

ステアリン酸累積膜の電気的特性

岡林博文・鈴木満雄・吉田忠義・奥山政高

工業化学教室

(1971年9月13日受理)

Electric Properties of Built-Up Films of Stearic Acid

Hirofumi OKABAYASHI, Mitsuo SUZUKI,
Tadayoshi YOSHIDA and Masataka OKUYAMA

Department of Engineering Chemistry

(Received September 13, 1971)

Electric capacitance and resistance of built-up films of stearic acid (31, 51, 61, 91, 101, 121, 151, 201 layers, respectively) were measured. The capacitance and resistance of a pair of layers in built-up films are $0.385 \mu F/cm^2$ pair and $0.8 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2/pair$, respectively. The complex capacitance diagram for 31 layers was not a half circle but a circular arc.

まえがき

界面活性物質を、気液界面に展開して単分子膜を作製し、この単分子膜をガラス板または金属板に何層も重ねたものが、累積膜である。

われわれが、2分子膜のイオン透過の研究^{1), 2)}に、累積膜を用いる理由は、(i) 2分子膜に比べて作製が容易である。(ii) 破れる心配がない。(iii) 膜面積を大きくすることができるから、測定精度が高い。

累積膜の電気容量 (C)・電気抵抗 (R) に関する研究は、いまだ見られないので、われわれは、種々の層数の Y 型ステアリン酸累積膜について測定し、2分子膜のそれらのデータと比較した。

実験方法

累積膜作製

Blodgettの方法³⁾によった。表面を平滑にしたステンレス板にステアリン酸鉄を付着させ、それを第一層とした。水槽には、 $0.3 \times 10^{-4} mole/l$ の塩化バリウム水溶液 (pH5.45) を満たし、液面へ展開するのに、ステアリン酸—ベンゼン⁴⁾溶液 (0.1%) を用いた。ベンゼンは、文献4の方法によって精製した。

ピストン油には、オレイン酸を使用し、ステンレス板の下降・上昇速度は、 $1.5 cm/min$ とした。水溶液の温度は、 $22 \sim 25^\circ C$ であった。ステンレス板上の累積膜の乾燥に関しては、第3層付着後、デシケーター中で塩化カルシウムによって十分乾燥させた。

以上の方法によって31層・51層・61層・91層・101層・121層・151層・201層・251層の Y 型ステアリン酸累積膜を作製した。

電気的測定

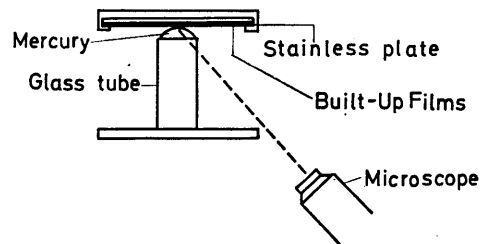


Fig. 1 Apparatus for measuring the electric capacitance and resistance of built-up films.

図1のように、累積膜を付着させたステンレス板を取り付け、水銀電極を累積膜に接触させる。尚、水銀は、精製⁵⁾して使用した。

交流ブリッジは、Yokogawa-Hewlett-Packard-4260A Universal Bridge. および安藤電気社製・TR-1 BK型広帯域誘電体損測定器を使用した。

上述の装置を使用して、 $1 kHz$ ($0.071 V$) の周波数における、電気容量・電気抵抗等を求めて、層数との関係を調べた。また、電気容量・電気抵抗の時間的変化も測定した。さらに、電気容量・コンダクタンス (G) の周

波数特性を, 1kHz~300kHz まで測定して調べた。

実験結果および考察

本実験でのステアリン酸バリウムの各層における干渉色は, Table 1 に示した。

Table 1. Interference colors of built-up films of barium stearate

| LAYERS | INTERFERENCE COLORS |
|--------|---------------------|
| 17 | BROWN |
| 21 | YELLOW BROWN |
| 29 | PURPLISH BLUE |
| 31 | PURPLISH BLUE |
| 35 | PALF BLUE |
| 49 | BLUE |
| 51 | PALE BLUE |
| 61 | PALE BLUE |
| 69 | YELLOW |
| 73 | PALE YELLOW |
| 79 | YELLOW GREEN |
| 81 | YELLOW |
| 91 | REDDISH ORANGE |
| 99 | PALE RED |
| 101 | PURPLISH RED |
| 113 | PURPLISH BLUE |
| 115 | PURPLISH RED |
| 121 | PURPLISH BLUE |
| 145 | YELLOW |
| 151 | YELLOW GREEN |
| 201 | PURPLISH RED |
| 251 | PURPLISH BLUE |

周波数特性

31層の累積膜の結果を図2に示した。他の厚さの膜について測定しなかった理由は, 後記する。図2によると, 電気容量もコンダクタンスも, 10kHz付近までは変化は見られないが, その後急激に変化している。

図2より算出した複素電気容量図(図3)は, 2分子

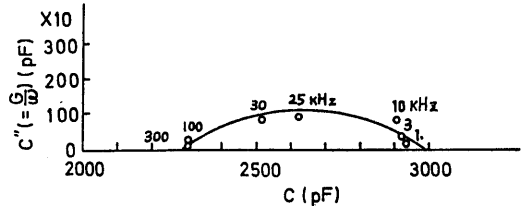


Fig. 3 Complex capacitance diagram for 31 layers.

膜のそれ(吉田ら²⁾)とは異なり, 半円にならず円弧である。この原因を考えた。2分子膜を含む系は, 白金黒電極—水溶液—2分子膜—水溶液—白金黒電極, であり累積膜を含む系は, ステンレス板電極—累積膜—水銀電極, である。両系は電極を異にする。また2分子膜の場合は, 両側に水溶液があるが, 累積膜の場合には, その両側は金属板と水銀である。したがって, 前者のモデルでは, 膜中を移動するイオンが, 水溶液から無限に供給されるが, 後者では, 移動するイオンは膜中にのみ存在して有限である。

電気容量

電気容量(C)と膜の厚さ(d)とは, ほぼ反比例した。(図4)これは自明ではない。第一層であるステアリン酸鉄, および両電極の影響が, 何十層にもおよび得るからである。

比誘電率を算出するに際して, 電気容量の値は, 10 kHz から 1 kHz までの測定値を 0 kHz へ外挿し, ステアリン酸鉄の分子鎖長を 25.0 Å として, 比誘電率を求めると, 約 2.20 になり, 他方ステアリン酸鉄の比誘電率の文献値⁶⁾は 2.29 (70°C) である。

次に, 累積膜内の一對の層の電気容量は, 0.385 μF/cm²·pair である。吉田ら²⁾が, ミリスチルアルコールの2分子膜について測

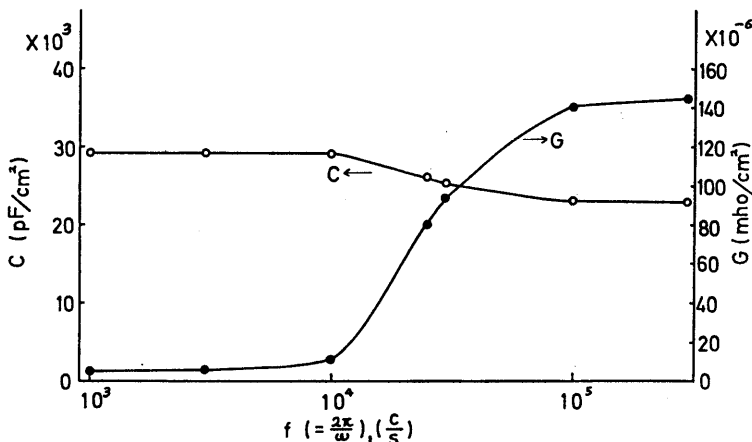


Fig. 2 Log frequency vs. capacitance and conductance for 31 layers.

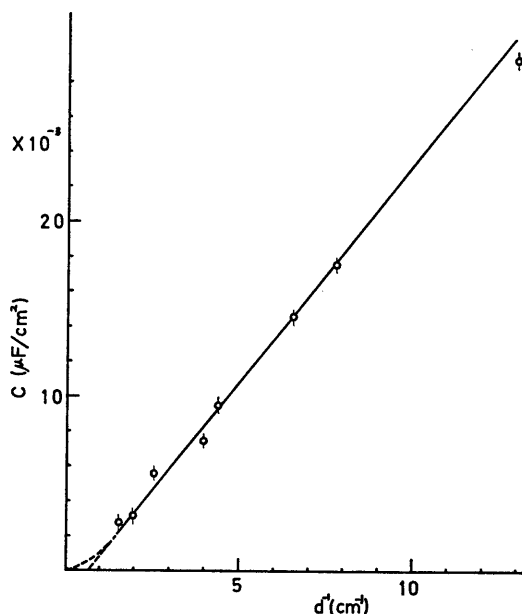


Fig. 4 Capacitances vs. reciprocal of thickness of built-up films.

定した値は、 $0.584\mu F/cm^2$ であり、両者の炭化水素鎖長の異なることを考慮に入れれば、われわれの測定値は満足すべきものと考えられる。

電気抵抗

累積膜に加える電圧を、 $0.071V$ 、 $1V$ 、 $2V$ に変化させて電気抵抗を測定したが、その値はほとんど変化しなかった。これは、 $2V$ まではかけた電圧にかかわらず、同種のイオンが移動しているものと考えられる。存在するイオンは、 H^+ 、 OH^- 、および膜に吸着した Ba^{2+} であるが、2分子膜のイオン透過に関する奥山ら¹⁾の結果よりすると、移動するイオンは、 H^+ 、 OH^- だけであろう。

電気抵抗は、膜の厚さにほぼ比例し、その値は、 $0.8 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2/pair$ であった。これを、比抵抗の文献値⁷⁾ $2.5 \times 10^{12} \Omega \cdot cm$ ($70^\circ C$) と比較するために、 $1cm$ の厚さに換算すると、 $0.2 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$ である。

膜の電気容量は、4時間放置しても変化しなかった。 $(0.385 \pm 0.01 \mu F/cm^2 \cdot pair)$ さらに、真空乾燥して、数日経ってから測定しても、その値は変化しなかった。

31層の電気抵抗を $1kHz$ で測定した結果を、累積膜内

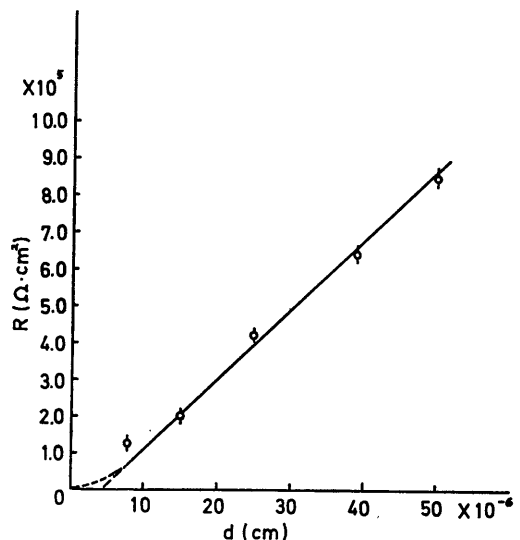


Fig. 5 Resistances vs. thickness of built-up films.

の一対に換算すると、上記のように、 $0.8 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2/pair$ であり、4時間にわたって変化はなかった ($0.8 \times 10^4 \pm 0.2 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2/pair$)。これは、奥山らの直流によるミリスチルアルコール2分子膜の抵抗測定値が、時間的に変動するのと大いに異なっている。

このように、31層から251層にわたって、電気抵抗は、膜の厚さにほぼ比例し、電気容量は、膜の厚さにほぼ反比例することがわかったから、周波数特性の膜厚依存性は調べなかったのである。

文 献

- 1) 奥山, 谷井, 吉田, 石崎, 本誌
- 2) 吉田, 功刀, 奥山, 本誌
- 3) Blodgett, K., J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007 (1935)
- 4) 後藤廉平, 物理化学実験法 (共立全書19) 昭和43年 p89
- 5) 鮫島実三郎, 物理化学実験法 (裳華房) 昭和43年 p128
- 6) 日本化学会編, 化学便覧・基礎編Ⅱ 昭和41年 p1007
- 7) Rabinowitsch, M., Z. Phys. Chem., **119**, 70 (1926)