

Webで学ぶ

平滑表面上に形成された高分子電解質積層膜のゼータ電位

本資料の掲載情報は、著作権により保護されています。本情報を商業利用を目的として、販売、複製または改ざんして利用することはできません。

大塚電子株式会社

- 大阪本部
- 東京支店
- 東海営業所
- 九州営業所

〒540-0021 大阪市中央区大手通三丁目1番2号 エスリードビル大手通6F
〒192-0082 八王子市東町1-6 橋完LKビル4F
〒460-0008 名古屋市中区栄3-2-3 名古屋日興証券ビル4F
〒810-0001 福岡市中央区天神1-9-17 福岡天神フコク生命ビル15F

TEL.(06)6910-6522
TEL.(042)644-4951
TEL.(052)269-8477
TEL.(092)717-3338

ホームページ <http://www.otsukael.jp>

平滑表面上に形成された高分子電解質 積層膜のゼータ電位

1. はじめに

シリカを主成分とするガラス表面は、強酸領域以外では負の電荷を持っている。その表面と電荷が異なるカチオン性高分子電解質（ポリエチレンジアミン、ポリ-L-リジンなど）を吸着させると、元の表面と異符号電荷をもつ高分子吸着層を形成することが知られている。さらにその上に、アニオン性高分子電解質（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなど）を吸着させると1層目の高分子吸着層と電荷の異なった吸着層を形成する。このような方法を利用すると、電荷の異なる2種類の高分子電解質を交互に吸着することによって、高分子吸着層を積層させることが可能となる。

今まで、積層法による有機薄膜の作製方法としては、気-水界面に形成させた長鎖脂肪酸などを基板上に積層させて薄膜を作製するラングミュア-プロジェット (LB) 膜法がよく知られていた。これに対して、高分子電解質の積層で得られる薄膜は、分子の配向性は得られないが、高分子特有の絡み合い効果と強い静電的な引力で強く結合されることから実用に耐えうる強度をもつという利点がある。また、積層後に、高分子電解質の官能基と選択的に結合する分子やコロイド粒子を積層膜内に埋め込むことができるといった特長もある。これらの利点を有するため、LB 膜以上に医薬・農業・食品・化粧品などの幅広い工業分野で利用できるものと期待されている。

高分子電解質の積層膜作製に関する実験は、積層プロセスの解析にゼータ電位測定や粒子径測定などコロイド科学の実験手法が使用できるラテックスや無機粒子で行われている¹⁾。しかし、実際は、面積が確定した平滑な基板上で試みるのが理想的である。

そこで、本研究は、平板試料のゼータ電位測定法—表面ゼータ電位測定法—を利用して、スライドガラス上に電荷の異なる高分子電解質を交互に吸着させ、その表面電荷を測定することによって粒子の場合と同様に交互に高分子電解質が吸着するのかどうか実験を行い、その吸着条件について検討を行った。

平滑表面上に形成された高分子電解質 積層膜のゼータ電位

2. 実験

2. 1) 実験試料

使用した高分子電解質は、カチオン性高分子電解質ポリエチレンイミン(MP Biomedicals 社製 Mw:50000~100000)と、アニオン性高分子電解質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(Aldrich 社製 Mw:75000)の2種類である。平板試料として用いたスライドガラスはIWAKI Micro SlideGlassを使用した。また、表面ゼータ電位は、大塚電子(株)製ゼータ電位・粒径測定システム ELSZseries およびレーザーゼータ電位計 ELS-8000 を用いて測定した。

2. 2) 実験方法

ブランク測定として、まずスライドガラスの表面ゼータ電位を求めた。スライドガラスを表面ゼータ電位測定用セルにセットし、10mM-NaCl 溶液に分散させたモニター粒子(HPC(ヒドロキシプロピルセルロース)でコーティングし、電荷がほとんどゼロになるように処理した粒子径 400nm のポリスチレンラテックス)を注入し、電気泳動させ、セル内部の見掛けの速度分布をレーザードップラー法によって測定した。電気泳動させた粒子は電荷ゼロと近似できるから、その速度分布は、平板サンプル表面の電位によって、平板サンプルに接する液体に生じる電気浸透流を表している。森・岡本の式²⁾を用いてセル内の見掛けの速度分布を理論解析することにより、スライドガラスの表面ゼータ電位が求められる。測定方法の詳細は文献³⁾を参照してほしい。図1に平板セルユニットの写真とその側面図を示す。

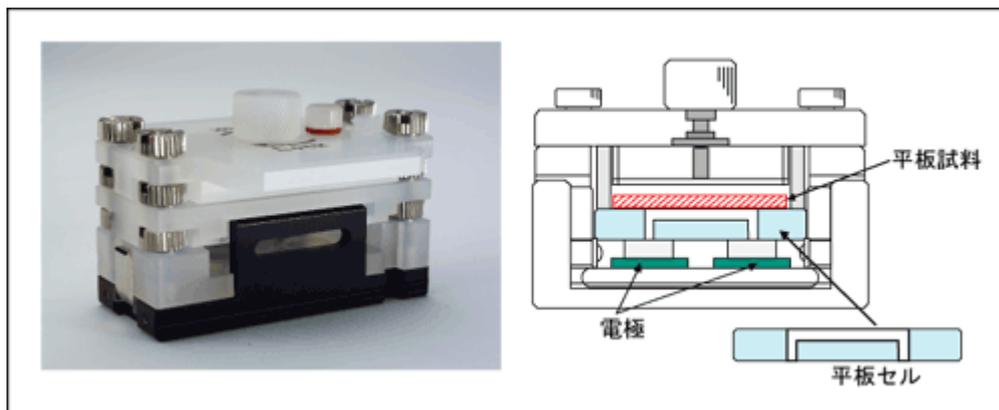


図1. 平板セルユニットとその側面図

平滑表面上に形成された高分子電解質 積層膜のゼータ電位

次に、スライドガラスを取り出し、表面を蒸留水でよく洗浄後、濃度が $4 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ のポリエチレンイミン水溶液に1時間浸漬させ、その後、蒸留水でよく洗浄後、10mM-NaCl 溶液に分散させたモニター粒子を注入し、同様な方法でスライドガラスの表面ゼータ電位を測定した。さらに、スライドガラスを取り出し、蒸留水でよく洗浄後、今度は濃度が $4 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ のポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液にスライドガラスを1時間浸漬させ、その後、蒸留水でよく洗浄後、10mM-NaCl 溶液に分散させたモニター粒子を注入し、表面ゼータ電位を求めた。

このように、カチオン性およびアニオン性高分子電解質に交互に浸漬させる操作を4回繰り返し、そのつど、スライドガラスの表面ゼータ電位を求めた。

平滑表面上に形成された高分子電解質積層膜のゼータ電位

3. 結果および考察

図2にスライドガラスのみをセットした時の電気浸透プロット、図3にスライドガラスをポリエチレンジアミン水溶液に浸漬した後の電気浸透プロット、図4にそれをポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液に浸漬させた後の電気浸透プロットを示す。

各図の下部（-1と表示した部分）にスライドガラスがセットしてある。それぞれのピークを2次曲線で近似させ、その関数と-1との交点が平板試料の表面ゼータ電位となる。ただし、図に表示している符号は電気泳動させている粒子から見た符号であり、平板試料の符号は逆になる。それぞれの場合の電気浸透プロットは曲線の形が異なり、スライドガラス表面の電荷状態が異なっていることを示している。

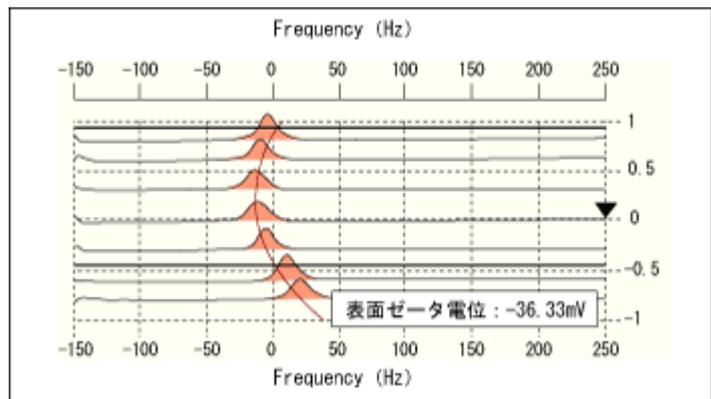


図2 スライドガラス測定時の電気浸透プロット

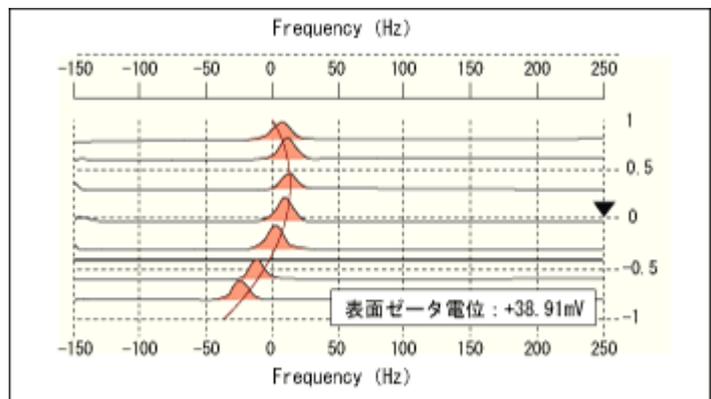


図3 スライドガラスをポリエチレンジアミン水溶液に浸透した後の電気浸透プロット

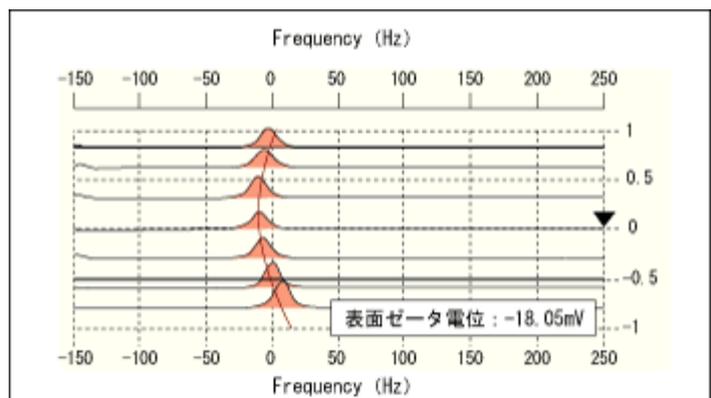


図4 スライドガラスをポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液に浸透した後の電気浸透プロット

平滑表面上に形成された高分子電解質 積層膜のゼータ電位

図5にカチオン性およびアニオン性高分子電解質に交互に浸漬させた後、測定したスライドガラスの表面ゼータ電位を示す。もともとマイナスの表面ゼータ電位をもつスライドガラスは、カチオン性高分子電解質ポリエチレンジアミン水溶液に浸漬させるとプラスの表面ゼータ電位を持つようになり、スライドガラス表面に吸着していることがわかる。プラス電位に達してから洗浄し、アニオン性高分子電解質ポリスチレンスルホン酸ナトリウム水溶液に浸漬させるとマイナス電位をもつようになる。2回目以降の繰り返し操作でも、その絶対値には処理ごとに差が見られるが、表面ゼータ電位の符号の反転は明確に認められる。

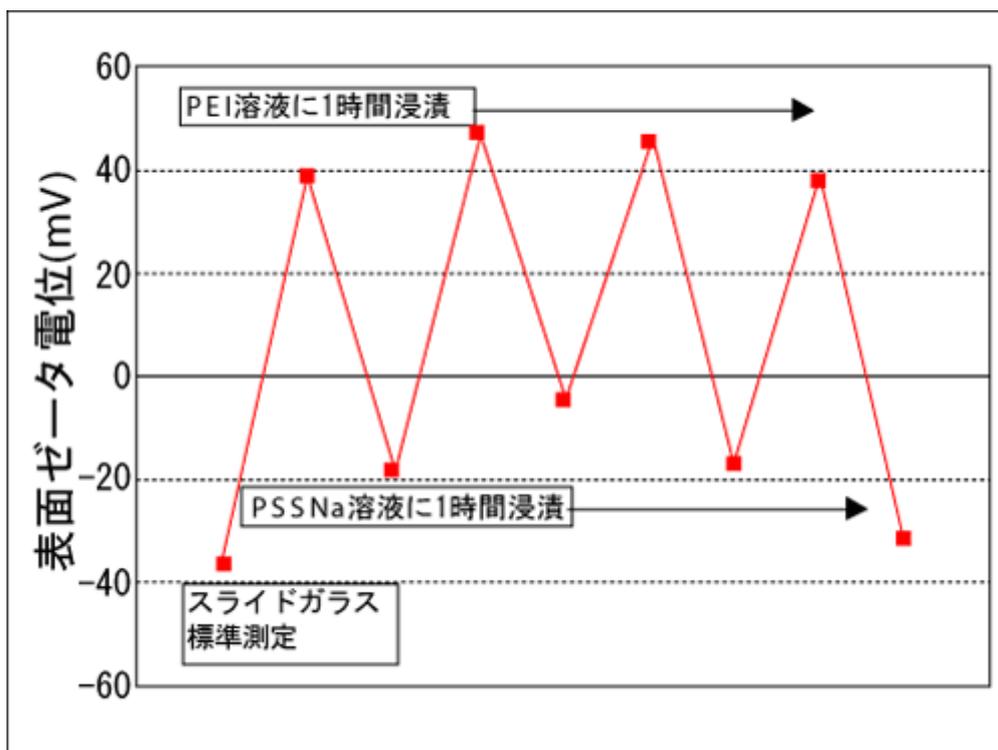


図5 スライドガラスに交互に高分子電解質を吸着させた
時の表面ゼータ電位の変化

今まで、このような実験では、カチオン性高分子電解質溶液そして、次に、アニオン性高分子電解質溶液に、順次、浸すことによって、高分子電解質を連続的に付加することが多かったが、同様な方法で行うと2回目以降においては電荷の反転が明確に生じなかった。今回、スライドガラスをカチオン性およびアニオン性高分子電解質に浸漬した後、洗浄作業を入れることで、電荷の符号の反転が明確に認められるようになった。これは、連続的に添加し、洗浄操作をはずさないで、吸着しなかったフリーな高分子電解質が表面ゼータ電位測定に何らかの影響を及ぼすことが考えられる。

平滑表面上に形成された高分子電解質 積層膜のゼータ電位

4. おわりに

今回、スライドガラス表面にカチオン性およびアニオン性高分子電解質を交互に吸着させ、その表面ゼータ電位を測定して、固体表面電位を評価し、積層膜形成のための条件検討を行った。その結果、高分子電解質吸着後、蒸留水でよく洗浄し、未吸着の高分子電解質を除去することで、表面ゼータ電位の符号が変わることから何層でも積層膜が形成されていることが考えられる。粒子の場合のように積層膜が形成され、粒子径が大きくなっていくという表面電位以外で積層していく実証は得られないが、確定した表面積をもつ基板状で評価できる意義は大きいと思われる。

参考文献

- 1) 古澤邦夫、佐藤慎也：高分子論文集、57 (6) 369-375 (2000)
- 2) 森裕行、岡本嘉夫：浮選、27 (3) 117-124 (1980)
- 3) 中村彰一：LS アドバンス、2 (1) 27-30 (2003)