

氏名	董 九超
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 8048 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	液晶中の電解重合における共役系高分子配向メカニズムの検討および外部磁場による高次構造の制御

主査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤博正
副査	筑波大学教授	理学博士	木島正志
副査	筑波大学 講師	博士(工学)	桑原純平
副査	国立研究開発法人 産業技術総合研究所 機能化学研究部門スマート材料グループ	グループ長 博士(工学)	木原秀元

## 論 文 の 要 旨

第一章では共役系高分子の研究背景を論じ、配向性高分子についての説明を行っている。さらに本研究を行った目的について説明している。共役系高分子は分子レベルの物性異方性を有するため、有機電子デバイスを作製する際に、その分子配列を制御できれば、これを用いた電子デバイスの性能向上が期待できる。本論文は、共役系高分子の分子配列制御を目指した液晶中での電解重合、および高分子の配向メカニズムに関する研究である。

第二章では共役系高分子の配向メカニズムおよび薄膜の表面モルフォロジーについて論じている。独自に合成した 13 種類のモノマーを用いてそれぞれ液晶中の電解重合における配向メカニズムを調べている。これによりモノマーの予備配向メカニズムを見出した。高分子の最終の配向状態は主として重合する前にモノマーの配向状態で決定されることがわかった。

第三章では液晶中の架橋電解重合について論じている。架橋性モノマーを用いて液晶中の架橋電解重合を行った。その目的は架橋電解重合を利用し、予備配向メカニズムを検討することである。本実験結果により、共役系高分子薄膜において、架橋したネットワーク構造と高分子の一軸配向を実現させる方法を見出した。

第四章では液晶中電解重合の時間変化測定について論じている。本章では、ポリビニルアルコール (PVA) 配向剤が電解重合の速度におよぼす影響と電解重合におけるポーラロンの生成速度を調べた。しかし PVA に由来する電解重合の速度の影響は明確でなかった。ネマチック液晶中の電解重合において、反応開始30分後、ポーラロンの生成がほぼ停止することがわかった。

第五章ではセサミンの誘導によるコレステリック液晶中の電解重合および磁場を用いた共役系高分子の高次構造制御について論じている。まず、天然化合物セサミンのキラルドーパントとしての性能を調べた。ネマチック液晶中で、セサミンのらせん誘起力は  $13.4 \mu\text{m}^{-1}$  であり、標準物質との相溶性試験を行った結果、らせん誘起方向は右手であることがわかった。次にセサミン誘起したコレステリック液晶を用い、磁場中の電解重合を行った。4.0 T の磁場強度でらせん軸が一方向配向した超構造を有する共役系高分子薄膜が得られることがわかった。

第六章では総論を述べている。“モノマーの予備配向”により、高い配向度を目指して分子構造を設計する時、考慮必要のあるのは得られた高分子の構造ではなく、モノマーの構造が重要であることがわかった。本論文を通し、共役系高分子の配向制御技術としての液晶中電解重合の新しい発展方向および可能性を示した。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

審査対象論文は、液晶中の電解重合における共役系高分子配向メカニズムについて研究を行っている。まず共役系高分子の歴史と背景について論じるとともに、液晶中での電解重合と分子配向について述べている。本論文では13種類のモノマーを合成し、これを層状構造秩序をもつスメクチックA (SmA)中で電解合成し、得られた高分子薄膜のモルフォロジーをそれぞれ調べている。さらに8種類のモノマーを用い、磁場配向したネマチック液晶中の架橋電解重合を行い、この配向性を調べている。次に磁場によりらせん軸が配向したコレステリック液晶を用い、電解重合法で共役系高分子薄膜を作成している。らせん構造をもつ液晶電解液は天然キラル物質であるセサミンを用いている。本論文では合成したモノマーのそれぞれの分子構造を分光学的手法で確認している。また光吸収スペクトルと偏光顕微鏡観察により得られたポリマーの配向性を確認している。また density functional theory (DFT) 計算を用いてモノマーユニットの長軸方向を決め、液晶中での配向を議論している。液晶中での共役系高分子の電解合成における配向メカニズムを明らかにしたことと、磁場中でのらせん構造をもつコレステリック液晶電解液の配向性およびここでの重合で得られる配向性高分子の性質を明らかにしたことは世界的に例がなく独創性が高い。

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 14 日、数理工学物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のも

と、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、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。