論文特集「薄膜の形成と構造」

(日本化学会誌, 1987, (11), p.2064~2069)

© 1987 The Chemical Society of Japan

単分子膜研究に用いられる墨流し技法

(1987年4月30日受理)

石井淑夫*・室 淳子・山越康夫**・清水正春**

墨流しを, Langmuir-Blodgett 法の周辺技術として見直した, 多量の墨汁を水面上に滴下することによって得られた高表面圧墨膜の上にアラキンのベンゼン溶液を滴下し, 水面上に展開圧より高いために生じた油滴が広がるまで, 墨膜を少しずつ取り去ったのち, 方眼紙上に移し取り, アラキン酸単分子膜の分子占有面積を測定した。また, 低表面圧墨膜を利用して, タンパク質単分子膜など Langmuir-Blodgett 膜を作製することの難しい物質についても方眼紙上に移し取ることができた。さらに, 紙上に分子が付着していることを確かめるために, 含フッ素高分子界面活性物質を墨流し法によって方眼紙上に移し取り, ESCA 測定から, フッ素原子の存在を確認した。

1 緒 言

機能性分子を水面上に展開してつくられた単分子膜を Langmuir-Blodgett 法 (以下 LB 法と略記する) として知られる垂直浸漬法 (vertical dipping method) によって分子累積膜とする技法が注目されている。分子を設計図どおりに配列することによって, 分子の集合体としたときに初めて出現する機能組織体が期待されるためである。かかる目的では, 累積装置の機構に工夫をこらして, 複合累積膜の試作などが行なわれている¹⁾。一方, Langmuir, Shaefer によりタンパク質単分子膜を固体表面に移し取るために提案された水平付着膜法 (horizontal lifting method)²⁾ はその後, 福田らによって改良され, 極性基の親水性があまり強くない他の有機化合物についても, しばしば有効であることが示されている³⁾。

著者らはこれらの周辺技術として墨流しに注目した。墨流し技法は寺田寅彦によって, 初めて科学研究の対象とされた⁴⁾。しかしながらわが国にあっては, 8世紀の古くから美術品として使われていた証拠がある⁵⁾。さらに, その起源をさかのぼれば, 漆塗りなどの一技法として有史前にもなろうと思われる。また, 現代においても教育的見地から応用されている例は多い⁶⁾⁷⁾。この技

術は墨膜をピストン油として使うことにより, 一般的に入手できる簡単な道具のみで利用することができるので, 垂直浸漬法や水平付着法を行なう前のスクリーニング試験として用いることもできる。とくに膜物質が放射性同位元素を含んでいたり, 使用できる量に制限がある場合や, 電子顕微鏡試料の特殊な作製法などに広い応用が, 考えられる⁸⁾。

2 基 礎

墨汁は炭素粒子をにかわなどの可溶性分子によって水中に分散させることによってつくられている^{9)~11)}。同様の材料はマブリングセットとして市販されているが, にかわの代わりに合成高分子を使って, 変質の防止などの工夫が見られるものの, 色の濃さについては墨には遠くおよばないが膜の力学的物性に墨の場合とは異なった柔軟な特徴があり, LB 膜法の周辺技術のひとつとして注目値する¹²⁾¹³⁾。これらは, いずれも, もともとは本の装丁¹⁴⁾, 書道の料紙など芸術作品¹⁴⁾として利用され, 秘伝も多く, 技術の解説書は少ない¹⁵⁾。文様は散逸構造¹⁶⁾¹⁷⁾に特有な“気まぐれさ”をもつため研究の対象にはなりにくく, 寺田らを含む少人

鶴見大学歯学部化学教室, 230 横浜市鶴見区鶴見

** 鶴見大学歯学部生化学教室, 230 横浜市鶴見区鶴見

- 1) 福田清成, 加藤貞二, 中原弘雄, “LB 膜とエレクトロニクス”, シーエムシー (1986) p.33.
- 2) I. Langmuir, V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1351(1938).
- 3) K. Fukuda, H. Nakahara, T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 430(1976).
- 4) T. Terada, R. Yamamoto, T. Watanabe, *Sc. Pap. I. P. C. R.*, **23**, 482(1934).
- 5) 平安時代には紙や布が墨流し法で染められ, 西本願寺本三十六人集や四天王寺の扇面古写経などの料紙に装飾として現存する。その他にも陶器など多くの素材を装飾するのに用いられた。
- 6) 上野 實, 化学教育, **33**(4), 342(1985).

7) 福田清成, 石井淑夫, 化学教育, **33**(6), 479(1985).

8) 一例として, Y. Hatsukawa, T. Miura, K. Endo, H. Nakahara, T. Ishii, *Appl. Radiat. Isto.*, **37**, 575 (1986), にさきだって準備試験として応用された; 初川雄一, 三浦太一, 遠藤和豊, 中原弘道, 石井淑夫, 第 27 回放射化学討論会 (1983).

9) 古書として“日本書紀”, “古梅園墨談”などが寺田寅彦⁴⁾によって引用されている。

10) 松井茂雄著, “文房四宝①一選び方使い方一The 墨—墨は生きている”, 日貿出版社 (1983).

11) 榊 莫山著, “文房四宝—墨の話”, 角川書店 (1981).

12) マブリングセットの説明書として墨運堂の“ふしぎの世界”などがある。これらの膜物性については投稿準備中である。

13) K. T. Miura 著, “美しい本”, 求龍堂 (1983).

14) “染織α” 1983 年 2 月号に特集された。

数の先駆者がいたにすぎなかった¹⁸⁾。

水面に墨汁をつけたガラス棒で触れると墨膜が広がる。広げられた墨膜の上に、高級飽和脂肪酸やタンパク質などの展開液を滴下し、分子が墨膜を押し広げてつくられたパターンは方眼紙に移し取って観察できる。下層液に含まれるイオン¹⁹⁾や、展開した物質によって押し広げられた部分が特有のパターンを示すことがすでに示されており¹⁹⁾²⁰⁾、そのほか、墨流し法によって、多種類の情報を得ることが可能であるが、本実験では、基本的な物理量として、分子の占有面積、を求めること、および移し取られた物質がグラフ用紙上に存在するか否かを確認することを目的とした。

3 実 験

3.1 測 定

表面圧 (F)-面積 (A) 曲線は Vickers 社製, Joyce Loebel の Langmuir Trough 4 で測定したものを横河 Technicorder 3077 型を用いて記録した。墨流しパターンは方眼紙上に移し取り、まず目を数えて面積を求めた。ESCA の測定には島津製作所の ESCA 750 を用いた。以上のすべての実験は $20 \pm 2^\circ\text{C}$ で行なった。

3.2 試 薬

アラキシン酸 (Merck 社製), ベルフルオロアルキルポリエーテルとして末端にカルボキシル基をもつ Krytox 157 FS, トリフルオロ酢酸および白色ワセリンは市販品をそのまま使用した。ブタの歯の幼若エナメル質に含まれるエナメルタンパクはすでに報告した手法^{21)~23)}にしたがって精製し、中性可溶性成分 (dis. Fr.) および中性不溶性成分をアルカリ処理 (pH 10.8) などによって可溶性成分とし, Sepha dexG-100 で分画した成分 Fr. 1 a, Fr. 2, Fr. 4 を用いた。

墨流しおよび F - A 曲線を測定するための下層液として、水道水は活性炭を通したものを、その他の水は脱イオン水に過マンガン酸カリウムと水酸化カリウムを添加してバイレックスガラス製の器で蒸留したものを用いた。また、展開溶媒のベンゼンは蒸留したものを、添加塩の炭酸一水素ナトリウムと塩化カドミウムは油性不純物をエーテルで Soxhlet 抽出除去して用いた。墨膜をつくるための墨汁はカイメイ社の市販品をそのまま使用した。

Fig. 1 "Suminagashi" pattern transferred to a graph paper by blotting

The film was composed of two parts, which were the ink film and a white region where the ink film had been pushed away by the surface pressure of the arachidic acid molecules

4 結果と考察

4.1 墨 流 し 法

塩化カドミウム ($1.124 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) と炭酸水素ナトリウム ($1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の混合溶液 (pH 6.0) を下層液として、上部に薄く白色ワセリンを塗ってあらかじめ水道水によって水打ちをしておいたシャーレ (直径 150 mm, 深さ 30 mm) に移す。水面上に、墨汁をガラス棒で展開する。このとき用いた墨液中に含まれる炭粒およびにかわ質を乾燥重量として求めたところ 10 mg/ml であった。展開は 1 回あたり 0.02 ml 程度の墨液をガラス棒につけて、下層液表面に接触させ、この操作を 20 回くり返した。このとき、ワセリンなどからの油脂不純物が存在すると、水表面を墨膜で完全におおうことができない。その場合には油脂不純物によってつくられている膜と墨膜をガラス棒でかきまぜて均一に混合する。その結果、たとえ下層液やシャーレの器壁から油性不純物が水面に広がりとでも、墨膜の一部分として利用してしまいうことができる。その後約 5 分間放置し、アラキシン酸をベンゼンに溶かした展開液 ($0.404 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) をブロージェットのピペット²⁴⁾ (容量 0.137 ml) で滴下した。墨膜が十分に強いため、アラキシン酸の溶液がレンズ状になって残った。そこで更紙を用いて、水面上から墨膜の一部を取り去ると、墨膜が除去された面積の程度に展開液が広がりとでも、これがちょうど消えるまでくり返した。つぎに方眼紙を膜の上にあてて、墨膜と、アラキシン酸が広がって空白に見える膜全体を移し取った。図 1 の空白部の面積, 69.0 cm^2 から、アラキシン酸分子の占有面積を計算したところ, 0.207 nm^2 であることがわかった。このようにして約 100 例について確かめた結果は、占有面積が $0.19 \pm 0.02 \text{ nm}^2$ の範囲におさまった。

つぎに子ブタの歯から得たエナメル質中のタンパク画分, Fr. 1 a, Fr. 2, Fr. 4, および Dis. Fr. について同様の実験を行なった。各成分のタンパク質を、それぞれ 0.05% のトリフルオロ酢酸を含む 0.01% の水に溶かしてブロージェットのピペットで展

24) 日本化学会編, 福田清成, 石井淑夫著, "新実験化学講座 18—界面とコロイド", 丸善 (1977) p.439.

- 15) F. Weisse, translated by R. J. Wolfe, "The Art of Marbling", Bird & Bull Press, North Hills, PA (1980).
- 16) R. Thom, E. C. Zeeman 著, "形態と構造", 宇敷重広, 佐和隆光訳, みすず書房 (1977).
- 17) G. Nicols, G. Dewel, J. W. Turner, "Order and Fluctuations in Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics. XV II th International Solvay Conference on Physics", Wiley-Interscience (1981).
- 18) 若林 勲著, "寺田寅彦と医学・生物の世界", 風濤社, (1979).
- 19) V. J. Schaefer, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1089 (1935).
- 20) R. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **24**, 278 (1951).
- 21) M. Shimizu, T. Tanabe, M. Fukae, *J. Dent. Res. Special Issue B*, **1979**, 782.
- 22) M. Fukae, H. Ijiri, T. Tanabe, M. Shimizu, *ibid.*, **1979**, 1000.
- 23) M. Fukae, T. Tanabe, M. Shimizu, *Tsurumi Univ. Dent. J.*, **3**, 15 (1977).

Table 1 Areas of enamel proteins measured by "suminagashi" on various substrate solutions

Substrate solutions	Enamel proteins			
	Fr. 1 a	Fr. 2	Fr. 4	Dis. Fr.
Distilled water	0.763 m ² /mg	0.321 m ² /mg	0.167 m ² /mg	0.516 m ² /mg
Cd Cl ₂ solution	0.731	0.741	0.119	1.225
City water	0.652	0.417	0.022	0.499

The proteins are separated from porcine enamel samples at an early stage of development.

Fig. 2 Krytox 157 FS, where $n=10\sim60$

開したところ、表1の結果を得た。ここで、墨膜が十分に強いと、アラキンの場合のように広がらないので、墨汁の展開回数を1回にした。その結果、Fr. 1 aについてはいずれの下層液上においても、占有面積 0.7 m²/mg 程度の広がりを示し、Fr. 4 についてはいずれの場合にも、ほとんど広がらなかった。Fr. 2 と Dis. Fr. の場合は、下層液中にカドミウムイオンを含んでいるときには広い占有面積を示すが、蒸留水や水道水の上ではかなり小さい値であった。

4.2 墨流し法によって紙面上に得られた膜の存在の確認

墨流し法によって移し取った膜の空白に見える部分に、本当に膜物質が付着するか否かを調べるために、図2に示すような分子構造をもつフッ素系界面活性物質 Krytox 157 FS (図-2) について同様な実験を行ない、方眼紙上に移し取り、紙片の各部をパンチでくり抜いて直径 5 mm の円板試料とし、Mg K_α 線による C_{1s} ESCA 測定をしたところ、図3に示すようなスペクトルが得られた。その結果、墨膜上および紙片の周辺部にはまったく存在しないフッ素原子由来と思われる 295 nm 付近のピークが得られた。ただし、下地の紙またはインクなどに含まれる C-O や C=O に由来する化学シフトも存在することは 286 nm 付近のピークの形からも判断できるが、ここでは空実験としてバックグラウンドを示すのみにとどめた。その結果、確かに Krytox 157 FS は墨流し法によって紙面に移し取られていたことが確認できた。

4.3 表面圧-面積曲線の測定

墨流し法によって獲られた結果を説明するために、カドミウムを含む下層液上における墨膜 (図4)、同じ下層液上でのアラキ

Fig. 3 ESCA spectra of a "suminagashi" sheet

The carbon 1s spectrum shows the chemical shift

- (a) Section paper without deposition of any materials
- (b) Thin film of "sumi" deposited on the section paper
- (c) Krytox 157 FS deposited on the section paper

ン酸単分子膜 (図5) およびエナメルタンパク各種 (図6) などの表面圧-面積曲線 (F-A 曲線) を測定した。ただし、墨膜については、横軸を展開に要した墨液 1 ml あたりの面積として表示

Fig. 4 Pressure-area isotherm of a thin film of "sumi"

Fig. 5 Pressure-area isotherm of arachic acid on CdCl_2 solution

A dotted line shows spreading pressure of the spreading solution

Fig. 6 Pressure-area isotherms for enamel proteins separated from porcine enamel samples at an early stage of development, Fr. 1a (▽), Fr. 2 (○), Fr. 4 (◇) and Dis. Fr. (▲)

した。その他は常法にしたがい表わしてある。図5には展開液の平衡拡張圧を点線で示した。エナメルタンパクについては実験条件によって、気水界面でゆっくりと表面変性するものがあった。Fr. 2 の場合には下層液中にカドミウムイオンが含まれているときには、ほぼ瞬間的に表面変性をして、滴下直後における $F-A$ 曲線も、数十分後放置したのちに得られた $F-A$ 曲線も、ほとんど図6に示されたものと同一の形を有するが、下層液として蒸留水を用いたときには、滴下展開後に数分ないし数十分かけて表面

Fig. 7 Pressure-area isotherms for enamel protein, Fr. 2, 5 min (◇), 30 min (○) and 60 min (▼) after spreadings

Fig. 8 Pressure-area isotherm of Krytox, on a distilled water

変性し、分子占有面積が増大してゆくことがわかった(図7)。高圧直線部を表面圧ゼロに外挿した極限面積は、滴下後5分ときには $0.6 \text{ m}^2/\text{mg}$ 30分以上では $0.65 \text{ m}^2/\text{mg}$ になることがわかった。また、Krytoxについては、高分子でもあり、可溶性の成分も含まれていて、どのような状態の単分子膜ができているかどうか不明であるが蒸留水上で図8のような $F-A$ 曲線が得られている。

4.4 考察

墨汁を水面に接触させると、すみやかに広がって薄い墨膜を形成する。このとき墨の液滴は水の表面張力によって薄引き伸ばされるので膜物質が能率よく水面に展開される様子が観察される。タンパク質などの可溶性界面活性物質を水面に広げて不溶性

単分子膜をつくるときにも同様のことが起きているものと思われる。すなわち、ビベットで水面上に滴下するにもかかわらず、きわめて効率よく水面上に吸着されて不溶性の膜を形成するのは液滴が水面上に接触すると、その表面圧力によって広がって、液滴が扁平に水面上をおおうためであると思われる。しかしながら、このような状態にあるのは下層液の表面にある膜物質の量が少ない初期段階のみで、ある程度の膜物質が展開された後には、墨液を滴下すると同時に、水面から下層液中に押し込まれる成分が多くなることが観察される。また、水表面に一定量広げた後で、表面をゆっくりと圧縮したときにも、圧力増加によって膜物質が水中に押し込まれる様子が肉眼でも観察できた。ただし、膜面を上方から観察した色の濃淡は、墨膜直下に押し込まれた墨膜の色が加算されているので、方眼紙に写し取った膜の濃淡とは必ずしも一致しなかった。このように、墨液は可溶性膜物質の挙動を調べるときのモデルとして、分子の動きが可視化されるという意味でも便利であることがわかった。

展開液（アラキンのベンゼン溶液）の展開圧力を利用すると、墨流し法でもある程度正確な分子占有面積を測定できることが示された。すなわち、墨液は図4のような $F-A$ 曲線を示しているが、圧力が約 10 mN/m （アラキン酸溶液の展開圧）以上では、アラキン酸展開液はレンズ状になってそれ以上広がるができない。図5にはアラキンの $F-A$ 曲線と溶液の展開圧（点線）を示した。つぎに、更紙などにより、少量ずつ墨膜をはがしてゆくと、展開液のレンズは徐々に広がってゆくの、ちょうどレンズが見えなくなる点でやめると、展開液は十分に広がることで、同時に溶媒が蒸発する。蒸発によって表面圧力は低下するが、圧力の低下に見合った分だけ墨膜が拡張して、ふたたびアラキン酸単分子膜を圧縮することになる。ここで、墨膜の $F-A$ 曲線（図4）からもわかるように墨膜の圧縮率が比較的大きいため、展開溶媒が蒸発することによって生じた圧力低下分は比較的小さい量ですむ。一方、アラキンは、図5に示されたように、高圧部の圧縮量が非常に小さく、たとえ、系の表面圧が低下しても、その分子占有面積は、ほとんど変化しない、すなわち、溶媒が蒸発してあけられた表面の大部分は墨膜が広がることによって埋められることになる。このように展開液の展開圧を利用すれば、精度よく分子占有面積を求めることができることがわかった。実験のやり方の違いによって $0.19 \pm 0.02 \text{ nm}^2$ と、多少のばらつきが認められたが、表面圧が高いところでも安定な膜をつくるような物質を扱う場には、この手段によっても、占有面積を求めることができることがわかった。

一般にはタンパク質分子を水面上に広げようとするとき、ゆっくりと表面変性するために、展開してから単分子膜にするまでに長時間を必要とする²⁵⁾。しかしながら、本実験に示した $F-A$ 曲線は、適下直後から安定な単分子膜を形成しており、カドミウムイオンを含む下層液の上では、時間が経過してもほぼ一定の $F-A$ 曲線（図4）が得られた。墨流し法によって、その広がりを測定できたのはそのためであろう。ただし、下層液として蒸留水や水道水を用いた場合に Fr. 2 や Dis. Fr. の占有面積が小さくでているのは図5のように、滴下直後における $F-A$ 曲線が長時間経過したときに得られるものにくらべて左側にずれていることと関

連しているものと思われる。 $F-A$ 曲線を測定することが困難な滴下直後においては、分子占有面積が、かなり小さかったことが墨流し実験で示されているものと思う。これらのことから、タンパク質を含めた多種類の物質においても、墨流し法が有力であることがわかった。また、タンパク質の平均残基量を 130 として残基あたりの面積で比較すると Bull が β -シート型として計算している 0.153 nm^2 に非常に近い値になる²⁶⁾。各合成アミノ酸について、残基占有面積と表面圧の関係は伊勢村らによって詳しい議論がされているが²⁷⁾²⁸⁾、Loeb や Malcolm らの結果などを考えあわせるなら、 α -ヘリックス構造では小さな極限面積 ($0.10 \sim 0.11 \text{ nm}^2/\text{残基}$)、 β -シート構造では大きい極限面積 ($0.15 \sim 0.17 \text{ nm}^2/\text{残基}$) を期待できる²⁹⁾³⁰⁾。著者らはすでに吸収スペクトルの強度をあげるためにくし状に合成石英板を重ねて、ポリアミノ酸水溶液上に吊ることによって、水面上に吸着したポリアミノ酸の円偏光二色性を解析した³¹⁾。その結果、ポリ(レ-グルタミン酸)は、水中で α -ヘリックスを形成している場合でも、ランダムコイルで存在している場合でも、気液界面に吸着すると、ともに短時間で β -シート形になってしまうことを結論した。ここで用いたタンパク質も、吸着にさいして下層液中にカドミウムイオンを含む場合には滴下直後の $F-A$ 曲線とその後の $F-A$ 曲線が一致することからかなり短時間で同様の表面変性をしていることが考えられるが、蒸留水上に展開した場合には、滴下直後の占有面積が大きくなりきっていないことから表面変性に時間がかかることが考えられる。墨膜がある場合には、滴下の瞬間から、表面圧力の存在するところで広がらなければならないために、ごく初期の表面変性過程が結果に反映されているものと考えられる。その意味では、初期の表面変性を調べる手段としても大いに利用されてよいものと思われる。

著者らは、放射性同位元素を用いて、墨流し法によって一層ずつ基板上に積み重ねることができることをすでに報告しているが³⁾、ESCA においても、フッ素原子のように基板に含まれない原子に注目することにより水面上の膜が確実に基板（グラフ用紙）上に付着することが実証できた。

5 結 論

墨流し技術は装飾などの美術的価値としてのみ評価されているように思えるが、墨膜を LB 膜作成時におけるピストン油として利用したときに科学的な研究の一手段としても見直されるべきものとする。水面上に高密度で墨汁を展開して得た、表面圧の高い膜は、安定単分子膜を形成する物質、たとえば、アラキン酸などの分子占有面積をある程度正確に測定することができた。低密度で墨汁を展開して得た低表面圧の墨膜を利用すれば、一般に展開が困難とされているタンパク質などでも調べることができた。とくに水表面においては、表面変性の過程をとまらな、ゆっくりと広がる分子などにおいては、より科学的とされる表面圧力計

26) H. B. Bull, *Adv. Protein Chem.*, **3**, 95(1947).

27) 伊勢村寿三, 山下卓哉, 化学, **20**(6), 552(1965).

28) 山下卓哉, 表面, **7**(12), 729(1972); **8**(1), 2(1973); **8**(3), 129(1973); **8**(11), 699(1973).

29) G. I. Loeb, R. E. Baier, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 38(1968).

30) B. R. Malcolm, *Nature*, **195**, 901(1962).

31) T. Ishii, *Applied Optics*, **14**, 2143(1975).

25) T. Ishii, M. Muramatsu, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **43**, 2364(1970); **44**, 679(1971).

を用いるよりも初期過程を詳しく調べることも可能であろう。また、含フッ素界面活性物質を用いて ESCA 測定から結論されることは、たとえ一層といえども、墨流しによってとらえられた物質の分析や状態観察が可能であることを示している。

以上のように、墨流し技術においては、研究面からの再評価も必要であるが、簡便さという点でもっとも優れている。したがって、本格的に LB 膜を作成する前に試行錯誤しながら累積可能な物質を選り分けたり、累積のための適正な条件、たとえば、下層液の pH、イオン含有量、温度、展開溶媒の選択などをさがしだすのにも有力な手段となるであろう。最近の機器分析の発達

によって、極微量の物質を研究の対象とすることができるようになったこととあわせると、なお、一層の応用が期待される。単分子膜の垂直浸漬法や、水平付着法の周辺技術として、本報に示したように墨流し法のほかにも、いくつか考えられるが、分子エレクトロニクスやバイオセンサーなどに応用するのに有力な関連技術を掘り起こすことは大変重要なことと考える。

本研究を遂行するにあたり、鶴見大学図書館教職員諸氏、三井物産技術部 LB 膜研究会諸氏および埼玉大学理学部の福田清成先生の助力を戴いたので感謝したい。

Special Articles on Thin Films—Preparation, Structure and Properties

“Suminagashi” Used in Studies on Monolayers

Toshio ISHII*, Junko MURO, Yasuo YAMAKOSHI and Masaharu SHIMIZU

*School of Dental Medicine, Tsurumi University; Tsurumi,
Tsurumi-ku, Yokohama-shi 230 Japan*

We have tried to develop one of the downstreams of Langmuir-Blodgett methods by using the dyer's technics known as “suminagashi” (“nagashi” means “to let flow”). This kind of work was originally investigated scientifically by Torahiko Terada.

A drop of Chinese ink (“sumi”) attached to a glass rod was spread on the surface of aqueous cadmium chloride solution and a thin film was formed after several times of spreading. In the center of the film of ink, a weighed quantity of a solution of arachic acid in benzene was dropped, and the film was transferred to graph paper by blotting. The film was composed of two parts, which were the ink film and a white region where the ink film had been pushed away by the surface pressure of the arachic acid molecules. The area of this white part which was occupied by arachic acid molecules, was measured by counting sections of the grid on the paper.

The method was also applicable for studying the spreadability of enamel proteins prepared from porcine enamel samples at early stage of development. Perfluoroalkyl polyether transferred on a section paper by the “suminagashi” was found to be detected by ESCA spectro-metry.