長鎖脂肪酸, アルコール類およびエステル同族体の LB 膜における累積型と安定構造

(1987 年 4 月 28 日 受理)

塩 沢 豊 志*・福 田 清 成

長鎖脂肪酸, アルコール類, エステルなどの単純な長鎖化合物は, より複雑な機能性分子を含む LB 膜の作成にさいしてマトリックス物質としてしばしば用いられている。これらの分子との混合によって安定な凝縮型単分子膜が得られ, LB 膜作成が助長されることが多く, また, 膜中における機能性原子団の配列・充填・会合状態を制御することが可能である。本研究ではこれら基本的な化合物の LB 膜について各同族列ごとに鎖長を連続的に変え, 累積比測定から X 型および Y 型累積の起こる条件を明らかにした。さらに X 線回折像の長面間隔から膜中の分子配列を決定し, これらの結果を化学構造との関連において検討した。酸やアルコール類では Y 型累積で複層構造のみが得られるのに対し, エステル類は条件により X, Y 両型の累積が起こるが, 累積時の型によらず, メチルエステルでは複層構造, エチルエステルでは単層構造が安定形である。これらの結果は機能性分子を含む LB 膜の構造制御に一つの指針を与え, たとえばマトリックス物質として酸やアルコール類を用いれば機能性原子団を複層構造中に保持し得るのに対し, エチルエステルを用いれば単層構造中に配列制御が可能である。

1 緒 言

近年, 機能性有機超薄膜として Langmuir-Blodgett 膜 (以下 LB 膜と略記する)¹⁾²⁾ が注目を集めており, 機能性原子団をもつ多数の両親媒性化合物について研究が盛んである。これらの化合物は単独で LB 膜を形成することもあるが, 多くの場合に適当なマトリックス物質との混合が有効な手法として用いられる。この手法はおもにつぎのような効果をもたらす。1) 安定な凝縮型単分子膜の形成を助長し, LB 膜作成を可能にする。2) 機能性原子団としてのたとえば発色団の配列・充填状態や会合状態を制御する。3) 機能性原子団間の距離を調節 (希釈) し, 分子機能を制御する。4) 固い膜に流動性を与える。5) マトリックス物質の選択により X 型, Y 型のつくり分けができる。

このような役割を果たすマトリックス素材として, 多くの場合に, 長鎖脂肪酸およびその塩類, 長鎖エステル類, 長鎖アルコール類などが用いられているが, これら基本的長鎖化合物自体に関しても, なお LB 膜の形成機構や膜構造について不明確な点が残されているのが現状である。従来, 脂肪酸塩類については多くの研究例³⁾⁴⁾があるが, 蒸留水表面に展開された遊離脂肪酸について鎖長を変えて検討した例はない。また, 長鎖アルコール類の単分

子膜に関しては種々の報告⁵⁾があるものの, LB 膜の作成は困難とされてきた。長鎖エステル類については, 表面圧, 温度などの形成条件を変えることにより, いくつかの同族列において, X 型および Y 型のつくり分けが可能であることを著者らが見だし, すでにその一部については報告した⁶⁾。

本研究では, これらの長鎖化合物を各同族列ごとに, 炭素数が奇数の化合物も含めて鎖長を連続的に変え, X 膜および Y 膜の形成条件を明確にした。さらに Weissenberg カメラ法による X 線回折を行ない, 結晶学的解析から膜中における分子配列をバルク結晶との関連をふまえて検討した。このような知見は, マトリックス物質としていかなる化合物を選択すべきかの指標を与え, 機能性 LB 膜の構造設計上において一つの要点をなすであろう。

2 実 験

2.1 試 料

本研究ではアルキル鎖の炭素数が 16~20 の酸, アルコール, エステルを用いた。酸, アルコールおよび偶数鎖のエステル類は市販特級品をメタノールで数回再結晶して精製した。奇数鎖のエステル類は所定の鎖長を有する長鎖脂肪酸あるいは長鎖アルコールと短鎖エステルとのエステル交換反応によって合成ののち, メタノールまたはエタノール溶液から再結晶をくり返した。これらの長鎖化合物は, 高速液体クロマトグラフィー, 示差走査熱量計による分析, 赤外線吸収スペクトルなどを併用して純度を確認し

埼玉大学理学部化学科, 338 浦和市下大久保

- 1) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 495(1934); **57**, 1007(1935).
- 2) K. B. Blodgett, I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
- 3) I. Langmuir, *Science*, **87**, 493(1938).
- 4) C. Holley, S. Bernstein, *Phys. Rev.*, **52**, 525(1937).

- 5) G. C. Nutting, W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1180(1939).
- 6) K. Fukuda, T. Shiozawa, *Thin Solid Films*, **68**, 55 (1980).

Fig. 1 Melting points of long chain compounds used in this work as a function of the number of carbon atoms (n) in alkyl group $R(-C_nH_{2n+1})$

(○) : Acids ($RCOOH$), (●) : Alcohols (ROH),
(◐) : Methyl esters ($RCOOCH_3$), (◑) : Ethyl
esters ($RCOOC_2H_5$), (◒) : Alkyl acetates ($RO\cdot$
 $COCH_3$) (◓) : Alkyl acrylates ($ROCOCH=CH_2$)

た。用いた試料の融点を鎖長の関数として図1に示したが、同族列ごとに偶奇交互性がみられる。なお、LB膜の作成に先立ち、蒸留水表面において表面圧-面積 (π - A) 曲線を測定し、従来のデータとの合致から膜物質の純度を再認した。

2.2 累積比の測定

本研究では、単分子膜が固体表面に移し取られる様子を累積比の測定によって評価した。累積の過程がX型かY型かは上下行程における累積比の値によって判定することができ、上昇時の累積比を下降時の累積比で割った値 (r) も有用である⁷⁾。累積比測定には一端に深い部分 (井戸) をもつ細長い水槽 (100 cm $\times$ 6.0 cm $\times$ 0.3 cm) を用い、固体板の上下にともなうテフロン可動バリアーの移動距離を測定した。単分子膜を一定の表面圧にたもつのにここではピストン油を使用した。主としてオレイン酸 (29.5 mN/m)、ひまし油 (16.5 mN/m)、リン酸トリクレシル (9.5 mN/m) の3種を用いたが、これらの中間の表面圧が必要な場合には他のいくつかの液状油が有効であった。用いたピストン油の種類とその平衡拡張圧の温度依存性を図2に示す。累積膜の支持固体としては、クロムめっきした鋼板またはスライドガラスにステアリン酸鉄膜を溶融塗布して表面を疎水化したものを用いた。累積操作は手動で行ない、つねに三相接触線が乱れないように注意しながら上下速度を調節した。

2.3 X線回折

LB膜のX線回折にはカバーガラス (厚さ 150 μ m) を支持固体として用い、ステアリン酸鉄処理の後に目的のLB膜を 300~

Fig. 2 Temperature dependence of equilibrium spreading pressure with piston oils used in this work

(●) : Oleic acid, (◐) : Oleic acid-nujol(1 : 1),
(◑) : Linolenic acid, (◒) : Triolein, (◓) :
Camellia oil, (○) : Castor oil, (◔) : Ethyl
myristate, (◕) : Olive oil, (◖) : Rape oil,
(◗) : Tritolyl phosphate

500 層重ねた。累積後、板を 5 mm $\times$ 15 mm $\times$ 0.15 mm の大きさの小片に割って測定に供した。測定には東芝X線管球および理学電機 Weissenberg カメラ (半径 28.65 mm) を用い、Ni フィルターを通した $Cu K\alpha$ 線が膜面に平行にあたるように設置して振動写真および赤道線 Weissenberg 写真を撮影した。このとき、累積時の上下方向をゴニオメーターの回転軸に一致させ、振動写真の場合には水平位置から $\pm 30^\circ$ の回転振動、Weissenberg 写真の場合には $\pm 90^\circ$ の回転振動とこれに同期した並進運動を試料に与えた。振動写真はLB膜の全体的構造を概観するのに有効であり、Weissenberg 写真は面間隔や格子定数の詳細な決定に役立つ。解析は単結晶の場合にならって逆格子座標を描いて行なった。

3 結 果

3.1 累積比

本研究に用いたすべての化合物について、累積条件すなわち温度、表面圧、板の上下速度をいろいろに変化させて累積比を調べた。その結果を各同族列ごとに以下に述べる。

蒸留水表面に展開した長鎖脂肪酸 ($C_{17}\sim C_{20}$) は鎖長によらず同様の傾向を示し、10~20°Cにおいて 29.5 mN/m の表面圧では上下行程ともに累積比が1で完全なY型として累積される。ステアリン酸の場合、表面圧を 16.5 mN/m 以下に下げると下降時の値が 0.70~0.85 に落ち、また、水温を高めたり上下速度を 0.01 mm/s 以下の低速にすると上下行程ともに累積比が低下する傾向

7) E. P. Honig, J. H. Th. Hengst, D. Den Engelsens, J. Colloid Interface Sci., 45, 92(1973).

がみられる。一方、上下速度が速すぎると (5 mm/s 以上) 上昇時に水の薄層をはさんで付いてくることがある。従来、遊離脂肪酸単独について鎖長を変えて検討した例はないが、以上、述べたようにいずれも Y 型膜が得られることが確かめられた。

これに対して、長鎖アルコール類の累積膜作成は操作にかなり時間を要する。1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-イコサノールの 3 種については 29.5 mN/m の表面圧を用いれば累積比が 1 で Y 型膜が得られるが、上昇時に毎回水の薄層が膜間にはさみ込まれてくるので、これらを乾燥した後につぎの下降を行なわねばならない。表面圧が低い場合や表面が親水性の固体板を用いた場合には累積はきわめて困難である。また、1-ヘキサデカノール、1-ヘプタデカノールは上記の乾燥操作を行なっても、なお上昇時に膜が水面に脱離してしまい累積不可能であった。長鎖アルコール類の LB 膜は従来形成が困難とされてきたが、上に述べたように炭素数 18~20 の 3 種については Y 型膜が形成可能なことがわかった。

長鎖脂肪酸とアルコール類の場合、累積が起きるときは必ず上昇時にも膜が付き、X 型膜は得られないが、これに対して長鎖エステル類の多くは累積時の条件により X 型、Y 型の両方の累積が起る。従来、脂肪酸二価金属塩について水相の pH により X、Y 両型の累積が起ることが知られているが、類似の現象が蒸留水表面に展開された長鎖エステル類にもみられるのである。累積比測定結果の一例を図 3 に示す。これは酢酸オクタデシルの膜の付き方が、温度、表面圧によりどのように変化するかを表わしたもので、水温 20℃ のとき、29.5 mN/m では Y 型、16.5 mN/m では X 型で累積される。また、23.5 mN/m の表面圧においては、7℃ では Y 型、26℃ では X 型で累積される。中間の 16℃ では累積をくり返していくうちに X 型の傾向が強くなるが、 r の平均値 0.45 からみて不完全な Y 型と判定できる。本研究で調べた他のエステル類においても同様に X 型と Y 型の両方の累積が起ることが確かめられた。

Fig. 3 Effects of surface pressure and temperature on the deposition ratios for octadecyl acetate at a constant dipping speed of 0.5 mm/s

The scale on the ordinate represents the cumulative values of the deposition ratio at each dipping, and the abscissa indicates the successive dipping cycles: ●→○, downward, ○→●, upward

3.2 累積条件と累積型

前項において、長鎖エステル類では X 型、Y 型の両方の累積が可能であることを述べたが、ここではこのような X、Y 型累積が累積時の条件によってどう変わるかを縦軸に表面圧、横軸に温度をとり、X 型・Y 型累積の領域図として表現することを試みた。図 4 (a) は酢酸オクタデシルの結果であり、低温・高圧ほど Y

Fig. 4 (a) Regions of X-type and Y-type depositions for octadecyl acetate as functions of temperature and surface pressure at a constant dipping speed of 0.5 mm/s

(●) Y-type deposition, (○) X-type deposition

(b) Influence of chain length on the X- and Y-type depositions, each curve represents boundary conditions with the following compounds

(A): Hexadecyl acetate, (B): Heptadecyl acetate, (C): Octadecyl acetate, (D): Nonadecyl acetate

Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of the LB film with methyl nonadecanoate (500 layers of multilayer deposited at 29.5 mN/m, 13°C, and 0.5 mm/s)

(a) : Oscillation photograph

(b) : Equatorial Weissenberg photograph

型が起こりやすく，XY の境界線は上下速度を大きくすると多少下方に移動する傾向が認められた。つぎに X, Y 型累積の鎖長依存性を図 4 (b) に示した。ここでは酢酸長鎖エステル同族体の測定結果を XY の境界線だけを示して比較した。鎖長が長いほど Y 型領域が広くなることは他の同族列においても共通に見いだされた。鎖長の短い同族体では境界線の勾配が小さく，したがって圧力依存性が大きくなっている。

3.3 LB 膜の X 線回折像

LB 膜の X 線振動写真の一例として図 5 (a) にノナデカン酸メチル Y 膜の結果を示す。写真上には (001) 反射群からなる赤道線と短面間隔周期に対応するスポットがみられる。このように膜の全体的構造を評価するには振動写真が適する。さらに長面間隔を正確に求めるために，赤道反射を展開してすべての (*h*01) 回折を表わす Weissenberg 写真の撮影を行なった。図 5 (b) にノナデカン酸メチル Y 膜の結果を示す。等間隔にならんでいちじるしい強度を示す (001) 反射群から正確に長面間隔が求められ，複層構造に対応する 50.5 Å が得られた。(001) 群から離れたところに見られる三つのスポットはそれぞれ (600), (505) および (505) 面に相当する。(001) 反射をみると，一つおきに強度が強くなっており，これらは 1 偶数次である。メチルエステルはみな偶数次反射が強く現われ，このような強度分布は原子配列モデルを仮定して求めた構造因子の計算値とよく対応した。

3.4 長鎖同族体 LB 膜の長面間隔

これまでに得られた長鎖同族体の X 線長面間隔を鎖長の関数として図 6 に示した。図中，脂肪酸カドミウム塩の長面間隔だけは杉らによる測定結果⁸⁾を引用したものである。

アルキル炭素数 16 以上の遊離長鎖脂肪酸について調べた結果，ステアリン酸のみが複雑な回折像を与えた。すなわち，二つの長周期構造の混在として得られ，面間隔の大きい型に帰属される斑点が 8 個，面間隔の小さい型に帰属される斑点が 3 個現われ，どちらについても奇数次反射が強くてた。ステアリン酸以外の脂肪酸同族体はすべて単一の面間隔を与えた。LB 膜を形成し

Fig. 6 X-Ray long-spacings of LB films plotted against number of carbon atom (*n*) in alkyl group R(-C_{*n*}H_{2*n*+1})

(■) : Cd Salts of long chain fatty acids, (○) : Acids (RCOOH), (●) : Alcohols (ROH), (◐) : Methyl esters (RCOOCH₃), (◑) : Ethyl esters (RCOOC₂H₅), (◒) : Alkyl acetates (ROCOCH₃), (A) : Double layered type, (B) : Single layered type, (□) : Alkyl acrylates (ROCOCH=CH₂)

た 3 種のアルコールについては，1-ノナデカノールの方が 1-イコサノールより長面間隔が大きく，偶奇における分子配向の違いが示唆される。

さて，脂肪酸メチルエステル類は条件により X 型，Y 型の両方の累積が起こるが，両者の LB 膜はまったく同一の回折像を与え，長面間隔の値からは鎖長によらず複層構造をとることが明ら

8) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iijima, M. Miyahara, Y. Otsubo, *J. Appl. Phys.*, **48**, 771(1977).

かとなった。これに対して、エチルエステル類やアクリル酸長鎖エステル同族体では、累積時においてX型であれ、Y型であれ、単層構造を安定形としてとることがわかった。極性末端の親水性が上記両グループの中間と考えられる酢酸長鎖エステルについても同様の測定を行なったところ興味ある結果を得ることができた。すなわち、この系列のうち長鎖部分の炭素数が奇数の同族体はX型とY型とが同一の単層パターンを示したが、偶数員の酢酸ヘキサデシルと酢酸オクタデシルはX型累積の膜が単層パターン、Y型累積の膜が複層パターンを与えた。斑点数や強度からみて、これらのうちY型累積膜の方が高い結晶性を有することがわかった。高温・低圧で形成されるX型累積膜は、累積時の温度を維持すれば回折像に変化はないが、いったん 15°C 以下の低温(Y型累積領域)にすると複層構造に転移すること、およびこの転移が不可逆的であることが回折像の経時変化から明らかになった。

4 考 察

4.1 累積の型と化学構造

親水性の極性が強く親水基相互間に水素結合が働く脂肪酸やアルコール類の場合にY膜のみが形成されX膜ができないことは化学構造から推定されるが、酸とアルコールとでは低圧時における挙動に違いがみられた。すなわち、脂肪酸は低圧でも上昇時に膜が付着してくるのに対して、アルコールは下降時についた膜が上昇時には水面に脱離してしまう傾向がある。鎖長が十分ではない1-ヘキサデカノールと1-ヘプタデカノールが累積されないのはこの理由による。アルコール類は水の共存において強固な会合体を形成するのにに対して、脂肪酸では分子軸方向において二量体形成にあずかる水素結合が優勢に働くと考えられる。酸の場合は適度な速度で引き上げれば水を排除させることが可能なのに対してアルコールの場合には不可能なのも共通の原因によると思われる。

エステル類は一般に累積時の条件(表面圧、温度、板の上下速度)によりX型とY型の両方の累積が可能である。高圧や高速では固液界面の接触角が小さくなりY型膜が得やすくなる。X型とY型の臨界は累積速度によっても影響を受け、速いとY型になりやすいが、極端な高速で付けた膜ではその均一性に問題が残る。図4(b)には鎖長が長いほどY型累積範囲が広いことが示されている。本研究に用いた長鎖同族体ではどの系列でも鎖長が短くなると単分子膜が膨張傾向を示すことが π -A曲線から明らかである。横方向に働く疎水鎖間のVan der Waals力は単分子膜の安定性に寄与すると同時に、累積時において膜を引き上げる力の重要な成分である。

酸やアルコールとは対照的にX膜のみが得られY膜をつくるのが困難な物質もある。ステアリン酸ビニルは10~20°Cにおいては、9.5 mN/mではX膜が得られる。16.5 mN/mに圧を上げて累積したところやはり上昇時の累積比が0で完全なX型であった。さらに表面圧を上げると可動バリアーが不安定な動きをみせ、19.5 mN/mでは単分子膜が崩壊してしまう。今後は単分子膜の二次元状態と累積機構との関連が調べられるべきであろう。

4.2 LB膜のX線回折像が表わす内容

図5(b)にはノナデカン酸メチルのWeissenberg写真を示したが、この写真からはまず規則的にならんだ(00l)反射から長面

間隔が求められ、単層構造か複層構造か、また、長鎖分子の傾角が決定される。このような多数の規則的な斑点が現われること自体、高度に発達した層状組織体であることを表わしており、また、(h0l)反射もいくつかみられることから膜面内においても周期構造があり、2軸配向が示唆される。一方、膜物質の種類や累積条件によっては(00l)斑点数が少なく強度も弱くかつ(h0l)反射がみられない場合があり、そのような膜は分子充填のゆるい1軸配向と考えられる。この点は偏光赤外スペクトルの角度依存性からも支持された⁹⁾。

図5の強度分布をみると、高次に比較的強い反射が観察される。このうちもっとも強いものは(0022)面に帰属され、これはトランスジグザグ構造をとるメチレン基が基板に平行に形成する面の間隔の2倍の周期に相当し、実周期として2.27 Åの値が得られる。これから分子鎖の傾角を求めると64°となる。一方、長周期の値50.5 Åからは62°の傾角が得られる。両者の若干の差は、極性基部分がトランスジグザグ面からはずれることなどによると考えられる。

さて、前に述べたようにY型累積膜の(00l)反射強度について、酸やアルコールでは奇数次反射が強く、一方、エステル類では偶数次反射が強くてることが認められる。ここでは、まず定性的にその原因を考えてみる。分子軸方向の原子(電子)密度分布をみると、酸やアルコールでは極性基の接する部分に密度の過剰があり、疎水基末端間には逆に不足があるために1波長の行路差をもつ反射波がたがいに強め合うのに対して、脂肪酸メチルエステルや酢酸長鎖エステルでは、親水基末端がメチル基であるために、これらが接するところに密度の不足箇所ができて2波長の行路差をもつ反射波がたがいに強め合うためと考えられる。以上の考察内容は構造因子の数理解析からも支持された。

4.3 X線長面間隔に基づくLB膜の構造

図6における脂肪酸カドミウム塩の長面間隔値からは、長鎖分子が基板に対して垂直に配向した複層構造をとっていることがわかり、他の同族列の分子配向を評価するときの尺度となる。

長鎖脂肪酸およびアルコール類ではY型累積のみが起こり、長面間隔もこれに対応することから、両者は複層構造をとる同族体の典型をなす。酸に関しては前に述べたように、ステアリン酸というもっともよく用いられる化合物のLB膜が一種の混晶の形をとっている点が興味深い。すなわち、面間隔からは固相のA型とC型に相当する2形の混在と考えられる。ステアリン酸以外の脂肪酸は、固相のB型(総炭素数奇数の酸ではB'型)に相当する長周期構造を有する。このように各脂肪酸のLB膜は無極性あるいは低極性の溶媒からゆっくり析出させた場合に現われる結晶形⁹⁾¹⁰⁾と同一の長周期構造をもつことが確認された。

長鎖アルコール類の分子配向についていえば、偶数員の二つは分子鎖が約60°傾斜して配向しているのに対して、51.6 Åの長面間隔をもつ1-ノナデカノールは分子鎖の傾角が84°ではほぼ垂直である。このように偶奇において分子傾角が異なり、三次元における結晶形の違い¹¹⁾がLB膜に反映することが認められる。さらに、振動写真から得られる短面間隔値および赤外スペクトル中の

9) Von Sydow, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1685(1955).

10) F. Francis, S. H. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 577 (1939).

11) T. Malkin, *ibid.*, 52, 3739(1930).

CH₂ はさみ振動に基づく吸収帯の分裂の事実により, 長鎖アルコールは LB 膜中において, 偶奇によらず, O ⊥ 副格子を有する安定結晶形と同一の分子配列をとることが確かめられた。

長鎖脂肪酸メチルエステルは鎖長によらず, たとえ X 型で累積した場合でも X 線回折像は Y 膜と同一の複層構造を示す。X 型で累積した場合, 累積時か累積後のいずれかの段階における分子反転が推定される。脂肪酸に比較して極性末端の親水性がかなり弱いために X 型累積が起りやすいのであろうが, しかし, なお分子軸方向に働くエステル基相互間の引力の影響を強く受けるものと思われる。これに対して, エステル結合をはさんで短鎖側がさらに炭素 1 個分長いエチルエステルやアクリル酸長鎖エステルでは, 極性末端の親水性がさらに弱まり, Y 型で累積した場合の膜でもその X 線像は X 膜と同一の単層構造を示す。この場合にも分子の反転が考えられる。すなわち, メチルエステルでは複層構造が安定形, エチルエステルにすると単層構造が安定形となり, 両者の間に臨界条件がある。

酢酸長鎖エステルが, 単層, 複層両グループの臨界的な化学構造に相当し, その長鎖アルキル基が偶数鎖 (C₁₆, C₁₈) のエステルにおいて, X 型累積が単層, Y 型が複層に対応する事実をとらえることができた。両者は結晶多形に対応すると考えられ, Y 膜は充填度および規則性の高い三斜 (単斜) 晶系に対応すると考えられる。長面間隔から求められる分子傾角は Y 膜の場合 42° で, 分子鎖は大きく傾いていることになる。一方, X 膜はほぼ垂直の分子鎖からなり, これは奇数鎖アルコールの場合とは異なって六方晶系であろうと推測される。3.4 で述べた酢酸長鎖エステル同族体における単層→複層転移は明らかに累積後に膜中で起こったものである。トランス配座の剛直体のまま回転するような分子反転は, 体積的余裕の点から考えにくい。熱運動によって一部にゴーシュ配座が達成され, 長鎖分子がその重心をほぼ固定したままループを描いて逆配向へと運動する機構が推定される。

5 結 論

いくつかの長鎖化合物同族列について, LB 膜の形成条件を調べるとともに, 膜中における分子配列を X 線回折から明らかにした。結果を以下に要約して述べる。

(1) 長鎖脂肪酸, アルコール類は Y 型の LB 膜を形成し, 極性基を向かい合わせた複層構造をとり, 固相の安定結晶形に対応する密な分子充填が達成される。

(2) 長鎖エステル類は, 累積時の表面圧, 温度, 板の上下速度に依存して X 型, Y 型両方の累積を行なうことが可能で, 低温・高圧であるほど Y 型が起りやすい。同族列内では鎖長が長いほど Y 型累積の条件範囲が広い。

(3) 脂肪酸メチルエステルは複層構造が安定であり, たとえ X 型で累積した膜でも分子反転により安定構造に転移する。一方, 脂肪酸エチルエステルやアクリル酸長鎖エステルは逆に単層構造が安定であって Y 型累積でも単層構造になる。両者の臨界的な化学構造をもつ酢酸長鎖エステルのうち長鎖アルキル炭素が偶数のものでは, X 型が単層構造, Y 型が複層構造の対応が認められ, この場合には特例として累積時の型によって最終的な膜構造を制御することが可能である。

(4) 本研究において検討した長鎖同族体をマトリックスとして用いる場合, 脂肪酸やアルコール類を混合すれば Y 型累積が起りやすくなり, 機能性原子団を複層構造中に保持することが可能になる。これに対して, エチルエステルを混合した場合には単層構造中に配列制御が可能となる。さらに酢酸長鎖エステルを用いれば, 1 種類のマトリックス物質から単層, 複層の両構造が達成される可能性がある。

おわりに, 本研究を進めるにあたり御助言, 御協力を戴いた埼玉大学理学部柴崎芳夫助教授, 熊倉成和助教授, 中原弘雄助手に深く感謝申し上げる。

Special Articles on Thin Films—Preparation, Structure and Properties

Deposition Types and Final Structures for LB Films of Homologous Series of Long Chain Acids, Alcohols, and Esters

Toyoshi SHIOZAWA* and Kiyoshige FUKUDA

Faculty of Science, Saitama University; Urawa-shi 338 Japan

Langmuir-Blodgett (LB) films of homologous series of simple amphiphilic compounds such as long chain fatty acids, alcohols, and esters have been investigated in order to clarify the factors governing the deposition type (X or Y) and their final structure (single or double layer, i.e., head-to-tail or head-to-head). These compounds play important roles as matrix materials to control molecular arrangement in constructing functional monolayer assemblies. From the measurement of transfer ratios in downward and upward trips, the X- and Y-types of film deposition were examined. While only Y-type deposition occurs with long chain acids and alcohols, both X- and Y-type depositions can be achieved with various long chain esters depending on physical conditions such as surface pressure, temperature, and dipping speed. X-ray diffraction patterns of the LB films were obtained

by Weissenberg camera method. From the long-spacing values, single or double layered structure was determined. It has been found that LB films of long chain methyl esters take the head-to-head structure while long chain ethyl esters and acrylates have the head-to-tail structure, irrespective of deposition types. Thus, the final stable structure of a LB film seems to be determined by the hydrophilicity of polar head groups. These results provide a criterion for the selection of an appropriate matrix material to control the arrangements of functional molecules in the LB films.