

解 説 (3)

単分子膜の動的性質の評価

加 藤 貞 二

宇都宮大学工学部応用化学科 〒321 宇都宮市石井町 2753

(1989 年 12 月 12 日 受理)

Estimation of the Dynamic Properties of Monolayers at the Air/Water Interface

Teiji Kato

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University
2753, Ishii-cho, Utsunomiya-shi 321

(Received December 12, 1989)

水面上の単分子膜の動的性質の評価について解説した。単分子膜の“静的”な測定である、応力緩和、面積クリープの測定例、各種の“動的”な測定の例を示した後、単分子膜に関する最も普遍的な測定法である、 π -A 等温線について、“ π -A 等温線の観測時間”という新しい概念を説明し、“観測時間”がきちんと定義できる新しい測定法による π -A 等温線の測定例を示し、解説した。“静的”測定法に温度変化を併用した、単分子膜の熱刺激過程の面積クリープについても言及した。

1. はじめに

今回の“有機薄膜”の特集に際して編集者から筆者に与えられたテーマは“単分子膜の動的評価”ということであった。この小論では、単分子膜の力学的性質を中心に、単分子膜の動的性質の評価について述べてみたい。

動的という言葉は学術的には二通りの意味を有する。1 つは、周期的刺激を物体に与えて、周期的応答を測定し、物体の力学的あるいは電気的性質を求める場合で、宮野の表面弾性波を用いた膜物性測定などがこれに当たる(本誌 9 ページ)。この意味での“動的”に対比される言葉は“静的”である。もう 1 つは、物性の平衡値でなく時間に依存する値を測定している場合であり、こちらの意味での動的性質に対比される言葉は平衡的性質である。この小論では、動的という言葉をも主として後者の意味に用いるが、前者の意味に用いるときには、“動的”と書いて区別する。有機薄膜の中でも、分子のオーダーで配向と配列が制御された Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) の材料としての不溶性単分子膜を考えた場合、高品質な LB 膜を得るためには、まず高品質な単分子膜を用意しなければならない。そのためには単分子膜の動的な性質を理解しなければならない。なぜなら、特別な例外

を除けば、いわゆる展開単分子膜は熱力学的には真の安定系ではないからである。

2. 単分子膜の応力緩和・クリープ

時刻 $t=0$ に、突然ある大きさの一定歪みを物体に与え、応力の時間変化を測定する方法を応力緩和という。水面上の単分子膜の表面圧の緩和を応力緩和として扱った論文がいくつか報告されている¹⁻⁶⁾。Tabak 等は 25°C における DPC 単分子膜の各分子面積における応力緩和を測定している。崩壊するまでは、比較的短時間に表面圧が緩和しているが、崩壊してからの緩和には数千秒かかっている¹⁾。Huehnerfuss 等は 15°C のオレイン酸の 0.25 nm²/molec. における表面圧の緩和から、緩和時間は 16 分であると報告している²⁾。Fig. 1 にその緩和曲線を示す。16 分というのは、最終緩和量からある時刻の緩和量を引いた量が、最終緩和量の 1/e になる時間として求められた。Bois 等はオクタデカノール単分子膜の π -A 等温線を測定しながら、各分子面積でバリエーションを止めて、圧力緩和を測定して単一緩和であるとして解析し、分子面積の関数としての緩和時間を求めている³⁾。Fig. 2 に各温度における緩和時間の分子面積依存性の結果を示す。緩和時間 τ は温度によっても変わるが、分

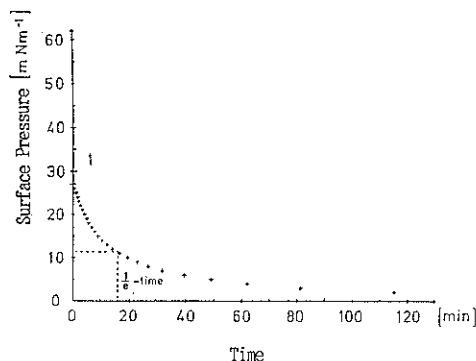


Fig. 1 The time-dependence of surface pressure decrease of an oleyl alcohol monolayer at 288 K and a constant area, $A=0.25 \text{ nm}^2/\text{molec.}$. The relaxation time was determined to be $\tau = 16 \text{ min}^{27)}$.

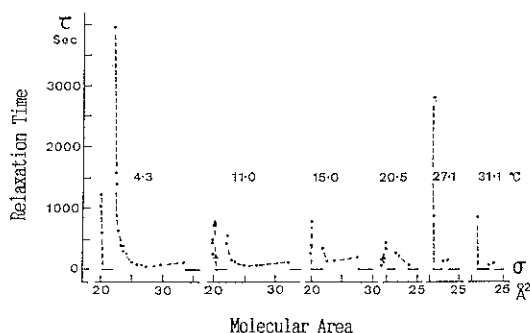


Fig. 2 The relaxation times observed on the isotherms of octadecanol monolayers at different temperatures. Each point corresponds to an exponential decay of surface pressure⁴⁾.

子面積によっても顕著に変化していることが分かる。

O'Brien 等はステアリン酸ビニルおよびポリステアリン酸ビニル単分子膜の応力緩和を測定し、モノマーは、2分間にかなりの圧力緩和を示すのに対し、ポリマーはほとんど緩和を示さないことを報告している⁶⁾。圧力緩和とは異なるが、Bois はオクタデカノール単分子膜の圧縮後の表面電位の緩和を応力緩和と同様に解析し報告している⁶⁾。

時刻 $t=0$ に突然、ある大きさの一定応力を試料に与え、歪みの時間変化を測定する方法をクリープ測定という。水面上の単分子膜のクリープに相当する測定は報告されたことはなかったが、最近筆者等はアラキン酸カドミウム単分子膜の面積クリープを報告した⁷⁾。Fig. 3 に 10 mN/m における面積クリープ測定結果を示す。 10°C では、5時間に1%程度の面積クリープを起こしていることがわかる。

応力緩和のデータからは、ある近似のもとに緩和時間

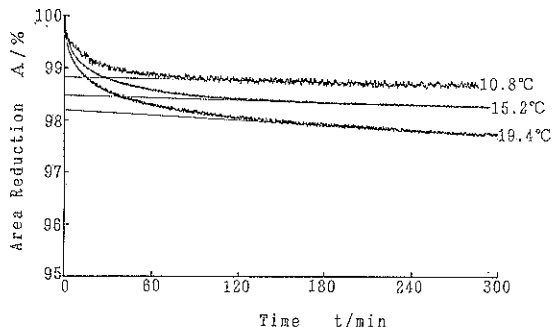


Fig. 3 Area creep of monolayers of cadmium arachidate at 10 mN/m at three different temperatures⁷⁾.

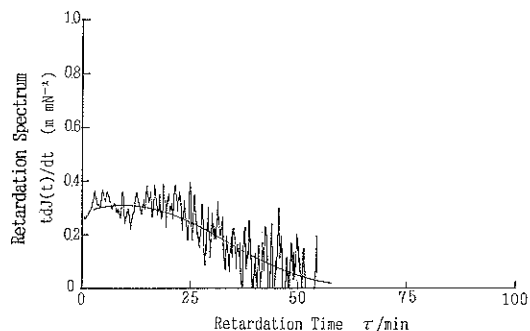


Fig. 4 A retardation spectrum obtained from the creep datum of a trioctadecanoylglyceride monolayer at 15°C and 30 mN/m , with a rough approximation⁷⁾.

の分布を表す緩和スペクトルが、クリープデータからは同様に遅延時間の分布を表す遅延スペクトルが数学的処理で求まるはずである。しかしクリープデータから遅延スペクトルを求める過程では、データの時間に関する二次の数値微分が必要であり、これに耐えられる面積クリープデータを得ることは極めて困難であった。したがって、この方向に研究を進めてもあまり展望は無さそうである。Fig. 4 に、粗い近似で求めた 15°C , 30 mN/m におけるトリオクタデカノイルグリセリド単分子膜の遅延スペクトルの例を示す。遅延時間が数十分まで分布していることがわかる。

応力緩和とクリープは、刺激が周期的でないという意味で“静的”測定と総称され、次に述べる“動的”測定と区別される。

3. 単分子膜物性の“動的”測定

単分子膜に周期的刺激を与え、周期的応答を測定することにより、膜の力学的性質を求める方法では、弾性的性質と同時に粘性的性質が求められる。もし膜が粘性的

性質を有すれば、膜の性質は当然測定時間すなわち測定周波数に依存し、膜の性質は動的になる。すなわち、これが膜の粘弾性である。膜の“動的”粘弾性測定は、周期的刺激の周波数によって大きく3つに分類される。

1番高い周波数領域の“動的”測定は、単分子膜による表面波光散乱法で得られる^{8,9)}。表面波光散乱法では単分子膜によるレーザー光の散乱を解析して、膜の表面波の振動数およびその減衰定数を得、それから膜の粘弾性の性質を求めるものである。Chen等はステアリン酸ビニルおよびポリステアリン酸ビニル単分子膜の表面波光散乱法による測定を報告しているが、ポリマー単分子膜は圧が検出されはじめる $0.40 \text{ nm}^2/\text{molec.}$ よりずっと面積が大きい $0.55 \text{ nm}^2/\text{molec.}$ ですでに弾性を示している⁸⁾。表面波の周波数は 10 kHz 前後である。表面波光散乱法では測定周波数が高いためか、どの単分子膜も非常に低い、たとえば 1 mN/m 以下の圧ですでに弾性を示し、我々が単分子膜を扱う感覚とはかけ離れた数値を与える。

測定周波数が次に高いのは、縦波(longitudinal wave)法である。Miyano等は縦波法による単分子膜の“動的”性質を求める装置について報告している¹⁰⁾。Voegel等は同様の原理の装置を用い、ポリ酢酸ビニル単分子膜の“動的”粘弾性を求めている¹¹⁾。彼女等の装置では、波は電気毛管現象を利用して発生しており、波の検出もレーザーを用いて光学的になされ、測定中膜にはなにも接触しない。測定周波数範囲は $50 \sim 1000 \text{ Hz}$ であった。Cini等も、対象は吸着単分子膜であるが界面活性剤水溶液上の縦波の減衰の周波数依存性から、ある周波数のところに波の減衰の極大が生ずることを報告している^{12,13)}。これは、いわゆる周波数異常分散に相当し、減衰の極大において動的粘性は最大になる。

単分子膜物性の“動的”測定で、最も周波数が低いのは、機械的に膜に圧縮、膨張の周期的刺激を与える測定法である¹⁴⁻¹⁶⁾。すなわち、膜をかこんでいるバリアーを $\sin$ 関数に従って動かし、膜面積を圧縮、膨張させて、それに伴う圧変化を検出する。この方法の周波数範囲は $0.001 \sim 0.5 \text{ Hz}$ 程度である。もし単分子膜中になんの緩和機構も存在せず膜が弾性しか示さなければ、刺激である膜面積変化と、応答である圧変化の間に位相のずれは生ぜず、いわゆるリサージュ図形は直線になる。もし粘性による緩和機構があると位相がずれ、リサージュ図形は楕円になり、楕円の曲率から緩和の情報が得られる。Bienkowsky等はラウリン酸単分子膜や SDS 吸着単分子膜の緩和をこの方法で測定し、低周波数領域における異常分散を報告している¹⁴⁾。Fig. 5にその結果の例を示す。図中 rabbit と書いてあるのは、兎の肺から取り出した界面活性物質である。この物質の単分子膜は約 1

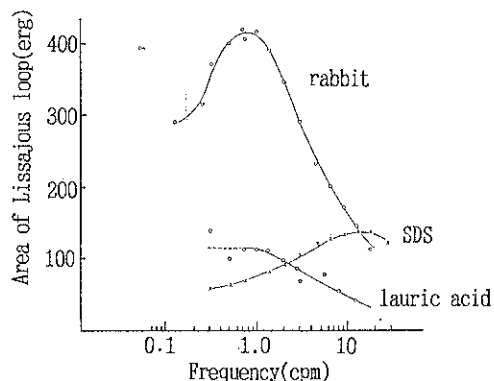


Fig. 5 Area of Lissajous figures vs. cycling frequency for various amphiphilic materials. Rabbit: a lung surfactant of rabbit, SDS: sodium dodecyl sulfate.

cpmで周波数分散の極大を示し、SDS水溶液は約 20 cpm に極大を示す。したがって、これらの膜の(極大における)代表的緩和時間は、それぞれ 10 s および 0.5 s であることが分かる。

これまで述べてきたのは“動的”測定の中でも、周期的刺激にたいする周期的応答を測定してその周波数依存性を求める方法で、“周波数領域法”(frequency domain method)と総称される。

一方、パルスの刺激に対する過渡的応答の時間変化をFoulier変換して周波数に換算し、あたかも周期的刺激にたいする応答を測定したかのように、膜の“動的”性質が求められる方法を“時間領域法”(time domain method)という。この方法を単分子膜系に適用した論文がいくつか報告されているが、その多くは界面活性剤水溶液における吸着単分子膜を対象にしている¹⁷⁻¹⁹⁾。

4. π -A等温線・A-T等圧線・ π -T等面積線

CrispあるいはGainsによれば、水面上の展開単分子膜系の自由度は次式で与えられる²⁰⁾。

$$F = C_B + C_S - P_B - P_S + 3$$

ここに C_B, C_S はバルク相、界面相の成分数、 P_B, P_S はバルク相および界面相の相数である。空気を1成分、1相として扱ってしまえば、 $C_B = 2$ (水と空気)、1成分単分子膜であれば $C_S = 1, P_B = 2$ (気相と液相)であるから、 $F = 4 - P_S$ になる。もし単分子膜が1相系であれば、 $F = 3$ となり系の最大自由度は3となる。この3つの自由度としては3次元圧(p)、温度(T)および表面圧(π)がとられる。しかし一般的には不溶性単分子膜の実験は一定大気圧下で行われ、 p は変数にはならない。単分子膜の実験では分子面積(A)を実験変数にとることが多い。3次元圧を一定とすれば、3つの変数から2つの自由度

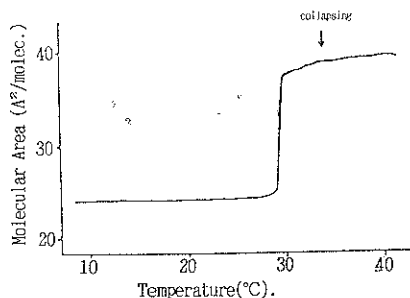


Fig. 6 An A-T isobar of a monolayer of palmitic acid at 3 mN/m²²⁾.

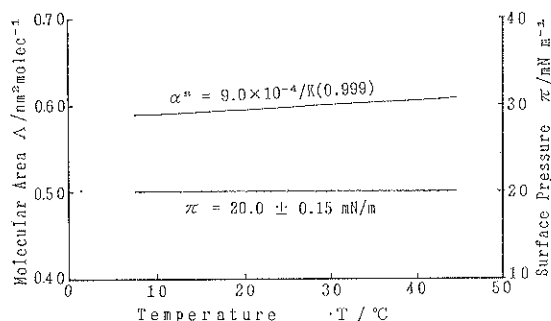


Fig. 7 An A-T isobar and the pressure fluctuation of a monolayer of trioctadecanoylglyceride at 20 mN/m²³⁾.

を選ぶやり方は3通りある。それが π -A 等温線 (π -A isotherm), A-T 等圧線 (A-T isobar), π -T 等面積線 (π -T isochore) である。 π -A 等温線では T を一定に保って A の関数として従属変数 π を測定する。A-T 等圧線では π を一定に保って T の関数として従属変数 A を測定する。 π -T 等面積線では A を一定に保って T の関数として従属変数 π を測定する。これら3つの測定方法は、ここに並べられた順に正確なデータを得ることが難しくなり、単分子膜の π -T 等面積線については論文として報告されたことはない。単分子膜の A-T 等圧線についても、Albrecht 等のグループと筆者らのグループが報告しているのみである²¹⁻²⁵⁾。

Fig. 6 に Albrecht 等が報告している、パルミチン酸単分子膜の 3 mN/m における A-T 等圧線を示す²²⁾。約 30°C で分子面積が不連続的に跳びを示しているのは、パルミチン酸の単分子膜における融点に相当する 1 次の相転移である (結晶の融点は 63°C)。

Fig. 7 にトリオクタデカノイルグリセリド単分子膜の A-T 等圧線を示す。この膜物質は測定温度範囲にわたる相転移も存在しないため、A-T 等圧線もほとんど直線になり、この直線の傾きから、単分子膜の 2 次元の等圧熱膨張率が求められる。図の例では、膨張率の値は

$9.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ となり、グリセリドの 3 次元における熱膨張率の 2/3 と良い一致を示した²⁵⁾。

A-T 等圧線測定に関係する単分子膜の面積緩和現象については、次章で述べる。

π -A 等温線は 3 次元の p -V 等温線の analogue として、単分子膜の物性測定法としては最も広く行われてきたものであり、Langmuir, Schaefer 以来この 50 年間に恐らく何千もの膜物質の π -A 等温線が報告されてきている。 π -A 等温線は熱力学的データと考えられ、膜物質の膜中における相転移に伴うエンタルピー変化、エントロピー変化を求めたり、 π -A 等温線の温度変化や混合単分子膜の π -A 等温線の組成依存性から、多くの膜系の相図や状態図が描かれてきた。しかし前章まで述べてきたように単分子膜の性質はかなり動的なものであるから、 π -A 等温線の測定結果に熱力学を適用しても、それは形式的なものにすぎない。なぜなら、熱力学は本来平衡系に対して成り立つものであるからである。

π -A 等温線は測定時の膜圧縮速度にかなり依存し、また圧縮時と膨張時には等温線の形が変わる場合があることは多くの研究者に指摘されてきた²⁶⁻³⁰⁾。例えば、Mason 等は、pH 2 (25°C) の下層水上のステアリン酸単分子膜の π -A 等温線が、0.213 Å²/min の遅い圧縮速度では固体膜を形成せず、23 mN/m 程度の圧で崩壊してしまうことを報告している²⁶⁾。また Snik 等はコレステロールの単分子膜の π -A 等温線が、圧縮測定時と膨張測定時で全く異なることを報告している²⁷⁾。Bois 等は、12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル単分子膜の π -A 等温線と、圧および表面電位の緩和の関係を論じている³⁰⁾。Fig. 8 に、このエステル単分子膜の圧力緩和の解析から求められた緩和時間の、温度および分子面積依存性の結果を示す。この単分子膜は 1 次の相転移を示す。緩和時間は顕著に分子面積に依存し、相転移の範囲においては緩和時間は非常に小さくなる。

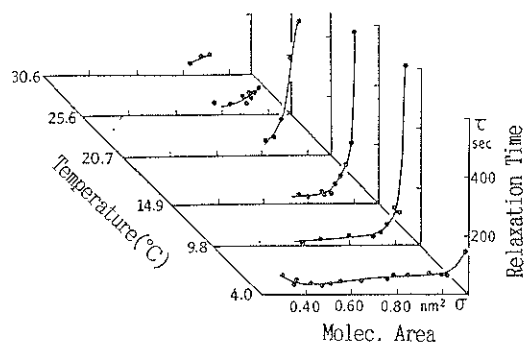


Fig. 8 Relaxation times of monolayers of methyl ester of 12-hydroxystearic acid at different temperatures³⁰⁾.

Table 1 Classification of the methods of measurement of mechanical properties of polymers and “the time of observations”.

Static measurements

Method	Stimulus	Response	Response function	Time of observation
Creep	Constant stress	Strain (t)	Creep compliance (t)	= Time of measurement
Stress relaxation	Constant strain	Stress (t)	Relaxation modulus (t)	= Time of measurement
Stress-strain curve (constant speed)	Deformation	Stress	—	?
Stress-strain curve (under constant strain rate)	Strain	Stress (t)	—	= Strain rate ⁻¹ ^{a)}

Dynamic measurements

Method	Stimulus	Response	Response function	Time of observation
Sinusoidal stress		Sinusoidal strain	Dynamic compliance	= Frequency ⁻¹
Sinusoidal strain		Sinusoidal stress	Dynamic modulus	= Frequency ⁻¹

(under constant temperature.); ^{a)} time of measurement = strain/strain rate.

π -A 等温線に関しては、長い間いくつかの疑問が存在していた。すなわち、なぜ平衡拡張圧より高い圧で単分子膜が長時間安定に存在できるのか？あるいは、崩壊物質が結晶になるような膜物質では、なぜ崩壊圧が顕著に圧縮速度に依存するのか、というのがその代表的な疑問である。例えばステアリン酸の平衡拡張圧は 25°C で約 5 mN/m であるが、その単分子膜は圧縮によって容易に 50 mN/m を越えてしまい、しかも膜はかなり安定に存在できる。

物質の流動と変形の学問である Rheology の創始者の一人 Reiner は、Deborah Number という無次元数を提案している³¹⁾。

Deborah Number (D. N.) = 緩和時間 / 観測時間
もしある物体の D. N. が 1 よりずっと小さければ、人はその物体が流れるのを見ることができる。しかし、D. N. が 1 よりずっと大きければ、その物体は実用的意味で固体として扱うことができる。すなわち、ある物体が固体であるか液体として流動するかは“観測時間”と緩和時間の兼ね合いで決まる。したがって、同じ物体が“観測時間”の長短で液体にも固体にもなる。変形しつつある物体中で起こる分子過程の緩和時間は、温度が決まれば決まる。では力学測定における“観測時間”とはなにか？

Table 1 に高分子等によく適用される“静的”測定と“動的”測定における“観測時間”をまとめた。“静的”測定であるクリープあるいは応力緩和では、“観測時間” = 測定時間の関係になっている。一方周期的刺激に対す

る周期的応答を測定する“動的”測定では、“観測時間”は測定周波数の逆数で与えられる。“静的”測定の一つである応力-歪み曲線 (stress-strain curve) では、変形が等速で行われるかぎり“観測時間”が定まらない。ところが変形が歪み速度一定で行われれば、“観測時間”は歪み速度の逆数で与えられる。測定時間は表の欄外にあるように、(歪み/歪み速度) で与えられるため、この場合は“静的”測定でありながら“観測時間”は測定時間とは等しくならない。

いままでに述べてきた単分子膜の力学物性測定法と、**Table 1** を対応させてみると、 π -A 等温線は“静的”測定の中の、圧縮型の応力-歪み曲線に相当していることが分かる。したがって、 π -A 等温線は熱力学的データと考えるよりむしろかなり時間に依存する動的なデータと考えたほうがよい。しかも上に述べたように、“観測時間”一定で π -A 等温線を測定しようとすれば、歪み速度一定で単分子膜を圧縮しなければならない³²⁾。今まで単分子膜の総ての研究者が行ってきたようなバリアーの送り速度一定の膜圧縮では、圧縮とともに歪み速度が連続的に変化してしまうため“観測時間”も連続的に変化し、“観測時間”一定の条件が守られない。

π -A 等温線の形は、“観測時間”と圧縮されつつある単分子膜中に起こる分子過程の緩和時間の兼ね合いで決まる動的なものである。例えば水に可溶性の界面活性剤の水溶液における吸着単分子膜に、バリアーで圧をかけたときのように、“観測時間”が吸着膜の脱着の緩和時間より長ければ、膜分子は圧縮中にみな脱着して圧は緩

和してしまい、圧縮による表面圧上昇は観測されない。しかし、この場合でも脱着の緩和時間より短い“観測時間”で圧縮すれば、可溶性単分子膜であるにもかかわらず表面圧の上昇が観測される。

歪み速度一定で膜を圧縮するためには、バリアーを時間の指数関数にしたがって動かさねばならない。Vader等は、界面活性剤水溶液の圧縮による過剰圧を測定するために、バリアーを歪み速度一定で動かせる装置を開発し、報告している³³⁾。彼らの装置では、複雑な形状のカムが使われているが、筆者等の開発したマイクロコンピュータ制御のLB膜作成装置は、制御プログラムによって、バリアーをいかなるモードでも動かせるため、単分子膜を歪み速度一定で圧縮することは極めて容易である³⁴⁻³⁶⁾。しかも歪み速度を非常に広い範囲で容易に変えられる。Fig. 9 に等歪み速度圧縮下で測定したアラキシン酸単分子膜の π -A 等温線の一例を示す。測定条件は 10°C, pH 2 で、20%/min の等歪み速度圧縮である。この歪み速度は“観測時間”に換算すると 300 秒に相当する。 π -A 等温線の a-b は気/液共存膜、b-c は液体凝縮膜、c-d は固体膜と呼ばれ、d 点で単分子膜は崩壊している。気/液共存膜では、膜中の分子運動の緩和時間は“観測時間”の 300 秒よりずっと短いので、圧縮中にすべて緩和してしまい圧縮による圧上昇は観測されない。液体凝縮膜における緩和時間は、この温度では非常に長く、“観測時間”を 800000 秒まで延ばしても緩和できず圧縮とともに圧が上昇する。液体凝縮膜でも、図中矢印で示した点の前後で、膜分子の緩和の機構が変わるようで、これ以降緩和時間は少し短くなる。固体膜ではまた

緩和時間が長くなるが、この状態は熱力学的には準安定状態であるため、圧上昇とともに Gibbs 自由エネルギーが増大して不安定になり、ついにはアラキシン酸の 3 次元結晶の結晶核が生成し、d 点で崩壊する。この核生成過程にも緩和時間が存在し、この温度では“観測時間”120000 秒より長くなると、固体膜は存在できなくなる。すなわち液体凝縮膜の c 点、あるいはその下の矢印の圧で、三次元結晶核が生成し、結晶が成長して崩壊してしまう。Fig. 9 では、崩壊後の d-e は 3 次元結晶核の数が増加してゆく過程であるが、次の結晶成長過程にも緩和時間が存在し、“観測時間”が 6000 秒以上になると d 点から直接圧が急降下する。つまりこの圧で、3 次元結晶の成長過程の緩和時間は 6000 秒よりは短く、“観測時間”が 6000 秒より長くなると、結晶の成長による緩和時間の方が核の発生による緩和時間より短いため、核が発生すればすぐ成長してしまう。e 点から 3 次元結晶の成長が始まり、緩和時間が“観測時間”の 300 秒より短くなって圧が急に低下し始める。

液体凝縮膜と固体膜の間の折れ曲がり点は、熱力学的 2 次の相転移と考えられ、そのような解析が行われてきた。現在我々は、この点は熱力学的転移ではなく、この前後で緩和の機構が変化し、緩和時間が大きく変わるために現われる見かけ上の折れ曲がりではないかと考えている。これはちょうど、無定形高分子のガラス転移温度が、緩和時間の大きな変化により見かけ上現われるのと似ている。Halperin らも、長鎖脂肪酸の表面圧の緩和機構の考察から、やはりこの点が、熱力学的転移ではなく緩和機構の変化により現われるのだという可能性を指摘している³⁷⁾。

このように等歪み速度圧縮で“観測時間”を大幅に変えて π -A 等温線を測定すると、等温線の形そのものが大きく変わってしまう。

膜物質の粉末を温度一定の清浄な水面上にばらまき長時間放置した後、三次元結晶と平衡になった単分子膜によって示される表面圧を、その膜物質のその温度における平衡拡張圧 (ESP) といい、これは熱力学的平衡値である。もし無限に長い“観測時間”で π -A 等温線を測定すれば、すなわち非常に小さな歪み圧縮速度で π -A 等温線を測定すれば、圧は ESP より上がらないと予想される。つまり有限の“観測時間”で測定された π -A 等温線で示される、ESP 以上の圧を示す膜の状態は準安定な状態であって、その安定性は“観測時間”以上にはならない。

例えばある単分子膜を累積するために、5 時間かかるかと仮定する。その時間安定で、きれいな単分子膜の状態を保てる時間および表面圧に関する情報は、“観測時間”

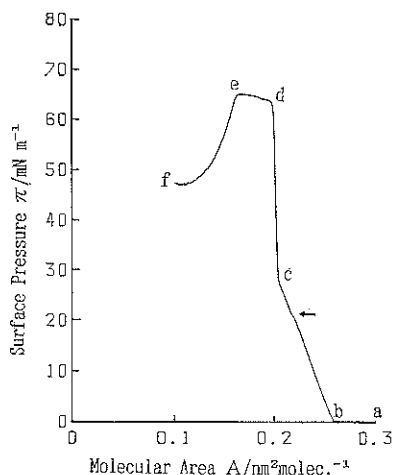


Fig. 9 π -A isotherm of an arachidic acid monolayer on a pH 2 subphase at 15°C, measured at constant strain rate of 20%/min which corresponds to “the time of observation” of 300 s.

5時間以上で測定された π -A 等温線データから得られる。“観測時間”5時間(300分)とは、等歪み速度 $1/300 \text{ min}^{-1}$ に相当する。それより短い“観測時間”で測定された π -A 等温線データをもとに累積条件を設定し、累積を始めると、開始時には安定であったはずの単分子膜が、ある時間たったとき突然崩壊し始めることもありうる。

こうして、物理的に意味のはっきりした π -A 等温線は、歪み速度一定の下で測定されなければならない理由がご理解頂けたと思う。アナログ制御の装置で歪み速度一定の π -A 等温線を測定するには、それ専用の装置を開発しなければならず、大変な仕事になる。しかし最近多くのメーカーから市販されている、マイクロコンピュータでデジタル制御されている LB 膜作成装置ならすべて制御プログラムを少し変更するだけで、等歪み速度圧縮、膨張が容易にできるはずである。単分子膜、LB 膜の研究者の多くが、単分子膜の最も基本的物性測定である π -A 等温線の測定法をこの方向に変更され、データに“観測時間”を付記されることを強く希望するものである。

5. 単分子膜の熱刺激応力緩和・面積クリープ

2章で述べた単分子膜の“静的”測定では、温度を一定に保って、時間に依存しない一定刺激に対する応答の時間変化を測定していた。この測定を同時に温度も上昇させると、熱刺激応力緩和(熱加速応力緩和)あるいは熱刺激面積クリープ(熱加速面積クリープ)が測定できる。筆者らが、4章で述べた A-T 等圧線を測定しようとした際、低温で一定圧まで圧縮された単分子膜を一定圧を保ったまま昇温したところ、膜は熱膨張を示さず逆に熱収縮が観測されたことから、このような現象があることが分かった²³⁾。

Fig. 10 に熱刺激面積クリープの測定結果の一例を示す。膜物質は3本鎖のトリオクタデシルグリセリドで、圧縮の条件は 5°C において $30\%/ \text{min}$ 、圧は 20 mN/m 一定である。昇温速度は約 $2^\circ\text{C}/ \text{min}$ であった。図中(a)曲線は昇温過程で測定されており、曲線(b)は降温過程で測定されている。温度が上がらないうちに非常に速い面積クリープが起こり、分子面積が約 2.1% 減少する。その後の熱刺激過程で約 6.3% の面積クリープを起こしている。降温過程では、熱膨張の逆過程が起こっているにすぎない。 5°C 等温で面積クリープを行わせても、これほど大きなクリープ量にはならないので、温度を上げたことによって面積クリープが加速され、低温ではかなりの時間をかけてもクリープしきれない分子運動まで遅延緩和したものと思われる。単分子膜の応力緩和でも、

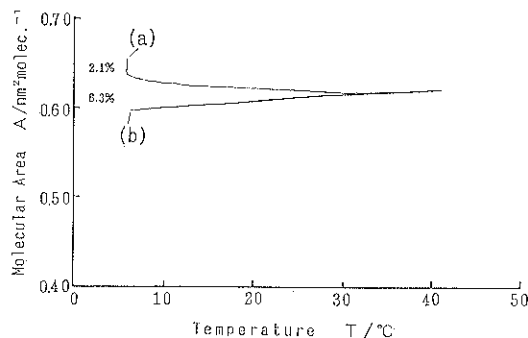


Fig. 10 A thermally stimulated area creep of a monolayer of trioctadecanoylglyceride at 20 mN/m . The curve (a) was measured at temperature rising and (b) was measured at temperature lowering²³⁾.

同様の実験が考えられるが、これについては今までに報告されたことはない。

熱刺激面積クリープは時間と温度の関数になり、“観測時間”の観点から解析することは困難である。しかし等速昇温のように温度が時間の一次関数になっている場合は、等温過程における“観測時間”に相当する何らかの換算された“観測時間”が存在するのではないかと筆者は考えている。この解析は今後の課題である。

現在筆者らは、Langmuir 水槽の底板金属に容量の大きい熱電変換素子を多量に直付けし、これに流す直流電流を測定温度でフィードバックさせ、マイクロコンピュータで制御する装置を開発中である。この装置が完成すれば、昇温、降温速度を大幅に変化でき、熱刺激過程における“観測時間”の検討も可能になる。いままでは困難であった π -T 等面積線の測定もできるようになるであろう。

熱刺激面積クリープは、単分子膜を高密度化でき、それを累積すれば LB 膜も高密度化できる。それによって LB 膜中の各種欠陥も減少できる。筆者らはこれを単分子膜の“等圧熱処理”と名付け、その技術の効果を詳細に検討して報告している²⁴⁾。

6. おわりに

単分子膜の動的性質およびその評価についてまとめ、述べてきた。 π -A 等温線を“観測時間”の観点から眺めることは今までに行われたことのない新しい考え方であるが、これによって単分子膜あるいは π -A 等温線に関して長い間残されてきたいくつかの疑問に明快な答を与え、 π -A 等温線の動的な性格に統一的解釈を与えることができたと思う。読者諸兄のご理解を頂ければ幸いである。

最後になったが、このような場を与えて頂いた編集者諸氏に感謝したい。また、研究に協力してくれた研究室の学生諸君、特に広部吉紀君、秋山秀行君にも感謝したい。

文 献

- 1) S. A. Tabak, R. H. Notter and J. S. Ultman : *J. Colloid Interface Sci.* **60**, 117 (1977).
- 2) H. Huehnerfuss and W. Alpers : *J. Phys. Chem.* **87**, 5251 (1983).
- 3) H. Huehnerfuss and W. Walter : *J. Colloid Interface Sci.* **97**, 476 (1984).
- 4) A. G. Bois : *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 124 (1985).
- 5) K. C. O'Brien and J. B. Lando : *Langmuir* **1**, 453 (1985).
- 6) A. G. Bois, M. G. Ivanova and I. I. Panaiotov : *Langmuir* **3**, 215 (1987).
- 7) 加藤貞二, 大嶋克則 : 第 38 回高分子討論会予稿集, Vol. 38(8), 2513 (1989).
- 8) Y. L. Chen, M. Kawaguchi, H. Yu and G. Zografis : *Langmuir* **3**, 31 (1987).
- 9) V. Thominet, C. Stenvot and D. Langevin : *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 54 (1988).
- 10) K. Miyano, B. M. Abraham, Li Ting and D. T. Wasan : *J. Colloid Interface Sci.* **92**, 297 (1983).
- 11) V. Voegel and D. Moebius : *Langmuir* **5**, 129 (1989).
- 12) R. Cini and P. P. Lombardini : *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 125 (1981).
- 13) R. Cini, P. P. Lombardini, C. Manfredi and E. Cini : *J. Colloid Interface Sci.* **119**, 74 (1987).
- 14) R. Bienkowsky and M. Skolnick : *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 323 (1972).
- 15) M. van den Tempel and E. H. L. Reynsers : *Advances in Colloid Interface Sci.* **18**, 281 (1983).
- 16) R. E. Smith : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22**, 67 (1983).
- 17) G. Loglio, U. Tesei and R. Cini : *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81**, 1154 (1977).
- 18) G. Loglio, U. Tesei and R. Cini : *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 316 (1979).
- 19) G. Loglio, E. Rillaerts and P. Joos : *Colloid Polym. Sci.* **259**, 1221 (1981).
- 20) G. L. Gains Jr. : "Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas Interface" (Interscience Publishers, New York, 1966) p. 283.
- 21) O. Albrecht, H. Gruler and E. Sackman : *J. Phys. (Paris)* **39**, 301 (1978).
- 22) O. Albrecht : *Thin Solid Films* **99**, 227 (1983).
- 23) T. Kato, T. Wakana, K. Ohshima and K. Suzuki : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62**, 2492 (1989).
- 24) T. Kato, K. Ohshima and K. Suzuki : *Thin Solid Films* **178**, 37 (1989).
- 25) T. Kato, K. Ohshima and M. Arai : *Chem. Lett.* **1989**, 1773.
- 26) W. Rabinovitch, R. F. Robertson and S. G. Mason : *Can. J. Chem.* **38**, 1881 (1960).
- 27) A. F. M. Snik, A. H. M. Crone, P. Joos and A. J. Kruger : *J. Colloid Interface Sci.* **70**, 147 (1979).
- 28) B. W. MacArthur and J. C. Berg : *J. Colloid Interface Sci.* **68**, 201 (1979).
- 29) R. A. Uphaus, G. F. Vandegrift and E. P. Horvitz : **73**, 250 (1980).
- 30) A. G. Bois, J. F. Baret, V. S. Kulkarni, I. I. Panaiotov and M. G. Ivanova : *Langmuir* **4**, 1358 (1988).
- 31) M. Reiner : *Phys. Today* **17**, 62 (1964).
- 32) T. Kato : *Langmuir* **6** (3) in press.
- 33) F. van V. Vader, T. F. Erkens and van den Tempel : *Trans. Faraday Trans.* **60**, 1170 (1964).
- 34) 加藤貞二, 渡辺 勉 : *日本化学会誌*, **1987**, 954.
- 35) T. Kato : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1377 (1987).
- 36) T. Kato : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1358 (1988).
- 37) K. Helperin, J. B. Ketterson and P. Dutta : *Langmuir* **5**, 161 (1989).