

含磺酸盐基两性分子 / 聚乙烯亚胺 LB 膜的聚集结构 *

张亮仁 金道森

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000)

高原淳 梶山千里

(日本九州大学工学部应用化学科)

摘 要

气液界面聚离子复合结构的形成能减弱两性分子亲水基间静电排斥作用, 增加单分子膜的稳定性和累积性能. X-射线衍射结果表明, 纯水和聚乙烯亚胺水溶液表面上的 $2C_{14}SNa$ 单分子膜在聚苯乙烯基片上累积成 Y 型膜, 两种 LB 膜的等同周期差约为 0.30nm.

关键词 含磺酸盐基两性分子、聚乙烯亚胺、聚离子复合结构、LB 膜、聚集结构

LB 膜中分子排列高度有序, 具有能在膜内实现各种信息的转换、传递、记录和储存等诱人的应用前景, 近 10 年来引起了人们的广泛关注. 制备大面积无缺陷 LB 膜的前提条件之一是能在水面上形成稳定的单分子膜, 但是能在水面上形成稳定单分子膜的两性分子并不一定都能在基片上顺利地累积成 LB 膜. 如以氟代烷基为疏水链的两性分子, 其单分子膜难以在聚苯乙烯基片上累积^[1], 在这种情况下, 如果亚相中含有能与两性分子的亲水基形成离子型结合的高分子, 则借助于气液界面聚离子复合结构的形成, 可提高单分子膜的累积性能而形成复合型 LB 膜^[2]. Higashi 等将含氟代烷基的季铵盐型两性分子在含有聚苯乙烯磺酸钠的水溶液上展开、形成单分子膜后^[3], 发现其累积能力明显地提高. 聚离子型复合结构能赋予 LB 膜光异构化特性^[4,5], 此外, 聚离子复合物的形成在控制 Langmuir 膜和 LB 膜中功能团的排列取向上起着重要的作用, 能提高 LB 膜的力学强度. 同时, 借助于聚离子复合膜的研究, 还能对生物膜中脂质-蛋白质相互作用进行模拟.

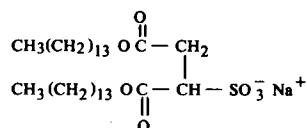
以磺酸盐基为亲水基且含有双疏水链的两性分子, 在纯水表面形成压缩结晶化单分子膜, 即随着压缩的进行, 单分子膜由非晶性转变成结晶性, 而在阳离子型聚乙烯亚胺水溶液表面形成压缩取向结晶性单分子膜, 即随着压缩的进行, 单分子膜由结晶方位无序的结晶性单分子膜转变成结晶方位有所取向的结晶性单分子膜^[6]. 本研究以此为基础, 对其形成的 LB 膜的聚集结构进行解析.

实 验 部 分

1. 试样

两性分子 $2C_{14}SNa$, 结构如下:

* 1991年8月20日收到



按文献[7]方法合成;支链型聚乙烯亚胺(PEI)为东京化成株式会社产品,分子量30,000—50,000,极稀的情况下,用盐酸调到pH=3.2时,其水溶液的阳离子转化率即PEI中季铵盐的含率为75%^[8];苯、乙醇为光谱纯,制备单分子膜时所使用的为二次去离子水。

2. 单分子膜及LB膜的制备

单分子膜及LB膜在FSD-20 Wilhemy 卧式称型拉膜机(SSS 株式会社产品)上制备,拉膜机展开槽面积为540×200 mm²,亚相溶液分别采用纯水和PEI溶液(单元浓度为1×10⁻⁵ mol·L⁻¹, pH=3.2)。两性分子溶于苯/乙醇(体积比9/1)的混合溶剂中,浓度为1×10⁻³ mol·L⁻¹。在293K温度下,100μl展开液小心地滴加在亚相溶液上,待溶剂挥发后,压缩杆以1.07×10⁻³nm²·分子⁻¹·s⁻¹的速度进行压缩,分别测定两性分子在纯水和PEI溶液上的单分子膜(分别简称为2C₁₄SNa和2C₁₄SNa/PEI)的表面压(π)-分子占有面积(A)曲线。采用垂直浸挂法在35和30mN·m⁻¹表面压(电镜观察结果表明,此表面压下单分子膜结构均匀)下将2C₁₄SNa和2C₁₄SNa/PEI单分子膜转移到聚苯乙烯膜上,聚苯乙烯厚度约为10μm,且附在由0.2mm厚的聚酯构成的框架上,累积速度分别为1×10⁻³和1.7×10⁻⁴m·s⁻¹。

3. 单分子膜稳定性的测定

当单分子膜被压缩到指定的表面压而停止压缩时,由于应力松弛现象的存在,表面压将逐渐降低,导致压缩杆向前移动,水面上膜面积由A₀减小到A_t,通过测定面积变化率的大小来评价单分子膜的稳定性。

4. X-射线衍射解析

单分子膜在聚苯乙烯基片上单面累积近50层后,连同基片一起切成约0.2×10mm²大小的小片,再将小片一片片叠起来并固定成约5mm厚的小块,然后采用X-射线衍射法对LB膜的聚集结构进行解析。X-射线入射方向与膜平面平行,X-射线衍射装置为R_u-200(理学电机株式会社产品)且配有Toroid相机的广角、小角衍射仪,工作电压为100kV,工作电流为200μA。X-射线的照射时间约为5小时,在进行小角X-射线衍射解析时相距为20.0cm,广角X-射线衍射解析时相距为7.0cm,精确相距的长度由晶胞参数已知的石英的X-射线衍射进行标定,实验温度为293K。

结 果 与 讨 论

293K亚相温度下2C₁₄SNa和2C₁₄SNa/PEI单分子膜的π-A曲线如图1所示,π-A曲线的形状与分子间凝聚力的大小相关,在2C₁₄SNa/PEI的情况下,由于气液界面聚离子复合物的形成,减弱了阴离子亲水基间的静电排斥作用,增强了分子间的凝聚力,致使在同一分子占有面积下表面压降低以及π-A曲线中的平台部分消失。

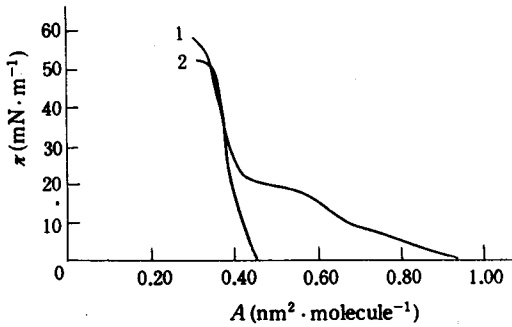


Fig. 1 π - A isotherm of monolayer at the subphase temperature of 293 K
1 - $2C_{14}SNa$, 2 - $2C_{14}SNa/PEI$

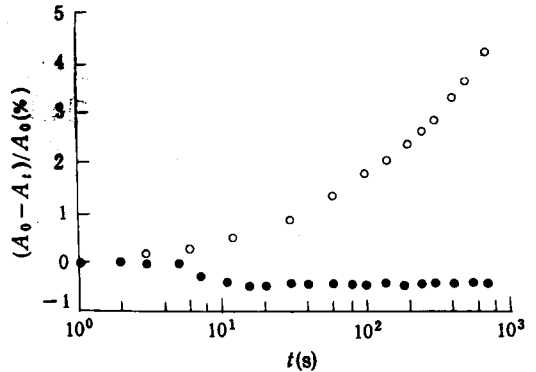


Fig. 2 Dependence of area variation of monolayer on time at the subphase temperature of 293K and $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ surface pressure
○ - $2C_{14}SNa$, ● - $2C_{14}SNa / PEI$

图 2 示出 $2C_{14}SNa$ 和 $2C_{14}SNa/PEI$ 单分子膜的面积变化率与时间的依存性。应力松弛现象与单分子膜的崩溃及两性分子向水中的溶解有关，因此面积变化率的大小直接反映出单分子膜的稳定性。从图中可以看出，聚离子复合结构的形成使单分子膜的稳定性得到显著的提高。在 PEI 水溶液上单分子膜的面积变化率出现负值现象，即水面上膜面积有所增大，这可能是由于 PEI 高分子链向两性分子间渗透而导致表面压增加、压缩杆后退而造成的。

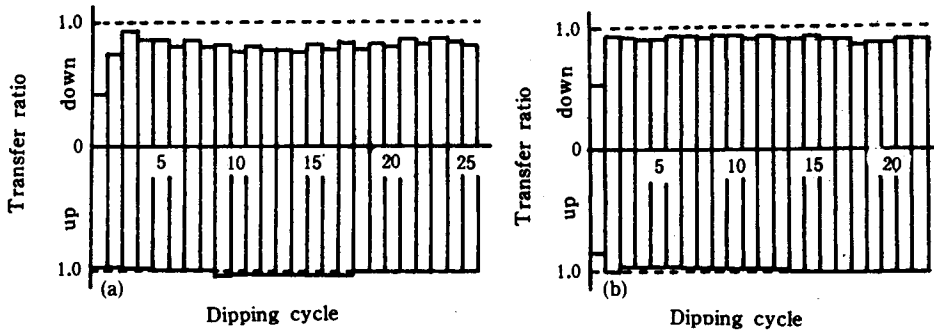


Fig. 3 Dipping cycle of monolayer transferring to polystyrene substrate at the subphase temperature of 293 K
a - $2C_{14}SNa$, b - $2C_{14}SNa/PEI$

从单分子膜在聚苯乙烯基片上的累积循环图(图 3) 可以看到，与 $2C_{14}SNa$ 单分子膜相比， $2C_{14}SNa/PEI$ 单分子膜的累积性能略有增加。这里的转移率是指基片从水面上吸附的单分子膜面积与基片面积之比。实际上，如果基片是玻璃片，则 $2C_{14}SNa$ 单分子膜不能在基片上进行累积，即当第一次转移完成后，附有一单分子层的玻璃片在进行第二次累积时，单分子层从基片上脱离；与此现象相对照， $2C_{14}SNa/PEI$ 单分子膜则能很好地进行累积。这就是说，聚离子复合结构的形成有利于提高单分子膜的累积性能。

图4为LB膜小角和广角X-射线衍射图,在小角X-射线衍射图中给出LB膜的一级衍射,即LB膜的等同周期;在广角X-射线衍射图的赤道方向上有LB膜的多级衍射,在纵方向上则能提供LB膜中分子间距离和分子排列取向情况.从 $2C_{14}SNa$ LB膜的X-射线衍射结果可以看到LB膜的等同周期为 5.01nm ,分子链间距离为 0.42nm ,分子链与膜平面的法线方向成 5° 倾斜角.从 $2C_{14}SNa/PEI$ LB膜的X-射

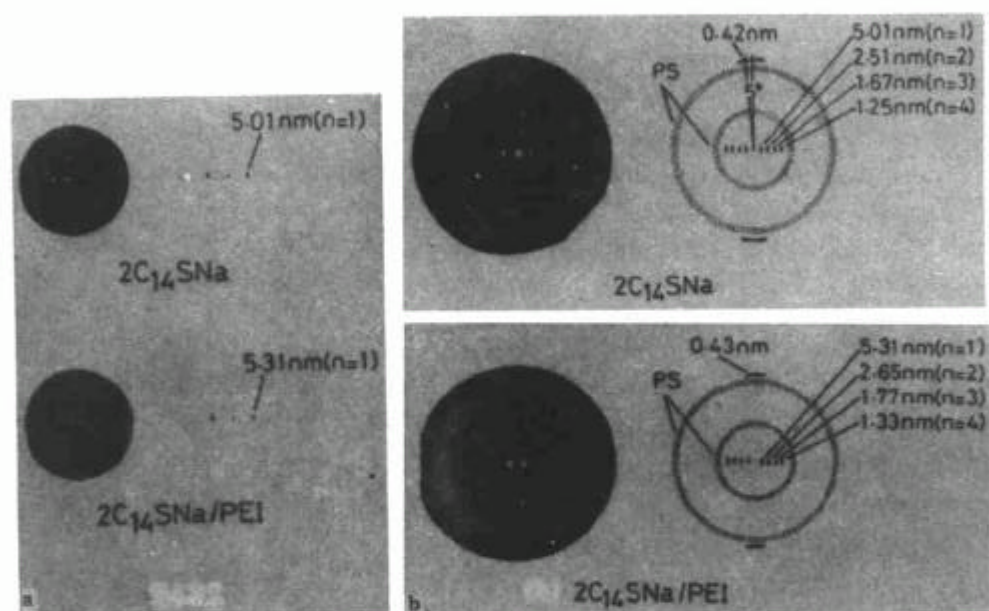


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $2C_{14}SNa$ and $2C_{14}SNa/PEI$ LB films
a — small angle X-ray scattering, b — wide angle X-ray diffraction

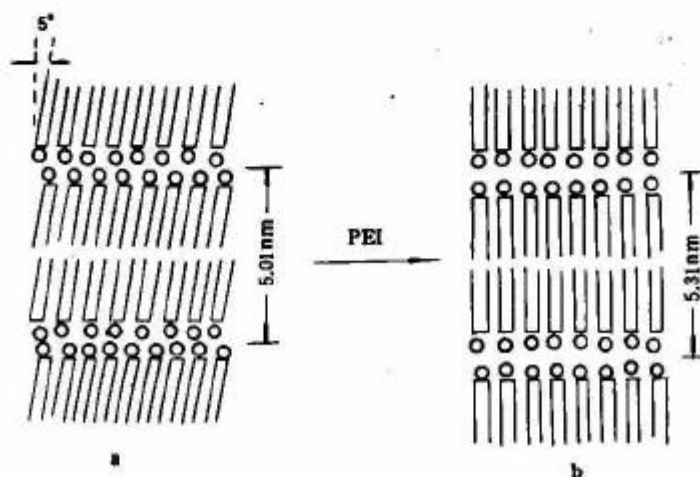


Fig. 5 Schematic representation of the aggregation states of LB films
a — $2C_{14}SNa$, b — $2C_{14}SNa/PEI$

线衍射图可以看到此 LB 膜的等同周期为 5.31nm, 分子链间距离的 $0.43\mu\text{m}$, 分子链与膜平面垂直. 从等同周期的大小可以认为两种 LB 膜均为 Y 型膜. 两种 LB 膜的等同周期差为 0.30nm, 即在两份子 LB 膜的层与层的亲水基间存在约 0.30nm 厚的 PEI 高分子(示意图见图 5), 该值大约只相当于一层 PEI 高分子的厚度, 这与累积过程中至少有两层 PEI 高分子在基间的实验事实有所偏差. 我们认为, 这种偏差来源于(1)PEI 水溶液上制得的 LB 膜的层间结构较纯水上制行的 LB 膜紧密, (2)有部分高分子链渗透到两性分子链间.

综上所述, 气液界面聚离子复合结构的形成, 能改善单分子膜的稳定性、提高其累积性能, 并影响 LB 膜的聚集结构. 通过选择适当的能在气液界面形成聚离子复合结构的两性分子和高分子, 可以获得具有各种特殊性能的复合型 LB 膜.

致谢 本工作还得到了九州大学工学部大石祐司助手和内田茂登子教务员的指导, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Takahara, T., Morotomi, N., Hiraoka, S., Higashi, N., Kunitake, T., Kajiyama, T., *Macromolecules*, **1988**, 22, 617
- [2] Shimomura, M., Kunitake, T., *Thin Solid Films*, **1985**, 132, 243
- [3] Higashi, N., Kunitake, T., Kajiyama, T., *Kobunshi Ronbunsh.* **1986**, 43, 761
- [4] Nishiyama, K., Fujihira, M., *Chem. Lett.*, **1988**, 1275
- [5] Kimizuka, N., Kunitake, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3758
- [6] Zhang, L., Uchida, M., Oishi, Y., Takahara, A., Kajiyama, T., *Polym. Prepr. Jpn.*, **1990**, 39, 1293
- [7] Kunitake, T., Okahata, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 1877
- [8] Glazer, J., Alexander, A. E., *Trans. Faraday Soc.*, **1951**, 47, 401

**AGGREGATION STATE OF AMPHIPHILE CONTAINING
SULFINATE GROUP/POLYETHYLENEIMINE
COMPLEXED LB FILMS**

ZHANG Liangren; JIN Daosen

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou, 730000)

TAKAHARA Atsushi; KAJIYAMA Tisato

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812, Japan)

ABSTRACT

The formation of ionic complex at the air/water interface could diminish the electrostatic repulsion among the hydrophilic anions of amphiphiles and increase the stability and transferability of the monolayer. The results of X-ray diffraction indicated that Y-type LB films of $2C_{14}SNa$ were transferred to the polystyrene substrates either on pure water or on PEI solution. The difference of the repetition period of these LB films was about 0.30 nm.

Key words Amphiphile containing sulfonate, Polyethylenimine, Ionic complex, LB films, X-ray Diffraction