

十八胺单分子膜的研究*

方堃, 邹纲, 何平笙**

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 通过测定在纯水和 CdCl_2 溶液亚相上十八胺单分子膜的平衡、循环 $\pi-A$ 等温线及其动态弹性, 发现在亚相中加入 Cd^{2+} 可以使膜的液态相凝聚性增强, 固态相凝聚性减弱. 液态的单分子膜在两种亚相上有较好的可回复性, 而在固态膜中则不然. 这可归因于在水面上十八胺分子间可形成氢键, 而在 CdCl_2 水溶液亚相上的十八胺则与 Cd^{2+} 发生配位, 形成了多配位络合物, 两种情况下十八胺分子在高膜压区都会发生稳定的聚集. 静、动态弹性的比较表明, 膜障的振动不利于十八胺分子与 Cd^{2+} 间的配位作用.

关键词: 单分子膜; 十八胺; 动态弹性; 分子聚集

中图分类号: TQ226.31 **文献标识码:** A

1 前言

由结构排列规整的 Langmuir 单分子膜沉积而成的 Langmuir-Blodgett (LB) 超薄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有广阔的应用前景. Langmuir 单分子膜的成膜性能直接决定着 LB 膜的沉积质量、结构和性能^[1-6]. 通常, 可用近似平衡条件下测得的膜压与平均分子占有面积的关系, 即 $\pi-A$ 等温线来表征单分子膜的成膜特性, 其斜率更与膜的静态弹性有着直接的联系. 单分子膜的弹性不仅可反映成膜性质, 在膜的形成和应用中起着十分重要的作用, 而且还能提供成膜分子间的相互作用力等很有价值的微观信息. 特别是对单分子膜作小幅振动时测得的“动态弹性”与实际应用密切相关, 更能直接而准确地反映分子间相互作用和某一特定的平均分子面积处单分子膜的性质. 迄今已经有膜障振动法^[7-13]、力学表面波法 (MGSW)^[14]、表面光散射法 (SLS)^[15,16]、电生毛细波衍射法 (ECWD)^[16,17]、气泡压缩膨胀法^[13] 等多种技术来测定单分子膜的动态弹性. 其中, 膜障振动法直接利用膜天平装置现场测定单分子膜弹性, 在计算机控制的膜天平上添写适当软件就很容易做到, 简单有效. 本课题组曾用它研究了硬脂酸单分子膜^[9] 和聚双(对甲苯磺酸)-2,4-

己二炔-1,6-二醇酯铺展膜^[8], 以及亚油酸单分子膜聚合前后的动态弹性^[9,10]. 另一方面, 在经典的两亲性成膜有机化合物中, 有关脂肪胺单分子膜的报道并不多. 但近年来十八胺和花生酸的混合 LB 膜被选择作为模板来控制 PbS、CdS 等的量子态半导体粒子的生长^[18,19], 十八胺本身也被用作前驱物制备非两亲性有机化合物, 如聚酰亚胺的 LB 膜^[20,21]. 因此, 对纯十八胺单分子膜的静、动态性质作系统的研究很有必要. 本文报道十八胺单分子膜在不同亚相上的成膜性质, 以及它们的静态弹性和动态弹性, 并由此考察了十八胺分子与亚相离子的分子间络合和聚集作用.

2 实验

2.1 原料和设备

十八胺购自 Fluka, 光谱纯, 用前不作任何处理; 氯仿, 光谱纯; CdCl_2 , 分析纯. 实验用水为二次蒸馏去离子水(用石英亚沸高纯水蒸馏器制备, $\text{pH} = 5.8$). 实验在自制的计算机控制 Langmuir 膜天平上进行. 表面压用 Wilhelmy 吊片法测量, 并由计算机自动记录.

2.2 单分子膜 $\pi-A$ 等温线的测量

2.11 mmol/L 的十八胺氯仿溶液铺展在亚相(纯水或 0.1 mmol/L CdCl_2)表面上, 稳定 10 min 使

* 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: 2001-06-23; 修回日期: 2001-10-10.

氯仿完全挥发. 计算机控制膜障缓慢(0.13 mm/s)压缩单分子膜,同时记录膜压变化,得到十八胺单分子膜的平衡 $\pi \sim A$ 等温线. 此外,将十八胺单分子膜压缩至一定的膜压 π_m 后,膜障以相同的速率退回原来位置,同时记录膜压和分子平均占据面积,得到了十八胺单分子膜的循环 $\pi \sim A$ 等温线.

2.3 单分子膜动态弹性的测量

单分子膜动态弹性用膜障振动法测定^[8-11,22]. 具体是,将铺展后稳定 10 min 的十八胺单分子膜以 0.13 mm/s 的速率压缩至设定的膜压 π_n ,计算机自动使膜天平转入“动态模式”,膜障开始以低频 f (40 mHz) 和小振幅 A_m (2 mm) 作振动,同时记录由平均分子占据面积变化 ΔA 导致的膜压变化 $\Delta \pi$,则单分子膜的动态弹性可由 $E = \frac{A|\Delta\pi|}{|\Delta A|}$ 计算得到.

3 结果与讨论

3.1 十八胺单分子膜的 $\pi \sim A$ 等温线

由图 1 可见,十八胺的单分子膜非常稳定,崩溃压 π_c 高达 55 mN/m 以上. 随温度升高,单分子膜的液相(L)一固相(S)转变过程渐趋明显,转变膜压约为 35 mN/m;而由气相(G)向液相(L)的转变点的平均分子占有面积(A_{GL})增大,表明膜的凝聚性降低. 将固态区的等温线外推至零膜压,得到的单分子膜极限平均分子占有面积 A_0 在不同温度下几乎相同,都为 $0.21 \text{ nm}^2/\text{molecule}$.

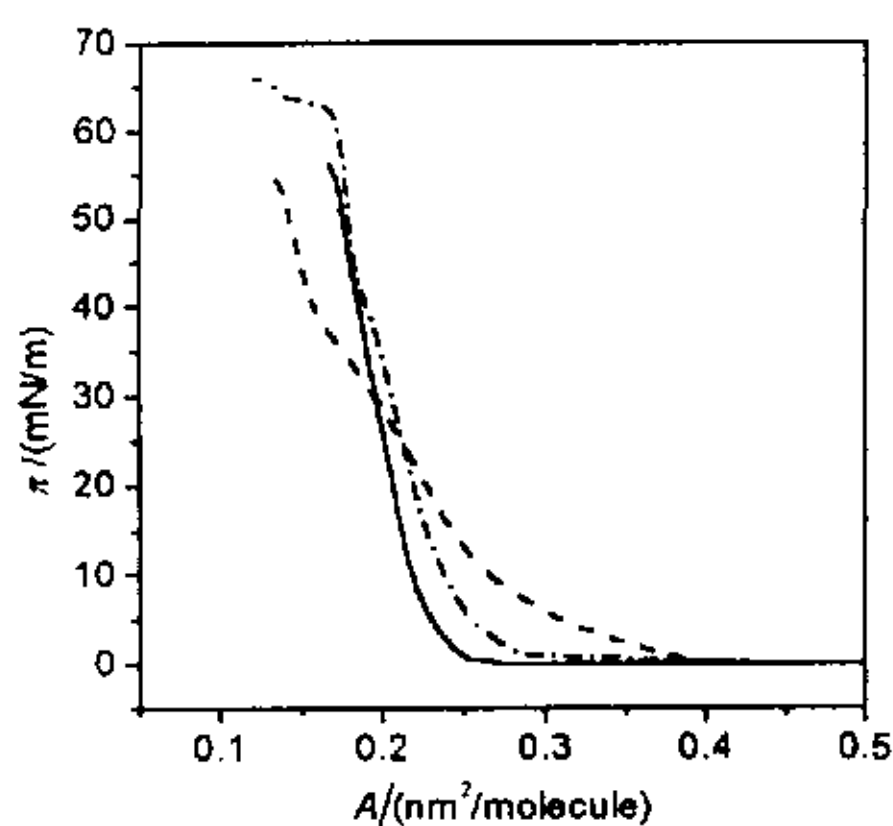


图1 不同温度下十八胺单分子膜在纯水亚相上的 $\pi \sim A$ 等温线
— 15°C, - - - 20°C, ··· 28°C

Fig. 1 The $\pi \sim A$ isotherms of octadecylamine monolayers on a subphase of pure water

图 2 是 28°C 下纯水和 CdCl_2 溶液亚相上的十八胺单分子膜的 $\pi \sim A$ 等温线. 与纯水亚相时相比,

CdCl_2 溶液亚相上的十八胺单分子膜有更小的 A_{GL} 值,表明 Cd^{2+} 的加入增加了十八胺单分子膜在液态相的凝聚性. 这是由于 Cd^{2+} 有空的 3d 轨道,而十八胺分子中的氮原子上有孤对电子,二者可以通过配位键发生相互作用. 但在固相区,十八胺单分子膜在 CdCl_2 亚相上的 A_0 为 $0.23 \text{ nm}^2/\text{molecule}$,比它在纯水亚相上的稍大,这是因为部分十八胺分子和 Cd^{2+} 形成了多配位络合物, Cd^{2+} 插入十八胺分子氨基的

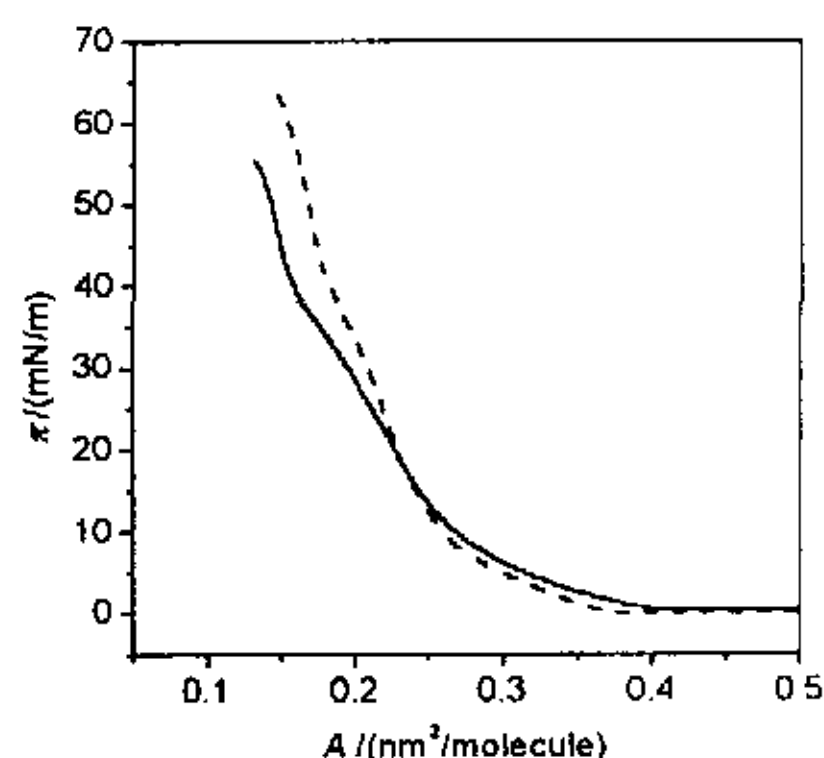


图2 28°C下十八胺单分子膜在纯水(—)和0.1 mmol/L CdCl_2 溶液(- -)亚相上的 $\pi \sim A$ 等温线

Fig. 2 The $\pi \sim A$ isotherms of octadecylamine monolayers at 28°C on subphases of pure water (—) and 0.1 mmol/L CdCl_2 solution (- -)

空隙中. 同时,这种配位作用也增加了十八胺单分子膜的稳定性, Cd^{2+} 的加入使十八胺单分子膜的崩溃压显著升高,也证明了这一点. 与 Li 等的结果 ($0.21 \text{ nm}^2/\text{molecule}$)^[19] 相比,我们得到的 A_0 值 ($0.23 \text{ nm}^2/\text{molecule}$) 略大, $\pi \sim A$ 等温线也更扩张. 这并不奇怪,因为图 2 的实验温度是 28°C,比 Li 等的(20°C)高.

图 3 是在 28°C 下,将纯水表面上的十八胺单分子膜压缩至液态相($\pi_m = 22 \text{ mN/m}$)和固态相($\pi_m = 45 \text{ mN/m}$)时的循环 $\pi \sim A$ 等温线(包括压缩曲线 CC 和扩张曲线 DC). 结果发现,在 π_m 较小、膜处于液态相时,CC 和 DC 几乎重合,表明膜具有良好的回复性;但在 π_m 较大、膜处于固态相时,CC 和 DC 有显著的差别,随膜障开始退回,DC 中膜压迅速下降,但下降速度逐渐降低,至某一膜压 π_p 后就不再下降,一直保持到膜障退回到最初位置,并且 DC 有与 CC 类似且互相对应的转变点. 十八胺单分子膜在 CdCl_2 亚相上也有类似的现象(图 4). 这说明,膜处于固态相时十八胺分子发生了很稳定的聚集,且

此“聚集膜”在水面上膨胀时有类似单分子膜的性质. 由于十八胺是典型的两亲性小分子, 在固态相下, 它们在水面上排列非常整齐; 在纯水亚相上, 十八胺分子间可形成氢键, 而在 CdCl₂ 亚相上, 十八胺彼此间则主要通过胺基(-NH₂)与 Cd²⁺形成的配位键加强作用. 无论是氢键还是配位作用, 都可以使单分子膜的聚集非常稳定, 即使在平均分子占据面积很大时也不能被破坏, 可认为形成了稳定的二维晶体(图5). 但是, 在纯水和 CdCl₂ 亚相上的 π_p 分别为 25 和 32 mN/m, 前者比后者小, 而可以合理地设想 π_m 的不同不会显著影响 π_p , 这说明在 CdCl₂ 亚相上十八胺分子间的相互作用力更强, 这与氢键作用远不及配位作用强的事实完全吻合.

3.2 十八胺单分子膜的静态弹性和动态弹性

单分子膜平衡 $\pi \sim A$ 等温线的微商, 乘以分子占据面积, 即是静态弹性. 而动态弹性则是由膜障振动法直接测定, 即平均分子占据面积变化 ΔA 导致的膜压的变化 $\Delta\pi$ 与相对面积的变化 $\Delta A/A$ 之比,

$$E = \frac{A|\Delta\pi|}{|\Delta A|}$$

图6是28℃下在纯水和 CdCl₂ 溶液亚相上十八胺单分子膜的静态弹性和动态弹性随膜压的变化关系. 在纯水亚相上, 随膜压升高, 静态弹性和动态弹性开始都升高, 但动态弹性比静态弹性升高得慢, 而且 $\pi < 18$ mN/m 时, 动态弹性显著得比静态弹性大; 当膜压升高到 30 mN/m 时, 静态弹性和动态弹性都出现一个极大值, 此后它们都降低, 至 $\pi = 35$ mN/m(恰好是 L-S 相变点)时, 它们都出现一个极小值; 当膜完全转变成固态膜($\pi > 40$ mN/m)后, 膜的动态弹性显著比静态弹性小, 但它们都在 $\pi = 50$ mN/m 时达到最大值, 膜压再高, 动态弹性和静态弹性都明显下降. 在 CdCl₂ 溶液亚相上, 随膜压逐渐升高, 十八胺单分子膜的静态弹性和动态弹性也有类似的变化趋势, 但是当静态弹性和动态弹性在 $\pi = 30$ mN/m 处出现极大值后, 膜的动态弹性显著比静态弹性大. 此外, 静态弹性和动态弹性在以 CdCl₂ 溶液做亚相时出现极小值时的膜压(40 mN/m)比纯

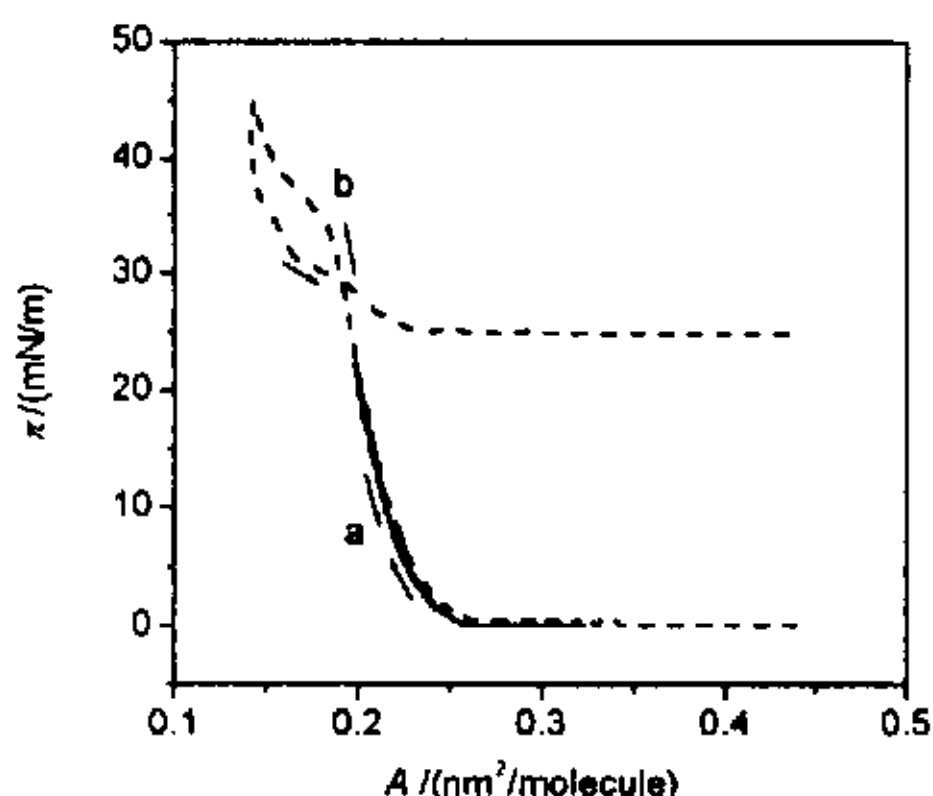


图3 28℃下十八胺单分子膜在纯水亚相上的循环 $\pi \sim A$ 等温线
a. $\pi_m = 22$ mN/m; b. $\pi_m = 45$ mN/m.

Fig. 3 The cyclic $\pi \sim A$ isotherms of octadecylamine monolayers on a subphase of pure water at 28°C

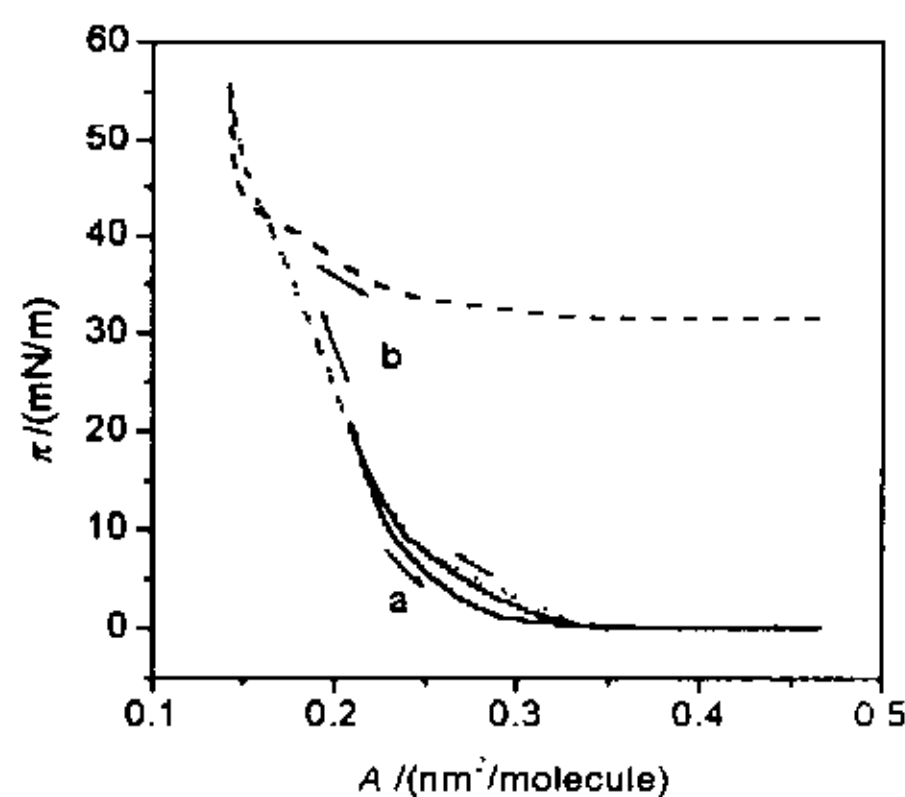


图4 28℃下十八胺单分子膜在 CdCl₂ 亚相上的循环 $\pi \sim A$ 等温线
a. $\pi_m = 20$ mN/m; b. $\pi_m = 55$ mN/m.

Fig. 4 The cyclic $\pi \sim A$ isotherms of octadecylamine monolayers on a subphase of CdCl₂ solution at 28°C

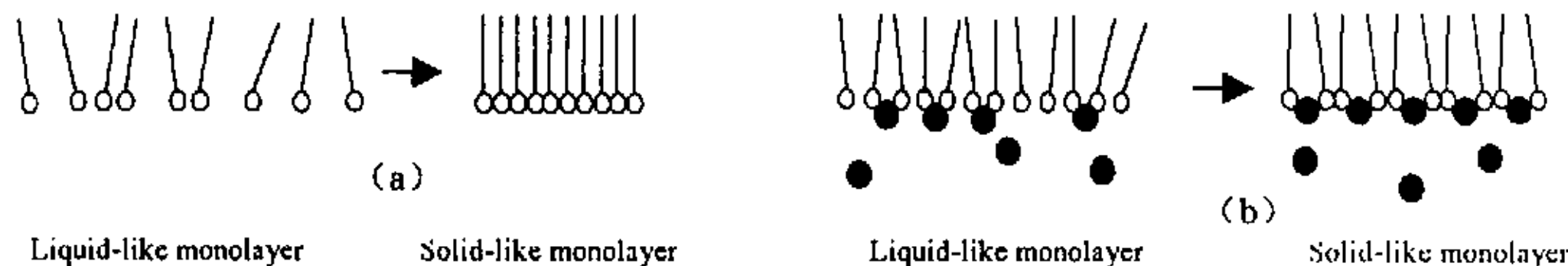


图5 压缩过程中十八胺单分子膜上的状态变化

a. 纯水亚相; b. CdCl₂ 亚相; ● Cd²⁺; — OC₁₈H₃₇NH₂

Fig. 5 The state change of octadecylamine monolayers on the subphases of pure water (a) and CdCl₂ solution (b) during compression

水亚相时的 35 mN/m 要大,同时, CdCl₂ 溶液做亚相时在膜压超过 23 mN/m 后,动态弹性就开始大于静态弹性,而用纯水做亚相时固态区的动态弹性比静态弹性小.从总体上说,与纯水亚相上单分子膜的弹性相比,无论是静态弹性还是动态弹性,在 CdCl₂ 亚相上十八胺单分子膜的液态膜弹性较大,固态膜弹性较小.

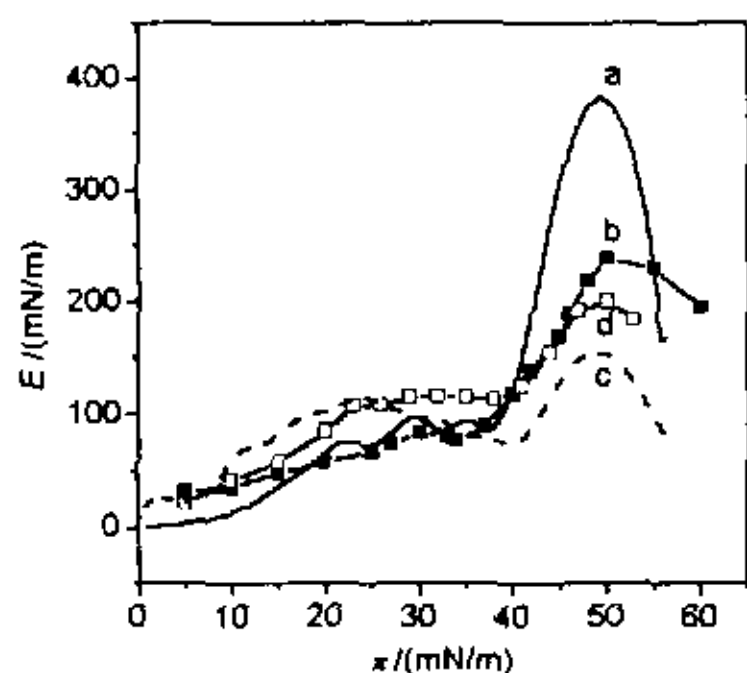


图6 28℃下十八胺单分子膜的弹性和膜压的关系
a. 纯水亚相上静态弹性; b. 纯水亚相上动态弹性;
c. CdCl₂ 亚相上静态弹性; d. CdCl₂ 亚相上动态弹性.

Fig. 6 The elasticity of octadecylamine monolayer as the function of surface pressure at 28°C
a. Static elasticity on pure water,
b. Dynamic elasticity on pure water,
c. Static elasticity on CdCl₂ solution,
d. Dynamic elasticity on CdCl₂ solution.

单分子膜的弹性反映了成膜分子在膜面内的抗形变能力,这主要决定于分子排列的紧密程度(即凝聚性).上述结果表明在纯水亚相中引入的 Cd²⁺ 增加了十八胺单分子膜液态膜的凝聚性,但却降低了其固态膜的凝聚性,这进一步说明了这两个状态十八胺分子与亚相离子 Cd²⁺ 的作用是有区别的.在单分子膜的液态相,部分十八胺分子与 Cd²⁺ 间有配位络合作用,而在固态相,这种作用更强,形成多配位络合物并发生聚集,但 Cd²⁺ 进入表面,使固态膜比纯水上有所扩张.比较静态弹性和动态弹性,可得出结论:对单分子膜的低频小幅度的振动不利于十八胺单分子膜中十八胺分子与亚相离子 Cd²⁺ 间的配位和聚集作用.

4 结论

十八胺分子在水面上可以形成稳定的单分子膜.随温度升高,膜的凝聚性降低,而其极限分子面积都约为 0.21 nm²/molecule.在亚相中加入 Cd²⁺ 可

以使液态膜更凝聚,但使固态膜凝聚性降低.循环 π -A 曲线表明,不管是在纯水亚相上还是在 CdCl₂ 亚相上,液态区的十八胺单分子膜有较好的可回复性,而在固态区,单分子膜会发生稳定的聚集,这是由于水面上十八胺分子间可形成氢键, CdCl₂ 亚相上十八胺分子则与 Cd²⁺ 间发生了配位,形成多配位络合物的缘故.静态弹性和动态弹性的比较表明:膜障的低频小幅度振动不利于十八胺分子与 Cd²⁺ 间的配位作用.

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 Weiyuan (黄维垣), Wen Jianxun (闻建勋), Ed., Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1994. 429
- [2] He Pingsheng (何平笙). 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., Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1998. 25
- [3] Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Harcourt Brace Joranorich, Boston, 1991.
- [4] Tredgold R H. Order in Thin Organic Films, Cambridge University Press, Cambridge, 1994. 59
- [5] Xue Qunji (薛群基), Zhang Jun (张军). Molecular Ordered Ultrathin Films and Their Tribological Applications (分子有序体系超薄膜及其在摩擦学中的应用), Shenyang(沈阳): Liaoning Science and Technology Press (辽宁科学技术出版社), 1996. 18
- [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] Lucassen J, van den Tempel M. J. Colloid Interface Sci., 1972, 41: 491
- [8] He Pingsheng, Peltonen J P K, Rosenholm J B. J. Mater. Sci., 1993, 28: 5702
- [9] Yang Haiyang (杨海洋), Zhu Pingping (朱平平), Cong Shuxin (丛树昕), et al. Bulletin Chem. (化学通报), 1996, (9): 32
- [10] He Pingsheng, Peltonen J P K, Rosenholm J B. Chin. J. Polym. Sci., 1998, 16: 147
- [11] Fang Kun (方堃), He Pingsheng (何平笙). Bulletin Chem. (化学通报), 2001, 64: 608
- [12] Monroy F, Ortega F, Rubio R G. Phys. Rev. E, 1998, 58: 7629

- [13] Wantke K D, Frubner H, Fang J, *et al.* *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **208**: 34
- [14] Dysthe K, Rovner G, Rabin Y. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 3894
- [15] Langevin D. *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*, Dekker, New York, 1992.
- [16] Monroy F, Ortega F, Rubio R G. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 2061
- [17] Yazdani M, Yu H, Zograf G, *et al.* *Langmuir*, 1992, **8**: 630
- [18] Yang J, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 5505
- [19] Li H, Mao G, Simon Ng K Y. *Thin Solid Films*, 2000, **358**: 62
- [20] He Pingsheng (何平笙), Li Chune (李春娥), Chen Yin (陈颖), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 474
- [21] He Pingsheng (何平笙), Zhou Yue (周悦), Jin Bangkun (金邦坤), *et al.* *J. Functional Polym.* (功能高分子学报), 1999, **12**: 23
- [22] He Pingsheng (何平笙), Zou Gang (邹纲), Fang Kun (方堃), *et al.* *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 371

Study on Octadecylamine Monolayer at the Air-Water Interface*

Fang Kun, Zou Gang, He Pingsheng**

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

Abstract By measuring the equilibrium and cyclic $\pi \sim A$ isotherms and dynamic elasticities of octadecylamine monolayers on the subphases of water and CdCl_2 solution, it is showed that Cd^{2+} added into the subphase can enhance the condensability of liquid-like monolayer but decrease that of the solid-like monolayer. On both of the subphases, the liquid-like monolayer shows reversible, while the solid-like monolayer is irreversible. This can be attributed to the hydrogen bond between octadecylamine molecules on water and the complexation of octadecylamine molecules with Cd^{2+} on CdCl_2 subphase. In highly compressed monolayer on CdCl_2 subphase, some metal complex comes into being and forms stable aggregate on the surface of subphase. The aggregation can also occur between octadecylamine molecules in the solid-like monolayer on pure water. The difference between the static and dynamic elasticity of the monolayer shows that dynamic oscillation with low frequency and small amplitude would weaken the complexation between octadecylamine molecules and Cd^{2+} .

Key words Langmuir monolayer, Octadecylamine, Dynamic elasticity, Molecular aggregation

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

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