ゲートを用いた全自動水平付着法による高品質 ステアリン酸ランタン LB 膜の累積

(1988 年 6 月 28 日 受理)

加藤 貞二*・荒井 政年・大嶋 克則

1 緒 言

水面上に展開された長鎖脂肪酸の不溶性単分子膜が、下層水中に存在する希薄な濃度の Al^{3+} などの三価の金属イオンによって堅くなることは、1937 年すでに Langmuir によって指摘されている¹⁾。Langmuir と Blodgett により開発され Khun らにより洗練された、通常行なわれる垂直浸漬法では、膜がある程度以上堅くなると累積時に膜が流動できず累積が困難になる。最近宮田らは、ムービングウォール型と称する新しい累積装置を考案し、これを用いてステアリン酸の三価金属塩の累積がうまくできたことを報告している²⁾。LB 膜作成法には垂直浸漬法のほかに、福田らによって開発された水平付着法³⁾⁴⁾、および岩橋らによって開発された水平付着法の変法がある⁵⁾。福田らの方法では 1 回の累積操作により膜が一層累積し、理想的 X 膜の作成をめざすものであった。岩橋らの累積法では Y 膜ができる。著者らは以前マイクロコンピューターで表面圧を精密制御した、垂直浸漬法による分子累積装置の開発と⁶⁾、二重ゲートを用いた複合 LB 膜の全自動作成装置の開発を報告した⁷⁾。また最近、マイクロコンピューターで制御し、二重ゲートを用いた水平付着法による、全自動累積装置の開発を報告した⁸⁾。この装置によって、ステアリン酸エチルやアクリル酸オクタデシルでは理想的 X 膜が作成できたが、ステアリン酸やアラキジン酸の Cd 塩では非常に規則性の高い Y 膜が形成された⁹⁾。この装置を、通常の垂直浸漬法では累積が困難であるとされている長鎖脂肪酸の三価金属塩に適用したところ、X 線回折結果からみて非常に規則性の高い Y 膜が作成できたので報告する。

2 実 験

ステアリン酸は高純度品 (シグマ社, 純度 99%) をエタノール

溶液から 1 回再結晶したものを用いた (mp 69.8°C)。展開溶媒には分光測定用ベンゼン (同仁化学薬品社) をそのまま用いた。下層水には全パイレックスガラス製の蒸留器で蒸留したての蒸留水を用いた。下層水の pH は硫酸 (和光社, 精密分析用) および水酸化カリウム (和光社, 試薬特級) を用いて調整した。ランタンイオンは硝酸ランタン (和光社, 試薬特級) を所要量下層水に溶解した。

ゲートとはテフロン製の薄いシートの二重ループを突き合せた構造をしており、Langmuir 水槽の水面にあって、垂直に保持された累積基板または基板支持具は通り抜けられるが、単分子膜は漏れない機能を有する。全自動水平付着法では、累積基板は L 型の基板支持具の水平部分に、薄い両面テープの小片で固定され、累積操作中はつねに水平にたもたれる。基板は一定圧にたもたれた単分子膜に水平に接して膜を一層付着した後、そのまま水中に没する。つぎに水中を水平に移動して L 型の基板支持具の垂直部分がゲートを通り抜け、単分子膜の無い清浄な水面を通して空中に引き上げられたのち、空中を水平に移動してもとの位置に戻る。この累積サイクルをくり返すことによって、水平付着法で何層でも全自動的に LB 膜を累積できる。

3 結果と考察

図 1 に、 La^{3+} を含む下層水面上に展開されたステアリン酸単分子膜の全自動水平付着法による累積の記録を示す。(a) は累積による単分子膜の面積減少であり、(b) は累積中の表面圧変動である。累積条件は、累積温度、15°C、累積圧、10 mN/m、 La^{3+} 濃度 $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ 、pH、7.2、基板の上下速度 5.0 mm/min である。なお、累積基板はステアリン酸鉄(III)で疎水化したスライドガラス (2.5×5 cm) で、累積前にはガラスの無定形ハロー以外何らの X 線回折も示さない。図からわかるように累積による単分子膜の面積減少は非常に規則正しい。水平付着した基板が水中に没した瞬間に基板面積に相当する単分子膜が突然水面から消失するため、圧制御が大きく低下する。しかし膜の消失した穴は周囲の膜の流動によって徐々に埋められ、約 1 分後には制御圧に回復しており、つぎの累積は制御圧下で行なわれる。この圧低下は単分子膜が堅いほど大きい。pH 7.2、 La^{3+} 濃度 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ では膜が堅くなりすぎ圧制御が悪く、品質の低い累積膜しかできなかった。図 1 の累積条件で 10 層累積した試料の X 線回折測定結果を、図 2 に示す。図中の数字は回折次数と回折強度 (cps) である。回折角から Bragg の式を用いて計算された長面間隔は 2 から 11 次の回折の平均で 5.03 nm となり、水平付着

宇都宮大学工学部応用化学科, 321 宇都宮市石井町

- 1) I. Langmuir, V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2400(1937).
- 2) 桑原偉男, 田坂 茂, 宮田清蔵, 日化, 1987, 2330.
- 3) K. Fukuda, H. Nakahara, T. Kato, *J. Colloid Interface Sci.*, **54**, 430(1976).
- 4) N. Nakahara, K. Fukuda, *ibid.*, **69**, 24(1979).
- 5) M. Iwahashi et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2093(1985).
- 6) 加藤貞二, 渡辺 勉, 日化, 1987, 254.
- 7) T. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(8), L1377(1987).
- 8) T. Kato, *ibid.*, **27**(7), L1358(1988).

Fig. 1 Records of automatic horizontal lifting deposition of lanthanum stearate (pH, 7.2, La^{3+} , $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$, 15°C)

- (a) Area reduction by successive monolayer deposition
(b) Surface pressure fluctuation during deposition

法であるにもかかわらず Y 膜のものと一致した。しかも Y 膜にして、たった 5 層しかないのに 11 次の回折まで認められる高品質な累積膜ができている。pH 5.2 La^{3+} 濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ で 10 層累積した試料の長面間隔は同様に、2 から 11 次の回折の平均で 5.02 nm, pH 6.2, La^{3+} 濃度 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ で 10 層累積した試料では、2 から 7 次の回折の平均で 5.06 nm であった。よく知られているように、長鎖脂肪酸単分子膜が多価金属塩を形成する割合は下層水の特定の pH 値から急に大きくなる。ステアリン酸ランタンの場合 pH 6 程度を境に急に膜が堅くなることか

Fig. 2 X-Ray diffraction profile of an LB film deposited under the conditions in Fig. 1 (10 layers onto a slide glass)

らこれより低い pH では金属塩になっている割合は低く、上では高いと考えられる。宮田らはムービングウォール装置で累積したステアリン酸ランタン塩の LB 膜の長面間隔が、pH 4.7 のときの 4.65 nm から pH 7.5 における 5.13 nm へと下層水の pH とともに変化したことを認め pH 増大とともに分子の傾きが基板に垂直になるよう変化しているのであろうと推定している²⁾。しかし著者らの結果は pH にほとんど依存せず、ほぼ 5.04 nm であり、どの条件でもステアリン酸分子は基板にほとんど垂直に配列して累積していると考えられる。この違いは垂直浸漬法と水平付着法の累積機構の差によるものと思われる。水平付着法であるにもかかわらず Y 膜ができる。累積の分子機構については現在検討中である。

Deposition of High-Quality LB Films of Lanthanum Stearate by an Automatic Horizontal Lifting Method Using Double Gates

Teiji KATO*, Masatoshi ARAI and Katsunori OHSHIMA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University;
Ishii-machi, Utsunomiya-shi 321 Japan

A new instrument for automatic horizontal lifting deposition of LB films has been developed, and was applied to depositing high quality LB films of lanthanum stearate. The long spacing of the LB films deposited by this method showed almost no dependence on the pH of the subphase solutions.