

氏 名	かご けい た ろう 籠 恵 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1839 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 高 分 子 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Structural Analysis of the Polymer Layer Adsorbed at Air-Water Interface by <i>in-situ</i> X-ray Reflectometry (X 線反射率測定法による気液界面の高分子吸着層の構造解析) (主査)
論 文 調 査 委 員	教 授 山 岡 仁 史 教 授 宮 本 武 明 教 授 田 中 文 彦

論 文 内 容 の 要 旨

X線反射率 (XR) 測定法は表面・界面の構造を解析するために有効な手段である。XR測定法によって、オングストロームオーダーで膜厚、表面・界面粗さ、及び電子密度を精測することができる。XR測定法には、水面上に形成した分子層の構造を*in-situ*で調べることができるという特徴もある。

本論文は、XR測定によって、固体基盤上の高分子薄膜や、水面上の単分子膜、及び単分子膜と水溶性高分子との複合体の分子集合状態を検討した結果をまとめたもので、XR測定法の原理と従来の研究を概説した第1章と、第2章から成る第1部、及び第3・4・5・6・7章から成る第2部で構成されている。

第1部では、シンクロトロン放射光 (SR) を用いてXR測定を行い、高分子薄膜の構造を評価した結果について述べている。

第2章では、ガラス基盤上に調製した高分子薄膜についてSRを用いてXR測定を行い、その構造を評価した結果をまとめている。SRから発生した強力な単色のX線を用いるXR測定は、高分子薄膜の構造解析に有効な手段であることが示された。

第2部では、水面上に形成した単分子膜、及び単分子膜と水溶性高分子との複合体などについて、*in-situ* でXR測定を行い、その構造を評価した結果について述べている。測定は、新規に開発した、気液界面X線反射率測定装置を用いて行っている。この装置には回転対陰極型のX線発生装置が整備され、試料台にはLangmuir-Blodgett (LB) トラフが設置されており、気液界面の高分子薄膜の構造を*in-situ* で測定できるように工夫されている。

第3章では、水面上のリン脂質単分子層について*in-situ* でXR測定を行い、その構造を評価した結果をまとめている。オングストロームオーダーの極くわずかな膜厚の変化を検出することに成功している。

第4章では、ポリ (α -メチルスチレン) とポリ (デシル4-ビニルピリジン) から成る両親媒性高分子の水面上単分子層について*in-situ* でXR測定を行い、その構造を評価した結果をまとめている。表面圧の上昇に伴う膜厚の微小な増加量の検出に成功している。また、マイカ基盤上に積層した試料について原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行い、この試料は固体基盤上では幾つかの分子が集まって凝集体を形成していることを明らかにしている。

第5章では、第4章の測定で用いられたものと同じ両親媒性高分子の単分子層について、水面上、及びガラス基盤上に積層した試料についてXR測定を、また、ガラス基盤上、及びマイカ基盤上に積層した試料についてAFM観察を行い、その構造を評価、比較した結果をまとめている。水面上に調製した単分子膜を固体基盤上に積層すると膜厚が厚くなることを明らかにしている。試料を水面上から固体基盤上に移し取り、乾燥させる過程で、構造の変化が起きていることが示唆された。このことから、*in-situ* で測定を行うことによってのみ、水面上での両親媒性高分子の単分子層の構造を正確に評価することができることを実証している。

第6章では、水面上の、光応答性のアゾベンゼン基を含む側鎖を有するポリビニルアルコールについて*in-situ* でXR測定

を行い、その構造を評価した結果をまとめている。アゾベンゼン基は可視光、及び紫外光の照射によって、トランス体、及びシス体に異性化し、それに伴い、膜は収縮、及び膨張する。側鎖部分の厚さは、可視光を照射した場合の方が、紫外光を照射した場合の方よりも厚くなることを明らかにしている。これは、アゾベンゼン基がトランス体に異性化することによって、側鎖が水面に垂直に立ちあがり、その結果、膜厚が厚くなったものであると考えられる。光異性化による分子の構造の変化を*in-situ*で追跡し、膜の挙動との相関を明らかにすることに成功している。

第7章では、水面上に形成したカチオン性脂質単分子膜とDNAとの複合体について*in-situ*でXR測定を行い、その構造を評価した結果をまとめている。DNAは負に帯電しているので、DNA水溶液上にカチオン性脂質を展開すると、DNA分子は脂質単分子膜と静電的に結合して、水面上に複合体を形成する。これまでに、この複合体を固体基盤上に積層すると、DNA部分の膜厚が異常に薄くなることが観察されていた。しかし、今回、*in-situ*を行うことによって、DNA部分の厚さはDNA分子の直径に近い値であることを明らかにしている。このことは、複合体の基盤上への積層や乾燥の過程で、構造の変化が起きたことを示唆している。よって水面上での複合体の構造や超分子構造の調査には、*in-situ*のXR測定がきわめて有効かつ必要不可欠な手段であることを実証している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、様々な反応が起こる場としての表面・界面の構造を解明するために、固体基盤上に調製した高分子薄膜や、水面上に形成した単分子膜、及び単分子膜と水溶性高分子との複合体などの系についてX線反射率（XR）測定を行い、それらの分子集合状態を明らかにしたものである。得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) シンクロトロン放射光、及び回転対陰極型のX線発生装置を用いたXR測定法が、固体基盤上の高分子薄膜や、水面上の単分子膜、及び単分子膜と水溶性高分子との複合体などの系の構造解析に有力な手段であることが示された。
- 2) 水面上の脂質単分子膜について、表面圧の変化に伴う微細構造の変化や、数オングストロームの分子鎖の長さの違いによる膜厚の変化も、XR測定によって検出可能であることを明らかにした。
- 3) 両親媒性高分子集合体の構造は、水面上と固体基盤上に積層した場合とでは、必ずしも同一ではないことを実証し、その相違の定量化に成功した。水面上での膜構造の解析には、*in-situ*測定が重要であることが示された。
- 4) 光などの外部からの刺激によって膨張、収縮する高分子薄膜の水面上での構造の変化を、XR測定によって*in-situ*で検出することに成功し、薄膜のマクロな挙動と、分子レベルでのミクロな構造の変化との相関を明らかにした。
- 5) XR測定を、単分子膜と水溶性高分子が形成する複合体に応用して、水面上での構造を解析するためには*in-situ*測定が必要であることが示され、水溶性高分子が膜に吸着している形態を決定することに成功した。

以上、要するに、本論文は、X線反射率測定法が、気液界面に吸着した高分子層の構造を解析するための有効な手段であることを実証しただけでなく、従来の測定法で困難であった、界面に存在するままの状態での*in-situ*測定に成功し、新しい知見を数多く提供したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年2月16日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。