

交互積層法を用いて得られる弱い高分子間相互作用によって形成された 結晶性超薄膜の構造解析

A study of formation mechanism of the ultrathin crystalline created by weak polymer-polymer interaction

網代広治^a, 本郷千鶴^a, 明石 満^a, 佐々木園^b, 増永啓康^b, 小川紘樹^b, 堀江一之^b
Hiroharu Ajiro^a, Chizuru Hongo^a, Mitsuru Akashi^a, Sono Sasaki^b, Hiroyasu Masunaga^b, Hiroki Ogawa^b
Kazuyuki Horie^b

^a大阪大学大学院工学研究科, ^b高輝度光科学研究センター
^aOsaka University, ^bJASRI

アイソタクチックポリメタクリル酸メチルとシンジオタクチックポリメタクリル酸は、交互浸漬法により基板上に錯体（ステレオコンプレックス）を形成可能であるが、片方の高分子を抽出除去することにより多孔性薄膜が得られる。本研究では、交互積層法により構築した各薄膜の構造を、BL40B2による高輝度 X 線により微小角入射法を用いて構造解析を行なった。その結果、詳細な配向性やらせん構造については知見が得られなかったものの、交互積層法により得られる多孔性アイソタクチックポリメタクリル酸薄膜では、通常の溶液中から得られるものと異なるパターンを示し、調製条件の違いが高分子構造に影響を及ぼしていることが分かった。

Stereocomplex thin films composed of isotactic-poly(methyl methacrylate) (it-PMMA) and syndiotactic-poly(methacrylic acid) (st-PMAA) prepared from layer-by-layer assembly are very attractive because porous it-PMMA thin films are possibly fabricated by selective st-PMAA extraction from the assembly. In this study, we compared the X-ray diffraction patterns of various thin films with different preparation, using WAX and SAX in BL40B2 at the same time.

キーワード：立体規則性高分子、ポリメタクリル酸メチル、ステレオコンプレックス

背景と研究目的： 高分子の構造と物性の相関を明らかにすることは、機能性高分子材料を開発する上で必要不可欠である。われわれはこれまでに、交互浸漬法により簡便なステレオコンプレックス薄膜を基板上に構築する手法を報告しており、その薄膜の構造解析を進めている^{1,2)}。しかし、高分子薄膜の解析は実験室レベルの解析から得られる情報は限られており、SPring-8の高輝度X線による分析が望まれている。本研究では、抗血栓性を有するナノ薄膜の簡便な構築法を確立するために、(1)交互積層法により得られたステレオコンプレックスの広角・小角領域の同時測定による結晶性と配向性、膜構造の解析、(2)微小角入射法を用いた高分子薄膜の解析法の確立、(3)ステレオコンプレックスのらせん構造を決定の3点を目的とする。

実験： アイソタクチックポリメタクリル酸メチル(it-PMMA)のアセトニトリル/水(7/2)溶液とシンジオタクチックポリメタクリル酸(st-PMAA)のアセトニトリル/水(7/2)溶液を混合することにより溶液中からステレオコンプレックスを調製し(バルク調

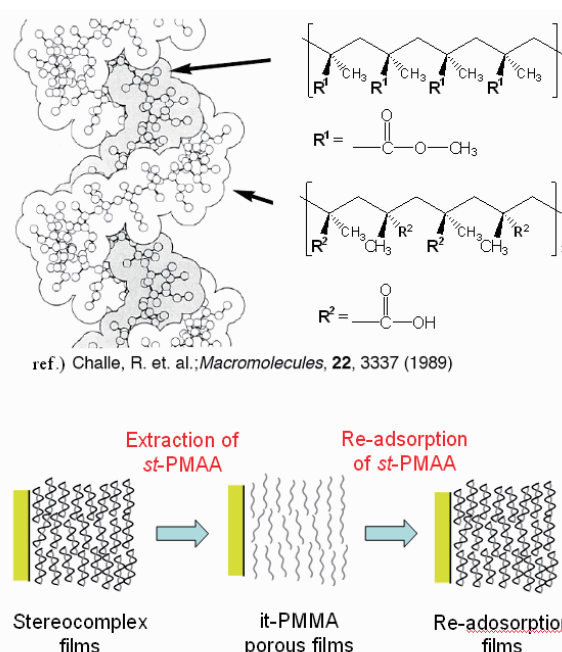


Fig. 1. Stereocomplex of it-PMMA and st-PMAA and porous it-PMMA films by extraction of st-PMAA.

製)、交互積層法によるステレオコンプレックスのサンプルと比較するために用いた。さらにこれをアルカリ水溶液で処理することにより st-PMMA を除去した it-PMMA を回収し、基板上に構築される多孔性 it-PMMA 薄膜と比較するために用いた。

5ミリ×5ミリの平滑なシリコンウェーハ基板に it-PMMA 溶液と st-ポリメタクリル酸 (PMAA) 溶液へ基板を交互に浸漬し超薄膜を積層させた、交互積層薄膜を8サイクルおよび50サイクルの積層条件で調製した。また、各交互積層膜をアルカリ水溶液で処理し st-PMMA を除去し、多孔性 it-PMMA 薄膜を調製した。

測定試料をセットし、真空環境下で入射角 0.1度、0.2度、0.3度の微小角入射を行ない、広角散乱、小角散乱を同時に二次元イメージング (CCDカメラ) で観測した。

結果、および、考察： 透過測定によるバルク調製ステレオコンプレックスとアルカリ処理後のサンプルを比較したところ、バルク調製のステレオコンプレックスでは 6~9 Å および 20 Å 付近に相当する領域にピークが認められたのに対して、アルカリ処理後にはこれらのピークの消失と 11~13 Å 付近にピークの出現が認められた (Fig. 2b and 2c)。これは、交互浸漬法で調製したサンプルの結果と異なることから、溶液からのバルク調製法と交互積層法という調製法の違いにより、得られる薄膜の高分子構造が異なることが示された。

さらに透過測定について、バルク調製と交互積層法による薄膜調製により得られたステレオコンプレックスのサンプルを比較したところ、バルク調製ステレオコンプレックスでは 6~9 Å にピークが認められたのに対して、交互積層法による薄膜調製では 4~5 Å にシフトしていた。このことにより、ステレオコンプレックス調製についてもバルク調製と交互積層法による薄膜調製では高分子構造が異なることが示唆された (Fig. 2b and 2d)。

小角領域と領域の測定結果から、らせん分子が配列してドメインを形成しているかどうかを検証したところ、反射型および測定型ともにピークは観測されなかった。ナノメートルサイズの配列したドメイン構造を観測することはできなかったことから、交互積層法により調製された薄膜は分子が無秩序に並んでおり、結晶のように密にパッキングしているわけではないことが示唆された。これらのことは、アルカリ処理による st-PMMA が容易に行なえ、さらに st-PMMA の再取り込みやテンプレート重合が円滑に行なわれるという事実と合わせて考えると合理的な結論と考えられる。

また、反射型測定の大角領域の測定結果では、ステレオコンプレックス特有のらせん構造が現れる 20 Å のピークパターンがブロー

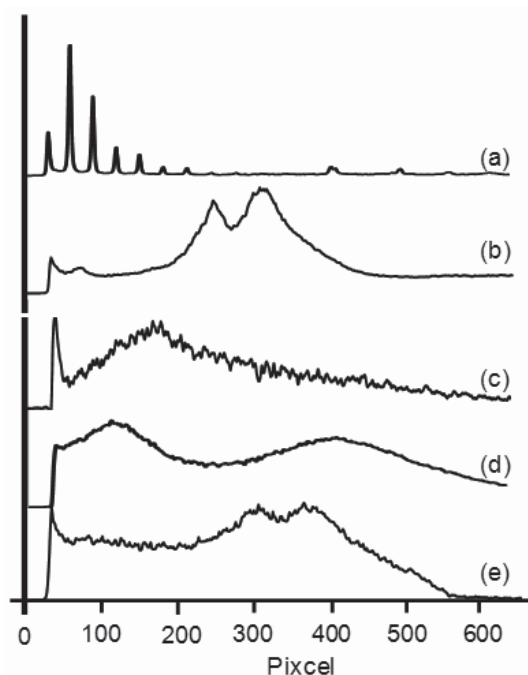


Fig. 2. XRD patterns of (a) BeAg standard, (b) bulk stereocomplex, (c) bulk stereocomplex after washing with alkali solution, (d) stereocomplex film with 50 cycles (transmission), and (e) stereocomplex film with 50 cycles (reflection).

になり不鮮明になった (Fig. 2e)。この理由として、高分子の散乱 X 線を大量に観測するためにノイズが大きく現れた可能性が考えられる。従って、スリットを使用した観測システムにより改善が必要であることがわかった。

以上を総括すると、当初の目的であった「(3)ステレオコンプレックスの明確ならせん構造を決定」は現在のところ不明であるが、「(2)微小角入射法を用いた高分子薄膜の解析法の確立」については散乱光の影響の少ない測定法が望ましいことが明らかとなった。これに対して、「(1)交互積層法により得られたステレオコンプレックスの大角・小角領域の同時測定による結晶性と配向性、膜構造の解析」については、溶液中から得られたサンプルのパターンと変化が認められ、交互積層薄膜の新たな知見を得ることができた。

謝辞： なお本実験にあたり、大阪大学大学院工学研究科の学生諸氏 (亀井大輔、前川真澄、竹本友紀恵) にお世話になりました。

参考文献

- 1) D. Kamei, H. Ajiro, C. Hongo, M. Akashi, *Chem. Lett*, **37**, 332-333 (2008).
- 2) D. Kamei, H. Ajiro, C. Hongo, M. Akashi, *Langmuir*, **25**, 280-285 (2009).