

## 空気 - 水界面における混合単分子膜の凝集構造の観察 ( 3 )

山本 みどり ( 技術部第 1 班 )

### まえがき

水面上の単分子膜の研究は 19 世紀末に、ドイツの Pockels という若い女性が一人で 10 年間行った独創的な実験に始まった。その後理論と実験法がアメリカの Langmuir によって確立され、界面化学の基礎として大きく発展を遂げた。また水面上の単分子膜を個体表面に移しとり累積する手法は、Langmuir-Blodgett (LB) 膜と開発者の名前をとってよばれ、いまでは LB 膜は高度に組織化された機能性有機超薄膜として、物理、化学、バイオ、エレクトロニクス、情報など広い分野の研究者に注目される分野となってきた。そしてより高品質な LB 膜を得るためには、より高品質な単分子膜を調製し、単分子膜というものを深く理解する必要性が生じてきた。

現在では、単分子膜の直接観察を行う方法がいくつか開発されており、そのうちの一つである蛍光顕微鏡に高感度カメラを組み合わせることにより、単分子膜の相分離などの研究に応用できるようになった。この蛍光顕微鏡による混合単分子膜の観察を、技術報告集第 3 号で報告したが、今回はその観察結果を数値的にグラフに表すことを試みた。

### 実験の概要

水面上に脂肪酸であるペンタデカン酸 (PDA) の不溶性単分子膜を作り ( $32\text{\AA}^2/\text{molecule}$ )、膜展開後 20 分 - 40 分の間、蛍光顕微鏡で観察する。プローブ (標識) として蛍光物質を化学結合した、リン脂質 NBD-PE を PDA の 1.5 mol% 添加した。PDA 膜を展開する水は、膜を安定にするため塩酸を  $10^{-3}\text{M}$  濃度になるよう加え、水温を  $25.0^\circ\text{C}$  に保った。

高分子ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は疎水基を持っているために水に溶かすと水面に吸着してくる性質がある。その性質を利用し、PDA 膜に水面下から吸着させ混合膜を作った。(図 1) PNIPAM 水溶液を、ピペットを使って、PNIPAM 濃度が  $6, 12, 18 \times 10^{-4}\text{g}/100\text{ml}$  になるよう混入した。(図 2) 各実験ともその直後より混合膜ができていく過程を、ビデオ映像に記録した。

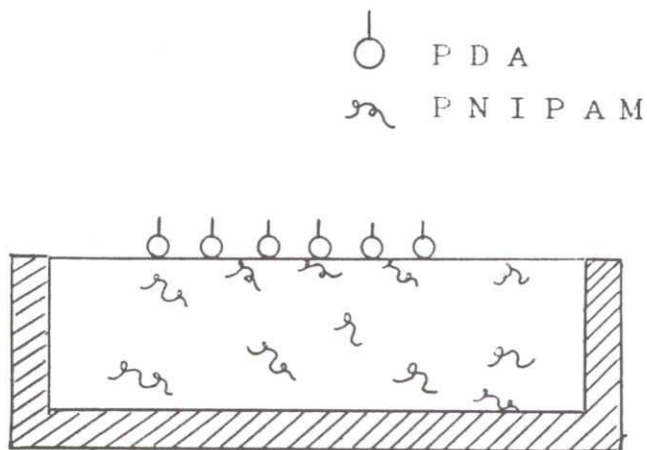


図1 PNIPAMの吸着

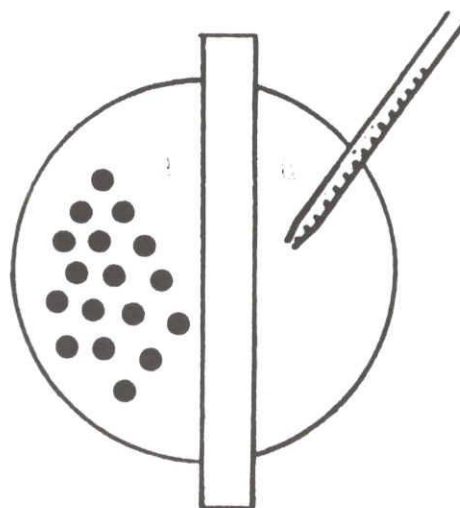
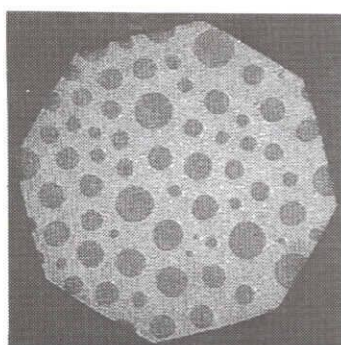
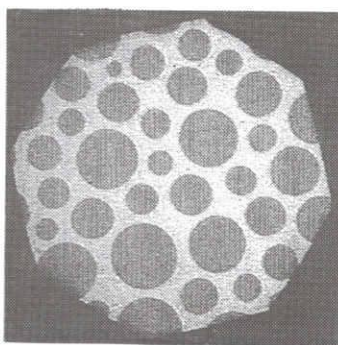


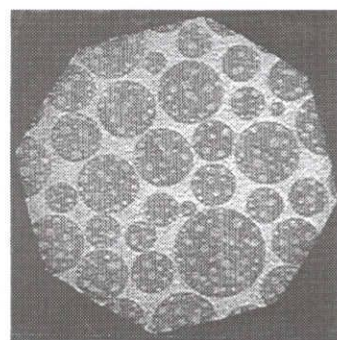
図2 PNIPAMの混入



PDA単独膜  
( $32\text{\AA}^2/\text{Molecule}$ )



PNIPAM混合膜  
大きな丸



PNIPAM混合膜  
サラミ状

図3 凝集形態の変化

### 実験結果

PDA単独膜に、PNIPAMが吸着するにしたがって、PDAの丸い凝集体の径が大きくなり、更に進むとその中に小さい白い丸が無数に生じることが観察で分かった。この白い丸の入った凝集体がサラミソーセージを輪切りにした様子に似ているので、サラミ状と呼ぶことにした。ビデオ映像を単独膜、大きな丸、サラミ状と3つの形態に分け(図3)、凝集構造の直径を計り100個当たり分布を調べた。図4はPDA単独膜の時間経過による凝集構造の直径の分布を示す。図5, 6, 7はそれぞれ混入したPNIPAMの濃度が6, 12, 18  $\times 10^{-4} \text{g}/100 \text{ml}$ の分布図を示す。

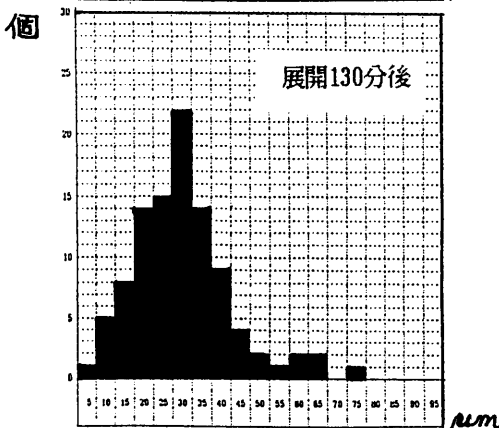
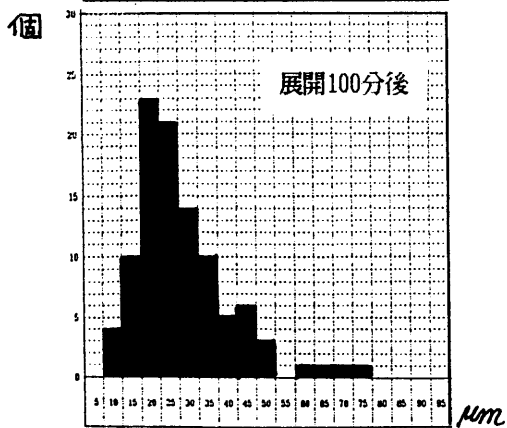
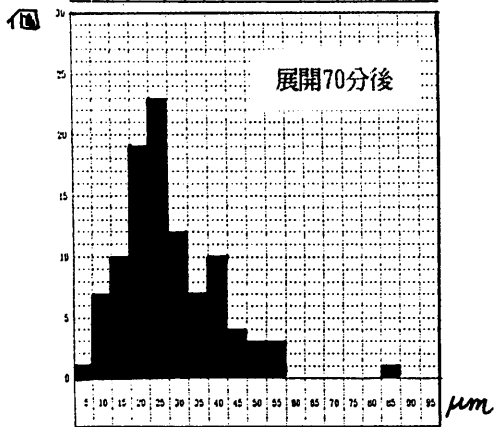
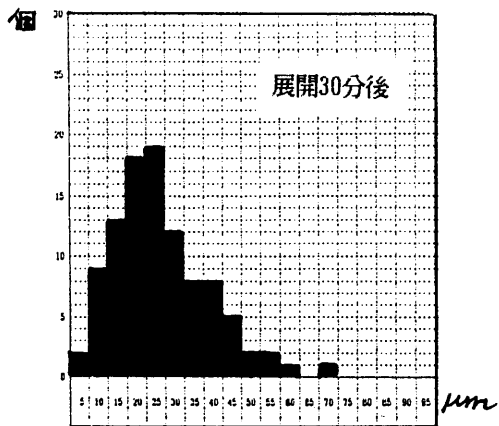


図4 100個当たりの凝集体の大きさの分布 PDA単独膜

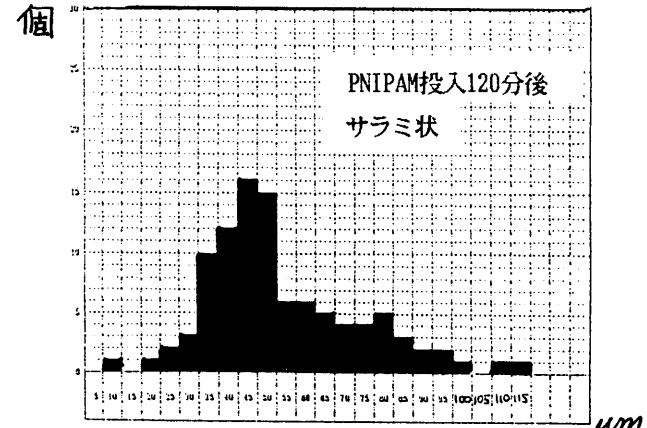
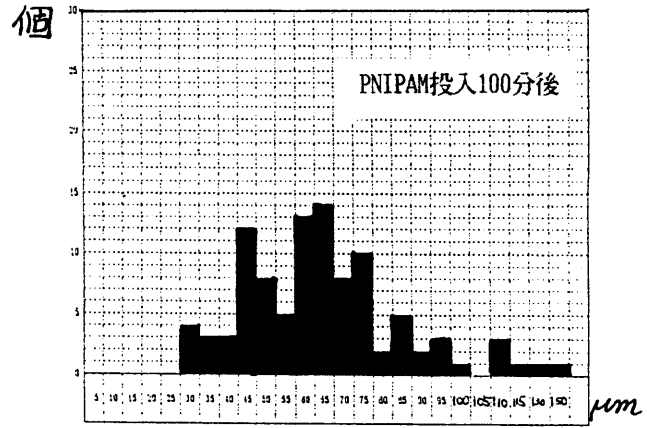
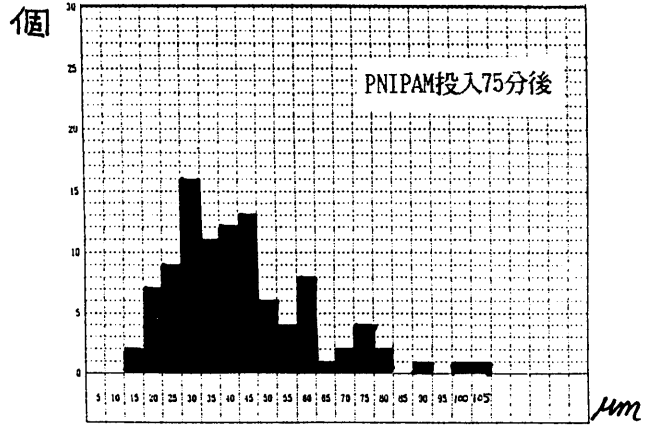
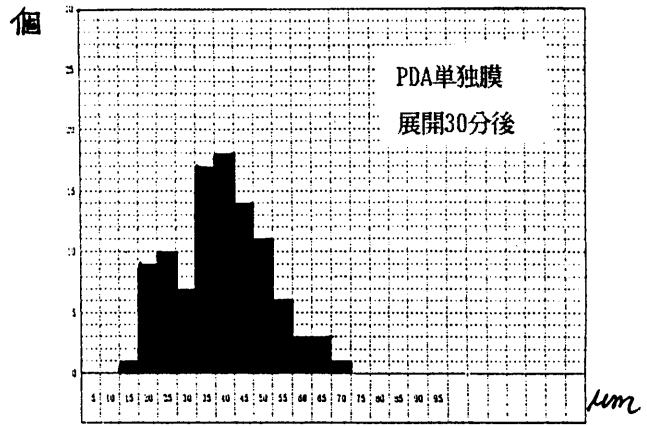


図5 100個当たりの凝集体の大きさの分布 PNIPAM濃度( $6 \times 10^{-4}$  g/100ml)

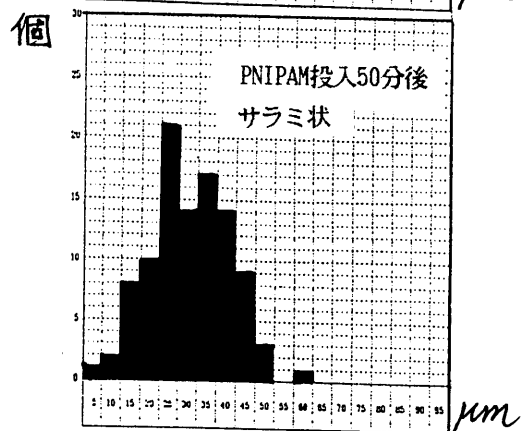
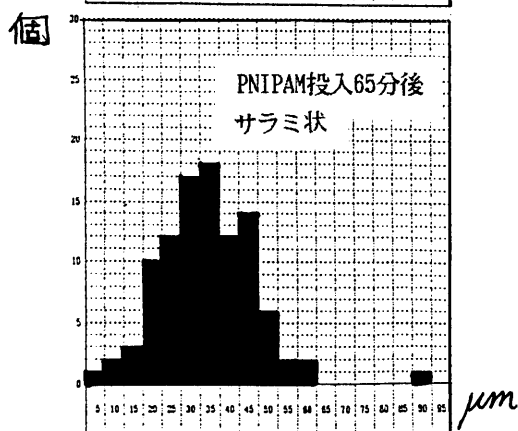
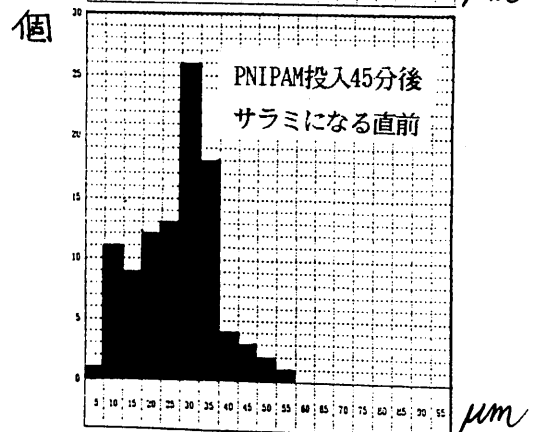
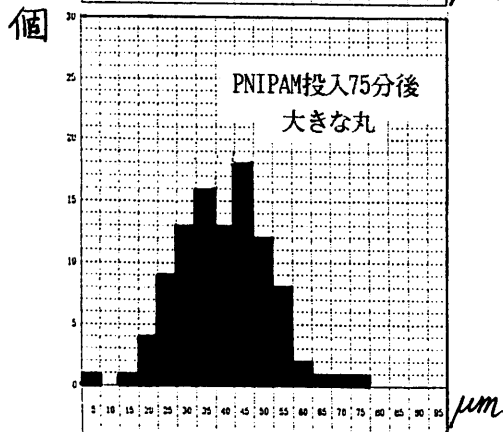
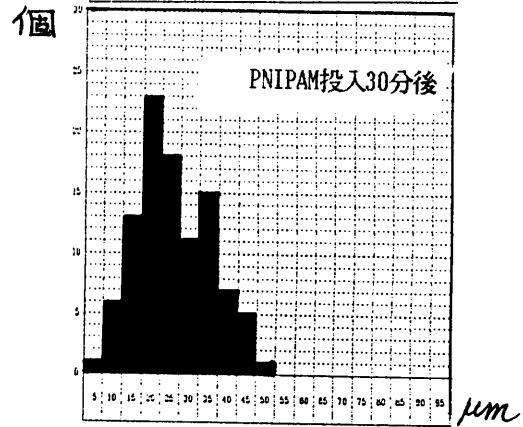
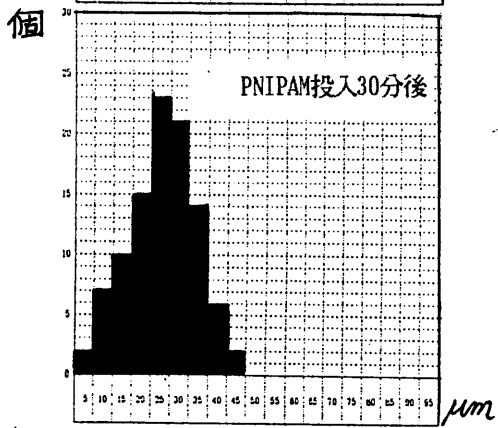
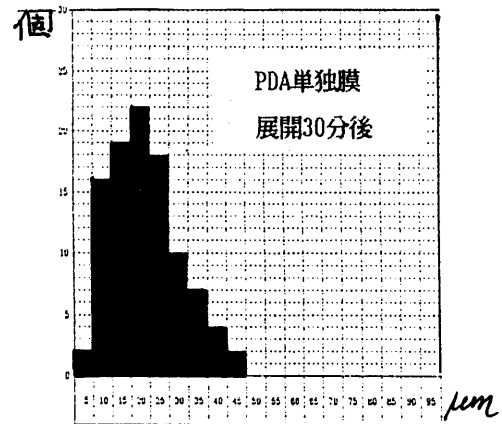
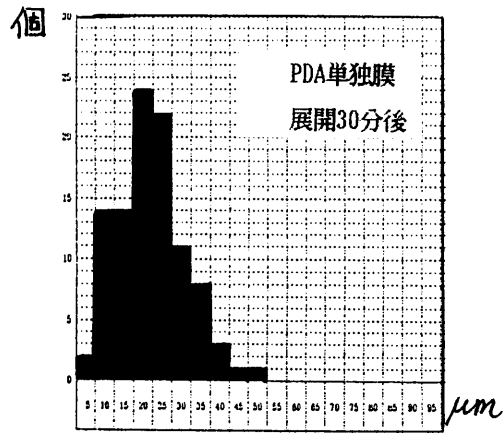


図6 100個当たりの凝集体の大きさの分布 PNIPAM濃度( $12 \times 10^{-4}$  g/100ml)

図7 100個当たりの凝集体の大きさの分布 PNIPAM濃度( $18 \times 10^{-4}$  g/100ml)

## まとめ

図 4 より、単独膜では時間経過による分布のピークのずれは、ほとんどないことが分かる。図 5 の分布のばらつきが大きいのは、単独膜を作る時点でよい膜ができていないためと思われた。その原因は膜を作るテフロン水槽の洗浄不足であると考え、より徹底的に洗うことにした。その結果、図 6, 7 のように単独膜ではほぼおなじ分布図となった。データの再現性のためには、ペンタデカン単独膜の凝集体の直径の分布を常に同じにすることが必要であることが分かった。図 6 において、大きな丸とサラミ状の出現順が、図 5, 図 7 と違うのは、場所により変化の度合に違いがあり、流動しているものを一点で観察しているためと思われた。図 7 の P N I P A M の濃度が一番濃い実験では、大きな丸が出現せずサラミ状になった。これは P N I P A M の吸着が早すぎたために、大きな丸に成長する時間がなかったためと考えた。P N I P A M の濃度が高くなるほど、早く表面に吸着してくるので、より短時間でサラミ状が出現している。

凝集構造の形態変化を解明するためには、表面圧の測定が重要であるので、まず清浄水面への P N I P A M の吸着速度を表面圧変化で調べた。しかし 2 回測定したところ 15 分も違いがあり、顕微鏡観察と表面圧測定を同時に行わないと、凝集構造の形態変化を理解することができないことが分かった。今後は、顕微鏡観察と表面圧測定が同時に行なえるような装置に改造し、凝集構造の変化の起こる時の表面圧を計れるようにしたい。

## 参考文献

超薄分子組織膜の科学 単分子膜から L B 膜へ、福田清成、講談社サイエンティフィク