



夢はバラ色

機能性超薄膜にかける期待

池田 功*

「膜とは、二つの均一な流体相を隔てて、エネルギーや物質の交換の場となる第三の相であり、その性質が2相間のエネルギーや物質の交換挙動を規定する」と定義されているが、機能的には、1)二つの相を隔離する膜、即ち上の定義で物質などの交換速度がゼロの場合、2)物質やエネルギーの選択的な移送をする膜、等の他3)表面に新しい機能を提供する膜、や4)反応の場を提供する膜、が重要な意味をもつようになってきた。形態的にも、いわゆるシート状のものだけでなく、液膜（膜というには嵩高すぎるが、液体である血液は酸素を選択的に移送している）や本稿の主題である分子レベルの吸着膜あるいは凝集膜のような超薄膜等がある。

膜の工業的重要性

化学的分野に限っても膜はきわめて重要な材料であり、アセンブリーである。酸素、湿気、あるいは紫外線等を遮蔽する膜の例は枚挙にいとまがなく、また実用されて久しい。近年の話題としては、食塩を電解して苛性ソーダを製造する際のイオン交換膜法がある。かつて採用されていた水銀法は効率的ではあったものの、公害問題から今はや顧みられなくなった。海水からの淡水の製造、さらには電子部品等の洗浄に不可欠な超純水の製造もイオン交換膜の使用によっている。液体だけでなく、天然ガスからヘリウムを濃縮する例のように気体も対象となっている。これらは何れも、電荷の種類あるいは分子の大きさ等の認識に基づく特定成分の排除・篩分けによるものであるが、上記血液の例に見られるように、特定成分に対する親和性を利用

する積極的な分離もある。例えば、銀イオンを含む水溶液は、液体膜として、混合炭化水素ガスから不飽和化合物であるエチレンやプロピレンを、分離係数が200近い高い効率で濃縮することも可能である。また水溶液中のある成分に親和性をもつ膜は、電極としたとき、その成分に対するセンサとなる。多くの金属イオン選択電極が実用されている。分子レベルの吸着膜も液体あるいは固体の表面改質剤として有用なものが多数ある。表面エネルギーを著しく低下させることのできる炭化フッ素化合物は、固体である繊維表面に吸着させると撥水・撥油性即ち防汚性の固体表面となる。また水溶液にすると、その水溶液表面に吸着膜が生成して表面エネルギーが低下し、例えばケロシンの表面にも薄く広がる水となって、航空機火災等、油火災用消火剤として威力を発揮する。

分子レベルの吸着膜および凝集膜

親水基と疎水基を併せもっている両親媒性化合物は、そのバランスがとれていると液体あるいは固体表面に一分子の厚みで密にまた配向性よく並ぶ（吸着する）。この僅か数nmの吸着膜のために、その表面の性質は元の材料のそれから全く別の吸着膜表面のそれになる。しゃぼん玉はこの様な膜を両方の面にもつ水溶液フィルムであり、その表面はもはや疎水性になっている。細胞膜の構成成分であるリン脂質も両親媒性化合物であるが、この化合物が水溶液フィルムの両面に吸着したものは、中間層の水が排液した後も長期間安定性を保っている。これは二枚の吸着膜が貼合わされた膜で、厚みは可視光線の波長より短い5～8nmであって、光の反射あるいは干渉はなく、黒く見える（黒膜、black lipid membrane, BLMとよばれる）。

*池田 功(Isao IKEDA), 大阪大学工学部, 応用化学, 教授, 工学博士, 有機工業化学

リン脂質を水に分散させ、超音波など機械的な力を加えても同様の膜が生じる。両親媒性化合物が配向集合してできる凝集膜であり、分子2本分の厚みであることから脂質2分子膜(bimolecular lipid membrane, BLM)とよばれる。これらの脂質は水面上親水基を水に浸した方向に一分子の厚みで展開させることが容易であるだけでなく、さらにこれをガラス板上に摺り取り何層にも積層・累積することができる。これは開発者二人の名前からLB膜とよばれる。これらの膜の最も大きな特長は、細胞膜について想像されているのと同様、疎水性部分と親水性部分がそれぞれきわめて高い配向性をもって並んでいること、膜の形成が構成成分である両親媒性分子の自己会合力によっていること、および、膜の二つの面が疎水性と親水性という全く相反する性質をもっていること、である。BLM(両方共)の場合には、同じ性質の面同士が向き合った状態にあり、LB膜では面同士の方向を任意にして重ね合わせることも種類の異なった膜を組み合わせることも可能である。なお、この様な自己組織力をもつ両親媒性化合物は天然物以外にも多数合成されている。

超薄膜の機能化と利用

1) 二つの相を隔離するための膜

溶液中で調製した二分子膜は、直径数十～1,000nmの小胞体を形成し、その内包物を外の相から隔離することができる。また、この小胞体は分子レベルから見て巨大な集合体であるため、他の小さな溶質から容易に分離することができる。従って、薬剤を内包させた小胞体が、患部に運ばれた時何等かの情報によって破壊される仕組みにすることが可能であれば、薬剤の効率向上あるいは副作用の抑制に効果的である。これはdrug delivery system(DDS)として期待されている。DDSは薬学的な面のみならず、例えば潤滑油に用いて防錆効果を上げることなども考えられている。

2) 物質あるいはエネルギーの選択的移送のための膜

光合成に関連するチラコイド膜は太陽光エネルギーを物質の合成に利用する極めて精緻なシ

ステムであるが、その本質は電荷分離膜としての機能とそれに続く酸化反応生成物と還元反応生成物の効果的な分離にあると言われている。これを範とすることが出来れば、例えば最も単純な例として、光によって水を酸素と水素に分解でき、光よりずっと利用しやすい形のエネルギーに変換することが可能となる。あるいは直接電気エネルギーに変換出来る。

3) 界面としての膜

既に最も数多く実用されている超薄膜は単分子吸着による表面改質であろう。今後さらに発展が期待されるものとしてはイオン認識LB膜がある。これは表面・界面現象を電気信号として出力する化学センサとなる。さらに高度のものとしては細胞表面での細菌の識別機能の解明と利用の試みがあげられる。これはDDSの実用化やさらには高性能化、あるいは化学品材料を医用材料として用いるときの生体適合性の付与に有用な情報を与えるであろう。

4) 反応の場としての膜

LB膜は二次元的に極めて高い秩序をもっているだけでなく、その単位となる膜の内部と膜間では著しく性質の異なった雰囲気となっている。累積物としても単一の種類の膜の積層だけでなく、異なった機能をもつ膜を組み合わせる事が可能である。これらの性質を利用して、Ba-フェライトや γ -酸化鉄等を組み込んだ磁性超薄膜、TCNQや機能性色素を規則正しく配列させた導電性薄膜、アゾベンゼン基を含み色素間エネルギー移動を可能にした光による制御可能な膜、脂質層間に配向を固定して金属錯体を導入した酵素類似機能をもつ膜、あるいは光学活性な分子からなるキラルな二次元結晶とも云うべき不斉な場を提供する膜等が既に作成されている。これは、分子レベルの光-光情報交換システム、光電変換素子、スイッチング素子等、分子デバイス構築のための構造制御の試みであるが、膜というマトリックスはエネルギー変換のための素過程を秩序よく行わせ、また分子デバイスを組み立てるのには恰好の場である。

脂質の水分散液をガラス基板上に広げて乾燥すると二分子膜単位が規則的に積層したキャス

トフィルムが得られる。重合性の低分子を導入するとゲストとして層間に入り、キャストフィルム面に対し特定の分子配向を示す。これに紫外線照射すると各層間ごとに独立に二次元架橋したポリマーが生じる。脂質膜を溶剤で除くと、強度あるいは物質透過能等で、三次元ポリマーとは異なった物性の超薄膜積層フィルムが得られる。低分子としてメチルトリメトキシシランを用いると単位層厚みが2 nm程度のポリシロキサンフィルムの積層物が得られ、分子セラミックスへの展開が期待される。さらに、無機結晶体の生長を制御する場としての可能性も示唆されている。

単分子あるいは二分子膜の基礎的な性質は、物理化学的な取扱いも含めてすでにかなり明らかにされてきた。また、膜構築分子の設計と合

成が多くのグループによって行われている。例えば、機能化だけでなく分子膜として実際に使用するには、その機械的な強度が不十分であろうとの予測から、平面方向には重合などによる高分子化、縦方向には基板との間あるいは層間の化学吸着等実際的な面からも検討されている。生体膜など自然を模倣するものだけでなく、自然にも見あたらない材料あるいはシステムの開発に発展しつつある。現段階では殆どのものがまだ原理の実証を試みている段階、あるいは超薄膜なるが故に期待される可能性を追求している段階にあると云える。が、しかし、何れをとってももし実用化されることがあれば、その効用は計り知れないものがあり、その期待は誠に大きい。

