

膜形成における炭化ふっ素鎖の効果

名古屋大学大学院理学研究科 今柴 東洋子

フロンとして総称されるエタンのふっ化物は環境保全と関係して問題視されているが、これはむしろ例外であって、一般的にはふっ素化合物はその特異的な性質（耐熱性、耐菌性、耐薬品性）のゆえに高度機能性材料として期待されている。特に、炭化ふっ素は無毒性が確認されていることからドラッグデリバリーシステムなどの経口薬品への利用が可能である。しかしながら、炭化ふっ素系両親媒性分子の低い界面張力低下能に由来する非湿潤性および価格高がその工業的、医用的利用の際の短所として取り上げられている。この点を解決するために、炭化水素系化合物と組み合わせたハイブリッド材料の開発と物性研究が望まれている。

溶液内で炭化ふっ素化合物と炭化水素化合物を混合した場合の相溶性に関してこれまでに多くの研究が報告された。相溶性の問題は界面膜に対しても同様であることが期待できる。単分子膜や吸着膜での異種分子混和性問題を追及する基礎研究は、ベシクル二分子膜への異分子の取り込み能を含むふっ素化合物ハイブリッド膜の有効性の評価、さらにはデリバリーシステムにおけるドラッグの捕獲と排出の機能の探究と深く関連する。

本研究では、気水界面に構築した炭化水素系両親媒性分子の Langmuir 膜 (L、単分子膜) に対するふっ素置換した両親媒性分子の共存の効果を調べた。さらに、ハイブリッド Langmuir-Blodgett 膜 (LB、累積膜) を観察し、膜内での分子の充填状態を比較した。

実験に用いた両親媒性分子は、eicosanoic acid (C₁₉H₃₉COOH)、perfluorooctadecanoic acid (C₁₇F₃₅COOH)、perfluorotetradecanoic acid (C₁₃F₂₇COOH)、[2-(perfluorodecyl)ethyl]dimorpholino-phosphoramidate (F₁₀C₂DMP) である。クロロホルムを展開溶媒とし、水面上に L 膜を作成した。L 膜の表面圧 (π) - 表面積 (A) 曲線を描くとともに、マイカ基板上に LB 膜を移し取った。LB 膜は異なる表面圧で調製された。原子間力顕微鏡 (AFM) 観察は D I 社製 Nanoscope III を用いて行った。得られた AFM 像を図 1 に示す。

C₁₉H₃₉COOH に分子長がほぼ等しい C₁₇F₃₅COOH を等モル量まで混合したとき、 π -A 曲線はそれぞれ単分子の曲線の間であった。表面圧 25 mN/m での LB 膜の AFM 観察によると、C₁₉H₃₉COOH 膜は分子の二次元結晶状配列であるのに対して、C₁₇F₃₅COOH 膜では海島の 2 状態像が観察された。一方、ハイブリッド LB 膜には C₁₉H₃₉COOH ドメイン島と C₁₇F₃₅COOH ドメイン島が混在した。

C₁₉H₃₉COOH に分子長が短い C₁₃F₂₇COOH を混合すると、単分子の π -A 曲線よりも膨張し、かつ、2 状態転移を示した。等モル混合での LB 膜 (表面圧 10 mN/m) の AFM 像は、C₁₉H₃₉COOH を主成分とする円形のドメインからなる二次元的相分離状態を示した。C₁₃F₂₇COOH リッチ領域の表面は、単分子の場合と同様に、粗く、単分子膜のみならず、二分子膜構造の形成が示唆された。この様な構造は、C₁₃F₂₇COOH のみからなる L 膜での分子占有面積が長鎖炭化ふっ素両親媒性分子が占める分子面積よりも小さいことから証明できる。

比較のために、鎖長の異なる同族体である C₁₇F₃₅COOH と C₁₃F₂₇COOH との混合を試みた。C₁₇F₃₅

COOHドメインを囲む形でC13F27COOHの連続領域が形成された。表面圧が増すと共にC13F27COOH分子は単分子膜上に堆積した。

いずれも非イオン性であるが親水基の種類が異なるC13F27COOHとF10C2DMPとのハイブリッドでは状況が異なった。C13F27COOHとF10C2DMPを等モル混合したときの π -A曲線は、C17F35COOHとC13F27COOHとのハイブリッドの場合と同様に、それぞれ単独の分子からなる曲線の中間の値を示した。AFMによって観察した表面圧20 mN/mでのF10C2DMPのみのLB膜はC13F27COOHのみの場合よりも平坦であり、等モル混合においては最も平坦であった。混合することによって単独の場合よりも最適な充填配列をとると考えられる。

C19H39COOHに異なる非イオン性親水基を持つoctadecyldimethylamine Oxide (C18DAO)を等モル量まで混合したときには、C18DAOのみの場合の乱雑配列に似て、全体に粗い表面構造が観察された。一方、一般的な炭化水素系両親媒性分子とアゾ色素のような特殊な官能基を持つ炭化水素系両親媒性分子(p-t-octylphenol yellow amine poly[ethylene oxide])の場合には相溶しなかった。

以上の結果を比較することによって、次のことが明らかとなった。炭化ふっ素系両親媒性分子は炭化水素系両親媒性分子と混和しない。しかしながら、炭化ふっ素系両親媒性分子同士であっても、分子長が大きく異なる場合には混和性が低い。炭化ふっ素系両親媒性分子の疎水性、疎油性がこの現象に関わっている。炭化ふっ素系両親媒性分子からなるハイブリッドのこの挙動は、非常に異なる親水基を持つ炭化水素系両親媒性分子同士で見られた非相溶性と対比できる。

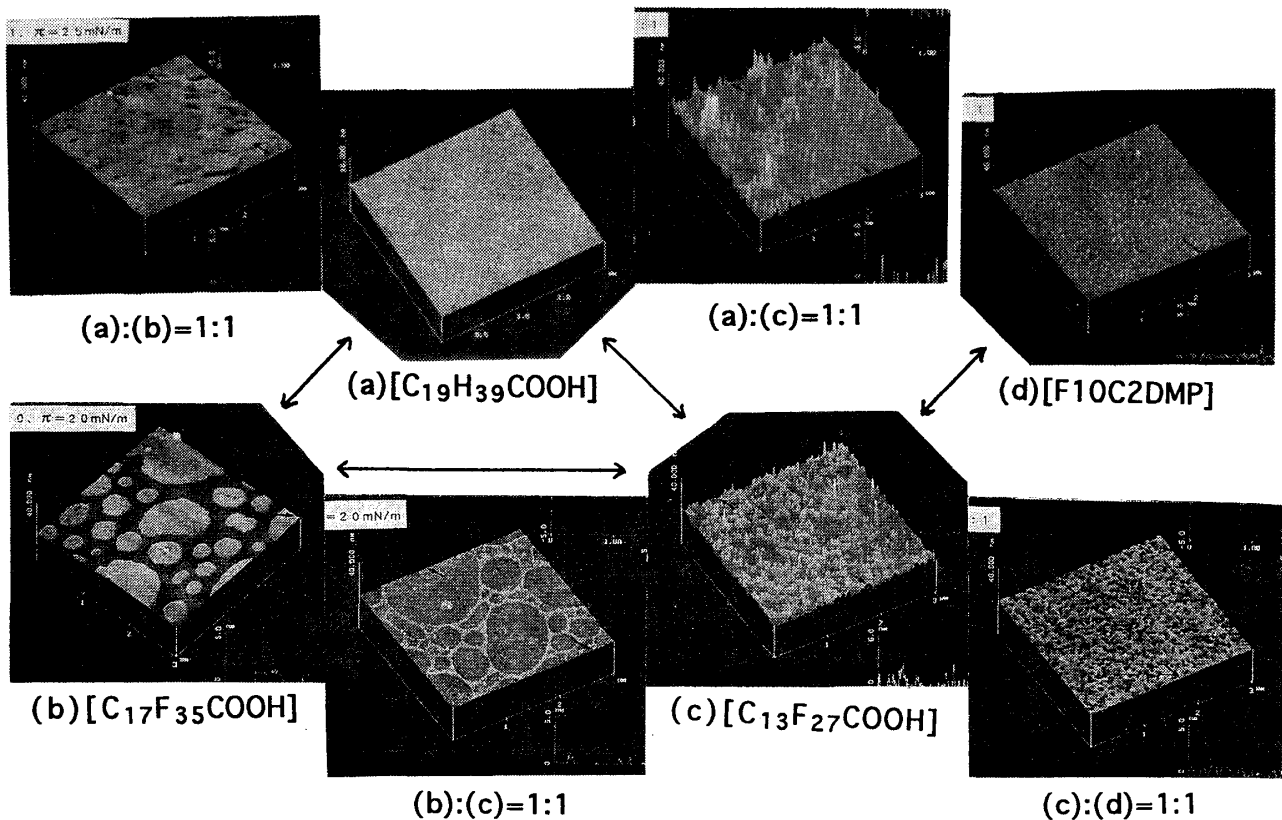


図1. AFM photographs for monolayer LB films of C₁₉H₃₉COOH, C₁₇F₃₅COOH, C₁₃F₂₇COOH, F₁₀C₂DMP, and their equimolar hybrids.