

偶联表面活性剂在气/液界面上的区域形貌*

陈启斌 董亚明 刘洪来 胡英

(华东理工大学化学系, 国家重点化学工程联合实验室, 上海 200237)

摘要 测定了偶联表面活性剂 propilidene-1, 3-bis(dimethyloctadecylammonium bromide) (PBDOAB) 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液气/液界面上的分子面积和表面压-分子面积等温线. 用自制的 Brewster 角显微镜观察了 PBDOAB 在该溶液的气/液界面上的区域结构. 结果表明, PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上生成了凝聚态的单分子膜; 观察到在界面上形成了环形的区域结构; 在环形结构内的分子取向呈中心对称.

关键词: 偶联表面活性剂, 界面, Brewster 角显微镜 (BAM), 区域形貌, 单分子层

中图分类号: O242.1, O647.2

偶联表面活性剂是由联接基团将两个相同的两亲分子在极性基团处或距极性基团很近的烷烃链上, 相连接而成的双头基双尾链的表面活性剂. 在 20 世纪 90 年代, 这类新型表面活性剂逐渐引起了人们的注意, 并对其进行了广泛的研究^[1]. 目前, 对偶联表面活性剂在气/液界面性质的研究大都集中在测量表面活性剂溶液的表面张力, 测定它们的临界胶束浓度 (CMC), 尾链和联接基团的碳数对表面张力和 CMC 的影响, 以及利用 Gibbs 吸附公式计算表面活性剂分子在气/液界面上的分子面积^[1-2].

在气/液界面上的二维体系中, 表面活性剂分子将极性基团插入水中、非极性基团伸向空气中采取独特的定向排列, 并可形成一定的组织结构. 由于分子的定向排列在化学、生物传感器、非线性光学元件和分子级的电子器件等方面具有广阔的应用前景, 不少研究者考察了单分子膜的相转变^[3-7]、微区结构 (相畴) 内的分子取向^[8-10] 和离子浓度对二维相行为的影响^[11-13]. 两亲分子在气/液界面上形成的结构形貌可由荧光显微镜、椭圆偏光显微镜及 Brewster 角显微镜 (BAM) 直接进行观察. 在荧光显微镜方法中, 由于引入了荧光探针分子, 其浓度高时可能影响区域结构的形成和生长, 而浓度很低时直接观察比较困难. 而且光照射后, 一些荧光探针分子可能发生光化学变化. 虽然传统的椭圆偏光计对表面的分子密度和各向异性有很高的灵敏

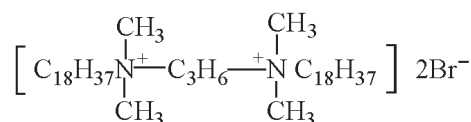
度, 其缺点是分辨率较低. Erman 等^[14] 研制出具有较高分辨率的椭圆偏光计, 但在自由表面获得界面上的单分子层图像需很长时间. Beaglehole^[15] 利用椭圆偏振光的反差成像研制出了具有更高分辨率的椭圆偏光计, 但它仅聚焦于很窄的狭缝. 另外, 二次谐振也是研究气/液界面特性行之有效的方法, 但对实验技术要求较高而受到一定的限制. BAM 对于观测在气/液界面上单分子膜的区域形貌具有非常高的灵敏度^[16]. 如果在反射光路中添加一个检偏器还可分析反射光的偏振性, 从而获得单分子膜的各向异性和区域结构内的分子取向 (亚结构)^[4].

本文测定了偶联表面活性剂 PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上的表面压随分子面积的变化, 并用自制的 BAM 观察了它在该溶液的气/液界面上的微区形貌, 研究了微区结构中的分子取向.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

阳离子型偶联表面活性剂 propilidene-1, 3-bis(dimethyloctadecylammonium bromide) (PBDOAB) 由本实验室合成^[2]. 其结构式为



2003-04-29 收到初稿, 2003-06-02 收到修改稿. 联系人: 刘洪来 (E-mail: hlliu@ecust.edu.cn; Tel: 021-64252921). *国家自然科学基金 (20025618, 20236010) 和上海市教委资助项目

实验用水为二次重蒸水 [298.15 K 时的表面张力为 $71.81 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 电导率 κ 为 $(1.05 \pm 0.10) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, pH 为 6.98]. 其它试剂均为分析纯.

实验所用仪器为 JM99B 型动态膜压记录仪 (分辨率为 $0.05 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 上海中晨经济发展公司生产) 和 Brewster 角显微镜, Brewster 角显微技术的原理和装置可参考文献 [4, 6].

1.2 实验方法

$\pi - A$ 曲线 测定在 $(17.0 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 进行, 实验中铺展溶液为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PBDOAB 氯仿溶液, 基质溶液为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaBr 溶液. 在 LB 槽中, 将 PBDOAB 的氯仿溶液 $2 \sim 3 \mu\text{L}$ 滴加于 NaBr 溶液的气/液界面上, 待氯仿完全挥发后测定表面张力, 如此重复直到总滴加量为 $35 \mu\text{L}$. 然后压缩表面 (压缩速度 $\Delta A / \Delta t = 1.11 \text{ nm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$) 同时记录表面张力的变化, 得到表面压 π 随分子面积 A 的变化.

BAM 图像 测定表面压 π 随分子面积 A 变化的同时, 可用 BAM 在线观察气/液界面上形成单分子层的区域形貌 (相畴结构) 并录像, 旋转检偏器可观察到更精细的亚结构的变化, 截取相应表面压时的图像. 由于从 Brewster 角方向的入射光会引起图像在某一方向 (与在反射光的振动平面内的 CCD 摄像头的旋转角度有关) 的形变, 所有的图像都用软件对此进行了处理.

2 结果与讨论

2.1 $\pi - A$ 曲线

偶联表面活性剂 PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上的表面压随分子面积的变化关系如图 1 所示.

由图 1 可看出, 当 PBDOAB 的分子面积降低至 1.2 nm^2 左右时, 表面压上升很快, 即此膜的压缩性很低. 这是由于这类表面活性剂的尾链之间的相互作用很强, 使得具有较大分子面积的 PBDOAB 分子在表面仍然以“胶束”或“岛屿”的形式存在而不是完全彼此独立. 因此, 由图 1 可得知: 当温度为 $(17.0 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上形成的是凝聚态单分子膜. 对于这类等温线, 一般不能准确地确定从气态到气/凝聚态共存区域的转变点. 通常这些凝聚态的结构与铺展条件有密切的关系, 诸如压缩速度、温度、pH 和盐离子浓度等.

由图 1 可知, 当表面压增加至 $36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左

右时, 它有一个极大值. 继续压缩, 表面压稍有下降后再增大, 但变化不大. 这种现象的出现可能是由 Gemini 表面活性剂具有特殊的分子结构造成的. PBDOAB 具有两个极性基头且由亚丙基紧密相连, 它的极性头基较大, 表面压接近 $36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 分子从平面紧密排列变成了上、下交错的锯齿形排列, 也即产生了压缩重排. 这样表面活性剂分子排列更加紧密, 致使表面压升高. 继续压缩, 膜开始破裂, 表面活性剂分子又恢复到锯齿形排列之前的情况. 进一步压缩, 表面活性剂在气/液界面上形成了多层膜.

将 $\pi - A$ 曲线中接近直线的部分外延至 $\pi = 0$ 处, 所对应的分子面积即为 PBDOAB 在气/液界面上的分子截面积, 其值为 1.02 nm^2 . 与双十八烷基二甲基氯化铵在气/水溶液界面上的分子截面积 (0.58 nm^2) [17] 相比, PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上的分子截面积略小于双十八烷基二甲基氯化铵的分子截面积的两倍.

2.2 BAM 图像

无偏振片时的 BAM 图像示于图 2. 在压缩表面的过程中, 当表面压低于 $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时 (图 2a), 在偶联表面活性剂单分子层中没有区域结构出现; 当表面压在 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右时 (图 2b), 会出现一种环形结构; 当表面压在 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右时, 其 BAM 图像如图 2c 所示.

从图 2b、2c 可看出, 这些结构是两到三个环连在一起的, 且环的直径随表面压的增加而增大. 由 Brewster 角的原理可知, 明亮的环形区域和黑暗部分是由不同的相构成的. 表面活性剂在气/液界面上的结构是极性基团排斥作用与尾链间的吸引作用互相竞争的结果. 极性基团排斥作用的结果是形成松散的区域结构或线性结构, 而尾链间的吸引作用的结果则是形成具有各向同性的圆形结构.

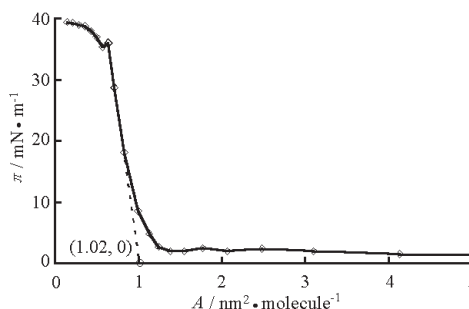


图 1 PBDOAB 的 $\pi - A$ 关系曲线

Fig. 1 $\pi - A$ isotherm of PBDOAB at an air/liquid interface of the NaBr solutions

$c(\text{NaBr}) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}: 5.0 \times 10^{-3}$, $T / \text{ }^\circ\text{C}: 17.0 \pm 0.5$

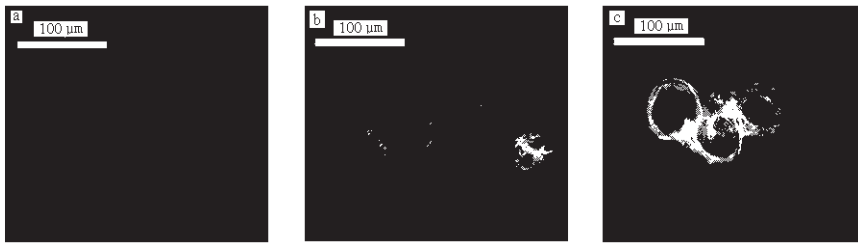


图 2 PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上的 BAM 图像

Fig. 2 BAM images of PBDOAB at an air/liquid interface of the NaBr solutions
surface pressure ($\pi/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$): a) 14.72, b) 19.43, c) 25.67; $c(\text{NaBr})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 5.0×10^{-3}

文献 [4] 报导了 1-十六烷基-R-甘油在气/液界面上的区域结构是圆形,而文献 [3, 10] 分别报导了带支链的十八烷基和二十烷基羧酸盐在界面上形成的却是线性或柔性的带状结构. 前者的极性基团为甘油,相互之间的排斥作用比静电排斥作用弱得多,尾链间的吸引作用起主导作用,因此在界面上形成的是圆形结构;后者的尾链带有支链,降低了尾链间的相互吸引,而头基是羧酸根离子,相互间有很强的静电排斥作用,在结构形成中起主导作用,因此在界面上形成线性或柔性的带状结构. PBDOAB 是双尾链双头基的表面活性剂分子,连接基团将两个头基紧紧拉在一起,抵消了部分静电排斥作用,使头基间的静电排斥作用与尾链间的吸引相互作用相当,从而形成环状结构. 由 PBDOAB 形成的环形结构与 McConnell 等通过理论计算,预测得到的脂类单分子层的区域结构相一致. McConnell 等^[18]认为在一定的条件下,两亲分子在气/液界面上能形成圆形、环形及椭圆等区域结构.

McConnell 等^[19]用荧光显微镜观察到 2(S), 3-二十六酰基甘油基-1-胆碱磷酸 (S-DPPC) 和胆固醇 (2%, molar fraction) 混合物在气/液界面上经压缩后再减压的过程中出现类似的环形结构. S-DPPC 分子的极性基团由酸性基和碱性基构成,非极性基团由两条尾链组成. 它与 PBDOAB 的分子结构有许多相似之处,它们之间最大的差别在于, S-DPPC 是两性表面活性剂,而 PBDOAB 是阳离子型的表面活性剂. S-DPPC 的极性基团的排斥作用较 PBDOAB 弱,从而使得它在界面上更易形成圆形结构. 加入胆固醇可降低 S-DPPC 间的吸引作用,使其有形成松散的微区结构或线性结构的趋势. 在不加胆固醇时观察到, S-DPPC 形成近于圆形的区域结构;加入胆固醇后,观察到螺旋形,在某些条件下形成环形结构. 这些现象均表明,吸引和排斥的共

同作用对区域形貌的影响. Zhang 等^[20]用 BAM 观察到,由硬脂酸在界面上形成圆形结构后,再通过静电作用将钇的噻吩甲酰基三氟丙酮和 1, 10-二氮杂菲络合物 $[\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{Phen}]$ 吸引至圆形结构周围而形成环形结构. 严格地说,该环形结构并不是由两亲分子形成的.

对比图 2b 和 2c 发现,图中环的大小、宽度和亮度均有差别,它们都随表面压的增加而增大. 这是由于随着表面压的增加,表面活性剂分子在界面上不断地聚集,因此界面上的反射率也相应地增加,从而使得 BAM 图像的亮度也加强了. 表面活性剂分子不停地聚集使得聚集体分子数量增多,这也是环的宽度加大的原因. 另外,表面活性剂的聚集使得聚集体内所带电荷数量增大,环内的静电排斥作用增强,导致环也相应地增大.

在反射光路中添加检偏器后,当表面压在 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右时, PBDOAB 的 BAM 图像中的环形并不完整,仅沿某一直径方向有一对亮圆弧,且圆弧内的亮度并不均匀,在弧顶处最亮,随着与弧顶距离的增加,圆弧的亮度逐渐变暗. 另外,随着检偏器的旋转,环上的弧状亮斑也随之同步旋转. 由聚集在环上的偶联表面活性剂分子的取向不同可以解释这一现象. 当入射光是线偏振光时,分子取向的不同使反射光的电矢量的方位发生了变化. 在反射光路上添加检偏器就可检测到这种变化,并可从 BAM 图像中反映出来. 由圆弧内部的亮度不均匀且圆弧随检偏器的旋转而旋转可知,偶联表面活性剂分子取向是沿圆环逐渐变化的,因此环上的分子取向呈中心对称. 由此可知, PBDOAB 分子在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaBr 溶液的气/液界面上形成的环形区域结构内的分子取向是呈中心对称.

3 结 论

测定了偶联表面活性剂 PBDOAB 在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaBr 溶液的气/液界面上的表面压随分子面积的变化关系。结果表明,当 PBDOAB 在界面上的分子面积降低至约 1.2 nm^2 时,它的表面压上升很快。这说明它在 NaBr 溶液的气/液界面上形成了凝聚态单分子膜,膜的压缩性差。用 Brewster 角显微镜研究了偶联表面活性剂在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaBr 溶液的气/液界面上的形貌。发现,当不带检偏器时,形成了环形的区域结构;当表面压不同时,环的大小、宽度和亮度均有差别;当带有检偏器时,可发现形成的环形区域结构内的分子取向是呈中心对称的。这些均表明,偶联表面活性剂分子的化学结构对它在气/液界面上的性质有很大的影响。

References

- Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **97**: 205
- Chen, Q. B.; Wei, Y. H.; Shi, Y. H.; Liu, H. L.; Hu, Y. *Journal of East China University of Science and Technology*, **2003**, **29**(1): 33 [陈启斌, 韦园红, 施云海, 刘洪来, 胡英. 华东理工大学学报 (*Huadong Ligong Daxue Xuebao*), **2003**, **29**(1): 33]
- Vollhard, D.; Melzer, V. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 3370
- Henon, S.; Meunier, J. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 9148
- Overbeck, G. A.; Honig, D.; Mobius, D. *Langmuir*, **1993**, **9**: 555
- Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Emrich, G. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 4324
- Li, B. F.; Zhang, L. P.; Tang, J. A.; Jiang, L. *Chinese Sci. Bull.*, **1993**, **38**(9): 859 [李宝芳, 张丽萍, 唐季安, 江龙. 科学通报 (*Kexue Tongbao*), **1993**, **38**(9): 859]
- Weidemann, G.; Gehlert, U.; Vollhardt, D. *Langmuir*, **1995**, **11**: 864
- Marc, N. G.; Mann, J. A. *Langmuir*, **1998**, **14**: 2455
- Teer, E.; Knobler, C. M. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **106**: 1913
- Vidon, S.; Leblanc, R. M. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 1279
- Grigoriev, D.; Krustev, R.; Miller, R.; Pison, U. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 1013
- Tsao, M. W.; Ficher, T. M.; Knobler, C. M. *Langmuir*, **1995**, **11**: 3184
- Erman, M.; Theeten, J. B. *J. Appl. Phys.*, **1986**, **60**: 815
- Beaglehole, D. *Rev. Sci. Instrum.*, **1988**, **59**: 2557
- Henon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.*, **1991**, **62**: 936
- Taylor, D. M.; Dong, Y. M.; Jones, C. C. *Thin Solid Films*, **1996**, **284-285**: 130
- McConnell, H. M.; Moy, V. T. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 4520
- Weis, R. M.; McConnell, H. M. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 4453
- Zhang, R. J.; Zheng, S. P.; Wang, M. Q.; Yang, K. Z.; Li, J. B.; Hu, J. F. *Thin Solid Films*, **2001**, **396**: 229

Observation of the Domain Morphology of Gemini Surfactant at an Air/Liquid Interface Using BAM*

Chen Qi-Bin Dong Ya-Ming Liu Hong-Lai Hu Ying

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The surface pressure-area per molecule isotherm of Gemini surfactant [propilidene-1, 3-bis(dimethyloctadecylammonium bromide), PBDOAB] at an air/liquid interface of $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous NaBr solution has been measured. The cross-sectional area of PBDOAB at the air/liquid interface has been obtained. Domain morphology formed by PBDOAB at the air/liquid has been investigated *via* BAM. Results show that PBDOAB forms condensed monolayer; that the circular domain morphology has been observed and that in the circular domains the molecular orientations of the PBDOAB is of central symmetry at the air/liquid interface of the aqueous NaBr solutions. It is proved that the chemical structure of Gemini surfactants strongly influences their properties at the air/liquid interface.

Keywords: Gemini surfactant, Interface, Brewster angle microscope (BAM), Domain morphology, Monolayer