

LB法を用いた二次元架橋型シリコン超薄膜の作成と透過膜への応用

Application of permeation membranes with two-dimensional cross-linked silicone ultra thin films by Langmuir-Blodgett technique

代表研究者 長崎大学海洋水産科学研究科助手 國武雅司
Res, Assoc., Graduate School of Marine Sci. and Enging., Nagasaki Univ.
Masashi KUNITAKE

Novel amphiphilic siloxane copolymers were synthesized from an oligo-dimethylsiloxane monomer, and trimethylammonioethyl acrylate. These compounds could form stable monolayers on the air/water interface in the absence and presence of potassium poly(vinylsulfate) (PVSK) in the subphase. The monolayers prepared in the presence of PVSK were two-dimensionally cross-linked at the interface and showed more densely packed structure than non-crosslinked monolayer; however, the direct observation of the monolayer using a fluorescence microscope revealed that the cross-linking induced disorder in the monolayer structures. On the other hand, when the anionic polymer was injected into the subphase after the monolayer formation at the interface, homogeneous microscope images were obtained. These monolayers with two-dimensional network structures could be transferred onto solid substrates by the conventional Langmuir-Blodgett (LB) technique.

研究目的

透過プロセスは省エネルギープロセスとして工業分野において重要である。現在ではそれだけに留まらず、環境保護や省資源などの観点からも近未来を支える重要な技術テーマとなっている。透過膜の分野において有機膜材料物質の検討は数限りなく行われてきたが、分子配列を高度に制御して透過制御に用いようとする試みは、その重要性に関わらず非常に少なく、また必ずしも成功していない。

数少ない有機分子配列制御法の一つとしてLangmuir-Blodgett (LB) 法がある。この方法は、両親媒性有機分子を用いて生体に類似した高度な分子配列を持つ有機超薄膜を構築できる簡便な手法として注目されている。しかし、LB膜はその構造上からもわかるように本来何ら分子間の結合を持たず、透過膜として用いるにはあまりにも脆弱であった。そこで、透過膜としての応用に

限らず、高分子化によるLB膜の強化が早くから検討されていた。しかし、通常の高分子化では透過膜とするのに必ずしも十分ではない。さらに架橋などによる構造強化が必要である。LB膜は原理的には分子のレベルまで薄膜化が可能であるので、膜として安定であればあるだけ薄膜化が可能となり、透過速度を著しく向上させることが期待できる。

そこで、本研究では、二次元的に密に架橋した高分子性LB膜を作成し、透過膜としての応用の可能性を検討することを目的とした。従来よりLB膜の高分子化の研究は多数行われているが、二次元架橋構造を含む高分子化はほとんど検討されていない。架橋することで耐熱性、耐溶媒性を改善し、透過膜としての実用的な耐久性を持つ超薄膜を得ることが期待された。

本研究では特に、シリコンを透過材料として注目した。シリコンは、酸素富化膜、生体適合

性材料などの応用が期待される興味深い材料である。疎水性が高く柔軟であるシリコンは、ハイドロカーボン、フルオロカーボン鎖に代わる第3の側鎖材料として用いることが可能である。透過膜物質としても従来より用いられているが、シリコンの薄膜化は従来困難であり、さらに構造を制御した透過膜としての検討は全く行われておらず興味深い。

研究経過

筆者は、本研究以前にLB法に関する二次元架橋の手法を考案していた。またシリコンを両親媒化することで単分子膜とすることが可能であることも見だしていた。そこで本研究では二次元架橋化したシリコンLB膜を透過膜として用いた検討を行おうとした。

透過として pervaporation 法による水/アルコール混合溶液からのアルコール選択透過を選び、簡単な予備実験を行った。予備実験では、二次元架橋化することで強度的にはほぼ十分であることが証明されたが、期待されたような選択性は観察されなかった。検討の結果、気/液界面単分子膜状態での二次元架橋化において単分子膜レベルで構造が乱されていることが判明した。透過膜において、こうした欠陥は多くの場合、致命的であり、均一性は非常に重要な観点である。なぜなら欠陥サイトや不均一部分が存在すると、そうした部分を中心に透過が起るため、分子配列の制御による効果が現れなくなる。本来、こうしたマクロな均一性は、分子レベルの配列が cm オーダーまで広がるLB膜にとって最も苦手な領域と言える。本研究では、柔軟性が高く結晶性を持たないシリコン鎖を疎水性側鎖として用いることにより均一性を維持しようとする狙いであったが、架橋の段階で構造が乱されていることが明らかとなった。そこでまず単分子膜状態での構造や均一性への高分子化の影響を明らかにすることにした。特に π -A 曲線からはわからない単分子膜の構造を顕微鏡観察により明らかにすることを試みた。

研究成果

両親媒性シリコングラフトコポリマーは、片

末端に重合基を有するジメチルシロキサンオリゴマー（チッソ(株)製）と親水性モノマーをエタノール/メタノール混合溶媒中で共重合して作成した。

用いたシロキサンポリマーはカチオン基を持つので水溶性ポリアニオンと気液界面でイオン対形成による二次元的イオン架橋が可能である。イオン架橋型シロキサン単分子膜は、PVSK（ポリビニルスルホン酸カリウム）水溶液上で直接展開して単分子膜を形成させる方法 A とそこで純水上で単分子膜形成後、イオン架橋する方法 B を比較検討した。どちらの方法でもイオン架橋単分子膜が作成できることは明らかになっていたが、その違いが柔軟なシリコン単分子膜では π -A 曲線には明確に現れないため、相違が明らかではなかった。

このイオン架橋の影響を直接観察するためにローダミン B オクタデシルエステルパークロレートを加えた単分子膜を SIT カメラにつなげた蛍光顕微鏡で観察した。蛍光顕微鏡を用いて気/液界面のシロキサン単分子膜を直接観察すると、イオン架橋の方法により形態が大きく異なっていることがわかった。イオン架橋していない単分子膜および圧縮後形成されたイオン架橋型単分子膜（方法 B）では、単分子膜一面に蛍光発光が観察され膜が均一であることがわかった。これに対し展開時にイオン架橋された単分子膜（方法 A）では、圧縮方向に縞状模様が観察された。展開時に瞬時にイオン架橋したため、単分子膜中に不均一なドメインが形成していることを示すと考えられる。また、どちらのイオン架橋型シロキサン単分子膜でも、圧縮後、バーを下げて表面積を広げても視野中の単分子膜像が動かず、架橋により単分子膜が固定されていることが明確に証明された。

これらの結果は、シリコン単分子膜においても架橋の手法が単分子膜の構造に大きく影響を与え、単分子膜形成後、架橋する手法が有効であることが明らかとなった。こうした知見は透過膜において重要な均一な膜を作成するための大きな指針を与えてくれる。

1) 親水性モノマーと共重合した両親媒性シロキサングラフトポリマーは単分子膜を形成し、その占有面積はほぼシロキサン鎖の断面積に相当した。このことは、本来非常に柔軟であり、そのため高次構造を取ることの困難なシロキサンポリマーの組織化、薄膜化が、両親媒性化してLB膜とすることで行えることを示している。

2) 架橋の手法により同じ組み合わせの二次元架橋膜であっても、その構造が大きく異なることを明らかにした。さらに架橋後も構造を乱しにくい架橋法を開発した。

3) 構造制御された透過膜において膜の均一性が最も重要な問題であることを明らかにし、均一性の評価法を確立した。

今後の課題と発展

現段階では、当初の目的であるシリコーンLB膜の透過挙動を検討する目的を十分に果たすところ

までは至らなかった。これは、高分子化がLB膜の構造を乱す場合のあることを見いだしたため、より基礎的な単分子膜状態での構造と高分子化の影響を明らかにする必要が生じたためである。

膜面内で頑丈に架橋したLB膜の作成法、さらに架橋させながらできるだけ均一性を維持する手法は今回の研究により確立しているので、透過膜への応用は、十分に可能であると考えている。また、今後とも膜の均一性の評価および向上を検討することが、分子構造を制御した透過膜の性能向上において重要であるだろう。

発表予定論文

- 1) M. Kunitake, T. Nishi, H. Yamamoto, K. Nasu, N. Nakasima and O. Manabe: "Preparation and Characterization of Two-Dimensional Cross-linked Monolayers and LB Films of Oligo-dimethylsiloxane Copolymer." *Langmuir*, submitted.