

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	表面状態と高分子構造に着眼した動的な光重合の分子配向メカニズム
Title(English)	Molecular alignment mechanism of scanning wave photopolymerization in terms of surface conditions and polymer structures
著者(和文)	石津真樹
Author(English)	Masaki Ishizu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11181号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:宍戸 厚,小坂田 耕太郎,木村 好里,中嶋 健,今岡 享稔
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11181号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	石津 真樹		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	宍戸 厚	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、新たな分子配向法である「動的光重合法 (Scanning wave photopolymerization, SWaP)」の分子配向原理の解明を目的としている。本研究では、動的光重合法が基板表面の配向規制力の影響を受けずに分子配向を誘起できることを明らかにした。また、液晶性発現のもととなる側鎖のメソゲン基の配向方向が側鎖のアルキルスペーサー長に依存することを明らかにした。さらに、本分子配向法は従来の光化学的配向法とは異なり、高分子主鎖とスメクチック液晶の層構造からなるナノ構造体の配向方向までも規定できることを明らかにした。

第1章「General Introduction (序論)」では、液晶高分子の基礎と、既存の分子配向法および光照射領域を動かし分子を並べる動的光重合法を概説し、本研究の意義と目的を述べた。

第2章「Molecular Alignment of Liquid Crystal Polymers by Scanning Wave Photopolymerization on Various Surface Conditions (動的光重合による液晶高分子の配向制御における基板表面状態の影響)」では、表面状態の異なる基板として、表面処理を施さないガラス基板、ラビング処理を施さないポリイミド膜付き基板、およびラビング処理を施した分子配向性ポリイミド膜付き基板の3種類の基板条件下で動的光重合を行い、得られる分子配向を比較した。動的光重合では、重合前のモノマーの配向がランダムであることが重要であると結論づけた。加えて、等方相状態のモノマーを使用することで、分子配向膜からの影響を超えて配向を誘起できることを明らかにした。

第3章「Effect of Alkyl Spacer Length on Molecular Alignment Behavior Induced by SWaP (動的光重合の分子配向挙動におけるアルキルスペーサー長の効果)」では、高分子側鎖のアルキルスペーサー長が分子配向に与える影響を検討した。重合基とメソゲンの構造が共通で、側鎖のスペーサー長のみが異なる数種類のシアノビフェニルモノマーを使用し、得られる分子配向を比較した。偏光顕微鏡観察および偏光紫外可視吸収スペクトル測定により、側鎖のメソゲンの配向方向がスペーサー長に依存することを見出した。柔軟なアルキルスペーサーを有するモノマーの光重合では、メソゲンの配向方向は光照射領域の移動方向に平行となり、一方でアルキルスペーサーを持たないモノマーからは光照射領域の移動方向に垂直なメソゲンの配向が得られることを明らかにした。

第4章「Investigation of Molecular Alignment Mechanism of SWaP by the Analysis of Polymer Structures (高分子構造の分析による動的光重合のメカニズム検討)」では、前章に引き続き、分子配向方向がアルキルスペーサー長に依存する原因を解明するためにより詳細な検討を行った。動的光重合により作製した一軸配向フィルムの詳細な分子配向状態を偏光赤外吸収スペクトル測定により評価し、アルキルスペーサーを持たない剛直なモノマーとアルキルスペーサーを有する柔軟なモノマーの両方において、高分子主鎖が照射領域の移動方向に平行に配向することを見出した。さらに、斜入射小角 X 線散乱測定により、スメクチック液晶の層構造からなるナノ構造体も異方性を有し、動的光重合が個々の分子だけでなく自己組織構造の配向も規定できることを明らかにした。

第5章「Overall Summary (総括)」では、本論文の要点を総括して述べた。本論文では、動的光重合法をより汎用的な分子配向法として発展させるために、分子配向メカニズムの検討を行った。本研究により見出した、基板表面からの影響を受けずに分子配向制御ができるという特徴は、本手法が様々な表面状態をもつあらゆる基板上で実施可能な汎用的な分子配向法となりうることを示している。また、側鎖のスペーサー構造が分子配向に与える影響を検討する上で見出した、高分子主鎖とナノ構造体の配向制御も可能であるという特徴は従来の光配向法にはない利点であり、動的光重合が高分子主鎖や自己組織構造の微細な二次元配向形成による新規材料創成のための重要な分子配向技術となりうることを示している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	石津 真樹		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	宍戸 厚	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The purpose of this study is to investigate the molecular alignment mechanism of the recently developed scanning wave photopolymerization (SWaP) method, which aligns molecules by molecular diffusion during photopolymerization. Here, the author revealed that SWaP could generate molecular alignment regardless of surface anchoring layers. The author also explored the effect of molecular structure on SWaP, and discovered that side chain mesogen alignment direction depended on the side chain spacer length. Moreover, the detailed structural analysis of the fabricated films revealed that SWaP could also align polymer main chains and self-organized nanostructures.

In Chapter 2, the author investigated the effect of the surface conditions on molecular alignment induced by SWaP by comparing various glass substrates with and without polyimide alignment layers. It was revealed that the key for SWaP is the initial alignment state of monomers prior to photopolymerization. Randomly oriented monomers could be aligned by photopolymerization with the scanning light. Of particular interest is that SWaP for isotropic monomers resulted in alignment along the light scanning direction regardless of the surface anchoring from substrates with an alignment layer that is vital to the conventional alignment methods.

In Chapter 3, the author explored the effect of the side chain spacer length on SWaP. Monomers with various alkyl spacer lengths were photopolymerized by SWaP, and resultant alignment was evaluated by polarized UV-vis spectroscopy. As a result, alignment direction of mesogenic moieties depended on the spacer length. The monomers with longer spacers in the side chain resulted in mesogen alignment parallel to the light scanning direction. On the other hand, a rigid monomer with the shortest spacer with no alkyl chain resulted in orthogonal alignment to the other monomers.

In Chapter 4, the author further investigated the effect of the side chain spacer length in detail in terms of polymer structure. Polarized IR spectroscopy revealed that the polymer main chains were aligned along the light scanning direction by SWaP for both monomers with the shortest side chains and the one with longer side chains. Based on the results, the author hypothesized that the shear stress due to molecular diffusion during photopolymerization aligns the main chains. Moreover, the grazing incidence small angle X-ray scattering (GI-SAXS) analysis revealed that anisotropic nanostructure composed of smectic layers were also aligned by SWaP, showing that the SWaP could also regulate the orientation of self-organized nanostructure.

In Chapter 5, the author summarized the obtained results. In this study, the author investigated the alignment mechanism of the SWaP. The obtained results ensure and extend the versatility of this method that has a potential to be a platform to design a wide variety of functional materials.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).