論文特集「高機能両親媒性化合物の合成とその高次構造」

(日本化学会誌, 1990, (10), p.1117~1120)

© 1990 The Chemical Society of Japan

LB 膜累積中の膜分子反転境界の可視化と累積中の
膜分子離脱の可視化¹⁾²⁾

(1990 年 4 月 25 日 受理)

加藤 貞二*・成瀬 俊道

LB 膜累積中の膜分子反転は、基板が水面を横切って上昇または下降しているとき水/空気/LB 膜の三相線上で起こっていることを確認する実験を行った。光重合性を有する膜物質を用い、これを累積した基板が清浄な水面を通過中に基板の動きを止め、紫外線をあてて重合し、膜分子を固定した。この LB 膜の、ちょうど水面に相当するところで LB 膜表面の親水・疎水が変化していることを、LB 膜を冷却し、これを湿度の高い雰囲気中に出したときの水蒸気の凝縮状態の違いで可視化して、確認した。

LB 膜が清浄な水面を通過中、膜分子がはがれて清浄な水面に再展開するかどうかを、水面に乾式複写機のトナーをまいて、目に見えるようにして確認した。再展開するかしないかは、膜物質、温度、下層水中のイオン種などの実験条件に依存する。

1 緒 言

イコサン酸カドミウムやステアリン酸カドミウム単分子膜の LB 法による累積中、累積開始後しばらくは安定な Y 型累積をしていたのが基板上昇時の膜の付着が徐々に悪くなり、ついには X 型累積に変わってしまう現象はよく知られている³⁾⁴⁾。この原因はよくわかってはいないが、累積過程中的下層水に空気中の二酸化炭素が溶け込むことによる pH 低下に起因すると推定される。Riegler らは下層水の表面薄層領域の pH が二酸化炭素の溶け込みにより大きく影響を受け、そのために単分子膜の物性が変わることを報告している⁵⁾。X 型累積をしているにもかかわらず、できた LB 膜の構造を X 線回折を用いて調べてみると Y 型の複層構造をとっており、このことは累積過程中的どこかで膜分子が反転していることを示唆する。LB 膜累積過程における膜分子の反転については、LB 膜技術の創始者である Langmuir がすでに論文で報告している⁶⁾。その後、Ehlert⁷⁾、Charles⁸⁾⁹⁾、Hönig¹⁰⁾、Neu-

man¹¹⁾ らが膜分子の反転機構を検討し、報告している。しかし、これらすべての論文において、膜分子の反転機構を決定的に証明したものはなく、彼らの提出している機構は推定にすぎない。著者らは、複合 LB 膜を全自動的に累積する装置の開発過程において工夫されたゲートを用い、光重合性のあるジアセチレン長鎖誘導体を膜物質にして、強制的 Z 累積法でガラス基板上に累積し、累積の各素過程において水中および空中で LB 膜に紫外線をあてて重合し、膜分子を固定して反転を抑えた状態で水に対する接触角を測定することによって、LB 膜最外層の膜分子の方向を知り、累積過程中的膜分子反転機構に関するかなり明確な情報を得ることができた¹²⁾¹³⁾。しかしこれらの論文に対して二つの批判的意見が寄せられた。第 1 に、累積過程中、水中および空中で光重合した LB 膜の表面が常に親水性、および疎水性になっていることを明らかにしても、それだけでは基板が水表面を通り抜けているとき、空気/水/LB 膜の 3 相線上で膜分子が反転していることの証明にはなっていない、という批判である。第 2 は、強制的 Z 累積では基板は常に清浄な水面を通して水中に入るが、膜物質の平衡拡張圧 (ESP) から考えて、基板上の膜物質は基板からはく離し、清浄な水面に再展開してしまうはずだ、という指摘である。この論文は、前報へのこの二つの批判的指摘に対する解答を用意するためになされた実験をまとめたもので、基板が水面を通り抜けているとき、まさに空気/水/LB 膜の三相線上で膜分子の反転が起こっていることを示す直接的証拠を提出することができた。またゲートを用いた強制的 X、あるいは Z 累積で、清浄な水面を基板が通り抜けるとき、基板から膜物質がはがれるかはがれないかは、膜物質の種類や下層水に溶解している無機塩の種類などの実

宇都宮大学工学部応用化学科, 321 宇都宮市石井町

- 1) この報文を“LB 膜累積機構の研究 (第 3 報)”とする。
- 2) 前報 (第 2 報), T. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L 2128(1988).
- 3) E. P. Honig, J. H. Th. Hengst, D. den Engelsen, *J. Colloid Interface Sci.*, 45, 92(1973).
- 4) J. B. Peng, J. B. Ketterson, P. Dutta, *Langmuir*, 4, 1198(1988).
- 5) J. E. Riegler, J. D. LeGrange, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2492(1988).
- 6) I. Langmuir, *Science*, 87, 493(1938).
- 7) R. C. Ehlert, *J. Colloid Sci.*, 20, 387(1965).
- 8) M. W. Charles, *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 569(1969).
- 9) M. W. Charles, *J. Appl. Phys.*, 42, 3329(1971).
- 10) E. P. Hönig, *J. Colloid Interface Sci.*, 43, 66(1973).

11) R. D. Neuman, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 106(1978).12) T. Kato, *Chem. Lett.*, 1988, 1993.13) T. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L 2128(1988).

Fig. 1 The most plausible molecular overturn mechanism during a compulsory Z-type deposition using the gate¹²⁾

験条件に依存することを、可視化して示すことができた。

2 実験

実験に用いた膜物質は 10, 12-ペンタコサジン酸 (和光純薬 mp 63.0~64.0°C), 1-イコサノール (Sigma Chemicals, 99%) およびイコサン酸 (Sigma Chemicals, 99%) で、購入したものをそれ以上精製せずに用いた。単分子膜の展開溶媒には吸光分析用ベンゼン (同仁化学研究所) を用いた。長鎖の酸を膜物質として累積するときには、下層水に酢酸カドミウム (和光純薬, 試薬特級) を 10^{-3} mol/dm³ の濃度に溶解した。基板から LB 膜のはがれて水面上に再展開するかどうかを可視化するために、乾式複写機の黒色トナーをエタノールで洗浄し、乾燥して粉碎し、再び微粉にしたものを用いた。これを基板が清浄な水面を通して上昇するとき水面に散布し、膜分子のはがれによる膜物質の水面への再展開を目に見えるようにした。

実験に用いた累積装置は、複合 LB 膜を全自動的に作成できるものであり、その詳細はすでに報告した¹⁴⁾。この装置では、ゲートを用いて強制的 Z 累積を行うことができる。ゲートとは、テフロンの薄いシートでできたループを突き合わせた構造をしており、Langmuir 水槽の水面を仕切り、垂直に保持された累積基板は水平に移動して通り抜けられるが、単分子膜は漏れない機能を有する。強制的 Z 累積では、基板は常に清浄な水面を通して水中に入り、水中を水平に移動してゲートを通り抜け、定圧に制御された単分子膜の存在する水面を通して上昇しながら Z 累積をする。累積基板には顕微鏡のスライドガラス (50×20×1 mm) を用い、強制的 Z 累積でイコサン酸カドミウムを 1 層累積して基板表面を疎水化した。累積過程の膜物質の *in situ* 光重合は、150 W キセノンランプからの光を、石英レンズで集光して、累積中の LB 膜試料に照射して行った。重合時間は空气中 30 分、水中 60 分であった。なお、累積実験はすべて下層水温度 10°C で行った。

3 結果および考察

3.1 膜分子反転境界線の可視化

図 1 に、強制的 Z 累積を行っていないながら Y 膜ができる過程における分子反転機構として、著者らが提出したモデルの模式図を示す¹²⁾。この図の (a) 過程および (c) 過程において、基板が半分水の中に入った状態で基板の動きをとめ、LB 膜に紫外線をあて

て重合した。どちらも図 1 の機構にしたがえば、水中にある部分では膜物質は親水基を外側に向け、空中にある部分では疎水基を外に向けて配向しているはずであるが、この境界はまったく検出できない。LB 膜中のカドミウム原子についての ESCA やオージェ電子分光を測定しても、LB 膜最外層の膜分子が親水基をどちらに向けているかに関する情報は得られなかった。そこでこれらの試料を冷蔵庫の冷凍室で冷却し (-5°C)、再び温度の高い空気中に取り出したところ、LB 膜最外層の膜分子層の向きの違いによる LB 膜表面の親水性の違いにより、空気中の水分の凝縮状態に差ができ、分子反転境界を可視化することができた。親水基を表に向けた LB 膜表面の、下層水と同じ濃度の酢酸カドミウムを含む水に対する接触角は約 50°、疎水基を表にむけた LB 膜表面の接触角は約 80° である¹⁰⁾。図 2 に膜分子反転境界を可視化した写真を示す。(a) は奇数サイクル (イコサン酸カドミウム 1 層を含んで 5 層) において清浄な水面を通して下降中に基板の動きを止めて光重合した試料、(b) は偶数サイクル (同じく 6 層) において基板下降中に止めて光重合した試料について、上記の条件で分子反転境界を可視化したものである。また、(c) は強制的 X 累積 (強制的 Z 累積の逆過程) で奇数サイクル (同じく 5 層) において基板上昇途中で止めて光重合した試料のものである。なおスライドガラスは紫外線を透過しないため、裏面の膜物質は重合しておらず、空気中に置けば最外層の膜分子はすべて疎水基を表に向けるため、重合面のような膜分子反転境界は見られない。水分の凝縮の違いにより可視化された反転分子境界線は、10 秒前後で消失し、全体が乾燥してしまえばもうまったく見えない。またこの現象は何回でもくり返すことができ、試料作成後 10 か月経過しても再現され、重合による膜分子の固定は 10 か月後でも維持されていることがわかる。こうして、累積中の膜分子の反転は基板が水面を横切るとき (上昇でも下降でも)、空気/水/LB 膜の三相の界面でまさに起こっていることを実証することができ、図 1 に模式的に説明されている反転機構が支持された。

3.2 累積基板からの膜分子のはがれの可視化

図 1 (a) および (c) のように清浄な水面を基板が横切るとき、膜分子が反転しているなら、膜物質の ESP から考えて膜物質は基板を離れ、清浄な水面に再展開して逃げるはずである、という指摘に対して、強制的 Z 累積で作成されたイコサン酸カドミウム LB 膜や 10, 12-ペンタコサジン酸カドミウム LB 膜が強い X 線回折を示すので膜分子のはがれているとは考え難い、とい

14) T. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, L1377(1987).

Fig. 2 Visualization of the molecular boundary of a hydrophilic and hydrophobic surface on the in situ-phoropolymerized LB films of cadmium salt of 10,12-pentacosadiynoic acid

(a) 5 Z-cycles, (b) 6 Z-cycles, (c) 5 X-cycles. (See text.)

Fig. 3 Visualization of the re-spreading of film molecules from LB films when the LB films pass through the clean water surface.

(a) 1-Icosanol, (b) 10,12-Pentacosadiynoic acid (See text.)

う反論は説得力が弱かった。そこで LB 膜を累積した基板が清浄な水面を通り抜けるとき、膜分子が基板からはがれて清浄な水面に再展開するか、しないかを可視化して示す実験を行った。まず必ずはがれる例として 1-イコサノール LB 膜を用い、LB 膜から清浄な水面への再展開を可視化したのが図 3 (a) の写真である。1-イコサノール単分子膜は 20 mN/m で累積しようとするとき、疎水性基板下降時には累積比 1 できれいに累積するが、基板上昇時には完全にはがれて、再展開してしまうことが知られている。そこでゲートを用いた強制的 X 累積で 20 mN/m の 1-イコサノール単分子膜を 1 層累積し、基板を水平に移動してゲートを通り抜け、清浄な水面に到達したところで、基板周辺にトナーを散布し、その中を基板を上昇させた。基板上昇速度は 5 mm/min である。基板上昇とともに、基板からはがれた 1-イコサノール単分子膜が水面のトナーを周辺に押しやって、トナーのない水面が、ほぼヒョウタン型に広がってゆく様子が見てとれる。これと比較

するために 10,12-ペンタコサジイン酸カドミウム LB 膜についても同様な実験を行った。イコサノール単分子膜の強制的 Z 累積で疎水化したガラス基板に、10,12-ペンタコサジイン酸カドミウムを 3 層、強制的 X 累積した試料で、図 3 (a) と同じ実験を行った結果の写真が (b) である。基板周辺にトナーが存在しない水面が長楕円形に見えるが、これは LB 膜がはがれたためではない。基板が上昇を開始するとメニスカスが持ち上げられ、そのメニスカスをトナー粒子が重力によって滑り落ちるため、トナーのない長楕円形の水面の面積は基板が水面から上がりきるまで変わらない。一方、1-イコサノールの場合は、トナーのない水面の面積は基板上昇とともに拡大してゆく。10,12-ペンタコサジイン酸カドミウムを 3 層強制的 Z 累積した LB 膜を清浄な水面を横切って下降させても、トナーは広がらず、膜分子は基板からはがれていない。図 3 (b) の写真は、図 1 の (c) の過程を逆に動かした過程のものであり、図 2 (c) の写真の過程に相

当するが、基板が清浄な水面を通り抜けるとき膜分子は3相線上で反転しているが、基板からはがれて清浄な水面に再展開することは起こっていないことが証明された。この理由はまだよくわかっていないが、著者らがカドミウムイオンを用意するために、下層水に酢酸カドミウムを溶解したことに関係があるように思われる。すなわち、酢酸イオンはその構造から考えて弱いながらも界面活性であり、水表面および水中におけるLB膜に吸着し、これが3相線上に弱いポテンシャルの「かご」をつくり、膜分子が反転するとき清浄な水面に逃げ去るのを抑えているのではないかと考えられる。一方、1-イコサノールの場合はLB膜中における親水基同士の相互作用よりも親水基の水に対する親和力の方が強く、酢酸イオン程度の吸着ポテンシャルの「かご」では膜分子の再展開を抑えられないためと考えられる。1-イコサノールの再展開を抑えるにはもう少し界面吸着の強いアニオンが必要であろう。要するに累積するかしないか、は親水基と水、親水基同士、

疎水基同士、疎水基と水の相互作用の微妙なバランスの問題であり¹⁵⁾、酢酸イオンのような弱い界面活性物質がこのバランスに影響して累積、再展開の様子を変えるかどうかは、膜物質、表面圧その他の実験条件に依存する。LB膜累積に対する下層水中の各種金属カチオンの効果については多くの研究がなされているが、その対アニオンの変化の効果については報告されたことがない。酢酸イオンに上記の効果があるとすれば多くの有機イオンに同様な効果があると考えられ興味深い。著者らは現在、*in situ*で 10^{-9} gオーダーの累積膜物質質量変化を追跡できる水晶振動子マイクロバランス法を用意し、累積過程および基板からの膜分子のはがれの過程に対するアニオンの変化の効果を検証する準備を進めている。この結果ができれば酢酸イオンの効果についても、もっと定量的な説明ができるようになるであろう。

15) M.S.Pierre, M.Dupeyrat, *Thin Solid Films*, 99, 205(1983).

Special Articles on Synthesis and Supramolecular Structure of Functionality Amphiphiles

Visualization of the Molecular Boundary of the Hydrophilic and the Hydrophobic Surfaces on the LB Films and re-Spreading of Film Molecules from LB Films onto the Water Surface

Teiji KATO* and Toshimichi NARUSE

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

Overturn of film molecules during the compulsory Z-type deposition using the gates was investigated. Molecular boundary of the hydrophilic and hydrophobic surfaces on the *in situ*-photopolymerized LB films of cadmium salt of 10,12-pentacosadiynoic acid was visualized by the difference of the condensation ability of water vapor of both surfaces of LB samples which were precooled. This proved that overturn of film molecules occurs at the three-phase line of water/air/LB film when the substrate passes through the water surface. Escape of film molecules from LB films when the substrate passes through the clean water surface was also visualized by sprinkling the toner for xerography on the water surface. Whether film molecules may escape from the substrate or not depends on the experimental conditions, such as the kind of film molecules, the surface pressure, the temperature and the kind of ions in the subphase.