

# 高分子犠牲膜を要しない自立 LbL 膜の新奇作製法

(東理大工・界面科研) ○山下達也・遠藤洋史・河合武司

【諸言】Layer-by-Layer(LbL)法は操作が容易で、ナノスケールで有機材料と無機材料や生物材料とのコンポジット化が可能であることから注目を集めている。一般的な LbL 法による自立高分子ナノシートの作製には厚み数ミクロン以上の高分子犠牲膜が用いられてきたが、その除去には熟練を要するなどの問題点がある。本研究では、高分子犠牲膜を用いない新奇ナノシート作製法の開発を目指し、Langmuir 膜を自立 LbL ナノシートの基板とする方法について検討した。

【実験】LbL ナノシートの作製は、カチオン性界面活性剤である dioctadecyldimethylammonium chloride(DODAC)の Langmuir 膜を下層水中のアニオン性ポリマー(PSS)とカチオン性ポリマー(PDDA or PEI)に交互に接触させることにより行った(Fig.1)。自立膜の評価は、水面上の LbL ナノシートを TEM 用の銅メッシュに写し取って行った。

【結果と考察】Fig.2 には、QCM から算出したポリマー吸着量の積層数変化を示した。(PSS/PDDA)<sub>n</sub>膜と(PSS/PEI)<sub>n</sub>膜ともにポリマーの吸着量は積層数(bilayer)が1~2層の時には比較的少なかった。これは基板の Langmuir 膜の影響と思われる。しかし、3層目以降のそれは、(PSS/PDDA)<sub>n</sub>膜では直線的に増大し、(PSS/PEI)<sub>n</sub>膜では指数関数的に増大した。両者の増加の相違は膜中でのポリマー鎖の拡散の有無によると考えられる。そのため、ポリマー鎖の拡散が大きい(PSS/PEI)<sub>n</sub>系の吸着量が(PSS/PDDA)<sub>n</sub>系と比べて10層膜で約16倍も大きくなったものと思われる。

さらに LbL 膜を各種の銅メッシュに転写して光学顕微鏡で自立膜形成について調べたところ、直線的増大を示した(PSS/PDDA)<sub>5</sub>膜では約 100 μm<sup>2</sup>の自立膜が作製できることや、(PSS/PDDA)<sub>10</sub>膜では 4×10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup>程度の安定な自立膜が得られることが明らかとなった。また10層の自立膜を AFM で観察したところ、island 構造であり、厚みが約 41nm であることがわかった。この膜厚は QCM から推算した値とほぼ一致していた。一方、成長が指数関数的増大を示した(PSS/PEI)<sub>n</sub>膜では、わずか3層膜で(PSS/PDDA)<sub>10</sub>膜と同面積の自立膜を形成し、さらに10層膜では 25×10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup>の自立膜の作製に成功した(Fig.3)。

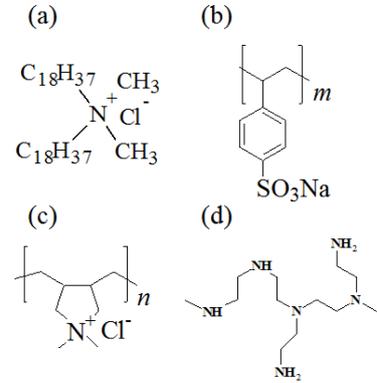


Fig.1 Molecular structures of (a)DODAC , (b)PSS , (c)PDDA , (d)PEI.

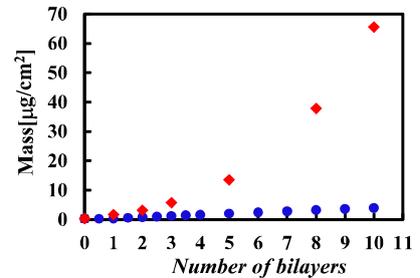


Fig.2 Layer number dependence of mass change of a PSS/PDDA(●) and PSS/PEI(◆).

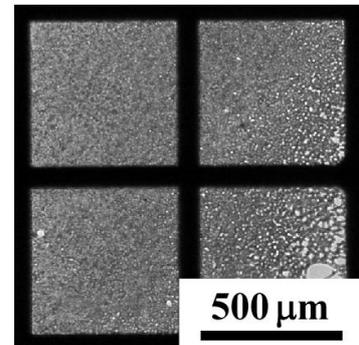


Fig.3 Optical microscope image of (PSS/PEI)<sub>10</sub>.

Novel fabrication method of free-standing Layer-by-Layer films without sacrificial polymer film  
T. YAMASHITA, H.ENDO, T.KAWAI (Tokyo University of Science, [kawai@ci.kagu.tus.ac.jp](mailto:kawai@ci.kagu.tus.ac.jp))

We tried to prepare free-standing Layer-by-Layer films consisting of cationic PDDA or PEI , and anionic PSS, (PSS/PDDA)<sub>n</sub> and (PSS/PEI)<sub>n</sub>, on Langmuir monolayer of dioctadecyl dimethyl ammonium chloride (DODAC) instead of polymer sacrificial film. We successfully obtained the free-standing film of an area of ~4×10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup> for (PSS/PDDA)<sub>10</sub> and ~25×10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup> for (PSS/PEI)<sub>10</sub>. In addition, the increments of weight per bilayer for (PSS/PDDA) and (PSS/PEI) were monotonous and exponential respectively.