

氏名	工藤 友紀		
学位の種類	博士（工学）		
学位記番号	博甲第 8973 号		
学位授与年月日	平成 31年 3月 25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	導電性高分子を用いた組織転写による機能性材料開発		
主査	筑波大学准教授	後藤 博正	博士(工学)
副査	筑波大学教授	木島 正志	理学博士
副査	筑波大学准教授	小林 正美	博士(工学)
副査	産業技術総合研究所 フロー化学チーム 研究チーム長	甲村 長利	博士(理学)

論 文 の 要 旨

導電性高分子による組織転写という観点から、液晶や自然界にみられる組織を鋳型として、その中で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行ったものである。第一章では序章として生物の有する組織の材料開発への応用、共役系高分子による生体組織の転写について述べられている。

第二章では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について述べられている。本章では、回折格子・選択反射といった、コレステリック液晶の性質を利用し、コレステリック液晶中で電解重合を行うことによって得られた共役系高分子薄膜のコレステリック液晶に対する分子配向の転写性を検討するとともに、磁場配向を用いて、多層膜を作成し、その光学的性質について検討を行っている。まず、コレステリック液晶中によって得られる共役系薄膜は、コレステリック液晶中の分子配向に起因する指紋状模様を有する。この表面の凹凸構造が回折格子としての役割を果たし、虹色の回折光を呈する。さらに、コレステリック液晶と同様に、円偏光選択性を有することが示されている。次に、このような共役系高分子薄膜の特性を利用し、磁場配向と液晶中電解重合を組み合わせることで、共役系高分子薄膜の多層構造をタマムシの翅のような、自然界に見られる組織構造を人工的に再現した材料を製造することを試みている。得られた多層膜は、青から緑、赤などの様々な反射を示している。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。

このように、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明らかにするとともに、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ている。

第三章では液晶中での電解重合と光回折機能について述べられている。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ている。これにより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もつ複合体の作成に成功している。電解重合法による共役系高分子薄膜の形成においては、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示している。

第四章では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が述べられている。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。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ている。本実験には、ドチザメ(*triakisscyllum*)の表皮を用い、リブレット構造におけるポリアニリンの合成を行っている。得られたポリアニリン／鮫皮のコンポジット材料は、リブレット構造の表面に、ポリアニリンの薄膜が形成され、しかも、非常に均一な層を形成していることを述べている。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。これは、リブレット構造の有する水に対しての低摩擦性や、流動性等が起因しているものと考えられ、重合場となる基材の形状が、導電性薄膜の形成に深く関係していること示唆している。電子スピン共鳴スペクトルの結果から、電気伝導性を担うポーラロンが発生が確認され、得られた PANI／鮫皮のコンポジット材料は、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の電気伝導性を有していることを述べている。

第五章では海藻類を基材として用いた複合材料の開発が述べられている。海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ている。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ている。本研究においては、*Gelidium*, *Codium fragile*, *Grateloupiella 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ている。得られたポリマーコンポジットの赤外線吸収スペクトルの測定を行い、海藻類とポリアニリンのコンポジット化が進行したことを確認している。PANI-Codium 及び PANI-Grateloupia のサンプルは、PANI-Gelidium と比較して、良好な電気伝導度を有していることが述べられている。本章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ている。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ている。

第六章では海洋生物由来の天然色素による液晶性高分子の着色加工について述べられている。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ている。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ている。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ている。採集した紫色の色素を液晶溶液に添加し、海洋生物由来の天然色素、植物由来のセルロース液晶を組み合わせ、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染色について検討を行っている。

〔批評〕

第一章では導電性高分子の電解合成と、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、その中で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行う取り組みについて述べられている。特に導電性薄膜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、いわば物理的なアプローチを化学合成と組み合わせることにより新材料を作成することについて議論している。第二章ではコレステリック液晶中で電解重合を行い、回折機能をもつ高分子を合成し、その反射色変化を CIE カラー空間により評価している。第三章では人工的な回折格子基板上で液晶中電解重合を行い、母液晶のコレステリック液晶の秩序を転写したヘリカル構造に基づくボトムアップ型の分子回折格子と基盤のトップダウンにより作成された回折格子基板とのダブル回折現象を見出している。そして回折格子基板上に形成されたコレステリック液晶のヘリカル構造を正確に転写したポリエチレンジオキシチオフェン像を電子顕微鏡および光学顕微鏡で観察している。第四・五章では海洋生物を基材として導電性高分子であるポリアニリンの複合体を得ており、この表面構造を電子顕微鏡観察で観察している。第六章では海洋生物の色素を用いて半天然光学活性高分子の高分子染色加工を行っている。

以上のように、外部環境の特徴を生かした複合型高分子の開発を行い、光学的・構造的に特徴をもつ材料を作成した。このような角度からの取り組みは、有機化学および高分子化学における新しい技術に展開する可能性がある。

〔最終試験結果〕

平成 31 年 2 月 15 日、数理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。