

# ラングミュア膜の非平衡性

江田善昭・森敦郎\*・Seung-Hee Ryu\*・Sung-Ae Choi\*・吉見剛司\*・石川雄一\*

工業化学部・\*忠南大工(韓国)・\*\*大分大工

## Dynamics of Langmuir Monolayers

Yoshiaki Eda, Atsuro Mori\*\*, Seung-Hee Ryu\*, Sung-Ae Choi\*, Takeshi Yoshimi\*\*, and Yuichi Ishikawa\*\*

Department of Chemistry,

\*Department of Polymer Science & Engineering, College of Technology, Chungnam National University, Taejeong, Korea

\*\*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Oita University, 700 Dannoharu, Oita 870-1192, Japan

### 要旨

低圧で凝縮相を形成するステアリン酸単分子膜は、水分子の浸透による時間依存性を示した。低圧で膨張相を形成する単分子膜でも、程度の差こそあれ、3種類全て時間依存性を示した。

### 1. 緒言

ラングミュアプロジェクト膜(通称LB膜)は分子レベルで厚さ制御が可能で、厚さ方向の分子の配列制御も可能である。そのため、分子エレクトロニクスの素子として、近年注目されている。表面改質や絶縁薄膜としての研究もなされている。残念ながら、これらの研究はいずれも基礎研究の段階を出ておらず、まだまだ実用までは距離があると言わざるを得ない。

これらの失敗の主な原因として、なすべき一つ一つの積み重ねの要素(例えば、有機材料(膜物質)の高純度化技術の進歩など)が、多種多様に残されていることが考えられる。そのなすべきことの一つとして、「LB膜の材料」とも言えるラングミュア膜の理解がある。

ラングミュア膜(不溶性単分子膜、L膜とも呼ばれる)とは不溶性の両親媒性分子を水面上に展開したときにできる、分子一層の厚みをもつ単分子膜のことである。理想的な二次元系として100年以上の研究の歴史を持つラングミュア膜であるが、その科学的理解はほとんど未開拓のままである。ステアリン酸などの高級脂肪酸は水溶性が非常に低いため、水面上に安定なラングミュア膜を形成する。これらの単分子膜は下層水と接していても、下層水と平衡にあるわけではない。

ラングミュア膜を融点以上(膨張相にする)での熱処理<sup>(1)</sup>や他段階クリープ法<sup>(2)</sup>により、低欠陥のLB膜が製膜できることが最近、報告されている。これらの報告からもラングミュア膜は熱力学的に準安定状態ではあるが、非平衡状態であることは明らかである。特に凝縮相では水和(水分子の浸透)に時間がかかるため、水和時間依存性が顕著である。このように、ラングミュア膜の非平衡性の理解は学術的にも実用的にも重要であるにも関わらず、その研究はまだ始まったばかりである。

本研究では、(科学的に正確な表現ではないが)表面圧ゼロの状態では凝縮相を形成するステアリン酸と、膨張相を形成する合成脂質の水和時間依存性を比較・検討し

た。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬

ステアリン酸はSIGMAの99%をそのまま用いた。ラングミュア膜の実験には展開溶媒として和光純薬の∞ Pure gradeのクロロホルムを用いた。そのほかの試薬は和光純薬の特級試薬をそのまま用いた。水は自動蒸留装置(ADVANTEC GS-500)で脱イオン・一次蒸留したものを用いた。

ラングミュア膜の素材として使用した両親媒性化合物の化学構造をChart 1に図示した。14glu1TABと14GPAは前報に示した方法で合成した。

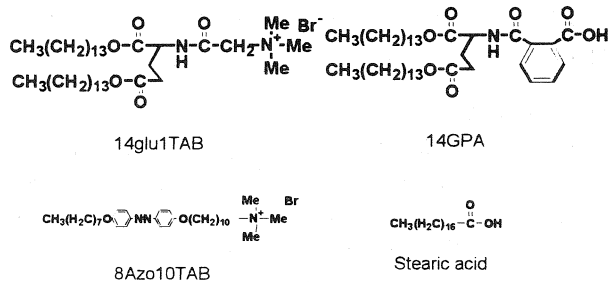


Chart 1. Chemical structures of amphiphiles.

#### 2.2 アゾベンゼン誘導体(8Azo10TAB)の合成

##### 2.2.1 p-オクチルオキシアニリン塩酸塩

水酸化カリウム 4.10 g (62.0 mmol) を 200 mL エタノールに溶解させ、p-アセトアミドフェノール 9.06 g (60.0 mmol)、臭化オクチル 11.59 g (60.0 mmol) を加えて 10 時間加熱環流した。室温に戻した後、析出した KBr を濾別して濃塩酸 40 mL を加えさらに 8 時間加熱環流を続けた。溶液を減圧溜去し、p-オクチルオキシアニリン塩酸塩 11.0 g (41.8 mmol, 69.6%) を得た。mp 98.2 - 102.7 °C, Rf 0.74 (CHCl<sub>3</sub>:methanol = 9:1), 0.40 (CHCl<sub>3</sub>)

### 2.2.2 アゾカップリング

合成した *p*-オクチルオキシアニリン塩酸塩 10.52 g (40.0 mmol) を、アセトン 150 mL、水 150 mL、35%濃塩酸 8.54 g (80.0 mmol) に溶解させ 5 °C 以下に氷冷した。これに亜硝酸ナトリウム 2.76 g (40.0 mmol) を 50 mL の水に溶解して徐々に加えた。これとは別に 2.5 M 水酸化ナトリウム水溶液 16 mL と 0.47 M 炭酸ナトリウム水溶液 85.2 mL を取り、フェノール 3.76 g (Mw 94.11, 40.0 mmol) を溶解させ 5 °C 以下に冷却した後、先に調製したジアゾニウム塩溶液に徐々に加えた。10 °C 以下で 4 時間攪拌した後、濃塩酸を加え、生じた固体を減圧濾過して集めて十分に水洗した。シクロヘキサンから再結晶して、褐色粉末として *p*-オクチルオキシアゾフェノール 8.88 g (26.7 mmol, 66.7%) を得た。mp 99–104 °C。

### 2.2.3 *p*-(10-ブロモデシルオキシ)-*p*'-オクチルオキシアゾベンゼンの合成

合成した *p*-オクチルオキシアゾフェノール 6.66 g (Mw 333.00, 20.0 mmol) とジブロモデカン 9.00 g (Mw 300.08, 30.0 mmol) , 85%水酸化カリウム 1.65 g (Mw 56.11, 25.0 mmol) を 200 mL エタノールに溶解させ、7 時間加熱環流した後室温に戻し、沈殿をろ取り、ヘキサン、水で洗浄した。エタノールから再結晶して、黄色粉末の *p*-(10-ブロモデシルオキシ)-*p*'-オクチルオキシアゾベンゼン 4.67 g (8.50 mmol, 42.3%) を得た。Rf 0.87 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)。

### 2.2.4 トリメチルアミンによる四級化

合成した *p*-(10-ブロモデシルオキシ)-*p*'-オクチルオキシアゾベンゼン 2.77 g (Mw 552.18, 5.0 mmol) をトルエン 300 mL に溶解させ、氷冷下でトリメチルアミンガス (Mw 59.11) を過剰に導入し密栓をして、2 ヶ月間攪拌した。その後、アミンを加熱、蒸発させ、冷却、減圧濾過すると黄色粉末状の 8Azo10TAB 2.71 g (7.09 mmol, 88.6%) を得た。Rf 0.00 (CHCl<sub>3</sub>)。

### 2.3 $\pi$ -A 測定

ラングミュア膜の作成・測定には LB 膜作成装置 (ユーエスアイシステム, FSD-110, ラングミュア水槽 100x175 mm) を用いた。下層水として純水を用いた。 $\pi$ -A 測定は 20 °C, 圧縮速度 12 mm/min の条件で行った。ラングミュア膜を水面上に展開してから圧縮開始までの時間を水和時間とした。

### 3. 結果・考察

Fig. 1 にステアリン酸の  $\pi$ -A 曲線の水和時間依存性を示した。よく知られているようにステアリン酸ラングミュア膜は低表面圧では液体凝縮膜を形成し、24 mN m<sup>-1</sup> 以上で固体凝縮膜に相転移する。予測通り、大きい時間依存性を示す。これは、凝縮膜中の分子間に水分子が浸透して分子間隔が広がったためだと思われる。

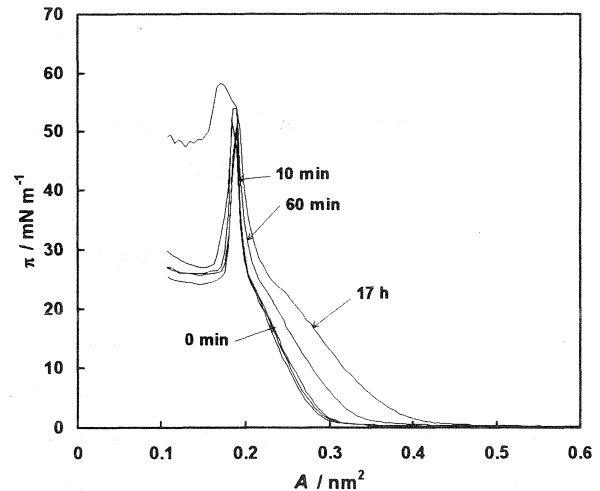


Fig. 1. Dependence of  $\pi$ -A isotherm of stearic acid on incubation time.

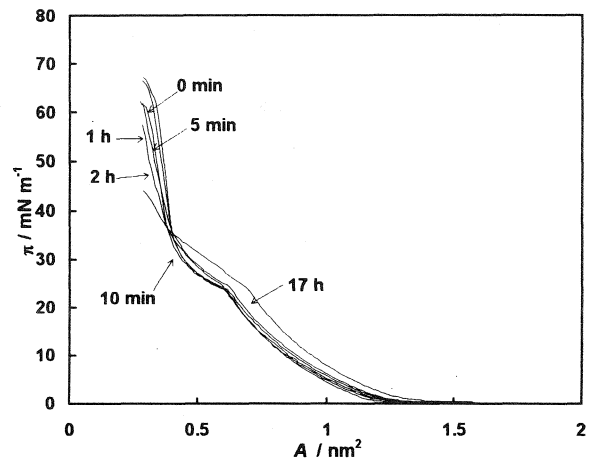


Fig. 2. Dependence of  $\pi$ -A isotherm of 14GPA on incubation time.

Fig. 2 に低表面圧で液体膨張膜を形成する 14GPA の  $\pi$ -A 曲線の水和時間依存性を示した。ステアリン酸と比較すると、時間依存性が小さい。これは液体膨張膜内では流動性が高いため、分子間の水分子の浸透が短時間で終了するためだと考えられる。

Fig. 3 に表面圧ゼロから膜崩壊まで液体膨張膜を形成する 14glu1TAB の  $\pi$ -A 曲線の水和時間依存性を示す。予測と異なり、14GPA よりもずっと大きい時間依存性を示した。この現象に対する説明はまだついていない。

Fig. 4 にアゾベンゼン誘導体 (8Azo10TAB) の  $\pi$ -A 曲線の水和時間依存性を示す。14glu1TAB と同様に表面圧ゼロから膜崩壊まで液体膨張膜挙動を示した (カチオン基間の静電反発のため)。14glu1TAB と同様にかなり大きい時間依存性を示した。これは、8Azo10TAB の展開溶媒 (クロロホルム) への溶解性が悪く、溶媒中で一部 3 次元の微結晶を形成しているためだと考えられる。

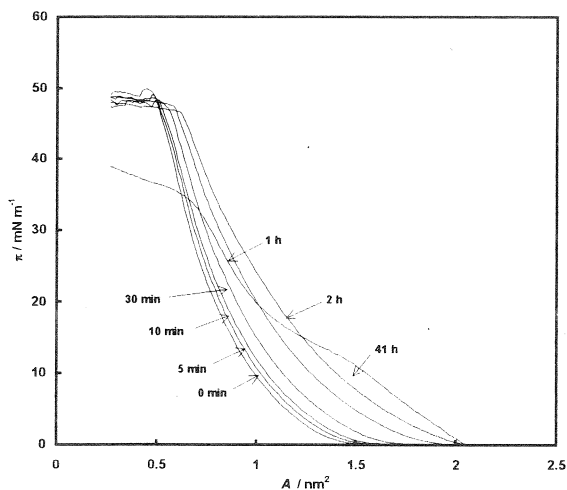


Fig. 3. Dependence of p-A isotherm of 14glu1TAB on incubation time.

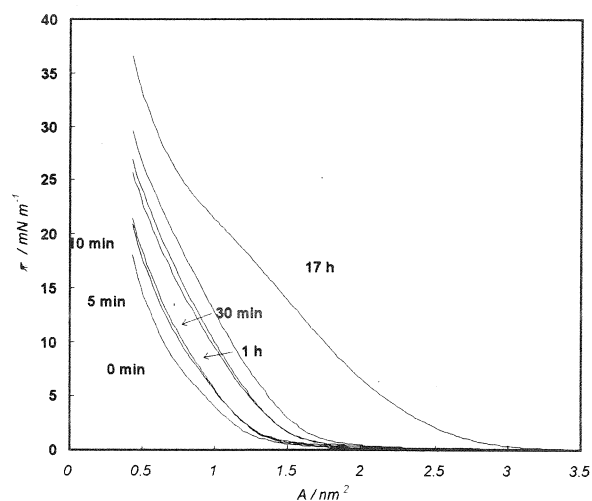


Fig. 4. Dependence of  $\pi$ -A isotherm of 8Azo10TAB on incubation time.

#### 4. 結論

既報<sup>(2)</sup>の通り低圧で凝縮相を形成するステアリン酸単分子膜は、水分子の浸透による時間依存性を示した。これまで時間依存性がないと言われていた低圧で膨張相を形成する単分子膜でも、程度の差こそあれ、3種類全て時間依存性を示した。

#### 参考文献

- (1) 加藤他, 第49回コロイド及び界面化学討論会講演要旨集 7(1996)
- (2) 久利, 梶山, 第50回コロイド及び界面化学討論会講演要旨集 70(1997)