

花生酸与铈 β -二酮络合物混合单分子膜的成膜特性*

邹 纲, 方 堃, 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: 将铈 β -二酮络合物 $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ 的氯仿溶液与花生酸 (AA) 的氯仿溶液以不同摩尔比混合并铺展在纯水亚相上, 得到其与 AA 的混合单分子膜. 对混合单分子膜的成膜特性 (π -A 等温线和体系超额自由能) 进行了探讨, 发现混合单分子膜的超额自由能为负值, 混合过程为热力学自发过程, 且在配比为 1:2 时其绝对值最大, 体系最稳定, 并进一步讨论了混合单分子膜可能的凝聚态结构. 在配比为 1:2 时, 研究了混合单分子膜的静态弹性和动态弹性.

关键词: 单分子膜; 花生酸; 铈 β -二酮络合物; 静态弹性; 动态弹性

中图分类号: O614.33 文献标识码: A

Study on the Behavior of the Mixed Monolayer of Arachidic Acid and Cerium 2,2,6,6-tetramethylheptanedionate*

Zou Gang, Fang Kun, He Pingsheng**

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

Abstract The arachidic acids with Cerium 2,2,6,6-tetramethylheptanedionate were mixed at different ratios in chloroform solution and spread it onto pure water. The π -A isotherm and the excess free energy of the mixed monolayer were studied. The miscibility, the molecular interaction of the two components and the probable condensed structure of the mixed monolayer were studied. It is found out that the Cerium 2,2,6,6-tetramethylheptanedionate/arachidic acid molar proportion of 1:2 is the best for the formation of the stable mixed monolayer. The static elasticity and the dynamic elasticity of the mixed monolayer was also studied. It is found out that the interaction between the AA and the $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ is significantly stronger and two AA molecules and one $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ molecule have formed a group at a low surface pressure. Therefore the molecular arrangement is much closer and the mixed monolayer do not exist in the liquid state. The static elasticity and the dynamic elasticity of mixed monolayer are both enhanced especially at the low surface pressure.

Key words Monolayer, Arachidic acid, Cerium IV 2,2,6,6-tetramethylheptanedionate, Static elasticity, Dynamic elasticity

1 引 言

单分子膜的成膜特性决定着 LB 膜的沉积质量、结构和最终产物的性能^[1-3]. 稀土金属 β -二酮络合物大量用于构筑新型材料^[4-9], 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都有广阔的应用. 其中铈 β -二酮络合物 $\text{Ce}(\text{tmhd})_4$ 最为 LB 膜先驱物已被成功用于制备钇掺杂二氧化铈超薄陶瓷膜^[4,5].

由混合单分子膜的 π -A 等温线可得到单分子

* 国家自然科学基金资助项目(29974028). ** 通讯联系人, E-mail: hpsm@ustc.edu.cn

收稿日期: 2002-07-02; 修回日期: 2002-09-28.

膜的崩溃压、极限分子占据面积和可压缩性($\varepsilon = |d\pi/dA|$),它不仅反映成膜性质,还能提供成膜分子间的相互作用力等微观信息.混合单分子膜的弹性则反映了分子在膜面内的抗形变能力的大小, $E = A|\Delta\pi|/|\Delta A|$,主要决定于分子排列的紧密程度(即可压缩性),与单分子膜及 LB 膜的应用密切相关.特别是低频小幅振动时测得的“动态弹性”与实际应用相关,直接提供分子间相互作用的信息,能更准确地反映某一特定的平均分子占据面积处混合单分子膜的性质^[10-14].本工作用 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与 AA 在纯水亚相上形成混合单分子膜,并对混合的单分子膜的 π -A 等温线、超额自由能进行研究,讨论了混合单分子膜可能的凝聚态结构.在此基础上研究了 $Ce(\text{tmhd})_4$ 的加入对混合单分子膜力学性质(静态弹性和动态弹性)的影响.

2 实验

2.1 试剂和仪器

铈 β -二酮络合物(Cerium IV 2,2,6,6-tetramethylheptanedionate, $Ce(\text{tmhd})_4$),花生酸(arachidic acid, AA),Gelest 公司分析纯产品,用前不再作处理,其结构式见图 1.分别配成浓度为 2.11 mmol/L 的氯仿溶液,并按相应比例混合,得各种用于单分子膜铺展的混合溶液.实验用水为二次蒸馏水(石英亚沸高纯水蒸馏器蒸制, $\text{pH} = 5.8$).实验在自制的全自动 Langmuir 膜天平上进行,膜压以 Wilhelmy 吊片法测量.紫外可见吸收光谱在 Shimadzu UV-240 光谱仪上进行.

2.2 混合单分子膜 π -A 等温线的测量

将混合溶液铺展在纯水亚相表面,等 10 min 以

使混合溶液中氯仿溶剂完全挥发,得到混合单分子膜.膜障缓慢(0.13 mm/s)压缩混合单分子膜,

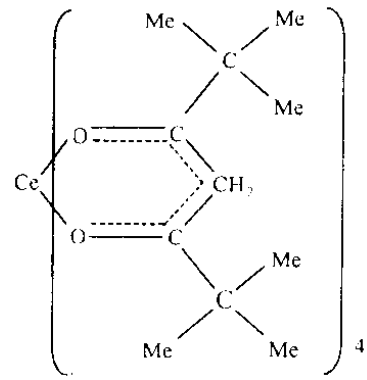


图 1 铈 β -二酮络合物的结构式

Fig. 1 The structure of $Ce(\text{tmhd})_4$

同时由计算机实时记录膜压变化,得到混合单分子膜 π -A 等温线,并用热力学方法分析混合膜的相容性和稳定性^[15].由其 π -A 等温线进一步计算可得到混合单分子膜的静态弹性曲线.

2.3 单分子膜动态弹性的测量

动态弹性实验是在膜天平上加写专用程序实现的.铺膜 10 min 后,混合单分子膜以 0.13 mm/s 的速率压缩至所设定值时,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.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,振幅使用相对值.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 100 ~ 150 mHz 频率时膜

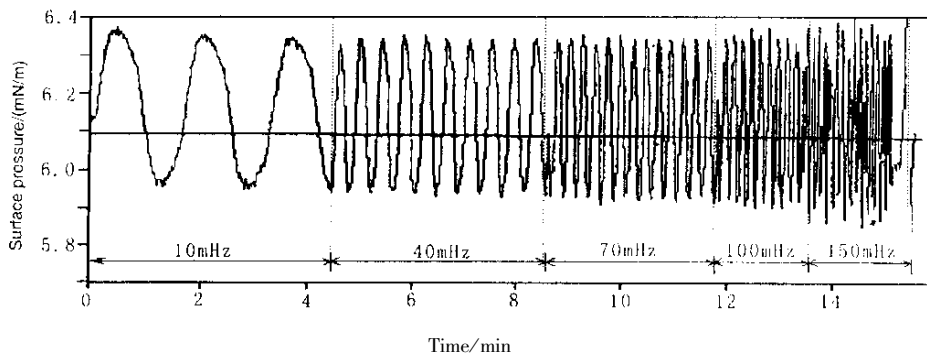


图 2 不同膜障振动频率下单分子膜的膜压变化

Fig. 2 The change of surface pressure of the monolayer at different oscillating frequencies of the barrier

压的变化已出现明显的“噪声”(图 2)。为此,本实验的振动频率选择为 40 mHz 相对振幅选择为 1% (即 $A/|\Delta A| = 100$)。记录由平均分子占据面积 ΔA 变化导致的膜压变化 $\Delta\pi$, 可得到混合单分子膜的动态弹性 $E = A|\Delta\pi|/|\Delta A|$ 。

3 结果与讨论

3.1 $Ce(\text{tmhd})_4/AA$ 混合单分子膜的 π -A 等温线

$Ce(\text{tmhd})_4$ 不溶于水,可以在水面上形成单分子膜。 $Ce(\text{tmhd})_4/AA$ 混合单分子膜的 π -A 等温线如图 3 所示。不同摩尔比的 $Ce(\text{tmhd})_4/AA$ 混合单分子膜的 π -A 等温线与纯的 $Ce(\text{tmhd})_4$ 和 AA 单分子膜的 π -A 等温线相比,有较大不同。以纯的 $Ce(\text{tmhd})_4$ 为准,加入 AA,混合单分子膜的极限分子面积增加,崩溃压增大(图 3)。如果混合单分子膜中的两组分不相容而分相,其热力学行为将分别表现出纯 AA 相及 $Ce(\text{tmhd})_4$ 相单独存在时的行为,分析混合单分子膜的崩溃压的情况,可以判断混合单

混合单分子膜的超额自由能 ΔG^{ex} (excess free energy^[15,17,18])来判别:

$$\Delta G^{\text{ex}} = \int_0^\pi (A_{12} - \chi_1 A_1 - \chi_2 A_2) d\pi$$

式中, A_{12} 为混合膜的分子平均占据面积; A_1 与 A_2 分别为 $Ce(\text{tmhd})_4$ 单分子膜与 AA 单分子膜的平均分子占据面积; χ_1 和 χ_2 分别是混合膜中 $Ce(\text{tmhd})_4$ 和 AA 所占的摩尔分数。如果两种组分不相容,混合单分子膜发生分相,则 $(A_{12} - \chi_1 A_1 - \chi_2 A_2)$ 将为零,从而 ΔG^{ex} 等于零。而 ΔG^{ex} 不等于零说明混合单分子膜有了某种相容性。对图 3 中的曲线进行积分,结果见图 4。从图 4 可得所有混合膜的 ΔG^{ex} 皆小于零,说明两组分互溶是热力学自发过程,且两者间相互作用主要为吸引力。在 $\chi(Ce(\text{tmhd})_4) : \chi(AA) = 1 : 2$ 时, ΔG^{ex} 的绝对值最大,证明在 $\chi(Ce(\text{tmhd})_4) : \chi(AA) = 1 : 2$ 时,混合单分子膜的相容性最佳,体系超额自由能最低,混合单分子膜最稳定。因此可以推测混合单分子膜可能的凝聚态结构:每一个 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与两个 AA 分子通过相互作用形成一组“分子集团”,“分子集团”的紧密排列组成单分子膜。任何多余的 $Ce(\text{tmhd})_4$ 或 AA 都对混合单分子膜的相容性和稳定性产生不良影响。

同样从混合单分子膜的 π -A 等温线(图 3)可以看出,在 $\chi(Ce(\text{tmhd})_4) : \chi(AA) = 1 : 2$ 时,混合单分子膜的可压缩性(π -A 等温线的斜率)最大,即膜处于凝聚态时刚性最大。这进一步证明混合比为 1 : 2 时体系相容性最好,混合单分子膜最稳定。在 $\chi(Ce(\text{tmhd})_4) : \chi(AA) = 1 : 2$ 时,混合单分子膜的 π -A 等温线的曲线形态也有较大变化,其基本上不存在液态区,而是直接由气态区转入固态区(图 3 曲线 8)。这是由于 $Ce(\text{tmhd})_4$ 分子与 AA 分子间存

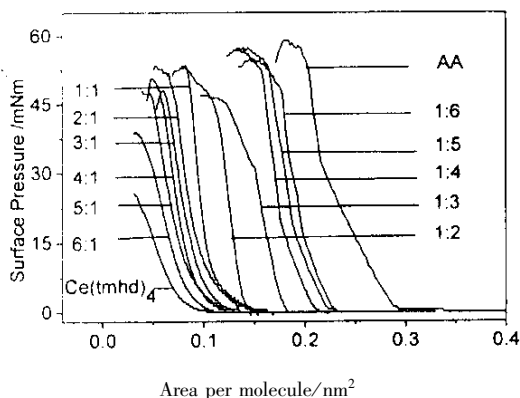


图 3 花生酸和 $Ce(\text{tmhd})_4$ 在纯水亚相上以不同比例混合的单分子膜的 π -A 曲线

Fig. 3 The π -A curves of the mixture of $Ce(\text{tmhd})_4$: AA with different ratios on pure water

分子膜的共混时相容性情况^[16,17]。如果混合单分子膜中组分不相容,产生了分相,其中崩溃压较低的那一相首先崩溃,并在膜压继续升高时,被挤出膜面,形成三维结构,膜压继续升高直到膜压较高的那一相又出现崩溃。因此,混合单分子膜的等温线一般存在两个崩溃压分别对应两种物质。而从图 3 可看出, $Ce(\text{tmhd})_4/AA$ 混合单分子膜只存在一个崩溃压,且比纯 $Ce(\text{tmhd})_4$ 单分子膜的崩溃压高,比 AA 单分子膜的崩溃压低,表明 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与 AA 是相容的,混合单分子膜中未出现分相。

混合单分子膜中组分的相容性亦可以通过计算

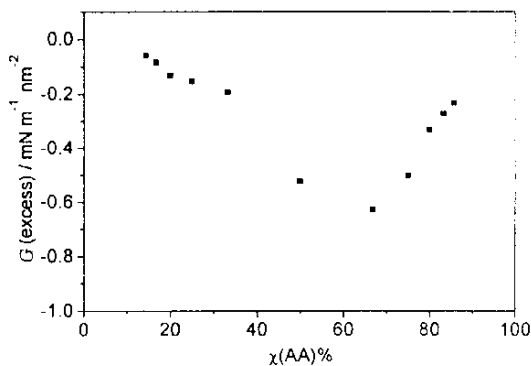


图 4 铈 β -二酮络合物与花生酸以不同比例混合时体系的超额自由能

Fig. 4 Excess free energy of the mixture of $Ce(\text{tmhd})_4$: AA with different ratios on pure water

在强的相互作用,在很低膜压时 $Ce(\text{tmhd})_4$ 分子能够与两个 AA 分子通过相互作用形成一组稳定的分子聚集体,分子排列比较紧密,相互之间距离小.所以,混合单分子膜的 π -A 等温线不存在液态区.这与紫外可见吸收光谱的结果是一致的.当在 $Ce(\text{tmhd})_4$ 的氯仿溶液中按摩尔比以 1:2 加入 AA 的氯仿溶液,溶液迅速由红色变为无色.分析 $Ce(\text{tmhd})_4$ 的氯仿溶液和混合溶液的紫外可见吸收光谱(图 5),发现 β -二酮络合物的吸收边缘由 526

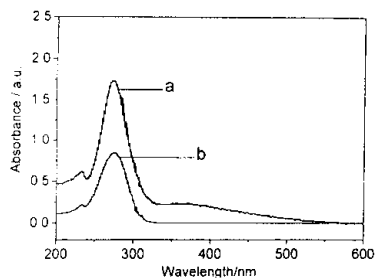


图 5 (a) $Ce(\text{tmhd})_4$ 氯仿溶液和 (b) $Ce(\text{tmhd})_4$ /花生酸氯仿混合溶液的吸收光谱

Fig. 5 The UV-Vis absorption spectra of chloroform solution of (a) $Ce(\text{tmhd})_4$ (b) $Ce(\text{tmhd})_4$: AA = 1:2

nm 蓝移至 330 nm,峰值也有稍许移动.溶液吸收光谱发生显著变化的原因仅仅是加入了 AA 分子(纯 AA 氯仿溶液在此区域无吸收峰),说明在溶液状态下 AA 分子与 $Ce(\text{tmhd})_4$ 发生新的作用,花生酸作为新配体与金属络合物分子结合起来.这种作用显然不是简单的静电相互作用,而是电价配合作用.分析金属络合物分子和 AA 分子的结构,发现铈与氧原子间电负性差别很大,过渡金属元素原子存在空轨道,而 AA 分子羧基中的氧原子有孤对电子,它们之间会发生一定程度的配合作用.金属 β -二酮络合物带上了位置可变的长脂肪链,疏水性大大增强,混合膜的稳定性提高,与 π -A 等温线实验结果相符.由此我们得到 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与 AA 为 1:2 时混合单分子膜最稳定.下文提到的混合单分子膜均指 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与 AA 为 1:2 时混合单分子膜.

3.2 混合单分子膜的静态弹性

对混合单分子膜的 π -A 等温线作一次微分,乘以分子平均占据面积即可得到混合单分子膜的静态弹性,然后再对膜压作图可得到其静态弹性随膜压变化的曲线.静态弹性是一个平均物理量,是对整个混合单分子膜面积的平均效果.图 6 是在纯水亚相上 AA 单分子膜和 $Ce(\text{tmhd})_4$ 后混合单分子膜的静态弹性随膜压变化的曲线.显然,加入 $Ce(\text{tmhd})_4$

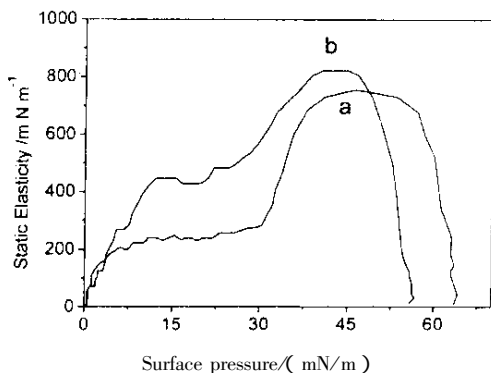


图 6 (a) 纯花生酸单分子膜、(b) 加入 $Ce(\text{tmhd})_4$ 后混合单分子膜的静态弹性随膜压变化曲线

Fig. 6 The static elasticity curves of (a) the AA monolayer and (b) the mixture of $Ce(\text{tmhd})_4$: AA = 1:2 on pure water

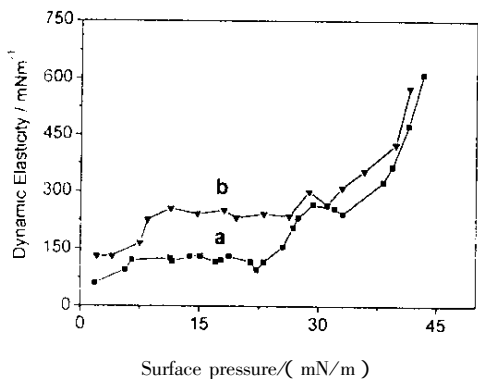
后,相比 AA 单分子膜,混合单分子膜的静态弹性发生了很大变化,尤其是在低膜压区,刚性显著增大,静态弹性增大(图 6b).说明外力膜障的作用不大时,成膜分子就已经紧密靠拢,构成了刚度较大的凝聚态.这主要是在低膜压区,由于 $Ce(\text{tmhd})_4$ 分子与 AA 分子间存在强的作用(配合作用),使得体系分子平均占据面积收缩(体系超额自由能为负值),分子排列更加紧密,其刚性增大,混合单分子膜的静态弹性增大,这与上文 π -A 等温线的结果和对混合单分子膜可能的凝聚态结构的推测是一致的.

3.3 混合单分子膜动态弹性

我们用膜障振动法直接测定单分子膜动态弹性,即平均分子占据面积变化 ΔA 导致的膜压变化 $\Delta \pi$ 与相对面积变化 $\Delta A/A$ 之比, $E = A|\Delta \pi|/|\Delta A|$,结果见图 7.可以看出随膜压逐渐升高,混合单分子膜动态弹性逐渐升高,但动态弹性升高比较慢,当膜压升高到 $\pi = 31 \text{ mN/m}$ 左右(恰好是 L-S 相变点)时动态弹性出现一个明显下降;当膜压继续增大(完全转变成固态膜)膜的动态弹性显著增大.静态弹性反映的相变点(相区)即为 π -A 等温线的相变点(相区),而动态弹性反映的动态相变点(相区)则因膜受到扰动而只能和静态相变点(相区)大体对应.膜压再高,单分子膜不稳定,对混合单分子膜作低频小幅振动极易使单分子膜崩溃.在低膜压区,加入 $Ce(\text{tmhd})_4$ 后,与纯 AA 单分子膜相比,混合单分子膜的动态弹性显著增大,这与 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与 AA 分子间存在配合作用、低膜压区分子排列较紧密有关.

4 结论

对 $Ce(\text{tmhd})_4$ 与 AA 在纯水亚相上的混合单分



7 (a)纯花生酸单分子膜和(b)加入 $Ce(tmhd)_4$ 的混合单分子膜的动态弹性随膜压变化曲线

Fig.7 The dynamic elasticity curves of (a) the pure AA monolayer and (b) the mixture of the $Ce(tmhd)_4$:AA = 1:2 on pure water

子膜的 π -A等温线、相容性和可能的凝聚态结构进行了研究,发现 $Ce(tmhd)_4$ 与AA混合单分子膜是在配比为1:2时混合膜超额自由能最低,体系最稳定.任何多余的 $Ce(tmhd)_4$ 或AA都对混合单分子膜的稳定性和刚性产生不良影响.在 $\chi(Ce(tmhd)_4)$: $\chi(AA) = 1:2$ 时,混合单分子膜的 π -A等温线的形态也有较大变化,基本上不存在液态区,而是直接由气态区转入固态区.说明在膜压很低时,这种分子聚集态就已经形成,这是由于AA分子与 $Ce(tmhd)_4$ 分子间的新的配合作用.这与紫外可见光谱的结果是一致的.在此基础上研究了 $Ce(tmhd)_4$:AA = 1:2时混合单分子膜的静态弹性和动态弹性.与纯花生酸单分子膜相比,由于 $Ce(tmhd)_4$ 和AA分子间存在配合作用,混合单分子膜分子平均占据面积收缩(体系超额自由能为负值),分子排列更加紧密,其刚性增大,混合单分子膜的静态弹性和动态弹性均显著增大,尤其在低膜压区.

参 考 文 献

[1] 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

[2] 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

[3] 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

[4] Lu W X, Wang H B, Guo W H, et al. *J. Mater. Sci., Lett.*, 2001, **20**: 423

[5] Lu W X, Fang K, Guo W H, et al. *Thin Solid Films*, 2002, **418**: 175

[6] Lu Weixing(吕卫星), Fang Kun(方堃), Guo Weihua(郭卫华), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, **22**: 16

[7] Zhang R J, Liu H G, Yang K Z, et al. *Thin Solid Films*, 1997, **295**: 228

[8] Zhang R J, Yang K Z, Yu A C, et al. *Thin Solid Films*, 2000, **363**: 275

[9] Zou Gang(邹纲), Fang Kun(方堃), Song Haizheng(宋海政), et al. *Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 2002, **15**: 396

[10] He P S, Peltonen J P K, Rosenholm J B. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**: 5702

[11] He P S, Peltonen J P K, Rosenholm J B. *Chin. J. Polym. Sci.*, 1998, **16**: 147

[12] He P S, Fang K, Zou G. *Colloids Surf. A*, 2002, **201**: 265

[13] He Pingsheng(何平笙), Zou Gang(邹纲), Fang Kun(方堃). *Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 2001, **14**: 371

[14] Fang Kun(方堃), Zou Gang(邹纲), He Pingsheng(何平笙). *Chin. J. Chem. Phys.(化学物理学报)*, 2002, **15**: 312

[15] Goodrich F C. In Proc. 2nd International Congr. Surf. Activity. Schulman J H. Ed., Butterworth Press: London, 1957. **1**: 85

[16] Wu S, Huntsberger J F. *J. Colloids Interface Sci.*, 1969, **29**: 138

[17] Chou T H, Chang C H. *Langmuir*, 2000, **16**: 3385

[18] Gains G L Jr. In Insoluble monolayers at Liquid-Gas Interfaces, Interscience: New York, 1966.