論文要旨

総合論文 超低摩擦材料としてのゲル表面

黒川 孝幸・龔 劍萍・長田 義仁

北海道大学大学院理学研究科 (〒060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目)

生物運動の特徴のひとつは、しなやかにそして滑らかに動くことにある。驚くべきことに、これらの摩擦は摩擦係数が大きいはずのすべり摩擦であるにもかかわらず、大変小さく、且つその機能を生涯にわたって維持し続けられることである。もしこの秘密を解き明かすことができれば、生物のように滑らかに動く運動素子を設計できるかもしれない。生体組織の超低摩擦特性を解き明かすには、それと似た構造を持つゲルの特性を系統的に研究することが最も近道となる。ゲルの摩擦力は固体のそれに比べると異常なまでに小さく、固体の 1/100 から 1/1000 といった大きさであり、その振る舞いは固体の場合と本質的に異なっている。

(連絡者：長田義仁) Vol.1, No.9, 929 (2001)

総合論文 高分子超薄膜の逐次積層

芹澤 武・明石 満

鹿児島大学工学部応用化学工学科 (〒890-0065 鹿児島市郡元 1 丁目 21-40)

立体規則性合成高分子鎖間のファンデルワールス相互作用を基にした立体的な構造適合により形成されるステレオコンプレックスを駆動力とした、分子レベルで構造制御された高分子超薄膜の逐次調製についてまとめた。アイソタクチック (it) ならびにシンジオタクチック (st) ポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) を適当な極性有機溶媒に溶解し混合すると、it-PMMA の周りを st-PMMA が取り囲んだ二重らせん構造を有するステレオコンプレックスが形成される。規則正しい二重らせんを形成する初めての合成高分子系として注目されるが、従来の手法により得られる薄膜中では、同一の分子鎖間で結晶化 (自己集合) し二重らせん構造の制御は難しい。筆者らは、基板上で逐次的にポリイオンコンプレックスを形成させながら高分子超薄膜を調製する交互吸着法に注目し、両 PMMA 溶液に基板を交互に浸すことで、基板界面でステレオコンプレックスを逐次的に形成させながら、分子レベルで会合構造が制御されたステレオコンプレックス超薄膜を調製できることを明らかにした。積層過程はナノグラムレベルの微量天秤として知られる水晶発振子 (QCM) を基板とすることで定量化し、その他の定性的評価によりコンプレックス形成を確認した。また、st-ポリマーは他の st-ポリメタクリレートであってもコンプレックスを形成することが知られており、it-PMMA と st-ポリメタクリル酸、it-PMMA と st-ポリ (エチルおよびプロピルメタクリレート) のそれぞれの組み合わせにおいても同様に超薄膜が逐次調製できることを明らかにした。一方、鏡像異性体である L および D-ポリ乳酸の熱アセトニトリル溶液を混合すると、それぞれ左および右巻きらせんがファンデルワールス接触することでラセミ結晶 (ステレオコンプレックス) を形成することが知られている。筆者らはこのラセミ結晶化を駆動力として同様に逐次積層できることを明らかにした。この系は PMMA 系とは異なりらせん状の会合形態は持たないが、単なるファンデルワールス接触が逐次積層に利用できるといった観点からも興味深い。以上のように、逐次的な積層過程を利用することで従来困難であった、分子レベルで構造制御された高分子超薄膜の調製が可能であることが明らかになった。

(連絡者：明石 満) Vol.1, No.9, 935 (2001)

高分子超薄膜の逐次積層

Stepwise Assembly of Ultrathin Polymer Films

芹澤 武

鹿児島大学工学部応用化学工学科

〒890-0065

鹿児島市郡元 1-21-40

Takeshi SERIZAWA

Department of Applied Chemistry
and Chemical Engineering, Faculty of
Engineering, Kagoshima University

1-21-40 Korimoto, Kagoshima

Japan, 890-0065

明石 満

鹿児島大学工学部応用化学工学科

〒890-0065

鹿児島市郡元 1-21-40

Mitsuru AKASHI

Department of Applied Chemistry
and Chemical Engineering, Faculty of
Engineering, Kagoshima University

1-21-40 Korimoto, Kagoshima

Japan, 890-0065

Abstract: Stepwise assembly of structurally regulated synthetic polymers on the basis of stereocomplex formation was reviewed. Isotactic (it) poly(methyl methacrylate) (PMMA) and syndiotactic (st) PMMA were assembled by the stepwise immersion of a 9-MHz quartz-crystal microbalance (QCM) as a substrate into organic solutions at ambient temperature. Quantitative QCM analysis revealed that acetonitrile was the best solvent for assembly. The analysis also showed linear growth of the assembly, indicating that the amount of assembly can be easily regulated at each step. The ratios of st-/it-PMMA assembled, the static contact angle of the assembly at each step, and its reflection absorption spectrum (RAS) strongly implied the stepwise formation of a stereocomplex between it- and st-PMMA in the assembly. Atomic force microscopic (AFM) observation of the assembly revealed a smooth surface. The assembly was formed at the step from the physically adsorbed it-PMMA to st-PMMA. A possible assembling mechanism was proposed. St-poly(ethyl methacrylate) and st-poly(propyl methacrylate) were also assembled with it-PMMA by stereocomplex formation from the same solvent system. St-poly(methacrylic acid) was assembled with it-PMMA from acetonitrile-mixed aqueous solvents. On the other hand, enantiomeric poly(lactide)s were similarly assembled on a QCM substrate, following immersion of QCM into alternating acetonitrile solutions. A quantitative QCM analysis at each step and a differential scanning calorimetric study of the assembly showed racemic crystal (stereocomplex) formation on the substrate surface. Atomic force microscopic observation showed a dotted nano-structure of the assembly.

Key words: Stepwise Assembly, Ultrathin Polymer Film, Stereoregular Polymer, Stereocomplex, Quartz Crystal Microbalance

1 はじめに

有機もしくは無機分子からなる超薄膜を材料基板の表面に形成させることにより、基板が持つ本来の機械的な特性を変えずに外界と接する表面特性のみを変化させるといった、新たな機能が付与できる。また、超薄膜の形成もしくは生成過程を物理・化学的に解析することで、界面領域での分子の振る舞いに関する興味深い知見が得られるものと考えられる。現在までに様々な超薄膜の形成方法が開発されており、例えば、水面単分子膜を積層していくラングミュア-プロジェクト法や、シランカップリングおよびチオール化学に代表される自己集合単分

子膜の調製などは有名である。高分子化合物に対してもこれらの手法が適用可能であるが、水への溶解性ならびに界面活性の問題や、所定の官能基導入の必要性がある。一方、最も単純な高分子超薄膜を形成する手法として溶媒キャスト、スピンコーティングならびにディップコーティング法などが古くから知られているが、分子レベルでの集合構造を積極的に制御することは難しい。

Decherらは、1991年に、交互吸着法と呼ばれる基板表面での逐次的なポリイオンコンプレックス形成を基にした高分子超薄膜の調製方法を開発した (Fig.1)¹⁾。手法は単純であり、正、負それぞれの電荷を持った高分子電解質の水溶液を調製し、あらかじめ電荷を導入した基板を交互に浸すものである。浸漬回数を変化させることで分子レベルの膜厚が制御可能であり、層状に分子を一

連絡者：明石 満

E-mail : akashi@apc.kagoshima-u.ac.jp

Fig. 1 ポリイオンコンプレックス形成を基にした交互吸着の模式図

層一層が積み重ねていくことから、異種高分子を階層的に組み込むことも可能である。つまり、新規な高分子ブレンドの手法ととらえることもできる。この方法を用いることで、様々な合成高分子電解質の超薄膜が調製できるばかりか、水溶液の pH を調整することで従来困難であったタンパク質やウイルスなどの生体高分子、無機および有機コロイド粒子、色素、両親媒性化合物などの超薄膜化も既に検討されている。これらの積層化は、いずれもポリイオンコンプレックス形成つまり静電相互作用を基にしているが、本手法は相互作用可能な高分子の組み合わせであれば逐次積層可能であることを示唆している。これまでに水素結合²⁾や電荷移動相互作用³⁾を利用した超薄膜の調製が報告されており、依然として適用範囲は拡大している。

一方、筆者らも、交互吸着膜上への高分子微粒子の吸着⁴⁻⁷⁾、生医学材料を志向した生分解性高分子からなるポリイオンコンプレックス超薄膜の調製と機能評価⁸⁻¹⁰⁾、交互吸着の基本原則を応用した物理吸着を駆動力とする高分子積層¹¹⁻¹³⁾について検討している。また、古くから知られているステレオコンプレックス形成を駆動力とした逐次積層にも注目している¹⁴⁻¹⁷⁾。ステレオコンプレックスとは、一般に立体規則性の高い合成高分子鎖間のファンデルワールス相互作用を基にした構造適合により、分子鎖が会合している複合体を指す。つまり、基本的には高分子鎖が無秩序なコンホメーションを持ちながら積層されていく従来の交互吸着系とは異なり、積層していく過程で高分子鎖のコンホメーションが規定され、分子レベルで構造が制御された高分子超薄膜が形成できる点に興味を持たれる。また、ステレオコンプレックスには、分子鎖が絡み合いながら会合する系と単に分子鎖間で接している系があることから、それらの積層過程を詳細に検討することで、界面領域での新規な分子鎖特性が明らかになる可能性もある。本稿では、筆者らが最近検討している、逐次的なステレオコンプレックス形成による超薄膜調製について、科学のおよび材料としての意義を考慮しつつ紹介する。

2 超薄膜生成の解析

超薄膜の生成過程を“基板の重さの増加”として定量的に評価することができれば、従来の定性的な評価と組み合わせることで、超薄膜生成に関する新規な知見が得られるものと考えられる。しかしながら、生成される超薄膜は通常 100 nm 以下の非常に薄い膜厚を持つために基板の重量増加は微小であり、通常の天秤による測定では評価が困難である。筆者らは、超薄膜の生成過程を定量的に解析するために、微量天秤として知られている水晶発振子 (QCM) を利用している。QCM は、メーカーによる違いはあるものの、AT カットされた通常 1 mm 以下の薄い水晶板が金あるいは銀の蒸着電極で挟まれた構造をしている。よく知られた水晶の圧電効果を利用した測定系であり、電極間に電圧を印加することで、水晶が所定の振動数 (基本振動数) で振動する。この電極上に物質が吸着した (あるいは積層された) 際の振動数変化を周波数カウンターで追跡することにより物質の重量が測定できる。この際、超薄膜の積層量 ($\Delta m/\text{ng}$) と振動数変化 ($\Delta F/\text{Hz}$) は、以下に示す Sauerbrey の式¹⁸⁾で関係づけられる。

$$-\Delta F = \frac{2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \times \Delta m$$

ここで、 F_0 は基本振動数、 A は電極面積、また ρ_q ならびに μ_q は水晶の密度 (2.65 g cm^{-3}) ならびに剛性率 ($2.95 \times 10^{11} \text{ dyne cm}^{-2}$) を表している。筆者らが通常利用している QCM は、基本振動数が 9 MHz、電極面積が 0.159 cm^2 であることから、上式は以下のように単純化できる。

$$-\Delta F = 1.15 \times \Delta m$$

つまり、QCM 上におよそ 1 ng の高分子が積層されれば、1 Hz の振動数が減少することを意味している。QCM 法は溶液系での *in situ* 測定にも利用可能であるが、溶媒の粘性が振動数変化に影響することから、筆者らは積層された高分子の重量を空气中で測定している。この空气中での測定では、5 Hz 程度の変化は再現性よく測定できる。つまり、 30 ng cm^{-2} 程度の微少な高分子の積層重量が追跡できることになる。Fig. 2 に QCM 測定系の模式図と逐次積層のモデルデータを示した。

一方、最近では超薄膜構造の定性的に解析する手法が多く開発されている。本研究では古典的な手法の一つである静的接触角の測定により、積層された高分子鎖のコンホメーションに関する考察を加えている。接触角は巨視的な評価に過ぎないが、同一の高分子であっても、薄

Fig. 2 QCMの測定系の模式図とモデルデータ

膜表面に存在する高分子鎖のコンホメーションの違いによって変化することが知られている。また、反射赤外吸収スペクトル (RAS) による薄膜の構造解析, 原子間力顕微鏡 (AFM) による超薄膜表面の凹凸度の評価などによる詳細な検討も加えている。

3 ステレオコンプレックス超薄膜の逐次調製

3.1 PMMA ステレオコンプレックス超薄膜¹⁴⁾

アイソタクチック (it) ならびにシンジオタクチック (st) ポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) をアセトン, アセトニトリルあるいはDMFなどの極性有機溶媒にそれぞれ溶解し混合すると, ファンデルワールス相互作用を基にした両鎖間の立体的な構造適合が起こり, it-PMMAの周りを二倍当量のst-PMMAが取り囲んだ二重らせん構造を有するステレオコンプレックスが形成されることが知られている^{19,20)}。純粋なビニル高分子で初めて見出された二重らせん状の興味深い会合構造を有しているのに加えて, そのフィルムはit-PMMAならびにst-PMMAのガラス転移温度 (それぞれ, およそ50℃ならびに120℃) より高温側側に新たな融点 (およそ175℃) を有することから²¹⁾, 耐熱性の向上といった点からも注目される。しかしながら, 混合液を単にキャストあるいはスピンコートより薄膜を調製すると, それぞれの高分子鎖が (自己) 結晶化するためにコンプレックス構造の制御は困難である。筆者らは, 上述の交互吸着法に注目し, 両者のPMMA溶液に交互に基板を浸すことで, 薄膜界面でステレオコンプレックスが良好に形成され, 分子一層レベルの逐次積層によりPMMA超薄膜が構築できるものと考えた。

所定濃度のそれぞれのPMMAアセトニトリル溶液にQCMを交互に浸した際の振動数変化をFig.3に示した。それぞれの溶液に浸す度に振動数の減少, すなわちPMMAの逐次的な積層が観察された。薄膜の比重をガラス状PMMA固体の 1.2 g cm^{-3} と仮定すると, 20ステップ後に9.7 nmの平均膜厚を持つ超薄膜が形成され

Fig. 3 PMMA ステレオコンプレックス調製時の振動数変化の積層ステップ依存性
白抜き(○)および黒塗り(●)のプロットはそれぞれ it-PMMA (M_n 20750, $M_w/M_n=1.26$) および st-PMMA (22700, $M_w/M_n=1.26$) のステップを示す。溶媒としてアセトニトリルを使用し, それぞれの濃度は 1.7 mg ml^{-1} (0.017 unit M) である。それぞれの溶液への浸漬時間は15分であり, 測定温度は室温である。挿入図は, 純水による静的接触角の積層ステップ依存性を示す。

ているものと見積もられた。ステップ数を変化させることによって, 膜厚がナノメートルレベルで制御可能であることが分かった (初期の積層過程では, QCMの金基板の影響を受けるためか積層量は相対的に多かった)。st-ならびに it-PMMA 積層量の比 (st-PMMA/it-PMMA) は, 2 ± 0.4 となり (積層量比の算出については次段落で述べる), 溶液系で見積もられた値 (2) と一致することから, コンプレックス生成が支持された。超薄膜のRAS測定の結果, PMMAの側鎖エステルカルボニル伸縮振動ならびに主鎖のメチレンロックの吸収ピークが, それぞれの単独のものに比べていずれも高波数側にシフトしていることから, コンプレックスの生成が示唆された。Fig.4に示すAFM観察により, QCMの電極自体が1.8 nmの平均粗さを有するものの, 20ステップ後においても平均粗さが4.8 nmであり, 分子レベルで平坦な表面を有することが分かった。また, AFMのチップを用いて部分的に薄膜成分を除去することで得られた膜厚も $9.7 \pm 0.3 \text{ nm}$ となり, QCMによる測定結果と一致した。一方, それぞれの単独の溶液に, 繰り返しQCMを浸してもこのような振動数変化は観察されず, 両者のコンプレックス形成が逐次積層に寄与していることが分かった。

積層メカニズムを考察するために, 各ステップにおける超薄膜の静的接触角測定と積層過程の詳細な定量解析

Fig. 4 QCM 金電極表面 (a) と 20 ステップ積層後の PMMA ステレオコンプレックス超薄膜 (b) の AFM 観察像

を行った。Fig. 3 挿入図に示すように、接触角はステップに対してジグザグ状となり、異なる二種類の高分子種が積層されていることが示された（ちなみに、QCM 電極表面の接触角は $44 \pm 1^\circ$ である）。it-PMMA ステップの接触角は $63.3 \pm 0.3^\circ$ となり、別に測定した it-PMMA フィルムの値 ($63.0 \pm 0.3^\circ$) と誤差範囲で一致し、逐次積層の過程においても、it-PMMA 単独の高分子層が形成されていることが示唆された。これに対して、st-PMMA ステップの値は $71.2 \pm 0.4^\circ$ となり、st-PMMA フィルムの値 ($73.2 \pm 0.8^\circ$) よりも低い値、つまり若干ではあるが親水的となった。この結果から、it-PMMA の物理吸着の後に st-PMMA 溶液に浸した際に、st-PMMA が it-PMMA と相互作用し、コンホメーション変化を伴いながら二重らせん状のコンプレックスが形成されるといったメカニズムが示唆された (Fig. 5)。st-PMMA 単独膜表面では主鎖アルキルを空気にさらす形で存在していることが知られており²²⁾、一方コンプレックスでは st-PMMA のより親水的なエステル基を外側に向けた形で形成されるといったこれまでの知見から

Fig. 5 PMMA ステレオコンプレックス超薄膜の積層メカニズム

も²⁰⁾、このメカニズムが支持された。この仮定を基に、Fig. 3 の QCM 測定結果から、二つの計算方法により st-PMMA/it-PMMA 積層比を見積もった。一つは it-PMMA から st-PMMA ステップへの積層比であり、もう一つは st-PMMA から it-PMMA ステップへのそれである（つまり、一つの結果から計算方法により二つの積層比が算出できる）。その結果、それぞれ 2 ± 0.4 （上述）ならびに 1.8 ± 0.8 となり、前者の過程でコンプレックスが形成されていることが示唆され、接触角の解析結果と矛盾せず得られた積層メカニズムを支持した。

一方、溶液系で同様にコンプレックスを形成する溶媒として知られるアセトンや DMF を使用すると逐次積層は観察されなかった。上述のように、本系は it-PMMA の物理吸着の過程が必須となっている。貧溶媒からの高分子の物理吸着は促進されることが知られており²³⁾、アセトニトリルは PMMA に対して貧溶媒であることから、逐次積層に適当な溶媒であるものと考えられる。また、PMMA の分子量の増大および濃度増加による積層量の増加、PMMA 溶液への貧溶媒の添加による積層量の増加等も観察されるが、ここではそれらの詳細については省略した。

3.2 ポリ(アルキルメタクリレート)ステレオコンプレックス超薄膜の逐次調製¹⁵⁾

上述したように PMMA ステレオコンプレックスは、it-PMMA を st-PMMA が取り巻く形で形成される。その際 it-PMMA のエステル基と st-PMMA の α -メチル基がファンデルワールス相互作用し、st-PMMA の側鎖メチル基は二重らせん状コンプレックスの外側に向けた形で存在している²⁰⁾。これまでの研究により、it-PMMA はコンプレックス形成に必須であるが、st-PMMA は他の st-ポリ(アルキルメタクリレート)に置き換えることができることが知られている²¹⁾。筆者らは、it-PMMA と st-ポリ(エチルメタクリレート) (st-PEMA) あるいは st-ポリ(プロピルメタクリレート) (st-PPMA) の組み合わせで、同様に逐次積層を試みた。先に述べたよう

に PMMA 同士の系では, it-PMMA の吸着層におそらく st-PMMA が潜り込む形で二重らせんを形成し, それと同時に安定化されその場に留まるものと考えられる。st-PMMA を st-ポリ (アルキルメタクリレート) とすることで, 側鎖アルキルの立体障害が発現するため, 同様の逐次積層が可能か否か興味を持たれた。

Fig. 6 ポリ (アルキルメタクリレート) ステレオコンプレックス調製時の振動数変化の積層ステップ依存性
it-PMMA (○) と st-PHEMA (●) ならびに it-PMMA (△) と st-PPMA (▲) の組み合わせから薄膜調製している。it-PMMA, st-PHEMA および st-PPMA の分子量 (ならびに分子量分布) は, Mn 20750 (Mw/Mn=1.26), Mn 21340 (Mw/Mn=1.11) および Mn 23800 (Mw/Mn=1.09) である。溶媒としてアセトニトリルを使用し, それぞれの濃度は 0.017 unit M である。それぞれの溶液への浸漬時間は 15 分であり, 測定温度は室温である。挿入図は, 純水による静的接触角の積層ステップ依存性を示す。

Fig. 6 に積層ステップに対する振動数変化を示したように, st-ポリマーをエチルあるいはプロピルエステルとしても, 同様に逐次的な積層が観察された。積層ユニット比はそれぞれ 1.8 ± 0.5 ならびに 2.5 ± 0.5 となり, 振動数変化が小さいために誤差はあるものの, 理想的な化学量論と誤差範囲で一致した。Fig. 6 挿入図に静的接触角のステップ依存性を示すように, いずれの場合も逐次的に異なる高分子種が積層されていることが示された。it-PMMA ステップにおける接触角の値が, st-PHEMA ならびに st-PPMA 系でそれぞれ $63.7 \pm 0.5^\circ$ ならびに $63.0 \pm 0.3^\circ$ となり, it-PMMA 単独の物理吸着が起こっていることが示唆された。一方, st-PHEMA ならびに st-PPMA のステップの接触角はそれぞれ $75.7 \pm 0.5^\circ$ ならびに $78.0 \pm 0.6^\circ$ となり, それぞれのフィルムの値 ($78.7 \pm 0.7^\circ$ ならびに $80.3 \pm 0.6^\circ$) よりも若干低い値と

なった。これらの結果は, 上述した PMMA 同士の組み合わせの場合と同様の傾向であり, it-PMMA の物理吸着の後に st-PHEMA あるいは st-PPMA のステップでコンプレックスが形成されていることを示している。RAS 測定においてもカルボニル伸縮振動のピークが低波数シフトしており, コンプレックス形成が示された。また AFM 観察により, 分子レベルで平坦な表面を有していることも明らかになった。

Fig. 3 および Fig. 6 の結果は, 高分子の物理吸着に関して興味深い知見を与えている。いずれも同様の it-PMMA を用い, st-ポリマーの化学構造を変えただけである。接触角の測定から考えても, 同様のメカニズムで積層されているようである。しかしながら, 積層量はアルキル鎖の長さに依存せずに, st-PHEMA 系が最も少なく st-PMMA 系が最も多い。この傾向は, 接触角の大きさとも相関しない。st-ポリマーの積層量は it-PMMA の吸着量に単に依存することから (st-ポリマーは it-PMMA の二倍ユニット量積層される), これらの結果は, st-PHEMA 系のコンプレックス表面への it-PMMA の物理吸着量が他に比べて少ないことを意味している。あるいは, st-PMMA 系のステレオコンプレックス表面への it-PMMA の物理吸着量が多いとも言える。おそらく高分子薄膜表面への高分子の吸着が, 表面の微妙な会合構造の違いなどに影響されるものと考えられるが, 詳細に関しては現在検討中である。

3.3 it-PMMA-st-ポリメタクリル酸ステレオコンプレックス超薄膜の逐次調製¹⁶⁾

上述した系ではそれぞれの高分子が溶媒に対する似通った溶解性を示し, いずれの場合もアセトニトリルを溶媒として用いることで良好に逐次積層が可能であった。it-PMMA ならびに st-ポリメタクリル酸 (PMAA) の組み合わせにおいても, それらのエタノール (83 vol%) -水溶液中で, 1:2 (it:st) ユニット比のステレオコンプレックスが形成されることが知られている²⁴⁾。しかしながら, 立体規則性あるいは分子量の影響と思われるが, 筆者らの st-PMAA はこの溶媒に溶解しなかった。そこで, it-PMMA はアセトニトリル溶液とし, st-PMAA は水-アセトニトリル混合溶液とすることで, その混合比を変化させながら逐次積層について検討した。

Fig. 7 に示すように, 適当な混合比で調製した st-PMAA 溶液を用いることで逐次積層が観察された。興味深いことに, Fig. 7 の挿入図に示すように st-PMAA 溶液のアセトニトリル含量を変化させたところ, 30 vol%までは積層ユニット比が 1-1.5 であり誤差も大きい, 40 vol%を超えると急激に比率が 2 付近となり誤差

Fig. 7 it-PMMA-st-ポリメタクリル酸ステレオコンプレックスの逐次積層
it-PMMA(○)とst-PMAA(●)の組み合わせから薄膜調製している。it-PMMA および st-PMAA の分子量 (ならびに分子量分布) は, Mn 20750 (Mw/Mn=1.26) および Mn 37940 (Mw/Mn=1.77) である。溶媒として it-PMMA はアセトニトリルを, st-PMAA はアセトニトリル (40 vol%) - 水混合溶媒を使用している。それぞれの溶液への浸漬時間は 15 分であり, 測定温度は室温である。それぞれの濃度は 0.017 unit M である。挿入図は, st-PMAA/it-PMMA ユニット積層比に対する st-PMAA 溶液のアセトニトリル含量依存性を示す。

も小さく, コンプレックスの生成が示唆された (60 vol%を超えると st-PMAA が析出した)。おそらく, アセトニトリル含量の増加とともに物理吸着した it-PMMA が若干溶媒和し (実際にはこれらの混合溶媒には it-PMMA は溶解しない), 薄膜表面でのコンホメーション変化を伴うコンプレックス形成が促進されたものと考えられる。RAS 測定の結果, それぞれの高分子に由来するカルボニル伸縮振動が観察され, それぞれの単独フィルムよりも低波数にシフトしていることからコンプレックスの生成が示された。また AFM により分子レベルで平坦な超薄膜となっていることが明らかになった。このように, 溶解性の全く異なる二種類の高分子種であっても, 溶媒を適当に選択することで, ステレオコンプレックス生成に伴う逐次積層が可能であることが明らかになった。

現在では超薄膜を構成する it-PMMA と st-PMAA の溶解性の違いを積極的に利用することで, 片方の高分子を選択的に溶媒抽出することで, 高分子鎖レベルの多孔性を有する超薄膜の調製に成功しており, これらを利用した高分子鎖認識あるいは反応場としての利用に着手している。また, 溶媒種をさらに選択することで, 異なる

化学量論比のコンプレックス超薄膜の調製にも成功している。

3.4 ポリ乳酸ラセミ結晶 (ステレオコンプレックス) 超薄膜の逐次調製¹⁷⁾

これまでに述べたステレオコンプレックスは, it-PMMA の周りを st-メタクリレートポリマーが取り巻き, 二本の高分子鎖が絡み合うことによって形成されるものであった。ステレオコンプレックスのもう一つの形に高分子鎖のファンデルワールス接触によって会合する, いわゆるラセミ結晶がある。ラセミ結晶を形成するよく知られたものにポリ乳酸の鏡像異性体がある²⁵⁾。このラセミ結晶中で, L-ポリ乳酸 (PLLA) および D-ポリ乳酸 (PDLA) のそれぞれ左巻きおよび右巻きの 3_1 -ヘリックスが 1:1 の混合比で充填されている。結晶系は三斜晶系であり, 一つのポリ乳酸が三つの鏡像異性体とファンデルワールス接触している。筆者らは高分子鎖が絡み合って形成されるコンプレックスだけではなく, 単なる高分子鎖間の接触によって逐次積層可能か否かに興味を持ち, 同様の手法によって検討した。

両溶液に QCM を所定時間浸した際の振動数変化を Fig. 8 に示すように, 逐次的な振動数変化が観察され, それぞれのポリ乳酸が積層されていることが明らかになった。それぞれの溶液のみに繰り返し浸しても, 振動

Fig. 8 ポリ乳酸ラセミ結晶の逐次積層
PLLA(○)とPDLA(●)の組み合わせから薄膜調製している。PLLA(△)とPDLA(□)の溶液に繰り返し浸しても積層されない。PLLA および PDLA の分子量 (ならびに分子量分布) は, Mn 29100 (Mw/Mn=1.45) および Mn 26000 (Mw/Mn=1.44) である。溶媒としてアセトニトリルを使用し, それぞれの濃度は 10 mg ml^{-1} である。それぞれの溶液への浸漬時間は 15 分であり, 測定温度は 50°C である。挿入図は, 逐次積層後の超薄膜の DSC 曲線を示す。

数変化が観察されないことから、ラセミ結晶化に基づく積層を支持した。また、ステップ数を重ねて調製したポリ乳酸薄膜の示差走査熱量分析の結果を Fig. 8 挿入図に示すように、230℃付近にラセミ結晶の融解に起因する吸熱ピークが観察され、またそれぞれのポリ乳酸の単独結晶に由来する融解ピーク (170℃付近) は観察されないことから、ラセミ結晶の生成を支持した。

Fig. 9 QCM 銀電極表面 (a) と 12 ステップ積層後のポリ乳酸ラセミ結晶超薄膜 (b) の AFM 観察像

Fig. 8 の積層過程で興味深いのは、上述のメタクリレートポリマーのステレオコンプレックスと異なり、積層量が指数関数的に増加する点である。また、AFM 観察の結果、ポリ乳酸の積層膜では粒子状の集合体を形成しながら、積層されることが明らかになっている (Fig. 9)。Fig. 10 に積層過程の模式図を示すように、一つのポリ乳酸が 3 つの鏡像異性体と相互作用できることから、一つの会合サイトを利用して吸着した際、次のステップにおいて最大で残り二つの吸着サイトを利用する形で吸着するためであると考えられる。実際に、任意のステップでの吸着量は、直前の鏡像異性体の吸着量に対して 1 ~ 2 倍の範囲にあった。このように、高分子鎖間のファンデ

Fig. 10 ポリ乳酸ラセミ結晶超薄膜の積層メカニズム
三角形の模式図は、それぞれのポリ乳酸の断面図を示す。

ルワールス接触を利用しても逐次積層が可能であり、またコンプレックスの会合形態が逐次的な積層過程に大きく影響することが明らかになった。

4 おわりに

立体規則性高分子のステレオコンプレックス形成を駆動力として逐次的に高分子超薄膜を調製する、筆者らが検討している幾つかの系を紹介させていただいた。これらは最近多くの研究者らによって研究されている交互吸着膜とは根本的に異なり、分子レベルで会合構造が制御されている点に特徴がある。ここでは逐次調製といった観点から紹介させていただいたが、調製された超薄膜の工学あるいは生医学材料としての機能についても興味を持たれ、現在様々な観点から検討を始めている。高分子超薄膜を分子レベルで構造制御することで、新たな機能の発現あるいは機能制御が可能になるものと確信している。従来の概念から脱却した、新しい研究領域を育てていきたい。

謝 辞

メタクリレートポリマーの合成で大変お世話になりました大阪大学基礎工学部、畑田耕一名誉教授 (現福井工業大学教授)、北山辰樹教授、同グループの学生諸氏、ポリ乳酸をご提供いただいた京都工芸繊維大学繊維学部、木村良晴教授、藤原知子修士に深く感謝の意を表します。ここで紹介させていただいた研究の一部は、文部省 (現文部科学省) 重点 (特定) 領域研究「新高分子ナノ組織体」(No. 277/101266248), 「新しい材料システム構築のための分子シンクロナイゼーション」(No. 404/11167270, 13022258), 奨励研究 (No. 476/12750802) および萌芽研究 (No. 851/12878172) によるものである。最後にここで紹介した研究に関与した筆者らの研究グループの学生諸氏に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) G. Decher, (1997) *Science*, **277**, 1232~7. References therein.
- 2) W.B. Stockton, M.F. Rubner, (1997) *Macromolecules*, **30**, 2717~25.
- 3) Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, (1997) *Langmuir*, **13**, 1385~7.
- 4) T. Serizawa, M. Akashi, (1997) *Chem. Lett.*, 809~10.
- 5) T. Serizawa, H. Takeshita, M. Akashi, (1998) *Chem. Lett.*, 487~8.
- 6) T. Serizawa, H. Takeshita, M. Akashi, (1998) *Langmuir*, **14**, 4088~94.
- 7) T. Serizawa, S. Kamimura, M. Akashi, (2000) *Colloids Surf.*, **164**, 237~45.
- 8) T. Serizawa, H. Goto, A. Kishida, T. Endo, M. Akashi, (1999) *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **36**, 801~4.
- 9) W. Tachaboonyakiat, T. Serizawa, T. Endo, M. Akashi, (2000) *Polym. J.*, **32**, 481~5.
- 10) T. Serizawa, M. Yamaguchi, T. Matsuyama, M. Akashi, (2000) *Biomacromolecules*, **1**, 306~9.
- 11) T. Serizawa, K. Yamamoto, M. Akashi, (1999) *Langmuir*, **15**, 4682~4.
- 12) T. Serizawa, M. Akashi, (1999) *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **37**, 1903~6.
- 13) T. Serizawa, S. Hashiguchi, M. Akashi, (1999) *Langmuir*, **15**, 5363~8.
- 14) T. Serizawa, K.-I. Hamada, T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada, M. Akashi, (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1891~9.
- 15) K.-I. Hamada, T. Serizawa, T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada, M. Akashi, *Langmuir*, in press.
- 16) T. Serizawa, K.-I. Hamada, T. Kitayama, K.-I. Katsukawa, K. Hatada, M. Akashi, (2000) *Langmuir*, **16**, 7112~5.
- 17) T. Serizawa, H. Yamashita, T. Fujiwara, Y. Kimura, M. Akashi, (2001) *Macromolecules*, **34**, 1996~2001.
- 18) G. Sauerbrey, (1959) *Z. Physik*, **155**, 206~22.
- 19) J. Spevacek, B. Schneider, (1987) *Adv. Colloid Interface Sci.*, **27**, 81~150.
- 20) E. Schomaker, G. Challa, (1989) *Macromolecules*, **22**, 3337~41.
- 21) T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada, (1991) *Polym. Bull.*, **26**, 629~36.
- 22) O.N. Tretinnikov, (1997) *Langmuir*, **13**, 2988~92.
- 23) G.D. Fleer, M.A.C. Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, (1993) *"Polymers at interfaces"*, Chapman & Hall, London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras.
- 24) J.H.G.M. Lohmeyer, Y.Y. Tan, P. Lako, G. Challa, (1978) *Polymer*, **19**, 1171~5.
- 25) Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon, (1987) *Macromolecules*, **20**, 904~6.