

平成21年 5月12日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550200
 研究課題名（和文） 分子ジッパー形成によって機械強度を向上させた超分子フィルムの作製
 研究課題名（英文） Improvement of Mechanical Strength for Supramolecular Film due to Molecular Zipper Formation
 研究代表者
 氏名（ローマ字）：山田 哲弘（YAMADA NORIHIRO）
 所属機関・部局・職：千葉大学・教育学部・教授
 研究者番号：40182547

研究成果の概要：

アルキル長鎖を有するヘキサロイシン誘導体は、油圧プレス機を用いて加圧すると、水素結合してできた β -シート集積体がアミノ酸側鎖間で噛み合う結果、柔軟性と機械強度にすぐれたフィルムになることを、引っ張り強度の測定結果、ならびにFT-IR スペクトルの解析結果から明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

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・界面物性、塑性加工

1. 研究開始当初の背景

低分子量分子が互いに共有結合することなく配列してできるフィルムは、従来の高分子フィルムに対して超分子フィルムという。超分子は、高分子よりも分子配向を制御しやすいので、分子レベルの厚さと配向秩序性を備えたフィルムになる。

超分子フィルムは、二分子膜のキャストフィルムやLB膜で得られているが、これらのフィルムは分子を固定する作用を持っていないため、自己支持性は得られても脆い。一方、Meijerらは、分子を固定する作用に多重水素結合を利用した超分子ポリマーを研究展開しているが¹⁾、報告を見る限り超分子ポリマーが作るフィルムは自己支持性に乏しい。二次元配向性に乏しい分子がベースにな

っているためと考えられる。

そこで、水素結合形成に優れたペプチド基を二次元配向性に優れた両親媒性分子に導入したところ、従来の二分子膜化合物より機械強度に優れたフィルムを形成した。特にロイシンを連鎖したペプチド基を用いると、機械強度はさらに向上し、柔軟性も示すようになった。²⁾これは、高分子以外で柔軟なフィルムを作製した初めての例となった(図1)³⁾。その後、この柔軟性は、ペプチド基の β -シートがアミノ酸側鎖間の噛み合い(分子ジッパー)で固定され、結晶ではないのに二次元的な分子配列が保たれている特異な構造を持つこと、分子ジッパーは、これらの分子を気水界面で凝縮したり、キセロゲルを油圧プレスする(図2)など加圧によって形成される

こと、FT-IR スペクトル解析の結果、分子ジッパーはメチル基の非対称 C-H 伸縮振動が 2953 から 2985 cm^{-1} まで大きなシフトを起こすことから検出できることなどを明らかにした。⁴⁾

機械強度に優れた柔軟なフィルムの作製には、図 1 や図 2 のようなマクロスケールレベルで成功しているので、これらの成果をさらに発展させれば、表面形状のトレース能力に優れ、分子一層でも強度と分子の配向秩序性を兼ね備えたナノスケール厚の超分子薄膜を創出できると考えた。

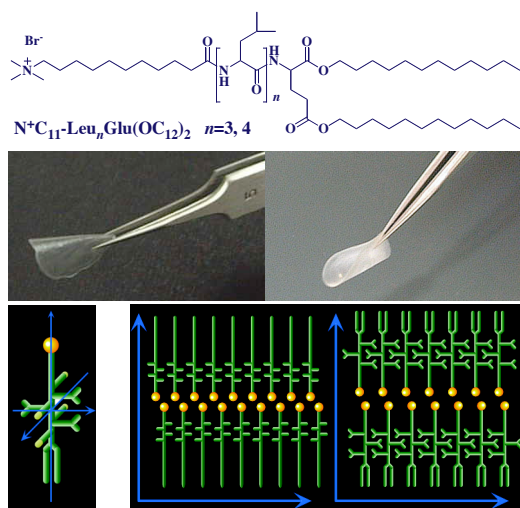


図 1 オリゴロイシン基を含む両親媒性分子による柔軟なフィルムの形成と分子集合構造の模式図 (zx 平面で水素結合が形成され、zy 平面内では分子ジッパーが形成されている)。

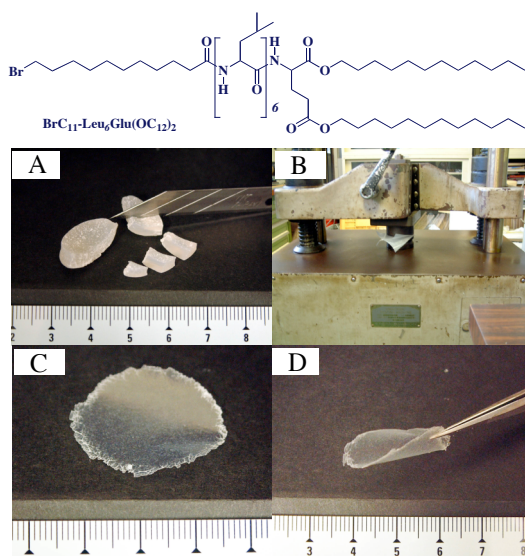


図 2 プレス加工による $\text{BrC}_{11}\text{-Leu}_6\text{Glu}(\text{OC}_{12})_2$ のフィルム形成 (キセロゲルを適当な大きさにカットし (A)、油圧プレスする (1 回) と (B)、透明で (C)、柔軟な (D) フィルムが得られる。

- 1) L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **101**, 4071(2001).
- 2) N. Yamada, K. Ariga, M. Naito, K. Matsubara, E.

Koyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12192 (1998).

3) N. Yamada, et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**, 5496 (2003).

4) T. Hasegawa, H. Kakuda, N. Yamada, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4783 (2005).

2. 研究の目的

本研究は、表面形状のトレース能力に優れ、究極は分子一層の厚さでも、強度と分子の配向秩序性を兼ね備えたコーティング素材の創出を念頭に置く。そこでまず、既に合成済みのオリゴロイシン誘導体を用い、高い機械強度を得るために必要な製膜条件を、薄膜の化学物性と物理物性や薄膜中の分子集合構造を検討することによって明らかにする。また、簡便なナノスケール厚の薄膜作成法の開発を、既に合成済みのオリゴロイシン誘導体のみならず、これらの構造を改変した新規分子を合成して試みる。以下に各項目の具体的な目標や検討すべき点をまとめた。

(1) 薄膜の化学物性と物理物性の定量化

薄膜の作製法と得られるフィルム物性の関係を解明する。例えば、引っ張り強度などの力学物性が加圧の大きさに比例して増加するというデータを得ており、薄膜の機械強度を高くする薄膜作製条件 (圧力・温度) が存在するはずである。

(2) 薄膜中の分子集合構造

ナノスケールにおける分子集合構造を調べることは、コーティング素材の性能を考察する上で最も重要な部分である。水素結合と分子ジッパーの階層構造が保たれていることの確認に加え、コーティング素材としての機能を発現すべく導入した機能原子団が、水素結合や分子ジッパーの形成に与える影響を解明する。

(3) ナノスケール厚の薄膜作成法

マクロスケールのフィルムはキャスト法や油圧プレス法などの方法で作成できる。ナノスケールフィルムは、分子を展開した気水界面の凝縮 (LB 法) で作製できるが、実用性を考えればより簡便なフィルム作製法が必要がある。例えば、キャスト法で得られるフィルムの機械強度や柔軟性が加熱によって向上するので、アニーリングなどの熱処理を利用すれば、製膜が容易なキャストフィルムでも分子配列を高度に秩序化することが可能だと考えられる。

(4) 新規分子の合成

図 1 や図 2 のエステル結合をアミド結合に代えたアミド型オリゴロイシン誘導体を合成し、水素結合数の増加による機械強度の向上を検討したり、撥水・撥油性・摩擦性などの測定結果からコーティングの効果を判定しやすいパーフルオロアルキル型オリゴロイシン誘導体の合成を行って、従来のコーティング素材と性能を比較検討する

実用化に踏み込んだ研究も行う。たとえば、低摩擦性のコーティング素材は、ハードディスクの表面処理に応用できる可能性がある。

3. 研究の方法

研究目的に記載したように、本研究は、まず合成済みのオリゴロイシン誘導体を用いて薄膜の化学物性と物理物性や薄膜中の分子集合構造を検討して、高い機械強度を得るために必要な製膜条件等を解明し、ついで新規に合成するオリゴロイシン誘導体を加えて、ナノスケール厚の薄膜作成法の開発を試み、機械強度等の性能を向上させたコーティング素材の創出を目指す。

4. 研究成果

図3は、**MEE-Leu₆Glu(OC₁₂)₂** のプレスフィルムについて、引張応力・一様歪みを測定した結果である。フィルムを作製する圧力が高いほど引っ張り強度に優れたフィルムになるのは、ファスナーを形成する領域が拡充するからだろう。一連の実験では、圧力 160 MPa で作製したフィルムは、最大で 2.7 MPa の引っ張り強度を持っていた。この値は、キムワイプ®を破れにくい方向に引っ張ったときとほぼ同じ値である。

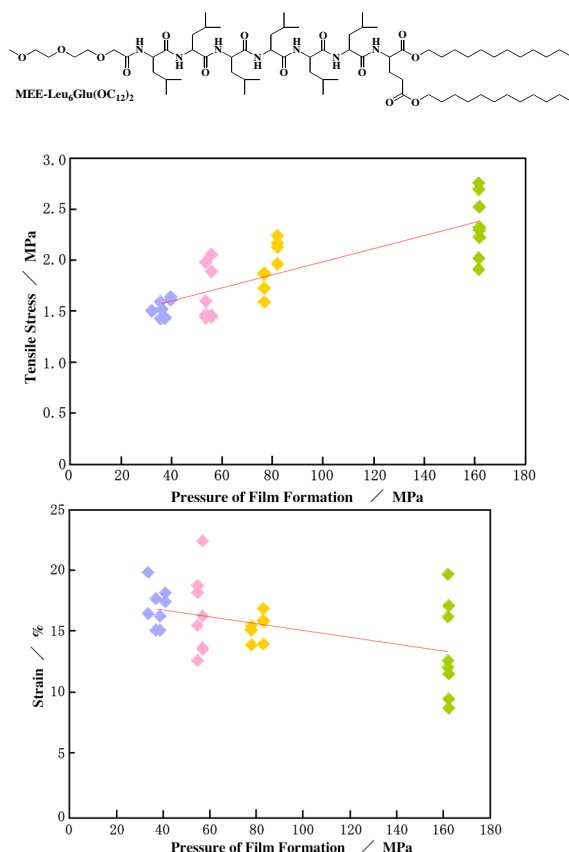


図3 油圧プレスして作製した **MEE-Leu₆Glu(OC₁₂)₂** 超分子フィルムの引張応力(上)と一様歪み(下)。

これらの図から明らかなように、フィルムの引張応力は、フィルムを作製したときの油圧が高いほど大きく、歪みは逆にフィルムを作製したときの油圧が高いほど小さい。高い圧力で作製したフィルムほど、引張強度に優れ、伸びも少ないことを示している。また、試験速度が大きい程、強度に優れる点は一般の塑性材料と同じであり、このフィルムが塑性に富んでいることを示唆している。

マジックテープを貼り合わせる操作から連想できるように、高い圧力下ではロイシン側鎖が噛み合いやすく、噛み合い部分が多いほど分子は稠密に配列するはずである。そこで、フィルムを作製したときの油圧(ここでは油圧計の読み)を変化させながら測定したFT-IRスペクトルのうち、amide Iやamide IIを含む1800-1000 cm⁻¹領域の吸収帯を図4に示した。すべての吸収帯の吸光度はフィルムを作製したときの油圧が高いほど大きい。たとえば、油圧 480 kgf/cm²で作製したフィルムのアミド I (1629 cm⁻¹)は、油圧 200 kgf/cm²で作製したフィルムの3.4倍をこえる吸光度をもつ。

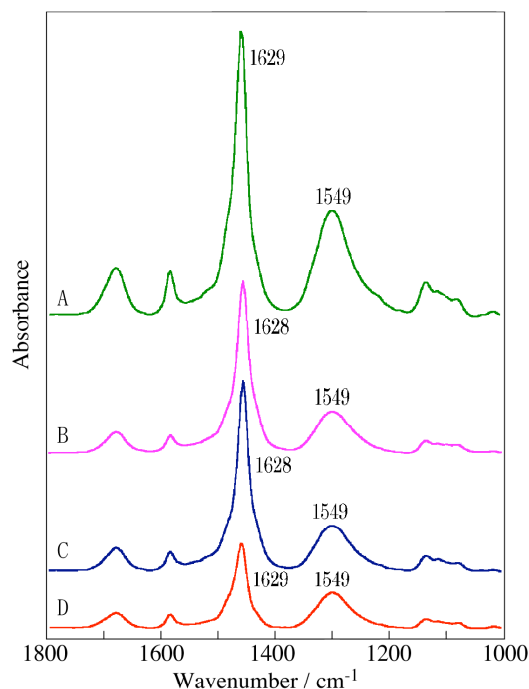


図4 油圧プレスして作製した **MEE-Leu₆Glu(OC₁₂)₂** のATR スペクトル。A: 480 kgf/cm², B: 400 kgf/cm², C: 300 kgf/cm², D: 200 kgf/cm²。

スペクトルはATR法で測定しているのので、吸光度はフィルムに潜り込んだ赤外光の波長に対応している(光路長は同じということ)。しかし、3倍以上の吸光度差を加圧による密度上昇だけで説明するのは難しい。油圧プレスによる体積減少は、目視する限りほとんどないからである。

一方、Amide I の半値幅に増減がないことは、加圧が水素結合の連鎖数の増減と無関係であることを示す。したがって、加圧するほど吸光度が上昇するのは、すでに形成されている水素結合連鎖体（β-シート）が加圧によって整って配向する結果であると考えられる。

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 2 件)

- ① 赤外 MAIR 分光法による階層構造化超分子フィルムの構造解析
長谷川健, 山田哲弘
高分子論文集, **65** (1), 37-45 (2008).
- ② Infrared Spectroscopic Study of Molecular Fastening by Mechanical Compression in an Elastic Film
Hiroyuki Kakuda, Norihiro Yamada, Maki Akita, Sayaka Yoshida, Yukie Kiuchi, and Takeshi Hasegawa
Chem. Lett., **2008**, (No.1), 56-57.

[学会発表] (計 6 件)

- ① 油圧プレスを利用した超分子の分子配列制御
山田哲弘・吉田清香 (千葉大教育)
第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学), 2008 年 9 月 24 日
予稿集 56 巻 2 号, pp. 2757-2758 (1F16)
- ② 分子ジッパーに基づくロイシン誘導体フィルムの特性和その応用
吉田清香¹・安藤菜央¹・山田哲弘¹・関宏子²・角田洋幸^{2,4} (¹千葉大教育, ²千葉大分析セ, ³東工大院理工)
第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学), 2008 年 9 月 24 日
予稿集 57 巻 2 号, p. 3216 (2Pf040)
- ③ 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力学物性
山田哲弘¹・山谷裕香¹・木内幸江¹・秋田真希¹・長谷川健^{2,3}・角田洋幸^{2,4} (¹千葉大教育, ²東工大院理工, ³JST さきがけ, ⁴学振特別研究員)
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学), 2007 年 9 月 20 日
予稿集 56 巻 2 号, pp. 3161-3162 (2F04)
- ④ オリゴロイシン誘導体が形成する超分子フィルムの引っ張り強度
安藤菜央・木内幸江・山田哲弘 (千葉大教育)
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学), 2007 年 9 月 20 日
予稿集 56 巻 2 号, p. 2621 (2Pe003)
- ⑤ オリゴロイシン型両親媒性分子がつ

くる LB 膜の分子配向

吉田清香¹・秋田真希¹・山田哲弘¹・長谷川健^{2,3}・角田洋幸^{2,4} (¹千葉大教育, ²東工大院理工, ³JST さきがけ, ⁴学振特別研究員)

第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学), 2007 年 9 月 20 日

予稿集 56 巻 2 号, p. 2620 (2Pf002)

- ⑥ 偏光顕微鏡を用いたロイシンファスナーの評価

秋田真希¹・山田哲弘¹・長谷川健^{2,3}・角田洋幸^{2,4} (¹千葉大教育, ²東工大院理工, ³JST さきがけ, ⁴学振特別研究員)
第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学), 2007 年 9 月 20 日

予稿集 56 巻 2 号, p. 2619 (2Pe001)

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

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

吉田 清香 (YOSHIDA SAYAKA)

千葉大学・教育学研究科・修士 2 年