

ヘキサン／水界面におけるフルオロカーボンアルコール フルオロカーボン- α,ω -ジオール混合系の単分子膜および多 重膜形成に及ぼす分子配向の効果

(1:九大院理 2:JASRI 3:九大基幹) ○福原 隆志¹ 松原 弘樹¹

谷田 肇² 新田 清文² 宇留賀 朋哉² 荒殿 誠¹ 瀧上 隆智^{1,3}

ヘキサン／水界面において分子が垂直配向した吸着単分子膜を形成するフルオロデカン-1-オール (FC10OH) と水平配向した吸着単分子膜及び多重膜を形成するフルオロデカン-1,10-ジオール (FC10diol) の混合吸着膜の研究から、2成分の配向性の違いが膜中の分子混和性と膜構造に及ぼす効果を検討した。FC10diol(1)-FC10OH(2)混合物のヘキサン溶液の全濃度 $m(=m_1+m_2)$ と溶液組成 $X_2(=m_2/m)$ を変数として、25℃、大気圧下でのヘキサン溶液／水界面張力 γ の測定とその熱力学的解析、および X 線反射率 (XR) 測定による膜構造評価を行った。

γ vs. m 曲線には X_2 に依存して吸着膜の相転移に対応する 1 つまたは 2 つの折れ曲がりが見測された。相転移濃度 m^{eq} vs. X_2 曲線 (Fig.1) は各膜状態の相境界を表しており、界面圧 π vs. 分子占有面積 A 曲線の立ち上がりから判断される膨張膜／凝縮膜状態の区別 (Fig.1 破線) を含め、4 つの異なる膜状態が見測された。 π vs. A 曲線が垂直に立ち上がる凝縮単分子膜状態の形成は全組成で確認され (”凝縮膜 I” または ”凝縮膜 II”)、 $X_2 \leq 0.985$ の範囲では凝縮単分子膜からの相転移に伴い分子の自発的積層による多重膜が形成される事が明らかとなった。また、 $X_2 < 0.982$ の範囲で形成される凝縮膜 I 状態の A 値は、膜組成 X_2^H と共に $A = A_1^0 X_1^H + A_2^0 X_2^H$ ($A_1^0 = 0.85 \text{ nm}^2$ 、 $A_2^0 = 0.29 \text{ nm}^2$ はそれぞれ FC10diol および FC10OH 単成分凝縮膜での A 値) で与えられる関係を満たして変化し、水平および垂直配向分子が共存している事が示唆された。さらに XR 測定より得られる反射率 R/R_F vs. 散乱ベクトル Q_z プロットは垂直／水平配向ドメインの共存モデルで再現でき、垂直配向ドメインの被覆率が膜組成から予想される値と良く一致したことから、凝縮膜 I は不均一な構造であると判明した。一方で、 $X_2 \geq 0.982$ の範囲で形成される凝縮膜 II 状態では A 値が 0.29 nm^2 に収束し、さらに R/R_F vs. Q_z プロットも FC10OH 単成分系とほぼ一致した (Fig.2)。

これは全分子が垂直配向した凝縮単分子膜状態であることを示している。多重膜状態の R/R_F vs. Q_z プロットは X_2 に依存して変化し、凝縮膜 I 状態からの転移、凝縮膜 II 状態からの転移に伴い形成されるいずれの多重膜構造も FC10diol 単成分系とは大きく異なっている事が示された。

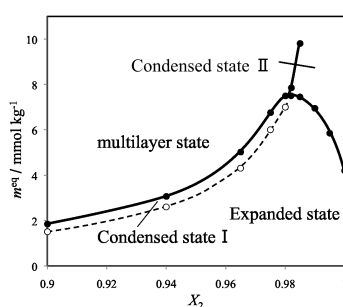


Fig.1 Phase diagram; m^{eq} vs. X_2

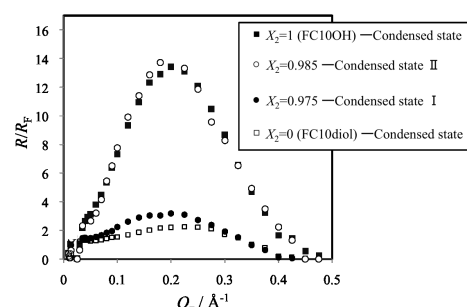


Fig.2 X-ray reflectivity curves of condensed states

Effect of Molecular Orientation on Monolayer and Multilayer Formation at Hexane/Water Interface

R. FUKUHARA¹, H. MATSUBARA¹, H. TANIDA², K. NITTA², T. URUGA², M. ARATONO¹, T. TAKIUE¹
(1:Kyushu Univ., 2:JASRI. r.fukuhara@chem.kyushu-univ.jp)

The adsorbed film of fluoroalkanol and fluoroalkane- α,ω -diol mixture at the hexane solution/ water interface was examined by interfacial tensiometry and X-ray reflectometry to clarify the effect of the molecular orientation on the miscibility of molecules in and structure of the adsorbed film. Depending on the solution composition, the adsorbed film shows two kinds of condensed monolayers at low concentration; one is the heterogeneous monolayer in which normal- and parallel-oriented condensed domains coexist (condensed state I) and another is the homogeneous one with normal molecular orientation (condensed state II). The structures of multilayer formed at high concentration changes largely depending on the solution composition, judging from drastic change of X-ray reflectivity curves measured at several compositions.