

A vertical decorative strip on the left side of the slide. It features a light green background with two yellow lotus flowers in bloom. Below the flowers is a dark, textured vertical stroke. In the top left corner, there is a faint cross-like symbol.

第五章

不溶物表面膜

A faint, light-colored illustration of a pond with lotus flowers and leaves, serving as a background for the right side of the slide. The illustration is partially obscured by the text and a decorative border.



5.1 简介与历史回顾

随两亲分子疏水基变大，它在水中的溶解度降低而表面活性增强。即：它在溶液表面和内部的分布更偏向于在表面上。当两亲分子的疏水基大到一定程度，在水中的浓度便小得可以忽略。此时两亲分子的表面定向层可以通过在水面上铺展的方法形成表面膜，称之为铺展膜。它和吸附膜一样也是定向单分子层，其热力学和吸附膜是一样的，常称之为不溶膜（insoluble film）或不溶物单分子层（insoluble monolayer）。

1765年，Benjamin Franklin发现4ml油在大风天可使约3亩水面波浪平服。后人认为此时的油膜厚度为 20\AA (2.5nm) —— 单分子膜

实际上对不溶物单分子层的观察，可以追溯到远古时代。在古巴比伦发现的大约四千年前的楔形文字碑文：“祭祀将芝麻油滴于水面并对着朝阳观察，自油膜的色彩及运动来预言未来。”

这方面最早的定量实验是著名科学家Rayleigh1980年做的利用油酸展开在水面可以制止樟脑在水面上的“跳舞”。他研究了水的表面张力随加油量的变化，油量极少时，水的表面张力并无明显降低；油量增至一定程度时，则 γ 突然下降，再多加油也不再显著变化，从油量和所占面积计算，估计油层可能是一个分子厚(约1.6nm)。Reileigh的工作是用最简单的方法解决了一个重要而精确的问题。

1891年Pockels女士设计了第一个研究不溶膜的装置，发现当成膜分子平均占有面积大于 0.20nm^2 时，带有脂肪酸膜的水表面张力很少变化，再减少成膜分子的平均面积则表面张力显著降低。表面张力的转变点叫做Pockels点。其使用的刮膜法一直沿用至今。

1917年Langmuir在前人的基础上在实验方法和理论上皆予以发展，又经Adams, Harkins等人的系统工作，开辟了表面及胶体科学的新领域。近年来L-B技术.....

5.2 不溶物表面膜的制备

主要是溶剂铺展法：

先制成铺展溶液，将其均匀滴加在底液上使之铺展，经挥发除去溶剂后，在底液表面上形成单分子膜。

铺展溶剂的条件

- ❖ 对成膜材料有足够的溶解能力
- ❖ 具有在底液上良好的铺展能力 (γ 低)
- ❖ 低密度 (低于底液) 易挥发

成膜材料:

(1) 大的疏水基团 ($>C16$) 包括长CH链和芳香基团的两亲分子, 主要用石油醚做铺展溶剂, 也可用混合溶剂。有时也用苯 (特别是对芳香族成膜物质) 但易残留。

(2) 天然的和合成的高分子化合物, 特殊方法成膜

注意事项：

- (1) 适当浓度，过高易形成缔合结构，妨碍成膜；过低又不利于成膜操作。
- (2) 保持液面清洁
 - a、吸除法
 - b、刮膜法

5.3 表面压、表面电势和表面粘度

表面压：

膜分子对单位长度浮片所施的压力，其数值等于表面张力的降低

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

1917年Langmuir 改进了Pockels的装置，发展出了膜天平，可以测定表面压随膜面积的变化（此装置一直沿用至今）。

表面电势：有膜和无膜条件下两相间电势差的差值

$$\Delta V = V_m - V$$

V_m , V 分别代表有膜和无膜时两相间的电势差

测定方法：空气电极法和振动电极法

得到信息：

(1) 分子定向： $\Delta V = 4\pi n\mu / D + \psi_0$

n 是单位面积的偶极数， D ：介电常数，

ψ_0 ：带电基团层电势

μ ：垂直于界面方向的偶极矩

(2) 膜的结构

(3) 检测膜的不均匀性和表面反应速度

表面粘度： 由于膜的存在而引起的表面层粘度的变化。包括表面扩展粘度和切变粘度，前者在许多实际问题中有重要应用，但研究较少。

切变粘度

$$\eta_s = \frac{f}{l \cdot dv/dx}$$

测定方法： 沟法和扭摆法

应用 (1) 膜状态

(2) 膜分子间相互作用

(3) 监测化学反应 (如聚合)

5.4 $\pi-A$ 曲线与不溶膜的类型

$$\pi a = kT$$

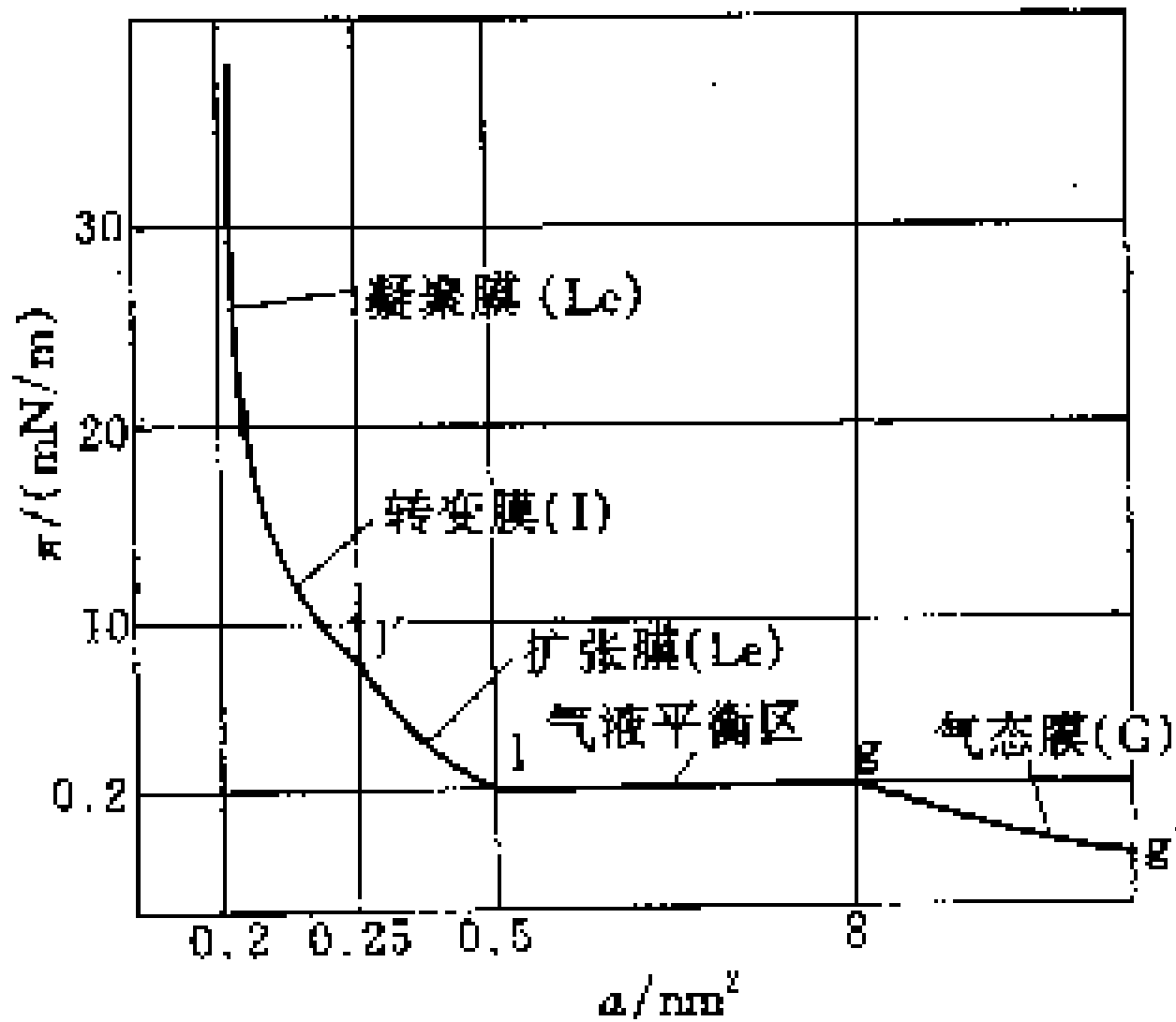


图 5 3 各种类型的 π - a 曲线示意图

(一) 气态膜 (G) : 每个分子平均占有面积很大 ($>40\text{nm}^2$), 表面压很低 ($<0.5\text{mNm}^{-1}$), 膜具有良好的压缩性。

若分子间作用可忽略:

$$\pi A = kT \quad (k: \text{Boltzman 常数})$$

实际上 $\pi(a - a_0) = ikT$

a_0 : 成膜分子的独立面积

(二) 气液平衡膜 (LG)

膜不均匀。 “成膜分子聚集的
小

岛存在于自由运动的单个分子的海洋之中”。

(三) 液态扩张膜 (Le)

膜本质是液态的，但其压缩性比三度空间的液体大得多。液体密度比固体小不了多少，可le面积是固态膜2-3倍。开始时膜的压缩率变小，随面积减小，膜压显著上升。指示成膜分子已相当靠近。有明显的侧向相互作用。

常用：

$$(\pi + \pi_0)(a - a_0) = kT$$

(四) 转变膜 (I)

是扩张膜与凝聚膜间的过渡区域，转变膜具有不均匀性及显著高于液态扩张膜可压缩性。

(五) 液态凝聚膜 (Lc)

膜压缩系数比Le、I小得多，但比固态膜大得多；分子平均面积比固态膜大20%，Adams、Langmuir 认为这种膜是在极性基之间多少带着一些水的半固态膜。

$$\pi = b' - c'A$$

分子的碳氢基排列与油中相似。

六) 固态膜 (S)

密度较大，压缩率非常低。
分子的疏水基团排列紧密，
类似于晶体。

$$\pi = b - cA \quad \left(c > c', b > b', \text{但} \frac{b}{c} < \frac{b'}{c'} \right)$$

若将S膜的曲线延长至a轴，就可得到分子的截面积。对于直链同系物，无论尾巴长短，极限面积一样。

对固态膜继续压缩最终导致膜破裂。此时可观察到压缩膜面积，膜压不变以至降低的现象。此恒定或最大值叫做膜的**破裂压**。若条件控制好，可有较好的重现性。破裂压高低反映膜的强度。



5.5 影响膜的性质和状态的因素

- (1) 分子大小的影响：同系物，分子量越大，膜越凝聚
- (2) 分子结构的影响：成膜两亲分子的碳氢链上若带有不饱和键或极性集团，形成的膜将更为扩张。
- (3) 底液成分影响：pH；常见的是加入无机电解质。
(1) 对于离子型的两亲分子，通常使膜凝聚
(2) 对于非离子型的两亲分子则使膜更为扩张，这可能是因为成膜分子的极性基与少量无机离子结合，使成膜分子产生电性排斥作用。
- (4) 温度的影响：一般的规律是温度升高使膜变得更为扩张

5.6 混合不溶膜

定义：混合不溶膜是指两种或两种以上成膜物质组成的不溶膜

意义

- (1) 生物膜都是含有多种化学物质的混合膜**
- (2) 不溶膜是L-B膜的基础，而只有相当凝聚的不溶膜才能应用L-B技术。但并非所有分子都能铺展成膜，**

特定功能的分子 + 良好成膜性成分 = 形成混合膜

特点：

(1) 理想混合 $a = \sum x_i a_i$

混合膜中不同分子间的相互作用与同种分子间的相同。（同系物、同电性混合物）

(2) 显示协同效应 $a < \sum x_i a_i$

表明：

(1) 两种分子或离子间相互作用

(2) 比理想膜更凝聚，强于同种分子（至少对一种成分）的作用

A、离子 + 非离子

B、成膜分子间形成氢键：

脂肪酸 + 脂肪醇

C、正、负混合成膜

(3) 例外：理想 + 相分离CH/CF

5.7 研究不溶膜的光学方法

(一) 光吸收：

全反射装置：在不溶膜的上下分别安置两面互相平行的镜子，调节好镜面间的距离，使入射光经镜面全反射而反复多次穿过不溶膜，增加光吸收量以便检测，（由于不溶膜具有单分子层特点，光线每次通过界面所产生的光吸收量极为微弱，给测定带来困难）

H聚集体：发色基平行而紧密排列的聚集体。

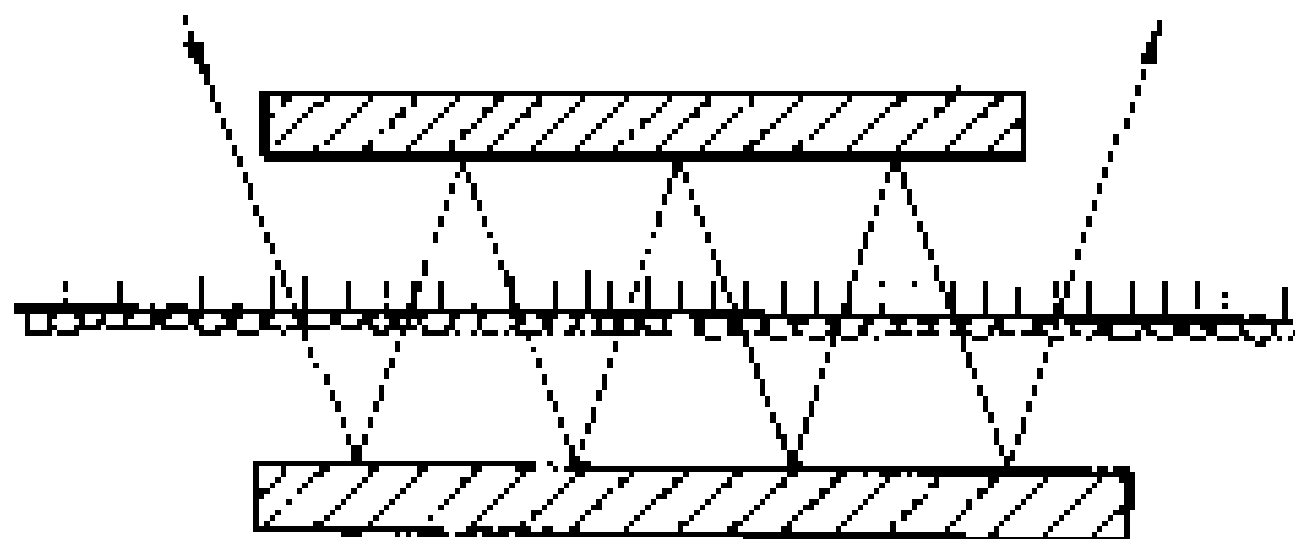


图 5-21 表面光谱仪全反射附件

(二) 光反射

反射光谱：不及过水底相，故测定结果不受底液影响

椭圆光度法

Brewster角法

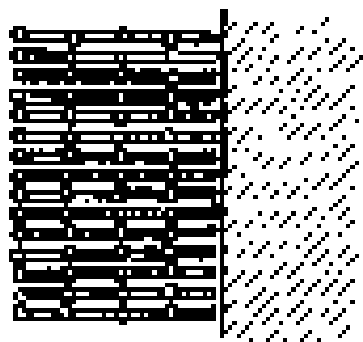
(三) 荧光显微镜：

带有疏水链的荧光活性染料，以很小分子比例（如1%）加到不溶膜中，通过荧光物质“溶解”在较凝聚的表面相中而产生的荧光强度差异，观察、了解不溶膜表面的结构和形貌。

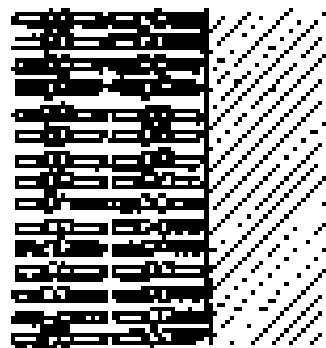
5.8 L-B技术与L-B膜

在适当条件下，不溶物单分子层可以通过非常简单的办法转移到固体基质上，并且保持其定向排列的分子结构，这就是半个世纪以前由Langmuir和学生Blodgett（女）首创的膜转移技术。根据此技术首创者的姓名，今人称之为L-B技术。近20年来，利用此技术进行分子组装，发展新型光电子材料，智能材料成为高新技术发展的一个热点。

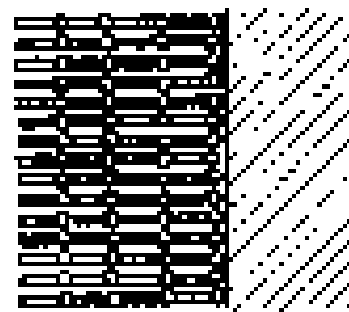
L-B膜：将定向单分子层（固态凝聚膜）从气液界面一层一层地转移叠加在固体基片上形成的层积膜。分为：



x 型



y 型



z 型

L-B 膜的类型示意图

L-B膜特点：

- (1) 可以一层一层的排列到固体表面
- (2) 具有短期稳定性，熵减过程
- (3) 绝缘性好： $1MV/cm$ / 单层电阻
- (4) 耐压性好： $100V$ / 100个单层，
(脂肪酸膜)
- (5) 导电性的各向异性

5.9 不溶膜上的化学反应

意义：

- (1) 许多生命过程中重要的化学反应都是在膜上进行的
- (2) 通过不溶膜上的反应可以在表面形成一层由纳米颗粒构成的粒子化膜，是制备纳米粒子的一种有效方法

研究方法：

- (1) 应用膜天平研究化学反应
(表面压, 表面面积)
- (2) 应用表面电势研究化学反应

影响膜上化学反应的因素：

❖ 平衡常数

❖ 反应速度：

a、到达界面速度

b、界面对反应速度影响

c、反应物离开界面速度影响

❖ 体相浓度影响

❖ 表面压影响