

<ミニノート>

トリコサー10, 12-ジイン酸のLB膜中での 光重合に対するアニーリング効果

Annealing Effect of Tricosa-10, 12-Diynoic Acid on the
Photopolymerization in LB Films

理学部化学科 柴崎 芳夫

Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University
Yoshio SHIBASAKI

LB膜は両親媒性化合物の水面上単分子膜を固体板に累積した超薄分子膜であり、表面圧や温度などの累積条件を調節することにより、通常の結晶とは異なる種々の分子配列が実現できる¹⁾。しかし、LB膜中の分子配列は準安定状態の場合が多く、しばしば長鎖分子の膜面内での反転や再配列が起こる²⁾。長鎖分子の再配列はドメインの成長または二次元結晶化に関係し、機能性有機超薄膜の耐久性の面から重要である。

一方、ジアセチレン化合物の単結晶中の光重合は一次元トポケミカル反応であることが知られている。ジアセチレン基を含む長鎖単量体のLB膜中での光重合においては、通常640nmに吸収極大をもつ青膜が得られたのち次第に赤膜(λ_{\max} : 530 nm)に変わるが、重合初期から赤膜またはオレンジ色の膜が得られる場合もある³⁾。これらの現象は、生成重合体がアセチレン型($=C-C\equiv C-C=$)_nとブタトリエン型($-C=C=C=C-$)_nのどちらを優先的にとるかという問題に関連し⁴⁾、また重合度や主鎖のねじれによる共役系の長さの変化とも関係している。

TiekeとWeissはペンタコサー10, 12-ジイン酸のLB膜を室温に長時間放置してから光重合したところ、通常のLB膜と異なり700nmに吸収極大をもつ緑青色の重合体膜を得た⁵⁾。我々は、トリコサー10, 12-ジイン酸Cd塩のLB膜中におけるアニーリング条件を検討し、42~70℃まで極めてゆっくり加熱して10~20時間保持したのち光照射することにより再現性よく700nmに吸収極大をもつ緑青色の重合膜が得られることを明らかにした⁶⁾。

著者は層状結晶中における長鎖単量体分子の再配列、すなわち結晶の多形現象と分子構造の関係に興味をもって研究している⁷⁾。その一環として、このミニノートでは熱処理によるLB膜中でのジイン酸Cd塩分子の配列状態、およびドメインの大きさの変化をX線回折ならびにLB膜の光重合に伴う可視スペクトルの変化に基づいて検討した結果を報告する。

試料のトリコサー10, 12ジイン酸($CH_3(CH_2)_9-C\equiv C-C\equiv C-(CH_2)_8COOH$)は同仁化学から購入してそのまま用いた(mp. 56~57℃)。DSC測定によるCd塩の融点は約90℃である。ジイン酸はクロロホルム溶液($1\times 10^{-3}M$)から水面上($CdCl_2$ を $3\times 10^{-4}M$ 、 $KHCO_3$ を $5\times 10^{-5}M$ 添加した蒸留水、pH6.3~6.5、水温10~15℃)に単分子膜として展開し、15~30mN/mの表面圧の下でLB法により表面を疎水化した石英板上に累積した。上記の条件下ではほとんど全てのジイン酸がCd塩として累積された。これらのLB膜に窒素気流中、20~30℃で500Wのキセノンランプの光を照射した。LB膜のX線回折図は理学電機製X線回折装置を用いて測定した($CuK\alpha$, 30kV, 20mA)。光重合過程は、日立分光光度計(340型)を用いて可視スペクトルの変化から追跡した。

ジイン酸Cd塩のLB膜のX線回折図と光照射重合にともなう可視スペクトルの変化をそれぞれ図1と図2に示す。ジイン酸Cd塩は極性基を向かい合わせたY型LB膜を形成し、片面20層(両面で40層)の薄膜でも明瞭な回折図を与える。表面圧30mN/m、水温15℃で作成したLB膜(図1a)に

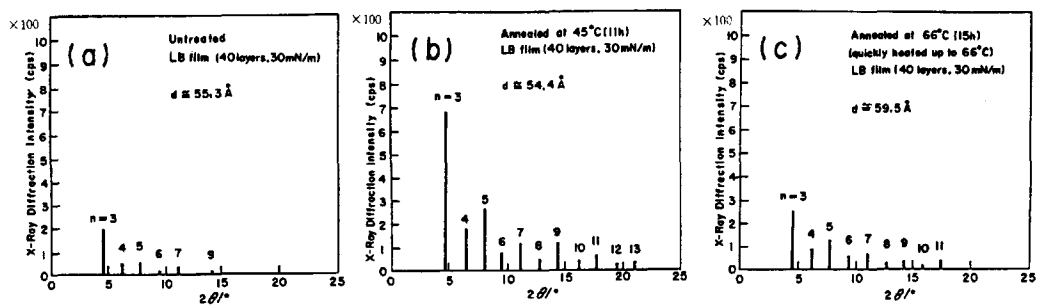


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of tricosa-10, 12-dienoic acid Cd salt in LB films after different thermal treatment : a, Untreated ; b, Annealed at 45°C for 11 hours after very slow heating (1~2°C/h) ; c, Annealed at 66°C for 15 hours after quick heating.

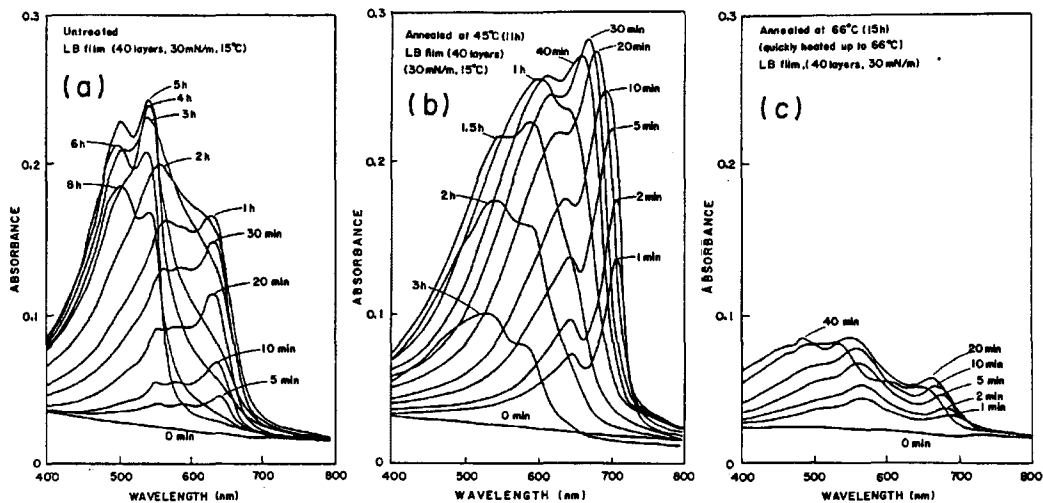


Fig. 2 Change of visible spectra of tricosa-10, 12-dienoic acid Cd salt in LB films by UV irradiation, which were annealed at different conditions : a, Untreated ; b, Annealed at 45°C for 11 hours after very slow heating (1~2°C/h) ; c, Annealed at 66°C for 15 hours after quick heating.

は層間距離 (55.3 Å) に対応する回折線が観察されたが、長鎖分子の横方向の規則性を示す回折線が認められず、しばしば無定形状態に対応するハローが観察された。それ故、長鎖ジエン酸 Cd 塩のメチレン鎖 (CH₂)_n 部分は、LB 膜中においてスメクチック液晶に類似の分子凝集状態であると推測される。この LB 膜に光を照射すると図 2a に示すごとく、初めに 640 nm に吸収極大をもつ青色の膜が得られ、続いて 530 nm 付近にピークを示す赤膜に変化する。なお、X 線回折図を測定 (約 15 分間 X 線を照射) した直後に LB 膜は X 線により重合⁸⁾して薄青く着色したが、可視スペクトルにはほとん

ど変化が認められなかった (図 2 の 0 分の曲線参照)。

次に、同一条件で累積した膜をガラス製棒ピン (直径 3 cm、深さ 5 cm) に入れ、それを直径約 8 cm、深さ約 20 cm のガラス容器に入れて周囲を木綿で固定して大型の水槽に浸漬した。試料の周囲の熱伝導を悪くして弱い電力で室温から極めてゆっくり (1~2°C/h) 45°C まで昇温し、同一温度に 11 時間保持してアニーリングした。LB 膜の外観の変化は肉眼ではほとんど認められなかったが、図 1b に示すごとく層間距離 (54.4 Å) に対応する回折強度が未処理の膜に比べて 3.5 倍になり、高次の回折線まで明瞭に観察された。この LB 膜に光照射する

とTiekeらの報告⁵⁾と同様に700nmに吸収極大をもつ緑青色の膜が得られ、さらに光照射を続けると重合の進行に伴って青膜になり、最後に赤膜になった。700nmのピークは10分後あたりから短波長側シフトしはじめ、吸収強度が最大になる30分後では670nm、1時間後には640nmのショルダーピークになった。一方、重合初期に640nm付近に現われる小さいピークは、重合とともに増大しながら短波長側へシフトし、1時間後には600nm付近において最大ピークになった。なお、1.5時間後には540nm付近にピークが現われ、全体的に吸収強度が減少する中で主ピークになった。70℃でアニーリングした場合も同様に緑青色の重合体膜が得られた⁶⁾。70℃の方がX線回折は強いが、可視スペクトルの変化はほとんど同一であった。緑青色の重合膜が得られる熱処理温度の範囲を調べたところ、42℃以下では数日間経過しても効果的にアニーリングできないが、それ以上の温度領域では再現性よくアニーリングできることがわかった。なお、熱処理によりX線回折図におけるハローが僅かに増大したので、膜面内の分子配列が乱れた部分が若干生じたものと思われる。青膜、赤膜ともに重合体はアセチレン型構造が主であり⁴⁾、またジアセチレン単量体は主としてドメインの中で一次的に重合するという機構を考慮すれば、アニーリングは単量体分子を再配列してドメインを成長させ、光重合により長大な共役系をもつポリジアセチレン誘導体を生成するのに効果があったものと考えられる。

一方、42~70℃の範囲であっても昇温速度が速すぎる場合にはアニーリング効果が現われず、X線回折が弱くて光照射により赤色またはオレンジ色の重合体膜が得られた。一例として、66℃の場合を図1cと図2cに示す。これらの結果は膜中の分子配列が乱れていることを示唆しており、単に温度を高めて分子を動きやすくしてもジイン酸Cd塩分子の効率的な再配列は起きないと考えられる。むしろ微結晶が基板上に多数並んだ“不均一な膜”(層間距離 59.5Å)が生じた可能性がある。

結局、本研究で用いた長鎖ジイン酸は2価のCd

塩になっており、剛直なジアセチレン構造を中間に含む長鎖が2本付いた音叉のような形状の分子である。それ故、二次元面内での再配列に要する緩和時間が長く、一次元トポケミカル重合に好都合な大きなドメインを形成するためには長時間を要すると思われる。従って、所定の温度まで極めてゆっくり昇温した後にアニーリングすることによりドメインが成長し、光照射により長大な共役系をもつポリジアセチレン誘導体が生成して緑青色の重合体膜が得られたものと結論できる。

なお、現在我々は、水温、展開溶媒、単分子膜の圧縮速度など水面上分子膜の形成条件を変えてドメインの大きさを制御することを試みており、蛍光顕微鏡による単分子膜やLB膜の観察とあわせて新しい知見を得ている。これらの詳細は別の機会に報告する予定である。

有益な討論と助言をいただいた本学の福田清成教授、中原弘雄助教授、ならびに熱処理法とその効果の検討に努力した茂呂義幸君に感謝します。

文 献

- 1) 福田清成, 杉 道夫, 雀部博之編 “LB法とエレクトロニクス”, シーエムシー, (1985)
- 2) K. Fukuda and T. Shiozawa, *Thin Solid Films*, **68**, 55 (1980)
- 3) B. Tieke, G. Lieser and G. Wegner, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1631 (1979)
- 4) H. Nakahara, K. Fukuda, K. Seki, S. Asada and H. Inokuchi, *Chem. Phys.*, **118**, 123 (1987)
- 5) B. Tieke and K. Weiss, *J. Colloid Interface Sci.* **101**, 129 (1984)
- 6) K. Fukuda, Y. Shibasaki and H. Nakahara, *Thin Solid Films*, **160**, 43 (1988)
- 7) Y. Shibasaki and K. Fukuda, *Thermochimica Acta* **123**, 191 (1988)
- 8) M. G. Kuzyk, J. E. Sohn and A. F. Garito, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **26**, 277 (1988)