

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550201

研究課題名（和文）加圧によって性能が向上する超分子フィルムをもちいた金属表面のナノコーティング

研究課題名（英文）Nano-coating of Metal Surface by Use of Supramolecular Film Whose Tensile Stress Is Promoted by the Mechanical press

研究代表者

山田 哲弘（YAMADA NORIHIRO）

千葉大学・教育学部・教授

研究者番号：40182547

研究成果の概要（和文）：分子一層での被膜によるコーティングを目指し、両親媒性のトリロイシン誘導体を用いて、鉄表面に対する防錆効果を調べた。トリロイシン誘導体はトリロイシンが平行 β -シート構造を形成し、シートと直交する方向に分子ジッパーを形成するため、分子一層でも優れたコーティング効果が期待できる。これらのトリロイシン誘導体が、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基のような非常に単純な親水基を有するとき、錆を防ぐことはできなかった。これらの親水基は、鉄表面に強く結合しないためであろう。これに対し、複数の水酸基を有する直鎖のペントースを親水基にしたトリロイシン誘導体は、ガラスや鉄の表面に強く結合した。現在この分子を用いて防錆効果を検証している。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a new coating agent, which consists of a monomolecular layer, protection effect against rust was performed on the iron surface, by use of an amphiphilic trileucine-derivative. The trileucine-derivatives having a very simple hydrophilic group, such as a hydroxy, mercapto, carboxy, and amino group, has not prevent the iron surface from rust. This is because these simple hydrophilic groups were difficult to stick to the iron surface. On the other hand, the trileucine-derivative having a linear pentose head that has multiple hydroxy groups strongly stick to the surface of glass and iron. Its rust-protection effect is now under experiment.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学，高分子・繊維材料

キーワード：自己組織化、超薄膜、超分子化学、ナノ材料表面・コーティング、塑性加工

1. 研究開始当初の背景

| 申請者らは、長鎖アルキル基で修飾された

オリゴロイシン誘導体が、等方性溶液のキャスト・風乾あるいはキセロゲルの油圧プレスなどの方法で柔軟かつ機械強度に優れたフィルムを形成すること、そして、このフィルムは、水素結合でできたβ-シート同士が、ロイシンファスナーで固定された独特の構造(図1)を持つことなどについて報告してきた[1, 2]。このフィルムは非共有結合性で

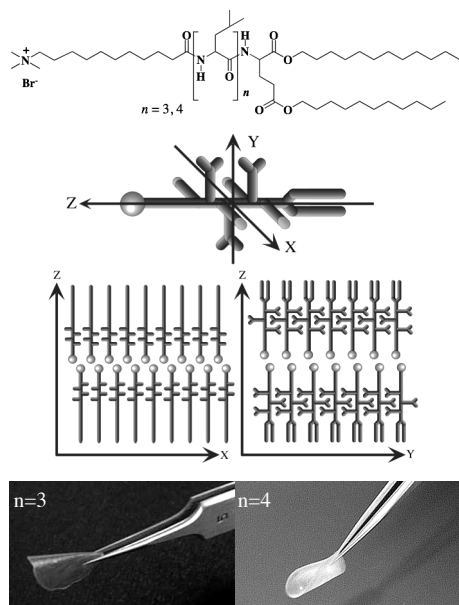


図1 オリゴロイシン誘導体が形成する柔軟な超分子フィルムの場合[1]: XZ平面で水素結合、YZ平面でロイシンファスナーが形成されている。

あるにもかかわらず、油圧プレスで作製すると、加圧するほどフィルムの引張応力が向上し、現時点では同じ厚さの紙と同等の引張応

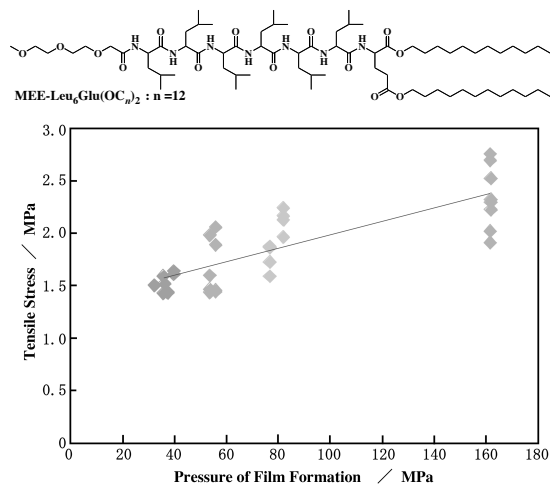


図2 油圧プレス機を用いて作製した MEE-Leu₆Glu(OC₁₂)₂ フィルムの引張応力: フィルム作製時の圧力が高いほど応力は大きい。

力 (2.5 MPa) が得られている (図2) [3]。柔軟性を有し、機械強度にも優れている理由は、図1に示したロイシンファスナーの形成によると考えられる。たとえば、気水界面に展開した分子のπ-A 曲線には一時的圧力増

加が観察できるが、この前後で作製した単分子膜のFT-IR スペクトルを比較すると、圧力増加後のスペクトルには異常に高い波数にメチル基の非対称 CH 伸縮吸収帯 (ν_{as}CH₃) が現れる[4]。これは運動を束縛されたメチル基に帰属される吸収帯で、ロイシン側鎖の噛み合いを実証する直裁的データである。また、AFM 観察の結果、圧力増加後の単分子膜は構造欠陥のきわめて少ない表面形態を持っていた[5]。これらの結果は、水素結合とロイシンファスナーの階層的作用によって二次元的に精緻な分子配列を作り出すことが可能であるであることを示している。

単位構造を共有結合に頼ることなく水素結合などの相互作用で連鎖した非共有結合性高分子は、超分子ポリマーと呼ばれて注目されている[6]。一方、分子の稠密な配列を水素結合などの相互作用で達成しようとする試みは近年の結晶エンジニアリングの研究にも多く見られる。しかし、超分子ポリマーの多くは粘性の高いオイルとして報告されている例が多く、後者はあくまで結晶固体である。本研究のような自己支持性を有する柔軟な超分子フィルムについては、荒木(東大生産研)も報告しているが[7]、それ以外の報告はきわめて少ない。このようにオリゴロイシン誘導体は、β-シートという構造規則性に優れた比較的大きな構造単位がシート面の分子ジッパーでより高次集積した独特の構造を持っている。その結果、分子は二次元(水素結合方向、およびそれと直交する方向)面内で稠密に配列し、固定されている。この構造は、分子一層の厚さでも強靱かつ防御性に優れたコーティング材として応用することが可能なはずである。

1. N. Yamada, et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**, 5496 (2003).
2. 山田, 長谷川, *オレオサイエンス*, **5** (6) 281 (2005).
3. 山田哲弘, 他, 第57回高分子討論会 (1F16).
4. T. Hasegawa, N. Yamada, et al, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4783 (2005).
5. 山田, 長谷川, 他, 第55回高分子討論会 (2V14).
6. W. Meijer, R. P. Sijbesma, et al, *Chem. Rev.*, **101**, 4071(2001).
7. K. Araki, et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **43**, 100 (2004).

2. 研究の目的

オリゴロイシンをベースにした分子を用いれば、単位構造を共有結合で連鎖することなく柔軟で機械強度に優れたフィルムにすることができる。このフィルムは、オリゴロイシン基のβ-シートが側鎖部分で噛み合った独特の構造を持つ(以後ロイシンファスナーと呼ぶ)。ロイシンファスナーは、等方性溶液をキャスト・風乾したりキセロゲルを油

圧プレス機で加圧したりすれば形成される。こうして作った非共有結合性フィルムは、油圧プレスの場合、加圧するほどフィルムの引張応力が向上する。また、気水界面単分子膜の欠陥はきわめて少なく、分子配列は従来の単分子膜以上に稠密である。以上の結果は、オリゴロイシン誘導体のフィルムが、たとえ分子一層分の厚さしかなくとも強靱かつ防御性に優れたコーティング材になることを示唆している。本研究では、防塵・防錆等の機能を有するコーティング材への応用を念頭に置いて、ⅰ効率的にロイシンファスナーを形成させる条件を確立し、ⅱ基材に対する吸着性に優れたオリゴロイシン誘導体を合成して、ⅲコーティング性能を検討しようとするものである。

3. 研究の方法

オリゴロイシン誘導体は、 β -シートという構造規則性に優れた比較的大きな構造単位がシート面の間で形成されるロイシンファスナーで集積した構造を持つため、構成分子は二次元面内（水素結合方向、およびそれと直交する方向）で稠密に配列・固定されている。本研究は、この構造を基材表面で形成させる諸条件を確立するとともに、基材に対する吸着性が優れた分子を合成して分子一層でも防塵・防錆効果を有するコーティング材を探索することが直接の目標である。研究は大別して下の3つの部分からなる。

(1) ロイシンファスナーを形成させる内・外的因子の検討と条件の確立

ロイシンファスナーは、等方性溶液を濃縮すれば形成されるが、ゲルなど会合体を含む溶液をキャスト・風乾しても形成されない。会合体形成の有無はロイシン残基数、アルキル鎖長、溶媒の種類に依存するので、これらを系統的に変化させながら、ロイシンファスナーを形成するがゲルをつくりにくい条件を探索する。

(2) 吸着性にすぐれたオリゴロイシン型分子の合成

タンニンの吸着作用でコーティング性能を向上させる狙いで、タンニンの主要構造を導入したオリゴロイシン誘導体を合成済みである。この分子を用いて基盤吸着能を調べるとともに、吸着した薄膜の表面形態・表面構造をAFMやFT-IRスペクトルで評価する。

(3) コーティング素材としての性能評価

研究計画に記載したように、いくつかを検討するが、とりわけ防錆性をターゲットにして、オリゴロイシン誘導体分子のコーティングが酸化被膜を形成しやすい軟鉄や鋼表面をどれだけ錆から防御できるかなどを検討する。

4. 研究成果

(1) ロイシンファスナーを形成させる内・外的因子の検討と条件の確立

この研究項目においては、機械強度がロイシン数に依存するものではなく、フィルムの加工圧力や熱処理によって制御できることを明らかにした。たとえば、図1に示したテトラロイシン型アンモニウム塩の場合、キャストフィルムは加熱処理しなければ極めて脆いフィルムであることを報告しているが、今回、インキュベーターを用いて70°Cで3時間エージングしたキャストフィルムの引っ張り応力を測定したところ4~6 MPaの応力が得られることを明らかにした。また、この化合物のプレスフィルムを新たに作製したところ、40 MPaで加圧加工したプレスフィルムは、4 MPa以上の応力を有していた。にもかかわらず、プレスフィルムを熱処理すると脆弱なフィルムとなった。

(2) 吸着性にすぐれたオリゴロイシン型分子の合成

この項目では、親水基としてカルボキシ基、水酸基、チオール基、アミノ基を1個有するトリロイシナルキルエステルを合成し、その吸着性、とりわけ鉄などの金属表面に対する吸着性を次項で述べる防錆効果の検証実験から検討した。その結果として、いずれの分子にも防錆性は全く見られなかった。そこで、チオール基を有するトリロイシナルキルエステルについて、金板をコーティングした状態で、分子配向状態をFT-IRスペクトルから解析したところ、金表面で分子は規則配向しているものの、分子間距離は金の格子間距離に規定される結果、水素結合距離が長くなり、分子ジッパー形成も起こらないことがわかった。このことから、ナノコーティングを行う場合、基板表面を構成する原子と、コーティング剤が1:1で相互作用することは、必ずしも稠密な分子配列形成と結びつくものではないことを意味している。コーティング剤は、基板の表面原子配列と無関係に配列する必要があるということである。

(3) コーティング素材としての性能評価

前項で述べたように、今回試みたコーティング剤で鉄を防錆することはできなかった。しかしながら、前項での成果をもとに、新たなトリロイシナルキルエステルを合成したところ、吸着性に優れた分子を得ることができた。この分子は、親水基に直鎖糖のペントースを結合したものである。この分子はガラス・鉄などの表面に吸着すると剥がれにくい。これは、ペントースが持つ複数の水酸基が基板表面と相互作用する結果と考えられる。現在この分子を用いて鉄に対する防錆効果を検証中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. 山田 哲弘, ペプチド脂質の開発と機能 (査読無), 山田 哲弘, フレグランスジャーナル, Vol. 38, No. 7, 46-51 (2010).
2. 機械加工による超分子物性の改良 (査読有), 山田 哲弘, ネットワークポリマー, Vol. 30, No. 6, 344-354 (2009).

[学会発表] (計6件)

1. 山田 哲弘, ロイシン誘導体 SAM 膜の配向解析, 第5回バイオ関連化学シンポジウム, 2011年9月13日, つくば国際会議場「エポカルつくば」多目的ホール.
2. 山田 哲弘, ペプチドによる分子ジッパー形成とその評価, 日本化学会第4回関東支部大会, 2010年9月30日, 筑波大学.
3. 山田 哲弘, HOPG 上に吸着したオリゴロイシン誘導体の AFM 観察-2, 2010年3月, 第90日本化学会春季年会, 近畿大学.
4. 山田 哲弘, 力学的作用や温度の制御による超分子フィルム性能向上, 第58回高分子討論会, 2009年9月18日, 熊本大学.
5. 山田 哲弘, HOPG 上に吸着したオリゴロイシン誘導体の AFM 観察, 第58回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本大学.
6. 山田 哲弘, 自己組織化と塑性加工を融合した超分子薄膜の強度向上 -叩いて鍛える超分子-, 09-1 精密ネットワークポリマー研究会 「ネットワークポリマーの制御 -自己組織化ゲルに学ぶ、高強度化を目指して-」, 2009年4月16日, 東京工業大学百年記念館3F フェライト会議室.

[図書] (計1件)

1. 山田 哲弘, NTS, 超分子サイエンス&テクノロジー -基礎からイノベーションまで-, 国武豊喜監修, 2009, 総ページ数1244頁, pp. 370-378.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 哲弘 (YAMADA NORIHIRO)
千葉大学・教育学部・教授
研究者番号: 40182547

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

小笠原 梢 (OGASAWARA KOZUE)
千葉大学・教育学研究科・修士2年