

|          |   |         |         |
|----------|---|---------|---------|
| 氏名       | はやし<br>林  | たか<br>隆 | のり<br>紀 |
| 学位(専攻分野) | 博士(工学)  |         |         |
| 学位記番号    | 工博第1491号  |         |         |
| 学位授与の日付  | 平成8年3月23日   |         |         |
| 学位授与の要件  | 学位規則第4条第1項該当  |         |         |
| 研究科・専攻   | 工学研究科高分子化学専攻  |         |         |
| 学位論文題目   | Structural Characterization and Control of Organized Polymer Systems by Photoprocesses<br>(光プロセスを用いた高分子組織体の構造解析と制御に関する研究) |         |         |
| 論文調査委員   | (主査)<br>教授 山本雅英   | 教授 今西幸男 | 教授 宮本武明 |

### 論文内容の要旨

本論文は、ラングミュアプロジェクト (LB) 法を用いて作製した高分子組織体の秩序構造を蛍光法を用いて解析した結果、並びに光異性化反応による高分子液晶の相転移の制御について研究した成果をまとめたもので、緒論と8章からなっている。

まず緒論では、本研究の背景を始め、本研究で用いた蛍光法やLB法、高分子液晶とその相転移挙動の原理について説明している。そして本研究の目的と位置づけを明らかにするとともに本論文の構成について述べている。

第1章では、ポリビニルペンタナールアセタール (PVPe) LB膜の加熱による構造緩和を、ポリマー鎖にラベルしたフェナントリル基 (エネルギードナー) からアントリル基 (エネルギーアクセプター) への層間エネルギー移動効率を測定して検討している。まず温度の上昇にともなう層構造の緩和が不可逆的に起こることを実験的に明らかにし、この熱的な緩和がガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上において顕著に進行することを確かめている。さらに発色団の膜厚方向へのガウス分布を仮定して Förster 機構に基づき層間エネルギー移動効率のシミュレーションを行い、実験値との対応から高分子セグメントの遅い拡散係数を求めている。

第2章では、異なる長さの疎水性側鎖をもつポリビニルアルカナールアセタールの高分子LB膜 (ブタナール (PVB), ペンタナール (PVPe), オクタナール (PVO)) の熱による層構造の緩和過程を比較検討している。ここでは、モンテカルロ法を用いて層間エネルギー移動効率のシミュレーションを行い、それぞれの試料について高分子の拡散係数を得ている。この結果、LB膜の構造緩和はバルク状態の  $T_g$  によって特徴づけられていることを明らかにしている。

第3章では、分子構造の大きく異なるポリジイソプロピルマレート (PDiPF), ポリジシクロヘキシルマレート (PDcHF), ポリイソブチルメタクリレート (PiBMA) をスペーサー層とし、発色団をもつPVOをプローブ層としたヘテロ膜を作製し、熱による構造緩和過程を検討している。ここでもそれぞ

れのポリマーの  $T_g$  が構造緩和を支配するが、これらの系では更に相分離が進行することをエネルギー移動効率の変化から明らかにしている。

第4章では、低分子脂肪酸であるステアリン酸カドミウム LB 膜の熱による構造緩和を PVO のプローブ層を用いて調べ、融点付近で急激に膜構造が崩壊することを明示した。また電子顕微鏡を併用して、巨視的なオーダーの構造変化を合せて明らかにしている。

第5章では、光反応性を有するビニルオクタナールアセタールービニルシナメート共重合体 (P(VO-co-VC)) を合成して、この LB 膜の熱的安定性に対する光架橋の効果をエネルギー移動法、表面プラズモン法によって調べている。P(VO-co-VC) 膜は数分間の UV 光照射で容易に光架橋するが、これにより LB 膜の熱的安定性が飛躍的に向上することを見い出している。

第6章では、蛍光法を用いて水面上の高分子単分子膜の構造と特性を *in situ* に測定している。側鎖にピレン発色団をラベルした両親媒性ポリマーを合成し、この水面上の単分子膜中のピレンの蛍光強度と寿命の測定からピレン蛍光が空気中の酸素により強く消光される事実を報告している。さらにピコ秒蛍光分光法によりエキシマー発光の立ち上がりを確認し、水面上の単分子膜は崩壊直前の凝縮膜においてもなお運動性を残していることを見い出している。

第7章では、アゾベンゼン基の光異性化反応を用いて液晶形成能の制御を行っている。低分子アゾベンゼンと側鎖にアゾベンゼン基を有する感光性高分子の混合膜を作製し、DSC、および偏光顕微鏡観察により液晶形成能を調べている。ゲスト分子であるアゾベンゼンの濃度を増加させるにつれて直線的に液晶形成温度範囲が狭まること、さらに一定のゲスト分子の濃度範囲においては、光異性化反応によって液晶相と等方相との可逆的相転移誘起に成功している。

第8章では、シアノピフェニルの液晶基とアゾベンゼンの感光性基を種々の割合で含む共重合体について、組成比と液晶形成温度範囲との関係を明らかにするとともに、アゾベンゼン基の光異性化反応による相転移挙動を明らかにしている。さらにナノ秒レーザー分光法を用いて、光異性化による相転移の応答時間を測定している。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、励起エネルギー移動法を用いて高分子ラングミュアープロジェクト (LB) 累積膜の構造と構造緩和を解析するとともに、アゾベンゼンの光異性化反応を用いて高分子液晶の相転移を光制御した研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) 励起エネルギー移動法を用いて、高分子 LB 膜における高分子セグメントの極めて遅い拡散係数 ( $>10^{-18} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) を測定し、熱による高分子 LB 膜の層構造の緩和過程を明らかにした。
- 2) 光架橋反応により高分子 LB 膜構造の熱的安定性を飛躍的に向上し得ることを見出した。
- 3) ピコ秒蛍光分光測定により、水面上の高分子単分子膜のミクロブラウン運動を測定し、崩壊直前の凝縮膜においてもなお運動性を残していることを見出した。
- 4) 光異性化反応による液晶相転移について、液晶基と感光性基の両者をもつ高分子共重合体では昇温、降温による液晶基と感光性基の相分離が起らず、繰り返し耐久性を向上しうることを明らかにした。

以上、要するに本論文は、励起エネルギー移動法により高分子超薄膜構造の緩和過程を解明するとともに、高分子液晶の相転移の光制御法を確立することにより、光プロセスを用いた高分子組織体の構造解析と制御についての基礎的知見を与えたもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また平成8年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。