

Langmuir 单分子膜的动态稳定性*

何平笙**, 邹纲, 方堃

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

J. P. K. Peltonen, J. B. Rosenholm

(奥博瑞典语大学物理化学系, 土尔库, 芬兰)

摘要: 应用 KSV LB-5000 型 Langmuir 膜天平的 VISCOS 模式, 对硬脂酸和 19,21-二炔廿二碳酸(DDA)单分子膜在有和无亚相离子、不同目标膜压、不同膜障振动频率和不同温度下的动态稳定性作了研究。实验表明, 单分子膜的目标膜压越低, 膜障交变振动的频率越低, 单分子膜越稳定, 亚相中加有金属正离子对单分子膜的动态稳定性也有利。

关键词: 单分子膜; 硬脂酸; 19,21-二炔廿二碳酸; 动态稳定性

中图分类号: O623.61 **文献标识码:** A

1 前言

结构排列规整、超薄的 Langmuir 单分子膜和 Langmuir-Blodgett (LB) 多层膜在分子电子器件、非线性光学器件、传感器和分子生物学等现代高新技术领域中都有广阔的应用前景^[1-6]。由于 LB 膜是由单分子膜在基片上沉积而成的, 单分子膜的稳定性不仅对 LB 膜的沉积有重要的影响, 而且本身也是单分子膜形成的基本问题。此前我们曾报道过花生酸/C₆₀单分子膜的静态稳定性和它们 LB 膜的酸、碱稳定性以及纯花生酸 LB 膜的环境稳定性^[7,8]。本文则研究硬脂酸、19,21-二炔廿二碳酸(19,21-docosadiynoic acid, 简称 DDA)单分子膜在交变应力作用下的动态稳定性。

2 实验

实验是在 KSV LB-5000 型 Langmuir 膜天平(KSV Instruments, Helsinki, Finland)上进行的。为实现交变应力作用下的有关实验, 加写了专门的计算机程序: VISCOS 模式, 以使膜障能在其平衡位置附近作低频小幅度振动。因膜障振动而引起的膜压变化由 Wilhelmy 吊片测定, 并由计算机自动记录。

硬脂酸购自 Fluka, 光谱纯, 用前不作任何处理; 所用的 $\text{CH}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 即 DDA, 由芬兰 Turku 大学化学系提供。硬脂酸和 DDA 都溶于正己烷中, 配成 0.1 mmol/L 的成膜溶液备用。

稳定性实验分别在有、无和不同亚相金属正离子、不同温度、不同目标膜压、不同振动频率下进行, 膜障振幅都为 0.3% (相对值)。表 1 列出了对硬脂酸单分子膜所作实验的各种条件。

* 国家自然科学基金资助项目(29974028)。

** 通讯联系人, Email: hpsm@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-10-17; 修回日期: 2001-03-25。

表 1 硬脂酸单分子膜稳定性实验的条件
Table 1 The experimental conditions for investigating stability of stearic acid monolayer

Infective factor	Variable condition	Invariable conditions
Subphase	Pure water, 0.1mmol/L CdCl ₂	Surface pressure: 20mN/m, 40mHz, 20°C
Surface pressure/(mN/m)	10, 23, 30, 40	Subphase: pure water, 40mHz, 20°C
Frequency/mHz	0 (static state), 10, 40, 100	Subphase: pure water, surface pressure 10 and 30mN/m, 20°C
Temperature/°C	15, 20, 25	Subphase: pure water, surface pressure 30mN/m, 40mHz

3 结果和讨论

3.1 硬脂酸和 DDA 单分子膜的表面压(π) ~ 面积(A) 曲线

尽管硬脂酸是经典的成膜化合物,但其在 TbCl₃ 亚相上的 $\pi \sim A$ 曲线尚未见于文献,而 DDA 单分子膜的 $\pi \sim A$ 曲线也未见报道。图 1 示出了硬脂酸(左)和 DDA(右)单分子膜在纯水、0.1 mmol/L CdCl₂ 和 0.1 mmol/L TbCl₃ 亚相上的 $\pi \sim A$ 曲线。在 TbCl₃ 亚相上的硬脂酸有着与在纯水和 CdCl₂ 亚相上不同的性状。把“固态”线向 $\pi = 0$ 处外推求得每个硬脂酸分子在 TbCl₃ 亚相上的占有面积比在纯水上略大,而比在 CdCl₂ 亚相上的略小;在 50 ~ 60 mN/m 高膜压端单分子膜没有发生“膜压突降式”的崩溃。最主要的差别是在 TbCl₃ 亚相上硬脂酸单分子膜从“气态”直接过渡到“固态”而没有明显的折点。

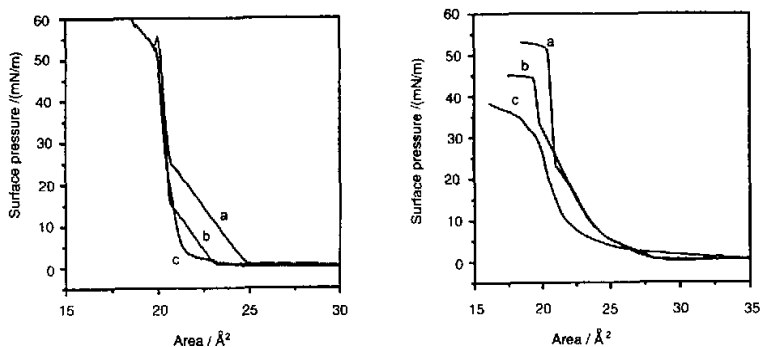


图 1 硬脂酸(左)和 DDA(右)单分子膜的 $\pi \sim A$ 曲线
a. 在纯水; b. 0.1 mmol/L CdCl₂; c. 0.1 mmol/L TbCl₃

Fig. 1 The $\pi \sim A$ isotherms of the monolayers of stearic acid (left) and DDA (right) on the subphases of pure water (a), 0.1mmol/L CdCl₂ solution (b) and 0.1mmol/L TbCl₃ solution (c)

纯水表面上 DDA 在每分子占有面积为 28 Å² 时才有膜压升起,这是由于 DDA 分子端基叁键具有轻微的亲水性之故。继续压缩单分子膜,表面压迅速升高,并有两个不甚明显的折点。在表面压为 34.5 mN/m 时单分子膜从“液态”变为“固态”,该点之后表面压急剧增高,并在 45 mN/m 时发生单分子膜的崩溃。把“固态”线向 $\pi = 0$ 处外推求得每个 DDA 分子在水面上的占有面积为 20.4 Å², 与花生酸和硬脂酸等饱和烃分子的占有面积非常接近。DDA 在 CdCl₂ 亚相上的行为与在纯水上十分类似,只是从“液态”变为“固态”时的膜压为 22mN/m,

以及每个 DDA 分子在水面上的占有面积为 21.5 \AA^2 。DDA 在 TbCl_3 亚相上的行为与在纯水上和在 CdCl_2 溶液亚相上的都不一样,只在面积为 41 \AA^2 才观察到膜压的初起。在膜压为 25 mN/m 以上 DDA 单分子膜就变得很不稳定,崩溃压只有 33 mN/m 。单分子膜将逐步从“液态”变为“固态”而没有明显的折点。

DDA 单分子膜在较低膜压时是“液态”,分子之间(特别是叁键)有相当的空间允许彼此发生化学反应(譬如聚合反应)。此外 DDA 单分子膜在 CdCl_2 和 TbCl_3 溶液亚相上是非常稳定的。一般说来,为维持恒定的膜压而需要膜障移动的速度小于 0.5 mm/min 时,单分子膜就可认为是稳定的。对在 CdCl_2 和 TbCl_3 溶液亚相上的 DDA 单分子膜来说,在 120 min 内,为维持恒定膜压 5 mN/m 而需要膜障移动的速度仅为 0.1 mm/min 。这样好的稳定性为研究 DDA 单分子膜的紫外光照聚合成为可能,因为 DDA 分子端基叁键的加成聚合有可能来制备二维石墨^[9]。

3.2 交变应力的 VISCOS 模式

单分子膜动态稳定性的实验是在 KSV-5000 型 Langmuir 膜天平的 VISCOS 模式下进行的。成膜化合物分子在亚相表面上铺展 10 min 后,膜障开始向前运动,压缩单分子膜,一旦成膜化合物的膜压达到所设定值时,计算机自动转入 VISCOS 模式,膜障运动马上转换成一定频率和振幅的动态振动模式,计算机同时记录膜障的振动和由此引起的膜压变化。图 2 是 4.8 mN/m 膜压时 DDA 单分子膜在 40 mHz 频率和 0.3% 振幅的膜障周期振动下典型的膜压—时间关系曲线。为使膜障振动幅度不受不同膜压时单分子膜压缩不同而有所改变,振幅使用相

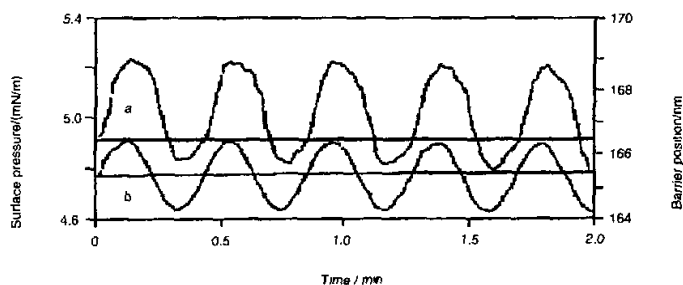


图 2 4.8 mN/m 膜压时 DDA 单分子膜在 40 mHz 频率和 0.3% 振幅的膜障周期振动(b)下典型的膜压—时间关系曲线(a)

Fig.2 The typical surface pressure - time curve of 19,21 - docosadiynoic acid monolayers at surface pressure of 4.8 mN/m at the frequency of 40 mHz and the relative amplitude of 0.3%

对值,一律固定为单分子膜所占面积的 0.3% (这在计算机编程上并不困难)。振幅越大,造成的膜压变化当然越大,但膜障的振幅不能太大,不然会丢失单分子膜状态变化的信息,特别是在相变点附近。膜障振动频率可从 0.1 mHz 变到几百 mHz 。频率太低,已难分辨膜障运动引起的面积变化与单分子膜自身不稳定而引起的膜压变化;频率太高,对于像膜障这样的机械运动机构并不现实,而且在 150 mHz 频率时膜压的变化已出现明显的“噪声”(图 3)。为此本实验的振动频率范围选择在 150 mHz 以下。

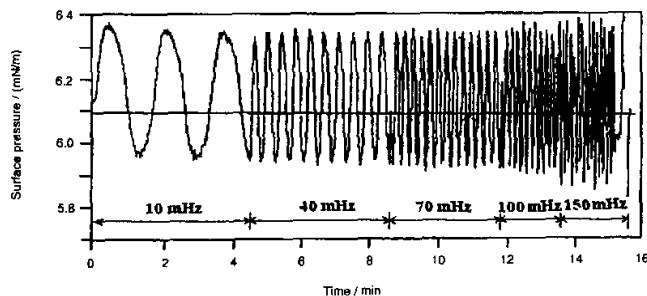


图3 不同膜障振动频率下硬脂酸单分子膜的膜压变化

Fig. 3 The change of surface pressure of stearic acid monolayer at different oscillating frequency of the barrier

3.3 不同目标膜压下单分子膜的动态稳定性

在考察单分子膜的静态稳定性时已经知道,单分子膜被压缩到的目标膜压越高,越不稳定^[10]。不同目标膜压下单分子膜的动态稳定性也有类似的变化规律。图4是硬脂酸在纯水上被压缩到目标膜压10、23、30和40 mN/m后,在频率为40 mHz的膜障振动下,膜压随时间的衰减曲线。目标膜压为30和40 mN/m时,在几分钟的时间里膜压迅速下降。这是因为这两个膜压都在硬脂酸“液-固”转变点(26 mN/m)以上的固态区,膜障稍有振动,膜压就迅速下降。当膜压处在“液态”区内的10、23 mN/m,其衰减就平缓得多。但是不管硬脂酸一开始是被压缩到多高的膜压,约3 h后膜压均衰减到6~8 mN/m,与静态时的实验结果非常相似。

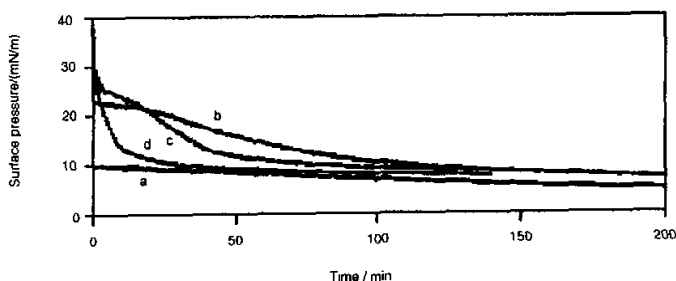


图4 硬脂酸单分子膜在40 mHz的膜障振动下,在纯水上膜压随时间的衰减曲线
a. 10 mN/m, b. 23 mN/m, c. 30 mN/m, d. 40 mN/m

Fig. 4 The damping curves of surface pressure as a function of time when the stearic acid monolayers on pure water were compressed to different surface pressure

类似的结果也可在 DDA 单分子膜膜压随时间的衰减曲线中观察到(纯水,目标膜压10、23、30和40 mN/m,膜障振动频率40 mHz)。

3.4 不同频率下单分子膜的动态稳定性

单分子膜的“静态”稳定性实际上就是动态实验中0 mHz 振动频率的特殊情况,因此这里把静态稳定性也包含在动态稳定性里一起考虑。分别在两个膜压下(10和30 mN/m),考察了不同的膜障振动频率对硬脂酸单分子膜稳定性的影响。图5是纯水亚相上硬脂酸单分子膜在

被压缩到 10 mN/m 膜压后,分别在频率 0、10、40 和 100 mHz 的膜障振动下,膜压随时间的衰减曲线。总的来说,正如所预料的那样,膜障振动频率越高,硬脂酸单分子膜的动态稳定性越差,在特定时间里,膜压有更大的衰减。在膜障频率为 0、10、40 和 100 mHz 的交变振动作用下,原本是 10 mN/m 的膜压 3 h 后分别降至 9.6、8.9、4.8 和 3.4 mN/m。如果定义膜压降低至其起始值一半的时间为半衰期 $t_{1/2}$,那么 $t_{1/2}$ 分别为 57、68、80 和 54 min。有意思的是在膜障振动频率为 100 mHz 时,硬脂酸单分子膜的膜压开始阶段有一个较快的下降,致使它的 $t_{1/2}$ 反比静态(0 mHz) 的来得小。在硬脂酸单分子膜被压缩到 30 mN/m 膜压的实验中,膜障振动频率为 100 和 150 mHz 时,也有膜压的较快下降现象。说明象单分子膜这样的二维体系在并不太高的振动频率作用时,稳定性很快就变差了。

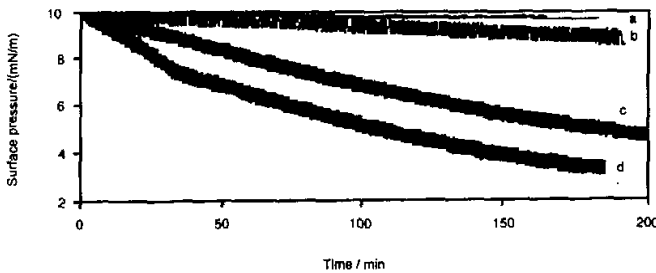


图5 纯水亚相上硬脂酸单分子膜在被压缩到 10 mN/m 后的膜压随时间的衰减曲线
a. 0 mHz, b. 10 mHz, c. 40 mHz, d. 100 mHz.

Fig. 5 The damping curves of surface pressure as a function of time when the stearic acid monolayers on pure water were compressed to 10 mN/m at different oscillating frequencies

3.5 有无亚相离子下单分子膜的动态稳定性

与纯水亚相上的单分子膜相比,在亚相溶液中添加各种金属正离子后单分子膜的稳定性会有很大的增加。正因为这样,一般单分子膜或 LB 膜工作大都是在诸如氯化镉水溶液亚相上进行的。那么,在亚相溶液中添加各种金属正离子对单分子膜的动态稳定性有什么影响呢?把 DDA 单分子膜压缩至膜压 20 mN/m 并作用以振幅 0.3% 和频率 40 mHz 的交变振动,观察单分子膜的膜压随时间的衰减。图 6 即是 DDA 单分子膜在纯水和在 0.1 mmol/L CdCl₂ 亚相

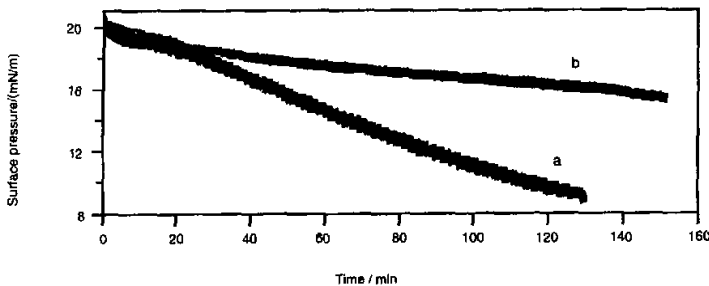


图6 DDA 单分子膜在纯水(a)和在 0.1 mmol/L CdCl₂ 亚相(b)上的动态稳定性曲线

Fig. 6 The dynamic stability of DDA monolayers on pure water (a) and 0.1 mmol/L CdCl₂ solution (b)

上的动态稳定性曲线。在 130 min 里,在 CdCl_2 亚相上 DDA 单分子膜的膜压从 20 mN/m 降为约 16 mN/m, 降幅为 20%; 而在纯水亚相上,在相同时间里硬脂酸单分子膜的膜压则降至 10 mN/m 以下,降幅超过 50%。在亚相中添加金属正离子对提高单分子膜动态稳定性是显著的。硬脂酸单分子膜的情况也是一样。

3.6 不同温度下单分子膜的动态稳定性

对于任何一个静态体系,从能量观点来看,温度越低体系应该越稳定。但在体系的动态性能上情况就要复杂得多。试做了两个不同目标膜压下硬脂酸单分子膜在 25、20 和 15 °C 下的动态稳定性。图 7 是目标膜压为 30 mN/m 时的实验结果。由图 7 可见,25 °C 下硬脂酸单分子膜在 200 min 内降至 10 mN/m,而在 15 °C 下则降至约 5 mN/m,也就是说硬脂酸单分子膜

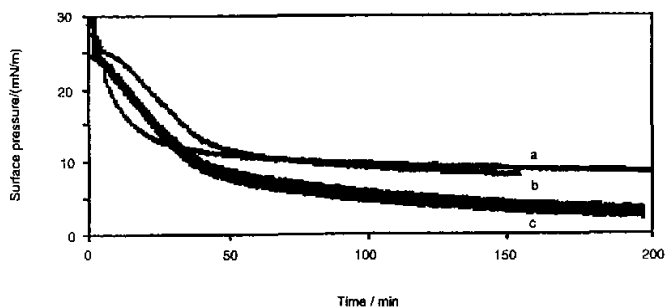


图 7 目标膜压为 30 mN/m 时硬脂酸单分子膜的动态稳定性
a. 25 °C, b. 20 °C, c. 15 °C

Fig. 7 The dynamic stability of stearic acid monolayers at different temperatures when the monolayer were compressed to a surface pressure of 30mN/m

动态稳定性反而随温度降低而降低。目标膜压为 23 mN/m 时的情况也一样。这是因为在膜障交变振动下,亚相水面上硬脂酸分子受到扰动,而单分子膜的动态稳定性曲线反映着受到扰动的分子回复到它原来状态的过程,当然是温度高有利于分子的回复,因此实验结果是可以理解的。

参 考 文 献

- [1] He Pingsheng (何平笙). Advance in Organic and Polymer Materials for High Technology (高技术有机高分子材料进展), Huang Weigeng (黄维垣), Wen Jianxun (闻建勋), Ed., Chemical Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1994: 429
- [2] He Pingsheng (何平笙). in "Polymer Physics and Organic Solid" (聚合物物理和有机固体), Shi Lianghe (施良和), Zhu Daoben (朱道本), Ed., Science Press (科学出版社), Beijing (北京), 1998: 25
- [3] He Pingsheng (何平笙), Guan Shuiyun (管水云), Li Chune (李春娥). Chem. J. Chin. Univ. (高等学校化学学报), 1994, 15: 940
- [4] He Pingsheng (何平笙), Chen Renzhao (陈仁钊), Li Chune (李春娥). Functional Materials (功能材料), 2000, 31(增刊): 92
- [5] He Pingsheng (何平笙), Li Chune (李春娥), Chen Ying (陈颖), Zhou Yue (周悦). Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报), 1999, 12: 474

- [6] Zhou Huilin (周慧琳), Lu Weixing (吕卫星), He Pingsheng (何平笙). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 118
- [7] Tredgold R H. *Order in Thin Organic Films*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994
- [8] Petty M C. *Langmuir - Blodgett Films, An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- [9] Ozaki M, Ikeda Y, Nagoya I. *Synthetic Metal*, 1987, **18**: 485
- [10] Jr Gaines G L. *Insoluble Monolayers at Liquid - Gas Interfaces*, Wiley - Interscience, New York, 1966

Dynamic Stability of Langmuir Monolayers*

He Pingsheng**, Zou Gang, Fang Kun

(*University of Science and Technology of China, Department of Polymer Science and Engineering, Hefei 230026*)

J. P. K. Peltonen, J. R. Rosenholm

(*Department of Physical Chemistry, Abo Akademi University, Porthangatan 3, Abo Finland*)

Abstract The dynamic stability of Langmuir monolayers of stearic acid and 19,21 - docosadiynoic acid (DDA) on different subphases at different surface pressure, oscillating frequency or temperature was instigated respectively by applying the VISCOS model on KSV LB - 5000 Langmuir balance. It was showed that the lower the surface pressure or the oscillating frequency was, the more stable the monolayer was. Adding some metal ion into the subphase could also strengthen the stability of the monolayer.

Key words Langmuir monolayer, Stearic acid, 19,21 - docosadiynoic acid, Dynamic stability

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(29974028).

** To whom correspondence should be addressed, Email: hpsm@ustc.edu.cn