

氏	名	藤井 望
学 位 の 種 類		博士(工学)
学 位 記 番 号		博工甲 第669号
学 位 授 与 年 月 日		平成22年3月25日
学 府 ・ 専 攻		工学府 応用化学専攻
指 導 を 受 け た 大 学		東京農工大学
学 位 論 文 名		置換メチレン型高分子液晶/高分子電解質に関する研究

論文の内容の要旨

本論文は、置換メチレン型高分子液晶／高分子電解質に関する研究を行ったものであり、序章である一章、本編二章～六章、総括で構成されている。

本研究では、全ての主鎖炭素に置換基を有するポリ置換メチレンを研究対象とし、その構造的特性を生かした機能材料への展開と新たな高分子材料における設計指針の探索を目的とした。結果として、研究対象とした高分子液晶と高分子電解質の分野においてポリ置換メチレンに由来する“置換基密度”が構造物性に大きく影響を与えることを見出すことができた。

【二章】PCP をメソゲンに有するポリマーは SmA 相と SmB 相を発現し、同一相内で動的挙動にほとんど変化が無いことから、異なる主鎖骨格間での液晶能の違いを液晶発現温度域やスメクチック相の秩序性のみを議論することが可能となった。ポリアクリレート、ポリイタコネート、ポリフマレートの間での液晶性の比較から、主鎖構造が“高い置換基密度と均一な置換位置”である場合に、液晶能が向上するという知見が得られた。高分子液晶の分野において、主鎖を柔軟にすることで液晶能の向上を図った例はあるが、本研究で得られた結論は今までとは異なる方法で液晶能を向上させる知見として非常に重要な意味を持つ。今まで漠然とした分子設計指針しかない高分子液晶の分野において確固たる一般則を提示できたと考えている。

【三章】液晶の世界において最も汎用な CB をメソゲンに用いたポリマーはアルキルスぺ

一サ一長が同一の場合と異なる場合でそれぞれ特徴的な動的挙動を示した。同一のアルキル鎖長では SmA 相という層間隔の温度依存性がほとんどない液晶相であるにも関わらず温度変化によって層間隔が数 Å に渡って伸縮した。解析の結果、メソゲンの配向秩序性の変化を、主鎖の緩和などによって相殺されずに反映した結果であることが分かった。異なるアルキル鎖長ではメソゲンのかみ合わせに由来するスメクチック相の変形が確認できた。通常の層構造の崩壊に由来する過渡的な変化ではなく、ある程度規則だった層構造変形であることから、スメクチック相の層形成過程における準安定的な相変形であることが示唆された。いずれの結果も、CB の極性末端に由来して形成される逆平行配列が駆動力であり、通常は主鎖の緩和によって相殺されてしまう微視的变化を、主鎖構造を置換メチレンにすることで上手く掬いあげた良い例である。

【四章】最も汎用に用いられている CB とそれに次ぐ PCP を繰り返し単位内に併せ持ったポリマーは本研究の中で最も広い液晶発現温度域を発現した。低分子系での混合液晶が形成する誘起スメクチック相と同様の駆動力を、ブロックポリマーと同様の原理で繰り返し単位あたりに 2 つのメソゲンを持たせることによって発揮させた。多くが共重合によって合成される含異種メソゲン高分子液晶を、ポリフマレートの特製の一つである、繰り返し単位当たり 2 つの置換基を有するという点で達成できた。また、低分子モデル化合物では相溶する 2 つのメソゲンも高分子液晶にすることで相溶性が極端に低下することも見出した。低分子液晶では起き得ない、液晶の“集合体”としての新たな特性が高分子液晶には備わっていることを証明することができた。

【五章】*tert*-butyl 基を重合性確保の部位だけでなく保護基としてとらえ、ポリカルボン鎖型の高分子液晶を合成した。解離基であるカルボキシル基を有する高分子液晶は、動的な多点水素結合による液晶温度領域の拡大／イオン-ノニオン層ミクロ相分離によるスメクチック相形成／自発的垂直配向の誘起などの特徴を有していた。特に垂直配向の誘起は、基板の大面积を化学的・機械的处理無しに制御できる非破壊かつ再回収可能な基板表面改質剤としての展開が期待できる。強熱による脱水縮合過程の解析からは、多点水素結合が液晶能の向上に起因していることを突き止めた。更に、カルボキシル基密度と置換基密度の向上が相乗効果として作用し、既存の類似ポリマーの液晶発現温度域よりも約 2 倍の温度域を確保できることを見出した。

【六章】最もシンプルかつ最高電荷密度の置換メチレン高分子電解質であるポリフマル酸とポリメチレンアミンの解離挙動を解析し、世界で初めて LbL 膜を作製することに成功した。本研究からは、置換メチレン高分子構造に特有の非常に強い隣接解離基間相互作用を支持する結果が多数見出された。最も高いとされる電荷密度を持つ置換メチレン高分子電解質は、電荷密度の向上などによって対象となる吸着性物質の高精度吸着や超微量物質

同定などへ応用が可能とされているので、本研究の知見はそれらの研究の発展の基盤になりうる。また、応用が先行している交互積層法という分野において、電荷密度という本来すぐにでも検討されるべき基礎的な構成要素の欠落を指摘し、改めてその重要性を示す結果を提示することができた。

以上、いずれも置換基密度の重要性とポリ置換メチレンの機能材料への展開の可能性を強く支持する結果となった。