多機能性膜の合成

中浜 精一

Seiichi Nakahama, 東京工業大学工学部

1. はじめに

高分子の機能化を分子レベルで考える場合ポリマーの化学構造と、ポリマー鎖の集合状態に関する問題があげられる。複合した機能や高い機能を有する高分子材料への手がかりを得るためには、この両者を積極的に関係づけて分子設計を行うことが重要である。本稿では“多機能性”というテーマを官能基を含むモノマー単位の分子構造とポリマー鎖の制御された集合構造の組合せから作り出される高分子材料の機能化としてとらえ、いくつかの可能性について述べる。

高分子反応では困難であったポリマー鎖上の化学修飾の位置や量の制御が最近進歩してきた各種リビング重合法やマクロマー法によるブロック、グラフト重合で可能となってきた。これらの方法で合成された多数のブロック共重合体やグラフト共重合体からはポリマーの一次構造と製膜条件によって多種多様なマイクロ相分離構造の膜を作り出すことができる。マイクロ相分離はポリマーの集合体に秩序構造を与える重要な役割を果たす現象であり、以下に示す機能性膜の例はいずれもブロック、グラフト共重合体の相分離を利用したものである。

2. モザイク荷電膜

モザイク荷電膜は図1に模式的に示したようにラメラ状の荷電ドメイン間に生じる循環電流によってイオン透過を促進させるもので、マイクロ相分離構造の制御と、特定のマイクロドメインへの解離基の導入によって高分離機能を実現した最も代表的な例である¹⁾。この分野では藤本らの研究が精力的に続けられており、リビングアニオン重合法によって極微細に相分離したモザイク荷電膜が作られている。残された問題のひとつはプラスに荷電したラメラ状ドメインが水中でこわれてしまうことである。これを防ぐため藤本らはプラス

とマイナスの荷電ドメインを隔離しているポリイソプレンのドメインを橋かけしてモザイク構造を固定している²⁾。後述するようにアルコキシシリル基などいくつかの橋かけ性官能基を含むブロック共重合体の橋かけ反応により容易に相分離構造を固定できるようになった。今後はいろいろな材料についてその機能を維持するため微細構造を有効に固定化することが求められるであろう。

従来研究されてきた荷電膜はスルホン酸基と四級アンモニウム基の強酸-強塩基型であるが、このほかにもpKa値の異なるフェノール基、チオフェノール基、カルボキシル基、リン酸基などの酸性残基をモザイク荷電膜に導入できれば塩類に加えて種々の解離基をもつ溶質の膜透過pH依存性をさまざまに変えることができるであろう。こうしてさらに高選択性の分離機能膜を作ることが可能になると考えられる³⁾。5-1.項で述べるように保護基を用いることによってこれらの酸残基を持つモノマーのリビングアニオン重合が次々に可能になり、新しいモザイク荷電膜を作るための高分子合成の突破口が開かれようとしている。

3. 抗血栓性材料

抗血栓性材料についてはいくつかの立場から研究が進められているが、岡野らが提唱している親水-疎水型マイクロドメイン構造による抗血栓機能の発現は最も有力な研究成果のひとつである⁴⁾。抗血栓性材料は特

中浜精一 東京工業大学工学部
高分子工学科 (152 東京都目黒区大岡山2-12-1) 教授・工博
昭和40年東工大化学工学修士
修了。40年東工大高分子工学科
助手, 52年助教授, 59年教授。
専門は高分子合成化学, ア
ニオンリビング重合による反
応性高分子の分子設計。
<趣味>推理小説, 野山, 街な
ど歩きまわること

図1 モザイク荷電膜の模式図。点線は循環電流

に表面構造が大きな役割を果たすことからここでは多機能膜としてとらえることとした。岡野らが HEMA-スチレン-HEMA ブロック共重合体について詳細に調べた結果、各マイクロドメイン成分比、形状、さらに 100 Å のオーダーでその大きさを制御することが非常に重要であることがわかってきた。親水性基といってもひとつとおりでない。カチオン性、アニオン性解離基、アミドやエーテルなどの非解離基などさまざまである。疎水性基についても同様であろう。こうして今後、この分野を飛躍的に発展させるためには親水性、疎水性を示す多種類のモノマーについて構造を厳密に制御したブロック共重合体の合成法を開発することが強く望まれるようになってきた。

5-2. 項に述べるように種々の解離基を適当な保護基でマスクしたモノマーあるいは保護していないアミド類などの親水性モノマーのリビングアニオン重合が可能になり、極めて多数の組合せの親水性-疎水性ブロック共重合体を設計どおりに合成できるようになった。ポリマー鎖の一次構造を厳密に規定することによって 100 Å 以下の大ききで正確に制御されたドメイン構造を持つ高分子材料を作ることができよう。その材料表面における血液との相互作用を調べることは抗血栓性材料の開発だけでなく、生体と人工材料の界面を基礎的に研究するひとつのモデルケースとして非常に意義深いと思われる。

しかし片岡らによれば、抗血栓材料には「血小板が粘着する際形態変化をおこさせないで、細胞の soft landing を実現する」ことが求められており⁹⁾、そのためにはわれわれがブロック共重合体の電顕写真に見るような静的なマイクロ相分離構造だけで目的が達せられるとはとても思えない。細胞との Interface における相分離構造の動的変化も含めて解明しなければならぬ問題が山積している。

図2 ポリビニル-ポリペプチド共重合体膜の断面模式図

図3 PBMA-g-PBLA (分枝率 4.8%, PBLA 分枝の重合度 21, 加水分解後) 膜によるスチレングリコール透過の pH 依存性

4. ポリペプチドチャンネルを持つ分離膜

解離基をもつポリアミノ酸膜は pH によってポリマー鎖が形態変化をおこし、溶質の透過性に著しい影響を及ぼすことが知られている。しかし一般に水への溶解性のため十分強度を保つことが難しく、また橋かけによって膜としての形状を保持できたとしてもそのためコンホメーション変化が不明りようになり、透過性の明確な制御は行えない。井上らは一級アミノ基を側鎖に持つ共重合体を用いて γ -ベンジルグルタメートやアスパルテート-NCA の重合を行い、その加水分解によってカルボキシル基を有するポリビニル-ポリペプチドグラフト共重合体を得ている¹⁰⁾。その中で適当な長さのグラフトポリペプチド鎖をもつものは水に溶けず、膜として使用でき、NaCl を透過することからポリペプチドドメインは膜の両側に通じるチャンネルを形成していると考えられている (図2)。ここでビニルポリマーは膜を保持する役割を果たしている。この膜のスチレングリコール透過性を調べると図3に示すように明らかに pH 依存性があらわれ、ペプチドのコンホメーション変化によって分離機能を制御できることがわかった。

図4 HEMA-スチレン-HEMA ブロック共重合体の TEM 写真 [HEMA/スチレン成分比 1/1; 分子量 17,000 (左), 66,000 (中), 136,000 (右)]

図5 アルコキシシリルスチレン-イソプレン-アルコキシシリルスチレンブロック共重合体 (TEM, 左) とその加水分解, オゾン処理によって得られる多孔質膜 (SEM, 右)

メラ状の相分離構造を示す。酸処理によってこの膜のアルコキシシリル基を含むドメインを加水分解-橋かけさせた後、オゾンでポリイソブレンドメインを分解、酸化生成物を洗浄して除くと図5の SEM 写真のように元のポリイソブレンドメインとほぼ同じ形と大きさの空孔をもつ多孔質膜が得られる。この方法では元のポリマーのブロック鎖長やキャスト溶媒によって空孔の形と大きさを 100 Å のオーダーで制御可能であり、しかも空孔の壁にはオゾン酸化の際生成したカルボニル基が多数結合していることから、これによってさまざまな機能団を空孔中に導入することができる。たとえばこの多孔質膜を白金電極上に作り、グルコースオキシダーゼを空孔中に固定することにより、安定なグルコースセンサを作製することができた¹⁰⁾。また酵素を固定した反応性膜として利用することも期待できる。

6. おわりに

官能基を含むブロックコポリマーのミクロ相分離現象により膜の特定位置に官能基を導入して機能を発現する例を中心に述べてきた。しかし必ずしもブロックやグラフトコポリマーから出発しなくてもよいであろう。最近、「核酸脂質複合体からの超ラセン構造の形成」の研究が報告されている¹¹⁾。リン脂質集合体上での反応により遺伝子が発生した (?) という夢に加えて、このような分子集合構造と化学反応を結びつける考え方から新しい機能材料への手がかりが得られるの

ではないだろうか。

文 献

- 1) 藤本輝雄：化学総説, 50 巻, p195 (1986)
- 2) 宮本義行, 藤本輝雄：膜, 8(4), 212 (1983)
- 3) 中塚昭男ら：高分子論文集, 43(10), 627 (1986)
- 4) 岡野光男：化学の領域増刊, 135号, バイオマテリアルサイエンス第2集, p.43, p.57 (1982)
- 5) 片岡一則：化学の領域増刊, 134号, バイオマテリアルサイエンス第1集 p.92 (1982)
- 6) S. Inoue, et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5823; *Macromolecules*, 1986, **19**, 2263
- 7) S. Nakahama, et al.: a) *Makromol. Chem.*, **186**, 1157, (1985); b) *Polymer*, 1987, **28**, 303; c) *Macromolecules*, 1986, **19**, 1294; d) *Polymer Preprints*, **37**, (2) 103 (1988); e) *Polymer Preprints*, **36**, (2) 252 (1987); f) *J. Polym. Sci. Polymer Lett.*, **21**, 395 (1983); g) *Makromol. Chem.*, **187**, 141 (1986); h) *Polymer Preprints*, **37**, (2) 104 (1988); i) *Macromolecules*, **21**, 561 (1988); j) *Polymer Preprints*, **36**, (6) 1448 (1987); k) *Macromolecules*, 1987, **20**, 242; l) *Macromolecules*, 1987, **20**, 2034; m) *Polymer*, 1986, **27**, 309; n) *Polymer Preprints*, **37**, (2) 106 (1988)
- 8) M. Okano, et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 369 (1978)
- 9) S. Nakahama, et al.: *Macromolecules*, 1988, **21**, 274
- 10) 李ら： *Polymer Preprints*, **37**, (3) 537 (1988)
- 11) H. Yanagawa, et al.: *Chem. Lett.*, 269 (1988)

カット写真=多孔質膜断面の SEM 写真