される。*Poly(ter-EDOT)*のサンプルと、*Poly(MT-F-MT)*のサンプルの違いが、モノマー分子の平面性や、電解重合の際に加えられる電場への応答性等によって影響されるものかは、検討を要する。

しかしながら、これらの結果は、重合基板に光学的な機能を有する基板を採用することによって、比較的簡単な方法で多層基板を形成できるものであり、かつ、その指紋状模様の形成によって、回折像の異なる光学素子が得られることを示唆するものであるから、光学素子を作成するうえで、有効な手段となり得るものである。

### 3.5.4 回折格子複合体の反射特性

45°での入射光に対する電気化学的還元状況での回折格子上的 *poly(ter-EDOT)* の反射特性を観測した。反射色は、本ポリマーの分子配列が回折格子として作用していることを示し、検出角度 (-5°~35°) によって異なる色調の反射光を有している。反射色は、検出角度の絶対値の減少で赤色の波長へと転じていることが観察された。反射スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計 V-670 (JASCO) を用いた。

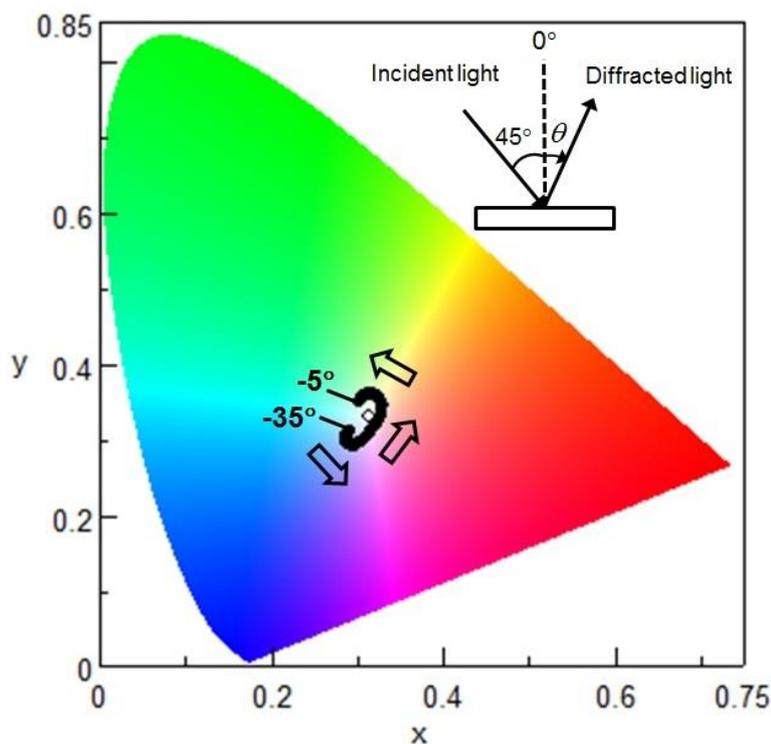


図 3-9. CIE 反射色度図

色度図の結果から角度に応じて円を描くように反射光が変化する性質は、本実験で得られた回折格子と指紋状模様を有する導電性薄膜の複合体が有するタマムシの翅の色彩に類似した選択反射に由来するものである。まず、コレステリック液晶に類似した指紋状模様を有する薄膜が、そのらせんピッチに依存する光を反射する (Bragg 反射)。この際、電極基板である回折格子が、一種のミラーとしての役割を果たすために、導電性薄膜中でより複雑な反射が引き起こされることによって、タマムシの翅のような多彩な色彩を有するものとなるものと考えられる。

また、通常、導電性高分子薄膜は、特定の波長の光を吸収する特性を有する。そうすると、導電性高分子はその主鎖構造が発達した場合、赤色に近い波長を吸収することが知られているから、赤色の色彩は呈さないことが予想されるが、本実験で得られた薄膜は、赤色付近の波長であっても、反射をすることが色度図の結果から読み取れる。これは、コレステリック液晶状の組織が有する特定の偏光を反射する円偏光二色性を示すために、特定の円偏光をもつ光は、吸収されず、むしろ、より強く反射されるために、青から赤までの幅広い波長の反射を示すものと考えられる。

### 3.5.5 酸化還元特性

得られた複合体の酸化還元特性についても検討を行った。図 3-10 に得られた回折格子の複合体 (*Poly(ter-EDOT)*) のサイクリック・ボルタンメトリー (CV) 測定の結果を示した。

測定は、1.2Vまで掃引するのが望ましいが、*Poly(ter-EDOT)*フィルムが破損する可能性があるため、耐久性を考慮し、 $-0.8$  Vから  $0.9$  Vの範囲で電位で設定した。

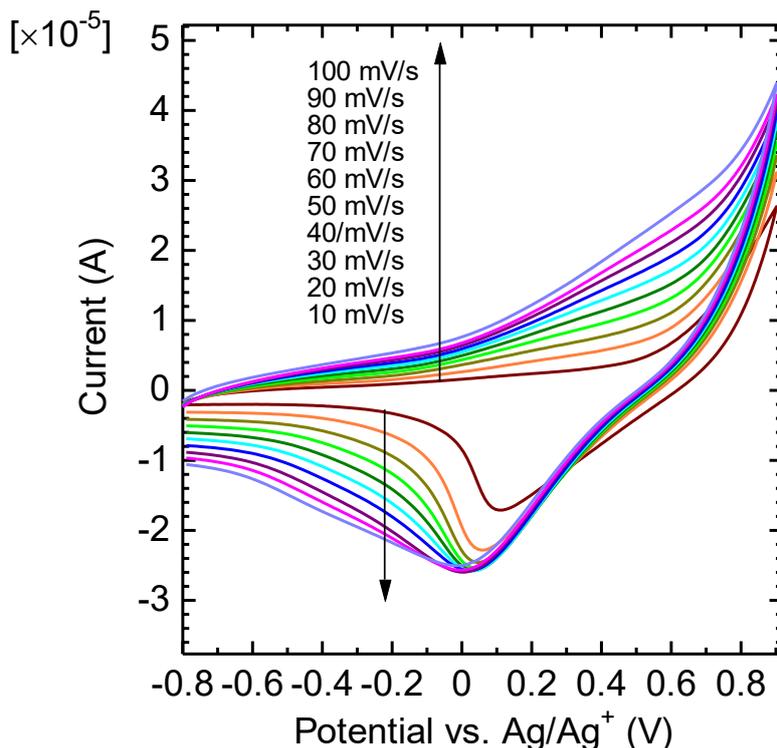


図 3-10.サイクリック・ボルタンメトリー測定

参照電極には Ag/Ag<sup>+</sup>電極を用い、0.1M tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) の acetonitrile 溶液を使用した。スキャン速度は 10-100 mV/s で計測を行った。

測定結果は、はっきりとした酸化電位は確認されないが 0.9V 付近で急激に上昇しており、酸化が確認される。一方電流値は徐々に上昇しており酸化の漸進が見られる。明確な酸化電位はないものの酸化電位は 0.6 V 前後の変曲線であると考えられる。

掃引速度を早くした場合、還元電位のピークがシフトしていることが観察される。これは電解液内のイオンの拡散速度の変化に由来する。

### 3.6 結論

回折格子を電解重合における電極として用い、その上に共役系高分子薄膜を重合することによって、従来法よりもより簡易な方法で光学的な機能を有する二つの層を持つ複合体の作成に成功した。

電解重合法による共役系高分子薄膜の形成においては、電圧がかからない回折格子間の隙間においても重合が進行することを明らかにし、電解重合法による薄膜形成が複雑な界面を有する積層体の形成においても有用であることを明らかにした。

加えて、得られた複合体は、電極の回折格子に由来する回折と、反応溶液として用いたコレステリック液晶の分子配向に起因する指紋状模様による回折の二つの回折を有する素子であることを示した。

本研究は、電解重合の電極として、光学的な機能を有する基板を用いることによって、従来よりも簡単な方法で光学素子を得る方法を提案するものである。

### 3.7 参考文献

- [1] Eguchi, Naoto.; Kawabata, Kohsuke.; Goto, Hiromasa. Chiral-Electroactive Low-Bandgap Polymer Composite.*J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 1-10.
- [2] Kobayashi, Norifumi.; Koguchi, Ryohei; Kijima, Masashi. Novel Blue Light Emitting Poly(N-arylcarbazol-2,7-ylene) Homopolymers: Syntheses and Properties.*Macromolecules*, **2006**, 39, 9102-9111.
- [3] Gelinck, Gerwin H.; Warman, John M.; Remmers, Marcus; Neher, Dieter. Narrow-band emissions from conjugated-polymer films.*Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 265, 320-326.
- [4] Lemmer, Uli.; Heun, Susanne.; Mahrt, Rainer E. et al., Aggregate fluorescence in conjugated polymers.*Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240, 373-378.
- [5] Frolov, S. V.; Gellermann, W.; Ozaki, M; Yhoshino, K; Vardeny, Z.V.; Cooperative Emission in  $\pi$ -Conjugated Polymer Thin Films et al, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 729-732.
- [6] Cornil, Jérôme.; Beljonne, David.; Calbert, Jean-Philippe.; Bréda, Jean-Luc. Interchain Interactions in Organic p-Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1053-1067.
- [7] Kim, Dong Yu.; Tripathy, Sukant K, Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films.*Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 1166-1168.
- [8] Kim, Bong-Gi.; Jeong, EunJeong.; Chung, Jong Won et al. A molecular design principle of lyotropic liquid-crystalline conjugated polymers with directed alignment capability for plastic electronics. *Nature Materials*, **2013**, 12, 659-664.
- [9] Kawabata, Kohsuke.; Goto, Hiromasa. Electrosynthesis of 2,7-linked polycarbazole derivatives to realize low-bandgap electroactive polymers.*Synth. Met.*, **2010**, 160, 2290-2298.
- [10] Kawabata, Kohsuke. Takeguchi, Masaki.; Goto, Hiromasa. Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction *Macromolecules*, **2013**, 46(6), 2078-2091.
- [11] Goto, Hiromasa. Vortex fibril structure and chiroptical electrochromic effect of optically active poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT\*) prepared by chiral transcription electrochemical polymerisation in cholesteric liquid crystal.*J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4914-4921.
- [12] Finkelmann, Heino.; Kim, Sung Tae.; Muæoz, Antonio.; Palffy-Muhoray, Peter; Taheri, Bahman. Tunable Mirrorless Lasing in Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1069-1072.
- [13] Sandanayaka, Atula S. D.; Matsushima, Toshinori.; Bencheikh, Fatima et al. Toward continuous-wave operation of organic semiconductor lasers. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(4), 1-8.
- [14] Coles, Harry.; Morris, Stephen. Liquid-crystal lasers.*Nat. Photo.*, **2010**, 4, 676-685.
- [15] Schmidtke, Jürgen.; Stille, Werner.; Finkelmann, Heino. Defect Mode Emission of a Dye Doped Cholesteric Polymer Network *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, 083902.
- [16] Ryabchun, Alexander.; Bobrovsky, Alexey. Cholesteric Liquid Crystal Materials for Tunable Diffractive Optics. *Adv. Optical Mater.* **2018**, 6, 1800335.
- [17] Van, Kazuo.; Norisuye, Takashi.; Teramoto, Akio. Liquid Crystal Formation in Aqueous Solutions of a Polysaccharide Schizophyllan. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 78, 123-134.
- [18] Werbowyj, Rita S.; Gray, Derek G.; Optical Properties of (Hydroxypropyl)cellulose Liquid Crystals. Cholesteric Pitch and Polymer Concentration. *Macromolecules*. **1984**, 17, 1512-1520.

## 第四章

鮫の皮のリブレット構造を有したポリアニリンコンポジットの合成

## 第四章 鮫の皮のリブレット構造を有したポリアニリンコンポジットの合成

### 4.1 緒言

本研究では、直接的にポリマーを生体組織上に合成した場合に、ポリマー薄膜が形成される基材の構造が及ぼすポリマーの凝集性等の向上という側面から、共役系高分子の機能を向上することを検討する。

ポリマー薄膜は、一般的に溶媒キャスト法などの溶媒に予めポリマーを溶解させた溶液を基材に塗布し、乾燥させる方法や、あるいはモノマーを溶媒に溶かし、基材に塗布した後に硬化させポリマー化するという方法で作成される。このようなポリマー薄膜の形成過程を考慮すると、ポリマー自体の構造に起因する結晶性や平面性といった要素の他に、薄膜形成に用いられる溶液の流動性や、溶媒が蒸発する際の放熱性等の外因的な要因がポリマー薄膜の形成に影響を及ぼすことは明らかである。そのような、基板の形状などに起因するモノマー溶液中の流動性等により、ポリマーの薄膜の形成やポリマーの凝集性にどのような影響を与えるのかということに興味をもたれる。

そこで、本研究では、ポリマー薄膜が形成される基材の形状がポリマー薄膜の形成に与える影響について検討を行った。本研究では、鮫の皮の有するリブレット構造と呼ばれる特徴的な微細構造に特に注目した。

鮫の皮が有するリブレット構造は、バイオミメティクス(生体模写)の分野においても特に注目されている生体組織の一つである。鮫の皮は、水、油に対して非常に小さい摩擦抵抗を示すため、船舶に使われる塗料などで応用され、盛んに研究されている。また、鮫の表皮の盾鱗(placoid scale)はガラス質の材質からできており、酸性の条件であっても、その構造が壊れにくいといった特徴がある。

他方で、電性高分子にかかる材料開発の分野においては、ポリマーの凝集性や結晶性等が盛んに議論されている。ポリマーの結晶化度を向上することにより、より電気伝導性等に優れた材料が得られるためである。

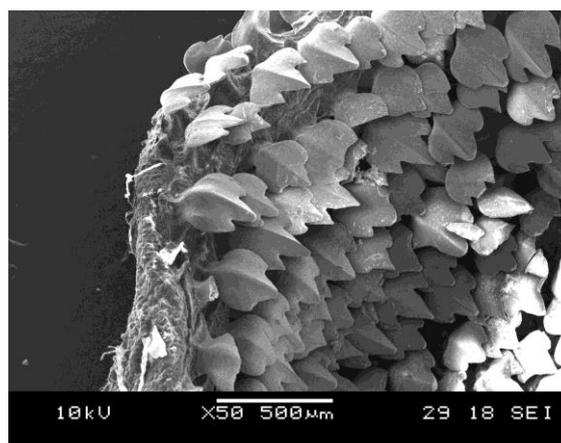


図 4-1. 鮫皮のリブレット構造

特に半導体高分子をインクとして電子基盤に直接プリントするプリンタブルエレクトロニクスと呼ばれる技術分野においては、基板上に塗布される有機半導体インクが均質な状態になる必要がある。

このような薄膜が形成されるためには、有機高分子と基板との親和性、液滴中の対流などが、導電性薄膜の形成に関与することを考慮する必要があると考えられる。

ポリマーの凝集性や結晶性が検討される場合に、従来は、その平面性を向上することが提唱され、ポリマーの分子会合という側面からこれらの特性を向上させることが多く研究されているように見受けられる。しかしながら、ポリマーに限らず、物質が結晶化をする際には、外界への放熱や、あるいは、界面の流体力学的な要因が多分に影響を及ぼすことが考えられる。

そこで、本研究では、ポリマー薄膜形成時に基材が薄膜形成に与える影響について、リブレット構造を基材とし、直接的にポリアニリンを重合することによって検討を行った。リブレット構造とポリマーの親和性を検証するとともに、生体材料を直に用いた新規磁性材料の開発を目指し、鮫の表皮のサンプルを用意し、そのサンプル上でポリアニリンを合成することによって、合成された際の薄膜の形成について観察を行い、その薄膜形成の状態や、電気伝導性及び磁性について検討した。

## 4.2 実験

本実験には、ドチザメ(*triakisscyllium*)のカットされた表皮を用い、リブレット構造におけるポリアニリンの合成を行った。まず、ポリアニリン (0.2 g) と、スルホン酸 (0.2 g) を水に溶解させた反応水溶液を作成した。次に、この反応水溶液に、鮫の皮のサンプル (0.65 g) を加え、1 時間混合した。さらに、この鮫の皮のサンプルを含浸させた反応水溶液を 0°C まで冷やし、さらに 1 時間混合したのちに、ペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS: 0.3 g)を反応水溶液にゆっくりと加え、重合反応を開始した。24 時間後に、重合後のサンプルを取り出し、水で洗浄し、ろ過を行うことで、ポリアニリン／鮫皮のコンポジット材料を得た。得られたサンプルの表面は、緑色のポリアニリン層で覆われていた。

また、鮫の皮のサンプルについては、筑波大学下田臨海センターからご提供頂いた。

## 4.3 結果・考察

### 4.3.1 得られたポリアニリン複合体の赤外吸収スペクトル

以下に、重合前の鮫皮及び得られたポリアニリン／鮫皮のコンポジットの赤外吸収スペクトルを示す。1661  $\text{cm}^{-1}$ , 1553  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$  に鮫皮を構成するタンパク質由来のピークが確認された。一方で、ポリアニリン／鮫皮のコンポジットにおいては、1237  $\text{cm}^{-1}$ , 1300  $\text{cm}^{-1}$  付近において、ポリアニリンの主鎖構造に由来するピークが確認された。

よって、赤外吸収スペクトル測定により、鮫の皮にポリアニリンが合成されていることを確認した。赤外線吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換赤外吸収高度系 FT/IR300(日本分光)を用いて測定を行った。

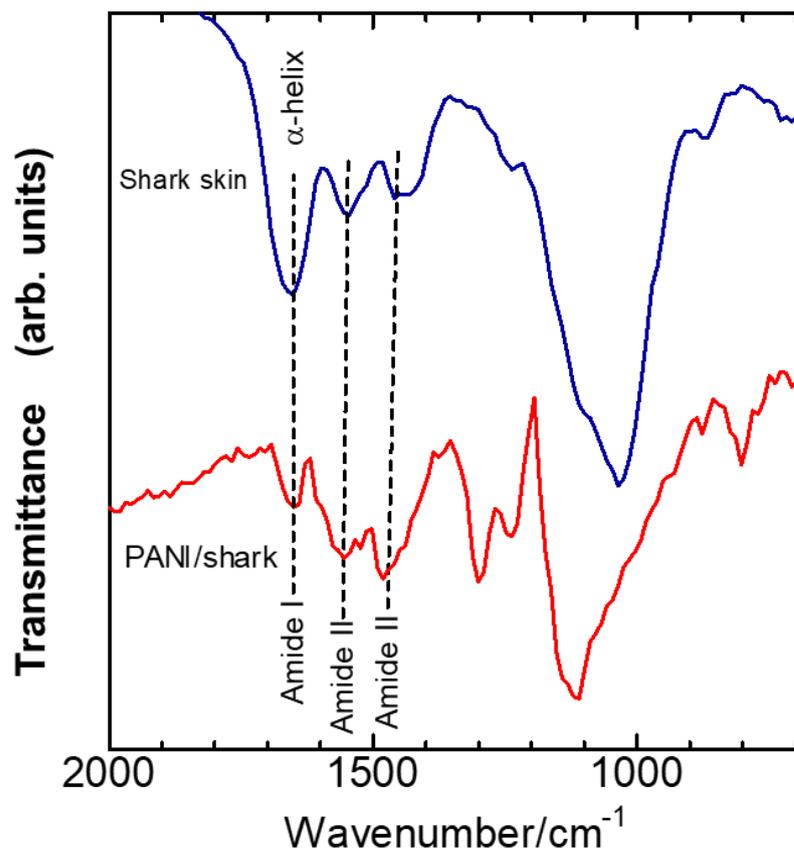


図 4-2. ポリアニリン/鮫皮のコンポジットの赤外吸収スペクトル

表 4-1 ポリアニリン/鮫皮のコンポジットの赤外吸収[3]

Absorption/cm <sup>-1</sup>	Origin	Assignment
1661	Protein, amide I	$\alpha$ helix, C=O
1553	Protein, amide II	NH deformation+ CN stretching
1460	Protein, amide III	Methylene stretching
1439	PANI	COO- protein substituent
1300	PANI	C-N stretching in QBQ, QBB, BBQ
1237	PANI	C-N stretching in BBB
1110	PANI	C-O-C in glucose
802	PANI	CH op on 1,4-ring

#### 4.3.2 電子顕微鏡観察

サメの肌のサンプルについて、重合前、重合後のものを走査型電子顕微鏡で観察を行った。走査型電子顕微鏡（SEM）写真は、走査型電子顕微鏡 JSM-5610（日本電子）を用いた。

図4-3は重合前の鮫皮のリブレット構造を示しており、特徴的なリブレット構造と呼ばれる微細な凹凸構造を確認することができる。

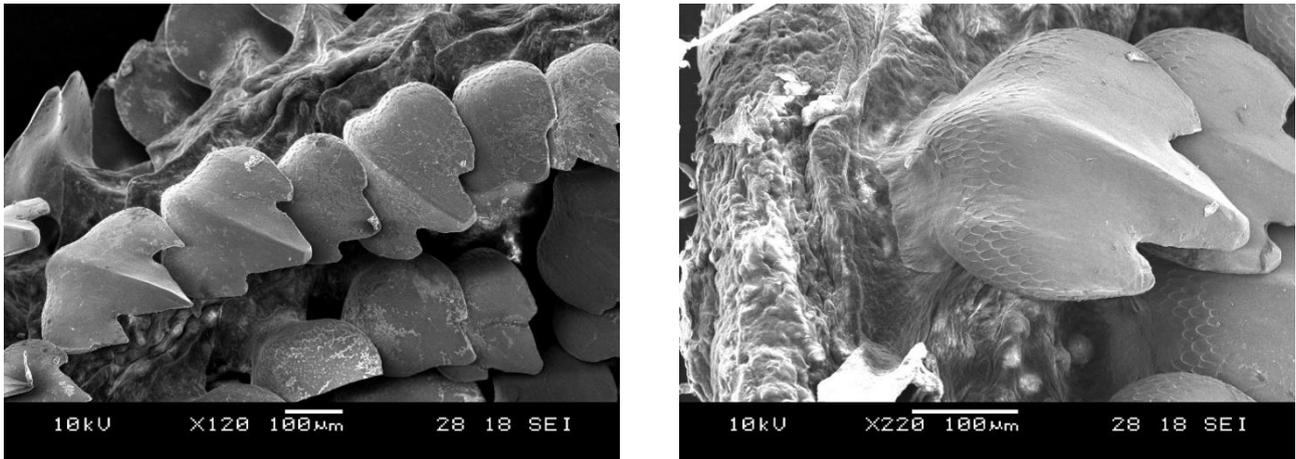


図4-3. 重合前のリブレット構造の電子顕微鏡写真

図 4-4 は、得られたポリアニリン/鮫皮コンポジットの SEM 顕微鏡写真を示している。ポリアニリン薄膜が形成され、しかも、非常に均一な層を形成していた。通常、ポリアニリンとほかの生体材料のコンポジットを得る際には、ポリアニリン重合中に凝集し、均一な層が得られないものであるのに対し、本実験で得られたサンプルは、非常に均一な膜を形成している。

鮫皮の有するリブレット構造は、その表面のテクスチャによって、水に対して低い流体抵抗を示すことが知られている。このリブレット構造の有する低い流体抵抗のために、ポリアニリンの重合において、鮫皮を基材として用いた場合、ポリアニリンの凝集に偏りが少なくなり、均一な膜形成が行われるものと考えられる。言い換えれば、ポリアニリンコンポジットを作成する際において、基材の表面構造のテクスチャを調整することにより、従来よりもより均一な膜形成が可能になることを示唆する結果といえる。加えて、ドーピング状態では、ポリアニリンは親水性であるため、リブレット構造においてもその表面は濡れ面積の増大となる可能性があるが、これを脱ドーブし、ポリアニリンエメラルディンベースとすればポリアニリン自体に撥水性が生ずる。pHを調整することによってポリアニリンの電子状態を変化させることで、撥水性、親水性といった特性を可逆にコントロールできる新しい撥水構造材料の開発につながると思われる。

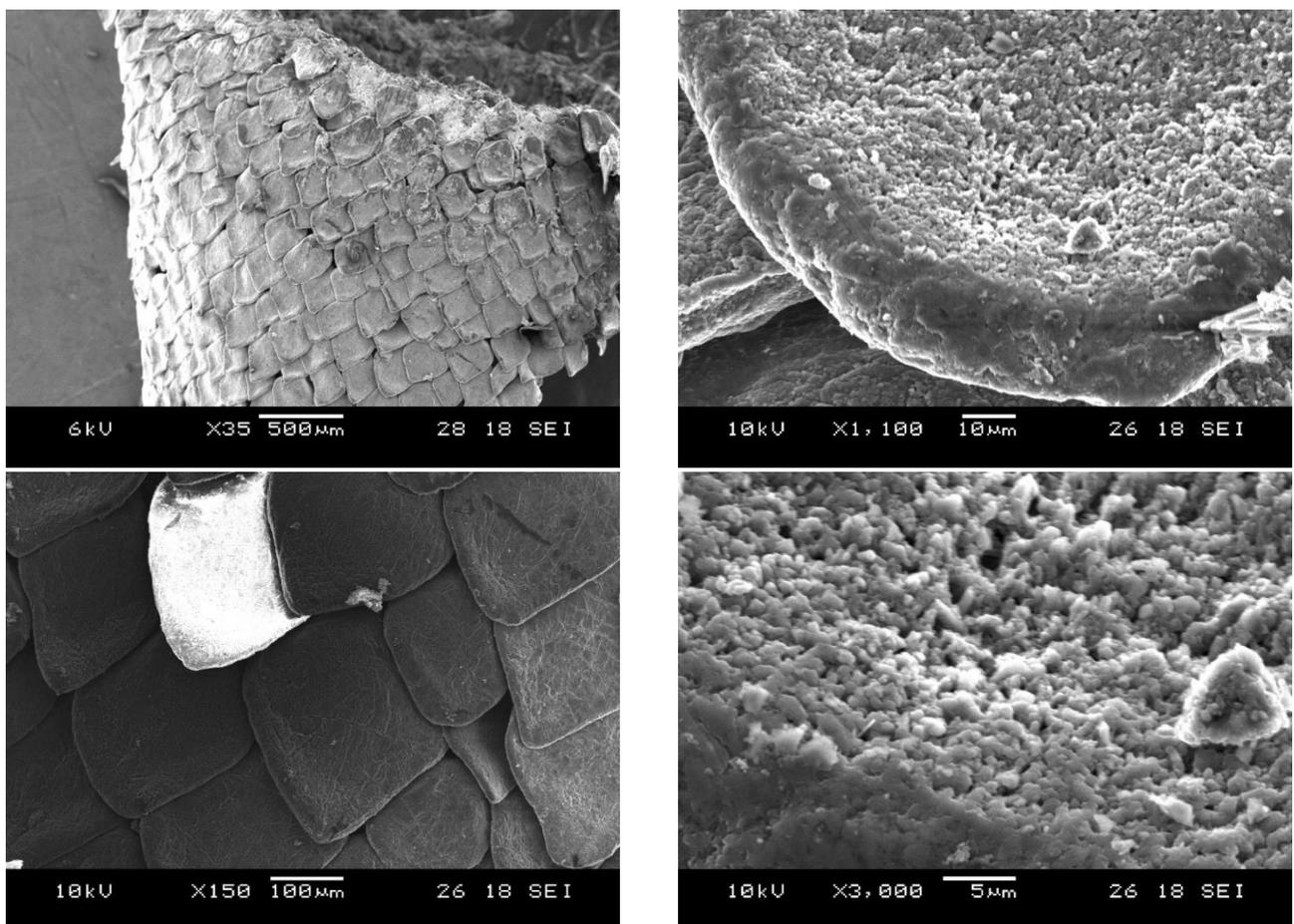


図 4-4. 重合後のリブレット構造の電子顕微鏡写真

#### 4.3.3 ポリアニリン／鮫皮のコンポジットの電氣的・磁氣的性質

次に、得られたポリアニリン／鮫皮のコンポジットの電氣的・磁氣的性質について検討を行った。電子スピン測定には、電子スピン共鳴分光装置 JES TE-200（日本分光）を用いた。

以下に、得られたサンプルの電子スピン共鳴（ESR）スペクトルを示す（図 4-5）。この結果から、導電性高分子の電気伝導性を担うポーラロンの発生を確認することができる。また、ESR スペクトルの結果は、対照的なピークを描いていた。また、線幅（ $\Delta H_{pp}$ ）は、7.8 mT であった。

さらに、得られたポリアニリン／鮫皮のコンポジット材料は、 $2.0 \times 10^{-2}$  S/cm の電気伝導性を有していた。

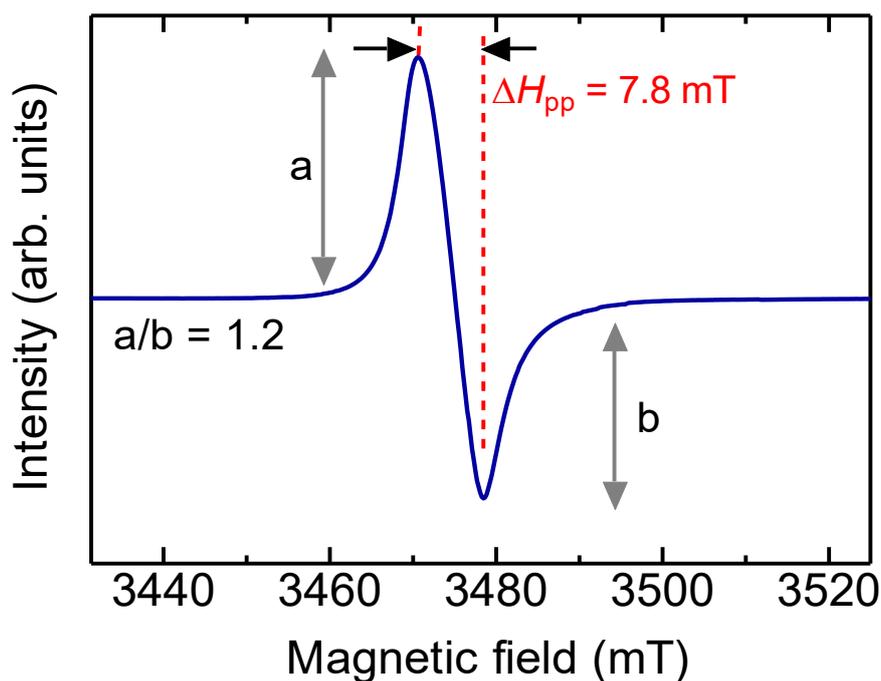


図 4-5. ポリアニリン／鮫皮のコンポジットの電子共鳴スピン

#### 4.4 結論

ポリアニリン／鮫皮のバイオコンポジットを作成した。水溶液中で、リブレット構造の表面でポリアニリンを重合する本研究の重合方法は、生体組織に直接的に導電性を付与することができ、生体組織を利用した機能性材料を簡易な方法で製造することができる。

また、有するリブレット構造をポリマー薄膜の形成の基材として用いることにより、均一なポリマー層が形成されることを確認した。これにより、ポリマーの凝集性が、基材の表面上の構造に非常に影響を及ぼされることを示唆している。機能性材料開発の分野、特に共役系高分子を用いた薄膜の分野において、基材の表面上の構造が薄膜形成に及ぼす影響については、あまり議論されてはいない。しかしながら、本研究からもわかるように、言い換えれば、基材の形状を改良することにより、機能をより向上することができることを示唆するものと考えられる。

#### 4.5 参考文献

- [1] バイオミメティクス研究会, 『次世代バイオミメティクス研究の最前線－生物多様性に学ぶ－』, 2011, シーエムシー出版, ISBN 978-4-7813-0410-6.
- [2] Bhushan, Bharat; Biomimetics: lessons from nature—an overview. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2009**, 367, 1445-1486.
- [3] Brathelat, Francois; Biomimetics for next generation materials. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2007**, 365, 2907-2919.
- [4] Matranga, Ariosto.; Baig, Sarwat.; Boland, Jessica.; Newton, Christopher.; Taphouse, Timothy.; Wells, Gary.; Kitson, Stephen. Biomimetic Reflectors Fabricated Using Self-Organising, *Self-Aligning Liquid Crystal Polymers Adv. Mater.*, **2013**, 25, 520-523.
- [5] Saito, Akira. Material design and structural color inspired by biomimetic approach *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2012**, 12, 1-13.
- [6] Ball, Philip.; Engineering Shark skin and other solutions. *Nature*, **1999**, 400, 507–509.
- [7] Jung, Yong Chae.; Bhushan, Bharat. Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philicity and Oleophobicity/philicity. *Langmuir*, **2009**, 25(24), 14165-14173.
- [8] Martin, Samuel. Bhushan, Bharat. Fluid flow analysis of a shark-inspired microstructure. *Journal of Fluid Mechanics*, **2014**, 756, 5-29.
- [9] Liu, Yunhong.; Li, Guangji., A new method for producing “Lotus Effect” on a biomimetic shark skin., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 388(1), 235-242.

## 第五章

### 海藻類を基材として用いた複合材料の開発

## 第五章 海藻類を基材として用いた複合材料の開発

### 5.1 緒言

共役系高分子と生体組織を用いた材料開発のアプローチの1つに、生体組織界面において共役系高分子を直接的に合成し、共役系高分子/生体材料の複合体を得る方法がある。特に、生体由来の繊維と、ポリアニリンといった共役系高分子を複合化したコンポジット材料が注目を集めている。

生体由来の繊維の代表的なものとしては、綿花から得られる綿の繊維や、蚕が生成する絹糸、蜘蛛が作り出すクモ糸などがあげられる。これらの生体由来の繊維は、人工繊維にはみられない様々な特色を有している。例えば、絹糸は特有の光沢を有し、生物が生産する繊維としては非常に長いものとして知られ、クモ糸は、非常に丈夫な繊維であり、機能性材料として広く研究されている。このような自然由来の繊維に共役系高分子を直接的に合成し、複合化することにより、繊維と共役系高分子の有する柔軟性を維持したまま、フレキシブルな材料となり、かつ、共役系高分子の電気伝導性を生体材料に付与することができ、そのまま導線のように扱える。

また、その天然由来の繊維と共役系高分子を組み合わせることにより、アキラルなモノマーからキラルなポリマーを得ることができるなど、共役系高分子の機能付加にも生体材料との複合材料化が有効であることが報告されている。このような特性から、生体由来の繊維と共役系高分子との複合材料化は、新しい材料開発につながるものとして今日多くの注目を集めている。

他方で、共役系高分子の複合化材料の基材として多く検討されているのは、上記のセルロースや、絹糸のような、一般に不溶性の繊維と呼ばれているものが多く、海藻類などが生産する水に溶解するセルロースなどの水溶性繊維については、あまり複合化の研究がなされてこなかった現状がある。そのように水溶性の繊維から構成される海藻類の生物の界面に、直接的に共役系高分子を合成した場合において、海藻類の界面への共役系高分子の接着性についても興味を持たれることに加えて、海洋生物由来の組織、あるいは繊維の表面を反応場とすることによって、共役系高分子への更なる機能付加、およびこれら複合材料を用いた新規材料の開発へと期待がもたれる。

そこで、本研究では、直接的に海藻類の界面でポリアニリンの合成を行い、海藻類を用いた材料開発について検討を行う。

### 5.2 実験

本研究においては、*Gelidium*, *Codium fragile*, *Grateloupia elliptica* Holmes という形態の異なる3種類の海藻類を基材として、ポリアニリンを重合した。海藻類のサンプルについては、筑波大学下田臨海センターからご提供頂いた。

詳細な実験の重合条件は、表 5-1 に示されている。まず、アニリンと、スルホン酸を水に溶解させた反応水溶液を作成した。次に、この反応水溶液に、海藻類のサンプルを加え、1時間混合した。この海藻類サンプルを含浸させた反応水溶液を0°Cまで冷やし、さらに1時間混合したのちに、ペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)を反応水溶液にゆっくりと加え、重合反応を開始した。24時間後に、重合後のサンプルを取り出し、水で洗浄し、ろ過を行うことで、ポリアニリン/海藻類のコンポジット材料を得た。得られたサンプルの表面は、緑色のポリアニリン層で覆われていた。

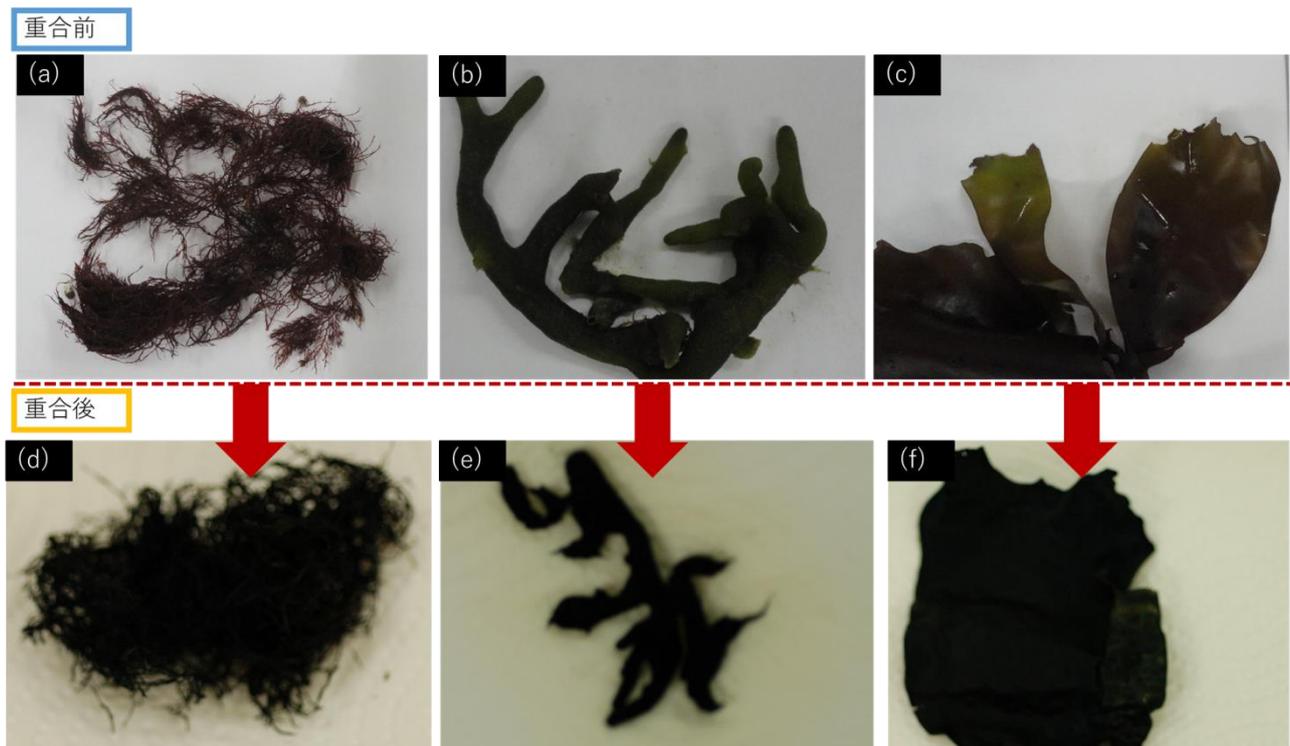


図 5-1. ポリアニリンの重合. (a):Gelidium, (b): Codium fragile, (c): Grateloupia elliptica Holmes, (d): Bio-composite of PANI/Gelidium (PANI-Gelidium), (e): PANI/Codium fragile (PANI-Codium), (f): PANI/Grateloupia elliptica Holmes (PANI-Grateloupia).

表 5-1 重合条件

Bio-composite	PANI-Gelidium	PANI-Codium	PANI-Grateloupia
Aniline	3.060g	4.595 g	3.878 g
APS	1 g	1 g	1 g
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 g	0.5 g	0.5 g
H <sub>2</sub> O (solvent)	200 mL	200 mL	200 mL

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 電子顕微鏡写真による表面観察

各海藻類のサンプルについて、走査型電子顕微鏡にて観察を行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真は、走査型電子顕微鏡 JSM-5610 (日本電子) を用いた。

#### (1) PANI-Gelidium

重合前の電子顕微鏡による表面観察より、重合前の Gelidium のサンプルは非常に滑らかな表面構造を有していることが分かる。

重合後の電子顕微鏡写真では、表面にポリアニリンの凝集が付着しているが、重合前の Gelidium サンプルの形状は変形することがなく、重合が進行していることが観察された。これは、Gelidium の表面構造がポリアニリンの重合の際の酸性条件下であっても、その組織構造が崩壊しないことを示唆している。

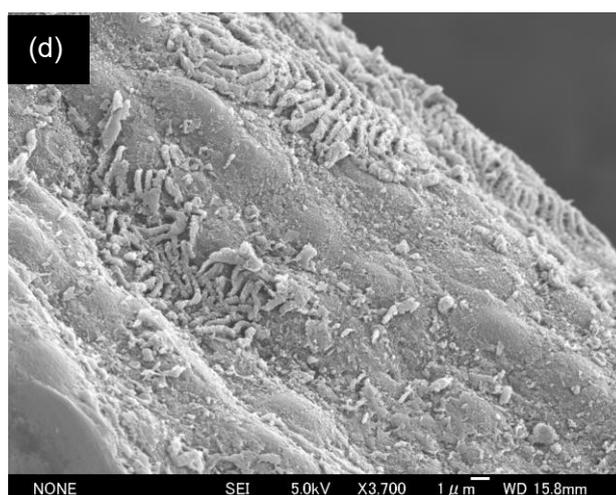
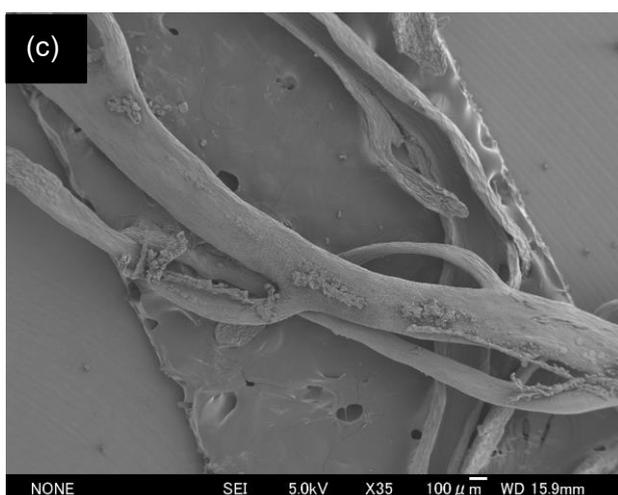
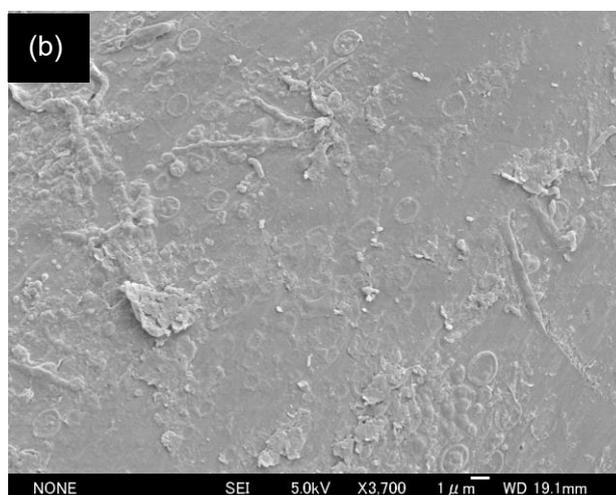
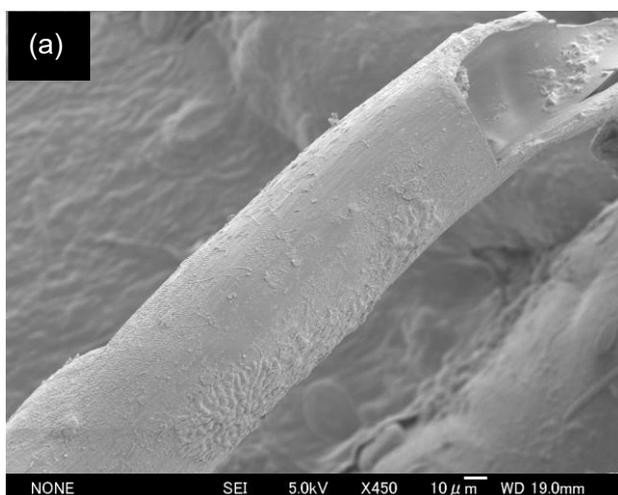


図 5-2. (a),(b)重合前の *Gelidium* の表面観察. (c),(d)は重合後の PANI-Gelidium の表面観察.

## (2) PANI/Codium fragile

重合前の電子顕微鏡による表面観察より、重合前の *Codium fragile* のサンプルは非常に滑らかな表面構造を有していることが分かる。

重合後の電子顕微鏡写真では、表面にポリアニリンの凝集が生じていることが観察される。これは、*Codium fragile* の生体組織を覆う水溶性セルロースにアニリンが付着することで、このような凝集が生じているものと考えられる。

重合後のサンプルの形状は、重合前と比較して、比較的維持されていた。

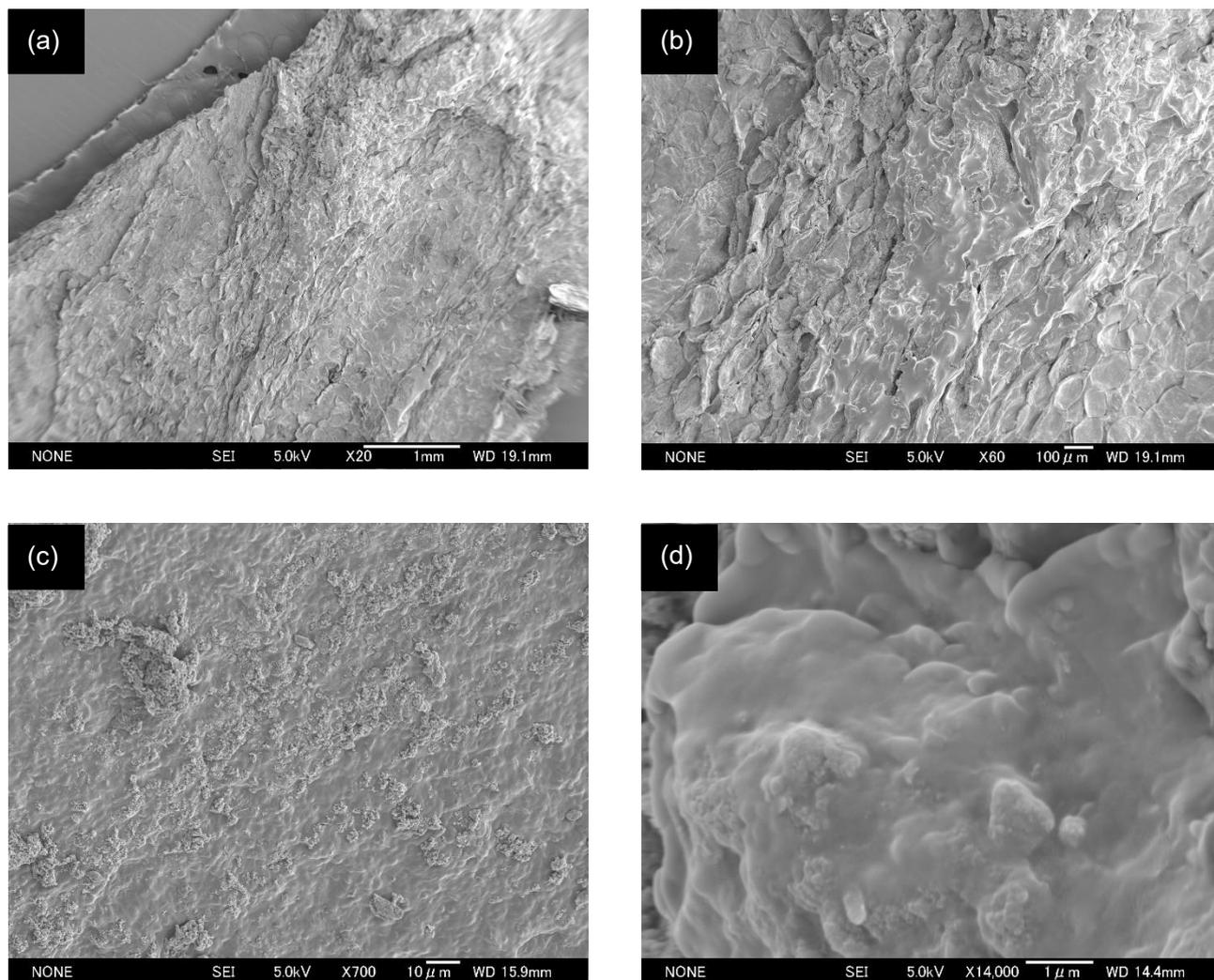


図 5-3. (a),(b)重合前の *Codium fragile* の表面観察. (c),(d)は重合後の PANI/*Codium fragile* の表面観察.

### (3) PANI-Grateloupia

他の海藻類サンプルと同様に、その重合後の表面構造は比較的維持されていた。また、ポリアニリン重合後に、アニリンの凝集が生じていることが観察された。

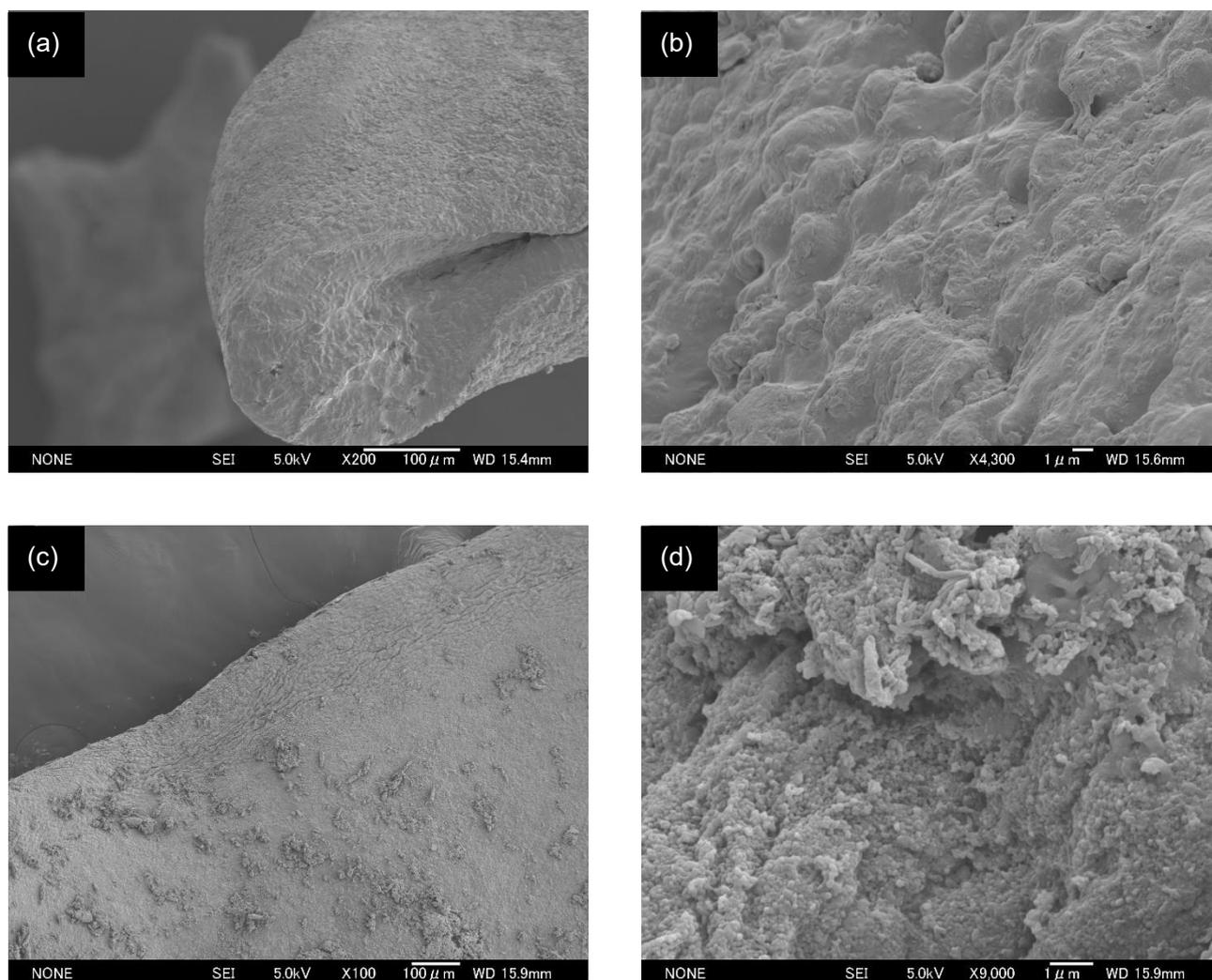


図 5-4. (a), (b)重合前の *Grateloupiella elliptica* Holmes の表面観察. (c), (d)は重合後の PANI-*Grateloupiella* の表面観察.

PANI-*Gelidium* は、非常に硬い組織を有し、重合後においてもその形状が維持されたままであった。また、PANI-*Grateloup* の場合、ポリアニリンの重合は、基材である *Grateloup* の組織の表面で進行し、組織内部までモノマーが含浸していないものと考えられる。

一方で、PANI-*Grateloup* は、組織内部においても、アニリンモノマーが含浸し、組織中でポリアニリンが凝集されているものと考えられる。

重合乾燥後の *Grateloupiella* は、他の海藻類のポリアニリンコンポジットと比較して割れやすく、ポリアニリンが他の海藻類よりも多く含まれていることが示唆された。

これは *Grateloupiella elliptica* Holmes の組織は他の海藻類と比較して、水分が多く含まれ、アニリンモノマーが含浸しやすく、組織内においても、ポリアニリンの重合が進行するものと考えられる。

### 5.3.2 赤外吸収スペクトル

図 5-5 には、得られたポリアニリン/海藻類コンポジットの赤外吸収スペクトルが示されている。赤外線吸収スペクトルの測定には、フーリエ変換赤外吸収高度計 FT/IR300(日本分光)を用いて測定を行った。得られた赤外吸収スペクトルは、 $1200\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  付近にポリアニリンの主鎖構造に由来するピークが確認された(図 5-5)。したがって、赤外吸収スペクトルの結果から、海藻類とポリアニリンが付着し、コンポジット化したことが確認された。

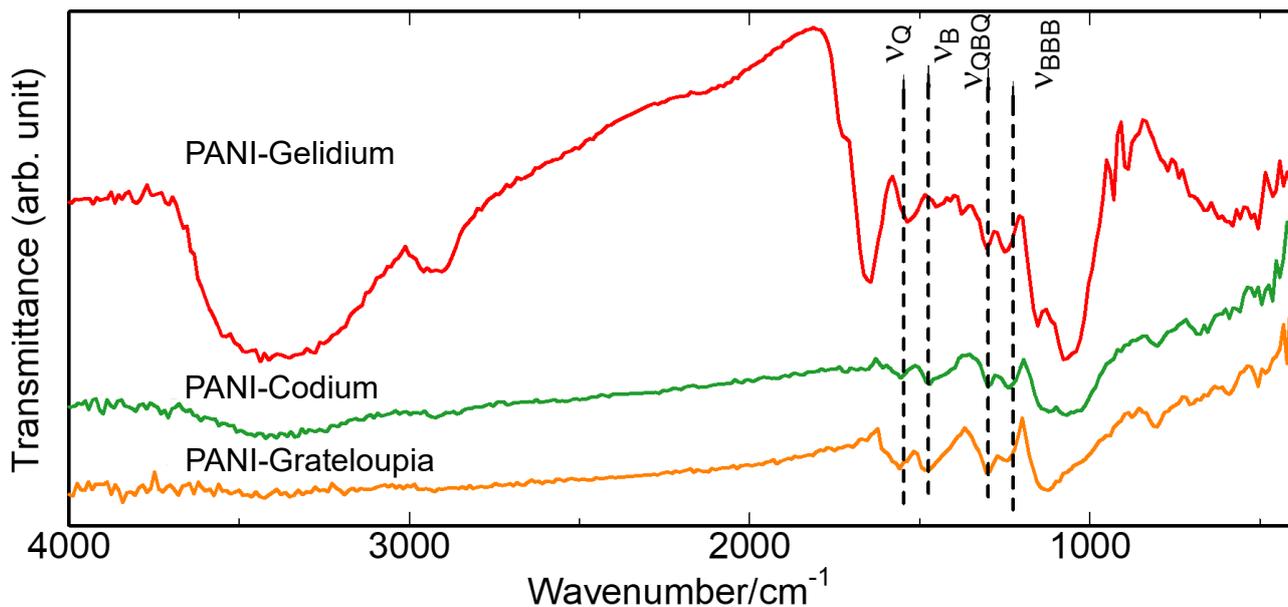


図 5-5. 得られたポリアニリン/海藻類コンポジットの赤外吸収スペクトル

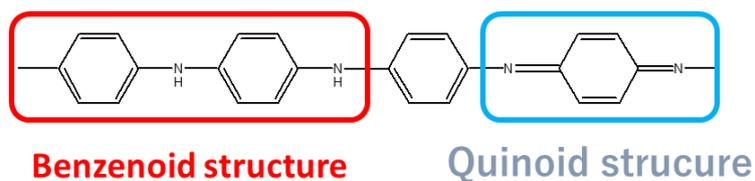


図 5-6. ポリアニリンのベンゼノイドとキノイド構造

### 5.3.3 電氣的・磁氣的性質

次に、電氣的・磁氣的性質の検討を行った。電子スピン測定には、電子スピン共鳴分光装置 JESTE-200（日本分光）を用いた。

図 5-7 は得られたポリアニリンの ESR スペクトルを示している。

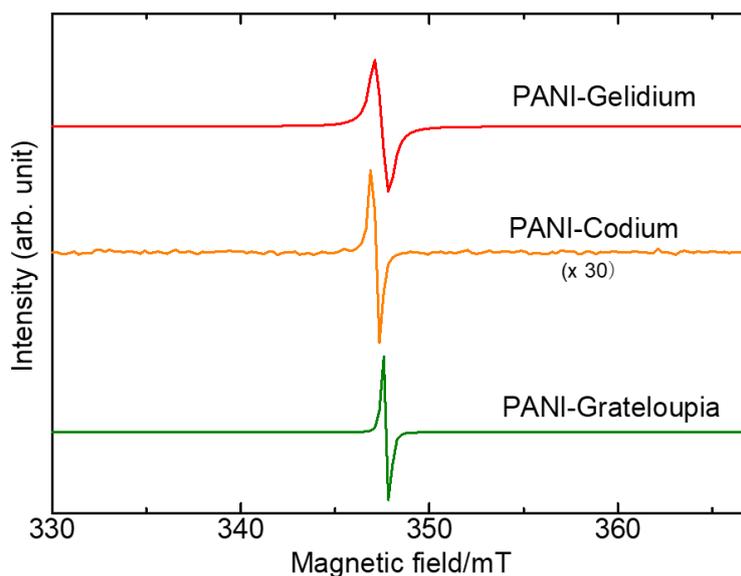


図 5-7. PANI-海藻類コンポジットの ESR スペクトル

ESR スペクトルの結果から得られた海藻類ポリアニリンコンポジットは、ポリアニリンの主鎖のラジカル種に由来するピークが観察された。

次に得られた各サンプルの電気伝導性についても検討を行った。表 5-2 には得られたポリアニリンコンポジットの電気伝導度を示す。

表 5-2 PANI-海藻類コンポジットの磁氣的・電氣的性質

Bio-composite	Aniline (g)	スピン濃度 (spin/g)	電気伝導度 (S/cm <sup>-1</sup> )
PANI-Gelidium	3.060	$1.81 \times 10^{22}$	$1.85 \times 10^{-6}$
PANI-Codium	4.595	$2.72 \times 10^{17}$	$7.50 \times 10^{-3}$
PANI-Grateloupia	3.878	$1.60 \times 10^{18}$	$2.79 \times 10^{-2}$

ここで PANI-Grateloupia の電気伝導度は他の海藻類サンプルよりも高い電気伝導性を示した。これは PANI-Grateloupia に含まれるポリアニリン量が他の海藻類よりも多いためであると考えられる。より高い電気伝導性をもつ海藻類ポリアニリンコンポジット基材を得るためには、より水との親和性が高い表面構造をもつ海藻類を選択することが有効であるといえる。

#### 5.4 結論

海藻類の組織や、海藻類に由来する水溶性セルロースなどの生体組織を利用した研究は、未だ多くはない。しかしながら、海洋生物の有する生体組織は、人工的に作られた材料には見られない顕著な機能を有している。本研究においては、海洋生物の有する生体組織と、共役系高分子の親和性について検討し、また、導電性薄膜を形成するうえで、海洋生物の有する生体組織が有効に働くことを示唆した。

加えて、海洋生物の有する生体組織の界面は、共役系高分子の合成における反応場としても有効なものであり、かつ、水溶性の繊維においても、ポリアニリンとのコンポジット化が行えることを示した。

このような研究は、共役系高分子薄膜の更なる機能化を図るうえで、反応場として重合界面について検討を行う重要性を提案し、かつ、その中で海洋生物の有する組織構造が有効であること示すものである。

## 5.5 参考文献

- [1] G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive polymers: Intelligent polymer systems*, third edition. 2008, CRC Press, NY.
- [2] Akatsuka, I.; Iwamoto, K. Histochemical Localization of Agar and Cellulose in the Tissue of *Gelidium pacificum* (Gelidiaceae, Rhodophyta), *Botanica Marina*, **1979**, 22, 367-370.
- [3] Rahy, A.; Yang, D. J. Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers. *materials letters*. **2008**, 62, 4311-4314.
- [4] Marsitzky, D.; Mullen, K., 20 Years of “Synthetic Metals”- the role of synthesis, in: P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan (Eds), *Advances in synthetic metals, twenty years of progress in science and technology*, Elsevier Science SA, 1999, Switzerland, pp. 1-97.
- [5] S. Stafström, J.L.; Brédas; Epstein, A.J.; Woo, H.S.; Tanner, D.B.; Huang, W.S.; MacDiarmid, W.S. Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 59, 1464-1467.
- [6] Petit, E.P.; Jouguelet, J.E.; Fischer, A.G.; Rinzler, R.E.; Smalley. Electron spin resonance and microwave resistivity of single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev.*, **1977**, B56 9275-9278.
- [7] Goor, Y; Goor, O.; Wollman, Y. et al., Fucoidin, an inhibitor of leukocyte adhesion, exacerbates acute ischemic renal failure and stimulates nitric oxide synthesis. *Scand. J. Urol. Nephrol.*, **2006**, 40, 57-62.

## 第六章

タツナミガイ由来の天然色素による液晶性高分子の着色加工

## 第六章 タツナミガイ由来の天然色素による液晶性高分子の着色加工

### 6.1 緒言

古くから海洋生物の色素は有望な天然色素として知られていた。過去の色素の原料の多くは、植物由来が大半を占めていたが、海洋生物由来の色素、特に紫色の色素に関しては、パーキンのモーヴの発明以前は貝由来の紫色色素が高貴な染料として重用されてきた。現在は、化学合成技術の発展により種々の機能性染料が開発された。特に材料開発の分野においては、従来の染色加工法を先端技術と合わせ、電子通信や、新しい表示デバイス、あるいは太陽光エネルギー変換システムへの応用に発展を遂げている。

合成染料の高度な発展により、天然由来の染料が材料開発の分野において扱われる機会は少ない。しかしながら、環境負荷の低減などの観点から生体由来の染料の先端材料への応用が再考され始めている。

本研究では、海洋生物であるウミウシ類の外敵から自身を防御するために放出する紫色の色素に注目した。そして、天然物由来の化学物質と高分子との融合研究を進めるうえで、天然色素とポリマー、特に液晶性高分子との会合性について検討を行った。今回はウミウシ類の一種であるタツナミガイ (*Dolabella Auricularia*) に注目し、この紫色色素を用いた液晶性高分子の着色を試みた。



図 6-1. タツナミガイ (*Dolabella Auricularia*)

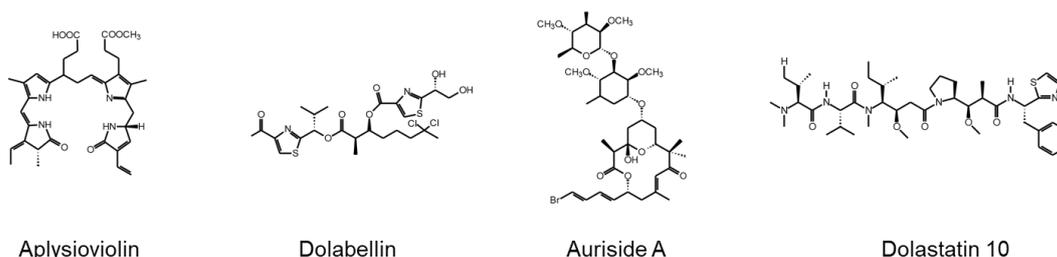


図 6-2. タツナミガイの有する色素

## 6.2 実験

タツナミガイの色素は筑波大学下田臨海センターにご協力いただき、サンプリングを行った。採集した紫色の色素を液晶に添加した。液晶には植物由来のヒドロキシプロピルセルロース(HPC・和光製薬製)を用いた。海洋生物由来の天然色素、植物由来のセルロース液晶、これを組み合わせ、紫色を示すコレステリック液晶サンプルを作成し、液晶性高分子に対する着色について検討を行った。

まず、HPC (0.239 g: 26 wt%) を水(0.6084 g: 65 wt%) に溶解させてセルロース溶液を作成した。次に、この溶液にタツナミガイからサンプリングした色素(0.0835 g: 9 wt%) を加え、この溶液を24時間混合し、色素含有溶液を作成した。

## 6.3 結果・考察

得られた色素含有溶液を偏光顕微鏡で観察を行った。偏光顕微鏡観察は、Nikon Eclipse LV 100 POL 顕微鏡(Nikon)を用いて観察を行った。タツナミガイ由来の色素は液晶性高分子と高い親和性を示し、得られた溶液は、タツナミガイの色素により、紫色に呈色することが観察された(図6-3)。ここで、ヒドロキシプロピルセルロースは、コレステリック相を示し、偏光顕微鏡観察からは、コレステリック液晶のヘリカルピッチに由来する線状の模様が観察された。

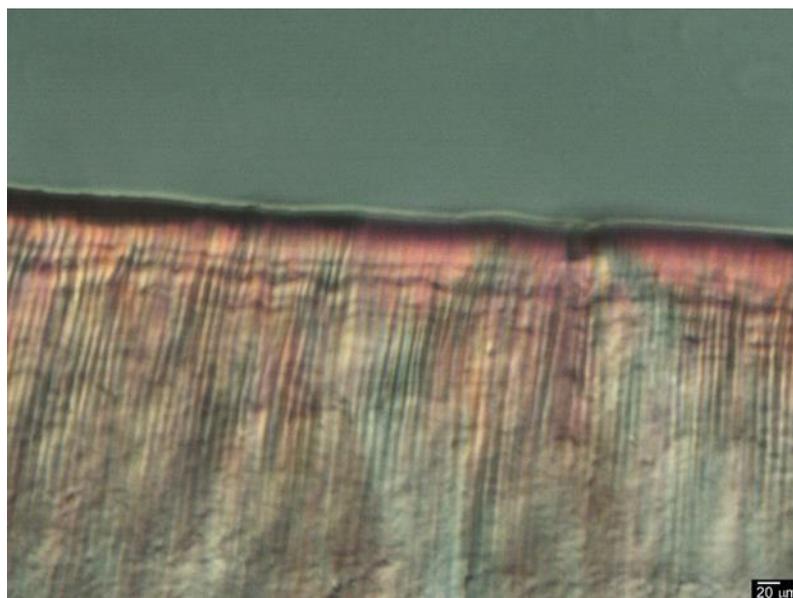


図 6-3. 色素含有液晶性高分子の偏光顕微鏡写真

タツナミガイ色素による液晶性高分子の着色の模式図を図 6-4 に示す。図 6-3 の偏光顕微鏡による観察により、タツナミガイ色素を含有した液晶性高分子は、その螺旋的な会合性を維持しつつ、タツナミガイ色素に由来する紫色に呈色することが明らかになった。これを踏まえると、タツナミガイ色素は液晶性高分子自体に化学的な吸着等を行うことにより、これを染色するのではなく、HPC の螺旋的な分子会合の中に、その色素分子が入り込むことにより、着色されるものと考えられる。



図 6-4. タツナミガイ色素による液晶性高分子の呈色メカニズム

本研究は高分子液晶に色素を混ぜることにより、着色を行うとともに色素分子の液晶に沿った配列を簡便に行う方法である。海洋動物を含めた天然海洋生物の色素の由来は、海洋中の植物であることが多い。その色素は $\pi$ 共役系の構造をもつものが多く、蛍光発光性を示す。

本結果は天然色素による高分子染色技術のみでなく、これがレーザー色素に展開される可能性を示唆するものである。コレステリック相を示す高分子液晶のらせん周期構造が誘導放出に必要とされる共振器の働きを示す可能性がある。そしてその分子型共振器内部にある蛍光天然色素が励起された場合、有機レーザー発振が可能になる。つまり、組織的周期構造に染色加工を施すことによりその発色団自体に周期構造をもたせ、これによるレーザーなどの光機能性を付与させることが可能になると考えられる。これは新しい、高分子染色加工技術の展開につながると思われる。

#### 6.4 結論

本研究においては、天然色素を直接的に液晶性高分子に添加することによって、高分子液晶の着色が可能であることを実証した。これは、天然物から抽出される色素が、着色材料として有用であることを示唆するものであり、天然由来の色素と液晶を組み合わせることにより、環境負荷の少ない光機能性液晶材料を作成できる。本取り組みは、天然物を用いた高分子染色加工であるとともに、ヘリカル構造をもつ液晶と機能性色素を組み合わせたボトムアップ型の「組織型光機能材料の開発」を提案するものである。

## 6.5 参考文献

- [1] Kosugi, Yoshio.; Matsumoto, Koza. A convenient and rapid detection method of Kaimurasaki coloring matter by MS. *Bunseki Kagaku*, **1994**, 43, 1133-1136.
- [2] Cooksey, Christopher J. Tyrian Purple: 6,6'-Dibromoindigo and Related Compounds. *Molecules*, **2001**, 6, 736-769.
- [3] Imming, Peter.; Imhof, Ingo.; Zentgraf, Matthias. An improved synthetic procedure for 6,6'-Dibromoindigo (Tyrian Purple). *Synth. Commun.* **2001**, 31, 3721-3727.
- [4] Kamio, Michiya.; Nguyen, Linh.; Yaldiz, Seymanur., Derby, Charles D. How to Produce a Chemical Defense: Structural Elucidation and Anatomical Distribution of Aplysioviolins and Phycoerythrobilin in the Sea Hare *Aplysia californica*. *Chem. Biodiv.*, **2010**, 7, 1183-1197.
- [5] Sone, Hiroki.; Kondo, Takashi.; Kiryu, Minoru.; Ishiwata, Minoru et al. Dolabellin, a Cytotoxic Bisthiazole Metabolite from the Sea Hare *Dolabella auricularia*: Structural Determination and Synthesis., *J. Org. Chem.*, **1996**, 60, 4774-4781.
- [6] Pirovani, Rodrigo V.; Brito, Gilmar A.; Barcelos, Rosimeire C.; Pilli, Rosimeire C. Enantioselective Total Synthesis of (+)-Lyngbyabellin M. *Mar. Drugs*, **2015**, 13, 3309-3324.
- [7] Luesch, Hendrik.; Moore, Richard E.; Paul, Valerie J. et al. Isolation of Dolastatin 10 from the Marine Cyanobacterium *Symploca* Species VP642 and Total Stereochemistry and Biological Evaluation of Its Analogue Symplostatin 1. *J. Nat. Prod.*, **2001**, 64, 907-910.
- [8] Ríos, María-Yolanda.; Valázquez, Olivo, Haracio F. The Meinwald reaction of alkyl propionates. Synthesis of the C1-C9 fragment of aurisides. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 6531-6537.
- [9] Paterson, Ian.; Florence, Gordon J.; Heimann, Annkatrin C.; Mackay, Angela C. Stereocontrolled Total Synthesis of (-)-Aurisides A and B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1130-1133.
- [10] Verdier-Pinard, Pascal.; Kepler, John A.; Pettit, John A.; Hamel, John A. Sustained Intracellular Retention of Dolastatin 10 Causes Its Potent Antimitotic Activity. *Mol. Pharmacol.*, **2000**, 57, 180-187.
- [11] Goto, Hiromasa.; Sawada, Isao.; Nomura, Nobuhiko. Circular Dichroism and Circular Polarized Luminescence from a Green Fluorescent Protein—Initial Research for Chiroptical Emission of Biological Materials. *Int. J. Polym. Mater.*, **2010**, 59, 786-792.

## 第七章

### 総論

## 第七章 総論

本論文は、「共役系高分子を用いた組織転写による機能性材料開発」と題し、転写による導電性高分子の機能化を共通のキーワードとして、主に生物の有する多機能な組織を導電性高分子により転写、再現することによる新規の材料開発に関する研究を行った結果をまとめたものである。

第一章「序論」では、本研究のテーマとなった生体組織を模倣する研究の背景について述べ、第二章から第六章までの研究概要を加えて、序論とした。

第二章の「コレステリック液晶中で電解重合されたポリマー薄膜の光学的性質の検討」では、磁場配向と電解重合法を組み合わせることによって、異なる配向方向に配列した層を有する共役系高分子の多層膜を作成した。磁場、電解重合法を組み合わせることによって、比較的簡便な操作で、共役系高分子の多層膜を得る方法を確立した。多層膜は、その配向方向によって、異なる反射を示すことが明らかになった。特に、基板に対して垂直に磁場を印加した場合に、コレステリック液晶の選択反射が顕著に表れることが明らかになった。

第三章 回折格子状基板における電解重合では、電解重合の基盤として、光学的な機能を有する基板を電解重合の電極として用いることによって、簡単な操作で光学的な機能を備える材料を得る製造方法を確立した。基板の回折格子と、共役系高分子薄膜の表面構造に由来する二重の回折光を有する材料が得られた。

第四章 鮫の皮のリブレット構造を有したポリアニリンコンポジットの合成では、ポリアニリン／鮫皮のバイオコンポジットを作成した。水溶液中で、リブレット構造の表面でポリアニリンを重合する本研究の重合方法は、生体組織に直接的に導電性を付与することができ、生体組織を利用した機能性材料の製造方法を提案した。薄膜の形成の基材として用いることにより、均一なポリマー層が形成されることを確認した。

第五章 藻類を基材として用いた複合材料の開発では、海洋生物の有する生体組織と、共役系高分子の親和性について検討し、また、導電性薄膜を形成するうえで、海洋生物の有する生体組織が有効に働くことを示唆した。海洋生物の有する生体組織の界面は、共役系高分子の合成における反応場としても有効なものであり、かつ、水溶性の繊維においても、ポリアニリンとのコンポジット化が行えることを提案した。

第六章 天然色素を液晶性高分子に添加することにより、高分子液晶に対する着色性について検討し、天然素材を直接的に用いた光学材料の開発について検討を行った。タツナミガイ由来の色素は、ヒドロキシプロピルセルロースに対して良好な親和性を示し、生体由来の色素による高分子の着色が可能であることを実証した。これは、天然物から抽出される色素が、着色材料として有用であることを示唆するものであり、天然由来の色素と液晶を組み合わせることにより、環境負荷の少ない、液晶材料の開発を提案した。

## 謝辞

本研究では、多くの皆様に助力やご協力を頂き、博士後期課程を終えることができました。心から感謝申し上げます。

指導教官である後藤博正先生には、研究室配属以来、実験方法、学会や論文での研究発表に関する指導、実験環境の提供と、研究全てにおいて善導して頂きました。また、就職、そして研究を続けるうえで、多大なご配慮を頂くとともに、暖かく応援し、見守って下さいました。深く感謝いたします。

**I am sincerely grateful to Dr. Rafaël H. L. Kiebooms (European Patent Office) for giving me good objective. His kindness has always encouraged me in my study and work.**

木島正志先生には博士論文について、沢山の助言を賜りました。心から感謝いたします。

小林正美先生には、博士論文についてご助言を頂くとともに、学類1年生の時から科学の楽しさ、そしてそれを伝える喜びを教えていただきました。

筑波大学下田臨海センターの職員の皆様には本実験に用いる海藻サンプルのご提供を頂くとともに各種助言を頂きました。心から感謝申し上げます。

本研究にあたり、物質材料研究機構電子顕微鏡ステーションの電子顕微鏡をお借りいたしました。電子顕微鏡ステーションの皆様には、実験装置の使い方を教えていただき、ありがとうございました。

研究室の先輩である川畑公輔博士、川島裕嗣博士、王傲寒博士をはじめとした研究室の先輩方に心より感謝いたします。研究に対する姿勢などを多く学ばせていただきました。

また、日頃協力してくれた研究室の同輩や後輩の皆さん、特に、実験に協力してくれた林宏紀君、江口直人君に感謝します。

最後に、長年に渡り、研究を影ながら支えてくれた両親に感謝いたします。

## Publication List

- [1] Yuki Kudo, Kohsuke Kawabata, Hiromasa Goto, "A possibility for generation of two species of charge carriers along main-chain and side-chains for a  $\pi$ -conjugated polymer", *Journal of Physics: Conference Series*, **2013**, 428 (21st International Symposium on the Jahn-Teller Effect, 2012)
- [2] Yuki Kudo, Hiromasa Goto, Crystal Surface/Liquid Crystal Interfacial Polymerisation: Preparation of Helical  $\pi$ -Conjugated Polymer on Mineral Crystal, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, **2016**, 69, 58-65.
- [3] Yuki Kudo, Hiromasa Goto, Applications of Natural Purple from *Dolabella Auricularia*: Colouration of Cholesteric Liquid Crystals. *International Letters of Natural Science*, **2016**, 50, 1-6.
- [4] Yuki Kudo, H. Goto, Bio-Interface Polymerisation: Synthesis of Polyaniline on the Marine Algae Surface, *International Letters of Natural Sciences*, **2016**, 51, 14-20 .
- [5] Yuki Kudo, Naoto Eguchi, and Hiromasa Goto, Electrochemical polymerization in chiral liquid crystal on diffraction grating producing electro-active polymer with diffraction function: A combination of top-down and top-bottom techniques, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, in press.